

3Cr 管材在含氧气驱生产井中 腐蚀行为与防护研究

谷林¹, 周定照¹, 陈欢¹, 何松¹, 冯桓楮¹, 张智², 邢希金¹

(1.中海油研究总院有限责任公司, 北京 100028; 2.西南石油大学, 成都 610500)

摘要: **目的** 针对注含氧气体开发井筒管材腐蚀问题, 系统性开展生产井动态腐蚀实验研究, 明确注含氧气体开发井筒全寿命周期管材腐蚀速率的大小, 为全寿命周期防腐材质选择及防腐措施提供数据支撑和参考。**方法** 采用模拟渤海某油田生产井井口 (27 °C、2.0 MPa)、井中 (98 °C、13 MPa)、井底 (135 °C、18 MPa) 工况, 进行不同含氧量条件下的动态腐蚀实验, O₂ 含量占总气体的 3% (摩尔分数), 采用模拟油田伴生气组分 (CO₂ 含量占伴生气组分的 4.13%、总气体组分的 4.01%), 实验周期为 14 d, 实验材质 3Cr 管材, 对照组采用 13Cr 材质, 仅在井底工况进行试验分析。**结果** 由于生产井中 O₂ (3%) 和 CO₂ (4.01%) 共存, O₂ 对 CO₂ 腐蚀起到显著催化作用, 同时地层水电导率远高于注入井中的去离子水, 因而随含氧量的升高, 管材腐蚀速率急剧升高。3Cr 和 13Cr 材质的腐蚀速率均远高于极严重腐蚀等级, 单独使用材质防腐不适用于目标油田生产井工况。**结论** 针对氧气、二氧化碳协同腐蚀的工况特征, 应采用 3Cr 材质加咪唑啉类缓蚀剂进行防腐, 同时加强氧气浓度检测, 或者考虑采用 ISO 15156-3 推荐的双相不锈钢 22Cr、超级双相不锈钢 25Cr 或 28Cr。

关键词: 3Cr; 油套管; 注气开发; 含氧气驱; 腐蚀; 防护

中图分类号: TG172

文献标识码: A

文章编号: 1672-9242(2021)01-0036-07

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2021.01.006

The Research of Corrosion Behavior and Protection of 3Cr Pipes in Production Wells Containing Oxygen Flooding

GU Lin¹, ZHOU Ding-zhao¹, CHEN Huan¹, HE Song¹, FENG Huan-zhi¹, ZHANG Zhi², XING Xi-jin¹

(1. CNOOC Research Institute Co., Ltd, Beijing 100028, China; 2. Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China)

ABSTRACT: Aiming at the problem of pipe corrosion in oxygen-containing gas development wellbore, this paper has systematically carried out dynamic corrosion experiment research on production wells, clarified the corrosion rate of pipes in the life cycle of oxygen-containing gas development wellbore, so as to provide data support and reference for the selection of anti-corrosion materials and anti-corrosion measures during the whole life cycle. The wellhead (27 °C, 2.0 MPa), in-well (98 °C, 13 MPa), and bottom (135 °C, 18 MPa) working conditions of a production well in an oilfield in Bohai Sea are simulated to con-

收稿日期: 2020-09-29; 修订日期: 2020-11-19

Received: 2020-09-29; Revised: 2020-11-19

基金项目: 中国海洋石油集团有限公司重大项目所属课题 3 (YXKY-2018-ZY-03)

Fund: Supported by Subject #3 of Major Project of China National Offshore Oil Corporation (YXKY-2018-ZY-03)

作者简介: 谷林 (1988—), 男, 博士研究生, 工程师, 主要研究方向为油田化学。

Biography: GU Lin (1988—), Male, Ph. D. candidate, Engineer, Research focus: oilfield chemistry.

通讯作者: 邢希金 (1981—), 男, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为油田化学。

Corresponding author: XING Xi-jin (1981—), Male, Master, Senior engineer, Research focus: oilfield chemistry.

conduct dynamic corrosion experiments under different oxygen content conditions. O_2 content accounts for the total gas 3mol%, using simulated oilfield associated gas components (CO_2 content accounts for 4.13mol% of the associated gas components, 4.01mol% of the total gas components), the experiment period is 14 days, and the experiment material is 3Cr pipe. The control group is made of 13Cr material, and the test analysis is performed only in the bottom hole conditions. Due to the coexistence of O_2 (3mol%) and CO_2 (4.01mol%) in production wells, O_2 has a significant catalytic effect on CO_2 corrosion. At the same time, the conductivity of formation water is much higher than that of deionized water injected into wells, so the corrosion rate of pipes rises sharply with the increase of oxygen content. The test results show that the corrosion rates of 3Cr and 13Cr materials are much higher than the extremely severe corrosion level, and the use of materials alone for corrosion protection is not suitable for production well conditions in the target oilfield. In view of the characteristics of the synergistic corrosion conditions of oxygen and carbon dioxide corrosion, 3Cr material and imidazoline corrosion inhibitors should be used for corrosion protection, and oxygen concentration detection should be strengthened, or the use of duplex stainless steel 22Cr recommended by ISO 15156-3 and super duplex stainless steel 25Cr or 28Cr should be considered.

