

深井油管 CO₂ 腐蚀规律及其应用研究

张春颜¹, 钱文辉², 郑玉萍³, 胡立新⁴, 刘学峰⁴

1. 克拉玛依致信公司, 新疆克拉玛依 834002
2. 中国石油西部管道新疆输油气分公司, 乌鲁木齐 830068
3. 新疆油田公司社会保险管理中心, 新疆克拉玛依 834000
4. 克拉玛依采丰实业有限公司, 新疆克拉玛依 834008

摘要 采用高温高压水介质, 测试研究了模拟现场工况环境中几种材料在不同井况环境下的动态腐蚀特征, 对腐蚀产物和速率变化特征进行了分析。结果表明, 不同井况环境下, 腐蚀产物特征和速率存在较大差异, 腐蚀速率最高值与最低值差别可达 5 倍以上; 在同一口井中的不同井段, 同种材料的腐蚀特征表现出极大的差异, 腐蚀产物形貌、与基体结合力以及腐蚀速率等方面各不相同, 其中以 1500—3500m 井段腐蚀较为严重, 1500m 以上腐蚀较轻, 而井底部位试样表面基本都形成具有较好结合力的腐蚀产物膜, 阻碍了腐蚀的发展; 模拟环境下, 同一口井中不同材料和不同井段间的耐蚀性也存在差别, 这种差别是多种影响因素共同作用的结果, 各影响因素的作用大小有所不同。可见, 深井或超深井中油管的 CO₂ 腐蚀, 需要针对各油井的具体状况以及 CO₂ 腐蚀的发生、发展规律和趋势, 对每一口具体井的不同井段进行有关温度、压力及流速的测试和计算, 找出可能发生严重 CO₂ 腐蚀的井段; 在研究油管的 CO₂ 腐蚀规律时, 需要综合考虑各种因素的协同作用。

关键词 CO₂ 腐蚀; 油管; 深井或超深井; 协同作用

中图分类号 TE38

文献标识码 A

doi 10.3981/j.issn.1000-7857.2012.36.007

CO₂ Corrosion Law and Its Application to Analysis of Tubing in Deep and Super Deep Wells

ZHANG Chunyan¹, QIAN Wenhui², ZHENG Yuping³, HU Lixin⁴, LIU Xuefeng⁴

1. Karamay Zhixin Engineering Co. Ltd., Karamay 834002, Xinjiang Uyghur Autonomous Region, China
2. Xinjiang Oil and Gas Transportation Branch, Western Pipeline Company of PetroChina, Urumqi 830068, China
3. Social Insurance Management Center of Xinjiang Oilfield, PetroChina, Karamay 834000, Xinjiang Uyghur Autonomous Region, China
4. Karamay Caifeng Industrial Co. Ltd., Karamay 834008, Xinjiang Uyghur Autonomous Region, China

Abstract The corrosion rate and characteristics of several kinds materials are studied under the *in situ* conditions of high pressure and high temperature in the stirring aqueous solution in a nickel-based alloy autoclave. The test results show that the corrosion rate and characteristics under different well conditions are different, the highest corrosion rate is 5 times greater than the lowest one. And in the same well, the corrosion rates of different materials and sections of a well are also different under the simulating test conditions. The differences come from the joint effects of multi-factors in different degrees. In different sections of a well, different corrosion characteristics of the same material are observed. As can be seen from the topography of the corrosion scales, the binding force of the corrosion scales with the base metal and the corrosion rate itself, the most serious corrosive section is at a depth from 1500m to 3500m, with the top 1500m part slightly corroded. At the bottom of the well, the corrosion is also gentle according to the formation of corrosion scales and the excellent binding force which would obstruct the corrosion process. Therefore, many factors should be considered when studying the CO₂ corrosion characteristics of tubing materials in deep or super deep wells, such as the tendency of the corrosion rate, and the conditions of

收稿日期: 2012-10-17; 修回日期: 2012-11-20

作者简介: 张春颜, 工程师, 研究方向为油气田腐蚀与防护, 电子信箱: xiang.li83@gmail.com

the well. The temperature, the pressure and the flow rate of each well in different sections should also be tested and calculated to find out the most serious section under the corrosion, conditions and the effects of different factors are not the same on the corrosion rate. Therefore, the joint effects of all factors should be considered when studying the CO₂ corrosion of tubing.

