海上某油田 L80-3Cr 油管腐蚀主控因素 研究和防护方法评价

高晓飞¹,徐立前¹,刘 佳¹,邹美初²,杨 庆³,林 冰³

(1. 中海石油 (中国) 有限公司深圳分公司, 广东 深圳 518067;

2. 中海油常州涂料化工研究院有限公司, 江苏 常州 213016;

3. 西南石油大学化学化工学院,四川 成都 610500)

[摘 要] 根据我国海上某油田 L80-3Cr 油管服役环境,利用失重法研究二氧化碳分压、腐蚀介质流速和腐蚀介质气液比例对油管材料腐蚀速率的影响。试验发现,随着二氧化碳分压增大,L80-3Cr 腐蚀速率先增大后减小,在二氧化碳分压为 3.0 MPa 时达到最大腐蚀速率。对最高腐蚀速率试样表面的 SEM 观察和 XRD 分析表明,试样表面形成的腐蚀产物膜主要由碳酸亚铁组成,膜层致密性差和疏松多孔是导致高腐蚀速率的主要原因。在低流速腐蚀介质中,L80-3Cr 腐蚀速率较小,高流速下,L80-3Cr 腐蚀速率快速增加。气液两相流流经试样表面使得材料腐蚀加剧,随着腐蚀介质中含气量的增加试样腐蚀速率先增大,在气液比增加到 0.227 之后略有下降。通过电化学测试评价了油田常用的混合型缓蚀剂,随着添加缓蚀剂浓度的增加,缓蚀效率略有增大,缓蚀剂主要通过在金属溶液界面吸附成膜,增大腐蚀反应的极化电阻从而抑制腐蚀发生。

[关键词] L80-3Cr; 二氧化碳; 介质流速; 气液两相流; 缓蚀剂评价

[中图分类号] TG174.3 [文献标识码] A doi: 10.16577/j.issn.1001-1560.2023.0080 [文章编号] 1001-1560(2023)04-0029-09

Research on Main Controlling Factors of the Corrosion of L80-3Cr Tubing in an Offshore Oil Field and Evaluation of Protection Methods

GAO Xiao-fei¹, XU Li-qian¹, LIU Jia¹, ZOU Mei-chu², YANG Qing³, LIN Bing³

(1. CNOOC (China) Co., Ltd., Shenzhen Branch, Shenzhen 518067, China;

2. CNOOC Changzhou Coating Chemical Research Institute Co., Ltd., Changzhou 213016, China;

3. School of Chemistry and Chemical Engineering, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China)

Abstract: In view of the working environment of the L80-3Cr tubing in an offshore oilfield in China, the weight loss method was employed to study the effects of carbon dioxide partial pressure, corrosive medium flow rate and corrosive medium gas-liquid ratio on the corrosion rate of tubing materials. Results showed that as the partial pressure of carbon dioxide increased, the corrosion rate of L80-3Cr increased firstly and then decreased, which reached the maximum when the partial pressure of carbon dioxide was 3.0 MPa. The results of SEM observation and XRD analysis on the surface of the sample possessing the highest corrosion rate showed that the corrosion product film formed on the surface of the sample was mainly composed of ferrous carbonate, and the poor film compactness and loose porosity were the main reasons for high corrosion rate. In corrosive medium with low flow rate, the corrosion rate of L80-3Cr was relatively small. However, the corrosion rate of L80-3Cr increased firstly, and then decreased slightly after the gas-liquid ratio increased to 0.227. Besides, the performances of hybrid corrosion inhibitors commonly used in oilfields were evaluated by electrochemical tests. The inhibition efficiency increased slightly with the increase of the concentration of corrosion inhibitor. The corrosion inhibitor mainly inhibited the occurrence of corrosion by adsorbing the film at the interface of the metal solution to enhance the polarization resistance of the corrosion reaction.

Key words: L80-3Cr; carbon dioxide; flow velocity; gas-liquid two-phase flow; corrosion inhibitor evaluation

[收稿日期] 2022 - 10 - 16

[通信作者] 林 冰(1987-),博士,主要研究方向为电化学、腐蚀与防护、表面工程、电催化,电话:13811734800, E-mail: h1900@ formail.com

0 前 言

30

在石油开采过程中,腐蚀是油田生产过程中最严 重最普遍的问题之一,当设备发生严重腐蚀后,往往会 导致设备结构失效从而引发各种事故,造成巨大的经 济损失^[1,2]。油管服役的环境往往比较苛刻,影响腐蚀 的主要因素包括:(1)随着钻井深度的增加,油管会面 临高温高压环境;(2)地底环境复杂,往往含有 H₂S、 CO₂、高矿化度地层水等腐蚀性介质;(3)生产后期,随 着地层储量降低,油气产量下降,采用注水增产造成原 油含水率升高,以及酸化压裂造成的苛刻腐蚀环境。 在严苛的服役环境中,油管容易发生腐蚀甚至穿孔,严 重影响油气井正常生产作业,威胁我国油气能源安全, 造成难以估量的经济损失。

某油田自 2008 年 4 月投产,共 7 个层位在生产,总 并数 24 口,动用地质储量 2 383.48 万 m³,累计产量 1 089.5万 m³,日产油量 937 m³,综合含水 97.8%。自 2012 年以来,该油田几乎每年都有油管发生腐蚀穿孔, 腐蚀穿孔是导致停产修井的重要原因。自投产以来共 修井 34 次,因油管腐蚀穿孔导致的达 17 次,占比 50%。油管腐蚀穿孔严重限制了油田开发过程,影响油 田的生产,造成重大经济损失。该油田油管服役温度 77~90 ℃,地层压力为 10 MPa;CO₂的含量在 0.2~4.0 MPa 之间; H₂S 含量较低,井口测得最高浓度为 20 mg/L;综合含水率达到 95%以上。原采用 N80 材质油 管,2013 年后全部替换为 L80-3Cr 材质。

