

# CO<sub>2</sub> 环境中醋酸对 X65 钢湿气管线 顶部腐蚀行为的影响

封子艳, 崔铭伟\*

(滨州学院化工与安全学院, 山东 滨州 256600)

**摘要:**为研究延长气田 CO<sub>2</sub> 环境中醋酸对 X65 湿气管线顶部腐蚀的影响,通过自制顶部腐蚀模拟实验装置以及动电位极化曲线和电化学阻抗法,采用挂片失重、扫描电镜分析手段研究了 CO<sub>2</sub> 环境中醋酸对 X65 电化学腐蚀行为的影响。结果表明,腐蚀介质 pH 与 HAc 质量浓度呈对数函数变化,HAc 质量浓度升高则腐蚀电流密度变大,阴极反应增强,腐蚀产物膜的溶解性增加,易产生孔隙,诱发氧浓差腐蚀。不同 HAc 质量浓度下,EIS 高频容抗弧与界面双电层的行程有关,EIS 低频斜线与腐蚀介质扩散有关。内层腐蚀产物膜与基体结合界面凌乱。HAc 质量浓度增加,顶部腐蚀速率增加,腐蚀速率与 HAc 质量浓度呈对数函数关系。

**关键词:**X65 钢;顶部腐蚀;醋酸;温度;腐蚀产物膜;局部腐蚀

**中图分类号:**TG178

**文献标志码:**A

**文章编号:**0253-4320(2022)08-0123-05

**DOI:**10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.08.025

## Effect of acetic acid on corrosion at top of X65 steel-based wet gas pipeline in a CO<sub>2</sub> environment

FENG Zi-yan, CUI Ming-wei\*

(Department of Chemical Engineering and Safety, Binzhou University, Binzhou 256600, China)

**Abstract:**In order to clarify the influence of acetic acid on the corrosion at top of X65 steel-based wet gas pipeline in a CO<sub>2</sub> environment in Yanchang gas field,the effects of acetic acid on the electrochemical corrosion behavior of X65 steel in a CO<sub>2</sub> environment are studied by using a self-made corrosion simulation device,potentiodynamic polarization curves and electrochemical impedance spectroscopy (EIS).Results show that there is a logarithmic function change between the pH of the corrosion medium and the concentration of acetic acid.The increase of acetic acid concentration leads to an increase of the corrosion current density,which enhances the cathodic reaction,therefore the solubility of corrosion product film increases,the pores are easy to be formed,inducing corrosion generated by difference of oxygen concentration.Under different acetic acid concentrations,high frequency capacitive reactance arc of EIS has a relationship with the travel of double electric layer,and the low frequency slope of EIS is related to the diffusion of corrosion medium.The interface between the inner corrosion product film and the substrate is disordered.The corrosion rate at the top of X65 steel pipeline increases with the increase of acetic acid concentration,and there is a logarithmic function relationship between corrosion rate and acetic acid concentration.

**Key words:**X65 steel; corrosion at top; acetic acid; temperature; corrosion product film; local corrosion

油气集输系统内腐蚀按位置可分为管线底部腐蚀(BLC)和管线顶部腐蚀(TLC)<sup>[1-2]</sup>。过去几十年,科研工作者投入大量精力研究 BLC 的发生机制<sup>[3-5]</sup>,但 TLC 发生机理研究的国内外文献较少。TLC 较多发生在含有腐蚀性介质的湿气集输管道(即输送介质中含有液相水或凝析液的天然气集输管道)<sup>[1]</sup>,当管内壁温度低于输送介质所含水蒸气露点时,湿气中的水蒸气即在管内壁顶部冷凝成液态水,湿气中的腐蚀性介质如二氧化碳(CO<sub>2</sub>)、硫化氢(H<sub>2</sub>S)以及挥发性有机酸如醋酸迅速溶入冷凝

