

CO₂复合汽驱工艺管道的选材研究

宋成立^{1,2}, 刘新宝¹, 郭继银³, 朱麟¹, 张凯¹

(1. 西北大学化工学院, 陕西 西安 710069; 2. 中国石油集团石油管工程技术研究院, 陕西 西安 710077;
3. 中国石油集团工程技术研究院有限公司, 天津 300451)

[摘要] 针对 CO₂复合汽驱工艺的特点, 研究地面集输工艺管道材料的适用性。采用理化检验、高温高压釜浸泡、腐蚀产物分析等方法, 对碳钢(20 和 L245NS) 和不锈钢(304L 和 316L) 开展相关试验研究。结果显示: 在温度 100 ℃、总压 0.6 MPa、CO₂ 气体含量 0.48 MPa、H₂S 气体含量 0.001 2 MPa 条件下, 2 种碳钢均腐蚀明显, 表面附着了一层聚集性颗粒状的腐蚀产物, 腐蚀产物的主要元素组成为 C、O、S、Cl 和 Fe, 物相主要组成为 FeS 和 FeCO₃, 腐蚀程度为严重程度; 而 2 种不锈钢腐蚀轻微, 表面腐蚀产物较少, 腐蚀程度为轻度。建议 CO₂ 复合汽驱工艺管道优先选用 304L 或 316L 不锈钢, 若要选择 20 钢或 L245NS 等碳钢时需配套加注缓蚀剂, 且缓蚀率达到 70% 以上。

[关键词] CO₂ 复合汽驱; 管道; 腐蚀; 选材; 缓蚀剂

[中图分类号] TE988 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1001-1560(2021)10-0087-06

Study on the Material Selection of Pipeline in Steam-CO₂ Combination Flooding Process

SONG Cheng-li^{1, 2}, LIU Xin-bao¹, GUO Ji-yin³, ZHU Lin¹, ZHANG Kai¹

(1. School of Chemical Engineering, Northwest University, Xi'an 710069, China;

2. CNPC Tubular Goods Research Institute, Xi'an 710077, China;

3. CNPC Research Institute of Engineering Technology Co., Ltd., Tianjin 300451, China)

Abstract: According to the characteristics of steam-CO₂ combination flooding process, the applicability of pipeline materials for ground gathering and transportation process was studied. By means of physical and chemical examination, high temperature autoclave immersion and corrosion product analysis, the related tests were carried out on carbon steel (20 and L245NS) and stainless steel (304L and 316L). Results showed that under the temperature of 100 ℃, the total pressure of 0.6 MPa, partial pressure of CO₂ gas of 0.480 0 MPa and partial pressure of H₂S gas of 0.001 2 MPa, significant corrosions occurred in two carbon steels. The surfaces of two carbon steels were attached to a layer of aggregated granular corrosion products, the main elements of which were C, O, S, Cl and Fe, and the main phase was FeS and FeCO₃ with serious corrosion degree. In comparison, the corrosion of two stainless steels was slight, and there were very few corrosion products on their surface, indicating the corrosion degree was slight. Therefore, it was suggested that 304L or 316L stainless steel should be preferred for pipeline in steam-CO₂ combination flooding process. When 20 or L245NS carbon steel were selected, several corrosion inhibitors should be added and the corrosion inhibition rate could each more than 70%.

Key words: steam-CO₂ combination flooding; pipeline; corrosion; material selection; corrosion inhibitor

0 前言

对于稠油开采, 目前主要是以蒸汽吞吐或蒸汽驱 2 种方式为主要手段, 然而蒸汽的密度要比原油的大, 这就产生重力超覆的问题, 蒸汽的流度也比原油的大, 这就产生过早汽窜的问题, 由于这 2 方面的原因, 以致于蒸汽的波及体积小, 洗油效率也不高, 使最终的采收率不高^[1,2]。为解决这一问题, 采用热蒸汽加 CO₂ 的复合汽驱替方式成为一种解决方案, 目前正处于室内试验优化及现场试用阶段, 其目的是利用两者各自的