油田中油井管柱的腐蚀受到采油工艺和工况的影 响,如 CO₂、H₂S 等酸性气体的分压、温度、腐蚀介质的 pH 值、离子种类和含量、介质的流速、流型^[3]等均对管 柱腐蚀产生重要影响。油管材料在该腐蚀环境中以 CO2腐蚀为主^[4], CO2溶于生产水形成H2CO3, 进一步电 离生成 H⁺、HCO₃⁻以及 CO₃²⁻等离子,在阴极促进氢去 极化腐蚀反应。对于 CO2腐蚀的阳极反应过程,科学 界仍有不同观点, Desimone 等^[5]认为阳极反应主要是 Fe 失去电子与 HCO₃⁻反应生成 FeCO₃和 H⁺; 孙冲等^[6] 认为阳极反应首先是 Fe 与 HCO, 一反应生成 $Fe(HCO_3)_3$,进一步水解生成的 FeCO_3; 陈长风等^[7]认 为Fe与H,O反应失去电子生成Fe(OH),,之后再与 HCO3⁻反应生成 FeCO3。此外,油管表面致密的腐蚀产 物膜能够阻止腐蚀性离子的转移,抑制腐蚀反应的发 生,对基体形成较好的保护效果[8]。油气开发过程中 CO,的分压直接影响油管材料的腐蚀速率^[3]。但对于 CO,分压对管材腐蚀速率的影响规律仍存在争议,有学 者认为钢材的腐蚀速率与 CO₂分压呈正比^[9];也有研 究认为 CO₂对钢材的腐蚀速率存在最大值,当 CO₂分压 超过最大影响值后,腐蚀速率下降^[10-12]。油气田腐蚀 介质的流速和流态也影响管柱材料的腐蚀,一般认为 低流速时,管柱材料表面能够形成均匀的腐蚀产物膜; 随着流速的增加,会导致腐蚀产物膜分布不均匀,导致 局部腐蚀的发生^[3]。而 CO₂等伴生气与腐蚀溶液的气 液比也会对管柱材料的腐蚀产生影响,然而气液二相 流对管柱材料腐蚀的影响规律尚不清晰,有待进一步 研究。

本工作以某海上油田开采过程中油管材料的腐蚀 环境为基础,在实验室模拟油田环境,研究 CO₂分压、 腐蚀介质的流速、含气量和气液两相流对 L80-3Cr 油 管材料的腐蚀行为影响,同时根据现场缓蚀剂的加注 方法和浓度,采取电化学方法对缓蚀剂的缓蚀效率和 缓蚀机理进行研究,进而指导油田现场油管材料选型 和缓蚀剂的使用。

1 实验方法

1.1 实验材料和溶液

(1)试样材料 将油田现场取回的L80-3Cr油管 加工为腐蚀试样,通过ICP-OES(730,安捷伦,美国)和 碳硫分析仪(CS844,力可,美国)测试钢材化学成分,结 果如表1所示,可见现场使用的L80-3Cr油管材料符合 API标准^[13]。将L80-3Cr钢加工成40 mm×13 mm×2 mm用于腐蚀挂片实验,依次使用 80,280,500,1 000号 SiC 砂纸对试样进行表面处理。将钢材加工成直径12 mm、厚度3 mm的试样用于电化学测试,依次使用 80, 280,500,1 000,2 000 号 SiC 砂纸对试样表面逐级打 磨。表面处理后的试样用去离子水清洗、用丙酮脱脂、 乙醇清洗后冷风吹干备用。失重试样用分析天平(精 度 0.1 mg)测定其质量。

表 1 L80-3Cr 试样的化学元素含量 Table 1 Chemical element content of L80-3Cr sample

元素	Si	Mn	Р	S	Cr	Ni	Mo	С	Fe
w/%	0.310	0.610	0.050	0.002	2.570	0.060	0.890	0.180	余量

(2)腐蚀介质 利用油田现场生产水作为腐蚀介质,通过 pH 计(Bante900,般特,上海)测试生产水 pH 值为 6.34,利用离子色谱法和原子吸收谱参考 GB/T 11904,11095,11011,15506 测试生产水中离子成分,如 表 2 所示。在实验前通入氮气 4 h 以除去溶液中含有 的氧气。

材料保护

31

Table 2	Main compo	nents of oil	well	corrosive	media					
主更南子	C1-	N - +	V ⁺	C - 2+	M2+					

油井腐蚀介质的主要成分

主要离子	Cl-	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	
浓度/(mg·L ⁻¹)	12 222.6	5 306.24	209.16	472.88	193.81	
						Ĩ

1.2 腐蚀实验方法

1.2.1 高温高压腐蚀挂片实验

利用高温高压釜(SRF-501,科茂,大连)模拟油管 材料在油井下的高温高压腐蚀环境,将腐蚀试样用绝 缘材料(聚四氟乙烯)固定在釜内搅拌轴上,向釜内添 加1L腐蚀介质,使用釜盖密封。设置测试温度90℃, H₂S浓度为20 mg/L,分别控制CO₂分压为0.2,0.5, 1.0,1.5,2.0,2.5,3.0,3.5,4.0 MPa, N₂控制总压达到5.0 MPa,腐蚀介质流速为2.0 m/s,浸泡时间48 h,研究 L80-3Cr在不同CO,分压下的腐蚀行为。