水,引起管线顶部腐蚀。目前二氧化碳(CO<sub>2</sub>)、硫化氢(H<sub>2</sub>S)在管线顶部腐蚀(TLC)的研究较多。早在 1991 年,Dewaard 等<sup>[6]</sup>根据小型环路管道实验系统的实验数据建立了水冷凝率经验公式,并据此推导了顶部腐蚀速率;2000 年,Pots 等<sup>[7]</sup>建立了包含冷凝速率的顶部腐蚀预测模型;2003 年,Vitse 等<sup>[8]</sup>依据热量守恒、质量守恒定律,并结合小型环路管道实验数据建立了顶部腐蚀速率的半经验模型。2008 年,Zhang<sup>[9]</sup>基于统计学、热力学和化学平衡理论建立了珠状凝结顶部腐蚀机理模型,由于冷凝模型的

收稿日期:2021-09-01;修回日期:2022-06-07

基金项目:国家自然科学基金(51006123);博士启动基金(2017Y08);国家自然科学基金(51801013)

作者简介:封子艳(1982-),女,博士,副教授,主要研究领域为油田化学,fengziyan1982@163.com;崔铭伟(1983-),男,博士,副教授,研究方向为腐蚀与防护,通讯联系人,cuimingwei1@163.com。

建立采用了统计学与热力学相结合的方法,因此该模型不仅能预测均匀腐蚀,也能预测局部腐蚀。

根据文献和现场数据反馈,醋酸在管线顶部腐蚀的作用极其复杂<sup>[10]</sup>,虽然科研工作者普遍认为醋酸增强了碳钢的均匀腐蚀和局部腐蚀速率,但有文献报道<sup>[11-15]</sup>,在特定的水环境中,醋酸也是一种弱缓蚀剂,因此,为研究醋酸环境下管线顶部腐蚀特点,笔者通过自制的高温高压管式顶部腐蚀模拟实验装置,以延长上古气田气质、水质和延长油气田、中海油目前广泛应用的 X65 管线钢为研究对象,采用试片失重、扫描电子显微镜(SEM)、动电位极化及电化学阻抗谱方法分析了醋酸浓度对冷凝液 pH、管材腐蚀速率、腐蚀形貌的影响。

## 1 实验

### 1.1 实验装置

实验材质选用 X65 钢,化学成分如表 1 所示,制作成 45 mm×5 mm×10 mm 的试片试样,表面依次采用 400、800、1 000 目砂纸反复打磨,横向放入实验装置的顶部和底部,如图 1 所示。

表 1 X65 钢化学成分

成分	C	Si	Mn	P	S	Ni
质量分数/%	0.05	0.19	1.54	0.009	0.001	0.2
成分	Cu	Mo	Ti	Cr	Fe	
质量分数/%	0.23	0.19	0.02	0.2	97.37	

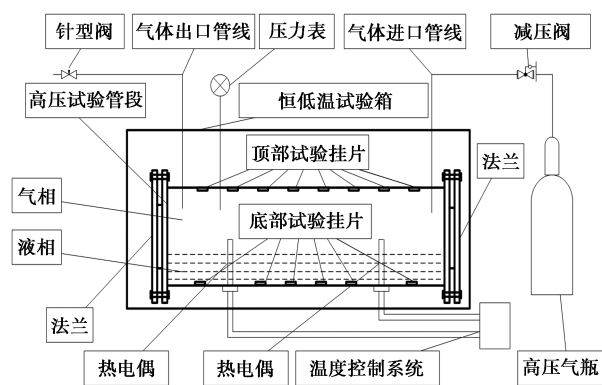


图 1 自制高温高压管式顶部腐蚀模拟实验装置

实验装置主要由高压实验管段、恒温试验箱、试片系统、温度调节控制系统、高压气瓶以及各类阀门仪表构成。高压实验管段由 316L 不锈钢材质 DN160 管段组成,壁厚为 8 mm,长为 500 mm,两端法兰连接平板封头,能承受 8 MPa 高压及 -30 ~ 100℃ 温度。DN160 管段底部和顶部空间能够分别布置 6~8 组腐蚀试片。管段底部位置连接 2 根热

电偶以及温度控制系统,满足实验所需温度条件。高压实验管段一端与高压气瓶连接,用于控制管内压力、吹扫管内空气、提供所需的气质成分等。管段另一端连接气体出口管线,主要用于吹扫空气的出口以及实验后的泄压口。高压实验管段置于恒温试验箱内,恒温试验箱实验温度为  $-(20 \pm 0.5) \sim (90 \pm 0.5) \text{ } ^\circ\text{C}$ 。

