

海底油气管道内 CO₂ 腐蚀与防腐的研究

顾锦城 林嘉信 冯湘珠 李文钦 施维新

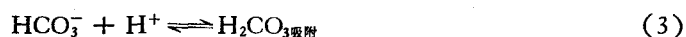
(中国科学院福建物质结构研究所二部, 厦门, 361012)

摘要 本工作采用 2.4mV/s 动态电位扫描极化、控制电位极化、电偶电流和高压釜挂片失重法研究了 X60 钢在含 Ca²⁺ 36.26mg/L, Mg²⁺ 12.66mg/L 和 Cl⁻ 3 624mg/L 的模拟氯化钠盐水中, CO₂ 引起腐蚀的电化学行为, 以及含氮、硫的有机缓蚀剂和(或) Me²⁺ 对腐蚀的抑制作用。结果表明: 溶有 CO₂ 的盐水腐蚀性强, 盐浓度及温度会影响钢的腐蚀速度和阴极极化行为; 75mg/L 缓蚀剂的缓蚀率达 90%, 服从 Langmuir 吸附等温式; 50mg/L 缓蚀剂与 127mg/L Me²⁺ 复配, 缓蚀率达 91% 以上, 不服从 Langmuir 吸附等温式。

本文用 2.4mV/s 的动态电位扫描极化、手动控制电位极化、0.1Hz, ±10mV 恒电位线性极化、电偶电流和高压釜挂片失重法研究了 X60 钢在 30°C、无氧, 含有 Ca²⁺ 36.29 mg/L, Mg²⁺ 12.66mg/L 和 Cl⁻ 3 624mg/L 的氯化钠模拟盐水中, 由天然气中 CO₂ 引起腐蚀的电化学行为, 以及含氮、硫有机缓蚀剂(简称 IS-1) 和(或) Me²⁺ 对腐蚀的抑制效果。

一、CO₂ 的腐蚀作用

裸钢在含 CO₂ 的盐水中的腐蚀, 其阳、阴极过程为^[3,6]



其中, (2) 式是腐蚀过程的控制步骤。钢的腐蚀速度与 t , P_{CO_2} 的关系^[1]为:

$$\log i_c = 7.96 - \frac{2.32 \times 10^3}{t + 273} - 5.55 \times 10^{-3}t + 0.67 \log P_{\text{CO}_2} \quad (5)$$

在 80°C 以下钢的腐蚀特征为台蚀腐蚀和环蚀腐蚀, 腐蚀速度为 5—0.1mm/a。

在盐水中, 未完全离解的碳酸氢根与液相中的 H⁺ 结合, 形成吸附的碳酸, 再由碳酸还原产生氢。在整个阴极反应过程中, 未离解的 HCO₃⁻ 对促进氢的逸出起着催化作用。有人提出, 在相同温度和 pH 条件下, 溶有 CO₂ 的水的腐蚀性要比全离解的酸更强^[1,3]。

实验结果表明(见图 1), 当 CO₂ 溶于盐水中时, 其腐蚀性比 HCl 更强。但不能由此得出 CO₂ 溶于水后的腐蚀性比完全离解酸强的结论。试验表明, 饱和 CO₂ 的一次蒸馏水的腐蚀性比相同 pH, 温度的盐酸水溶液差(见图 2)。在 30°C, 饱和 CO₂ 的模拟液中, X60 钢的腐蚀速度, 按控制电位法, 所得极化曲线塔菲尔线外推得 0.222mm/a, 而从高

压釜挂片失重法(由方程(5)换算成1个大气压条件)测得0.236mm/a。前者为亚稳态值,后者为稳态平均值,结果一致。碳钢在海水中的腐蚀速度为0.09—0.13mm/a^[2]。由于烃类气体对钢的极化曲线无明显影响^[8],故本试验不予考虑。

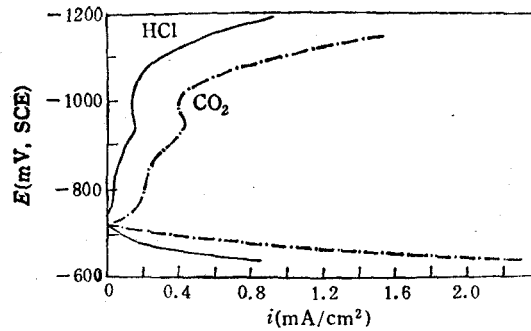


图1 在模拟盐水中, CO₂ 和盐酸对极化行为的影响, pH = 5.4。

Fig. 1 The effects of CO₂ and HCl on the polarization behavior in brine (pH = 5.4)