设置反应温度 90 ℃, H₂S 浓度为 20 mg/L, CO₂分 压 3.0 MPa, 总压为 5.0 MPa, 浸泡时间 48 h, 研究 L80-3Cr 钢在不同的腐蚀介质流速(0,1.0,1.5,2.0,2.5,3.0 m/s)中的腐蚀行为。

高温高压腐蚀实验结束后,取出腐蚀试样,依据 GB/T 16545-2015"金属和合金的腐蚀 腐蚀试样上腐 蚀产物的清除"清除表面的腐蚀产物膜^[14]。使用去离 子水和乙醇清洗样品表面,冷风吹干后记录样品质量。 按照式(1)计算腐蚀速率(*CR*, corrosion rate):

$$CR = \frac{\Delta w \times 87\ 600}{St\rho} \tag{1}$$

式中, Δw 为腐蚀实验前后试样质量差,g;S 为试样表面积,cm²;t 为实验总时间,h; ρ 为试样密度,g/cm³。



图 1 高温高压釜示意图 Fig. 1 Schematic diagram of high temperature and autoclave

1.2.2 气液两相流实验

为探究不同气液比的气液两相流对 L80-3Cr 钢 CO₂腐蚀的影响,设计如图 2 所示的实验装置,在室温 常压下进行腐蚀实验。利用带有隔板烧杯作为反应容 器,加入1L除氧后的油田生产水作为腐蚀介质,通过 CO₂气泵向腐蚀介质中泵入 CO₂气体,形成流动的气液

两相流,确保实验装置内腐蚀介质流速基本相同。其中1、2号试样表面有CO₂气泡直接流过,模拟气液两相流,3号试样旁放置隔板无CO₂气泡流经。利用流量计控制CO₂泵入流量,通过CO₂气泡在装置内流经速度计算CO₂气体和腐蚀介质体积比,确定实验过程中气液比例。用分析天平记录试样实验前后的质量,采用式(1)计算腐蚀速率。



图 2 气液多相流实验装置示意图 Fig. 2 Schematic diagram of the experimental setup for gas-liquid multiphase flow

1.3 腐蚀产物分析方法

利用扫描电子显微镜(ZEISSE EVO MA15,卡尔蔡 司,德国)对腐蚀产物和失重实验后的 L80-3Cr 试样的 形貌进行微观观察。利用 X 射线衍射仪(MPD, PRO, 荷兰)对 L80-3Cr 腐蚀试样表面的腐蚀产物的晶体结 构和化合物成分进行分析。X 射线的波长为 0.154 1 nm,扫描范围为 5°~90°,扫描速率为 0.05 (°)/s,电压 为 40 kV,电流为 40 mA。

1.4 油田缓蚀剂缓蚀性能评价

通过高温高压电化学测试装置,研究该油田缓蚀 剂的缓蚀性能和缓蚀机理。电化学测试采用三电极体 系,L80-3Cr 钢为工作电极(WE)),Pt 电极为辅助电极 (CE)),饱和甘汞电极(SCE)为参比电极(RE)。测试 温度为90 °C,H₂S 浓度 20 mg/L,CO₂分压 3.0 MPa,使用 N₂控制总压为 5.0 MPa 的油田生产水中进行实验,首先 对腐蚀试样进行开路电位测试,保证腐蚀测试体系稳定。 而后进行电化学阻抗谱(EIS)测试,幅值为 10 mV,频率 为 1.0×(10⁻²~10⁵) Hz,使用 ZSimp Win 软件拟合阻抗数 据。根据式(2)计算该缓蚀剂的缓蚀效率 $\eta_{B}^{[15]}$:

$$\eta_{R}(\%) = \frac{R_{\rm ct} - R_{\rm ct0}}{R_{\rm ct}} \times 100$$
 (2)

式中, R_{e0} 代表未添加缓蚀剂时试样的电荷转移电阻, R_{et} 代表添加缓蚀剂后试样的电荷转移电阻。 动电位极化测试的扫描速率为 0.5 mV/s,从相对 开路电位-0.3 V 向正向扫描,当极化电位达到相对开 路电位+1.5 V 时停止实验。通过 Tafel 外推法对测得 的极化曲线进行拟合,利用自腐蚀电流密度(J_{corr}),再 根据式(3)计算缓蚀剂缓蚀效率 $\eta_1^{[16]}$:

$$\eta_J(\%) = \frac{J_{\rm corr}^0 - J_{\rm corr}}{J_{\rm corr}^0} \times 100 \tag{3}$$