### 1.2 实验过程

#### 1.2.1 电化学实验

电化学实验采用 PARSTART 2273 工作站,测试软件选用 Powersuit。以延气 2 井区试气井采出气为实验用气,气质分析结果如表 2 所示。实验模拟醋酸对管线顶部腐蚀行为的影响,因此只关注管线顶部冷凝液介质成分,其不包括各种金属离子、Cl<sup>-</sup> 等,只包含各种酸性离子,如 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>、CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 以及醋酸离子等。实验前实验介质除氧 2 h。

表 2 实验用气并气质分析

组分	甲烷	乙烷	丙烷	异丁烷	异丁烯
摩尔分数/%	94.076	0.513	0.051	0.001	0.002
组分	He	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	Air
摩尔分数/%	0.057	0.012	1.929	3.359	1.429

实验采用三电极体系,工作电极为 X65 钢,参比电极为饱和甘汞电极,辅助电极为 Pt 电极。动电位极化曲线的测试扫描范围为  $\pm 0.35 \text{ V}$ ,扫描速率为 0.17 mV/s;电化学阻抗谱(EIS)的测试频率范围是  $10^{-2} \sim 10^5 \text{ Hz}$ ,振幅为 10 mV。

#### 1.2.2 高温高压实验

先将试片置于高压实验管段顶部和底部,设置 3~5 组平行试片,便于计算试片均匀腐蚀速率,观察试片表面腐蚀产物膜形貌、试片基体腐蚀形貌以及试片截面形貌。置好试片后,将液相介质盛入高压实验管段并密封。将表 2 所示实验用气高压瓶与高压实验管段连接,出气口通至液相以下(吹扫汽提液相内溶解氧),吹扫高压实验管段 2 h,置换管内空气。压力为 6 MPa 时开始实验。通过调整管段底部位置的热电偶、温控系统以及恒温试验箱,控制管内介质温度为 50℃ 与管壁温度为 10℃,温差为 40℃,保证管线顶部保有一定量的冷凝液,模拟 CO<sub>2</sub> 环境中醋酸对管线顶部腐蚀行为的影响。

## 2 结果

### 2.1 HAc 质量浓度对 pH 的影响

配置 CO<sub>2</sub> 实验溶液,考察 HAc 质量浓度对 pH

的影响,结果如图2所示。由图2中可以看出,当HAc质量浓度为0时,pH约为6.4,溶液呈弱酸性;HAc质量浓度达90 mg/L后,pH快速下降至5.4。可见少量HAc就对溶液pH有较大影响。HAc质量浓度不断增加至2 000 mg/L,溶液pH降幅减小。溶液pH与HAc质量浓度呈对数函数变化。

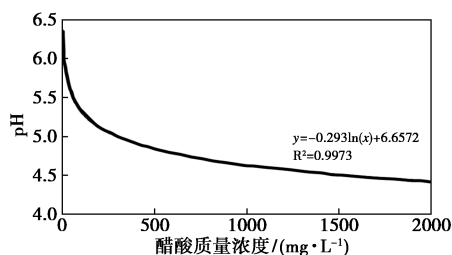
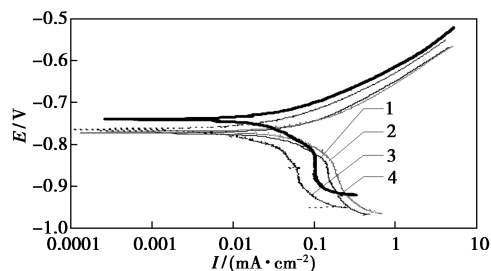
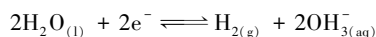
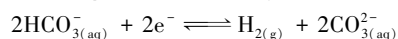
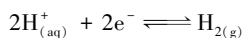


