吉林油田矿场条件下 CO_2 腐蚀模拟装置的建立及实验研究

黄天杰[1,2]，殷安会[1]，刘智勇[3]，赵博[4]，徐彤[4]

（1. 中国石油 CO_2 驱油与埋存试验基地，中国石油吉林油田公司，吉林 松原 138000；
2. 国家能源 CO_2 驱油与埋存技术研发（实验）中心，吉林 松原 138000；
3. 北京科技大学 腐蚀与防护中心，北京 100083；4. 中国特种设备检测研究院，北京 100029）

摘 要：目的 建立一种全尺寸腐蚀模拟放大试验装置。**方法** 针对 CO_2 驱油现场的实际情况，综合考虑影响 CO_2 驱油腐蚀的各个因素，设计并研制更有效的高温高压 CO_2 腐蚀模拟试验装置。对该装置开展模拟 CO_2 腐蚀环境下，多种材料腐蚀特征及缓蚀剂防腐性能的实验研究，并将评价数据与室内高压釜实验、现场腐蚀监测的数据进行对比分析。**结果** 该装置可实现液态 CO_2 流量 0～0.9 m^3/h、温度−25～120 ℃、最高压力 32 MPa 下各种矿场腐蚀环境的模拟，能够模拟常规室内研究设备无法模拟的低温-高温高压条件下的多相流动状态，与现场流态更为接近，模拟结果可有效指导 CO_2 驱油与埋存工程防腐工艺的制定。**结论** 表面矿场条件下的 CO_2 腐蚀模拟数据接近矿场实际腐蚀监测数据，实现了井筒、地面设备管道材料和防腐工艺技术的矿场模拟评价。

关键词： CO_2 腐蚀；全尺寸腐蚀模拟装置；多相流态；模拟评价
中图分类号： TG174.3 **文献标识码：** A **文章编号：** 1001-3660(2015)03-0069-05
DOI： 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2015.03.012

Setup of CO_2 Corrosion Simulation Unit and Test Study under Field Site Conditions in Jilin Oilfield

HUANG Tian-jie[1,2], *YIN An-hui*[1], *LIU Zhi-yong*[3], *ZHAO Bo*[4], *XU Tong*[4]

(1. China Petroleum CO_2 Flooding and Sequestration Test Site, China Petroleum Jilin Oilfield Company, Songyuan 138000, China;
2. National Energy and CO_2 Flooding and Sequestration Technology Research (Experiment) Center, Songyuan 138000, China;
3. Corrosion and Protection Center, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China;
4. China Special Equipment Inspection and Research Institute, Beijing 100029, China)

ABSTRACT: Objective To set up a test unit for full-size corrosion simulation. **Methods** According to the comprehensive consideration of various factors affecting CO_2 corrosion in CO_2 flooding oil field, an advanced simulation test device was designed and developed for high-temperature and high-pressure CO_2 corrosion examination. A variety of experimental studies focusing on the corro-

收稿日期： 2014-12-29；**修订日期：** 2015-02-09
Received: 2014-12-29; **Revised**: 2015-02-09
基金项目： 国家自然科学基金(51471034)；国家高技术研究发展计划(863 计划,2012AA010405)
Fund: Supported by the National Nature Science Foundation of China (51471034) and the National High-tech R&D Program of China (2012AA010405)
作者简介： 黄天杰，高级工程师，主要研究方向为油气田腐蚀与防护。
Biography: HUANG Tian-jie, Senior engineer, Research focus: corrosion and protection in oil/gas extraction.

sion characteristics of materials and anticorrosion properties of corrosion inhibitors were carried out under different simulation conditions using this device, and the evaluation data were comparatively analyzed with the data obtained in indoor autoclave experiment and by field corrosion monitoring. **Results** Various field site corrosion conditions could be simulated with the conditions of liquid CO_2 flow rate of 0 ~ 0.9 m^3/h, temperature of −25 ~ 120 ℃, and the max pressure of 32 MPa. The device developed in this work could more effectively simulate the multiphase flow state of CO_2 flooding both at low temperature and high temperature and high pressure conditions, which was not able to be accomplished by the usual test devices. The flow state obtained was closer to the field flow state, and the simulation result could effectively guide the establishment of anticorrosion technology for CO_2 flooding oil and buried storage projects. **Conclusion** The CO_2 corrosion simulation data obtained in the device under the surface field site condition was close to the actual corrosion monitoring data in the field site. A combined field site evaluation could be set up based on these simulating tests on corrosion and anti-corrosion behavior of wellbore, ground equipment and/or pipe materials.

