

X56 钢油气集输管道的 CO₂ 腐蚀电化学研究^{*}李春福^{1,2} 张颖² 王斌² 代家林² 陈玉祥²

(1.“油气藏地质及开发工程”国家重点实验室·西南石油学院 2.西南石油学院材料科学与工程学院)

李春福等.X56 钢油气集输管道的 CO₂ 腐蚀电化学研究.天然气工业,2004;24(12):145~148

摘要 采用扫描电镜(SEM)和电化学测试,研究了在油气输运环境条件下(温度 $T=30\sim 90\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、二氧化碳分压 $p_{\text{CO}_2}=0.5\sim 2\text{ MPa}$),X56 钢管道在油气采出液中的腐蚀状况及电化学行为。结果认为,X56 钢管道在此环境下腐蚀速率随温度升高及二氧化碳分压增加而加大;根据 X56 钢极化曲线及交流阻抗谱(EIS),提出了 X56 钢在此环境下的反应机制,二氧化碳促进了阴极反应,加速了阳极溶解,且随二氧化碳分压和温度的升高而反应加剧。理论计算值与电化学测试结果相符合。

关键词 X56 钢 油气 集输管道 二氧化碳腐蚀 失重 极化 曲线 交流阻抗

CO₂ 腐蚀常常会导致油气集输管发生破裂等事故,对安全生产影响巨大^[1]。研究油气集输管线用钢在集输环境下的 CO₂ 腐蚀规律及影响因素具有重要的理论与实际意义。电化学分析手段是获得电化学腐蚀过程动力学信息的重要途径,但对 CO₂ 腐蚀的电化学测试,过去大量的研究均集中在温度对电化学过程的影响上,而对输运过程中压力改变对电化学腐蚀动力学影响的研究却鲜有报道。对油气输运管线常用的 X56 钢管道的 CO₂ 腐蚀及腐蚀产物膜的分析研究笔者已另有文章发表^[2]。

笔者针对 X56 钢油气集输管道,利用 Ag/AgCl 参比电极,在自制的 40 MPa 高温高压釜^[2]中,模拟了油气输运环境条件,并进行了失重及极化曲线测定,为确定此条件下的腐蚀机理以及动力学分析提供了依据。

一、实验方法及设备

实验材料选用 API X56 钢,其成分见表 1。

将 X56 钢加工成 $25\times 20\times 2\text{ mm}$ 试样,逐级用

表 1 X56 钢化学成分分析结果表

成分	C	Mn	P	S	Nb	V	Ti	Fe	其余
<i>wt</i>	0.24	1.40	≤ 0.025	≤ 0.015	0.15	0.14	0.15		

注:*wt*表示质量分数,单位为%。

*本成果为四川省教育厅科学研究项目(2003A214)。

作者简介:李春福,1947年生,教授,博士生导师;从事金属材料、纳米表面工程及二氧化碳、硫化氢超临界流体腐蚀研究;现任西南石油学院材料科学与工程学院院长。地址:(610500)四川省成都市新都区。电话:(028)83032346,13194978307。E-mail:lichunfu1@163.com

水砂纸打磨至 800 目后抛光,用丙酮去油后,以蒸馏水清洗,酒精脱水,冷风吹干后备用。电化学测试试样工作面积为 1 mm^2 ,其余用环氧树脂密封。试样安装在防腐转盘上。

实验用腐蚀介质采用模拟某油田采出水,其成分组成为:NaHCO₃ 1100 mg/L, CaCl₂ 1500 mg/L, NaCl 3300 mg/L, MgCl₂ 4000 mg/L,其余为蒸馏水,腐蚀介质 pH 值为 6.1。

合金后通高纯 N₂ 气 4 h 除 O₂,后通入高纯 CO₂ 气 4 h 后升温、升压。试验温度为 $30\sim 90\text{ }^{\circ}\text{C}$,二氧化碳分压 p_{CO_2} 为 $0.5\sim 2\text{ MPa}$,流速为 1.4 m/s ,腐蚀失重试验时间为 6 d。电化学测试在每个条件稳定 4 h 后进行。

电化学测试采用三电极恒电位法,测试系统包括 ZF-3 型恒电位仪、ZF-4 电位扫描信号发生器、ZF-4B 快波形发生器、ZF-3 型恒电位仪及 ZF-2 数据采集器,采用正方软件进行计算和绘制曲线。

交流阻抗测试在 EG&G 公司的 M273A 电化学综合测试仪上进行,电化学阻抗频率范围为 $5\text{ mHz}\sim 100\text{ kHz}$,阻抗测量信号为 5 mV 正弦波。

