

Journal of Electrochemistry

Volume 11 | Issue 4

2005-11-28

Effect of HCO₃~Concentration on CO₂ Corrosion in Gas and Oil Fields

Guo-An ZHANG

Recommended Citation

Guo-An ZHANG. Effect of HCO₃~Concentration on CO₂ Corrosion in Gas and Oil Fields[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2005 , 11(4): 387-392.

DOI: 10.61558/2993-074X.1673

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol11/iss4/6>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

文章编号 : 1006-3471(2005)04-0387-06

HCO₃⁻ 浓度对油气田中 CO₂ 腐蚀的影响

张国安*, 路民旭, 吴荫顺

(北京科技大学腐蚀与防护中心, 北京 100083)

摘要: 应用动电位扫描和失重法研究 HCO₃⁻ 对油气田 CO₂ 腐蚀的影响。实验表明, 当 HCO₃⁻ 浓度低于 0.042 mol/L 时, 随着 HCO₃⁻ 浓度的增加, 溶液 pH 升高, H⁺ 的还原速率(阴极电流密度)下降; HCO₃⁻ 浓度增至 0.126 mol/L 时, 溶液中的 H₂CO₃、HCO₃⁻ 的直接还原占主导地位, 故阴极过程随 HCO₃⁻ 浓度的上升而加速, 对阳极过程, 在 HCO₃⁻ 浓度低于 0.042 mol/L 下, 主要为活化过程, 而且其阳极溶解电流(密度)随 HCO₃⁻ 浓度的增加而下降; HCO₃⁻ 浓度增至 0.126 mol/L 时, 阳极过程出现明显的活化钝化行为。高温高压腐蚀试验显示, 材料的腐蚀速率随介质 HCO₃⁻ 浓度的增加而下降。SEM、EDS、XRD 分析表明, 在较低的 HCO₃⁻ 浓度下, 腐蚀产物膜的主要成分为 FeCO₃ 晶体, HCO₃⁻ 浓度较高时, 则腐蚀产物主要为 Ca、Mg 的化合物, 并形成 Ca(Fe、Mg)(CO₃)₂ 复盐。在高 pH 值下, Ca²⁺、Mg²⁺ 比 Fe²⁺ 更容易沉积。

关键词: 油气田; CO₂ 腐蚀; HCO₃⁻ 浓度; 极化曲线

中图分类号: TG 179

文献标识码: A

油气田中的 CO₂ 对管道和设备的腐蚀破坏往往造成重大的经济损失和灾难性事故。因腐蚀导致的原油泄漏会破坏水资源和生态环境并造成资源浪费。CO₂ 腐蚀已成为困扰石油工业发展的一个极为突出的问题^[1~4]。

油气井内地层水通常含有不同浓度的盐溶液, 其中 HCO₃⁻ 浓度对管道的 CO₂ 腐蚀有较大的影响。Videm^[5] 认为, HCO₃⁻ 的存在会增大介质的 pH 值, 降低 FeCO₃ 的溶解度, 从而降低碳钢的腐蚀速率。而 Jasinski^[6] 则指出, 尽管 HCO₃⁻ 的存在提高了溶液的 pH 值, 但碳钢的腐蚀速率变化不大。许立铭等^[7]的研究表明: 在较低的温度(29℃)下, 当 HCO₃⁻ 浓度较低时, 碳钢的腐蚀速率会因阴极过程受阻而减小;而在较高的温度(59℃)下, 则 HCO₃⁻ 离子对碳钢腐蚀有一定的抑制作用。但如 HCO₃⁻ 浓度比较高, 则不论环境温度如何, 都会促进碳钢的腐蚀。为了探明腐蚀介质中 HCO₃⁻ 对碳钢 CO₂ 腐蚀的影响规律, 本文应用动电位扫描和失

