

# 超临界 CO<sub>2</sub>/原油/盐水环境中 J55 碳钢腐蚀机制研究

白海涛<sup>1</sup>, 王鹏涛<sup>2</sup>, 姜博宇<sup>3</sup>, 胡瑞<sup>4</sup>, 陈博<sup>5</sup>

(1.西安石油大学 石油工程学院 陕西省油气田特种增产技术重点实验室, 西安 710065; 2.中石化绿源地热能开发有限公司, 陕西 咸阳 712000; 3.中国石油物资有限公司西安分公司, 西安 710000; 4.长庆油田分公司第八采油厂, 西安 710018; 5.长庆油田分公司第六采油厂, 西安 718606)

**摘要:** **目的** 研究超临界 CO<sub>2</sub>/原油/盐水环境下 J55 碳钢的腐蚀机制。**方法** 利用高温高压反应釜模拟 CO<sub>2</sub> 压力为 9 MPa、温度为 65 °C 的超临界 CO<sub>2</sub>/原油/盐水腐蚀环境, 分别测定不同含水率下 J55 碳钢的平均腐蚀速率, 通过扫描电镜和能谱仪观察分析腐蚀产物膜的微观形貌及元素组成, 并测量最大腐蚀深度和计算点蚀系数。建立超临界 CO<sub>2</sub>/原油/盐水环境中 J55 碳钢腐蚀模型, 并阐述其腐蚀机制。**结果** J55 碳钢在超临界 CO<sub>2</sub>/原油/盐水环境中的平均腐蚀速率随着含水率的升高而增大, 含水率<50%时, 腐蚀产物较少, 最大腐蚀深度和点蚀系数较小, 腐蚀形态为均匀腐蚀。随着含水率的增加, 腐蚀产物增加, 最大腐蚀深度和点蚀系数迅速增加, 腐蚀形态变为局部腐蚀。**结论** J55 碳钢在超临界 CO<sub>2</sub>/原油/盐水环境中的腐蚀速率远低于在超临界 CO<sub>2</sub>/盐水环境中, 原油的缓蚀作用明显。原油的存在改变了 J55 碳钢的腐蚀形态。

**关键词:** 超临界 CO<sub>2</sub>; J55 碳钢; CO<sub>2</sub> 腐蚀; 原油; 含水率

**中图分类号:** TG172 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2021)12-0348-08

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2021.12.034

## Corrosion Mechanism of J55 Carbon Steel in Supercritical CO<sub>2</sub>/Crude Oil/Brine Environment

BAI Hai-tao<sup>1</sup>, WANG Peng-tao<sup>2</sup>, JIANG Bo-yu<sup>3</sup>, HU Rui<sup>4</sup>, CHEN Bo<sup>5</sup>

(1.Shaanxi Key Laboratory of Advanced Stimulation Technology for Oil & Gas Reservoirs, School of Petroleum Engineering, Xi'an Shiyou University, Xi'an 710065, China; 2.Sinopec Green Energy Geothermal Development Co., Ltd., Xianyang 712000, China; 3.Xi'an Branch Corporation, China Petroleum Materials Corporation, Xi'an 710000, China; 4.The 8th Oil Production Plant, Changqing Oilfield Company, Xi'an 710018, China; 5.The 6th Oil Production Plant, Changqing Oilfield Company, Xi'an 718606, China)

**ABSTRACT:** In order to study the corrosion mechanism of J55 carbon steel in supercritical CO<sub>2</sub>/crude oil/brine environment. An autoclave was used to simulate supercritical CO<sub>2</sub>/crude oil/brine corrosion environment with CO<sub>2</sub> pressure of 9 MPa and

收稿日期: 2020-10-11; 修订日期: 2021-05-24

**Received:** 2020-10-11; **Revised:** 2021-05-24

**基金项目:** 国家自然科学基金 (51504193); 陕西省自然科学基金 (2021JQ-600); 陕西省教育厅科研计划项目 (21JK0841)

**Fund:** Supported by the National Natural Science Foundation of China (51504193), Natural Science Basic Research Program of Shaanxi (2021JQ-600), Scientific Research Program Funded by Shaanxi Provincial Education Department (21JK0841)

**作者简介:** 白海涛 (1986—), 男, 博士, 讲师, 主要研究方向为腐蚀与防护。

**Biography:** BAI Hai-tao (1986—), Male, Doctor, Lecturer, Research focus: corrosion and protection.

**引文格式:** 白海涛, 王鹏涛, 姜博宇, 等. 超临界 CO<sub>2</sub>/原油/盐水环境中 J55 碳钢腐蚀机制研究[J]. 表面技术, 2021, 50(12): 348-355.

BAI Hai-tao, WANG Peng-tao, JIANG Bo-yu, et al. Corrosion mechanism of J55 carbon steel in supercritical CO<sub>2</sub>/crude oil/brine environment[J]. Surface technology, 2021, 50(12): 348-355.

temperature of 65 °C. The average corrosion rate of J55 carbon steel with different water cut was measured. The micro morphology and element composition of corrosion product layer were observed and analyzed by SEM and EDS, and the maximum corrosion depth and pitting coefficient were measured. The corrosion model of J55 carbon steel in supercritical CO<sub>2</sub>/crude oil/brine environment was established and its corrosion mechanism was described. The results show that the average corrosion rate of J55 carbon steel in supercritical CO<sub>2</sub>/crude oil/brine system increases with the increase of water cut. When water content is less than 50%, the corrosion products are less, the maximum corrosion depth and pitting coefficient are small, and the corrosion morphology is uniform corrosion; with the increase of water content, the corrosion products increase, the maximum corrosion depth and pitting coefficient increase rapidly, and the corrosion morphology becomes local corrosion. The corrosion rate of J55 carbon steel in supercritical CO<sub>2</sub>/crude oil/brine system is much lower than that in supercritical CO<sub>2</sub>/brine system, and the inhibition effect of crude oil is obvious. The existence of crude oil changes the corrosion morphology.

