

DOI: 10.19666/j.rlfed.202307124

CO₂ 地质利用与封存环境下钢材腐蚀行为与 腐蚀控制措施研究进展

王翰文^{1,2}, 张力为^{1,2}, 梅开元³, 程小伟³, 薛泉^{1,2}, 王燕¹, 付晓娟¹

(1.中国科学院武汉岩土力学研究所岩土力学与工程国家重点实验室, 湖北 武汉 430071;

2.中国科学院大学, 北京 100049; 3.西南石油大学新能源与材料学院, 四川 成都 610500)

[摘要] CO₂ 地质利用与封存 (CO₂ geological utilization and storage, CGUS) 是实现“碳中和”目标的重要技术手段, 解决 CGUS 过程中的钢材腐蚀问题对于降低 CGUS 技术风险、实现 CGUS 技术规模化推广应用至关重要。综述了目前已经提出的 CO₂ 腐蚀钢材反应机制, 总结了 CO₂ 腐蚀钢材的主要影响因素, 阐明了 CO₂ 分压、温度、矿化度及 pH 值、CO₂ 封存环境中含有杂质、流体流动等因素对钢材腐蚀行为的影响, 归纳了适用于 CO₂ 腐蚀钢材防护的主要措施。基于此, 提出了 CGUS 环境下钢材遭受 CO₂ 腐蚀问题的重点研究方向。主要包括: CO₂ 腐蚀钢材反应机制的进一步探究; 各项环境因素耦合作用影响 CO₂ 腐蚀规律和腐蚀程度的量化研究; 高浓度 CO₂ 条件下腐蚀防护技术的开发与应用。

[关键词] 地质封存; CO₂ 腐蚀; 腐蚀影响因素; 缓蚀剂; 涂层; 耐蚀合金

[引用本文格式] 王翰文, 张力为, 梅开元, 等. CO₂ 地质利用与封存环境下钢材腐蚀行为与腐蚀控制措施研究进展[J]. 热力发电, 2024, 53(2): 37-47. WANG Hanwen, ZHANG Liwei, MEI Kaiyuan, et al. Research progress on corrosion behavior and corrosion control measures of steel under CO₂ geological utilization and storage environment[J]. Thermal Power Generation, 2024, 53(2): 37-47.

Research progress on corrosion behavior and corrosion control measures of steel under CO₂ geological utilization and storage environment

WANG Hanwen^{1,2}, ZHANG Liwei^{1,2}, MEI Kaiyuan³, CHENG Xiaowei³, XUE Quan^{1,2},
WANG Yan¹, FU Xiaojuan¹

(1.State Key Laboratory of Geomechanics and Geotechnical Engineering, Institute of Rock and Soil Mechanics,
Chinese Academy of Sciences, Wuhan 430071, China;

2.University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;

3.School of New Energy and Materials, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China)

Abstract: CO₂ geological utilization and storage (CGUS) is an important technical means to achieve the goal of “carbon neutrality”. Solving the steel corrosion problem in the process of CGUS is crucial to reduce the risk of CGUS technology and achieve the large-scale promotion and application of CGUS technology. In this paper, the proposed reaction mechanism of CO₂ corrosion of steel is reviewed, and the main factors influencing CO₂ corrosion of steels are summarized. Moreover, the effects of CO₂ partial pressure, temperature, salinity and pH value, the CGUS environment containing impurities, fluid flow and other factors on steel corrosion behavior are clarified, and the main protective measures for CO₂ corrosion of steels are summarized. On this basis, the key research directions of steel subjected to CO₂ corrosion in CGUS environment are put forward. The directions include further exploration of the reaction mechanism of CO₂ corrosion of steels, quantitative study on the coupling effect of various environmental factors on the law and degree of CO₂ corrosion, as well as the development and application of corrosion protection technologies under high CO₂ concentration conditions.

收稿日期: 2023-07-31 网络首发日期: 2023-09-12

基金项目: 四川省科技计划项目 (2022YFSY0018); 国家自然科学基金项目 (42172315)

Supported by: Science and Technology Plan Project of Sichuan Province (2022YFSY0018); National Natural Science Foundation of China (42172315)

第一作者简介: 王翰文 (1998), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为金属 CO₂ 腐蚀及腐蚀控制, churchwang@163.com.

通信作者简介: 张力为 (1985), 男, 研究员, 主要研究方向为 CO₂ 地质封存及利用, lwzhang@whrsm.ac.cn.

Key words: geological storage; CO₂ corrosion; corrosion influencing factors; corrosion inhibitor; coating; corrosion resistant alloy

随着全球工业的不断发展,大量以 CO₂ 为代表的温室气体被排入大气中,地球正经历日益严重的气候变暖过程。联合国政府间气候变化专门委员会(Intergovernmental Panel on Climate Change, IPCC)在 2021 年度报告中指出:截至 2019 年,CO₂ 的年平均质量浓度已达到 410 mg/L,大气 CO₂ 浓度已达到 200 万年以来最大值^[1];若不加以控制,将对自然生态系统和人类生活环境造成巨大威胁^[2-3]。

CO₂ 地质利用与封存(CO₂ geological utilization and storage, CGUS)技术是目前较为有效的 CO₂ 减排方式,其主要是通过工程技术手段将捕集的 CO₂ 注入地下,利用地质条件生产或强化能源、资源开采,同时实现注入 CO₂ 与大气长期隔绝的过程^[4]。在 CGUS 过程中,钢材腐蚀可能发生在 CO₂ 输送、驱油利用、咸水层封存等多个过程中,主要的腐蚀方式有金属管道腐蚀、井筒油管和套管腐蚀、设备阀门与井筒阀门腐蚀等(图 1^[5])。我国已有部分试验性和驱油用管道投入运行^[6-9],在胜利油田、鄂尔多斯盆地、准噶尔盆地等地开展了规模化 CGUS 项目建设。为最大限度地减少 CO₂ 腐蚀导致的安全风险,开展 CO₂ 地质利用与封存环境下钢材腐蚀行为研究十分必要。



图 1 海底金属管道 CO₂ 腐蚀
Fig.1 CO₂ corrosion of submarine metal pipeline

干燥的 CO₂ 本身并没有腐蚀性^[10],但在储存、输送和利用过程中,不可避免地会接触水和其他杂质。当 CO₂ 溶于水后,其酸度往往比相同 pH 的盐酸更高^[11],对钢材的腐蚀更严重。相比于一般井下 CO₂ 腐蚀环境,为了提高 CO₂ 封存效率,CGUS 过程一般向地下注入大量超临界态 CO₂,会在含水层中形成独立的超临界 CO₂ 相,并具有很高的分压(超临界 CO₂ 相分压一般在 10 MPa 以上)。在此条件

下,CO₂ 在水中的溶解度显著增加,形成具有强腐蚀性的碳酸溶液,极端条件下碳酸溶液的 pH 值可降至 3 以下,极大地增加了井下管柱发生腐蚀的风险^[12-13],从而更容易导致泄漏等安全事故的发生^[14-15]。考虑到 CGUS 技术的应用现状和发展前景,探明 CGUS 环境下的钢材腐蚀行为及机理,明确 CO₂ 腐蚀的影响因素,探究相应的防腐措施,对揭示钢材 CO₂ 腐蚀规律、规避 CO₂ 腐蚀风险、实现 CO₂ 减排,具有十分重要的现实意义。

本文针对 CGUS 条件下的钢材腐蚀的研究进行了系统综述,总结了钢材 CO₂ 腐蚀机理,分析了 CO₂ 腐蚀的影响因素,归纳了已有的钢材 CO₂ 腐蚀防护措施,并针对现有研究的不足提出了展望。

1 CO₂ 腐蚀机理

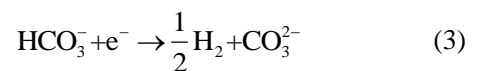
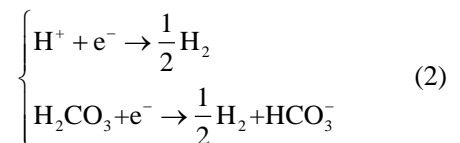
CO₂ 腐蚀钢材总的反应并不复杂,生成的腐蚀产物主要为 FeCO₃ (反应(1)),其在一定条件下对钢材表面能够起到保护作用。