重法研究了油气田中地层水 HCO₃⁻ 离子浓度对碳钢的 CO₂ 腐蚀行为影响。

1 实验方法

实验材料为 X65 管线钢, 其化学成分(%, by mass)为: C, 0.04%; Si, 0.2%; Mn, 1.5%; P, 0.011%; S, 0.003%; Mo, 0.02%; Fe, 余量。高温高压腐蚀试验在 10L 高温高压 FCZ 磁力驱动反应釜中进行。试样尺寸为外径 72 mm、内径 64 mm、弦长 35 mm、面宽 11 mm 的 1/6 圆环试样。试验前将试样打磨至 800# 砂纸, 丙酮除油, 去离子水清洗。试验介质为模拟某油田的地层水采出液, 由去离子水和分析纯化学试剂依表 1 组成配制。腐蚀介质预先用 99.95% CO₂ 除氧 4 h, 然后迅速将试样安装在 φ72 mm 的圆柱状夹具上, 并把夹具安装在旋转轴上, 关闭所有出口阀门, 通 99.95% CO₂ 除氧 1 h, 以除去安装过程混入的氧。然后升温、升压至设定数值(65℃, 0.3 MPa), 气体出口用水封, 试验周期为 6 d。试验完毕取出试样, 去离子水清洗、吹干、

收稿日期: 2005-03-25, 修订日期: 2005-06-27 *通讯联系人, Tel: (86-10) 62332458, E-mail: zga2003@163.com
国家自然科学基金重点项目(50231020)资助

表 1 油田中地层水采出液的成分

Tab 1 Composition of formation water drawn out from oil field

I _n	K ⁺ + Na ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	Total ion concentration
Concentration /mg · L ⁻¹	2568	78	64	3580	48	863	153	7354

用失重法测量 3个平行试样的腐蚀速率; 腐蚀产物用 HCl(1 L, = 1.19 g/mL) + Sb₂O₃ (20 g) + SnCl₂ (50 g) 溶液去除。另一平行试样用 Cambridge S360 扫描电镜观察腐蚀后的表面形貌; League 2000能谱仪分析腐蚀产物成分; Dmax - RB X射线衍射仪(日本 Rigaku)作腐蚀产物膜物相分析, 工作条件: 40 kV, 150 mA, Cu 靶。

电化学测试装置由 SII280型电化学测试系统(Solartron)和 1 L容积的玻璃电解池组成, 三电极体系, 研究电极为 φ15 mm × 5 mm 的 X65管线钢圆片, 工作面积为 1.77 cm², 辅助电极为铂电极, 参比电极选用饱和甘汞电极。实验前将研究电极打磨至 800#砂纸, 去离子水清洗, 吹干, 丙酮除油, 去离子水清洗。测试前介质溶液先通 99.95% CO₂除氧 4 h 然后安装研究电极, 继续通 CO₂ 1 h, 出气口用水封。动电位极化曲线测试电位范围: - 800 ~ 1 000 mV (vs E_{corr}), 扫描速率为 20 mV/min, 测试温度为 65 , CO₂分压为 0.1 MPa

2 结果与讨论

2.1 动电位极化曲线

图 1 为 X65 钢在 CO₂分压为 0.1 MPa, 65 , 静态条件下于不同 HCO₃⁻浓度的模拟地层水介质中的动电位扫描极化曲线。一般认为, 在含有 CO₂ 水溶液中, 碳钢阴极过程可能包含如下 (1) ~ (4) 反应^[8~9]。

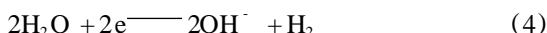
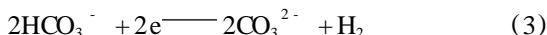


图 1 给出, 当 HCO₃⁻ 浓度低于 0.042 mol/L 时, 阴极电流密度随 HCO₃⁻ 浓度增加而下降。这是因为, 此时溶液的 pH 值较小, 阴极过程以 H⁺还原为主。但如 HCO₃⁻ 浓度增至 0.126 mol/L 时, 则阴

