

# 二氧化碳腐蚀 与控制

张学元 邸超 雷良才 编著



3.71

化学工业出版社  
工业装备与信息工程出版中心



# 二氧化碳腐蚀与控制

张学元 邸超 雷良才 编著

化学工业出版社  
工业装备与信息工程出版中心  
·北京·

(京)新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

二氧化碳腐蚀与控制/张学元, 邸超, 雷良才编著.  
北京: 化学工业出版社, 2000.6  
ISBN 7-5025-2843-1

I. 二… II. ①张… ②邸… ③雷… III. ①二氧  
化碳-腐蚀机理 ②二氧化碳-防腐 IV. TQ050.9

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2000) 第 21616 号

---

二氧化碳腐蚀与控制

张学元 邸超 雷良才 编著

责任编辑: 段志兵

责任校对: 李丽 郑捷

封面设计: 郑小红

\*

化学工业出版社 出版发行  
工业装备与信息工程出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

<http://www.cip.com.cn>

\*

新华书店北京发行所经销

北京市彩桥印刷厂印刷

三河市宇新装订厂装订

开本 850 × 1168 毫米 1/32 印张 4½ 插页 2 字数 112 千字

2000 年 5 月第 1 版 2000 年 5 月北京第 1 次印刷

印数: 1—2000

ISBN 7-5025-2843-1/TQ·1230

定 价: 10.00 元

---

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

## 前 言

二氧化碳腐蚀是油气工业和石化工业中经常遇到的严重腐蚀之一。在国外，NACE（腐蚀工程协会）出版了 *CO<sub>2</sub> Corrosion in Oil and Gas Production*（1984年）和 *Corrosion Control and Monitoring in Gas Pipelines and Well Systems*（1989年）两本有关 CO<sub>2</sub> 腐蚀与控制的专著，汇编了近几十年来有关 CO<sub>2</sub> 腐蚀的论文；欧共体也出版了 *Predicting CO<sub>2</sub> Corrosion in the Oil and Gas Industry*（1994年）和 *CO<sub>2</sub> Corrosion Control in Oil and Gas Production*（1997年）两本有关 CO<sub>2</sub> 腐蚀的专著，偏重于腐蚀控制和腐蚀预测。而国内还没有 CO<sub>2</sub> 腐蚀与控制方面的专著。实际上，CO<sub>2</sub> 腐蚀一直是国内几大油田和某些石化工业，如大庆油田、胜利油田、塔里木油田、华北油田、江苏油田、中原油田及尿素、合成氨与饮料等工业要攻克的难关。本书充分阐述了 CO<sub>2</sub> 腐蚀的危害、各种环境因素对 CO<sub>2</sub> 腐蚀的影响以及应该采取的控制措施。本书的出版，将会填补国内在 CO<sub>2</sub> 腐蚀专著方面的空白，为国内含 CO<sub>2</sub> 油气田的长远开发提供参考。

希望本书能够在解决 CO<sub>2</sub> 腐蚀与控制问题方面达到抛砖引玉的效果。由于 CO<sub>2</sub> 腐蚀的影响因素错综交叉，在分析实际问题时切不可断章取义，盲目照搬书中的某些观点；应做到具体问题具体分析。同时，由于我们水平有限，缺点和错误在所难免，望读者指正。

本书是中国科学院金属所金属腐蚀与防护国家重点实验室和塔里木油田勘探开发指挥部合作完成的。第1章主要由李建平和张学元编写，第2章由常泽亮编写，第3章、第4章和第6章主要由张学元和邸超编写，第5章由雷良才和杨之照编写，第7章由王凤平和马秀清编写，附录部分由杨春艳和李处森编写。在本书的编写过程中，杜元龙教授提供了丰富的素材，柯伟教授、林海潮教授和陈旭俊教授在百忙中详细审阅了全书并提出很多宝贵意见，作者表示衷心的感谢。

本书得到了国家自然科学基金项目（批准号：59871051）和金属腐蚀与防护国家重点实验室的资助和支持，并在金属腐蚀与防护国家重点实验室完成写作。

编者

2000年1月

## 内 容 提 要

本书专门讨论二氧化碳腐蚀与控制。书中描述了二氧化碳腐蚀的形态、机理，详细讨论了二氧化碳腐蚀的影响因素，介绍了二氧化碳腐蚀危险性预测模型以及二氧化碳腐蚀的检测方法和控制技术。附录列出了二氧化碳相关的物理、化学常数等。

本书可供各行业（尤其是油气田、石化及碳酸饮料）从事腐蚀研究和防腐蚀技术开发与应用的人员参考，也可供材料、腐蚀与防护、油气田等专业师生参考。

# 目 录

<b>第 1 章 二氧化碳概述</b> .....	1
1.1 二氧化碳的性质 .....	1
1.1.1 物理性质 .....	1
1.1.2 化学性质 .....	6
1.2 二氧化碳的制备 .....	9
1.3 二氧化碳的贮存与运输 .....	9
1.4 二氧化碳产品标准与分析方法 .....	10
1.5 二氧化碳的工业用途 .....	11
1.6 二氧化碳的腐蚀性 .....	15
参考文献 .....	17
<b>第 2 章 二氧化碳腐蚀破坏形态</b> .....	19
2.1 二氧化碳腐蚀现象 .....	19
2.2 二氧化碳局部腐蚀破坏 .....	20
2.3 二氧化碳腐蚀程度的分级 .....	22
参考文献 .....	22
<b>第 3 章 二氧化碳腐蚀机理</b> .....	24
3.1 二氧化碳全面腐蚀机理 .....	25
3.2 二氧化碳局部腐蚀机理 .....	27
参考文献 .....	27
<b>第 4 章 二氧化碳腐蚀的影响因素</b> .....	29
4.1 环境的影响 .....	29
4.1.1 介质含水量 .....	29
4.1.2 介质温度 .....	30
4.1.3 二氧化碳分压 .....	31
4.1.4 介质的 pH 值 .....	32
4.1.5 介质中 $\text{Cl}^-$ 含量 .....	37
4.1.6 介质中 $\text{HCO}_3^-$ 含量 .....	38

4.1.7	介质中 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 含量	38
4.1.8	介质中 $\text{H}_2\text{S}$ 含量	38
4.1.9	介质中 $\text{O}_2$ 含量	39
4.1.10	细菌	39
4.1.11	介质中蜡含量	45
4.1.12	介质的载荷	45
4.1.13	时间	45
4.1.14	介质的流速	45
4.1.15	垢	47
4.2	材料的影响	54
4.2.1	合金元素	54
4.2.2	腐蚀产物膜	57
	参考文献	58
<b>第 5 章</b>	<b>二氧化碳腐蚀的危险性预测</b>	<b>61</b>
5.1	碳钢二氧化碳腐蚀预测模型介绍	64
5.2	Shell 95 半经验模型	66
5.2.1	理论基础	66
5.2.2	数据拟合方法	68
5.2.3	预测结果的相关性	68
	参考文献	76
<b>第 6 章</b>	<b>二氧化碳腐蚀的检测与监测</b>	<b>77</b>
6.1	挂片法	77
6.2	瞬时腐蚀速率测量的电化学方法	80
6.3	氢探头法	81
6.4	无损检测——腐蚀形貌和剩余厚度测量	85
6.5	介质成分分析和工况条件的监测	86
6.6	电阻探针法	87
	参考文献	87
<b>第 7 章</b>	<b>二氧化碳腐蚀的控制</b>	<b>89</b>
7.1	应用耐腐蚀合金钢	89
7.1.1	耐腐蚀合金钢的应用	89
7.1.2	油管 and 套管用钢的优选	90
7.1.3	高压输送管线用钢的选择	91

7.2 改变金属的使用环境·····	92
7.2.1 乙二醇和甲醇的作用·····	92
7.2.2 pH值的控制·····	92
7.3 使用缓蚀剂·····	93
7.3.1 缓蚀剂的缓蚀机理·····	94
7.3.2 缓蚀剂的选用·····	95
7.3.3 缓蚀效率和缓蚀性能·····	96
7.3.4 缓蚀剂的分配·····	97
7.3.5 缓蚀剂的持久性·····	99
7.3.6 缓蚀剂在多相体系中的分散·····	100
7.3.7 商品缓蚀剂的成套性·····	100
7.4 电化学保护·····	101
7.4.1 阴极保护·····	101
7.4.2 阳极保护·····	102
7.5 采用保护性覆盖层·····	103
7.5.1 金属涂层·····	104
7.5.2 非金属涂层·····	105
7.6 含二氧化碳的水介质中细菌腐蚀的预防·····	112
参考文献·····	113
附录一 二氧化碳的相关物理常数·····	115
附录二 二氧化碳腐蚀与控制常见术语英汉对照·····	120
附录三 与石油工业中二氧化碳腐蚀及其防护有关的国内外标准·····	125

# 第 1 章 二氧化碳概述

在自然界中，二氧化碳（ $\text{CO}_2$ ）是最丰富的化学物质之一，为大气的一部分，也包含在天然气或油田伴生气中或以碳酸盐形式存在的矿石中。大气里  $\text{CO}_2$  含量为 0.03% ~ 0.04%，主要是使用化石燃料等工业过程的副产品和毁林、生物物质（如柴草、秸秆等）燃烧及动物新陈代谢的产物。而且，全球大气中  $\text{CO}_2$  含量会随世界经济的增长而持续增加<sup>[1]</sup>。我国在油气勘探开发过程中，已在 16 个省市的 31 个地区先后发现了天然  $\text{CO}_2$  资源。这些地区包括江苏黄桥、广东三水、吉林万金塔、河北任丘、天津大港、胜利滨南、东海、南海、中原油田、新疆塔里木油田等。在国民经济各部门中， $\text{CO}_2$  有着非常广泛的用途<sup>[2,3]</sup>，主要用作化工原料、致冷剂、油田增产剂、惰性介质、溶剂和压力源等。

$\text{CO}_2$  在与水共存时具有极强的腐蚀性，随着  $\text{CO}_2$  资源的不断开发和应用，由  $\text{CO}_2$  引起的腐蚀也成为各行各业中一个日益严重的问题。为了更好地了解和控制  $\text{CO}_2$  腐蚀，有必要对  $\text{CO}_2$  的性质作一全面介绍，顺便对  $\text{CO}_2$  的制备、用途等进行简单说明。

## 1.1 二氧化碳的性质

### 1.1.1 物理性质

二氧化碳（ $\text{CO}_2$ ）俗称碳酸气，又名碳酸酐。在标准状况下， $\text{CO}_2$  是无色无臭略有酸性的气体，相对分子质量为 44.01，不能燃烧，容易被液化；其密度约为空气密度的 1.53 倍。近年来大气中  $\text{CO}_2$  含量有所增加。

$\text{CO}_2$  分子是直线型的，属于非极性分子，但可溶于极性较强的溶剂，也可溶于原油和凝析油中。 $\text{CO}_2$  偶极距为零。在  $\text{CO}_2$  分子中 C 以

sp 杂化轨道与 O 形成  $\sigma$  键。C 和 O 剩下的  $2p_y$  和  $2p_z$  轨道以及其上的电子再形成两个互相垂直的三中心四电子离域  $\pi$  键。其碳氧键键长为 116pm，比羰基中的碳氧键（键长 122pm）短。

CO<sub>2</sub> 的物理状态有气态、液态和固态三种，和环境温度与压力密切相关，其相态分布如图 1-1 所示<sup>[4]</sup>。在常温下（31℃以下）CO<sub>2</sub> 能被压缩成液体，常压下能冷凝成固体，即干冰。干冰是由 CO<sub>2</sub> 分子组成的晶体，属立方晶系，晶胞参数为  $a = 557.5\text{pm}$  (83K)，晶胞中包含 4 个 CO<sub>2</sub> 分子。晶体由直线形 O—C—O 分子通过微弱的范德华（van der Waals）力相互结合而成。C 处在立方体心，晶体为简单立方点阵形式，空间群为  $T_h^6 - P_a^3$ ，三重轴通过直线分子，在空间三重轴并不相交。CO<sub>2</sub> 晶体结构<sup>[5]</sup>如图 1-2 所示。

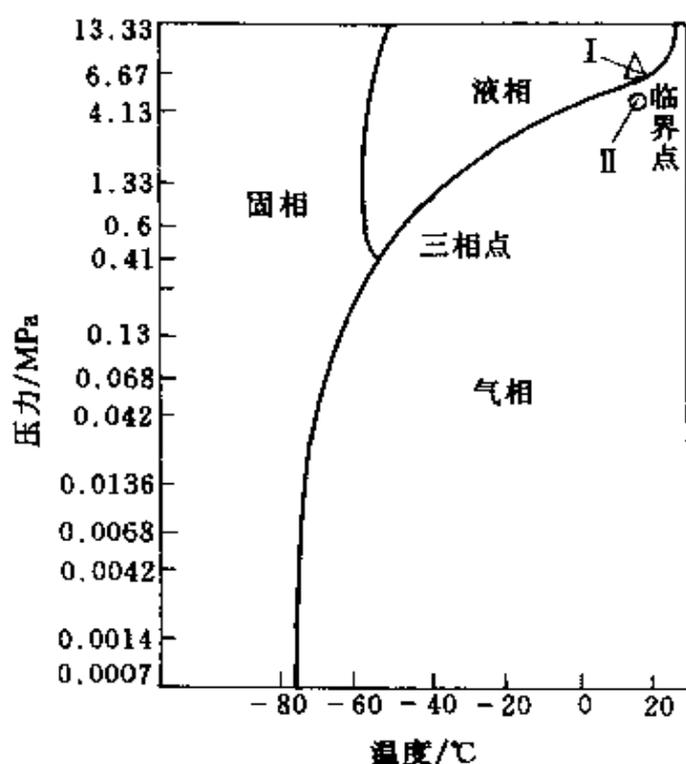


图 1-1 CO<sub>2</sub> 相态分布

I—静态实测点；II—动态实测点

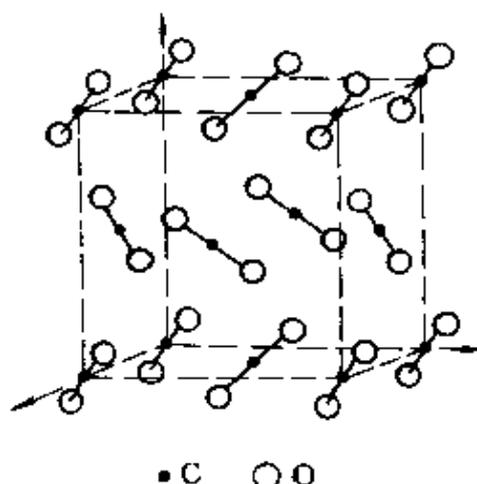


图 1-2 CO<sub>2</sub> 晶体结构

对于密闭容器中的 CO<sub>2</sub>，其液相密度 ( $\rho$ ) 值将随温度升高而降低，变化范围为  $463.9 \sim 1177.9 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ；而汽相 CO<sub>2</sub> 密度则随温度升高而增大，范围为  $13.8 \sim 463.9 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ 。固态 CO<sub>2</sub>（干冰）的密度值

范围为  $1512.4 \sim 1595.2 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ，随着温度的增加，密度将稍有下降。干冰常用来作致冷剂，干冰同乙醚、氯仿或丙酮等有机溶剂所组成的冻膏冷浴可保持温度最低到  $196\text{K}^{[6]}$  ( $-77.15^\circ\text{C}$ )。

在理想状况下  $\text{CO}_2$  的状态方程可用下式来表示

$$pV = nRT$$

式中  $p$  ——气体的绝对压力，Pa；  
 $V$  ——气体的体积， $\text{m}^3$ ；  
 $T$  ——气体的绝对温度，K；  
 $n$  ——在  $p$ ， $V$ ， $T$  条件下的物质的量，mol；  
 $R$  ——气体常数， $8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。

当温度低于  $31^\circ\text{C}$  时， $\text{CO}_2$  能被液化，流体密度变大，并有较低的偏差系数。偏差系数也称为压缩因子，系指相同压力与温度下的实际气体体积与理想气体体积的比值。图 1-3 为在不同  $\text{CO}_2$  分压下的压缩

度图<sup>[2]</sup>。图中纵坐标为  $A$ ， $A = \frac{pV}{p_0V_0}$ ，这里  $p$ 、 $p_0$ 、 $V$ 、 $V_0$  分别代表

实际气体和理想气体的压力和体积，偏差系数  $Z$  可由  $A$  值求得，

$Z = A \frac{T}{T_0}$ ， $T$ 、 $T_0$  分别代表气体的真实温度和标准态温度。偏差系数

和对比压力  $p_r$  与对比温度  $T_r$  有关，相同的对比压力和对比温度下应具有相同的偏差系数。对比压力和对比温度表示如下

$$T_r = T/T_c$$

$$p_r = p/p_c$$

式中  $T_c$  ——气体的临界温度，K；  
 $p_c$  ——气体的临界压力，MPa；  
 $T$  ——真实气体的绝对温度，K；  
 $p$  ——真实气体的绝对压力，MPa。

在临界温度下，液体分子会逸出液面形成气体，即发生汽化过程。 $\text{CO}_2$  在某一稳定的气体压力和温度下，也会出现气体和液体共存的现象，气体与液体达到平衡状态，形成饱和蒸汽，其相应的压力为饱和蒸汽压。图 1-4 为  $\text{CO}_2$  气体的饱和蒸汽压曲线图<sup>[2]</sup>。饱和蒸汽压

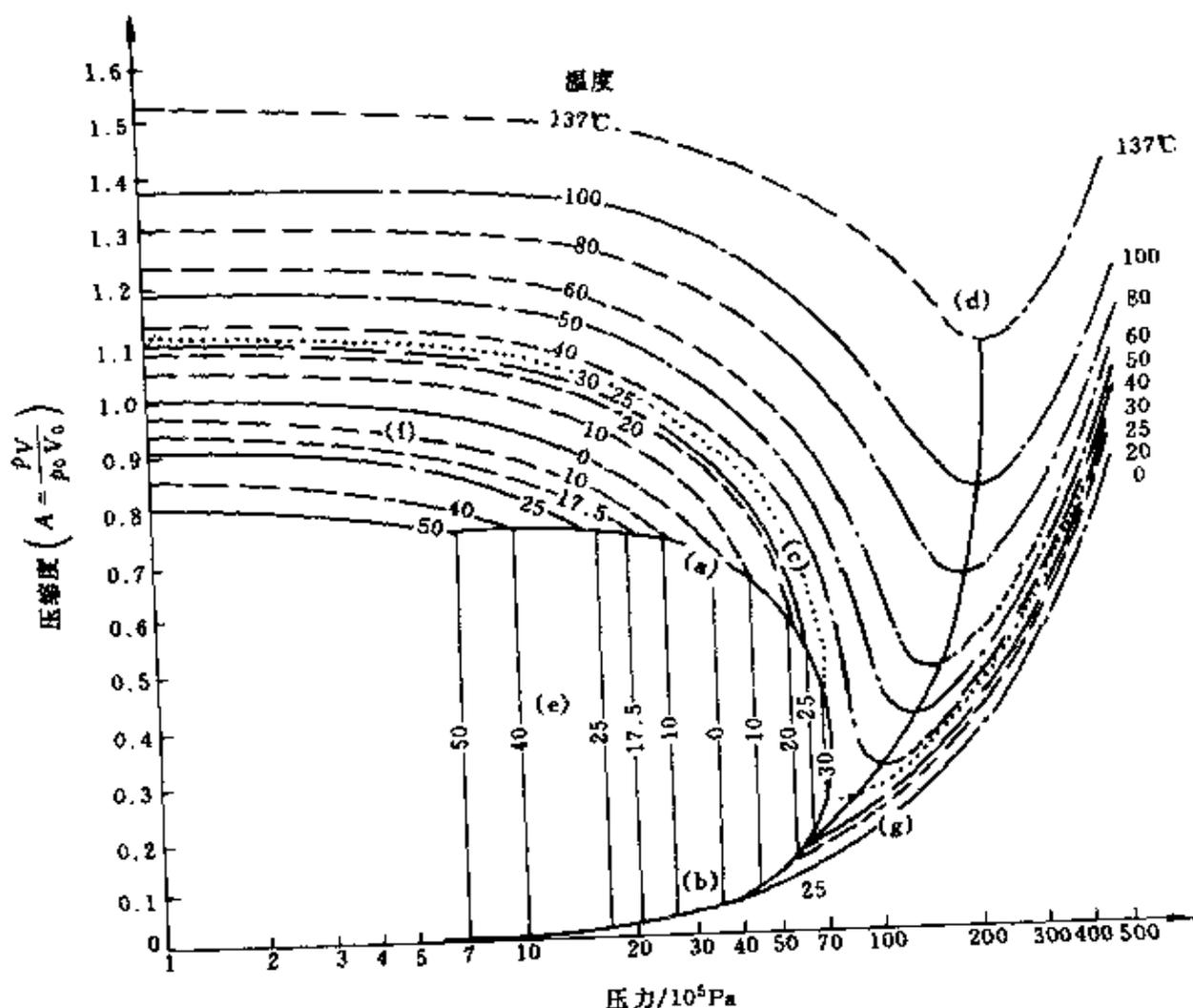


图 1-3 在不同  $\text{CO}_2$  分压下的压缩度图

- (a) 一饱和蒸气压线；(b) 一饱和液体线；(c) 一临界温度线 ( $T = 31^\circ\text{C}$ )；  
 (d) 一波义尔轴线；(e) 一汽液两相区；(f) 一汽相区（过热蒸汽区，其液相  
 体积为 0）；(g) 一液相区（其气相体积为 0）

曲线为温度高于三相点并低于临界点时  $\text{CO}_2$  汽液两相分隔的临界线，当温度小于临界温度时，饱和蒸汽压高于对应温度下的压力则流体为气相，饱和蒸汽压低于对应温度下的压力则流体为液相。

在  $\text{CO}_2$  的三相点和临界点之间，可以用下式准确地计算出其饱和蒸气压<sup>[7]</sup>

$$\lg p_r = 4.2397 - 4.4229/T_c - 5.3791 \lg T_c + 0.1832 p_r / T_c^2$$

其中临界压力  $p_c = 7.382 \text{ MPa}$ ；临界温度  $T_c = 304.2 \text{ K}$ 。

超临界  $\text{CO}_2$  气体，系指  $\text{CO}_2$  的温度和压力均超过临界点的压缩气体。它很稠密，密度较大且随压力增大而增大，具有液体的部分性质。但与液体  $\text{CO}_2$  有四个区别：液态  $\text{CO}_2$  具有表面张力，而超临界  $\text{CO}_2$  气体没有；液态  $\text{CO}_2$  温度低于临界温度时可以看到气液界面，而超临界状态的  $\text{CO}_2$  气体永远看不到气液界面；另外，二者的折射率和压缩率不同。

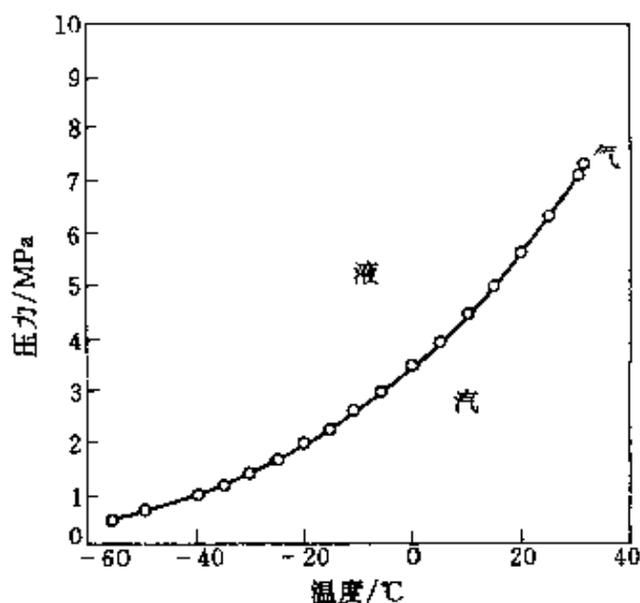


图 1-4  $\text{CO}_2$  气体饱和蒸汽压曲线

超临界  $\text{CO}_2$  气体具有粘度低、流动性好、扩散性强、对溶质有较强的溶解能力等特点。因此，超临界  $\text{CO}_2$  气体是一种安全、高效、节能和无污染的萃取溶剂<sup>[8]</sup>，化工上应用较多。例如，当将超临界  $\text{CO}_2$  气体注入油层时，由于  $\text{CO}_2$  的扩散、溶解作用，与原油接触混合后，使原油富化萃取烃类组分而变成单相的液体，达到驱油目的，这就是  $\text{CO}_2$  混相驱油的机理<sup>[9]</sup>。

$\text{CO}_2$  易溶于水，0.1MPa 压力下它的饱和水溶液中所溶的  $\text{CO}_2$  体积与水的体积比随温度不同而不同，其具体数值如表 1-1 所示。

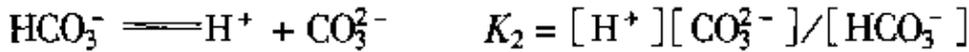
表 1-1 不同温度下饱和水溶液中所溶的  $\text{CO}_2$  体积与水体积之比 (0.1MPa)

温度/K	体积比	温度/K	体积比	温度/K	体积比
273	1.71	293	0.88	333	0.36
283	1.19	298	0.76		

溶解度和压力也有关，当压力低于 0.5MPa 时，溶解度与压力成正比。超过 0.5MPa 时，由于碳酸的形成，压力增大时，溶解度的增大的幅度增大。

常温常压下饱和水溶液中所溶解  $\text{CO}_2$  的气体体积与水的体积比近乎为 1， $\text{CO}_2$  的浓度为  $0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。大部分  $\text{CO}_2$  是以结合较弱的水合

物分子形式存在的，只有一小部分形成碳酸，电离出的  $H^+$  会降低水的 pH 值。 $CO_2$  和  $H_2O$  作用生成  $H_2CO_3$ ，在标准状况下  $CO_2$  溶于水后的 pH 值为 3.7，所以认为  $CO_2$  溶于水所形成的  $H_2CO_3$  是一种弱酸。 $H_2CO_3$  达到水解平衡的过程是很慢的



其中  $K_0$ 、 $K_1$ 、 $K_2$  分别为  $CO_2$  的溶解平衡常数和  $H_2CO_3$  的一级、二级电离常数，这些常数受到温度、溶液的离子强度、压力、溶剂和溶质性质等因素的影响。在标准状况下，在水溶液中的  $K_0$ 、 $K_1$ 、 $K_2$  分别为 600、 $4.2 \times 10^{-7}$ 、 $5.6 \times 10^{-11}$ 。其中  $K_1$  为表观电离常数，因为假定了所有溶于水的  $CO_2$  都以  $H_2CO_3$  的形式存在，实际上大部分溶解的  $CO_2$  是以弱的水合分子形式存在，如在 273K、4.5MPa 下， $CO_2$  与水形成化合物  $CO_2 \cdot 8H_2O$ 。若采用真实的  $H_2CO_3$  浓度，第一有效电离常数大约为  $2 \times 10^{-4}$ 。在常温常压下，各种粒子的浓度可简化为

$$\lg[CO_2] = \lg K_0 + \lg p_{CO_2} = -1.5 + \lg p_{CO_2}$$

$$\lg[HCO_3^-] = \lg K_1 + \lg[CO_2] + pH = -7.8 + \lg p_{CO_2} + pH$$

$$\lg[CO_3^{2-}] = \lg K_1 + \lg K_2 + \lg[CO_2] + 2pH = -18.1 + \lg p_{CO_2} + 2pH$$

碳酸是一种二元弱酸，会形成两类盐，即碳酸盐和碳酸氢盐。铵和碱金属（Li 除外）的碳酸盐易溶解于水，其他金属的碳酸盐难溶于水。对于难溶的碳酸盐来说，相应的碳酸氢盐的溶解度较大。但易溶与水的  $Na_2CO_3$ 、 $K_2CO_3$ 、 $(NH_4)_2CO_3$  的相应碳酸氢盐溶解度却相对较低。碳酸盐和碳酸氢盐的另一个重要性质是热不稳定性，一般说来，碳酸盐的热稳定性高于碳酸氢盐。

### 1.1.2 化学性质

通常情况下， $CO_2$  性质稳定，无毒性，不助燃，但在高温下也可发生一些化学反应<sup>[3]</sup>。

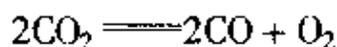
#### (1) 燃烧反应

已着火的镁条会继续在  $\text{CO}_2$  气氛中燃烧



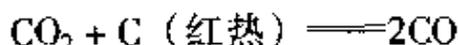
## (2) 还原反应

高温下,  $\text{CO}_2$  可发生下列反应



该分解反应速率随温度变化而异。

含碳化合物不完全燃烧时伴有下列可逆反应

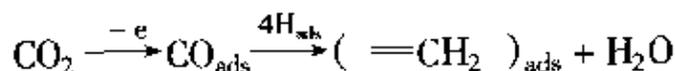
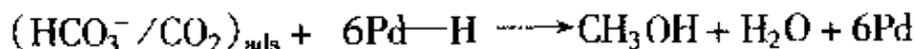
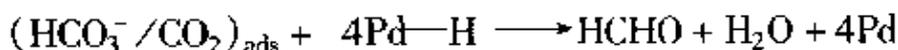
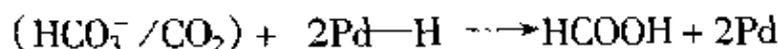


在加热和催化剂的作用下,  $\text{CO}_2$  还可被烃类、 $\text{H}_2$  等还原



## (3) 电化学还原反应

在电极上施加一定的电位, 会使电极上吸附的  $\text{CO}_2$  发生电化学还原反应, 生成一系列有机原料 (下标 ads 意为“吸附”)



## (4) 有机合成反应

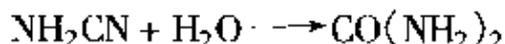
在高温 ( $170 \sim 200^\circ\text{C}$ ) 和高压 ( $13.8 \sim 24.6 \text{ MPa}$ ) 条件下,  $\text{CO}_2$  和  $\text{NH}_3$  发生反应生成尿素, 具体反应过程为



尿素生产的另一种方法是氰氨化钙法, 在氰氨化钙水溶液中通  $\text{CO}_2$ , 使之分解生成氰氨和碳酸钙

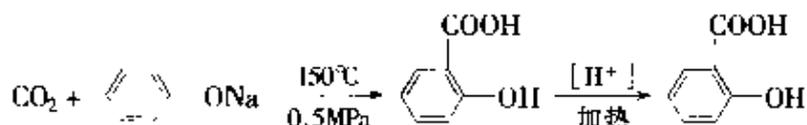


滤去  $\text{CaCO}_3$ , 加入硫酸作为催化剂, 加热使氰氨水解生成尿素



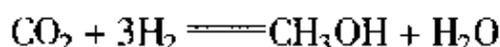
这种方法和用  $\text{NH}_3$  与  $\text{CO}_2$  直接合成法均为尿素工业化生产方法中的节能型新工艺。

$\text{CO}_2$  在有机合成工业中的另一个重要反应是 Kolbe-Schmitt 反应, 如苯酚钠的羧基化反应制备水杨酸



这一反应被广泛地应用于医药、农药和染料工业。

在升温加压和有铜-锌催化剂存在时, 用  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2$  可合成甲醇

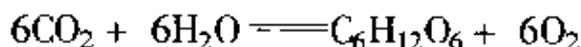


在特定的条件下,  $\text{CO}_2$  也可以与  $\text{H}_2$  反应生成甲烷



#### (5) 生化反应

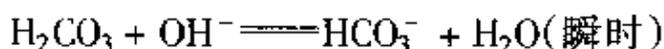
$\text{CO}_2$  在地球的生态环境中起着重要的作用。在植物新陈代谢过程中, 在光和叶绿素的催化作用下, 空气中的  $\text{CO}_2$  和水反应生成糖等有机物, 同时放出  $\text{O}_2$ , 即



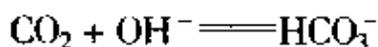
在热带雨林中发生的上述反应占到约整个地球上这一反应的 60% 以上。在动物的呼吸循环中, 发生上述反应的逆过程, 即从大气中吸入氧气, 与体内的糖反应, 产生动物生命活动所需的能量, 同时排出  $\text{CO}_2$ 。

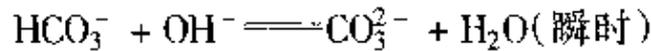
#### (6) 中和反应

$\text{CO}_2$  和碱的作用以两种途径发生<sup>[2]</sup>。pH < 8 时, 主要发生下述反应



该反应为一级反应,  $-\text{d}[\text{CO}_2]/\text{d}t = k_{\text{CO}_2}[\text{CO}_2]$ ,  $k_{\text{CO}_2} = 0.03\text{s}^{-1}$ 。当 pH > 10 时, 主要是  $\text{CO}_2$  与  $\text{OH}^-$  直接反应



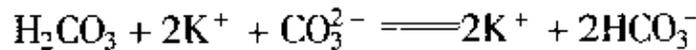
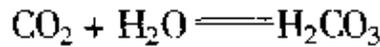


$d[\text{CO}_2]/dt = k_{\text{OH}^-} [\text{OH}^-][\text{CO}_2]$ ,  $k_{\text{OH}^-} = 8500\text{L}^3 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。在 pH 位于 8 ~ 10 的范围内, 两种机理都较为合理。

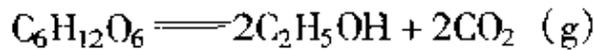
## 1.2 二氧化碳的制备

二氧化碳的制备有下列途径<sup>[2]</sup>。

① 碳在充足的氧气中燃烧即产生  $\text{CO}_2$ 。所有含碳化合物在空气中燃烧都产生  $\text{CO}_2$ 。如果  $\text{CO}_2$  产品中含有氮气等杂质, 可以使混合气通过浓的碳酸钾溶液,  $\text{CO}_2$  即被吸收, 而形成碳酸氢钾溶液。将此溶液减压加热, 放出不含氮气的纯  $\text{CO}_2$



② 糖类有机物发酵形成醇和  $\text{CO}_2$ , 后者可收集应用



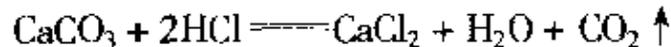
③ 将固体碳酸氢钠加热, 可以简单地获得纯  $\text{CO}_2$



许多碳酸盐加热分解, 可以放出  $\text{CO}_2$  气体, 例如用碳酸钙烧制石灰



④ 实验室常用盐酸与碳酸盐作用制取  $\text{CO}_2$



⑤ 工业生产中大量的  $\text{CO}_2$  来自合成氨工业的副产品。在合成氨工业过程中, 若从天然气制取  $\text{H}_2$ , 可将  $\text{CH}_4$  进行下一催化反应



而在水煤气制  $\text{H}_2$  时, 通常将水煤气进行转换反应



通过以上两种途径都可得到  $\text{CO}_2$ 。

## 1.3 二氧化碳的贮存与运输

商品二氧化碳的贮存和运输是以液态或固态形式进行的。有三种

方法分装运输<sup>[3]</sup>：

一是非绝热高压钢瓶装运；二是低温绝热容器装运；三是干冰散装或块装运输。

用高压钢瓶在环境温度下装运 CO<sub>2</sub> 时，对钢瓶的漆色、充罐、贮存、运输和使用等均应遵守气瓶安全监察的有关规定。一个容积为 40 L、设计压力为 15 MPa 的钢瓶，最多只能充灌 24 kg 液态 CO<sub>2</sub>。由于钢瓶受环境温度变化的影响，受热后，瓶内液态 CO<sub>2</sub> 气化，有产生超压爆炸的危险。所以，装有液态 CO<sub>2</sub> 的钢瓶应贮放在阴凉通风的库房，环境温度不得超过 31℃。应远离火种和热源，防止阳光直射。搬运时应轻装轻卸，防止损坏钢瓶及其附件。当装运的批量很大时，一般是将液态 CO<sub>2</sub> 分装在低温绝热贮槽内，用拖车、卡车或火车运输，贮槽容量根据需要设计，可以为 2t、5t、10t 和 15t，在国外，最大为 50t。贮槽温度为 -18℃，压力约 2.08 MPa。为维持低温状态，还应配装制冷系统。通常，制冷功率为每 12t 二氧化碳 1500W。

钢瓶或低温贮槽属封闭式容器，CO<sub>2</sub> 一般不会漏损。干冰散装或块装是非封闭式的。由于固态 CO<sub>2</sub> 升华，最好用绝热料箱和绝热冷藏车运输。在装运期间一般允许有 10% 的升华损失。

## 1.4 二氧化碳产品标准与分析方法

### (1) 产品标准<sup>[3]</sup>

二氧化碳的国际标准 (ISO 5923—84, 灭火剂) 规定，CO<sub>2</sub> 的浓度不低于 99.5% (体积)，水分含量小于 0.01% (质量)。一些国家制订的工业液体二氧化碳产品标准，如日本标准 (JIS K 1106—78)、前苏联标准 (ГОСТ 8050—76)、英国标准 (BS 4105—67) 和罗马尼亚标准 (STAS 2962—76) 等，都相应规定了不同用途二氧化碳产品的最低 CO<sub>2</sub> 含量标准。一般说来，焊接用二氧化碳的最低含量为 99.5% (体积)，食品添加剂二氧化碳的浓度范围为 98.8% ~ 99.8% (体积)，金属铸型用二氧化碳的纯度要求则为 96% ~ 99% (体积)。

我国有 3 种二氧化碳的国家标准：发酵气副产品用于食品添加剂的液体二氧化碳国家标准 (GB 1917—80)；石灰窑气和氨厂气副产品用

于食品添加剂的液体二氧化碳国家标准(GB 10621—89);用于化工、焊接、铸型、制冷等用途的工业液体二氧化碳国家标准(GB 6025—85)。

## (2) 分析方法

按照我国上述三种国家标准的规定,  $\text{CO}_2$  含量采用  $\text{KOH}$  溶液吸收法测定, 水分含量采用露点法或称量法测定。GB 10621—89 还规定了有害杂质的检测方法,  $\text{H}_2\text{SO}_3$  和  $\text{HNO}_3$  用  $\text{KMnO}_4$  由比色法定性检验,  $\text{CO}$ 、 $\text{H}_2\text{S}$  等用银氨溶液由目视比浊法检验。

工业生产过程中各种不同浓度  $\text{CO}_2$  的控制分析, 可以选用下列方法。

① 把一定体积的气流通入含变色固体试管内, 根据管内试剂的变色长度定出  $\text{CO}_2$  的浓度, 本法可测定的浓度范围为 0.01% ~ 60% (体积); ② 红外吸收法; ③ 分光光度法; ④ 电导法; ⑤ 气相色谱法。

## 1.5 二氧化碳的工业用途

二氧化碳的主要用途有: 作化工原料、致冷剂、惰性气体介质、溶剂、压力源,  $\text{CO}_2$  的同位素用于科学研究以及众多其他目的<sup>[3]</sup>。

### (1) 作为化工原料

利用  $\text{CO}_2$  可以合成多种无机和有机化工产品。在化学工业中,  $\text{CO}_2$  用量最大的是作为尿素、碳酸氢铵和纯碱的生产原料。20 世纪 80 年代末全世界年产尿素量  $9 \times 10^7 \text{t}$ , 1988 年, 我国尿素产量为  $9.5 \times 10^6 \text{t}$ 。按每生产 1t 尿素消耗 740 kg 二氧化碳计, 全年用于尿素生产的  $\text{CO}_2$  约为  $7 \times 10^6 \text{t}$ 。而同期生产碳酸氢铵和纯碱消耗的  $\text{CO}_2$  在  $2 \times 10^7 \text{t}$  以上。

用  $\text{CO}_2$  作原料, 还可以生产其他碳酸盐(酯), 例如聚碳酸酯、聚氨酯等。 $\text{CO}_2$  也可以用于生产水杨酸及其衍生物、甲醇等化工产品。用  $\text{CO}_2$ 、 $\text{CO}$  和  $\text{H}_2$  混合气合成甲醇的反应 ( $\text{CO}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$ ) 中, 加入约过量 5% 的  $\text{CO}_2$ , 不仅可以调节合成气  $\text{CO}/\text{H}_2$  比, 控制反应温度, 同时,  $\text{CO}_2$  的存在还能保持催化剂的表面活性, 加快甲醇的合成。对合成甲醇反应机理的研究表明, 在不久的将来, 可望由  $\text{CO}_2$  和氢气直接合成甲醇。

## (2) 作为致冷剂

由于  $\text{CO}_2$  具有致冷速度快、操作性能良好、不浸湿、不污染食品、可抑制肉毒菌 (meat spoilage bacteria) 等优点<sup>[10]</sup>，因此，不仅干冰大量用于冰淇淋工业，干冰和液体  $\text{CO}_2$  还被广泛应用于各种食品的保鲜、冷冻冷藏。

将干冰渣和被冷冻的物品混合在一起，可以用于某些工件的冷加工。例如，模制橡胶与干冰混装在转桶内，经过冷却，橡胶制品表面的毛刺和飞边发生冷脆，因而很容易在转筒转动时被打磨抛光。铝铆钉用干冰冷却后变软，恢复常温又变硬，借此可以提高铆接质量。

用  $\text{CO}_2$  作为反应堆的冷却介质，比用氦更经济，而且可以不受放射性污染。此外液体  $\text{CO}_2$  还可以用来控制某些化学反应的温度。在低温手术、低温零件冷缩配合、钢铸件淬火等方面也经常用液体  $\text{CO}_2$  或干冰作致冷剂。

## (3) 作为惰性介质

由于  $\text{CO}_2$  性质稳定、无毒性，化学性质不活泼，具有抗氧化、杀菌灭虫和防腐保鲜的作用，因此， $\text{CO}_2$  气体已成为保存食品、蔬菜、果品和粮食的最佳气体。此外，在金属保护焊、转炉顶底复合吹炼钢新工艺、灭火、动物麻醉屠宰以及易燃易爆气体容器的置换处理过程中，均要使用大量的  $\text{CO}_2$  气体形成保护气氛。

## (4) 作为溶剂

$\text{CO}_2$  与原油混溶，可使原油发生溶胀，显著降低原油的粘度并增强原油的流动性。因此，将  $\text{CO}_2$  加压注入产油量明显下降的、采油时间长的油井，可以提高原油采收率 (Enhanced Oil Recovery, EOR)，增加原油产量，这是早期的  $\text{CO}_2$  非混相驱油的原理。在高压下， $\text{CO}_2$  不仅溶解于原油中，而且也有烃类分子进入气相， $\text{CO}_2$ -原油体系的这一物理性质，是现在普遍采用的  $\text{CO}_2$  多级接触混相驱油的基础，当然，在多级混相驱油过程中，同样存在原油降粘和原油膨胀的驱油原理，但是已经居次要地位。普遍采用的  $\text{CO}_2$  多级混相驱油实践证明，向油层注入  $\text{CO}_2$  的最终采收率要比注入淡水高 15% ~ 20%，此项技术已在美国、匈牙利等国普遍采用<sup>[11]</sup>，国内的大庆油田也开展注  $\text{CO}_2$

提高油田采收率的工业试验<sup>[12]</sup>。

图 1-5 给出了在不同压力下  $\text{CO}_2$  在原油中的溶解相图<sup>[9]</sup>。逐渐增加  $\text{CO}_2$  在原油中的浓度，在  $\text{CO}_2$  浓度达到  $x$  值之前，泡点压力随  $\text{CO}_2$  浓度增加而上升，当体系压力大于泡点压力时， $\text{CO}_2$  完全溶解在原油中，此时体系只是单一的液相，若压力低于泡点压力时， $\text{CO}_2$  与溶解有  $\text{CO}_2$  的原油平衡共存， $\text{CO}_2$  相中不含烃类物质。在  $\text{CO}_2$  浓度大于  $x$  值之后，泡点压力随  $\text{CO}_2$  浓度增加而下降，

