

# 碳钢在 CO<sub>2</sub> 环境中无机垢下腐蚀研究进展

贺三<sup>1</sup>, 罗斯琪<sup>1</sup>, 赵浩童<sup>1</sup>, 薛培强<sup>2</sup>

(1.西南石油大学, 成都 610500; 2.中国石油青海油田井下作业公司, 青海 茫崖 817400)

**摘要:** 垢下腐蚀 (UDC) 是油气管道失效的重要原因之一。垢层下腐蚀环境区别于无垢层覆盖区域, 可能产生严重的局部腐蚀, 甚至引起管道穿孔。针对 CO<sub>2</sub> 环境下的无机物垢层, 对油气管道中碳钢的垢下腐蚀研究进展进行了综述, 简述了垢下腐蚀的作用机理、影响因素和控制方法。由于化学成分和环境的多样性, 垢下腐蚀的作用机制并不唯一, 发现在 CO<sub>2</sub> 环境下电偶腐蚀机理被普遍讨论, 根据阴阳极的分布情况, 从 3 个方面对电偶腐蚀机理进行了概括。垢下腐蚀速率主要与垢层性质和介质环境有关, 总结了无机物垢层性质、pH 值和不同工况条件对碳钢垢下腐蚀的影响。概述了垢下腐蚀的主要控制方法, 着重介绍了缓蚀剂的作用机理, 发现缓蚀剂的效果很大程度上受到垢层性质的影响。最后, 对垢下腐蚀未来的研究方向及发展趋势进行了展望, 为进一步揭示无机盐与 CO<sub>2</sub> 腐蚀产物混合层的保护性, 有必要从半导体电子微观的角度进行分析。同时, 在高浓度 CO<sub>2</sub> 环境下探讨垢下腐蚀的作用机制与影响规律, 也是未来的研究方向之一。

**关键词:** 垢下腐蚀; CO<sub>2</sub> 环境; 碳钢; 腐蚀机理; 影响因素; 控制方法

**中图分类号:** TG174 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2023)02-0148-10

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2023.02.013

## Review of Carbon Steel Under Deposit Corrosion in CO<sub>2</sub> Environment

HE San<sup>1</sup>, LUO Si-qi<sup>1</sup>, ZHAO Hao-tong<sup>1</sup>, XUE Pei-qiang<sup>2</sup>

(1. Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China; 2. PetroChina Qinghai Oilfield Downhole Operation Company, Qinghai Mangya 817400, China)

**ABSTRACT:** Under-deposit corrosion (UDC) is one of the important reasons for the failure of oil and gas pipelines. The corrosion environment under the scale layer is different from the area covered by the non-scale layer, which may cause serious local corrosion and even cause pipe perforation. Aiming at the inorganic scale layer in CO<sub>2</sub> environment, the research progress of carbon steel under-deposit corrosion in oil and gas pipelines is reviewed. The mechanism, influencing factors, and control methods of under-deposit corrosion are briefly described.

Because different types of metals, scale layers and corrosive media are involved, the mechanism of corrosion under scale is not unique, and it is found that the mechanism of galvanic corrosion in the CO<sub>2</sub> environment is widely discussed. According to the distribution of cathode and anode, the mechanism of galvanic corrosion can be summarized from three aspects, including the coexistence of cathode and anode under the scale layer, the dispersion of cathode and anode inside and outside the scale layer, and the absence of partial separation of cathode and anode. It is also pointed out that the

收稿日期: 2021-10-07; 修订日期: 2022-03-08

Received: 2021-10-07; Revised: 2022-03-08

作者简介: 贺三 (1975—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为油气管道腐蚀与防护、油气流动保障技术。

**Biography:** HE San (1975-), Male, Doctor, Professor, Research focus: oil and gas pipeline corrosion and protection, oil and gas flow assurance technology.

引文格式: 贺三, 罗斯琪, 赵浩童, 等. 碳钢在 CO<sub>2</sub> 环境中无机垢下腐蚀研究进展[J]. 表面技术, 2023, 52(2): 148-157.

HE San, LUO Si-qi, ZHAO Hao-tong, et al. Review of Carbon Steel Under Deposit Corrosion in CO<sub>2</sub> Environment[J]. Surface Technology, 2023, 52(2): 148-157.

corrosion product layer formed in CO<sub>2</sub> environment usually has n-type semiconductor behavior, which can be used as cathode to accelerate the generation of corrosion under scale. The corrosion rate under scale is mainly related to the properties of the scale layer and the medium environment. Among them, silica sand and scale, as typical inert scale layers, do not participate in the corrosion electrochemical reaction of the substrate, but only serve as physical barriers, while the corrosion product (FeCO<sub>3</sub>) is a non-inert scale layer with electrochemical activity, which will greatly affect the cathodic and anode reactions. The pH value, temperature, flow rate, pressure and other working conditions will affect the properties of the scale layer or the internal and external environment of the scale layer, thereby causing different degrees of corrosion. At present, the prevention and control of corrosion under scale mainly adopts different types of corrosion inhibitors. The corrosion inhibitor achieves its purpose by hindering the contact between the metal and the corrosive electrolyte, but the scale layer has different degrees of migration or adsorption to the corrosion inhibitor. And if the corrosion inhibitor enters the bare metal area and becomes a cathode, it will even aggravate local corrosion. Therefore, analyzing the fouling characteristics and the corrosion mechanism under the scale layer is helpful to determine how to use the corrosion inhibitor correctly.

At present, there have been many studies on the mixed layer of inorganic salts and CO<sub>2</sub> corrosion products, but there is no consensus on the relationship between its protection and the concentration of salt ions, and few scholars have analyzed it from the perspective of semiconductor electronics. At the same time, due to the development of CO<sub>2</sub> flooding technology, the concentration of CO<sub>2</sub> returned in the surface gathering and transportation system is relatively high. It is also one of the future research directions and development trends to explore the mechanism and influence of subscale corrosion in this environment.

**KEY WORDS:** under deposit corrosion; CO<sub>2</sub> environment; carbon steel; corrosion mechanism; influence factors; control methods

垢下腐蚀 (Under-deposit Corrosion) 是指金属表面由于形成沉积物而导致的局部腐蚀, 垢层下方或周围的腐蚀会被加剧<sup>[1-2]</sup>。垢下腐蚀通常被认为是威胁油气生产安全和运输设施完整性的一个重要因素<sup>[3]</sup>。

在油气工业中, 形成垢层的沉积物通常有 3 种类型<sup>[4]</sup>: (1) 无机沉积物, 如地层中产生的砂粒、腐蚀产物 (硫化铁、氧化物和碳酸盐等)、采出水中的沉积物 (CaCO<sub>3</sub>、BaSO<sub>4</sub> 和 S 沉淀等); (2) 有机沉积物, 如原油当中常见的沉积物 (沥青质、蜡)、微生物形成的生物膜; (3) 有机沉积物 and 无机沉积物组成的混合沉积物。例如, 在采出水设施中, 可能会形成一种被称为“Schmoo”的黑色混合沉积物, 并覆盖管道的整个内表面<sup>[5]</sup>。

在已有的垢下腐蚀综述中, 对无机垢层的概述有限, 但管道内表面往往存在大量的无机物颗粒, 包括开发过程带来的砂粒和黏土, 以及注水导致的无机盐垢。同时 CO<sub>2</sub> 腐蚀作为油气行业中非常严重且常见的问题, 对其垢下腐蚀行为的研究却相对较少。因此, 本文重点讨论 CO<sub>2</sub> 环境中无机垢下的腐蚀研究进展, 总结了无机垢下腐蚀的作用机制、影响因素及控制方法。

## 1 垢下腐蚀特征

根据溶液的 pH 值, 垢下腐蚀通常可以分为酸性和碱性两种<sup>[6-7]</sup>。碱性腐蚀是指腐蚀介质中含有 NaOH、pH 值高于 13 的情况。NaOH 的存在会破坏