KEY WORDS: 3Cr; tubing and casing; gas injection development; oxygen flooding; corrosion; protection

渤海某油田具有高温 (135 °C)、高压 (储层压力 35 MPa)、高矿化度 (总矿化度在 12 300~14 200 mg/L 范围内) 特征, 复杂、恶劣的井下腐蚀环境使井下管柱面临严重的腐蚀问题, 严重影响油田的正常生产和经济效益。该油田采用注含氧气体开发, 采用含氧气体驱油有助于保持或提高油藏压力, 且原油发生低温氧化生成 CO_2 , 产生烟道气驱效应、原油溶胀效应、降黏度效应^[1-2]。低温氧化反应生热, 产生热膨胀、热降黏效应及轻质组分的抽提作用^[3-4]。

由于腐蚀介质中有氧气介入, 较仅存 CO_2 和 H_2S 的工况相比, 腐蚀情况更为复杂^[5], 在氧含量非常低的条件下 (<1 mg/L) 就能引起金属严重腐蚀^[6-7]。化学反应的控制因素在于金属表面钝化膜质量以及介质中溶解氧含量^[8]。据前期室内实验和数值模拟结果, 若含氧气体较早突破, 生产井含有较高浓度 CO_2 和未参与氧化的 O_2 , 存在 CO_2 与 O_2 共存腐蚀问题^[9], O_2 对 CO_2 腐蚀起到显著催化作用^[10-11]。目前大多研究针对注气井 O_2 腐蚀和生产井 CO_2 腐蚀, 忽略了生产井中 O_2 的腐蚀影响因素。国内外针对含氧腐蚀及防护的研究尚处于基础阶段, 关于氧腐蚀的预测方法和防腐尚未见文献报道, 对 O_2 腐蚀和 CO_2/O_2 共存的腐蚀机理及腐蚀规律未形成完善的理论体系。

从 20 世纪 80 年代末期开始, 国内的钢材生产企业宝钢、天钢以及阿根廷、日本等国家相继开始研究低合金钢, 特别是低含 Cr 钢, 其成本比碳钢稍高, 但防腐性能大大优于普通碳钢^[12]。文中针对注含氧气体开发井筒管材腐蚀与防护问题, 系统性开展 3Cr 管材在生产井动态腐蚀实验研究, 明确注含氧气体开发井筒全寿命周期管材腐蚀速率大小, 为全寿命周期防腐材质选择及防腐措施提供数据支撑和参考。

1 试验方案

针对 3Cr 材质腐蚀实验结果, 全面分析管材腐蚀

特性及其腐蚀影响因素, 结合实验室自主研发的高温高压釜(压力为 150 MPa、温度为 250 °C、容积为 5 L) 实验评价结果, 明确 3Cr 材质腐蚀速率随时间的变化规律, 找出管材是否满足服役要求, 综合分析井筒温度、压力、氧气含量、液相介质及其矿化度等影响因素下管材的适应性。样品耐腐蚀性能按照 GB/T 19291—2003《金属和合金的腐蚀 腐蚀试验一般原则》^[13]进行评价, 腐蚀产物处理参考 GB/T 16545—2015《金属和合金的腐蚀 腐蚀试样上腐蚀产物的清除》^[14], 实验目的在于测试样品在注含氧气体开发过程中的腐蚀速率大小。

实验用高温高压反应釜采用 C276 合金锻造, 通过蓝宝石视窗观察流动状况, 具有多种流道及流场变异选择, 可以在循环流动的情况下研究钢材的腐蚀情况及缓蚀剂效果评价。上下两个流道可模拟流速、气流持水率、元素硫是否附着于试片等流动因素对管材腐蚀的影响。装置示意图 1。

控制叶轮转速为 500 r/min, 需要测试腐蚀速率 (平行试样 4 个), 同时需要针对腐蚀产物膜进行 SEM 形貌分析以及 XRD 组分分析 (SEM、XRD 试样 1 个)。设计实验测试所需试样数量为 100 个。具体腐蚀实验过程包括试验样品前处理、实验前准备、实验周期内监控以及实验结束后处理四个步骤, 各个步骤注意事项如下所述。

1) 样品处理: 依据 ASTM G1—2003《腐蚀试样的制备、清洁处理和评定用标准实施规范》^[15], 使用石油醚清洗加工并进行表面镀 Cr 处理的试样, 除去附着的油, 然后使用酒精除水, 冷风吹干, 逐一测量试样尺寸, 并使用电子天平进行称量, 测试精确至 0.1 mg, 放入干燥箱中备用。