溶解于水中的 CO₂ 会改变水溶液的化学性质,形成的 H⁺、HCO₃⁻、CO₃²⁻ 等离子会影响钢材腐蚀的电化学反应(包括阴极和阳极反应)。与单纯的强酸腐蚀和氧化腐蚀相比,CO₂ 作用下钢材腐蚀的阴极和阳极反应过程更为复杂。

1.1 阴极反应

在 CO₂ 水环境下,阴极反应机制会受到溶液条件的影响。针对碳酸盐离子对阴极反应的影响,有直接还原和“缓冲效应”2 种不同的反应机制。这 2 种机制并不相互排斥,但厘清更适用于解释 CO₂ 对腐蚀影响的机制至关重要。“缓冲效应”机制仅考虑 H⁺ 的还原(反应(2)),H₂CO₃ 和 HCO₃⁻ 只是作为贮存 H⁺ 的“容器”,随着 H⁺ 的还原而减少;而在直接还原机制(反应(3))中,H₂CO₃ 和 HCO₃⁻ 中的 H⁺ 可能直接被还原^[16-20]。



Remita 等人^[16]使用电化学技术研究了与

HCO₃⁻离子相关的“缓冲效应”机制。他们开发了一个仅考虑 H⁺还原和“缓冲效应”的模型，并利用该模型拟合了在不同转速、饱和与非饱和 CO₂ 溶液条件下的极化曲线，用于解释在饱和 CO₂ 溶液中测得较高极限电流的原因，从而证明了“缓冲效应”机制的合理性。Kahyarian 等人^[17-19]使用了类似的方法来证实“缓冲效应”机制，他们的模型认为 H⁺还原是唯一可能发生的阴极反应，其通量方程综合了腐蚀溶液中所有酸和碱的均相反应速率，能够预测 CO₂ 饱和溶液的动电位阴极极化（图 2^[19]），从而得到钢材电化学腐蚀过程的动力学特征，包括腐蚀速率的确定、腐蚀控制因素的分析、腐蚀机理等。

直接还原机制通常用于解释在水溶液中 CO₂ 溶解量较大、浓度较高时具有较高腐蚀速率的现象。Nesic 等人^[20]在另一项研究中指出，在含有 CO₂ 的水溶液中，腐蚀极限电流高于在相同 pH 值的 HCl 溶液中的腐蚀极限电流。他们将这种现象归因于金属表面上 H₂CO₃ 的直接还原。Gulbransen 和 Bilkova^[21]通过线性极化电阻（LPR）和失重法测量也发现，随着溶液中乙酸浓度的增加，即使阳极反应（Fe 发生溶解）受到抑制，腐蚀速率依然会增加。他们也将这种现象归因于碳酸和乙酸的直接还原。

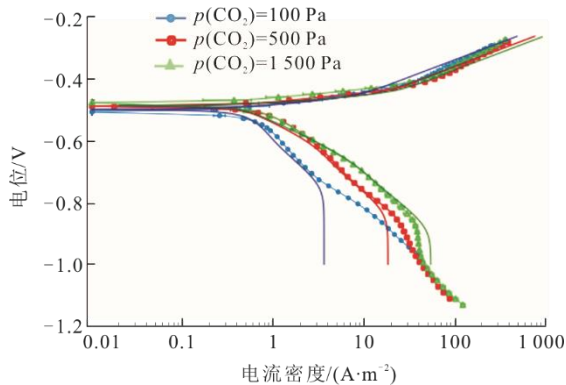


图 2 API 5L X65 低碳钢在 10 °C、0.1 mol/L NaCl 溶液、4.6 m/s 流速、pH=6 以及 p(CO₂)=100、500、1 500 Pa 条件下的极化曲线（实线为模型预测曲线）

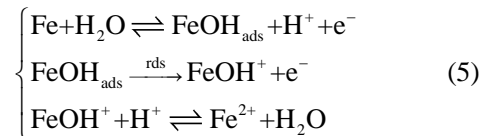
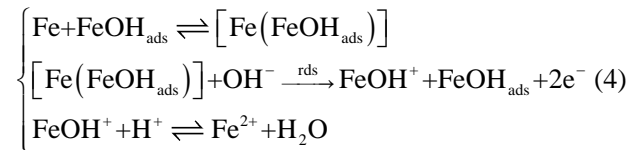
Fig.2 Polarization curves of API 5L X65 mild steel (10 °C, 0.1 mol/L NaCl solution, 4.6 m/s flow rate, pH=6 and p(CO₂)=100, 500, 1 500 Pa, solid line is the model prediction curve)

1.2 阳极反应

与阴极反应类似，阳极反应同样受到溶液条件的影响。在 CO₂ 存在的情况下，Fe 溶解的阳极反应途径依然存在争议，特别是 CO₂ 在金属表面或其他中间产物表面上的吸附机制尚未完全阐明。

确定阳极反应机制是预测腐蚀过程动力学的

关键。Heusler^[22]和 Bockris^[23-24]使用电化学技术研究了阳极反应过程，提出了催化机制（Heusler 机制，反应(4)）和连续机制（Bockris 机制，反应(5)）2 种不同的机制。在催化机制中，生成的中间产物 FeOH_{ads} 与催化剂类似，能够加快 Fe 溶解的进程且自身没有发生变化；而在连续机制中，Fe 的溶解被认为是一种连续的“序列”，中间产物 FeOH_{ads} 随着反应的进行会发生不可逆的变化。Kahyarian 等人^[25]同样研究了在不同 CO₂ 分压下 CO₂ 对阳极反应的作用，发现在不同 CO₂ 分压下测得的塔菲尔斜率系数略有不同。这证明了 CO₂ 参与了阳极反应。



溶解在水中的“碳”对电化学反应有重大影响。在 pH 值相同的情况下，由于直接还原或“缓冲效应”机制，CO₂ 的存在会增加腐蚀速率。CO₂ 分压越高，腐蚀电流越大。由于中间产物的复杂性和多样性，CO₂ 在阳极反应中的作用尚未完全了解。目前来说，仍然需要利用电化学技术对 CO₂ 腐蚀钢材的阴极和阳极反应机制加以深入研究。

2 腐蚀影响因素

CGUS 过程所面临的地层条件十分复杂，特别是在 CO₂ 注入后，会将环境改变为高 CO₂ 浓度、低 pH 的腐蚀性环境。与此同时，地层下的高温高压条件、杂质离子及气体、液体的流动冲刷等各项因素相互作用，将会影响甚至改变钢材的腐蚀过程。

2.1 CO₂ 分压的影响

CO₂ 分压对钢材的腐蚀具有显著的影响，随着井下压力不断发生变化，CO₂ 的相态也将发生相应的改变。在不同的相态下，钢材的腐蚀情况也有所不同。吴保玉等^[26]研究了在非临界、亚临界、超临界（6、7、8、10 MPa）3 种工况下 CO₂/H₂O 体系中 N80 钢和 J55 钢的腐蚀行为。结果表明，在超临界环境下，N80 钢和 J55 钢的腐蚀速率均高于非临界环境，并且在超临界 CO₂/H₂O 体系 CO₂ 相和 H₂O 相中，钢材的腐蚀类型不同。H₂O 相中，钢材以相对均匀的全面腐蚀为主；而 CO₂ 相中，钢材则表现

为显著的局部坑蚀(图3^[26])。压力不仅影响相态的改变,还会影响腐蚀产物的形成过程,并通过影响CO₂的溶解度导致体系中H₂CO₃等物质的含量以及pH值发生变化,进而影响整个腐蚀过程。CO₂在水中的溶解度随CO₂分压的增加而显著增加。在大气压条件下,CO₂在纯水中的溶解度仅为0.029 mol/kg(0.1 MPa, 30 °C);而在CGUS条件下,CO₂分压可达10 MPa以上,对应的溶解度达到了1.361 mol/kg(10 MPa, 30 °C)^[27]。

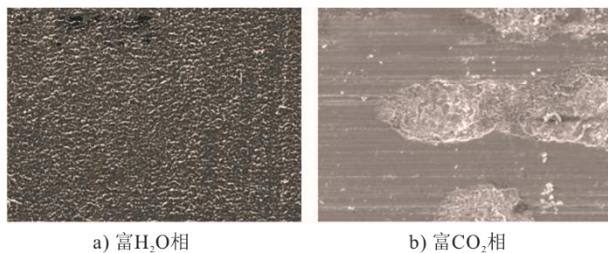


图3 超临界CO₂/H₂O体系在富H₂O相和富CO₂相环境下N80钢微观腐蚀形貌

Fig.3 Microscopic corrosion morphology of N80 steel in H₂O-rich and CO₂-rich environments of supercritical CO₂/H₂O system