二、实验结果及讨论

1. X56 钢腐蚀速率及腐蚀产物膜

在温度 $30\sim 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $p_{\text{CO}_2}=0.5\text{ MPa}$ 、流速 1.4

m/s 条件下,对 X56 钢进行了 6 d 的腐蚀测试,腐蚀速率结果如图 1。

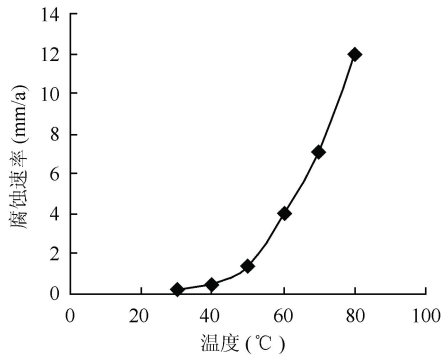


图 1 温度对腐蚀速率的影响

由图 1 可知,当油气运输温度在 50 °C 以下,X56 钢的腐蚀速率较低(小于 1.5 mm/a);当温度高于 60 °C,腐蚀速率急剧上升;到 80 °C,腐蚀速率达到 12 mm/a。这与一般腐蚀规律相符^[3]。图 2 为 p_{CO_2} 介于 0.5~2 MPa、温度 80 °C、流速 1.4 m/s 条件下腐蚀 6 d 后的失重测试结果。由图 2 可以看出,随 p_{CO_2} 增大,试样的腐蚀速率加大,且与 p_{CO_2} 的关系可回归成一条直线,其线性方程为 $y=4.8705x+8.9918$ 。

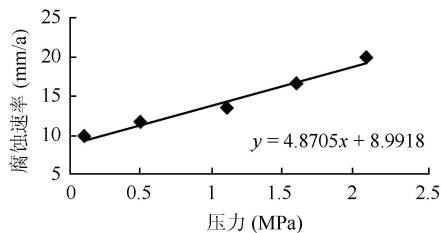


图 2 X56 钢在运输温度 80 °C 时腐蚀速率测试结果

在 p_{CO_2} 为 0.5 MPa 时,X56 钢腐蚀速率为 12 mm/a,而 p_{CO_2} 增大到 2 MPa 时增大到 19 mm/a。

在运输温度低于 50 °C 时,X56 钢的腐蚀为均匀腐蚀;而在 60 °C 以上,X56 钢的局部腐蚀严重,试样表面形成腐蚀产物膜。腐蚀产物膜表面呈疏松的孔洞状,断面呈三层结构,表层为结合力很低的疏松状膜,中间层存在着很多微孔,靠近钢基体内层膜较致密,且去除腐蚀产物膜后基底呈明显点蚀特征^[2]。

2. 温度对 X56 钢的 CO₂ 腐蚀电化学影响

从 $p_{CO_2}=0.5$ MPa,不同温度下 X56 钢的极化曲线(见本期彩色插页彩色图版 8)可以看出:在 30~90 °C,X56 钢的自腐蚀电位 E_{corr} 随温度升高而增大,在 70 °C 以下,自腐蚀电流 I_{corr} 值很低;但在 70 °C 以上, I_{corr} 急剧增大,这与文献[3]中 CO₂ 腐蚀一般规

律相吻合,在 80 °C,X56 钢的腐蚀速率达到 12 mm/a。

3. p_{CO_2} 对 X56 钢的 CO₂ 腐蚀电化学影响

从温度 80 °C、 p_{CO_2} 介于 0.5~2 MPa 条件下 X56 钢的极化曲线可知(见本期彩色插页彩色图版 9):随着 p_{CO_2} 的增加 $|E_{corr}|$ 升高,而自 I_{corr} 随着 p_{CO_2} 的增加明显增大,且阴极极化及阳极极化有明显的弱极化 Tafel 区。这与作者腐蚀失重试验测得的 p_{CO_2} 对腐蚀速率的影响相吻合。

(1) 阴极的去极化过程

从 X56 钢在不同的 p_{CO_2} 条件下的阴极极化曲线可以看出(见本期彩色插页彩色图版 10):随着 p_{CO_2} 增大,促进了阴极的去极化过程,在阴极区有较明显的 Tafel 区。

