

欧洲腐蚀联合会出版物

23号

油气生产中的 CO_2 腐蚀控制

——设计考虑因素

M.B. 克曼尼
L.M. 史密斯

著

CO_2

0.43

石油工业出版社

责任编辑：贾 迎
封面设计：赛维钰
责任校对：陈 丽

ISBN 7-5021-3666-5



9 787502 136666 >

ISBN 7-5021-3666-5/TE · 2694

定价：10.00 元



欧洲腐蚀联合会出版物 23 号

油气生产中的 CO_2 腐蚀控制

——设计考虑因素

M. B. 克曼尼 著
L. M. 史密斯

王西平 朱景川 傅阳朝 曹学良 王淑英 译

石油工业出版社

内 容 提 要

本书是 CO_2 腐蚀研究方面的专著, 书中从 CO_2 腐蚀的工程设计角度出发, 总结了各种情况下 CO_2 腐蚀的机理, 并提出了相应的防护方法。

本书特点突出, 中心明确, 是从事管道及设备研究和施工的技术人员的非常实用的参考书。

* * *

本书的系列前言、引言、第 1~3 章由王西平翻译; 第 4、第 5 章由朱景川翻译; 第 6、第 7 章由傅阳朝翻译; 第 8 章由王淑英翻译; 第 9 章由曹学良翻译。全书由肖斌、王献昉审校。

图书在版编目 (CIP) 数据

油气生产中的 CO_2 腐蚀控制: 设计考虑因素 / (英) 克曼尼 (Kermani, M.B.), (英) 史密斯 (Smith, L.M.) 著;
王西平等译. —北京: 石油工业出版社, 2002.9

书名原文: CO_2 Corrosion Control in Oil and Gas Production - Design Considerations

ISBN 7-5021-3666-5

I. 油…

II. ①克…②史…③王…

III. 石油加工厂 - 机械设备 - 二氧化碳 - 燃料气体腐蚀 - 防腐

IV. TE980.43

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2001) 第 097213 号

石油工业出版社出版

(100011 北京安定门外安华里二区一号楼)

石油工业出版社印刷厂排版印刷

新华书店北京发行所发行

*

850×1168 毫米 32 开本 2.375 印张 62 千字 印 1—1500

2002 年 9 月北京第 1 版 2002 年 9 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5021-3666-5/TE·2694

定价: 10.00 元

版 权 声 明

本书英文版书名为 CO₂ Corrosion Control in Oil and Gas Production © The Institute of Material 1997。

本书经由英国 The Institute of Materials 授权翻译出版，中文版权归石油工业出版社所有，侵权必究。

图字 01 - 2002 - 1162

欧洲腐蚀联合出版物 系列前言

在比利时 (Belgium) 组成的欧洲腐蚀联合会 EFC (European Federation of Corrosion) 创建于 1955 年, 其目的是促进欧洲国家在腐蚀研究和腐蚀防护领域内的合作。

会员的地位是根据各腐蚀协会和腐蚀委员会参加技术工作组的情况而定的。会员协会指派代表参加工作组, 他们的会员地位随着个人会员数目增加而相应提高。

这些工作组活动所覆盖的腐蚀课题包括缓蚀剂、教育、水泥的加固、微生物的影响、热气和燃烧物、环境敏感裂缝、海上环境、表面科学、测量用的物理化学方法、核工业、以计算机为基础的信息系统、油气工业、石化工业和防腐涂层等。其他课题根据需要设立工作组。

工作组的功能多种多样, 有准备报告的, 组织专题的, 进行深入研究形成教学材料的, 将研究成果拍成影像资料的等。工作组的这些活动由科学部长通过科学技术顾问委员会进行协调。

EFC 由三个秘书处管理: 位于德国的 DECHEMA e.V., 位于法国的 Société de Chimie Industrielle 和位于英国的材料研究院 (The Institute of Materials)。这三个秘书处相会于 EFC 的管理委员会。每年有一个大会, 会上来自于所有会员协会的代表一起来确定和通过 EFC 的政策。EFC 的活动消息, 下次会议召开的时间、内容等发表在整个欧洲的经授权的腐蚀刊物和一些确定的其他刊物上。有关活动更详细的细节刊登在由科学秘书准备的简讯上。