降黏作用及协同作用, 降低水油流度比, 提高稠油流动能力, 提高洗油效率和波及面积, 最终提高稠油的采收率^[3,4]。然而, 人为注入 CO₂ 势必影响产出水的水质, 降低产出水的 pH 值, 另外高温蒸汽的注入还会引起采出液温度升高(高达 100 ℃), 进而加剧集输管线的腐蚀, 引发严重的腐蚀穿孔泄漏^[5-7]。管道泄漏一方面会影响油田正常开采, 降低油田产量, 造成管道的报废、安全事故等严重后果; 另一方面, 每年对油田管道的维修、环境治理等投资也非常巨大, 降低了油田经济效益。

针对 CO₂ 复合汽驱这种新工艺的集输管道选材问

[收稿日期] 2021-04-20

[通信作者] 刘新宝, 教授, 博士研究生导师, 主要从事先进能源化工装备材料研究, E-mail: xblunwu@163.com

题,目前还没有形成标准规范,也未见相关文献报道,现场试用阶段的管材选择通常借鉴常规油气田的标准和经验^[8,9]。本工作通过研究 CO₂ 复合汽驱工艺环境下管材的适应性,对后期大规模应用中管道的选材提供了依据,对建立管道技术规格书和标准也提供了一定的借鉴意义。

1 试验

1.1 材料

试验材料选用油田常用的 2 种碳钢材质 20 和 L245NS、2 种不锈钢材质 304L 和 316L。

1.2 理化性能检验

材料的化学成分组成和金相组织决定了材料的耐腐蚀性能,本工作采用 ARL 4460 直读光谱仪和 OLS 4100 激光共聚焦显微镜分别对所选 4 种材料的化学成分和金相组织进行检测分析。

1.3 腐蚀试验

采用 Cortest 10L 高温高压釜,对 4 种管材进行腐蚀模拟试验。每种管材加工 3 个平行矩形挂片试样,规格为 50(长度)mm×10(宽度)mm×3(厚度)mm(含 φ5 mm 的孔),试验前用砂纸逐级(240, 400, 600, 800 号)打磨后浸入丙酮中超声清洗 5 min+无水乙醇中超声清洗 5 min,吹干贮于干燥器中 1 h 后再测量挂片尺寸和质量(精确至 0.1 mg)。同时,按照表 1 所列的采出水离子含量,采用 NaHCO₃(分析纯)、Na₂SO₄(分析纯)、CaCl₂(分析纯)、MgCl₂(分析纯)、NaCl(分析纯)、KCl(分析纯)、去离子水(一级水)等配制 7 L 模拟水。

表 1 采出水离子水质

$\rho(\text{HCO}_3^-)/$ (mg·L ⁻¹)	$\rho(\text{Ca}^{2+})/$ (mg·L ⁻¹)	$\rho(\text{Mg}^{2+})/$ (mg·L ⁻¹)	$\rho(\text{SO}_4^{2-})/$ (mg·L ⁻¹)	$\rho(\text{K}^++\text{Na}^+)/$ (mg·L ⁻¹)	pH 值
846.03	35.41	5.80	77.67	1 781.70	6.5

试验中将已预除氧的模拟水注入釜中,釜密封后

用高纯氮气进行二次除氧,时间约为 2 h。除氧完毕后,按照实际服役中的工况参数,将温度升至 100 ℃,再通入二氧化碳气体 0.48 MPa,硫化氢气体 0.001 2 MPa,再通入氮气至釜内压力升至 0.6 MPa,此时开始试验计时。