对阴极极化曲线通过蒙特卡洛软件进行弱极化曲线拟合,可以得出阴极 Tafel 斜率 $b_c = 126 \pm 12$ mV/dec,并可通过下式求得阴极的反应电流 I_c :

$$I_c = I_{corr} \exp\left[\frac{-0.203(E - E_{corr})}{b_c}\right] \quad (1)$$

式中: I_c 表示阴极反应电流; E 表示阴极极化电位; I_{corr} 表示自腐蚀电流; E_{corr} 表示自腐蚀电位。

利用阴极反应电流对数与压力间的对数作图,结果见图 3。求得 $(d \lg I_c / d \lg p_{CO_2}) = 1.09$,因此可近似认为 CO₂ 腐蚀的阴极过程反应级数为 1,即一级反应,根据以上阴极的电化学测试分析结果,认为阴极反应是受析氢作用控制的。

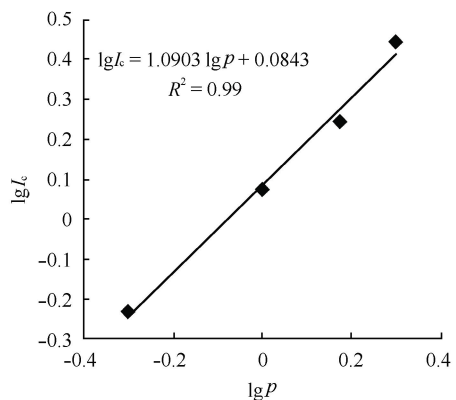


图 3 $\lg I_c - \lg p$ 关系图

根据以上事实,阴极析氢反应可能存在以下机理:





其中反应(3)为控制步骤,由此可以推出:

$$I_c = nFk_1 C_{H_2CO_3} \exp\left(\frac{-\beta nFE}{RT}\right) \quad (6)$$

式中: $C_{H_2CO_3}$ 表示溶液中 CO_2 的浓度; k_1 表示反应式(3)的正反应常数。由于在 p_{CO_2} 为 0.5~2 MPa, CO_2 气体基本上可看成理想气体,且遵循稀溶液中的 Henry 定律,因此:

$$C_{H_2CO_3} = k p_{CO_2} \quad (7)$$

k 表示 Henry 常数。

这里忽略了温度对 Henry 常数的影响, $C_{H_2CO_3}$ 值以文献[4]提供的数据为准。

$$\text{则 } I_c = nFk_1 k p_{CO_2} \exp\left(\frac{-\beta nFE}{RT}\right) \quad (8)$$

令 $nFk_1 k p_{CO_2} = I_{oc}$, 并对式(8)两侧取常用对数得:

$$E = \left(2.303 \frac{RT}{\beta nF}\right) (\lg I_{oc} - \lg I_c) \quad (9)$$

将 $n=1, \beta = \frac{b_c}{2.303}$ 代入上式可得 $b_c = 119 \text{ mV/dec}$, 与实际测值吻合良好。由此可以证明,以上实验结果经分析测试是正确的。

(2) 阳极的溶解机制

根据 X56 钢在 80 °C、 p_{CO_2} 为 0.5~2 MPa 条件下在试验溶液中的阳极极化曲线(见本期彩色插页彩色图版 11),应用蒙特卡洛软件对弱极化区进行拟合,求得 Tafel 的斜率为 $102 \pm 12 \text{ mV/dec}$ 。

同样应用:

$$I_a = I_{corr} \exp\left[\frac{-2.303(E - E_{corr})}{a}\right] \quad (10)$$

式中: I_a 表示阳极反应电流; E 表示阳极极化电位; a 表示阳极弱极化区 Tafel 斜率; E_{corr} 表示自腐蚀电位。求得 I_a 后,同样以 $\lg I_a$ 对 $\lg p_{CO_2}$ 作图,结果见图 4,求得 $d \lg I_a / d \lg p_{CO_2} = 1.0051$,同样是一级反应,

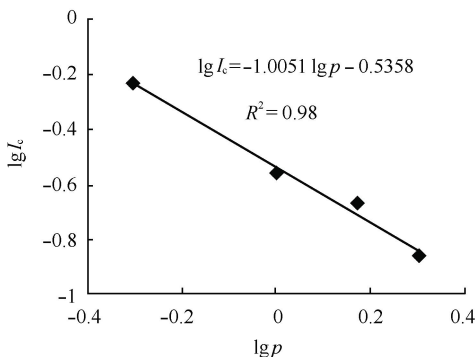
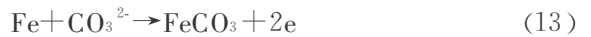
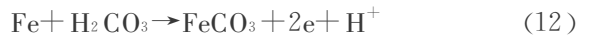
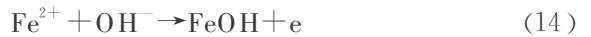


