多相流动状态下缓蚀剂对 X70 钢 CO_2 腐蚀的影响

封子艳，杨志刚，南蓓蓓，魏彦林，李辉，崔铭伟

（陕西延长石油（集团）有限责任公司研究院，西安 710075）

摘 要：目的 研究在多相流动状态，尤其是段塞流动条件下，各种浓度的不同缓蚀剂对 X70 钢腐蚀的影响。**方法** 采用自制实验装置模拟起伏管路段塞流动条件，通过电子显微镜、挂片失重等方法，对挂片表面形貌、腐蚀速率进行分析，数值仿真了多相流动状态下缓蚀剂乙二醇对 X70 钢 CO_2 腐蚀速率的影响。**结果** 自制实验装置的挂片表面形貌、挂片失重速度与真实环道实验相似。实验用缓蚀剂的质量浓度超过 35 mg/L 后，均匀腐蚀缓蚀效率提升明显，继续提高缓蚀剂的浓度，均匀腐蚀缓蚀效率变化不大。多相流动条件下，缓蚀剂对局部腐蚀的缓蚀效果不明显。仿真用缓蚀剂乙二醇的质量浓度达到 250 mg/L 后，缓蚀效率变化与实验结果类似。**结论** 自制实验装置可以模拟起伏管路内气液两相流动状态，实验结果可靠。缓蚀剂的最佳缓蚀效率存在临界浓度，小于临界值时，对挂片的缓蚀作用甚微，超过临界浓度时对挂片表面的腐蚀速率影响不大。段塞流动状态下，缓蚀剂的缓蚀作用仅针对挂片均匀腐蚀，对局部腐蚀影响不大，甚至会促进局部腐蚀的发展。

关键词： X70 钢；多相流；CO_2 腐蚀；缓蚀剂；临界值；实验；数值仿真

中图分类号： TG174.42 **文献标识码：** A **文章编号：** 1001-3660(2016)08-0074-06

DOI： 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2016.08.013

Effect of Corrosion Inhibitor on CO_2 Corrosion of X70 Steel in Multiphase Flow State

FENG Zi-yan, YANG Zhi-gang, NAN Bei-bei, WEI Yan-lin, LI Hui, CUI Ming-wei

(Research Institute of Shaanxi Yanchang Petroleum (Group) Company Limited, Xi′an 710075, China)

ABSTRACT: Objective To study the effect of corrosion inhibitors with various concentrations on X70 steel corrosion in multiphase flow state, especially under plug flow conditions. **Methods** The CO_2 corrosion state of X70 steel under the condition of plug flow was simulated by using the self-made experimental device. The surface morphology and corrosion rate were observed and analyzed by electron microscopy and weight loss method. And numerical simulation was conducted to study the influence on CO_2 corrosion rate of X70 steel of corrosion inhibitor glycol in the multiphase flow state. **Results** The coupon surface morphology and weightlessness rate of using homemade experimental apparatus was similar with using real ring test. The uniform corrosion inhibition efficiency was obviously improved when the corrosion inhibitor concentration was more than 35 mg/L. If corrosion inhibitor concentration was continuously improved, uniform corrosion inhibition efficiency would have no big change. Under multiphase flow conditions, effect of corrosion inhibitor on local corrosion was not obvious. The simulation results were similar to the experimental results when the corrosion inhibitor concentration of ethylene glycol was of up to 250 mg/L.

收稿日期：2016-04-17；修订日期：2016-06-07

Received：2016-04-17；**Revised**：2016-06-07

作者简介：封子艳（1982—），女，博士，工程师，从事油气化学研究。

Biography：FENG Zi-yan (1982—), Female, Doctor, Engineer, Research focus: oil and gas chemical.

Conclusion Homemade experimental apparatus can simulate gas-liquid two phase flow in the rolling pipeline, and the experimental results are reliable. There is critical concentration for best corrosion inhibitor efficiency. If it is less than the critical value, the corrosion inhibitor will have little effect on metal; if it is more than the critical concentration, the changing of the corrosion rate will be small. Under plug flow conditions, the corrosion inhibitor has impact on uniform corrosion only, but has small impact on local corrosion and even promotes the development of the local corrosion.

