月桂酸在超临界 CO₂/H₂O 环境下的 缓蚀行为研究

张德平¹²,岑宏宇³,陈振宇³

(1.东北石油大学 石油工程学院, 黑龙江 大庆 166318; 2.中国石油吉林油田公司 二氧化碳捕集埋存 与提高采收率开发公司, 吉林 松原 138000; 3.华中科技大学 化学与化工学院, 武汉 430074)

摘要:目的 探明超临界 CO₂/H₂O 介质环境下缓蚀剂的作用机制,并筛选可靠的缓蚀剂。方法 采用高压电 化学测试、动态质量损失测试和表面形貌分析等手段,研究月桂酸对 N80 碳钢在不同 CO₂压力条件下的缓 蚀行为变化。结果 月桂酸是一种混合型缓蚀剂,能显著抑制碳钢在超临界 CO₂/H₂O 环境下的腐蚀。结论 当 体系由非超临界 CO₂状态转变为超临界 CO₂状态时,月桂酸在碳钢表面覆盖膜更为致密,且具有显著的疏 水作用,缓蚀效率得到明显提升。

关键词: CO₂腐蚀; 月桂酸; N80 碳钢 DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2020.10.009 中图分类号: TG174.42 文献标识码: A 文章编号: 1672-9242(2020)10-0057-06

Corrosion Inhibition of Lauric Acid in Supercritical CO₂/H₂O Condition

ZHANG De-ping^{1,2}, CEN Hong-yu³, CHEN Zhen-yu³

(1. School of Petroleum Engineering, Northeast Petroleum University, Daqing 163318, China; 2. CCS-EOR Company, Petro-China Jilin Oil Field Company, Songyuan 138000, China; 3. School of Chemistry & Chemical Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

ABSTRACT: The work aims to find out the action mechanism of corrosion inhibitor in supercritical CO_2/H_2O medium and select reliable corrosion inhibitor. Corrosion inhibition performance of lauric acid on carbon steel in supercritical CO_2 was investigated by electrochemical measurements, dynamic weight loss tests and surface morphology analysis. Lauric acid was a mixed-type corrosion inhibitor and could effectively protect carbon steel from CO_2 corrosion. When the system changes from non-supercritical CO_2 state to supercritical CO_2 state, the film of lauric acid on the surface of carbon steel is denser and has obvious hydrophobic effect, and the corrosion inhibition efficiency is obviously improved.

KEY WORDS: CO2 corrosion; lauric acid; N80 carbon steel

收稿日期: 2020-02-07; 修订日期: 2020-02-24

Received: 2020-02-07; Revised: 2020-02-24

基金项目: 国家自然科学基金(51871105, 51571098)

Fund: National Natural Science Foundation of China (51871105, 51571098)

作者简介:张德平(1980—),男,博士,高级工程师,主要研究方向为CO2驱采油工程与工艺。

Biography: ZHANG De-ping (1980-), Male, Ph. D., Senior engineer, Research focus: CO2 flooding.

通讯作者:陈振宇(1977—),男,博士,教授,主要研究方向为金属腐蚀与防护。

Corresponding author: CHEN Zhen-yu (1977-), Male, Ph. D., Professor, Research focus: metal corrosion and protection.

当 CO₂的温度超过 31.1 ℃, 压力高于 7.38 MPa 时,即进入超临界状态。超临界 CO2 流体介于气体和 液体之间, 兼有气体、液体的双重特点, 其密度接近 液体,而黏度近似于气体,其扩散系数是液体的近百 倍。为了有效利用并逐步减少空气中的 CO₂,采用注 CO₂提高油气采集率(EOR、EGR),以延长油气井 的寿命,不仅解决了大气中 CO2含量过多的问题,也 提高了驱油效率,成为全世界开始普及的石油驱出技 术^[1-6]。无论是油气田的套管、集输管线,还是 EOR 工艺中输送管材,均倾向于选择强度高而价格低廉的 碳钢。然而, CO₂是一种腐蚀性气体, 溶于水后会对 碳钢产生严重的电化学腐蚀,从而使管道设备早期失 效,并造成重大事故^[7-12]。随着 EOR 技术在深层油气 田开采中的应用,油气田采出水中大多富含 CO₂,管 道内和井下的 CO2甚至达到超临界状态, 超临界 CO2 和水的混相流体对碳钢管道的侵蚀大大增强[13-14]。

