

专题——海上油气开发过程中的腐蚀与防护技

CO₂ 分压对碳钢海底管道 CO₂/H₂S 腐蚀的影响胡丽华¹, 常炜¹, 余晓毅¹, 田永芹¹, 于湉¹, 张雷², 路民旭²

(1. 中海油研究总院, 北京 100028; 2. 北京科技大学, 北京 100083)

摘要: 目的 研究 CO₂ 分压对 CO₂/H₂S 腐蚀的影响规律, 为海底管道材料的选择提供参考依据。方法 采用高温高压反应釜进行腐蚀模拟实验, 对腐蚀前后的试样进行称量, 计算腐蚀速率。通过 SEM 观察腐蚀产物膜形貌, 通过 XRD 分析腐蚀产物膜成分。结果 当 CO₂/H₂S 分压比较高 (1200) 时, CO₂ 分压为 0.3、0.5、1.0 MPa 对应的腐蚀速率分别为 1.87、3.22、5.35 mm/a, 随着 CO₂ 分压升高, 腐蚀速率几乎呈线性增大趋势。当 CO₂/H₂S 分压比较低 (200) 时, CO₂ 分压为 0.3、0.5、1.0 MPa 对应的腐蚀速率分别为 3.47、3.64、3.71 mm/a, CO₂ 分压变化对腐蚀速率的影响并不显著。当 CO₂/H₂S 分压比较高 (1200) 时, 腐蚀产物以 FeCO₃ 为主, 腐蚀受 CO₂ 控制; 此时低 CO₂ 分压下的腐蚀产物膜较完整致密, 高 CO₂ 分压下的腐蚀产物膜局部容易破裂, 对基体保护性下降, 因此腐蚀速率随 CO₂ 分压升高而增大。当 CO₂/H₂S 分压比较低 (200) 时, 腐蚀产物以 FeS 为主, 腐蚀受 H₂S 控制; 此时在不同 CO₂ 分压条件下, 腐蚀产物均较完整致密, 因此腐蚀速率相对较低, 并未随着 CO₂ 分压升高显著增大。结论 CO₂ 分压对 CO₂/H₂S 腐蚀速率的影响与 CO₂/H₂S 分压比密切相关, 海底管道材料选择不仅要考虑 CO₂ 分压的影响, 还要考虑 CO₂/H₂S 分压比的影响。

关键词: 碳钢; 海底管道; CO₂ 分压; CO₂/H₂S 分压比; 腐蚀速率; 腐蚀产物膜

中图分类号: TG172.8; TE988 文献标识码: A 文章编号: 1001-3660(2016)05-0056-06

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2016.05.008

Effect of Partial Pressure of CO₂ on Corrosion of Carbon Steel Subsea Pipeline in CO₂/H₂S EnvironmentHU Li-hua¹, CHANG Wei¹, YU Xiao-yi¹, TIAN Yong-qin¹, YU Tian¹, ZHANG Lei², LU Min-xu²

(1. CNOOC Research Institute, Beijing 100028, China;

2. University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

ABSTRACT: **Objective** To study the effect of partial pressure of CO₂ on the corrosion in CO₂/H₂S environment, in order to guide the material selection of subsea pipeline. **Methods** Corrosion simulation test was carried out in the high-pressure high-temperature autoclave, the weight of the specimen was tested before and after corrosion simulation experiment, then the

收稿日期: 2015-12-22; 修订日期: 2016-02-04

Received: 2015-12-22; Revised: 2016-02-04

基金项目: 中海油研究总院青年科技创新课题 (2015-10)

Fund: CNOOC Research Institute S&T Innovation Project (2015-10)

作者简介: 胡丽华 (1980—), 女, 博士, 高级工程师, 主要研究方向为海底管道腐蚀与防护。

Biography: HU Li-hua (1980—), Female, Ph. D., Senior engineer, Research focus: corrosion and protection of subsea pipeline.

