

CO₂和细菌共存环境下的油气管道腐蚀与防护研究

吴晓霞¹, 周泽山², 周莎莎¹, 胡伟航¹, 邹巧兰¹, 彭名超³

¹重庆科技学院安全工程学院(应急管理学院), 重庆

²重庆科技学院石油与天然气工程学院, 重庆

³重庆民生燃气有限公司, 重庆

收稿日期: 2023年3月30日; 录用日期: 2023年5月10日; 发布日期: 2023年5月17日

摘要

随着我国部分油气管道进入老龄化阶段, 管道腐蚀将影响着油气管道的安全运行, 如何进行有效性防护是业界关注的问题之一, 因此, 油气管道的腐蚀防护研究显得尤为关键。腐蚀会造成管道过早失效或穿孔现象, 严重缩短管道使用寿命, 其中点蚀具有隐蔽性强、破坏性大的特点, 且环境因素对其腐蚀速率影响显著。本文概述了埋地管道受CO₂和细菌的腐蚀行为, 研究了CO₂和细菌对管道的腐蚀机理及腐蚀速率影响因素, 进一步说明了CO₂和细菌共存体系腐蚀情况, 总结了CO₂和细菌腐蚀油气管道的研究进展。本文分析结果可以有效预防管道失效或穿孔, 提高管道运行维护水平, 为管道的安全经济运行提供保障。

关键词

油气管道, 腐蚀机理, 防护措施

Study on Corrosion and Protection of Oil and Gas Pipelines under the Coexistence of CO₂ and Bacteria

Xiaoxia Wu¹, Zeshan Zhou², Shasha Zhou¹, Weihang Hu¹, Qiaolan Zou¹, Mingchao Peng³

¹School of Safety Engineering (School of Emergency Management), Chongqing University of Science and Technology, Chongqing

²School of Petroleum Engineering, Chongqing University of Science and Technology, Chongqing

³Chongqing Minsheng Gas Co., Ltd., Chongqing

Received: Mar. 30th, 2023; accepted: May 10th, 2023; published: May 17th, 2023

文章引用: 吴晓霞, 周泽山, 周莎莎, 胡伟航, 邹巧兰, 彭名超. CO₂和细菌共存环境下的油气管道腐蚀与防护研究[J]. 化学工程与技术, 2023, 13(3): 199-208. DOI: 10.12677/hjct.2023.133023

Abstract

With the aging of some oil and gas pipelines in China, pipeline corrosion will affect the safe operation of oil and gas pipelines. How to carry out effective protection is one of the concerns of the industry. Therefore, the research on corrosion protection of oil and gas pipelines is particularly critical. Corrosion will cause premature failure or perforation of pipelines and seriously shorten the service life of pipelines. Pitting corrosion has the characteristics of strong concealment and great destructiveness, and environmental factors have a significant impact on its corrosion rate. This paper summarizes the corrosion behavior of buried pipelines by CO₂ and bacteria, studies the corrosion mechanism of CO₂ and bacteria on pipelines and the influencing factors of corrosion rate, further explains the corrosion of CO₂ and bacteria coexistence system, and summarizes the research progress of CO₂ and bacteria corrosion of oil and gas pipelines. The analysis results of this paper can effectively prevent pipeline failure or perforation, improve the level of pipeline operation and maintenance, and provide a guarantee for the safe and economic operation of pipelines.

Keywords

Oil and Gas Pipelines, Corrosion Mechanism, Protective Measures

Copyright © 2023 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

近年来, 由于油气行业的迅速发展, 其逐渐成为传统化石燃料的理想代替能源, 其他各个国家也逐渐开始转向对页岩气的开发[1] [2]。目前, 我国页岩气的开发技术不够成熟, 使得页岩气的开发过程中会有一些缺陷, 从而可能导致会发生不同的事故, 如因腐蚀而发生泄漏等, 对工人的生命安全造成威胁并有经济损失[3]。如南川页岩气田开发过程中就遇到很多次因管道腐蚀而发生穿孔现象, 在 2019 年因腐蚀穿孔造成多次气体泄露[4]。细菌腐蚀大多存在于油气田采出水、海水、土壤、井下油管等厌氧环境[5]。长宁[6]、威远[7]、涪陵[8]等页岩气田等页岩气田都有报道关于因微生物腐蚀而导致腐蚀穿孔等事故。我国的西南地区在页岩气开发时发现了硫化氢的存在, 使得页岩气开采过程中增加了难度, 硫化氢会腐蚀开采设备, 从而出现硫化氢泄漏, 造成严重后果[9]。近几年的研究发现, 二氧化碳腐蚀在国内外的油气生产过程中逐渐成为重要障碍, 而涪陵页岩气等地方除了存在二氧化碳腐蚀, 细菌腐蚀也逐渐成为重要的障碍[10]。川渝某页岩气田因管道腐蚀穿孔而产生了严重的后果, 研究人员对因腐蚀而发生的穿孔失效源头进行了分析, 结果表明, CO₂ 腐蚀和细菌腐蚀是造成管道腐蚀穿孔的重要原因。因此, 在我国油气管道老龄化来临之前, 对管道的腐蚀和防护措施的研究显得尤为重要。本文将介绍 CO₂ 和细菌引起管道腐蚀的机理和影响腐蚀速率的因素, 为管道的防护工作提供一定的理论基础。

