

'94 国际石油与石油
化工科技研讨会论文

大庆油田注 CO₂ EOR 工程的腐蚀 机理研究与防护措施评价

曲良山 杨柏兰 常海华
(大庆石油管理局建设设计研究院)

1994 年 9 月 北京

大庆油田注 CO₂EOR 工程的腐蚀机理研究与防护措施评价

摘 要

注 CO₂EOR 中的腐蚀问题,是影响 CO₂ 驱油试验的关键技术之一。大庆油田萨南过渡带注 CO₂ 提高原油采收率试验工程,采用耐蚀合金、有机防腐涂层及缓蚀剂注入相结合的防腐措施,较好地抑制了注入系统、集输管网及油气处理设施的腐蚀损坏。同时,在管网系统中还安装了多种类型的在线腐蚀监测设备,通过近两年的现场监测,取得了大量的现场腐蚀数据,对于研究 CO₂ 腐蚀机理,评价防腐技术的可靠性,都具有明显的实际意义。

本文通过现场试验结果的分析,探讨不同介质条件下的 CO₂ 腐蚀规律及其影响因素,并评价了各种防腐技术的实际应用效果。

注 CO₂ 驱油工程简介

在典型的 CO₂ 驱油工程中,将 CO₂ 气体通过注入井内进入油层并和其中的原油相混合,碳氢化合物在原油中汽化与 CO₂ 气相混合形成混相驱,随后 CO₂ 随采出液从生产井产生,而进行分离和加工。

大庆油田注 CO₂ 驱油工艺采用 CO₂ 和水交替注入方式,这是目前最可行的 CO₂ 驱油方法,但由于 CO₂、水及可溶性盐的存在,使管道、设备的腐蚀问题变得较为突出。

大庆油田曾于 1965 年试验研究注碳酸水一次采油,中心井采收率提高 10.5%,效果较明显,就是因为无法解决试验中出现的腐蚀与结垢问题,注碳酸水方法难以推广。

注 CO₂ 驱油工程腐蚀问题主要发生在 CO₂ 注入系统、井下管柱、生产系统管网及三相分离设备。美国 Sacroc 油田和 little Creek 油田均在 CO₂ 驱油试验工程中发生过上述腐蚀问题^[1]。经验表明,无论是涂层或耐蚀材料,还是缓蚀剂处理,如单独应用,都无法解决 CO₂ 对管线和设备的侵蚀。

大庆油田萨南过渡带注 CO₂ 工程从设计选材、防腐涂层筛选、缓蚀剂处理以及腐蚀监测等方面,采取综合防护措施,自 1991 年 8 月投产以来,

已安全运行两年多,防腐效果达到了预期目的。

腐蚀监测及机理分析

现场腐蚀监测,目前主要有三种方法:铁含量法、腐蚀挂片和电阻探测法。由于注入和采出系统广泛采用涂层内防腐管道,同时采出液体流量波动较大,铁含量法难以应用,因此,主要设计安装了挂片和电阻探头,安装位置见示意图 1 和图 2。

1. 注入系统

注入系统的 CO₂ 气体,经某醇法脱水处理,露点温度达 -20℃ (0.8MPa),因此可以保证在注入工艺条件下(温度 35~45℃,压力 8~16MPa)无液态水凝结。表 1 列出了 CO₂ 干气组份。

