

文章编号: 1000-8241(2021)10-1124-06

模拟点蚀坑内碳酸氢根的原位激光拉曼光谱测定

王财林^{1,2} 李玉星¹ 胡其会¹ 刘兴豪¹ 张家轩¹ 张睿¹ ESPEJO Cayetano² 花勇^{2,3}1. 中国石油大学(华东)储运与建筑工程学院·山东省油气储运安全省级重点实验室;
2. 利兹大学机械工程学院功能表面研究所; 3. 中国石油大学(华东)材料科学与工程学院

摘要: CO₂ 腐蚀是油气管道安全运行的重要威胁之一,其中点蚀的深度往往大于均匀腐蚀的深度,隐蔽性强,危害尤为突出。为研究点蚀坑内的离子浓度分布,验证现有腐蚀预测模型,采用内标法将碳酸氢根在拉曼光谱中的特征峰与本底溶液水的特征峰组成相对积分强度,在 0.04~0.6 mol/L 范围内建立了相对积分强度与碳酸氢根体积摩尔浓度的定量关系。设计了一套基于原位激光拉曼光谱技术的流动池系统,在流动环境中对 X65 管线钢模拟点蚀坑不同深度的碳酸氢根体积摩尔浓度进行了测定。实验结果表明,在距离坑底 500 μm 范围内,点蚀坑内的碳酸氢根体积摩尔浓度随距离增加逐渐减小至接近体相溶液浓度;当距离大于 500 μm 后,点蚀坑内的碳酸氢根体积摩尔浓度基本保持不变。新提出的点蚀坑内碳酸氢根体积摩尔浓度分布的实验测定方法,可为点蚀理论的发展及腐蚀计算模型的验证提供重要参考。(图 8,表 2,参 28)

关键词: 碳钢; CO₂ 腐蚀; 点蚀; 拉曼光谱; 碳酸氢根; 流动池

中图分类号: TE88

文献标识码: A

DOI: 10.6047/j.issn.1000-8241.2021.10.006

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



Determination of bicarbonate within artificial corrosion pits using in-situ Raman spectroscopy

WANG Cailin^{1,2}, LI Yuxing¹, HU Qihui¹, LIU Xinghao¹, ZHANG Jiaxuan¹, ZHANG Rui¹,
ESPEJO Cayetano², HUA Yong^{2,3}

1. College of Pipeline and Civil Engineering, China University of Petroleum (East China)//Shandong Provincial Key Laboratory of Oil & Gas Storage and Transportation Safety; 2. Institute of Functional Surfaces, School of Mechanical Engineering, University of Leeds; 3. School of Materials Science and Engineering, China University of Petroleum (East China)

Abstract: CO₂ corrosion is one of the important threats to the safe operation of oil and gas pipelines. Generally, the pitting often has a greater depth than that of the uniform corrosion and it is likely to be concealed, bringing about particularly serious hazards. In order to study the ion concentration distribution within the corrosion pits and verify the existing corrosion prediction models, the relative integral intensity was defined based on the characteristic peak of the bicarbonate in Raman spectroscopy and that of the background solution water with the internal standard method, and the quantitative relationship between the relative integrated intensity and the bicarbonate molar concentration was established in the range of 0.04–0.6 mol/L. Meanwhile, a set of flow cell system based on the in-situ laser Raman spectroscopy was designed, and the bicarbonate molar concentration was determined at different depths of artificial pits on the X65 pipeline steel in the flow environment. The experimental results show that: the bicarbonate molar concentration in the pit decreases gradually within 500 μm from the pit bottom to approach the bulk solution concentration as the distance increases, and it is basically constant when the distance is greater than 500 μm. The experimental method for determining the distribution of bicarbonate molar concentration in the pits could provide important reference for the development of pitting theory and the verification of corrosion calculation models. (8 Figures, 2 Tables, 28 References)

Key words: carbon steel, CO₂ corrosion, pitting, Raman spectroscopy, bicarbonate, flow cell

碳捕集与封存技术(Carbon Capture and Storage, CCS)是实现碳达峰碳中和目标的重要手段^[1], CO₂捕集封存与提高采收率可在实现石油增产的同时降低CCS成本,在全球范围内受到广泛关注^[2]。CO₂驱采出流体中往往含有大量的CO₂,易诱发钢材CO₂腐蚀,严重威胁输送管道的安全运行^[3]。点蚀是CO₂腐蚀的重要破坏形式之一,其深度往往大于均匀腐蚀深度,隐蔽性强,对管道的危害程度极大^[4]。国内外学者对碳钢和不锈钢的点蚀发展机理进行了大量研究,建立了相应的腐蚀预测模型^[5-12]。然而,目前依然缺乏点蚀坑内离子浓度分布的测定手段,制约了点蚀理论和模型的验证与进一步发展。