**KEY WORDS:** supercritical CO<sub>2</sub>; J55 carbon steel; CO<sub>2</sub> corrosion; crude oil; water cut

油气田生产过程中一直受 CO<sub>2</sub> 腐蚀的困扰, CO<sub>2</sub> 的腐蚀过程受到环境因素( CO<sub>2</sub> 分压、温度、流速等)、介质因素(溶解氧、硫化氢、矿化度等)以及材料因素等多种因素的影响。国内外对体系因素影响水相中 CO<sub>2</sub> 腐蚀的研究较多, 并得到了一些影响规律和腐蚀机理。普遍认为决定腐蚀速率和腐蚀形态的是腐蚀过程中材料表面腐蚀产物膜的致密程度<sup>[1-4]</sup>, 并研究了各种因素对腐蚀产物膜特性的影响。林冠发等<sup>[1]</sup>在高温高压反应釜中, 研究了温度对 N80、J55 和 P110 钢 CO<sub>2</sub> 腐蚀产物膜的厚度和平均晶粒大小的影响规律。高纯良等<sup>[2]</sup>研究了流速对 N80 油管钢 CO<sub>2</sub> 腐蚀行为的影响, 结果表明, 流速显著增加了局部腐蚀。龙凤乐等<sup>[4]</sup>研究了温度、CO<sub>2</sub> 分压、流速、pH 值对 X65 管线钢 CO<sub>2</sub> 均匀腐蚀速率的影响规律。体系因素对 CO<sub>2</sub> 腐蚀机理方面的影响主要形成以下认识: 温度通过影响腐蚀产物膜的致密程度来影响腐蚀速率<sup>[5]</sup>; CO<sub>2</sub> 分压通过影响体系 pH 来影响腐蚀产物膜的特性, 进而影响腐蚀速率<sup>[4,6-7]</sup>; 流速通过冲刷作用影响腐蚀产物的形态<sup>[2]</sup>。以上研究都只是纯水相体系的 CO<sub>2</sub> 腐蚀, 忽略了原油对 CO<sub>2</sub> 腐蚀的影响。众所周知, 油田实际生产中, 腐蚀介质一般都是油、气、水等多相混合流体, 原油同样也是影响管材 CO<sub>2</sub> 腐蚀的主要因素之一。大多数学者认为原油对金属材料的腐蚀具有一定的缓蚀作用, 缓蚀作用与原油组分、金属材料表面性质、油水比例和乳化程度有关<sup>[8-9]</sup>。也有研究认为原油能够降低腐蚀速率, 但会引起局部腐蚀<sup>[10]</sup>。目前, 油田腐蚀评价和管材选择方面的研究工作很少考虑原油的影响, 导致评价结果夸大了 CO<sub>2</sub> 的腐蚀程度和破坏能力, 造成大量资金和资源浪费<sup>[11]</sup>。同时, 在腐蚀评价过程中也只考虑平均腐蚀速率, 而不考虑造成穿孔的点蚀。

工程上, 将某流体所处的压力和温度均超过临界压力和临界温度时的这种状态称为超临界状态。在超临界状态下, 气液之间的分界面消失, 气液两相性质非常接近。CO<sub>2</sub> 的临界温度为 31.2 °C, 临界压力是 7.38 MPa。本研究利用高温高压反应釜模拟 CO<sub>2</sub> 压力

为 9 MPa、温度为 65 °C 的环境, 研究不同油水比( 本文采用石油行业通用的含水率表示) 对超临界 CO<sub>2</sub>/原油/盐水腐蚀环境下 J55 碳钢的平均腐蚀速率及点蚀的影响。通过扫描电镜观察腐蚀产物膜的微观形貌, 使用能谱仪分析腐蚀产物膜的元素组成, 并利用三维成像显微镜测量最大腐蚀深度和计算点蚀系数。最终建立超临界 CO<sub>2</sub>/原油/盐水环境中 J55 碳钢腐蚀模型, 并阐述其腐蚀机制。

## 1 实验

### 1.1 仪器与试剂

采用的仪器包括: PARR-4578 高温高压反应釜(美国), Sartorius BSA224S 型分析天平(德国), OLYMPUS DSX500 光学数码显微镜(日本), Quantu 600FEG 扫描电镜(美国), OXFORD INCA x-act 能谱分析仪(英国)。

J55 碳钢腐蚀试片的尺寸为 50 mm×10 mm×3 mm, 化学成分(以质量分数计)为: C 0.34%~0.39%, Mn 1.25%~1.5%, Si 0.2%~0.35%, P≤0.020%, Cu≤0.020%, S≤0.015%, Fe 余量。主要原料包括 CaCl<sub>2</sub>、MgCl<sub>2</sub>、NaCl、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、NaHCO<sub>3</sub>、HCl、C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>(AR); 高纯 N<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub>; 原油, 组成(以质量分数计)为沥青质 0.6%+蜡 12.86%+胶质 2.31%。原油酸值为 0.107 mg KOH/g, 65 °C 黏度为 7.254 mm<sup>2</sup>/s。实验用水为超纯水。

### 1.2 失重法测定腐蚀速率

配制矿化度为 33 000 mg/L 的模拟采出水, 其成分为 19 799.6 mg/L Cl<sup>-</sup>+156.6 mg/L HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>+1146.2 mg/L SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>+4640.2 mg/L Ca<sup>2+</sup>+726.8 mg/L Mg<sup>2+</sup>+6814.8 mg/L Na<sup>+</sup>。J55 试片按照 JB/T 7901—1999《金属材料实验室均匀腐蚀全浸试验方法》进行脱油、干燥、称量处理, 之后固定在高温高压釜中的转动轴上。为保证试片完全浸入采出液中, 将 1.5 L 不同油水比的模拟采出液倒入高温高压反应釜(1.8 L)内。密封反应釜,

