

CO₂气井输气管线的腐蚀与防护

宋建建 大庆油田工程有限公司

摘要: 以芳深S5井防腐系统改造项目为背景,通过试验分析芳深S5井输气管线CO₂腐蚀的原因,为CO₂气井输气工艺制定提供参考依据。通过HYSYS软件计算,结合CO₂气井气相图可得出芳深S5井的临界温度为19.04℃,临界压力为8 234 kPa,水合物形成温度为-24.774 5℃,芳深S5气井气出井时为液相。在制定高含CO₂气井或CO₂气井输气工艺时,如果存在加热过程,温度则需要控制在65℃以下。

关键词: CO₂气井; 腐蚀防护; 双金属复合管; 温度; 压力

doi:10.3969/j.issn.1006-6896.2015.7.011

芳深S5井含CO₂高达84.91%,属于CO₂气井,1998年投产,由于该气井CO₂含量高且含水,致使井下管柱、地面管线及设备腐蚀严重,存在严重安全隐患。本文具体分析CO₂腐蚀情况,提出针对CO₂气井输气管线有效的腐蚀防护措施。

1 腐蚀原因

1.1 腐蚀情况

目前该气井井下管柱、地面设备及管线均腐蚀严重,尤其是电加热器部位腐蚀尤为严重,井口多处阀门漏气,需要进行管线的更换。

1.2 腐蚀评价与分析

该气井CO₂含量84.91%,地层水Ca²⁺含量10.42 mg/L, Mg²⁺含量12.6 mg/L, Cl⁻含量425.5 mg/L。因此,腐蚀环境主要考虑为CO₂和Cl⁻的腐蚀。

Cl⁻能使溶液的导电率增强,减小溶液的极化阻抗,使腐蚀加剧,并且破坏金属表面已经形成的腐蚀产物膜,形成腐蚀穿孔,当Cl⁻含量大于3 000 mg/L时尤为明显。本气井Cl⁻含量为425.5 mg/L远小于3 000 mg/L,因此Cl⁻在芳深S5井中起到加速腐蚀的作用,使用低合金钢能降低这种作用,芳深S5气井腐蚀主要为CO₂腐蚀。

本工程输气工艺中影响CO₂腐蚀最主要的参数为输气温度和压力。

1.2.1 温度

使用油田常用20#钢作为试验材料,实验介质为大庆徐深气田徐深1-1井采出水样,水质见表1。采用Ø30 cm×20 cm的高压釜动态模拟实验装置测定不同温度下试验材质的腐蚀速率。

试验通过选取5个试片,分别挂在气相区、气液两相区和液相区,通入N₂除氧2 h,再通入CO₂达到设定压力0.6 MPa,设置试验温度至预定温度,进行动态腐蚀试验,72 h后取出试片,清除腐蚀产物,并用电子天平(精度1 mg)称重,计算失重腐蚀速率。

由于输气管线介质温度一般均低于65℃,因此试片在试验温度(均为65℃)以下,在不同温度下的气相、液相和气液两相的腐蚀速率见表2。

表2 动态模拟试验腐蚀速率 mm/a

温度	25℃	35℃	45℃	55℃	65℃
气相	0.007 9	0.010 8	0.018 3	0.023 0	0.025 6
气液相	0.020 5	0.052 6	0.143 5	0.542 6	0.883 6
液相	0.023 3	0.061 3	0.207 7	0.632 8	0.867 9

所有相态在温度小于65℃时,试片平均腐蚀速率均随温度的升高而加快。气相状态下,腐蚀速率随温度升高增大3.45倍,但总体腐蚀速率较小,气相腐蚀较轻。气液两相和液相腐蚀速率均随温度升高而增大50倍,腐蚀速率达到0.8 mm/a,腐蚀比较严重。

由试验结果可以看出,20#钢的CO₂腐蚀,在65℃时,腐蚀最为严重,而且液相区和气液两相区的腐蚀速率远高于气相区。这是因为温度升高,H₂CO₃分解加快,离子的运动加剧,加速了金属基体腐蚀;同时由于形成的FeCO₃膜不能防止基体金属受腐蚀,因而腐蚀随温度的升高而加快。

试验表明,管道在多相流状态下,腐蚀状态跟金属表面润湿情况有关,管壁完全润湿,金属腐蚀为液相腐蚀。试片在气液两相状态下,试片表面完

表1 徐深1-1井水样水质分析

介质成分	Ca ²⁺ /mg·L ⁻¹	Mg ²⁺ /mg·L ⁻¹	SO ₄ ²⁻ /mg·L ⁻¹	Cl ⁻ /mg·L ⁻¹	HCO ₃ ⁻ /mg·L ⁻¹	pH值/(20℃)
含量	4.0	0.97	38.69	13.47	1 284.47	7.62



