

专题——陕西延长石油(集团)有限责任公司表面技术相关优秀成果

CO₂ 环境下油管腐蚀与涂层油管应用研究王珂¹, 储开建², 马彬¹, 朱世东¹, 尹志福¹, 张永强¹

(1.陕西延长石油(集团)有限责任公司研究院, 西安 710075;

2.陕西延长石油(集团)有限责任公司炼化公司 延安石油化工厂, 陕西 延安 727406)

摘要:目的 分析评价 TK70 和 DPC 两种涂层油管在鄂尔多斯盆地某油田现场 CO₂ 腐蚀环境中的防腐防垢性能。方法 模拟现场 CO₂ 驱油腐蚀工况条件, 通过高温高压釜进行耐腐蚀和防垢性能试验, 对 TK70 和 DPC 两种涂层油管试样(封边和未封边)进行了分析评价, 对比了涂层油管试样在高温高压釜试验前后结垢的形貌特征, 对腐蚀油管进行腐蚀特征和能谱分析。采用 8 口油井采出水作为腐蚀介质溶液, 进行室内挂片腐蚀试验, 并对比 TK70 涂层和普通 J55 油管试样的平均腐蚀速率。结果 腐蚀油管内壁有较为严重的局部腐蚀现象, 能谱分析表明腐蚀产物主要是 FeCO₃ 及少量 CaCO₃ 沉积物。耐腐蚀性能试验表明, 两种内涂层均未发生鼓泡和边缘剥落, 耐腐蚀性良好。8 口油井采出水作为试验介质, 测得普通 J55 油管和 TK70 涂层油管试样(未封边)的腐蚀速率平均值分别为 0.145~0.363 mm/a 和 0.015~0.059 mm/a。涂层表面结垢不明显, 而金属基体表面一侧结垢明显, 试验介质溶液的失钙镁率分别为 231.77%和 796.51%, 涂层在一定程度上可以防止结垢。结论 TK70 和 DPC 两种涂层油管具有良好的防腐防垢性能, TK70 涂层油管在模拟工况条件下的腐蚀速率满足≤0.076 mm/a 的标准要求, 在 CO₂ 腐蚀环境下有良好的适用性。

关键词: TK70; DPC; 涂层; 油管; 防腐; 防垢

中图分类号: TG172 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2016)08-0001-06

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2016.08.001

Tubing Corrosion and Application of Coated Tubing in CO₂ EnvironmentWANG Ke¹, CHU Kai-jian², MA Bin¹, ZHU Shi-dong¹, YIN Zhi-fu¹, ZHANG Yong-qiang¹

(1. Research Institute of Shaanxi Yanchang Petroleum (Group) Co., Ltd, Xi'an 710075, China; 2. Yan'an Petrochemical Plant of Shaanxi Yanchang Petroleum (Group) Co., Ltd Refining & Petrochemical Company, Yan'an 727406, China)

ABSTRACT: **Objective** To analyze and evaluate the corrosion resistance and antiscaling performance of TK70 and DPC coated tubings in the CO₂ corrosion environment of a field in Ordos Basin. **Methods** Corrosion conditions of CO₂ oil displacement in oil-field were simulated. Corrosion resistance test and anti-scaling performance test were conducted by a high temperature and pressure vessel. Samples of TK70 and DPC coating tubings (covered & uncovered tubing) were analyzed and evaluated. The morphology

收稿日期: 2016-04-01; 修订日期: 2016-06-02

Received: 2016-04-01; **Revised:** 2016-06-02

基金项目: “863 计划”资助项目(2012AA050103); 国家科技支撑计划项目(2012BAC26B00)

Fund: Supported by “863” Program Funding (2012AA050103) and National Science and Technology Planning Project (2012BAC26B00)

作者简介: 王珂(1982—), 男, 硕士, 工程师, 主要研究方向为石油工程材料。

Biography: WANG Ke (1982—), Male, Master, Engineer, Research focus: petroleum engineering materials.