激光拉曼光谱是一种以拉曼散射为理论基础的无损检测技术,可对样品进行定性和定量分析,具有对样品非接触性、高灵敏度、时间短、样品需求量小等特点,且在测试过程中不会导致样品发生机械、化学、光化学变化和热分解,在分析科学领域得到广泛应用^[13]。目前已有学者利用激光拉曼光谱技术对溶液中的SO₄²⁻、CO₃²⁻、NO₃⁻等拉曼活性离子进行了定量表征,证明了该技术在离子定量分析方面的优越性^[14]。Sridhar等^[15]采用在圆柱形镍微电极上安装透明玻璃管的方式,构建了模拟点蚀坑,利用拉曼光谱技术研究了Ni(II)Cl在点蚀坑内的分布。然而该研究的实验环境为静态HCl溶液,与CO₂腐蚀环境差别巨大且无法反映在流动条件下的离子浓度分布。同时,该研究的基体材料为镍,不同于常见的管线钢材料。为探究管线钢在流动CO₂腐蚀环境下点蚀坑内离子浓度分布,设计了一套基于原位激光拉曼光谱技术的流动池系统,在流动环境中对模拟点蚀坑不同位置处的碳酸氢根浓度进行了测定。

1 激光拉曼光谱定量分析

1.1 拉曼光谱定量分析原理

拉曼活性离子*i*的拉曼特征峰积分强度(积分面积)*A_i*可表示为^[16]:

$$A_i = I_0 c_i \sigma_i \xi_i t \quad (1)$$

式中:*I₀*为激光强度, W/cm²; *c_i*为离子*i*的体积摩尔浓度, mol/L; *σ_i*为拉曼散射截面, cm²; *ξ_i*为仪器性能参数; *t*为采集时间, s。在实际测试过程中,样品浓度不同会导致折射系数发生变化,同时溶液的背景噪音也会影

响拉曼谱峰的强度,因此需要引入相对积分强度以消除测试条件的影响:

$$\frac{A_i}{A_R} = \frac{c_i \sigma_i \xi_i}{c_R \sigma_R \xi_R} = \frac{\sigma_i^* c_i}{\sigma_R^* c_R} \quad (2)$$

式中:下标R代表参考系标定物,标定物的拉曼光谱必须在与样品相同的测试条件下获得,因此标定物的*I₀*和*t*与待测离子相同; *σ_i^{*}/σ_R^{*}*可视为常数,因此待测离子的浓度*c_i*可以通过相对积分强度*A_i/A_R*和参考系标定物浓度*c_R*来定量表征。

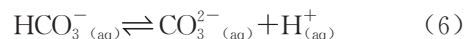
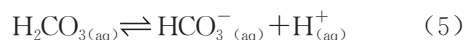
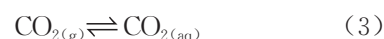
基于拉曼相对强度的标定方法有内标法和外标法两种^[17],与引入外部标定物的外标法相比,内标法采用的是样品内部的标定物,能够同步采集到相同条件下待测样品和内标物的拉曼光谱,且避免了溶液离子环境变化,因此选用内标法进行激光拉曼光谱定量分析。对于溶液系统,由于溶剂的分子量远大于溶质分子量,溶剂浓度可视为恒定值,可选定溶剂的拉曼特征峰作为参考系,根据式(2),此时*c_i*可直接通过*A_i/A_R*定量表征。研究选定液态水在约1 640 cm⁻¹处的O-H弯曲振动谱带为拉曼光谱定量分析的内标物。

1.2 实验设备

实验所用设备为英国Renishaw显微共聚焦拉曼光谱仪,光谱分辨率1 cm⁻¹。测试所用激光波长为488 nm,光谱测试范围为950~1 900 cm⁻¹。拉曼单光谱的采集时间为60 s。

1.3 拉曼光谱相对积分强度与碳酸氢根浓度的关系

当CO₂溶于水,主要发生以下化学反应^[18]:

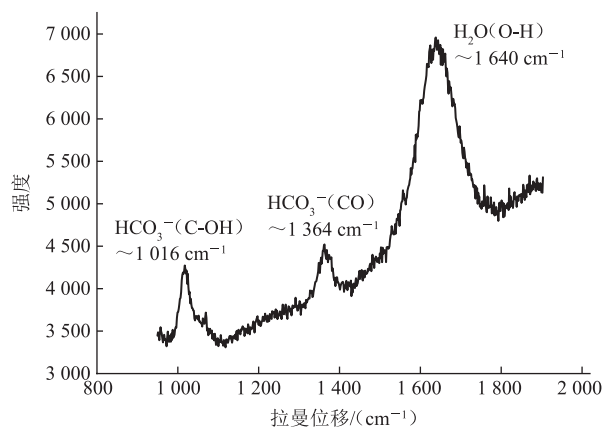


水溶液中的HCO₃⁻和CO₃²⁻都具有拉曼活性,但H₂CO₃的电离平衡常数远大于HCO₃⁻的电离平衡常数,溶液平衡体系中的HCO₃⁻浓度远大于CO₃²⁻浓度^[19],因此研究仅分析HCO₃⁻浓度的变化。为建立拉曼光谱相对强度与碳酸氢根浓度的定量关系,配制了一系列0.04~0.6 mol/L的NaHCO₃溶液,由于NaHCO₃溶于水后会发生HCO₃⁻的电离,因此不能简单通过NaHCO₃的含量表示溶液内HCO₃⁻的浓度。研究采用PHREEQC软件^[20]计算了加入不同含量NaHCO₃后的溶液HCO₃⁻体积摩尔浓度(表1)。

表1 加入不同含量 NaHCO_3 后溶液的 HCO_3^- 体积摩尔浓度

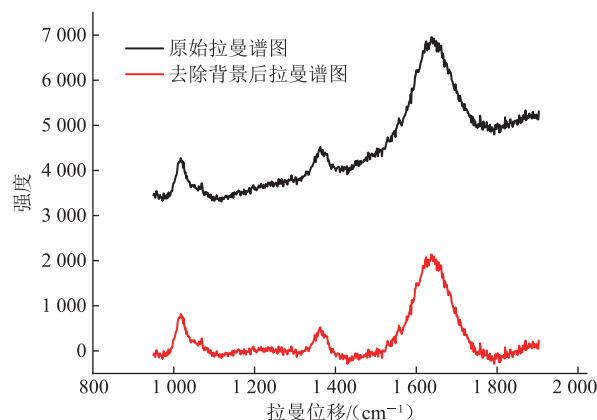
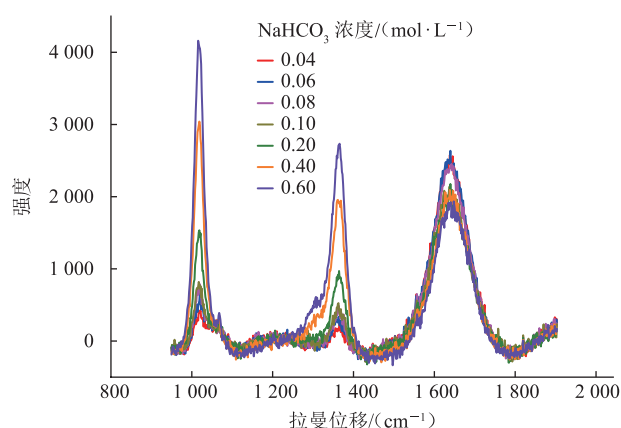
$\text{NaHCO}_3/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$\text{HCO}_3^-/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$
0.04	0.038 9
0.06	0.058 5
0.08	0.077 9
0.10	0.097 6
0.20	0.196 3
0.40	0.398 9
0.60	0.608 7

采用与模拟点蚀坑相同的熔融石英管对不同体积摩尔浓度的 HCO_3^- 溶液取样, 然后进行拉曼光谱分析, 获取定标曲线。测试温度为 25°C , 测试压力为常压。以加入 0.1 mol/L NaHCO_3 的拉曼光谱(图1)为例, 可以明显观察到3个拉曼特征峰: HCO_3^- 的 C-OH 伸缩振动峰($\sim 1\,016 \text{ cm}^{-1}$); HCO_3^- 的 CO 对称伸缩振动峰($\sim 1\,364 \text{ cm}^{-1}$); H_2O 的 O-H 弯曲振动峰($\sim 1\,640 \text{ cm}^{-1}$)^[21]。可见 HCO_3^- 在 $\sim 1\,016 \text{ cm}^{-1}$ 处的 C-OH 伸缩振动较强, 因此选取该特征峰作为 HCO_3^- 标定的特征峰。

图1 加入 0.1 mol/L NaHCO_3 的拉曼光谱图

为准确计算特征峰的积分面积, 采用 Zhao 等建立的改进型拉曼光谱背景去除算法^[22], 去除原始拉曼光谱中的背景信号。由加入 0.1 mol/L NaHCO_3 条件下去除背景前后的拉曼谱图(图2)可见, 去除背景后特征峰的形状和位置与原始谱图有较好的一致性。