打开放空阀。为去除模拟采出液中的溶解氧,在 0.5 MPa 压力下通入氮气,吹扫高温高压釜 30 min,再在小气量下通入高纯  $\text{CO}_2$ ,置换反应釜中的氮气。待置换完毕后,关闭放空阀,升温至 65 °C,用高纯  $\text{CO}_2$  加压至 9 MPa,关闭进气阀<sup>[12-13]</sup>。设置转速为 200 r/min,即线速度为 1 m/s。试验 48 h 后,泄压,打开反应釜,取出试片,用石油醚(沸程为 60~90 °C)清洗试片表面的原油,再用无水乙醇清洗,对挂片表面腐蚀产物进行表征。然后用酸洗液(100 mL HCl+3.5 g  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ ,稀释至 1000 mL)清洗试片表面的腐蚀结垢产物,再用超纯水洗去酸洗液,再用无水乙醇清洗,冷风吹干后称量。腐蚀速率按照式(1)计算。

$$r_{\text{corr}} = \frac{8.76 \times 10^4 \times (m - m_t)}{S \times t \times \rho} \quad (1)$$

式中:  $r_{\text{corr}}$  为平均腐蚀速率, mm/a;  $m$ 、 $m_t$  分别为实验前后试片的质量, g;  $S$  为试片表面积,  $\text{cm}^2$ ;  $t$  为试验时间, h;  $\rho$  为试片密度,取  $7.86 \text{ g/cm}^3$ 。

### 1.3 腐蚀形貌及腐蚀产物的表征分析

实验结束后,用石油醚清洗试片表面的原油,再用无水乙醇清洗,冷风吹干。使用 FEI Quanta 600F 扫描电镜,观察腐蚀后试片表面腐蚀产物膜的微观结构,并用 OXFORD INCA energy 350 能谱分析仪分析腐蚀产物的元素组成。在放大 100 倍条件下观察腐蚀形貌,进行 EDS 面扫描,在 2000 倍条件下观察腐蚀产物中晶粒的形状及堆垛形式。

### 1.4 最大腐蚀深度及点蚀系数测量方法

使用 OLYMPUS DSX500 光学数码显微镜的明场模式,在放大 100 倍、重合度为 10% 的九视域拼接条件下,提取去除腐蚀产物膜后的试片表面腐蚀深度分布图像<sup>[14]</sup>。以未腐蚀部分为基准,计算出最大腐蚀深度。用最大蚀孔深度  $h_{\text{max}}$  与按照平均腐蚀计算的平均腐蚀深度  $h$  的比率表示点蚀系数。点蚀系数越大,表明点蚀程度越严重。

## 2 结果与讨论

### 2.1 平均腐蚀速率和腐蚀形态

J55 碳钢试片在  $\text{CO}_2$  压力为 9 MPa、温度为 65 °C、模拟水矿化度为 33 000 mg/L、流速为 0.5 m/s 条件下,于不同含水率采出液中腐蚀 48 h 后的形貌见图 1。不同含水率下 J55 碳钢的平均腐蚀速率见图 2。J55 碳钢在超临界  $\text{CO}_2$ /原油/盐水环境中的腐蚀形态,随着含水率的增加而变化。含水率为 0%~50% 时,挂片表面平整光滑,腐蚀形态为均匀腐蚀;含水率为 70% 时,挂片下部被腐蚀严重,上部腐蚀较轻,出现台地腐蚀。当腐蚀介质为超临界  $\text{CO}_2$ /盐水时,挂片表面出现大量的点蚀坑,腐蚀形态为点蚀。含水率低于 50% 时,

腐蚀速率增加缓慢,且低于 0.1 mm/a;含水率高于 50% 以后,腐蚀速率急剧增加。当含水率达到 100% 时,腐蚀速率高达 2.669 mm/a。

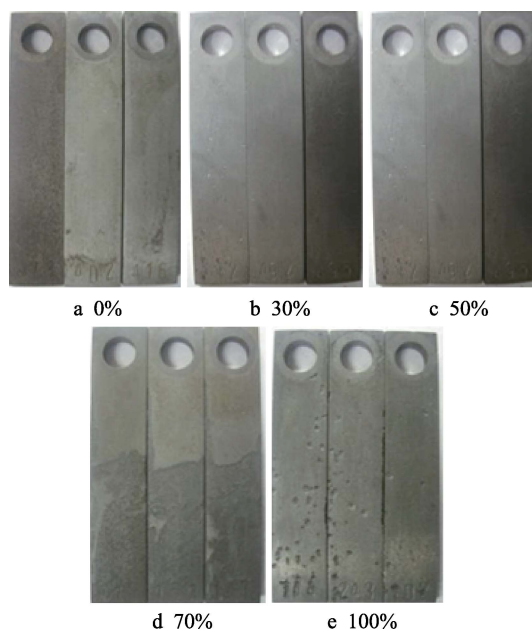


图 1 不同含水率下试样的腐蚀外观  
Fig.1 Coupons appearance after corrosion test

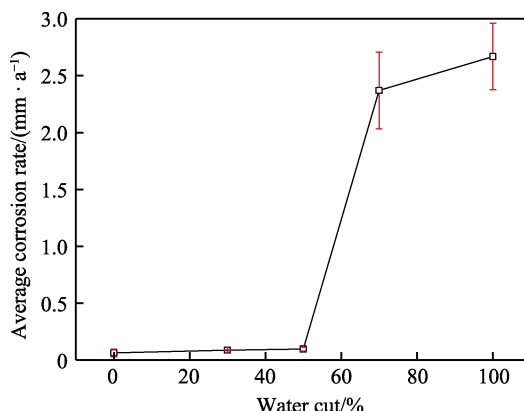


图 2 含水率对超临界  $\text{CO}_2$ /原油/盐水环境下 J55 碳钢平均腐蚀速率的影响

Fig.2 Effect of water cut on average corrosion rate of J55 carbon steel in supercritical  $\text{CO}_2$ /crude oil/brine system