使用缓蚀剂是油气田中抑制 CO₂腐蚀最有效的 方法之一,它具有工艺简单、成本低等显著优势^[15-17]。 Zhang 等^[18]在超临界 CO₂/H₂O 介质中评价了四种低 压 CO₂环境下较为成熟的缓蚀剂,包括两种咪唑啉类 缓蚀剂,一种酰胺类缓蚀剂和一种季铵盐类缓蚀剂。 结果表明,即使在 50℃较为温和的环境下,添加四 种缓蚀剂后的腐蚀速率皆大于 1.5 mm/a,腐蚀较为严 重。常规 CO₂缓蚀剂在超临界 CO₂与水混相流环境 中大多会失效,其失效机理目前尚不明确,这对超临 界 CO₂环境下缓蚀剂的开发带来了极大困扰。

长链脂肪酸由于良好的吸附能力和疏水作用,常被用作 CO₂缓蚀剂。月桂酸大量存在于植物油中,作为合成咪唑啉的优选脂肪酸之一,在缓蚀剂领域得到 广泛应用。吴亚楠等^[19]发现在无硫酸盐还原菌(SRB) 的饱和 CO₂油田产出水中,月桂酸的缓蚀效率可达到 98.6%,而当 SRB 存在时,缓蚀效率为 62.9%。在超 临界 CO₂环境下,目前暂无月桂酸作为缓蚀剂的研究 报道。因此,文中特选用常见的月桂酸为研究对象, 探究其在高压 CO₂下的缓蚀性能,并进一步探索在超 临界 CO₂状态前后其缓蚀行为变化。

1 实验方法

实验选用 N80 碳钢为研究材料,其主要化学成 分(质量分数)为:C 0.3407%, Mn 1.3898%, Si 0.2923%, P 0.0152%, Cr 0.45%, S 0.0132%, Ni 0.0282%, Mo 0.3%, Fe 余量。实验所用碳钢被加工 成 50 mm×10 mm×3 mm 尺寸,用于质量损失实验, 接触面积为 13.6 cm²。加工成直径为 0.5 cm 的圆柱电 极,用于电化学测试,有效面积为 0.19 cm²。在电极 每次使用之前,用 400#、800#和 1200#的砂纸依次打 磨,然后用丙酮擦拭,冷风吹干。分析纯(AR)的 月桂酸从国药试剂公司购买。 实验介质为模拟油田地层采出水,组成为 18.84 g/L NaCl, 3.76 g/L NaHCO₃, 0.3 g/L KCl, 0.28 g/L CaCl₂, 0.24 g/L MgCl·6H₂O, 0.2 g/L Na₂SO₄。 模拟水样用分析纯化学药品和去离子水配制而成,使 用之前用纯度为 99.99% CO₂ 通气 8h 使水样饱和。

电化学实验在 Gamry interface 3000 电化学工作 站上进行,实验温度为(50±1) C,实验测试装置采用 课题组前期自行设计的高压测试装置^[20],待装置加热 到指定温度后,再进行加压操作。采用传统的三电极 体系,以 N80 碳钢电极为工作电极,Ag/AgCl电极与 Pt 电极分别作为参比电极和辅助电极。当开路电位 (E_{OCP})达到稳定后,进行动电位极化曲线测试,扫 描电位范围相对于开路电位(E_{OCP})为–250~250 mV, 扫描速率为 0.5 mV/s。极化曲线的测量结果选用 Cview2 软件进行拟合。