金属表面生成的氧化膜, 引发电化学腐蚀, 并且生成 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 等腐蚀产物。酸性腐蚀主要是因为腐蚀介质中含有 CaCl<sub>2</sub> 和 MgCl<sub>2</sub> 等, Ca<sup>2+</sup>和 Mg<sup>2+</sup>会水解形成 Mg(OH)<sub>2</sub>、Ca(OH)<sub>2</sub> 以及 H<sup>+</sup>, 这将进一步导致 pH 值降低, 引起腐蚀。

垢层在金属表面的堆积和不均匀分布, 会引起垢层下严重腐蚀, 表现形式包括点蚀、缝隙腐蚀、不同覆盖度的垢层表面之间或与裸露金属之间形成的电偶腐蚀, 会对管输设施造成威胁, 甚至引发管道泄漏、堵塞和失效<sup>[8-9]</sup>。图 1 所示的管道内表面堆积大量腐蚀产物形成的锈垢, 可能由于堵塞严重而造成管道报废<sup>[10]</sup>。对无机垢层而言, 其自身的物理和化学性质对腐蚀的发展有重要影响, 加之实际工况下温度、介质离子等环境影响, 腐蚀行为的复杂性也随之增加。



图 1 管线内壁结垢<sup>[10]</sup>

Fig.1 Scaling on the inner wall of the pipeline<sup>[10]</sup>

## 2 垢下腐蚀机理

因为涉及不同的金属（被动的或主动的）、不同类型的垢层（活性的、惰性的）和不同的腐蚀性物质（ $O_2$ 、 $CO_2$ 、 $H_2S$ 、 $H^+$ 、微生物），所以不存在一种单一的腐蚀机制适用于垢层下发生的所有腐蚀情况<sup>[11]</sup>，即使只关注油气行业中的碳钢，也可能存在不同的机制来控制垢层下的局部腐蚀。垢层的物理化学性质和外界条件决定了阴阳极的分布，腐蚀机制可分为以下 3 种类型<sup>[12-13]</sup>。

（1）仅在垢层下方表现出阳极和阴极，不存在外部阴极。由于垢层下方的腐蚀环境会随时间推移而发生显著变化，因此整个过程可以用沉积-溶解-局部腐蚀机制来解释。

Zhang 等<sup>[14]</sup>以岩石层模拟沉积物，研究发现，在初始阶段水、 $CO_2$  和离子会通过砂岩层中的孔隙到达金属表面，如图 2a 所示。随后碳酸亚铁等腐蚀产物在金属与岩石层之间形成，如图 2b 所示。进一步地，根据  $FeCO_3(s) + HCO_3^- = Fe(CO_3)_2^{2-} + H^+$ ，持续进入的  $HCO_3^-$  等离子会导致碳酸亚铁层发生局部溶解，如图 2c 所示。一旦裸露的钢表面暴露在腐蚀性溶液中，钢基体与碳酸亚铁之间会产生电偶效应，进而导致严重的局部腐蚀。

（2）垢层下方的内部阳极和裸露金属的外部阴极。垢层下的腐蚀将首先从靠近垢层边缘的区域开始。这一机理类似于缝隙腐蚀，驱动力都来源于沉积层内外的化学性质差异。

以  $CO_2$  环境下的砂粒沉积物为例，覆盖电极作为

阳极腐蚀区，裸露电极作为阴极保护区，砂粒覆盖下电极的腐蚀加速且发生点蚀现象<sup>[15-16]</sup>。砂粒之间的孔隙允许腐蚀性物质向钢表面渗透，由于阴极区域远大于阳极，点蚀坑易形成，并且  $Cl^-$  的渗入又维持了坑内的电中性和低 pH 值，坑的生长被进一步促进。

研究表明，裸金属与垢层覆盖金属电极的极性会发生反转，受温度和腐蚀时间的影响。Zhang 等<sup>[17]</sup>研究了混合无机垢层（包括砂、黏土、腐蚀产物、单质硫）包覆电极与裸钢电极之间的电效应（图 3），发现在 25 °C 时，垢层覆盖的电极始终作为阴极；60 °C 时，在大约 22 h 后，垢层覆盖的电极由阴极转变为阳极，这是由于裸电极表面形成了  $FeCO_3$ ，阻碍了腐蚀离子与电极之间的接触，电位发生显著正移。在 25 °C 时，裸电极上没有形成致密的  $FeCO_3$  腐蚀产物膜，可能是因为  $FeCO_3$  的生成速率小于溶解速率。

（3）没有阳极和阴极的局部分离，表现为垢层下的均匀腐蚀。例如，在裸露的钢不会持续腐蚀的情况下，吸附盐类物质或黏土可能会诱发垢下腐蚀。

对垢下腐蚀的研究认为，沉积覆盖区域与裸露区域之间的电偶效应是导致局部腐蚀的重要原因<sup>[18]</sup>。金属表面垢层，尤其是在  $CO_2$  环境下形成的腐蚀产物层，通常具有 n 型半导体行为<sup>[19]</sup>，在腐蚀介质中的稳定电位高于金属本身，不管在垢层覆盖部分或裸露金属区域，垢层都可以作为阴极加速垢下腐蚀的产生<sup>[20]</sup>。

除了电偶腐蚀，自催化反应也是引发垢下腐蚀的重要原因<sup>[21]</sup>。垢层具有良好的封闭作用，导致垢层内外腐蚀介质的交换受阻，而垢层本身存在的孔隙或垢层与金属基体表面形成的微孔，将成为腐蚀性介质的

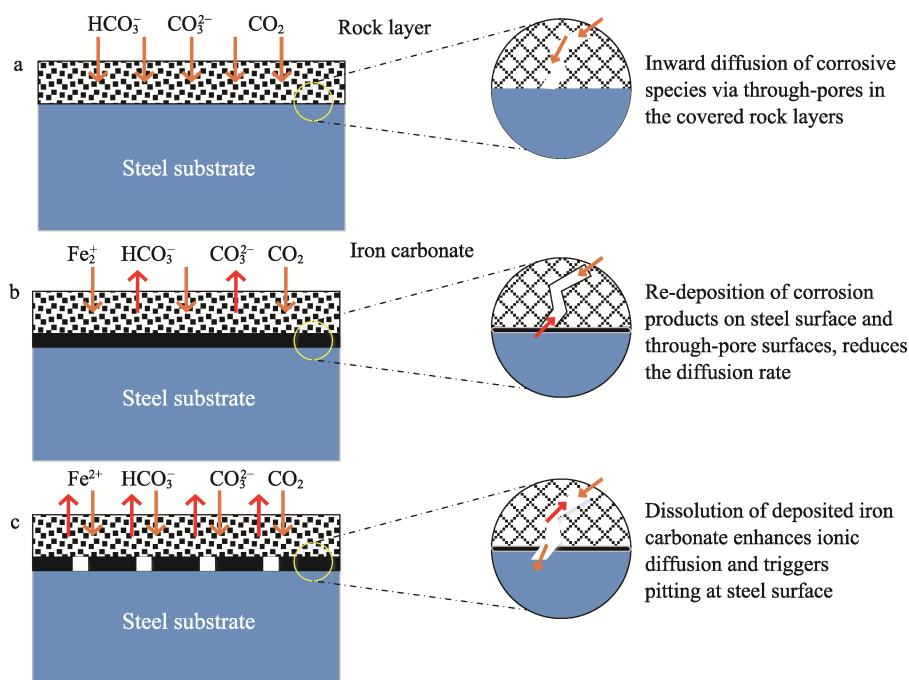


图 2 岩石层覆盖电极在  $CO_2$  饱和溶液中的腐蚀机理示意图<sup>[14]</sup>

Fig.2 Schematic illustration of the corrosion mechanism of rock layer covered electrode in  $CO_2$  saturated solutions<sup>[14]</sup>



