专论

油气管道 CO_2 腐蚀过程中弹状流的影响

郑东宏[1], 车得福[1], 贺 林[2], 路民旭[3]
(1. 西安交通大学动力工程多相流国家重点实验室,西安 710049; 2. 西安交通大学材料科学与工程学院,西安 710049; 3. 北京科技大学材料科学与工程学院,北京 100083)

摘 要: 通过分析弹状流近壁面处的动力边界层和扩散边界层及弹状流对管壁 CO_2 腐蚀的影响,发现弹状流动特性对管壁的质量传递、动量交换、管壁处的电化学腐蚀以及腐蚀产物膜的形成和破坏有显著的影响作用。提出弹状流动形态和 CO_2 腐蚀产物膜特性是管壁腐蚀速率和腐蚀形态的重要影响因素,弹单元内的壁面切应力变化特性、正应力变化特性、壁面传质变化特性以及电化学腐蚀特性的非线性耦合作用是油气管道内壁 CO_2 腐蚀的重要影响因素。在此基础上阐述了 CO_2 腐蚀产物膜的微观结构、力学特性以及膜内的传质特性对腐蚀产物膜的形成、破坏以及修复作用。

关键词: 弹状流; CO_2 腐蚀; 腐蚀产物膜
中图分类号: TG172 文献标识码: B 文章编号: 1005-748X(2007)02-0077-05

EFFECT OF SLUG FLOW ON CO_2 CORROSION OF PIPELINE IN OIL AND GAS INDUSTRY

ZHENG Dong-hong[1], CHE De-fu[1], HE Lin[2], LU Min-xu[3]
(1. State Key Laboratory of Multiphase Flow in Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China;
2. School of Material Science and Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China;
3. School of Material Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: Based on the analysis of hydrodynamic boundary layer and diffusion boundary layer, the effects of slug flow on mass transfer of corrosive species to and of corrosion products from the wall, momentum interchange, electrochemical reaction and corrosion product film were obtained. It is suggested that the non-linear coupling of the characteristics such as the normal stress, shear stress, mass transfer coefficient and electrochemical reaction, has important effect on the CO_2 corrosion of pipeline. The key roles of microstructure, mechanical properties, mass transfer of the corrosion product film in the process of corrosion product film's formation, damage and repair are also clarified.

Key words: Slug flow; Carbon dioxide corrosion; Corrosion product film

随着海洋、陆地荒漠和滩涂油气田的开发,采用多相混输工艺的投资费用比采用油、气分离输送方案降低了 10%~40%[1,2]。但在多相混输时, CO_2 溶于水所形成的弱酸对碳钢或低合金管线有强的腐蚀破坏,即存在所谓的 CO_2 腐蚀或"甜气"腐蚀。

工业实践证明,多相混输管线的腐蚀受流动形态的影响较大,不同的流动形态引起的腐蚀作用机理有着显著的不同。典型的旋转圆盘试验、冲击射流试验和单相流动环路试验都未能真实模拟工业生产管道内多相流的流动特性;同时,用上述试验方法得到的腐蚀产物膜与实际工业生产管道内的腐蚀产物膜也有着很大的不同。腐蚀界已经逐渐认识到,流动形态和腐蚀产物膜特性是腐蚀速率和腐蚀形态的重要影响因素,因而 CO_2 腐蚀问题的研究重点也逐渐转移到多相流动状态下的腐蚀及其相应的腐蚀产物膜特性两方面。

油气多相混输过程中经常遇到的流型为弹状流。Green 认为弹状流因其特有的湍流强度而产生高的腐蚀速率[3]。本文在管道多相流动、腐蚀电化学的研究成果基础上,以垂直上升弹状流为对象,分析了该流动形态对管壁腐蚀的影响机理,认为弹单元内的壁面切应力变化特性、正应力变化特性、壁面传质变化特性以及电化学腐蚀作用特性的非线性耦合作用是

收稿日期: 2006-03-23; 修订日期: 2006-07-10
基金项目: 国家自然科学基金重点项目(50231020),国家自然科学基金面上项目(10372077)。

© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

油气工业中 CO_2 管壁腐蚀的重要影响因素, 腐蚀产物膜的微观结构、力学特性以及膜内的传质特性是腐蚀产物膜的形成、破坏以及修复的重要影响因素, 弹单元内的低应力幅值的高频液弹所产生的交变应力载荷是使腐蚀产物膜发生破裂的主要原因。