corrosion rate was calculated, and the morphologies and chemical composition of corrosion product scales were characterized by SEM and XRD. **Results** When the ratio of CO₂/H₂S was high (1200), at the partial pressure of CO₂ of 0.3 MPa, 0.5 MPa, 1.0 MPa, the corrosion rates were 1.87 mm/a, 3.22 mm/a, 5.35 mm/a, respectively, and the corrosion rate increased almost linearly with the increase of CO₂ partial pressure. When the ratio of CO₂/H₂S was low (200), at the partial pressure of CO₂ of 0.3 MPa, 0.5 MPa, 1.0 MPa, the corrosion rates were 3.47 mm/a, 3.64 mm/a, 3.71 mm/a, and the influence of CO₂ partial pressure on corrosion rate was not significant. When the ratio of CO₂/H₂S was high (1200), the main chemical composition of corrosion product scale was FeCO₃, the corrosion was controlled by CO₂; the corrosion product scale was compact under low partial pressure of CO₂, the scale was easy to be ruptured, and the protection of the substrate was decreased, so the corrosion rate increased with the increase of partial pressure of CO₂. When the ratio of CO₂/H₂S was low (200), the main chemical composition of corrosion product scale was FeS, the corrosion was controlled by H₂S; the corrosion product scale was compact under different partial pressure of CO₂, so the corrosion rate was relatively low, and there was no significant increase with the increase of partial pressure of CO₂. **Conclusion** the effect of partial pressure of CO₂ on the corrosion in CO₂/H₂S Environment was closely related to the ratio of CO₂/H₂S. We need to consider the effects of partial pressure of CO₂ and the ratio of CO₂/H₂S on corrosion when we select materials for subsea pipeline.

KEY WORDS: carbon steel; subsea pipeline; partial pressure of CO₂; ratio of CO₂/H₂S; corrosion rate; corrosion product scale

我国海洋油气开发经过三十多年的努力,取得了巨大的发展,海洋油气资源开发已经成为我国能源生产的重要组成部分。随着海上油气田开发步伐的加快,油气生产设备设施腐蚀问题日趋严重,海底管道和平台管线多次发生由腐蚀引起的泄露事故,不仅造成巨大的经济损失,而且带来诸多安全隐患和附加的维修更换成本。据不完全统计,近十几年发生的海管事故,75%以上与腐蚀相关。对于深水油气田开发,一旦发生腐蚀泄露等事故,经济损失、环境影响等后果不可估量,因此,根据腐蚀环境参数为海底管道选择适当的材料及腐蚀防护措施至关重要。

根据对我国海上油气田腐蚀环境调研发现,部分油气田除含 CO₂ 外,还含 H₂S。CO₂/H₂S 共存条件下,碳钢管道会遭遇硫化物应力腐蚀开裂和电化学反应导致的腐蚀穿孔失效。对于硫化物应力腐蚀开裂,国内外标准已有明确规定,可参考 NACE/ISO 相关标准选材。而与纯 CO₂ 腐蚀或纯 H₂S 腐蚀相比,CO₂/H₂S 共存环境下的腐蚀影响规律及腐蚀机理较为复杂^[1-3],CO₂/H₂S 共存环境下的腐蚀影响环境因素包括温度、CO₂ 分压、H₂S 分压、CO₂/H₂S 分压比、流速等^[4-9]。国外早在 20 世纪 40 年代就已经开展了 CO₂/H₂S 腐蚀研究^[10-14],但研究结果有时会相互矛盾,至今尚未达成一致的认识;国内对 CO₂ 和 H₂S 两种腐蚀介质共存条件下的腐蚀机理和规律的研究起步较晚^[15-16],可供参考的经验及依据较少,遇到 CO₂ 和少量 H₂S 共存的腐蚀环境,在进行内防腐选材设计时存在一定的

难度。文中主要研究在不同 CO₂/H₂S 分压比条件下,CO₂ 分压变化对腐蚀的影响规律,为海底管道和海洋平台上部设备设施材料选择提供参考依据。

1 实验

实验材料为广泛应用于海底油气输送的 API X65 管线钢(简称 X65 钢),化学成分(以质量分数计)为:C 0.12%,Si 0.45%,Mn 1.65%,Cr≤0.50%,Mo≤0.50%,Fe 余量。