试验 168 h 后,泄压并降温后拆釜,将挂片取出,用蒸馏水清洗+无水酒精除水后烘干,采用配制的去膜液(盐酸 0.1 L、六亚甲基四胺 7 g、水 1 L)对挂片进行清理,并依据式(1)计算腐蚀速率。同时依据 NACE RP-0775 对腐蚀程度的规定进行腐蚀程度分级:<0.025 4 mm/a 为轻度;0.025 4~0.125 0 mm/a 为中度;0.125 0~0.254 0 mm/a 为严重;>0.254 mm/a 为极严重。

$$v_{\text{均}} = \Delta m \times 365\,000 / (\gamma \cdot t \cdot S) \quad (1)$$

式中 g —— 试样的失重, g

γ —— 材料的比重, 7.8 g/cm³

t —— 试验时间, d

S —— 试样表面积, mm²

$v_{\text{均}}$ —— 平均腐蚀速率, mm/a

1.4 腐蚀产物分析

为了分析挂片表面的腐蚀产物组成、形状、分布等特征,采用扫描电镜(SEM)、能谱仪(EDS)和 X 射线衍射仪(XRD)对腐蚀试验后的挂片表面形貌及成分进行观察和分析。

2 结果与讨论

2.1 理化性能

表 2 为 4 种管材的化学成分分析结果,均符合相关标准要求,表明所选材料是合格的。同时,化学成分组成中 Cr、Mo、Ni 含量较多,可以在钢材表面形成更多且更致密的钝化膜^[10,11],阻碍腐蚀介质与基材的电化学腐蚀反应,从而提高了钢材的耐蚀性,因此,304L 和 316L 的耐蚀性应优于 20 和 L245NS 钢。

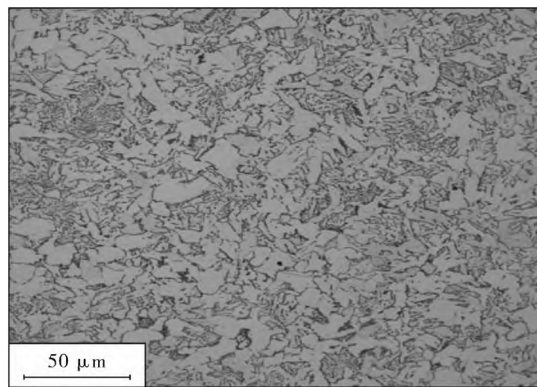
表 2 化学成分检测结果(质量分数)

元素	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Nb	V	Ti	Cu	Fe
20	0.180 0	0.240 0	0.390 0	0.014 0	0.008 0	0.014 0	0.000 2	0.010 0	0.000 7	0.001 8	0.001 8	0.005 2	余量
GB/T 8163	0.170 0~ 0.230 0	0.170 0~ 0.370 0	0.350 0~ 0.650 0	≤0.035 0	≤0.035 0	≤0.250 0	-	≤0.300 0	-	-	-	≤0.250 0	余量
L245NS	0.200 0	0.240 0	0.650 0	0.023 0	0.015 0	0.020 0	0.000 1	0.013 0	0.000 7	0.001 9	0.002 6	0.011 0	余量
GB/T 9711	≤0.240 0	≤0.400 0	≤1.200 0	≤0.025 0	≤0.015 0	-	-	-	-	-	≤0.040 0	-	余量
304L	0.032 0	0.560 0	1.030 0	0.030 0	0.005 5	18.100 0	0.076 0	8.210 0	0.002 8	0.071 0	0.002 7	0.170 0	余量
ASTM-A312	≤0.035 0	≤1.000 0	≤2.000 0	≤0.045 0	≤0.030 0	18.000 0~ 20.000 0	-	8.000 0~ 13.000 0	-	-	-	-	余量
316L	0.025 0	0.600 0	1.400 0	0.032 0	0.004 5	16.700 0	2.080 0	10.200 0	0.009 1	0.042 0	0.003 4	0.180 0	余量
ASTM-A312	≤0.035 0	≤1.000 0	≤2.000 0	≤0.045 0	≤0.030 0	16.000 0~ 18.000 0	2.000 0~ 3.000 0	10.000 0~ 14.000 0	-	-	-	-	余量