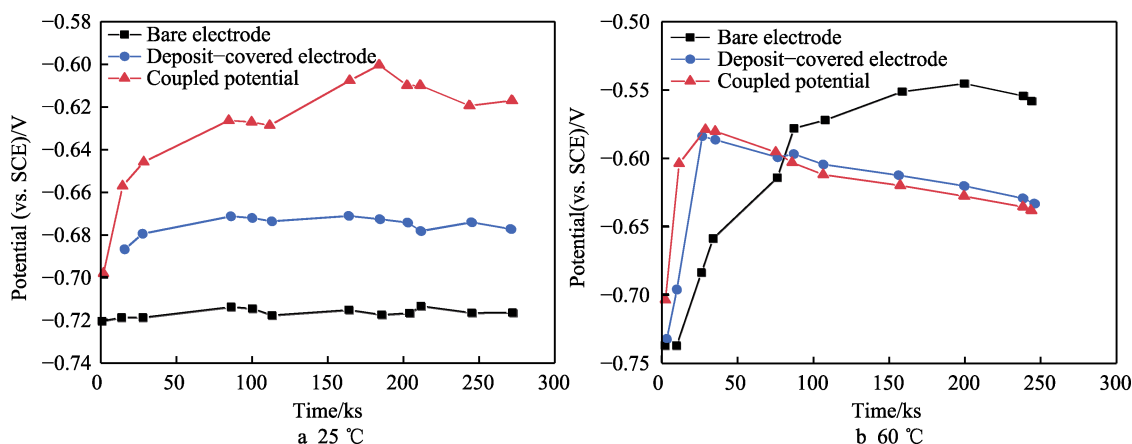


图 3 裸电极与垢层覆盖电极的开路电位及其耦合电位在不同温度下随时间的变化<sup>[17]</sup>

Fig.3 Time dependence of the open circuit potentials of bare electrode and deposit-covered electrode and their coupled potentials after coupled at different temperatures<sup>[17]</sup>

扩散通道。通常垢层具有阴离子选择透过性, 导致内部腐蚀产生的金属阳离子 ( $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ ) 难以扩散, 从而积聚造成过多正电荷, 为维持内部电荷平衡,  $\text{Cl}^-$  不断迁入, 腐蚀进一步加剧。研究发现,  $\text{CO}_2$  的存在会加速穿孔速率, 导致闭塞区环境恶化<sup>[22]</sup>。在这种条件下, 尽管金属表面被垢层完全覆盖, 但是垢下腐蚀仍以较高的速率进行。如果垢层表现出阳离子选择性, 金属将不会产生明显的腐蚀自催化作用<sup>[23]</sup>。

### 3 影响因素

垢下腐蚀的产生与发展除了与材料本身的性质有关, 还与介质组成 (如腐蚀介质中有机物的含量及组成、易结垢离子的浓度、 $\text{Cl}^-$  浓度、无机物成分)、pH 值大小和工况条件 (温度、压力、介质流速) 等因素相关<sup>[24-25]</sup>。本节主要阐述垢层性质、pH 值大小和不同工况条件对垢下腐蚀的影响。

#### 3.1 垢层性质

根据垢层是否参与基材的腐蚀电化学反应, 可分为惰性与非惰性<sup>[26-27]</sup>。惰性垢层不参与电化学反应, 只是作为物理屏障, 以硅砂和水垢为主。而腐蚀产物 ( $\text{FeCO}_3$ ) 作为典型的非惰性垢层, 具有电化学活性, 被认为会极大地影响阳极和阴极反应。

Alanazi 等<sup>[28]</sup>研究表明, 砂粒在钢表面可形成有效保护膜, 通过减少腐蚀产物的扩散来延缓腐蚀反应, 有效降低了整体与局部腐蚀速率, 但局部侵蚀的产生却无法避免。Cheng 等<sup>[29]</sup>研究了由  $\text{CaCO}_3$  和少量  $\text{MgCO}_3$  组成的垢层, 发现钢的腐蚀速率随垢层覆盖面积的增加而降低, 但仍可观察到明显的腐蚀坑 (图 4)。试验表明<sup>[30]</sup>, 较小的硅砂颗粒 (直径小于  $44\ \mu\text{m}$ ) 比较大的硅砂颗粒 (直径为  $250\sim 750\ \mu\text{m}$ ) 造成的局部腐蚀更小 (图 5), 垢层孔隙度减少或厚度增加能减缓腐蚀物质的扩散。

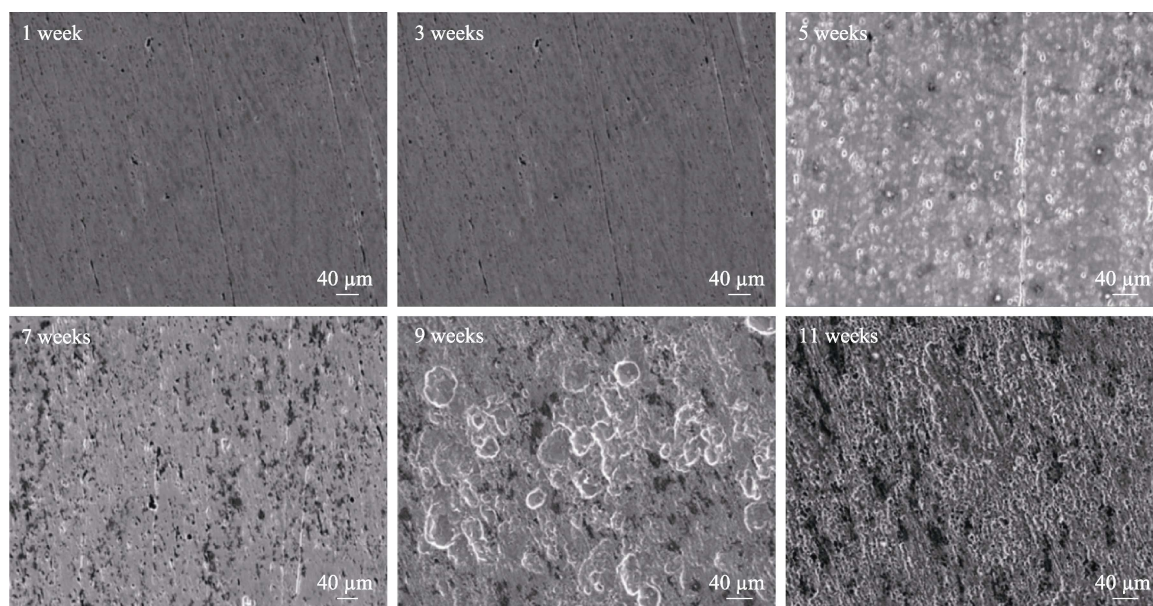


图 4 不同时间下去除腐蚀产物后的 SEM 形貌特征<sup>[29]</sup>

Fig.4 SEM morphology characteristics after removing corrosion products at different times<sup>[29]</sup>

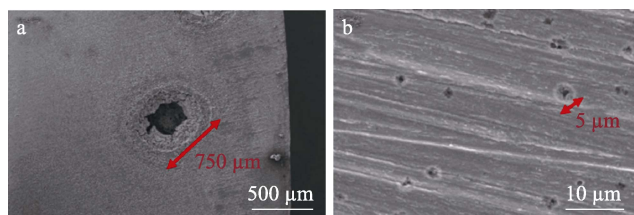


图5 在大硅砂(直径750 μm)和小硅砂(<44 μm)沉积下的局部腐蚀<sup>[30]</sup>

Fig.5 Localized corrosion under silica sand deposit large silica sand (diameter of 750 μm) (a) and small silica sand (<44 μm) (b)<sup>[30]</sup>