全润湿, 腐蚀状态为液相状态下的腐蚀。

结合李延取^[1]等人选用试验材质 X60、16MnR 和 20# 钢三种输气管线在高温高压静态腐蚀试验箱里进行的试验结果和植田昌克^[2]的研究成果, 同时通过研究材质不同温度的腐蚀形貌相片, 得出温度是通过影响化学反应速度与腐蚀产物成膜机制来影响 CO₂ 腐蚀速率的, 且在很大程度上表现在温度对腐蚀产物膜生成的影响上。总的来说, 温度不同时 CO₂ 腐蚀大致有 3 种情况: ①温度 < 60 °C 时, 钢铁表面存在少量软而附着力小的 FeCO₃ 腐蚀产物膜, 金属表面光滑, 易于发生均匀腐蚀; ②60 ~ 110 °C 附近, 腐蚀产物层厚而松, 易发生严重的均匀腐蚀和局部腐蚀, 局部腐蚀较为突出; ③110 ~ 150 °C 之间, 随着温度的升高, 腐蚀速率降低, 当温度达到 150 °C 以上时, 腐蚀产物是细致、紧密、附着力强、具有保护性质的 FeCO₃ 和 Fe₃O₄ 膜, 能够降低 CO₂ 腐蚀速率。

1.2.2 压力

目前在油气工业中, 根据《二氧化碳腐蚀与控制》一书中 CO₂ 分压判断 CO₂ 腐蚀程度, 见表 3。

表 3 不同 CO₂ 分压对应的 CO₂ 腐蚀程度

CO ₂ 分压/MPa	CO ₂ 腐蚀严重程度
<0.021	不产生
0.021 ~ 0.21	中等
>0.21	严重

综合考虑以上结果, 即 20# 钢在 60 ~ 110 °C 附近, 腐蚀产物层厚而松, 易于发生严重的均匀腐蚀和局部腐蚀, 局部腐蚀较为突出, 且在 65 °C 时腐蚀速率最大。结合芳深 S5 井原输气工艺流程, 可以得出地面工程中电加热器及电加热器至节流阀间管段腐蚀最为严重^[3], 而且由于芳深 S5 井 CO₂ 分压很高, 外输气温度为 17 °C, 材质为 20# 钢的输气管线腐蚀也很严重, 为保证生产需要进行更换。

2 腐蚀防护措施

2.1 新输气工艺的制定

通过 HYSYS 软件计算, 结合 CO₂ 气井气相图可得出芳深 S5 井的临界温度为 19.04 °C, 临界压力为 8 234 kPa, 水合物形成温度为 -24.774 5 °C, 芳深 S5 气井气出井时为液相。

综合考虑脱水工艺成本、水合物形成温度、输气温度及输气压力下的 CO₂ 腐蚀情况, 取消加热流程, 采取高压输送且不进行节流操作。这是因为输气温度低于临界温度, 输气压力高于临界压力, 外输介质相态为液态, 同时由于大庆最低环境温度达

到 -36 °C。在采气管道运行的压力和温度下, 需采用电热带防冻工艺, 流程如图 1 所示。

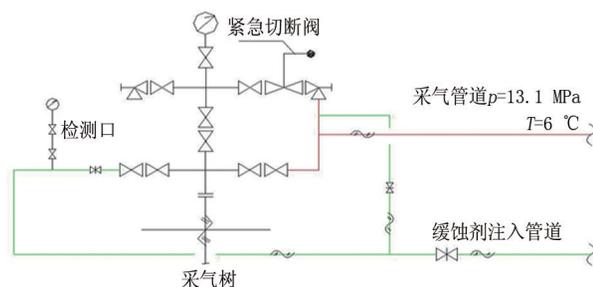


图 1 芳深 S5 井输气工艺流程

2.2 管材的选择

由于芳深 S5 井含 CO₂ 高达 85%, 输送介质为液相, 属于腐蚀严重情况, 同时结合目前国内管材使用情况, 芳深 S5 井输气管线材质需要使用 13% ~ 25% 的铬钢, 因此适合芳深 S5 井输气管线的钢管材质推荐 316 L 和双金属复合管 (基管为 20 G, 衬管材质为 316 L 不锈钢)。通过工艺计算确定 316 L 壁厚 5 mm, 双金属复合管壁厚 5 mm (基管壁厚) + 2 mm (内衬壁厚), 管线全长 4.5 km, 经过估算对比, 双金属复合管管材费用要比 316 L 节省投资 130 万元左右, 因此输气管线材质采用双金属复合管。

3 结语

通过对本项目的腐蚀试验及理论分析, 发现碳钢在 65 °C 时二氧化碳腐蚀速率最大, 这也是芳深 S5 井井口电加热器部位严重腐蚀的原因。在制定高含 CO₂ 气井或 CO₂ 气井输气工艺时, 如果存在加热过程, 温度则需要控制在 65 °C 以下, 为 CO₂ 气井输气工艺的制定提供了参考依据; 同时通过管材价格比较和性能比选选定双金属复合管作为气井输气管材。

参考文献

- [1] 李延取, 吴化, 李雪松. 天然气输气管线钢的 CO₂ 腐蚀行为[J]. 腐蚀与防护, 2008 (29): 260-263.
- [2] 植田昌克. 合金元素和显微结构对 CO₂/H₂S 环境中腐蚀产物稳定性的影响[J]. 石油与天然气化工, 2005 (34): 43-52.
- [3] 张学元, 雷良才. 二氧化碳腐蚀与控制[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000: 20-24.

[作者简介] 宋建建: 硕士研究生, 2009 年毕业于大庆石油学院油气储运专业, 现工作于大庆油田工程有限公司工程设计事业部。

(0549) 5903092, songjianjian@petrochina.com.cn

收稿日期 2015-05-13

(栏目主持 杨 军)