KEY WORDS: CO_2 corrosion; full-size corrosion simulation device; multiphase flow; simulation evaluation

CO_2 腐蚀是制约 CO_2 驱油与埋存工程最关键的问题之一,严重威胁石油天然气工业的安全与稳定生产[1—3]。矿场条件下,由于受到温度、压力、多相流介质、水质和微生物等诸多影响因素[4—8]的作用,CO_2 腐蚀异常复杂,不仅会发生大面积的全面腐蚀,而且会发生各种局部腐蚀[7,9—11],危害性巨大,并且由于影响因素众多,CO_2 腐蚀机理及超临界 CO_2 腐蚀机理[12—13]的研究工作难以进行。本研究之前,国内基本采用小型高压旋转搅拌试验釜进行油田矿场环境下 CO_2 腐蚀行为规律的研究[14—15]。虽然该研究方法能够在一定程度上模拟油田矿场的动态高压腐蚀环境特征,可同时实现样品的静态浸泡和动态试验,对研究材料的 CO_2 腐蚀具有一定推动作用;但是其缺点也很明显,即介质只能沿着试样表面的切向流动,且当流速稳定之后,试样与介质之间的相对流速并不大,很显然这与实际流体的流动情况并不吻合,其研究结果有时与现场实际情况出入较大,难以模拟现场工况。因此,建立能够逼近矿场实际情况的高 CO_2 多相流腐蚀环境模拟试验装置,对油田 CO_2 腐蚀防护技术的完善和发展,乃至超临界 CO_2 腐蚀机理的认知都非常必要。

笔者针对 CO_2 驱油现场的实际情况,综合考虑影响 CO_2 驱油腐蚀的各个因素,设计并研制了一套更有效的高温高压 CO_2 腐蚀模拟试验装置,具有实际工程应用价值。

1 模拟试验装置的构成及特色

该装置由 7 个试验橇及模拟井组成,包括液态 CO_2 计量储存橇、高压泵注橇、电加热橇、缓蚀剂加注橇、污水加注橇、腐蚀试验橇、调压放空橇、模拟试验井,如图 1 所示。液态 CO_2 设计流量为 0 ~ 0.9 m^3/h,污水设计流量为 0 ~ 0.3 m^3/h,设计温度为 −25 ~ 80 ℃(地面),设计压力为 32 MPa(地面),设计中采用远程控制系统实现装置的自动化。

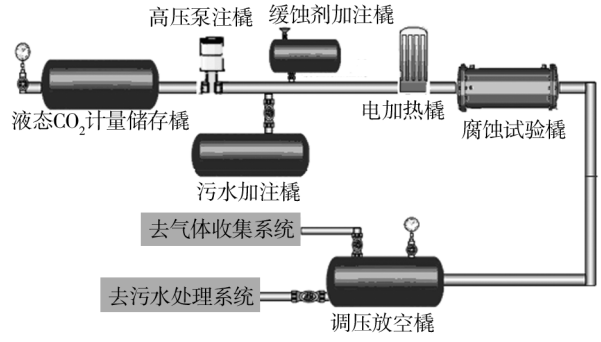


图 1 高温高压 CO_2 腐蚀模拟试验装置示意

Fig. 1 CO_2 corrosion simulation test device diagram at high temperature and high pressure

考虑到安全问题,在调压放空橇及 CO_2 贮液罐等装置中加入了安全阀,保护实验过程中的安全;同时,常温控制部分和高温控制部分进行分开作业,进一步保障安全性。

2 模拟试验装置的优越性与作用

2.1 优越性

在传统模拟 CO_2 腐蚀的试验中,与实际工况相比,试验工况具有相似性不高和模拟性不强的缺点。大部分国内外的高温高压模拟装置均采用反应釜内挂片的方式,其模拟的腐蚀环境与实际工况环境有明显差异,不能真实模拟实际工况下的腐蚀。针对此问题,本装置采用以下改进手段进行解决:1)精确控制流体的流速、流向等参数,最大程度上模拟实际工况中的流速和流态;2)通过逐级逐层加热系统精准控制