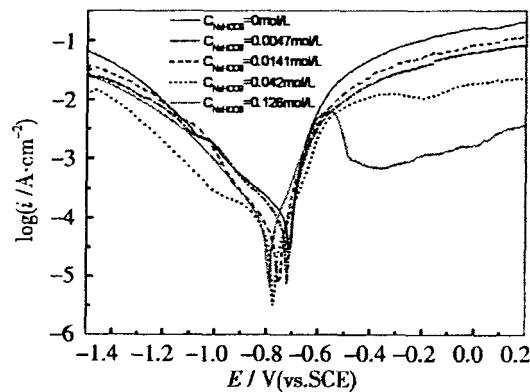


图 1 X65钢在不同 HCO₃⁻ 浓度 CO₂ 水溶液中的极化曲线

Fig 1 Polarization curves of the steel X65 in CO₂-containing aqueous solution with different concentration of HCO₃⁻

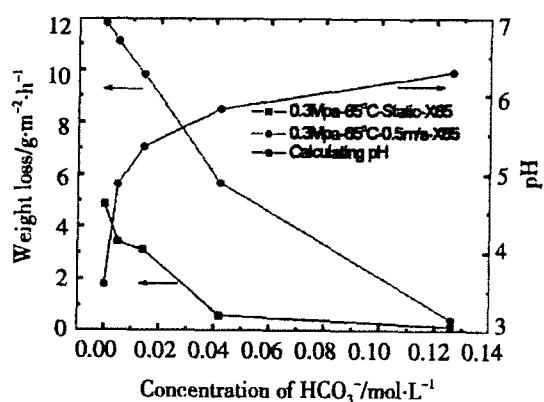


图 2 HCO₃⁻ 浓度对 X65 钢腐蚀失重的影响

Fig 2 Influences of the HCO₃⁻ concentration on weight loss for the steel X65
CO₂ partial pressure: 0.3 MPa, temperature: 65 , flow rate: 0 or 0.5 m/s, exposed time: 6 d

表2 X65钢于CO₂水溶液中拟合的电化学参数Tab 2 The fitting electrochemical parameters of steel X65 in CO₂-containing aqueous solution

HCO ₃ ⁻ concentration /mol L ⁻¹	E _{corr} /mV (vs SCE)	I _{corr} /mA cm ⁻²	a /mV	c /mV	pH (CO ₂ -saturated)
0	-713.68	11.21 × 10 ⁻²	37.83	121.52	4.5
0.005	-720.12	8.04 × 10 ⁻²	43.38	99.05	5.5
0.014	-755.83	4.97 × 10 ⁻²	38.97	82.20	6.2
0.042	-774.84	2.05 × 10 ⁻²	34.78	125.22	6.7
0.126	-787.54	4.51 × 10 ⁻²	38.14	86.49	7.0

极电流上升,原因是这时的阴极过程转化为由上述式(2)和式(3)占主导地位,故增加HCO₃⁻的浓度可加速其阴极过程。另一方面,当HCO₃⁻浓度低于0.042 mol/L时,阳极过程主要为活化过程,表现出阳极溶解电流随HCO₃⁻浓度的增大而下降。直至HCO₃⁻浓度增加到0.126 mol/L后,阳极过程出现明显的钝化区,此表明,在高pH下,该电极表面容易形成腐蚀产物膜,从而抑制了阳极过程。

据图1极化曲线,应用最小二乘法拟合X65钢在HCO₃⁻水溶液中弱极化区的电化学参数,结果如表2所列。由表可见,X65钢的自腐蚀电位E_{corr}随HCO₃⁻浓度增大而负移,这是由于当HCO₃⁻浓度低于0.042 mol/L之下时,HCO₃⁻会渐次抑制H⁺阴极过程。而当HCO₃⁻浓度达到0.126 mol/L后,HCO₃⁻又会在活化区内促进阳极过程,这也导致E_{corr}下降。HCO₃⁻浓度低于0.042 mol/L,I_{corr}随HCO₃⁻浓度的增加而减小,HCO₃⁻浓度大于0.042 mol/L时,I_{corr}随HCO₃⁻浓度的增加而上升,其变化规律与HCO₃⁻浓度对阴极过程的影响相同。