高温高压腐蚀模拟实验采用外径 72 mm、内径 64 mm 的弧形试样,测试前用 SiC 水砂纸逐级打磨至 800[#],经去离子水、乙醇清洗,丙酮除油,吹干,进行称重和表面积尺寸测量,并记录数据,然后置于干燥皿中备用。将试样置于夹具上,用硅胶密封,仅裸露测试表面。

腐蚀模拟试验在 3 L 高温高压 FCZ 磁力驱动反应釜中进行,腐蚀试验介质模拟某油气田地层水成分,用去离子水和分析纯化学试剂配制而成。在 CO₂/H₂S 分压比分别为 1200 和 200,CO₂ 分压分别为 0.3、0.5、1.0 MPa 的条件下进行模拟实验,温度为 60 °C,流速为 1 m/s。

试验前,溶液先用高纯氮气除氧 4 h,然后迅速把试样安装在夹具上,关闭所有出口阀门,再用高纯氮气除氧 1 h,以除去安装过程进入的氧,然后升温、升压至设定数值,气体出口用水封。试验周期为 120 h。试验完毕后,取出试样,用去离子水清洗,丙酮脱水,冷风吹干,放入密封袋保存。

通过失重法测定均匀腐蚀速率（每次实验计算 3 个平行试样的平均值），利用扫描电镜（SEM）观察腐蚀产物膜形貌，利用 XRD 分析腐蚀产物膜成分。

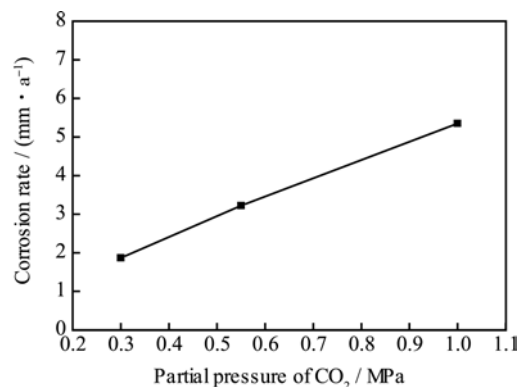
2 结果与分析

2.1 腐蚀速率

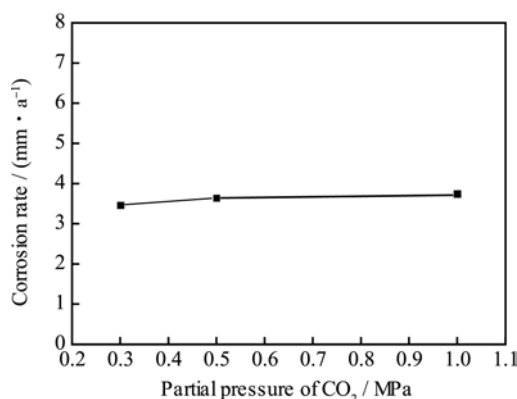
在 $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$ 共存条件下，腐蚀速率与 CO_2 分压的关系与 $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$ 分压比密切相关。如图 1a 所示，当 $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$ 分压比较高（1200）时， CO_2 分压为 0.3、0.5、1.0 MPa 对应的腐蚀速率分别为 1.87、3.22、5.35 mm/a，随着 CO_2 分压升高，腐蚀速率几乎呈线性增大趋势。如图 1b 所示，当 $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$ 分压比较低（200）时， CO_2 分压为 0.3、0.5、1.0 MPa 分别对应的腐蚀速率为 3.47、3.64、3.71 mm/a， CO_2 分压变化对腐蚀速率的影响并不显著，这可能是由于 $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$ 分压比与较高时不同，腐蚀控制因素发生改变所致。