characteristics of the two samples before and after high temperature and high pressure vessel test were compared. Then corrosion characteristic and energy spectrum analysis was carried out for corrosion tubing. Water produced in eight wells was used as the solution of the corrosion medium to have an indoor coupon corrosion test. Then comparison was made between the average corrosion rate of TK70 coating and common J55 tubing sample. **Results** There was a serious local corrosion in the inner wall of the tubing. Energy spectrum analysis showed corrosion products were mainly FeCO_3 and a few sediment of CaCO_3 . Corrosion resistance test showed the two kinds of inner coatings had no blister or edge peeling and had good corrosion resistance. The water produced from the eight wells was used as the test medium. The average corrosion rate of common J55 tubing and TK70 coated tubing specimens (uncovered) was respectively 0.145~0.363 mm/a and 0.015~0.059 mm/a. Scaling on coating surface was not obvious but that on the metal substrate surface was obvious. The loss rate of Ca and Mg of test medium solution was respectively 231.77% and 796.51%. Scaling could be prevented by coating to a certain extent. **Conclusion** TK70 and DPC coated tubings have good corrosion resistance and anti-scaling performance. Average corrosion rate of TK70 coating tubing meets the required standard value ≤ 0.076 mm/a in simulated conditions. It enjoys good applicability in CO_2 corrosion environment.

KEY WORDS: TK70; DPC; coating; tubing; anticorrosive; antiscaling

在石油开采的过程中,生产井介质溶液里的 CO_2 会对井下油管产生腐蚀破坏^[1-2],严重影响油井的安全生产。鄂尔多斯盆地某油田经过多年开发,乔家洼、青阳岔等老区块已进入中高含水及大规模注水开发时期,生产井的油管腐蚀结垢等问题日渐突出,少量生产井还存在明显的偏磨结蜡现象。随着开始采用 CO_2 强化采油工艺增产措施,油水井腐蚀工况日趋复杂,井下油管出现了不同程度的腐蚀结垢问题。

在生产实践中,控制油井油管腐蚀结垢往往选用“碳钢+缓蚀剂”、“耐蚀合金”或“涂层+外加电流阴极保护”等方式,考虑到经济性问题,选用高级不锈钢(如超级 13Cr、双相不锈钢、镍基合金等材质)进行防腐则极少^[3-4]。而内涂层油管有很多优点,主要表现在:1)能大大延长油管的使用寿命;2)可以防止或减少腐蚀和结垢;3)减少了对输送介质的污染;4)延长了清管周期;5)提高了管内介质的流动效率;6)降低了输送过程中的动力损耗等^[5-6]。通过模拟鄂尔多斯盆地某油田 CO_2 驱油腐蚀工况,对比 TK70 和 DPC 两种涂层油管的防腐防垢性能,并进行室内评价,以判断在较恶劣 CO_2 腐蚀工况环境下,TK70 和 DPC 两种涂层油管的防腐防垢性能。

1 实验

1.1 高温高压试验

在高温高压条件下,石油工业广泛采用失重法

对内涂层油管进行腐蚀评价。室内试验采用高温高压釜^[7-8](型号 TFCZ-3 L(或 10 L),25 MPa/250 °C)来模拟鄂尔多斯盆地某油田现场的腐蚀工况环境。

试验前,腐蚀介质溶液不进行除氧,腐蚀介质溶液为鄂尔多斯盆地某油田现场采出水。将 TK70 和 DPC 两种涂层油管试样固定在高温高压釜的旋转轴上,然后将高温高压釜进行密封处理。先通入 15 MPa 的 N_2 测试高温高压釜的密封性,确定高温高压釜密封良好后,加热升温至 55 °C,通入 CO_2 并保持一定时间,直至 CO_2 充分溶解并稳定在试验预设压力,然后通入 N_2 使高温高压釜的总压达到 15 MPa。试验周期为 7 d(168 h)。试验完毕后取出涂层油管试样,清水清洗后用无水乙醇脱水,然后用吹风机冷风吹干,用数码相机拍摄涂层试样表面的宏观形貌。

1.2 耐腐蚀性能试验

选用 TK70 和 DPC 两种内涂层油管^[9-10],其各项基本性能参数(见表 1)均达到 SY/T 6717—2008《油管和套管内涂层技术条件》标准规定的要求。从 J55 2^{7/8} 内涂层油管上使用线切割截取所用的涂层试样,尺寸为 50 mm×30 mm×5 mm,每种涂层在各试验条件下取 6 个平行试样,其中 3 个使用 704 胶封边处理,3 个不封边处理。试验的腐蚀介质溶液为鄂尔多斯盆地某油田现场采出水。

采用从现场 8 口生产井取回的采出水作为腐蚀介质溶液进行室内挂片试验,试验采用的试样材质分别为 TK70 涂层油管(试样未封边)和普通 J55 油管钢。对 2 种试样进行对比,得出在 8 种不同腐