CO₂分压的变化会影响水与CO₂的互溶度,从而改变腐蚀性物质的浓度,进而影响腐蚀过程。在相同的温度下,钢材在超临界CO₂环境中的腐蚀速率要远远大于低压气态环境。这是因为,在超临界状态下,CO₂在水中的溶解度会迅速增大,造成超临界状态下水溶液中H₂CO₃、HCO₃⁻、CO₃²⁻等腐蚀性介质的浓度增大,相应的阴极反应速率加快,最终加快腐蚀速率^[28]。与CO₂在水中溶解度增大类似,在低压气态环境中,水在CO₂中的溶解度远大于超临界环境^[29]。Wei等人^[29]计算出1 MPa时水在CO₂中的溶解度约为10 MPa时的4倍,这说明低压时有较多的水分溶解于CO₂中,只有少量水分凝结析出;而超临界环境下恰恰相反,大量的水凝结在钢材表面,其中的腐蚀性物质浓度远高于低压环境,因此腐蚀程度更严重。

2.2 温度的影响

相关研究表明,温度会改变钢材表面腐蚀产物膜的结构,进而影响腐蚀速率^[29]。在CGUS过程中,井下管柱的埋藏深度通常超过800 m^[30-31],温度随着埋藏深度的增大可从常温升高至100 °C左右^[32],因此对该温度范围内钢材CO₂腐蚀行为开展研究是发展CGUS技术的重要内容。

李大朋等^[33]通过试验发现:在CO₂分压4 MPa

的条件下,温度较低时,N80钢的腐蚀产物晶粒粗大,堆垛较疏松,保护性较差;温度升高后,腐蚀产物膜更致密,腐蚀速率降低。张均生等^[34]也研究了不同温度对平均腐蚀速率和点蚀速率的影响。结果表明:在30 °C时,平均腐蚀速率与点蚀速率均处于较低水平;而随着温度的升高,平均腐蚀速率于60 °C达到最大值,点蚀速率于90 °C达到最大值;温度继续升高至120 °C,腐蚀产物膜与基体间结合更加紧密,保护作用增强,腐蚀速率下降。李党国等^[35]利用交流阻抗技术研究了在模拟地层水中温度对钢材CO₂腐蚀的影响。他们观察到:低温下出现了与双电层电容和传递电阻有关的高频容抗弧,对应于腐蚀产物膜活性溶解的中低频感抗弧和与腐蚀产物膜生成有关的低频容抗弧3个时间常数;随着温度的升高,感抗弧逐渐缩小直至消失,而低频容抗弧则逐渐扩大,有利于腐蚀产物膜的生成;传递电阻也逐渐增大,说明腐蚀产物膜的致密性增强,从而更好地保护基体,减小腐蚀速率。就目前而言,针对CGUS环境中温度变化对CO₂状态的变化、CO₂与水的互溶度、钢材表面腐蚀机理等方面的研究并不多见,依然需要开展针对性的试验进行探究。

2.3 流速的影响

流速的变化会改变钢材表面腐蚀产物膜的结构性能,如致密程度、对钢材的保护作用等^[36]。高纯良等^[37]研究了流速对N80钢CO₂腐蚀行为的影响,结果表明,随着流速的增大,腐蚀产物膜的破坏加剧,保护性降低,腐蚀速率几乎呈指数形式增长。李岩岩等^[38]发现,在超临界CO₂环境中,流体流动加速了腐蚀性物质向钢材表面传质过程,同时对钢材表面施加了剪切应力,破坏了FeCO₃膜的完整性和致密性(图4^[38]),从而加快了腐蚀速率。除此之外,流速变化还可能造成钢材的局部腐蚀^[39-40]。Schmitt等人^[40]研究发现,当流体的流动速度或强度达到一定程度时,就能够抑制具有保护作用的腐蚀产物膜的再生,而局部腐蚀就会在腐蚀产物膜剥落的部位发生。虽然目前已经明确了流速对钢材腐蚀会产生一定的影响,但针对高浓度CO₂环境,特别是在环境条件十分复杂的地层作用下多相流对钢材腐蚀造成影响的研究并不多见,因此仍然需要进行大量的实验研究以探明在CGUS环境中流体流动条件下钢材的腐蚀行为及腐蚀机理。

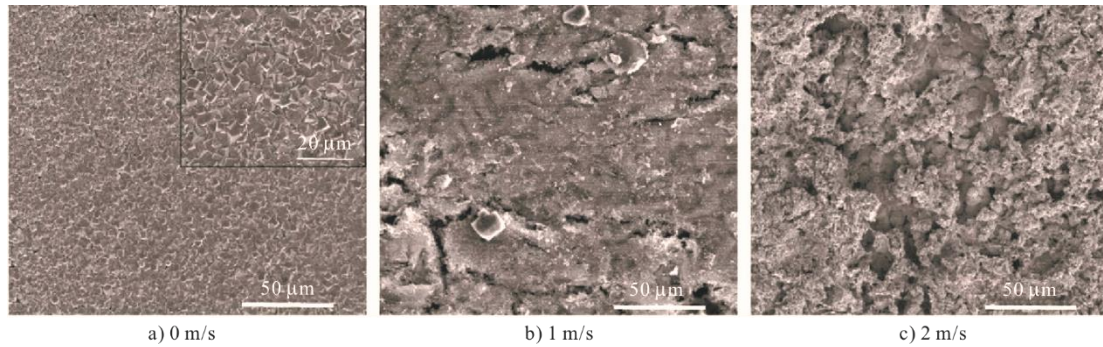


图 4 N80 钢在 60 °C、不同流速超临界 CO₂ 地层水中腐蚀 24 h 后的表面形貌

Fig.4 Surface morphology of N80 steel after corrosion in supercritical CO₂ formation water at 60 °C and different flow rates for 24 h

2.4 矿化度和 pH 值的影响

随着石油和天然气需求量的不断增大，越来越多的非常规油气田被勘探和开采^[41-42]，由于这类油气田的矿化度较高，腐蚀性较强，CGUS 应用风险也随之增大。目前的研究主要关注高矿化度采出水对钢材 CO₂ 腐蚀的影响^[43-44]。Dong 等人^[45]研究发现，随着矿化度的增加，X60 钢腐蚀产物的形态和密度发生了改变，钢的表面腐蚀产物由松散变为致密，保护性增强。薛玉娜等^[46]采用电化学方法研究了 CT80 钢在高矿化度油井水中的腐蚀行为以及矿化度对腐蚀过程的影响。结果表明，随着矿化度的增大，CT80 钢的开路电位正移，电荷传递电阻先减小后增大，在电阻最小时出现腐蚀速率最大值。出现这种结果，可能与溶液中的溶解氧有关。

溶液的 pH 值是影响钢制管材腐蚀的重要因素。Wang 等人^[47]发现，随着 pH 值从 6 降至 2，碳钢的腐蚀速率增加了近 10 倍。Pessu 等人^[48]研究了 pH 值对 X65 钢在 CO₂ 饱和盐水中点蚀行为的影响。结果表明，随着 pH 值的增大，X65 钢表面的腐蚀产物由无保护性的 Fe₃C 逐渐演变为具有保护作用的 FeCO₃，总的腐蚀速率也随之降低。Deng 等人^[49]采用电化学方法研究了不同 pH 值对 X80 钢冲蚀行为的影响，发现随着 pH 值的增加，X80 钢的自腐蚀电位负移，腐蚀电流密度呈逐渐减小的趋势，阻抗谱图的电容和电阻弧半径逐渐增大，总极化电阻增大，腐蚀速率降低，耐蚀性提高（图 5^[49]）。

以上研究结果表明：在单一条件下，随着矿化度的增大，钢材的腐蚀速率随之加快；随着 pH 的增大，钢材的腐蚀速率随之减慢。但在多相条件下，两者对钢材 CO₂ 腐蚀的影响程度和影响规律依然没有达成统一的认识，还需要进一步的探究。