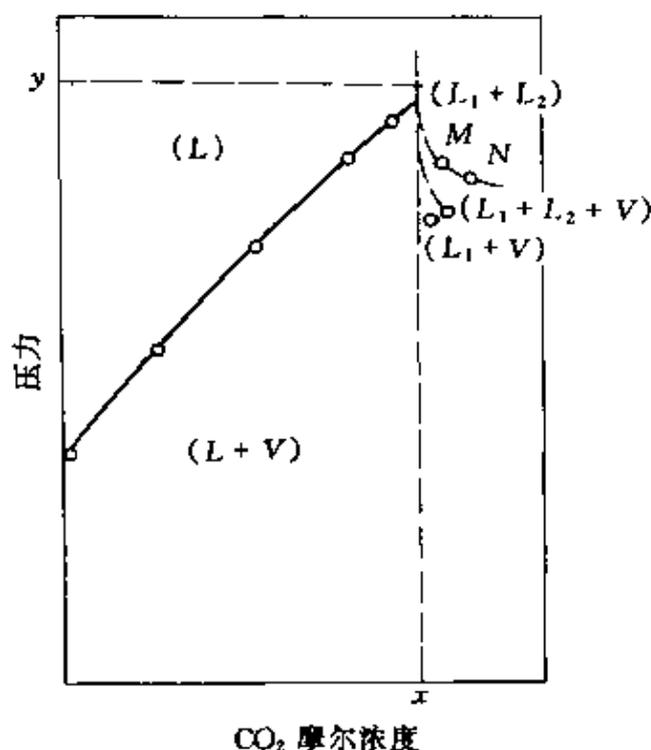


图 1-5 不同压力下  $\text{CO}_2$  在原油中的溶解相图

气液相态关系也比较复杂，在高压下（如图中所示压力  $y$ ），体系成为两液相，它们是富含烃类的液相  $L_1$  和富含  $\text{CO}_2$  的液相  $L_2$ 。随着压力降低，在某一压力下富含  $\text{CO}_2$  的液相开始挥发（如图中  $MN$  曲线），体系出现两液相与一气相平衡共存。当压力再下降， $L_2$  继续挥发且

体积变小，当压力降到某一值时， $L_2$  完全消失，只存在富含烃类的液相  $L_1$  和富含  $\text{CO}_2$  的气相。

随着  $\text{CO}_2$  压力的增大， $\text{CO}_2$  分子进入烃类分子中间后，降低了烃类分子的内摩擦力，原油的粘度下降。不仅气态  $\text{CO}_2$  溶于油中，同时有较轻的烃类分子进入气相，此时液相原油的密度增大，如图 1-6 所示。

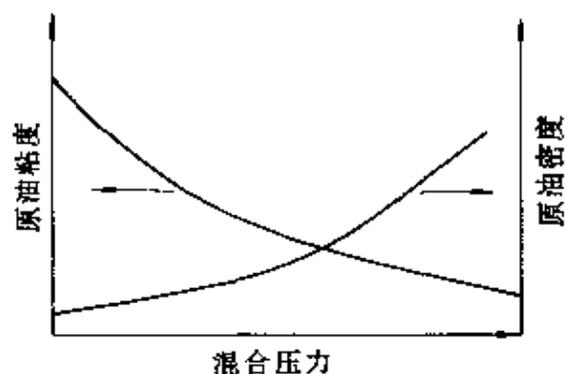


图 1-6 溶有  $\text{CO}_2$  的原油密度、粘度和压力关系

CO<sub>2</sub> 溶于原油后，会引起原油的膨胀，常采用膨胀系数来描述原油的这一特性。

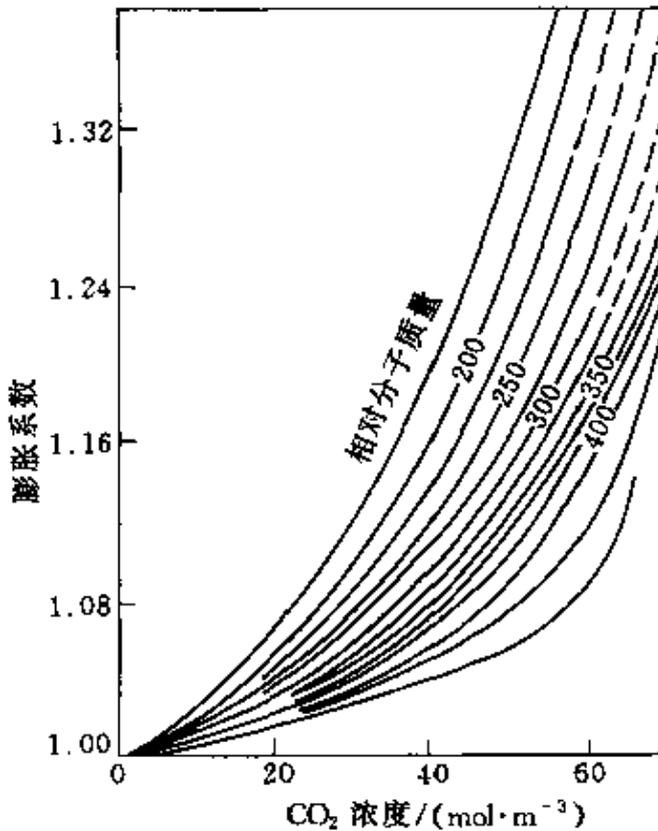


图 1-7 原油膨胀系数与原油中 CO<sub>2</sub> 浓度的关系曲线

所谓的膨胀系数，指在饱和压力下溶解了 CO<sub>2</sub> 的原油体积除以标准状况下的原油体积。膨胀系数反映了单位体积原油因溶解 CO<sub>2</sub> 增加的体积倍数。图 1-7 给出了原油膨胀系数与 CO<sub>2</sub> 在原油中的摩尔浓度的关系曲线。图中曲线上注明的数字为原油的平均相对分子质量。随着 CO<sub>2</sub> 在原油中的摩尔浓度增加，膨胀系数增加。在一定的 CO<sub>2</sub> 浓度下，轻质油的膨胀系数大于重质原油。

超临界状态的 CO<sub>2</sub> 还具有液体所具有的某些性质，

可以用作萃取剂，从果品、咖啡中提取出芳烃组分，或者从其他食品中除去有害杂质<sup>[9]</sup>。

#### (5) 用作压力源

利用瓶装液体 CO<sub>2</sub> 可为救生艇和救生衣充气。液体 CO<sub>2</sub> 加热气化产生的高压可以用于爆破采矿。将 CO<sub>2</sub> 带压注入橡胶或塑料乳液，卸压固化即可制造多孔泡沫制品。由于液体 CO<sub>2</sub> 粘度低，可以替代水用来输送煤粉，也可以用来压送或转移其他物料。此外，高压 CO<sub>2</sub> 还可以用于远距离喷漆或操纵远距离信号装置等。

#### (6) <sup>14</sup>CO<sub>2</sub> 的用途

可以采用<sup>14</sup>C 放射性同位素定时技术进行考古研究。本法适用于 4000 ~ 5000 年前化石标本的定时。

此外，还可以把含有一定量<sup>14</sup>CO<sub>2</sub> 的 CO<sub>2</sub> 气体作为示踪物，用于

医学、植物学和生物化学的研究。在有机化学中，用 $^{14}\text{C}$ 同位素交换法，可以研究不同化学反应的过程和反应机理，也可以进行物质结构和反应速率等方面研究。

### (7) 其他用途

$\text{CO}_2$ 水溶液为弱酸，用 $\text{CO}_2$ 中和工厂的碱性废水，是一种便宜、无毒且简单易行的方法。生成物为碳酸盐，不会发生二次污染。

在铸造业中，可用 $\text{CO}_2$ 处理砂模。 $\text{CO}_2$ 与硅酸钠反应生成碳酸钠、碳酸氢钠和硅酸，使砂模无需烧结就可以硬化成型。

在人工温室内注入一定浓度的 $\text{CO}_2$ 气体，可加速光合作用，缩短植物生长期，提高产量10%~20%。1t $\text{CO}_2$ 气体可供占地270 $\text{m}^2$ 的温室使用一个月左右。此外，用与氨相同的方法将 $\text{CO}_2$ 添加到硬度较大的农田灌溉水中，可以改善灌溉质量。

另外，随着饮料工业的迅速发展， $\text{CO}_2$ 在饮料添加剂方面的用量将会与日俱增。

由于 $\text{CO}_2$ 有着广泛的工业用途，因此，在各工业发达国家， $\text{CO}_2$ 的用量已达到相当水平。据文献报道，美、日两国到20世纪80年代中期 $\text{CO}_2$ 的产量分别为400万吨和50万吨<sup>[13]</sup>。

## 1.6 二氧化碳的腐蚀性

二氧化碳溶于水后对部分金属材料，例如有极强的腐蚀性，由此而引起的材料破坏统称为 $\text{CO}_2$ 腐蚀。在相同的pH值下，由于 $\text{CO}_2$ 的总酸度比盐酸高，因此，它对钢铁的腐蚀比盐酸还严重。 $\text{CO}_2$ 腐蚀能使油气井的寿命大大低于设计寿命，低碳钢的腐蚀速率可高达7mm/a，有时甚至更高。

“ $\text{CO}_2$ 腐蚀”这个术语1925年第一次由API（美国石油学会）采用。1943年，首次认为出现在Texas油田的气井中井下油管的腐蚀为 $\text{CO}_2$ 腐蚀。 $\text{CO}_2$ 在水介质中能引起钢铁迅速的全面腐蚀和严重的局部腐蚀，使得管道和设备发生早期腐蚀失效，并往往造成严重的社会后果。在苏联，油田设备 $\text{CO}_2$ 腐蚀是在1961~1962年开发克拉斯诺尔边疆区油气田时首次发现的，设备内表面的腐蚀速度达5~8mm·a<sup>-1</sup>，

导致设备损坏和产生事故隐患。美国 Little Creek 油田实施  $\text{CO}_2$  驱油试验期间, 在无任何抑制  $\text{CO}_2$  腐蚀的情况下, 不到 5 个月时间采油井油管管壁就腐蚀穿孔, 腐蚀速率高达  $12.7 \text{ mm}\cdot\text{a}^{-1}$ 。

国内  $\text{CO}_2$  腐蚀破坏在 20 世纪 80 年代中期明显突出出来, 如华北油田馏 58 井, 曾日产原油 400t, 天然气 10 万  $\text{m}^3$ , 油中含水 3.1%, 气中含  $\text{CO}_2$  42%, 仅使用 18 个月, N-80 钢质油管就腐蚀得千疮百孔, 不得不报废, 并造成井喷, 被迫停产。这是我国油气田首次发生的  $\text{CO}_2$  腐蚀破坏事故。

与中东产油区各大油田属同一地层构造、开发前景广阔的塔里木轮南油田, 1996 年的调查表明有以下几个特征<sup>[14~19]</sup>。

① 轮南油田的原油品质较好, 含硫不高, 酸值较低。油井产出液的含水率平均为 25.7%, 随着开采的不断进行, 含水率有上升的趋势。

② 油田天然气组分中,  $\text{H}_2\text{S}$  为微量。在所有的气相组分中, 主要有  $\text{CO}_2$ , 井口  $\text{CO}_2$  分压为 0.03 ~ 1.0 MPa, 井下  $\text{CO}_2$  分压 0.7 ~ 3.5 MPa。随着开采的进行,  $\text{CO}_2$  分压增大,  $\text{CO}_2$  腐蚀加剧。

③ 回注污水 (油井产出水) 有“四高一低”的特点, 即矿化度 ( $19 \times 10^4 \sim 21 \times 10^4 \text{ mg/L}$ ) 高、氯离子含量高 ( $150000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )、含铁量高、 $\text{CO}_2$  含量高 ( $\text{CO}_2$  分压约为 0.04MPa) 和 pH 值低。

从 1993 年年末开始进行地面管线内腐蚀状况测试及防腐蚀措施研究, 发现含  $\text{CO}_2$  的回注污水管线时常因发生  $\text{CO}_2$  腐蚀穿孔而报废。1996 年进行井下油、套管腐蚀机理方面的研究表明, 虽然介质中含  $\text{CO}_2$ , 但由于矿化度较高, 油中含水量较低,  $\text{CO}_2$  引起的腐蚀属于中度腐蚀, 同时也存在较为严重的结垢问题。随着油田的继续开发, 井中  $\text{CO}_2$  分压的增大和含水率的上升,  $\text{CO}_2$  腐蚀也将日益严重, 成为油气开发中的一个突出问题。

由于油气井的产出水中往往含有钙、镁和钡等离子, 易于生成碳酸盐, 并与腐蚀产物  $\text{FeCO}_3$  一起以垢的形式沉积在井管和其他设备的内表面, 从而缩小其有效截面, 造成堵塞, 影响生产的正常进行。此

外,  $\text{CO}_2$  的存在, 促进垢和腐蚀产物在管内壁沉积, 而使管内壁粗糙度增大, 使结蜡、结沥青和起泡等问题更为严重。

油气田中这类恶性事故是  $\text{CO}_2$  腐蚀的直接结果, 它不仅造成巨大的经济损失, 而且造成严重的社会后果。类似的  $\text{CO}_2$  腐蚀破坏事故在南海油田、四川油气田都发生过。

在化肥生产等化工设备中, 也常发生  $\text{CO}_2$  腐蚀。如镇海石化总厂的大型化肥厂的高压  $\text{CO}_2$  水冷器, 其将  $\text{CO}_2$  气体冷却到合适温度后进入高压合成系统。该设备是 U 型管换热器。第一台 U 型材质为 304L 不锈钢, 壁厚 3mm, 投产后一个半月因发生严重的点蚀, 而造成泄露。第二台管子材料换成 2RE69 不锈钢, 使用 40 多天又因泄露管太多而报废。

在制氢装置的给水预热器、冷却管等部件, 由于输送含  $\text{CO}_2$ 、CO 等气体, 也经常发生  $\text{CO}_2$  腐蚀破坏事故, 主要是露点附近的  $\text{CO}_2$  腐蚀, 这种腐蚀呈点蚀状态, 压力愈高水分愈多, 则露点愈高, 腐蚀愈厉害。对于碳钢, 在压力  $15 \times 10^5 \text{Pa}$  条件下, 腐蚀速度会高达  $17 \text{mm} \cdot \text{a}^{-1}$ 。1996 年荷兰的 Zeist 城, 煤气管道和煤气贮罐 (直径 3m) 发生的爆炸事故, 以及 1966 年 6 月世界上最早的日本大型有机药品制造装置的管道系统中的碳钢凸绕、喷嘴等的焊接区发生了开裂, 造成内部气体喷出, 这两类事故后来经调查研究都被认为是  $\text{CO}_2$ -CO- $\text{H}_2\text{O}$  介质发生的应力腐蚀裂开造成的。

## 参 考 文 献

- 1 温刚, 严中伟, 叶笃正. 全球环境变化. 长沙: 湖南科学技术出版社, 1997.
- 2 张川如, 虞绍水. 二氧化碳气井测试与评价方法. 北京: 石油工业出版社, 1999.
- 3 杜元龙, 苏俊华. 吉林工学院学报. 1998, 19(3): 14
- 4 曹锡章, 张晚蕙. 无机化学. 北京: 高等教育出版社, 1986. 194
- 5 郝润蓉, 方锡义, 钮少充. 无机化学丛书, 第三卷. 北京: 科学出版社, 1988. 61
- 6 A. K. Holiday, G. Hughes and S. M. Walker. Comprehensive Inorganic Chemistry, Vol. 1. Pergamon Press, 1973
- 7 F. A. Cotton, G. Wilkinson. Advanced Inorganic Chemistry, 4th ed. Wiley Press, 1980
- 8 鲁琴心. 山东化工. 1988, (2)

- 9 韩显卿. 提高采收率原理. 北京: 石油工业出版社, 1993. 103
- 10 Kirk R. K. Encyclopaedia of Chemical Technology, Carbon Dioxide. London: The Interscience, 1954
- 11 化工情报科技研究所. 世界化学工业年鉴. 北京: 化学工业出版社, 1984—1988
- 12 Petrolit Oil Field Chemical Group. The Tretolite Total System Approach Program for Carbon Dioxide Enhanced Oil Recovery. Petrolite Corporation, 1984
- 13 丁振亭. 吉化科技, 1994. (3): 1-20
- 14 中原油田勘察设计研究院, 塔里木石油勘探开发指挥部. 轮南油田油气水系统内腐蚀状况测试及防治措施研究报告. 1994. 1-2
- 15 塔里木石油勘探开发指挥部油气开发公司油藏室. 开发地质半年报. 1993
- 16 塔里木石油勘探开发指挥部. 塔里木油田采油工程半年报. 1996: 1
- 17 塔里木石油勘探开发指挥部. 新疆塔里木盆地轮南油田三叠系油藏采油工艺设计方案总报告. 华北石油管理局, 1992
- 18 塔里木石油勘探开发指挥部. 塔里木盆地油气水分析数据摘编. 1993
- 19 塔里木石油勘探开发指挥部油气开发公司中心化验室. 井口 CO<sub>2</sub> 百分含量化验报告. 1996

## 第 2 章 二氧化碳腐蚀破坏形态

### 2.1 二氧化碳腐蚀现象

二氧化碳对设备可形成全面腐蚀（也称均匀腐蚀），也可形成局部腐蚀。形成全面腐蚀时，金属的全部或大部面积上均匀地受到破坏，常用单位时间、单位面积上的材料损失的质量或单位时间内材料损失的平均厚度来表示均匀腐蚀速率。形成局部腐蚀时，钢铁表面某些局部发生严重的腐蚀而其他部分没有腐蚀或依然只发生轻微的腐蚀。不同类型的局部腐蚀形态不同，例如，点蚀出现凹孔并且四周光滑，台地侵蚀出现较大面积的凹台，底部平整，周边垂直凹底，流动诱使局部腐蚀形状如凹沟，即平行于物流流动方向的刀形线槽沟。

华北油田馏 58 井的 N-80 油管使用 18 个月后的腐蚀形貌如图 2-1、图 2-2 所示（见书后彩色插页），整个油管腐蚀得千疮百孔，形同筛网。从内侧表面看，有平行于油品流动方向的槽沟和凹孔，这表明存在严重的流动诱使局部腐蚀和点蚀。这不难判断油管在发生全面腐蚀的同时，又发生了严重的局部腐蚀。抽油杆、四通管件、阀门等部件接触含  $\text{CO}_2$  介质时所发生的腐蚀形貌如图 2-3、图 2-4 所示（见书后彩色插页），表面上存在大量的凹孔或凹台，这表明存在点蚀和台地侵蚀。

温度不同，铁和碳钢的  $\text{CO}_2$  腐蚀往往有三种情况。

① 60℃ 以下，钢铁表面存在少量软面附着力小的  $\text{FeCO}_3$  腐蚀产物膜，金属表面光滑，易发生均匀腐蚀。

② 100℃ 附近，腐蚀产物层厚面松，易发生严重的均匀腐蚀和局部腐蚀（深孔）。

③ 150℃ 以上，腐蚀产物是细致、紧密、附着力强、具有保护性

的  $\text{FeCO}_3$  和  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  膜，降低了金属的腐蚀速度。

一般说来，介质中的  $\text{CO}_2$  分压对钢的腐蚀形态有显著的影响。当  $\text{CO}_2$  分压低于  $0.483 \times 10^{-1} \text{MPa}$  时，易发生  $\text{CO}_2$  的均匀腐蚀；当分压在  $0.483 \times 10^{-1} \sim 2.07 \times 10^{-1} \text{MPa}$  之间则可能发生不同程度的小孔腐蚀；当分压大于  $2.07 \times 10^{-1} \text{MPa}$  时，发生严重的局部腐蚀<sup>[7]</sup>。

## 2.2 二氧化碳局部腐蚀破坏

### (1) 点蚀 (Pitting corrosion)

钢质油套管处于流动的含  $\text{CO}_2$  水介质中会发生点蚀。随着  $\text{CO}_2$  分压的增大和介质温度的提高，点蚀的敏感性增强。一般说来，点蚀存在一个温度敏感区间，且与材料的组成有密切关系<sup>[1]</sup>。在含  $\text{CO}_2$  的油气井中的油套管，点蚀主要出现在处于  $80 \sim 90^\circ\text{C}$  的部位，这是由气相介质的露点和凝聚条件决定<sup>[1]</sup>。目前，还没有用于预测钢铁发生点蚀敏感性的简单规则。



图 2-5 碳钢在  $0.3 \text{MPa CO}_2$  和饱和的  $\text{Fe}^{2+}$  溶液中于  $90^\circ\text{C}$  发生的两层台地侵蚀形貌

### (2) 台地侵蚀 (Mesa attack corrosion)

钢质油套管处于流动的含  $\text{CO}_2$  水介质中所发生的  $\text{CO}_2$  腐蚀的破坏形式，往往是台地侵蚀<sup>[2]</sup>。在这类腐蚀破坏下，材料的局部会发生平台状形式的损坏。当在钢铁表面形成大量碳酸亚铁膜面此膜又不是很致密和稳定时极容易造成此类破坏。图 2-5 和图 2-6 给出了碳钢在  $\text{CO}_2$  溶液中发生的两层和三层台地侵蚀形貌。

### (3) 流动诱使局部腐蚀 (Flow induced localised corrosion)

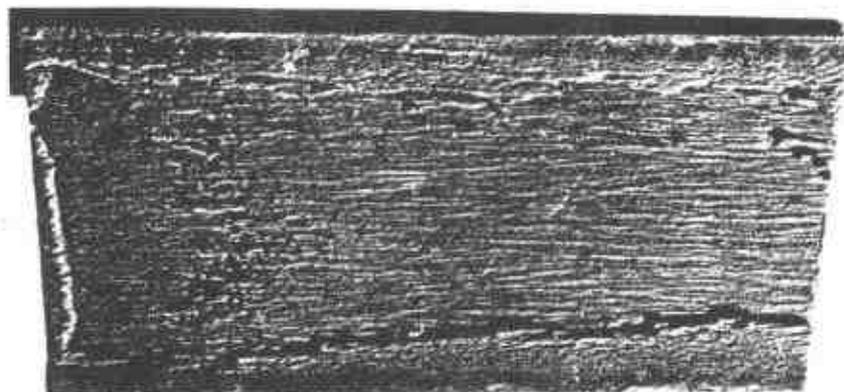


图 2-6 碳钢在 0.5MPa  $\text{CO}_2$  和饱和的  $\text{Fe}^{2+}$  溶液中于 90℃ 发生的三层台地侵蚀形貌

钢铁材料在湍流介质条件下发生流动诱发局部腐蚀。在此类腐蚀下，往往在被破坏的金属表面形成沉积物层，但表面很难形成具有保护性的膜<sup>[3-5]</sup>。

当钢铁材料暴露在含  $\text{CO}_2$  的介质中时，表面很容易沉积一层垢或腐蚀产物，当这层垢或腐蚀产物的结构较为致密时，像一层物理屏障，阻抑金属的腐蚀。当这层垢或腐蚀产物为不致密的结构时，垢下的金属为缺氧区，会和周围的富氧部分形成一个氧浓差电极，垢下金属因缺氧电位较负，发生阳极溶解即沉积物下方腐蚀。垢外大面积阴极区的存在，促进了垢或腐蚀产物下方金属基体的快速腐蚀。

钢在  $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$  体系中的还会发生应力腐蚀裂开 (SCC)，然面对钢的  $\text{CO}_2$  的 SCC 机理研究得并不充分，观点也不一致。一般认为钢在  $\text{CO}_2$  和 CO 共存的水中发生的 SCC 是一种穿晶应力腐蚀开裂，这是由于  $\text{CO}_2$  在钢铁表面的吸附所产生的腐蚀抑制作用与钢在碳酸溶液中的阳极溶解之间处于平衡面导致的。一般说来，只有在极苛刻条件下 (高  $p_{\text{CO}_2}$ ，高负荷)，高强度钢才会发生由  $\text{CO}_2$  引起的 SCC。

有报道认为油气井的  $\text{CO}_2$  腐蚀主要应以局部腐蚀的程度来作为评价和预测的对象<sup>[6]</sup>，因为常常是因局部腐蚀引起的穿孔或断裂面终止设备的寿命，而此时壁厚由均匀腐蚀引起的减薄并不严重。因此系统

开展  $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$  介质中钢的局部腐蚀（包括应力腐蚀开裂）及其防护技术和评价预测等研究具有重要意义。

### 2.3 二氧化碳腐蚀程度的分级

和油气工业中的其他腐蚀一样， $\text{CO}_2$  腐蚀程度可采用相同的评价方法。下面就 NACE 和我国石油天然气行业两种标准中对腐蚀程度的规定加以说明。

#### (1) NACE 标准

NACE 在标准 RP-0775—91 中对腐蚀程度进行了较为详细的规定，现将具体内容列于表 2-1。

表 2-1 NACE 对腐蚀程度的规定

分 类	均匀腐蚀速率/ $(\text{mm}\cdot\text{a}^{-1})$	点蚀速率/ $(\text{mm}\cdot\text{a}^{-1})$
轻度腐蚀	$< 0.025$	$< 0.127$
中度腐蚀	$0.025 \sim 0.125$	$0.127 \sim 0.201$
严重腐蚀	$0.126 \sim 0.254$	$0.202 \sim 0.381$
极严重腐蚀	$> 0.254$	$> 0.381$

#### (2) 我国石油天然气行业标准

SY/T 5329—94 碎屑岩油藏注水水质推荐指标及分析方法中，对注水水质的腐蚀也进行了规定。均匀腐蚀平均腐蚀速率应小于  $0.076 \text{ mm}\cdot\text{a}^{-1}$ ；面点腐蚀则分为三级来说明腐蚀的严重程度，即无点蚀、轻微点蚀和明显点蚀，详细内容参阅石油天然气行业标准 SY/T 5329—94。

### 参 考 文 献

- 1 G. Schmitt. Fundamental aspect of  $\text{CO}_2$  corrosion, in Advances in  $\text{CO}_2$  Corrosion, NACE 1. Houston: edited by R. H. Hausler and H. P. Goddard, 1984. 10
- 2 A. Dunlop, H. L. Hassel and P. R. Rhodes. Fundamental considerations in sweet gas well corrosion, in Advances in  $\text{CO}_2$  Corrosion, NACE 1. Houston: edited by R. H. Hausler and H. P. Goddard, 1984. 52
- 3 G. Schmitt, U. Pankoke, C. Bosch, T. Gudde, et al. 13th Corrosion Congr. Melbourne, Australia, Nov. 1996

- 4 G. Schmitt. Proc. 6th Europ. Symo. On Corrosion Inhibitors (8 SEIC). 1995, 1075 N. 10. 1995, 1075
- 5 G. Schmitt, T. Gudde and E. Strobel-Effertz. NACE. Corrosion 96. Houston TX, 1996, Paper No. 96009
- 6 J. L. Crolet, M. R. Bonies. NACE. Corrosion 85. Boston, USA. 1985, 1; Paper No. 27
- 7 M. B. Kermani, L. M. Smith. CO<sub>2</sub> Corrosion Control in Oil and Gas Production, European Federation of Corrosion Publication, No. 23, 1997

### 第 3 章 二氧化碳腐蚀机理

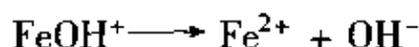
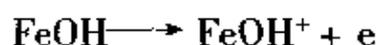
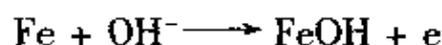
多年来，二氧化碳的腐蚀机理一直是研究的热点。干燥的  $\text{CO}_2$  气体本身是没有腐蚀性的。 $\text{CO}_2$  较易溶解在水中，而在碳氢化合物（如原油）中的溶解度则更高，气体  $\text{CO}_2$  与碳氢化合物的体积比可达 3 比 1。当  $\text{CO}_2$  溶解在水中时，会促进钢铁发生电化学腐蚀。根据  $\text{CO}_2$  腐蚀的不同腐蚀破坏形态，能提出不同的腐蚀机理。以  $\text{CO}_2$  对碳钢和含铬钢的腐蚀为例，有全面腐蚀，也有局部腐蚀。表 3-1 表明，根据介质温度的差异，腐蚀的发生分为三类：在温度较低时，主要发生金属的活性溶解，对碳钢主要发生金属的溶解，为全面腐蚀，而对于含铬钢可以形成腐蚀产物膜（类型 1）；在中间温度区间，两种金属由于腐蚀产物在金属表面的不均匀分布，主要发生局部腐蚀，如点蚀等（类型 2）；在高温时，无论碳钢和含铬钢，腐蚀产物可较好的沉积在金属表面，从而抑制金属的腐蚀（类型 3）。

表 3-1  $\text{CO}_2$  腐蚀机理模型

钢种	类型 1 (低温)	类型 2 (中等温度)	类型 3 (高温)
碳钢			
含铬钢			

### 3.1 二氧化碳全面腐蚀机理

铁在  $\text{CO}_2$  水溶液中的腐蚀基本过程的阳极反应为<sup>[1,2]</sup>

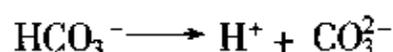
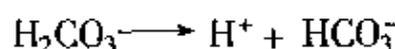
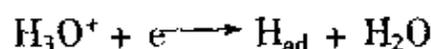


亦即铁的阳极氧化过程。

G. Schmitt 等的研究结果表明在腐蚀阴极主要有以下两种反应<sup>[3,4,5]</sup>。(下标 ad 代表吸附在钢铁表面上的物质, sol 代表的溶液中的物质。)

① 非催化的氢离子阴极还原反应。

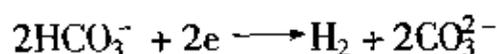
当  $\text{pH} < 4$  时



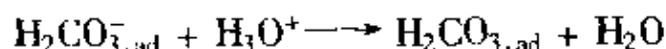
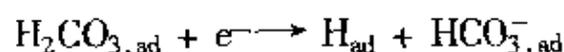
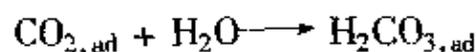
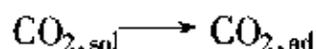
当  $4 < \text{pH} < 6$  时



当  $\text{pH} > 6$  时

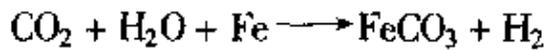


② 表面吸附  $\text{CO}_{2,\text{ad}}$  的氢离子催化还原反应。



两种阴极反应的实质都是由于  $\text{CO}_2$  溶解后形成的  $\text{HCO}_3^-$  电离出  $\text{H}^+$  的还原过程。

总的腐蚀反应为



金属材料在  $\text{CO}_2$  水溶液中的腐蚀，从本质上说是一种电化学腐蚀，符合一般的电化学腐蚀特征。

(1) 当电极反应主要由电荷传递控制时，对于阳、阴极反应及混和反应的电流密度可表示为

阳极反应

$$i_a = i_a^0 \exp \frac{2.303(E - E_{e,a})}{b_a}$$

这里  $i_a$ ——阳极反应电流密度；

$i_a^0$ ——阳极反应交换电流密度；

$E$ ——电极电位；

$E_{e,a}$ ——阳极反应平衡电位；

$b_a$ ——阳极反应 Tafel 斜率。

阴极反应

$$i_c = i_c^0 \exp \frac{-2.303(E - E_{e,c})}{b_c}$$

这里  $i_c$ ——阴极反应电流密度；

$i_c^0$ ——阴极反应交换电流密度；

$E_{e,c}$ ——阴极反应平衡电位；

$b_c$ ——阴极反应 Tafel 斜率。

在自腐蚀电位下，腐蚀电流  $i_{\text{corr}}$  可表示为

$$i_{\text{corr}} = i_a^0 \exp \frac{2.303(E_{\text{corr}} - E_{e,a})}{b_a} = i_c^0 \exp \frac{-2.303(E_{\text{corr}} - E_{e,c})}{b_c}$$

在任意电位下，金属的电流密度可表示为：

$$I = i_{\text{corr}} \left( \exp \frac{2.303\Delta E}{b_a} - \exp \frac{-2.303\Delta E}{b_c} \right)$$

或  $I = i_{\text{corr}} \left( 10^{\frac{\Delta E}{b_a}} - 10^{\frac{-\Delta E}{b_c}} \right)$

这里

$E_{\text{corr}}$ ——腐蚀电位， $\Delta E = E - E_{\text{corr}}$ ；

$I$ ——电极反应电流密度。

(2) 当阴极反应浓差极化不可忽略时, 整个腐蚀反应有阳极反应和阴极反应控制, 阴极反应的电流密度可表示为

$$i_c = \left(1 - \frac{i_c}{i_L}\right) i_c^0 \exp \frac{-2.303(E - E_{e,c})}{b_c}$$

上式中  $i_L$  为阴极反应极限扩散电流密度。此时自腐蚀电流密度为

$$i_{\text{corr}} = \left(1 - \frac{i_c}{i_L}\right) i_c^0 \exp \frac{-2.303(E_{\text{corr}} - E_{e,c})}{b_c}$$

在任意电位下, 金属的电流密度可由如下式表示

$$I = i_{\text{corr}} \left[ \exp \frac{2.303\Delta E}{b_a} - \frac{\exp \frac{-2.303\Delta E}{b_c}}{1 - \frac{i_{\text{corr}}}{i_L} \left(1 - \exp \frac{-2.303\Delta E}{b_c}\right)} \right]$$

(3) 腐蚀反应由阴极反应的扩散控制时, 金属的腐蚀电流密度可表示为

$$i_{\text{corr}} = i_L$$

### 3.2 二氧化碳局部腐蚀机理

二氧化碳的局部腐蚀现象主要包括点蚀、台地侵蚀、流动诱使局部腐蚀等等。 $\text{CO}_2$  的腐蚀破坏往往是由局部腐蚀造成的, 然而对局部腐蚀机理仍缺少深入的研究。总的来讲, 在含  $\text{CO}_2$  的介质中, 腐蚀产物 ( $\text{FeCO}_3$ )、垢 ( $\text{CaCO}_3$ ) 或其他生成物膜在钢铁表面不同的区域覆盖度不同, 这样, 不同覆盖度的区域之间形成了具有很强自催化特性的腐蚀电偶或闭塞电池。 $\text{CO}_2$  的局部腐蚀就是这种腐蚀电偶作用的结果。这一机理能很好地解释电化学作用在发生及扩展过程中所起的作用。有关  $\text{CO}_2$  诱发的局部腐蚀机理更详细的报道见文献 [6~9]。

### 参 考 文 献

- 1 P. A. Bueke. NACE, Corrosion 84. New Orleans, USA. 1984, 1(1):3
- 2 G. Schmitt. NACE, Corrosion 84. New Orleans, USA. 1984, 1(1):10

- 3 U. A. Palacios, J. R. Sharley, *Corrosion*, 1993, 49(8):686
- 4 G. Schmitt, NACE, *Corrosion* 83, California, USA, 1983, 1(1):44
- 5 张学元. 博士学位论文. 沈阳:中国科学院金属腐蚀与防护研究所, 1999
- 6 T. Uchida, T. Umino, K. Arai, *Corrosion* 97, paper no. 408
- 7 杨武等. 金属的局部腐蚀. 北京:化学工业出版社, 1990
- 8 M. Eashwar, G. Subramanian, et al. *Corrosion*, 1992, 48(7):508
- 9 G. Y. Wang, R. Akid. *Corrosion*, 1996, 52(2):92

## 第4章 二氧化碳腐蚀的影响因素

二氧化碳腐蚀受到众多因素的影响，概括起来主要可分为两大类。一是环境因素，主要包括  $\text{CO}_2$  分压( $p_{\text{CO}_2}$ )、介质温度( $T$ )、水介质矿化度、pH 值、水溶液中  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、微量  $\text{H}_2\text{S}$  和  $\text{O}_2$ 、细菌等的含量，油气混合介质中的蜡含量，介质载荷、流速及流动状态，材料表面垢的结构与性质等；二是材料因素，包括材料种类，材料中合金元素 Cr、C、Ni、Si、Mo、Cu、Co 等的含量，材料表面膜等。

### 4.1 环境的影响

#### 4.1.1 介质含水量

无论在气相还是在液相中， $\text{CO}_2$  腐蚀的发生都离不开水对钢铁表面的浸湿作用。因此，水在介质中的含量是影响  $\text{CO}_2$  腐蚀的一个重要因素。当然，这种腐蚀和介质的流速及流动状态密切相关。当有表面活性物质的存在（如，油田注水过程中都会直接加入表面活性物质或加入的强碱与油中的酸中和生成表面活性物质），油水混合介质在流动过程中会形成乳液。一般说来，当水的含量小于 30%（质量）时，会形成油包水（水/油）乳液，水包含在油中，这时水相对钢铁表面的浸湿将会受到抑制，发生  $\text{CO}_2$  腐蚀的倾向较小；当水的含量大于 40%（质量）时，会形成水包油（油/水）乳液，油包含在水中，这时水相对钢铁表面发生浸湿而引发  $\text{CO}_2$  腐蚀。所以，30%（质量）的含水量是判断是否发生  $\text{CO}_2$  腐蚀的一个经验判据<sup>[1]</sup>。相对来说这是一个不十分严格的标准，只有油水两相能形成乳液时方可采用。

图 4-1 给出了含  $\text{CO}_2$  的油水混合介质中水的百分含量对碳钢腐蚀速度的影响<sup>[1]</sup>。很明显，随着含水量的增大， $\text{CO}_2$  的腐蚀速度增大。在含水率为 45%（质量）左右， $\text{CO}_2$  的腐蚀速度出现一个突跃，这可能是因为介质从油包水乳液向水包油乳液转变的缘故。

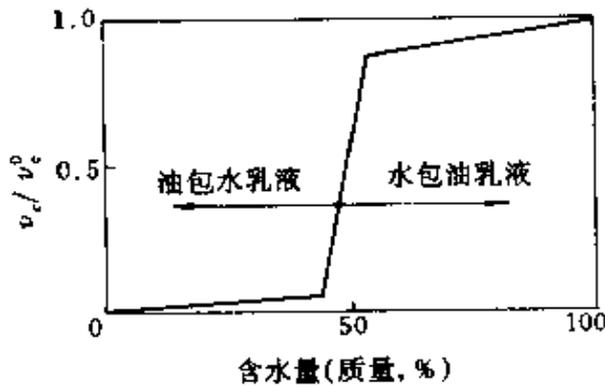


图 4-1 含  $\text{CO}_2$  的油水混合介质中水的百分含量对碳钢腐蚀速度的影响

#### 4.1.2 介质温度

大量的研究结果显示, 温度是  $\text{CO}_2$  腐蚀的重要参数; 且很多的研究结果表明, 在  $60^\circ\text{C}$  附近  $\text{CO}_2$  腐蚀在动力学上有质的变化<sup>[2]</sup>。

碳酸亚铁 ( $\text{FeCO}_3$ ) 溶解度具有负的温度系数, 溶解度随温度升高而降低, 即反常溶解现象。因此在  $60 \sim 110^\circ\text{C}$  之

间, 铁表面可生成具有一定保护性的腐蚀产物—— $\text{FeCO}_3$  膜, 使腐蚀速率出现过渡区, 该温区内局部腐蚀较突出。而低于  $60^\circ\text{C}$ , 材料表面不能形成保护性膜, 钢的腐蚀速率 ( $v_c$ ) 出现第一个极大值 (含 Mn 钢在  $40^\circ\text{C}$  附近, 含 Cr 钢在  $60^\circ\text{C}$  附近)<sup>[2~4]</sup>。在  $110^\circ\text{C}$  或更高的温度范围, 可发生下列反应



因而在  $110^\circ\text{C}$  附近显示出钢的第二个腐蚀速率极大值。表面产物层也由  $\text{FeCO}_3$  变成厚而松散的无保护性的杂有少量  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的  $\text{FeCO}_3$  膜, 并且随温度升高  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  量增加甚至在膜中占主导地位<sup>[2~4]</sup>。对于含铬钢, 在高温时主要转变为铬的氧化物。

根据温度对腐蚀的影响, 铁的  $\text{CO}_2$  腐蚀可分为以下四种情况: ①  $T < 60^\circ\text{C}$ , 腐蚀产物膜为  $\text{FeCO}_3$ , 软而无附着力, 金属表面光滑, 主要发生均匀腐蚀; ②  $60 \sim 110^\circ\text{C}$ , 铁表面可生成具有一定保护性的腐蚀产物膜, 局部腐蚀较突出; ③  $110^\circ\text{C}$  附近, 均匀腐蚀速度高, 局部腐蚀严重 (深孔), 腐蚀产物为厚而松的  $\text{FeCO}_3$  粗结晶; ④  $150^\circ\text{C}$  以上, 生成细致、紧密、附着力强的  $\text{FeCO}_3$  和  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  膜, 腐蚀速率较低。

上述讨论表明, 温度是通过化学反应和腐蚀产物膜特性来影响钢的腐蚀行为, 钢种的不同和环境介质参数的差异都会对腐蚀的温度规律产生影响, 故需具体分析研究对象, 才能得到有实际意义的结果。

图4-2给出了在含  $\text{CO}_2$  介质中温度对含铬量不同钢种腐蚀速度的影响。

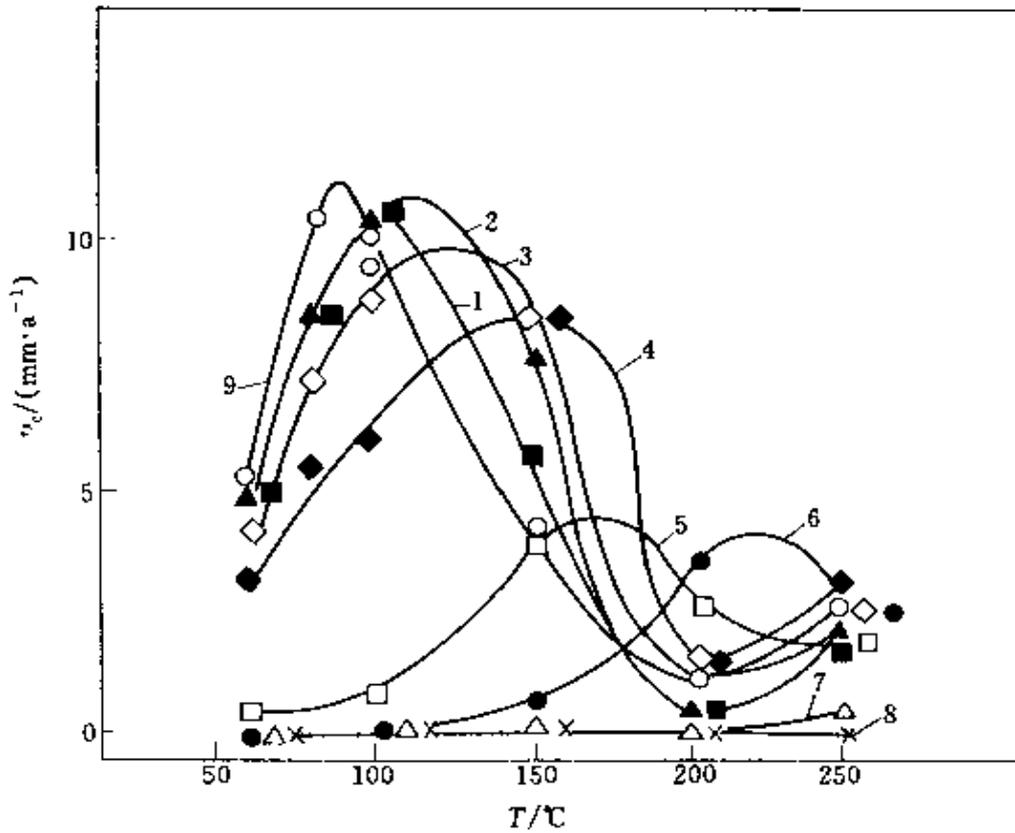


图 4-2 在  $\text{CO}_2$  介质中温度对不同含铬量钢腐蚀速度的影响

含铬量：1—1%；2—2%；3—3%；4—5%；5—9%；

6—13%；7—17%；8—25%；9—0%

### 4.1.3 二氧化碳分压

当温度低于  $60^\circ\text{C}$  时，二氧化碳分压 ( $p_{\text{CO}_2}$ ) 对碳钢和低合金钢腐蚀速率的影响可用 Ward 等提出的经验公式表达<sup>[5]</sup>：

$$\lg v_c = 0.67 \lg p_{\text{CO}_2} + C$$

式中  $v_c$  为腐蚀速率，单位为  $\text{mm}\cdot\text{a}^{-1}$ ； $p_{\text{CO}_2}$  单位取 MPa； $C$  为与  $T$  有关的常数。该式表明钢的腐蚀速率随  $p_{\text{CO}_2}$  增加而增大。在  $p_{\text{CO}_2} < 0.2$  MPa、 $T < 60^\circ\text{C}$  且介质为层流状态时，该式与许多实验结果符合<sup>[2,3,6,7]</sup>。而当温度大于  $60^\circ\text{C}$  时，由于腐蚀产物的影响，计算结果往往高于实测值。因此该式只能用来估算没有膜的裸钢的最大腐蚀速