动态质量损失挂片时间为 24 h,实验温度为 (50±1)℃,动态转速为 2 m/s。实验前将试片用丙酮 除油,无水乙醇清洗,冷风吹干,用分度值为 0.1 mg 的分析天平称量 3 次,取平均值,记录数据。挂片结 束后,取出试片,用酸洗液浸泡 30 s,去除表面腐蚀 产物,再依次用去离子水和乙醇清洗试片,冷风吹干,称量。试片的腐蚀速率(v_{corr})可由式(1)计算:

$$v_{\rm corr} = \frac{8.76 \times 10^4 \times \Delta m}{\rho A t} \tag{1}$$

式中: v_{corr} 为腐蚀速率, mm/a; Δm 为试片的质量损失, g; ρ 为材料密度, g/cm³; *A* 为试样与介质接触面积, cm²; *t* 为挂片时间, h。

试样表面形态观察选用 SEM 仪器(Phillips Quanta 200 SEM System)。接触角测试使用 JC2000DM 接触角测定仪完成。

2 结果与讨论

2.1 动态质量损失测试

在 50 ℃实验温度,不同 CO₂ 分压下,用 N80 碳钢挂片 24 h 后,腐蚀速率及月桂酸的缓蚀效率 (η_w)见表 1。由表 1 可以看出,空白条件下,随着 CO₂ 压力的升高,碳钢腐蚀速率随之变大,在体系 达到超临界状态前后,碳钢腐蚀速率并没有显著变 化,只是略微增加。当 CO₂ 分压由 8 MPa 增大到 10 MPa 时,腐蚀速率略微降低。这可能是由于压力继 续升高后,碳钢表面的碳酸亚铁膜更为致密^[21]。添 加 100 mg/L 月桂酸后,试片腐蚀速率明显下降。在 CO₂ 压力达到超临界压力之前,随着 CO₂ 压力的升 高,添加月桂酸后,试片的腐蚀速率也逐渐增大。 但当 CO₂ 分压由非超临界条件(压力小于 7.38 MPa) 下升高至 8 MPa,腐蚀速率反而下降,月桂酸的缓 蚀效率上升。这可能与超临界 CO₂下缓蚀剂在钢片 表面吸附状态发生改变有关。

表 1 在不同 CO₂分压下 N80 钢的质量 损失实验结果(50 ℃)

Tab.1	Weight loss experiment results of N80 steel
unc	ler different CO_2 partial pressure (50 °C)

	Pressure/MPa	Corrosion rate/(mm $\cdot a^{-1}$)	$\eta_{ m w}/0_{ m o}$
Dlawl	4	3.00	_
	6	3.26	—
Dialik	8	3.65	—
	10	3.12	—
	4	1.04	65.33
Louria said	6	1.28	60.74
	8	0.58	84.11
	10	0.50	83.97

2.2 高压电化学测试

动电位扫描极化曲线用于探究 N80 碳钢分别在 空白和添加月桂酸时的腐蚀情况,结果如图 1 所示。 从图 1a 中可以发现,当未添加缓蚀剂时,不同压力 下的极化曲线并没有显著的差别,阳极极化曲线基本 一致,腐蚀电位没有明显变化,阴极极化曲线对应电 流密度增大,腐蚀增强,极化曲线拟合结果见表 2。 从图 1b 中可以看到,相比于空白体系而言,添加月 桂酸后,*J*_{corr}明显减小。从阴极和阳极 Tafel 拟合数 据来看,阴阳两极反应均得到抑制,说明月桂酸属于 混合型缓蚀剂。图 1b 中,在非超临界条件(压力小 于 7.38 MPa)下,随着压力的增加,*J*_{corr}变大,说明 腐蚀速率随着压力的增加而增加。一旦 CO₂压力升高 到 8 MPa 达到超临界状态时,极化曲线腐蚀电位正 移。继续加压到 10 MPa 后,腐蚀电位负移,超临界 状态下对应的 *J*_{corr}明显减小,说明此状态下缓蚀剂在 碳钢表面吸附更致密,月桂酸作用更显著。



图 1 在不同条件下 N80 钢的极化曲线 Fig.1 Polarization curves of N80 steel under different conditions: a) blank group; b) with lauric acid