表 1 CO₂ 干气成分

成 分	CO ₂	N ₂	H ₂
含量%	97.5	2	0.5

由于干燥的 CO₂ 气体几乎无腐蚀性,因而在长达 18 个月的腐蚀监测过程中,没有发现腐蚀问题,也说明 CO₂ 脱水干燥及注入工艺是合理的。

2. 采出系统

采出系统工艺流程及监测设备见示意图 2。图中 CC 代表腐蚀挂片,ER 表示电阻探头。

当 CO₂ 开始注入两个月后,生产系统发现有 CO₂ 产出。图 3 为 CO₂ 开始注入以后采出液的成

分变化情况。图 4 为同一试验生产井集油管道腐蚀监测。

由图 3 和图 4 可以看出,CO₂ 发现以后,腐蚀速度大幅度下降,并未出现腐蚀速度迅速上升的情况。分析其原因,与采出液中含油量、温度、压力以及化学成分有关。

(1)采出液中含油量的影响

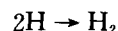
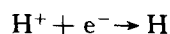
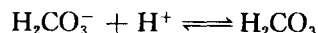
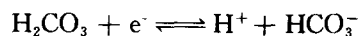
由图 5 可以发现,CO₂ 突破以后,油产量增长幅度较大,采出液中含油也将迅速上升。不言而喻,油对管道内壁的保护作用十分明显。

(2)温度和压力的影响

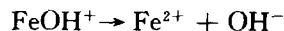
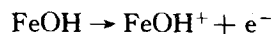
CO₂ 对碳钢的腐蚀,主要取决于温度和压力条件。当温度一定时,CO₂ 气体的分压愈大,钢铁的腐蚀就愈快。据文献介绍^[2],CO₂ 气体的分压在 0.05MPa 以下时,无腐蚀;分压在 0.05~0.2MPa 时,会发生严重腐蚀。集油管线设计压力仅为 0.16MPa,伴生气中 CO₂ 分压远小于 0.05MPa,因此 CO₂ 的影响也就远没有高压环境下那样显著。

温度对 CO₂ 腐蚀性的影响较复杂,温度升高,下述腐蚀反应加快:

阴极区:



阳极区:



阳极反应加速,钢铁腐蚀速度也就增大。另一方面,CO₂ 的溶解度随温度升高而降低,介质腐蚀性减小,但总的作用结果,温度升高,碳钢腐蚀加速。

(3)采出液化学成分的作用

大庆油田地下水矿化度主要由碳酸氢盐组成,SO₄²⁻ 和 Cl⁻ 含量均不高,其中硫酸盐含量约在 0~170mg/L 之间,氯化物含量约在 50~300mg/L 范围内,对碳钢腐蚀影响作用不明显。

如图 3 所示,CO₂ 开始注入后,采出液中 HCO₃⁻ 含量迅速上升,由 CO₂ 腐蚀过程中阴极反应可知,HCO₃⁻ 含量升高,对 CO₂ 的溶解和 H⁺ 的产生均有不同影响,因此,将抑制碳钢的腐蚀。实际生产过程中,碳酸氢盐多生成水垢,并且原油胶

结在一起,附着在管道内壁上,具有一定的保护作用。

3. 污水处理系统

油、气、水三相分离后,污水中含 CO₂ 量为 1600mg/L,含油 1000mg/L。由于含油量较少,保护作用不足,碳钢腐蚀加剧。因此,必须采取脱 CO₂ 处理工艺,降低介质的腐蚀性。

大庆油田萨南注 CO₂ 驱试验工程中,首次采用污水系统真空 CO₂ 脱除工艺,其技术指标及处理效果见下表。

表 2 真空 CO₂ 脱除工艺及其效果

项 目	处理前	工艺条件	处理后
水质 条件	含 CO ₂ : 1600mg/L 含 油: 1000mg/L	操作温度: 40~45℃ 压 力: 0.6MPa	含气量小于 200mg/L
腐 蚀 速 度 mm/a	>0.56 mm/a		<0.2 mm/a

由表 2 可见,CO₂ 脱除效果十分明显,保证了污水输送管道的安全运行。

防腐措施及其效果

1. 注入系统

由于干燥 CO₂ 气体无腐蚀性,因此 CO₂ 注入管线采用不加内涂层的普通碳钢,但对内部结构比较复杂的部件,如阀门等,因其中易积存气体或水分,易发生腐蚀,且更换、维修比较困难,故采用不锈钢材料。

2. 采出系统

(1)集油管线。内壁涂覆厚浆型环氧防腐涂层,该涂层采用二底二面结构,干膜厚度要求 250μm 以上。长期的室内模拟试验证明,该涂层具有良好的耐酸、碱、盐、油及含油污水性能,并与基体金属有着良好的附着力,尤其是在 45℃、1.0MPa、CO₂ 饱和压力条件下,仍具有优异的耐含 CO₂ 污水性能。