相对于硅砂和  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{FeCO}_3$  与钢有更好的附着, 抗腐蚀能力更强, 因为  $\text{Fe}^{2+}$  来自腐蚀钢表面, 在钢表面  $\text{Fe}^{2+}$  被释放的地方会立即生成<sup>[21]</sup>。由于  $\text{CaCO}_3$  与  $\text{FeCO}_3$  同构,  $\text{Ca}^{2+}$  易掺入  $\text{FeCO}_3$  中,  $\text{FeCO}_3$  的形态和保护性发生改变, 结垢在一定程度上会导致金属严重的局部腐蚀和完整性丧失。Ding 等<sup>[31]</sup>发现  $\text{Ca}^{2+}$  质量浓度从 256 mg/L 增加到 512 mg/L 时, 腐蚀速率随之增加, 因为新生成的  $(\text{Fe}, \text{Ca})\text{CO}_3$  结构疏松且晶粒尺寸增大, 并且钙原子的比例随  $\text{Ca}^{2+}$  含量的增加而增加。Esmaily 等<sup>[32]</sup>则认为在  $\text{Ca}^{2+}$  浓度较低 (0.01%) 的情况下, 形成的  $\text{FeCO}_3$  或混合碳酸盐 ( $\text{Fe}_x\text{Ca}_{1-x}\text{CO}_3$ ) 具有保护性。只有当高浓度 (1%)  $\text{Ca}^{2+}$  存在时, 腐蚀速率才会增加。Esmaily 等<sup>[33]</sup>发现  $\text{Ca}_x\text{Fe}_y\text{CO}_3$  ( $x+y=1$ ) 单位细胞中  $\text{Ca}^{2+}$  的物质的量分数接近 1 时, 该层对钢的保护作用会减弱。 $\text{Ca}^{2+}$  的共同沉淀增加了  $\text{FeCO}_3$  中阳离子和氧之间的键长, 扩大了晶格体积。Zhao 等<sup>[34]</sup>声称当  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Mg}^{2+}$  存在时, 腐蚀产物主要由  $\text{Fe}(\text{Ca}, \text{Mg})(\text{CO}_3)_2$  组成, 垢层变厚, 基体腐蚀速率会在“短期内”下降, 但从长期来看差异并不显著。另外, Jiang 等<sup>[35]</sup>研究发现  $\text{Cl}^-$  造成了点蚀, 但  $\text{Ca}^{2+}$  的存在可以推迟点蚀的开始。然而 Esmaily 等<sup>[33]</sup>却发现局部腐蚀的产生与  $\text{Ca}^{2+}$  有关, 与  $\text{Cl}^-$  的存在无关。

从现有研究来看, 对 Fe 和 Ca 构成的混合层分析有限, 其保护性与  $\text{Ca}^{2+}$  浓度的关系尚无共识。造成这种现象的原因, 有学者认为是在当前研究中, 常以初始  $\text{Ca}^{2+}$  浓度为依据, 但溶液中  $\text{CaCO}_3$  和  $\text{FeCO}_3$  的饱和度是一个比单离子浓度更重要的参数<sup>[36]</sup>。固体  $\text{CaCO}_3$  和  $\text{FeCO}_3$  的沉淀动力学很大程度上受体积饱和度的影响, 当沉淀速率大于腐蚀速率时, 垢层会变得致密, 反之会变得多孔且无保护作用<sup>[37-38]</sup>。另外在油田条件下, 钡、锶等其他垢的保护性能及其与碳酸亚铁的相互作用鲜有研究, 其对一般和局部腐蚀行为的影响缺少讨论。在同一体系下同时考虑矿物结垢和腐蚀, 有待深入分析。

## 3.2 pH 值的影响

pH 值对  $\text{CaCO}_3$  和  $\text{FeCO}_3$  的沉淀速率有较大影响。 $\text{CaCO}_3$  在 pH 值较大时容易生成, 并且随着 pH 值的增加, 更易生成致密的垢层<sup>[39]</sup>。此外,  $\text{H}^+$  的阴

极还原会随 pH 值的增加而减慢, 铁的阳极溶解速度会被降低<sup>[40]</sup>。但如果垢下腐蚀已经发生, 由于垢层对腐蚀介质的阻隔作用, 认为溶液 pH 值增加会加大闭塞区的内外差异, 进一步提高腐蚀驱动力, 垢下腐蚀反而加剧<sup>[41]</sup>。

在裸钢  $\text{CO}_2$  腐蚀中, 改变溶液 pH 值将直接影响整体腐蚀速率。但 Huang 等<sup>[42]</sup>发现当惰性沉积物硅砂存在时, 不同溶液 pH 下的腐蚀速率无明显差异 (图 6)。进一步测量发现沉积物下的 pH 值明显高于溶液 pH 值, 但与沉积物类型、溶液 pH 值和温度无关。这解释了溶液 pH 和腐蚀速率的无关性。而 Tavares 等<sup>[43]</sup>对比研究了溶液中有无  $\text{CaCO}_3$  时碳钢的腐蚀情况, 发现添加  $\text{CaCO}_3$  后, 碳钢的均匀腐蚀速率明显降低。Tavares 认为这是由于  $\text{CaCO}_3$  使溶液 pH 从 2.7 增加到 4.7 的缘故, 与混合碳酸盐晶体 ( $\text{Fe}_x\text{Ca}_{1-x}\text{CO}_3$ ) 的保护性无关, 混合层反而因为孔隙增大而造成点蚀。

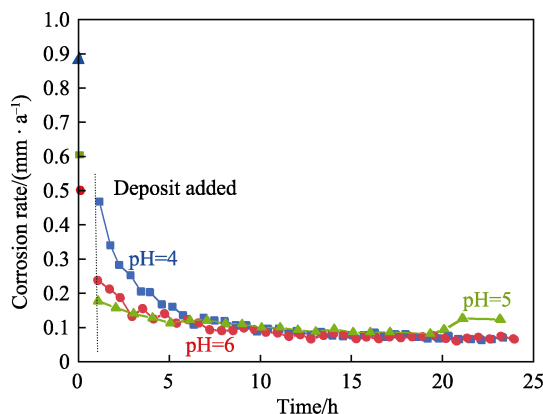


图6 在不同溶液 pH 下裸钢和有砂沉积钢之间的一般  $\text{CO}_2$  腐蚀速率比较<sup>[42]</sup>

Fig.6 Comparison of general  $\text{CO}_2$  corrosion rate between bare steel and steel with sand deposit at different bulk solution pH<sup>[42]</sup>

## 3.3 工况条件

### 3.3.1 温度的影响

温度对垢下腐蚀的影响主要反映在两方面, 一方面由电化学腐蚀动力学可知, 温度升高, 电化学腐蚀速率增加; 另一方面温度也会对结垢过程产生影响, 进而影响垢下腐蚀行为。

温度是影响结垢的主要因素之一, 包括垢层的形成速率、垢层的晶体结构与稳定性。由于碳酸盐垢 ( $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{MgCO}_3$ ) 具有反常的溶解度特性, 因此在高温下更易形成<sup>[44]</sup>。常温下, 水垢以方解石为主, 结构疏松, 无阻碍作用; 当温度增加到一定程度后, 水垢以文石型为主, 结构致密, 对金属基体有一定的保护性<sup>[45]</sup>。

目前对  $\text{FeCO}_3$  的保护性有许多研究, 已经证实温度升高有利于形成更致密的腐蚀产物层。针对  $\text{Fe}_x\text{Ca}_y\text{CO}_3$  混合层, Shamsa 等<sup>[46]</sup>发现同样在高温下混



合层能对钢基体提供更好的保护。如图 7a 所示, 低温 80 °C 下腐蚀坑加速生长, 且观察到更高的均匀腐蚀速率。图 7b 为高温 150 °C 的情况, 均匀和局部腐蚀所受影响明显变小, 证实了  $\text{Fe}_x\text{Ca}_y\text{CO}_3$  混合层的保护性。

研究表明温度对 CO<sub>2</sub> 腐蚀产物层的影响存在转折点<sup>[47-48]</sup>, 只有达到一定温度时, 才会形成保护性腐蚀产物, 进而降低腐蚀速率。Ueda 和 Ikeda 的研究发现<sup>[40]</sup>, 温度大约在 60 °C 时, 生成的腐蚀产物  $\text{FeCO}_3$  较少, 且附着能力差, 以均匀腐蚀为主; 当温度在 100 °C 左右时, 腐蚀产物膜增厚但也变得更加疏松多孔, 造成严重的局部腐蚀, 此时的腐蚀速率最大; 温度达到 150 °C 后, 生成的腐蚀产物  $\text{FeCO}_3$  变得致密且附着能力强, 腐蚀速率降低。当存在  $\text{CaCO}_3$  等无机垢时, 混合层保护性与温度的关系缺乏细化研究, 敏