蚀介质溶液中的腐蚀速率。J55 钢的尺寸为标准型（50 mm×10 mm×3 mm），平行试样各 3 个，流速设定为 0.3 m/s，水浴温度控制在 35 ℃。其他参数和高温高压釜试验操作过程见 1.1 节。

表 1 TK70 和 DPC 涂层基本性能参数
Table 1 Basic performance parameters of TK70 and DPC

涂层型号	TK70	DPC
涂料类型	环氧-酚醛（粉末）	环氧-酚醛（液体涂料）
涂层颜色	红色	黄褐色
涂层膜厚	200~500 μm	150~300 μm
耐温性能	≤107 ℃	在泥浆循环条件下，经受所有温度
耐压性能	达到管子的屈服极限	达到管子的屈服极限
耐酸碱范围	pH 值 3~13	pH 值 3~12.5
附着力	A 级	A 级

1.3 防垢性能试验

防垢性能评价试验选用 TK70 涂层油管试样和 DPC 涂层油管试样各 3 个，试样也是取自 J55 2^{7/8} 内涂层油管。试样一侧涂覆有涂层，另一侧为 J55 钢裸露的金属基体表面。在高温高压釜中加入 CO₂，直至 CO₂ 充分溶解并稳定在试验预设压力，通入 N₂ 后的总压达到 15 MPa 时，通过控制高压釜阀门放气，使高压釜内的压力逐渐降低至常压。试验过程中保持温度不变，其他参数和高温高压釜试验操作过程见 1.1 节，试验的介质溶液为鄂尔多斯盆地某油田现场采出水。

试验介质溶液失钙镁率计算公式如下：

$$\eta = \frac{\rho_1 - \rho_0}{\rho_0} \times 100\%$$
 (1)

式中：η 为失钙镁率（%）；ρ₀ 为实验后水样中的 Ca 和 Mg 质量浓度（g/L）；ρ₁ 为原始水样中的 Ca 和 Mg 质量浓度（g/L）。

2 油管腐蚀特征

图 1 和图 2 分别为鄂尔多斯盆地某油田现场取出的油管内壁表面宏观和微观腐蚀形貌特征。从宏观上看，油管内壁外观特征显示腐蚀经历了多个阶段：先是经历了全面腐蚀（主要为介质溶液中溶解氧腐蚀等），然后又受到了局部腐蚀（主要为微生物腐蚀等）。油管内壁表面分布着大小、形状不一

的腐蚀坑，腐蚀坑未穿透油管管壁。油管表面较均匀地覆盖着一层紧密的黑色腐蚀产物膜，腐蚀产物膜较硬，没有其他明显的可见残留腐蚀产物，在与油管接触的黑色腐蚀产物下，不同程度地发生了较严重的局部腐蚀（见图 1）。局部腐蚀是腐蚀从油管表面局部地区开始，并在这些地区有选择地进行，进而导致油管的局部损坏，往往在发生局部腐蚀的区域容易形成点蚀坑。点腐蚀隐蔽性较强，危险性很大，虽然宏观腐蚀量很小，不易发现，但是活性溶解继续深入，再形成应力集中，会加速油管破坏，继而导致穿孔失效^[11-12]。从微观上看，普通 J55 油管表面腐蚀形态呈现“坑洞”，大腐蚀坑中又有数个较小的腐蚀坑，腐蚀坑中呈“泥花状”（见图 2）。



图 1 油管内壁宏观腐蚀形貌
Fig.1 Macro corrosion morphology of tubing inner wall

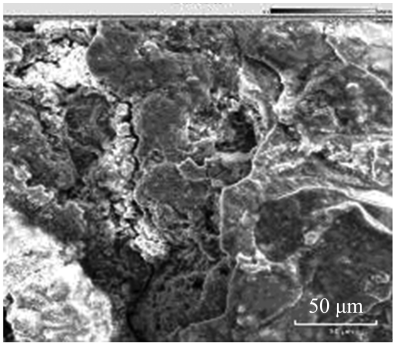


图 2 油管内壁微观腐蚀形貌
Fig.2 Micro corrosion morphology of tubing inner wall

将生产井腐蚀油管内壁表面作面扫描能谱分析（见图 3）。可以看出，腐蚀产物膜中的主要成分有 Fe、O、C、Ca 以及少量的其他元素，其中 Fe、O、Ca 三种元素的含量较高。从而分析得出，腐蚀产物膜主要为铁的氧化物（FeCO₃）及少量含 Ca²⁺碳酸盐（CaCO₃）的沉积物，另外 Ca²⁺和 Mg²⁺等离子是产生垢物的主要成分。此外，腐蚀产物膜中还有可能包含一些材质中未参与电化学反应的成分或形态，如 Fe₃C 及合金元素氧化物等，基体