由加入 $0.04 \sim 0.6 \text{ mol/L}$ NaHCO_3 溶液的拉曼光谱(图3)可见, 在不同 NaHCO_3 浓度下, $\sim 1\,016 \text{ cm}^{-1}$ 和 $\sim 1\,640 \text{ cm}^{-1}$ 位置处均出现了明显的 HCO_3^- 特征峰和 H_2O 特征峰, 表明该浓度范围内的 HCO_3^- 可由拉曼光谱识别。随 NaHCO_3 含量增加, HCO_3^- 特征峰的积分强度明显增加。

图2 加入 0.1 mol/L NaHCO_3 原始拉曼光谱与去除背景后的拉曼光谱图图3 不同 NaHCO_3 体积摩尔浓度下的拉曼光谱图

采用高斯方法^[23]对 HCO_3^- 特征峰($\sim 1\,016 \text{ cm}^{-1}$)和 H_2O 特征峰($\sim 1\,640 \text{ cm}^{-1}$)进行拟合, 计算得到不同浓度下特征峰的积分面积。拉曼测量过程中的噪声干扰等因素会对特征峰的积分面积产生一定影响, 因此在每个浓度下重复测量3次以保证准确性。图4为 HCO_3^- 与 H_2O 特征峰的相对积分强度 $R_{\text{HCO}_3^-}$ 与 $c_{\text{HCO}_3^-}$ 间的关系, 根据式(2)的内标定原理, 对 $R_{\text{HCO}_3^-}$ 与 $c_{\text{HCO}_3^-}$ 进行线性拟合, 拟合方程为:

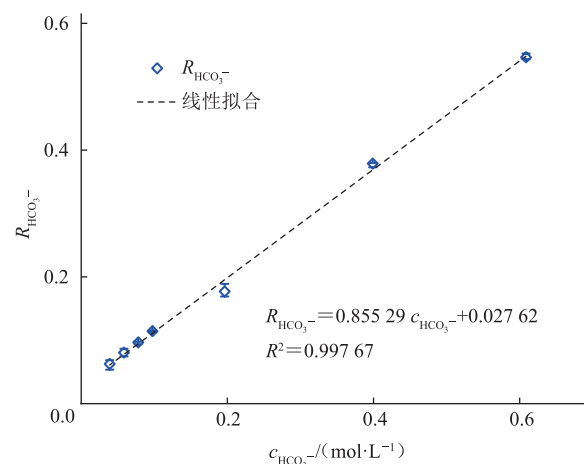


图4 相对积分强度与碳酸氢根离子体积摩尔浓度的关系

$$R_{\text{HCO}_3^-}=0.855\ 29\ c_{\text{HCO}_3^-}+0.027\ 62\quad (7)$$

相关系数 R^2 为0.997 67,证明 $R_{\text{HCO}_3^-}$ 与 $c_{\text{HCO}_3^-}$ 间具有很好的线性定量关系。

2 实验研究

2.1 实验装置

原位激光拉曼光谱流动池实验系统(图5)主要由CO₂气瓶、烧杯、蠕动泵、流动池、激光拉曼光谱系统和数据采集系统构成。实验前用高纯CO₂对烧杯内溶液除氧12 h,在实验过程中保持CO₂通气,保证整个实验周期内溶液为CO₂饱和状态。通过蠕动泵将CO₂饱和溶液泵入流动池内,然后经流动池流回烧杯,构成流动循环回路。待流动稳定后,利用激光拉曼光谱仪对流动池内的模拟点蚀坑内溶液成分进行原位分析,获得点蚀坑内不同位置处溶液的拉曼谱峰。

流动池上部有溶液入口和出口,下部安装有透明面板和模拟点蚀坑,同时安装有排气管道,在实验过程中将排气管道封闭,保证流动池的封闭性;模拟点蚀坑由X65钢微电极、透明中空管和环氧树脂组成(图6)。透明面板和透明中空管的材料均为具有良好透光性的熔融石英。X65钢微电极(表2)形状为圆柱形,插入熔