感区间的确定有待进一步探讨。

### 3.3.2 流速的影响

流速的影响主要体现在两个方面, 一方面是流速对腐蚀速率的影响, 另一方面是流速对垢形成的影响。

当流速较慢时, 管道内壁上的剪切力降低, 介质中的固体颗粒(砂、黏土)和易结垢的离子( $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ba}^{2+}$ )会逐渐沉积在管道内壁附近, 形成较均匀的垢层, 主要发生均匀腐蚀<sup>[49]</sup>。当介质流速较高时, 固体不易沉积, 导致垢层分布不均, 根据闭塞区效应及电偶效应, 垢下局部腐蚀发生的可能性增大。如图 8 所示, 较高流速(1.5~2.5 m/s)下金属表面腐蚀坑增大并产生裂纹, 垢下腐蚀加剧<sup>[50]</sup>。当钢表面已覆有垢层时, 溶液流速的增加会稀释或破坏垢层, 造成腐蚀性物质渗透到钢表面, 加剧腐蚀<sup>[51-52]</sup>。

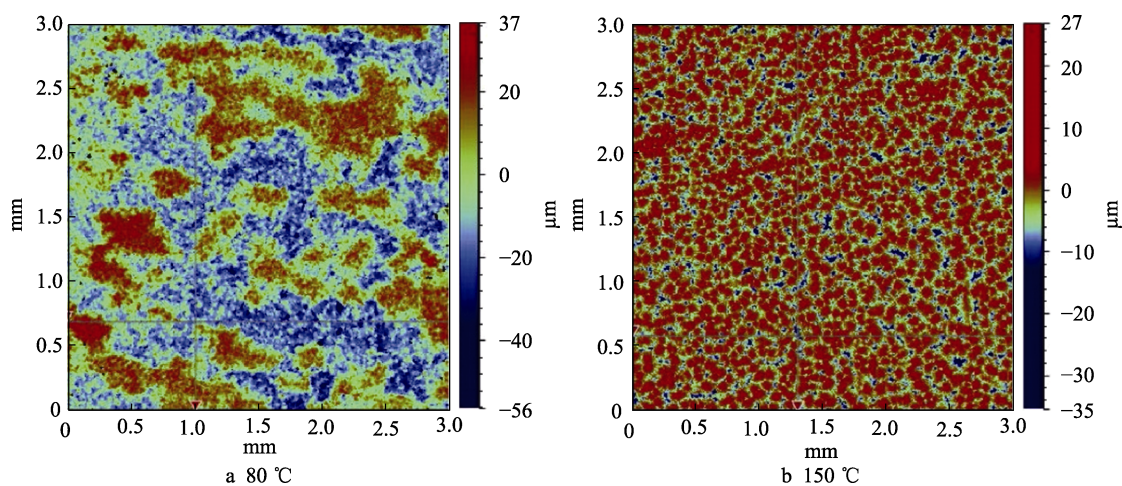


图 7 去除腐蚀产物后钢表面在溶液中暴露 96 h 后的轮廓图<sup>[46]</sup>

Fig.7 Profilometry images of the steel surface after exposure to the solutions for 96 h, after removal of corrosion products<sup>[46]</sup>

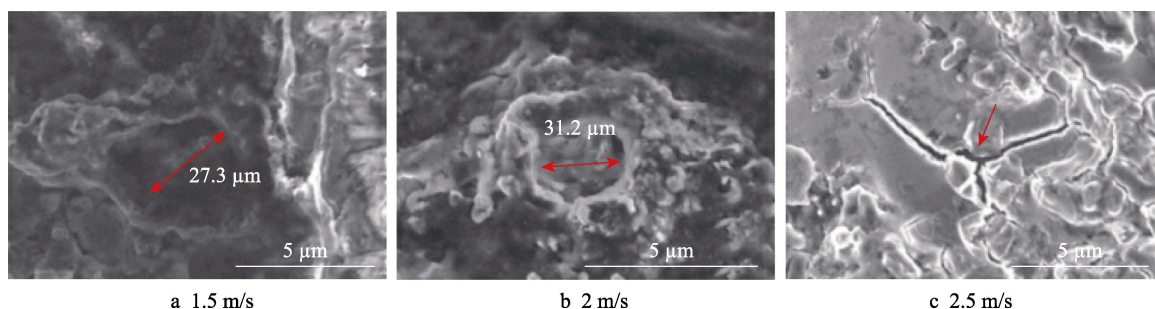


图 8 不同流速条件下试样经 10 d 腐蚀试验后的表面 SEM 形貌(去除表面垢层)<sup>[50]</sup>

Fig.8 SEM morphology of samples after 10 d corrosion test under different flow rate conditions (removal of surface scale)<sup>[50]</sup>

### 3.3.3 压力的影响

目前的研究主要分析了压力对裸钢 CO<sub>2</sub> 腐蚀速率或结垢的影响。Schmitt 等<sup>[53]</sup>认为 CO<sub>2</sub> 分压是腐蚀产物膜形成的函数, 当  $P(\text{CO}_2) < 0.5 \text{ MPa}$  时, 试样表面的腐蚀产物膜疏松, 腐蚀速率较高;  $P(\text{CO}_2) > 1 \text{ MPa}$  时, 腐蚀产物膜较致密, 对基体保护性提高。Dyer

和 Graham 评估了压力对结垢的影响, 发现压力增加时, 碳酸钙的过饱和度降低, 结垢倾向降低<sup>[40]</sup>。此外, 压力的影响在高温(180 °C)下比低温(50 °C)下更显著, 但未进一步分析不同结垢趋势下的腐蚀情况。针对垢层下腐蚀, 各学者多设定大气压条件, 鲜有将压力作为变量讨论的情况, 并较少有考虑高 CO<sub>2</sub> 压力

下的垢下腐蚀,特别是超过 7.38 MPa 的  $\text{CO}_2$  超临界压力。

温度、流速和压力都会影响钢基体的腐蚀与结垢过程,当探讨硅砂及  $\text{CaCO}_3$  垢层下的腐蚀时,这 3 种因素的交互作用规律尚缺乏深入研究。

## 4 垢下腐蚀控制方法

垢下腐蚀的控制方法可分为两类,机械清除和化学处理。实际情况下多种策略会被结合使用,以更高效地缓解垢层下腐蚀。

机械清除主要包括清管和冲洗两种手段,适用于清除污泥、水垢以及与这些垢层相关的生物物质。清管利用清管器进行工作,不仅可以收集沉积碎屑,还能扫描收集沿线管道腐蚀特征,为制定缓蚀方案提供依据。但清管器的使用受管道结构特征限制,这种情况下冲洗具有不可替代性。冲洗旨在利用高速流体夹带沉积物,从而防止垢层堆积,但若冲洗频率不能满足要求时,垢下腐蚀亦不能避免<sup>[4]</sup>。

利用阻垢剂防止垢层堆积是预防垢下腐蚀有效且经济的手段,分为含磷型、聚合物型、人工合成型及天然有机分子等。阻垢剂通过阻碍矿物的成核与结晶达到目的,对不同类型垢层表现出不同的适用性,如非聚合类磷酸盐对  $\text{CaCO}_3$  有更高的抑制作用<sup>[54]</sup>。随着传统阻垢剂导致的水体富营养化加剧,近年来绿色阻垢剂成为发展趋势<sup>[55]</sup>。

若垢层已经堆积并造成危害,缓蚀剂被大量采用。根据工作机理,可分为阳极型、阴极型和混合型 3 种。通过阻碍金属与腐蚀性电解质之间的接触达到缓蚀目的,如图 9 所示<sup>[56]</sup>。关于缓蚀剂的研究主要集中于裸金属,而某些理论和研究并不完全适用于垢下腐蚀。Reus 等<sup>[57]</sup>和 Wang 等<sup>[58]</sup>提出,垢下腐蚀所需的缓蚀剂浓度和缓蚀时间要明显高于一般腐蚀。因为缓蚀剂发挥缓蚀效果的前提是能穿透垢层到达金属