2) 实验前: 使用试样架将腐蚀挂片试样安放于高温高压实验釜中, 加入实验溶液, 持续通入实验组分的气体 2 h。根据工况条件确定温度和压力, 当高温高压实验釜达到实验条件时, 记录实验开始时间。

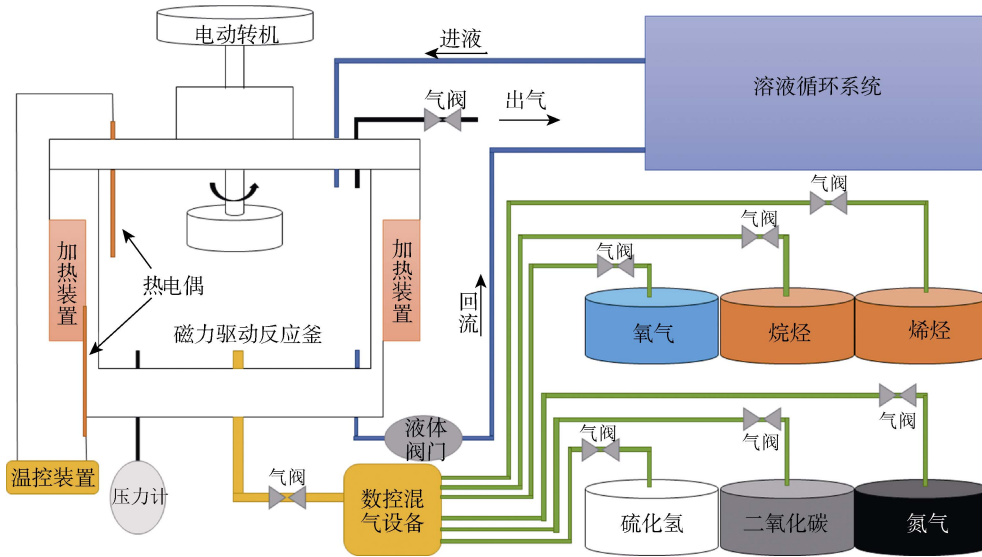


图1 高温高压釜多相流动态循环流动腐蚀试验装置

Fig.1 High-temperature autoclave multiphase flow dynamic circulation flow corrosion test device

3) 实验周期内：使用软件监控并记录高温高压实验釜温度、压力数值，确保温度压力稳定直至实验结束。

4) 实验结束后：取出试样，若腐蚀产物多、腐蚀速率大时，试样清洗前利用扫描电子显微镜 (Scanning Electron Microscope, SEM) 分析表面腐蚀产物微观形貌，并利用能谱分析仪 (Energy Dispersive Spectrometer, EDS) 分析腐蚀产物元素种类及含量，然后利用 X 射线衍射 (X-Ray Diffraction, XRD) 分析腐蚀产物元素化合物种类^[16]。剩余试样使用去膜液清洗，去除腐蚀产物。清除腐蚀产物的具体方法：使用六亚甲基四胺 10 g、盐酸 100 mL，加去离子水至 1 L 配制去膜液，将试样放入盛有去膜液的烧杯中，整体置于超声波清洗仪中进行清洗，直至试样表面腐蚀产物清洗干净。清洗后的试样立即使用自来水冲洗，并在过饱和碳酸氢钠溶液中浸泡 2~3 min 进行中和处理，然后再运用自来水冲洗、滤纸吸干，置于无水酒精或丙酮中浸泡 3~5 min 脱水，经冷风吹干放置一定时间后，使用精度为 0.1 mg 的电子天平称量，并记录。

按照 GB/T 18175—2000《水处理剂缓蚀性能的测定旋转挂片法》^[17]计算试样的腐蚀质量损失速率

$$r_{\text{corr}} = \frac{8.76 \times 10^4 \times (m_0 - m_t)}{S \cdot t \cdot \rho}$$

式中： r_{corr} 为腐蚀速率，mm/a； m_0 为实验前试样质量，g； m_t 为实验后试样质量，g； S 为试样受试总面积， cm^2 ； ρ 为试样材料的密度， g/cm^3 ； t 为实验时间，h。

根据目标油田特点，模拟生产井实际工况^[18]，分别针对生产井井口 (27 °C、2.0 MPa)、井中 (98 °C、13 MPa)、井底 (135 °C、18 MPa) 进行极限工况动态腐蚀实验。其中 O_2 含量占总气体的 3% (摩尔分数)，采用目标油田伴生气组分 (CO_2 含量占伴生气组分的 4.13%、总气体组分的 4.01%)。实验材质为 3Cr，腐蚀介质为模拟地层水 (pH 为 8.0、总矿化度为 13 402.7 mg/L，水型为 NaHCO_3)，实验周期为 14 d。实验后分别进行腐蚀产物 SEM 形貌观察以及 XRD 组分分析，分析对比生产井井口、井中、井底工况条件下 3Cr 管材的腐蚀性能，为生产井管材选择提供理论和数据支撑。对照组采用 13Cr 材质，仅对井底工况进行试验分析。详细实验条件及气体分压等参数见表 1。