### 2.2 腐蚀产物膜微观形貌和成分分析

#### 2.2.1 腐蚀产物膜微观形貌

不同含水率的超临界  $\text{CO}_2$ /原油/盐水环境中 J55 碳钢表面腐蚀产物膜的微观形貌见图 3。由图 3 可得,含水率为 0%~50% 时,腐蚀产物较少;含水率为 70%~100% 时,腐蚀产物膜较为致密。含水率为 0% (纯原油) 时,腐蚀产物膜不能完全覆盖试片表面 (图 3f);含水率为 30% 时,腐蚀产物膜上出现孔洞缺陷 (图 3g);含水率为 50% 时,腐蚀产物膜分为两层,内层由颗粒较小的晶体组成,外层由颗粒较大的晶体组成,且外层不完整 (图 3h)。含水率继续增大,外层



腐蚀产物呈胞状堆垛，有大量的孔隙（图 3i）。当腐蚀介质为超临界 CO<sub>2</sub>/盐水时，腐蚀产物呈球状颗粒堆积，堆积不紧密（图 3j），腐蚀性离子容易穿过腐蚀产物膜，故会出现点蚀现象<sup>[9]</sup>。

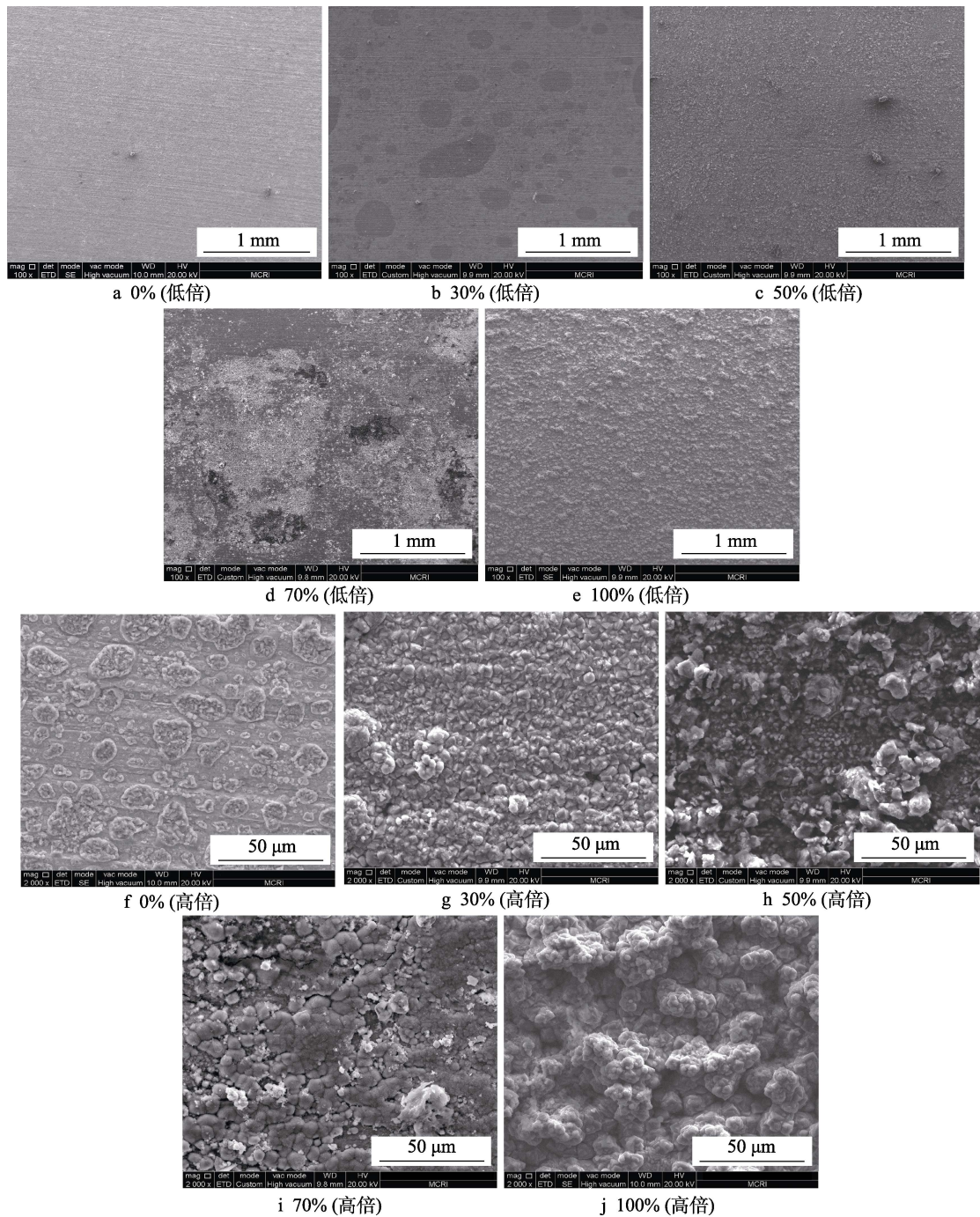


图 3 不同含水率的超临界 CO<sub>2</sub>/原油/盐水环境中 J55 碳钢表面腐蚀产物膜 SEM 图  
Fig.3 SEM image of corrosion product layer on J55 carbon steel in supercritical CO<sub>2</sub>/crude oil/brine environment with different water cut

2.2.2 腐蚀产物膜成分

表 1 为图 3 中 a—e 的面扫描能谱分析结果。含水率为 0%~50%时，试片表面发现组成基体的 Mn 元素，说明此时腐蚀产物膜较少，不能完全覆盖 J55 碳钢表面，其原因为此时的腐蚀介质为油包水乳液，水不能完全与 J55 碳钢接触，使得挂片腐蚀速率低，腐蚀产物少。含水率≥70%时，腐蚀产物中未出现 Mn