Keywords CO₂ corrosion; tubing; deep or super deep well; synergistic effect

0 引言

CO₂ 腐蚀问题一直是石油工业腐蚀与防护的一个研究热点。20 世纪 70 年代以来,由于深层含 CO₂ 气藏开发及注 CO₂ 强化开采工艺(EOR)等原油增产技术应用,使 CO₂ 对深井、超深井的腐蚀问题更趋严重,直接威胁到石油天然气工业安全生产^[1]。因此,如何解决油气生产和运输设施的 CO₂ 腐蚀问题成为油气田开发中公认的难题。迄今为止,对 CO₂ 腐蚀过程中阳极反应还未形成统一认识。研究表明,CO₂ 腐蚀往往表现为全面腐蚀和典型的沉积物下方局部腐蚀一起出现。现在普遍认为,油气井的 CO₂ 腐蚀应以局部腐蚀特性定义和评价预测,因为设备寿命常因局部腐蚀穿孔、断裂而终止,这时壁厚的均匀减薄并不严重。在含 CO₂ 的高温高压高矿化度水介质中,油套管会发生腐蚀,影响腐蚀速率的因素主要是 CO₂ 的分压、环境温度以及介质的组成等参数^[2-4]。但具体到深井或超深井时,由于温度和压力的变化范围较宽,各种影响因素的作用程度还需要进一步的试验和研究。本文在对某油田各深井和超深井现场腐蚀环境参数统计分析的基础上,选取典型井进行现场测试分析和室内高温高压试验评价,以研究不同井位及同一口井不同井段的腐蚀特征与发展规律,为制定防止和减缓油管腐蚀的防护措施提供依据。

1 实验方法

1.1 试验井号选定和试验参数确定

根据现场调研和测试结果,选定 6 口井进行测试。

试验所用工艺参数按下述方法确定:

(1) 溶液介质:现场取样测试。

(2) 试验温度:假设从井底到井口的温度分布为线性分布,利用井口和井底温度及井深值,计算得到各试验点的温度值。

(3) CO₂ 分压:根据井口压力、CO₂ 含量和井底流压,计算得到不同井深部位的 CO₂ 分压力。

(4) 介质流速:根据井筒中压力分布、油气比等有关参数,利用流体力学有关公式计算得到。

(5) 井段部位:根据 CO₂ 腐蚀的特点和所选 6 口井不同井段的环境参数情况,共选取 1500、2500、3500m 和井底 4 个井深部位进行试验。

实验用主要腐蚀介质成分以及不同井深部位的温度、压力、流速等相关的试验参数列于表 1、表 2。

1.2 试验装置和材料

试验采用动态模拟试验装置,即带旋转圆盘电极的高温高压釜。通过试样旋转模拟油管和油井产出液间的相对运动。试样材料为现场用油套管材料,选取 N80、P105 和 SM110