— HCl, - - - CO₂。

二、盐浓度、温度对极化行为的影响

含 CO₂ 的水溶液的盐分对均匀腐蚀的影响还未系统研究过。在无氧时,氯化物含量在小于 1g/L 时;似乎具有一定的缓蚀作用。在 P_{CO_2} 恒定时,增加氯化物的含量,因盐析效应使 CO₂ 可溶性和金属腐蚀速度降低。也有人认为金属的腐蚀速度随天然气中盐度而增加,但无直线关系^[4,9]。温度可直接影响介质的 pH 值,随着 pH 的降低,金属的腐蚀速度增加,其关系为^[3,7]:

$$\text{pH}_{(P_{CO_2}=1\text{bar})} = 4.17 \times 10^{-3}t + 3.17 \quad (6)$$

$$\log i_{c(pH=4)} = 7.58 - \theta/2.3T \quad (7)$$

式中, θ 为反应活化能,其值为 44 768.8J/mol。盐浓度和温度对 X60 钢在 CO₂ 饱和的盐水中极化行为的影响见图 2,3。由图 2,3 可见,随着试液浓度的降低和温度的降低(由 60℃ 降至 2℃),阳极极化率均有明显增加,氢的过电位升高,阴极极限电流密度降低。当试液浓度大于或等于模拟液浓度而温度低于 45℃ 时,出现了阴极极化曲线还原峰,并且峰值越来越大。这表明试液浓度高或温度降低,经阳极极化后钢溶出的 Fe²⁺ 量可满足钢样表面灰黑色 FeCO₃ 膜的形成条件。此膜在阴极过程中还原,产生了还原峰。FeCO₃ 量多,还原峰就大。一旦 Fe²⁺ 浓度能够充分及时地满足 FeCO₃ 形成条件,并保持有一定的稳定性、致密性,则 FeCO₃ 膜就能起到一定的保护作用(见图 4)。总之,试液浓度高,钢的腐蚀速度大;温度低,钢的腐蚀速度小,而 FeCO₃ 的溶度积也小。因此,钢样经阳极极化后,上述两条件均有助于 FeCO₃ 膜的形成和阴极还原峰的出现。降低盐的浓度、温度,添加适量的 Fe²⁺ 均可降低钢的腐蚀速度和在钢样表面形成有一定保护作用的 FeCO₃ 膜。盐浓度的降低(≤原模拟液浓度的 1/10),能使钢的腐蚀速度大大减缓,这可能是因试液导电性降低起了减缓腐蚀速度的结果(见表 1)。

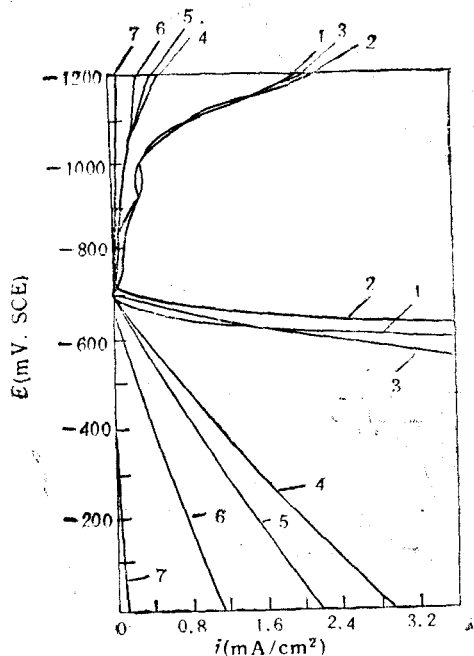


图2 30°C时模拟液盐浓度对阳、阴极极化行为的影响

Fig. 2 The effects of the salty concentrations on the cathodic or anodic polarization behavior in 30°C simulative brine