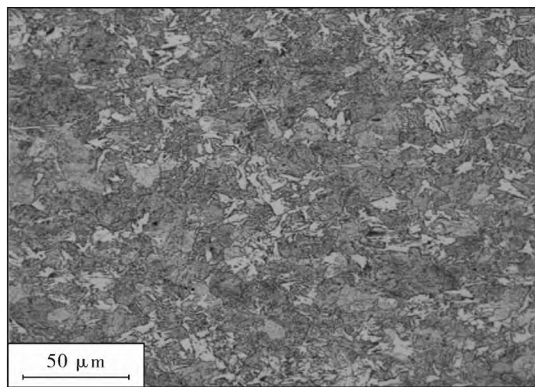
表3为4种管材基体金相组织分析结果,可见碳钢20和L245NS材质组织为铁素体和珠光体(见图1a,1b),不锈钢304L和316L材质组织为奥氏体(见图1c,1d);晶粒度均为5~6级,属于细晶粒级别;非金属夹杂物均为A0.5,B0.5,D0.5。由此可知,所选材料微观组织未见组织变形、过烧、有害相析出等影响材料耐蚀性的异常情况,表明所选材料是合格的。

表3 金相组织分析结果

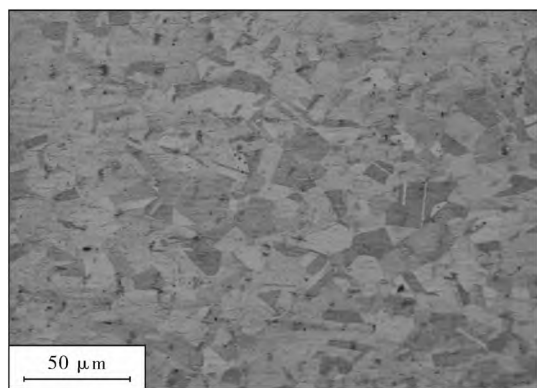
试样	非金属夹杂物	组织	晶粒度
20	A0.5,B0.5,D0.5	铁素体+珠光体	5-6级
L245NS	A0.5,B0.5,D0.5	铁素体+珠光体	5-6级
304L	A0.5,B0.5,D0.5	奥氏体	5-6级
316L	A0.5,B0.5,D0.5	奥氏体	5-6级



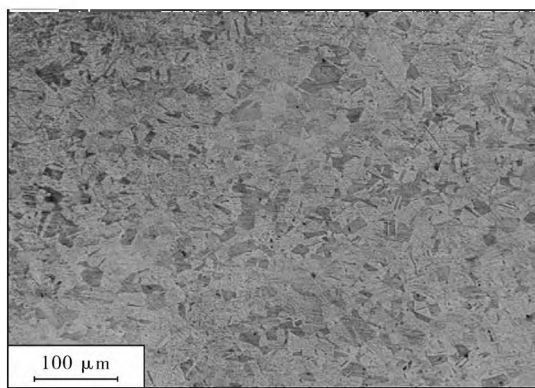
(a) 20



(b) L245NS



(c) 304L



(d) 316L

图1 4种管材基体的金相组织照片

2.2 腐蚀试验

图2~3为4种管材腐蚀试验前后的宏观形貌,对比可知,试验后20和L245NS碳钢材质表面已被一层黑色的腐蚀产物膜完全覆盖,已发生了较明显的腐蚀,

挂片烘干后腐蚀产物未发生脱落,表明腐蚀产物有较强的附着力;304L和316L不锈钢材质腐蚀相对较轻,其表面颜色发生轻微变化,无明显的腐蚀产物。去膜后挂片表面较光滑,肉眼未见明显的点蚀痕迹,表明主要发生了均匀腐蚀。