1 弹状流对管壁腐蚀的影响

1.1 弹状流近壁面区的流动特性

弹状流显著的特性是气相和液相流动的间歇性, 即受气、液流速, 空泡份额, 压力波, 液弹频率等的影响[4,5]。垂直上升弹单元由包含弥散气泡的液弹、一个头部近似半球形的 Taylor 气泡及其周围的下降液膜构成[6,7]。垂直上升弹状流近壁面区的流速变化趋势如图 1 所示。曲线 1-1 是稳定液弹区 1-1 截面的速度分布, 曲线 2-2 是下降液膜以环状壁面射流形式进入尾随液弹后的 2-2 截面速度分布, 曲线 3-3 是液弹尚未达到稳定状态下的 3-3 截面速度分布。由此可以看出, 在某一截面处, 随着气弹和液弹的交替到达、穿过和脱离, 该截面近壁处的速度不论其大小和方向都有显著的变化。弹单元近壁面区由层流下降液膜边界层、湍流下降液膜边界层、尾迹区和稳定发展液弹区组成, 其近壁面边界层也由层流、过渡流和湍流边界层组成。

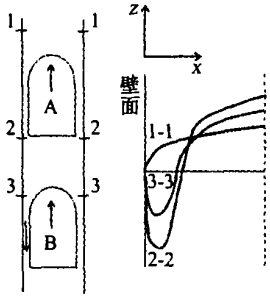

图 1 液弹区内液体速度分布示意图[5]

如图 2 所示, 弹单元内不同位置处的径向速度分量 v_r 和轴向速度分量 v_z 有着显著的变化, 其中 U_t 为气弹终端上升速度。弹单元的左半部表示的是流线分布, 而右半部表示的是速度矢量分布。弹状流特有的流动特性决定了其流场的复杂性, 气弹和液弹的交替使得管壁处的流动特性有显著的周期性变化, 也使得弹单元内壁面正、切应力变化特性和传质特性对腐蚀过程产生很大的影响, 因而决定了其流动特性与电化学反应间的耦合作用的可能性。

1.2 扩散过程与电化学反应的非线性耦合

在垂直上升气液两相弹状流动加速 CO_2 腐蚀过程中, 近壁面区始终是液相润湿区, 因而其腐蚀反应仍遵循单相流动中的腐蚀反应过程。在两相流中, 第二相(即液相)的存在只是对管壁近壁面区的流动特性, 即近壁面质量传递、动量传递特性与单相流动时的流动特性有显著影响, 因而造成不同于单相流动时的腐蚀特性和腐蚀产物膜的形成和破坏机理。

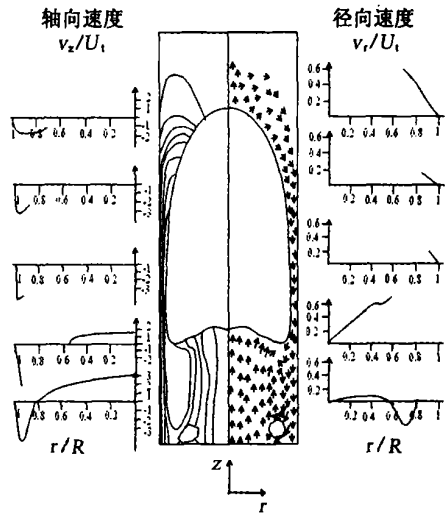

图 2 弹单元内径向速度 v_r 与轴向速度 v_Z 分布示意图[6]

Dayalan[8] 提出了单相流动中 CO_2 腐蚀的机理模型, 该模型也同样适用于气液两相弹状流动加速 CO_2 腐蚀过程。该模型将腐蚀分为四个过程: 主体溶液中腐蚀物的形成; 主体溶液中的腐蚀物向壁面的传输过程; 金属表面的电化学反应; 腐蚀产物由金属表面向主体溶液中的传输。

管壁腐蚀不仅取决于壁面处的电化学反应, 而且与腐蚀物向壁面的输送、反应产物向主流体的输送有关, 即与壁面处流体中的传质过程有关。随着腐蚀过程的进行, 在金属表面处 Fe^{2+} 浓度会增加而 H^+ 浓度会减少, 金属壁面和主流体间存在浓度梯度, 该浓度梯度的存在使得腐蚀产物由金属壁面向主流体扩散, 而反应物则由主流体向金属壁面扩散。图 3 为单相液体流动时, Dayalan[8] 提出的流速和腐蚀速率预测模型关系图, 在低流速时, 腐蚀受扩散控制, 而在高流速时受电化学反应控制, 这与上面对两相弹状流的腐蚀过程的分析是一致的。