表 1 6 口井不同井段试验参数

Table 1 Test parameters for different sections of 6 wells

井号	井下 1500m								含铁 /(mg·L ⁻¹)	流速 /(m·s ⁻¹)
	总压/MPa	温度/℃	pH 值	氯离子/(10 ⁴ mg·L ⁻¹)	总矿化度/(10 ⁴ mg·L ⁻¹)	CO ₂ 浓度/%	CO ₂ 分压/MPa	CO ₂ 分压/MPa		
1	15	84	6.0	15.7	27.2	1.19	0.18	0.18	143	0.563
2	16.7	80	5.7	3.08	5.2	25.4	4.24	4.24	50	0.796
3	14.9	75	5.7	11.9	19.5	1.28	0.19	0.19	100	0.183
4	17.5	79	6.0	11.9	19.5	1.08	0.19	0.19	100	0.850
5	15.37	101	6.7	12.5	20.6	0.34	0.05	0.05	2.57	0.200
6	21.8	102	6.4	3.37	5.6	0.34	0.07	0.07	3	0.500
井下 2500m										
1	24.7	93	6.0	15.7	27.2	1.19	0.29	0.29	143	0.564
2	25.8	93	5.7	3.08	5.2	25.4	6.55	6.55	50	0.799
3	23.5	90	5.7	11.9	19.5	1.28	0.30	0.30	100	0.184
4	24.25	88	6.0	11.9	19.5	1.08	0.26	0.26	100	0.785
5	23.9	109	6.7	12.5	20.6	0.34	0.08	0.08	2.57	0.182
6	29.7	111	6.4	3.37	5.6	0.34	0.10	0.10	3	0.470

表 1 6 口井不同井段试验参数 (续)
Table 1 Test parameters for different sections of 6 wells (continued)

井号	井下 3500m								含铁 /(mg·L ⁻¹)	流速 /(m·s ⁻¹)
	总压/MPa	温度/°C	pH 值	氯离子/(10 ⁴ mg·L ⁻¹)	总矿化度/(10 ⁴ mg·L ⁻¹)	CO ₂ 浓度/%	CO ₂ 分压/MPa			
1	35	103	6.0	15.7	27.15	1.19	0.42	143	0.560	
2	35.5	106	5.7	3.08	5.19	25.4	9.02	50	0.800	
3	32	105	5.7	11.9	19.5	1.28	0.41	100	0.186	
4	31	97	6.0	11.9	19.47	1.08	0.33	100	0.750	
5	32.5	118	6.7	12.5	20.55	0.34	0.11	2.57	0.175	
6	37.7	119	6.4	3.37	5.59	0.34	0.13	3	0.460	
	井底									
1	50.1	115	6.0	15.7	27.2	1.19	0.60	143	0.560	
2	47.9	141	5.7	3.08	5.2	25.4	12.17	50	0.800	
3	41.6	121	5.7	11.9	19.5	1.28	0.53	100	0.186	
4	46.5	110	6.0	11.9	19.5	1.08	0.50	100	0.729	
5	58.2	135	6.7	12.5	20.6	0.34	0.20	2.57	0.169	
6	57	135	6.4	3.37	5.6	0.34	0.19	3	0.463	

表 2 6 口典型井腐蚀介质溶液配方 (单位:g/L)
Table 2 Solution formula of the corrosion media for 6 typical wells (unit: g/L)

井号	NaCl	Na ₂ SO ₄	NaHCO ₃ ⁻	MgCl ₂ ·6H ₂ O	CaCl ₂	KCl	FeCl ₂	FeCl ₃ ·6H ₂ O	pH 值
1	246.00	12.90	0.18	3.50	8.63	1.82	0.24	0.18	6.0
2	45.11	0.41	0.94	0.05	4.63	0.58	0.23	0.14	5.7
3	131.00	0.24	0.23	5.20	18.19	1.91	0.23	0.14	5.7
4	157.58	0.08	0.08	5.42	32.91	0.64	0.23	0.14	6.0
5	166.98	0.08	0.08	11.55	32.91	0.64	0.23	0.24	6.7
6	40.73	2.13	0.17	15.90	4.44	0.83	0.23	0.14	6.4

作为动态模拟试验材料,试验介质为模拟油田水介质。

2 试验结果和分析

2.1 腐蚀形貌和腐蚀产物分析

模拟所选 6 口井 1500、2500、3500m 井段和井底的腐蚀环境参数进行试验。试样经 48h 加速腐蚀后,表面均出现不同厚度的腐蚀产物膜,膜的颜色深浅不一,致密程度也各不相同。表 3 给出了 1 号井不同井深部位经 48h 腐蚀后的外观