表面,而穿透性受垢层性质影响,如颗粒大小、厚度、活性产物与固体之间的相互作用<sup>[59-61]</sup>。

垢层对缓蚀剂有不同程度的运移或吸附作用<sup>[62]</sup>,但不一定会影响缓蚀效果。Pandarinathan 等<sup>[63]</sup>研究发现,在无砂与沉积砂表面加入硫苯酰胺,可观察到相近的腐蚀速率。认为硫苯酰胺在砂粒上的吸附量很小,这是因为带负电荷的硅砂颗粒与电负性硫苯酰胺分子之间具有静电斥力,利于缓蚀剂通过垢层。明确缓蚀剂与垢层之间的匹配性对预测其缓蚀行为有重要意义<sup>[64]</sup>。有机表面活性剂和含硫化合物是对  $\text{CO}_2$  环境中碳钢最有效的缓蚀剂<sup>[65]</sup>。

缓蚀剂不一定总是减轻局部腐蚀,可能反而加速腐蚀<sup>[66-67]</sup>。由于原电池的形成,缓蚀剂会进入未覆盖区域成为阴极,因此增加垢层下的局部腐蚀。Hinds 等<sup>[68]</sup>发现,添加抑制剂会使未覆砂的电极相对于覆砂电极极化至更高的电势,从而加剧砂层下腐蚀。Pedersen 等<sup>[69]</sup>提出,在积砂前或积砂后添加缓蚀剂都不能避免电偶腐蚀的产生。Huang 等<sup>[7]</sup>指出点蚀是由缓蚀剂无法为砂粒下的金属表面提供全面保护而引起的。

垢下腐蚀已成为油气田正常生产中不容忽视的问题,但垢下腐蚀行为难以监测,且缓蚀剂效果受垢层阻碍的影响。因此,分析结垢特性和垢层下的腐蚀机制,有利于确定如何采用缓蚀剂以提高无机盐垢下管道的耐蚀性。

## 5 结语

近年来,油气管道的垢下腐蚀已经在垢层性质和腐蚀机理等方面做了大量研究,取得了大量的成果,但以下几个问题仍值得进一步探讨:

1) 表面垢层对阴离子的选择透过性影响着腐蚀行为,这与其半导体特性息息相关。但目前关于  $\text{CO}_2$  环境中碳钢垢层半导体性能的研究较少,对腐蚀产物与无机盐垢混合层的电子特性分析不足,从微观角度进一步揭示混合层结构特征与腐蚀行为的关系有重要意义。

2) 因为采出水中阳离子的影响,垢层通常为无机盐和腐蚀产物的混合物质,该混合层对腐蚀速率的影响尚未获得共识,其影响机制与规律还不完善。

3) 目前国内  $\text{CO}_2$  驱油技术已开展大量试验,造成地面集输系统中返回的  $\text{CO}_2$  浓度较高,甚至高达 25% 以上,返回的高浓度  $\text{CO}_2$  对垢层、腐蚀产物层的形貌特征及腐蚀行为的影响尚缺乏系统研究。

## 参考文献:

- [1] YANG Yan, LUO Xuan, ELSAYED Y E A N, et al. Characteristics of Scales and Their Impacts on Under-Deposit Corrosion in an Oil Production Well[J].

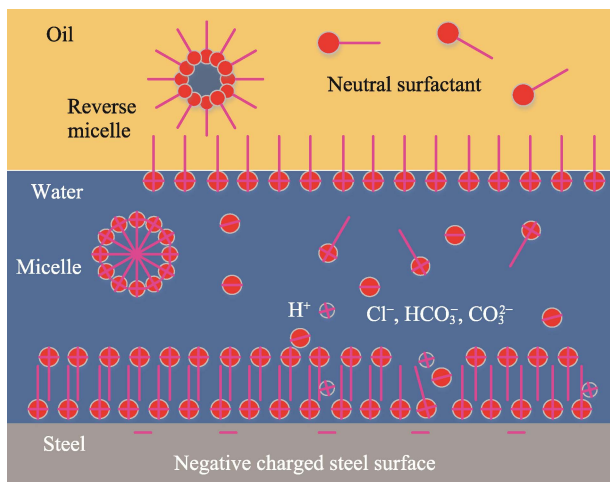


图 9 混合有机缓蚀剂机理<sup>[56]</sup>

Fig.9 Mechanism for mixed organic corrosion inhibitor<sup>[56]</sup>

- Materials and Corrosion, 2021, 72(6): 1051-1064.
- [2] 于航. 沉积物对产出水中 Q235 钢腐蚀行为的影响[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学, 2016.  
YU Hang. Effect of Deposit to the Corrosion Behavior of Q235 Steel in Produced Water[D]. Harbin: Harbin Engineering University, 2016.
- [3] XIONG Qi, HU Jun-ying, GU Chen-rong, et al. The Study of under Deposit Corrosion of Carbon Steel in the Flowback Water during Shale Gas Production[J]. Applied Surface Science, 2020, 523: 146534.
- [4] OBOT I B. Under-Deposit Corrosion on Steel Pipeline Surfaces: Mechanism, Mitigation and Current Challenges[J]. Journal of Bio- and Tribo-Corrosion, 2021, 7(2): 49.
- [5] LY K T, CHAN A, BOHON W, et al. Novel Chemical Dispersant for Removal of Organic/Inorganic "Schmoo" Scale in Produced Water Injection Systems[J]. Corrosion, 1998, 41: 785.
- [6] MOHAMMED M. Assessment of Underdeposit Corrosion and Mitigation Using Chemicals[J]. NACE - International Corrosion Conference Series, 2016, 5: 3412-3424.
- [7] 韩霞, 杨军, 王子明, 等. Q235 钢在油田污水处理系统中的垢下腐蚀行为[J]. 腐蚀与防护, 2020, 41(2): 14-18, 64.  
HAN Xia, YANG Jun, WANG Zi-ming, et al. Under-Deposit Corrosion Behavior of Q235 Steel in Oilfield Water Treatment System[J]. Corrosion & Protection, 2020, 41(2): 14-18, 64.
- [8] HAN D, JIANG R J, CHENG Y F. Mechanism of Electrochemical Corrosion of Carbon Steel under Deoxygenated Water Drop and Sand Deposit[J]. Electrochimica Acta, 2013, 114: 403-408.
- [9] KETRANE R, SAIDANI B, GIL O, et al. Efficiency of Five Scale Inhibitors on Calcium Carbonate Precipitation from Hard Water: Effect of Temperature and Concentration[J]. Desalination, 2009, 249(3): 1397-1404.
- [10] 叶倩玉. 碳钢垢下腐蚀中缓蚀剂的作用机理[D]. 武汉: 华中科技大学, 2018.  
YE Qian-yu. Study on the Mechanism of Inhibitor in Under-Deposit Corrosion of Carbon Steel[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2018.
- [11] HUANG Jin. Mechanistic Study of under Deposit Corrosion of Mild Steel in Aqueous Carbon Dioxide Solution[D]. Athens: Ohio University, 2013.
- [12] VERA J, DANIELS D, ACHOUR M. Under Deposit Corrosion (UDC) in the Oil and Gas Industry: A Review of Mechanisms, Testing and Mitigation[J]. NACE - International Corrosion Conference Series, 2012, 4: 3028-3040.
- [13] 王准章. 超临界 CO<sub>2</sub> 环境中 N80 碳钢与 13Cr 不锈钢电偶腐蚀及缓蚀机理[D]. 武汉: 华中科技大学, 2019.  
WANG Zhun-zhang. Galvanic Corrosion and Inhibition Mechanism of N80 Carbon Steel-13Cr Stainless Steel under Supercritical CO<sub>2</sub> Conditions[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2019.
- [14] ZHANG Yuan-na, WANG Tian-li, HAN Xia, et al. Corrosion of Artificial Rock Layer Covered Steel Electrodes in a CO<sub>2</sub> Environment: The Influence of Permeability[J]. Corrosion Science, 2016, 105: 190-201.
- [15] XU Y Z, YANG L J, HE L M, et al. The Monitoring of Galvanic Corrosion Behaviour Caused by Mineral Deposit in Pipeline Working Conditions Using Ring Form Electronic Resistance Sensor System[J]. Corrosion Engineering, Science and Technology, 2016, 51(8): 606-620.
- [16] XUE H, CHENG F, ZHU Zhen-jin, et al. Internal Pitting Corrosion of X80 Pipeline Steel under Deposited Sand Bed in CO<sub>2</sub>-Saturated Solutions[J]. NACE - International Corrosion Conference Series, 2011, 43: 211.
- [17] ZHANG G A, YU N, YANG L Y, et al. Galvanic Corrosion Behavior of Deposit-Covered and Uncovered Carbon Steel[J]. Corrosion Science, 2014, 86: 202-212.
- [18] WU Yu-le, ZHANG De-ping, CAI Guang-yi, et al. Effects of Temperature on Polarity Reversal of under Deposit Corrosion of Mild Steel in Oilfield Produced Water[J]. Corrosion Engineering, Science and Technology, 2020, 55(8): 708-720.
- [19] REN Cheng-qiang, WANG Wan-guo, JIN Xing, et al. Physicochemical Performance of FeCO<sub>3</sub> Films Influenced by Anions[J]. RSC Advances, 2015, 5(26): 20302-20308.
- [20] SHAMSO A. Under-Deposit Corrosion (UDC): The Hidden Cause of Major Asset Failures in the Oil and Gas Industry[J]. ECS Meeting Abstracts, 2018(Z1): 2074.
- [21] ZHU Yuan-liang, QIU Yu-bing, GUO Xing-peng. Under-scale Corrosion Behavior of Carbon Steel in a NaCl Solution Using a New Occluded Cavity Cell for Simulation[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2009, 39(7): 1017-1023.
- [22] 朱元良. 碳钢垢下腐蚀行为与缓蚀机理研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2008.  
ZHU Yuan-liang. Study on Corrosion Behavior and Corrosion Inhibition Mechanism of Carbon Steel under Scale[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2008.
- [23] 佟慧妍. 给水管网闭塞水中铸铁腐蚀机理研究[D]. 天津: 天津大学, 2015.  
TONG Hui-yan. Corrosion Mechanism of Cast Iron in Occluded Water in Drinking Water Distribution Systems[D]. Tianjin: Tianjin University, 2015.
- [24] SLIEM M H, FAYYAD E M, ABDULLAH A M, et al. Monitoring of under Deposit Corrosion for the Oil and Gas Industry: A Review[J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2021, 204: 108752.
- [25] MANSOORI H, BROWN B, YOUNG D, et al. Effect of Fe<sub>x</sub>Ca<sub>y</sub>CO<sub>3</sub> and CaCO<sub>3</sub> Scales on the CO<sub>2</sub> Corrosion of Mild Steel[J]. Corrosion, 2019, 75(12): 1434-1449.
- [26] PANG Lin, WANG Zheng-bin, EMORI W, et al. Under-Deposit Corrosion of Carbon Steel Beneath Full