2 结果与分析

根据 NACE RP0775—2005^[19]，认为平均腐蚀速率小于 0.025 mm/a 为轻微腐蚀，速率在 0.025~0.12 mm/a 为中度腐蚀，速率在 0.13~0.25 mm/a 为严重腐蚀，速率在 0.25 mm/a 以上为极严重腐蚀。

表 1 生产井不同含氧量条件下腐蚀实验介质及气体分压汇总

Tab.1 Corrosion test medium and gas partial pressure of production well under different oxygen content conditions

模拟位置	温度/°C	压力/MPa	O_2 分压/MPa	CO_2 分压/MPa	溶液	实验周期/d
井口	27	2	0.06	0.08	模拟	
井中	98	13	0.39	0.52	地层水	14
井底	135	18	0.54	0.72	(见表 2)	

表 2 模拟地层水组分
Tab.2 Simulated formation water composition

水样	水型	pH	$C(K^++Na^+)/$ ($mg \cdot L^{-1}$)	$C(Mg^{2+})/$ ($mg \cdot L^{-1}$)	$C(Ca^{2+})/$ ($mg \cdot L^{-1}$)	$C(Cl^-)/$ ($mg \cdot L^{-1}$)	$C(SO_4^{2-})/$ ($mg \cdot L^{-1}$)	$C(HCO_3^-)/$ ($mg \cdot L^{-1}$)	$C(CO_3^{2-})/$ ($mg \cdot L^{-1}$)	总矿化度/ ($mg \cdot L^{-1}$)
1#		8.0	4437	27	16	4653	67	3512	171	
2#		9.0	4352	15	16	5060	67	2712	78	
3#	NaHCO ₃	7.0	4706	19	152	5052	134	3570	300	
4#		8.0	4508	97	80	4254	384	4882	0	
平均		8.0	4500.8	39.5	66	4754.8	163	3669	137.3	13330.3

2.1 井口工况

样品腐蚀表面宏观形貌如图 2 所示, 表面发生均匀腐蚀, 附着一定量的腐蚀产物, 局部出现腐蚀产物堆积。

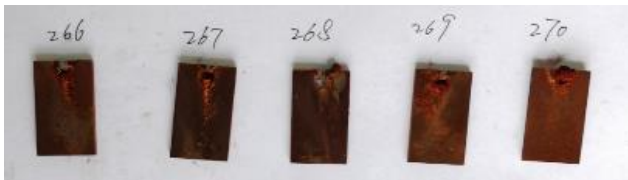


图 2 生产井井口 3Cr 管材试样腐蚀实验后表面宏观形貌
Fig.2 The surface macro morphology of 3Cr pipe samples at wellhead of production well after corrosion test

使用去膜液将 3Cr 腐蚀试样表面腐蚀产物清洗后, 宏观形貌如图 3 所示。表面试样编号清晰可见, 局部发生中度腐蚀。



图 3 生产井井口 3Cr 管材试样腐蚀实验后 (清洗后) 表面宏观形貌
Fig.3 The surface macro morphology of 3Cr pipe samples at wellhead of production well after corrosion test (after cleaning)

生产井井口 3Cr 管材试样腐蚀速率计算结果见表 3, 腐蚀速率为 0.1148 mm/a。SEM 形貌显示, 试样表面生成大量腐蚀产物, 局部腐蚀产物破裂, 该腐蚀产物膜破裂部位腐蚀产物堆积现象明显, 该腐蚀产物元素质量分数为 65.36%Fe+12.09%C+18.48%O+0.65%Ca+0.62%Mn+0.49%Cr+1.01%Na, 不同部位腐蚀产物含量稍有不同。采用 XRD 分析该腐蚀产物, 主要为 Fe₂O₃、羟基氧化铁、氢氧化铁、少量三氧化二铬以及盐结晶等。通过 3D 显微形貌测试点蚀坑尺寸, 点蚀开口宽度为 0.6 mm, 深度为 25 μm, 折算点蚀速率为 0.65 mm/a。

表 3 生产井井口 3Cr 管材试样腐蚀速率计算结果
Tab.3 Calculation results of corrosion rate of 3Cr pipe sample at wellhead of production well

试样编号	质量损失/g	腐蚀速率/ ($mm \cdot a^{-1}$)	平均腐蚀速率/ ($mm \cdot a^{-1}$)
266#	0.0468	0.1330	
267#	0.0384	0.1091	
268#	0.0406	0.1158	0.1148
269#	0.0354	0.1011	