KEY WORDS: X70 steel; multiphase flow; CO_2 corrosion; corrosion inhibitor; critical value; experiment; numerical simulation

当前管线注缓蚀剂是抑制腐蚀的有效方法，但段塞流对缓蚀效率有重要影响[1]。国外对缓蚀剂的研究较多，但多采用静态实验的电化学方法。Yu. P. Khodyrev[2]和 V. M. Abbasov[3]分别采用电化学方法，分析了温度对缓蚀效率的影响，认为随着温度的增加，缓蚀效率增加，缓蚀剂浓度存在临界值，超过临界值，缓蚀效率变化不大。D. M. Ortega-Sotelo[4—5]、N. D. Nam[6]、Hany M. Abd El-Lateef[7]和 B. Wang[8]分别采用电化学方法进行了研究，也认为缓蚀剂的浓度存在临界值，超过临界值，缓蚀剂在金属表面的吸附方式发生变化，缓蚀效率不再发生较大的变化。D. M. Ortega-Toledo[9]、B. V. Appa Rao[10]和 F. Farelas[11]分别采用动态实验和电化学实验相结合的方法，分析了水力学条件对缓蚀效率的影响，认为：雷诺数越大，缓蚀效率越高，与没有缓蚀剂时的变化相反；另外多相流动条件下，缓蚀剂的存在增加了金属局部腐蚀的可能性。

国内对缓蚀剂，尤其是 CO_2 缓蚀剂的研究越来越多，也越来越全面。刘洁[12]研究了缓蚀剂在石油生产中的应用现状，认为大多数缓蚀剂存在最佳缓蚀浓度，超过此浓度，缓蚀效果或不变，或降低。杜海燕[13]和梁明华[14]则在理论上证明了刘洁的结论。另外，北京化工大学的周继敏[15]、华中科技大学的艾俊哲[16]以及中国海洋大学的张玲玲[17]分别应用不同的研究方法，研究了不同缓蚀剂浓度对缓蚀效率的影响，均认为缓蚀剂浓度存在临界值，超过临界值，缓蚀效率逐渐趋向稳定，变化不大。2012 年北京化工大学的陈国浩[18]深入研究了缓蚀剂的缓蚀机理及缓蚀协同效应机理，认为：缓蚀机理不同的缓蚀剂的最大缓蚀效率均存在极值缓蚀剂浓度；在添加缓蚀剂浓度相同的情况下，流速对缓蚀剂的影响存在两面性——一方面加强了传质过程，另一方面，过大的转速易形成局部腐蚀。

目前，大部分文献研究证明了缓蚀剂在金属表面通过形成一层缓蚀剂膜保护金属基体不受腐蚀，显然段塞流动过程中的剪切力对缓蚀剂膜具有一定的破坏作用，但静态实验无法描述段塞流动条件下缓蚀剂对管材腐蚀的影响。瞬态多相流数值仿真软件 OLGA[19]中的腐蚀模块得到了业界普遍认可。因此本文采用实验与数值仿真相结合的方法，研究多相流动条件下，缓蚀剂对 CO_2 腐蚀速率的影响。

1　实验

设计了如图 1 所示的高压起伏管路模拟腐蚀实验装置，既可模拟环道多相流动状态，又可模拟高压釜实验，可以更好地分析研究段塞流动状态下，缓蚀剂对 CO_2 腐蚀的影响。

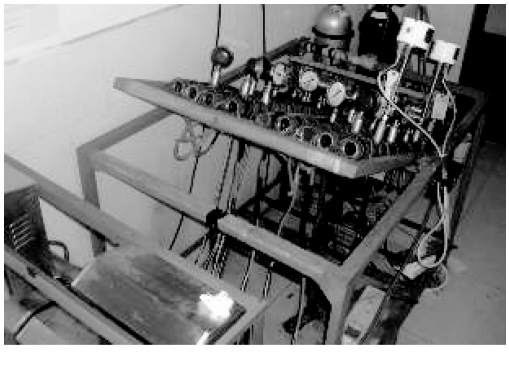


图 1　高压起伏管路模拟实验装置
Fig.1 Cycle oscillation test device with high pressure

研究采用管线钢 X70，化学成分如表 1 所示。依据调研情况配制腐蚀介质，主要由蒸馏水和表 2 所示的盐类组成。

表 1　X70 管线钢的化学成分
Table 1 Chemical compositions of X70 steel

元素	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cu	Mo	Ti	Cr
质量分数/%	0.05	0.19	1.54	0.009	0.001	0.2	0.23	0.19	0.02	0.2