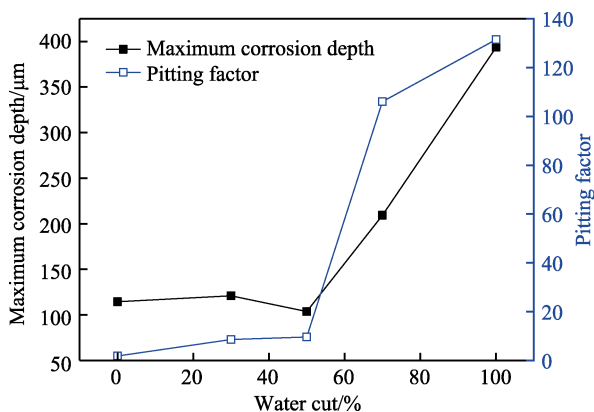
元素，说明腐蚀产物已经完全覆盖了 J55 碳钢表面，与 SEM 观察结果一致。含水率增加至 70%时，腐蚀产物中出现了 Ca，说明腐蚀产物层中出现了 CaCO<sub>3</sub>，其原因为 CO<sub>2</sub> 腐蚀产物 FeCO<sub>3</sub> 中的 Fe<sup>2+</sup> 被 Ca<sup>2+</sup> 取代而生成 CaCO<sub>3</sub><sup>[9,15-16]</sup>。不同含水率下碳钢表面腐蚀产物中均有 Cl 元素，且 Cl 元素含量随着含水率的增加而增加，说明随着含水率的增加，点蚀趋势逐渐增加<sup>[17-18]</sup>。

表 1 不同含水率的超临界 CO<sub>2</sub>/原油/盐水环境中 J55 碳钢表面腐蚀产物膜元素组成分析结果Tab.1 Element composition of corrosion product layer on J55 carbon steel in supercritical CO<sub>2</sub>/crude oil/brine environment with different water cut

Element	0%		30%		50%		70%		100%	
	wt.%	at.%	wt.%	at.%	wt.%	at.%	wt.%	at.%	wt.%	at.%
C K	14.68	29.06	40.46	60.61	22.64	40.81	18.25	31.02	8.94	15.99
O K	32.53	48.35	25.08	28.21	30.13	40.77	41.07	52.40	49.36	66.21
Cl K	0.33	0.22	0.36	0.19	0.47	0.29	1.34	0.77	1.43	0.87
Ca K	—	—	—	—	—	—	9.99	5.09	9.00	4.83
Mn K	0.81	0.35	0.73	0.24	0.77	0.30	—	—	—	—
Fe K	51.25	21.82	33.33	10.74	45.98	17.82	29.35	10.72	30.83	11.82
S K	0.06	0.04	0.04	0.02	0.01	0.00	—	—	0.44	0.29

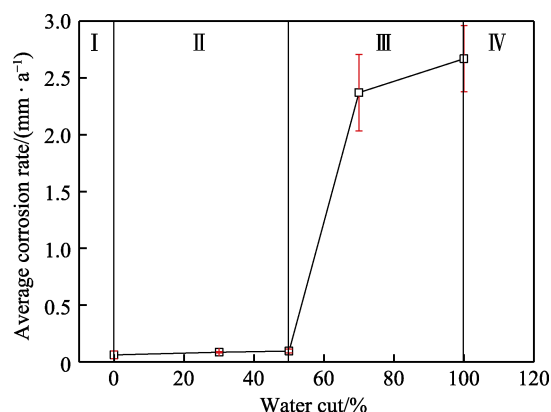
### 2.3 最大腐蚀深度及点蚀系数

含水率对超临界 CO<sub>2</sub>/原油/盐水环境下 J55 碳钢最大腐蚀深度和点蚀系数的影响见图 4。含水率为 0%~50% 时, 最大腐蚀深度和点蚀系数变化都不大, 主要原因是此时腐蚀介质为油包水乳液, 原油能够在 J55 碳钢表面润湿和铺展, 含 CO<sub>2</sub> 盐水只能间歇地作用在 J55 碳钢表面, 故而均匀腐蚀速率和最大点蚀深度均很小, 体现出原油对基体具有很强的保护作用。当含水率继续上升, 最大腐蚀深度和点蚀系数迅速增大。随着含水率的上升, 腐蚀介质由油包水乳液逐渐转变为水包油, 原油对 J55 碳钢表面的保护作用逐渐减弱, 含 CO<sub>2</sub> 盐水能够长时间接触 J55 碳钢基体表面, 并对基体进行腐蚀, 故出现强烈的局部腐蚀。

图 4 含水率对超临界 CO<sub>2</sub>/原油/盐水环境中 J55 碳钢的最大腐蚀深度和点蚀系数的影响Fig.4 Effect of water cut on maximum corrosion depth and pitting corrosion coefficient of J55 carbon steel in supercritical CO<sub>2</sub>/crude oil/brine environment

### 2.4 超临界 CO<sub>2</sub>/原油/盐水系统腐蚀机制模型

在温度 65 °C、CO<sub>2</sub> 分压 9 MPa、流速 0.5 m/s 的条件下, 当腐蚀介质中原油含水率逐渐升高时, J55 碳钢的腐蚀速率和腐蚀类型发生改变, 本质上是腐蚀机理发生了改变。根据含水率的大小, 将曲线图分成 4 个区间, 见图 5, 表示 4 种不同的腐蚀机理。建立

图 5 不同含水率下超临界 CO<sub>2</sub>/原油/盐水环境中 J55 碳钢的腐蚀分区图Fig.5 Corrosion zoning map of J55 carbon steel in supercritical CO<sub>2</sub>/crude oil/brine environment with different water cut

了 J55 碳钢在超临界 CO<sub>2</sub>/原油/盐水环境中的腐蚀机理模型, 见图 6。

模型 I 如图 6a 所示。溶解有 CO<sub>2</sub> 的原油均匀覆盖在 J55 碳钢表面, 由于原油中具有缓蚀作用的化合物吸附在基体表面, 且体系无水相存在, CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O → H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 反应无法发生, 无法产生腐蚀性的 H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 故原油对 J55 碳钢不造成腐蚀。