2. 二氧化碳腐蚀

2.1. 二氧化碳腐蚀机理

二氧化碳腐蚀在油气管道的腐蚀过程中占有很重要的地位, 二氧化碳的腐蚀机理从不同的角度出发有不同的腐蚀机理, 冯蓓等人[11]从二氧化碳全面腐蚀机理和二氧化碳局部腐蚀机理分析了二氧化碳的腐

蚀机理；李佳航等人[12]从均相化学反应、阴极反应、阳极反应、传质过程分析了二氧化碳的腐蚀机理；王馨昱[13]认为，二氧化碳腐蚀管道的机理主要是二氧化碳溶于水生成碳酸溶液，碳酸溶液与管道溶液发生电化学反应。

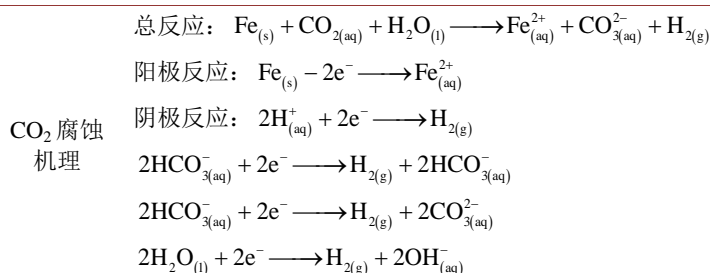
综上所述，二氧化碳的腐蚀机理如表 1 所示。

Table 1. Carbon dioxide corrosion mechanism

表 1. 二氧化碳腐蚀机理

类型	反应过程
铁的阳极氧化过程	$\text{Fe} + \text{OH}^- \longrightarrow \text{FeOH} + \text{e}^-$ $\text{FeOH} \longrightarrow \text{FeOH}^+ + \text{e}^-$ $\text{FeOH}^+ \longrightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{OH}^-$
全面腐蚀	pH < 4: $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{e}^- \longrightarrow \text{H}_{\text{ad}} + \text{H}_2\text{O}$ $\text{H}_2\text{CO}_3 \longrightarrow \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$ $\text{HCO}_3^- \longrightarrow \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$
	4 < pH < 6: $\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{e}^- \longrightarrow \text{H}_{\text{ad}} + \text{HCO}_3^-$
	pH > 6: $2\text{HCO}_3^- + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2 + 2\text{CO}_3^{2-}$
	$\text{CO}_{2\text{ad}} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_2\text{CO}_{3\text{ad}}$
	$\text{H}_2\text{CO}_{3\text{ad}} + \text{e}^- \longrightarrow \text{H}_{\text{ad}} + \text{HCO}_3^-$ $\text{H}_2\text{CO}_{3\text{ad}} + \text{H}_2\text{O}^+ \longrightarrow \text{H}_2\text{CO}_{3\text{ad}} + \text{H}_2\text{O}$
表面吸附的氢离子催化还原反应	$\text{H}_2\text{CO}_{3\text{ad}} + \text{e}^- \longrightarrow \text{H}_{\text{ad}} + \text{HCO}_3^-$
总的腐蚀反应:	$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{Fe} \longrightarrow \text{FeCO}_3 + \text{H}_2$
注：下标 ad 代表吸附在钢铁表面上的物质，sol 代表的溶液中的物质。	
局部腐蚀	二氧化碳的局部腐蚀是由腐蚀电偶作用形成的，这种腐蚀电偶是在含二氧化碳的介质中，腐蚀产物在管道表面不同区域形成的具有很强自催化特性的闭塞电池，这种局部腐蚀的表面不平整。
均相化学反应	$\text{CO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{aq})$ $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$ $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3$ $\text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$ $\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$
直接还原机制	Dewaard 和 Milliams [14]提出： $\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{e}^- \longrightarrow \frac{1}{2}\text{H}_2 + \text{HCO}_3^-$
阴极反应	Nesc 等人[15]提出： $\text{H}_2\text{O} + \text{e}^- \longrightarrow \frac{1}{2}\text{H}_2 + \text{OH}^-$ H_2CO_3 均匀解离，并为还原 H^+ 提供平行反应[16]： $\text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$
缓冲作用	$\text{H}^+ + \text{e}^- \longrightarrow \frac{1}{2}\text{H}_2$
阳极反应	Bockris 和 Drazic 提出 BDD 机理[17]： $\text{Fe} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{FeOH} + \text{H}^+ + \text{e}^-$ $\text{FeOH} \longrightarrow \text{FeOH}^+ + \text{e}^-$ $\text{FeOH}^+ + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$
传质过程	因管道内流体发生湍流而产生的对流导致发生腐蚀；因管道内部浓度不同而产生的分子扩散导致发生腐蚀；离子的电迁移。