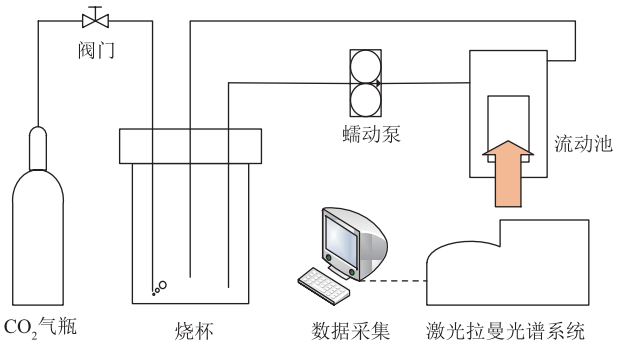


图5 原位激光拉曼光谱流动池实验系统组成示意图

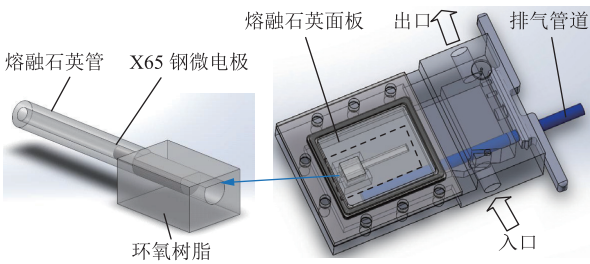


图6 流动池与模拟点蚀坑模型图

融石英管内的长度为4 mm,直径为2 mm。熔融石英管的长度为25 mm、内径为2 mm、外径为4 mm,石英管内壁与微电极侧面紧密贴合,保证侧面不与溶液环境接触。实验过程中,拉曼光谱仪的激光可以透过熔融石英面板和熔融石英管,对模拟点蚀坑内不同深度处的溶液进行原位测试分析。

表2 X65 钢的化学成分(质量分数)

C	P	Si	Cr	Mn	Ni	S	Mo
0.12%	0.008%	0.18%	0.11%	1.27%	0.07%	0.002%	0.17%
Cu	B	Sn	Ti	Al	V	Nb	Fe
0.12%	0.000 5%	0.008%	0.001%	0.022%	0.057%	0.054%	余量

2.2 实验参数

实验所用CO₂纯度为99.999%;烧杯容量为2 L,烧杯内溶液体积为1 L。蠕动泵为ISMATEC公司生产,实验时设定流量为12 mL/min。拉曼光谱仪设备及测试参数与上文拉曼光谱定量分析所述相同。实验温度为25 ℃,压力为常压。实验溶液的成分为质量分数3.5% NaCl和1.2% NaHCO₃,CO₂饱和条件下溶液的pH值为6.7。实验前将X65钢圆柱试样下部封装在环氧树脂内,将其表面用水砂纸逐级打磨至600号,用无水乙醇清洗,丙酮除油,冷风吹干,然后安装熔融石英管,构造模拟点蚀坑。

3 结果分析

3.1 模拟点蚀坑内溶液的拉曼光谱图

由原位激光拉曼光谱流动池实验系统稳定运行2 h后,距离点蚀坑底500 μm处、1 000 μm处、10 000 μm处和体相溶液的拉曼光谱曲线(图7,体相溶液是指透过熔融石英面板采集到的流动池内的体相溶液)可见:拉曼光谱成功透过熔融石英面板和熔融石英管采集到了溶液成分信息,与上文的内标分析结果类似,可以明显观察到HCO₃⁻和H₂O的拉曼特征峰;在距离坑底较近位置处,拉曼光谱曲线中HCO₃⁻和H₂O特征峰

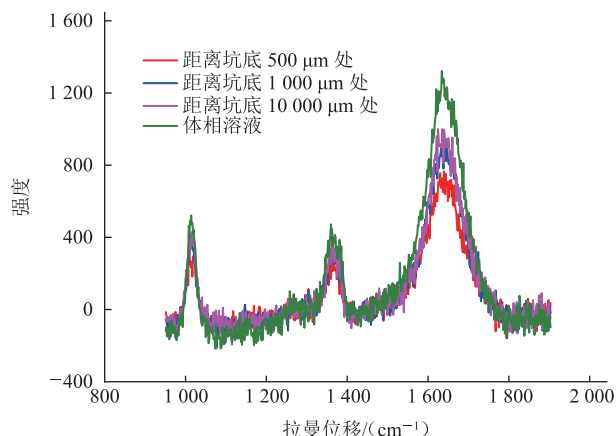


图7 模拟点蚀坑内距离坑底不同位置处的拉曼光谱图

强度相对较低,而体相溶液的拉曼特征峰强度最高。

3.2 模拟点蚀坑内碳酸氢根浓度分布

根据模拟点蚀坑内不同深度溶液的拉曼光谱图,提取 HCO_3^- 特征峰($\sim 1\,016\text{ cm}^{-1}$)和 H_2O 特征峰($\sim 1\,640\text{ cm}^{-1}$)的积分强度,然后利用式(7)计算得到了模拟点蚀坑距离坑底不同位置处的 HCO_3^- 浓度(图8)。同时根据流动池内体相溶液的拉曼光谱数据计算了体相溶液的 HCO_3^- 体积摩尔浓度,该数值与 PHREEQC 软件的理论计算值非常接近,误差在 7% 以内,再次证明了拉曼光谱相对积分强度与碳酸氢根浓度定量关系的准确性。