率。此外，该式不能反映出流动状态、合金元素等对腐蚀速率有重要影响的事实，从而限制了它的实际应用范围。

在一般情况下，由于  $\text{CO}_2$  不是一种理想的气体，常采用逸度  $f$  来代表  $\text{CO}_2$  的真实分压  $p$

$$f = kp$$

其中  $k$  为逸度系数。

由于  $k$  的可变性，而且  $\text{CO}_2$  在水溶液中的溶解度也会受到溶液中离子强度的影响而发生变化，式(4-1)中的常数 0.67 也不是固定不变的。图 4-3 给出  $\text{CO}_2$  分压和材料平均腐蚀速度之间的关系，二者的对数值近似满足线性关系<sup>[16]</sup>。

N-80 钢在模拟轮南油田回注污水介质中腐蚀速度 ( $v_c$ ,  $\text{mm}\cdot\text{a}^{-1}$ ) 和  $\text{CO}_2$  的分压 ( $p_{\text{CO}_2}$ , MPa) 的对数也呈线性关系<sup>[8]</sup>，如下所示

$$\lg v_c = 1.0058 \times \lg p_{\text{CO}_2} - 0.4095$$

$\text{CO}_2$  分压在判断  $\text{CO}_2$  腐蚀中起着重要的作用。DNV 于 1981 年颁布的 TNB111 认为，当油气的相对湿度大于 50% 时， $\text{CO}_2$  分压超过 1MPa (1.4psi)、 $\text{O}_2$  分压超过 100Pa、 $\text{H}_2\text{S}$  分压超过 1MPa (1.4psi) 时，油气具有腐蚀性。日前在油气工业中根据  $\text{CO}_2$  分压判断  $\text{CO}_2$  腐蚀性的经验规律如下。

$\text{CO}_2$ 分压/MPa	腐蚀严重程度
< 0.021	不产生
0.021 ~ 0.21	中等
> 0.21	严重

在油气工业中  $\text{CO}_2$  分压如此重要，那么如何确定油气工业设备中的  $\text{CO}_2$  分压呢？一般可采用以下的计算方法

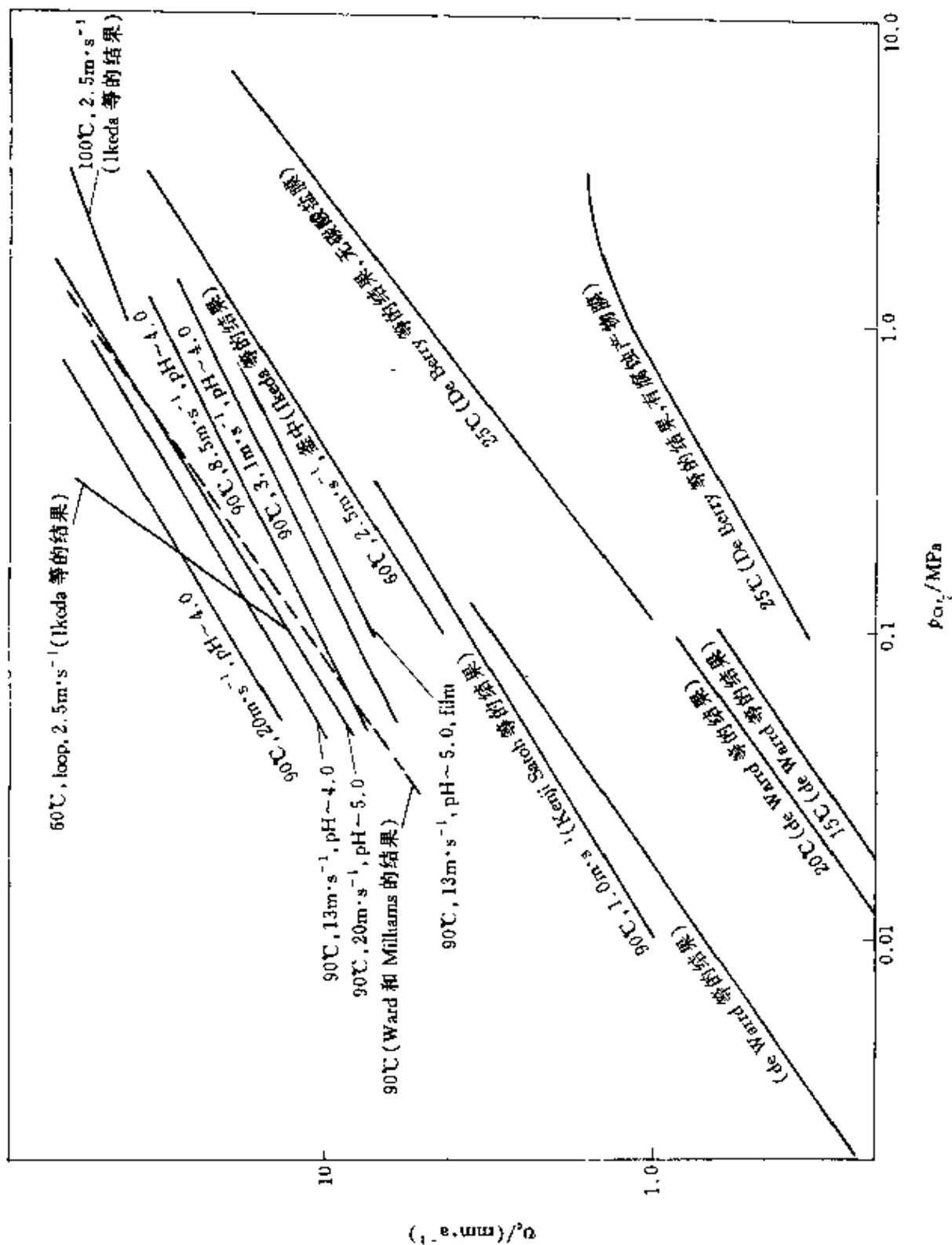
输油管线中  $\text{CO}_2$  分压 = 井口回压  $\times$   $\text{CO}_2$  百分含量

井口  $\text{CO}_2$  分压 = 井口油压  $\times$   $\text{CO}_2$  百分含量

井下  $\text{CO}_2$  分压 = 饱和压力（或流压） $\times$   $\text{CO}_2$  百分含量

#### 4.1.4 介质的 pH 值

pH 值的变化直接影响  $\text{H}_2\text{CO}_3$  在水溶液中的存在形式。如图 4-4

图 4-3 不同条件下  $\text{CO}_2$  分压对碳钢平均腐蚀速度的影响

所示, 当 pH 值小于 4 时, 主要以  $\text{H}_2\text{CO}_3$  形式存在; 当 pH 值在 4 到 10 之间, 主要以  $\text{HCO}_3^-$  形式存在; 当 pH 值大于 10 时, 主要以  $\text{CO}_3^{2-}$  形式存在。一般来说, pH 值的增大, 使  $\text{H}^+$  含量减少, 降低了原子氢还原反应速度, 从而降低了腐蚀速度。裸钢在 pH 低于 3.8 的含  $\text{CO}_2$  除  $\text{O}_2$  水中, 腐蚀速率随 pH 降低而增大, 表明此时  $\text{CO}_2$  对腐蚀的影响主要体现在 pH 对腐蚀的影响。这是因为钢铁在酸性介质中的腐蚀, 主要是以氢离子为去极化剂的电化学反应, 腐蚀速度受氢离子还原的阴极过程控制。当 pH 介于 4~6 之间时, 电化学实验表明<sup>[9]</sup>, 在相同的 pH 值情况下, 裸钢在  $\text{CO}_2$  饱和溶液中的阴极电流密度高于  $\text{N}_2$  饱和的具有相同 pH 值的阴极电流密度, 即裸钢在  $\text{CO}_2$  饱和溶液中的腐蚀速率高于在不含  $\text{CO}_2$  的相同 pH 溶液中的情况。这表明  $\text{CO}_2$  对腐蚀的影响不仅体现在 pH 对腐蚀的影响, 也体现了对裸钢  $\text{CO}_2$  腐蚀的催化作用。

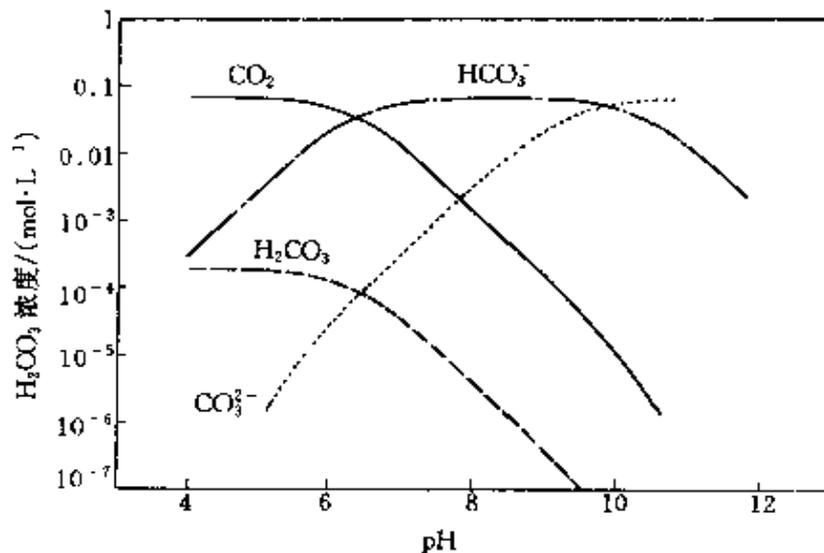


图 4-4 pH 对  $\text{H}_2\text{CO}_3$  在水溶液中存在形式的影响  
( $T = 25^\circ\text{C}$ )

pH 值不仅是  $p_{\text{CO}_2}$  和  $T$  的函数, 也与水中  $\text{Fe}^{2+}$  及其他离子浓度有关。在除  $\text{O}_2$  水中, 若无  $\text{Fe}^{2+}$  等离子,  $\text{CO}_2$  溶于水后可使 pH 显著降低, 有很强腐蚀性。在同样  $p_{\text{CO}_2}$  与  $T$  条件下,  $\text{Fe}^{2+}$  浓度增加  $30\text{mg/kg}$ , 就使水的 pH 从 3.9 增加到 5.1<sup>[10]</sup>。这个作用相当于改变  $p_{\text{CO}_2}$  几个大

气压的效果。pH 值升高会影响  $\text{FeCO}_3$  的溶解度，如图 4-5 所示，随着 pH 值的增大， $\text{FeCO}_3$  的溶解度降低。因此，在局部高 pH 的情况下，接近钢表面的  $\text{Fe}^{2+}$  便沉积为  $\text{FeCO}_3$  膜，从而引发了腐蚀的不均匀性。

pH 值的变化，也直接影响金属材料在含  $\text{CO}_2$  介质中腐蚀产物的形态、腐蚀电位等。图 4-6、图 4-7、图 4-8 给出了铁在  $\text{CO}_2$  介质中的 Pourbaix 图。根据  $\text{CO}_2$  介质的温度、pH 和材料上施加的电位，就可以从热力学上确定腐蚀产物。

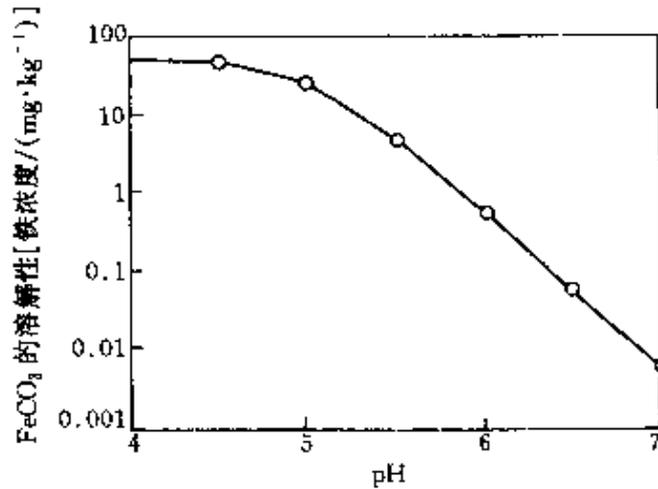


图 4-5 pH 值对  $\text{FeCO}_3$  的溶解度的影响  
( $p_{\text{CO}_2} = 0.2\text{MPa}$ ,  $T = 40^\circ\text{C}$ )

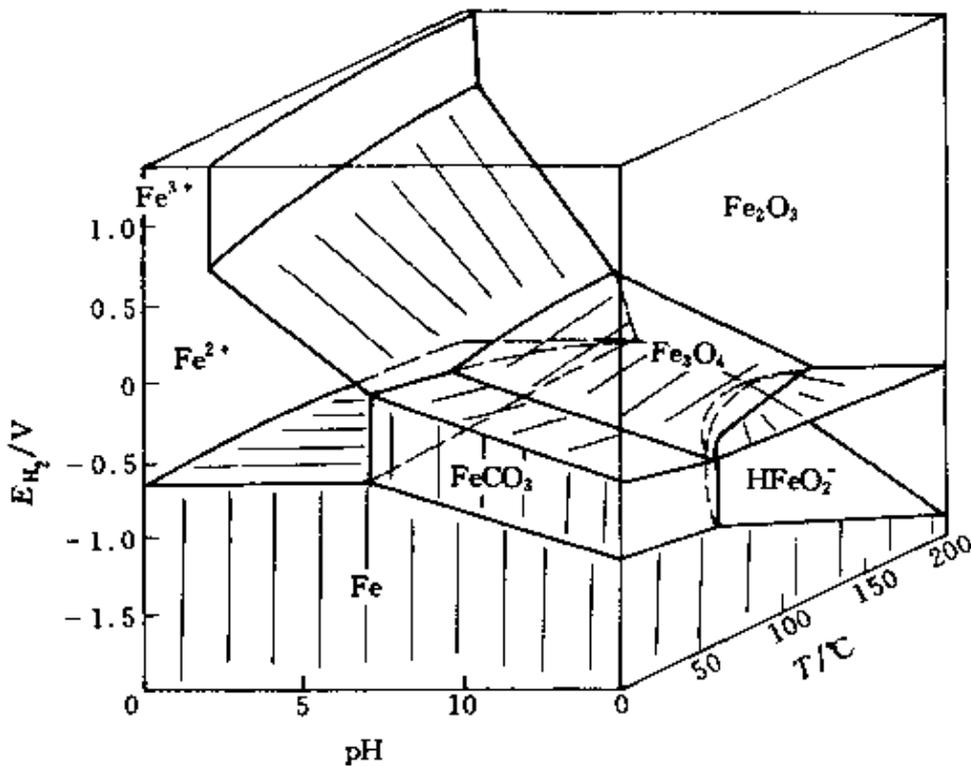


图 4-6  $\text{Fe-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$  的电位、pH、温度关系  
( $p_{\text{CO}_2} = 0.1\text{MPa}$ )

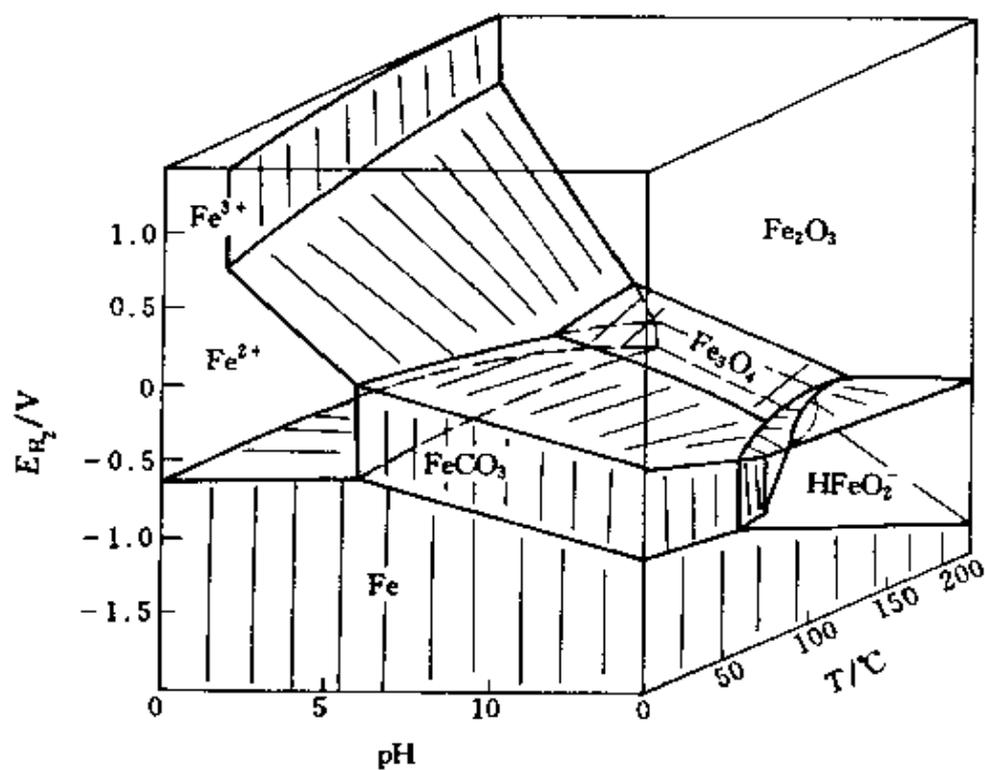


图 4-7 Fe-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 的电位、pH、温度关系  
( $p_{CO_2} = 3MPa$ )

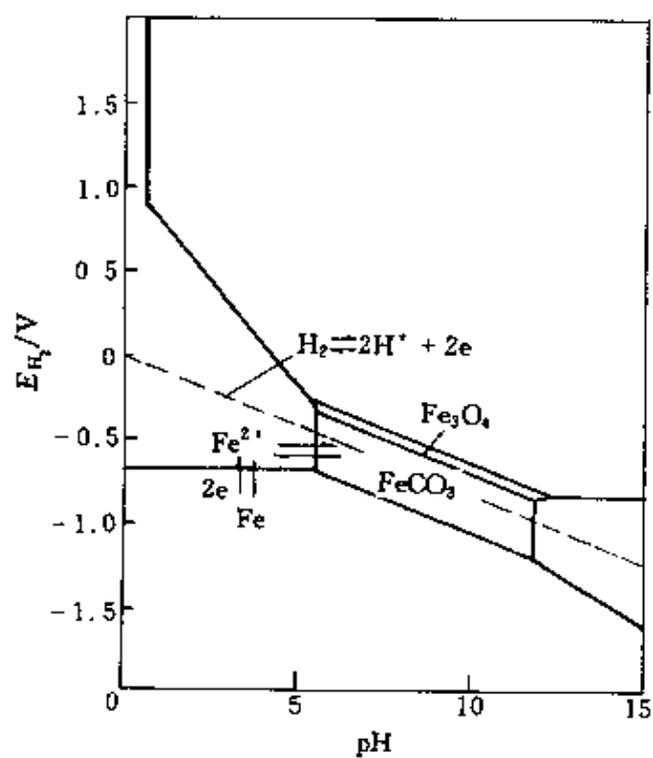


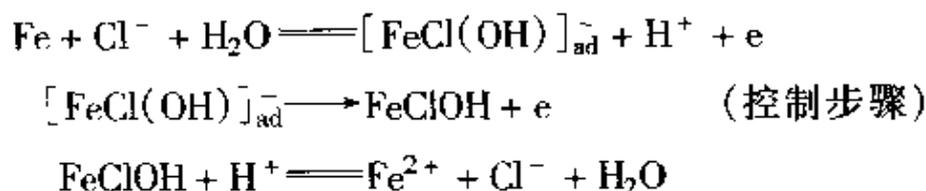
图 4-8 Fe-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 的电位、pH 图  
( $p_{CO_2} = 3MPa, T = 150^\circ C$ )

#### 4.1.5 介质中 $\text{Cl}^-$ 含量

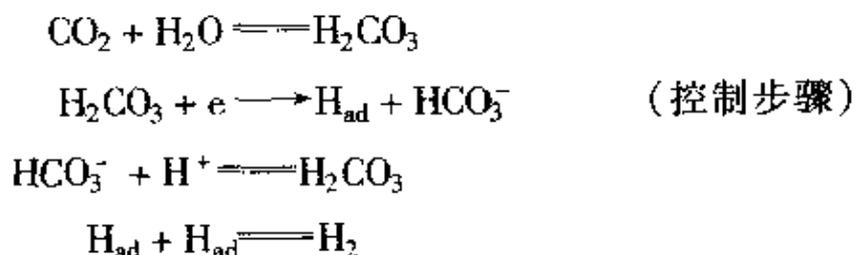
在常温下,  $\text{Cl}^-$  的加入使得  $\text{CO}_2$  在溶液中的溶解度减少, 结果碳钢的腐蚀速度降低<sup>[11]</sup>。但若介质中含有  $\text{H}_2\text{S}$ , 结果会截然相反。有人报导<sup>[12]</sup>, 在  $p_{\text{CO}_2}$  为 5.5 MPa, 温度为 150℃ 时, 如果 NaCl 的含量低于 10%, 碳钢的腐蚀速度随着  $\text{Cl}^-$  含量的增加而轻微地减小, 但当 NaCl 的含量大于 10% 时, 随着  $\text{Cl}^-$  的含量的增加, 碳钢的腐蚀速度急剧增加。X. Mao 等人也研究了  $\text{Cl}^-$  对 N-80 钢在  $\text{CO}_2$  溶液中的作用, 结果表明  $\text{Cl}^-$  的存在, 大大降低了钝化膜形成的可能性<sup>[13]</sup>。对合金钢,  $\text{Cl}^-$  可导致合金钢产生孔蚀、缝隙腐蚀等局部腐蚀。

氯离子对钢铁腐蚀电化学行为的影响本质, 一直争议较多。 $\text{Cl}^-$  离子虽然不是去极化剂, 但是在钢铁的腐蚀过程中极其重要<sup>[14]</sup>。关于  $\text{Cl}^-$  对钢铁腐蚀的阳极反应影响, 目前主要存在着三种机制, 即 Lorenz 的卤素抑制机制、Chin 等人提出的卤素促进机制和不参与阳极的溶解机制; 对阴极的影响, 主要有促进机制和不参与阴极过程两种机制。API P105 钢在  $\text{CO}_2$  饱和的含高氯离子浓度溶液中的电化学腐蚀机理可表示为<sup>[14]</sup> (下标“ad”意为吸附)

阳极反应



阴极反应



一般认为,  $\text{Cl}^-$  浓度只有达到一定程度以上点蚀才可以发生, 这一临界浓度和材料有本质的联系。例如: 只有当溶液中的  $\text{Cl}^-$  浓度超过 1.0 mol/L 时, Cr29.4 的铁铬合金在  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl}$  溶液中才发生点蚀。

$\text{Cl}^-$  浓度和点蚀电位之间的关系为<sup>[15]</sup>

$$E_{b,\text{Cl}^-} = a + b \lg c_{\text{Cl}^-}$$

式中  $E_{b,\text{Cl}^-}$  为临界点蚀电位 (SCE), V;  $c_{\text{Cl}^-}$  为  $\text{Cl}^-$  浓度,  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $a$  和  $b$  为与钢种和其他组分有关的系数。

#### 4.1.6 介质中 $\text{HCO}_3^-$ 含量

$\text{HCO}_3^-$  的存在会抑制  $\text{FeCO}_3$  的溶解, 促进钝化膜的形成, 从而降低碳钢的腐蚀速度<sup>[16]</sup>。钢铁在高浓度的  $\text{HCO}_3^-$  溶液中, 钝化电位区间较大, 击穿电位也较高, 点蚀的敏感性降低。溶液中  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  及其他离子可影响到钢铁表面腐蚀产物膜的形成和性质, 从而影响腐蚀特性<sup>[17,18]</sup>。 $\text{HCO}_3^-$  或  $\text{Ca}^{2+}$  等共存时, 钢铁表面易形成有保护性能的表面膜, 降低腐蚀速度。

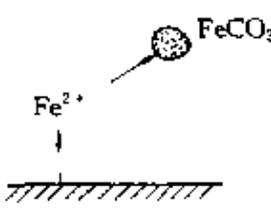
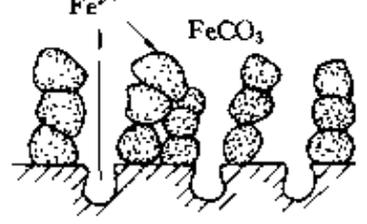
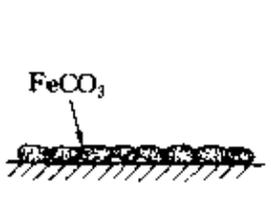
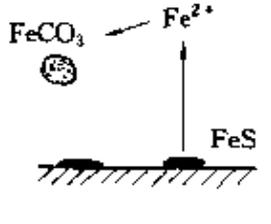
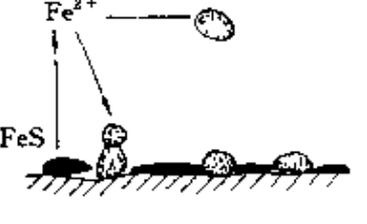
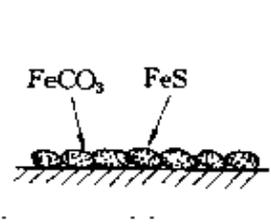
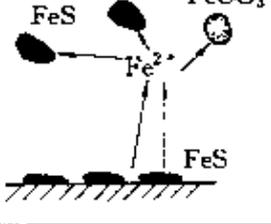
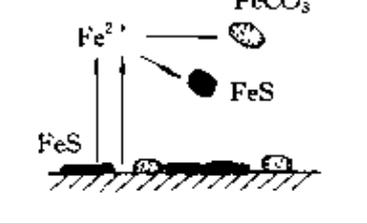
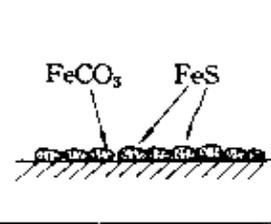
#### 4.1.7 介质中 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 含量

$\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  离子的存在, 增大了溶液的硬度, 使离子强度增大, 导致  $\text{CO}_2$  溶解在水中的亨利常数增大, 这样根据亨利定律, 当其他条件相同时, 溶液中的  $\text{CO}_2$  含量将会减少。此外, 这两种离子的存在会使介质的导电性增强, 介质的结垢倾向也会因此增大。一般说来, 在其他条件相同时, 这两种离子的存在, 会降低全面腐蚀, 但局部腐蚀的严重性会增强。

#### 4.1.8 介质中 $\text{H}_2\text{S}$ 含量

$\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{CO}_2$  是油气工业中主要的腐蚀性气体<sup>[19]</sup>。在无  $\text{H}_2\text{S}$  气 (sweet gas) 油气介质中也难免存在少量  $\text{H}_2\text{S}$ 。钢制设备上,  $\text{H}_2\text{S}$  可形成  $\text{FeS}$  膜, 引起局部腐蚀, 导致氢鼓泡、硫化物应力腐蚀开裂 (SSCC), 并能和  $\text{CO}_2$  共同引起应力腐蚀开裂 (SCC)。不同浓度的  $\text{H}_2\text{S}$  对  $\text{CO}_2$  腐蚀的影响如表 4-1 所示<sup>[20]</sup>, 其中  $\text{H}_2\text{S}$  对  $\text{CO}_2$  腐蚀的影响可分为三类。第一类, 环境温度较低 ( $60^\circ\text{C}$  左右),  $\text{H}_2\text{S}$  通过加速腐蚀的阴极反应而加快腐蚀的进行。第二类, 温度在  $100^\circ\text{C}$  左右,  $\text{H}_2\text{S}$  浓度超过  $33\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  时, 局部腐蚀降低但均匀腐蚀速度增加。当温度在  $150^\circ\text{C}$  附近时, 发生第三类腐蚀, 金属表面会形成  $\text{FeCO}_3$  或  $\text{FeS}$  保护膜, 从而抑制腐蚀的进行。

表 4-1 不同浓度的  $H_2S$  对  $CO_2$  腐蚀的影响

$H_2S$ 浓度 $/(mg \cdot kg^{-1})$	类型 1	类型 2	类型 3
< 3.3			
33			
330			

#### 4.1.9 介质中 $O_2$ 含量

$O_2$  与  $CO_2$  共存于水中会引起严重腐蚀。 $O_2$  还是铁腐蚀反应中的主要阴极去极化剂之一，此外， $O_2$  在  $CO_2$  腐蚀的催化机制中起了重大作用<sup>[21,22]</sup>；当钢铁表面未生成保护膜时， $O_2$  含量的增加，使得碳钢腐蚀速率增加；如果在钢铁表面生成了保护膜，则  $O_2$  的存在几乎不会影响碳钢的腐蚀速率。在饱和的  $O_2$  溶液中， $CO_2$  的存在也将会大大提高钢铁的腐蚀速率<sup>[23,24]</sup>，因为此时  $CO_2$  在腐蚀中起到催化剂的作用<sup>[25]</sup>。

#### 4.1.10 细菌

细菌腐蚀存在于很多行业中。在含  $CO_2$  的油气井中，细菌腐蚀也不容忽视。按生长发育中对  $O_2$  的需求，细菌通常分为好氧菌和厌氧菌两类。好氧菌主要包括硫氧化菌、铁细菌和一些形成粘液的异养菌。其中，铁细菌最为常见，它们有的自养，有的兼性自养，在中性

环境下生长。自养型细菌靠氧化水中亚铁生成高铁获得能量。介质中的  $\text{CO}_2$  通过铁细菌的同化作用，为铁细菌的生长繁殖提供了极为有利的条件。好氧菌的腐蚀作用主要分为两种：一种是利用新陈代谢形成的酸引起腐蚀；另一种是造成氧浓差电池引起腐蚀。厌氧菌主要是硫酸盐还原菌，它是世界上发现最早的引起金属腐蚀危害的微生物。细菌腐蚀，将会加剧  $\text{CO}_2$  腐蚀的进行。因此，石油行业标准 SY/T 5329—94 对油田回注污水中细菌的含量指标进行了如表 4-2 的明确规定。

表 4-2 油田回注污水中细菌的含量指标

注入层平均空气渗透率/ $\mu\text{m}^2$	< 0.10			0.1 ~ 0.6			> 0.6		
	A1	A2	A3	B1	B2	B3	C1	C2	C3
SRB, 个/mL	0	< 10	< 25	0	< 10	< 25	0	< 10	< 25
铁细菌, 个/mL	$N \times 10^2$			$N \times 10^3$			$N \times 10^4$		
腐生菌, 个/mL	$N \times 10^2$			$N \times 10^3$			$N \times 10^4$		

注： $1 \leq N < 10$ 。

### (1) 硫酸盐还原菌

硫酸盐还原菌 (Sulfate-Reducing Bacteria, SRB) 是指在一定条件下能够将硫酸根离子还原成二价硫离子，进而形成副产物硫化氢，对金属有很大腐蚀作用。此外，腐蚀反应中产生硫化铁沉淀可造成输送管线堵塞。

自然界中，硫酸盐还原菌存在着两种类型。一种是无芽孢的去磺弧菌属 (Desulfovibrio)；一种是有芽孢的斑去磺弧菌属 (Desulfotomaculum)。油田中最常见的具有严重腐蚀性的细菌是去磺弧菌。

去磺弧菌的生长条件及影响因素。此菌严格厌氧，所以当它生长繁殖时，要求较低的氧化还原电位，其可能生长的电位上限为  $E_h = +0.2 \sim +0.1\text{V}$  (标准氢电极)。  $E_h$  值越低，繁殖速度越快，因此培养基的  $E_h$  值保持在  $0 \sim 200\text{mV}$  之间为最适宜。

去磺弧菌所需的营养物质中，除一般细菌要求的  $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ 、 $\text{NH}_4^+$  外，还要求铁的存在。

硫酸盐还原菌的生长温度，随菌种不同而异，分为中温型、高温型

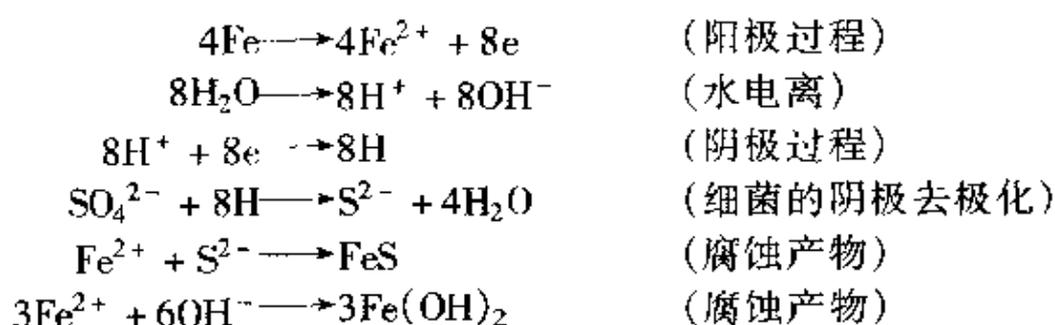
两类。中温型在 30~35℃ 最适宜, 高于 45℃ 停止生长。高温型的最适温度为 55~60℃。去磺弧菌属中温型, 在油田中最适宜的生长温度为 20~40℃。实验发现其生长的最高温度随压力增加而明显增高。

去磺弧菌生长的 pH 范围较广, 一般在 5.5~9.0 之间均可生长, 最适宜的 pH 值为 7.0~7.5。在含盐度从零到饱和的天然水中, 都能发现硫酸盐还原菌<sup>[26]</sup>。许多去磺弧菌对盐具有较高的适应性。能在高达 100000mg/kg 的 NaCl 溶液中生长。只有在浓度更高时, 生长才受到限制。

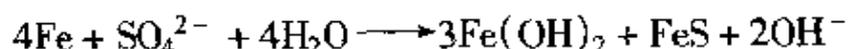
在脱氧系统中, 好氧菌有助于硫酸盐还原菌的生长。好氧菌本身就生长在系统中的管壁上, 生长的同时消耗氧。在好氧菌的下面会形成一厌氧环境, 这样就为硫酸盐还原菌提供了良好的生存场所。

H<sub>2</sub>S 可以降低硫酸盐还原菌的生长速度, 并且在浓度较高时, 可以将其生长速度降到零。溶解铁浓度的减少也可降低硫酸盐还原菌的生长速度。

硫酸盐还原菌的腐蚀。在厌氧条件下, 缺乏氧这一阴极去极化剂, 在中性环境没有足够的 H<sup>+</sup> 及其他阴极去极化剂, 金属腐蚀就倾向于停止。然而, 若硫酸盐还原菌存在时, 腐蚀就可以继续进行。其中的原因是什么呢? Von Wolzogen Kuhr 提出了硫酸盐还原菌参与阴极去极化过程的理论<sup>[27]</sup>



总反应



腐蚀特征为: ①点蚀区充满黑色腐蚀产物, 即硫化亚铁; ②产生深的坑蚀, 形成结疤, 在疏松的腐蚀产物下面出现金属光泽; ③点蚀区表面为许多同心圆所构成, 其横断面呈锥形。

硫酸盐还原菌的危害有 5 方面：①硫酸盐还原菌直接参与腐蚀反应，在细菌菌落的下面直接造成点蚀；②细菌产生  $H_2S$ ，从而引起  $H_2S$  腐蚀；③在原来不含  $H_2S$  的系统中，若有硫酸盐还原菌时，就有可能造成碳钢的硫化物脆性裂开和爆皮；④酸性腐蚀可生成不溶的硫化铁层，这种不溶的硫化铁层是一种极强的堵塞物；⑤使储油层含硫。由于硫酸盐还原菌的活动，已使许多储油层含硫量增加<sup>[28]</sup>。

测量方法。目前国内外常见的检测方法有两类，共六种<sup>[29~32]</sup>。一类是培养法，主要包括测试瓶法、琼脂深层培养法和溶化琼脂管法三种；另一类是直接测定法，主要包括 ATP 法、ECSA 法和 ARA 法三种。

培养法比直接测定法灵敏度高，能测定含 SRB 较低的水样，但培养法所需时间较长，检测结果往往偏低。而直接测定法比培养法快。测试瓶法是目前较为理想的检测方法，培养时间过长是其最大的缺点。琼脂深层培养法尽管能在较短时间内提供检测结果，但该法产生假阳性和假阴性，使用受到限制。溶化琼脂管法对低含量的 SRB 不敏感，对高含量的 SRB 检测结果往往偏低，操作烦琐。ATP 法只检测水样中细菌的总数。ECSA 法所使用的仪器昂贵，检测下限又高达  $10^4$  个· $ml^{-1}$ 。ARA 法是目前最快的 SRB 检测方法，对 SRB 具有特异性，但检测下限为  $10^2$  个· $ml^{-1}$ ，还是高了一些。

现在我国油田中广泛使用的方法为测试瓶法，该方法在石油行业标准 SY/T 5329—88 及 SY/T 5329—94 中作了详尽的阐述。

## (2) 铁细菌

铁细菌是能从氧化二价铁过程中得到能量的一群细菌，生成的氢氧化铁可在细菌膜鞘的内部或外部储存。铁细菌种类很多，在分类学上不是集中于同一个目或一个科，故对铁细菌有如下定义：凡是具有以下生理特征的为典型的铁细菌，即能在亚铁转化成高价铁化合物的过程中起催化作用；可以利用铁氧化中释放的能量来满足其生命的需要；能大量分泌氢氧化铁。

在油田水中常见的铁细菌种类有嘉氏铁柄杆菌属 (*Gallionella*)、铁细菌属 (*Crenothrix*)、纤毛菌属 (*Leptothrix*)、球衣菌属 (*Sphaerotilus*)

及鞘铁细菌 (siderocapsa)。

铁细菌的生长条件及影响因素。铁细菌是一种好气异养菌，也有兼性异养和严格自养型，在含氧量小于  $0.5\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  的水系统中也能生长。

水中的亚铁浓度对细菌生长极为重要。一般在总铁量为  $1\sim 6\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  的水中，铁细菌旺盛繁殖。含铁量大于  $0.2\sim 0.3\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  的水中，一定能发现铁细菌；而含铁量小于  $0.1\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  的水中也有铁细菌，不含铁的水中，只要其他条件好，该细菌也可以从管道等铁器表面吸收铁而生存。

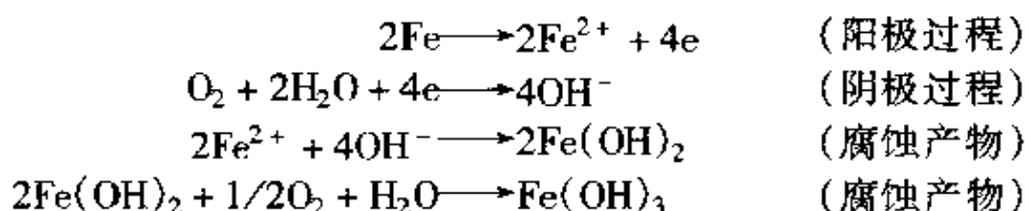
不同铁细菌对有机物要求不一样。如嘉氏铁柄杆菌是严格自养的，有机物对它有害，培养物中含  $0.01\%$  有机物就使其生长大大延缓。而其他异养铁细菌以有机物为营养源，所以需要有机物，而且特别偏爱铁与锰的有机化合物。

铁细菌是好氧菌，在静止水中，完全缺氧的深层是很难生长繁殖的，除非有藻类提供氧。在流动水中，有的水虽然氧浓度不高，但有一定的溶解氧，铁细菌仍可生长。

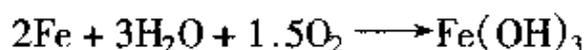
酸性环境一般对铁细菌发育有利。因此在天然环境中， $\text{CO}_2$  含量高的含铁水给铁细菌的生长创造了良好的条件。相反，碱性的水不适宜铁细菌生长。

对于铁细菌一般温度偏低有利，嘉氏铁柄杆菌在  $6^\circ\text{C}$  时繁殖最快，而其他异养铁细菌室温生长较好，最适温度为  $22\sim 25^\circ\text{C}$ 。

腐蚀机理。铁细菌在水管内壁形成氧浓差电池，发生的反应为



总反应式



油田注水系统中铁细菌大量生长的特征有 5 个方面：①水的混浊度和色度的增加，有时 pH 值发生变化；②铁含量增加；③溶解氧减少；④过滤器管线和设备里有红褐色的沉淀物；⑤注水能力降低，并

口压力增高，过滤器堵塞以及管线和设备发生腐蚀。

铁细菌带来的危害。铁细菌是在与水接触的结瘤腐蚀中最常见的一种菌。虽然不直接参加腐蚀反应，但是能造成腐蚀和堵塞。通过氢氧化铁层下的硫酸盐还原菌的活动或者由于形成氧浓差电池引起腐蚀。铁细菌沉淀出大量的氢氧化铁，会造成严重的堵塞。

测量方法。目前最常采纳的是测试瓶法。

### (3) 腐生菌

腐生菌 (TGB) 是异养型细菌。在一定条件下，它们从有机物中得到能量，产生粘性物质，与某些代谢产物累积可造成堵塞。

腐生菌作为单独的一种微生物进行描述是很困难的。它是好氧异养菌的一种，常见的有气杆菌 (*aeromonas*)、黄杆菌 (*flavobacterium*)、巨大芽孢杆菌 (*bacmegaterium*)、荧光假单胞菌 (*pseudomonas fluorescens*)、枯草芽孢杆菌 (*bacillus subtilis*) 等，它们是一个混合体。

腐生菌的生长条件及影响因素。腐生菌既能在咸水中生存也能在淡水中生存，既能在有氧系统中也能在无氧系统中生存。但是，其常见于低盐度的需氧系统中。腐生菌属于中温型细菌，生长温度在 10~45℃，最适温度为 25~30℃。

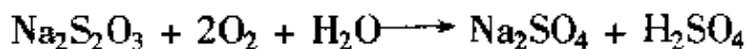
带来的危害。产生的粘液与铁细菌、藻类原生动物等一起附着在管线和设备上，造成生物垢，堵塞注水井和过滤器，同时也产生氧浓差电池而引起腐蚀。此外，还会引起 SRB 的生长和繁殖。

测量方法。目前最常采纳的是测试瓶法。

### (4) 硫细菌

硫细菌主要包括能氧化单质硫、硫代硫酸盐、亚硫酸盐和若干连多硫酸盐而产生强酸的微生物。

从普遍性来说，这类菌的腐蚀虽不及硫酸盐还原菌，但一旦出现，后果是十分惊人的。氧化硫硫杆菌 (*Th. thiooxidans*) 和氧化铁硫杆菌 (*Th. ferroxdans*) 的产酸腐蚀反应如下



此属菌绝大多数是严格自养菌，从 CO<sub>2</sub> 中获得碳，个别菌兼性自

养。除脱氮硫杆菌厌氧生长，其他都是严格好氧菌。最适温度约28~30℃，有的菌株喜欢酸性条件，也有的在微碱性条件下也能生存。

#### 4.1.11 介质中蜡含量

输油管线中蜡的存在对 CO<sub>2</sub> 的腐蚀可能造成两个相异方面的影响，要么加重腐蚀要么减缓腐蚀，这完全依赖于介质的其他参数，如温度、流速和管线表面蜡层的均匀性及蜡层特性等。美国一条输含 CO<sub>2</sub> 油气的碳钢管线，其表面沉积一层蜡时，在缺氧处表现为严重的点蚀<sup>[33]</sup>。

#### 4.1.12 介质的载荷

载荷将大大增加碳钢在 CO<sub>2</sub> 溶液中的腐蚀失重，并且连续载荷比间断载荷引起更为严重的腐蚀。载荷和 CO<sub>2</sub> 对钢铁的腐蚀起协同效应<sup>[34,35]</sup>。

#### 4.1.13 时间

据资料报导<sup>[36]</sup>，如果用失重法来测量 CO<sub>2</sub> 的腐蚀速率，在前 50h 的时间内，随着时间的增加，碳钢的腐蚀速度增加。当测量时间大于 50h 后，碳钢的腐蚀速率随测量时间的增加而减小。这主要是由于保护性膜的形成。

在 150℃时，一般说来保护性的腐蚀产物膜在 24h 内可以形成。在 336h 内膜将缓慢增厚。

#### 4.1.14 介质的流速

在固定的设备（容器）内，流速的变化直接改变含 CO<sub>2</sub> 介质的流动状态。液体的流动主要分为层流和湍流两种不同的流动形式。由雷诺数（*Re*）来表示流动状态

$$Re = d \times V \times \rho / \mu$$

其中 *d* 为管道内径（m）；*V* 为液体流速（m·s<sup>-1</sup>）； $\rho$  为液体密度（kg·m<sup>-3</sup>）； $\mu$  为液体粘度（kg·m<sup>-1</sup>·s<sup>-1</sup>）。*Re* 和流动状态的关系为：*Re* < 2100 为层流；*Re* > 4000 为湍流。

流速的增大，使 H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 和 H<sup>+</sup> 等去极化剂更快地扩散到电极表面，使阴极去极化增强，消除扩散控制，同时使腐蚀产生的 Fe<sup>2+</sup> 迅速离开腐蚀金属的表面，这些作用使腐蚀速率增大。