- Coverage of  $\text{CaCO}_3$  Deposit Layer under Different Atmospheres[J]. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2021, 30(10): 7552-7563.
- [27] SUAREZ L M, LEPKOVA K, SUÁREZ E. The Role of Bacteria in Under-Deposit Corrosion in Oil and Gas Facilities: A Review of Mechanisms, Test Methods and Corrosion Inhibition[J]. *Corrosion and Materials*, 2019, 44(1): 80.
- [28] ALANAZI N M, EL-SHERIK A M. Sour Environment Underdeposit Corrosion Behavior of a Carbon Steel[J]. *Materials Performance*, 2018, 57(12): 50-53.
- [29] CHENG Qing-li, TAO Bin, SONG Li-ying, et al. Corrosion Behaviour of Q235B Carbon Steel in Sediment Water from Crude Oil[J]. *Corrosion Science*, 2016, 111: 61-71.
- [30] HASSANI S, HUANG J, VICTOR A C, et al. Inhibited Under-deposit  $\text{CO}_2$  Corrosion: Small Particle Silica Sand and Eicosane Paraffin Deposits[J]. *NACE - International Corrosion Conference Series*, 2017, 4: 2340-2351.
- [31] 丁晨.  $\text{Ca}^{2+}$ 对 X65 管线钢  $\text{CO}_2$  腐蚀性质的影响[D]. 北京: 北京科技大学, 2009.  
DING Chen. Effect of  $\text{Ca}^{2+}$  on  $\text{CO}_2$  Corrosion Properties of X65 Pipeline Steel[D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2009.
- [32] NAVABZADEH ESMAEELY S, CHOI Y S, YOUNG D, et al. Effect of Calcium on the Formation and Protectiveness of Iron Carbonate Layer in  $\text{CO}_2$  Corrosion[J]. *Corrosion*, 2013, 69(9): 912-920.
- [33] ESMAEELY S N, YOUNG D, BROWN B, et al. Effect of Incorporation of Calcium into Iron Carbonate Protective Layers in  $\text{CO}_2$  Corrosion of Mild Steel[J]. *Corrosion*, 2017, 73(3): 238-246.
- [34] ZHAO Guo-xian, LI Jian-ping, HAO Shi-ming, et al. Effect of  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{Mg}^{2+}$  on  $\text{CO}_2$  Corrosion Behavior of Tube Steel[J]. *Journal of Iron and Steel Research (International)*, 2005, 12(1): 38-42.
- [35] JIANG X, ZHENG Y G, QU D R, et al. Effect of Calcium Ions on Pitting Corrosion and Inhibition Performance in  $\text{CO}_2$  Corrosion of N80 Steel[J]. *Corrosion Science*, 2006, 48(10): 3091-3108.
- [36] INGHAM B, KO M, LAYCOCK N, et al. *In Situ* Synchrotron X-Ray Diffraction Study of Scale Formation during  $\text{CO}_2$  Corrosion of Carbon Steel in Sodium and Magnesium Chloride Solutions[J]. *Corrosion Science*, 2012, 56: 96-104.
- [37] 李佳蒙. P110SS 钢腐蚀产物膜结构与性能的研究[D]. 成都: 西南石油大学, 2017.  
LI Jia-meng. Study on the Structure and Properties of Corrosion Products of P110SS Steel[D]. Chengdu: Southwest Petroleum University, 2017.
- [38] GAO M, PANG X, GAO K. The Growth Mechanism of  $\text{CO}_2$  Corrosion Product Films[J]. *Corrosion Science*, 2011, 53(2): 557-568.
- [39] 王磊.  $\text{CO}_2$  腐蚀产物膜微观结构与离子选择性研究[D]. 北京: 中国石油大学(北京), 2007.  
WANG Lei.  $\text{CO}_2$  Study on Microstructure and Ion Selectivity of Corrosion Product Film[D]. Beijing: China University of Petroleum (Beijing), 2007.
- [40] SANDERS L. An Integrated Study of Corrosion and Scale Interactions in the Absence and Presence of Combined Chemicals[D]. Leeds: University of Leeds, 2014.
- [41] 朱元良, 赵艳娜. N80 钢沉积物下闭塞电池腐蚀影响因素研究[J]. 南阳理工学院学报, 2009, 1(6): 46-50.  
ZHU Yuan-liang, ZHAO Yan-na. Study on the Influential Factors of Underscale Local Corrosion of N80 Steel[J]. *Journal of Nanyang Institute of Technology*, 2009, 1(6): 46-50.
- [42] HUANG Jin, BROWN B, JIANG Xiu, et al. Internal  $\text{CO}_2$  Corrosion of Mild Steel Pipelines under Inert Solid Deposits[J]. *NACE - International Corrosion Conference Series*, 2010, 210: 426.
- [43] TAVARES L M, COSTA E M D, DE OLIVEIRA ANDRADE J J, et al. Effect of Calcium Carbonate on Low Carbon Steel Corrosion Behavior in Saline  $\text{CO}_2$  High Pressure Environments[J]. *Applied Surface Science*, 2015, 359: 143-152.
- [44] 张希海. 高含水集输管道原油与碳酸钙混合污垢沉积特性研究[D]. 北京: 中国石油大学(北京), 2018.  
ZHANG Xi-hai. Study on Deposition Characteristics of Composite Fouling of Crude Oil and Calcium Carbonate in High Water Cut Gathering Pipeline[D]. Beijing: China University of Petroleum (Beijing), 2018.
- [45] PANG Lin, WANG Zheng-bin, ZHENG Yu-gui, et al. On the Localised Corrosion of Carbon Steel Induced by the *in-Situ* Local Damage of Porous Corrosion Products[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2020, 54: 95-104.
- [46] SHAMSA A, BARKER R, HUA Yong, et al. The Role of  $\text{Ca}^{2+}$  Ions on Ca/Fe Carbonate Products on X65 Carbon Steel in  $\text{CO}_2$  Corrosion Environments at 80 and 150  $^{\circ}\text{C}$ [J]. *Corrosion Science*, 2019, 156: 58-70.
- [47] SALIMI F, SEFTIE M V, AYATOLLAHIA S. Experimental Investigation of the Effects of Different Parameters on the Rate of Asphaltene Deposition in Laminar Flow and Its Prediction Using Heat Transfer Approach[J]. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 2013, 34(12): 1690-1696.
- [48] ZHU S D, FU A Q, MIAO J, et al. Corrosion of N80 Carbon Steel in Oil Field Formation Water Containing  $\text{CO}_2$  in the Absence and Presence of Acetic Acid[J]. *Corrosion Science*, 2011, 53(10): 3156-3165.
- [49] CASSINERI S, DUFF J, CIONCOLINI A, et al. Deposition of Corrosion Products under Pressurised Water Nuclear Reactor Conditions: The Effect of Flow Velocity and Dissolved Hydrogen[J]. *Corrosion Science*, 2019, 159: 108113.
- [50] 范金福, 刘猛, 张晓辰, 等. 流速对垢下腐蚀的影响及