图2 HAc质量浓度对溶液pH的影响

## 2.2 不同质量浓度HAc溶液中动电位极化曲线

X65钢在不同质量浓度HAc溶液中的动电位极化曲线如图3所示。由图3中可以看出,随着HAc质量浓度的升高,X65钢的腐蚀电位由HAc质量浓度为0时的-0.770 mV正向偏移至HAc质量浓度为2 000 mg/L时的-735 mV,腐蚀电流密度不断变大,证明随着HAc质量浓度的增加,腐蚀速率增加。HAc质量浓度对上半部分阳极极化曲线影响不大,曲线形状及变化趋势没有发生明显变化,对下半部分阴极极化曲线影响较明显,阴极反应趋向复杂,这与参与阴极反应的物质复杂多样有关。在原先CO<sub>2</sub>溶液的基础上加入HAc溶液,溶液pH明显降低,阴极反应速度加快,出现HAc质量浓度为2 000 mg/L时的阴极极化曲线极限扩散现象<sup>[17]</sup>。加入HAc后,阴极反应过程如下:

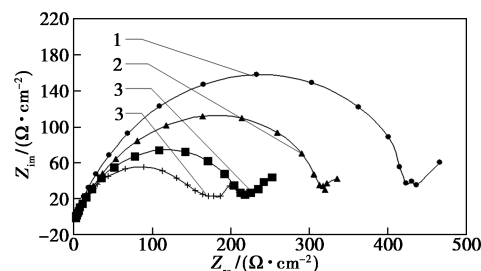


1—0 mg/L;2—500 mg/L;3—1 000 mg/L;4—2 000 mg/L

图3 不同质量浓度HAc溶液中的动电位极化曲线

## 2.3 不同质量浓度HAc溶液中的EIS谱

X65钢在不同质量浓度HAc溶液中的EIS谱如图4所示。不同HAc质量浓度下的EIS谱包含了高频容抗弧和低频部分的斜线。高频容抗弧的形成与界面双电层的行程有关;低频部分斜线与腐蚀介质扩散有关,说明腐蚀形成的腐蚀产物膜并未完全阻断腐蚀介质与金属基体的联系,腐蚀电化学反应仍在进行。



1—0 mg/L;2—500 mg/L;3—1 000 mg/L;4—2 000 mg/L

图4 不同质量浓度HAc溶液中的EIS谱

从图4中可以看出,HAc质量浓度增加,高频容抗弧半径逐渐减小,由0 mg/L时的430 Ω·cm<sup>2</sup>降至2 000 mg/L时的180 Ω·cm<sup>2</sup>,与2.2节的分析一致。加入HAc,腐蚀介质pH出现较大降幅,酸性增加,阴极反应加速,腐蚀速率增加。不同质量浓度HAc溶液中的EIS谱等效拟合电路如图5所示,其中, $R_s$ 为溶液电阻, $C_c$ 为双电层电容, $R_c$ 为腐蚀产物膜电阻, $R_t$ 为电荷传递电阻。依据等效电路对电化学阻抗谱数据拟合得到的电路元件参数如表3所示。由

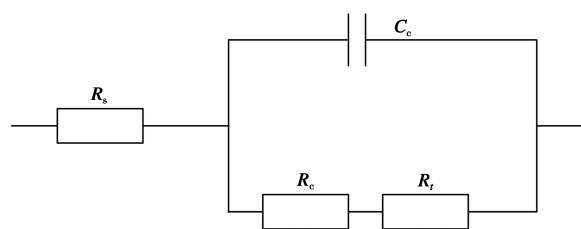


图5 不同质量浓度HAc溶液中的EIS谱等效拟合电路

表3 X65钢在不同浓度HAc溶液中的EIS等效电路拟合结果

醋酸质量浓度/(mg·L <sup>-1</sup> )	$R_s$ /(Ω·cm <sup>2</sup> )	$Q_c$ /(10 <sup>-4</sup> ·Ω <sup>-1</sup> ·cm <sup>-2</sup> ·s <sup>-n</sup> )	$n$	$R_c$ /(Ω·cm <sup>2</sup> )	$R_t$ /(Ω·cm <sup>2</sup> )
0	19.23	4.7	0.78	427.86	56.98
500	21.22	3.5	0.82	319.56	34.67
1000	22.34	5.5	0.76	214.89	45.82
2000	21.56	6.8	0.79	172.45	32.98