2.2 井中工况

样品腐蚀表面宏观形貌如图 4 所示, 表面附着一层腐蚀产物, 局部腐蚀产物大量堆积, 分析认为与腐蚀产物晶体生长方式有关。使用去膜液将 3Cr 腐蚀试样表面腐蚀产物清洗后, 其宏观形貌如图 5 所示。表面发生严重均匀腐蚀, 粗糙且局部腐蚀坑较大, 试样厚度明显减薄, 腐蚀较为严重, 且易引发腐蚀失效风险。



图 4 生产井井中 3Cr 管材试样腐蚀实验后表面宏观形貌
Fig.4 The surface macro morphology of 3Cr pipe samples in the middle of production well after corrosion test



图 5 生产井井中 3Cr 管材试样腐蚀实验后 (清洗后) 表面宏观形貌
Fig.5 The surface macro morphology of 3Cr pipe samples in the middle of production well after corrosion test (after cleaning)

生产井井中 3Cr 管材试样腐蚀速率计算结果见表 4, 腐蚀速率为 2.0460 mm/a。SEM 形貌显示, 试样表面生成大量腐蚀产物, 腐蚀产物大面积破裂。该腐蚀产物膜破裂部位腐蚀产物堆积现象明显, 该腐蚀产物元素质量分数为 58.56%Fe+7.79%C+20.08%O+2.76%Cr, 不同部位腐蚀产物各组分含量稍有不同。该腐蚀产物主要为三氧化二铁、羟基氧化铁、氢氧化铁、少量三氧化二铬以及盐结晶等。通过 3D 显微形貌测试点蚀坑尺寸, 点蚀开口宽度为 2.3 mm, 深度为 43 μm, 折算点蚀速率为 1.12 mm/a。

表 4 生产井井中 3Cr 管材试样腐蚀速率计算结果

Tab.4 Calculation results of corrosion rate of 3Cr pipe sample in the middle of production well

试样编号	质量损失/g	腐蚀速率/ (mm·a ⁻¹)	平均腐蚀速率/ (mm·a ⁻¹)
262#	0.5918	1.6799	2.0460
263#	0.8194	2.3177	
264#	0.7458	2.1205	
265#	0.7270	2.0658	

2.3 井底工况

样品腐蚀表面的宏观形貌如图 6 所示, 表面明显堆积腐蚀产物, 腐蚀挂片试样被厚厚的腐蚀产物包裹。使用去膜液将 3Cr 腐蚀试样表面腐蚀产物清洗后, 其宏观形貌如图 7 所示。表面光泽丧失、呈凹凸不平的粗糙状态, 表面几乎被腐蚀掉一层, 试样厚度整体减薄, 试样编号亦被腐蚀得几乎看不清楚, 存在腐蚀失效的风险。



图 6 生产井井底 3Cr 管材试样腐蚀实验后表面宏观形貌
Fig.6 The surface macro morphology of 3Cr pipe samples at the bottom of production well after corrosion test



图 7 生产井井底 3Cr 管材试样腐蚀实验后 (清洗后) 表面宏观形貌

Fig.7 The surface macro morphology of 3Cr pipe samples at the bottom of production well after corrosion test (after cleaning)

生产井井底 3Cr 管材试样腐蚀速率计算结果见表 5, 腐蚀速率达到 3.3144 mm/a。SEM 形貌显示, 试样表面生成大量腐蚀产物, 腐蚀产物大面积破裂。该腐蚀产物膜破裂部位腐蚀产物堆积现象明显, 该腐蚀产物元素质量分数为 58.56%Fe+7.79%C+20.08%O+10.7%Cr, 存在 Cr 富集。该腐蚀产物主要为三氧化二铁、羟基氧化铁、氢氧化铁、少量三氧化二铬以及盐结晶等。通过 3D 显微形貌测试点蚀坑尺寸, 点蚀开口宽度为 6.2mm, 深度为 41 μm, 折算点蚀速率 1.07 mm/a。

表 5 生产井井底 3Cr 管材试样腐蚀速率计算结果

Tab.5 Calculation results of corrosion rate of 3Cr pipe sample at the bottom of production well

试样编号	质量损失/g	腐蚀速率/ (mm·a ⁻¹)	平均腐蚀速率/ (mm·a ⁻¹)
2105#	1.1572	3.3057	3.3144
2107#	1.1931	3.4079	
2108#	1.3390	3.8256	
2110#	2.7184	2.7184	

对照组样品腐蚀表面宏观形貌如图 8 所示, 表面出现腐蚀产物大量堆积的现象, 且生长形式稍有不同。使用去膜液将 13Cr 腐蚀试样表面腐蚀产物清洗后, 其宏观形貌如图 9 所示。表面均匀腐蚀, 表层已被腐蚀溶解, 试样编号被腐蚀得看不清楚, 腐蚀较为严重, 易引发腐蚀失效等风险。