(a) 20



(b) L245NS



(c) 304L



(d) 316L

图2 挂片腐蚀前形貌

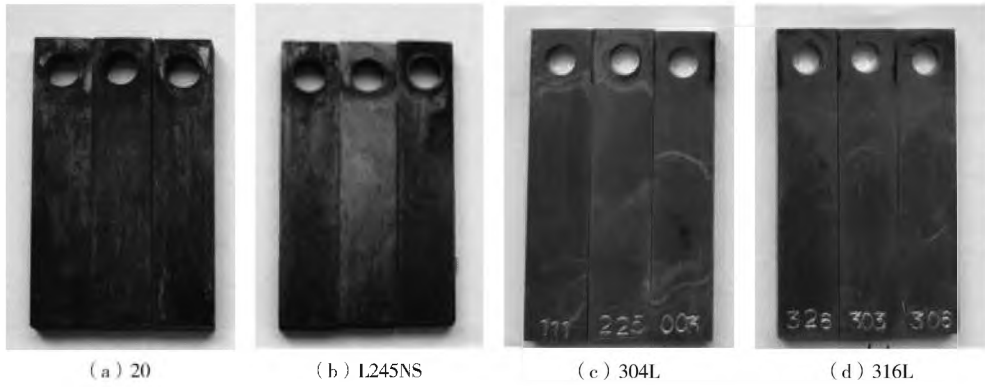


图3 挂片腐蚀后形貌

表4是腐蚀速率的计算结果,其中20和L245NS碳钢材质腐蚀速率较高,已达到严重腐蚀程度,304L和316L不锈钢材质腐蚀程度均为轻度。按照通常管道腐蚀裕量取2 mm估算,20钢管道运行13.0 a后、L245NS管道运行13.4 a后将会威胁管道的安全运行,若随着管道服役年限的增加,垢下腐蚀、土壤外腐蚀等也会加速管道金属损失的进程。

表4 腐蚀试验结果

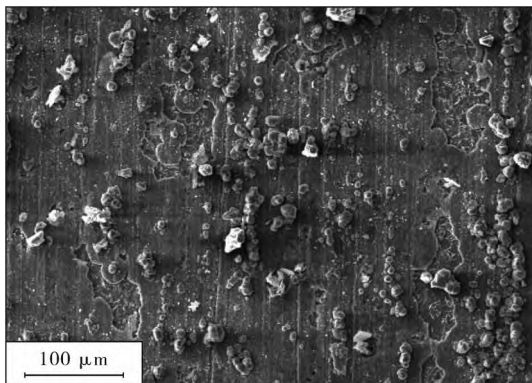
材质	m (试验前)/g	m (试验后)/g	失重/g	腐蚀速率/ ($\text{mm}\cdot\text{a}^{-1}$)	平均腐蚀速率/ ($\text{mm}\cdot\text{a}^{-1}$)	腐蚀程度
20	10.690 7	10.661 2	0.029 5	0.144 5	0.148 7	严重
	10.561 3	10.533 7	0.027 6	0.136 3		
	10.787 8	10.754 4	0.033 4	0.164 7		
L245NS	10.867 9	10.836 0	0.031 9	0.1575	0.156 3	严重
	10.856 4	10.826 2	0.030 2	0.149 6		
	10.864 9	10.832 1	0.032 8	0.161 7		
304L	10.951 3	10.951 1	0.000 2	0.001 0	0.001 9	轻度
	10.908 2	10.907 5	0.000 7	0.003 4		
	11.085 0	11.084 7	0.000 3	0.001 4		
316L	11.348 9	11.348 4	0.000 5	0.002 4	0.004 0	轻度
	11.287 4	11.286 2	0.001 2	0.0057		
	11.299 4	11.298 6	0.000 8	0.003 8		