2.2 宏观腐蚀形貌

图 2 为不同 CO_2 分压条件下模拟实验完成后，试样去除腐蚀产物后的宏观形貌。由此可见，在 $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$ 分压比为 1200、200 的条件下，试样表面



a $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$ 分压比1200



b $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$ 分压比200

图 1 腐蚀速率随 CO_2 分压变化曲线
Fig.1 Variation curve of corrosion rate with partial pressure of CO_2

均以均匀腐蚀为主，未出现明显的局部腐蚀。

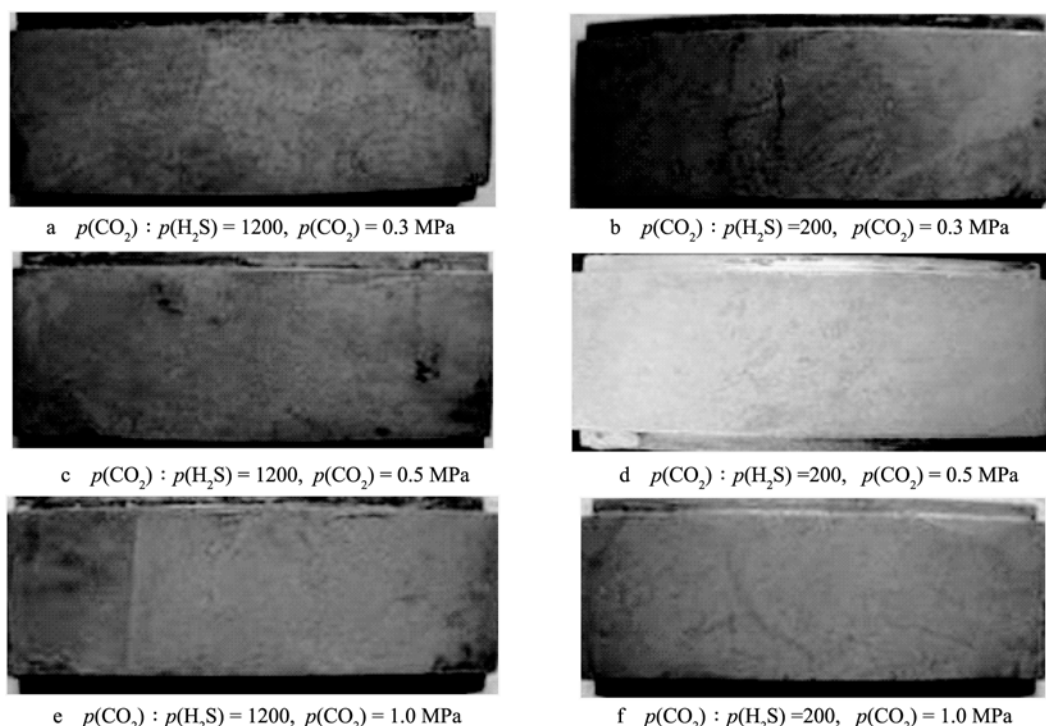


图 2 去除腐蚀产物膜后的宏观腐蚀形貌

Fig.2 Macroscopic corrosion morphologies after removing the corrosion product scale

2.3 腐蚀产物膜微观形貌及成分

图 3 为在 CO₂/H₂S 分压比 1200、CO₂ 分压不同的条件下模拟实验完成后, 试样表面腐蚀产物膜的微观形貌。可以看到, 腐蚀产物膜表面零星分布着大小不同的晶体颗粒。在 CO₂ 分压为 0.3 MPa 时, 腐蚀产物膜较完整致密, 对基体的腐蚀保护性较好, 此时腐蚀速率相对较低。随着 CO₂ 分压提高, 腐蚀产物膜厚度增加, 在 CO₂ 分压为 1.0 MPa 时,