图 4 $\lg I_a - \lg p$ 关系图

这与水溶液中进行的多数反应,由于水量过多,在反应过程中表现为一级反应的理论相一致。按照陈长风等^[5]对 CO_2 阳极反应主要的三种机制在 78 °C、 $p_{CO_2} = 1 \text{ MPa}$ 水溶液中的腐蚀平衡电位计算结果,铁的阳极腐蚀反应是最易进行的。反应依次为:



中间控制步骤为 Fe 的氧化基本过程,即:



其中式(15)为控制步骤,且对式(12)、(13)反应仍可看成在 Fe 表面自催化条件下与 CO_2 溶入水中水合反应产物进行的,因此也可看成准一级反应。

实际上,Fe 的阳极溶解速度主要取决于水溶液中 CO_2 的溶解度,由文献[4]可以看出,水溶液中 CO_2 的溶解度随温度升高而降低,随压力的增加而加大,且溶入水中的 CO_2 只有少量发生水合反应。这样温度一定, CO_2 溶入水中的量随压力的增加而加大,造成 CO_2 腐蚀加剧。

按照以上的分析,实际上最易发生的阳极反应式(11)中 Fe^{2+} 实质上是由式(14)~(16)式形成的,而受控步骤为式(15),式中 $Fe(OH)_{ad}$ 为表面吸附态,假设 $Fe(OH)_{ad}$ 在 X56 钢表面覆盖率为 θ ,其表面活度为 $K'\theta$,根据式(16),平衡条件则有:

$$\theta = K_1 \exp(FE/RT) / [K'K_{-1} \alpha_{H^+} + K_1 \exp(FE/RT)] \quad (17)$$

式中: $K_{-1} K_1$ 为反应速度常数,在阳极过电位较小的条件下,近似有:

$$K\theta = (K_1 / K_{-1}) \alpha_{H^+}^{-1} \exp(FE/RT) \quad (18)$$

以 I_2 表示反应式(15)的电流密度, I_a 表示整个反应的电流密度,则:

$$\begin{aligned} I_a &= 2I_2 = 2FK_2 K'\theta \exp(\alpha FE/RT) \\ &= 2F(K_1 K_2 / K_{-1}) \alpha_{H^+}^{-1} \exp[(1 + \alpha)FE/RT] \\ &= I_{o,a} \exp[(1 + \alpha)FE/RT] \end{aligned} \quad (19)$$

其中 $I_{o,a} = 2F(K_1 K_2 / K_{-1}) \alpha_{H^+}^{-1}$,若 $\alpha_2 = 0.5$,则 80 °C, $b_a = 98.4 \text{ mV/dec}$ 。根据 H_2CO_3 在水中的电离平衡式: $H_2CO_3 \rightarrow H^+ + HCO_3^-$ 可推得: $\alpha_{H^+}^{-2} = K_3 p_{CO_2}$, $\alpha_{H^+} = (K_3 p_{CO_2})^{1/2}$

式中: K_3 为与 H_2CO_3 电离常数 K 有关的常数,将式(20)代入 $I_{o,a}$ 可得:

$$I_{o,a} = 2F(K_1 K_2 / K_{-1}) (K_3 p_{CO_2})^{1/2} \quad (21)$$

将(21)式代入式(19)后,两侧取对数,则有:

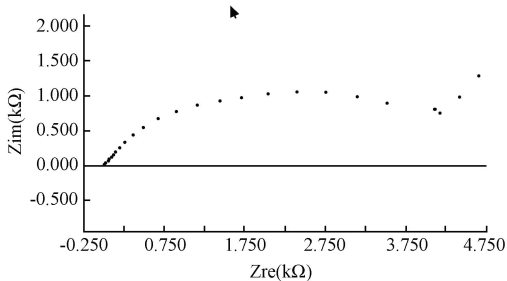
$$d \lg I_a / d \lg p_{CO_2} = -1$$

从理论上推得 Tafel 斜率与 CO₂ 反应级数在实验中求得的相吻合。对于反应级数与张学元等^[6]在 25 °C, p_{CO₂} 为 0.1 MPa 为 0.5 的差别正是由于温度升高, Fe(OH)₂ 对 Fe 的表面覆盖度降低所致。