模型 II 如图 6b 所示。含水率 < 50% 时, CO<sub>2</sub> 与水能够发生反应, 产生 H<sup>+</sup>、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 等具有腐蚀性的离子, 但体系处于油包水状态, 油相作为连续相, 将水相包裹在其中, 阻止水相接触、润湿基体表面。同时, 原油中具有缓蚀作用的化合物吸附在基体表面, 也会缓解 CO<sub>2</sub> 腐蚀进程<sup>[19-20]</sup>。在流动状态下, 体系中的水相不可避免地会与基体接触, 但腐蚀部位会被连续的油相重新覆盖, 阻碍腐蚀继续发展。因此, 这种状态下腐蚀速率较小, 腐蚀形态为均匀腐蚀。腐蚀产物主要为 CO<sub>2</sub> 和 J55 碳钢基体反应产生的 FeCO<sub>3</sub>, 以及 FeCO<sub>3</sub> 中 Fe<sup>2+</sup> 被 Ca<sup>2+</sup> 取代所形成的 CaCO<sub>3</sub>。孙冲、程远鹏等<sup>[19-21]</sup>也都得到类似的结论, 不过他们都依据 Ostwald 相体积理论, 认为含水率为 0%~30% 时, 乳液状态为油包水。Ostwald 相体积理论的前提是假设



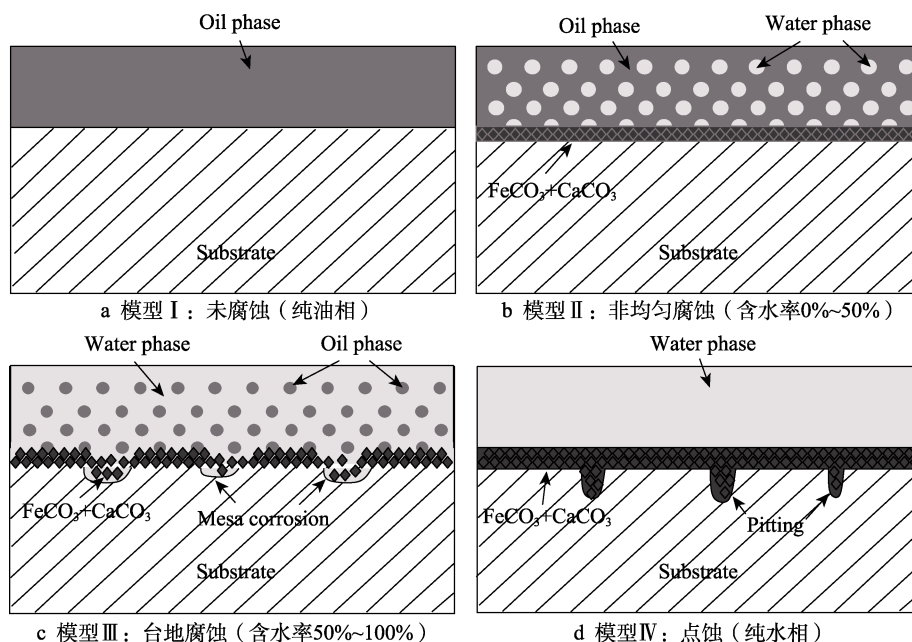


图 6 不同含水率的超临界 CO<sub>2</sub>/原油/盐水环境下 J55 碳钢的腐蚀模型

Fig.6 Corrosion model of J55 carbon steel in supercritical CO<sub>2</sub>/crude oil/brine environment with different water cut: (a) model I, non corrosion model (pure oil phase); (b) model II, uniform corrosion model (water cut 0%~50%); (c) model III, mesa corrosion model (water cut 50%~100%), (d) model IV, pitting model (pure water phase)

乳状液的液珠是大小相同的刚性圆球,是从纯几何学的观点提出来的,而乳状液的液珠性质与分散相性质和浓度有关,并非大小相等,也并非刚性。

模型Ⅲ如图 6c 所示。含水率为 50%~100%时,由于含水率上升,水对 J55 碳钢基体的润湿性逐渐增强,原油的缓蚀作用逐渐减弱,体系对 J55 碳钢基体的腐蚀逐渐变强,表现为腐蚀速率随着含水率的增加而迅速增加。主要原因是腐蚀体系由油包水乳液转变为油包水乳液和水包油乳液共存,最终变为水包油体系。原油的不均匀吸附引起局部腐蚀,并在腐蚀部位形成腐蚀产物膜<sup>[22-24]</sup>,腐蚀性离子(H<sup>+</sup>、Cl<sup>-</sup>等)可穿过腐蚀产物膜的微观孔隙到达基体,并在产物膜界面处发生类似闭塞电池的自催化反应,加速局部腐蚀孔的生长<sup>[25-26]</sup>,而原油吸附的部位不发生腐蚀或腐蚀速率很小,故最终形成台地腐蚀。

模型Ⅳ如图 6d 所示。在超临界 CO<sub>2</sub>/盐水环境中,CO<sub>2</sub>溶于水生成 H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>,在采出水模拟液中腐蚀性离子(Cl<sup>-</sup>、H<sup>+</sup>)的共同作用下,J55 碳钢腐蚀非常严重。腐蚀产生的 Fe<sup>2+</sup>与溶液中的 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>反应,会在 J55 碳钢基体表面形成一层具有保护作用的碳酸亚铁(FeCO<sub>3</sub>)膜。但由于溶液的溶解作用和流体的冲刷作用,导致腐蚀产物膜出现缺陷,溶液透过缺陷与 J55 碳钢基体接触,在 J55 碳钢表面形成类似电偶腐蚀的大阴极小阳极,最终使得 J55 碳钢表面出现了点蚀。

### 3 结论

1) J55 碳钢在超临界 CO<sub>2</sub>/盐水/原油体系中的平均腐蚀速率随着含水率的升高而增大,含水率<50%

时,腐蚀产物较少,最大腐蚀深度和点蚀系数较小,腐蚀形态为均匀腐蚀。随着含水率的增加,腐蚀产物增加,最大腐蚀深度和点蚀系数迅速增加,腐蚀形态变为局部腐蚀。

2) 在 CO<sub>2</sub>分压为 9 MPa、温度为 65 °C 的条件下,J55 碳钢在超临界 CO<sub>2</sub>/盐水/原油体系中的腐蚀速率远低于在超临界 CO<sub>2</sub>/盐水环境中的值,原油的缓蚀作用明显,且原油的存在改变了腐蚀形态。