1.模拟液浓度×20倍； 2.模拟液浓度×10倍； 3.模拟液浓度； 4.模拟液浓度×1/10； 5.模拟液浓度×1/20； 6.模拟液浓度×1/40； 7.蒸馏水。

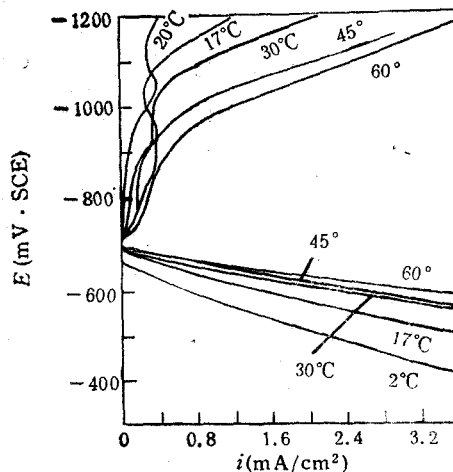


图3 在模拟盐水中,温度对阳、阴极极化行为的影响

Fig. 3 The effects of the temperature on the cathodic or anodic polarization behavior in simulative brine

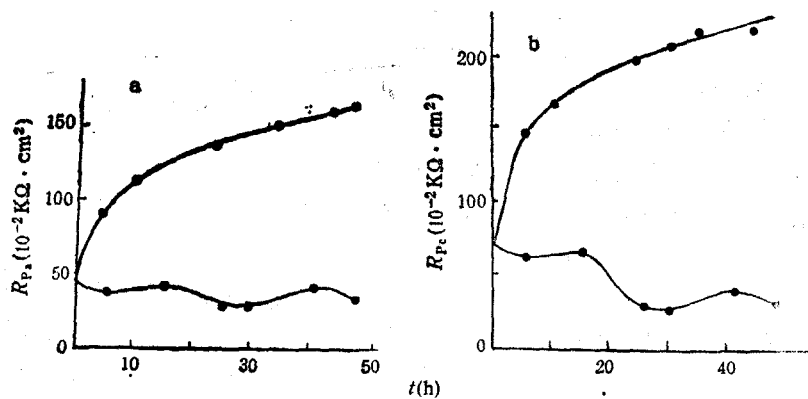


图4 在模拟盐水中,当FeCl₂含量为0和500mg/L时,阳、阴极极化电阻随时间的变化

Fig. 4 The anodic or cathodic polarization resistance changes with time when FeCl₂ contents are 0 and 500 mg/L in simulative brine

—●— FeCl₂ = 0; —×—× FeCl₂ = 500mg/L; pH = 5.4. a. 阳极; b. 阴极。

表 1 CO₂ 饱和后试液浓度与电导率关系Tab. 1 The relation of the test solution concentrations and the solution conductivity after saturation of CO₂

试液浓度为模液浓度的倍数	×20	×10	×1	×1/10	×1/20	×1/40	蒸馏水
电导率 (×10 ⁻³ s/cm)	10 700	6 500	1 080	135	72	38.3	5.1
pH	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4

三、有机缓蚀剂、Me²⁺ 对 CO₂ 腐蚀的抑制作用

在含 CO₂ 的盐水介质中, 添加缓蚀剂可以成功地降低钢的腐蚀速度, 保护度达 90% 以上, 管子寿命延长 10 倍之久^[5]。文献曾报道了采用吗啉、环己胺、含 8—10 个碳原子仲胺、乳胶、咪唑啉衍生物以及有机胺等来抑制 CO₂ 对钢的腐蚀作用^[5,10]。我们选择了含氮、硫的有机化合物为缓蚀剂, 它能构成分子的吸附活性中心, 起到良好的缓蚀作用。为了使缓蚀剂用量少, 缓蚀效果好, 根据液相中的配位体 CO₃²⁻ 能与 Me²⁺ 配合成难溶性的沉淀膜 (MeCO₃, $K_{sp} \leq 1 \times 10^{-5}$) 的原理, 将有机缓蚀剂与 Me²⁺ 复配, 以提高缓蚀膜的完整性和稳定性, 即形成缓蚀剂吸附、碳酸盐沉淀和缓蚀剂与 Me²⁺ 结合的复合膜, 以有效地阻滞阴极过程中 HCO₃⁻ 自催化过程, 提高氢还原的过电位, 阻抑介质中 Cl⁻ 的侵入和 Fe²⁺ 通过膜的孔隙向外扩散的过程, 达到阻抑腐蚀的目的。