EFC 的成果发表有各种形式。例如, 专题论文、实验工作的回顾或结果可能发表在欧洲的一个或更多个国家的科学技术刊

物上。会议的审议事项通常由负责会议的组织者公布。

1987 年，材料研究院被指定为 EFC 的官方发行者。尽管这种安排不是专用的，而且仍然还有其他发表途径，但是只要可能，EFC 的工作组将利用材料研究院发表论文、审议事项等。

金属研究院的名称从 1992 年 1 月 1 日起更名为材料研究院。

A. D. 梅塞尔
EFC 系列出版物编辑
材料研究院
英国，伦敦

序

腐蚀是与油气生产和运送设施有关的天然的潜在危害。它来自于这样一个事实，即水相通常与油和（或）气有关。而这种水相固有的腐蚀性又决定于未溶解的酸气的浓度和水化学性质。 H_2S 、 CO_2 、盐水和（或）含有碳氢元素的冷凝水的出现不仅能够产生腐蚀，而且还可能由于氢原子被上吸进入钢体而导致自然条件破坏。 CO_2 通常出现在产出的流体中，而且尽管它不会引起与 H_2S 有关的重大危害，但它的出现也能导致非常高的腐蚀速率，特别是那些碳钢和低合金钢的地方。实际上目前 CO_2 腐蚀或“无硫腐蚀”（sweet corrosion）是油气生产中所遇到的最普通的一种侵蚀形式，而且也是在碳钢和低合金钢的应用中主要考虑的因素。因此关于 CO_2 腐蚀需要有一些资料来系统地阐述有关的步骤、考虑因素以及在进行油气生产设施的设计中必须考虑的参数。

本书特别为与 CO_2 有关的设计考虑因素的确定奠定了基础。它可以从操作经验的反馈、研究结果和室内研究中获得。特别要注意的是产出流体的化学特性、流体动力学特性和物理性变化，这将影响暴露在含有 CO_2 气体环境中的钢的性能。焦点集中在碳钢和低碳合金钢的应用上，因为在油气生产的大多数设施中，它们是可以提供经济性、有效性和强度的主要建设材料。

本书对设计工程师、操作者和制造商来说是一种实用的行业指南。在环境和物理条件影响 CO_2 腐蚀的可能性的方法的理解上，它组合了许多最新的研究成果。它还描述了腐蚀控制的方法。在油田设备和设施的所有主要项目中表述 CO_2 腐蚀，本书是综合性的，油田设备和设施包括联合、生产、加工和运输等方面。正因为如此，本书为工作在油气行业的材料和腐蚀工程师、产品提供者和制造商们提供了一个重要的参考工具。

目 录

第 1 章 绪论	(1)
第 2 章 范围	(3)
第 3 章 CO_2 的腐蚀机理	(4)
第 4 章 CO_2 腐蚀伤害的类型	(6)
4.1 碳素钢的局部腐蚀	(6)
4.2 碳素钢焊接处的局部腐蚀	(7)
第 5 章 影响腐蚀的主要参数	(10)
5.1 水的润湿性	(10)
5.1.1 水的特性	(11)
5.1.2 烃的特性	(11)
5.1.3 管线顶部的润湿 (TOL)	(12)
5.2 CO_2 分压和逸度	(13)
5.3 温度	(15)
5.4 pH 值	(15)
5.5 碳酸盐垢	(17)
5.6 H_2S 的作用	(17)
5.7 蜡的作用	(19)
第 6 章 CO_2 腐蚀的严重性预测	(20)
6.1 碳钢的 CO_2 腐蚀预测模型	(21)
第 7 章 CO_2 腐蚀控制	(27)
7.1 微合金碳钢和低合金钢	(27)
7.1.1 铬的作用	(27)
7.1.2 碳的作用	(28)
7.1.3 其他合金元素的作用	(28)
7.2 乙二醇和甲醇的作用	(29)