Continued



由于二氧化碳的腐蚀机理比较复杂,因此目前对于二氧化碳腐蚀过程中的阴极反应和阳极反应存在一些争议,对于阳极反应产生的争议主要是二氧化碳腐蚀过程中的中间产物研究较少,阴极反应过程主要控制二氧化碳腐蚀的速率。二氧化碳腐蚀大部分是由局部腐蚀引起的,但目前对与局部腐蚀的机理研究不够深入。

2.2. 二氧化碳腐蚀影响因素

在研究二氧化碳腐蚀影响因素方面已经有了很多的研究,提出引起二氧化碳腐蚀的影响因素有很多,过程中会受到环境因素和材料因素的共同作用影响,材料因素主要是管道材料的组成及种类,材料因素不是导致二氧化碳腐蚀发生的直接因素,环境因素主要包括温度、pH 值、介质载荷、流速及流动状态等,本文主要概述了温度、pH 值、流速及二氧化碳分压对二氧化碳的腐蚀影响。

2.2.1. 温度

温度是影响二氧化碳腐蚀的重要因素, Schmitt 和 Rothman [18]在动力学方面对温度影响二氧化碳的腐蚀进行了研究,认为在温度达到 60℃左右时,会发生很大的浮动;后来有一些学者[19] [20]在温度影响二氧化碳的腐蚀速率方面进行了研究,认为当含铁金属在温度小于 60℃时,发生的二氧化碳腐蚀为均匀腐蚀,温度升高会加快二氧化碳的腐蚀速率,当温度在 60~110℃之间时,会突出二氧化碳腐蚀的局部腐蚀,当温度在 110℃左右时,二氧化碳腐蚀的局部腐蚀会比较严重,当温度达到 150℃时,此时二氧化碳的腐蚀速率会下降。林冠发等人[21]研究了腐蚀产物膜的厚度,提出在温度达到 120℃时,腐蚀产物膜的厚度达到了最大值,也意味着腐蚀最严重;之后,马伟刚等人[22]研究了温度对二氧化碳腐蚀机理的影响,提出温度影响二氧化碳的腐蚀主要是通过影响腐蚀产物膜碳酸铁来实现的,如果腐蚀产物膜结构紧致,则会对二氧化碳的腐蚀有缓蚀作用。

2.2.2. pH 值

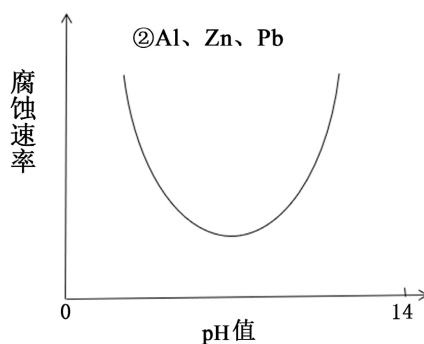


Figure 1. Corrosion rate of amphoteric metal by pH value
图 1. pH 值对两性金属的腐蚀速率

pH 值对二氧化碳的腐蚀有也有很重要的影响, 因为 pH 值直接影响了碳酸在溶液中的存在形式, 还影响了阴极还原反应的速度, pH 值对腐蚀速率的影响是多方面的。一般来说, pH 下降, 促使反应正向进行, 金属的腐蚀速率加快, 高国娟[23]将介质 pH 值对金属的腐蚀速率分为两性金属、电极电位较正、铁镍铬等金属三种类型。

由图 1 可知, 在酸性和碱性溶液中, 腐蚀速率不断增大, 是由于在酸性和碱性溶液中金属表面的氧化物或腐蚀产物都可以溶解, 当溶液的 pH 达到 7 左右时, 腐蚀速率则会降到最小。

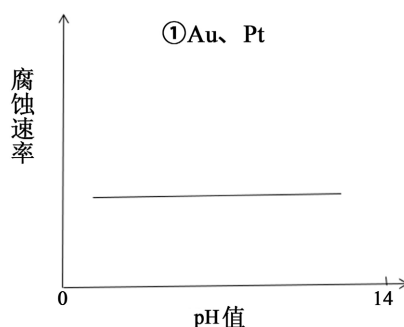


Figure 2. Corrosion rate of electrode potential vs positive metal by pH value
图 2. pH 值对电极电位较正金属的腐蚀速率

由图 2 可知, 电极电位较正金属有很强的化学稳定性, 因此腐蚀速率变化的程度很小, 进而对 pH 值的影响程度也会降低。

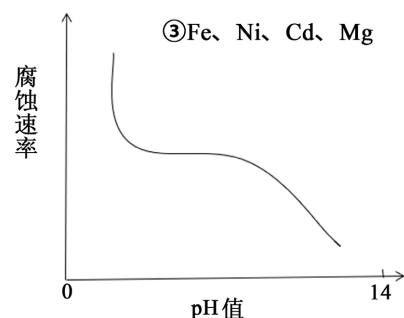


Figure 3. Corrosion rate of Fe, Ni, Gr and other metals by pH value
图 3. pH 值对铁镍铬等金属的腐蚀速率