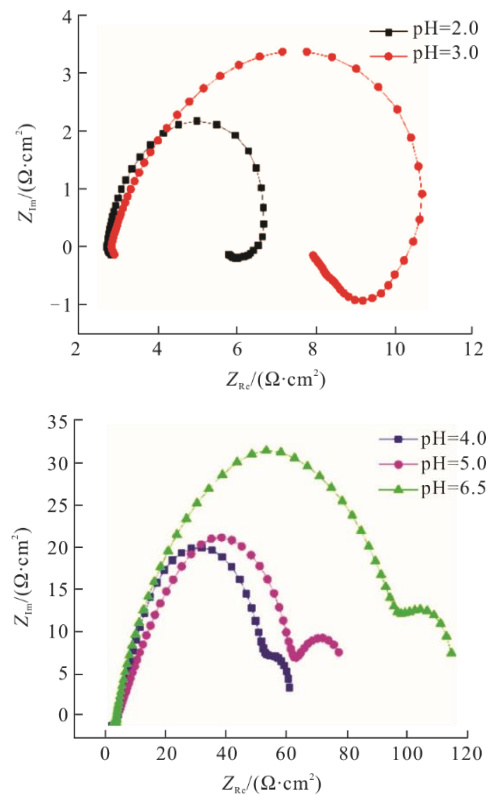


图 5 X80 钢在不同 pH 值下阻抗谱图

Fig.5 Impedance spectra of X80 steel at different pH values

2.5 其他杂质的影响

在 CGUS 过程中，想要得到单一的 CO₂ 环境是几乎不可能做到的。地层中往往含有一定量的水和腐蚀性杂质（如 O₂、SO₂、H₂S、NO₂），这些杂质与 H₂O、CO₂ 共同作用，对钢材造成更为严重的腐蚀^[50-52]。

O₂ 作为一种强氧化剂，它的存在（特别是当 O₂ 与 CO₂ 在水中共存时）会对钢材受 CO₂ 腐蚀产生影响。黄天杰等^[51]发现：当 CO₂/O₂ 体系中 CO₂ 分压

大于 O_2 分压时, N80 钢的腐蚀以 CO_2 腐蚀为主, 腐蚀产物膜的成分主要为 $FeCO_3$, 产物膜呈晶态结构, 具有较好的保护作用; 而当 O_2 分压较大时, 则是以 O_2 腐蚀为主, 腐蚀产物膜的成分以 Fe 的氧化物为主, $FeCO_3$ 只占少部分, 产物膜疏松, 几乎没有保护作用。孙永涛等^[53]的研究也得到了类似的结果: 当 CO_2/O_2 体系中 O_2 为微量时, 起主导作用的是 CO_2 腐蚀过程, CO_2 参与反应形成的 $FeCO_3$ 具有保护作用; 而体系中存在 O_2 时, 生成的 $FeOOH$ 或 Fe_2O_3 不具有保护作用。

H_2S 通常来源于天然气生产及燃烧过程, 是 CGUS 中常见的杂质成分^[54]。与 CO_2/O_2 相比, CO_2/H_2S 体系中的腐蚀行为更为复杂。学者们^[55-56]认为在 CO_2/H_2S 体系中, CO_2 对腐蚀具有促进作用, 随着其相对含量的增加, 腐蚀过程将逐步转化为由 CO_2 主导。而 H_2S 既可以参与阴极反应, 加剧 CO_2 腐蚀; 也可与 Fe 反应生成 FeS 膜, 减缓腐蚀。因此在 CO_2 和 H_2S 共存的环境中, 两者具有竞争或协同效应。目前针对 CO_2/H_2S 的研究, 主要是从分压比这一因素切入, 但现有的研究对两者主导腐蚀的分压比界限划分还没有统一的标准。Sridhar 等人^[57]认为: CO_2/H_2S 的分压比大于 200 时 (CO_2 主导腐蚀), CO_2 是主要的腐蚀介质, 腐蚀速率与钢材表面生成的 $FeCO_3$ 膜的结构性能密切相关; CO_2/H_2S 的分压比小于或等于 200 时 (H_2S 主导腐蚀), H_2S 的存在会使钢材表面优先生成一层致密的 FeS 膜, 从而阻碍 $FeCO_3$ 膜的生成, 而这层 FeS 膜是否起保护作用则与温度和酸碱度有关。对于分压比界限的划分, Pots 等人^[58]持有不同的观点。他们认为当 CO_2/H_2S 的分压比小于 20 时, H_2S 控制腐蚀过程, 腐蚀产物主要为 FeS ; 当分压比处于 20~500 时, CO_2 与 H_2S 混合交替控制腐蚀过程, 腐蚀产物包含 FeS 和 $FeCO_3$; 当分压比大于 500 时, CO_2 控制腐蚀过程, 腐蚀产物主要为 $FeCO_3$ 。

SO_2 同样会对钢材的腐蚀造成影响。其原因在于 SO_2 与水反应后生成 H_2SO_3 , 从而降低了体系的 pH 值。当上述体系中同时存在 O_2 时, H_2SO_3 进一步转化为 H_2SO_4 , 从而造成更严重的腐蚀问题^[59-60]。相关研究表明, 当 O_2 、 H_2S 、 SO_2 、 NO_2 这些腐蚀性杂质共存时, 可能会相互反应, 形成新的腐蚀性物质 (如 H_2SO_4 、 HNO_3 、S 等), 这些物质的存在会影响钢材的腐蚀进程^[61-62]。Barker 等人^[63]系统总结了各种杂质之间可能发生的作用及钢材在相应环

境中的腐蚀机制, 指出除了在溶液-钢材界面发生电化学腐蚀之外, O_2 、 H_2S 、 SO_2 、 NO_2 之间还可以发生许多反应, 但这些反应对腐蚀产生的影响仍不明确, 还有待于进一步研究。

除了气体之外, 地层溶液中的一些离子同样影响钢材的腐蚀行为。当溶液中存在 Cl^- 时, 钢材的腐蚀速率会受到很大的影响。在通常情况下, Cl^- 会对钝化膜造成破坏, 容易导致点蚀的发生^[64]。Zhang 等人^[65]通过电化学技术研究了 J55 钢在 $NaCl/NaHCO_3$ 溶液中的点蚀行为, 发现随着 Cl^- 的加入, 腐蚀速率增加。Liu 等人^[66]研究发现随着 Cl^- 含量的增加, N80 钢的腐蚀速率先增大后减小。在达到最大值之前, Cl^- 含量的增加加快了阳极反应速率, 促进了腐蚀; 而达到最大值后, Cl^- 含量的增加降低了 CO_2 的溶解度, 并对溶液中其他物质参与腐蚀反应产生影响, 导致腐蚀速率降低。而当溶液中存在 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 时, 两者可以降低 CO_2 的溶解度, 并产生 $CaCO_3$ 和 $MgCO_3$ 沉淀。由于 $CaCO_3$ 和 $MgCO_3$ 的晶体结构与 $FeCO_3$ 相似, Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 能够替代 $FeCO_3$ 结构中的 Fe^{2+} , 这可能导致腐蚀产物层结构形态和保护性能的改变, 从而影响 CO_2 腐蚀钢材的机制^[67]。

3 腐蚀控制措施

3.1 缓蚀剂

缓蚀剂是一种以适当的浓度和形式存在于环境中时, 可以防止或减缓材料腐蚀的化合物或混合物^[68]。添加缓蚀剂是钢材腐蚀防护中较为有效和廉价的方法, 特别是在石油天然气开采和运输过程中得到了广泛的应用。针对 CO_2 腐蚀环境, 研发的缓蚀剂主要有咪唑啉类缓蚀剂、有机胺类缓蚀剂、季铵盐类缓蚀剂 3 类。

目前, 在能够抑制 CO_2 腐蚀的缓蚀剂中, 咪唑啉及其衍生物的用量是最大的。其分子结构主要包括含 N 的五元杂环 (咪唑啉环)、 R_1 基团和 R_2 基团 (图 6)。赵景茂等^[69]研究了咪唑啉类缓蚀剂在 CO_2/H_2S 环境中的缓蚀效果, 结果表明缓蚀效率可达 86.8%。有机胺可以吸附在金属表面, 抑制 Fe 氧化菌的生长, 抵抗 CO_2 和微生物双重腐蚀^[70]。刘宏伟等^[71]研究了十二胺缓蚀剂对 Q235 钢的缓蚀效果, 发现在静态条件下十二胺缓蚀剂的缓蚀效率可达 93.44%; 而在动态条件下, 最低缓蚀效率也达到了 87.93%, 缓蚀效果较好。事实上, 单组分缓蚀剂已经难以满足越来越苛刻的 CO_2 腐蚀环境。因此,