表 3 中可以看出,  $R_c$  随醋酸质量浓度的升高急剧升高, 表明管线顶部腐蚀速率加剧。

### 2.4 不同质量浓度 HAc 溶液中腐蚀表面形貌

管内湿气温度为 30、45、60℃ 及管壁温度为 10℃ 条件下进行 480 h 实验后, 去掉腐蚀产物膜的高压实验管段顶部 X65 管材试片腐蚀形貌显微分析图如图 6 所示。由图 6 中可以看出, 相同温度条件下, HAc 质量浓度增加, 试片表面腐蚀形貌不规则, 局部腐蚀加重, 试片表面腐蚀面积增加, 一是因为 HAc 质量浓度增加,  $H^+$  浓度增加, 阴极反应加剧, 腐蚀速率增加, 试片表面腐蚀面积增加; 二是 HAc 质量浓度增加, 腐蚀产物  $Fe(Ac)_2$  增加,  $Fe(Ac)_2$  在水相中的溶解度较  $FeCO_3$  高出 1 个量级, 且  $Fe(Ac)_2$  的硬度较  $FeCO_3$  小。2 种因素综合, 导致

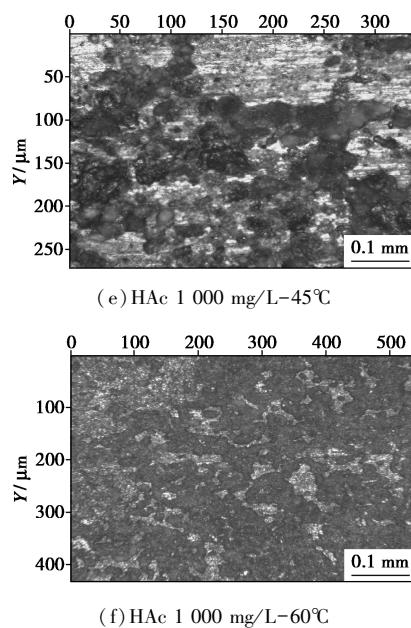
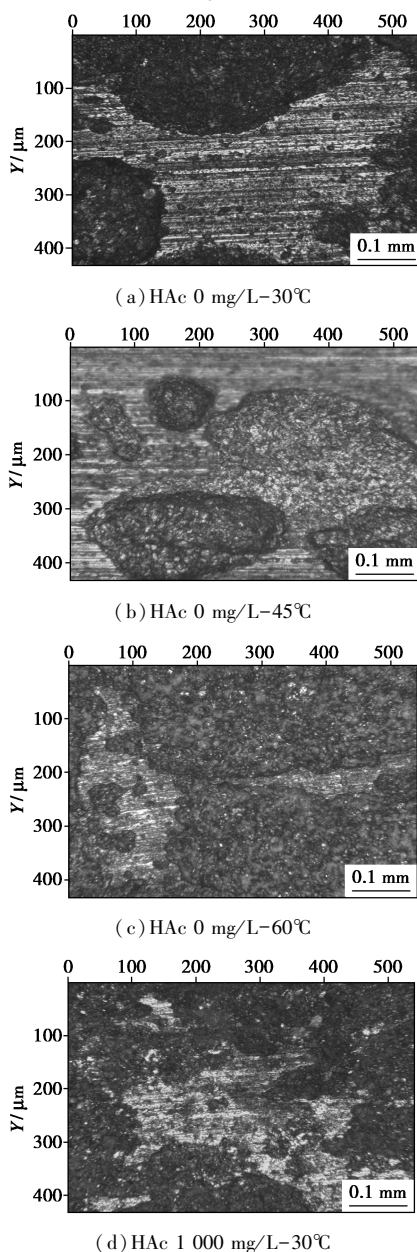