表 2　腐蚀介质盐含量
Table 2 Content of corrosive salt

成分	NaCl	$CaCl_2$	$NaHCO_3$	K_2SO_4
含量/(mg·L^{-1})	31 000	1000	2000	2000

从图 2 可以看出，未腐蚀挂片表面留有平滑的挂片切割痕迹，表面平整。聚焦显微图的观测范围为 300 μm×300 μm。采用山东省泰和水处理有限公司提供的水溶性酸洗缓蚀剂，质量分数为 20%，主要成分是咪唑啉型阳离子化合物，外观呈棕红色液体，pH 值为 5.0~7.0。数值研究采用 MEG（乙二醇）作为缓蚀剂。

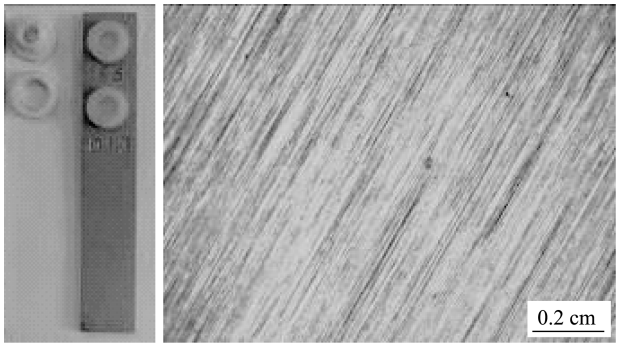


图 2　未腐蚀挂片表面形貌
Fig.2 Surface morphology of X70 on no corrosion coupon

2　结果与分析

2.1　实验可靠性验证

自制实验装置（如图 3）主要实现：1）由水平状态顺时针匀速转动到与水平线呈 α 角的下坡状态；2）由 α 角的下坡状态逆时针匀速转动到水平状态；3）由水平状态逆时针匀速转动到与水平线呈 α 角的上坡状态；4）由 α 角的上坡状态顺时针匀速转动到水平状态。至此，高压起伏管路模拟实验装置完成一次完整的运行过程。实验装置在运行中的起伏过程，可以模拟实际管路中一个真实的起伏管路段塞流动状态。

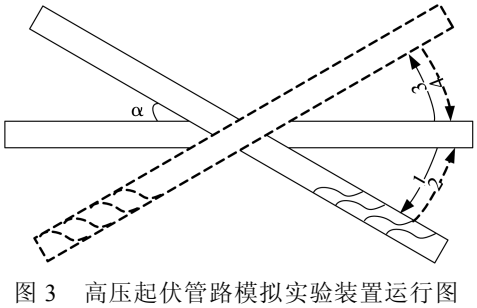


图 3　高压起伏管路模拟实验装置运行图
Fig.3 Running figure of high-pressure pipeline simulation devices

高压起伏管路模拟实验装置在运行过程中，管内气液介质呈一定比例。现在以管道底部液体为研究对象，已知液体运行最大路程 s、液体的初始速度 v_0 及管内液体运行时间 t，不考虑液体在管内的摩擦效应。经分析可以得到，管道底部液体所能达到的最大速度约为 0.45 m/s，考虑到管壁摩擦力以及管内大部分液体距管道底部仍有一定距离等因素，实际的管道内液体速度约为 0.4 m/s，与管输液流速度 0.6~1 m/s 处在同一量级。