(2)各种容器、贮罐,如含油污水罐等,亦采用厚浆型环氧防腐涂层。

(3)各种阀门和阀组,因具有特殊的腐蚀危险性,均采用 316L 不锈钢,这种不锈钢除具有优异的耐 CO₂ 腐蚀特性外,还有抗氯离子点蚀的特性。

(4)油、气、水三相分离装置。内壁均涂覆热固型环氧酚醛涂料,这种涂层亦具备较好的抗 CO_2 腐蚀性能。同时设备内部还设有牺牲阳极保护装置,保证设备的安全运转。

(5)污水处理系统。各种罐、管道内壁均涂有厚浆型环氧涂层,并加注 CO_2 缓蚀剂,以降低介质的腐蚀性。

上述综合防护措施,经过两年多的生产运行,经停产期间检查及现场涂层挂片观察,均表明较好地抑制了 CO_2 的腐蚀。

结 论

(1)注 CO_2 驱油工程中的腐蚀问题,可以采用不锈钢,涂层及缓蚀剂等措施,综合防护,较好地加以解决。

(2)干燥的 CO_2 气体对碳钢无腐蚀性,而低

压($<0.16\text{MPa}$)条件下,含油对 CO_2 的腐蚀具有一定的抑制作用。

(3)厚浆型环氧或热固型环氧酚醛涂层均具备良好的耐 CO_2 性能。预计其使用寿命在8年以上。

(4)大庆油田首次采用长期在线腐蚀监测技术,可在不停产条件下,测定各种介质的腐蚀性,研究腐蚀机理及其规律,预测各种管道的腐蚀倾向,为今后该技术的应用积累了丰富的经验。

参 考 文 献

- 1 孙学忠,于涛等编译. CO_2EOR 地下管注腐蚀与腐蚀控制,黑龙江科学技术出版社,1989,185~301
- 2 US Department of Energy; Corrosion Due to Use of Carbon Dioxide for Enhance Oil Recovery, Sept. 1979, 4~62