式中, J_{corr}^0 为无缓蚀剂时的电流密度, A/cm^2 ; J_{corr} 为添加缓蚀剂后的电流密度, A/cm^2 。

2 结果与分析

22

2.1 CO₂分压对 L80-3Cr 腐蚀的影响

模拟油管材料在油田现场腐蚀环境中,将L80-3Cr 钢放置在温度 90 ℃, H₂S 20 mg/L, 流速为 2 m/s, 总压 5.0 MPa 的生产水中 48 h,研究 CO,分压与油管材料腐 蚀速率的关系,如图 3 所示。L80-3Cr 钢在含有 CO,的 环境生产水腐蚀介质中腐蚀速率大于 0.25 mm/a,根据 NACE-RP0775^[17]腐蚀速率分级属于严重腐蚀。L80-3Cr钢的腐蚀速率随着 CO,分压的增大而增加,当 CO, 分压达到 3.0 MPa 后腐蚀速率随着分压的增加略有下 降。当 CO,分压小于 0.5 MPa 时, L80-3Cr 的腐蚀速率 急剧增加,这是由于在低 CO2分压范围内,CO2在溶液 中的溶解度服从亨利定律,随着 CO,分压增加腐蚀介 质中溶解的 CO2显著增多,导致腐蚀介质中 H2CO3浓度 增大,H₂CO₃电离使溶液中H⁺浓度增加,pH 值下降,阴 极析氢反应动力学过程速度加快,从而使 L80-3Cr 的 腐蚀速率加快^[10, 18]。当 CO₂分压在 0.5~1.5 MPa 区间 时,腐蚀速率上升的速度缓慢;在1.5~3.0 MPa之间 时,随着 CO₂分压的持续增大,L80-3Cr 腐蚀速率又显 著增加,在 CO₂分压为 3.0 MPa 时,腐蚀速率达到最大 值 2.273 7 mm/a。在该区间内 CO,的分压直接影响钢 材的腐蚀速率,是 CO,腐蚀强度的主要判据^[3]。随着 CO,分压进一步增加,L80-3Cr的腐蚀速率又略有减 小,腐蚀反应受到抑制,这和许多研究^[10-12]结果相一 致。出现这一现象一方面是因为随着 CO,分压的增 大,L80-3Cr基体表面迅速生成致密、均匀、具有保护作 用的腐蚀产物膜^[19, 20],从而使L80-3Cr的腐蚀速率下 降;另一方面 CO,在水中的溶解达到平衡后,CO,分压 的增大不会改变溶液的 pH 值,故腐蚀产物膜溶解和形 成达到动态平衡,为基体提供了保护作用^[21]。

利用扫描电子显微镜(SEM)观察 CO₂分压为 3.0 MPa 时高温高压腐蚀反应后 L80-3Cr 钢表面腐蚀产物 膜状态,通过 XRD 分析腐蚀产物膜成分,结果如图 4



所示。从图 4a 可以看出,腐蚀产物膜表面局部出现小孔 和裂缝,致密性较差,腐蚀介质可以通过局部缺陷到达基 体,导致基体的进一步腐蚀,因此 L80-3Cr 在这一条件下 形成的腐蚀产物膜对基体的保护作用很弱,腐蚀速率最 高。由图 4b 通过对比编号为 PDF#29-0696 的 FeCO₃晶 体峰可知,腐蚀产物主要是由 FeCO₃组成,除此之外,也 可以观察到 Fe₂O₃、FeS 和 CaCO₃等晶体峰的存在。这表 明在模拟的油井生产环境中,L80-3Cr 的腐蚀以 CO₂电 化学腐蚀为主,少量的 H₂S 也能参与到腐蚀过程中。



22

2.2 腐蚀介质流动状态对 L80-3Cr 腐蚀的影响

2.2.1 流速对 L80-3Cr 钢腐蚀速率的影响

图 5 是 L80-3Cr 钢在温度 90 ℃, H₂S 20 mg/L, CO₂ 分压 3.0 MPa, 总压 5.0 MPa 油田生产水中浸泡 48 h 后 腐蚀速率与腐蚀介质流速关系图.可见L80-3Cr试样 的腐蚀速率随着流速的增大而增大。当腐蚀溶液的流 速低于1.5 m/s时,L80-3Cr钢的腐蚀速率随着腐蚀介 质流速的增大缓慢上升。这主要是由于腐蚀介质中试 样表面生成 FeCO,腐蚀产物膜,低流速流体对腐蚀产物 膜破坏较小,腐蚀产物膜相对均匀完整,因此腐蚀速率 变化不大,维持在较低水平。也有学者认为低流速钢 材 CO,腐蚀对流速的变化不敏感,CO,腐蚀的极限电流 密度受水化学反应的控制,而水的化学反应主要受到 CO,分压和温度的影响,受流速的影响较小^[22]。当腐 蚀介质的流速超过 1.5 m/s 后,随着流速的增大 L80-3Cr的腐蚀速率显著增大。这主要是由于腐蚀介 质在高流速条件下,离子的电迁移能力增强,加速了腐 蚀介质中H⁺向试样表面的传递过程,促进了阴极电化 学反应的发生;此外,由于高流速下腐蚀介质中浓度梯 度产生的加速扩散效应,钢材阳极溶解产生的 Fe²⁺会 迅速向腐蚀介质迁移,使阳极腐蚀速率加快同时也抑 制了具有保护性能的腐蚀产物膜的形成^[23, 24]。此外, 高流的腐蚀介质会对试样表面造成剪切应力,破坏 L80-3Cr钢表面已经产生的 FeCO, 腐蚀产物膜的致密性 和完整性,导致高流速下钢材腐蚀速率加剧^[23, 24],同时 由于腐蚀产物的不均匀性甚至可能导致局部腐蚀发生。



2.2.2 CO2/生产水气液两相流对腐蚀速率的影响

在采油作业中,油管中通常不是单一的液相腐蚀 环境,油气开采过程中产生的大量酸性伴生气与油流 形成复杂的气液两相流甚至三相流,而这种复杂的气 液多相流对油管材料腐蚀产生巨大的影响,文献调研 发现通过腐蚀实验研究这一现象和腐蚀机理的研究很 少^[25,26]。通过设计如图 2 所示的实验装置,控制 CO₂ 流量为 0.5,1.0,1.5,2.0 L/min,对应气液比分别为 0.095、0.161、0.227、0.267,模拟该油田生产过程中井口 气液比对应的腐蚀环境。在室温环境下进行 48 h 腐蚀 挂片实验,其中试样 1、2 是模拟气液两相流直接流经 L80-3Cr 钢表面,试样 3 作为对照组仅有液体腐蚀介质 流经试样表面,腐蚀速率如图 6 所示。