腐蚀产物膜局部破裂处可明显看到膜由多层组成, 此时由于腐蚀产物膜易开裂, 因此对基体保护性下降, 导致较高的腐蚀速率。

图 4 为在 CO₂/H₂S 分压比 200、CO₂ 分压不同的条件下模拟实验完成后, 试样表面腐蚀产物膜的微观形貌。腐蚀产物膜由内外两层组成, 内层较厚, 外层为零星分布的晶体颗粒。在不同 CO₂ 分压条件下, 腐蚀产物均较完整、致密, 因此腐蚀速率相对较低, 并未随着 CO₂ 分压升高而显著增大。

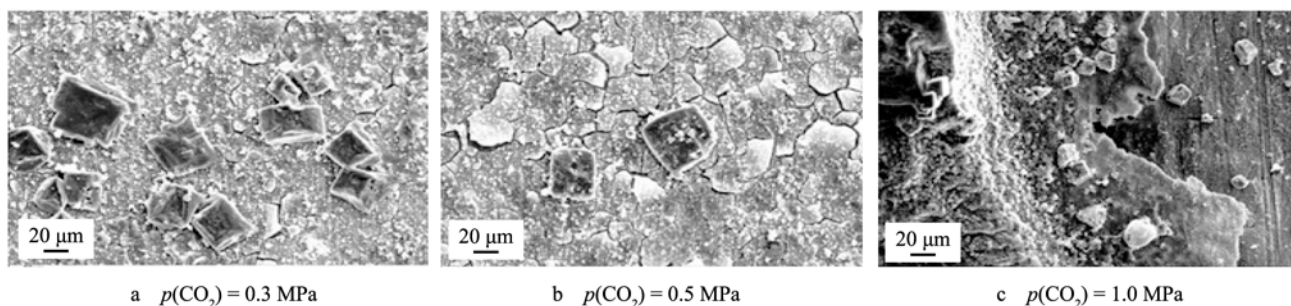


图 3 $p(\text{CO}_2):p(\text{H}_2\text{S})=1200$ 时腐蚀产物膜微观形貌

Fig.3 The morphologies of corrosion product scales ($p(\text{CO}_2):p(\text{H}_2\text{S})=1200$)

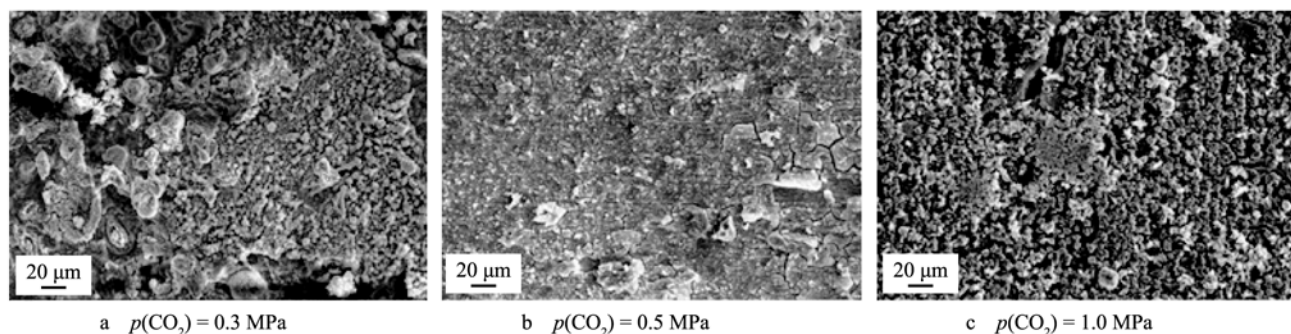


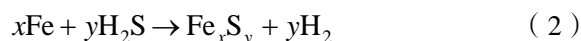
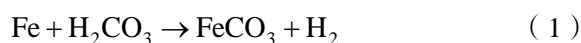
图 4 $p(\text{CO}_2):p(\text{H}_2\text{S})=200$ 时腐蚀产物膜微观形貌

Fig.4 The morphologies of corrosion product scales ($p(\text{CO}_2):p(\text{H}_2\text{S})=200$)