装置中介质的加热温度,使试验稳定进行,确保试验误差。

此外,该装置流程的各个环节都能够实现自动控制,出现问题时系统会自动报警,从根本上解决了安全隐患,达到了安全管理要求,并且各装置组件易更换,不易坏,可保证试验长期、安全、平稳地运行。

2.2　特点

针对 CO_2 腐蚀影响因素——油田水质、温度、压力与流速流态的特征,该模拟试验装置具备以下特点:

1) 温控范围大,设计温度为-25 ~ 80 ℃(地面),达到了研究所需的温度范围。

2) 流速可调,液态 CO_2 设计流量 0 ~ 0.9 m^3/h,污水设计流量 0 ~ 0.3 m^3/h,且可以达到流速流态与实际过程一致。

3) 压力可调,设计压力 32 MPa(地面),可以达到 CO_2 驱注采过程中的地面及井下系统的实际压力。

4) 试验台架上的挂片位置有多个,可以模拟实际环境中不同的 CO_2 浓度,研究不同环境下的腐蚀行为。

5) 添加缓蚀剂并采用相应的控制系统,可以进行缓蚀剂体系的应用研究,为现场缓蚀剂种类及用量的选择提供重要参考。

6) 采用了电脑监控系统对设备的运行情况进行监控,能够及时准确掌握试验情况。

7) 电器、仪表、设备均满足相应的防爆要求,可保证操作过程中的安全性。

8) 测试材料安装和拆卸过程简单,装置的可操作性与精巧性都大大提高。

2.3　作用

模拟试验装置的卧式罐中可以安装腐蚀挂片,流程中设计了可以更换的测试短接连接装置,能够研究不同材料和工艺组合在不同温度、压力、CO_2 流量、试验区块地层水等参数组合下的腐蚀状况,在接近现场的条件下,研究不同工况环境中 CO_2 驱油与埋存的腐蚀规律及其影响因素;能够评价筛选出经济、可行的材质及药剂体系;能够对现场在用的金属材料、非金属材料及涂层进行筛选评价试验,考察材料和缓蚀剂的腐蚀防护效果。具体可以实现以下操作:

1) 温度对腐蚀的影响设计。调节温度进行腐蚀试验,研究腐蚀速率与温度之间的关系,从而找到装置的腐蚀敏感部位,进行重点监测和防护。

2) 流速流态对腐蚀的影响设计。调节冲蚀角度和流速、流向进行腐蚀试验,确定流速、流向和冲蚀角度与 CO_2 腐蚀速率的关系,掌握气、液两相的高速冲刷流程,为工艺过程中的条件选择提供参考。

3) 压力对腐蚀的影响设计。调节压力进行腐蚀试验,研究压力与腐蚀速率的关系,从而确定易腐蚀部位,进行相应的监测和防护。

4) 确定不同材料的耐 CO_2 腐蚀性能。

5) 高温缓蚀剂的性能评定设计。通过对高温缓蚀剂的性能评定,确定适合现场使用的高温缓蚀剂的类型和用量。

3　应用验证

利用所建立的高温高压 CO_2 腐蚀模拟试验装置,开展了模拟 CO_2 腐蚀环境下,多种材料腐蚀特征及缓蚀剂防腐性能的实验研究。

3.1　CO_2 腐蚀动态评价

图 2 为模拟 CO_2 与污水混合注入条件下,不同材料实验 7 d 后的腐蚀行为规律。可见,S13Cr 和 13Cr 不锈钢在试验条件下均具有很低的腐蚀速率;P110,N80,J55,X60 和 3Cr 的腐蚀速率都很高,均高于 0.125 mm/a 的矿场腐蚀标准,相比之下,随 CO_2 分压的增大,J55 和 P110 钢的腐蚀速率变化较小,其余 3 种钢的腐蚀速率增大。分析表明,S13Cr 和 13Cr 不锈钢在模拟工况下具有较好的耐蚀能力,碳钢和含 Cr 低合金钢的耐蚀性不能满足要求。