3) 在超临界 CO<sub>2</sub>/原油/盐水环境中,原油会显著改变 J55 碳钢的腐蚀机制。由于原油阻抗较大且会堵塞盐桥上的毛细管,容易引起电化学测量仪器过载,故本研究未进行电化学测试。后续研究可对电化学测试仪器进行改进,用电化学测试分析的方法来进一步研究超临界 CO<sub>2</sub>/原油/盐水环境中的碳钢腐蚀机制。

### 参考文献:

- [1] 林冠发, 白真权, 赵新伟, 等. 温度对二氧化碳腐蚀产物膜形貌特征的影响[J]. 石油学报, 2004, 25(3): 101-105, 109.  
LIN Guan-fa, BAI Zhen-quan, ZHAO Xin-wei, et al. Effect of temperature on scales of carbon dioxide corrosion products[J]. Acta petrolei sinica, 2004, 25(3): 101-105, 109.
- [2] 高纯良, 李大朋, 张雷, 等. 流速对油管用 N80 钢 CO<sub>2</sub> 腐蚀行为的影响[J]. 腐蚀与防护, 2013, 34(12): 1090-1092, 1097.

- GAO Chun-liang, LI Da-peng, ZHANG Lei, et al. Effect of flow rate on CO<sub>2</sub> corrosion behavior of pipeline steel N<sub>80</sub>[J]. Corrosion & protection, 2013, 34(12): 1090-1092, 1097.
- [3] LIU Wei, DOU Juan-juan, LU Song-le, et al. Effect of silty sand in formation water on CO<sub>2</sub> corrosion behavior of carbon steel[J]. Applied surface science, 2016, 367: 438-448.
- [4] 龙凤乐, 郑文军, 陈长风, 等. 温度、CO<sub>2</sub>分压、流速、pH 值对 X65 管线钢 CO<sub>2</sub> 均匀腐蚀速率的影响规律[J]. 腐蚀与防护, 2005, 26(7): 290-293, 286.
- LONG Feng-le, ZHENG Wen-jun, CHEN Chang-feng, et al. Influence of temperature, CO<sub>2</sub> partial pressure, flow rate and pH value on uniform corrosion rate of X65 pipeline steel[J]. Corrosion & protection, 2005, 26(7): 290-293, 286.
- [5] YIN Z F, FENG Y R, ZHAO W Z, et al. Effect of temperature on CO<sub>2</sub> corrosion of carbon steel[J]. Surface and interface analysis, 2009, 41(6): 517-523.
- [6] ISLAM M A, FARHAT Z N. Characterization of the corrosion layer on pipeline steel in sweet environment[J]. Journal of materials engineering and performance, 2015, 24(8): 3142-3158.
- [7] ROJAS A H, BALLESTEROS A F, BOTT I S. Electrochemical study of the protective characteristics of CO<sub>2</sub> corrosion product layers for steels API X80 and P110[J]. Applied mechanics and materials, 2016, 830: 139-146.
- [8] 侯建国, 安维杰, 常伟, 等. 原油对 CO<sub>2</sub> 腐蚀影响的模拟研究[J]. 中国海上油气, 2005, 17(1): 60-64.
- HOU Jian-guo, AN Wei-jie, CHANG Wei, et al. Simulating study of the influence of crude oil on CO<sub>2</sub> corrosion[J]. China offshore oil and gas, 2005, 17(1): 60-64.
- [9] 王世杰. 原油含水率对油气管材超临界 CO<sub>2</sub> 腐蚀行为的影响[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2015, 27(1): 73-77.
- WANG Shi-jie. Effect of water content of crude oil on corrosion behavior of oil and gas tubular goods steel in supercritical CO<sub>2</sub> system[J]. Corrosion science and protection technology, 2015, 27(1): 73-77.
- [10] 樊学华, 柳伟, 祝亚茹, 等. 高温高压条件下流速对 X70 钢 CO<sub>2</sub> 冲刷腐蚀行为的影响[J]. 表面技术, 2020, 49(12): 296-304.
- FAN Xue-hua, LIU Wei, ZHU Ya-ru, et al. Influence of impingement velocity on CO<sub>2</sub> Erosion-corrosion behaviour of X70 steel at high-temperature and high-pressure conditions[J]. Surface technology, 2020, 49(12): 296-304.
- [11] KERMANI M B, MORSHED A. Carbon dioxide corrosion in oil and gas production—A compendium[J]. Corrosion, 2003, 59(8): 659-683.
- [12] ZHANG G A, LIU D, LI Y Z, et al. Corrosion behaviour of N80 carbon steel in formation water under dynamic supercritical CO<sub>2</sub> condition[J]. Corrosion science, 2017, 120: 107-120.
- [13] 马云, 任鹏, 牛步能. 陕北高含硫采油污水腐蚀特性研究[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2017, 29(1): 27-33.
- MA Yun, REN Peng, NIU Bu-neng. Corrosion characteristics of produced water with high sulfide in northern Shaanxi[J]. Corrosion science and protection technology, 2017, 29(1): 27-33.
- [14] BAI Hai-tao, WANG Yong-qing, MA Yun, et al. Pitting corrosion and microstructure of J55 carbon steel exposed to CO<sub>2</sub>/crude oil/brine solution under 2–15 MPa at 30–80 °C[J]. Materials, 2018, 11(12): 2374.
- [15] NAVABZADEH ESMAEELY S, CHOI Y S, YOUNG D, et al. Effect of calcium on the formation and protectiveness of iron carbonate layer in CO<sub>2</sub> corrosion[J]. Corrosion, 2013, 69(9): 912-920.
- [16] ESMAEELY S N, YOUNG D, BROWN B, et al. Effect of incorporation of calcium into iron carbonate protective layers in CO<sub>2</sub> corrosion of mild steel[J]. Corrosion, 2017, 73(3): 238-246.
- [17] SUN Jian-bo, SUN Chong, ZHANG Guo-an, et al. Effect of water cut on the localized corrosion behavior of P110 tube steel in supercritical CO<sub>2</sub>/oil/water environment[J]. Corrosion, 2016, 72(11): 1470-1482.
- [18] WEI Liang, PANG Xiao-lu, GAO Ke-wei. Effects of crude oil on the corrosion behavior of pipeline steel under wet CO<sub>2</sub> conditions[J]. Materials performance, 2015, 54(5): 58-62.
- [19] 孙冲, 孙建波, 王勇, 等. 超临界 CO<sub>2</sub>/油/水系统中油气管材的腐蚀机制[J]. 金属学报, 2014, 50(7): 811-820.
- SUN Chong, SUN Jian-bo, WANG Yong, et al. Corrosion mechanism of octg carbon steel in supercritical CO<sub>2</sub>/oil/water system[J]. Acta metallurgica sinica, 2014, 50(7): 811-820.
- [20] 程远鹏. 含原油介质中集输管线钢 CO<sub>2</sub> 腐蚀特性研究[D]. 东营: 中国石油大学(华东), 2016.
- CHENG Yuan-peng. Research on CO<sub>2</sub> corrosion characteristics of gathering pipeline steel in the medium containing crude oil[D]. Dongying, China: China University of Petroleum (Huadong), 2016.
- [21] 李岩岩, 刘丹, 朱光宇, 等. 超临界 CO<sub>2</sub> 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 Yan-yan, LIU Dan, ZHU Guang-yu, et al. Effects of temperature and flow velocity on the corrosion behavior of N80 carbon steel in supercritical CO<sub>2</sub> environment[J]. Surface technology, 2020, 49(3): 35-41.
- ZHAO GUO-xi. Physical chemistry of surfactants [M]. Beijing: Peking University Press, 1984: 387.