研究人员尝试将缓蚀效果显著的咪唑啉类缓蚀剂与其他缓蚀剂复配,从而得到缓蚀效果更好的缓蚀剂。咪唑啉季铵盐具有比单组份咪唑啉更好的缓蚀性能,特别是在高温高压 CO₂/H₂S 环境下,可形成性能稳定且不易分解的有机膜,具有较好的抗硫性能^[72]。Harris 等人^[73]研究了氯化二甲基苄基烃铵缓蚀剂对碳钢 CO₂ 腐蚀的影响,结果表明,缓蚀剂的缓蚀效果受温度影响,在高温条件下,缓蚀剂的加入会破坏碳钢表面形成的 FeCO₃ 保护膜,造成缓蚀效率降低。因此,选择应用于高温条件的缓蚀剂时,应考虑其对腐蚀产物膜的影响,而关于这部分内容的研究还较为少见。

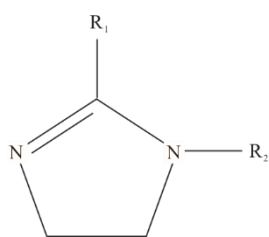


图6 咪唑啉类缓蚀剂基本结构

Fig.6 Basic structure of imidazoline corrosion inhibitor

尽管缓蚀剂的研究已经取得了较多成果,但大多是在实验室较为理想的 CO₂ 腐蚀环境得到的结果,实际 CO₂ 腐蚀环境十分复杂,缓蚀机理需进一步加强。能够适应大多数 CO₂ 腐蚀环境的缓蚀剂尚未面世,想要开发出绿色高效且适用范围广的缓蚀剂仍然需要不断的探索。

3.2 涂层

涂层也是一种应用广泛的防腐措施。对于钢材而言,有机涂层和金属涂层具有优异的屏障性能与阴极保护性能,可以保护其免受腐蚀的危害^[74-75]。

贾晋坤等^[76]将高温热还原氧化石墨烯(TRGO)作为二维纳米填料添加到聚酰亚胺(PI)聚合物基质中,制备出了 TRGO/PI 纳米复合耐蚀涂层,其在海水中具有良好的腐蚀防护效果。蒋穹等^[77]制备出了热烧结铝锌硅合金涂层,其具有阴极保护作用,并且 Al-Zn-Si 合金延缓了涂层金属粉末的消耗,使牺牲阳极的腐蚀速率减慢。管铁鑫^[78]通过电化学技术测试了 Fe 基非晶涂层抗 CO₂ 腐蚀的能力,并与其他几种金属进行了比较,结果表明,Fe 基非晶涂层的抗 CO₂ 腐蚀能力显著高于 316L 和 Cr13 等耐蚀金属,具有优异的耐蚀性能。王珂等^[79]测试了 2 种涂层油管在油田 CO₂ 环境中耐蚀性能,结果表明,

与普通无涂层油管相比,内涂层油管的腐蚀速率远小于普通油管。

目前已经研制出的涂层种类繁多,且均具有良好的防腐性能,然而涂层的现场应用实例并不多见,原因可能在于涂层的制备成本较高,需要通过进一步的研究以降低其应用成本。此外,针对 CGUS 环境中用于保护钢材的防腐涂层研究还较为罕见,仍然需要通过大量实验对防腐涂层的成分、防腐机理等进行探究。

3.3 耐蚀合金

在含有 CO₂ 的腐蚀环境下,选用耐蚀性好的钢材往往能够有效地延缓或阻碍腐蚀。相关研究表明,在钢材中加入 Cr 元素能够显著提高其耐蚀性,且成本要低于同等级的传统碳钢^[80]。谢涛等^[81]对 N80、L80、1Cr、3Cr、13Cr 等 5 种不同材质油套管钢进行了 CO₂ 腐蚀试验发现,随着 Cr 含量的增加,油套管钢的腐蚀速率明显降低。Muraki 等人^[82]观察到 Cr 钢在形成腐蚀产物膜之前,其瞬时腐蚀速率高于碳钢,但随后便显著降低。他们认为发生这一现象的原因在于 Cr 钢表面形成了具有保护作用的腐蚀产物膜,提高了 Cr 钢的抗 CO₂ 腐蚀性能。Cr 钢表面腐蚀产物膜的主要成分为 Cr(OH)₃ 和 Cr₂O₃,其中 Cr(OH)₃ 能够阻碍 FeCO₃ 的形成,降低腐蚀产物膜中 FeCO₃ 的含量,使腐蚀产物膜变得致密,从而起到保护作用^[83]。大多数耐蚀合金,如钛合金、316 合金、镍基合金等^[84]都含有 Cr 元素,并且每种耐蚀合金 Cr 元素含量及与其他合金元素含量的比例有所差异。这些合金在受到 CO₂ 腐蚀时,表面也会形成含有 Cr 元素的腐蚀产物层,并具有优良的抗 CO₂ 腐蚀性能。吕祥鸿等^[85]研究发现,TC4 钛合金在含 CO₂ 地层水中处于钝化状态,随着温度的升高,其最大腐蚀速率仅为 0.001 2 mm/a。Firouzdor 等人^[86]研究了 3 种镍基合金在超临界 CO₂ 中的腐蚀行为,发现 3 种镍基合金均表现出优异的耐蚀性,并且三者的表面都有一层富 Cr 氧化物。

综上所述,耐蚀合金抗 CO₂ 腐蚀性能已经得到证明,但对于 Cr 元素的添加量及其与其他合金元素含量的比例对钢材耐蚀性能的影响程度还不够明确,依然需要大量的实验进行深入研究。此外,在面对高浓度 CO₂ 的苛刻腐蚀环境时,可以将耐蚀合金与缓蚀剂或涂层结合使用,从而得到更好的抗 CO₂ 腐蚀效果。然而,目前关于这方面的研究鲜有报道,还有待于深入研究。

4 研究展望

总体而言,目前针对CGUS环境中的CO₂腐蚀钢材问题的研究仍然较少,在高浓度CO₂腐蚀钢材机理、各项环境因素影响CO₂腐蚀机制、CO₂腐蚀防护技术等方面的研究仍然存在一定的局限性。基于上述局限性,本文总结了CGUS环境中钢材腐蚀方向的研究展望,具体包括:

1) 当前对CO₂腐蚀钢材的反应机制依然存在争议,特别是中间产物对阴极和阳极反应过程的影响尚未厘清,需要通过大量的实验进一步探究。

2) CO₂腐蚀环境,特别是针对高浓度CO₂多相流环境中的各项因素对CO₂腐蚀的影响机制,以及它们共存时的协同作用和交互影响规律尚未完全阐明,需要大量的、系统的实验加以研究。

3) CO₂腐蚀防护技术仍存在应用范围窄、成本偏高的局限,缓蚀剂及涂层的应用范围具有一定的局限性。如想实现大规模的应用,开发适用范围广、使用成本低、绿色高效的缓蚀剂将是今后研究的重点。此外,还需要对高压高浓度CO₂等更为苛刻条件下的缓蚀剂与涂层的研发开展更加深入的研究。耐蚀合金的研发还不够充分,特别是对耐蚀合金中的耐蚀元素的含量及其对腐蚀程度的影响还需要继续研究。

[参考文献]