2.2 高温高压下HCO₃⁻浓度的影响

HCO₃⁻的存在一方面提高了介质的pH值,降低H⁺的还原速率和腐蚀产物膜(FeCO₃)的溶解度。但HCO₃⁻也可能直接参与阴极还原反应,加速金属的阳极溶解。图2示出在65°C,CO₂分压0.3 MPa,静态或动态(流速为0.5 m/s)条件下,X65钢腐蚀失重和计算的pH值随溶液中HCO₃⁻浓度的变化关系。可以看出,随着HCO₃⁻浓度的增加,溶液的pH值上升,而材料的腐蚀速率则相应下降,这可能是在低的HCO₃⁻浓度下,溶液的pH比较低,阴极反应以H⁺的还原为主。随着HCO₃⁻浓度

的增大,溶液的pH迅速升高(见图中pH~HCO₃⁻浓度曲线),H⁺的还原过程减缓,从而腐蚀速率大为降低。继续增加HCO₃⁻浓度(溶液的pH同时升高),阴极过程逐渐转化为以H₂CO₃和HCO₃⁻的直接还原为主,并因此减慢了由于pH值升高而引起的腐蚀速率下降幅度。

图2示明,动态条件下的腐蚀速率明显大于静态的,但当HCO₃⁻浓度达到0.126 mol/L时,两者的腐蚀速率相差便不大。这是因为对低浓度的HCO₃⁻溶液,流动状态可加速H⁺的扩散,从而加快阴极过程,而且此时生成的腐蚀产物膜(FeCO₃)比较疏松,在流体的冲刷作用下容易破坏而流失,因而流速对腐蚀速率的影响比较大。如上所述,在高的HCO₃⁻浓度下,阴极过程以H₂CO₃和HCO₃⁻的还原为主,生成的腐蚀产物膜比较致密、完整,受流体的破坏作用较小,因而动态与静态条件下腐蚀速率相差不大。

图3为X65钢于高温高压生成的腐蚀产物膜的SEM形貌照片。如图所示,静态条件下,当HCO₃⁻浓度比较低时,腐蚀产物主要为FeCO₃晶体,晶体堆垛比较致密(图3a)。HCO₃⁻浓度较高时,腐蚀产物主要为Ca、Mg的化合物,晶体形貌变得模糊,晶粒比较细小、致密(图3b),这对基体具有更好的保护性,表明在高pH值下,Ca²⁺、Mg²⁺比Fe²⁺更容易发生沉积。而在动态(0.5 m/s)和低浓度HCO₃⁻条件下,腐蚀产物主要也是FeCO₃晶体,并可观察到该腐蚀产物膜在流体的冲刷作用下遭受比较严重的破坏(图3c)。HCO₃⁻浓度比较高时,其表面形貌与静态的差别不大(图3d),主要也是Ca、Mg的化合物,其中Ca的含量高达62.08%(by mass,表3)。图4和图5分别示出动态条件(0.5

m/s)下X65钢在 HCO_3^- 浓度为0.0047 mol/L和0.126 mol/L介质中形成腐蚀产物膜的EDS和XRD图谱。由图5可见,当 HCO_3^- 浓度为0.0047 mol/L时,腐蚀产物膜主要为 FeCO_3 ; HCO_3^- 浓度增至0.126 mol/L时,腐蚀产物膜中除了未溶解的Fe外,还出现 $\text{Ca}(\text{Fe}, \text{Mg})(\text{CO}_3)_2$ 的衍射峰,这表

明在高pH值溶液中 Ca^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Mg^{2+} 与 CO_3^{2-} 发生了共沉积,并在腐蚀产物膜中以碳酸复盐的形式存在。 Ca 、 Fe 、 Mg 的碳酸盐均为方解石族,它们可以相互取代,形成不同配比的碳酸复盐^[10]。这种碳酸复盐晶体更加细小,致密,能经受流体的冲刷作用,对基体具有更好的保护性。