由图 3 可知, 在酸性溶液中, 腐蚀速率增加, 这类金属在腐蚀过程中表面会出现保护膜, 可以有效抵挡碱性腐蚀, 因此在碱性溶液中, 腐蚀速率降低。

pH 决定了二氧化碳的存在形式, 当 $\text{pH} < 4$ 时, 二氧化碳溶液表现为酸性, 二氧化碳会以碳酸形式存在, 碳酸会在管道表面产生强烈的化学反应, 此时腐蚀最严重。

2.2.3. 流速

通常来说, 腐蚀速率会随着流速的增大而增大[24], 是因为流速过高, 会加快反应过程, 阻碍金属表明还没有形成的有效保护膜, 破坏已经形成的腐蚀产物或保护膜, 而且, 也会影响缓蚀剂及其他防护材料作用的发挥。流速为 0.32 m/s 是二氧化碳腐蚀发生转变的一个转折点, 当流速小于 0.32 m/s 时, 腐蚀速率会随着流速的增大而增大, 当流速大于 0.32 m/s 时, 腐蚀速率将由电荷传递的速率决定, 因此, 这个时候的流速对腐蚀速率的影响程度很小, 温度将成为影响腐蚀速率的影响因素[25]。

2.2.4. 二氧化碳分压

研究表明,二氧化碳分压是二氧化碳腐蚀中一个很重要的影响因素,甚至如今大多油气田中,二氧化碳分压是判断二氧化碳腐蚀性的一个重要依据[26]。根据防腐蚀协会中的有关标准,划分二氧化碳对环境的影响,当二氧化碳的分压小于 0.021 MPa 时,这个时候的腐蚀被称为低级腐蚀,意味着发生腐蚀的可能性很小,甚至不会发生腐蚀;当二氧化碳分压在 0.021~0.21 MPa 时,腐蚀被称为中等腐蚀,这个时候腐蚀可能会发生,也是二氧化碳腐蚀防护的重要时刻;当二氧化碳分压大于 0.21 MPa 时,腐蚀将会发生严重腐蚀,表示将要发生腐蚀[27]。

3. 细菌腐蚀

在油气田开发过程中,伴随着注入水会加入各种各样的添加剂,这就使得为细菌提供了良好的生长环境,设备以及管道内部导致细菌的大量存在,进而对油气田的设备和输送管道造成腐蚀。李凤霞等人[28]通过实验筛选的 T-S03 杀菌剂杀菌效果好,当其加药浓度为 80 mg/L 时,脱出水中硫酸盐还原菌及腐生菌几乎被完全杀除,同时其具有一定缓蚀性。冯旻祯等人[29]发现,大部分页岩气田地面集输系统发生腐蚀穿孔主要为硫酸盐还原菌(SRB)导致,CO₂ 的存在促进了点蚀的发展,同时,Cl⁻起到催化与促进点蚀的作用,最终导致集输管线腐蚀穿孔甚至断裂。肖茂[30]针对影响细菌生长的温度、水质组分两大因素,开展了变温度工况对细菌存活影响实验,还进行了 pH 值、Fe²⁺浓度、COD 含量、Cl⁻浓度与细菌含量的关联分析,结果显示,高温会杀死大部分细菌,高 Cl⁻浓度会抑制细菌生产。Zhao 等人[31]探讨了油田注水管道在 CaCO₃ 垢层和 SRB 共同作用下腐蚀行为的变化及其机理。研究表明,在 CaCO₃ 垢层和 SRB 的共同作用下,管道的腐蚀速率明显增加。在铁氧化物存在的情况下,SRB 可与 CaCO₃ 相互作用发生反应,形成疏松的 FeS 产物膜,加速了钢管的腐蚀过程。Dennis 等人[32]认为,CMIC 和 EMIC 可能是含硫酸盐缺氧环境中驱动铁腐蚀的主要过程。但在某些特殊情况下,SRB 引起的生物腐蚀会进一步加剧。分子氧进入先前的缺氧系统会导致钢表面溶解的 H₂S 和生物 FeS 沉积物的部分氧化形成高腐蚀性硫物种,进一步损害已经被 SRB 破坏的金属。因此,细菌的腐蚀不能忽视。为保护相关设备,有必要采取杀菌措施,阻止细菌的生长和繁殖,从而保护设备和管道,为安全运行提供有效保障。