- [1] IPCC. Climate Change 2021: The physical science basis. Contribution of working group I to the sixth assessment report of the intergovernmental panel on climate change[R]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 2021: 2391.
- [2] 张烈辉, 张安安, 陈怡男, 等. 钻完井电气化“电代油”技术助力油气行业实现“双碳”目标[J]. 油气藏评价与开发, 2022, 12(5): 703-710.
ZHANG Liehui, ZHANG An'an, CHEN Yi'nan, et al. Electricity substitution technology of drilling and completion electrification promote petroleum and gas industry to achieve “carbon peak and neutrality” targets[J]. Reservoir Evaluation and Development, 2022, 12(5): 703-710.
- [3] 唐良睿, 贾英, 严瑾, 等. 枯竭气藏CO₂封存潜力计算方法研究[J]. 油气藏评价与开发, 2021, 11(6): 858-863.
TANG Liangrui, JIA Ying, YAN Jin, et al. Study on calculation method of CO₂ storage potential in depleted gas reservoir[J]. Petroleum Reservoir Evaluation and Development, 2021, 11(6): 858-863.
- [4] 张力为, 李琦. 二氧化碳地质利用与封存的风险管理[M]. 北京: 科学出版社, 2020: 1-10.
ZHANG Liwei, LI Qi. Risk management of CO₂ geological utilization and storage[M]. Beijing: Science Press, 2020: 1-10.
- [5] 刘朝阳, 何向阳, 吴佳羽. 渤海某平台海底管道腐蚀评估研究[J]. 全面腐蚀控制, 2021, 35(5): 64-68.
LIU Zhaoyang, HE Xiangyang, WU Jiayu. Study on corrosion assessment and control measures for submarine pipeline of a platform in Bohai Sea[J]. Total Corrosion Control, 2021, 35(5): 64-68.
- [6] 元冠玲. 齐鲁二化工厂至正理庄油田高 89 地区 CO₂ 输送管道及液化分离工程方案研究[D]. 青岛: 中国石油大学(华东), 2014: 1-5.
QI Guanling. CO₂ pipeline from Qilu No.2 Chemical Plant to Gao 89 Area of Zhenglizhuang Oilfield and liquefaction separation project scheme study[D]. Qingdao: China University of Petroleum (East China), 2014: 1-5.
- [7] 谢尚贤, 韩培慧, 钱昱. 大庆油田萨南东部过渡带注 CO₂ 驱油先导性矿场试验研究[J]. 油气采收率技术, 1997, 4(3): 13.
XIE Shangxian, HAN Peihui, QIAN Yu. Pilot field test study on CO₂ injection flooding in the eastern Sanan transition zone of Daqing Oilfield[J]. Oil and Gas Recovery Technology, 1997, 4(3): 13.
- [8] 王高峰, 廖广志, 李宏斌, 等. CO₂ 驱气机理与提高采收率评价模型[J]. 油气藏评价与开发, 2022, 12(5): 734-740.
WANG Gaofeng, LIAO Guangzhi, LI Hongbin, et al. Mechanism and calculation model of EOR by CO₂ flooding[J]. Reservoir Evaluation and Development, 2022, 12(5): 734-740.
- [9] 郭德明, 潘毅, 孙扬, 等. 低渗稠油油藏降黏剂-CO₂ 复合驱提高采收率机理研究[J]. 油气藏评价与开发, 2022, 12(5): 794-802.
GUO Deming, PAN Yi, SUN Yang, et al. EOR mechanism of viscosity reducer-CO₂ combined flooding in heavy oil reservoir with low permeability[J]. Reservoir Evaluation and Development, 2022, 12(5): 794-802.
- [10] RUSSICK E M, POULTER G A, ADKINS C L J, et al. Corrosive effects of supercritical carbon dioxide and cosolvents on metals[J]. Journal of Supercritical Fluids, 1996, 9: 43.
- [11] IKEDA A, UEDA M, MUKAI S. CO₂ behavior of carbon and Cr steels[J]. Advances in CO₂ Corrosion, 1984, 1: 39-51.
- [12] 孙丽, 徐庆磊, 方炯, 等. CO₂ 腐蚀与防护研究[J]. 焊管, 2009, 32(3): 23-26.
SUN Li, XU Qinglei, FANG Jiong, et al. Corrosion and protection of CO₂[J]. Welded Pipe and Tube, 2009, 32(3): 23-26.
- [13] 张国安, 陈长风, 路民旭, 等. 油气田中 CO₂ 腐蚀的预测模型[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2005, 25(2): 119-123.
ZHANG Guoan, CHEN Changfeng, LU Minxu, et al. Prediction model of CO₂ corrosion in oil and gas fields[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2005, 25(2): 119-123.
- [14] ZHANG G A, CHENG R F. Electrochemical characterization and computational fluid dynamics simulation of flow-accelerated corrosion of X65 steel in a CO₂-saturated oilfield formation water[J]. Corrosion Science, 2010, 52(8): 2716-2724.
- [15] 陈长风, 路民旭, 赵国仙, 等. N80 油管钢 CO₂ 腐蚀点蚀行为[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2003, 23(1): 21-25.
CHEN Changfeng, LU Minxu, ZHAO Guoxian, et al. Corrosion pitting behavior of CO₂ corrosion in N80 tubing steel[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2003, 23(1): 21-25.
- [16] REMITA E, TRIBOLLET B, SUTTER E, et al. Hydrogen evolution in aqueous solutions containing dissolved CO₂:

- quantitative contribution of the buffering effect[J]. *Corrosion Science*, 2008, 50(5): 1433-1440.
- [17] KAHYARIAN A, BROWN B, NESIC S. The unified mechanism of corrosion in aqueous weak acids solutions: a review of the recent developments in mechanistic understandings of mild steel corrosion in the presence of carboxylic acids, carbon dioxide, and hydrogen sulfide[J]. *Corrosion*, 2020, 76(3): 268-278.
- [18] KAHYARIAN A, NESIC S. On the mechanism of carbon dioxide corrosion of mild steel: experimental investigation and mathematical modeling at elevated pressures and non-ideal solutions[J]. *Corrosion Science*, 2020, 173: 108719.
- [19] KAHYARIAN A. Mechanism and prediction of mild steel corrosion in aqueous solutions containing carboxylic acids, carbon dioxide, and hydrogen sulfide[D]. Ohio University, 2018: 290-301.
- [20] 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.
- [21] GULBRANDSEN E, BILKOVA K. Solution chemistry effects on corrosion of carbon steels in presence of CO₂ and acetic acid[C]// CORROSION 2006 Conference & Expo. San Diego, CA: NACE International, 2006: 06364.
- [22] HEUSLER K E. Effect of hydrogen ion concentration on electrochemical behavior of active iron in acidic solution: reaction mechanism $Fe \rightleftharpoons Fe^{2+} + 2e$ [J]. *Journal of Electrochemistry, Reports of the Bunsen Society for Physical Chemistry*, 1958, 62(5): 582-587.
- [23] BOCKRIS J O M, DRAZIC D, DESPIC A R. The electrode kinetics of the deposition and dissolution of iron[J]. *Electrochimica Acta*, 1961, 4(2/3/4): 325-361.
- [24] BOCKRIS J O M, DRAZIC D. The kinetics of deposition and dissolution of iron: effect of alloying impurities[J]. *Electrochimica Acta*, 1962, 7(3): 293-313.
- [25] KAHYARIAN A, BROWN B, NESIC S. Electrochemistry of CO₂ corrosion of mild steel: effect of CO₂ on iron dissolution reaction[J]. *Corrosion Science*, 2017, 129: 146-151.
- [26] 吴保玉, 宋振云, 陈平. N80/J55 油管钢在超临界 CO₂/H₂O 体系中腐蚀行为研究[J]. *钻采工艺*, 2021, 44(2): 66-70.
WU Baoyu, SONG Zhenyun, CHEN Ping. Corrosion behavior of N80/J55 tubing steel in supercritical CO₂/H₂O system[J]. *Drilling & Production Technology*, 2021, 44(2): 66-70.
- [27] DUAN Z, SUN R. An improved model calculating CO₂ solubility in pure water and aqueous NaCl solutions from 273 to 533 K and from 0 to 2 000 bar[J]. *Chemical Geology*, 2003, 193(3/4): 257-271.
- [28] ZHANG Y C, PANG X L, QU S P, et al. Discussion of the CO₂ corrosion mechanism between low partial pressure and supercritical condition[J]. *Corrosion Science*, 2012, 59: 186.
- [29] WEI L, PANG X L, ZHOU M, et al. Effect of exposure angle on the corrosion behavior of X70 steel under supercritical CO₂ and gaseous CO₂ environments[J]. *Corrosion Science*, 2017, 121: 57.
- [30] BACHU S. Screening and ranking of sedimentary basins for sequestration of CO₂ in geological media in response to climate change[J]. *Environmental Geology*, 2003, 44(3): 277-289.
- [31] BACHU S. CO₂ storage in geological media: Role, means, status and barriers to deployment[J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2008, 34(2): 254-273.
- [32] WU H Q, BAI B, LI X C, et al. An explicit finite difference model for prediction of wellbore pressure and temperature distribution in CO₂ geological sequestration[J]. *Greenhouse Gases: Science and Technology*, 2017, 7(2): 353-369.
- [33] 李大朋, 马文海, 张雷, 等. 温度对油管钢 CO₂ 腐蚀行为的影响[J]. *腐蚀与防护*, 2012, 33(增刊 2): 81-84.
LI Dapeng, MA Wenhai, ZHANG Lei, et al. Effect of temperature on CO₂ corrosion behavior of tubing steel[J]. *Corrosion and Protection*, 2012, 33(Suppl.2): 81-84.
- [34] 张均生, 武会宾, 王立东, 等. 温度对 X80 管线钢 CO₂ 腐蚀行为的影响[J]. *热加工工艺*, 2012, 41(14): 19-22.
ZHANG Junsheng, WU Huibin, WANG Lidong, et al. Effect of temperature on CO₂ corrosion behavior of X80 pipeline steel[J]. *Hot Working Technology*, 2012, 41(14): 19-22.
- [35] 李党国, 冯耀荣, 白真权, 等. 温度对 N80 在饱和 CO₂ 地层水中腐蚀电化学性能的影响[J]. *中国腐蚀与防护学报*, 2008, 28(4): 104-108.
LI Dangguo, FENG Yaorong, BAI Zhenquan, et al. Effect of temperature on electrochemical performance of N80 in saturated CO₂ formation water[J]. *Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection*, 2008, 28(4): 104-108.
- [36] GAO K W, YU F, PANG X L, et al. Mechanical properties of CO₂ corrosion product scales and their relationship to corrosion rates[J]. *Corrosion Science*, 2008, 50: 2796.
- [37] 高纯良, 李大朋, 张雷, 等. 流速对油管 N80 钢 CO₂ 腐蚀行为的影响[J]. *腐蚀与防护*, 2013, 34(12): 1090-1097.
GAO Chunliang, LI Dapeng, ZHANG Lei, et al. Effect of flow rate on CO₂ corrosion behavior of N80 steel for tubing[J]. *Corrosion and Protection*, 2013, 34(12): 1090-1097.
- [38] 李岩岩, 刘丹, 朱光宇, 等. 超临界 CO₂ 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 Yanyan, LIU Dan, ZHU Guangyu, et al. Effect of temperature and flow rate on corrosion behavior of N80 carbon steel in supercritical CO₂[J]. *Surface Technology*, 2020, 49(3): 35-41.
- [39] NESIC S, WANG S H, CAI J Y, et al. Integrated CO₂ corrosion multiphase flow model[C]//SPE International Symposium on Oilfield Corrosion. Aberdeen, UK: Society of Petroleum Engineers, 2004: 87555.
- [40] SCHMITT G A, MUELLER M. Critical wall shear stresses in CO₂ corrosion of carbon steel[C]//CORROSION 1999 Conference & Expo. San Antonio TX: NACE International, 1999: 99044.
- [41] DONG B J, ZENG D Z, YU Z M, et al. Corrosion mechanism and applicability assessment of N80 and 9Cr steels in CO₂ auxiliary steam drive[J]. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2019, 28(2): 1030-1039.
- [42] 王英伟, 伍顺伟, 覃建华, 等. 超临界 CO₂ 浸泡对玛湖不同黏土矿物含量砂砾岩储层渗透率影响[J]. *油气藏评价与开发*, 2021, 11(6): 837-844.
WANG Yingwei, WU Shunwei, QIN Jianhua, et al. Effects of supercritical CO₂ immersion on permeability of sandy conglomerate reservoir with different clay mineral content in Mahu[J]. *Petroleum Reservoir Evaluation and Development*, 2021, 11(6): 837-844.
- [43] LIU W, DOU J J, LU S L, et al. Effect of silty sand in formation water on CO₂ corrosion behavior of carbon