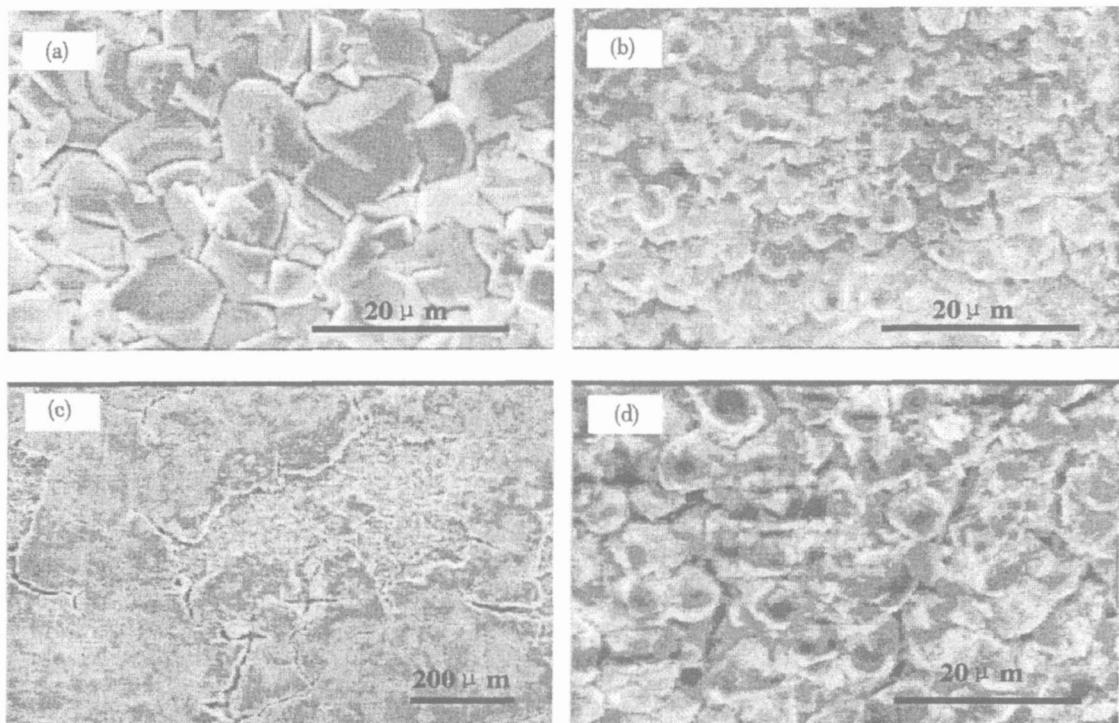


图3 X65钢在不同 HCO_3^- 浓度 CO_2 水溶液中于静态(a, b)和动态(c, d)条件下腐蚀产物膜的SEM表面形貌

Fig 3 SEM surface images of corrosion scales of steel X65 after testing in CO_2 -containing aqueous solution with different concentration of HCO_3^- under static (a, b) or dynamic conditions (c, d)

HCO_3^- concentration/mol·L⁻¹, flow rate/m·s⁻¹: a) 0.0047, 0; b) 0.126, 0; c) 0.0047, 0.5; d) 0.126, 0.5