2.3 腐蚀产物分析

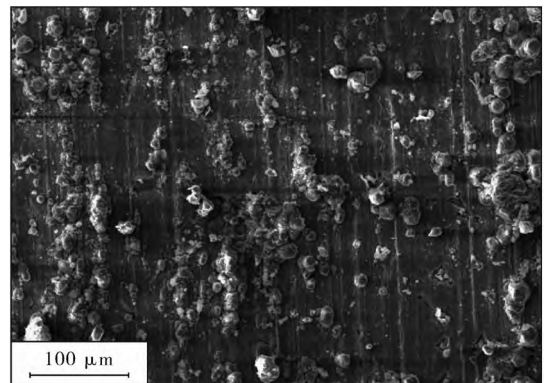
对挂片表面的腐蚀产物放大500倍,发现20和L245NS材质的挂片表面腐蚀产物较多,呈聚集颗粒状,颗粒直径约10~30 μm ,如图4a、4b所示;304L和316L材质的挂片表面相对腐蚀轻微,可见原始打磨痕迹,未见明显腐蚀产物,如图5a、5b所示。腐蚀产物组分分析发现20和L245NS 2种碳钢的挂片表面腐蚀产物元素主要组成均为C、O、S、Cl和Fe(见表5),腐蚀产物的物相相近,主要为FeS和FeCO₃(见图6),即为H₂S和CO₂的腐蚀产物^[11]。

表5 2种碳钢挂片的腐蚀产物EDS分析结果(原子分数)

元素	20	L245NS	%
C	28.57	7.16	
O	40.04	51.51	
S	1.05	1.78	
Cl	0.51	2.45	
Cr	-	-	
Mo	-	-	
Ni	-	-	
Fe	29.41	37.10	

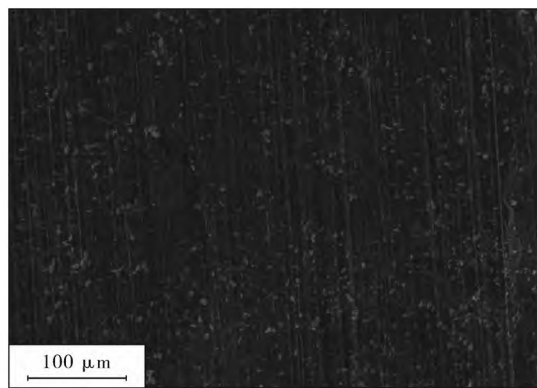


(a) 20

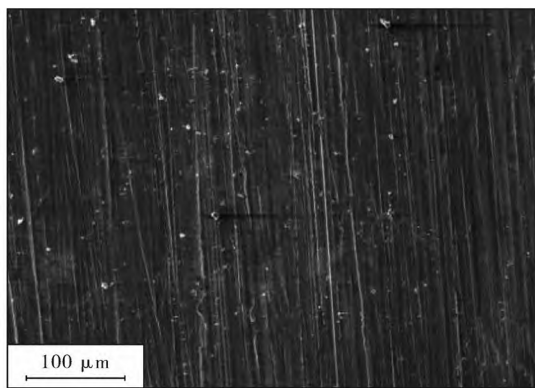


(b) L245NS

图4 2种碳钢试样的挂片腐蚀产物的表面SEM形貌



(a) 304L



(b) 316L

图5 2种不锈钢试样挂片腐蚀产物的表面SEM形貌

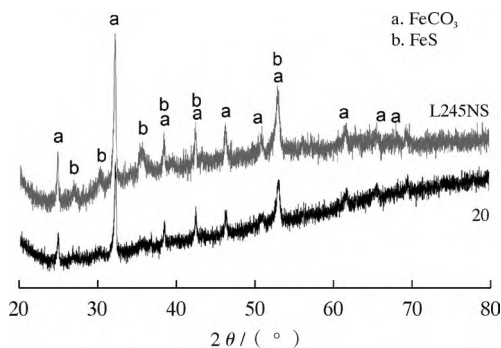


图6 2种碳钢挂片的腐蚀产物的XRD谱



(a) 试验前

(b) 试验后

图7 添加1号缓蚀剂后挂片的腐蚀形貌

3 缓蚀剂筛选

考虑到碳钢管道在 CO₂ 复合汽驱工艺条件下处于严重腐蚀程度,针对 CO₂ 酸性油水介质(CO₂ 含量 0.48 MPa)+高温工况(100 ℃)腐蚀环境,选取最常用的咪唑啉为主剂的 2 组有机化学吸附型缓蚀剂作为防腐蚀措施(见表 6)。采用 1.3 节腐蚀试验的方法,对 20 管道的缓蚀率进行检测。