而在实际工业中, 腐蚀反应并不是仅取决于扩散传质控制, 也不仅仅是电化学反应控制, 而是两者的耦合作用, 流速与腐蚀速率间呈非线性关系。

1.3 弹单元内壁面正、切应力变化特性

弹状流对管壁的腐蚀作用依赖于管壁正、切应力的变化。垂直上升弹状流中, 随着气弹和液弹的

© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

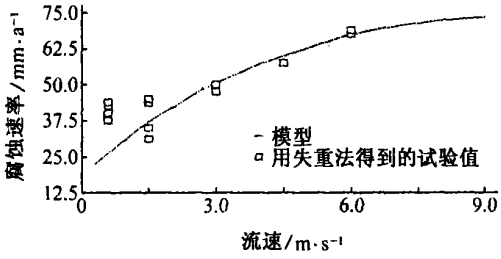

图 3　CO_2 腐蚀速率预测模型与试验结果比较[8]

到来使得管壁正向应力和切向应力的脉动变化特性对腐蚀产物膜的力学特性、壁面边界层内的传质特性有着显著的影响。

垂直上升弹状流中, 气弹和液弹交替经过某一截面时的壁面切应力 τ_w 变化特性和壁面正应力 σ_n 变化特性如图 4 所示。随着气弹头部的到来, 截面 1 处向上运动的液膜逐渐减速, 最后液膜速度为零, 进而形成向下加速运动的液膜, 正应力的值开始减小, 而向上的壁面切应力逐渐减小, 直到减为零, 而后形成逐渐增大的向下的壁面切应力; 随着气弹向上运动, 当截面 1 处近壁处形成稳定的下降液膜时出现终端速度和终端液膜厚度, 此时正应力值保持恒定, 壁面切应力值也保持恒定; 当截面 1 处形成下降液膜的尾迹区时, 由于高速向下运动的液膜速度突然下降, 会引起气弹尾流中正应力恢复过程明显过调, 向下的壁面切应力逐渐减小到零; 而当稳定的液弹到来后, 正应力值逐渐下降到初始值, 壁面切应力值方向变为向上, 其值逐渐增加。

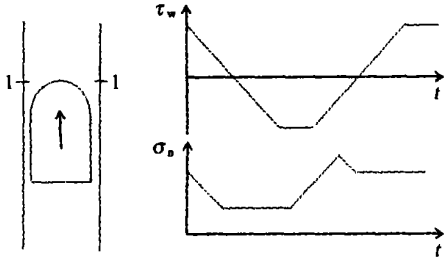

图 4　当 Taylor 气泡流经管道某一横截面处的正向和切向应力变化特性示意图

弹状流动形态下的壁面切应力和正应力的交变载荷耦合作用是使腐蚀产物膜产生疲劳破坏的重要原因, 该作用削弱了腐蚀产物膜与金属基体间的结合能力, 使得管壁腐蚀产物膜撕裂、减薄或剥落, 从而使金属基体部分暴露于腐蚀性介质而发生腐蚀。

1.4　弹状流近壁面区的传质特性

弹状流对管壁的腐蚀作用机理与管壁的湍流扩散传质有密切的关系。湍流传质基本上是一个混合过程, 在近管壁边界层内, 对流扩散时均分量平行于壁面而对壁面和主流体的传质没有贡献, 但是瞬态的湍流涡旋分量能刺入边界层, 是壁面和主流体对流扩散传质的主要原因。腐蚀性介质通过旋涡的混合和掺混向管壁输送腐蚀性物质, 同时也将腐蚀产物通过旋涡混合迅速向主体流体传输, 使管壁处于无腐蚀产物的状态, 从而加速管壁的腐蚀。

垂直上升弹状流近壁面的流动特性决定了弹单元内不同区域内的传质特性有着显著的不同, 因而可将其分为四个区: 层流下降液膜区传质区、湍流下降液膜区传质区、气弹尾迹传质区和稳定液弹传质区。