形貌、腐蚀产物组成等的描述。可以看出,生产井油管材料动态腐蚀严重程度均有所不同,同一口井不同井段腐蚀的严重程度差别更大。表明在同一口井中,不同井段的环境腐蚀性各不相同;在同一环境中不同材料的耐蚀性也有所差别。

图 1 给出了模拟 2 号井 1500m 和 2500m 井段 3 种材料 48h 动态浸泡后的腐蚀形貌。可以看出,2500m 井段材料的腐蚀比井底严重,其试样表面腐蚀产物膜已经发生局部剥落,出现明显的腐蚀坑;1500m 处试样表面被一层黑色腐蚀产物

表 3 1 号井不同井深部位油套管材料腐蚀外观形貌和膜结构
Table 3 Macro-topography and structure of corrosion scales for Well 1 in different section

材料	材料井深/m			井底
	1500	2500	3500	
N80	薄而疏松的灰黑色膜,与基体结合力不牢	表面为一层厚的锈膜,与基体结合力差	试样一端出现较大较深的 MESA 腐蚀坑	表面附着一层浅灰色膜层,膜下有少量小浅蚀坑
P105	薄而疏松的灰黑色膜	表层疏松,表层下有一层较致密膜,膜下未见明显蚀坑	膜表面受冲蚀迹象明显,膜局部脱落,膜下基体出现浅蚀坑	试样表面均匀成膜,膜层致密且与基体结合良好
SM110	膜层疏松,与 P105 具有相同特征	基本未形成腐蚀产物膜,表面为大面积腐蚀浅坑	腐蚀产物膜断续覆盖基体,一端 MESA 腐蚀坑	膜层较致密,与基体结合良好,与 P105 近似

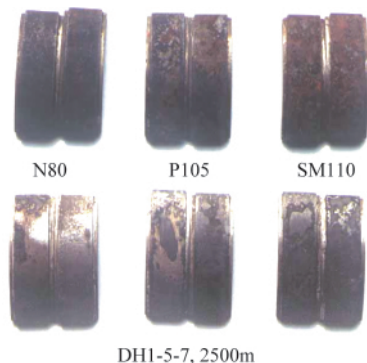


图1 2号井不同井段动态腐蚀形貌

Fig. 1 Macro-topography of dynamic corrosion in different section of Well 2

膜覆盖,未出现局部腐蚀;同一井深部位,3种材料腐蚀外观形貌没有显著差别,其他井也出现了类似结果,生成的腐蚀产物膜附着力不好,已出现剥落现象。此外,试验还发现,试样在经过动态浸泡后表面生成一层腐蚀产物膜,由于膜不够致密,致使试样发生膜下腐蚀,如图2所示。图2是模拟3号井3500m井段环境48h动态浸泡后试样在去除腐蚀产物后的外观形貌。可以看出,3种试样膜下均出现麻坑,其中中间的试样蚀坑较大,边沿整齐,为典型的MESA腐蚀形貌。



LN 2-22-3 1-5-7, 3500m(动态)

图2 3号井去除腐蚀产物后试样表面的蚀坑形状貌

Fig. 2 Macro-topography of the pitting in the sample after removal of corrosion scale in Well 3

2.2 不同井之间动态腐蚀速率测试结果及特征分析

图3绘出模拟6口生产井在2500m井段流动状态下3种材料在经过48h试验后的腐蚀速率柱形图。图4为同一口井不同井段油管材料的腐蚀速率。

由图3和图4可以看出,腐蚀速率值表现出以下特征:

(1) 不同井之间,腐蚀速率存在较大差别,最高可达5倍以上。在1500m井段,所选6口油井中,以1号腐蚀速率最高,其次是2号井,3号井腐蚀速率最小。

(2) 同一口井中,不同材料的耐蚀性也存在差别。其中以SM110耐蚀性较差;而不同材料的耐蚀性在不同井中差别也不一样。

(3) 同一口井不同井段腐蚀速率表现出十分明显的差别,井口和井底腐蚀速率较低,而井的中段腐蚀速率较高。

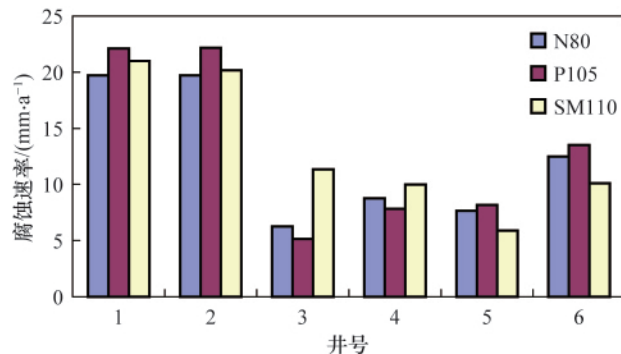


图3 6口典型油水井2500m井段模拟环境动态腐蚀速率

Fig. 3 Dynamic corrosion rate of 6 typical wells at 2500m section in simulating condition

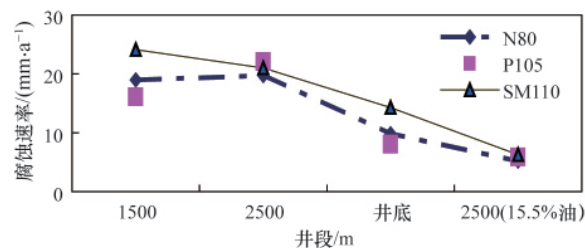


图4 1号油管材料动态腐蚀速率随井深变化情况

Fig. 4 Dynamical corrosion rate of tubing material No. 1 in different depth of the well

出现上述特征主要在于CO₂腐蚀是多种腐蚀因素综合作用的结果,这些影响因素之间有时互相制约,有时互相促进,某一单一因素作用大小与其他因素之间密切相关^[9]。比如,CO₂分压增大会促进腐蚀加速发展,但CO₂分压过高时会在较高温度下促进腐蚀产物膜的形成,降低腐蚀速率。因此,不同井套管材料在不同井段会表现出不同的耐蚀性。如腐蚀速率较高的1号井,在1500m和2500m井段,其温度为84℃和93℃,CO₂分压分别为0.19MPa和0.29MPa,流速在0.56m/s以上,正处在最易发生CO₂腐蚀的敏感温度范围之内;而腐蚀速率较低的3号井,尽管其CO₂分压与1号井接近,但1500m处温度只有75℃,流速则更低,只有0.183m/s,因此腐蚀速率比1号井小。

在井底段,腐蚀速率较低的原因主要在于井底温度较高,容易在金属表面形成结合力良好的腐蚀产物膜,这种钝化膜阻碍了腐蚀的进一步发展。如腐蚀较严重的2号和1号井,井底的温度均在110℃以上,2号井井底温度达到141℃,均处在钝化温度范围内,因此表现出较好的耐腐蚀性。

通过上述分析,则不难看出单井试验结果同动态腐蚀速率测试结果出现较大差异的原因。在进行动态环境中腐蚀影响因素试验研究时,遵循“以最恶劣情况下的腐蚀速率作为油管寿命预测的基础”这条国际上广泛采用的原则,因此腐蚀速率很高;而现在的单井试验,各种影响因素中,总有几种因素的作用不处在最能影响腐蚀速率的范围之内,所以

其综合作用的结果表现为腐蚀速率有所下降。

3 讨论

从上述试验结果及分析中可以看出,油套管 CO₂ 的腐蚀,往往是诸多因素共同作用的结果,尽管各因素的作用不太一致,但不能只简单地用某一种因素来描述深井或超深井油管套管的腐蚀规律,需要综合考虑各种因素的协同作用^[6-7]。如 1 号井,其发生腐蚀最严重的井段最可能在 2400—4000m 之间,在这一井段,并不是每一种腐蚀环境因素都是最恶劣的,如 CO₂ 分压就没有井底大,但在这一井段,其环境温度则是发生 CO₂ 腐蚀最敏感的区域,根据试验研究结果,如果综合考虑温度、CO₂ 分压、流体流速等腐蚀的主要影响因素,就能得出这一井段腐蚀发展速度最快、腐蚀最严重的结论,尤其是油管内壁的腐蚀。因此,要研究深井或超深井中油管的 CO₂ 腐蚀,需要针对各油井的具体状况及 CO₂ 腐蚀的发生、发展规律和趋势,对每一口具体井的不同井段进行有关温度、压力及流速的测试和计算,找出可能发生严重 CO₂ 腐蚀的井段,从而采取相应的防护措施。