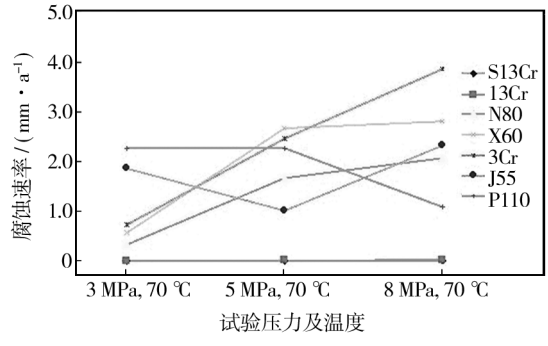


图 2　CO_2 环境中不同压力下材质的腐蚀速率

Fig. 2 Corrosion rate of materials under different pressure in CO_2 environment

图 3 为 CO_2 环境中加注缓蚀剂前后的腐蚀数据对比。可见加注缓蚀剂前,P110,N80,J55 和 3Cr 的

腐蚀速率依次增高,且都超出了 0.125 mm/a 的矿场腐蚀标准,P110 的腐蚀速率极大,达到了 4.00 mm/a 左右。投加缓蚀剂后,各种材质的腐蚀速率明显降低,316 和 304 两种材质只发生微小的腐蚀,同时,P110,N80,J55 和 3Cr 的腐蚀速率大大降低,均低于 0.076 mm/a。

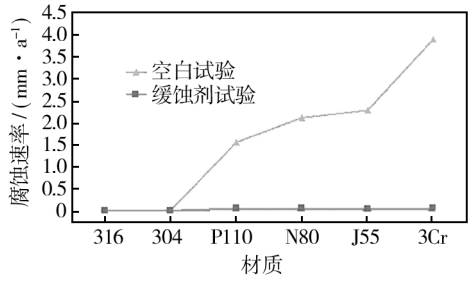


图 3 缓蚀剂加注前后的腐蚀数据

Fig. 3 Corrosion data before and after filling corrosion inhibitor

3.2 不同试验方式下的腐蚀对比分析

图 4 为不同试验方式下的腐蚀数据对比。分析软件预测、室内高压釜试验和模拟试验装置试验的腐蚀数据可以发现,316 和 304 两种不锈钢的腐蚀速率基本无变化,J55,P110 和 N80 的腐蚀速率随着试验方式的不同而略有波动,而 3Cr 的腐蚀速率却逐渐增大。整体而言,室内高压釜试验和软件预测得出的腐蚀速率均比模拟试验装置所测的腐蚀速率偏低。

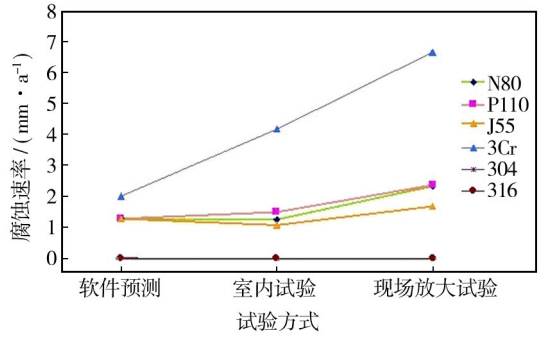


图 4 不同试验方式下的腐蚀数据

Fig. 4 Corrosion data of software predicting, indoor autoclave experiment and simulation test device

图 5 为 N80 材料矿场应用及装置模拟试验后的腐蚀形貌对比。根据现场腐蚀监测的 N80 表面形貌,宏观上(图 5a)即可看出 N80 发生了严重的腐蚀,表面带有黄褐色锈迹;微观形貌显示 N80 表面平整,点蚀坑较少且没有裂纹(图 5c),主要以均匀腐蚀为主。模拟试验结果与现场实际投样结果基本一致,说明本装置模拟材料的高温高压腐蚀行为接近实际现场投样结果。