在大多数流体流动状态下，流速会对钢铁表面产生一个切向作用力。根据 K.G.Jordan 和 P.R.Rhodes 的研究结果<sup>[37]</sup>，切向作用力的大小可表示如下

$$\tau_w = 0.0395 Re^{-0.25} (\rho u^2)$$

式中  $\tau_w$  为管内壁的切向应力 ( $N \cdot m^{-2}$ )； $\rho$  为流动介质的密度 ( $kg \cdot m^{-3}$ )； $u$  为管内介质的流速 ( $m \cdot s^{-1}$ )。

切向作用力可能会阻碍金属表面保护膜的形成或对已形成的保护膜起破坏作用，从而使腐蚀加剧。当液体介质中含有大量  $CO_2$  气体时，会形成不同的流态，主要有层流 (Stratified flow)、波浪状层流 (Stratified wavy flow)、(汽)团流 (Slug flow)、气流 (Mist flow)、环形流 (Annular flow)、搅拌状流 (Churn flow)、分散泡状流 (Dispersed bubble flow) 和超大泡状流 (Elongated bubble flow)。图 4-9 和图 4-10 分别给出了在不同汽液流速下的水平管线和立管内部的流动状态图。当介质中有固相、气相或液相三相共存且在流动条件下，就有可能对钢管表面产生冲刷腐蚀<sup>[38,39]</sup>。

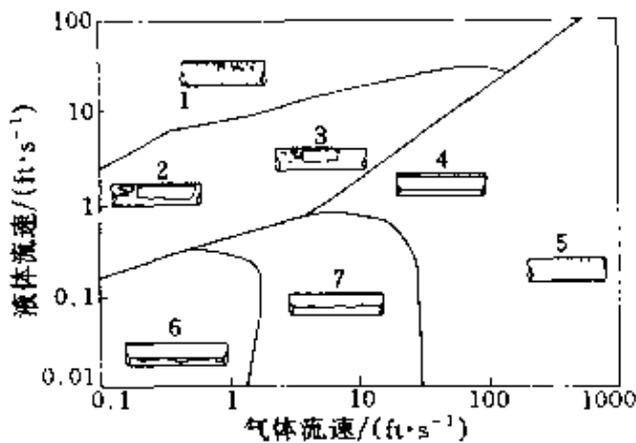


图 4-9 在不同汽液流速下的水平管线内部的流动状态分布图

( $D = 2.54cm$ ,  $p_{CO_2} = 150psig$ ,  $T = 14.2^\circ C$ , 3% NaCl)

1—分散气泡；2—加长气泡；3—管状气泡；

4—波形层流；5—雾；6—层流；7—环流；

1ft = 0.3048m；1psig = 0.68MPa

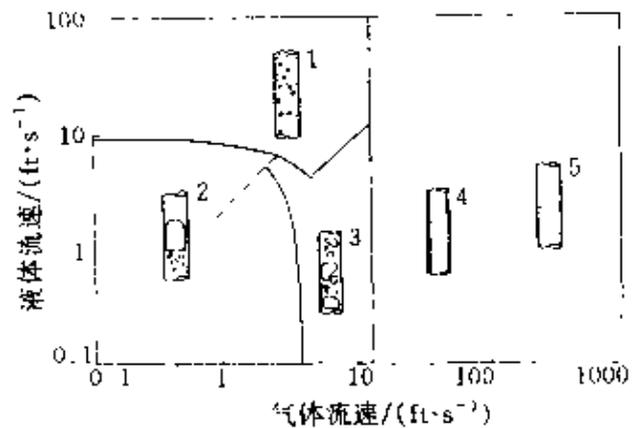


图 4-10 在不同汽液流速下立管内部的流动状态图

( $D = 2.54cm$ ,  $p_{CO_2} = 150psig$ ,

$T = 14.2^\circ C$ , 3% NaCl)

1—分散气泡；2—管状气泡；3—搅拌翻腾；

4—环流；5—雾；1ft = 0.3048m；1psig = 0.68MPa

现场经验和实验室研究都发现腐蚀速率随流速增加有惊人的增大，并导致严重局部腐蚀，尤其是当流动状态从层流过渡到湍流状态时。在大量的试验数据基础上，得出腐蚀速率随流速增大的经验公式<sup>[40]</sup>

$$v_c = B \cdot V^n$$

式中  $v_c$  为腐蚀速率； $V$  为流速； $B$  与  $n$  为常数，在大多数情况下  $n$  取 0.8。

油气工业中流动情况很复杂，从静止（环形空间、闭井）到高速湍流状态都存在。因此，研究各种流动状态下的腐蚀特性，具有实际意义。

#### 4.1.15 垢

在油田生产过程中，地下储层、采油井井筒、地面油气集输设备、管线内均可能产生无机盐结垢，尤其是在含有  $\text{CO}_2$  的油气井中，当含有  $\text{Ca}^{2+}$  时，会形成大量的  $\text{CaCO}_3$  垢和相应的腐蚀产物。垢会沉积在钢铁表面，引起垢下腐蚀，另外，垢层覆盖部分和裸露部分的金属管道也会形成电偶腐蚀。

##### (1) 影响结垢的因素

影响油、气、水系统结垢的因素很多，其中最重要的是油田产出水及其溶质类型。例如轮南油田地层水属  $\text{CaCl}_2$  型，水中富含  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{HCO}_3^-$  等易成垢离子，只要条件发生变化，地层水中的溶解物质的平衡状态即被破坏，就有可能结垢。这些条件的变化主要包括：温度、压力、pH 值及含盐量。

温度。温度主要影响垢的溶解度。温度升高，碳酸钙的溶解度降低，易形成碳酸钙垢。另外，温度升高往往使  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  分解而结垢



图 4-11 是几种易结垢盐的溶解度曲线。

压力。改变  $\text{CO}_2$  分压会影响  $\text{CaCO}_3$  垢的形成。从油田污水中产生  $\text{CaCO}_3$  垢的主要反应为

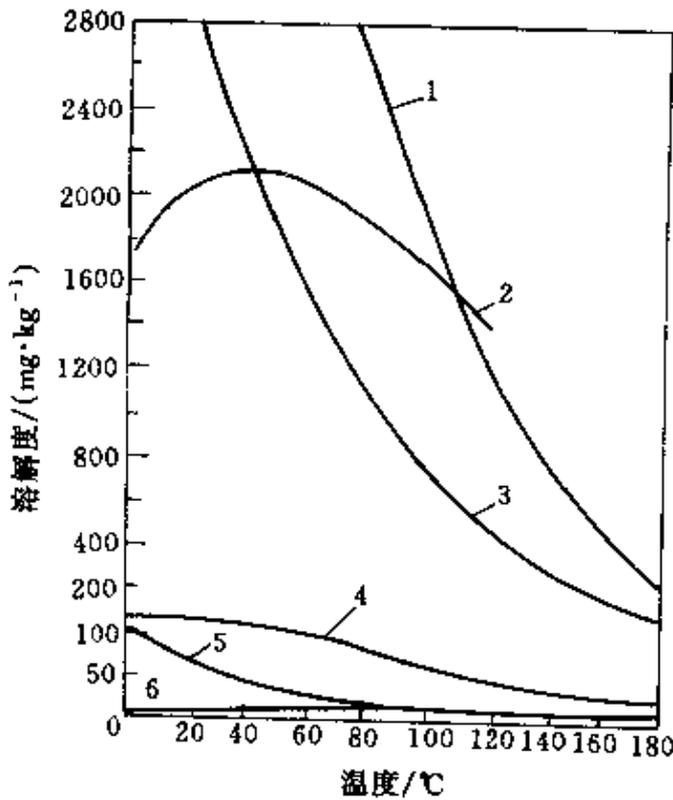


图 4-11 几种易结垢盐的溶解度曲线

1— $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ; 2— $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; 3— $\text{CaSO}_4$ ;  
4— $\text{SrSO}_4$ ; 5— $\text{CaCO}_3$ ; 6— $\text{BaSO}_4$

下，在蒸馏水中的溶解度为 0.075%（质量）；压力增至 10.0MPa 时，溶解度增至 0.09%，压力下降对地下井筒和管线结垢都有很大影响。

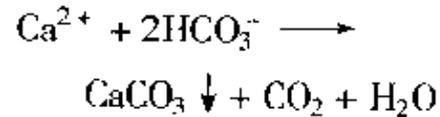
**pH 的影响。**水中  $\text{CO}_2$  含量影响 pH 值和  $\text{CaCO}_3$  的溶解度。pH 较低， $\text{CaCO}_3$  沉淀就少；pH 高， $\text{CaCO}_3$  沉淀就多。对铁化合物垢也一样。而对硫酸盐型的垢，pH 值影响不大。

**矿化度的影响。**油田水中常见离子的结垢趋势均随矿化度的增加而减小。这是由于离子强度的增加，使难溶盐的溶解度增大的缘故。

油田水常见的水垢及影响水垢的主要因素见表 4-3。

## (2) 结垢趋势的预测

油田污水中几种常见的危害最大的水垢主要有碳酸盐垢（主要成分为  $\text{CaCO}_3$ ）、硫酸盐垢（主要成分为  $\text{CaSO}_4$ 、 $\text{BaSO}_4$ 、 $\text{SrSO}_4$  等）、铁化合物垢（主要成分为  $\text{FeCO}_3$ 、 $\text{FeS}$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ）。实际上，一



当水中  $\text{CO}_2$  含量低于  $\text{CaCO}_3$  溶解平衡所需的含量时，反应向右进行，生成  $\text{CaCO}_3$  垢。例如，油、气、水三相分离后， $\text{CO}_2$  分压降低，水中  $\text{CO}_2$  含量减少，pH 升高，有可能产生  $\text{CaCO}_3$  垢。反之，压力增加， $\text{CO}_2$  分压增加，pH 降低， $\text{CaCO}_3$  溶解度增加，结垢可能性减小。

压力降低使  $\text{CaSO}_4$  的溶解度降低的原因与  $\text{CaCO}_3$  不同，它与  $\text{CO}_2$  无关。无水石膏  $\text{CaSO}_4$  在 100°C 和 0.1MPa

表 4-3 油田水系统常见的水垢及影响水垢的主要因素

名 称	化 学 式	结垢的主要因素
碳酸钙	$\text{CaCO}_3$	$\text{CO}_2$ 分压、温度、含盐量、pH 值
硫酸钙	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , $\text{CaSO}_4$	温度、压力、含盐量
硫酸钡、硫酸锶	$\text{BaSO}_4$ , $\text{SrSO}_4$	温度、含盐量
铁化合物	$\text{FeCO}_3$ , $\text{FeS}$ , $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , $\text{Fe}(\text{OH})_2$ , $\text{Fe}(\text{OH})_3$	腐蚀、溶解气体、pH

般垢都不是单一的组成，往往是混合垢，只不过以某种垢为主而已。迄今为止，已有很多油水系统结垢趋势预测方法，但不论哪种方法，其基本依据都是在一定温度、压力下的溶度积规则。并以此为基础，通过大量的试验模拟，得出了精确度较高的修正方法。

碳酸钙结垢趋势的预测方法。从 1936 年 Langier 基于  $\text{CaCO}_3$  溶解平衡原理提出城市自来水稳定性指标-饱和指数以来，人们在此基础上，通过大量的试验模拟，提出了许多精确度较高的预测  $\text{CaCO}_3$  结垢趋势的方法，见表 4-4<sup>[41]</sup>。根据相应的依据，作者对轮南油田地面管线碳酸钙结垢趋势进行了预测。轮南油田地面水温  $40 \sim 50^\circ\text{C}$ 、注水泵前压力  $p_1 < 0.2\text{MPa}$ 、泵后压力  $p_2 < 10\text{MPa}$ 、pH 值为 6.05，滤后产出水中各种离子的含量： $\text{K}^+ + \text{Na}^+$  73923mg/L、 $\text{Mg}^{2+}$  869mg/L、 $\text{Ca}^{2+}$  100077mg/L、 $\text{Cl}^-$  121042mg/L、 $\text{SO}_4^{2-}$  1338mg/L、 $\text{HCO}_3^-$  227mg/L。采用 Stiff 和 Davis 的饱和指数法，以滤后产出水为例，计算结果如下。

当  $T = 40^\circ\text{C}$  时，轮南油田回注污水的离子强度为

$$I = 3.91\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

查图（图 4-12）得

$$p\text{Ca} = 0.6$$

$$p\text{ALK} = 2.4$$

上式中  $p\text{Ca} = -\lg[\text{Ca}^{2+}/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})]$

$$p\text{ALK} = -\lg[(2\text{CO}_3^{2-} + \text{HCO}_3^-)/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})]$$

根据已知的温度  $T$  和离子强度  $\mu$  查图 4-13 得

$$K = 2.25$$

表 4-4 预测  $\text{CaCO}_3$  结垢趋势的方法

时间	研究人员及方法	主要公式	适用条件
1936年	Langelier 饱和指数	$SI = \text{pH} - \text{pH}_s$	$\mu = 0 \sim 0.02$ $T = 0 \sim 90^\circ\text{C}$ 常用于城市自来水、冷却水的 $\text{CaCO}_3$ 垢的预测,对判断油田水的结垢问题指导意义较差
1952年	Stiff 和 Davis 饱和指数	$SI = \text{pH} - \text{pH}_s$ $SI < 0$ , 不可能结垢; $SI > 0$ , 有可能结垢; $SI = 0$ , 水处于饱和点	$\mu < 6.0$ $T = 0 \sim 100^\circ\text{C}$ $\text{pH} = 5.5 \sim 8.5$ 适用于油田水
1944年	Ryznar 稳定指数法	$RI = 2\text{pH}_s - \text{pH}$ $RI$ 判据: 4.5 ~ 5.0, 严重结垢; 5.0 ~ 6.0, 轻度结垢; 6.0 ~ 7.0, 稳定水质; 7.0 ~ 7.5, 轻度腐蚀; 7.5 ~ 9.0, 严重腐蚀	$RI$ 不像 $SI$ 具有充分的理论依据,但 $RI$ 是根据实验资料和给水系统实际情况统计出来的经验公式,其实用价值更大。计算淡水稳定指数的经验方程式
20世纪80年代	改进的 Ryznar 法		基于对每个特定矿物结垢的化学平衡式进行精确的求解,并对结果进行特定解释。能定量地测定每种油田结垢物的过饱和量
20世纪80年代	Vetter		考虑热力学和动力学因素,该方法复杂,不适用
1982年	Oddo 和 Tomson 的饱和指数		计算不同条件下井下 $\text{CaCO}_3$ 结垢趋势。 $\mu = 0 \sim 4.0$ $t = 0 \sim 200^\circ\text{C}$ 压力 $p = 0 \sim 2000\text{psi}$ ( $1\text{psi} = 6.89 \times 10^3\text{Pa}$ )

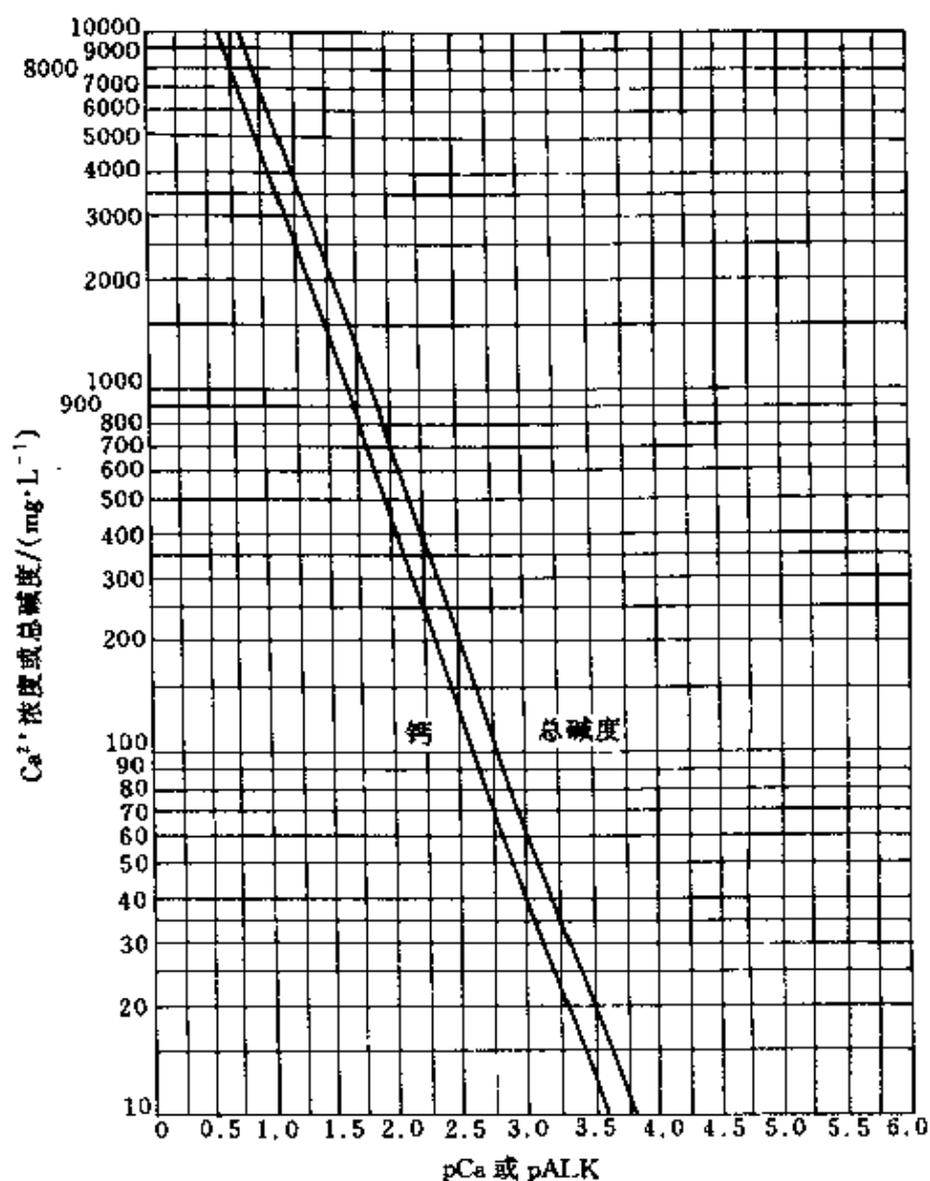


图 4-12  $\text{pCa}$  和  $\text{pALK}$  与  $\text{Ca}^{2+}$  或总碱度的关系

$K$  是与离子强度和温度有关的常数，由离子强度和水温的关系曲线图 4-13 求得。所以有

$$\begin{aligned}
 SI &= \text{pH} - \text{pH}_s \\
 &= \text{pH} - (K + \text{pCa} + \text{pALK}) \\
 &= 6.0 - (2.25 + 0.6 + 2.4) \\
 &= 0.75
 \end{aligned}$$

结论：可能形成碳酸钙垢。

当  $T = 80^\circ\text{C}$  时，查表得  $K = 0.55$

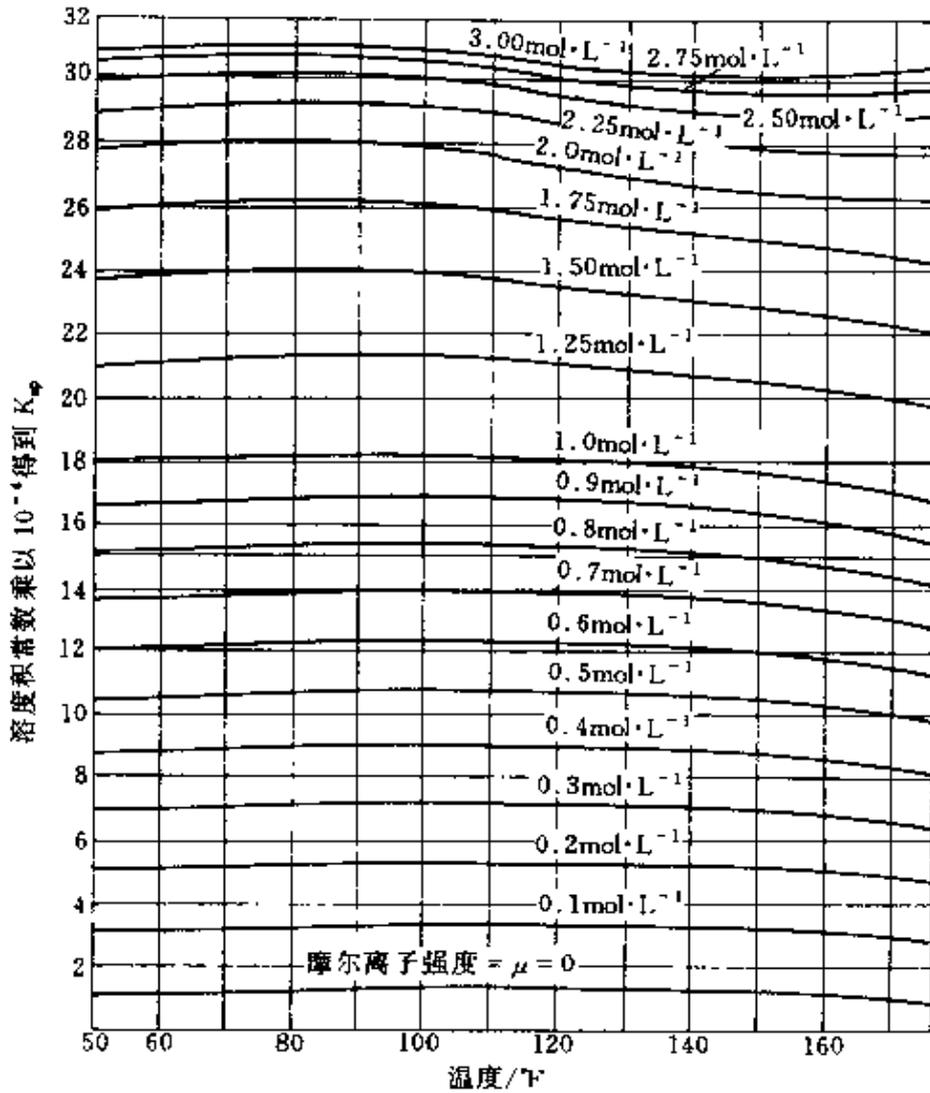


图 4-13 溶度积常数、离子强度和温度的关系

$$\begin{aligned}
 SI &= \text{pH} - (\text{K} + \text{pCa} + \text{pAlK}) \\
 &= 6.0 - (0.55 + 0.6 + 2.4) \\
 &= 2.5
 \end{aligned}$$

结论是可能形成碳酸钙垢。由此可见，高温下结垢比低温下更严重。

需要说明的是，pHs 一般通过计算确定，这是因为当用试验测定 pHs 时，需向水中加入纯碳酸钙粉末，这样便改变了原水样的化学组成，最终测得的 pH 并非原水样的 pHs 值，只是近似估计值。

由于地面和井下的温度、压力及水中  $\text{CO}_2$  的含量不同，因此，井下和地面碳酸钙结垢趋势很显然是不同的。井底环境下碳酸钙结垢趋势预测可按下式计算饱和指数<sup>[42]</sup>。

$$SI = \lg([\text{Ca}^{2+}] + \text{ALK}) + \text{pH} + 1.143 \times 10^{-2} T - 4.72 \times 10^{-6} T^2 - 4.37 \times 10^{-5} p - 2.05 \mu^{1/2} + 7.27 \mu - 2.78$$

式中  $SI$  代表饱和指数;  $[\text{Ca}^{2+}]$  代表  $\text{Ca}^{2+}$  浓度 ( $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ );  $\text{ALK}$  代表  $\text{HCO}_3^-$  浓度 ( $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ );  $p$  代表总压力 (psia, 1psia =  $6.89 \times 10^3 \text{Pa}$ );  $T$  代表结垢处的温度;  $\mu$  代表离子强度。

以轮南油田 Ln-3 井为例

$$[\text{Ca}^{2+}] = 10360 \text{mg} \cdot \text{L}^{-1} = 0.259 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[\text{HCO}_3^-] = 116 \text{mg} \cdot \text{L}^{-1} = 1.69 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\mu = 4.11 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

井下 4200 ~ 4500m 处, 流压  $p = 49.41 \text{MPa} = 7171.26 \text{psia}$  (1996 年 9 月 3 日测试), 地层温度为  $120^\circ\text{C}$ , 经计算  $SI = 3.0$ , 表明 Ln-3 油井在井底条件下有可能生成  $\text{CaCO}_3$  垢。

硫酸盐结垢趋势预测。油田水中常见的硫酸盐垢主要包括硫酸钙、硫酸钡和硫酸锶。硫酸盐结垢一般由不相容的水混合而产生, 受水的化学组成、温度及压力等因素影响, 水的不相容是指两种各自不结垢的水混合后出现结垢的现象。结垢过程中可形成多种晶体, 因此较难预测。比较符合现场实际的预测方法是斯克爾曼 (Skillman) 等人提出的热力学溶解度法<sup>[43]</sup>。该方法常用下式计算油田水中硫酸盐的溶解度

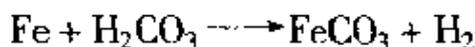
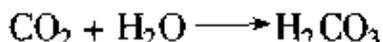
$$S = 1000[(x^2 + 4K_{sp})^{1/2} - x]/2$$

式中  $x$  为  $\text{Ca}^{2+}$  与  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度差, 即  $x = [\text{Ca}^{2+}] - [\text{SO}_4^{2-}]$ ;  $K_{sp}$  为硫酸盐浓度积常数。

将所计算出的硫酸盐溶解度  $S(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$  与实际浓度进行比较, 以确定是否能够形成垢: 若  $S =$  实际值, 硫酸盐饱和; 若  $S >$  实际值, 硫酸盐未饱和, 不结垢; 若  $S <$  实际值, 硫酸盐过饱和, 结垢。

铁化合物结垢趋势预测。铁化合物垢主要包括  $\text{FeCO}_3$ 、 $\text{FeS}$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$  等, 大多数含铁化合物的垢主要是腐蚀产物, 也可能来自于含铁离子的地层水。

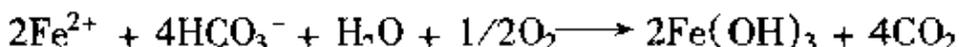
$\text{FeCO}_3$  垢由一定条件下  $\text{CO}_2$  与铁反应生成



在 40℃ 左右，FeCO<sub>3</sub> 垢难以在钢铁表面形成有效的保护膜。在 100℃ 左右，FeCO<sub>3</sub> 垢在钢铁表面不同的区域覆盖度不同。不同覆盖度的区域之间形成了具有很强自催化特性的腐蚀电偶，CO<sub>2</sub> 的局部腐蚀就是这种腐蚀电偶作用的结果。在 150℃ 左右，Fe<sup>2+</sup> 初始的溶解速度加大，在金属表面的浓度较大，而 FeCO<sub>3</sub> 的溶解度降低，很快就形成薄而致密的保护层，这种保护膜大约在钢铁接触到腐蚀介质的最初 20h 左右形成，具有保护作用。另一方面，FeCO<sub>3</sub> 还具有以下一些性质：FeCO<sub>3</sub> 在纯水中的溶解度很小，常温下的溶度积常数为 3.2 × 10<sup>-11</sup>；当达到或超过 FeCO<sub>3</sub> 的溶度积时，FeCO<sub>3</sub> 便沉积在金属表面，形成 FeCO<sub>3</sub> 垢；同时，FeCO<sub>3</sub> 溶解度具有负的温度系数，即随温度升高而降低；FeCO<sub>3</sub> 溶解度还随 pH 的增加而减小。

FeS 垢一般是硫化氢与铁反应生成的腐蚀产物，其溶解度极小。所谓“黑水”就是悬浮着的 FeS。

Fe(OH)<sub>3</sub> 垢是溶液中的 Fe<sup>2+</sup> 和溶解氧反应生成的



实际上铁化合物垢主要是铁的腐蚀产物，因此关于铁化合物垢的预测可以划分在腐蚀的预测里。

## 4.2 材料的影响

### 4.2.1 合金元素

一般说来，输油管线的材质多为碳钢和低合金钢。其中合金元素对 CO<sub>2</sub> 的腐蚀有很大的影响。

#### (1) Cr 的影响

Cr 是提高合金耐 CO<sub>2</sub> 腐蚀最常用的元素之一<sup>[44~47]</sup>，在 90℃ 以下的饱和 CO<sub>2</sub> 水溶液中，很少量的铬就能明显地提高合金材料的耐腐蚀效果。Cr 在碳酸亚铁膜中的富集，会使膜更加稳定。图 4-14 给出了

Fe-Cr 合金在  $\text{CO}_2$  水溶液中的电位-pH 图。在不同的条件下，形成的腐蚀产物亦不同。图 4-15 给出了 Cr-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> 体系的电位-pH 图，显然在不同的电位、pH 条件下，Cr 会生成不同的腐蚀产物。Cr 含量对合金在  $\text{CO}_2$  溶液中的全面腐蚀速度和局部腐蚀速度影响如图 4-16 所示，当 Cr 在合金中的含量在 0.5% 时，合金会有很好的耐  $\text{CO}_2$  腐蚀特性，同时合金的强度不会改变。在高温时，Cr 对  $\text{CO}_2$  腐蚀的影响不是非常明确。有的研究表明 Cr 的存在会降低材料的耐  $\text{CO}_2$  腐蚀性<sup>[45,46]</sup>，另有文献报道，腐蚀速率最高时温度随钢中铬含量的增加而增加<sup>[44,47]</sup>。

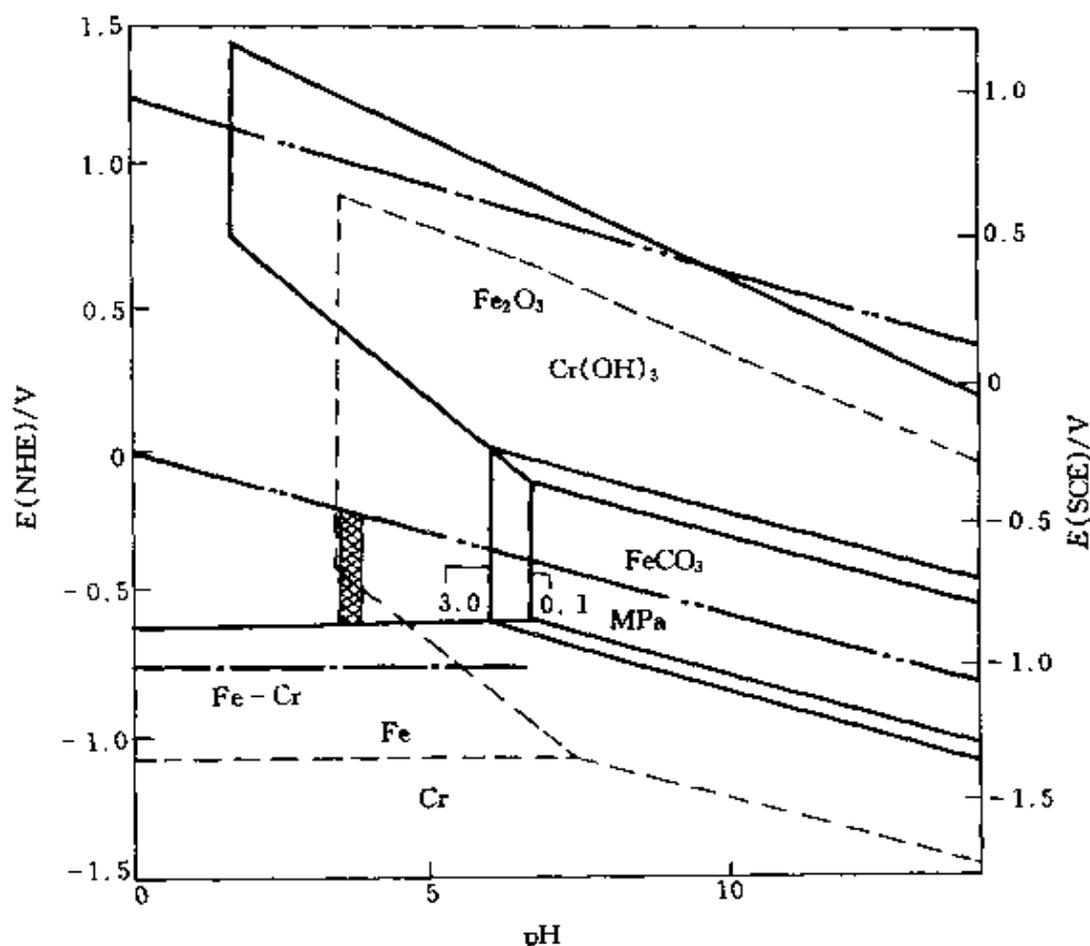


图 4-14 Fe-Cr 合金在  $\text{CO}_2$  水溶液中的电位-pH 图

现场试验的确证明，少量的铬就可提高钢的耐蚀性。近来一些公司规定要求管线钢的铬含量在 0.5% ~ 1% 之间。

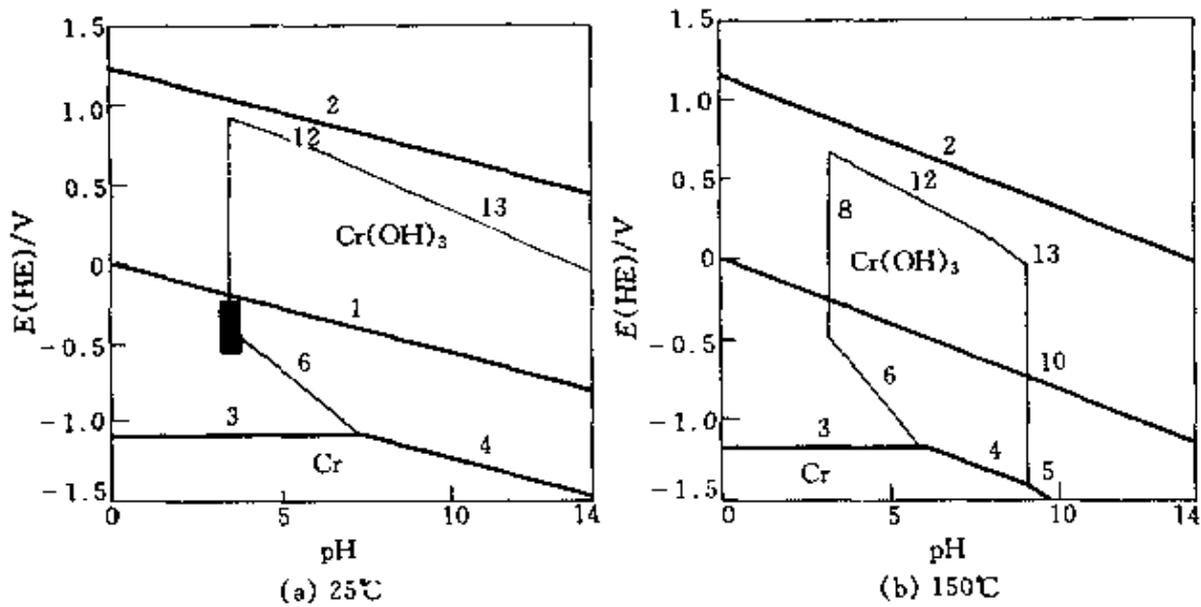
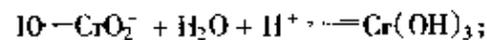
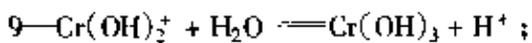
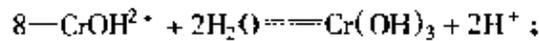
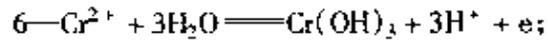
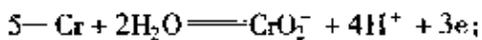
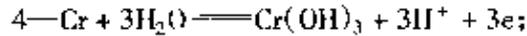
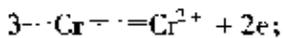
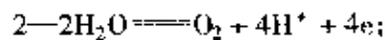
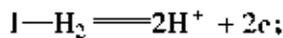


图 4-15 Cr-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> 体系的电位-pH 图  
( $p_{\text{CO}_2} = 0.1 \text{ MPa}$ )

化学平衡反应:



■ 5% NaCl-0.1MPa CO<sub>2</sub> 中含 Cr 钢的腐蚀电位

## (2) C 的影响

C 对耐 CO<sub>2</sub> 腐蚀性能的影响与碳钢结构中 Fe<sub>3</sub>C 相有密切关系, 主要表现为两个方面。一方面, 当钢铁腐蚀时, Fe<sub>3</sub>C 会暴露在钢铁的表面充当腐蚀的阴极而形成腐蚀电偶, 加速钢铁的腐蚀; 另一方面, Fe<sub>3</sub>C 会形成腐蚀产物膜的结构支架而抑制 CO<sub>2</sub> 腐蚀<sup>[48~50]</sup>。这种相反的表现与材料显微组织有关, 主要体现在铁素体-珠光体结构及淬火、回火钢 (QT) 上。当铁素体相被腐蚀后, 铁素体-珠光体结构能形成连续的碳化物格子。在膜不能形成的条件 (低温、低 pH) 下, 由于渗碳体和铁素体间的电偶偶合, 碳化物相的腐蚀速率会增加, 导

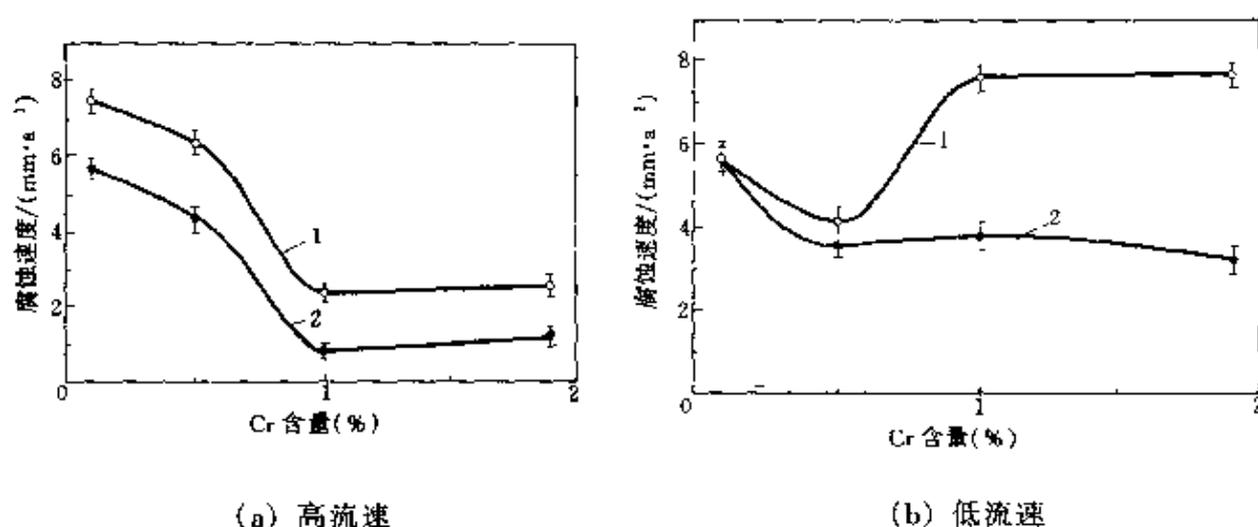


图 4-16 Cr 含量对合金在  $\text{CO}_2$  溶液中的全

面腐蚀速度和局部腐蚀速度影响

1—局部腐蚀；2—均匀腐蚀

致局部酸化，保护层的形成更加困难。在形成膜的条件下，这样的碳化物格子也能成为保护性碳酸铁膜的基础。精细的铁素体-珠光体结构会促进这一趋势。在高碳量 ( $>0.15\%$ ) 的情况下，这一作用会更加突出。

### (3) 其他合金元素的影响

Ni 常被添加在钢或焊条里来提高可焊性和焊接处的强度<sup>[51]</sup>。关于其对  $\text{CO}_2$  腐蚀的影响颇有争议，大多数研究显示其能促进  $\text{CO}_2$  腐蚀。Cu 的添加，对  $\text{CO}_2$  腐蚀的影响也是很有争议的。Mo、Si、Co 的添加会抑制  $\text{CO}_2$  腐蚀<sup>[52]</sup>。

### 4.2.2 腐蚀产物膜

许多文献报导了表面膜对钢的  $\text{CO}_2$  腐蚀的显著影响<sup>[2-4]</sup>。在含  $\text{CO}_2$  介质中，钢表面腐蚀产物膜组成、结构、形态及特性会受介质组成、 $p_{\text{CO}_2}$ 、温度、pH 和钢组成等的影响。膜中可发现合金元素富集。膜的稳定性、渗透性等都会影响钢的腐蚀行为。根据钢种和介质参数不同，膜可由  $\text{FeCO}_3$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 $\text{FeS}$  及合金元素氧化物等不同的物质组成，或单一或混合，比例也尽不同。

#### (1) pH 值的影响

一般说来，在含  $\text{CO}_2$  的水溶液中，当溶液的 pH 值为 6~10 时，

$\text{HCO}_3^-$  在溶液中以较大优势存在, 当 pH 值大于 10 时,  $\text{CO}_3^{2-}$  在溶液中占优势。当 pH 值在 10 左右时, 腐蚀产物主要是  $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$  和  $\text{FeCO}_3$ ; 当 pH 值在 4 ~ 6 时, 生成的腐蚀产物是  $\text{FeCO}_3$ , 而没有  $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$ 。 $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$  膜是致密的;  $\text{FeCO}_3$  则疏松、无附着力, 不能起保护作用。对于  $\text{FeCO}_3$  层, 也有不同的观点, C.A.Palacios 曾对 API N-80 钢及 UNS G10180 钢在无氧的  $\text{CO}_2$  溶液中作了详尽的探讨, 认为  $\text{FeCO}_3$  对钢材的腐蚀也有一定的保护作用; 它有两种结构,  $\text{FeCO}_3$  底层不致密、多孔, 晶粒粗大, 有良好粘附性, 黑色或黑白色, 而次生层致密, 易于脱落, 粘附性不好, 小晶粒, 无空隙, 棕色<sup>[53]</sup>。

## (2) 温度的影响

在一定的压力、流速、流动状态和 pH 值条件下, 低温 ( $< 60^\circ\text{C}$ ) 时生成的腐蚀产物膜称为低温薄膜; 在高温下 ( $> 60^\circ\text{C}$ ), 当  $\text{CO}_2$  与金属接触时, 由于  $\text{H}^+$  和  $\text{Fe}^{2+}$  离子的作用, 生成  $\text{FeCO}_3$  和  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , 这些生成物薄膜称为高温薄膜。这两类薄膜都对材料起到保护作用, 降低腐蚀速度<sup>[54]</sup>。

完整、致密、附着力强的保护膜可减少均匀腐蚀速率。而膜的缺陷、局部脱落可诱发严重局部腐蚀, 并配合其他因素而形成孔蚀、台地状侵蚀、涡状腐蚀、冲刷剥蚀及 SCC 等。较典型的例子是在含  $\text{CO}_2$  介质中, 极少量  $\text{H}_2\text{S}$  所形成  $\text{FeS}$  膜, 它既具有保护性作用, 又可引发局部腐蚀。

## 参 考 文 献

- 1 U. Lotz, L.V. Bodegom, C. Ouwehand. Corrosion '90. Las Vegas, Paper 41. NACE, Houston, Tx, 1990
- 2 Schmitt G. Corrosion '84. New Orleans. NACE. 1984, 1: 1
- 3 C. de Waard, U. Lotz. Corrosion '93. NACE, Houston, Tx, 1993
- 4 C. de Waard, U. Lotz. Prediction of  $\text{CO}_2$  corrosion of carbon steel. EFC Publication, Number 13. Published by the Institute of Materials, Londonb, 1994
- 5 C. de Waard, U. Lotz, D.E. Milliams. Corrosion. 1991, 47 (12): 976
- 6 J-L. Corlet, N. Thevenot, S. Nesic. Corrosion '96. NACE, Houston, Tx, 1996. 4
- 7 J. Smart III. Corrosion '90. NACE, Houston, Tx 1990. 10