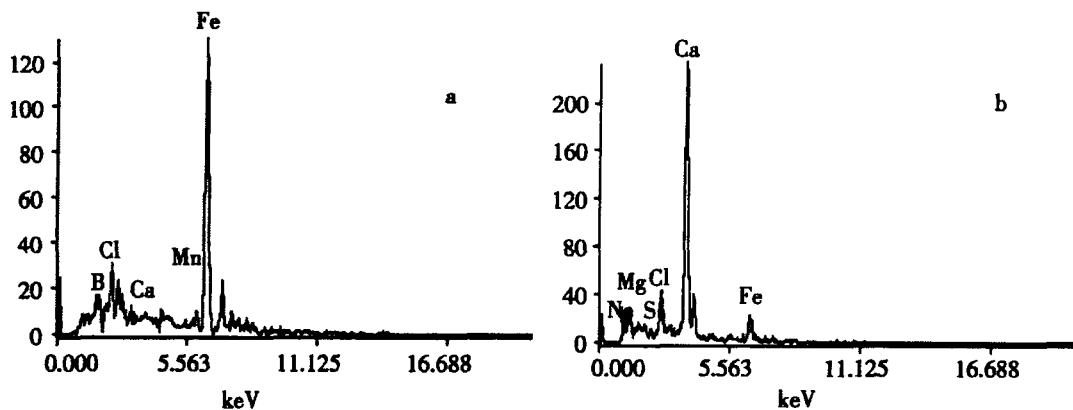


图4 动态条件(0.5 m/s)下X65钢在不同 HCO_3^- 浓度 CO_2 水溶液中腐蚀产物膜的SEM能谱

Fig 4 EDS spectra for corrosion scales of steel X65 after testing in CO_2 -containing aqueous solution with different concentration of HCO_3^- under dynamic condition (0.5 m/s) HCO_3^- concentration/mol·L⁻¹: a) 0.0047; b) 0.126

表3 动态条件(0.5m/s)下X65钢在不同HCO₃⁻浓度的CO₂水溶液中腐蚀产物膜的EDS能谱

Tab 3 EDS analytical results of corrosion scales of steel X65 after testing in CO₂-containing aqueous solution with different concentration of HCO₃⁻ under dynamic condition (0.5m/s)

Concentration of HCO ₃ ⁻ /mol·L ⁻¹	Content of the elements % (by mass)						
	Fe	Ca	Cl	S	Mg	Na	Mn
0.0047	93.79	0.84	1.02	1.93			2.42
0.126	18.72	62.08	5.53	0.45	5.94	7.27	

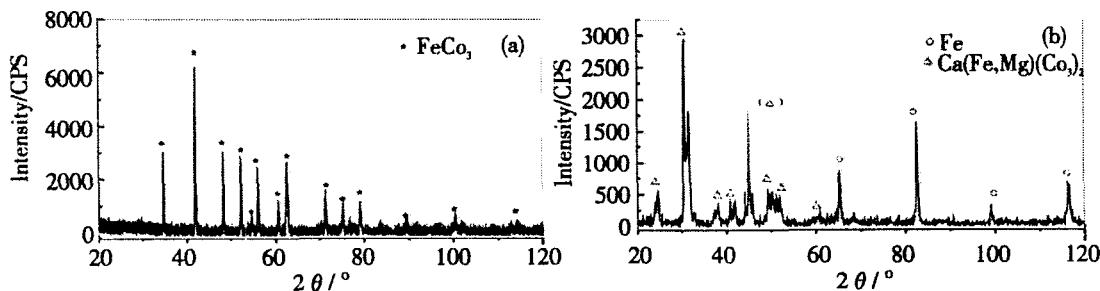
图5 动态条件(0.5m/s)下X65钢在不同HCO₃⁻浓度CO₂水溶液中腐蚀产物膜的XRD谱图

Fig 5 XRD pattern of corrosion scales of steel X65 after testing in CO₂-containing aqueous solution with different concentration of HCO₃⁻ under dynamic condition (0.5 m/s) HCO₃⁻ concentration/mol·L⁻¹: a) 0.0047, b) 0.126

3 结论

1)动电位极化曲线测试表明,当HCO₃⁻浓度低于0.042 mol/L时,阴极过程以H⁺还原为主,随着HCO₃⁻浓度的增大,溶液pH升高,H⁺的还原速率下降。HCO₃⁻浓度达到0.126 mol/L时,溶液中的H₂CO₃、HCO₃⁻直接参与还原占主导地位,阴极电流相应上升。HCO₃⁻浓度低于0.042 mol/L时,阳极过程主要为活化过程,而且随着HCO₃⁻浓度的增大,阳极溶解电流下降;HCO₃⁻浓度增大到0.126 mol/L后,阳极过程出现明显的活化-钝化行为。