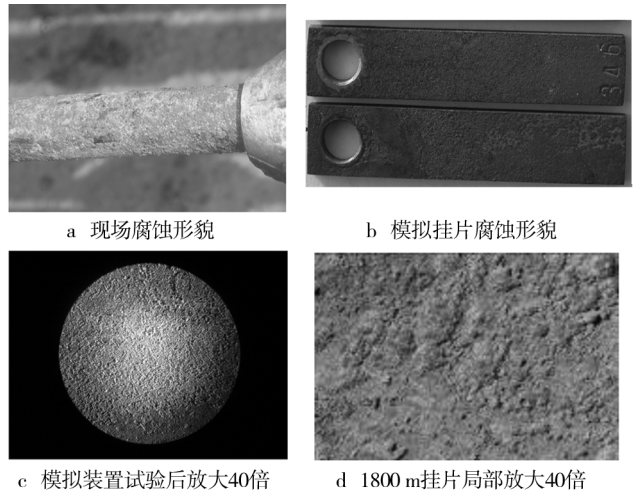


图 5 N80 材料在矿场应用及模拟试验装置中的腐蚀形貌

Fig. 5 Corrosion morphology of N80 material in field application and simulating test device

4 结语

综合考虑影响 CO_2 腐蚀的各个因素,设计建立了一套模拟 CO_2 注采环境腐蚀的试验装置,实现了模拟腐蚀、评价材质及缓蚀剂性能的目的。其实际工况模拟性强且相似性高,装置操作方便,可实现计算机时时监控运行。利用该设备研究系列材料在 CO_2 注采环境下的腐蚀行为规律,验证了设备在选材、缓蚀剂评价等方面的实用性和可靠性。

参考文献

[1] 张忠铧,郭金宝. CO_2 对油气管材的腐蚀规律及国内外研究进展[J]. 宝钢技术,2000(4):54—58.
ZHANG Zhong-hua, GUO Jin-bao. Law of CO_2 Corrosion of Oil Country Tubular Goods and the Study of Its Progress at Home and Abroad[J]. Baosteel Technology, 2000(4):54—58.

[2] ZHU S D, FU A Q, MIAO J, et al. Corrosion of N80 Carbon Steel in Oil Field Formation Water Containing CO_2 in the Absence and Presence of Acetic Acid[J]. Corrosion Science, 2011, 53:3156—3165.

[3] YEVTUSHENKO O, BETTGE D, BOHRAUS S, et al. Corrosion Behavior of Steels for CO_2 Injection[J]. Process Safety and Environmental Protection, 2014, 92:108—118.

[4] 高纯良,刘明亮,李大明,等. CO_2 分压对 N80 油管钢 CO_2 腐蚀行为的影响[J]. 腐蚀与防护,2014,35(10):975—978.

GAO Chun-liang, LIU Ming-liang, LI Da-ming, et al. Effects of CO_2 Partial Pressure on CO_2 Corrosion Behavior of N80 Tubular Steel[J]. Corrosion & Protection, 2014, 35(10): 975—978.

[5] PANDARINATHAN V, LEPKOVA K, BAILEY S, et al. Evaluation of Corrosion Inhibition at Sand-deposited Carbon Steel in CO_2-saturated Brine[J]. Corrosion Science, 2013, 72: 108—117.

[6] 李大朋,马文海,张雷,等. 温度对油管钢 CO_2 腐蚀行为的影响[J]. 腐蚀与防护,2012,33(2):81—84.
LI Da-peng, MA Wen-hai, ZHANG Lei, et al. Effect of Temperature on CO_2 Corrosion Behavior of Tubular Steel[J]. Corrosion & Protection, 2012, 33(2): 81—84.

[7] WU Qian-lin, ZHANG Zhong-hua, DONG Xiao-ming, et al. Corrosion Behavior of Low-alloy Steel Containing 1% Chromium in CO_2 Environments[J]. Corrosion Science, 2013, 75: 400—408.

[8] LIU Q Y, MAO L J, ZHOU S W, et al. Effects of Chloride Content on CO_2 Corrosion of Carbon Steel in Simulated Oil and Gas Well Environments[J]. Corrosion Science, 2014, 84: 165—171.