同时设置一组静态对比实验，实验介质仍然采用自来水，如图 4 所示。

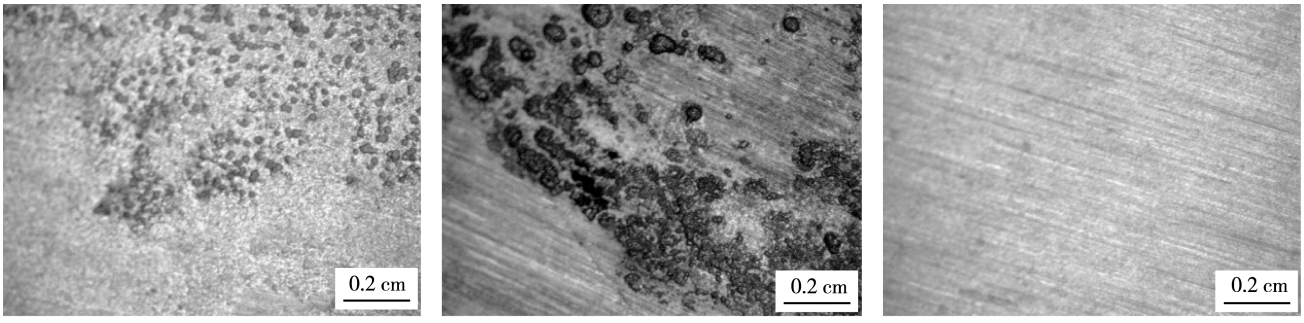


图 4　静态对比实验
Fig.4 Static comparative experiments

从图 5 可以看出，自制装置模拟实验和真实环道实验中挂片的形貌相似，而静态实验中的挂片与实验前相比，变化不明显，说明自制实验装置能够模拟油气在起伏管路内的段塞流动状态。两组模拟实验和真实环道实验中挂片的失重速度分别为 0.417、0.458 mm/a 和 0.381、0.440 mm/a，而静态实验中挂片的失重速度为 0.015 mm/a，仅为前者的 1/30 左右，再次说明自制模拟实验装置能够较好地模拟起伏管路内气液相流动状态，尤其是段塞流动对挂片腐蚀的影响。

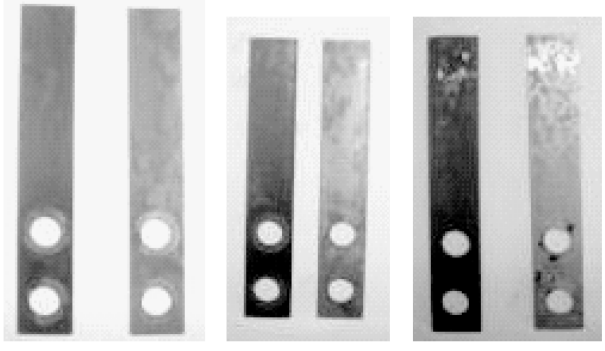
2.2　腐蚀后挂片形貌分析

从图 6 可以看出，当缓蚀剂的质量浓度达到 35 mg/L 后，处理后挂片表面洁亮光滑，显示如图 2 所示的挂片基体颜色，说明挂片表面的均匀腐蚀速率很小；但处理后挂片表面有不同程度的暗点，



a 高压起伏管路腐蚀模拟实验　　b 环道实验　　c 静态实验

图 5　对比实验中腐蚀挂片处理后表面形貌
Fig.5 Surface morphology of corrosion coupon after treatment in comparison experiment