腐蚀形成的腐蚀产物膜会将其覆盖^[13-14]。

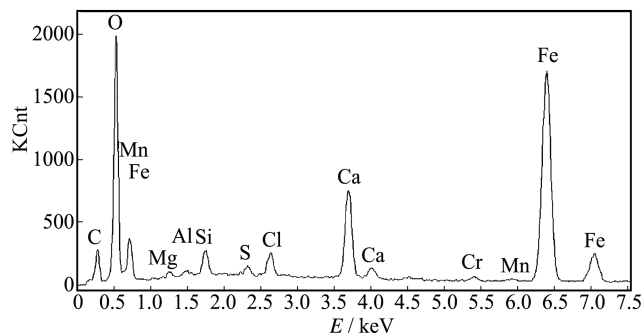


图3 腐蚀油管内表面的能谱分析

Fig.3 Energy spectrum analysis of the inner surface of corrosion tubing

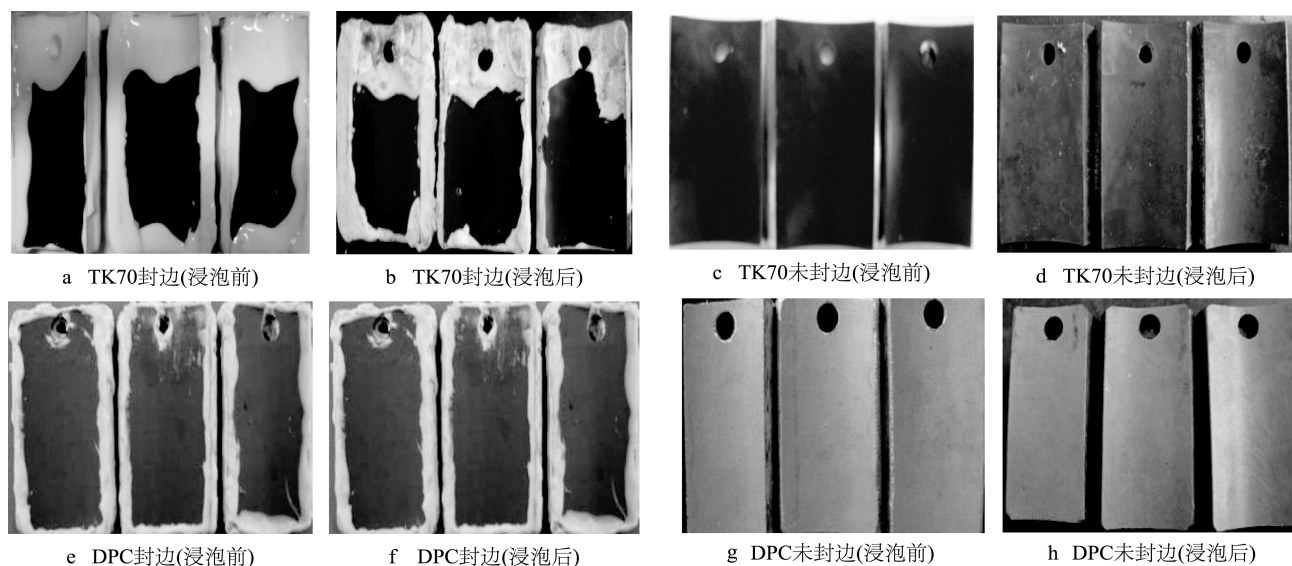


图4 TK70和DPC涂层在模拟CO₂驱油腐蚀工况环境下浸泡前后宏观形貌

Fig.4 Macro corrosion morphology of TK70 and DPC coatings under CO₂ displacement corrosion condition before and after immersion: a) TK70 covered before immersion; b) TK70 covered after immersion; c) TK70 uncovered before immersion; d) TK70 uncovered after immersion; e) DPC covered before immersion; f) DPC covered after immersion; g) DPC uncovered before immersion; h) DPC uncovered after immersion