[9] 侯建国,安维杰,常炜,等. 原油对 CO_2 腐蚀影响的模拟研究[J]. 中国海上油气,2005,17(1):60—64.
HOU Jian-guo, AN Wei-jie, CHANG Wei, et al. Simulating Study of the Influence of Crude Oil on CO_2 Corrosion[J]. China Offshore Oil and Gas, 2005, 17(1): 60—64.

[10] 陈长风,路民旭,赵国仙,等. N80 油管钢 CO_2 腐蚀点蚀行为[J]. 中国腐蚀与防护学报,2003,23(1):21—25.
CHEN Chang-feng, LU Min-xu, ZHAO Guo-xian, et al. Behavior of CO_2 Pitting Corrosion of N80 Steel[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2003, 23(1): 21—25.

[11] HASSANI SHOKROLLAH, VU THANH NAM, ROSLI NOR ROSLINA, et al. Wellbore Integrity and Corrosion of Low Alloy and Stainless Steels in High Pressure CO_2 Geologic Storage Environments: An Experimental Study[J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2014, 23: 30—43.

[12] ZHANG Y C, PANG X L, QU S P, et al. The Relationship between Fracture Toughness of CO_2 Corrosion Scale and Corrosion Rate of X65 Pipeline Steel under Supercritical CO_2 Condition[J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2011, 6(5): 1643—1650.

[13] RUHL A S, KRANZMANN A. Corrosion in Supercritical CO_2 by Diffusion of Flue Gas Acids and Water[J]. The Journal of Supercritical Fluids, 2012, 68: 81—86.

[14] 高斐,楼一珊,李忠惠,等. 油气井下 CO_2 动态腐蚀模拟试验装置的研制[J]. 材料保护,2014,47(7):48—52.
GAO Fei, LOU Yi-shan, LI Zhong-hui, et al. Development of CO_2 Dynamic Corrosion Simulation Test Device in Underground Oil and Gas[J]. Materials Protection, 2014, 47(7): 48—52.

[15] ZHANG G A, ZENG Y, GUO X P. Electrochemical Corrosion Behavior of Carbon Steel under Dynamic High Pressure H_2S/CO_2 Environment[J]. Corrosion Science, 2012, 65: 37—47.

(上接第 62 页)

BAI Zhen-quan, LI He-lin, LIU Dao-xin, et al. Simulation Field H_2S/CO_2 Corrosion of N80 Steel in the Environment and Influencing Factors of Research[J]. Materials Protection, 2003, 36(4): 32—34.

[15] PERINI N, CORRADINI P G, NASCIMENTO V P. Characterization of AISI 1005 Corrosion Films Grown under Cuclic Voltammetry of Sulfide Ion Concentrations[J]. Corrosion Science, 2013, 74: 214—222.

[16] DUNLOP A K. Stress Corrosion Cracking of Low Strength, Low Alloy Nickel Steels in Sulfide Environments[J]. Corrosion, 1978(2): 88—95.

[17] TANG J W, SHAO Y, GUO J. Corrosion Behavior of Carbon Steel in Different Concentration of HCl Solutions Containing H_2S at 90 ℃[J]. Corrosion Science, 2010(53): 1715—1723.

[18] AEZOLA S, GENESCA J. The Effect of H_2S Concentration on the Corrosion Behavior of API5L X-70 Steel[J]. Solid State Electrochemist, 2005(8): 197—200.

[19] TANG J W, SHAO Y, GUO J. The Effect of H_2S Concentration on the Corrosion Behavior of Carbon Steel at 90 ℃[J]. Corrosion Science, 2010(52): 2050—2058.

[20] 杨建炜,张雷,丁春明. X60 管线钢在湿气和溶液介质中的 H_2S/CO_2 腐蚀行为[J]. 金属学报,2008,44(11):1366—1371.
YANG Jian-wei, ZHANG Lei, DING Chun-ming. The X60 Pipeline Steel in Moisture and H_2S/CO_2 Corrosion Behavior in the Liquid Medium[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2008, 44(11): 1366—1371.

[21] CHOI Y S, KIM J G. Aqueous Corrosion Behavior of Weathering Steel and Carbon Steel in Acid-chloride Environment[J]. Corrosion, 2000(56): 1202—1210.