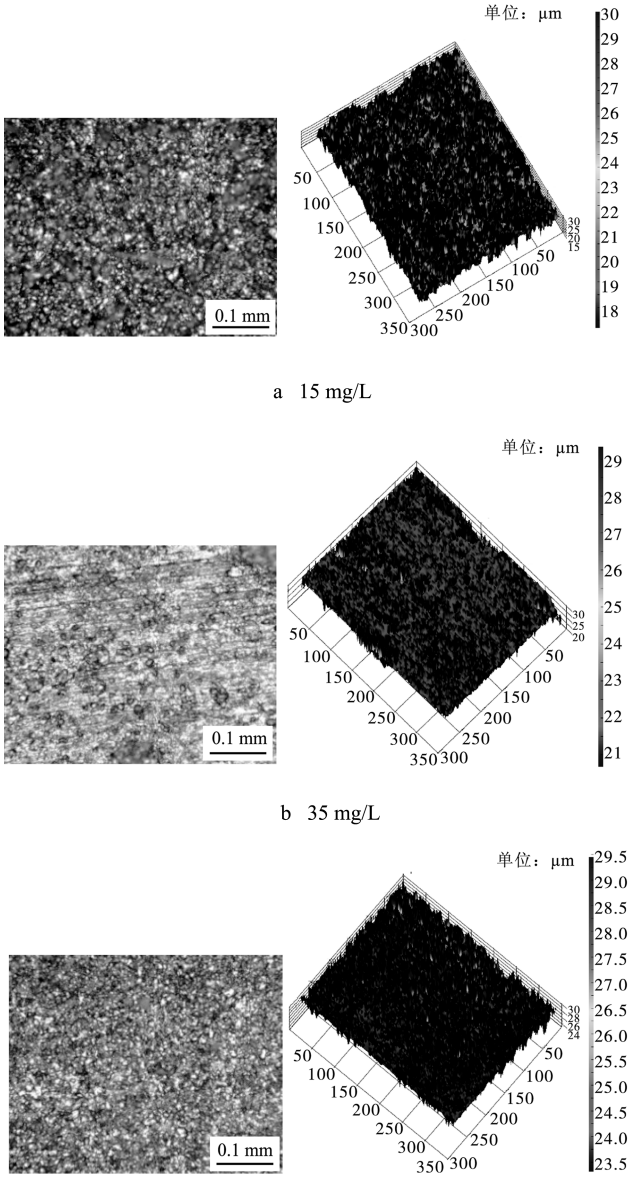
a 15 mg/L　　b 35 mg/L　　c 135 mg/L

图 6　不同缓蚀剂浓度实验腐蚀挂片处理前后的表面图
Fig.6 Surface morphology of corrosion coupon before and after treatment in different inhibitor concentration

即为局部腐蚀形成前的蚀斑，说明段塞流动状态下，缓蚀剂的应用不能消除挂片表面形成局部腐蚀的可能。从图 7（观测范围 300 μm×300 μm）可以看出，当缓蚀剂质量浓度增加到 35 mg/L 以后，腐蚀挂片的表面均匀腐蚀速率明显减轻，但相应的局部腐蚀开始显现。依据腐蚀电化学原理[24]可知，均匀腐蚀受到抑制后，金属表面易在局部腐蚀位置处形成闭塞腐蚀电池效应，增强局部腐蚀的发展。

2.3　腐蚀速率分析

从表 3 可以看出，随着缓蚀剂浓度的增加，腐蚀挂片表面的均匀腐蚀速率出现两种极端情况。当缓蚀剂浓度较小时，其对腐蚀挂片表面的腐蚀现象几乎不起作用；一旦缓蚀剂浓度达到临界值（文中为 35 mg/L）时，腐蚀挂片表面腐蚀速率迅速降低至较小值；继续提高缓蚀剂浓度，对腐蚀挂片表面的腐蚀速率影响不大。这说明缓蚀剂对挂片腐蚀的影响存在临界值。因此实际应用中，缓蚀剂用量并非越多越好，应重点研究计算缓蚀剂最佳效率的临界值。



a 15 mg/L

b 35 mg/L

c 135 mg/L

图 7　不同缓蚀剂浓度腐蚀挂片表面聚焦显微图
Fig.7 Focus micrograph of corrosion coupon surface morphology in different inhibitor concentration

表 3　不同缓蚀剂浓度下挂片腐蚀速率

Table 3 Corrosion rate by weight loss corrosion coupons in different inhibitor concentration

缓蚀剂质量浓度/(mg·L^{-1})	表面积/m^2	原始质量/g	腐蚀后质量/g	失重/g	实验时间/a	均匀腐蚀速率/(mm·a^{-1})
0	0.002 31	12.6023	12.1918	0.4105	0.0137	1.647
	0.002 33	12.3466	11.9196	0.4270	0.0137	1.701
15	0.002 25	11.4096	11.0070	0.4026	0.0137	1.661
	0.002 25	11.4126	10.9980	0.4146	0.0137	1.711
35	0.002 24	11.3793	11.2727	0.1066	0.0137	0.441
	0.002 24	11.4010	11.2975	0.1035	0.0137	0.428
130	0.002 24	11.4766	11.3738	0.1028	0.0137	0.425
	0.002 25	11.4272	11.3225	0.1047	0.0137	0.433

2.4　缓蚀剂 MEG 对腐蚀速率的影响

MEG 是集输管线中经常应用的缓蚀剂。采用 OLGA 仿真研究了 MEG 浓度对段塞流动状态下管线 CO2 腐蚀的影响。从图 8 可以看出，缓蚀剂浓度对腐蚀速率的影响与 2.3 节的实验结果类似，只有当缓蚀剂的质量浓度达到 250 mg/L 以后，管线腐蚀速率才明显降低。从图 8 小框中可以看出，缓蚀剂质量浓度低于 120 mg/L 时，缓蚀剂对不同管段上（0~2700 m）的管线腐蚀速率几乎没影响，说明 MEG 缓蚀剂的最佳缓蚀效率存在临界浓度，只有达到临界浓度（如 250 mg/L）时，缓蚀效率才会达到有效值。而管道里程大于 1800 m 后，腐蚀速率迅速降低。管道里程在 1800~2700 m 之间时，管道处于上升状态，此时由于管内流动状态的改变，腐蚀速率迅速降低，但这与本文的研究关系不大，不做进一步研究。