图 6 不同质量浓度 HAc 溶液中试片腐蚀形貌

腐蚀产物膜溶解性增加, 易产生孔隙, 存储腐蚀介质, 诱发氧浓差腐蚀, 产生较严重局部腐蚀。

### 2.5 不同质量浓度 HAc 溶液中截面腐蚀形貌

实验 480 h 后, 试片截面腐蚀形貌如图 7 所示。由图 7 中可以看出, 当 HAc 质量浓度为 0 mg/L 时, 腐蚀产物膜层级之间虽有裂痕, 且内层腐蚀产物膜与金属基体结合界面凹凸不平(表明 X65 基体表面存在局部腐蚀), 但腐蚀产物膜表面平整、致密, 仍对 X65 基体产生很好的腐蚀防护作用。HAc 质量浓度增加到 1 000 mg/L, 腐蚀产物膜截面出现较多暗斑、孔隙, 极易存储腐蚀介质, 诱发氧浓差腐蚀<sup>[16-20]</sup>, 产生较严重局部腐蚀; 与 HAc 质量浓度为 0 mg/L 时相比, 腐蚀产物膜表面出现较多的坑洼处, 腐蚀防护能力下降; 内层腐蚀产物膜与基体结合界面凌乱, 表明试片基体局部腐蚀严重。

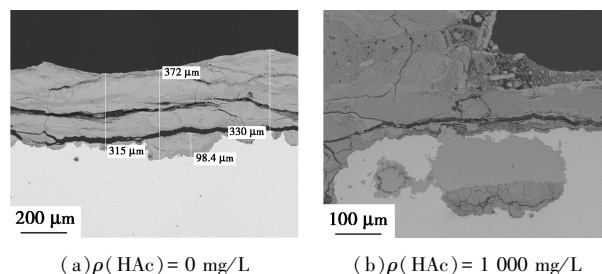


图 7 不同质量浓度 HAc 溶液中试片截面腐蚀形貌

### 2.6 不同质量浓度 HAc 溶液中的腐蚀速率

不同 HAc 质量浓度及管内介质温度条件下, X65 钢腐蚀速率如图 8 所示。由图 8 中可以看出,

不同管内介质温度条件下, HAc 质量浓度增加, 试片顶部腐蚀速率逐渐增加, 尤其是 HAc 质量浓度增加至 500 mg/L 时, 试片顶部腐蚀速率出现较大幅度的增加; HAc 质量浓度增加至 1 000 mg/L, 腐蚀速率增加幅度降低; HAc 质量浓度继续增加至 2 000 mg/L, 腐蚀速率变化不大, 腐蚀速率与 HAc 质量浓度呈对数函数关系, 这与溶液 pH 与 HAc 质量浓度呈对数函数变化关系一致。

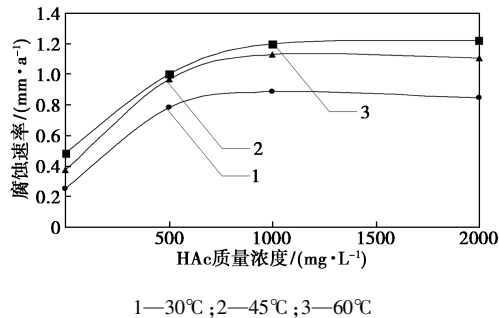


图8 不同质量浓度、温度 HAc 溶液中试片腐蚀速率

### 3 结论

利用自制实验装置, 以延长上古气田气质和 X65 管线钢为研究对象, 在湿气环境下, 考察了醋酸质量浓度对冷凝液 pH、管线顶部管材腐蚀速率、腐蚀形貌的影响, 结果表明:

(1) 溶液 pH 与 HAc 质量浓度呈对数函数变化关系, HAc 质量浓度升高, X65 钢腐蚀电位正向偏移, 腐蚀电流密度变大; 其对阴极极化曲线影响较明显, HAc 质量浓度增加, 阴极反应增强, 腐蚀产物膜的溶解性增加, 易产生孔隙, 诱发氧浓差腐蚀, 产生较严重局部腐蚀。