- 8 G. Schmitt. Corrosion '84. New Orleans, NACE, 1984, 1: 1
- 9 K. Videm, A. Dugstad. Corrosion '87. NACE, California, 1987. 42
- 10 A. Hedayat, J. Postlethwaite, S. Yarnacopoulos. Corrosion. 1992, 48(11): 953
- 11 M. B. Kermani, L. M. Smith. European Federation of Corrosion Publication, No.23. CO<sub>2</sub> Corrosion Control in Oil and Gas Production. 1997
- 12 Kafsumi, Masamura. Corrosion '83. NACE, 1983, Vol.2, No.55
- 13 Mao X., Liu X., R. W. Revie. Corrosion Science. 1994, 50(9): 651
- 14 A. Ikeda, S. Mukai, M. Ueda. Corrosion '84. NACE, New Orleans, Louisiana, 1984. 289
- 15 A. Ikeda, S. Mukai, M. Ueda. Advances in CO<sub>2</sub> Corrosion. NACE, 1986, Vol.2: 1
- 16 K. Videm, A. Dugstad. Corrosion '87. NACE, California, 1987. 42
- 17 C. A. Palacios, J. R. Shadley. Corrosion. 1991, 47(2): 122
- 18 K. Videm, A. M. Koren. Corrosion. 1993, 49(9): 746
- 19 L. M. Jones. Corrosion and Water Technology for Petroleum producer. Oil and Gas Consultants International, Inc., Tulsa, 1988
- 20 A. Ikeda, S. Mukai, M. Ueda. The Sumitomo Search. 1985, No.31: 91-102
- 21 M. I. Khokhar, I. M. Allam, A. Quddus. Corrosion. 1991, 47(5): 341
- 22 K. Videm. The effect of some environment variables on aqueous CO<sub>2</sub> corrosion of carbon steels. European Federation of Corrosion Publication, Number 13. London, 1994
- 23 K. Videm, A. M. Koren. Corrosion. 1993, 49(9): 746
- 24 E. Ingham. J. Am. Water Works Assoc. 1982, 19: 478
- 25 C. de Waard, U. Lotz, D. E. Milliams. Corrosion. 1991, 47(12): 976
- 26 J. R. Postgate. The Sulphate-Reducing Bacteria. Cambridge University Press, Cambridge, England, 1979
- 27 Von Wolzogen Kuhr C. A. H., Van der Vlugt I. S. Water. 1934, 18(1): 147-165
- 28 R. S. Smith, S. H. Landes, M. T. Thurlow. Oil & Gas J.. 1978, 12: 87-91
- 29 R. E. Tatnall, et al. Mater. Performance. 1988, 27(8): 71-80
- 30 Loyd W. Jones. Corrosion and Water Technology. Tulsa, OGCI, 1988
- 31 孙丙德, 石油钻采工艺. 1989, 11(5): 79-87
- 32 倪怀英, 石油与天然气化工. 1985, 14(4): 45-50
- 33 M. B. Kermani, L. M. Smith. CO<sub>2</sub> Corrosion Control in Oil and Gas Production. European Federation of Corrosion Publication, No.23. 1997
- 34 T. Fujifara. Chem. Met. Eng. 1925, 32: 810
- 35 E. Ingham. J. Am. Water Works Assoc. 1928, 19: 478
- 36 苏俊华, 张学元, 王凤平, 杜元龙. 材料保护. 1998, 31(12)
- 37 K. G. Jordan, P. R. Rhodes. Corrosion '95. NACE, 1995. 125
- 38 Ethirajulu D. J. C., et al. Corrosion '93. NACE, 1993. 27

- 39 U. Lotz, et al, *Corrosion '90*. NACE, 1990. 27
- 40 S. Nestic, G. T., Solvi, J. Enerhaug. *Corrosion*. 1995, 51(10): 773
- 41 Charls, C. Patton. 李敬波等译. 实用水技术. 北京: 石油工业出版社, 1992
- 42 H. J. Zhang, S. C. Dexter. *Corrosion*. 1995, 51(1): 56
- 43 Charls, C. Patton. 李敬波等译. 实用水技术. 北京: 石油工业出版社, 1992
- 44 苏俊华, 张学元, 王凤平, 杜元龙. 材料保护. 1998, 31(12)
- 45 U. Lotz, Van Bodegom, C. Outwehand. *Corrosion*. 1991, 47(8): 637
- 46 M. Kimura, Y. Satio, Y. Nakano. *Corrosion '94*. NACE, Houston, Tx, 1994. 18
- 47 A. Dugstad, L. Lunde, K. Videm. *Corrosion '91*. NACE, Houston, Tx, 1991. 473
- 48 G. Schmitt, D. Engels. *Corrosion '88*. NACE, Houston, Tx, 1988. 148
- 49 D. E. Cross. *Corrosion '93*. NACE, Houston, Tx, 1993. 118
- 50 G. B. Chitwood, W. R. Coyle, R. L. Hiltz. *Corrosion '94*. NACE, Houston, Tx, 1994. 135
- 51 M. W. Joosten, G. Payne. *Corrosion '88*. NACE, Houston, Tx, 1988. 87
- 52 J. N. Alhajji, M. R. Reda. *Corrosion Sci.* 1993, 34(11): 1899-1911
- 53 Roge. 国外油气储运. 1994, 12(4): 38
- 54 G. McIntire, J. Lippert, J. Yuddson. *Corrosion*. 1990, 46(2): 150

## 第5章 二氧化碳腐蚀的危险性预测

二氧化碳腐蚀在过去、现在及将来都是所有油气田生产中碳钢和低合金钢材料腐蚀失效的主要原因。碳钢和低合金钢材料一直在石油、天然气工业中广泛使用，所以在设计生产设备和输送管线时，如何正确预测含  $\text{CO}_2$  的高矿化度水的腐蚀危险性成为极其重要的问题。

虽然在某些资料上能找到一些有关  $\text{CO}_2$  腐蚀的基础知识，但还没有一个真正的有关预测  $\text{CO}_2$  腐蚀危险性的工业标准。在美国，除了国家汽油协会和美国石油学会出版的有限资料外<sup>[1,2]</sup>，还没有专门的有关  $\text{CO}_2$  腐蚀预测的指导性文献。在这一领域，Shell 公司（de Waard 等人）的工作具有一定的参考价值，他们提出的方程和图表已成为工程界的一种工具<sup>[4,5]</sup>。这些方程和图表用很简单的方式表述了  $\text{CO}_2$  溶解量（用  $\text{CO}_2$  分压表示）、温度与水溶液潜在最大腐蚀危害性的关系。该方法使用方便，已被广泛接受。另外，还有一些较为烦琐的模型（VERITEC、CAPCISD 等模型），应用中需要有较详细的数据支持，而且在使用这些模型前，要用现场检测数据对模型的精度进行校正，以适应现场油田或油井的特殊性<sup>[16]</sup>。

这些模型都是在  $\text{CO}_2$  腐蚀反应的基础上发展起来的， $\text{CO}_2$  腐蚀过程的基本原理即使是在不同的环境中也是大体相同的，即流体、金属表面膜、碳氢化合物及缓蚀剂综合作用的结果。Shell 和 CORMED 的模型都是揭示腐蚀过程中诸多因素综合作用的结果。前者注重经验，而后者偏重于理论。前者使用了校正因子，而后者需要进行现场校正。

选择模型时，应充分考虑到使用的简单性、输入数据的数量及精度、对腐蚀危险性预测结果的可信度要求等因素。当然，腐蚀危险性评价结果的可信度还受到腐蚀监测的灵敏度和方便程度等因素的

影响。

目前，在预测结果与现场腐蚀速度之间还缺少一个强有力的系统性关联。CORMED 在这一方面做了一些初步工作<sup>[3]</sup>。今后在建立预测模型时应该包括能充分反映现场腐蚀情况这一因素。

这里并没有提供或推荐一种腐蚀预测的标准的模型，读者在对各种模型有所了解后，根据具体情况灵活运用。以下将对各种 CO<sub>2</sub> 腐蚀的预测模型及与其相关的各种参数进行较为全面的介绍。

耐 CO<sub>2</sub> 腐蚀设计中所需要的参数列于图 5-1。

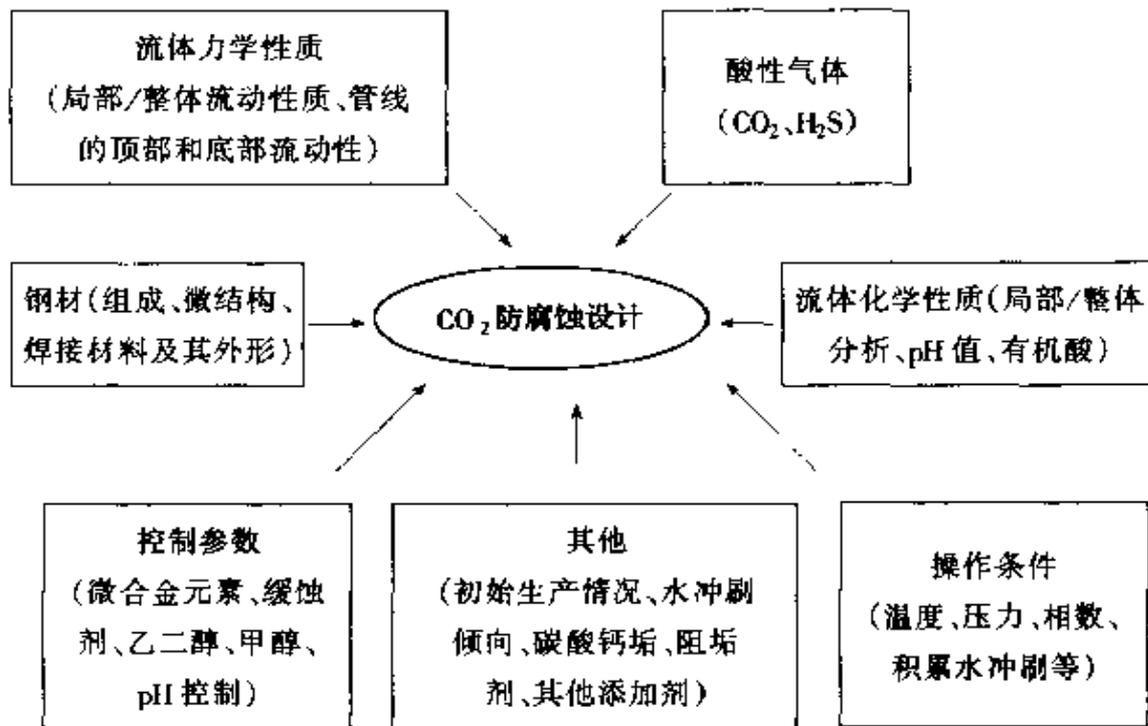


图 5-1 影响 CO<sub>2</sub> 腐蚀设计的参数

在一定条件下，预测 CO<sub>2</sub> 腐蚀的流程见图 5-2。最关键的是石油工程专家要与腐蚀防护专家积极合作，保证合理确定有关设备详细条件。必须全面了解并克服在选择模型及后续监测中存在的不足。由预测模型得到的腐蚀速度可为取得合理监测数据进行指导，加强数据的相关性和有效性，而现场监测数据又会对模型进行修正，引入更有效的预测因子。

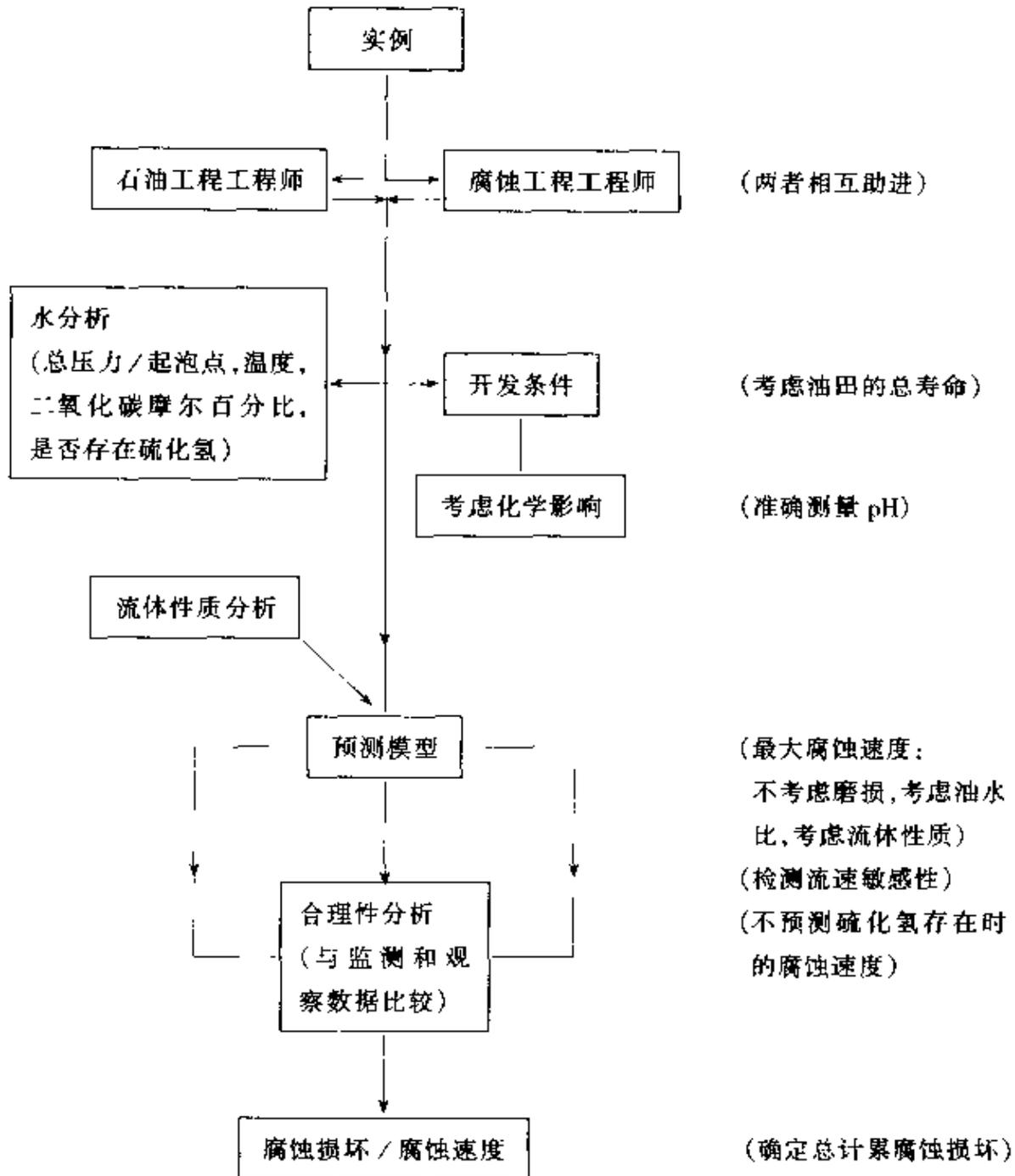


图 5-2 在给定  $\text{CO}_2$  分压、水组成、温度等条件下预测  $\text{CO}_2$  腐蚀危害性的操作流程图

图 5-3 罗列了预测  $\text{CO}_2$  腐蚀危险性必要的各个关键步骤。另外水流区切应力是选择和使用缓蚀剂的关键。

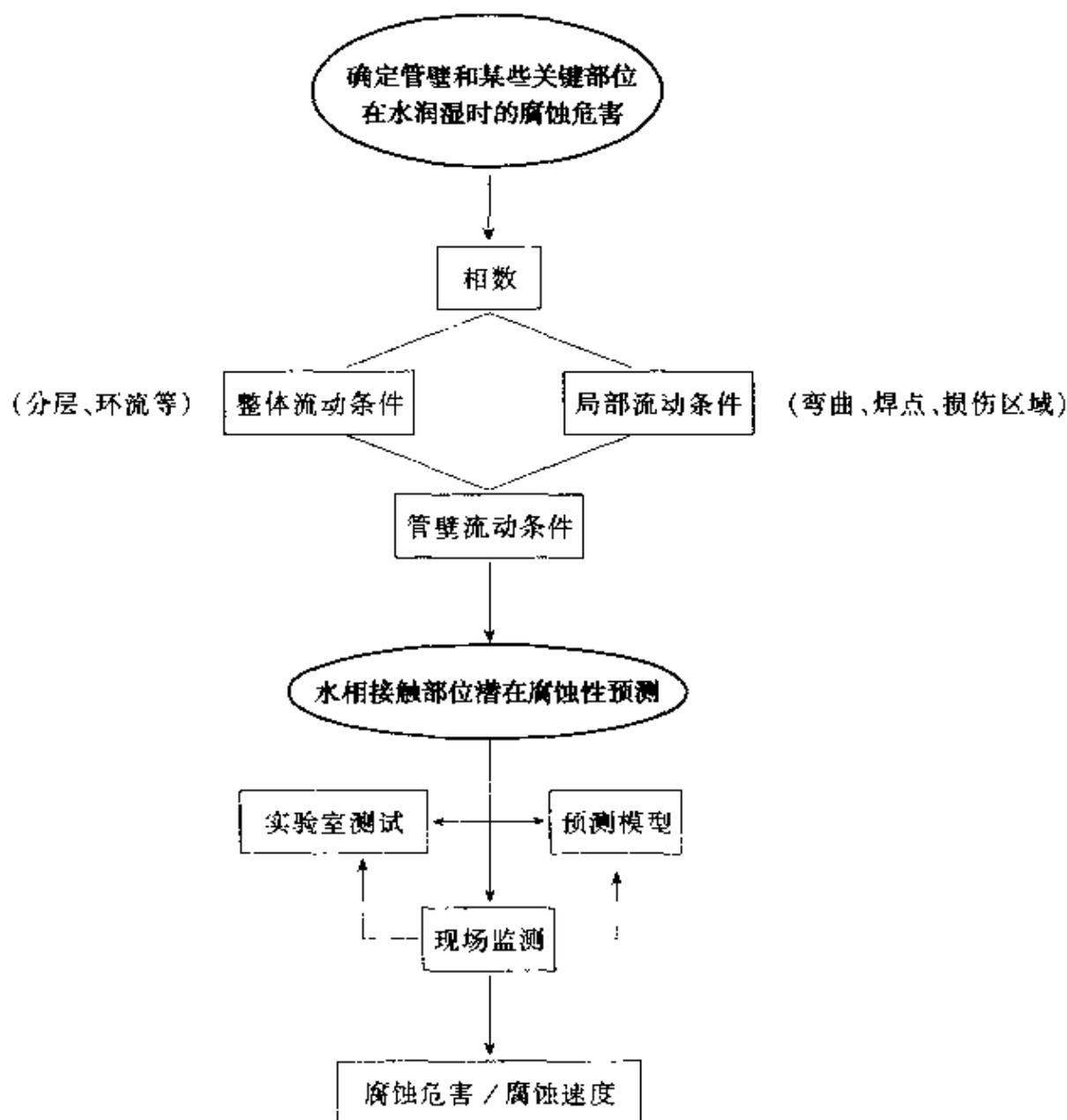


图 5-3 预测  $\text{CO}_2$  腐蚀危害的关键步骤

## 5.1 碳钢二氧化碳腐蚀预测模型介绍

一些石油公司或研究机构提出了许多预测模型，表 5-1 给出这些模型所用参数的概况，这些模型在文献中已有表述。表中可看到，不同的参数用于不同的模型。另外，图 5-1 中列出的一些关键参数并未列入表 5-1。

表 5-1 不同预测模型所选用的参数<sup>[16]</sup>

参数	模 型									
	Shell75	Shell91	Shell93	Shell95	CORMED	LIPUCOR	SSI	IFE	USI	Predict
$P_{CO_2}$	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
温度	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
pH		○	○	○	○	○	○	○	○	○
流速			○	○	○	○	○	○	○	○
流动性质				○	*	○	○	○	○	○
结构因素		○	○	○	*	○	○	○		○
总压力			○	○	*	○	○	○	○	○
钢				○	*	○		○		
水润湿性		*	*	*	*	○			○	○
$Ca/HCO_3$					○					○
$H_2O$					○	○			○	○
HAc					○				○	○
油田数据					○	○			○	○
参考文献	4	5	6	7	3	9	10	11	12	13

注：○ 直接考虑的参数；\* 不考虑或不直接考虑的参数。

对于相同的实例，采用不同的预测模型会得到完全不同的结果，这主要是由于各个模型中所采用的原理不尽相同。有些模型从完全水润湿的假设出发，不考虑采用防垢技术和缓蚀剂等因素，从而会得到最大的腐蚀速度；这些模型较为保守，明显夸大体系的腐蚀速度。而另外一些模型部分地依据现场数据，只能预测到较小的腐蚀速度；这些模型认为减少水的润湿性及保护性垢的形成都能把腐蚀速度从每年几个毫米减少到每年 0.1mm。

Shell 模型被人们引用的最多，该模型最早发表于 1975 年<sup>[4]</sup>，当时仅考虑到温度和  $CO_2$  分压两个参数。在这之后，该模型经历了多次修正。首先在 1991 年，pH 和结垢因素被引入模型<sup>[5]</sup>；而后在 1993 年，考虑到流动效应、传质和流体流速等因素被引入模型<sup>[6]</sup>。在 1995 年，该模型的最新版本中包含了钢的组成因素，这一模型极好地符合从 IFE 得到的大量的环流数据<sup>[7,8]</sup>。

Elf 建立的 CORMED 模型可用来预测油井的可能腐蚀性<sup>[3]</sup>。这一模型是在对 Elf 公司积累的有关  $CO_2$  腐蚀的现场经验进行详细分析的

基础上建立的，此外也考虑到其他公司的数据。这一模型把  $\text{CO}_2$  分压、在线 pH 数据、 $[\text{Ca}^{2+}]/[\text{HCO}_3^-]$  值、自由乙酸浓度等作为腐蚀穿孔因素，可用来预测十年内钢管穿孔的危险性。

LIPUCOR 腐蚀预测模型利用温度、 $\text{CO}_2$  浓度、水化学组成、流动性质、流体流速、物流特征、材料组成等因素计算腐蚀速度<sup>[9]</sup>。这一模型建立于大量的实验室和现场数据的基础之上。该模型验证过的历史实例超过 90 个。

SSH 模型由 Hydro、Saga、Statoil 与 IFE 等公司共同完成<sup>[10]</sup>。该模型建立于实验室低温数据及现场  $100^\circ\text{C}$  以上腐蚀数据的基础上，可用来预测最大腐蚀危害。

根据电化学反应机理、传质和膜形成过程，IFE 公司正在建立一个新的  $\text{CO}_2$  腐蚀预测模型。该工作的前一部分最近已经发表<sup>[11]</sup>，可应用于无表面保护膜体系。

USL 模型可对凝析气井的腐蚀速度、温度、流速等进行预测<sup>[12]</sup>。

CLI International 公司开发成功 Predict<sup>TM</sup> 软件工具包<sup>[13]</sup>，这一模型的基础是有关  $\text{CO}_2$  腐蚀的 de Waard-Milliams 方程，同时考虑到其他的一些校正因子。这一模型中， $\text{CO}_2$  的有效分压是通过体系介质的 pH 值求得。

## 5.2 Shell 95 半经验模型

如上所述，预测  $\text{CO}_2$  腐蚀性有各种各样的预测模型，由荷兰人 C. de Waard 等人提出的 Shell 95 半经验模型<sup>[14]</sup> 应用最为广泛，现简述如下。

### 5.2.1 理论基础

在腐蚀组分的传质过程跟不上腐蚀反应的动力学过程中，腐蚀速率  $v_{\text{corr}}$  近似表示如下

$$v_{\text{corr}} = [\text{CO}_2] / \left( \frac{1}{k_r} + \frac{1}{k_m} \right) \quad (5-1)$$

式中  $k_r$  和  $k_m$  分别是腐蚀反应的动力学速率常数及本体溶液中溶解的  $\text{CO}_2$  在金属表面的扩散速率常数。式 (5-1) 可进一步简化为

$$\frac{1}{v_{\text{corr}}} = \frac{1}{v_r} + \frac{1}{v_m} \quad (5-2)$$

式中  $v_r$  是当传质为有限快时的最大腐蚀反应速度； $v_m$  是腐蚀组分最快的传质速率

$$v_m = k_m [\text{CO}_2] \quad (5-3)$$

传质系数  $k_m$  受扩散层的厚度影响，对于湍流状态的含  $\text{CO}_2$  介质液体，有

$$k_m = c_m \frac{D_{\text{CO}_2}^{0.7}}{\nu^{0.5}} \frac{U^{0.8}}{d^{0.2}} \quad (5-4)$$

此处  $c_m$  是一个常数； $D_{\text{CO}_2}$  是  $\text{CO}_2$  在水中的扩散系数； $\nu$  是水的动力学粘度； $U$  是流动介质的速度； $d$  一般是充满介质的管线直径。式 (5-3) 可以写成

$$v_m = c_m \frac{D_{\text{CO}_2}^{0.7}}{\nu^{0.5}} \frac{U^{0.8}}{d^{0.2}} H \cdot p_{\text{CO}_2} \quad (5-5)$$

$H$  是  $\text{CO}_2$  溶解的 Henry 常数。在 20 ~ 80℃ 范围内，如式 (5-4) 所示，温度对  $D_{\text{CO}_2}$ 、 $\nu$  和  $H$  的综合影响是相同的，因此在此温度区间，温度的变化对  $v_m$  的影响不明显，因此式 (5-5) 可简化为

$$v_m = c_m' \frac{U^{0.8}}{d^{0.2}} p_{\text{CO}_2} \quad (5-6)$$

$c_m'$  是一个与温度无关的常数。

当电荷转移控制腐蚀反应的进行时，腐蚀速率常采用如下的方程式表示

$$\lg(v_r) = c_1 + \frac{c_2}{T} + c_3 \lg p_{\text{CO}_2} + c_4 (\text{pH}_{\text{actual}} - \text{pH}_{\text{CO}_2}) \quad (5-7)$$

$T$  是绝对温度； $\text{pH}_{\text{CO}_2}$  是在相同  $\text{CO}_2$  分压下纯水中的 pH 值； $c_1$ 、 $c_2$ 、 $c_3$ 、 $c_4$  为常数。

上述方程与 SHELL 91 模型是非常相似的，只是用  $\text{pH}_{\text{CO}_2}$  代替了饱和  $\text{FeCO}_3$  情况下的 pH 值，即  $\text{pH}_{\text{sat}}$ ，简化了计算，预测的效果更接近真实情况。

在 10 ~ 80℃ 的温度范围内, 温度将影响  $\text{CO}_2$  的溶解度和  $\text{H}_2\text{CO}_3$  的电离常数, pH 可近似地表示为

$$\text{pH}_{\text{CO}_2} = 3.82 + 0.00384T - 0.5\lg(p_{\text{CO}_2}) \quad (5-8)$$

根据预测的结果和实际情况的对比, 式 (5-8) 代替 SHELL 91 模型中的  $\text{pH}_{\text{CO}_2}$ , 则

$$\text{pH}_{\text{CO}_2} = 3.71 + 0.00417T - 0.5\lg(p_{\text{CO}_2}) \quad (5-9)$$

式 (5-8)、式 (5-9) 中  $T$  为温度, ℃。

### 5.2.2 数据拟合方法

为了建立一个预测  $\text{CO}_2$  腐蚀特性的模型, 开始往往简化复杂的实际情况。当忽略金属表面已存在的垢时, 金属在 90℃ 的含  $\text{CO}_2$  介质中会形成一层腐蚀产物, 使预测值和真实的腐蚀情况有较大的偏离。另外, 在高  $\text{CO}_2$  分压 (大于 0.65MPa) 下, 也会导致垢的形成而带来误差, 因此预测模型中的  $\text{CO}_2$  分压一般要低于 0.65MPa。

通过研究 St-52 钢在流动条件下的腐蚀规律, 发现当流速在  $13\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$  时, 预测值要低于实际值, 这个原因还不是非常清楚, 可能是因为流速较大时在钢铁表面形成的碳化物层面引起的。为了避免预测的不可靠性, 流速不应当太高。

Shell 95 半经验模型是在已有的简单模型基础上, 对大量的实际腐蚀数据进行非线性回归拟合处理的结果。

### 5.2.3 预测结果的相关性

在 221 组腐蚀数据拟合的基础上, 式 (5-6) 和式 (5-7) 可变为

$$\lg(v_{\text{corr}}) = 4.93 - \frac{1119}{T} + 0.58\lg p_{\text{CO}_2} - 0.34(\text{pH}_{\text{actual}} - \text{pH}_{\text{CO}_2}) \quad (5-10a)$$

$$v_m = 2.45 \frac{U^{0.8}}{d^{0.2}} p_{\text{CO}_2} \quad (5-10b)$$

结合式 (5-2), 该模型预测的  $\text{CO}_2$  腐蚀速度和实测值的相关性如图 5-4 所示, 回归系数  $R_2$  为 0.91。如图 5-5 所示, 实测值和预测值之差服从正态分布, 标准偏差在 25% 左右<sup>[14]</sup>。

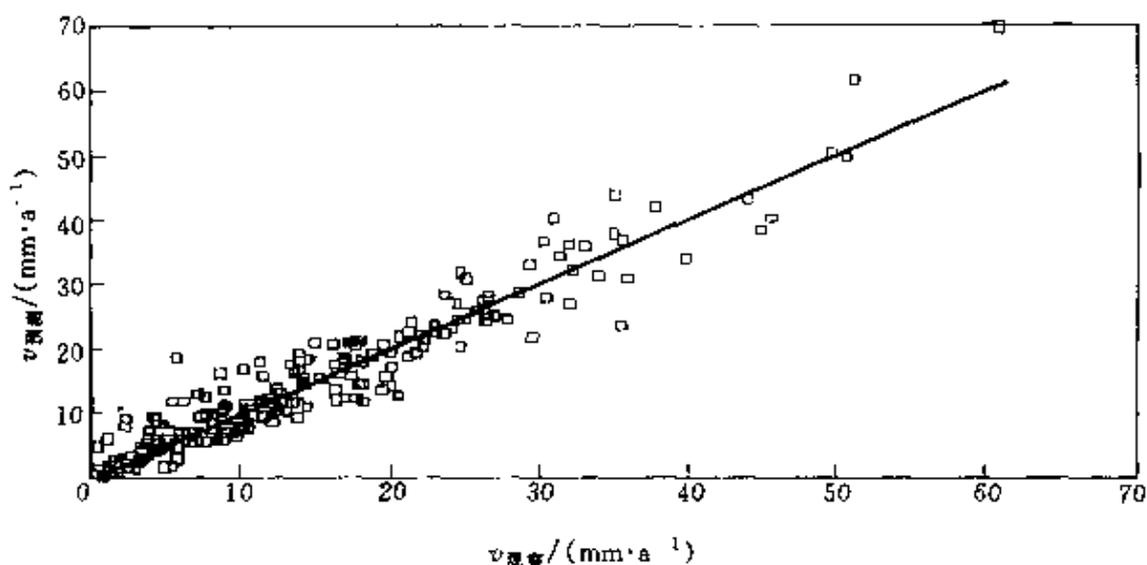


图 5-4 St-52 钢在  $\text{CO}_2$  介质中腐蚀速度的实测值与模型预测值比较

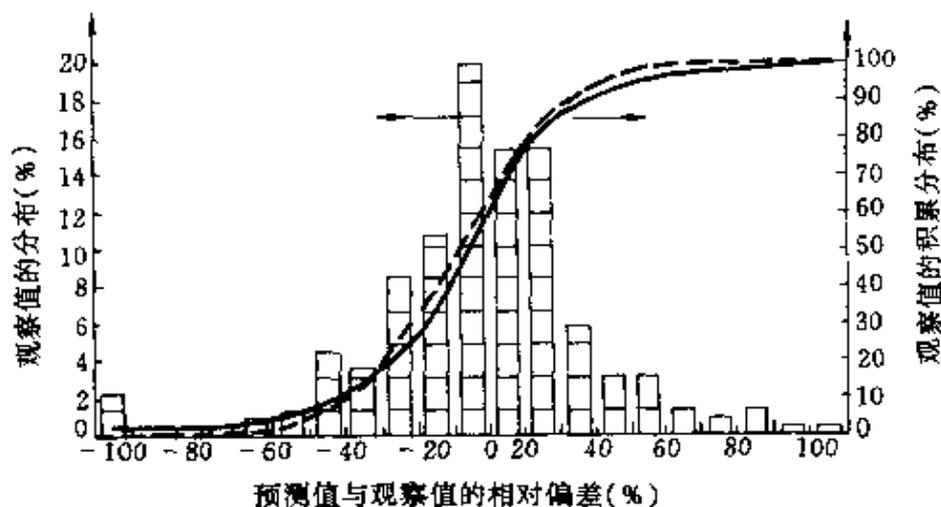


图 5-5 St-52 钢在  $\text{CO}_2$  介质中腐蚀速度的实测值与模型预测值的误差分析

### (1) 流速的影响

如果不考虑传质过程，对上述相同的腐蚀数据拟合，最佳的回归系数  $R_2$  只能达到 0.71。因此，在预测模型中必须考虑传质过程的影响。图 5-6 给出了在不同流速条件下的模型预测结果和实测值的对比。发现在低流速条件下的预测效果不是非常理想，可能是在低流速

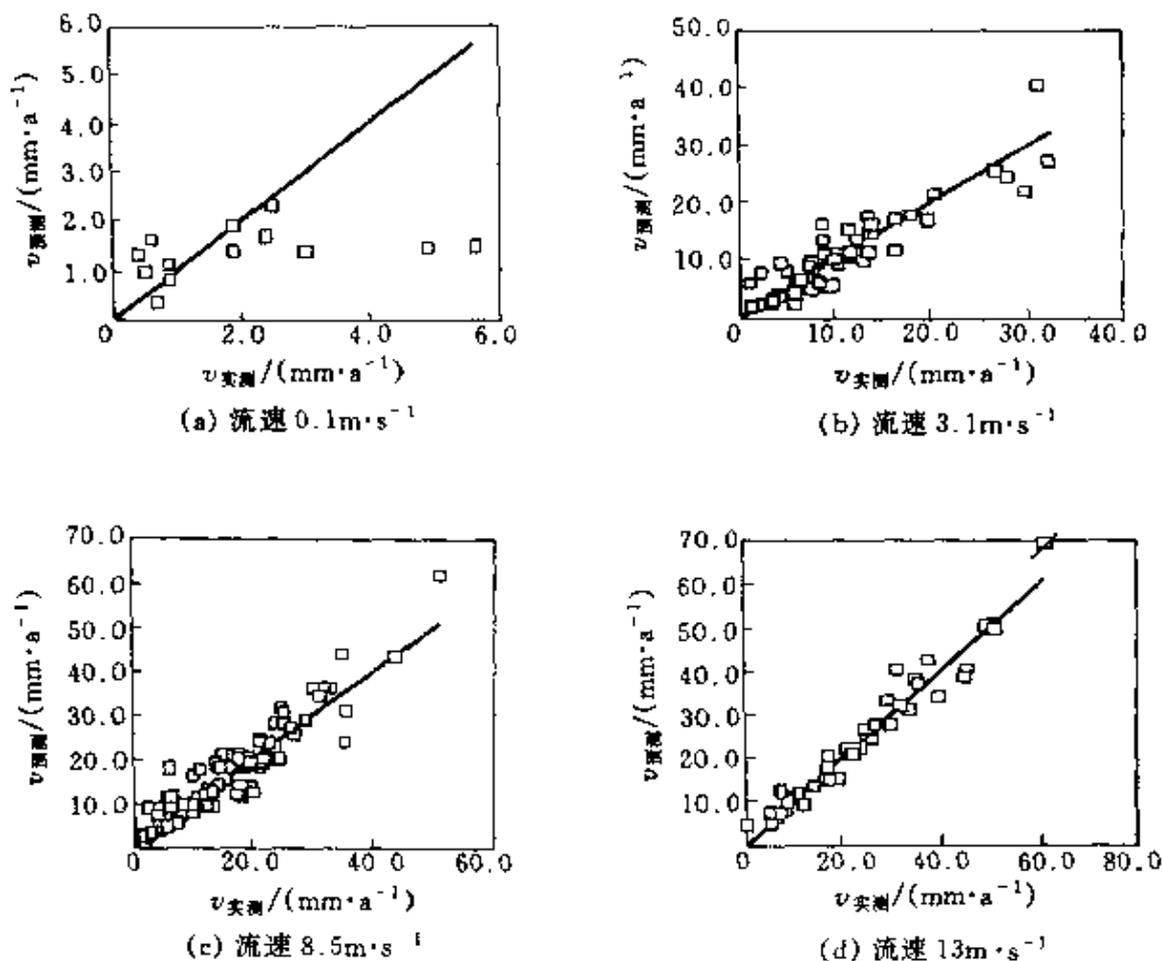


图 5-6 不同流速下  $\text{CO}_2$  腐蚀速度的模型 [式 (5-10)]

预测值与实测值的对比

下流体不是湍流的原因。

随着 pH 值的增大，腐蚀速度对流速的依赖性下降，如图 5-7 所示。这一点在实际应用中是非常重要的，因为溶解的  $\text{FeCO}_3$  会显著提高介质的 pH 值。图 5-8 给出了在不同流速条件下预测值和实测值的对比。

## (2) pH 值的影响

很明显，在预测  $v_{\text{corr}}$  的公式中，pH 值的影响很容易模型化。结合式 (5-8) 和式 (5-10a)，pH 值对  $v_{\text{corr}}$  的影响可表示为 ( $T$  的单位为摄氏温度， $^{\circ}\text{C}$ )

$$\lg v_{\text{corr}} = 6.23 - \frac{1119}{T + 273} + 0.0013T + 0.41 \lg p_{\text{CO}_2} - 0.34 \text{pH}_{\text{actual}} \quad (5-11)$$

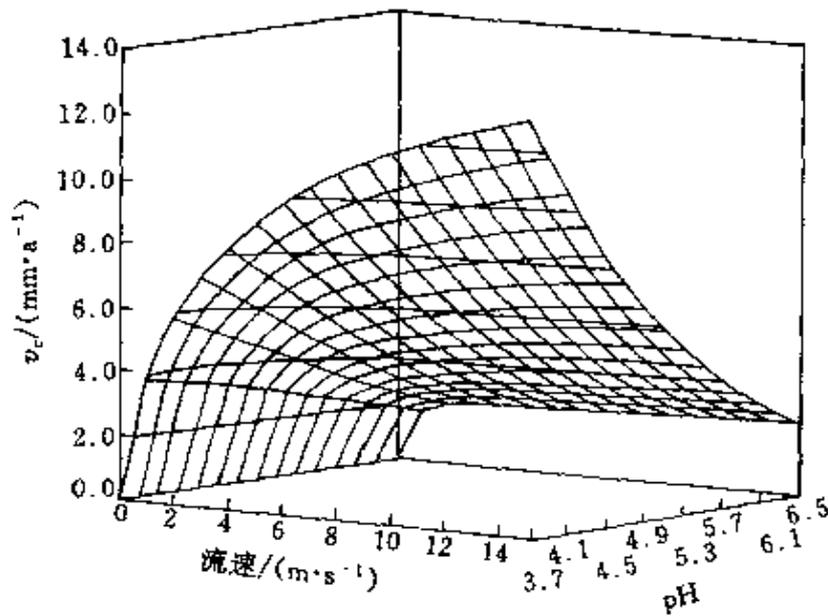


图 5-7 在 40℃、0.1MPa CO<sub>2</sub> 分压下介质流速和 pH 值对 St-52 钢腐蚀速度的影响

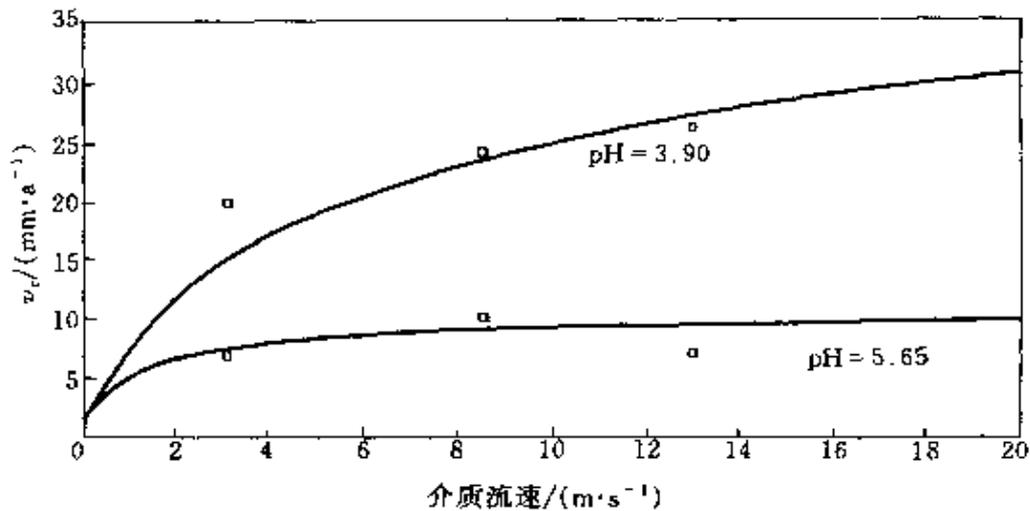


图 5-8 在 40℃、0.25MPa CO<sub>2</sub> 分压下水介质中 St-52 钢腐蚀速度的实测值 (□) 与预测值 (—) 的比较

上式表明当传质过程较快时，腐蚀速度和氢离子浓度之间为简单的线性关系。因此，在低的流速条件下，传质过程控制腐蚀的进行，pH 值的影响将会减少，如图 5-7 中所示。

在实际情形下，介质中溶解的 FeCO<sub>3</sub> 将会控制溶液的 pH 值。由

于  $\text{FeCO}_3$  在介质中的缓慢析出, 导致  $\text{FeCO}_3$  的过饱和, 使介质的 pH 值升高。根据 Johnson 和 Tomson 研究结果<sup>[15]</sup>,  $\text{FeCO}_3$  的析出速度 ( $\text{mol}\cdot\text{s}$ ) 为

$$\text{FeCO}_3 \text{ prec. rate} = A \cdot K_{\text{prec}} \left[ \sqrt{[\text{Fe}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]} - \sqrt{K_{\text{sp}}} \right] \quad (5-12)$$

$K_{\text{sp}}$  是  $\text{FeCO}_3$  的溶度积常数;  $K_{\text{prec}}$  是和温度有关的  $\text{FeCO}_3$  析出常数;  $A$  是单位体积的介质接触的金属表面。通过了解  $\text{FeCO}_3$  的溶解和析出状况来修正腐蚀速度模型。

### (3) 温度的影响

当电荷转移是腐蚀的控制步骤时, 温度对腐蚀速度的影响很大; 在式 (5-7) 中, 主要体现在对  $c_1$ 、 $c_2$  系数的影响上, 具体表达式为 (5-10a)。图 5-9 给出了预测和实测结果的对比。在较低的流速下, 腐蚀主要受控于传质过程, 温度对腐蚀速度的影响可以忽略。

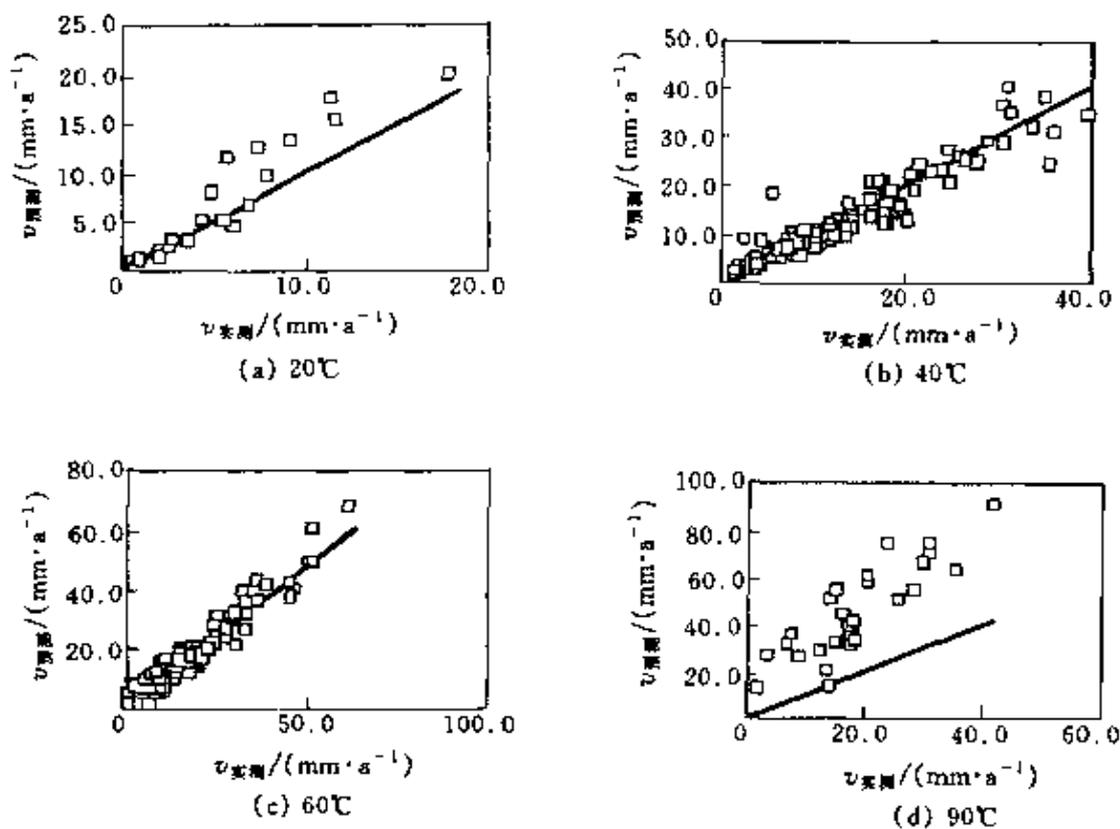


图 5-9 不同温度下  $\text{CO}_2$  腐蚀速度的模型 [式 (5-10)]