different gas-liquid ratios

从图 6 中可以发现相同气液比的实验中,1、2 号试 样的腐蚀速率显著高于3号腐蚀试样,即气液两相流 流经的 L80-3Cr 试样的腐蚀速率均高于仅有液相流经 的腐蚀试样。该结果表明,气液两相流能够显著增加 材料的腐蚀速率,这主要是由于 CO, 气泡流经钢材表 面,钢材表面难以形成腐蚀产物膜层,从而导致腐蚀速 率提升。同时,气液两相流与金属界面间的相互作用 会影响腐蚀过程以及腐蚀产物的沉积,而腐蚀产物膜 的性质又会影响腐蚀过程[27]。气液两相流的腐蚀加速 作用在低气液比时更为明显,这可能是低气液比时 CO,气泡流经电极表面时间更长、两者交互作用更为明 显导致。随着两相流中气液比的增大,L80-3Cr钢的腐 蚀速率逐渐增大,在气液比为0.227时达到最高值。随 着气液比的增大,溶液中溶解的 CO,浓度会有所增加, 这是导致材料腐蚀速率提升的原因之一:随着气液比 的增加,腐蚀介质的流速也略有增大,也会导致材料腐 蚀速率提升。而后随着气液比的进一步增大腐蚀速率 略有下降,这主要是由于 CO,气泡高速流过试样表面, 导致试样表面腐蚀性液膜稳定性下降,试样表面部分 时间处于 CO2气氛环境中,造成腐蚀速率下降^[28]。

2.3 油田现场使用缓蚀剂评价

根据油田现场生产时缓蚀剂加注方法,评价现场

Vol.56 No.4 Apr. 2023

34

使用的缓蚀剂对油管材料的保护效果.图7是L80-3Cr 钢在腐蚀介质中90℃下,添加不同浓度缓蚀剂的开路 电位测试结果。从图中可以发现,L80-3Cr钢的开路电 位在0~200 s 内逐渐下降,腐蚀体系趋于平衡;200 s 后,腐蚀体系开路电位略有波动,表明试样逐渐达到稳 定状态^[29]。在未添加缓蚀剂的溶液中.L80-3Cr 试样 的开路电位约为-750 mV。缓蚀剂的加入导致试样开 路电位正移,随着缓蚀剂浓度的提高开路电位略有上 升。该结果表明现场所使用的缓蚀剂为混合型缓蚀 剂,主要通过抑制阳极腐蚀产生缓蚀作用。现场使用 的缓蚀剂为有机缓蚀剂,缓蚀剂分子通过杂原子(如: N、O 等)和原子环在 L80 - 3Cr 钢表面产生吸附作 用^[30],进而减少腐蚀介质与试样表面的接触,从而抑制 腐蚀反应。随着缓蚀剂浓度增大,缓蚀剂吸附在试样 表面覆盖率增大,同时形成的腐蚀产物膜更加致密,腐 蚀防护效果提高。



Fig. 7 The open circuit potential of L80-3Cr with different concentrations of corrosion inhibitor added in the high temperature and pressure test solutions

图 8 是 L80-3Cr 在腐蚀介质中 90 ℃下,添加不同 浓度缓蚀剂的电化学交流阻抗(EIS)测试结果。从 Nyquist 谱(图 8a)中可以看出,L80-3Cr 钢在腐蚀介质 中的容抗曲线为半圆形,这是 L80-3Cr 钢在腐蚀介质 中的容抗曲线为半圆形,这是 L80-3Cr 电极表面的粗 糙度和不均匀性以及缓蚀剂在试样表面的吸附所 致^[31]。L80-3Cr 钢的电极反应由电荷转移步骤控制,缓 蚀剂未改变体系原有的腐蚀动力学过程。相比未添加缓 蚀剂时,添加缓蚀剂后 L80-3Cr 钢的容抗弧半径增大,表 明缓蚀剂抑制了 L80-3Cr 在腐蚀介质中的腐蚀过程。此 外,容抗弧半径随着缓蚀剂浓度的升高而增大,这主要因 为缓蚀剂在试样表面吸附成膜,缓蚀剂浓度越高,吸附膜 膜越致密,能够更好地抑制 L80-3Cr 试样腐蚀过程的电 荷转移。从 Bode 谱(图 8b)可知,添加缓蚀剂后的低频 阻抗模值相比于未添加缓蚀剂时增大了 6~10 倍,这表 明缓蚀剂在电极表面形成的吸附膜具有物理屏蔽性能, 能够有效阻碍腐蚀介质和电极表面接触。在中频区,随 着缓蚀剂浓度增大,相位角峰逐渐变宽,这表明缓蚀剂的 作用下,电极表面产生了 2 个时间常数,一个时间常数归 因于金属/溶液界面的双电层电容(*C*_d),另一个时间常 数是由于缓蚀剂在试样/溶液界面上的吸附^[32]。随着缓 蚀剂浓度的提升,相位角曲线越宽,表明缓蚀剂在 L80-3Cr 表面的吸附量增大,缓蚀效果提高^[29]。







利用图 9 的等效电路对 EIS 数据拟合,其中图 9a 用于拟合未添加缓蚀剂的腐蚀体系,图 9b 用于添加不 同浓度缓蚀剂的腐蚀体系。其中, R_s 代表溶液电阻; R_{et} 代表电荷转移电阻, CPE_{dl} 代表电极表面的双电层电 容; CPE_f 和 R_f 分别代表缓蚀剂在电极表面吸附的电容 和电阻,拟合结果如表 3 所示。常相位原件 CPE_f 和 CPE_{dl} 的计算公式如式(4)^[33]:

$$C = Y_0 (2\pi f_{\text{max}})^{n-1}$$
(4)
其中: Y₀代表常相位角元件 *CPE* 的常数: f_{max} 指阻抗谱虚



部最大值处的频率;n指理想情况的偏差,值在0~1之间。



Fig. 9 Equivalent circuit diagram^[16]