2)高温高压腐蚀试验表明,X65钢的腐蚀速率随溶液中HCO₃⁻浓度增大而下降。在较低HCO₃⁻下,腐蚀产物主要为FeCO₃晶体,堆垛比较致密。HCO₃⁻浓度较高时,腐蚀产物主要为Ca(Fe,Mg)(CO₃)₂的复盐,晶体形貌变得模糊,晶粒比较细小、致密,对基体具有更好的保护性。

参考文献 (References):

- [1] LU Minxu (路民旭), BAI ZHenquan (白真权), ZHAO Xinwei (赵新伟), et al. Actuality and typical cases for corrosion in the process of extraction, gathering, storage and transmission for oil and gas [J]. Corrosion & Protection, 2002, 23(3): 105~113.
- [2] Kermani M B, Morshed A. Carbon dioxide corrosion in oil and gas production - a compendium [J]. Corrosion, 2003, 59(8): 659~683.
- [3] Videm K, Kvarekval J. Corrosion of carbon steel in carbon dioxide - saturated solutions containing small amounts of hydrogen sulfide [J]. Corrosion, 1995, 51(4): 260~269.
- [4] 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.
- [5] Videm K, Koren A M. Corrosion, passivity, and pitting of carbon steel in aqueous solutions of HCO₃⁻, CO₂, and Cl⁻ [J]. Corrosion, 1993, 49(9): 746~754.

- [6] Jasinski R. Corrosion of N80 - type steel by CO₂ /water mixtures[J]. Corrosion, 1987, 43(4): 214 ~ 218
- [7] XU Lining (许立铭), DONG Zhehua (董泽华), FAN Hanxiang (范汉香). Effect of CO₂, HCO₃⁻ on the corrosion of carbon steel in oil and gas fields productive water [J]. Natural Gas Industry, 1996, 16 (4): 57 ~ 60
- [8] Ogundele G I, White W E Some observations on corrosion of carbon steel in aqueous environments containing carbon dioxide [J]. Corrosion, 1986, 42 (2): 71 ~ 78
- [9] Nesic S, Postlethwaite J, Olsen S An electrochemical model for prediction of corrosion of mild steel in aqueous carbon dioxide solutions [J]. Corrosion, 1996, 52 (4): 280 ~ 294.
- [10] PAN ZHoulu (潘兆鲁). Crystallography and Mineralogy (next) [M]. Beijing: geology press, 1994. 247 ~ 256

Effect of HCO₃⁻ Concentration on CO₂ Corrosion in Gas and Oil Fields

ZHANG Guo-an^{*}, LU Min-xu, WU Yin-shun

(Corrosion and Protection Center, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

A b s t r a c t: The effects of HCO₃⁻ concentration on CO₂ corrosion in gas and oil fields were investigated by carrying out potentiodynamic scans and weight loss tests. Potentiodynamic polarization curves showed that the cathodic current density decreased with an increase of HCO₃⁻ concentration when [HCO₃⁻] was lower than 0.042 mol/L. The cathodic reactions were promoted by increasing [HCO₃⁻] when it reached 0.126 mol/L. Anodic behavior was an active process at lower [HCO₃⁻] concentration and the anodic current density decreased with the increase of [HCO₃⁻] concentration. An evident active-passive behavior exhibited in anodic process at 0.126 mol/L HCO₃⁻. Under high pressure and high temperature, the corrosion rate of steel X65 decreased with the increase of HCO₃⁻ concentration while pH increased. SEM, EDS, XRD results of the corrosion scales indicated that a typical FeCO₃ crystallite was found at low HCO₃⁻ concentration but Ca(Fe,Mg)(CO₃)₂ at high HCO₃⁻ concentration. Ca²⁺, Mg²⁺ precipitated prior to Fe²⁺ at high pH value.

Key words: Oil and gas fields, CO₂ corrosion, HCO₃⁻ concentration, Polarization curves