Tab.2 Polarization curve fitting data of N80 steel under different conditions						
	$P_{\rm CO_2}$ /MPa	$E_{\rm corr}(\rm vs.Ag/AgCl)/mV$	$J_{\rm corr}/(\times 10^{-5} {\rm A} \cdot {\rm cm}^{-2})$	$b_{\rm c}/({\rm mV}\cdot{\rm dec}^{-1})$	$b_{\rm a}/({\rm mV}\cdot{\rm dec}^{-1})$	
Blank	4.0	-677	58	-331	114	
	6.0	-654	63	-250	91	
	8.0	-679	75	-259	105	
	10.0	-695	61.1	-253	96.9	
Lauric acid	4.0	-644	6.91	-166	114	
	6.0	-649	9.69	-192.7	91.3	
	8.0	-639	3.41	-180.2	81.7	
	10	-672	3.00	-145.9	110.4	

表 2 在不同条件下 N80 钢的极化曲线拟合数据 Polarization curve fitting data of N80 steel under different co

2.3 微观形貌表征

失重挂片结束后,将试片从高压釜中取出,用冷风吹干,再用 SEM 进行微观形貌分析,如图 2 所示。 空白条件 6 MPa 和 8 MPa 环境下,碳钢表面形貌差 别不大,碳钢表面附着的腐蚀产物疏松,表面的产物 膜已经破裂,局部膜已经脱落,腐蚀严重。加入月桂 酸后,发现碳钢表面覆盖层没有脱落,碳钢表面较为 平整。在图 2c 中,6 MPa条件下,碳钢表面覆盖膜 依然出现了裂纹,说明此条件下缓蚀剂在碳钢表面并 没有形成有效的保护膜。在 8 MPa 条件下,碳钢表面 覆盖层并没有裂纹,有明显覆盖物。为进一步分析不 同条件下覆盖物的成分,对两种压力条件下的覆盖物 进行 EDS 分析,其结果见表 3。从元素分析来看,在



a 空白组, 6 MPa



c添加月桂酸,6MPa

8 MPa条件下,覆盖物的碳含量明显高于6 MPa条件。 这应该是月桂酸长链烷烃覆盖后导致的碳元素含量 升高,表明在超临界状态下月桂酸能更好地吸附覆盖 在碳钢表面,从而形成更为致密的覆盖膜。



b 空白组, 8 MPa



d 添加月桂酸,8 MPa

图 2 不同条件下 N80 钢的腐蚀形貌 Fig.2 Corrosion morphology of N80 steel under different conditions: a) blank group in 6 MPa; b) blank group in 8 MPa; c) with lauric acid in 6 MPa; d) with lauric acid in 8 MPa

表 3 不同条件下表面覆盖物 EDS 元素数据

Tab.3 EDS data of cover layer on the steel surface under different conditions

	EDS1		EDS2	
Element	质量	原子数	质量	原子数
	分数%	分数%	分数%	分数%
С	18.9	40.4	63.6	79.4
Ο	19.6	31.3	16.1	15.1
Fe	61.3	28.2	20.2	5.4
Cl	0.2	0.1	0.1	0.1

2.4 润湿性测试

将失重挂片结束后的试片用去离子水冲洗,再用 冷风吹干进行接触角测试,考察试片表面覆盖膜的润 湿性。添加月桂酸后,碳钢在不同 CO2 压力下挂片后 的接触角测试图像见图 3。通过测试可以发现,在 CO2 分压分别为4、6、8 MPa条件下,试片的接触角分别为 112.5°、101.5°和 129.3°,说明碳钢表面在超临界状态下形成的保护膜更具有疏水性质,表明缓蚀剂在此状态下拥有更显著的附着能力。

2.5 缓蚀行为变化分析

综合上述分析,在空白条件下,碳钢在超临界 CO₂状态前后的腐蚀行为并没有明显变化。加入月桂 酸后,碳钢腐蚀行为发生明显改变,并且在达到超临 界 CO₂状态后,腐蚀受到的抑制明显比非超临界状态 要强。