由于生成的腐蚀产物成分不同, 影响腐蚀产物膜结构, 从而腐蚀产物膜对基体的保护性也随之发生改变。对腐蚀产物膜进行 XRD 分析, 可以确定腐蚀产物的主要化学成分。CO₂/H₂S 分压比较高 (1200) 时的腐蚀产物膜 XRD 图谱如图 5a 所示, 可见 FeCO₃ 峰较强, FeS 峰较弱, 腐蚀产物以 FeCO₃ 为主; CO₂/H₂S 分压比较低 (200) 时的腐蚀产物膜 XRD 图谱如图 5b 所示, 可见 FeCO₃ 峰较弱, FeS 峰较强, 腐蚀产物以 FeS 为主。

CO₂ 气体溶于水后发生水解及电离反应, 与钢铁基体发生如式 (1) 所示的反应, 生成腐蚀产物 FeCO₃。H₂S 气体溶于水后同样发生水解及电离反应, 与钢铁基体发生如式 (2) 所示的反应, 生成

的腐蚀产物主要为 Fe_xS_y, 由于 Fe 与 S 的原子比不同, 该腐蚀产物具有多种形式, 随着温度、H₂S 活性等腐蚀环境参数的不同而发生改变。研究认为低 H₂S 含量条件下, H₂S 腐蚀产物膜中的 Fe 与 S 原子比接近 1:1, 可将腐蚀产物膜记为 FeS。



以往研究认为, 在 CO₂ 和 H₂S 共存条件下, 一般以腐蚀产物的类型来确定腐蚀控制因素。当腐蚀产物以 FeCO₃ 为主, 则腐蚀受 CO₂ 控制; 当腐蚀产物以 FeS 为主, 则腐蚀受 H₂S 控制^[17]。国外开展了许多关于 CO₂/H₂S 的分压比决定腐蚀机理的研究工作。壳牌的 Pots 等认为^[18], CO₂/H₂S 的分压

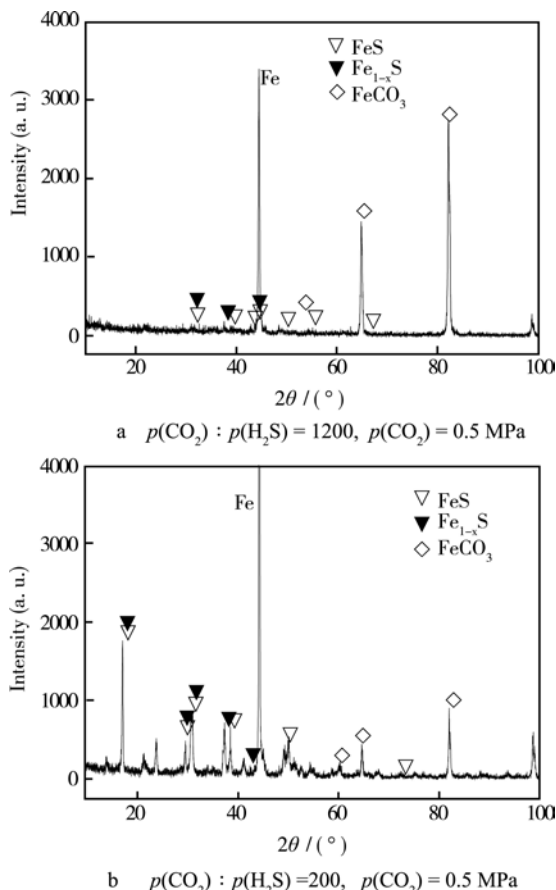


图 5 腐蚀产物膜 XRD 图谱

Fig.5 The XRD spectra of corrosion product scales

比决定 $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$ 共存条件下的腐蚀机制,并将其分为三个控制区: $p(\text{CO}_2)/p(\text{H}_2\text{S}) < 20$ 时, H_2S 控制整个腐蚀过程,腐蚀产物主要是 FeS ; $20 < p(\text{CO}_2)/p(\text{H}_2\text{S}) < 500$ 时, CO_2 和 H_2S 混合控制,腐蚀产物主要是 FeS 和 FeCO_3 ; $p(\text{CO}_2)/p(\text{H}_2\text{S}) > 500$ 时, CO_2 控制整个腐蚀过程,腐蚀产物主要是 FeCO_3 。霍尼韦尔的 Srinivasan 等^[19]则根据 $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$ 的分压比划分为两个区域: $p(\text{CO}_2)/p(\text{H}_2\text{S}) > 200$, CO_2 腐蚀占主导地位; $p(\text{CO}_2)/p(\text{H}_2\text{S}) < 200$, H_2S 腐蚀占主导地位。