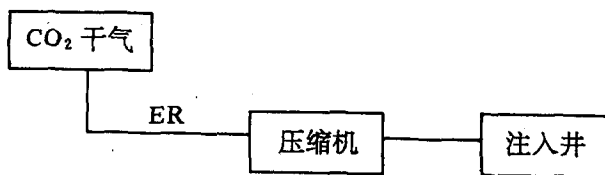


图1 注入系统腐蚀监测设备示意图

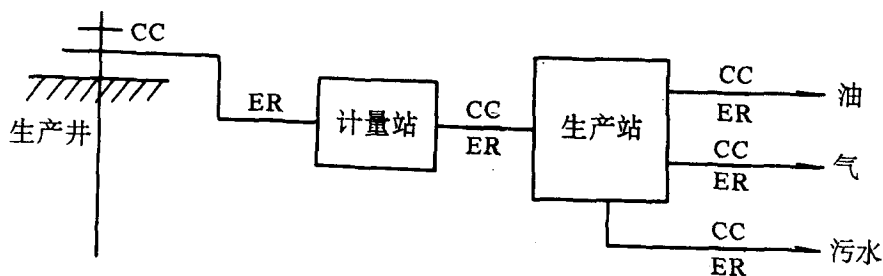


图2 生产系统监测设计示意图

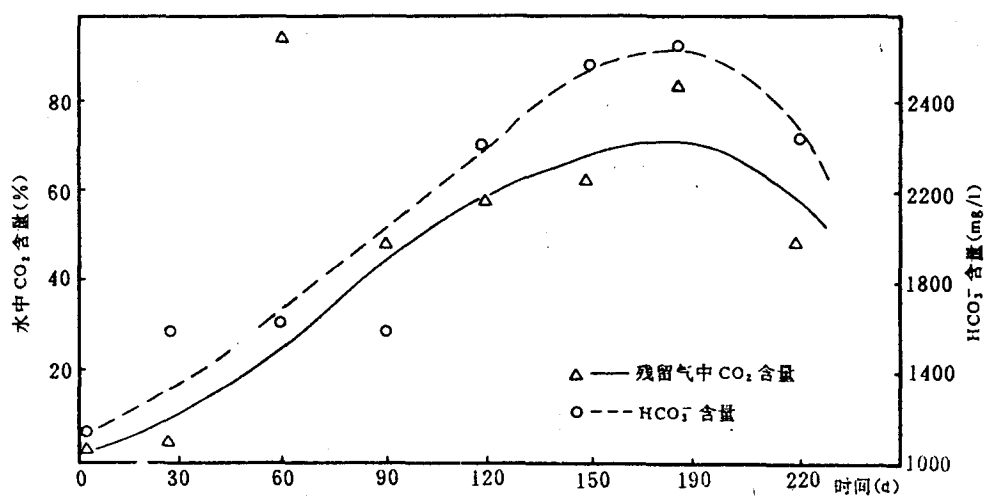


图 3 采出液中 CO_2 及 HCO_3^- 含量变化趋势(采出液温度: 45°C , 压力: 0.16MPa)

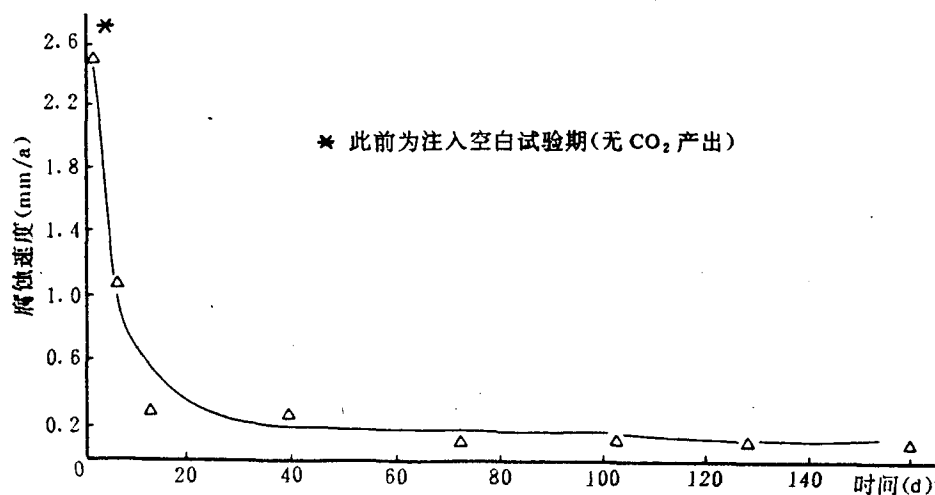


图 4 集油管道采出液腐蚀监测结果

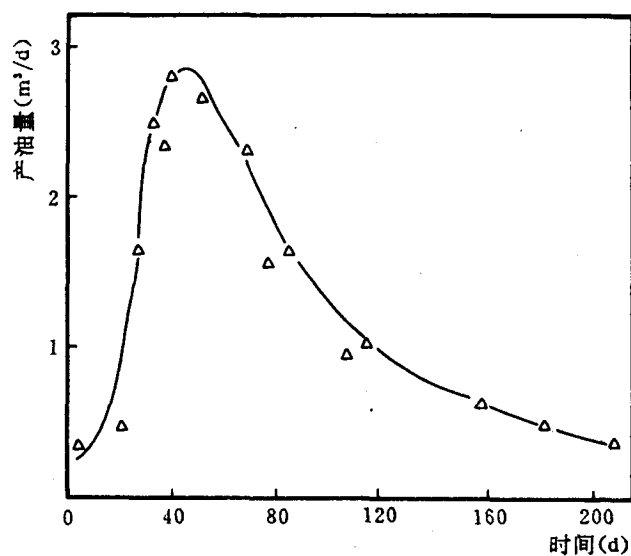


图 5 单井产油量变化趋势图

石油物探局制图印刷厂
照排印刷