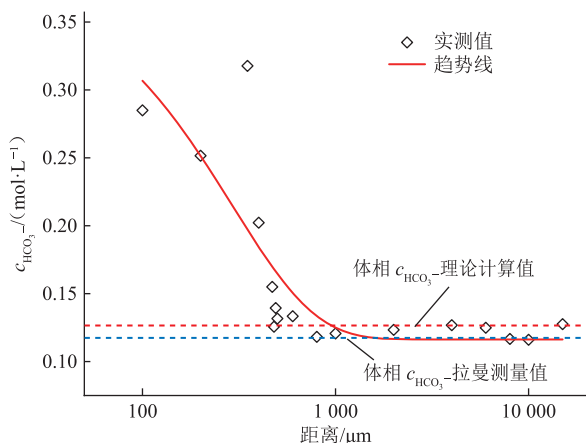
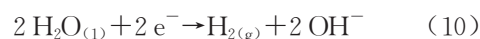
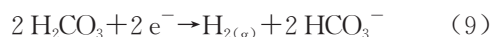
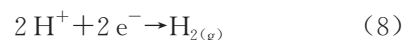


图8 模拟点蚀坑内距离坑底不同位置处的碳酸氢根体积摩尔浓度曲线

由模拟点蚀坑内距离坑底不同位置处的碳酸氢根体积摩尔浓度(图8)可见:在距离坑底 $500\text{ }\mu\text{m}$ 范围内,随距离增加,模拟点蚀坑内溶液的 HCO_3^- 体积摩尔浓度从 0.28 mol/L 逐渐降低至 0.12 mol/L ;当距离大于 $500\text{ }\mu\text{m}$ 后,随距离增加,模拟点蚀坑内 HCO_3^- 的体积摩尔浓度基本保持在 0.12 mol/L ,与体相溶液内的 HCO_3^- 体积摩尔浓度一致。该结果表明在模拟点蚀坑内,仅

在距离坑底约 $500\text{ }\mu\text{m}$ 范围内存在较大的浓度梯度,这主要与基体表面的电化学反应及边界层厚度有关^[24]。在 CO_2 腐蚀环境中,碳钢表面会发生以下阴极反应:



H_2CO_3 反应生成了 HCO_3^- ,引起了碳钢表面局部的 HCO_3^- 浓度增加,在浓度梯度作用下碳钢表面的高浓度 HCO_3^- 向外扩散,扩散过程中同时受电场和化学反应的耦合作用^[25],出现了图8的浓度梯度。根据文献[26],管内流动的典型壁面边界层厚度为 $100\sim 1\,000\text{ }\mu\text{m}$,在边界层范围内离子间的传质作用明显,会出现较为显著的离子浓度变化。Nesic 等^[26-28]同时考虑了基体表面的电化学反应、边界层内的传质过程与化学反应平衡,建立了 CO_2 腐蚀预测模型,以上实验结果与该模型对金属近表面处 HCO_3^- 浓度的计算结果趋势一致。后续将对不同工况下模拟点蚀坑内的离子浓度分布做进一步研究。

4 结论

为探究 CO_2 腐蚀环境中碳钢点蚀坑内的离子体积摩尔浓度分布,利用激光拉曼光谱技术建立了拉曼光谱相对积分强度与碳酸氢根浓度间的定量关系,并设计了一套原位激光拉曼光谱流动池实验系统,利用该系统定量揭示了模拟点蚀坑内的碳酸氢根体积摩尔浓度分布规律。所开发的基于原位激光拉曼光谱技术的模拟点蚀坑内碳酸氢根测定技术为 CO_2 点蚀理论的发展和 CO_2 腐蚀模型的验证提供了实验技术支撑。同时,实验方法可以扩展应用至其他拉曼活性离子的定量分析及其他基体材料的研究之中,为模拟点蚀坑内溶液化学分析提供了一种新途径。建议之后对不同点蚀发展阶段的模拟点蚀坑内离子体积摩尔浓度分布进行进一步研究,以期对点蚀理论及腐蚀计算模型进行验证和改进。

参考文献:

- [1] BUI M, ADJIMAN C S, BARDOW A, ANTHONY E J, BOSTON A, BROWN S, et al. Carbon capture and storage (CCS): the way forward[J]. Energy & Environmental Science, 2018, 11(5): 1062-1176.