Woollam 等研究认为^[20], Pots^[18]提出将 $p(\text{CO}_2)/p(\text{H}_2\text{S}) = 500$ 作为是否生成 FeS 腐蚀产物的临界分压比是有条件的,该临界分压比是利用温度为 25°C 时的平衡常数、溶度积常数计算而得,而当温度发生改变时,该临界分压比是无效的。他们最后给出了临界分压比随温度的变化关系曲线,在临界分压比以上,腐蚀受 CO_2 控制,腐蚀产物为 FeCO_3 ; 在临界分压比以下,腐蚀受 CO_2 和 H_2S 混合控制,腐蚀产物为 FeCO_3 和 FeS 。

本文 XRD 研究结果显示,当 $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$ 分压比较高 (1200) 时,腐蚀产物膜以 FeCO_3 为主,含少

量 FeS , 因此此时腐蚀主要受 CO_2 控制, CO_2 分压对腐蚀速率的影响规律与纯 CO_2 腐蚀基本一致,腐蚀速率随着 CO_2 分压升高而增大。当 $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$ 分压比较低 (200) 时,腐蚀产物膜以 FeS 为主,含少量 FeCO_3 , 因此此时腐蚀主要受 H_2S 控制, CO_2 分压变化对腐蚀速率的影响并不显著。

3 结论

1) 当 $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$ 分压比较高 (1200) 时,腐蚀产物以 FeCO_3 为主,腐蚀受 CO_2 控制。此时在低 CO_2 分压下的腐蚀产物膜较完整致密,在高 CO_2 分压下的腐蚀产物膜局部容易破裂,对基体保护性下降,因此腐蚀速率随着 CO_2 分压升高而增大。

2) 当 $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$ 分压比较低 (200) 时,腐蚀产物以 FeS 为主,腐蚀受 H_2S 控制。此时在不同 CO_2 分压条件下,腐蚀产物均较完整致密,因此腐蚀速率相对较低,并未随着 CO_2 分压升高而显著增大。

3) CO_2 分压对 $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$ 腐蚀速率的影响与 $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$ 分压比密切相关,海底管道内防腐选材不仅要考虑 CO_2 分压的影响,还要考虑 $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$ 分压比的影响。

参考文献

- [1] GRECO EDWARD C, WILLIAM B. Corrosion of Iron in an $\text{H}_2\text{S}-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$ System[J]. Corrosion, 1962, 18: 119—124.
- [2] MURATA T, MATSUHASHI R, TANIGUCHI T, et al. The Evaluation of H_2S Containing Environments from the Viewpoint of OCTG and Linepipe for Sour Gas Applications[C]//Corrosion 1979 Conference and Expo. Houston: NACE International, 1979: 3507.
- [3] SMITH S N, WRIGHT E J. Prediction of Minimum H_2S Levels Required for Slightly Sour Corrosion[C]// Corrosion 1994 Conference and Expo. Houston: NACE International, 1994: 94011.
- [4] VALDES A, CASE R, RAMIREZ M, et al. The Effect of Small Amounts of H_2S on CO_2 Corrosion of a Carbon Steel[C]// Corrosion 1998 Conference and Expo. Houston: NACE International, 1998: 98022.
- [5] BROWN B, LEE K L, NESIC S. Corrosion in Multiphase Flow Containing Small Amounts of H_2S [C]//Corrosion 2003 Conference and Expo. Houston: NACE International, 2003: 03341.
- [6] SMITH S N, PACHECO J L. Prediction of Corrosion in Slightly Sour Environments[C]//Corrosion 2002 Conference