表6 缓蚀剂信息

编号	类型	防腐蚀机理	颜色	pH 值	倾点/℃	开口闪点/℃	推荐加注量/(mg·L ⁻¹)
1	咪唑啉型	有机缓蚀剂, 化学吸附型	棕色透明液体	6.5	<-10	57	30
2	桐油松香咪唑啉型	有机缓蚀剂, 化学吸附型	红棕色透明液体	6.6	<-10	59	30

图7是1号缓蚀剂试验结束前后的挂片腐蚀形貌,试验后其表面有一层腐蚀产物膜,且附着力较大,计算得到挂片的平均腐蚀速率为 0.085 8 mm/a,属中度腐蚀程度,结合空白试验结果,得到其缓蚀率为 42.3%(见表7)。

表7 缓蚀率试验结果

缓蚀剂	m(试验前)/g	m(试验后)/g	失重/g	腐蚀速率/(mm·a ⁻¹)	平均腐蚀速率/(mm·a ⁻¹)	腐蚀程度	缓蚀率/%
1号	10.508 0	10.501 7	0.006 3	0.072 8	0.085 8	中度	42.3
	10.727 5	10.719 2	0.008 3	0.095 4			
	10.642 5	10.634 7	0.007 8	0.089 1			
	10.646 2	10.643 6	0.002 6	0.030 1			
2号	10.533 5	10.531 5	0.002 0	0.023 1	0.029 0	中度	80.5
	10.508 3	10.505 4	0.002 9	0.033 7			

图8是2号缓蚀剂试验结束前后的挂片腐蚀形貌。



(a) 试验前

(b) 试验后

图8 添加2号缓蚀剂后挂片的腐蚀形貌

试验后其表面有一层较薄的腐蚀产物膜,去膜并称重后,计算挂片的平均腐蚀速率为 0.029 0 mm/a,属于中度腐蚀程度,但接近中度腐蚀程度的下限值,并结合表 4 所列的空白试验结果,计算得到缓蚀率为 80.5% (见表 7),符合 SY/T 5273-2014“油田采出水处理用缓蚀剂性能指标及评价方法”^[13]要求的 $\geq 70\%$ 。

4 结 论

(1) CO₂复合汽驱工艺集输管道在高矿化度、高温采出水中与钢质管道发生了电化学腐蚀,主要参与腐蚀的是 CO₂和 H₂S 等腐蚀性介质,腐蚀产物主要为 FeS 和 FeCO₃,碳钢管道的腐蚀程度达到了严重程度,而不锈钢材质表现出较好的耐蚀性,腐蚀程度为轻度。

(2) 在 CO₂复合汽驱工况下,筛选的 2 种缓蚀剂中桐油松香咪唑啉型缓蚀剂对碳钢材质具有较强的抑制腐蚀的作用,腐蚀速率降到中度腐蚀程度的下限值,缓蚀率达到了 SY/T 5273-2014 要求的 70%以上。

(3) 建议 CO₂复合汽驱工况工艺集输管道优先选用 304L 或 316L 不锈钢,若要选择 20 或 L245NS 等碳钢时需配套加注缓蚀剂,可选择吸附性更好的桐油松香咪唑啉型缓蚀剂。

[参 考 文 献]

- [1] 于庆森,杨 柳,王 倩,等. 蒸汽 CO₂复合驱驱油效率和 CO₂的注入时机[J]. 油田化学,2018,35(3):458-461.
- [2] 周 伟,寇 根,张自新,等. 克拉玛依油田九 6 区稠油油藏蒸汽-CO₂复合驱实验评价[J]. 新疆石油地质,2019,

40(2):204-207.