- [22] 吴水林, 崔振铎, 李春福, 等. 油管钢在饱和二氧化碳模拟油田液中的腐蚀研究[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2003, 23(6): 340-344.  
WU Shui-lin, CUI Zhen-duo, LI Chun-fu, et al. Study on corrosion of oil tubes in carbon dioxide saturated crude oil/water mixtures[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2003, 23(6): 340-344.
- [23] 刘安庆. 超临界 CO<sub>2</sub>-原油-水共存条件下碳钢腐蚀规律研究[D]. 北京: 中国石油大学(北京), 2016.  
LIU An-qing. Study on the corrosion of carbon steel in supercritical CO<sub>2</sub>, crude and water conditions[D]. Beijing: China University of Petroleum (Beijing), 2016.
- [24] CAREW J A, AL-HASHEM A, AL-SAYEGH A. Cathodic protection of UNS C71500 heat exchanger tubes in sulphide polluted Arabian Gulf sea water[J]. British corrosion journal, 2000, 35(2): 115-119.
- [25] 马红杰, 赵翔, 康强利. 乙烯装置稀释蒸汽发生器腐蚀穿孔原因分析[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2014, 26(1): 86-88.  
MA Hong-jie, ZHAO Xiang, KANG Qiang-li. Cause analysis of corrosion perforation of dilution steam generator in ethylene plant [J]. Corrosion science and protection technology, 2014, 26(1): 86-88.
- [26] 周俊波, 王奎升, 宋在卿. 不锈钢换热器失效分析[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2003, 15(2): 117-118.  
ZHOU Jun-bo, WANG Kui-sheng, SONG Zai-qing. Failure analysis of a stainless steel heat exchanger[J]. Corrosion science and technology protection, 2003, 15(2): 117-118.
- (上接第 339 页)
- [17] OKA Y I, YOSHIDA T. Practical estimation of erosion damage caused by solid particle impact: Part 2: Mechanical properties of materials directly associated with erosion damage[J]. Wear, 2005, 259(1-6): 102-109.
- [18] ZHANG Y, REUTERFORS E P, MCLAURY B S, et al. Comparison of computed and measured particle velocities and erosion in water and air flows[J]. Wear, 2007, 263(1-6): 330-338.
- [19] ZHU Hong-jun, WANG Jian, CHEN Xiao-yu, et al. Numerical analysis of the effects of fluctuations of discharge capacity on transient flow field in gas well relief line[J]. Journal of loss prevention in the process industries, 2014, 31: 105-112.
- [20] ZHU Hong-jun, WANG Jian, BA Bin, et al. Numerical investigation of flow erosion and flow induced displacement of gas well relief line[J]. Journal of loss prevention in the process industries, 2015, 37: 19-32.
- [21] 李长俊. 天然气管道输送[M]. 北京: 石油工业出版社, 2016.  
LI Chang-jun. Natural gas pipeline transmission[M]. Beijing: Petroleum Industry Press, 2016.
- [22] 刘中良, 罗志云, 王皆腾, 等. 天然气管道泄漏速率的确定[J]. 化工学报, 2008, 59(8): 2121-2126.  
LIU Zhong-liang, LUO Zhi-yun, WANG Jie-teng, et al. Analytical calculation of leakage rate for natural gas pipelines[J]. Journal of chemical industry and engineering (China), 2008, 59(8): 2121-2126.
- [23] 陈东波, 张恩搏, 李双贵, 等. 应急放喷工况下钻井四通耐冲刷性能[J]. 腐蚀与防护, 2018, 39(9): 698-703, 732.  
CHEN Dong-bo, ZHANG En-bo, LI Shuang-gui, et al. Analyses of anti-erosion performance of drilling cross under emergent discharge conditions[J]. Corrosion & protection, 2018, 39(9): 698-703, 732.
- [24] WEE S K, YAP Y J. CFD study of sand erosion in pipeline[J]. Journal of petroleum science and engineering, 2019, 176: 269-278.