- [2] REN B, REN S R, ZHANG L, CHEN G L, ZHANG H. Monitoring on CO₂ migration in a tight oil reservoir during CCS-EOR in Jilin Oilfield China[J]. *Energy*, 2016, 98: 108–121.
- [3] DONG B J, ZENG D Z, YU Z M, CAI L L, YU H Y, SHI S Z, et al. Major corrosion influence factors analysis in the production well of CO₂ flooding and the optimization of relative anti-corrosion measures[J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2021, 200: 108052.
- [4] XIA Z, CHOU K C, SZKLARSKA-SMIALOWSKA Z. Pitting corrosion of carbon steel in CO₂-containing NaCl brine[J]. *Corrosion*, 1989, 45(8): 636–642.
- [5] SHARLAND S M. A review of the theoretical modelling of crevice and pitting corrosion[J]. *Corrosion Science*, 1987, 27(3): 289–323.
- [6] SCHWENK W. Theory of stainless steel pitting[J]. *Corrosion*, 1964, 20(4): 129t–137t.
- [7] GREENE N D, FONTANA M G. A critical analysis of pitting corrosion[J]. *Corrosion*, 1959, 15(1): 41–47.
- [8] CHAVES I A, MELCHERS R E. Pitting corrosion in pipeline steel weld zones[J]. *Corrosion Science*, 2011, 53(12): 4026–4032.
- [9] SHIBATA T, TAKEYAMA T. Stochastic theory of pitting corrosion[J]. *Corrosion*, 1977, 33(7): 243–251.
- [10] SHIBATA T, TAKEYAMA T. Pitting corrosion as a stochastic process[J]. *Nature*, 1976, 260: 315–316.
- [11] WANG Y C, XU L Y, SUN J L, CHENG Y F. Mechano-electrochemical interaction for pipeline corrosion: A review[J]. *Journal of Pipeline Science and Engineering*, 2021, 1(1): 1–16.
- [12] KIM C, CHEN L, WANG H, CASTANEDA H. Global and local parameters for characterizing and modeling external corrosion in underground coated steel pipelines: A review of critical factors[J]. *Journal of Pipeline Science and Engineering*, 2021, 1(1): 17–35.
- [13] MOSIER-BOSS P A, LIEBERMAN S H. Detection of anions by normal Raman spectroscopy and surface-enhanced Raman spectroscopy of cationic-coated substrates[J]. *Applied Spectroscopy*, 2003, 57(9): 1129–1137.
- [14] 叶美芳, 王志海, 唐南安. 盐水溶液中常见阴离子团的激光拉曼光谱定量分析研究[J]. *西北地质*, 2009, 42(3): 120–126.
- YE M F, WANG Z H, TANG N A. Quantitative analysis of several common anions in salt solutions using laser Raman spectrometer[J]. *Northwestern Geology*, 2009, 42(3): 120–126.
- [15] SRIDHAR N, DUNN D S. In situ study of salt film stability in simulated pits of nickel by Raman and electrochemical impedance spectroscopies[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1997, 144(12): 4243–4253.
- [16] CAUMON M C, STERPENICH J, RANDI A, PIRONON J. Measuring mutual solubility in the H₂O-CO₂ system up to 200bar and 100 °C by in situ Raman spectroscopy[J]. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2016, 47: 63–70.
- [17] 田陟贤, 张鑫, 刘昌岭, 孟庆国, 阎军. 溶解无机碳的拉曼光谱定量分析可行性研究[J]. *中国环境科学*, 2014(10): 2631–2636.
- TIAN Z X, ZHANG X, LIU C L, MENG Q G, YAN J. Feasibility investigation of quantitative analysis of dissolved inorganic carbon by Raman spectrometry[J]. *China Environmental Science*, 2014(10): 2631–2636.
- [18] ZHANG Y C, PANG X L, QU S P, LI X, GAO K W. Discussion of the CO₂ corrosion mechanism between low partial pressure and supercritical condition[J]. *Corrosion Science*, 2012, 59: 186–197.
- [19] SONG F M. A comprehensive model for predicting CO₂ corrosion rate in oil and gas production and transportation systems[J]. *Electrochimica Acta*, 2010, 55(3): 689–700.
- [20] PARKHURST D L, APPELO C A J. Description of input and examples for PHREEQC version 3—a computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations[M]. Denver: USGS, 2013: 1–497.
- [21] RUDOLPH W W, FISCHER D, IRMER G. Vibrational spectroscopic studies and density functional theory calculations of speciation in the CO₂-water system[J]. *Applied Spectroscopy*, 2006, 60(2): 130–144.
- [22] ZHAO J H, LUI H, MCLEAN D I, ZENG H S. Automated autofluorescence background subtraction algorithm for biomedical Raman spectroscopy[J]. *Applied Spectroscopy*, 2007, 61(11): 1225–1232.
- [23] 李原鹰, 徐德刚, 桂卫华, 阳春华, 蔡耀仪. 基于拉曼光谱高斯分峰拟合的硫化锑含量检测方法[J]. *光谱学与光谱分析*, 2017, 37(12): 3743–3748.
- LI Y Y, XU D G, GUI W H, YANG C H, CAI Y Y. A novel method for measuring antimony sulfide content based on