(2) 不同 HAc 质量浓度下的 EIS 谱分成高频容抗弧和低频部分的斜线。高频容抗弧与界面双电层的行程有关; 低频斜线与腐蚀介质扩散有关。

(3) 内层腐蚀产物膜与基体结合界面凌乱, 表明试片基体局部腐蚀严重。

(4) HAc 质量浓度增加, 顶部腐蚀速率增加, 腐蚀速率与 HAc 质量浓度呈对数函数关系。

### 参考文献

- [1] Nordsveen N, Nestic S, Nyborg R, *et al.* A mechanistic model for carbon dioxide corrosion of mild steel in the presence of protective iron carbonate films-part 1: Theory and verification [J]. *Corrosion*, 2003, 59(5): 443-456.
- [2] Nestic S, Nordsveen N, Nyborg R, *et al.* A mechanistic model for carbon dioxide corrosion of mild steel in the presence of protective iron carbonate films-part 2: A numerical experiment [J]. *Corrosion*, 2003, 59(6): 489-497.
- [3] Dugstad A. Fundamental aspects of CO<sub>2</sub> metal loss corrosion-part 1: Mechanism [C]. NACE International Corrosion 2006 Conference & Expo Papers Houston NACE International, 2006: 98-111.
- [4] Kaewpradap U, Singer M, Nestic S, *et al.* Top of the line corrosion comparison of model predictions with field data [C]. NACE International Corrosion 2012 Conference & Expo Papers. Houston: NACE International, 2012: 0001449.
- [5] Venediktova A G, Novikov A V, and Barantseva V M. Determination of the composition of condensate after physicochemical treatment in production of capron fibre [J]. *Fibre Chemistry*, 2007, 39(4): 344-350.
- [6] Dewaard C, Lotz U, Milliams D E. Predictive model for CO<sub>2</sub> corrosion engineering in wet natural wet gas pipelines [J]. *Corrosion*, 1991, 47(12): 976-985.
- [7] Pots B F M, Hendriksen E L J A. CO<sub>2</sub> corrosion under scaling conditions-The special case of top-of-the-line corrosion in wet gas pipelines [C]. NACE International Corrosion 2000 Conference & Expo Papers. Houston: NACE International, 2000: 31.
- [8] Vitse F, Alam K, Gunaltun Y D. A mechanistic model for top of the line corrosion risk [C]. NACE International Corrosion 2003 Conference & Expo Papers. Houston: NACE International, 2003: 03633.
- [9] Zhang Z. A study of top of line corrosion under drop wise condensation Dissertation (Ph. D. dissertation) [D]. Ohio: Ohio University, 2008: 108-144.
- [10] Amri J, Gulbrandsen E, Nogueira R P. Propagation and arrest of localized attacks in carbon dioxide corrosion of carbon steel in the presence of acetic acid [J]. *Corrosion*, 2010, 66(3): 035001.
- [11] Singer M, Hinkson D, Zhang Z, *et al.* Acidic corrosion of mild steel in the presence of acetic acid: Mechanism and prediction [C]. NACE International Corrosion 2009 Conference & Expo Papers. Houston: NACE International, 2009: 09292.
- [12] Hinkson D, Singer M, Zhang Z, *et al.* A study of the chemical composition and corrosivity of the condensate in Top of the line corrosion [C]. NACE International Corrosion 2008 Conference & Expo Papers. New Orleans: NACE International, 2008: 08466.
- [13] Kahyarian A, Schumaker A, Brown B, *et al.* Acidic corrosion of mild steel in the presence of acetic acid: Mechanism and prediction [J]. *Electrochimica Acta*, 2017, 258(20): 639-652.
- [14] Singer M, Nestic S, Gunaltun Y. Top of the line corrosion in presence of acetic acid and carbon dioxide [C]. NACE International Corrosion 2004 Conference & Expo Papers. New Orleans: NACE International, 2004: 04377.
- [15] Zhang Z. A study of top of line corrosion under dropwise condensation [D]. Ohio: Ohio University, OH, 2008.
- [16] Baboian R, Dean S W. Laboratory corrosion test and standards [M]. ASTM Special Technical Publication, 1990.
- [17] Tan Y, Wu Y F, Bhardwaj K, *et al.* Review of critical issue in carbon dioxide corrosion testing and monitoring techniques [C]. *Corrosion* 2017, 21-27 March, San Antonio, Texas.
- [18] 崔铭伟. 多相流海管 CO<sub>2</sub> 内腐蚀及剩余强度研究 [D]. 青岛: 中国石油大学(华东), 2014.
- [19] 曹楚南. 腐蚀电化学原理(第三版) [M]. 北京: 化学工业出版社, 2008. ■