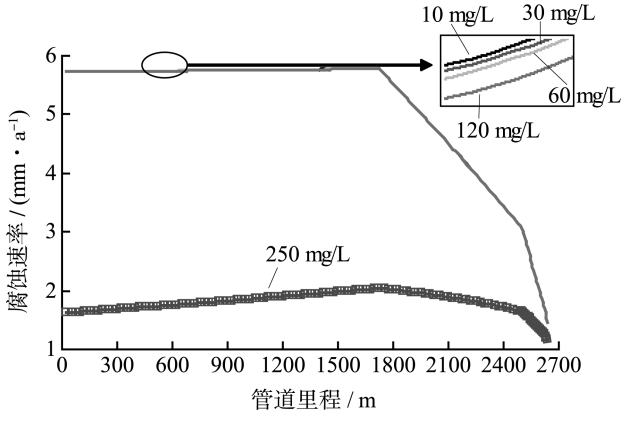


图 8　不同缓蚀剂浓度下管道腐蚀速率随管道里程的变化

Fig.8 Changes of corrosion rate in different inhibitor concentration along the pipeline mileage

3　结论

1）自制实验装置可以有效模拟起伏管路内气液两相流动状态，尤其是段塞流动状态。

2）段塞流动状态下，缓蚀剂虽然可以大幅降低挂片的均匀腐蚀速率，但会增强局部腐蚀。

3）不同缓蚀剂最佳缓蚀效率均存在临界浓度。当缓蚀剂浓度小于临界值时，其对挂片的缓蚀作用甚微；缓蚀剂浓度达到临界值时，挂片表面的均匀腐蚀速率迅速降低；继续提高缓蚀剂浓度，其对挂片表面腐蚀速率的影响不大。

参考文献

[1] SRDJAN N. Key Issues Related to Modeling of Internal Corrosion of Oil and Gas Pipelines —A Review[J]. Corrosion Science, 2007, 49: 4308—4338.

[2] KHODYREV Y P, BATYEVA E S, BADEEVA E K, et al. The Inhibition Action of Ammonium Salts of O,O'-dialkyldithiophosphoric Acid on Carbon Dioxide Corrosion of Mild Steel[J]. Corrosion Science, 2011, 53: 976—983.

[3] ABBASOV V M, HANY M, ALIYEVA L, et al. A Study of the Corrosion Inhibition of Mild Steel C1018 in CO_2-saturated Brine Using Some Novel Surfactants Based on Corn Oil[J]. Egyptian Journal of Petroleum,2013, 22: 451—470.

[4] ORTEGA-TOLEDO D M, GONZALEZ-RODRIGUEZ J G, CASALESC M, et al. The CO_2 Corrosion Inhibition of a High Strength Pipeline Steel by Hydroxyethyl Imidazoline[J]. Materials Chemistry and Physics, 2010, 122: 485—490.

[5] ORTEGA-TOLEDO D M, NERI-FLORES M A, MARTINEZ-VILLAFAÑE A. CO_2 Corrosion Inhibition of X-70

Pipeline Steel by Carboxyamido Imidazoline[J]. J Solid State Electrochem, 2011, 15: 1997—2004.

[6] NAM N D, SOMERS A, MATHESH M, et al. The Behaviour of Praseodymium 4-hydroxycinnamate as an Inhibitor for Carbon Dioxide Corrosion and Oxygen Corrosion of Steel in NaCl Solutions[J]. Corrosion Science, 2014, 80: 128—138.

[7] ABDEL-LATEEF H M, ABBASOV V M, ALIYEVA L I, et al. Inhibition of Carbon Steel Corrosion in CO_2-saturated Brine Using Some Newly Surfactants Based on Palm Oil: Experimental and Theoretical Investigations[J]. Materials Chemistry and Physics, 2013, 142: 502—512.

[8] WANG B, DU M, ZHANG J. Electrochemical and Surface Analysis Studies on Corrosion Inhibition of Q235 Steel by Imidazoline Derivative Against CO_2 Corrosion[J]. Corrosion Science, 2011, 53: 353—361.

[9] ORTEGA-TOLEDO D M,GONZALEZ-RODRIGUEZ J G, CASALES M, et al.Hydrodynamic Effects on the CO_2 Corrosion Inhibition of X-120 Pipeline Steel by Carboxyethyl-imidazoline[J]. Int J Electrochem Sci, 2011, 6:778—792.