图 8 生产井井底 13Cr 管材试样腐蚀实验后表面宏观形貌
Fig.8 The surface macro morphology of 13Cr pipe samples at the bottom of production well after corrosion test



图 9 生产井井底 13Cr 管材试样腐蚀实验后 (清洗后) 表面宏观形貌

Fig.9 The surface macro morphology of 13Cr pipe samples at the bottom of production well after corrosion test (after cleaning)

生产井井底 13Cr 管材试样腐蚀速率计算结果见表 6, 腐蚀速率达到 2.5354 mm/a。SEM 形貌显示,

试样表面覆盖一定厚度、主要组分为 Fe、Cr 等基体组分的腐蚀产物, 腐蚀产物膜局部破裂, 局部腐蚀产物明显堆积。其中腐蚀产物膜元素质量分数为 18.41%Fe+23.77%O+7.29%Cl+0.13%Na+50.19%Cr+0.02%K+0.13%Ca, 局部充填带有盐结晶的堆积物, 该堆积物元素质量分数为 7.48%Fe+21.39%C+14.7%O+29.92%Na+1.25%Cr+24.39%Cl, 分析认为表面局部盐结晶充填在腐蚀产物之中是引发腐蚀产物破裂及局部腐蚀加速的原因。该腐蚀产物主要为三氧化二铬、三氧化二铁、羟基氧化铁、氢氧化铁以及少量盐结晶等。通过 3D 显微形貌测试点蚀坑尺寸, 点蚀开口宽度为 0.8 mm, 深度为 25 μm , 折算点蚀速率 0.65 mm/a。

表 6 生产井井底 13Cr 管材试样腐蚀速率计算结果

Tab.6 Calculation results of corrosion rate of 13Cr pipe sample at the bottom of production well

试样编号	质量损失/g	腐蚀速率/ ($\text{mm}\cdot\text{a}^{-1}$)	平均腐蚀速率/ ($\text{mm}\cdot\text{a}^{-1}$)
161#	0.8505	2.4105	2.5354
162#	0.8978	2.5759	
163#	0.9681	2.7557	
166#	0.8460	2.3993	

2.4 数据分析

根据 NACE RP0775 腐蚀等级分类, 将注气井、生产井井口、井中、井底腐蚀速率分为轻度腐蚀(均匀腐蚀速率 <0.025 mm/a)、中度腐蚀(均匀腐蚀速率为 0.025~0.125 mm/a)、严重腐蚀(均匀腐蚀速率为 0.125~0.254 mm/a)和极严重腐蚀(均匀腐蚀速率 ≥ 0.254 mm/a)四个等级。根据生产井管材腐蚀分析结果, 生产井井口、井中、井底工况中, 随着井筒温度压力的升高, O_2 和 CO_2 分压不断增大, 3Cr 管材腐蚀速率急剧升高, 生产井不同部位 3Cr 管材腐蚀速率变化关系曲线如图 10 所示。

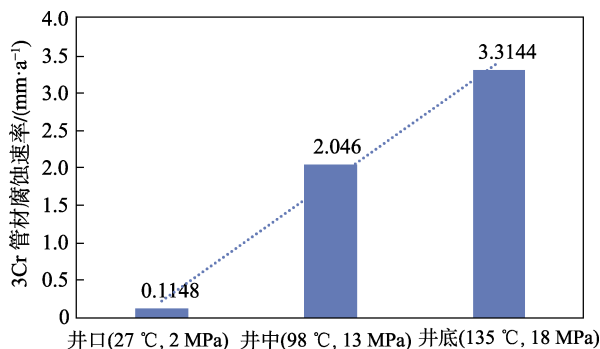


图 10 生产井不同部位 3Cr 管材腐蚀速率变化关系曲线
Fig.10 Corrosion rate change curve of 3Cr pipe in different parts of production well

对于生产井来说, 因 O_2 和 CO_2 共存、且含量分别达到 3%和 4.01%, 以氧腐蚀、二氧化碳腐蚀协同

腐蚀作用为主, O_2 对 CO_2 腐蚀起到显著催化作用。同时地层水矿化度为 13 330.25 mg/L, 其中 Cl^- 质量浓度为 4754.8 mg/L, 电导率远高于注气井中的去离子水, 因而随含氧量的升高, 管材腐蚀速率急剧升高。生产井井口属湿 CO_2 腐蚀环境, 模拟实验结果表明, 3Cr 腐蚀速率为中度等级, 在生产井井口工况中应采取一定防腐措施。生产井井中和井底属高温、湿 CO_2 腐蚀环境, ISO 15156-3^[20]推荐使用双相不锈钢 22Cr、超级双相不锈钢 25Cr 或 28Cr。模拟实验结果表明, 在生产井井中、井底工况中, 3Cr 材质的腐蚀速率均远高于极严重腐蚀等级, 不适用于生产井工况; 而 13Cr 管材在井底的高温、湿 CO_2 且含 O_2 的环境中腐蚀速率高于极严重腐蚀等级, 需采用额外防腐措施。