图5为在8口生产井产出水介质作用下,对J55油管试样和TK70涂层油管试样(未封边)的平均腐蚀速率对比,可知普通J55油管试样的腐蚀速率范围为0.145~0.363 mm/a,均大大超出了SY/T 6717—2008《油管和套管内涂层技术条件》标准规定的腐蚀速率不大于0.076 mm/a的要求,表明生产井的产出液介质腐蚀性普遍较强,油管在此腐蚀工况下,易发生穿孔、断裂等腐蚀现象,而这些情况已经严重影响到生产井的正常生产^[15-16]。TK70涂层油管(试样未封边)的腐蚀速率范围为0.015~0.059 mm/a,和普通J55油管相比,涂层油管的腐蚀速率大大降低。涂层油管试样内表面是TK70涂层,而试验外表面和侧面均是J55钢裸露的金属基体,所以还是会发生一定的腐蚀。在试验

3 结果及分析

3.1 耐腐蚀性能试验

图4分别给出了室内模拟CO₂驱油腐蚀工况环境下,TK70和DPC两种涂层油管试样在浸泡前后的宏观照片。可以看出,TK70和DPC两种涂层油管试样(封边和未封边)表面光滑,均未发生鼓泡或边缘剥落。试验结果表明,TK70和DPC两种涂层的耐腐蚀性较好,在鄂尔多斯盆地某油田CO₂驱油腐蚀工况条件下具有良好的适用性。

条件下,其腐蚀速率满足 ≤ 0.076 mm/a的标准要求,表明TK70涂层能起到较好的防腐效果。

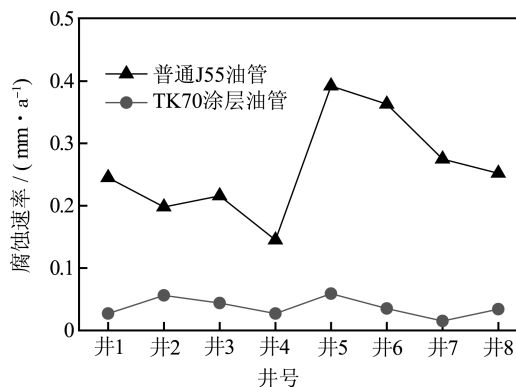


图5 8口生产井产出水介质作用下的油管平均腐蚀速率对比
Fig.5 Comparison of average corrosion rate of tubing in water from the 8 wells as medium

3.2 防垢性能试验

在模拟现场 CO₂ 驱油腐蚀工况条件下,给出了在 55 °C、5 MPa 时, TK70 和 DPC 涂层试样表面结垢的宏观形貌,见图 6。从图 6 中可以看出,TK70 和 DPC 两种试样涂层表面呈现出零星分布的土黄色“泥点状”沉积物,沉积物不是很明显,试样表面光滑,无毛糙感。而金属基体表面一侧呈现出大

面积分布的土黄色“流沙状”沉积物,沉积物有明显的凹凸起伏,表面略显毛糙。分别对比 TK70 和 DPC 两种试样外侧金属基体表面和内侧涂层表面,可以看出,在试样外侧的金属基体表面发生了明显结垢,且垢在试样表面附着紧密,而试样内侧涂层表面结垢量微小,且垢在试样表面附着不紧密,说明涂层能够使垢物不沉积在试样表面而被流体带走。