3.1. 细菌腐蚀机理

细菌在埋地油气管道的土壤中也会存在,存在许多微生物,当土壤中有硫酸盐时,在缺氧的情况下,会存在一种细菌 - 硫酸盐还原菌(SRB),引起腐蚀常见的细菌主要是硫酸盐还原菌(SRB),SRB 的主要成分为氢化酶硫[33]。其细菌繁殖的能量来源是硫酸盐还原为硫化物过程中产生的。这些硫化物与钢管表面形成的氢膜相互作用,从而消耗氢膜,使铁从钢管表面慢慢溶解下来。硫酸盐还原菌腐蚀管道示意图如图 4 所示。

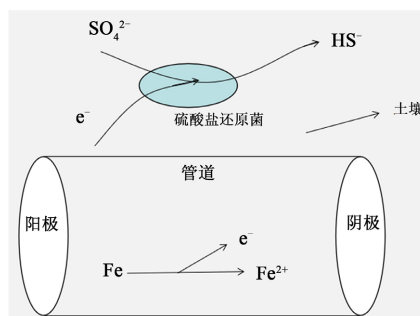


Figure 4. Diagram of sulphate-reducing bacteria corroding pipelines

图 4. 硫酸盐还原菌腐蚀管道示意图

其实这些细菌本身并不会直接对油气管道产生腐蚀作用，但是在他们不断繁殖的过程中会消耗土壤中的有机质，引起周围土壤环境的改变形成腐蚀油气管道的化学环境，会加速点蚀腐蚀进程。主要反应机理如下(1)~(5)所示[34]:



3.2. 细菌腐蚀的影响因素

目前，针对细菌腐蚀的影响因素研究比较完整，主要的影响因素有 pH 值、温度、矿化度，因此本文主要研究这三种因素对细菌腐蚀的影响。

pH 值对细菌的生长影响比较大，李玉萍等人[35]研究了中原油田污水中 SRB 细菌的生长规律，结果表明，SRB 细菌最佳生长条件的 pH 值为 6.0~9.0，温度是 30~40℃。之后，康群等人[36]在之前的基础上，通过实验对江汉油田中的 SRB 细菌生长进行了研究，证明了油田中 SRB 细菌最佳生长的 pH 值范围在 6.5~7.5 之间；当环境温度在 30℃~40℃时，温度对 SRB 细菌的生长影响不大，当温度超过 40℃时，SRB 细菌会受到温度的正向影响，当温度超过 70℃时，SRB 细菌则会死亡；江汉油田中 SRB 细菌的矿化度适宜范围为(2 × 10⁴~6 × 10⁴) mg/L，在这个区间外，SRB 细菌都会受到影响，结果更加精确了 SRB 细菌的生长环境。山丹等人[37]对硫酸盐还原菌腐蚀的影响因素进行研究，发现 pH 值是影响硫酸盐还原菌的最主要因子，次要因子才是温度等其他因素，在环境的 pH 值为 8，温度为 40℃，矿化度为 9000 mg·L⁻¹ 时，油田注水系统中的腐蚀加快。孟章进等人[38]分析了井筒中硫酸盐还原菌的生长影响，结果表明，环境因素对井筒的腐蚀影响比较大，在细菌适宜生长的条件下，井筒的腐蚀速率也在增大，井筒的腐蚀防护可以从井筒的环境因素进行考虑，创造硫酸盐还原菌不适合生长的环境可以降低细菌对井筒的腐蚀。刘黎[39]分析了输油管道中硫酸盐还原菌的腐蚀影响，对菌种分离进行了实验，实验表明，硫酸盐还原菌受到环境因素的影响，如温度、pH 值及矿化度等因素，并研究出细菌的最佳生长环境为 pH 值在 7.5 左右，温度在 35℃左右，NaCl 浓度在 0.5%左右。

4. 二氧化碳和细菌共存体系腐蚀

二氧化碳和细菌共同作用下腐蚀情况相当复杂，有可能既有协同作用，又有竞争关系。王月等人[40]提出了控制细菌措施，并进行试验得出结论：SBR 在 CO₂ 协同作用下会明显加速金属材质的腐蚀；天然微生物群落以管道是基底厌氧生长，钢铁管道是电子的来源，二氧化碳是电子的接受体和碳的来源，过程中不存在有机碳和典型的电子接受体[41]。黄伟等人[42]认为，管壁的腐蚀产物分为两层，外层中含有 CaCO₃、SiO₂ 等沉积物，内层中出现 FeS、FeCl₂ 等腐蚀产物；CaCO₃ 是由管道沉积水中的 Ca²⁺ 与水中溶解的 CO₂ 反应而沉积在管壁上，造成管道发生垢下腐蚀，而 FeS 的出现与 SRB 等造成的细菌腐蚀有关。因此可以看出，有不少学者认为，二氧化碳促进细菌对油气管道的腐蚀，而二氧化碳自身也会腐蚀管道。所以它们之间的具体关系、具体腐蚀机理还需进一步研究，为以后保护管道提供先进的技术手段和理论依据。