[10] APPARAO B V, CHAITANYA K. Effect of Hydrodynamic Conditions on Corrosion Inhibition of Cu-Ni (90/10) Alloy in Seawater and Sulphide Containing Seawater Using 1,2,3-Benzotriazole[J]. J Mater Sci Technol, 2014, 30(1): 65—76.

[11] FARELAS F, RAMIREZ A. Carbon Dioxide Corrosion Inhibition of Carbon Steels Through Bis-imidazoline and Imidazoline Compounds Studied by EIS[J]. Int J Electrochem Sci, 2010, 5: 797—814.

[12] 刘洁, 刘峥, 陈世亮. 石油生产中腐蚀的原因及缓蚀剂的应用[J]. 腐蚀与防护, 2012, 33(8): 657—663.
LIU Jie, LIU Zheng, CHEN Shi-liang. Causes of Corrosion and Application of Inhibitors in Oil Protection[J]. Corrosion & Protection, 2012, 33(8): 657—663.

[13] 杜海燕, 路民旭, 吴荫顺, 等. 脂肪酰胺类缓蚀剂对 X65 钢抗 CO_2 腐蚀的机理研究[J]. 金属学报, 2006, 42(5): 533—536.
DU Hai-yan, LU Min-xu, WU Yin-shun, et al. Study of Inhibition Mechanism of Stearamide Derivative on CO_2 Corroded Steel X65[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2006, 42(5): 533—536.

[14] 梁明华, 苗健. 一种咪唑啉缓蚀剂对油田用 P110 钢 CO_2 腐蚀的缓蚀行为[J]. 腐蚀与防护, 2013, 34(5): 395—398.
LIANG Ming-hua, MIAO Jian. Corrosion Inhibition Behavion of an Iimidazoline Inhibitor for P110 Steel[J]. Corrosion & Protection, 2013, 34(5): 395—398.

[15] 周继敏.曼尼希碱复合缓蚀剂对氯腐蚀的研究与防护[D]. 北京: 北京化工大学, 2010.
ZHOU Ji-min. The Research and Protection of Chlorine Corrosion for Compound Corrosion Inhibitor of Mannich Base[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2010.

[16] 艾俊哲. 二氧化碳环境中缓蚀剂抑制电偶腐蚀机理研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2006.
AI Jun-zhe. Study on Inhibition Mechanism of Galvanic Corrosion Using Inhibitors in CO_2 Containing Environment[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2006.

[17] 张玲玲. 川西气田某气井中 CO_2 腐蚀规律、缓蚀剂的筛选及其缓蚀机理研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2007.
ZHANG Ling-ling. Carbon Dioxide Corrosion Rule, Filtration of Corrosion Inhibitors, and Their Corrosion Inhibition Mechanism in Certain Gas Well of Chuanxi Gas Field[D]. Qingdao: Ocean University of China, 2007.

[18] 陈国浩. 二氧化碳腐蚀体系缓蚀剂的缓蚀机理及缓蚀协同效应研究[D]. 北京: 北京化工大学,2012.
CHEN Guo-hao. Study of the Inhibition Mechanism and Synergistic Effect of Corrosion Inhibitors in CO_2 Corrosive Sweet System[D].Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2012.

[19] 陈帝武. 多相流瞬态模拟软件应用研究[D]. 北京: 中国石油大学(北京), 2007.
CHEN Di-wu. Application Research of Multiphase Transient Simulation Software[D]. Beijing: China University of Petroleum (Beijing), 2007.

[20] HONG T, SUN Y H, JEPSON W P. Study on Corrosion Inhibitor in Large Pipelines under Multiphase Flow Using EIS[J]. Corrosion Science, 2002, 44: 101—112.

[21] JEPSON W P, STITZEL S, KANG C, et al. Model for Sweet Corrosion in Horizontal Multiphase Slug Flow [C]// Corrosion. Houston: NACE International, 1997.

[22] YIN Z F, FENG Y R, ZHAO W Z, et al. Effect of Temperature on CO_2 Corrosion of Carbon steel[J]. Research Article, 2009, 41: 517—523.

[23] JAMES D G,FRED F, JAMES R, et al. A Corrosion Predictive Model for Use in Flow Line and Pipeline Integrity Management[C]// Corrosion.Houston: NACE International, 2008.

[24] 曹楚南. 腐蚀电化学原理[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008.
CAO Chu-nan. Principles of Electrochemistry of Corrosion[M]. Beijing: Chemical industry Press, 2008.