由表 2 可见, 经几种方法获得的缓蚀率相互吻合, 具有良好的一致性。当有机缓蚀剂用量为 75mg/L 时, 钢的腐蚀速度由 0.236mm/a 降至 0.023mm/a, 腐蚀率降至原来的 1/10.3, 缓蚀率达 90.1%; 有机缓蚀剂浓度为 50mg/L, 腐蚀率降至原来的 1/8, 缓蚀率为 87.7%; 当 50mg/L 有机缓蚀剂与 127mg/L Me²⁺ 复配时, 腐蚀率降至原来的 1/11.8, 缓蚀率达 91.5%。这表明添加适量的 Me²⁺, 不仅降低了缓蚀剂的用量, 同时还能提高缓蚀

表 2 几种方法所得之缓蚀率

Tab. 2 The inhibiting efficiency obtained by different methods

缓蚀剂 (mg/L)	线性极化法(%)	控制电位法(%)	挂片失重法(%)
0	0	0	0
IS-1, 25	67.4		80.8
IS-1, 30		95.1	87.7
IS-1, 50	95.1	97.5	90.1
IS-1, 75	97.0	97.6	
IS-1, 100	97.8		
IS-1, 125	98.1		
IS-1, 150	98.2		
IS-1, 50 Me ²⁺ , 127	97.8	96.9	91.5
IS-1, 50 Me ²⁺ , 267	96.9		
IS-1, 50 Me ²⁺ , 381	96.4		
IS-1, 0 Me ²⁺ , 127	12.7	23.8	10.4

率。由图 5 可见,当添加 Me^{2+} 浓度大于或小于 127mg/L 时,阳、阴极极化电阻均明显降低。只有当 Me^{2+} 为 127mg/L 与 50mg/L 有机缓蚀剂复配时,获得的极化电阻最大,缓蚀效果好。当 Me^{2+} 浓度低于 127mg/L 时,形成的碳酸盐沉淀不能很好地填补缓蚀剂吸附膜的空隙; Me^{2+} 浓度过高,形成的碳酸盐沉淀可能覆盖了钢样的大部分表面,降低了缓蚀剂膜在钢样表面上所占的分量。

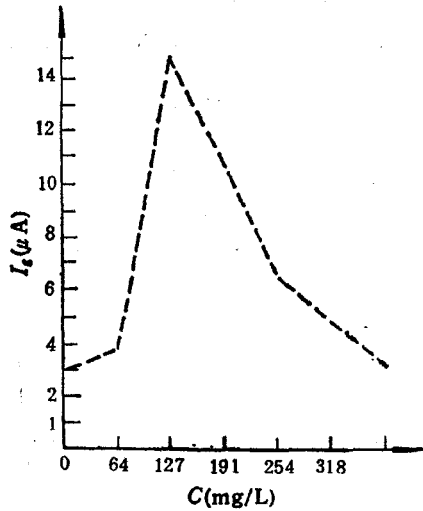


图 5 在模拟盐水中,缓蚀剂为 50mg/L 时, Me^{2+} 浓度与电偶电流的关系 (试期 20h, 30°C)

Fig. 5 The relation of the Me^{2+} concentration and galvanic current, 50 mg/L IS-1, 20h, 30°C in simulative brine

由图 6 可以看出, 50mg/L 缓蚀剂与 127mg/L Me^{2+} 复配使用时, 对应测量点的极化电阻值大于单独使用 Me^{2+} 及缓蚀剂时的数值之和, 显示了 Me^{2+} 和缓蚀剂复配具有良好的协同效应。此种协同作用, 随着时间的延长, 在 20h 内, 抑制阳极反应的能力在增加, 抑制阴极反应能力在降低, 这时以抑制阳极反应为主; 在 20—50h 内, 抑制阴极反应的能力增加, 抑制阳极反应的能力在降低; 待相对稳定后, 从极化电阻值来看, 抑制阴极反应优于抑制阳极反应。