7.3	pH 值控制	(30)
7.3.1	pH 值的作用	(30)
7.3.2	湿气传输管线	(31)
7.3.3	不同的化学剂及其机理	(31)
7.3.4	pH 值监测	(32)
7.4	缓蚀剂	(32)
7.4.1	缓蚀剂的防腐机理	(32)
7.4.2	缓蚀剂的效率和性能	(33)
7.4.3	缓蚀剂的分布和持久性	(35)
7.4.4	工业用缓蚀剂包	(40)
7.4.5	缓蚀剂的相容性	(40)
7.4.6	缓蚀剂的推广使用	(40)
7.4.7	缓蚀剂在多相流体管道中的分布	(41)
7.4.8	流动对缓蚀的影响	(42)
第 8 章	腐蚀公差的确 定	(43)
8.1	腐蚀公差设计	(44)
8.1.1	腐蚀速度设计	(44)
8.1.2	设计腐蚀公差的估算	(45)
第 9 章	设计中的考虑因素	(47)
9.1	完井	(47)
9.1.1	腐蚀设计	(48)
9.1.2	腐蚀监控	(49)
9.2	生产设备	(50)
9.2.1	腐蚀设计	(50)
9.2.2	多相流状态	(52)
9.2.3	腐蚀监控	(53)
9.3	天然气回注	(55)
9.3.1	天然气回注的一般要求	(55)
9.3.2	陆上输送管线	(56)
9.3.3	海上输送管线	(56)

9.3.4 注入井及气举环空.....	(57)
参考文献	(57)
附录 单位换算表	(64)

第 1 章 绪 论

许多年以来，在油气生产和运输设施中， CO_2 腐蚀一直是一个公认的难题。尽管进行过系统的努力去分析和研究预测 CO_2 腐蚀的方法，但它仍然是一个完全未知的现象，而且在影响参数的工程推断方面，仍然有含糊不清和有争议的地方。再者，大多数目前的预测方法都不是以适当的信息为基础去考虑在深井中所看到的不断增加的苛刻的环境因素，而且它们也很少考虑水动力参数，所以常常导致保守设计。

问题不能说是在减少，因为在生产系统中，碳钢成分的寿命的可靠性预测还不清楚，特别是在目前状况下，油气勘探活动已经移动到了边界地区，而且操作条件恶劣。在大多数地区需要将原始井口的气和流体从井（有时从海底）或从遥远的地方输送到中心处理设备，以及将处理过的流体输向远处地点（另外）的处理设备。尽管这种系统经常被设计成用缓蚀剂进行成功的操作，但还是有一些使用这种方法失败的情况。然而，根据腐蚀风险的详细评价，结合适当的腐蚀管理程序（控制、监控、检查和评价），认为利用碳钢设备进行湿的烃气和烃油的生产和运输在技术上是可行的。

总之，在湿生产设备中，哪里有内部腐蚀风险，哪里就有如下需要：

(1) 再现潜在腐蚀风险的设计方法，研究一种合理的设计和腐蚀余量。这是本文的一个主要议题。

(2) 一套缓蚀剂的使用程序，包括为什么使用缓蚀剂，如何选择缓蚀剂以及为了消除设备的内部腐蚀，如何使缓蚀剂达到最佳效能。

(3) 以设计再现，详细描述防腐过程，这种腐蚀是如何被监

控的以及如何对设备进行检查为基础制定的一套防腐管理程序。

(4) 一种确定设备的完整性是否被破坏或者可能被破坏的损伤评价方法，用这种方法可检查出腐蚀缺陷。

本文着重阐述了第一点，其他三点只作了简要论述。

建立设计方法的第一步就是了解 CO_2 腐蚀。这需要一个多学科方法，包括流体化学知识、水动力学知识、冶金学知识和缓蚀剂的性能和分配。为了能够开发出精确预测可能发生的腐蚀的形式和腐蚀速率的工程标准，对腐蚀机理的了解是必要的。本文的目的就在于此。

第 2 章 范 围

为了湿油、湿气和多相流体的生产和管线运输，以及新油田的开发在技术（商业）评价和远景评价方面的应用，本书详细阐述了一套设计理论。为了本书的这个目的，湿油、湿气和多相流体被定义为含有水和 CO_2 的油和（或）气。

第 3 章描述了 CO_2 腐蚀的机理和腐蚀伤害可能具有的形式。接下来描述的是 CO_2 腐蚀伤害的形式以及减小碳钢焊接处局部腐蚀的必要步骤（第 4 章）。

影响 CO_2 腐蚀速率的关键参数在第 5 章讨论。对碳酸盐垢在影响腐蚀形式方面所起作用的了解表明，它在如何操作缓蚀剂和了解碳酸盐垢的性质是如何随温度而变化等方面是很重要的。这就引出了第 6 章，第 6 章是对预测腐蚀速率及其相关参数的模型的概述。