- and Expo. Houston: NACE International, 2002: 02241.
- [7] AADERKO A, YOUNG D R. Simulation of CO₂/H₂S Corrosion Using Thermodynamic and Electrochemical Models[C]//Corrosion 1999 Conference and Expo. Houston: NACE International, 1999: 99031.
- [8] KVAREKVAL J, NYBORG R, CHOI H. Formation of Multilayer Iron Sulfide Films during High Temperature CO₂/H₂S Corrosion of Carbon Steel[C]//Corrosion 2003 Conference and Expo. Houston: NACE International, 2003: 03339.
- [9] LEE K L, NESIC S. EIS Investigation of CO₂-H₂S Corrosion[C]//Corrosion 2004 Conference and Expo. Houston: NACE International, 2004: 04278.
- [10] BROWN B, PARAKALA S R, NESIC S. CO₂ Corrosion in the Presence of Trace Amounts of H₂S[C]//Corrosion 2004 Conference and Expo. Houston: NACE International, 2004: 04736.
- [11] OMAR I H, GUNALTUN Y M, DUDSTAD A, et al. H₂S Corrosion of Carbon Steel Under Simulated Kashagan Field Conditions[C]//Corrosion 2005 Conference and Expo. Houston: NACE International, 2005: 05300.
- [12] BROWN B, NESIC S. CO₂/H₂S Corrosion under Scale Forming Conditions[C]//Corrosion 2005 Conference and Expo. Houston: NACE International, 2005: 05625.
- [13] SINGER M, BROWN B, NESIC S. Combined Effect of CO₂, H₂S and Acetic Acid on Bottom of the Line Corrosion[C]//Corrosion 2007 Conference and Expo. Houston: NACE International, 2007: 07661.
- [14] SUN W, NESIC S. A Mechanistic Model of Uniform Hydrogen Sulfide/Carbon Dioxide Corrosion of Mild Steel[J]. Corrosion, 2009, 65(5): 291—307.
- [15] 白真权, 李鹤林, 刘道新, 等. 模拟油田 H₂S/CO₂ 环境中 N80 钢的腐蚀及影响因素研究[J]. 材料保护, 2003, 36(4): 32—34.
- BAI Zhen-quan, LI He-lin, LIU Dao-xin, et al. Corrosion Factors of N80 Steel in Simulated H₂S/CO₂ Environment[J]. Material Protection, 2003, 36(4): 32—34.
- [16] 杨建伟, 张雷, 丁睿明, 等. X60 管线钢在湿气和溶液介质中的 H₂S/CO₂ 腐蚀行为[J]. 金属学报, 2008, 44(11): 1366—1371.
- YANG Jian-wei, ZHANG Lei, DING Rui-ming, et al. H₂S/CO₂ Corrosion Behavior of X60 Pipeline Steel in Wet Gas and Solution[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2008, 44(11): 1366—1371.
- [17] ABAYARATHNA A, NARAGHI A, WANG S H. The Effect of Surface Films on Corrosion of Carbon Steel in a CO₂-H₂S-H₂O System[C]//Corrosion 2005 Conference and Expo. Houston: NACE International, 2005: 05624.
- [18] POTS B F M, JOHN R C. Improvement on de Waard-Milliams Corrosion Prediction and Application to Corrosion Management[C]//Corrosion 2002 Conference and Expo. Houston: NACE International, 2002: 02235.
- [19] SRINIVASAN S, KANE R D. Prediction of Corrosivity of CO₂/H₂S Production Environments[C]//Corrosion 1996 Conference and Expo. Houston: NACE International, 1996: 96011.
- [20] WOOLLAM R, TUMMALA K, VERA J, et al. Thermodynamic Prediction of FeCO₃/FeS Corrosion Product Films[C]//Corrosion 2011 Conference and Expo. Houston: NACE International, 2011: 11076.