5. 腐蚀防护措施

二氧化碳腐蚀是油气田很常见的问题，因二氧化碳腐蚀造成严重的事故很多，导致人身安全受到威

胁,造成经济损失,因此二氧化碳腐蚀的防护显得尤为重要,目前常见的腐蚀防护措施有添加缓蚀剂材料、喷涂涂层材料进行防护、电化学保护、选择抗腐蚀金属材料等。其中,添加缓蚀剂的成本比较低,而且性价比也高,并且是在油气田中使用最广泛的一种防护措施。Song 等人[43]合成了一种新型纳米 SiO_2 高分子复合材料 $\text{n-SiO}_2/\text{P}$ (ANA),并将其作为甜味缓蚀剂(3.5 wt% NaCl 饱和 CO_2)应用于 J55 钢。结果表明,随着 $\text{n-SiO}_2/\text{P}$ (ANA)含量的增加, R_{ct} 值增加, $\text{n-SiO}_2/\text{P}$ (ANA)的抑制作用具有阳极性。在 400 mg/L 时,最大抑制率为 92%。喷涂涂层材料是在管道内壁喷涂来隔绝管道内壁与腐蚀介质,从而降低腐蚀速率,常见的防腐涂层有醇酸树脂类防腐涂料、环氧树脂类防腐涂料、聚氨酯防腐涂料、聚脲防腐涂料和其他防腐涂料[44]。吴娜[45]进行了试验,筛选出了适用于压井液的缓蚀剂,并应用于大庆外围气田现场,对各处缓蚀剂加注管线进行了腐蚀检测,检测结果表明,属于轻度腐蚀,缓蚀效果良好。Usman 等人[46]研究了在饱和 CO_2 3.5% NaCl 溶液中添加单宁酸(TA)或添加 TA 和碘化钾(KI)对 X60 管线钢的缓蚀性能的影响,结果表明,随着缓蚀剂含量的增加, X60 管线钢在超临界条件 CO_2 下的腐蚀速率会明显减小。

细菌腐蚀的防护措施主要有使用杀菌剂或抑-菌剂、改变环境条件、覆盖防护层和阴极防护。其中,使用杀菌剂或抑-菌剂是根据细菌种类及介质选择高效、低毒和无腐蚀性的药剂;改变环境条件是指提高介质的 pH 值及温度(温度大于 50°C)、排泄积水、改善通气条件、较少有机营养源等;覆盖防护层是指在金属构件表面涂覆防腐涂料,从而达到耐硫化氢、稀酸、细菌微生物腐蚀的作用,且表面光滑,不易于微生物细菌的生长;阴极防护是指阴极保护使构件表面附近形成碱性环境,抑制细菌活动。

目前,油气管道防腐蚀措施的一个发展热点是复合技术,该技术结合了不同的防腐蚀手段,提高了其防腐效果,耐受复杂腐蚀环境,具有防垢、防蜡等多重效果,但同时也存在工艺复杂及成本高等特点[47]。从油气管道腐蚀的影响因素入手,也可以降低管道的腐蚀速率,创造不适合二氧化碳腐蚀及细菌腐蚀生长的环境,通过对现场环境的改变,可以降低管道腐蚀事故的发生,保障了人身安全和减少了财产损失。

6. 结论和展望

本文介绍了二氧化碳腐蚀机理与影响因素、细菌腐蚀机理与影响因素以及二氧化碳和细菌共存体系的腐蚀机理。主要结论如下:

1) 二氧化碳腐蚀的机理从不同角度有不同的腐蚀机理,目前主要是从全面腐蚀、局部腐蚀、均相化学反应、阴极反应、阳极反应、传质过程及二氧化碳溶于水形成碳酸几个方面进行研究的腐蚀机理,二氧化碳腐蚀主要受 pH、温度、流速及二氧化碳分压的影响,二氧化碳腐蚀会受到这些影响因素而加剧管道的腐蚀速率;细菌腐蚀的机理主要是硫酸盐在还原为硫化物的过程中产生的腐蚀,细菌腐蚀主要受到 pH 值、温度和矿化度的影响,对于二氧化碳和细菌的腐蚀防护,目前大部分都是使用防护技术进行防护,建议在平时对管道的保护中创造不利于二氧化碳和细菌腐蚀生长的环境,可以有效地对管道腐蚀进行防护;

2) 在二氧化碳和细菌共存环境下,对管道的腐蚀情况比较复杂,在一定条件下会加速管道的腐蚀,也会阻碍管道的腐蚀,但目前对这方面的研究不够深入,而管道的腐蚀不仅仅是单一因素,往往是多种因素共同作用、相互影响,因此,有必要研究在二氧化碳和细菌共存环境下对管道的腐蚀与防护,得到更多的经验,并开发出更加经济合理的防腐蚀技术,这样才能保障管道的安全经济运行。