预测值与实测值的对比

在高温和高  $\text{CO}_2$  分压下, 图 5-9 证实了预测值偏高, 是由于铁的

表面形成的  $\text{FeCO}_3$  及铁的氧化物会非常明显地减小铁的腐蚀速度。在以前的研究中, 垢对腐蚀的影响用一个多重因子  $F_{\text{scale}}$  来表达, 它代表保护性垢层的覆盖度, 可表示如下

$$\lg(F_{\text{scale}}) = \frac{2400}{T} - 0.44\lg(p_{\text{CO}_2}) - 6.7 \quad (5-13)$$

一般  $F_{\text{scale}}$  小于 1。在模型中添加  $F_{\text{scale}}$  这一因子, 使模型的预测值更接近实测值, 其效果如图 5-10 所示。

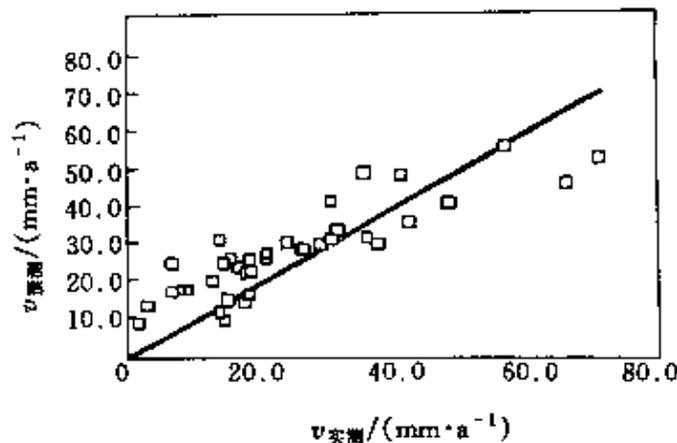


图 5-10 考虑结构因子后腐蚀速度的模型预测值与实测值的比较

#### (4) $\text{CO}_2$ 分压的影响

$\text{CO}_2$  分压和腐蚀速度的关系可表示如下

$$\lg(v_{\text{corr}}) = n \lg p_{\text{CO}_2} + c \quad (5-14)$$

式中  $n$  为  $\text{CO}_2$  分压指数, 一般  $n$  值在 0.7 左右。流速对  $n$  值的影响如图 5-11 所示。随着流速的增大,  $n$  值降低。在较低的流速下,  $n$  值可接近 1。式 (5-14) 中  $c$  是一常数。

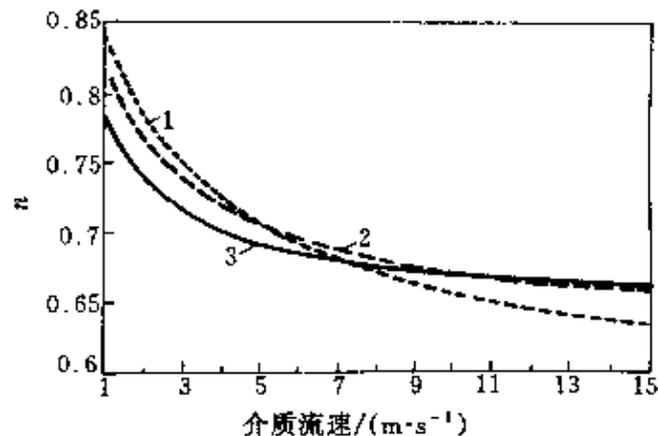


图 5-11  $\text{CO}_2$  分压的指数  $n$  对流速和温度的依耐性 ( $\text{FeCO}_3$  饱和水溶液)

1—60°C; 2—40°C; 3—20°C

### (5) 钢组分和微观结构的影响

最初的模型主要建立在 DIN St-52 管线钢 (含 Cr 0.08%、C 0.18% 的碳素体/珠光体结构正火钢) 基础上, 后来又补充了 15 种低合金钢。所有的实验主要在 60℃, pH 为 4、5、6; CO<sub>2</sub> 分压略高于 0.2MPa, 流速为 3.1、8.5、13m/s。但由于预测的效果不理想, 流速在 0.1m/s 下的结果排除在外。对于 Cor-Ten A 和 Ni 3.5% 钢, 由于 C 和 Cr 的影响较大, 在建立模型时也不予考虑。因此, 通过 13 种钢在 CO<sub>2</sub> 溶液中的实验数据, 其中 8 种正火钢和 5 种调质钢, 对模型进行了补充及修改。

很明显, 只是建立在 DIN St-52 管线钢基础上的模型, 没有考虑钢的结构及组分, 所以对其他钢来说, 不是非常适用。根据钢种结构及组分的影响, 预测 CO<sub>2</sub> 腐蚀规律的经验公式可分为两组, 分别适合于正火钢和调质钢。

正火钢。通过在  $v_{\text{corr}}$  和  $v_{\text{corr}}$  经验公式中添加校正因子  $F_{\text{Cr}}$  和  $F_{\text{C}}$  来建立新的经验公式。在公式中必须预先知道含 Cr 和 C 为 0% 的情况下的  $v_{\text{corr}}$  和  $v_{\text{m}}$  值。具体的表达式为

$$\lg(v_{\text{corr}}) = 4.84 - \frac{1119}{T} + 0.58 \lg p_{\text{CO}_2} - 0.34(\text{pH}_{\text{actual}} - \text{pH}_{\text{CO}_2}) \quad (5-15)$$

$$v_{\text{m}} = 2.8 \frac{U^{0.8}}{d^{0.2} p_{\text{CO}_2}} \quad (5-16)$$

$$F_{\text{Cr}} = \frac{1}{1 + (2.3 \pm 0.4) x_{\text{Cr}}} \quad (5-17)$$

$$F_{\text{C}} = 1 + (4.5 \pm 1.9) x_{\text{C}} \quad (5-18)$$

$$v_{\text{corr}}' = v_{\text{corr}} F_{\text{Cr}} \quad (5-19)$$

$$v_{\text{corr}}' = v_{\text{corr}} F_{\text{C}} \quad (5-20)$$

式中  $x_{\text{Cr}}$ 、 $x_{\text{C}}$  分别为 Cr 和 C 在钢中的百分含量。

图 5-12 给出了正火钢在 CO<sub>2</sub> 介质中腐蚀速度的预测效果, 与实测值之间的回归系数  $R_2$  为 0.83, 说明预测模型较为理想。

调质钢。也通过在  $v_{\text{corr}}$  和  $v_{\text{corr}}$  的经验公式中添加校正因子  $F_{\text{Cr}}$  和

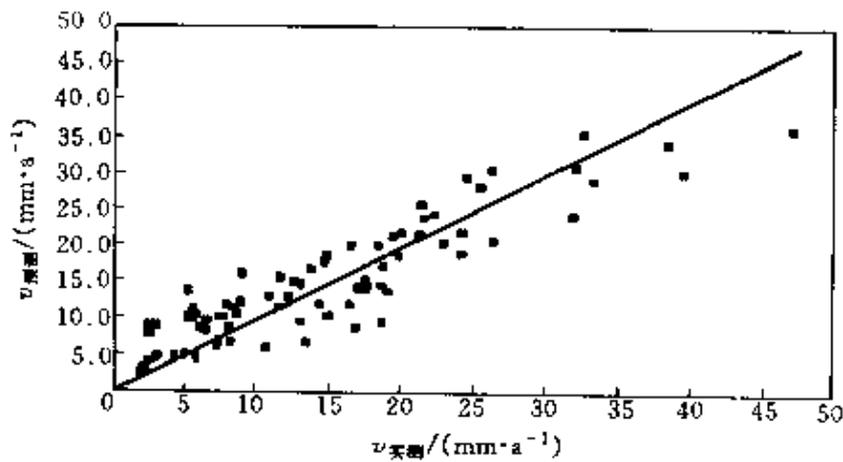


图 5-12 考虑到钢组成校正因子后正火钢在  $\text{CO}_2$  介质中腐蚀速度的模型预测值与实测值的比较

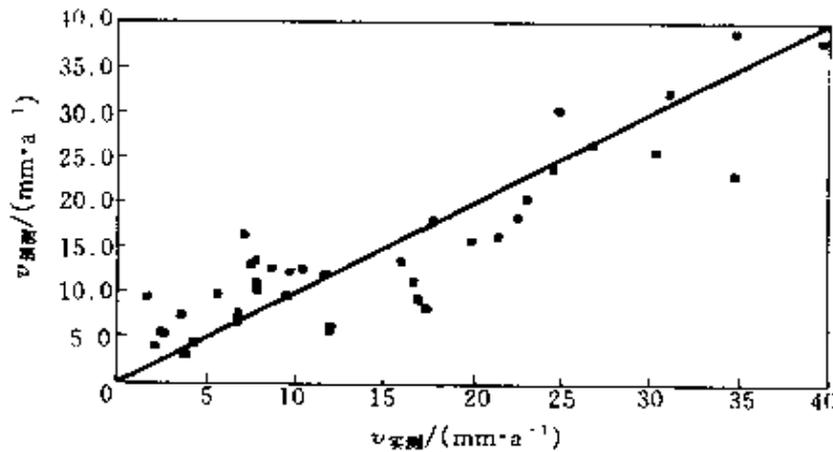


图 5-13 考虑到钢组成校正因子后调质钢在  $\text{CO}_2$  介质中腐蚀速度的模型预测值与实测值的比较

$F_C$  来建立如下新的经验公式

$$v_{\text{corr}}' = v_{\text{corr}} F_{Cr} \quad (5-21)$$

$$F_{Cr} = \frac{1}{1 + (1.4 \pm 0.3) x_{Cr}} \quad (5-22)$$

$$v_{\text{corr}}' = v_{\text{corr}} F_C \quad (5-23)$$

$$F_C = 1 \quad (5-24)$$

$$\lg v_{\text{corr}} = 5.07 - \frac{1119}{T} + 0.58 \lg p_{\text{CO}_2} - 0.34 (\text{pH}_{\text{actual}} - \text{pH}_{\text{CO}_2}) \quad (5-25)$$

$$v_m = 2.7 \frac{U^{0.8}}{d^{0.2}} P_{CO_2} \quad (5-26)$$

图 5-13 给出了调质钢在  $CO_2$  介质中的预测效果, 与实测值之间的回归系数  $R_2$  为 0.8, 比正火钢的模型差一点, 但预测模型也较为理想。

### 参 考 文 献

- 1 Condensate well corrosion. National Gasoline Association of America, Tulsa OK
- 2 Corrosion of oil and gas-well equipment. American Petroleum Institute, Dallas, 1958
- 3 J-L. Crolet, M. R. Bonis. SPE Production Engineering. 1991, 6(4): 449
- 4 C. de Waard, D. E. Milliams. Corrosion. 1975, 31: 131
- 5 C. de Waard, U. Lotz, D. E. Milliams. Corrosion. 1991, 47(12): 976
- 6 C. de Waard, U. Lotz. Corrosion '93, Paper 69. NACE, Houston, Tx, 1993
- 7 C. de Waard, U. Lotz, A. Dugstad. Corrosion '95, Paper 128. NACE, Houston, Tx, 1995
- 8 A. Dugstad, L. Lunde, K. Videm. Corrosion '94, Paper 14. NACE, Houston, Tx, 1994
- 9 Y M. Gunaltizn. Corrosion '96, Paper 27. NACE, 1996
- 10 NORSOK standard, M-11P-001, pub. Norsk Teknologistandardisering
- 11 S. Nesic, J. Posflehwaite, S. Olsen. Corrosion. 1996, 52(4): 280
- 12 C. D. Adams, J. D. Garber, R. K. Singh. Corrosion '96, Paper 31. NACE, Houston, Tx, 1996
- 13 'Predict'. The ultimate software solution for corrosion prediction. CLI International
- 14 C. de Waard, U. Lotz, A. Dugstad. Corrosion '95, Paper 128. NACE, Houston, Tx, 1995
- 15 M. L. Johnson, M. B. Tomson. Corrosion '91, Paper 268. NACE, 1991
- 16 M. B. Kermari, L. M. Smith.  $CO_2$  Corrosion Control in Oil and Gas Production. European Federation of Corrosion Publication, No. 23, 1997

## 第6章 二氧化碳腐蚀的检测与监测

定期的腐蚀检测与监测，给出接触含  $\text{CO}_2$  介质的设备及管线的腐蚀状况，是及时发现和消除事故隐患的关键，也是适时维修保养决策的依据。从技术经济的角度考虑，尽管所花的代价较高，但对避免重大事故和更大的经济损失，具有深远的意义。

$\text{CO}_2$  腐蚀的检测与监测技术主要包括：挂片法、瞬时腐蚀速度测量的电化学方法、剩余厚度测量法、介质成分分析法、氢探头法、电阻法等<sup>[1]</sup>，现简述如下。

### 6.1 挂片法

挂片法是一种最普遍的监测金属管道或容器内腐蚀的方法<sup>[2,3]</sup>。从挂片的重量变化及对挂片的肉眼观察，结合挂片样品表面腐蚀产物的分析及形貌变化，可以得到介质腐蚀特性的详尽资料，如均匀腐蚀速度和腐蚀类型。这种试验通常是长期的，在含  $\text{CO}_2$  的介质中进行现场挂片，时间至少在两周以上，得到的是整个试验阶段的平均腐蚀速率。

挂片法是一种可靠方法，但实验结果与样品的形状、样品表面的处理、挂片时间的长短、挂片的支架等因素又有紧密联系，因此结论又有一定的任意性。所以在现场通过挂片方法检测介质内腐蚀的状况时，最好按照相应的国际标准或国家标准、部颁标准。在确定含  $\text{CO}_2$  的回注污水介质的腐蚀性时，中华人民共和国石油天然气行业标准“碎屑岩油藏注水水质推荐指标及分析方法”（SY/T 5329—94）对样品作了明确规定：挂片的材质一般使用 A3 钢，试片形状为长方形，大小为  $(76 \times 13 \times 1.5) \text{ mm}^3$ ，在一端距边线 10 mm 处钻一直径为 8 mm 小孔并打号。样品的表面粗糙度为  $0.63 \sim 1.25 \mu\text{m}$ 。

在挂片方法中，对支架的严格要求也往往是挂片数据可靠性的保

证。一般说来，支架不应妨碍试样与腐蚀介质间的自由接触，不应改变介质在试样表面与本体溶液中的流动状态，同时使试样装取方便、牢固可靠。支架本身最好是惰性的，如采用聚四氟乙烯或尼龙材质等，如果是非惰性的，要保证支架和挂片试样之间的电绝缘，同时还要保证试样与支架之间不形成缝隙。总之，支架设计的合理与否是非常重要的一个环节。

在含  $\text{CO}_2$  的油气工业中，评价地面管线中介质的腐蚀性时，支架的设计较为成熟。这在中华人民共和国石油天然气行业标准 SY/T

5329—94 中已经详细的阐述。低压挂片支架和高压挂片支架分别如图 6-1 和图 6-2 所示。然而评价井下油-气-水介质腐蚀性时，由于井下的介质处于高温高压的流动状态，同时油管是深埋在地下的，这给挂片支架的设计带来很大难度，目前还没有相应的标准。根据井下挂片的经验，塔里木油田和中国科学院金属腐蚀与防护研究所合作设计了适合于井下挂片的装置，其示意如图 6-3 所示。在油田常用的加重杆上开出两对槽，槽上有一螺孔，用于固定挂片样品。距样品槽

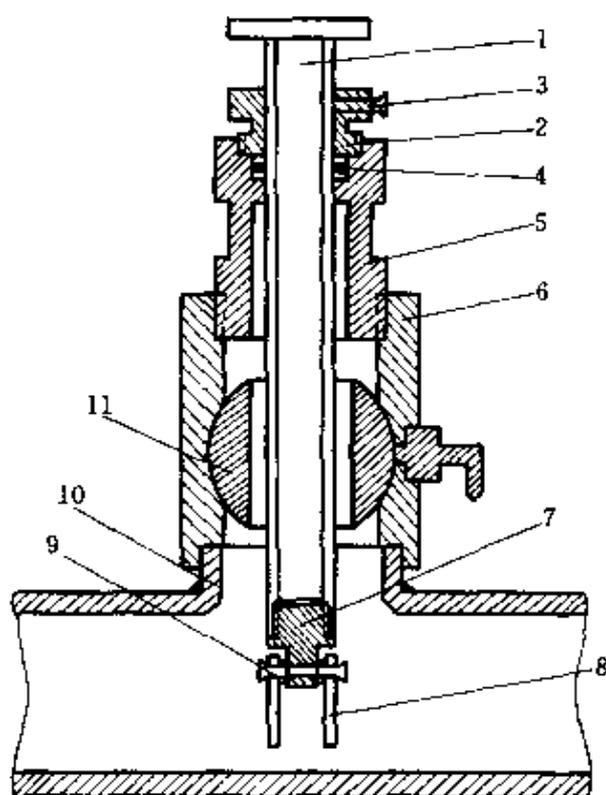


图 6-1 低压挂片支架

- 1—拉杆；2—压帽；3—固定螺丝；4—O型密封圈；  
5—接管；6—阀门；7—试片支架；8—试片；  
9—试片固定螺丝；10—输水管；11—阀门手柄

由近及远的部件依次为：聚四氟乙烯垫片、挂片样品、聚四氟乙烯垫片、套有聚四氟乙烯套管的金属螺杆或螺帽。采用聚四氟乙烯垫片和聚四氟乙烯套管的目的是将挂片样品与其他的金属材料绝缘。样品槽

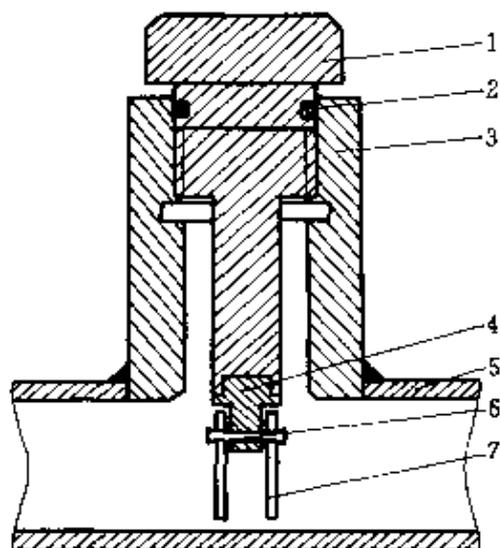


图 6-2 高压挂片支架

- 1—丝堵螺帽；2—O型密封圈；3—接管；  
4—试片支架；5—输水管；  
6—试片固定螺丝；7—试片

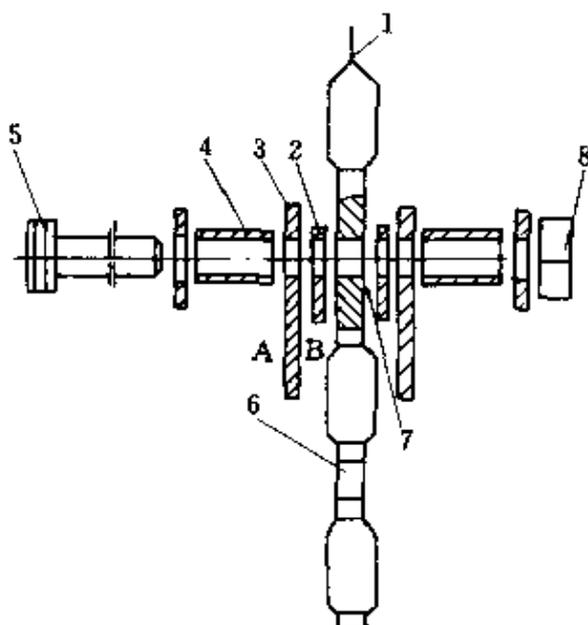


图 6-3 井下挂片支架

- 1—人井钢丝；2—聚四氟乙烯垫片；  
3—挂片试样；4—聚四氟乙烯套管；  
5—螺杆；6—样品槽；7—螺孔；  
8—螺帽

的深度保证样品不能露出加重杆的直径范围，通过加重杆的保护，使挂片样品不碰在油管上。每个槽的两边要求有一定的坡度，使油井的原油流过挂片样品表面的状况和在油管内的流动状况保持一致。这样，既保证了挂片样品不易掉落井下，又保证了测量结果的可靠性，同时又不影响油井的正常生产。

在实验室里评价  $\text{CO}_2$  介质的腐蚀性和缓蚀剂性能的主要实验方法依然是挂片法（中华人民共和国石油天然气行业标准 SY/T 5273—91 中“油田注水缓蚀剂评价方法”），可在常温常压挂片装置、高温高压挂片装置（图 6-4）和流动试验装置上进行（图 6-5）。

在油气工业中，中华人民共和国石油天然气行业标准 SY/T 5329—94 中规定回注污水的挂片平均腐蚀速度应当低于  $0.076\text{mm/a}$ 。其中对水质的点蚀程度分为 3 级，即无点腐蚀、轻微点腐蚀和明显点腐蚀。

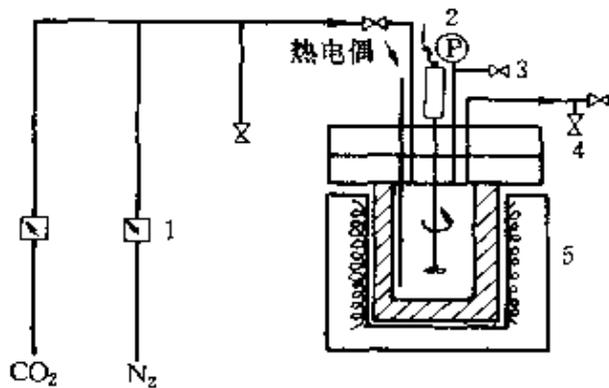


图 6-4 高温高压挂片装置

1—流量计；2—搅拌；3—压力表；  
4—压力源；5—加垫器

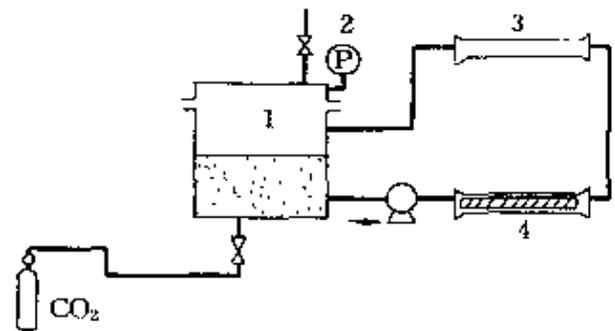


图 6-5 流动试验装置

1—容器；2—压力表；3—试样夹(管)；  
4—试样夹(挂片)

## 6.2 瞬时腐蚀速率测量的电化学方法

瞬时腐蚀速度和平均腐蚀速度是两个完全不同的概念。平均腐蚀速度 ( $v$ ) 反映材料在介质中一段时间内的腐蚀状况，而瞬时腐蚀速度 ( $I$ ) 反映了材料在某一时刻的腐蚀状况。但两者又有一定的联系，即

$$v = \frac{\int I \times dt}{t}$$

目前，广泛用于管线内腐蚀监测的瞬间腐蚀速度电化学测量方法主要有三种，分别简述如下。

### (1) 极化电阻 (LPR) 测量

在腐蚀金属上施加一个较小的极化电位时，极化曲线呈线性关系，即施加的电压和电流成正比关系。直线的斜率为极化电阻（或极化阻力），以  $R_p$  表示，即

$$R_p = \Delta E / \Delta I$$

$$i_{\text{corr}} = \frac{b_a b_c}{2.303(b_a + b_c)} \cdot \frac{1}{R_p}$$

$i_{\text{corr}}$  为金属材料的自腐蚀速度； $b_a$  和  $b_c$  为腐蚀反应阴极和阳极的

Tafel 斜率。这就是有名的线性极化方程式，也称 Stern-Geary 方程式。上式表明金属材料的腐蚀速度与极化阻力成反比。这是极化电阻测量仪确定腐蚀速度的原理。该方法的优点是能够快速反应材料在  $\text{CO}_2$  介质中的瞬时全面腐蚀速度，对试样表面几乎没有破坏。它的缺点是只适合于高电导的介质，当介质电导率较低时，例如在高阻抗的油水介质中，误差往往很大。

### (2) 弱极化瞬时腐蚀速度测量

由于线性极化施加的电位相对较低，相应的极化电流也较小，信号较低，因此带来的误差较大。通过强极化区测量金属的腐蚀速度时，外加的极化电位较高，破坏了电极表面的状态，不能进行连续测量，因此介于二者之间的弱极化测试技术得到了很好的应用。

Barnart 在 1970 年提出了两点法和三点法测定金属瞬时腐蚀速度的理论<sup>[2,3]</sup>可以确定金属材料在  $\text{CO}_2$  介质中的瞬时腐蚀速度和 Tafel 斜率。这些方法从本质上说，就是在腐蚀电极的弱极化范围内，根据腐蚀反应的特点和腐蚀速度方程，通过相应的简化方程式来确定金属材料在一定电位下在  $\text{CO}_2$  介质中的瞬时腐蚀速度。与线性极化电阻测量法比较，它的优点是不受腐蚀体系线性度限制，也无须预知 Tafel 斜率。

### (3) 交流阻抗探针技术

从本质上来说，交流阻抗技术也是一种线性极化测量方法。一般采用小幅正弦波交流信号扰动腐蚀金属，观察体系在稳态时对抗动的跟随情况，记录腐蚀金属的阻抗，获得腐蚀金属的极化电阻  $R_p$ 、金属介质界面电容、溶液的电阻等信息，经过相应的解析，反映腐蚀的有关信息例如全面腐蚀和局部腐蚀速度等。相对来说，这种测量技术的实用性更强，可测定金属在含  $\text{CO}_2$  的高阻抗介质中的腐蚀行为。

## 6.3 氢探头法

氢探头是用来检测（监测）由腐蚀反应所产生的氢渗入金属材料内部而引起设备破坏的危险趋势及程度，也可以反映金属材料在含  $\text{CO}_2$  介质中的腐蚀程度，同时氢探头还可用来检测材料在远低于设计

应力和许用应力条件下发生低应力腐蚀裂开和氢鼓泡危险性。

目前，广泛使用的氢探头有压力型氢探头、真空型氢探头和电化学氢探头三类。

### (1) 压力型氢探头

压力型氢探头 (Pressure Hydrogen Probe, 简称 PHP) 在油田中已使用多年<sup>[4,5]</sup>, 它是通过制造一个封闭的空腔, 测量其中积聚的氢的压力。采用一根没有焊缝和接头的钢管, 一端封闭, 另一端通过泄放阀门使空腔与一个压力表相连。通过适当的装置使探头的封闭端进入待测环境中。随着钢管外壁的腐蚀, 一部分氢将扩散进入钢管的内部并合成氢分子, 导致压力的增加。压力增加的速率反映了探头在环境中的腐蚀渗氢速率。

PHP 可方便地安装在任何位置, 正常工作于  $\text{CO}_2$  酸性体系中的液相或气相环境中。它是一种简单的积聚型仪器, 氢渗透率必须从单位时间内压力的积累来计算, 这就要求对探头作定期读数。其灵敏度受压力测量器灵敏度的限制。PHP 结构简单, 不需要外加能源, 通常能在 24h 内反映出氢渗透率的变化。此法能测量到的氢在金属材料中的最小渗透率为  $10^{-6} \text{mm}^3 \cdot \text{mm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ , 它的测量灵敏度比电化学法低两个数量级。

### (2) 真空型氢探头

真空型氢探头 (Vacuum Hydrogen Probe, 简称 VHP) 是利用真空管外壁 AISI 1020 钢的腐蚀反应引起其栅流变化, 栅流的数值与管中的氢的数量成正比, 从而很容易得出氢的渗透速率。它的工作压力比 PHP 低得多, 因而对氢含量的变化反应更灵敏<sup>[6]</sup>。氢收集室的真空度 ( $10^{-6} \text{Pa}$ ) 由磁性离子真空泵维持。发生在探头表面的腐蚀阴极反应产生一定数量的原子氢, 其中一部分扩散进入探头壁, 在一定的浓度梯度下, 原子氢将扩散穿过器壁, 在另一侧合成氢分子。一旦气态氢处于探头内收集室的真空中, 它将在一个压力梯度下扩散到磁性离子真空泵, 在那里被离子化, 同时被泵入一个巨大的阴极区。氢离子化时产生的电流即为氢电流<sup>[7]</sup>。

氢探头 (HP) 可制成手指型和补钉型两种探头。手指型探头

(Finger Probe) 适合于流线型管道、容器和罐，并可以从设备上移走作定期检查和清洗。仪器壁较薄 (0.89mm)，能十分灵敏地响应体系环境的变化，但在腐蚀性强的环境中使用寿命较短。

补钉式探头 (Patch Probe) 使用管线或容器壁作为探头的表面来追踪渗透“补钉”下面管壁的氢。补钉式探头处于与测试体系相同的环境，能提供更真实的情况。仪器的壁较厚 (4.00mm)，能够经受更大的压力和腐蚀性更强的环境，但这也降低了灵敏度，增加了响应时间。它难以移动、检查、清洗。

Lawrence 发明了一种真空型氢探头<sup>[8]</sup>，使用一台内部装有只允许氢气通过的 Pd/Ag 窗口式氢检测器来测量氢气的分压 ( $10^{-6}$ Pa)。使用时，将测量器封闭在收集氢的的小的腔室里，清洗并充入惰性气体以消除氧对氢的干扰，然后测量积集一段时间后氢的压力。

真空型氢探头的电子设备价格昂贵，需要外加电源，且该探头目前只能在实验室中使用。

### (3) 电化学氢探头

1962 年，电化学家 Devanathan 和 Stachurski 采用一种电化学方法来研究氢在金属中的渗透速率<sup>[9~11]</sup>，其主要结构是由金属箔双面电极及两侧的两个电解槽组成，箔的一侧处于自由腐蚀或阴极充氢状态，另一侧（表面镀有催化剂钨活性层）则在  $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的氢氧化钠溶液中处于阳极钝化状态，采用恒电位仪对阳极侧施加一个氧化电位，则能将由充氢侧扩散过来的原子 H 氧化掉，其氧化电流密度就是原子氢扩散速率的直接量度。

许多科学工作者利用 Devanathan-Stachurski 电池制作成能在工程中应用的各种电化学氢探头 (Electrochemical Hydrogen Probe, 简称 EHP)。Yamakawa<sup>[12]</sup>设计的氢探头采用  $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的氢氧化钠溶液为电解液，氧化汞电极为参比电极，在被测的金属构件表面镀镍，用恒电位仪控制 0.15V (vs Hg/HgO) 氧化电位进行氢渗透监测。在监测氢之前，先要进行表面处理、镀镍和电解池安装三个步骤。

French 和 Hurst 设计了另一种电化学氢探头，由于它像补钉一样安装在测试容器的外部，故称为补钉式氢探头 (Hydrogen Patch

Probe)<sup>[13]</sup>。该氢探头是采用 96% 的浓硫酸为电解液。它包括一个塑料盒，一片钯箔和一个记录仪。将测量设备的外壁磨光，钯箔置于其上，含有硫酸的塑料盒加在钯箔上，设备腐蚀过程中产生的氢原子会渗过器壁，穿过钯片，进入硫酸溶液中，用恒电位仪控制氧化电位使扩散到钯片上的原子 H 氧化，产生可测量的电流，进而由测量到的原子 H 氧化电流可以计算出氢的渗透速率。

Deluccia 和 Berman 使用 Ni/NiO 电极代替恒电位仪作为稳定的不极化电极，消除了用于控制阳极电位的复杂电化学设备，发明了“藤壶式 (Barnacle)”氢探头<sup>[14]</sup>。该氢探头可用磁铁固定在钢表面，在与电解液接触的钢表面预先经过镀镍或镀钯处理，防止由铁的氧化而产生较大的非原子氢氧化电流干扰测量结果。Ni/NiO 电极能够将钢铁表面维持在适当的电位，从而有足够的产生所需的电流。探头

附着在钢铁设备外壁，到达钢铁表面的氢原子被 NiO 电极产生的驱动电位所氧化，氧化过程中产生的电流即可表示氢的渗透速率。这种氢探头已在重水生产设备、含硫化氢和 CO<sub>2</sub> 气田等多种场合进行了现场应用<sup>[15,16]</sup>。

张学元、杜元龙等以 Devanathan-Stachurski 电池为基础，成功地研制了一种新型的应力腐蚀裂开敏感性检测仪<sup>[17~23]</sup>。该检测仪的核心部件为一种外置式原子氢

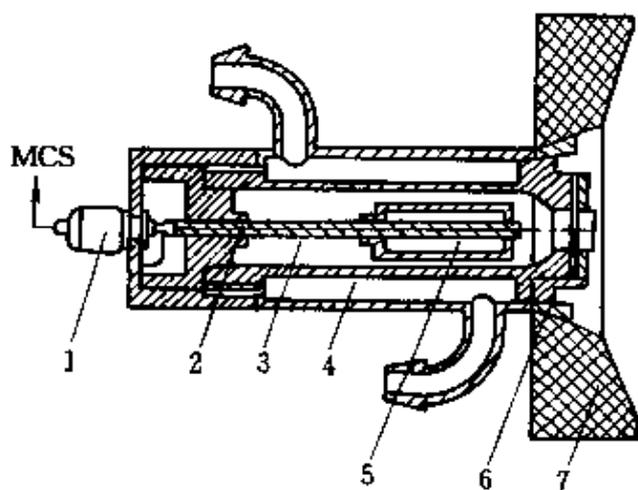


图 6-6 外置式原子氢传感器

- 1—电插座；2—Ni 棒；3—碱液；4—水冷夹套；  
5—金属氧化物阴极；6—Pd70Ag30 合金箔；  
7—安装座；MCS—监控系统

传感器，如图 6-6 所示。传感器利用 Pd 合金箔作为测量原子氢渗透速率的敏感电极。当 Pd 合金箔的外侧和设备的金属外壁接触时，由于设备处于强腐蚀介质中，原子氢渗入钢铁内部，扩散并穿透设备外壁和 Pd 合金箔，到达 Pd 合金箔的内表面。当传感器的两个电极

(阴、阳极) 连通时, 就形成了一个燃料电池, 原子氢在 Pd 合金箔阳极内侧被氧化。氧化原子氢传感器的阴极为高比表面的氧化物粉末电极, 两电极之间由浸透碱液的隔膜与碱液相接触。传感器的短路电流可以作为原子氢渗透速率的直接表征。该检测仪对两种主要管线钢 16Mn 钢和 A3 钢及其带焊缝材料在腐蚀性介质中的强度/脆性进行了相应的信号标定, 即确定了传感器的信号与装置用钢发生低应力脆性断裂危险性之间的对应关系, 从而赋予测得的信号特定的物理意义。

#### 6.4 无损检测——腐蚀形貌和剩余厚度测量

无损检测主要指超声检测技术、涡流技术、热象显示技术、射线照相术、声发射技术等。

##### (1) 超声检测技术

用一个压电晶体向待测材料发射声波, 利用超声波在金属中的响应关系而发展的一种监测(监测)孔蚀和裂纹缺陷及厚度的方法。通常有超声波回波法和基于连续波的共振法两种。这种技术的优点是超声探头只需要放在设备的一侧即可测量, 一般放在未被腐蚀的设备表面。在测量厚度时, 其测量精度的能力为  $\pm 0.02$  mm。目前这方面的仪器有声波井径仪, 利用超声技术测量套管内径。

##### (2) 涡流技术

利用交流磁场使位于磁场中的金属物体感应出涡流, 这个涡流的分布和强弱与激励交流电的频率、被测部位的金属材料、尺寸和形状等有关, 由此可以检测(监测)材料的表面缺陷和腐蚀状况, 如可能存在的蚀孔、裂纹和全面腐蚀及剩余厚度等。这种技术通常把线圈做成适当的探头, 在被测表面上来回移动。根据此原理制成的测井仪可以探测管内壁的损坏情况, 其探测的深度为 1mm。该仪器还可以通过磁通量漏失的原理, 即根据套管缺陷的附近产生磁力线的畸变来表示套管内侧和外侧的缺陷。

##### (3) 热象显示技术

热象显示技术即红外图象法, 利用合适的红外探测系统, 测量材料表面由于腐蚀而引起的温度变化, 作出构件的等温线图, 从而反映

材料腐蚀的分布状况及材料剩余厚度。它可以在很宽的温度范围内使用，典型范围是 20~2000℃。一般说来，这种技术较适用于检测腐蚀分布而不是腐蚀的发展速度。渤海油田采用此项技术成功地观察了油管的内壁状况，如图 6-7 所示（见书后彩色插页），很容易发现油管内壁的大量结垢。

#### (4) 射线照相技术

射线照相技术可以检测局部腐蚀和剩余厚度。使用最普遍的是 X 射线，也使用同位素和高能射线，这种技术取决于射线在材料中的穿透性。射线穿过金属材料作用于照相底片，将会直接显示材料的厚度。

#### (5) 声发射技术

材料在受到 CO<sub>2</sub> 腐蚀时，都伴随有声能的释放。声发射技术就是利用合适的转换器，将声能转换成电信号供放大和视觉显示，通过监听和记录这种声波来检测或监测材料内部缺陷和腐蚀的发生和发展，从而确定剩余厚度、缺陷的位置等。

### 6.5 介质成分分析和工况条件的监测

通过对生产系统介质各因素诸如 pH 值、H<sub>2</sub>S 含量、Fe<sup>2+</sup> 含量、总铁量、Cl<sup>-</sup> 含量、盐度、O<sub>2</sub> 含量、有机酸含量、Ca<sup>2+</sup> 和 Ba<sup>2+</sup> 含量、缓蚀剂等的分析和对工况条件如温度、压力、流速、露点等的监测，能对生产系统的腐蚀与防护状况作出评估。例如，对添加缓蚀剂前后介质含铁量的分析，可以直接测出腐蚀速度的变化以及缓蚀剂的保护效率等。这种方法在用来评价 CO<sub>2</sub> 腐蚀时，往往由于腐蚀沉积物 FeCO<sub>3</sub> 的形成而带来误差。例如，分别在塔里木油田 LN2-3 井口和井下取样，根据行业标准 SY5329—88 中测铁管法测定铁含量。结果表明在井下介质中的铁含量为 42.1 mg·L<sup>-1</sup>，全是 Fe<sup>2+</sup>，而井口的铁含量为 31.8 mg·L<sup>-1</sup>，也全是 Fe<sup>2+</sup>，并且含量小于井下的。从井下到井口，介质中的含铁量减少很多，这样无法从含铁量的变化上判断油管的腐蚀程度。在井下 2850m 处腐蚀样品表面通过 X 射线分析发现了腐蚀二次产物 FeCO<sub>3</sub>，这就是含铁量减少的原因。这也表明了介质成

分测量分析法的局限性。

## 6.6 电阻探针法

处于 CO<sub>2</sub> 介质中的金属材料受到腐蚀时, 横截面积将减小, 金属材料电阻增加。如果这种腐蚀在金属表面上均匀进行, 那么电阻的变化率就与金属的腐蚀量成正比。根据电阻变化, 可以确定 CO<sub>2</sub> 介质的腐蚀性及其介质中缓蚀剂的作用, 这就是电阻探针检测瞬时腐蚀速度的原理。这种技术可用于快速监测介质对材料的全面腐蚀, 但不适于检测局部腐蚀。目前国外市场上的商品电阻探针腐蚀速度测量仪有美国 Magna 公司 (商标牌号为 Corrosometer) 和英国 Nalfloc 公司制造的产品。

### 参 考 文 献

- 1 张学元, 王凤平, 于海燕, 杜元龙. 腐蚀与防护. 1997, 18(3): 8
- 2 吴荫顺, 方智, 何积铨等. 腐蚀试验方法与防腐蚀检测技术. 北京: 化学工业出版社, 1996
- 3 [英] 工业部腐蚀委员会编, 李挺芳译. 工业腐蚀监测. 北京: 化学工业出版社, 1986
- 4 W. H. Thomason. Materials Performance. 1984, 23(5): 24
- 5 L. Auer, F. W. Hewes. Materials Performance. 1964, 2(8): 17
- 6 NACE Group. Materials Performance. 1984, 23(6): 49
- 7 R. W. Vennett. Materials Performance. 1977, 16(8): 13
- 8 C. Lawrence. Presentation at National Association of Corrosion Engineer, T-1c Unit Committee Meeting, Corrosion/82, NACE, Houston, 1982
- 9 M. A. V. Devanathan, Z. Stachurski. Proceedings of the Royal Society. 1962, A270: 90
- 10 M. A. V. Devanathan, Z. Stachurski. J. Electrochem. Soc. 1964, 111(5): 619-623
- 11 M. A. V. Devanathan, Z. Stachurski, W. Beck. J. Electrochem. Soc. 1963, 110(8): 886-890
- 12 Yamakawa. A New Electrochemical Corrosion Hydrogen Sensor. ASTM, STP908, 1986. 221-236
- 13 E. C. French, L. R. Hurst. Corrosion'80, Paper 47, NACE, Houston, TX, 1980
- 14 D. P. Dautovice, M. G. Hay. Materials Performance, 1978, 17(8): 15
- 15 F. M. Mansfeld, S. Jechjaqueat, D. K. Roe. Materials Performance, 1982, 21(2): 35
- 16 J. J. Deluccia, D. A. Bernn. Electrochemical Corrosion Testing, ASTM STP727, 1981: 256
- 17 Y. F. Cheng, Y. L. Du. Britain Corrosion J. 1997, 32(3): 206 ~ 208
- 18 Y. L. Du. 12th Corrosion International Conference. Houston, Published by NACE International, 1993: 2383

- 19 Y. L. Du, "The 1986 Asia Inspection Repair & Maintenance for the offshore and marine industries", Singapore, Co-sponsored by NACE, Houston, paper 24, 1986: 55-471
- 20 杜元龙, 中国发明专利, 公开号: CN 1061849A
- 21 杜元龙, 中国发明专利, 公开号: CN 1050090A
- 22 杜元龙, 中国发明专利, 公开号: CN 1061848A
- 23 程玉峰, 杜元龙, 腐蚀科学与防护技术, 1993, 1

## 第7章 二氧化碳腐蚀的控制

CO<sub>2</sub> 溶于水对钢铁有强烈的腐蚀性，因此，在化学和石油工业中有必要采取一些防护措施控制 CO<sub>2</sub> 腐蚀。这些防护措施主要分为四大类：一是调整碳钢和低合金钢的成分，以增加金属的耐蚀性，甚至采用非金属材料；二是改变金属的使用环境，以降低环境对金属的腐蚀；三是电化学保护；四是采用保护性覆盖层。

### 7.1 应用耐腐蚀合金钢

金属的成分是决定 CO<sub>2</sub> 腐蚀速率的重要因素之一，因此，许多研究人员都试图向碳钢和低合金钢中添加少量的合金元素，以提高其耐蚀性。

当腐蚀速率受腐蚀性物质向腐蚀产物层内部迁移的速度控制时，添加不同的合金元素可使金属表面膜具有不同的保护性能。另外，钢的显微组织也很重要，由于合金元素的加入，也会提高材料的抗腐蚀能力。在第4章中已经对合金元素 Cr、C、Ni 等对 CO<sub>2</sub> 腐蚀的影响作了详细的说明。

#### 7.1.1 耐腐蚀合金钢的应用

一般说来，从短期效益来看，油气田工业中主要采用碳钢和低合金钢为主。近年来，由于技术经济意识的不断提高，耐蚀性能较好的马氏体结构 13Cr 不锈钢、22-25Cr  $\alpha$ - $\gamma$  双相不锈钢等在含 CO<sub>2</sub> 的油井中的应用也逐渐增多。