表 3 L80-3Cr 在高温高压测试溶液中添加不同浓度 缓蚀剂拟合的电化学交流阻抗谱数据

 Table 3
 The electrochemical impedance spectroscopy data of L80-3Cr added with different concentrations of corrosion inhibitors in the high temperature and high pressure test solution

Inhibitor Concentration/ (mg·L ⁻¹)	$R_{\rm s}/$ ($\Omega \cdot$ cm ²)	$\begin{array}{c} C_{\rm f}/\\ (\mu{\rm F}\cdot\\ {\rm cm}^{-2}) \end{array}$	n_{f}	$R_{\rm f}/$ ($\Omega \cdot$ cm ²)	$\begin{array}{c} C_{\rm dl} / \\ (\mu F \cdot \\ {\rm cm}^{-2}) \end{array}$	$n_{ m dl}$	$\frac{R_{\rm ct}}{(\Omega \cdot \rm cm^2)}$	$\eta_{\scriptscriptstyle R}/ \ \%$
0	5.28	-	-	-	63.74	0.9	208.3	-
20	6.86	220.5	0.8	250.4	41.45	0.8	385.9	46.02
50	5.25	263.2	0.8	533.6	13.94	0.7	517.5	59.74

从表 3 可知,随着缓蚀剂浓度的增加 C_{dl} 值逐渐减 小,这是由于缓蚀剂在界面吸附量增多导致双电层介 电常数减小,从而导致双电层电容减小^[34]。*CPE*_{dl}所对 应的 n 值随着缓蚀剂浓度的提高略有下降,表明缓蚀 剂吸附改变了电极表面的界面状态。 C_{dl} 和 n 值的变化 表明,缓蚀剂吸附膜能够阻碍电极表面的传质过程,进 而控制电极材料腐蚀的发生。随着缓蚀剂浓度的增 大,拟合所得的 EIS 参数中电荷转移电阻(R_{cl})和缓蚀 剂膜电阻(R_{f})均增大,表面缓蚀剂吸附在电极表面能 够通过增大电极反应的阻力控制腐蚀反应的发生。利 用 EIS 结果计算缓蚀剂的缓蚀效率,20 mg/L 时为 46.02%,50 mg/L 时为 59.74%。这表明该油田环境中 现有缓蚀剂对 L80-3Cr 钢有一定的保护效果,但缓蚀 效率较低,难以有效保证腐蚀防护效果。

图 10 是 L80-3Cr 在含有 20 mg/L H₂S 的测试溶液 中,90 ℃下添加不同浓度缓蚀剂的动电位扫描极化曲 线结果,表4 为极化曲线拟合的电化学参数。



图 10 L80-3Cr 在高温高压测试溶液中添加 不同浓度缓蚀剂的极化曲线

Fig. 10 Polarization curves of L80-3Cr in high temperature and pressure test solutions with different concentrations of corrosion inhibitors

表 4 L80-3Cr 在高温高压测试溶液中添加不同 浓度缓蚀剂极化曲线的拟合数据

Table 4Fitting data of polarization curves of L80-3Cr in
high temperature and pressure test solutions with

different concentrations of corrosion inhibitors

Inhibitor Conceutration/ (mg·L ⁻¹)	$E_{\rm corr}/{\rm V}$	$J_{\rm corr}/$ (A·cm ⁻²)	$m{eta}_{a}/mV$	$oldsymbol{eta}_{ m c}/ m mV$	$\frac{CR}{(\text{ mm} \cdot \text{a}^{-1})}$	η_J /%
0	-0.76	6.491×10 ⁻⁵	86.46	372.29	0.662 6	-
20	-0.73	3.673×10^{-5}	63.32	174.18	0.374 9	43.41
50	-0.72	2.291×10^{-5}	59.11	165.59	0.233 9	64.71

通过极化曲线可知,L80-3Cr试样在腐蚀环境中处 于活化状态,添加缓蚀剂未改变试样状态。随着缓蚀 剂的加入,自腐蚀电位正移,属于混合型缓蚀剂^[35],与 开路电位测试结果一致。同时,阳极 Tafel 斜率从 86.46 mV 减小到 59.11 mV,说明添加缓蚀剂使材料在 腐蚀介质中的阳极溶解速度下降: 阴极 Tafel 斜率从 372.29 mV 减小到 165.59 mV,说明缓蚀剂也通过控制 阴极腐蚀动力学过程控制腐蚀反应^[36,37]。随着缓蚀剂 浓度的增大 L80-3Cr 钢的自腐蚀电流密度减小,表明 试样在测试环境中腐蚀程度减缓,这是由于缓蚀剂浓 度高时 L80-3Cr 表面吸附的膜愈发的致密稳定,阻碍 了腐蚀性介质和钢铁表面接触。通过极化曲线计算缓 蚀剂的缓蚀效率结果与 EIS 测试结果一致,该油田目 前使用的缓蚀剂缓和使用浓度对 L80-3Cr 试样在生产 水环境中具有一定的防护效果,但缓蚀剂 50 mg/L 时 缓蚀效率为 64.71%,缓蚀效率较低。当极化电位大 于-0.55 V时,缓蚀剂未改变阳极极化曲线的电流密 度,这与试样在溶液中溶解导致缓蚀剂脱附有关^[38]。 建议可以加大该缓蚀剂的使用量来抑制腐蚀:从经济

Materials Protection

性角度出发应改进缓蚀剂的种类,采用更高效的抑制 CO₂腐蚀的缓蚀剂,如咪唑啉及其季铵盐类、季铵盐类、 有机胺类等;或开发新型复配缓蚀剂,通过复配缓蚀剂 提升腐蚀防护效果,同时减少缓蚀剂的加量节约成本, 从而达到更好的防护效果。