根据目前已有的文献[22-23],碳钢表面的过剩 电荷会由非超临界 CO₂状态下的过剩负电荷转变为 超临界 CO₂状态下的过剩正电荷,电荷的反转会促 使离子型缓蚀剂的缓蚀行为发生改变。月桂酸属于 阴离子型缓蚀剂,烷基链尾端的羧基电离形成的羧



图 3 添加月桂酸在不同 CO₂压力下碳钢的表面润湿性测试 Fig.3 Contact angle measurements of steel with lauric acid at different CO₂ pressure

酸根离子通过电荷引力作用更容易吸附在累积正电 荷的金属表面,因此在超临界 CO₂ 状态下会有更显 著的缓蚀效果。

3 结论

1)月桂酸能显著抑制超临界 CO₂/H₂O 环境下碳 钢的腐蚀,属于混合型缓蚀剂,能在金属表面形成强 疏水作用的保护膜。

2)月桂酸在超临界 CO2 状态下的缓蚀性能明显 优于非超临界环境,缓蚀效率随着 CO2 压力的升高, 出现先上升后显著下降的趋势,在超临界 CO2 状态前 后出现缓蚀行为的急剧变化,与金属表面过剩电荷在 此条件下的反转相关。

参考文献:

- [1] TANG Y, GUO X P, ZHANG G A. Corrosion Behaviour of X65 Carbon Steel in Supercritical-CO₂, Containing H₂O and O₂, in Carbon Capture and Storage (CCS) Technology[J]. Corrosion Science, 2017, 118: 118-128.
- [2] 韩帅豪, 岑宏宇, 陈振宇, 等. 原油与高压 CO₂ 共存条 件下咪唑啉缓蚀剂的作用行为研究[J]. 中国腐蚀与防 护学报, 2017(3): 29-34.
 HAN S H, CEN H Y, CHEN Z Y, et al. Inhibition Behavior of Imidazoline Inhibitor in Corrosive Medium Contaning Crude oid and High Pressure CO₂[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2017(3): 29-34.
- [3] LIN Yuan-hua, ZHU Da-jiang, ZENG De-zhi, et al. Experimental Studies on Corrosion of Cement in CO₂ Injection Wells under Supercritical Conditions[J]. Corrosion Science, 2013, 74: 13-21.
- [4] SEDIGHEH M, LESLEY A J. High pressure and high-temperature study of CO₂ saturated-water injection for improving oil displacement; mechanistic and application study [J]. Fuel, 2020, 262: 116442.
- [5] LU J, LAWRENCE J P, STEVEN B H, et al. Impact of CO₂ Impurity on MMP and Oil Recovery Performance of the Bell Creek Oil Field[J]. Energy Procedia, 2017, 114: 6997-7008.
- [6] XIAO W, KLAAS VAN'T V, PETER M, et al. Economic

Co-optimization of Oil Recovery and CO₂ Sequestration[J]. Applied Energy, 2018, 222: 132-147.