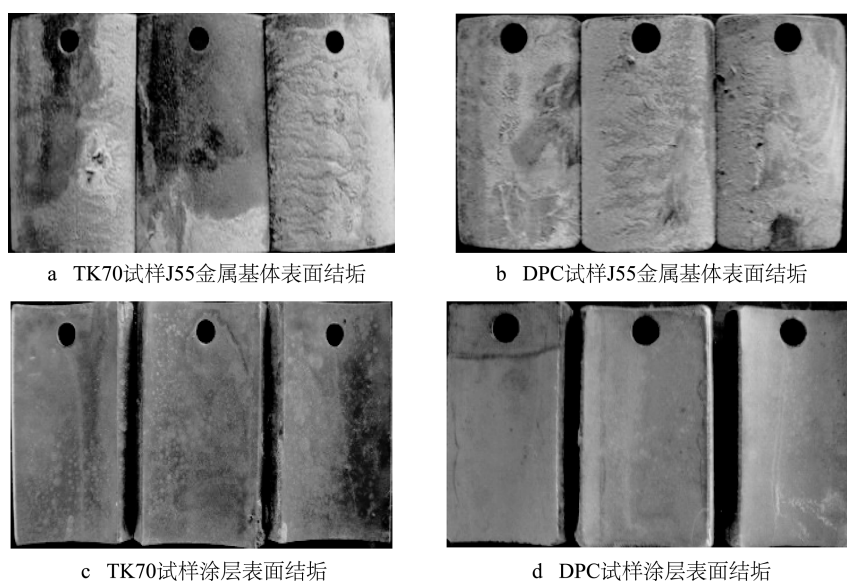


图 6 在 55 °C、5 MPa 条件下 TK70 和 DPC 涂层试样表面结垢的宏观形貌

Fig.6 Macroscopic morphology of TK70 & DPC coating surface under the 55 °C and 5 MPa: a) macroscopic morphology of TK70 on J55; b) macroscopic morphology of DPC on J55; c) macroscopic morphology of TK70 coating surface; d) macroscopic morphology of DPC coating surface

由计算结果可知, TK70 涂层油管试样在试验后, 介质溶液的失钙镁率为 231.77%, 而 DPC 涂层油管试样在试验后, 介质溶液的失钙镁率则达到 796.51%, 表明 TK70 涂层比 DPC 涂层的阻垢性能好。

4 结论

1) 室内模拟 CO₂ 驱油腐蚀工况的实验条件下, TK70 和 DPC 两种涂层油管试样(封边和未封边)均未发生鼓泡和边缘剥落, 耐腐蚀性良好。普通 J55 油管的腐蚀速率范围在 0.145~0.363 mm/a 之间, TK70 内涂层油管(试样未封边)的腐蚀速率范围在 0.015~0.059 mm/a 之间。TK70 内涂层油管的腐蚀速率远小于普通 J55, 达到 SY/T 6717—2008《油管和套管内涂层技术条件》标准规定的要求, 防腐性能良好, 在鄂尔多斯盆地某油田 CO₂ 驱油腐蚀

工况条件下具有极佳的适用性。

2) 室内模拟 CO₂ 驱油腐蚀工况实验条件下, TK70 和 DPC 涂层表面沉积物量较小, 肉眼观察不明显, 而金属表面一侧有大量可见沉积物, 说明 TK70 和 DPC 两种涂层能够使垢物不沉积在试样表面而被流体带走。TK70 涂层试验后, 介质溶液的失钙镁率为 231.77%; DPC 涂层试验后, 介质溶液的失钙镁率为 796.51%, 表明 TK70 涂层比 DPC 涂层的阻垢性能好。

参考文献

- [1] 李鹤林. 油井管发展动向及若干热点问题(上)[J]. 钢管, 2005, 34(6): 1—6.
LI He-lin. Development Trend of O.C.T.G. and Related Topics of General Interest (Part I)[J]. Steel Pipe, 2005, 34(6): 1—6.
- [2] 李鹤林, 张亚平, 韩礼红. 油井管发展动向及若干热点问题(下)[J]. 钢管, 2008, 37(1): 1—6.