- Gaussian-peak fitting of Raman spectroscopy[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2017, 37(12): 3743-3748.
- [24] ELGADDAFI R, AHMED R, SHAH S. Corrosion of carbon steel in CO₂ saturated brine at elevated temperatures[J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2021, 196: 107638.
- [25] WANG K, LI C P, LI Y H, LU J L, WANG Y S, LUO X Q. A fully coupled model of hydrodynamic-chemical-electrochemical processes for CO₂ uniform corrosion in multi-physics environment[J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2020, 193: 107436.
- [26] NORDSVEEN M, NEŠIĆ S, NYBORG R, STANGELAND A. 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.
- [27] NEŠIĆ 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.
- [28] NEŠIĆ S, LEE K L J. A mechanistic model for carbon dioxide corrosion of mild steel in the presence of protective iron carbonate films—part 3: film growth model[J]. Corrosion, 2003, 59(7): 616-628.
- (收稿日期:2021-06-28; 修回日期:2021-07-19; 编辑:张腾)
-
- 基金项目:** 山东省油气储运安全重点实验室开发基金资助项目“集输管道 CO₂ 相态转化机制与腐蚀特性研究”, 20CX02405A; 中国石油大学(华东)研究生创新工程资助项目“X65 管线钢 CO₂ 腐蚀产物膜形成机理及保护性能研究”, YCX2020070.
- 作者简介:** 王财林, 男, 1995 年生, 在读博士生, 2017 年毕业于中国石油大学(华东)油气储运工程专业, 现主要从事 CO₂ 腐蚀、碳捕集与封存及 CO₂ 管道安全输送技术等方向的研究工作。地址: 山东省青岛市黄岛区长江西路 66 号, 266580。电话: 18764217502。Email: clwang0330@163.com
- 通信作者:** 李玉星, 男, 1970 年生, 教授, 博士生导师, 1997 年博士毕业于中国石油大学(北京)油气储运工程专业, 现主要从事油气及特殊气体管输技术方向的研究工作。地址: 山东省青岛市黄岛区长江西路 66 号, 266580。电话: 0532-86981818。Email: liyx@upc.edu.cn

(上接第 1104 页)

- of X80 pipeline under effect of strike-slip fault[J]. Journal of Safety Science and Technology, 2018, 14(2): 26-32.
- [17] LIU X B, ZHANG H, CHEN Y F. Strain prediction for X80 steel pipeline subjected to strike-slip fault under compression combined with bending[C]. Boston: ASME 2015 Pressure Vessels and Piping Conference, 2015: V005T09A006.
- [18] LIU X B, ZHANG H, XIA M Y, LIU J P, ZHENG Q. An improved analytical strain analysis method for buried steel pipelines subjected to abrupt permanent ground displacement[C]. Calgary: 2020 13th International Pipeline Conference, 2020: V002T06A012.
- [19] MOHAJER RAHBARI N, XIA M Y, LIU X B, ROGER CHENG J J, ADEEB S. Experimental and numerical investigation on ductile fracture of steel pipelines[J]. Journal of Pressure Vessel Technology, 2020, 142(1): 011501.
- [20] LIU X B, XIA M Y, BOLATI D, LIU J P, ZHENG Q, ZHANG H. An ANN based failure pressure prediction method for buried high strength pipes with stray-current corrosion defect[J]. Energy Science & Engineering, 2019, 8(8): 1-12.
- (收稿日期:2021-07-28; 修回日期:2021-09-06; 编辑:张雪琴)
-
- 基金项目:** 国家自然科学基金资助项目“逆断层作用下 X80 管道屈曲演化与韧性破损机理研究”, 52004314; 中国石油大学(北京)青年拔尖人才科研基金资助项目“断层作用下高强度管道失效机理与可靠性评价”, 2462018YJRC019; 中国石油大学(北京)科研基金资助项目“基于大数据的天然气管网智能运行与控制研究”, 2462020YXZZ045。
- 作者简介:** 张宏, 男, 1963 年生, 教授, 博士生导师, 2003 年博士毕业于中国石油大学(北京)机械设计及理论专业, 现主要从事油气储运设施强度设计与安全管理相关的教学与科研工作。地址: 北京市昌平区府学路 18 号中国石油大学(北京), 102249。电话: 13601034401。Email: hzhang@cup.edu.cn