- [7] TIAN H, LI W, HOU B, et al. Insights into Corrosion Inhibition Behavior of Multi-active Compounds for X65 Pipeline Steel in Acidic Oilfield Formation Water[J]. Corrosion Science, 2017, 117: 43-58.
- [8] WANG G, XIAO L, LIU Z, et al. Effect of Supercritical CO₂ on Corrosion Behavior and Mechanism of Fiber Reinforced Pipe[J]. Corrosion Science, 2016, 113: 180-182.
- [9] 罗睿, 余世杰, 袁鹏斌, 等. 316L 与 X65 在模拟流动地 层水中电偶腐蚀行为[J]. 装备环境工程, 2016, 13(4): 162-167.
 LUO R, YU S J, YUAN P B, et al. Galvanic Corrosion Behavior of X65/316L Coupled in Simulated Flowing Formation Water[J]. Equipment Environmental Engi-
- neering, 2016, 13: 162-167. [10] 赵毅, 许艳艳, 朱原原, 等. 油气集输管道内防腐技术 应用进展[J]. 装备环境工程, 2018, 15(6): 53-58. ZHAO Y, XU Y Y, ZHU Y Y, et al. Research Status on Internal Corrosion Protection Technology of Oil & Gas Transportation Pipeline[J]. Equipment Environmental Engineering, 2018, 15(6): 53-58.
- [11] 陈旭,梁平,李晓刚,等. 管线钢应力腐蚀开裂的影响 因素[J]. 装备环境工程, 2007, 4(3): 21-26. CHEN X, LIANG P, LI X G, et al. Factors Influencing Stress Corrosion Cracking of Pipeline Steels[J]. Equipment Environmental Engineering, 2007, 4(3): 21-26.
- [12] 郭静, 蒋风松, 蔡锐, 等. 浸泡时间对两种涂层电化学 腐蚀行为的影响[J]. 装备环境工程, 2016, 13(2): 1-7. GUO J, JIANG F S, CAI R, et al. Effect of Soaking Time on Electrochemical Corrosion Behavior of Two Kinds of Coatings[J]. Equipment Environmental Engineering, 2016, 13(2): 1-7.
- [13] ZHANG G A, LIU D, LI Y Z, et al. Corrosion Behaviour of N80 Carbon Steel in Formation Water under Dynamic Supercritical CO₂ Condition[J]. Corrosion Science, 2017, 120: 107-120.
- [14] SUN C, WANG Y, SUN J, et al. Effect of Impurity on the Corrosion Behavior of X65 Steel in Water-saturated Supercritical CO₂ System[J]. Journal of Supercritical Fluids, 2016, 116: 193-203.
- [15] SHAN Q, CHENG Y. Synergism of Imidazoline and Sodium Dodecylbenzenesulphonate Inhibitors on Corrosion Inhibition of X52 Carbon Steel in CO₂-saturated Chloride

Solutions[J]. Journal of Molecular Liquids, 2019, 294: 111674

- [16] MEHDI J, REZA C, SHIMA B, et al. Investigation on the Efficiency of Corrosion Inhibitor in CO₂ Corrosion of Carbon Steel in the Presence of Iron Carbonate Scale[J]. Journal of Natural Gas Science and Engineering, 2019, 61: 197-205
- [17] ANSARI K, CHAUHAN D, QURAISHI M, et al. Schiff base: An Environmentally Benign Biological Macromolecule as a New Corrosion Inhibitor for Oil & Gas Industries[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2020, 1441: 305-315
- [18] ZHANG Y, GAO K, SCHMITT G. Inhibition of Steel Corrosion Under Aqueous Supercritical CO₂ Conditions[C]// Corrosion 2011. Houston, 2011.
- [19] 吴亚楠, 张帆, 刘宏伟, 等. 月桂酸和硫脲在饱和 CO₂ 和 SRB 共存污水中缓蚀行为的研究[J]. 腐蚀科学与防 护技术, 2015, 27(3): 219-225.
 WU Y N, ZHANG F, LIU H W, et al. Corrosion Inhibition Performance of Lauric Acid and Thiourea for Carbon

Steel in a CO₂-saturated and SRB-containing Artificial Sewage[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2015, 27(3): 219-225.

- [20] ZHANG G A, ZENG Y, GUO X P, et al. Electrochemical Corrosion Behavior of Carbon Steel under Dynamic High Pressure H₂S/CO₂ Environment[J]. Corrosion Science, 2012, 65: 37-47.
- [21] XU M, LI W, ZHOU Y, et al. Effect of Pressure on Corrosion Behavior of X60, X65, X70, and X80 Carbon Steels in Water-unsaturated Supercritical CO₂ Environments[J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2016, 51: 357-368.
- [22] WEI L, CHEN Z, GUO X. Inhibition Behavior of an Imidazoline Inhibitor for Carbon Steel in a Supercritical CO₂/H₂O System [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2017, 164(9): 602-609.
- [23] CEN H, CAO J, CHEN Z, et al. 2-Mercaptobenzothiazole as a Corrosion Inhibitor for Carbon Steel in Supercritical CO₂-H₂O Condition[J]. Applied Surface Science, 2019, 476: 422-434.