基金项目

重庆科技学院硕士研究生科技创新计划项目“ CO_2 和细菌共同作用下页岩气集气干线腐蚀规律研究”(YKJXCX2120718)。

参考文献

- [1] 宋谦, 张彪, 杨胜军, 曾祥英, 于志强. 页岩气开采中典型毒害有机污染物来源及潜在风险研究进展[J]. 地球化学, 2023, 52(1): 9-19.
- [2] 刘宇峰, 刘迪仁, 彭成, 张仁贵. 中国页岩气勘探开发现状及关键技术进展[J]. 现代化工, 2022, 42(1): 16-20.
- [3] 马亮, 雷月鑫, 陆海宁. 基于页岩气井口装置泄漏风险分析及安全防护探究[J]. 中国设备工程, 2020(5): 136-137.
- [4] 高国德, 周建荣, 曹虎麟, 储春. 南川页岩气集输管道穿孔原因与防蚀措施探讨[J]. 清洗世界, 2020, 36(10): 98-99.
- [5] 刘宏伟, 徐大可, 吴亚楠, 等. 微生物生物膜下的钢铁材料腐蚀研究进展[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2015, 27(5): 409-418.
- [6] 谢明, 唐永帆, 宋彬, 等. 页岩气集输系统的腐蚀评价与控制——以长宁-威远国家级页岩气示范区为例[J]. 天然气工业, 2020, 40(11): 127-134.
- [7] 毛汀, 杨航, 石磊. 威远页岩气田地面管线腐蚀原因分析[J]. 石油与天然气化工, 2019, 48(5): 83-86.
- [8] 杨长华. 涪陵页岩气田管道泄漏风险分析及预防措施[J]. 中国石油和化工标准与质量, 2019, 39(2): 70-72.
- [9] 补艳. 页岩气井口装置泄漏风险及安全防护研究[D]: [硕士学位论文]. 重庆: 重庆科技学院, 2017.
- [10] 朱国利. 海底管线焊接接头电偶腐蚀过程的数值模拟[D]: [硕士学位论文]. 青岛: 中国石油大学(华东), 2018.
- [11] 冯蓓, 杨敏, 李乘风, 王栋. 二氧化碳腐蚀机理及影响因素[J]. 辽宁化工, 2010, 39(9): 976-979.
- [12] 李佳航, 王丹, 谢飞, 王月, 陈一鸣, 杨海燕. 油气管道的 CO₂ 腐蚀及防护研究进展[J]. 表面技术, 2021, 50(4): 172-183.
- [13] 王馨昱. 油气管道在 CO₂ 与 H₂S 环境中的腐蚀行为与防护[J]. 当代化工研究, 2022(13): 61-63.
- [14] Dewaard, C. and Milliams, D.E. (1975) Carbonic-Acid Corrosion of Steel. *Corrosion*, **31**, 177-181. <https://doi.org/10.5006/0010-9312-31.5.177>
- [15] Nesic, S., Thevenot, N., Crolet, J.L., et al. (1996) Electrochemical Properties of Iron Dissolution in the Presence of CO₂-Basics Revisited. *CORROSION* 96, Denver, March 1996, 23-32.
- [16] Remita, E., Tribollet, B., Sutter, E., et al. (2008) Hydrogen Evolution in Aqueous Solutions Containing Dissolved CO₂: Quantitative Contribution of the Buffering Effect. *Corrosion Science*, **50**, 1433-1440. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2007.12.007>
- [17] Bockris, J.O.M. and Drazic, D. (1962) The Kinetics of Deposition and Dissolution of Iron: Effect of Alloying Impurities. *Electrochimica Acta*, **7**, 293-313. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(62\)87007-8](https://doi.org/10.1016/0013-4686(62)87007-8)
- [18] Schmitt, G. and Rothman, B. (1984) Corrosion of Unalloyed and Low Alloyed Steels in Carbonic Acid Solutions. In: Newton, L.E. and Hauler, R.H., Eds., *CO₂ Corrosion in Oil and Gas Production-Selected Papers, Abstracts and References*, NACE, Houston, 1-12.
- [19] Waard, C. and Lotz, U. (1993) Prediction of CO₂ Corrosion of Carbon Steel. In: *Corrosion'93*, NACE International, Houston, 1-22.
- [20] Waard, C. and Lotz, U. (1994) Prediction of CO₂ Corrosion of Carbon Steel. A Working Party Report on Prediction CO₂ Corrosion in Oil and Gas Corrosion of Carbon Steel. In: *Corrosion'94*, NACE International, Houston, 1-21.
- [21] 林冠发, 白真权, 赵新伟, 郑茂盛, 路民旭. 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.
- [22] 马伟刚, 陈彬, 王盼锋, 刘连华, 宁怡雯. 气体流速对含 CO₂ 天然气湿气管道腐蚀速率的影响[J]. 化工设计通讯, 2022, 48(9): 16-19+31.
- [23] 高国娟. 基于陕北油田管道 H₂S/CO₂ 腐蚀预测模型的应用研究[D]: [硕士学位论文]. 西安: 西安石油大学, 2020.
- [24] 荣明, 任呈强, 李刚, 祝明. 流速对管线中缓蚀剂作用效果的影响[J]. 天然气与石油, 2015, 33(1): 77-79+11-12.
- [25] 徐红恩, 李越超. 浅谈二氧化碳的腐蚀机理及防护措施[J]. 化工管理, 2016(2): 36.
- [26] 贾逸群, 刘人铜, 李施放, 张鹏. 油气管道二氧化碳腐蚀研究[J]. 云南化工, 2019, 46(2): 177-178.
- [27] 王志龙, 艾俊哲, 梅平, 舒福昌, 许昌杰. 二氧化碳对钢腐蚀的影响因素研究[J]. 油气田环境保护, 2004, 14(1): 48-50+62.
- [28] 李凤霞, 王郑库, 刘虹利, 石玲. 细菌对管道的腐蚀及杀菌实验[J]. 油气田地面工程, 2014, 33(9): 22-23.
- [29] 冯旻祎, 高茂萍. 中国页岩气腐蚀原因分析及防护措施讨论[J]. 石化技术, 2022, 29(1): 169-171.