3 结论与建议

36

(1)L80-3Cr 钢在我国海上某油田生产腐蚀环境 中主要受到 CO₂腐蚀影响,L80-3Cr 钢的腐蚀速率随着 CO₂分压的升高显著增加,当 CO₂分压达到 3.0 MPa 后 腐蚀速率略有下降。油田生产环境下,3.0 MPa CO₂分 压时 L80-3Cr 钢表面的腐蚀产物以 FeCO₃为主,同时有 铁的氧化物和硫化物,形成的腐蚀产物质地疏松,难以 对基体产生保护作用。

(2)油气生产工况状态下,腐蚀介质的流速和气液 两相流比例均会对 L80-3Cr 钢的腐蚀行为产生影响。 随着流速的增大 L80-3Cr 钢的腐蚀速率逐渐增大,在 流速低于 1.5 m/s 时腐蚀速率增速缓慢;流速大于 1.5 m/s 后显著增高。腐蚀介质中气液比的增高导致 L80-3Cr 的腐蚀速率显著增大,当气液比高于 0.227 后钢材 的腐蚀速率略有下降。

(3)通过电化学方法评价了油田现有缓蚀剂的腐蚀防护性能,现有缓蚀剂通过在L80-3Cr钢表面吸附成膜抑制腐蚀的发生,缓蚀剂吸附膜能够增大腐蚀反应中的电荷转移电阻,进而控制电极反应的发生。油田目前使用的缓蚀剂的缓蚀效率较低,对L80-3Cr的保护效果略显不足,有改进的要求。

- [参考文献]
- [1] Finšgar M, JACKSON J. Application of corrosion inhibitors for steels in acidic media for the oil and gas industry: A review[J]. Corrosion Science, 2014, 86: 17-41.
- [2] HUA Y, YUE X, LIU H, et al. The evolution and characterisation of the corrosion scales formed on 3Cr steel in CO₂containing conditions relevant to geothermal energy production [J]. Corrosion Science, 2021, 183: 109 342.
- [3] 刘 畅,陈 旭,杨 江. CO₂腐蚀及其缓蚀剂应用研究 进展[J]. 化工进展, 2021, 40(11): 6 305-6 314.
 LIU C, CHEN X, YANG J. Corrosion inhibitors and its application in CO₂ corrosion[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2021, 40(11): 6 305-6 314.
- ZHANG Y, PANG X, QU S, et al. Discussion of the CO₂ corrosion mechanism between low partial pressure and supercritical condition [J]. Corrosion Science, 2012, 59: 186-197.

- [5] DESIMONE M, GRUNDMEIER G, GORDILLO G, et al. Amphiphilic amido-amine as an effective corrosion inhibitor for mild steel exposed to CO₂ saturated solution: polarization, EIS and PM-IRRAS studies[J]. Electrochimica Acta, 2011, 56(8): 2 990-2 998.
- [6] 孙 冲,王 勇,孙建波,等.含杂质超临界 CO₂输送管 线腐蚀的研究进展[J].中国腐蚀与防护学报,2015,35 (5):379-385.
 SUN C, WANG Y, SUN J B, et al. Investigation Progress

on Corrosion Behavior of Supercritical CO₂ Transmission Pipelines Containing Impurities in CCS[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection 2015, 35(5): 379–385.

- [7] 陈长风,路民旭,赵国仙,等. N80 油套管钢 CO₂腐蚀产物膜特征[J].金属学报,2002(4):411-416.
 CHEN C F, LU M X, ZHAO G X, et al. Characters of CO₂ corrosion scales on well tube steels N80[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2002(4):411-416.
- [8] SRIDHAR N, DUNN D, ANDERKO A, et al. Effects of water and gas compositions on the internal corrosion of gas pipelines-modeling and experimental studies [J]. Corrosion The Journal of Science and Engineering, 2001, 57(3): 221-235
- [9] 高纯良,李大朋,张 雷,等. 天然气井 CO₂分压对油管 腐蚀行为的影响[J]. 腐蚀与防护, 2012, 33(2):77-80.
 GAO C L, LI D P, ZHANG L, et al. Effect of partial pressure of CO2 in natural gas wells on corrosion behavior of tubing[J]. Corrosion & Protection, 2012, 33(2):77-80.
- [10] BAI H, WANG Y, MA Y, et al. Effect of CO₂ partial pressure on the corrosion behavior of J55 carbon steel in 30% crude oil/brine mixture [J]. Materials, 2018, 11(9): 1 765.
- [11] ELGADDAFI R, AHMED R, SHAH S. Corrosion of carbon steel in CO₂ saturated brine at elevated temperatures (Article) [J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2021, 196: 107 638.
- [12] 崔怀云,梅鹏程,刘智勇,等. CO₂分压对 N80 油管钢在CO₂驱注井环空环境中应力腐蚀行为的影响[J]. 工程科 学学报,2020,42(9):1182-1189.
 CUI H Y, MEI P C, LIU Z Y, et al. Effect of CO₂ partial pressure on the stress corrosion cracking behavior of N80 tubing steel in the annulus environment of CO₂ injection well[J]. Chinese Journal of Engineering, 2020, 42(9):1182-1189.
- [13] API Spec-5CT-2018, Specification for Casing and Tubing[S].
- [14] 周定照,谷 林,何 松,等.模拟在役井注减氧空气对 1Cr-L80 井筒管材防腐研究[J].装备环境工程,2021, 18(1):43-49.

ZHOU D Z, GU L, HE S, et al. Study on Corrosion Resist-

材料保护

ance of 1Cr - L80 Wellbore Pipe by Simulating Injection of Oxygen Reducing Air in Service Well[J]. Equipment Environmental Engineering, 2021, 18(1): 43-49.