##### (1) 13Cr 不锈钢

于 150℃ 下，13Cr 不锈钢在含 CO<sub>2</sub> 和 Cl<sup>-</sup> 的溶液中能表现出很好的耐蚀性。和碳钢相比较，即使在流速高达 26m/s 的双相流条件下，该材料也具有很好的耐蚀性。Ikeda 等人研究了 420 型的 13Cr 不锈钢在含 CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>S 和 Cl<sup>-</sup> 的溶液中的腐蚀行为<sup>[1]</sup>，结果表明在超过 150℃

条件下，会发生全面腐蚀；在 60 ~ 120℃ 之间会发生严重的点蚀；在常温下会发生硫化物应力腐蚀开裂。

### (2) 22-25Cr $\alpha$ - $\gamma$ 双相不锈钢

含 25% Cr 的铁素体不锈钢在温度低于 250℃ 的  $\text{CO}_2$ - $\text{Cl}^-$ - $\text{H}_2\text{O}$  的体系中有很好的耐蚀性。由于钝化膜  $\text{Cr}(\text{III})-\text{O}$  和  $\text{Cr}(\text{III})-\text{OH}$  的形成，22-25Cr  $\alpha$ - $\gamma$  双相不锈钢和含 Cr25% 的铁素体不锈钢一样，具有很好的耐  $\text{CO}_2$  腐蚀性能。 $\text{H}_2\text{S}$  在腐蚀介质中的存在，降低了 22-25Cr  $\alpha$ - $\gamma$  双相不锈钢的耐  $\text{CO}_2$  腐蚀性，Mukai 等人报道了在 60 ~ 100℃ 之间，22-25Cr  $\alpha$ - $\gamma$  双相不锈钢会发生选择性的  $\alpha$  相溶解<sup>[2]</sup>，这一结果显示了钢材的冷轧加工过程会降低其耐蚀性。

### 7.1.2 油管 and 套管用钢的优选

按照 API Spec 5CT 和 API 6A 的规定，应根据井深、油气压力等条件选择不同强度级别的油、套管材料。例如，井深为 3000m 以下的浅井和 3000 ~ 4000m 的中深井，所需的油管和套管大部分采用 J-55 和 N-80 低强度级别材料。而对 6000 ~ 7000m 的超深井，则需用 C-95、P110、Q125 或更高强度级别材料的油管和套管（见表 7-1）。近年来，日本、德国的一些钢厂在上述 API 标准基础上提出了它们的系列产品。在低强度范围内，提出了抗硫化物应力腐蚀开裂、低温性能好并且抗挤毁能力强的“超 API 标准”油井套管和油管。在高强度范围内，提供在强度方面“超 API 标准”的油井管，例如 SM-125G、SM-150G、NW-125G、NW-150G、NK-125、NK-140 和 NK-150 等超高强度套管和油管。就钢种而言，以上强度级别的套管和油管一般都采用含 C 0.2% ~ 0.4% 的碳-锰-钼（加微量铌、钒或钛）系列低合金的热轧无缝钢管或高频直缝焊管<sup>[3-5]</sup>。但是，在含  $\text{CO}_2$  的油气井中，国外已采用含铬铁素体不锈钢（9% ~ 13% Cr）。在  $\text{CO}_2$  和  $\text{Cl}^-$  共存的严重腐蚀条件下，采用铬-锰-氮系列的不锈钢管（22% ~ 25% Cr）作油管和套管。在  $\text{CO}_2$  和  $\text{Cl}^-$  共存并且井温也较高的条件下，则应用镍-铬基合金（Supper alloy），或钛合金（Ti-15Mo-5Zr-3Al）。在极强腐蚀的苛刻环境条件下，油井管的螺纹也需满足特殊的要求，这时园螺纹和偏梯形螺纹不能满足使用要求，而须用特殊的螺纹联接来实现螺纹部分

与腐蚀介质相隔绝，并保证螺纹联接处的强度超过管体强度。

表 7-1 石油工业用套管和油管强度分级

组别	套管或油管牌号	$\sigma_s$ /MPa		$\sigma_b$ /MPa	$\delta$ (%)	HRC
		最小值	最大值	最小值		
1 组	H-40	> 400		> 600	API 公式	
	J-55	> 550	< 800	> 750	API 公式	
	K-55	> 550	< 800	> 950	API 公式	
	N-80	> 800	< 1100	> 1000	API 公式	
2 组	C-75	> 750	< 900	> 950	API 公式	< 23 < 25.4
	L-80	> 800	< 950	> 950	API 公式	
	C-90	> 900	< 105	> 1000	API 公式	
	C-95	> 950	< 1100	> 1050	API 公式	
3 组	P105	> 1050	< 1350	> 1200	API 公式	
	P110	> 1100	< 1400	> 1250	API 公式	
4 组	Q-125	> 1250	< 1500	> 1350	API 公式	

注： $\sigma_s$  表示屈服应力； $\sigma_b$  表示抗拉强度；HRC 表示硬度； $\delta$  表示延伸率。

### 7.1.3 高压输送管线用钢的选择

从 20 世纪 60 年代开始，我国采用 16 锰钢热轧板卷制成的螺旋焊接管，铺设了四川天然气管线和大庆到大连以及大庆到北京的管线。实践表明，这种管材用于含  $\text{CO}_2$ - $\text{H}_2\text{S}$  的天然气管线是不合适的，它引发了一系列重大事故，后改用从日本进口的 TS52K，抗蚀性能有所改善，TS52K 是一种新型的管线用钢板。

按照 API 的规定，高压输送管线用钢应具有 API 5L 标准要求的强度和化学成分。此外，改善焊接工艺，保证焊接质量也是降低管线事故率的重要关键。

我国管道直径一般小于 1000 mm，在保证管道最小安全壁厚的前提下，采用 API X56-X65 强度级别的管线钢再加上适当的防腐蚀措施，一般就能满足使用要求<sup>[6]</sup>。

## 7.2 改变金属的使用环境

### 7.2.1 乙二醇和甲醇的作用

在含水气田体的生产体系中，大量用到乙二醇和甲醇，以防止和控制水合物的生成，从而减少由水合物引起的堵塞问题<sup>[7]</sup>。只要乙二醇或甲醇达到一定的浓度就能抑制 CO<sub>2</sub> 的腐蚀。在这两种化合物中，乙二醇更为有效。实际应用中还应考虑到加入的乙二醇可以影响体系的腐蚀速率，但通过控制 pH 值，水-乙醇相的腐蚀性可降低（见 7.2.2 节）。

虽然主要用于防止水合物生成的乙二醇添加剂是单甘醇 MEG (mono-ethylene glycol) 和二甘醇 DEG (di-ethylene glycol)，但是三甘醇也可使用。这些物质对降低 CO<sub>2</sub> 的腐蚀速率都很有效，其原理是冲淡游离水并降低生成水的腐蚀性。

甲醇也能有效地抑制潮湿环境中 CO<sub>2</sub> 的腐蚀。北海 UK 段的湿气体管道的操作人员发现，只要过量使用甲醇，就可以使碳钢的腐蚀速率维持在 0.025mm/a (1mpy) 以下。

从降低成本和保护环境的角度考虑，乙二醇/甲醇使用后应蒸馏再生。但再生次数过多，乙二醇会部分分解，pH 值会降低，这种情况下，就应向体系中加入 pH 值稳定剂。pH 值稳定剂可以是 MDEA (甲基乙二醇胺) 或 TEA (三乙醇胺)。与此相仿，一些有机酸如醋酸等，也可降低 pH 值。在 pH 值大于 7 时，碳钢的腐蚀不再发展。实验室数据表明体系的 pH 值要控制在非腐蚀性条件下；有许多这种控制 pH 值的产品。然而，在含钙和镁的水中，高的 pH 可能会增加垢的形成，这种情况用提高 pH 方法控制腐蚀速度不很现实。一般情况下，应保持 pH 大于 6。

有时，乙二醇和一些缓蚀剂也结合起来使用。由于许多腐蚀数据都是从实验室获得，而人们最关心是在实际生产中需加入多少缓蚀剂才能对金属起到完全的保护作用。

### 7.2.2 pH 值的控制

#### (1) pH 值的作用

作为水分子的电离产物,  $H^+$  (或其配对离子  $OH^-$ ) 通常与水溶液腐蚀的动力学有关, 也与水的化学平衡有关。pH 值调节是控制  $CO_2$  腐蚀速率的关键(不论对长期的腐蚀速率, 还是初始腐蚀速率)<sup>[8-10]</sup>。

### (2) 潮湿气体的输送管线

在长距离的天然气管道输送管线中, 如果没有  $Ca^{2+}$  或  $Mg^{2+}$  等离子, 调节 pH 是控制腐蚀的一种经济而有效的方法。但如果存在  $Ca^{2+}$  或  $Mg^{2+}$  离子, 当加入 pH 控制剂后会有垢的沉积。

### (3) pH 值控制剂

天然气管道中常用各种化学制剂来控制介质的 pH 值。碱性添加剂已经应用了许多年。从历史上看, 这项技术是由意大利的 Elf 在 20 世纪 70 年代及荷兰在 20 世纪 80 年代开发的, 随后进行了如下的改进。①  $\beta$ -巯基苯并噻唑钠 (NaMBT, 快热粉) 用在乙二醇中, 但在长期使用中, 它能导致生成像环氧树脂一样粘状物质, 从而引起堵塞; ② 甲基二乙醇胺 (MDEA) 在 20 世纪 80 年代后期也用于乙二醇中, MDEA 的沸点比 NaMBT 低, 且不产生粘性物质; ③ 十水碳酸钠 ( $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ ) 既可用于乙二醇中, 也可用于甲醇中, 这是一种值得推荐的新型添加剂, 它可直接作用于  $H_2O + CO_2 \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^-$  的平衡体系中<sup>[8]</sup>。

### (4) pH 值监测

由于操作或工艺等条件的变化, 体系中的 pH 值总有波动, 因此, 必须添加一些新的 pH 控制剂加以补偿。为了跟踪及校正 pH 值, 需要定期监测 pH 值。建议从开始的一个月内每周测一次, 以后每月测一次。

## 7.3 使用缓蚀剂

缓蚀剂对油气生产和输送过程中的腐蚀控制起着重要的作用, 这主要是因为生产中大量使用碳钢和低合金钢, 这些材料虽比其他高性能材料 (如不锈钢) 要便宜许多, 但对  $CO_2$  的耐蚀性较差; 而添加缓蚀剂可以既有效又经济地达到腐蚀控制的目的, 在处理长距离输油管线上更是如此。

### 7.3.1 缓蚀剂的缓蚀机理

用于碳氢化合物运输管道的缓蚀剂一般是长链化合物，它们可以是一些含氮化合物（如胺类、酰胺类、亚胺类、咪唑啉等），也可以是有机磷酸盐。这些化合物或者有极性或者是离子化的盐，其电荷集中在氮、氧或含磷基团上，这样的化合物具有表面活性。由于在水溶液中的金属表面上带有表面电荷，缓蚀剂能被迅速地吸附在金属表面上，这个过程非常快。一旦缓蚀剂以这种方式（物理吸附）被吸附，便发生缓蚀剂和金属之间的电荷迁移，结果形成非常牢固的化学键，即化学吸附。化学吸附过程会在金属表面上形成牢固的缓蚀剂膜。

腐蚀通常是发生在金属表面的电化学反应，长链有机化合物缓蚀剂膜的存在不仅降低了腐蚀的阳极反应速度也降低阴极反应速度。虽然机理还不十分清楚，但可以肯定的是缓蚀剂不仅改变了表面电位而且还形成了一个物理势垒，限制了发生在阳极和阴极的引起腐蚀的吸附及反应步骤，从而抑制了腐蚀的进行。

这种先物理吸附后化学吸附过程还受到介质环境（pH、温度、液体剪切力）、金属表面状态（粗糙度、垢、氧化膜、表面损坏和碳酸盐膜）、其他表面活性组分（阻垢剂和破乳剂）的竞争吸附等因素的影响。在大量使用油田化学剂的油井产出液或多相体系中，环境介质的作用尤其重要。在筛选缓蚀剂的时候，必须进行全面的兼容性试验，以确保不同的化学试剂之间没有因相互作用而降低功能。与此相关，建议在整个油水系统（主干管线和分支管线）中尽可能使用同一种缓蚀剂，以减少不利的交互作用。

缓蚀剂分子不仅被吸附在金属表面上，也被吸附在盐垢的表面<sup>[11]</sup>。因此，被吸附的分子将影响着垢的组成和结晶度，也就影响着垢的孔隙度（均匀性）。这样，有效缓蚀剂的存在就增加了临界破裂应力，有利于垢的剥离<sup>[12]</sup>。

缓蚀作用可分以下三种。

阻活效应。缓蚀剂分子吸附在金属表面上的腐蚀反应活性中心，增加了腐蚀反应活化能，减少了活性中心的数量，使腐蚀速度降低。低覆盖度时缓蚀作用是以阻活效应为主。

覆盖效应。缓蚀剂分子均匀地吸附在整个金属表面，无选择地抑制整个腐蚀反应。

改变双电层性质。缓蚀剂分子在金属界面的吸附改变了双电层的结构和分散层电位差，从而减弱了腐蚀反应。当缓蚀剂的离子强度大时，这一效应可忽略。

总之，同一缓蚀剂在不同的浓度下会体现出不同的效应，或它们的组合。

### 7.3.2 缓蚀剂的选用

#### (1) 腐蚀介质的影响

不同的腐蚀介质应选用不同类型的缓蚀剂，以达到有效防护。一般说来，中性水介质多使用无机缓蚀剂，以钝化型和沉淀型为主；酸性介质使用的缓蚀剂大多为有机物，以吸附为主。但现代的复配缓蚀剂，根据需要在用于中性介质的缓蚀剂中亦使用有机物，而在用于酸性水介质的缓蚀剂中亦添加无机盐类。

另外，还必须考虑溶解度问题。石油工业中的缓蚀剂在油相中应当有一定的溶解度，而对于气相缓蚀剂来说，则就要求具有一定的挥发度。溶解度太低将影响缓蚀剂在介质中的传递，使它们不能有效的到达金属表面，即使它们的吸附性很好，也不能发挥应有的缓蚀作用。在这种情况下，可考虑加入适当的表面活性物质，以增加缓蚀物质的分散性。有时也可通过化学处理的方法在缓蚀剂分子上嫁接强极性基团，以增加它们在水中的溶解度。

介质中缓蚀剂的用量以及介质的温度、压力、流速等环境因素都能影响缓蚀剂的功效。

#### (2) 金属的影响

不同金属的原子外层电子排布、电位序列、化学性质等都有所不同，它们在不同介质中的吸附和成膜特性也不相同。钢铁无疑是使用最广的一种金属，因此用于钢铁的缓蚀剂也是研究和使用的最多的。许多缓蚀剂对某一种材料是高效能的，但对其他金属则效果不一定也好。因此，如果需要防护的系统是由多种金属构成，单一的缓蚀剂难以满足要求，此时应当考虑多种缓蚀剂的复配使用。

### (3) 缓蚀剂的复配

由于金属腐蚀情况的复杂性，现代缓蚀剂很少采用单种缓蚀物质。配伍好的多种物质复配使用时的缓蚀效率比单独使用时的效率要高很多，这就是缓蚀剂的协同效应。

在使用缓蚀剂时除了考虑抑制腐蚀的目标外，还应考虑到工业系统运行的总体效果，例如工业用循环冷却水除了能引起冷却管道金属的腐蚀外，还将因结垢而降低冷却效果。此外，因菌、藻类等生物的繁殖而加深腐蚀，并引起管道堵塞。因此，对循环冷却水的处理，除了加入缓蚀剂外，还应加入阻垢剂和杀菌灭藻剂。这样复配的水处理剂一般称为水质稳定剂。

### (4) 缓蚀剂的毒性问题

许多高效缓蚀剂往往带有毒性，致使它们的应用范围受到限制。例如铬酸盐在中性水介质中是高效的氧化性缓蚀物质，它的 pH 值适用范围较宽（pH 值从 6 到 11 均适合），在钢铁表面能够形成稳定的钝化薄膜，对大多数非金属也能够产生有效的保护。但由于六价铬在人体和动物体内的积蓄作用，会对人体健康产生长远的危害，环境保护法规规定对铬的排放指标要求严格，因此，在许多场合必须改用其他缓蚀物质来代替铬酸盐。由此可见，现代缓蚀剂的研制和应用都必须特别注意缓蚀剂的毒性问题，注意环境保护问题。

### 7.3.3 缓蚀效率和缓蚀性能

通常以两种方式表示缓蚀剂的有效性，即缓蚀效率或缓蚀性能。

#### (1) 缓蚀效率

缓蚀效率是从实验室测量定义的

$$\text{缓蚀效率} = \frac{v_0 - v_{\text{inh}}}{v_{\text{inh}}} \times 100\% \quad (7-1)$$

式中  $v_{\text{inh}}$  代表有缓蚀剂时的腐蚀速率；而  $v_0$  代表无缓蚀剂时的腐蚀速率。这个数值常用来确定腐蚀的严重程度和后续的腐蚀限度。缓蚀效率是缓蚀剂浓度的函数。好的缓蚀剂，缓蚀效率一般在 90% 以上。当然，系统的缓蚀效率受到分散机制的影响，尤其是缓蚀剂在不同相中的分布情况。在这一点上，仅存在水时的测量值和在水/油混合时

的测量值是不同的。

体系的缓蚀效率的推荐值在 80% ~ 99% 之间，腐蚀允限（即设计寿命）极易受体系缓蚀效率的影响。比如，当使用寿命相同，缓蚀效率为 85% 体系的设计寿命应是缓蚀效率为 95% 体系的 3 倍，或是缓蚀效率为 99% 体系的 15 倍。

目前，许多研究者建议使用缓蚀效率 85% 的数值用于设计。然而，根据过去的经验和缓蚀剂性能的进展，这个数值已增加到 90%。实验室中的实验已经得出了远大于 95% 以上的缓蚀效率，据此推测，只要仔细筛选缓蚀剂，在现场的真管线处得到 90% 的效率是不成问题的。该值和工业应用结果完全一致。

## (2) 缓蚀性能

显然，有缓蚀剂时的残余腐蚀速率与无缓蚀剂的腐蚀速率是不同的。研究人员可根据最后得到的残余腐蚀速率  $v_{inh}$  来直接选择缓蚀剂。即化学试剂及其剂量的选择必须满足维持一定的腐蚀速率。从技术和经济的角度考虑，工程设计中应首先选择腐蚀允限。这样腐蚀允限就限定了必须保证遵循的缓蚀剂性能，然后再选择处理条件。

### 7.3.4 缓蚀剂的分配

在多相流动中，缓蚀剂在各相中的分布遵循溶解平衡规则。只有溶解在腐蚀性介质（水相、油相或气相）中，缓蚀剂才能够发挥其缓蚀作用。油溶性缓蚀剂虽然在水中表现出最好的后效性能，但如果不在一定时间内及时用油润湿管壁的话，缓蚀剂也可被冲走，而不能分散并吸附于金属表面。水溶性缓蚀剂的后效性能较差，在高速流动状态下，它们对机械剥离较敏感，在高剪切应力下更是如此。

由于缓蚀作用而导致腐蚀速率的降低主要依赖于这样几个因素：缓蚀剂的基本缓蚀效率、层流及湍流对缓蚀效率的影响、缓蚀剂在腐蚀性介质中分布。对于油相而言，所注入的缓蚀剂具有油溶性，并能分散到整个油相中。然而，管道的弯头处腐蚀的危险性最大，因为这些部位水极易滴落，而且这些位置的流动状态有可能极大地降低缓蚀剂在此处的分配，从而使缓蚀效率降低。在有水相生成的体系中，缓蚀剂必须是水溶的或水分散的。若注入足够剂量的缓蚀剂，那么在稳

定流速下的弯头处，缓蚀剂也是有效的。在气相中，缓蚀效果可能不太明显，原因是气体的湍流或急流会阻碍缓蚀剂膜的形成，因此，无缓蚀的腐蚀速率便成为修正气流腐蚀速率的参考。在分离器中，将会面临着缓蚀剂从油相向生成水相中分布问题。除此之外，出水口及接头等处产生的湍流会严重降低缓蚀剂在该处的缓蚀效率。

现场缓蚀剂的注入速度要根据整体液体流动计算。在溶解平衡时，水、油中缓蚀剂的活度是相等的，只要活度系数不随浓度变化，那么，其浓度的比值就恒定。缓蚀剂在水和油中的分配系数  $K$  为

$$K = c_w / c_o \quad (7-2)$$

对油溶性缓蚀剂而言， $K$  值很小（通常小于 0.1），表明其不能或很难进入水中。然而，对于常用的水溶性缓蚀剂来说， $K$  常常比较大。因此，有必要区分出“水溶性产品（ $K=1$ ）”和“水中优先溶解”产品（ $K \gg 1$ ）。

尽管使用水溶性缓蚀剂的目的是使其进入水相，但要根据总液体的流动特性来计算添加缓蚀剂的量。因此，可以把缓蚀剂在水中的浓度和所注入浓度的比值定义为缓蚀剂在水中的分布效率（ $PE$ ）<sup>[13]</sup>，分布效率  $PE$  可以大于 1。然而，如果  $PE$  与浓度有关，其成本就与相应的添加量有关。由此又定义了经济系数  $EE$ 。

$$PE = \frac{c_w}{c_{\text{mean}}} = \frac{K}{1 + \frac{BSW}{100} (K-1)} \quad (7-3)$$

$$EE = \frac{c_w V_w}{c_{\text{mean}} V_{\text{tot}}} = \frac{BSW}{100} \times PE \quad (7-4)$$

此处  $c_{\text{mean}}$  代表总流体基础上的平均缓蚀剂浓度， $c_w$  表示水中缓蚀剂的浓度， $BSW$  表示井中出水量， $V_w$  是水的体积。

$PE$  和  $EE$  与油井中出水量  $BSW$  有关（图 7-1）<sup>[13]</sup>，尤其是对  $K < 1$  的产品而言，在低的  $BSK$  条件下会出现剂量严重不足的情况。尽管是水溶性缓蚀剂，但当其  $K$  值较小，不满足  $K \gg 1$  条件时，所加入的缓蚀剂会进入油中，结果导致缓蚀剂在水相中浓度莫名其妙地降低，比  $c_{\text{mean}}$  还低许多。在输送未经处理的原油时，许多最新的优秀缓蚀

剂都不起作用，估计这就是井中出水量较低时，缓蚀剂在水中的剂量严重不足产生的。

遗憾的是，这一方面的技术还不能定量实施。事实上，商业缓蚀剂的所有组分均有其自己的分布效率。缓蚀剂中的表面活性剂也使所有组分的分布效率随着所加的混合物剂量的不同而改变。

唯一能处理分布效率的方法就是作些重复试验。电化学试验所需的溶液的制备要求将原油和油井产出水在实际比例下强烈搅拌，然后再将该水仔细分离出来。在提取过程中，必须再现原来的pH值，相应的酸气也需存在，并要定量化。试验温度必须尽可能接近要求值。只要温度维持在80℃以下，精度是不成问题的，超过这个值就不可避免会产生误差。

### 7.3.5 缓蚀剂的持久性

缓蚀剂的持久性包括两个含义，即物理持久性和机械持久性。

物理持久性表示吸附分子抵抗注入水的溶解能力。可用“脱模时间”衡量物理持久性。油溶性缓蚀剂的物理持久性比水溶性缓蚀剂的物理持久性高很多，这正是油溶性缓蚀剂的主要特点。

机械持久性表示抵抗流体流动所产生剥离作用的能力。现场（至少局部）不可避免地存在高的剪切张力。对优良的缓蚀剂，要求其一般在一般局部的高速流动下缓蚀作用不降低。

缓蚀剂的持久性与自身的结垢特征及金属表面性质有关，缓蚀剂和金属表面、缓蚀剂分子之间的相互作用越强，则持久性越好。所以，可以通过化学吸附和膜的聚合改进持久性。

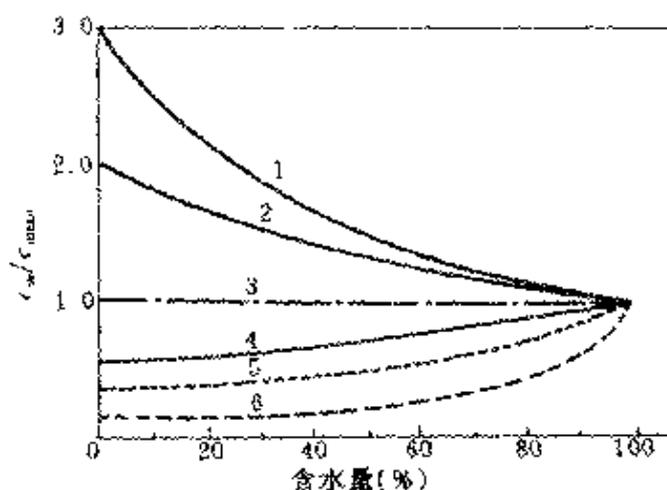


图 7-1 不同分配系数 ( $K$ ) 条件下介质含水量对分布效率 ( $c_w/c_{men}$ ) 的影响

1— $K=3$ ; 2— $K=2$ ; 3— $K=1$ ; 4— $K=0.5$ ;  
5— $K=0.3$ ; 6— $K=0.1$

### 7.3.6 缓蚀剂在多相体系中的分散

由于多相流动的瞬变行为，不论是缓蚀剂的迁移还是缓蚀剂的稀释效应都受到极大的影响。要很好地使用缓蚀剂，必须清楚缓蚀剂的迁移时间。例如，不同的相在管路中以不同的速度流动，液体驻留时间及缓蚀剂到达预定部位的迁移时间可能很长。在一些场所，气体管线或液体管线可能过长，缓蚀剂从入口到出口的输送时间可能很长，以至超过数月。

缓蚀剂沿管线顶部的分布限于层流，在湍流状态下会出现缓蚀效率下降的问题。

由于流体的流动会影响到管线中砂子或其他杂物的沉积和运动，因此，在管线设计中需考虑各种流动状态下的缓蚀问题，并确定砂子的运动或沉积是否会对缓蚀性能产生影响。此外，由于烃或水的凝聚，在多相体系中会引起缓蚀剂浓度的降低。

流动状态以各种方式影响缓蚀剂缓蚀效果。缓蚀剂向管道表面的输送依赖于流动方式，而吸附/脱附过程会受到局部流动状态或流体对管壁所施加剪切力的影响。

由于高速流动的气体和液相的混合促使缓蚀剂和管壁的充分接触，所以，缓蚀剂对管路有很好的保护作用。缓蚀剂在层流管路中的两个主要位置处的分布不是很高，一个是管路中的滞留区域或流动较慢的区域（通常位于管道低端），另一个是在具有腐蚀性凝聚水产生的部位（通常位于管路顶部）。在这种情况下，要设法使缓蚀剂向管道顶部蒸发。一些油田的实践表明，当流动状态不稳定时（如湍流），缓蚀剂膜的破坏会导致缓蚀效率下降，这一情况的出现取决于缓蚀剂再次成膜的能力及不稳定流动状态出现的几率。

### 7.3.7 商品缓蚀剂的成套性

商品缓蚀剂包括有效组分、溶剂和添加剂。添加共溶剂、表面活性剂、稳定剂、消泡剂等添加剂，目的是使缓蚀剂从运输、贮存到使用的各个环节都保持有效状态。商业缓蚀剂是混合物，混合物的活性比其单独存在时的活性大。

在应用缓蚀剂之前，需验证缓蚀剂的无害性。因此，在现场使用

之前，必须测试缓蚀剂的一些技术指标。基于这些要求，缓蚀剂的配套性要求各有效组分的有机结合。

## 7.4 电化学保护

一般说来，设备或管线等的金属材料在  $\text{CO}_2$  介质中的腐蚀是一种电化学腐蚀，腐蚀速率和该介质中金属材料的电化学特性有密切的关系。根据  $\text{CO}_2$  腐蚀的电化学原理，改变金属材料的某些电化学参数，如施加一定的电流密度、电位来抑制或减轻  $\text{CO}_2$  腐蚀的危害性，这就是电化学保护。电化学保护分为阴极保护和阳极保护。阴极保护就是将发生  $\text{CO}_2$  腐蚀的材料进行阴极极化，成为阴极。1824 年 Davy 提出了阴极保护法，并用牺牲阳极铁或锌来有效阻止木船铜皮的腐蚀，到了 20 世纪 30 年代，这种方法在工业上开始应用。所说的阳极保护，就是对腐蚀的金属材料阳极极化，使其处于钝化状态。阳极保护方法是 Edeleanu 在 1954 年提出，1958 年开始应用，主要用于酸性介质，适用于可至钝的金属/电解质体系。

### 7.4.1 阴极保护

#### (1) 阴极保护的种类和原理

阴极保护主要分为两种：外加电流法和牺牲阳极法。

外加电流法原理。当金属设备在含  $\text{CO}_2$  的介质中发生腐蚀时，金属设备会因失去电子而溶解。将设备和一直流电源的负极相连接，电源正极和一外加的辅助电极相连接。施加电流后，设备的电位就向负的方向移动。当电位降至腐蚀电池的初始电位时，设备或管线就不会发生腐蚀或只发生轻微腐蚀。

牺牲阳极法原理。将发生腐蚀的设备和一种电位较负的金属相连接，在含  $\text{CO}_2$  的介质中两者构成一个电化学电池，后者作为牺牲阳极，受到腐蚀，而设备得到了牺牲阳极放出的电子而受到了保护。

#### (2) 阴极保护的应用范围

金属材料。一般说来，常用的金属结构材料如碳钢、不锈钢、铜及铜合金、铝及铝合金、铅等都可以采用阴极保护。在中性介质中进行阴极保护时，阴极发生的氢离子放电会造成溶液中氢氧根离子浓度

增大，会造成不耐碱两性金属的腐蚀，因此两性金属在阴极保护中有一定的局限性，但在酸性介质中可以采用。

介质条件。实施阴极保护时，腐蚀介质必须具有导电性，并且要有足够导电率，如果设备表面只是形成一层不均匀的液膜，这样设备的保护将是不充分的。

被保护设备的形状。一般说来，被保护设备或管线的形状不应当太复杂。结构复杂的设备进行阴极保护时，靠近阳极的部位优先得到保护，而远离阳极的部位，得不到足够的保护电流。

在阴极保护中，经常采用两个基本参数即保护电流密度和保护电位来评价阴极保护的效果。

保护电流密度指阴极保护过程中金属达到有效保护或完全保护所采用的电流密度。外加电流密度过大，可在一定范围内达到完全保护的目，但是耗电量大，不经济，还可能引起其他腐蚀，如阴极产生的大量原子氢会渗入到金属材料中引起各种氢致损伤，这就是所说的过保护。外加电流密度过小，达不到保护的效果，这就是所说的欠保护。最小保护电流密度是阴极保护中金属达到有效保护或完全保护的最小电流密度值，是最基本的一个参数。它的大小主要与被保护金属的种类、腐蚀介质、保护系统中电路的总电阻、阳极的形状和大小等因素有关。

保护电位是进行阴极保护时金属达到有效保护或完全保护所用极化电位。由于保护电流密度受到各种因素的影响，在实际中较难准确测量出来，而保护电位却不一样，相对受到的影响因素较少，而且测量方法简单可靠，可以迅速确定。一般说来，各行各业中对阴极保护都制订了相应的标准，明确规定了最佳保护电位。对于最佳保护电位未知的金属在采用阴极保护时，其保护电位常常采用比腐蚀电位负 $0.2 \sim 0.3\text{V}$ 。

## 7.4.2 阳极保护

### (1) 原理

能够钝化的金属在某些介质中，如果通以一定的阳极电流，则在它的表面上能够生成一层具有很高耐腐蚀性的钝化膜。

## (2) 阳极保护的应用范围

① 阳极保护只能保护那些在一定的阳极电流密度能下发生钝化的金属材料。一般说来，介质中氯离子含量较高时，往往造成钝化膜的破坏，产生严重孔蚀。

② 气相中的设备材料不能用阳极保护法。

③ 致钝电流密度和维钝电流密度不应当太大，否则得不到较好的保护效果而使得耗电量增大。钝化电位范围不能过窄，否则容易发生活化的危险，而且对控制设备要求很高。

## (3) 阳极保护的参数

一般说来，其极化曲线形状如图 7-2 所示的金属都能够进行阳极保护。根据极化曲线的特征，常采用致钝电流密度、维钝电流密度和钝化区电位三个参数来描述阳极保护。

**致钝电流密度。**金属发生钝化而生成保护性钝化膜所需的最小电流密度（图 7-2 中  $i_c$ ）。

**维钝电流密度。**维持金属处于钝化状态所需的电流密度（图 7-2 中  $i_p$ ）。维钝电流密度越小，腐蚀速度越小，防腐蚀效果越好，同时耗电量越小。

**钝化区电位。**钝化过渡区与过钝化区之间的电位范围（图 7-2 中  $E_O-E_P$ ）。一般说来，钝化区电位越宽越好，易于操作，其主要受金属材料 and 腐蚀介质的性质影响。

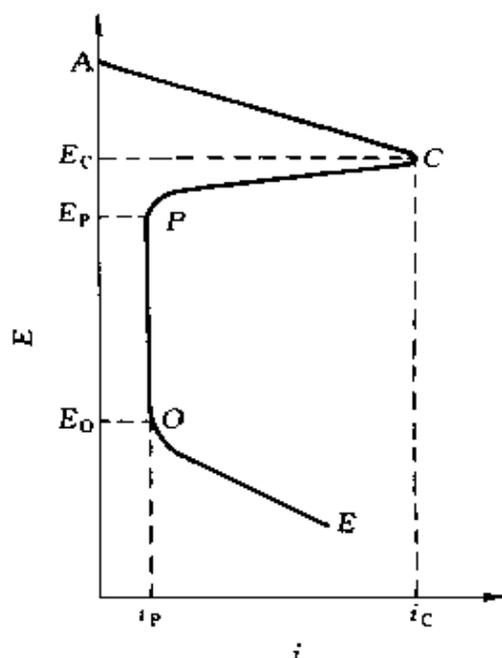


图 7-2 可钝化金属的阳极极化曲线

## 7.5 采用保护性覆盖层

保护性覆盖层指经过相应工艺处理，在金属表面形成一层具有抑制腐蚀的覆盖层，可直接将金属和腐蚀介质分离开，这是防止金属腐

蚀普遍采用的一种方法。例如，在钢材表面涂覆一层有机涂料，使金属与周围介质隔开，既防蚀又美观。又如，在钢材的表面热镀一层锌，可延长它在大气中的使用寿命。保护性覆盖层分为金属涂层和非金属涂层两大类。对保护性覆盖层有以下基本要求：结构紧密、完整无孔、不透过介质、与基体金属有良好的结合力不容易脱落、覆盖层具有高的硬度与耐磨性、能均匀分布在整個被保护金属表面。

### 7.5.1 金属涂层

大多数金属涂层采用电镀或热镀的方法实现，还有的涂层用渗镀、喷镀、化学镀等方法形成。其他方法还有金属包覆、离子镀、真空蒸发镀、真空溅射等物理方法。

#### (1) 电镀

被保护的金属作阴极，阳极材料采用与涂层相同的金属或耐蚀性好的贵金属、导电性良好的金属氧化物或石墨。电极浸在电镀液中，在直流电或脉冲电源的作用下镀液中金属离子以金属原子态在阴极表面析出并沉积，形成覆盖层。

#### (2) 包镀

将被保护的金属坯料的上下两面放好保护金属板，然后进行热轧加工，靠机械力及高温热扩散使保护金属与被保护金属结合起来。

#### (3) 热镀

热镀又称热浸或浸镀。将被保护金属制品浸渍在熔融金属浴中，其表面可形成一保护性覆盖层。选用的液态金属一般是低熔点、耐蚀、耐热的金属，如 Al、Zn、Sn、Pb 等。镀锌钢板和镀锡钢板就是采用这种方法制备的。

#### (4) 渗镀

在高温下利用金属原子的扩散，在被保护金属表面形成合金扩散层。最常见的是硅、铬、铝、钛、硼、钨、钼等渗镀层，它们具有厚度均匀、无孔隙、热稳定性好、与基体金属结合牢固等特点。

#### (5) 喷镀

将丝状或粉状金属放入喷枪中，借助高压空气或保护气氛，使被火焰或电弧熔化了了的金属成雾状喷到被保护体上，形成均匀的覆盖

层。由于金属雾状粒子在空气中凝固，它们与被喷镀的金属表面层之间仅是机械结合。厚的喷镀金属层常用来修复已磨损的轴和其他损坏的部件。虽然喷镀层的孔隙度较大，但也能起到一定的防腐蚀作用。作为喷镀用的喷料有铝、锌、锡、铅、不锈钢、Ni-Al、Ni<sub>3</sub>Al等。

#### (6) 化学镀

通过置换反应或氧化-还原反应，使盐溶液中的金属离子析出并沉积在被保护金属上，形成保护性覆盖层。化学镀层具有厚度均匀、致密、针孔少等特点，是生产实践中用得最多的防腐蚀方法之一，它不需要外加电源和设备，操作比较简单，适用于结构形状比较复杂的部件和管子内表面。近年来化学镀 Ni-P 非晶态合金的研究和应用很受重视。

#### (7) 物理气相沉积（真空镀膜）

采用真空蒸发沉积、偏压真空蒸发沉积和阴极溅射沉积等方法获得金属、合金或合金-氧化物复合涂层。

### 7.5.2 非金属涂层

非金属涂层绝大多数是隔离性涂层，它的主要作用是把金属材料与腐蚀介质隔开，防止钢材因接触腐蚀介质而遭受腐蚀。这类涂层致密、均匀，并与金属基体结合牢固，因此在石油和天然气行业的金属腐蚀与防护中应用及其广泛。

非金属涂层可分为无机涂层和有机涂层。无机涂层包括搪瓷（或玻璃）涂层、硅酸盐水泥涂层和化学转化膜涂层。

#### (1) 搪瓷或玻璃涂层

搪瓷又称珐琅，是类似玻璃的物质。搪瓷生产和使用在我国有悠久的历史，早在公元前二千多年前就开始了。搪瓷涂层是将钾、钠、钙、铝等金属的硅酸盐加入硼砂溶剂等，附着在金属表面上灼烧而成。为了提高搪瓷的耐蚀性，可将其中的 SiO<sub>2</sub> 成分适当增加（例如 > 60%），这样的搪瓷耐蚀性特别好，故称为耐酸搪瓷。耐酸搪瓷常用以制造化学工业的各种容器衬里，它能够抵抗在高温高压下有机酸与无机酸（除氢氟酸外）的侵蚀。由于搪瓷涂层没有微孔和裂痕，不会引起液体介质的渗透，所以能将反应介质与钢材基体完全隔

开。具有防蚀效果好、对产品没有污染等优点。

玻璃材料具有化学稳定性高、透明、光滑、洁净、耐磨、耐腐蚀等优点，近几十年来，在石油化工等部门中也得到了广泛的应用，主要有玻璃管道、玻璃塔器和玻璃泵等。但是由于玻璃系脆性材料，抗张强度和抗弯强度都较低，耐热骤变性差等缺点。

### (2) 硅酸盐水泥涂层

硅酸盐水泥涂层具有使用方便，价格低廉的优点，而且它的膨胀系数与钢的膨胀系数很接近，不容易因温度变化发生开裂。涂层的厚度范围是 0.5 ~ 2.5cm，厚的涂层通常要用铁丝网加固。在水溶液和土壤中，采用带水泥涂层的铸铁管和钢管有很好的防蚀效果。涂层一般衬在大口径钢铁水管的内壁，有时外壁也同时采用。涂层的使用寿命最高可达 60 年之久。硅酸盐水泥涂层带有碱性，因此易受酸性气体及酸溶液的侵蚀，近年来已在成分上作了相应调整。这类涂层的另一缺点是不耐机械冲击和热冲击。值得一提的是近年来发展起来的微晶玻璃具有很好的韧性，具有广阔的应用前途。

### (3) 化学转化膜

它是金属表面（包括涂层金属）原子与介质中的阴离子发生反应生成附着良好的、有耐蚀能力的薄膜。用于金属防蚀的化学转化膜主要有：铬酸盐处理膜、磷酸盐处理膜及铁的氧化膜。铝的阳极氧化膜也属于化学转化膜的范畴。

铬酸盐膜。铬酸盐膜是指金属在含有铬酸、铬酸盐或重铬酸盐的溶液中，采用化学或电化学方法，在金属表面生成的一种由三价和六价铬的化合物组成的防蚀性涂层。常用的铬酸盐转化膜是在锌、镉和锡等金属制品上形成的处理膜。

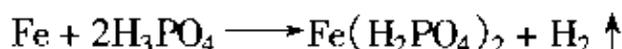
在铬酸盐转化膜中，不溶性的三价铬化合物构成了膜的骨架，使膜具有一定的厚度和机械强度，六价铬化合物则分散在膜的内部，起填充作用。当膜受到轻度损伤时，六价铬会从膜中溶入凝结水中，使露出的金属表面钝化，从而起到修补钝化膜的作用。因此，铬酸盐膜的有效防锈期取决于膜中六价铬的溶出速率。铬酸盐转化膜的厚度范围一般是 0.01 ~ 0.15 $\mu\text{m}$ 。随处理条件的改变，膜的厚度不同，铬酸

盐膜的颜色可从无色透明转变为金黄色、绿色、褐色甚至黑色。

磷酸盐膜是指在含磷酸和可溶性磷酸盐溶液中用化学方法使金属表面生成不可溶的、附着性良好的保护膜。成膜的过程称为金属的磷化或磷酸盐处理。磷酸盐膜除了能耐大气腐蚀外，还能增强金属与油漆的结合强度，因此最好在涂漆之前先对金属表面进行磷化处理。

金属的磷化有热磷化和冷磷化两种方法。

热磷化在磷酸锰铁的热溶液中进行，铁与溶液中的游离磷酸发生反应，有  $H_2$  逸出



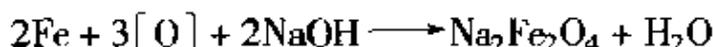
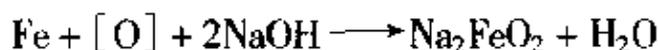
难溶的磷酸铁盐沉积在钢铁制品表面，形成致密的磷化膜。磷化温度为  $96 \sim 98^\circ C$ ，处理时间约  $35 \sim 50min$ 。溶液的酸度对磷化膜的质量起着决定性的影响，因此必须随时加以调节。为了加速磷化过程，在磷化液中加入少量加速剂，例如  $CuO(0.2 \sim 0.3g \cdot L^{-1})$  或  $CaO(1 \sim 1.5g \cdot L^{-1})$ 。这样，磷化时间可缩短到  $8 \sim 15min$ 。

热磷化法必须对溶液加热，这对处理工艺带来很大不便。近年又提出了“冷磷化法”，也称室温磷化或低温磷化。向待处理的金属表面喷洒含活化剂的磷酸盐溶液，经过  $30 \sim 40min$ ，除去表面多余的溶液，干燥以后就可以在磷化膜上直接刷漆。对一定组分的磷化液，在室温下形成磷化膜的重要条件是选择合适的 pH 值。在操作过程中，应注意保持磷化液的 pH 值在一定的范围。

工业上应用最广的磷酸盐膜有三种：磷酸铁膜、磷酸锰膜和磷酸锌膜。磷酸盐膜的厚度较薄，一般仅  $5 \sim 6\mu m$ 。因此孔隙较大，耐蚀性较差，故必须在磷化后用重铬酸钾溶液或油浸渍，作进一步的封闭处理。经过磷化处理的金属表面在大气中有很高的耐蚀性。当然，也可以直接在磷化膜上涂刷油漆。磷化膜的缺点是硬度不大，机械强度差，性脆。

钢铁上的化学氧化膜。采用化学方法在钢铁制品表面生成一层保护性氧化物膜 ( $Fe_3O_4$ )，其表面呈蓝黑色，故又称钢铁的发蓝处理。发蓝方法有蒸汽发蓝和碱性发蓝，后者用得较多。碱性发蓝是将钢铁制品浸入含有  $NaOH$  和  $NaNO_2$  的混合溶液中，在约  $140^\circ C$  下进行处理。