- LI He-lin, ZHANG Ya-ping, HAN Li-hong. Development Trend of O.C.T.G. and Related Topics of General Interest (Part II) [J]. Steel Pipe, 2008, 37(1): 1—6.
- [3] 戚爱华. 我国油气管道运输发展现状及问题分析[J]. 国际石油经济, 2009(12): 57—59.
- QI Ai-hua. Analysis of Development Status and Problems of Oil and Gas Pipeline Transportation in China[J]. International Petroleum Economy, 2009(12): 57—59.
- [4] 冯耀荣, 陈浩, 张劲军, 等. 中国石油油气管道技术发展展望[J]. 油气储运, 2008, 27(3): 1—8.
- FENG Yao-rong, CHEN Hao, ZHANG Jin-jun, et al. The Progress and Prospect of Oil and Gas Pipeline Engineering Technology of CNPC[J]. Oil & Gas Storage and Transportation, 2008, 27(3): 1—8.
- [5] 赵国仙, 严密林, 路民旭, 等. 模拟某气田腐蚀环境的油管内涂层评价[J]. 材料保护, 1999, 32(4): 23—24.
- ZHAO Guo-xian, YAN Mi-lin, LU Min-xu, et al. Evaluation of Oil Pipe Internal Coating for Simulating a Gas Field Corrosion Environment[J]. Materials Protection, 1999, 32(4): 23—24.
- [6] WATERS S A, TSAPRILIS H, KOVACS III W, et al. Characterization of Internal and External Coating Used on Steel Pipeline[C]//NACE International Corrosion Conference & Exposition. San Antonio: NACE International, 2010.
- [7] 樊红珍. 陕北气田腐蚀现状分析[J]. 化工技术与开发, 2010, 39(8): 61—63.
- FAN Hong-zhen. Analysis of Corrosion Status of Shanbei Gas Field[J]. Technology and Development of Chemical Industry, 2010, 39(8): 61—63.
- [8] 裴承河, 陆正元. 酸性气田井下油管腐蚀失效原因[J]. 腐蚀与防护, 2014, 35(5): 525—527.
- PEI Cheng-he, LU Zheng-yuan. Corrosion Failure Causes of Down-hole Tubing in a Sour Gas Well[J]. Corrosion and Protection, 2014, 35(5): 525—527.
- [9] 胡建修, 王谦, 张彦东, 等. DPC 内涂层技术在石油专用管中的应用[J]. 腐蚀与防护, 2009, 30(7): 504—505.
- HU Jian-xiu, WANG Qian, ZHANG Yan-dong, et al. Application of DPC Internal Coating Technology to Oil Country Tubular Goods[J]. Corrosion and Protection, 2009, 30(7): 504—505.
- [10] 张鹏, 赵国仙, 毕宗岳, 等. 油气管道内防腐涂层性能研究[J]. 焊管, 2014, 37(1): 27—31.
- ZHANG Peng, ZHAO Guo-xian, BI Zong-yue, et al. Study on Internal Coating Performance of Oil and Gas Pipeline [J]. Welded Pipe and Tube, 2014, 37(1): 27—31.
- [11] 裘智超, 熊春明, 常泽亮, 等. 油管内涂层防腐技术在塔中 I 号气田的应用[J]. 天然气工业, 2012, 32(10): 86—89.
- QIU Zhi-chao, XIONG Chun-ming, CHANG Ze-liang, et al. Application of Anti-corrosion Coating for Internal Tubing in the Tazhong- I Gas Field Tarim Basin[J]. Natural Gas Industry, 2012, 32(10): 86—89.
- [12] 凌涛, 何银达, 李旭, 等. 油管内涂层防腐技术应用[J]. 钻采工艺, 2008, 31(2): 140—141.
- LING Tao, HE Yin-da, LI Xu, et al. Application of Corrosion Protection Technology for Oil Pipe Inner Coating[J]. Drilling and Production Technology, 2008, 31(2): 140—141.
- [13] 尹志福, 李辉, 刘立, 等. 模拟 CO₂ 驱环境中咪唑啉类缓蚀剂对 J55 钢腐蚀性能的影响[J]. 腐蚀与防护, 2013, 34(6): 489—492.
- YIN Zhi-fu, LI Hui, LIU Li, et al. Effect of Imidazoline Inhibitors on Corrosion Performance of J55 Steel in Simulated CO₂ Flooding Environment[J]. Corrosion and Protection, 2013, 34(6): 489—492.
- [14] 王珂, 张永强, 尹志福, 等. N80/3Cr 油管钢在 CO₂ 驱油环境下的腐蚀行为研究[J]. 腐蚀与防护, 2015, 36(8): 706—710.
- WANG Ke, ZHANG Yong-qiang, YIN Zhi-fu, et al. Corrosion Behavior of N80 and 3Cr Tubing Steels in CO₂ Flooding Environment[J]. Corrosion and Protection, 2015, 36(8): 706—710.
- [15] 刘杰, 尹志福, 李建东, 等. 油管内涂层 DPC 和 TK70 耐 CO₂ 腐蚀性能研究[J]. 全面腐蚀控制, 2013, 27(9): 49—51.
- LIU Jie, YIN Zhi-fu, LI Jian-dong. Study on CO₂ Corrosion Resistance of Both DPC and TK70 Internal Coatings[J]. Total Corrosion Control, 2013, 27(9): 49—51.
- [16] 高秋英, 张江江, 杨祖国, 等. 20# 碳钢管道内沉积物对腐蚀行为的研究[J]. 科技导报, 2014, 32(24): 35—39.
- GAO Qiu-ying, ZHANG Jiang-jiang, YANG Zu-guo, et al. Effects of Sediment on the Corrosion Behavior of 20# Carbon Steel Pipe[J]. Science Technology Review, 2014, 32(24): 35—39.