按加入有机缓蚀剂和(或) Me^{2+} 前后钢样的线性极化电阻 R_p^0 和 R_p , 可由下式求出它们在钢样表面的吸附覆盖度 (θ):

$$\theta = \frac{R_p - R_p^0}{R_p} \times 100\%$$

由图 7 可见, 缓蚀剂浓度 C 大于或等于 45mg/L 时得到斜率为 1 的直线, 符合 Langmuir^[10] 吸附等温式, 即缓蚀剂在钢表面为单分子吸附层。

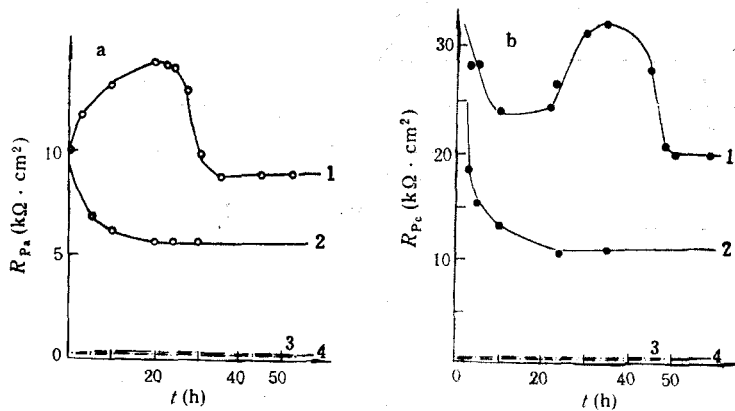
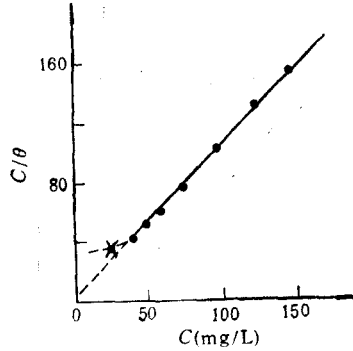


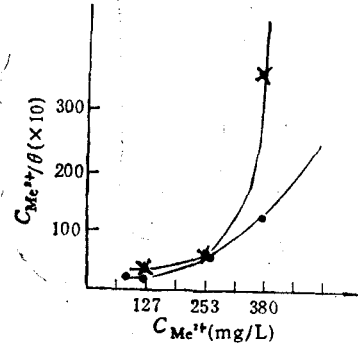
图 6 在 30°C 模拟盐水中,外加 Me^{2+} 和 IS-1 对阳 (a)、阴 (b) 极极化电阻的影响

Fig. 6 The effects of the added Me^{2+} and inhibitor on the anodic (R_{pa}) or cathodic (R_{pc}) polarization resistance in 30°C simulative brine

1. 原模拟液 + 127mg/L 的 Me^{2+} + 50mg/L 的 IS-1;
2. 原模拟液 + 50mg/L 的 IS-1;
3. 原模拟液 + 127mg/L 的 Me^{2+} ;
4. 原模拟液。

图7 $C/\theta-C$ 的关系Fig. 7 Relation of the C/θ and C

X—X 阳极, ●—● 阴极

图8 加入 Me^{2+} 后, $C_{Me^{2+}}/\theta-C_{Me^{2+}}$ 的关系Fig. 8 Relation of the $C_{Me^{2+}}/\theta$ and $C_{Me^{2+}}$

X—X 阳极, ●—● 阴极

由缓蚀剂为 50mg/L 和 Me^{2+} 浓度 $C_{Me^{2+}}$ 变化时得到的 $\frac{C_{Me^{2+}}}{\theta}-C_{Me^{2+}}$ 关系图是一条斜率不等于 1 的曲线。图 8 中曲线的斜率是随着缓蚀剂复配浓度而变的变数。它不服从 Langmuir 吸附等温式, 即缓蚀剂在钢样表面上的作用不是单分子吸附层。由此可见, Me^{2+} 的加入改变了缓蚀剂的吸附行为。关于缓蚀复合膜的组分, 结构, 厚度和作用模型待探讨。