第 7 章描述的是各种防腐方法，包括次要合金元素的增加以及通过提高 pH 值、增加乙二醇或缓蚀剂，改变腐蚀环境。

在考虑这项技术用于腐蚀伤害的形式和腐蚀速率预测方法以及减轻设备设计中所遇到问题时，首先要做的是建立一个合适的腐蚀余量。这在第 8 章中叙述。

本文强调的参数对于生产设施中的不同项目都是很重要的。为了讨论腐蚀设计的目的，第 9 章被分为：

- (1) 完井；
- (2) 生产设施（包括出油管 and 管道）；
- (3) 气体重新注入系统。

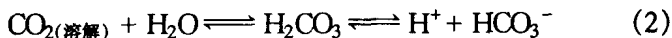
最后，对于不同的设施，适当地给出一些关于腐蚀监控的说明。

第 3 章 CO₂ 的腐蚀机理

CO₂ 腐蚀长期以来一直被认为是一个问题，而且已经进行了广泛地研究。在油气生产系统中的温度下，干 CO₂ 本身不具有腐蚀性，但当其溶于水时，它就具有腐蚀性。通过水，它可以在钢和与钢接触的水之间产生电化学反应。CO₂ 极易溶于水和盐水，但是还应该记住的是它在碳氢化合物中的溶解性更大——在碳氢化合物中，它的潜在溶解性为 3:1。碳氢化合物流体一般随水相被采出。在许多情况下，油气藏中也含有大量的 CO₂。结果，随着碳氢化合物的产出，CO₂ 将溶于水。这种水将腐蚀碳钢。

各种机理对腐蚀过程都进行了假设，但都包含有 CO₂ 溶于水中所形成的碳酸或碳酸氢根离子——这导致了比在强酸中以相同 pH 值时所得到的腐蚀速度还高的腐蚀速率。CO₂ 溶于水得到碳酸，和无机酸相比，它是一种弱酸，因为它不能完全溶解。

碳酸反应的步骤可概括如下：



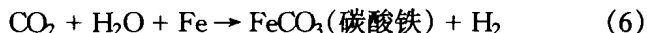
由 de Waard 假定的机理也许是众所周知的：



钢的反应：



结果：



由于关于 CO_2 的腐蚀机理还存在着一些争论，就这一点来说，溶解的物质包含在腐蚀反应中。很明显，最终腐蚀速度取决于 CO_2 气体的分压。这将决定溶液的 pH 值和溶解物的浓度。

实际上，电化学反应的整个过程比在这里所概述的要复杂得多。因此，速度确定的步骤就是电化学反应取决于 pH 值和溶解的 CO_2 。

第 4 章 CO₂ 腐蚀伤害的类型

CO₂ 腐蚀就其本身来说可能是一种普通的较小的或局部的侵蚀。局部腐蚀的特性是在表面的不连续区域失去金属，而周围区域基本保持不受影响或易受全面腐蚀。这些不连续区域可能呈现各种几何形状。因此，通常带有锥形和光滑边沿的环形凹陷被描述为蚀坑 (pits)。带有平底和垂直边的阶梯状凹陷叫做台面 (mesa) 侵蚀。局部腐蚀其他的几何形状包括缝状 [有时称刀线 (knife line)]、槽状等。在流动状态下，局部腐蚀可能具有的形状是在流动方向上延伸的平行槽。这种现象叫做流动诱导局部腐蚀。

4.1 碳素钢的局部腐蚀

CO₂ 腐蚀可能以三种基本形式出现，蚀坑、台面侵蚀或流动诱导局部腐蚀。

在不流动到适当流动条件下，蚀坑可能在整个操作温度范围内出现。随着温度和 CO₂ 分压的增加，对点蚀的敏感性增加，点蚀出现的时间缩短。根据合金的组成，产生点蚀的最大敏感性是与一个温度范围有关。

无硫气井的检查已经表明，局部腐蚀，包括点蚀，常常在一定深度选择性发生（即在一定的温度范围内）。在无硫气井中，通常在 80~90℃ 的温度范围内，点蚀容易发生。靠近露点温度时容易产生点蚀，而且可能与冷凝状况有关。没有一个简单的法则来预测钢产生点蚀的敏感性。

台面侵蚀是一种在介质流动状况下局部 CO₂ 腐蚀的一种形式。在这种侵蚀中，腐蚀导致边沿带有陡峭台阶的较大的平底局部伤害。在这些部位的腐蚀伤害大大超出了周围的区域。