- 其腐蚀机理[J]. 腐蚀与防护, 2019, 40(11): 810-815.
- FAN Jin-fu, LIU Meng, ZHANG Xiao-chen, et al. Effect of Velocity on the Under-Deposit Corrosion and Its Corrosion Mechanism[J]. Corrosion & Protection, 2019, 40(11): 810-815.
- [51] 蒋华义, 张定周, 梁爱国, 等. 材料类型对 CaCO<sub>3</sub> 析晶污垢生长特性的影响机理研究[J]. 表面技术, 2018, 47(12): 255-262.
- JIANG Hua-yi, ZHANG Ding-zhou, LIANG Ai-guo, et al. Effect Mechanism of Material Type on Crystallization Growth of CaCO<sub>3</sub>-based Scale[J]. Surface Technology, 2018, 47(12): 255-262.
- [52] ZHANG G A, CHENG Y F. Electrochemical Characterization and Computational Fluid Dynamics Simulation of Flow-Accelerated Corrosion of X65 Steel in a CO<sub>2</sub>-Saturated Oilfield Formation Water[J]. Corrosion Science, 2010, 52(8): 2716-2724.
- [53] 陈长风. 油套管钢 CO<sub>2</sub> 腐蚀电化学行为与腐蚀产物膜特性研究[D]. 西安: 西北工业大学, 2002.
- CHEN Chang-feng. Research on Electrochemical Behavior and Corrosion Scale Characteristics of CO<sub>2</sub> Corrosion for Tubing and Casing Steel[D]. Xi'an: Northwestern Polytechnical University, 2002.
- [54] LI Jian-bo, TANG Ming-jin, YE Zheng-rong, et al. Scale Formation and Control in Oil and Gas Fields: A Review[J]. Journal of Dispersion Science and Technology, 2017, 38(5): 661-670.
- [55] 贺三, 徐慧兰, 张剑雄, 等. CO<sub>2</sub> 环境中植物缓蚀剂研究进展[J]. 表面技术, 2021, 50(1): 187-195, 220.
- HE San, XU Hui-lan, ZHANG Jian-xiong, et al. Research Progress of Plant Corrosion Inhibitors in CO<sub>2</sub> Environment[J]. Surface Technology, 2021, 50(1): 187-195, 220.
- [56] SHEN Chen, ALVAREZ V, KOENIG J D B, et al. Gum Arabic as Corrosion Inhibitor in the Oil Industry: Experimental and Theoretical Studies[J]. Corrosion Engineering, Science and Technology, 2019, 54(5): 444-454.
- [57] DE REUS H, HENDRIKSEN L, WILMS M, et al. Test Methodologies and Field Verification of Corrosion Inhibitors to Address under Deposit Corrosion in Oil and Gas Production Systems[J]. Plasma Processes & Polymers, 2005, 3(3): 316-321.
- [58] WANG Xiang, MELCHERS R E. Long-Term Under-Deposit Pitting Corrosion of Carbon Steel Pipes[J]. Ocean Engineering, 2017, 133: 231-243.
- [59] ALANAZI N M, EL-SHERIK A M, RASHEED A H, et al. Corrosion of Pipeline Steel X-60 under Field-Collected Sludge Deposit in a Simulated Sour Environment[J]. Corrosion, 2015, 71(3): 305-315.
- [60] PANDARINATHAN V, LEPKOVA K, BAILEY S, et al. Impact of Mineral Deposits on CO<sub>2</sub> Corrosion of Carbon Steel[J]. NACE-International Corrosion Conference Series, 2013, 6: 5055-5069.
- [61] ALLAN K, OBEYESEKERE N, FELL D, et al. Field Sidestream Testing to Evaluate the Effectiveness of Chemicals to Mitigate under Deposit Corrosion[J]. NACE-International Corrosion Conference Series, 2012, 6: 5055-5069.
- [62] MENENDEZ C M, JOVANCICEVIC V, RAMACHANDRAN S, et al. Assessment of Corrosion under Iron Sulfide Deposits and CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S Conditions[J]. Corrosion, 2013, 69(2): 145-156.
- [63] PANDARINATHAN V, LEPKOVA K, GUBNER R. Inhibition of CO<sub>2</sub> Corrosion of 1030 Carbon Steel beneath Sand-Deposits[J]. NACE - International Corrosion Conference Series, 2011, 52: 589.
- [64] PANDARINATHAN V, LEPKOVÁ K, BAILEY S I, et al. Evaluation of Corrosion Inhibition at Sand-Deposited Carbon Steel in CO<sub>2</sub>-Saturated Brine[J]. Corrosion Science, 2013, 72: 108-117.
- [65] PANDARINATHAN V, LEPKOVÁ K, BAILEY S I, et al. Inhibition of Under-Deposit Corrosion of Carbon Steel by Thiobenzamide[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2013, 160(9): C432-C440.
- [66] XU Y Z, YI Huang, HE Li-min, et al. Experimental Study on Under-Deposit Corrosion and Its Inhibition Using Electrochemical Methods and Electronic Coupon Technique[J]. Anti-Corrosion Methods and Materials, 2017, 64(2): 148-161.
- [67] BROWN B, MOLONEY J, SALEH A. A Comparison of Mono- to Di- Phosphate Ester Ratio in Inhibitor Formulations in the Mitigation of under Deposit Corrosion[J]. Corrosion, 2015, 71(12): 4795-4809.
- [68] HINDS G, TURNBULL A. Novel Multi-Electrode Test Method for Evaluating Inhibition of Underdeposit Corrosion—Part 1: Sweet Conditions[J]. Corrosion, 2010, 66(4): 46001.
- [69] PEDERSEN A, BILKOVA K, GULBRANDSEN E, et al. CO<sub>2</sub> Corrosion Inhibitor Performance in the Presence of Solids: Test Method Development[J]. NACE - International Corrosion Conference Series, 2008, 457: 086321-0863229.

责任编辑: 万长清