- steel[J]. *Applied Surface Science*, 2016, 367: 438-448.
- [44] DONG B J, ZENG D Z, YU Z M, et al. Effects of heat-stable salts on the corrosion behaviours of 20 steel in the MDEA/H₂S/CO₂ environment[J]. *Corrosion Engineering, Science and Technology*, 2019, 54(4): 339-352.
- [45] DONG B J, LIU W, WU F, et al. Determination of critical salinity of pitting and uniform corrosion of X60 under CO₂-O₂ coexistence environment[J]. *Anti-Corrosion Methods and Materials*, 2020, 67(2): 166-177.
- [46] 薛玉娜, 雒设计, 刘明, 等. CT80 连续油管钢的电化学腐蚀行为[J]. *腐蚀科学与防护技术*, 2013, 25(1): 23-29.
XUE Yuna, LUO Sheji, LIU Ming, et al. Electrochemical corrosion behavior of CT80 coiled tubing steel[J]. *Corrosion Science and Protection Technology*, 2013, 25(1): 23-29.
- [47] WANG H B, YU J P, LU C S. Investigation of the corrosion behavior of mild steel in the NH₄Cl/CO₂ corrosive medium[J]. *Transactions of the Indian Institute of Metals*, 2021, 74(11): 2631-2638.
- [48] PESSU F, BARKER R, NEVILLE A. The influence of pH on localized corrosion behavior of X65 carbon steel in CO₂-saturated brines[J]. *Corrosion*, 2015, 71(12): 1452-1466.
- [49] DENG S, LING D K, ZHOU B B, et al. pH effect of natural gas hydrate on X80 steel solid-liquid phase scouring corrosion[J]. *ACS omega*, 2021, 6(4): 3017-3023.
- [50] CUI L, KANG W, YOU H, et al. Experimental study on corrosion of J55 casing steel and N80 tubing steel in high pressure and high temperature solution containing CO₂ and NaCl[J]. *Journal of Bio-and Tribo-Corrosion*, 2021, 7(1): 1-14.
- [51] 黄天杰, 马锋, 范冬艳, 等. CO₂ 和 O₂ 的分压比对 N80 套管钢氧腐蚀行为研究[J]. *石油知识*, 2020(2): 58-59.
HUANG Tianjie, MA Feng, FAN Dongyan, et al. Study on oxygen corrosion behavior of N80 casing steel by CO₂ and O₂ partial pressure ratio[J]. *Petroleum Knowledge*, 2020(2): 58-59.
- [52] 侯保山. N80 钢高温高压 CO₂/O₂ 腐蚀及电化学行为研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2017: 32-39.
HOU Baoshan. CO₂/O₂ corrosion and electrochemical behavior of N80 steel at high temperature and pressure[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2017: 32-39.
- [53] 孙永涛, 付朝阳, 杨秀兰. 高温多元热流体注采中管材腐蚀分析[J]. *石油与天然气化工*, 2012, 41(4): 408-410.
SUN Yongtao, FU Chaoyang, YANG Xiulan. Corrosion analysis of pipe in high temperature multi thermal fluid injection and mining[J]. *Chemical Engineering of Oil & Gas*, 2012, 41(4): 408-410.
- [54] CHOI Y S, HASSANI S, VU T N, et al. Effect of H₂S on the corrosion behavior of pipeline steels in supercritical and liquid CO₂ environments[J]. *Corrosion*, 2016, 72(8): 999-1009.
- [55] BOLMER P W. Polarization of iron in H₂S-NaHS buffer[J]. *Corrosion*, 1965, 21(3): 69.
- [56] FIERRO G, INGO G M, MANCIA F. XPS investigation on the corrosion behavior of 13Cr martensitic stainless steel in CO₂-H₂S-Cl⁻ environment[J]. *Corrosion*, 1989, 45(10): 814-823.
- [57] SRIDHAR S, SAADEDINE T. Critical factors in predicting CO₂/H₂S corrosion in multiphase systems[R]. Houston: NACE, 1998: 12-20.
- [58] POTS B F M, JOHN R C. Improvement on De Waard-Milliams corrosion prediction and application to corrosion management[R]. Houston: NACE, 2002: 3-7.
- [59] SUN C, SUN J B, WANG Y, et al. Synergistic effect of O₂, H₂S and SO₂ impurities on the corrosion behavior of X65 steel in water-saturated supercritical CO₂ system[J]. *Corrosion Science*, 2016, 107: 193-203.
- [60] HUA Y, BARKER R, NEVILLE A. Understanding the influence of SO₂ and O₂ on the corrosion of carbon steel in water-saturated supercritical CO₂[J]. *Corrosion*, 2015, 71(5): 667-683.
- [61] HALSEID M, DUGSTAD A, MORLAND B. Corrosion and bulk phase reactions in CO₂ transport pipelines with impurities: review of recent published studies[J]. *Energy Procedia*, 2014, 63: 2557-2569.
- [62] SUN C, SUN J B, WANG Y, et al. Effect of impurity interaction on the corrosion film characteristics and corrosion morphology evolution of X65 steel in water-saturated supercritical CO₂ system[J]. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2017, 65: 117-127.
- [63] BARKER R, HUA Y, NEVILLE A. Internal corrosion of carbon steel pipelines for dense-phase CO₂ transport in carbon capture and storage (CCS): a review[J]. *International Materials Reviews*, 2017, 62(1): 1-31.
- [64] PAL S, BHADAURIA S S, KUMAR P. Pitting corrosion behavior of F304 stainless steel under the exposure of ferric chloride solution[J]. *Journal of Bio-and Tribo-Corrosion*, 2019, 5(4): 1-13.
- [65] ZHANG J, ZHAO W. Electrochemical noise analysis of pitting corrosion of J55 steel in NaCl+NaHCO₃ electrolytes[J]. *Surface and Interface Analysis*, 2011, 43(7): 1018-1021.
- [66] LIU Q Y, MAO L J, ZHOU S W. Effects of chloride content on CO₂ corrosion of carbon steel in simulated oil and gas well environments[J]. *Corrosion Science*, 2014, 84: 165.
ZHANG Tiansheng, ZHANG Hao, GAO Hong. Corrosion inhibitor[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2008: 1-8.
- [67] 张天胜, 张浩, 高红. 缓蚀剂[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008: 1-8.
ZHANG Tiansheng, ZHANG Hao, GAO Hong. Corrosion inhibitor[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2008: 1-8.
- [68] 马能平. 影响石油长输管道二氧化碳腐蚀的因素分析与控制措施[J]. *化学工程与装备*, 2010(2): 81-83.
MA Nengping. Analysis of factors influencing carbon dioxide corrosion in oil pipeline and control measures[J]. *Chemical Engineering and Equipment*, 2010(2): 81-83.
- [69] 赵景茂, 赵起锋, 姜瑞景. 咪唑啉缓蚀剂在 CO₂/H₂S 共存体系中的构效关系研究[J]. *中国腐蚀与防护学报*, 2017, 37(2): 142-147.
ZHAO Jingmao, ZHAO Qifeng, JIANG Ruijing. Study on structure-activity relationship of imidazoline corrosion inhibitor in CO₂/H₂S coexisting system[J]. *Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection*, 2017, 37(2): 142-147.
- [70] LIU H W, GU T Y, ZHANG G A, et al. Corrosion inhibition of carbon steel in CO₂-containing oilfield produced water in the presence of iron-oxidizing bacteria and inhibitors[J]. *Corrosion Science*, 2016, 105: 149-160.
- [71] 刘宏伟, 熊福平, 吕亚林, 等. 动态条件下十二胺对 Q235 碳钢 CO₂ 腐蚀的缓蚀行为研究[J]. *中国腐蚀与防护学报*, 2016, 36(6): 645-651.
LIU Hongwei, XIONG Fuping, LYU Yalin, et al. Study on inhibition of CO₂ corrosion of Q235 carbon steel by dodecamine under dynamic conditions[J]. *Journal of*