目前, 对于管内气液两相弹状流动加速 CO_2 腐蚀的研究主要集中在水平管内弹状流动形态的影响。而目前国内外对于垂直上升管内弹状流动加速 CO_2 腐蚀的研究很少, 该研究对于垂直上升气液两相弹状流动加速 CO_2 腐蚀机理的研究具有重要的启示。Wang[9] 利用极限电流技术, 对水平管内油、水、气三相混合物弹状流壁面传质系数的研究表明, 弹状流比相同液速单相流动时的壁面传质系数大得多, 传质系数在弹状气泡液膜区、气泡尾部区和液弹区有显著不同, 这对垂直上升弹单元内不同区域的传质特性的研究也有借鉴意义。

由此可以看出, CO_2 腐蚀与近壁面区的流动特性有着十分密切的关系, 腐蚀主要集中在近管壁处动力边界层内和扩散边界层内。动力边界层有强的混合作用而不存在浓度梯度, 因而扩散边界层位于动力边界层的粘性底层。弹状流动特性对管壁 CO_2 腐蚀的影响机理既受电化学活化反应控制, 也受扩散传质特性控制, 是其两者之间的非线性耦合控制, 即“1+1>2”效应, 其深层机理是多相流动在材料近壁面的速度边界层内的湍流强度引起的正、切应力特性, 浓度边界层内的湍流扩散引起的传质特性, 以及电化学腐蚀特性间的非线性耦合所致。

2　腐蚀产物膜对管壁腐蚀的影响

2.1　腐蚀产物膜的微观结构

CO_2 腐蚀的主要腐蚀产物膜可分为初始膜和二次膜, 其成分主要是碳化铁(Fe_3C) 和碳酸亚铁($FeCO_3$)。碳酸亚铁是溶液中 Fe^{2+} 超过溶解极限而以 $FeCO_3$ 的形式沉淀下来的, 碳酸亚铁附着在碳化铁上, 小晶粒, 较为致密, 有保护性, 但与碳化铁的附着力差; 而碳化铁是腐蚀过程发生选择性腐蚀后

© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

还未被腐蚀的金属“骨架”, 较为疏松, 大晶粒, 与金属基体的附着力强, 无保护性。碳化铁和金属基体一样是电的良导体, 因而在碳化铁表面可像在金属铁表面那样发生同样的阴极腐蚀反应。

2.2 腐蚀产物膜的力学特性

腐蚀产物膜能否稳定地在管壁上形成, 对 CO_2 腐蚀速率有直接影响。腐蚀产物膜的双层膜结构特性决定了其力学性能的脆弱性。弹状流动中壁面正、切应力交变的周期性脉动载荷使得脆性的 CO_2 腐蚀产物膜与塑性的金属基体的变形不协调, 导致腐蚀产物膜破裂。壁面正应力 σ_n、壁面切应力 τ_w 合应力与壁面形成的夹角为 θ, 则 θ 角在 $\pm\theta_{min}$ 和 90° 之间变化, 如图 5 所示。腐蚀产物膜与金属基体结合能力比较差, 因而在与壁面成一定角度的合应力作用下产生切削、疲劳破裂。脆性的腐蚀产物膜受到 90° 的冲击作用也是其破裂的主要原因。

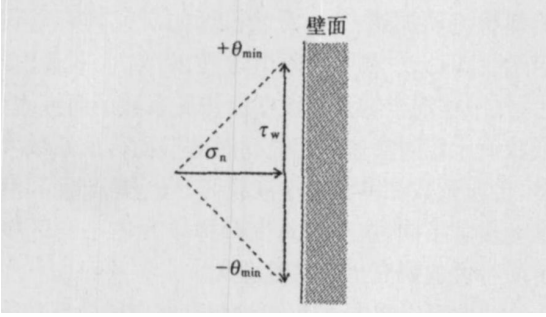

图 5 正向应力和切向应力的合力示意图

Heuer 和 Stubbins[10] 研究了水平管内多相流动对腐蚀产物膜的影响, 发现在管内充分发展流动时, 腐蚀产物膜的厚度为 30~ 50 μm, 而对于管内弹状流来说, 其厚度则只有 6~ 14 μm。由此可以看出, 在弹状流态下, 高的剪切力作用和湍流强度使得腐蚀产物膜减薄。Vuppu 和 Jepson[11] 研究了在高压和高 Froude 数的弹状流动条件下, 腐蚀产物膜破损为片状, 主要原因是弹状流高剪切应力和高湍流强度所致。