四、结 论

1. CO₂ 溶于含盐的水溶液中, 在相同温度、pH 和缺氧条件下, 其腐蚀性要比全离解的酸强。仅讲 CO₂ 溶于水, 在相同条件下, 其腐蚀性比全离解的酸强, 是不严谨的, 即 CO₂ 的腐蚀性与盐水化学有关。

2. 盐水浓度和温度低时, 钢样的极化作用较强, 腐蚀速度低; 盐水浓度高, 温度相对升高, 则钢的极化作用差, 腐蚀速度大。

3. 有机缓蚀剂与 Me^{2+} 的加入, 对钢样的缓蚀作用具有良好的协同效应。外加 Me^{2+} 与 50mg/L 有机缓蚀剂复配合适浓度约为 127mg/L, 缓蚀率达 91.5%, 单独使用 75 mg/L 有机缓蚀剂的缓蚀率为 90%。

4. 缓蚀剂在钢样表面的吸附能阻滞钢的腐蚀过程, 是一种混合型缓蚀剂。吸附作用满足 Langmuir 吸附等温式。缓蚀剂对钢腐蚀电化学行为的影响由于 Me^{2+} 的添加发生了变化, 这时吸附作用不服从 Langmuir 吸附等温式。

参 考 文 献

- [1] 顾锦城、林嘉信, 1988. 天然气中 CO₂ 腐蚀及防护方法. 海洋科学 1: 64—68.
- [2] 托马晓夫, H. II., 1964. 金属腐蚀及其保护的理论与(华保定译). 机械工业出版社, 312—313 页.
- [3] De Waard, C. and D. E. Milliam, 1975. Prediction of carbonic acid corrosion in natural gas pipelines. the First International Conference on the Internal Protection of Pipes, 9th—11th, Fl-1—Fl-8.
- [4] Gaik, D. J. and T. P. Moulds, 1985. tubular corrosion in the west sole gasfield. *Corrosion Prevention and Control* 32(3): 50—57.
- [5] Hausler, R. H. and S. G. Weeks, 1986. Low cost, low volume, continuous inhibition of gas production.

- tubulars. *Materials Performance*. 25(6): 27.
- [6] Ikeda, A., M. Ueda and S. Mukai, 1985. Influence of environmental factors on corrosion in CO₂ source well. *Corrosion/85*, 29 paper NACE.
- [7] Ikeda, A., M. Ueda and S. Mukai, 1983. CO₂ corrosion behavior and mechanism of carbon steel and alloy steel. *Corrosion/83*, 45 paper, NACE.
- [8] Ogundele, G. I. and W. E. White, 1986. Some observations on corrosion of carbon steel in aqueous environments containing carbon dioxide. *Corrosion* 42(2): 71—78.
- [9] Schmitt, G., 1983. Fundamental aspects of CO₂ corrosion. *Corrosion/83*, 43 paper, NACE.
- [10] Sekine, I. and Y. Hirakawa, 1986. Effect of 1-Hydroxyethylidene-1, 1-Diphosphonic Acid on the Corrosion of SS41 Steel in 0.3% Sodium Chloride Solution. *Corrosion* 42(5): 272—277.

THE INVESTIGATIONS OF THE CO₂ CORROSION AND ITS PROTECTION ON THE OFFSHORE OIL AND GAS PIPELINE

Gu Jincheng, Lin Jiabin, Feng Xiangzhu, Li Wenqin and Shi Weixin

(Fujian Institute of Research on the Structure of Matter, Academia Sinica, Xiamen Branch, 361012)

ABSTRACT

The effects of the salty concentrations and temperature on the polarization behavior of the X60 steel in the 30°C CO₂ saturated brine containing 36.26mg/L Ca²⁺, 12.66mg/L Mg²⁺ and 3624 mg/L Cl⁻ have been studied using the potentiostatic mode, the potentiodynamic sweep polarization, the linear polarization, the galvanic current and weight loss methods. Prior to each experiment, the brine solutions were deaerated by bubbling with purified N₂ and then CO₂ for 2h. respectively. The results show that the cathodic or anodic polarization increased and corrosion rate decreasing in brine concentration and temperature. The adsorption effect of the organic compound consisting of nitrogen and sulphur on the surface of X60 steel accords with isothermic formula of Langmuir. The organic compound consisting of nitrogen and sulphur or together with added metallic ions Me²⁺ exhibits good inhibitive quality or synergistic effect. But when metallic ions are added, the adsorption effect does not accord with isothermic formula of Langmuir. Finally the inhibitive mechanisms are discussed.