- [30] 肖茂, 威荣、永川页岩气集输管线细菌腐蚀风险研究[J]. 中外能源, 2021, 26(5): 60-64.
- [31] Zhao, R.L., *et al.* (2022) Effect of Sulfate-Reducing Bacteria from Salt Scale of Water Flooding Pipeline on Corrosion Behavior of X80 Steel. *Engineering Failure Analysis*, **142**, Article ID: 106788. <https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2022.106788>
- [32] Dennis, E. and Garrelfs, J. (2014) Corrosion of Iron by Sulfate-Reducing Bacteria: New Views of an Old Problem. *Applied and Environmental Microbiology*, **80**, 1226-1236. <https://doi.org/10.1128/AEM.02848-13>
- [33] 戴巧红, 舒丽娜, 潘霞青, 姜葱葱. 油气长输管道腐蚀与防护研究进展[J]. 金属热处理, 2019, 44(12): 198-204.
- [34] 谷坛, 唐德志, 王竹, 陈宏健, 解红军. 典型离子对碳钢 CO₂ 腐蚀的影响[J]. 天然气工业, 2019, 39(7): 106-112.
- [35] 李玉萍, 马凯侠, 刘爱双, 孙渝梅, 赵海. 中原油田污水细菌生长规律研究[J]. 石油化工腐蚀与防护, 2004, 21(1): 9-11.
- [36] 康群, 罗永明, 赵世玉, 等. 江汉油区硫酸盐还原菌的生长规律研究[J]. 江汉石油职工大学学报, 2005, 18(4): 79-81.
- [37] 山丹, 马放, 王晨. 生态因子对油田注水系统中硫酸盐还原菌生长的影响[J]. 大庆石油学院学报, 2007, 31(1): 51-54+133.
- [38] 孟章进, 吴伟林, 祁建杭, 杨帆, 姜桂英, 方芝. 井筒环境因素对 SRB 生长及腐蚀影响分析[J]. 石油化工应用, 2015, 34(1): 13-15.
- [39] 刘黎. X52 输油管道硫酸盐还原菌腐蚀行为研究[D]: [硕士学位论文]. 成都: 西南石油大学, 2016.
- [40] 王月, 袁曦, 王彦然, 杨建英, 青松铸. 页岩气田细菌腐蚀与控制技术研究及应用[J]. 石油与天然气化工, 2021, 50(5): 75-78.
- [41] 胡永碧. 碳钢的细菌和二氧化碳腐蚀研究新进展[J]. 石油与天然气化工, 2015, 44(6): 121.
- [42] 黄伟, 姜瑞景, 肇翠, 孙秉才, 罗方伟. 黄土高原地区油田外输干线腐蚀穿孔原因分析[J]. 安全、健康和环境, 2021, 21(8): 5-9.
- [43] Song, W.L., *et al.* (2022) Insight into the Anti-Corrosion Performance of Synthesized Novel Nano Polymeric Material of SiO₂ for the Protection of J55 Steel in 3.5 wt% NaCl Solution Saturated with Carbon Dioxide. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, **106**, Article ID: 104758. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2022.104758>
- [44] 伯忠维. 防腐涂层在不同腐蚀环境中的防腐性能研究[D]: [硕士学位论文]. 青岛: 青岛理工大学, 2013.
- [45] 吴娜. 大庆油田压裂管柱腐蚀规律及缓蚀剂筛选评价[D]: [硕士学位论文]. 大庆: 东北石油大学, 2017.
- [46] Usman, B.J., Umoren, S.A. and Gasem, Z.M. (2017) Inhibition of API 5L X60 Steel Corrosion in CO₂-Saturated 3.5% NaCl Solution by Tannic Acid and Synergistic Effect of KI Additive. *Journal of Molecular Liquids*, **237**, 146-156. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.04.064>
- [47] 石仁委, 龙媛媛. 油气管道防腐蚀工程[M]. 北京: 中国石化出版社, 2008: 65-80.