2.3 腐蚀产物膜的传质特性

腐蚀产物膜的传质特性与其微观结构有密切关系。其传质特性主要受孔隙度、腐蚀产物膜的厚度两者的影响。当管壁已形成腐蚀产物膜时, 腐蚀性介质对金属基体的腐蚀作用取决于膜内微孔道的渗透传质, 腐蚀产物膜传质特性强烈地依赖于其孔隙的大小和厚度, 浓度扩散和毛细作用是使腐蚀性介质透过腐蚀产物膜向金属基体传输的动力。由此可以看出, 管壁处的湍流传质和透过腐蚀产物膜的微孔道传质对弹状流流动腐蚀有显著的影响。

2.4 腐蚀产物膜的形成和破坏

在气液两相弹状流动加速 CO_2 腐蚀过程中, 形成两种传质梯度: 一种是 pH 值向金属基体表面逐渐增加而引起的 H^+ 向金属管壁的扩散; 另一种是 Fe^{2+} 从金属基体表面向主体溶液的扩散。Fe^{2+} 的传质系数对于腐蚀产物膜的形成有显著影响。微观上, 若 Fe^{2+} 和 CO_3^{2-} 在金属基体表面的浓度达到过饱和态, 范德瓦尔分子力会吸引 $FeCO_3$ 晶体颗粒积聚到金属基体表面, 晶体颗粒的相互吸引最终形成腐蚀产物膜; 若 Fe^{2+} 和 CO_3^{2-} 在金属基体表面的浓度未达到饱和态, 布朗运动会使 $FeCO_3$ 晶体颗粒离开基体表面到主体溶液中, 很难形成腐蚀产物膜。宏观上, 如图 6 所示, N80 正火钢金属基体裸露于腐蚀环境时, 铁素体被腐蚀掉, 只剩下片状的珠光体刺入腐蚀溶液中, 其与流体运动方向相垂直, 形成许多流动滞止区, 使得 Fe^{2+} 和 CO_3^{2-} 在滞止区积聚, 形成局部的高浓度态而使 $FeCO_3$ 晶体颗粒生成并长大, 最终在整个金属基体表面形成保护性的腐蚀产物膜。

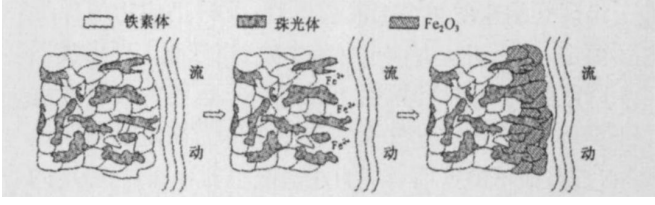

图 6 流动条件下 N80 正火钢壁面腐蚀产物膜 $FeCO_3$ 形成过程示意图

在油气混输管线作业中发现, 在垂直上升管内气液两相弹状流动条件下, 管线遭受严重的 CO_2 腐蚀, 腐蚀产物膜脱落, 造成局部坑蚀和穿孔腐蚀。若流体的水动力作用直接造成腐蚀产物膜的破坏, 则须使水动力足够大, 足以克服腐蚀产物膜晶体分子间的凝聚力和金属基体表面与产物膜之间的结合力。表 1 为水力条件下产生的应力和腐蚀产物膜断裂应力的幅值比较。Schmitt[12] 发现, 腐蚀产物膜与金属基体间的结合力的范围为 10^6 ~ 3×10^7 Pa, 高孔隙率和低孔隙率的腐蚀产物膜的疲劳开裂应力分别为 10^7 ~ 10^8 Pa 和 10^8 ~ 10^9 Pa。可以看出, 在一般的水力系统中壁面切应力要比腐蚀产物膜断裂应力小几个数量级, 腐蚀产物膜的开裂应力远大于流体的壁面切应力值。由此可见, 垂直上升管内气液两相弹状流的壁面切应力不足以直接破坏腐蚀产物膜。

然而, 腐蚀产物膜沉积在金属基体表面上时, 或多或少地存在高孔隙率的疏松产物膜区, 使得部分

© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

表 1　不同条件下的应力值变化范围[12]

条件	应力
在一些典型的流体系统中壁面切应力	10^0~ 10^2 Pa
在高的流动强度下的壁面切应力, 例如在扰流下	10^4~ 10^5 Pa
腐蚀产物膜与金属基体的附着力	10^6~ 3×10^7 Pa
大的疏松腐蚀产物膜的疲劳应力破坏	10^7~ 10^8 Pa
较为致密的腐蚀产物膜的疲劳应力破坏	10^8~ 10^9 Pa