- [3] 朱锰飞. 热 CO₂化学复合驱提高稠油采收率实验研究[D]. 青岛:中国石油大学(华东),2015:1-5.
- [4] 苏宪喜. 二氧化碳表面活性剂辅助蒸汽驱实验研究[D]. 大庆:东北石油大学,2014:1-4.
- [5] 赵军栋,张 阳,李 哲,等. 二氧化碳驱油集输管道腐蚀机理研究[J]. 油气田地面工程,2018,37(2):87-90.
- [6] 张雅妮,罗金恒,林 睿. Fe 在 O₂-CO₂-H₂O 环境中的腐蚀研究进展[J]. 材料保护,2019,52(12):139-145.
- [7] HAN J B, CAREY J W, SUO J S. Effect of sodium chloride on corrosion of mild steel in CO₂-saturated brines [J]. Journal of Electrochemical Society, 2011, 41: 741-749.
- [8] LIU Q Y, MAO L J, ZHOU S W. Effect of chloride content on CO₂ corrosion of carbon steel in simulated oil and gas well environments [J]. Corrosion Science, 2014, 84: 165-171.
- [9] FIERRO G, INGO G M, MANCIA F. XPS investigation on the corrosion behavior of 13Cr-Martensitic stainless steel in CO₂-H₂S-Cl⁻ environments [J]. Corrosion, 1989, 45(10): 814-823.
- [10] 宋成立,张凯旋,王 鹏,等. 油田碳钢管道材质耐蚀性分析及腐蚀防治[J]. 材料保护,2019,52(1):118-122.
- [11] 宋成立,王福善,冯 泉,等. 酸洗钝化对 316L/L415 双金属机械复合管焊缝耐蚀性的影响[J]. 腐蚀与防护, 2020,41(11):56-60.
- [12] 廖柯熹,周飞龙,何国玺,等. 流动条件下 20 钢在 H₂S/CO₂共存体系中的腐蚀行为及预测模型研究[J]. 材料保护,2019,52(7):29-36.
- [13] SY/T 5273-2014, 油田采出水处理用缓蚀剂性能指标及评价方法[S].

[编 校 : 魏 兆 军]

(上 接 第 63 页)

- [18] MOURYA P, BANERJEE S, SINGH M M. Corrosion inhibition of mild steel in acidic solution by Tagetes erecta (Marigold flower) extract as a green inhibitor [J]. Corrosion Science, 2015, 85(3):352-363.
- [19] ANTONELA N G, JASNA H, SENKA D, et al. Utilization of tomato peel waste from canning factory as a potential source for pectin production and application as tin corrosion inhibitor [J]. Food Hydrocolloids, 2016, 52(2):265-274.
- [20] 李向红,邓书端,付 惠. 滑竹叶提取物在盐酸介质中对铝的缓蚀性能[J]. 应用化学,2012,29(8):962-968.
- [21] 龚 敏,蒋 伟,曾宪光,等. 从大蒜中提取酸洗缓蚀剂[J]. 清洗世界,2007,23(8):1-5.
- [22] 张世红,齐振伟,王梦迪,等. 柚子皮提取物对 C38 的缓蚀

作用[J]. 表面技术,2014,43(1):50-54.

- [23] 郭 华. 高档茶籽油的提取及茶籽综合利用技术研究[D]. 长沙:湖南农业大学,2007:8-9.
- [24] 郑生宏,李大祥,茶籽壳酸水解制备木糖工艺研究[J]. 2011,31(3):195-200.
- [25] DL/T 523-2007, 化学清洗缓蚀剂应用性能评价指标及试验方法[S].
- [26] 叶康民. 缓蚀剂的协同效应[J]. 材料保护,1990,23(1/2):37-39.
- [27] HANY M ABD E L. Experimental and computational investigation on the corrosion inhibition characteristics of mild steel by some novel synthesized imines in hydrochloric acid solutions [J]. Corrosion Science, 2015, 92(5):104-117.

[编 校 : 范 宏 义]