- [15] DOUCHE D, ELMSELLEM H, ANOUAR E H, et al. Anticorrosion performance of 8 - hydroxyquinoline derivatives for mild steel in acidic medium: Gravimetric, electrochemical, DFT and molecular dynamics simulation investigations (Article) [J]. Journal of Molecular Liquids, 2020, 308: 113 042.
- [16] ZHU Y, SUN Q, WANG Y, et al. Molecular dynamic simulation and experimental investigation on the synergistic mechanism and synergistic effect of oleic acid imidazoline and l-cysteine corrosion inhibitors [J]. Corrosion Science, 2021, 185: 109 414.
- [17] NACE RP0775, Preparation, Instalation, Analysis, and Interpretation of Corrosion Coupons in Oilfield Operations [S].
- [18] NESIC S, KAHYARIAN A, BROWN B. Technical note: Electrochemistry of CO₂ corrosion of mild steel: Effect of CO₂ on cathodic currents (Article) [J]. Corrosion, 2018, 74(8): 851-859.
- [19] CHOI Y S, FARELAS F, Nešić S, et al. Corrosion behavior of deep water oil production tubing material under supercritical CO₂ environment: part 1-effect of pressure and temperature [J]. Corrosion, 2014, 70(1): 38-47.
- [20] HUA Y, XU S, WANG Y, et al. The formation of FeCO₃ and Fe₃O₄ on carbon steel and their protective capabilities against CO₂ corrosion at elevated temperature and pressure
 [J]. Corrosion Science, 2019, 157: 392-405.
- [21] ROOSEN C, ANSORGE SCHUMACHER M, MANG T, et al. Gaining pH - control in water/carbon dioxide biphasic systems [J]. Green Chemistry, 2007, 9(5): 455-458.
- [22] NESIC S, POSTLETHWAITE J, OLSEN S. An Electrochemical Model for Prediction of Corrosion of Mild Steel in Aqueous Carbon Dioxide Solutions [J]. Corrosion: The Journal of Science and Engineering, 1996, 52(4): 280–294.
- [23] 李岩岩,刘 丹,朱光宇,等.超临界 CO₂环境中温度和 流速对 N80 碳钢腐蚀行为的影响[J].表面技术,2020, 49(3):35-41.

LI Y Y, LIU D, ZHUN G Y, et al. Effects of Temperature and Flow Velocity on the Corrosion Behavior of N80 Carbon Steel in Supercritical CO_2 Environment [J]. Surface Technology, 2020, 49(3): 35–41.

- ZHANG G A, LIU D, LI Y Z, et al. Corrosion behaviour of N80 carbon steel in formation water under dynamic supercritical CO₂ condition [J]. Corrosion Science, 2017, 120: 107-120.
- [25] ZHENG D, CHE D, LIU Y. Experimental investigation on

gas-liquid two-phase slug flow enhanced carbon dioxide corrosion in vertical upward pipeline [J]. Corrosion Science, 2008, 50(11): 3 005-3 020.

- [26] PAOLINELLI L D, NESIC S. Calculation of mass transfer coefficients for corrosion prediction in two-phase gas-liquid pipe flow [J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2021, 165: 120 689.
- [27] 宋文明,杨贵荣,冯萍萍,等. 20 钢在 CO₂/水溶液气液 两相流液相中的腐蚀行为[J].材料热处理学报, 2016, 37(9):118-123.
 SONG W M, YANG G R, FENG P P, et al. Corrosion behavior of 20 steel in liquid medium of gas-liquid (CO₂-water) stratified flow[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2016, 37(9): 118-123.
- [28] 韩 霞,王子明,王田丽. 气液比对 CO₂驱集输管线腐 蚀的影响规律[J]. 油气田地面工程,2014,33(12): 27-28.
 HAN X, WANG Z M, WANG T L. Influence law of gasliquid ratio on CO₂ flooding gathering pipeline corrosion[J]. Oil-Gas Field Surface Engineering, 2014, 33(12): 27-28.
- [29] TAN B, XIANG B, ZHANG S, et al. Papaya leaves extract as a novel eco-friendly corrosion inhibitor for Cu in H₂SO₄ medium [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2021, 582: 918–931.
- [30] CHEN T, CHEN M, CHEN Z, et al. Comprehensive investigation of modified polyethyleneimine as an efficient polymeric corrosion inhibitor in neutral medium: Synthesis, experimental and theoretical assessments [J]. Journal of Molecular Liquids, 2021, 339: 116 803.
- [31] TANG Y, ZHANG F, HU S, et al. Novel benzimidazole derivatives as corrosion inhibitors of mild steel in the acidic media. Part I: Gravimetric, electrochemical, SEM and XPS studies [J]. Corrosion Science, 2013, 74: 271-282.
- [32] JING C, WANG Z, GONG Y, et al. Photo and thermally stable branched corrosion inhibitors containing two benzotriazole groups for copper in 3.5wt% sodium chloride solution [J]. Corrosion Science, 2018, 138: 353-371.
- [33] ABDELSHAFI N S, IBRAHIM M A, BADRAN A S, et al. Experimental and theoretical evaluation of a newly synthesized quinoline derivative as corrosion inhibitor for iron in 1.0 M hydrochloric acid solution [J]. Journal of Molecular Structure, 2021, 1 250: 131 750.
- [34] HIRSCHORN B, ORAZEM M E, TRIBOLLET B, et al. Determination of effective capacitance and film thickness from constant-phase-element parameters [J]. Electrochimica Acta, 2010, 55(21): 6 218-6 227.