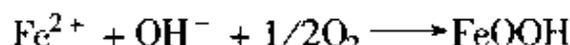
此时发生以下的化学反应



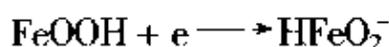
也有人认为,这种氧化是一种电化学过程,铁首先发生阳极溶解



然后,  $\text{Fe}^{2+}$  继续氧化成氢氧化物



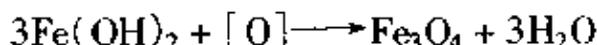
形成的氢氧化物又在微阴极上还原



接着发生脱水反应



此外,也可能发生氢氧化亚铁的氧化反应



蓝黑色氧化膜的厚度、致密性与氧化条件(溶液中的碱浓度、氧化剂浓度、溶液温度,处理时间等)有很大关系。厚度只有 2nm 的膜,对被处理部件的外观没有影响,但耐蚀性较差;厚度在  $2\mu\text{m}$  以上的膜,外观暗淡无光或呈黑色或黑灰色,耐磨性较差。所以经常将膜的厚度控制在  $0.6 \sim 0.8\mu\text{m}$  范围。氧化膜的耐蚀性较差,但经过涂油或涂蜡后,其抗盐雾性能可提高几倍至几十倍。

铝的阳极氧化膜。铝在空气中生成的钝化膜厚度为  $3 \sim 5\text{nm}$ ,经阳极氧化处理后氧化膜厚度可达几十至几百微米,这层膜是  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 。这种氧化膜与基体金属结合得非常牢固,但由于多孔,耐蚀性能并没有显著提高。经进一步特殊处理后,其耐蚀性有可能显著提高。

阳极氧化采用的电解液可以是铬酸、草酸和硫酸溶液,而以硫酸溶液应用最广。阳极氧化的典型工艺条件如下:

电解液中硫酸浓度	20%	电解温度	$12 \sim 25^\circ\text{C}$
电解电压	$10 \sim 20\text{V}$	氧化时间	$20 \sim 40\text{min}$
阳极电流密度	$0.8 \sim 1.5\text{A} \cdot \text{dm}^{-2}$		

为了提高阳极氧化膜的耐蚀性、绝缘性和耐磨性，氧化后要进行封闭处理。常采用重铬酸钾溶液，使氧化膜空隙下的基体钝化。有时，也采用沸水或水蒸气处理， $\text{Al}_2\text{O}_3$  发生水合作用，氧化物体积膨胀，使微孔封塞。经上述封闭处理后，再在氧化膜上涂上油脂，其抗蚀性可大大提高。

未封闭前的氧化膜具有很强的吸附能力。利用这个特点，可给阳极氧化铝表面染上各种颜色，形成彩色保护层，作表面装饰用。

铝的阳极氧化膜有很广泛的应用。例如，铝线经阳极氧化后能耐 500V 的高压，为铝代铜开辟了一条新的途径。此外，还可采用高电流密度和低温的条件对铝合金进行阳极氧化，使其表面生成硬膜。这种膜具有硬度大、耐磨、耐热的优良性能，可用作某些机械零件的改性。

#### (4) 有机涂料

凡涂覆在物体表面能干结成牢固面有连续涂膜的有机物称为有机涂层。在石油、化工生产中，应用最广泛的有机涂层为有机涂料。涂料不仅用于涂刷设备、管道、建筑物外壁起保护、标志和装饰的作用，也常用来作设备内壁及构筑物的防腐蚀涂层。除了在金属表面涂覆外，也可在混凝土、木材、塑料等非金属表面涂覆。涂料是一种流动性物质，能够在金属表面展开连续的薄膜，经过一段时间后变成牢固附着于表面的一层厚膜，将金属与腐蚀介质隔开。涂料在石油和天然气行业中的金属腐蚀和防护中用得十分普遍，它具有施工方便，成本低廉等突出优点。但是，由于涂层较薄，在有冲击、冲刷以及强腐蚀介质中，涂层容易被破坏或脱落，这限制了涂料在设备内壁防腐蚀上的应用。如果漆膜破坏，如有针孔、龟裂、鼓泡、脱落等，则金属上会形成小阳极大阴极的腐蚀电池而使金属遭受局部腐蚀。在大面积施工或难施工部位，有时较难形成完整无孔的漆膜。在温度变化较大时，也易引起漆膜开裂。所以涂料涂层的保护效果主要依赖于涂料本身的性能。当然，除此以外，还应考虑以下三种因素：表面处理、选择底漆、选择面漆。如果金属表面未经恰当处理，油漆膜由于结合力低会剥落下来，如果底漆没有良好的结合力，或与面漆不相适应，也

会过早损坏。所以，前两项因素未处理好，不管用什么面漆，也达不到保护要求。

传统的油漆是以植物油为主要原料。随着科学技术发展，现在的各种有机合成树脂被广泛采用。根据成膜物质对涂料进行以下分类：油脂漆、醇酸树脂漆、酚醛树脂漆、过氯乙烯漆、环氧漆、不饱和聚酯漆、沥青漆和硝基漆等。概况起来，实际上是两大类，一类是油基漆（成膜物质为干性油漆），另一类是树脂基漆（成膜物质为合成树脂）。在石油、化工防腐蚀上，采用的涂料以树脂漆为主。

根据特殊的需要，还发展了特种涂料。它们除了对腐蚀介质起隔离作用外，还可以具有化学缓蚀作用，即在涂料中添加缓蚀颜料，渗入涂层中的水溶解了少量颜料而使其聚集到金属-涂层界面，抑制了腐蚀的阳极反应和阴极反应，颜料起到缓蚀剂的作用。另外借助涂料中某些成分与金属的化学反应，使金属表面钝化或形成保护膜，也达到缓蚀的效果；或者这些成分发生电化学保护作用，如富锌涂料中的锌粉，对被保护材料起着牺牲阳极保护的作用；在涂料中加入一些添加剂，可以赋予其防污、防渗、耐磨等功能。

#### (5) 塑料涂层

一般塑料制品是以合成树脂为主要原料，并加入一定比例的其他材料，如填料、增塑剂、增韧剂、稳定剂、润滑剂、着色剂、硬化剂（或称固化剂）等，以改善塑料的某些性能（如耐热、耐寒、耐腐蚀、耐磨、机械强度、导热及加工等性能）。有的塑料（如层压玻璃钢）中，其他材料的含量甚至还超过了树脂，达到 60% ~ 70%。但也有塑料可以完全用树脂制成（如聚乙烯、有机玻璃、聚苯乙烯等）。

塑料根据受热后的变化和性能的不同，可以大致分为热塑性塑料和热固性塑料两大类。热塑性塑料在一定的温度和压力下，能够变软，而不发生化学变化。利用这一特性，可以制造出各种形状的塑料制品，在较低的温度范围内使用这种加热变软的过程能够反复进行多次。热固性塑料在一定的温度和压力作用下，也可以变软制成各种形状的制品，但随着不断的加热，树脂就硬化定型，若再加热也不会变软，也不能改变制品的形状。

塑料的品种很多，在工业上广泛应用的塑料即所谓的“工程塑料”就有几十种。石油、化工防腐蚀用的工程塑料，其突出的特点是在一定的温度下，能抵抗各种不同种类介质的腐蚀。此外，石油化工设备常常尺寸较大，又要经受一定的压力，所以还要求塑料有一定的强度和刚度，并且易于施工、价格低廉。能够满足上述要求，在防腐蚀中广泛应用的工程塑料，目前还不是很多。用玻璃纤维增强的热固性塑料，具有强度高的优点，因此在石油化工领域得到广泛的应用。

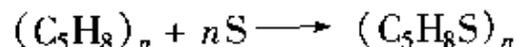
用层压法将塑料薄膜直接粘结在钢铁材料表面制成的有机涂层板，是近年来发展较快的防腐蚀涂层，它不仅能提高耐蚀性，还可制成各种颜色的花纹，用途极为广泛。常用的塑料薄膜有以下几种：丙烯酸树脂薄膜、聚氯乙烯薄膜、聚氟乙烯薄膜和聚乙烯薄膜。塑料涂层除用作石油化工等金属容器的衬里外，还可以制成一种有黏性的胶带，把它缠在金属管道的外面，可防止土壤腐蚀。

#### (6) 橡胶涂层

橡胶具有较好的机械性能和耐腐蚀性能，可以作为金属设备的衬里，把腐蚀介质和金属表面隔开，起到防腐蚀作用。橡胶衬里设备在石油和天然气工业、化学工业、制药工业、有色冶金和食品工业中应用较普遍。

橡胶分天然橡胶和合成橡胶两大类。目前用于设备衬里的胶板是由橡胶、硫磺和其他配合剂混合而成的，称为生胶板。施工时按工艺要求，贴衬于设备表面后再硫化，使橡胶变成结构稳定的防护层。常用的其他配合剂有硫化促进剂、增强剂、软化剂、填充剂、防老剂、增塑剂和结合增强剂等。

生胶中必须加入硫化剂，在一定温度下硫化剂同橡胶发生化学反应，形成交联的体型网状结构，而成为稳定体。通常使用的硫化剂是硫磺，反应式如下



硫磺加入量不同，硫化后橡胶的物理机械性能有很大区别。硫磺含量为1%~3%时，得到的制品叫软橡胶，它有良好的弹性。在橡胶中混入30%~50%的硫进行硫化，得到的制品硬度很大，称为硬

橡胶。也有把硫磺含量在 30% 左右的橡胶制品叫半硬橡胶。目前用于防腐蚀衬里的胶板就有这三种规格。它们均具有耐酸、碱腐蚀的特性，故可用于覆盖钢铁及其他金属的表面。硬橡胶的缺点是加热后会变脆，只能在 50℃ 以下使用。

CO<sub>2</sub> 的腐蚀破坏，由于其存在的体系不同，其发生的机理、过程和破坏形式存在差异，其相应的防腐蚀措施也应当对症下药，采用一种或几种防护措施相联合控制 CO<sub>2</sub> 的腐蚀，做到经济效益和使用效果相结合。

## 7.6 含二氧化碳的水介质中细菌腐蚀的预防

随着环境及构件材质不同，所采取的控制微生物腐蚀措施也不同。归纳起来，目前常采用的不外乎以下几种方法的一种或几种联合使用。

### (1) 控制腐蚀菌营养和生长的条件

在油水系统中尽量控制可作为菌类营养的物质（如有机物、铵盐和磷酸盐等）的释放和污染；或者适当改变介质的条件，如投加石灰提高水的 pH 值到 9.0 以后，可抑制铁细菌和硫酸盐还原菌的生长。

### (2) 采用耐菌腐蚀材料

一般说来，钢铁材料容易受到细菌的侵蚀，而合成的高分子材料是耐菌侵蚀的。

### (3) 防护涂层

在管道表面涂保护层来防止金属和土壤之间的接触是最实用最有效的预防措施。涂层通常有金属防护层（如抗菌性能好的锌、铬涂层）及非金属防护层（如水泥）。由于水泥壁的高碱性，阻止菌的附着而不能形成结瘤，实践表明防护效果显著。采用有机护层除考虑物理机械性能外，还应考虑细菌侵蚀性能。在涂层里添加杀菌剂也是非常有效的。

### (4) 阴极保护

阴极保护用来保护裸露的金属表面，可以使用牺牲阳极（如镁或锌），或者在裸露金属表面施加适度的直流电。电流密度约为

$140\text{mA}\cdot\text{m}^{-2}$ 。阴极保护之所以能防止细菌腐蚀，除了阴极保护提供自由氢的速度超过了菌去极化作用中利用氢的速度外，还因为阴极 pH 值升高到抑制硫酸盐还原菌生长繁殖的程度。从防止细菌腐蚀的角度出发，保证阴极周围 pH 达到 10 以上的保护电位就足以排除硫酸盐还原菌和其他细菌的腐蚀作用。在实践中，阴极保护和防护涂层结合，更经济合理，已得到广泛应用。

#### (5) 采用杀菌剂

防止金属或非金属构件的细菌腐蚀或污损，常采用杀菌剂。杀菌剂可分为氧化型和非氧化型两种。通常在水环境中采用的氯、氯胺、次氯酸、臭氧、过氧化氢和近来发展的高铁酸盐都属氧化型药剂，它们一般都具有不产生残毒、速效、相对价廉、来源方便、不产生耐药性等优点。但它易受到有机物或其他还原性物质干扰，持久性差。常见的非氧化性药剂有氯酚类、季胺类、有机硫、有机锡等。此类药物总的杀菌持久性好，但多数有残毒，并易产生耐药性。

由于涉及材料种类繁多，所处环境及腐蚀菌类又各有区别，要提出一个任何情况都适用的一劳永逸的细菌腐蚀危害控制方法是困难的，只有根据具体情况采取上述一种或几种措施联用，才能达到经济、合理、有效控制的目的。

### 参 考 文 献

- 1 刘宝俊. 材料的腐蚀及其控制. 北京: 北京航空航天大学出版社, 1989
- 2 黄永昌. 金属腐蚀与防护原理. 上海: 上海交通大学出版社, 1989
- 3 A. Ikeda, S. Mukai, M. Ueda. *The Sumitomo Search*. 1985, 31: 91
- 4 A. Ikeda, M. Mura, S. Mukai, M. Ueda, K. Koso. *Corrosion'86*, Paper 333. NACE, Houston, TX, 1986
- 5 A. Ikeda, S. Mukai, M. Ueda. *Corrosion*. 1985, 41(4):185
- 6 王仪康. 石油材料工程的研究与应用. 1993, 39: 11
- 7 M. B. Kernani, L. M. Smith. *CO<sub>2</sub> corrosion control in oil and gas production*. London, 1997: 26
- 8 M. R. Bonis, J-L. Crolet. *Corrosion'89*, Paper 466. NACE, Houston, Tx, 1989
- 9 J-L. Crolet. Which CO<sub>2</sub> corrosion, hence which prediction? In *predicting CO<sub>2</sub> Corrosion in the Oil and Gas Industry*. EFC publication No. 13, London, Published by The Institute of Materials,

1993

- 10 J-L. Crolet, S. Olsen, W. Wilhemsen. Corrosion '95 , Paper 127, NACE, Houston, Tx, 1995
- 11 G. Schmitt, B. N. Labus, H. Sun, N. Stradmann. Proc. 8<sup>th</sup> Europ. Symp. On Corrosion Inhibitors (8SEIC). Ann. Uni. Ferrara, N. S., Sez., V. Suppl. N. 10, 1995; 1113-1123
- 12 G. Schmitt, T. Gudde, F. Strobel-Efferts. EUROCORR'96 , Paper 11-OR13. Nice, Sept., 1996
- 13 J-L. Crolet, T. E. Pou. Corrosion '95 , Paper 39, NACE, Houston, Tx, 1995

## 附录一 二氧化碳的相关物理参数\*

### 1 二氧化碳的基本物理参数

相对分子质量( $M$ ): 44.01

相对密度 1.5192

摩尔体积 (0.1013MPa, 273K):  $22.26\text{m}^3 \cdot \text{kmol}^{-1}$

通用气体常数 ( $R$ ):  $0.008314\text{MPa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{kmol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

临界温度 (304.19K):  $31.19^\circ\text{C}$

水中溶解度 (273K): 0.385g

生成自由能 ( $\Delta G_f^\circ$ ):  $-394.6\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

键长: 116pm

键能:  $531.4\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

电离能:  $1330.5\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

临界压力: 7.383MPa

临界状态下的流体密度 ( $\rho$ ):  $468\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$

---

\* 资料来源:

1 张川如、虞绍永. 二氧化碳气井测试与评价方法. 北京: 石油工业出版社, 1999.1

2 曹锡章、张毓蕙. 无机化学. 北京: 高等教育出版社, 1986.194

3 郝润蓉, 方锡义, 钮少充. 无机化学丛书, 第三卷. 北京: 科学出版社, 1988.61

4 A. K. Holiday, G. Hughes and S. M. Walker. Comprehensive Inorganic Chemistry, Vol. 1. Pergamon Press, 1973

5 F. A. Cotton, G. Wilkinson. Advanced Inorganic Chemistry. 4th ed., Wiley Press, 1980

6 Kirk R. K. Encyclopaedia of Chemical Technology, Carbon Dioxide. London: The Interscience, 1954

7 M. B. Kermani, L. M. Smith. CO<sub>2</sub> Corrosion Control in Oil and Gas Production, European Federation of Corrosion Publication, No. 23, 1997

8 Robert C. Weast. CRC Handbook of Chemistry and Physics. 70th Edition, USA, CRC Press, Inc., 1989

临界状态下的压缩系数 ( $A$ ): 0.315

临界状态下的偏差系数 ( $Z$ ): 0.274

临界状态下的偏心因子 ( $\omega$ ): 0.225

临界状态下的流体粘度 ( $\mu$ ): 0.0404mPa·s

标准状态下的流体密度 (0.1013MPa, 273K):  $1.9768\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$

标准状态下的流体粘度 ( $\mu$ ): 0.138mPa·s

标准状态下的定压比热:  $0.85\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

标准状态下的定容比热:  $0.661\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

绝热系数 ( $K$ ): 1.295

三相点: 温度  $-56.45^\circ\text{C}$  (216.55K), 压力 0.527MPa

沸点 (0.1013MPa):  $-78.5^\circ\text{C}$

固态密度:  $1512.4\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$

气体密度:  $7.74\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$

液体密度:  $1178\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$

## 2 二氧化碳的亨利系数值 ( $H$ )

温度/ $^\circ\text{C}$	亨利系数 $/10^{-6}\text{mmHg}$	温度/ $^\circ\text{C}$	亨利系数 $/10^{-6}\text{mmHg}$
40	1.77	50	2.15
45	1.95	60	2.59

注:  $1\text{mmHg} = 133.3\text{Pa}$ .

## 3 二氧化碳在水中的溶解度

温度/ $^\circ\text{C}$	$\alpha$	$q$	温度/ $^\circ\text{C}$	$\alpha$	$q$
10	1.194	0.2318	26	0.738	0.1406
12	1.117	0.2615	28	0.699	0.1327
14	1.050	0.2032	30	0.665	0.1257
16	0.985	0.1903	35	0.592	0.1105
18	0.928	0.1789	40	0.530	0.0973
20	0.878	0.1688	45	0.479	0.0860
22	0.829	0.1590	50	0.436	0.761
24	0.781	0.1493	60	0.359	0.0576

注:  $\alpha$  表示当  $\text{CO}_2$  气体压力为 0.1013MPa 时,  $\text{CO}_2$  在 1L 水中的溶解量转化成标准状况下  $\text{CO}_2$  的体积 (单位 L),  $q$  表示总压力为 0.1013MPa 时, 每 100g 水中所溶解的气体的克数。

#### 4 温度对不同浓度 NaCl 水溶液中 $H_2CO_3$ 一级电离常数 ( $K_1 \times 10^7$ ) 的影响

温度/°C	$K_1 \times 10^7$					
	0	0.1 mol·L <sup>-1</sup>	0.2 mol·L <sup>-1</sup>	0.5 mol·L <sup>-1</sup>	0.7 mol·L <sup>-1</sup>	1.0 mol·L <sup>-1</sup>
10	3.44	5.84	6.70	8.04	8.47	8.92
15	3.81	6.49	7.44	8.90	9.34	9.80
20	4.16	7.11	8.14	9.70	10.15	10.63
25	4.45	7.66	8.78	10.41	10.81	11.37
30	4.71	8.14	9.33	11.03	11.51	12.02
35	4.90	8.54	9.79	11.53	12.03	12.58
40	5.04	8.85	10.15	11.92	12.45	13.03
45	5.13	9.06	10.39	12.19	12.75	13.37
50	5.19	9.16	10.51	12.32	12.93	13.58

#### 5 25°C下海水（盐浓度 3.5%）中与二氧化碳腐蚀有关常数

$$K_w = [H^+][OH^-] = 10^{-13.20}, \text{ mol}^2 \cdot \text{L}^{-2}$$

$$K_{H_1} = [CO_2] = 10^{-1.536} p_{CO_2}, \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$$

$$= 10^{-1.547} p_{CO_2}, \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$$

$$K_1 = [H^+][HCO_3^-] = 10^{-5.857} [CO_2], \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$K_2 = [H^+][CO_3^{2-}] = 10^{-8.947} [HCO_3^-], \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$K_{so} = [Ca^{2+}][CO_3^{2-}] = 10^{-6.34}, \text{ mol}^2 \cdot \text{kg}^{-2}$$

$$1 \text{ atm} = 1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$$

#### 6 二氧化碳的饱和蒸汽压

温度/°C	不同单位时的压力值			
	mmHg	atm	MPa	kgf·cm <sup>-2</sup>
31	55372	72.86	7.383	75.28
30	54086	71.17	7.211	73.54
25	48250	63.21	6.405	65.31
20	42959	56.53	5.697	58.41
15	38146	49.97	5.063	51.63
10	33763	44.43	4.502	45.91
5	29771	39.00	3.952	40.30

续表

温度/°C	不同单位时的压力值			
	mmHg	atm	MPa	kgf·cm <sup>-2</sup>
0	26142	34.36	3.482	35.50
-5	22849	29.93	3.033	30.93
-10	19872	26.15	2.650	27.02
-15	17189	22.52	2.282	23.27
-20	14781	19.45	1.971	20.10
-25	12630	16.54	1.676	17.09
-30	10718	14.10	1.429	14.57
-35	9029	11.83	1.199	12.22
-40	7545	9.93	1.006	10.26
-50	5217.8	6.86	0.695	7.09
-58	3653.9	4.81	0.487	4.97

注：各单位中，MPa为法定单位，其他均为非法定单位，提倡使用MPa。

## 7 25°C时不同离子强度下二氧化碳溶解参数

参数	不同的离子强度下的参数的值						
	0	0.1 mol·L <sup>-1</sup>	0.2 mol·L <sup>-1</sup>	0.7 mol·L <sup>-1</sup>	1.0 mol·L <sup>-1</sup>	1.0 mol·L <sup>-1</sup>	3.5 mol·L <sup>-1</sup>
pK <sub>H</sub>	1.47	1.48 (SW)	1.49 (SW)	1.54 (SW)		1.51 (NaClO <sub>4</sub> )	1.55 (NaClO <sub>4</sub> )
pK <sub>1</sub>	6.35	6.15 (KCl)	6.06 (KNO <sub>3</sub> )	5.86 (SW)	5.99 (KNO <sub>3</sub> )	6.04 (NaClO <sub>4</sub> )	6.33 (NaClO <sub>4</sub> )
pK <sub>2</sub>	10.33	9.92 (NaCl)	9.82 (NaCl)	8.95 (SW)	9.37 (NaCl)	9.57 (NaClO <sub>4</sub> )	9.56 (NaClO <sub>4</sub> )
pK <sub>w</sub>	13.99	13.78 (NaClO <sub>4</sub> )	13.73 (KNO <sub>3</sub> )	13.20 (SW)	13.74 (NaCl)	13.78 (NaClO <sub>4</sub> )	14.42 (NaClO <sub>4</sub> )
pK <sub>so</sub>	8.34	9.16 (SW)	6.87 (SW)	6.34 (SW)	6.93 (SW)		7.18 (NaClO <sub>4</sub> )

注： $K_w = [H^+][OH^-], mol^2 \cdot L^{-2}$ ;

$K_H = pCO_2/[CO_2], mol \cdot L^{-1} \cdot atm^{-1}$ ;

$K_1 = [CO_2]/[H^+][HCO_3^-], mol \cdot L^{-1}$ ;

$K_2 = [HCO_3^-]/[H^+][CO_3^{2-}], mol \cdot L^{-1}$ ;

$K_{so} = [Ca^{2+}][CO_3^{2-}], mol^2 \cdot L^{-2}$ ;

参数值之后的括号内是指溶质，SW表示海水。

1 atm =  $1.013 \times 10^5$  Pa。

## 8 离子强度为零时不同温度下二氧化碳溶解参数

T/°C	$pK_H^0$	$pK_1^0$	$pK_2^0$	$pK_W^0$	$pK_{SO}^0$
0	1.11	6.579	10.625	14.959	8.03
5	1.19	6.513	10.557	14.734	8.09
10	1.27	6.464	10.490	14.534	8.15
15	1.33	6.419	10.430	14.337	8.22
20	1.41	6.381	10.377	14.161	8.28
25	1.47	6.352	10.329	13.999	8.34
30	1.53	6.327	10.290	13.833	8.40
35	1.59	6.309	10.250	13.676	8.46
40	1.64	6.298	10.220	13.533	8.51
45	1.68	6.290	10.195	13.394	8.56
50	1.72	6.285	10.172	13.263	8.62
100	1.99	6.45	10.16	12.27	9.62
150	2.07	6.73	10.33	11.64	10.54
200	2.05	7.08	10.71	11.28	11.62

注： $K_H^0$ ， $K_1^0$ ， $K_2^0$ ， $K_W^0$ ， $K_{SO}^0$ 的单位分别同7中的 $K_H$ ， $K_1$ ， $K_2$ ， $K_W$ ， $K_{SO}$ 。

## 附录二 二氧化碳腐蚀与控制常见术语英汉对照

ablate	烧蚀的, 剥落的	cadmia	碳酸锌
abradability	磨蚀性	cadmium carbonate	碳酸镉
abrasive	磨损的	calcium carbonate	碳酸钙
accessory	附件	carbamide	尿素
acetates	醋酸盐	carbon dioxide	二氧化碳
acid	酸性的	carbon steel	碳钢
acidness	酸	carbonate	碳酸盐
acidolysis	酸解	carbonic acid	碳酸
aluminum carbonate	碳酸铝	carbonic anhydride	碳酸酐
aminolysis	氨解	carbonic ester	碳酸酯
analyze	分析	catalyst	催化剂
anodic reaction	阳极反应	cathodic current density	阴极电流密度
API recommendation	美国石油协会标准认证	cathodic reaction	阴极反应
atmospheric corrosion	大气腐蚀	chemisorption	化学吸附
Auger electron spectroscopy	俄歇电子能谱	chemolysis	化学溶蚀
autoclave test	加压(压热)试验	chromium-containing steel	含铬钢
bactericide	杀细菌剂	cleaner	除垢器
barium carbonate	碳酸钡	cleanse	净化
bath	槽, 池, 浴	clear octane number	净辛烷值
bicarbonate	碳酸氢盐	coefficient of corrosion	腐蚀系数
biodegradation	生物降解	coefficient of diffusion	分散系数
brittleness toughness	脆性硬度	coefficient of expansion	膨胀系数
bubble test	生泡试验		

colloid	胶体	deliquesce	潮解
complex ion	络合离子	demulsify	抗乳化
composites	复合物	denude	侵蚀, 解吸
computer simulation in material science	材料科学中的 计算机模拟	denuded oil	解吸油
condensation factor	压缩因子	desulfate	脱硫
copper carbonate	碳酸铜	detergent	洗涤剂, 去垢 (脱垢、去 污) 剂
corrosion	腐蚀	diffusion	扩散
corrosion deposit	腐蚀沉积物	distill	蒸馏
corrosion inhibition	缓蚀	downhole	井下
corrosion kinetics	腐蚀动力学	electrochemistry	电化学
corrosion rate	腐蚀速率	electron microprobe analysis	电子微探针
corrosion rate formu- late	腐蚀速率方程	electron tunneling spectroscopy	扫描隧道显微 镜
corrosion resistant alloys	耐蚀合金	electrolyte	电解液
corrosion test	腐蚀试验	emulsify	使乳化
corrosivity	腐蚀性	enthalpy	焓
crack nucleation	裂开成核	entropy	嫡
crack propagation	裂开扩展	erosion-corrosion	冲刷腐蚀
Cr-content	铬含量	erosion	冲蚀
critical point	临界点	evaluation	数值
critical volume	临界体积	fatigue fracture	疲劳断裂
crude oil	原油	fatigue corrosion	疲劳腐蚀
crude tar	焦油	failure analysis	失效分析
crude wax	原蜡	fermentation	发酵
cuprous carbonate	碳酸亚铜	ferric carbonate	碳酸铁
de-electronating agent	去极化剂	ferric chloride	氯化铁
deflagrate	爆燃	ferric hydroxide	氢氧化铁
degradation	降解	ferroferric oxide	四氧化三铁
degrease	除油 (脂)	fatigue stress	疲劳应力
degree of dissociation	离解度	flash point	闪点

flow rate	流速	leakage	漏 (气, 油, 水)
fracture strength	断裂强度	lime carbonate	碳酸钙
freezing point	冰点	linear polarization resistance method	线形极化电阻法
gas well	气井	linkage	连接, 耦合
gasoline	汽油	liquefaction	液化
general corrosion	全面腐蚀	localized corrosion	局部腐蚀
glycols	二醇类	low alloy C steels	低合金碳钢
grease	油脂	lubricating oil	润滑油
hardness	硬度	machine oil	机油
hose	胶管	magnesium bicarbonate	碳酸氢镁
humidity	湿度	mass conservation	质量守恒
hydrodynamics	流体动力学	mass transfer boundary layer	质量传递边界层
ignition temperature	燃点	material transfer	物质传递
immersion	浸 (入, 渍, 润, 没)	mathematical model	数学模型
inactivate	钝化	mechanism	机理
inhibition	缓蚀	medium	介质
inorganic acid	无机酸	mesa type corrosion	台面式腐蚀
insolubility	不溶性	metal physics	金属物理
insulating oil	绝缘油	methanol	乙醇
interfacial agent	界面活性剂	microporous	微孔性的
intergranular corrosion	晶间腐蚀	molar weight	克当量
ionization constant	电离常数	multiphase flow	多相流
iron acidity	酸性铁	muriatic acid	盐酸
iron activity	活性铁	negative ion	阴离子
iron carbide	碳化铁	negative pole	负极
iron carbonate deposits	碳酸铁沉积物	oil content	含油量
kinetic	动力 (学) 的	oil-well	油井
laboratory test	实验室试验	oil-in-water emulsion	水包油乳液
lead carbonate	碳酸铅	organic acids	有机酸
lead tetraethyl	四乙基铅		

oriented adsorption	定向吸附	rubber lining	橡胶衬里
orthocarbonic acid	原碳酸	sagging	沉降
paraffinum	石蜡	salt	盐
passivity	钝性	sand scale	砂垢
pearl ash	珍珠粉	saturate	使饱和
peel	剥落, 剥去	scale factor	结垢因子
penetrable	可穿透的	scaling temperature	结垢温度
peptizate	胶溶体	scanning tunneling microscopy	隧道扫描显微 镜
peracid	过酸类	sediment	沉积 (物)
permeable	可渗透的	selective corrosion	选择腐蚀
petrochemical reac- tions	石油化学反应	shear stress	剪切力
pipeline	管线	smelting point	熔点
pitting	点蚀	soda	苏打
polymerization	聚合 (作用, 反应)	sodium bicarbonate	碳酸氢钠
positive pole	阳极	soft clay	陶土
potential	电位的	solidification heat	固化热
potential-pH-temper- ature diagrams	电位-pH-温度 特性曲线	solidification point	凝固点
precipitation	沉淀反应	spontaneous process	自发过程
pressure	压力	spottiness	斑点
primary salt effect	原盐效应	stability agent	稳定剂
produced water	产出水	stainless steel	不锈钢
pyrolytic	热裂解	stress	应力
radiating heat	辐射热	stress corrosion crack	应力腐蚀裂开
reactor	反应器	structure materials	结构材料
refinery	精炼厂	surface treatment	表面处理
regeneration	再生	tar	焦油
restrainer	抑制剂	temperature	温度
rotating disc elec- trode	旋转圆盘电极	thermal potential	热能
roughness	粗糙度	thermal oxidation corrosion	热氧化腐蚀
		thermodynamic	热力学
		transition flow	不稳流动
		transition heat	转化热

tube	油管	unsaturated acid	不饱和酸
ultrasonic nonde- structive evalua- tion	超声无损检测	velocity	速度
uniform corrosion	均匀腐蚀	viscosity	粘度
unpolarized	未极化的	weld	焊接
unpurified	未精制的	well	井
		zinc carbonate	碳酸锌

## 附录三 与石油工业中二氧化碳腐蚀及其防护有关的国内外标准

### 1 API 油井用钢管标准

- (1) API 规范 5A: 套管、油管 and 钻杆
- (2) API 规范 5AC: 限定屈服强度套管和油管
- (3) API 规范 5AX: 高强度套管、油管 and 钻杆
- (4) API 公报 5A2: 套管、油管 and 管线管螺纹脂
- (5) API 标准 5B: 套管、油管 and 管线管螺纹的螺纹加工、检验和  
螺纹检查
- (6) API 推荐作法 5B: 套管和油管的维护和使用
- (7) API 公报 5C2: 套管、油管 and 钻杆操作性能
- (8) API 规范 7: 旋转钻井设备
- (9) API 规范 5L: 管线用钢管
- (10) API 规范 5LX: 管线用高强度钢管
- (11) API 规范 5LU: 管线用超高强度钢管
- (12) API 规范 5LS: 管线用螺旋焊接钢管
- (13) API 公报 5T1: 无损检验术语

### 2 API 腐蚀防护标准

- (1) API RP 1632 Cathodic protection of underground petroleum storage tanks and piping systems (地下石油管线和油罐的阴极保护)
- (2) API RP 651 Cathodic protection of aboveground petroleum storage tanks (地上石油储罐的阴极保护)
- (3) API 55 Conducting oil and gas production operation involving Hydrogen Sulfide (含硫化氢油气产品操作指导)
- (4) API 49 Recommended practices for safe drilling of wells containing Hydrogen Sulfide (含硫化氢油气田钻井操作推荐规程)

### 3 腐蚀工程协会 (NACE) 标准

NACE (national association of corrosion engineers) 主要发行了三类标准: 推荐标准 (RP)、实验方法标准 (TM) 和材料要求标准 (MR)。下面将三类标准列出:

#### (1) RECOMMENDED PRACTICES (推荐标准, RP)

- RP-01-69 Control of External Corrosion on Underground or Submerged Metallic Piping Systems (地下埋设金属管线外部腐蚀控制)
- RP-01-70 Protection of Austenitic Stainless steel From Polythionic Acid Stress Corrosion Cracking During Shutdown of refinery Equipment (炼油设备停产期间有联多硫酸引起的奥氏体不锈钢应力腐蚀断裂的防护)
- RP-01-72 Surface Preparation of Steels and Other Hard Materials by Water Blasting prior to Coating or Recoating (钢铁和其他硬质材料涂装前表面处理)
- RP-01-73 Collection and Identification of Corrosion Products (腐蚀产物的收集和鉴定)
- RP-02-74 High Voltage electrical Inspection of Pipeline Coating prior to Installation (管线涂层安装前高压电检查)
- RP-01-75 Control of Internal Corrosion in Steel pipelines and Piping Systems (钢铁管线内腐蚀控制)
- RP-02-75 Application of Organic Coating to the External Surface of Steel Pipe for Underground Service (地下管线外腐蚀的有机涂层防护)
- RP-03-75 Application and Handling of Wax-type Protective Coating and Wrapper systems for Underground Pipelines (地下管线用蜡型防护涂料和包装纸的使用规则)
- RP-04-75 Selection of Metallic Materials to be Used in All Phases of Water Handling for Injection into Oil Bearing Formation (油田注水管线用金属材料的选择)

- RP-05-75 Design, Installation, Operation, and Maintenance of Internal Cathodic Protection Systems in Oil treating vessels (油品处理容器内阴极保护的设计、安装、操作和维护)
- RP-06-75 Corrosion Control of Offshore steel Pipelines (海上管线腐蚀控制)
- RP-07-75 Preparation and Installation of Corrosion coupons and Interpretation of Test Data In Oil Production Practice (油品生产中腐蚀挂片的准备、安装和数据解释)
- RP-01-76 Control of Corrosion on Steel, Fixed Offshore Platforms Associated with Production (固定生产平台钢材的腐蚀控制)
- RP-01-78 Design, Fabrication, and Surface Finish of Metal Tanks and Vessels to be Lined for Chemical Immersion Service (化学工业用金属容器的设计、制造和表面抛光)
- RP-01-80 Cathodic Protection of Pulp and Paper mill Effluent Clarifiers (纸浆沉降槽的阴极保护)
- RP-01-81 Liquid Applied Internal Protective Linings and Coatings for Oil field Protection Equipment (油田设备内防护衬里和涂层)
- RP-02-81 Method for Conducting coating (Paint) Panel Evaluation Testing in Atmospheric Exposures (导电涂层大气暴露试验评价方法)
- RP-01-84 Repair of Linings Systems (衬里的修复)
- RP-01-85 Extruded Polyolefin Resin Coating Systems for Underground or submerged pipe (埋地和浸没管线聚烯烃涂层的成型)
- RP-02-85 Control of External Corrosion on Metallic Buried, Partially Buried, or Submerged Liquid Storage Systems (埋没、半埋没和浸没金属液体储藏系统外腐蚀控制)
- RP-01-86 Application of Cathodic Protection for Well Casings (油井套管阴极保护的应用)

## (2) TEST METHODS (实验方法标准, TM)

- TM-01-69 Laboratory Corrosion Testing of Metals for the Process Industries (加工工业用金属的实验室腐蚀实验)
- TM-01-70 Visual Standard for Surface of New Steel Airblast Cleaned with Sand Abrasive (新钢表面喷砂处理的观察标准)
- TM-02-70 Method of Conducting Controlled Velocity Laboratory Corrosion Tests (加速腐蚀实验室方法)
- TM-01-71 Autoclave Corrosion Testing of Metals in High Temperature Water (高温水中金属在的高压釜腐蚀实验)
- TM-01-72 Aitrust Properties of Petroleum Products Pipeline Cargoes (石油产品输送管线的抗腐蚀性质)
- TM-01-73 Methods for Determining Water Quality for Subsurface Injection Using Membrane Filters (使用膜滤器确定岩层注水水质的方法)
- TM-01-74 Laboratory Methods for the Evaluation of Protective Coating Used as Lining Materials for Immersion Service (用于埋没管线衬里保护涂层的实验室评价方法)
- TM-02-74 Dynamic Corrosion testing of Metals in High Temperature Water (金属在高温水中的动态腐蚀实验方法)
- TM-03-74 Laboratory Screening Tests to Determine the Ability of Scale Inhibitors to Prevent the Precipitation of Calcium Sulfate and Calcium Carbonate from Solution (硫酸钙和碳酸钙结垢阻垢剂性能实验室评价方法)
- TM-01-77 Testing of Metals for Resistance to Sulfide Stress Cracking at Ambient Temperatures (环境温度下金属抗硫化物应力腐蚀裂开实验)
- TM-01-83 Evaluation of Internal Plastic Coating for Corrosion Control of Tubular Goods in an Aqueous Flowing Environment (水流动环境中用防腐蚀内涂层的评价)
- TM-01-84 Accelerated Test Procedures for Screening Atmospheric Sur-

face Coating Systems for Offshore Platforms and Equipment  
(海洋平台和设备表面涂层加速实验方法)

- TM-02-84 Test Method for Evaluation of Pipelines Steels for Resistance to Stepwise Cracking (管线钢抗开裂实验评估方法)
- TM-01-85 Evaluation of Internal Plastic Coating for Corrosion Control of Tubular Goods by Autoclave testing (管件内腐蚀塑料防护涂层性能评价的高压釜实验方法)

### (3) MATERIALS REQUIREMENTS (材料要求标准, MR)

- MR-01-74 Recommendations for Selecting Inhibitors for Use as Sucker Rod Thread Lubricants (抽油机钢丝绳缓蚀剂选择的推荐方法)
- MR-02-74 Material requirements in Prefabricated Plastic Films for Pipeline coatings (管线涂层用塑料膜的制备材料)
- MR-01-75 Sulfide Stress Cracking Resistance Metallic Material for Oil Field (油田用抗硫化物应力开裂金属材料)
- MR-01-76 Metallic Materials for Sucker Rod Pumps for Hydrogen Sulfide Environments (硫化氢环境中抽油泵金属材料)

## 4 中华人民共和国石油天然气行业部分腐蚀与防护相关的标准

- |               |                      |
|---------------|----------------------|
| (1) SYJ 5-89  | 油田注水设计规范             |
| (2) SYJ 6-89  | 油田含油污水处理设计规范         |
| (3) SYJ 32-88 | 电力线路对埋地钢质管道交流电干扰测试方法 |
| (4) SYJ 36-89 | 埋地钢质管道强制电流阴极保护设计规范   |
| (5) SYJ 37-89 | 管道防腐层阴极剥离试验方法        |
| (6) SYJ 38-89 | 管道防腐层特定可弯曲性的试验方法     |
| (7) SYJ 39-89 | 管道防腐层化学稳定性试验方法       |
| (8) SYJ 40-89 | 管道防腐层抗冲击性试验方法(落锤试验法) |
| (9) SYJ 41-89 | 管道防腐涂料与金属粘接的剪切强度试验方法 |

- (10) SYJ 42-89 防腐蚀工程经济计算方法
- (11) SY 043-96 油气田地面管线和设备涂色规定
- (12) SYJ 4042-89 钢质管道粉末内涂层技术标准
- (13) SYJ 4043-89 常压钢制焊接油罐渗透探伤技术标准
- (14) SYJ 40443-89 常压钢制焊接油罐磁粉探伤技术标准
- (15) SYJ 10-86 天然气集气工程设计方案
- (16) SY/T 0017-96 埋地钢质管道直流排流保护技术规范
- (17) SY/T 0415-96 埋地钢质管道硬质聚氨酯泡沫塑料防腐保温技术标准
- (18) SYJ 23-86 埋地钢质管道阴极保护参数测试方法
- (19) SYJ 24-87 油气田和长输管道建设项目环境保护设计规范
- (20) SYJ 26-87 水腐蚀性测试方法
- (21) SYJ 27-87 稠油集输及注蒸汽系统设计技术规定
- (22) SY/T 0447-96 埋地钢质管道环氧煤沥青防腐层技术标准
- (23) SYJ 29-87 埋地钢质检查片腐蚀速率测试方法
- (24) SYJ 30-87 埋地钢质管道及储罐防腐蚀工程基本术语
- (25) SY 0061-92 埋地钢质管道外壁涂敷有机覆盖层技术规定
- (26) SY 0062-92 管道防腐层针入度试验方法 (钝杆法)
- (27) SY 0063-92 管道防腐层检漏试验方法
- (28) SY 0064-92 管道防腐层水渗透性试验方法
- (29) SY 0065-92 管道防腐层耐磨性试验方法 (滚筒法)
- (30) SY 0066-92 管道防腐层厚度的无损测量方法 (磁性法)
- (31) SY 0067-92 管道防腐层耐冲击性试验方法 (石灰石落下法)
- (32) SY/T 5673-93 油田用防垢剂性能评定方法
- (33) SY 5273-91 油田注水缓蚀剂评价方法

- (34) SY/T 5329-94 碎屑岩油藏注水水质推荐指标及分析方法
- (35) SY 5451-92 土壤酸化缓蚀剂试验方法及评价指标
- (36) SY/T 5890-93 杀菌剂性能评价方法
- (37) SY/T 5889-93 除氧剂性能评定方法
- (38) SY 5405-91 盐酸酸化缓蚀剂性能的试验方法及评价指标
- (39) SY/T 5544-92 微乳液-聚合物驱油室内实验评价方法
- (40) SY/T 5242-91 钻井液用处理剂中磺基含量的测定方法
- (41) SY/T 5798-93 原油防蜡剂评定方法
- (42) SY/T 5925-94 油田注水化学示踪剂的选择方法
- (43) SY 5087-93 含硫油气田安全钻井法
- (44) SY/T 4074-95 钢质管道水泥砂浆衬里涂敷机涂敷工艺
- (45) SY/T 4075-95 钢质管道粉煤灰水泥砂浆衬里离心成型施工工艺
- (46) SY/T 4076-95 钢质管道液体涂料内涂层风送挤涂工艺
- (47) SY/T 4077-95 钢质管道水泥砂浆衬里风送挤涂工艺
- (48) SY/T 4078-95 钢质管道内涂层液体涂料补口机补口工艺
- (49) SY/T 5756-95 SL-2 系列缓蚀阻垢剂
- (50) SY/T 5757-95 油田注入水杀菌剂通用技术条件
- (51) SY/T 5763-95 絮凝剂 JX-Ⅱ
- (52) SY/T 6140-95 油田注水水质处理用阻垢剂采购规定
- (53) SY/T 6151-95 钢质管道管体腐蚀损伤评价方法
- (54) SY/T 0086-95 阴极保护管道的电绝缘标准
- (55) SY/T 0087-95 钢质管道及储罐腐蚀与防护调查方法标准
- (56) SY/T 4080-95 管道、储罐渗漏检测方法
- (57) SY/T 4013-95 埋地钢质管道聚乙烯防腐层技术标准
- (58) SY/T 4091-95 滩海石油工程防腐蚀技术规范
- (59) SY/T 0546-96 腐蚀产物的采集和鉴定
- (60) SY/T 7547-96 天然气中 CO<sub>2</sub> 含量的测定 氢氧化钡法