金属依然裸露在腐蚀环境中。如图 7 所示, 裸露区金属基体的腐蚀, 致使出现许多腐蚀坑, 形成"大阴极小阳极"的腐蚀环境而加速局部腐蚀。坑蚀逐渐向四周扩展, 进而在腐蚀产物膜与金属基体表面的结合处形成腐蚀, 破坏了 $FeCO_3$ 晶体的根基, 在流体水动力作用下, 进一步破坏了腐蚀产物膜晶体间的凝聚力和腐蚀产物膜与金属基体表面的结合力, 最终使得腐蚀产物膜晶体颗粒以对流传质的方式进入主流区。此外, 垂直上升气液两相弹状流动壁面切应力具有高频的交变特性, 这也是使腐蚀产物膜发生疲劳开裂的主要原因之一。

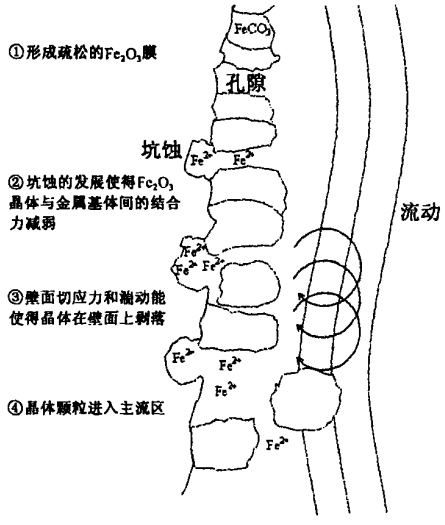

图 7　腐蚀产物膜 $FeCO_3$ 剥落示意图

3　结　论

(1) 弹状流动特性对管壁的质量传递、动量交换、管壁处的电化学腐蚀以及腐蚀产物膜的形成和破坏有显著的影响作用。

(2) 弹单元内的壁面切应力变化特性、正应力变化特性、壁面传质变化特性以及电化学腐蚀作用特性的非线性耦合作用是油气管道 CO_2 腐蚀的重要影响机理。

(3) 腐蚀产物膜的微观结构、力学特性以及膜内的传质特性是腐蚀产物膜的形成、破坏以及修复的重要影响因素。两相弹状流动中低应力幅值的高频液弹所产生的交变应力载荷是腐蚀产物膜产生疲劳破裂的主要原因之一。

参考文献:

[1] Wang H B. The study of corrosion product and inhibitor films in multiphase flow[D]. Dissertation of Ohio University. 2002.

[2] Furuholt E M. Multiphase flow technology: is it of interest for future field developments? [C]//Froc Eur Pet Conf. London Engl: s. n., 1988: 237- 248.

[3] Green A S, Johnson B V, Choi H. Flow-related corrosion in large-diameter multiphase flow line[C]//SPE 20685, 1990.

[4] Zhou X, Jepson W P. Study in three-phase oil/water/gas slug flow in horizontal pipes[C]//Corrosion/94. New Orleans LA: NACE International, 1994.

[5] 夏国栋, 胡明胜, 周芳德. 两相弹状流中液弹及气泡合并情况的研究[J]. 西安交通大学学报, 1997, 31(6): 52- 56.

[6] Bugg J D, Saad G A. The velocity field around a taylor bubble rising in a stagnant viscous fluid: numerical and experimental results[J]. International Journal of Multiphase Flow, 2002(28): 791- 803.

[7] Taitel Y, Barnea D, Dukler A E. Modeling flow pattern transition for steady upward gas-liquid flow in vertical tube[J]. AICHE J., 1980, 26(3): 345- 354.

[8] Dayalan E, Vani G, Shadley J R, et al. Modeling CO_2 corrosion of carbon steels[C]//Corrosion/95. Orlando FL: NACE International, 1995: 118.

[9] Wang H, Vedapuri D, Cai J Y, et al. Mass transfer coefficient measurement in water/oil/gas multiphase flow[J]. ASME Journal of Energy Resources Technology, 2001, 123(2): 144- 149.

[10] Heuer J K, Stubbins J F. An XPS characterization of $FeCO_3$ films from CO_2 corrosion[J]. Corrosion Sci, 1999, 41: 1231.

[11] Vuppu A K, Jepson W P. The effect of temperature in sweet corrosion of horizontal multiphase carbon steel pipelines[C]//SPE 28809. Melbourne Australia: s. n., 1994.

[12] Schmitt G, Gudde T. Local mass transfer coefficients and local wall shear stresses at flow disturbances [C]//Corrosion/95. Orlando FL: NACE International, 1995: 102.

© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net