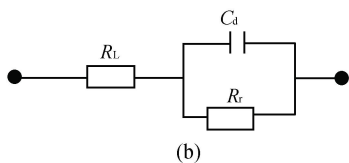
(3) 电化学交流阻抗

图 5 为 X56 钢试样在 p_{CO₂} 为 0.1 MPa, 温度为 80 °C 条件下的阴极 (ΔE=70 mV) 交流阻抗谱及等效电路图。在阴极区, 阻抗谱出现了 1 个时间常数, 且由阻抗图可以看出: 在低谱端出现了无限扩散的 Warburg 阻抗特征, 即出现了斜率为 1 的直线, 高谱端出现了容抗弧, 这说明在反应初期, 阴极过程存在着一种主要反应, 且反应受扩散所控制, 即反应控制步骤为式 (12), 且阴极过程受 H⁺ 扩散控制, 这与极化分析及阴极析出机制相一致, 此时阻抗模拟电路如图 9 所示。其阻抗表达式为:

$$Z = R + \left| j\omega^{n_a} C_a + \frac{1}{R_c} \right|$$



(a)



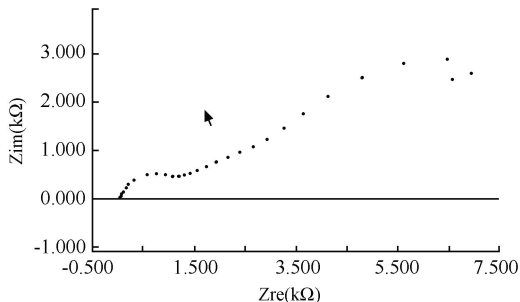
(b)

图 5 X56 钢阴极交流阻抗谱及等效电路图

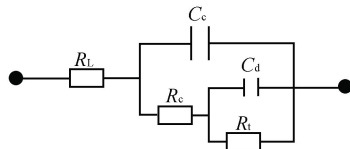
注: R_L=64.5 Ω, R_c=974 Ω, C_d=5.45×10⁻⁵ F

图 6 为 X56 钢试样在 p_{CO₂} 为 0.1 MPa, 温度为 80 °C 条件下的阳极 (ΔE=90 mV) 交流阻抗谱及等效电路图, 在阳极区, X56 钢 80 °C 的交流阻抗谱出现了一个时间常数, 是 2 个容抗弧, 而没有出现李静等^[7]在低温测试中的 2 个时间常数, 即 Fe(OH)_{ad} 这种阳极过程中间产物, Fe(OH)_{ad} 吸附覆盖率与腐蚀产物在试样表面聚集程度引起的低频感抗弧和中低频容抗弧, 从而表现出双容抗弧。其阻抗表达式为:

$$Z = R_c + \left| j\omega^{n_c} C_c + R_c \right| + \left| (j\omega)^{n_d} C_d + \frac{1}{R_i} \right|$$



(a)



(b)

图 6 X56 钢阳极交流阻抗谱及等效电路图

注: R_L=64.5 Ω, R_c=3.82×10³ Ω, R_i=3.1×10³ Ω, C_d=6.53×10⁻⁵ F, C_c=4.24×10⁻⁶ F

三、结 论

通过对 X56 钢在油气输运条件下的腐蚀速率及电化学行为研究, 得出了在 80 °C、p_{CO₂} 为 0.5~2 MPa 条件下 X56 钢 CO₂ 腐蚀机理, 其中阴极反应受析氢作用控制, 阳极反应受 Fe²⁺ 形成速度所控制。CO₂ 促进阳极反应, 且加速了阳极溶解。随 CO₂ 分压、温度升高, X56 钢腐蚀速率增大。

参 考 文 献

- 路民旭, 白真权, 赵新伟等. 油气采集输运中的腐蚀现状及典型案例. 腐蚀与防护, 2002; (2) 73: 105~113
- Li Chun-fu, Dai Jia-lin, Wang Bing *et al*. Studies of composition and structure of CO₂ corrosion film of X56 steel in the medium of CO₂ and salt water. Transaction of Materials and Heat Treatment, 2004; (25): 1237~1241
- 张学元, 邸超, 雷良中编著. 二氧化碳腐蚀与控制. 北京: 化学工业出版社, 2000: 30
- 上海医药设计院编. 化工工艺设计手册. 北京: 化学工业出版社, 1996: 364
- 陈长风, 赵国仙, 路民旭等. N80 钢 CO₂ 腐蚀产物膜研究. 中国腐蚀与防护学报, 2002; (22) 3: 143~147
- 张学元, 王凤平, 杜元龙. 铁在二氧化碳溶液中的腐蚀电化学行为研究. 中国腐蚀与防护学报, 1999; (19) 2: 72~77
- 李静, 孙冬柏, 俞宏英等. CO₂ 环境中 P110 钢阳极溶解过程 EIS 特征. 电化学, 2001; (7): 120~125

(收稿日期 2004-10-19 编辑 居维清)