- Chinese Society for Corrosion and Protection, 2016, 36(6): 645-651.
- [72] 董猛, 刘烈炜, 刘月学, 等. 高温高压 H₂S/CO₂ 环境缓蚀剂分子结构与缓蚀性能关系的研究[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2012, 32(2): 157-162.
- DONG Meng, LIU Liewei, LIU Yuexue, et al. Study on the relationship between Molecular structure and corrosion inhibition performance of H₂S/CO₂ corrosion Inhibitor at high temperature and pressure[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2012, 32(2): 157-162.
- [73] HARRIS M. Effects of corrosion inhibitor on the corrosion behavior of low carbon steel in CO₂ Environment[D]. Akron: The University of Akron, 2017: 27-39.
- [74] 陈世刚, 赵文元, 孙常志, 等. 电化学合成聚吡咯及其腐蚀防护性能研究[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2009, 21(3): 4.
- CHEN Shigang, ZHAO Wenyuan, SUN Changzhi, et al. Electrochemical synthesis of polypyrrole and its corrosion protection performance[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2009, 21(3): 4.
- [75] FERREIRA E S, GIACOMELLI C, GIACOMELLI F C, et al. Evaluation of the inhibitor effect of L-ascorbic acid on the corrosion of mild steel[J]. Materials Chemistry and Physics, 2004, 83(1): 129-134.
- [76] 贾营坤, 陈培, 张青红, 等. 高温热还原氧化石墨烯/聚酰亚胺复合涂层的制备及防腐性能研究[J]. 无机材料学报, 2017, 32(12): 1257-1263.
- JIA Yingkun, CHEN Pei, ZHANG Qinghong, et al. Preparation and corrosion resistance of graphene oxide/polyimide composite coatings by thermal reduction at high temperature[J]. Journal of Inorganic Materials, 2017, 32(12): 1257-1263.
- [77] 蒋穹, 缪强, 姚正军, 等. 水性 Al-Zn-Si 合金涂层微观组织及腐蚀性能研究[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2012, 32(4): 311-316.
- JIANG Qiong, MIU Qiang, YAO Zhengjun, et al. Microstructures and corrosion properties of water-borne Al-Zn-Si alloy coatings[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2012, 32(4): 311-316.
- [78] 管轶鑫. 铁基非晶涂层在 CO₂ 驱采出液中腐蚀行为研究[D]. 大庆: 东北石油大学, 2018: 37-46.
- GUAN Yixin. Corrosion behavior of Fe-based amorphous coatings in CO₂ flooding produced liquid[D]. Daqing: Northeast Petroleum University, 2018: 37-46.
- [79] 王珂, 储开建, 马彬, 等. CO₂ 环境下油管腐蚀与涂层油管应用研究[J]. 表面技术, 2016, 45(8): 1-6.
- WANG Ke, CHU Kaijian, MA Bin, et al. Corrosion and application of coated tubing in CO₂ environment[J]. Surface Technology, 2016, 45(8): 1-6.
- [80] KERMANI M B, GONZALES J C, TURCONI G L, et al. Development of superior corrosion resistance 3% Cr steels for downhole applications[C]//CORROSION 2003 Conference & Expo. San Diego, CA: NACE International, 2003: 03116.
- [81] 谢涛, 林海, 许杰, 等. 不同材质油套管钢的 CO₂ 腐蚀行为[J]. 表面技术, 2017, 46(1): 211-217.
- XIE Tao, LIN Hai, XU Jie, et al. CO₂ Corrosion behavior of oil casing steel with different materials[J]. Surface Technology, 2017, 46(1): 211-217.
- [82] MURAKI T, HARA T, NOSE K, et al. Effects of chromium content up to 5% and dissolved oxygen on CO₂ corrosion[C]//CORROSION 2002 Conference & Expo. Denver, CO: NACE International, 2002: 02272.
- [83] 董晓焕, 姜毅, 付彩利, 等. 温度对 Cr13 不锈钢 CO₂ 腐蚀行为的影响[J]. 腐蚀与防护, 2012, 33(3): 196-198.
- DONG Xiaohuan, JIANG Yi, FU Caili, et al. Effect of temperature on CO₂ corrosion behavior of Cr13 stainless steel[J]. Corrosion and Protection, 2012, 33(3): 196-198.
- [84] CRAIG B D, SMITH L. Corrosion Resistant Alloys (CRAs) in the oil and gas industry[J]. Nickel Institute Technical Series, 2011, 1: 0073.
- [85] 吕祥鸿, 高文平, 谢俊峰, 等. 钛合金油管在苛刻井下环境中的抗腐蚀性能研究[J]. 热加工工艺, 2017, 46(6): 58-62.
- LYU Xianghong, GAO Wenping, XIE Junfeng, et al. Research on corrosion resistance of titanium alloy tubing in harsh downhole environment[J]. Hot Working Technology, 2017, 46(6): 58-62.
- [86] FIROUZDOR V, SRIDHARAN K, CAO G, et al. Corrosion of a stainless steel and nickel-based alloys in high temperature supercritical carbon dioxide environment[J]. Corrosion Science, 2013, 69: 281-291.

(责任编辑 刘永强)