2.5 生产井腐蚀防护方案

根据目标油田套管强度校核, 生产井井底 9-5/8" 套管最小允许腐蚀厚度为 1.499 mm, 单纯采用 3Cr 或 13Cr 材质防腐, 分别在 0.452 a 和 0.591 a 后会失效。由实验结果出发, 针对目标油田的高温高压含氧腐蚀环境, 推荐采用 3Cr 材质加缓蚀剂进行防腐, 同时加强氧气浓度检测, 缓蚀剂加注量需要根据氧气浓度检测结果来优化。

根据模拟动态腐蚀实验工况条件及腐蚀速率大小, 调研发现大多数油田注气井采用咪唑啉类缓蚀剂。该类缓蚀剂无毒、无刺激性气味, 对人体及周围环境没有危害, 属于环境友好型缓蚀剂, 而且咪唑啉缓蚀剂在各种酸性介质中均具有较好的耐蚀性能, 可通过覆盖效应和提高腐蚀反应的活化能来防止氧气和二氧化碳对管柱的腐蚀, 防腐作用高效, 其缓蚀效率最高可达 90%~98%。

缓蚀剂的加注量需要考虑现场工况条件下井管的尺寸、井管深度、注气量及产量同时兼顾缓蚀剂自身的理化性能, 对加注周期及加注量的研究应遵循“少量多次”的原则, 并对其进行具体量化合理的计算。

3 结论

1) 生产井以氧腐蚀、二氧化碳腐蚀协同腐蚀作用为主, O_2 对 CO_2 腐蚀起到显著催化作用, 同时地层水矿化度为 13 330.25 mg/L, 其中 Cl^- 的质量浓度为 4754.8 mg/L, 电导率远高于注气井中的去离子水, 因而随含氧量的升高, 管材腐蚀速率急剧升高。

2) 模拟目标油田生产井井口、井中、井底三种工况进行腐蚀质量损失实验, 实验结果表明, 3Cr 材质的腐蚀速率(井口 0.1148 mm/a、井中 2.046 mm/a、井底 3.3144 mm/a)、13Cr 材质的腐蚀速率 2.5354 mm/a 均远高于极严重腐蚀等级, 单独使用材质防腐不适用于目标油田生产井工况。

3) 针对氧气、二氧化碳协同腐蚀工况特征, 应

采用 3Cr 材质加咪唑啉类缓蚀剂进行防腐,同时加强氧气浓度检测,或者考虑采用 ISO 15156-3 推荐的双相不锈钢 22Cr、超级双相不锈钢 25Cr 或 28Cr。

参考文献:

- [1] 郑继龙, 翁大丽, 高启超, 等. 渤海 K 油田空气驱对原油低温氧化影响研究[J]. 钻采工艺, 2019, 42(2): 60-63.
ZHENG Ji-long, WENG Da-li, GAO Qi-chao, et al. Influence of air drive on low temperature oxidation of crude oil in K oilfield at Bohai[J]. Drilling & production technology, 2019, 42(2): 60-63.
- [2] 王杰祥, 来轩昂, 王庆, 等. 中原油田注空气驱油试验研究[J]. 石油钻探技术, 2007, 35(2): 5-7.
WANG Jie-xiang, LAI Xuan-ang, WANG Qing, et al. Experimental studies of displacement using air injection in Zhongyuan oilfield[J]. Petroleum drilling techniques, 2007, 35(2): 5-7.
- [3] 付治军. 渤南罗 36 块空气驱油室内实验研究[D]. 青岛: 中国石油大学(华东), 2008.
FU Zhi-jun. Laboratory studies for oil displacement by air injection in Bonan Luo36 reservoir[D]. Qingdao: China University of Petroleum (East China), 2008.
- [4] 王正茂, 廖广志, 蒲万芬, 等. 注空气开发中地层原油氧化反应特征[J]. 石油学报, 2018, 39(3): 314-319.
WANG Zheng-mao, LIAO Guang-zhi, PU Wan-fen, et al. Oxidation reaction features of formation crude oil in air injection development[J]. Acta petrolei sinica, 2018, 39(3): 314-319.
- [5] 张卫兵, 翁选洲, 檀为建, 等. 注空气驱套管材质腐蚀规律与机理研究[J]. 石油与天然气化工, 2018, 47(3): 67-72.
ZHANG Wei-bing, WENG Xuan-zhou, TAN Wei-jian, et al. Study on corrosion law and mechanism of air injection casing[J]. Chemical engineering of oil & gas, 2018, 47(3): 67-72.
- [6] 祁丽莎, 陈明贵, 王小玮, 等. 塔河油田注气井井筒氧腐蚀机理研究[J]. 石油工程建设, 2016(6): 70-72.
QI Li-sha, CHEN Ming-gui, WANG Xiao-wei, et al. Study of oxygen corrosion mechanism in wellbore tube for gas injection in Tahe oilfield[J]. Petroleum engineering construction, 2016(6): 70-72.
- [7] 王磊, 明锐, 王新虎, 等. S135 钻杆钢在钻井液中的氧腐蚀行为[J]. 石油机械, 2006, 34(1): 1-4.
WANG Lei, MING Rui, WANG Xin-hu, et al. The oxygen corrosion behavior of S135 drill pipe steel in drill fluid[J]. China petroleum machinery, 2006, 34(1): 1-4.
- [8] 李晓东. 注空气过程中井下管柱氧腐蚀规律及防护实验研究[J]. 科学技术与工程, 2018, 18(35): 18-25.
LI Xiao-dong. Experimental study on oxygen corrosion law and protective of down hole string in air injection process[J]. Science technology and engineering, 2018, 18(35): 18-25.
- [9] 冯兆阳, 万里平, 李皋, 等. 注空气驱管材的腐蚀与防护研究现状[J]. 全面腐蚀控制, 2015, 29(2): 62-66.
FENG Zhao-yang, WAN Li-ping, LI Gao, et al. The research review of corrosion and protection of pipeline in high pressure air injection[J]. Total corrosion control, 2015, 29(2): 62-66.
- [10] 李德祥, 张亮, 崔国栋, 等. 新疆油田低渗透区块空气驱实验研究[J]. 科学技术与工程, 2015, 15(9): 180-184.
LI De-xiang, ZHANG Liang, CUI Guo-dong, et al. Experimental study of air injection for IOR in low permeability reservoir of Xinjiang oilfield[J]. Science technology and engineering, 2015, 15(9): 180-184.
- [11] 何素娟, 陈圣乾, 赵大伟, 等. L80 油管腐蚀失效原因分析[J]. 石油矿场机械, 2011, 40(6): 21-25.
HE Su-juan, CHEN Sheng-qian, ZHAO Da-wei, et al. Corrosion failure analysis of L80 tubing[J]. Oil field equipment, 2011, 40(6): 21-25.
- [12] 何松, 邢希金, 刘书杰, 等. 硫化氢环境下常用油井管材质腐蚀规律研究[J]. 表面技术, 2018, 47(12): 14-20.
HE Song, XING Xi-jin, LIU Shu-jie, et al. Corrosion rules of commonly used oil well pipes in hydrogen sulfide environment[J]. Surface technology, 2018, 47(12): 14-20.
- [13] GB/T 19291—2003, 金属和合金的腐蚀 腐蚀试验一般原则[S].
GB/T 19291—2003, Corrosion of metal and alloys—General principles for corrosion testing[S].
- [14] GB/T 16545—2015, 金属和合金的腐蚀 腐蚀试样上腐蚀产物的清除[S].
GB/T 16545—2015, Corrosion of metals and alloys—Removal of corrosion products from corrosion test specimens[S].
- [15] ASTM G1—2003, Standard practice for preparing, cleaning, and evaluating corrosion test specimens[S].
- [16] 刘会, 赵国仙, 韩勇, 等. Cl⁻对油套管用 P110 钢腐蚀速率的影响[J]. 石油矿场机械, 2008, 37(11): 44-48.
LIU Hui, ZHAO Guo-xian, HAN Yong, et al. The effect of Cl⁻ on the corrosion rate of P110 steel used in tubing and casing[J]. Oil field machinery, 2008, 37(11): 44-48.
- [17] GB/T 18175—2000, 水处理剂缓蚀性能的测定旋转挂片法[S].
GB/T 18175—2000, Determination of corrosion inhibition performance of water treatment agents—Rotation specimen method[S].
- [18] 冯恒楷, 邢希金, 谷林, 等. 高温高压高含硫气井 T95 技术套管腐蚀实验研究[J]. 表面技术, 2018, 47(12): 21-29.
FENG Huan-zhi, XING Xi-jin, GU Lin, et al. Corrosion behavior of T95 casing in high temperature high pressure and high H₂S Condition[J]. Surface technology, 2018, 47(12): 21-29.
- [19] NACE RP0775—2005, Standard recommended practice-preparation, installation, analysis, and interpretation of corrosion coupons in oilfield operations[S].
- [20] ISO 15156-3: 2015, Petroleum and Natural gas industries—Materials for Use in H₂S-containing environments in oil and gas production Part 3: Cracking-resistant CRAs (Corrosion-resistant Alloys) and other alloys[S].