4 结论

综合测试、分析和讨论结果可以得出,所选油田油管在模拟实际服役环境下的腐蚀特征具有如下规律:

(1) 在模拟现场工况环境,采用完全水介质进行试验条件下,动态环境中不同井之间腐蚀速率存在较大差别,最高值与最低值差别可达 5 倍以上。而模拟环境下,同一口井中不同材料间的耐蚀性也存在差别。

(2) 同一口井中不同井段,同种材料的腐蚀特征表现出

极大的差异,腐蚀产物的形貌、与基体的结合力及腐蚀速率等方面各不相同,其中以 1500—3500m 井段腐蚀较为严重,1500m 以上腐蚀较轻,而井底部位试样表面基本都形成具有较好结合力的腐蚀产物膜,阻碍了腐蚀的发展。

(3) 油管 CO₂ 的腐蚀,是多种影响因素共同作用的结果,各影响因素的作用大小有所差别,在研究油管的腐蚀规律时,需要综合考虑各种因素的协同作用。

参考文献 (References)

- [1] 张学元, 邸超, 雷良才. 二氧化碳腐蚀与控制[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000: 12.
Zhang Xueyuan, Di Chao, Lei Liangcai. Carbon dioxide corrosion and control[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2000: 12.
- [2] de Waard C, Lotz U. Prediction of CO₂ corrosion of carbon steel[R]// European Federation of Corrosion Publications no 13, Predicting CO₂ Corrosion in the Oil and Gas Industry. London: The Institute of Materials, 1994: 30-49.
- [3] Kernani M B, Smith L M. CO₂ corrosion control in oil and gas production: Design considerations[M]. European Federation of Corrosion, Number 23, Leeds: Maney Publishing, 1997.
- [4] Denpo K, Ogawa H. Fluid flow effects on CO₂ corrosion resistance of oil well materials[J]. *Corrosion*, 1993, 49(6): 442-445.
- [5] 许立铭, 董泽华, 范汉香. 油气田产出水中 CO₂ 和 HCO₃⁻对碳钢腐蚀的影响[J]. 天然气工业, 1996, 24(8): 53-55.
Xu Liming, Dong Zehua, Fan Hanxiang. *Natural Gas Industry*, 1996, 24(8): 53-55.
- [6] Xia Z, Chou K C, Szklarska-Smialowska Z. Pitting corrosion of carbon steel in CO₂-containing NaCl brine[J]. *Corrosion*, 1989, 45(8): 636-641.
- [7] Videm K, Dugstad A. Corrosion of carbon steel in an aqueous carbon dioxide environment: Part 1 Solution effects[J]. *Material Performance*, 1989, 28(3): 63-70.

(责任编辑 朱宇)

·学术动态·

“第一届全国软土工程学术会议”征文



“第一届全国软土工程学术会议”将于 2013 年 11 月 15—17 日在上海召开。此次大会是由中国土木工程学会土力学及岩土工程分会与软土工程专业委员会共同主办。

征稿范围:软土强度与变形特性;软土特性测试技术;软土基础工程理论设计与施工;软土地下工程理论设计与施工;软土地区重大工程实践;软土工程的其他问题。

全文截稿日期:2013 年 4 月 30 日。

通信地址:上海市四平路 1239 号同济大学地下建筑与工程系。

电子信箱:softsoilcom@163.com。

大会网站:http://geonjut.42137.east-icp.cn/show.asp?id=706。