

表面失效及防护

二氧化碳腐蚀环境下套管选材新方法及应用

龚宁, 张启龙, 李进, 林海, 徐涛

(中海石油(中国)有限公司天津分公司海洋石油高效开发国家重点实验室, 天津 300459)

摘要:目的 在油田生产过程中, 腐蚀的危害性极大, 所以套管材质选择至关重要。生产套管材质选择级别低, 二氧化碳腐蚀可能导致套管腐蚀穿孔, 严重则会影响正常生产, 出现安全和环境问题等。如果套管材质选择级别过高, 会造成经济上的浪费。为了使材质选择更加合理, 所以进行研究。方法 以 De. Waard 预测腐蚀模型计算的不同材质的长期腐蚀速率为基础, 提出了一套新的套管选材新方法。通过该方法对渤海油田 A 井进行了设计, 并通过室内实验对设计结果进行了验证。结果 根据实验得到的管材选择结果与管材设计新方法设计的结果一致, 验证了该方法的准确性。结论 提出了一套适合于 CO₂ 腐蚀环境下套管材质优选的方法: 计算不同材质的腐蚀速率, 进而转化为长期腐蚀速率, 根据套管强度要求, 计算出套管最大允许磨损量, 最终确定套管选择材质。该套管选材新方法能够在保证井筒完整性和井控安全可控的前提下, 有效降低套管材质选择的成本, 有利于保证油田开发的经济性。

关键词: 二氧化碳腐蚀; 套管材质; 套管选材; 室内实验; 海上油田; 经济效益

中图分类号: TE256 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2017)10-0224-05

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2017.10.033

New Method of Casing Selection in Carbon Dioxide Corrosion
Environment and Its Application

GONG Ning, ZHANG Qi-long, LI Jin, LIN Hai, XU Tao

(State Key Laboratory of Offshore Oil Exploitation, Tianjin Branch of CNOOC Ltd., Tianjin 300459, China)

ABSTRACT: Corrosion is extremely harmful in the process of oil field production, thereby casing material selection is of great importance. When inferior casing material is selected for production, carbon dioxide corrosion may lead to casing corrosion perforation, which may affect normal production and cause safety and environmental problems in extreme cases. If high-level casing material is selected for production, it will cause economic waste. The work aims to make material selection more reasonable. A set of new ideas for casing selection was proposed based upon long-term corrosion rate of different materials calculated by De. Waard corrosion prediction model. Well A in Bohai Offshore Oilfield was designed in this method, and design results were verified by performing laboratory experiments. The casing selection results from the experiments were consistent with those from new design method, which verified accuracy of the method. A set of methods is proposed for casing material selection in CO₂ corrosion environment is proposed: corrosion rate of different materials is calculated and converted into long-term corrosion rate. Then the maximum allowable wear extent of the casing is calculated according to casing strength requirement.

收稿日期: 2017-04-11; 修订日期: 2017-05-10

Received: 2017-04-11; Revised: 2017-05-10

基金项目: “十三五”国家重大科技专项(2016ZX05058)

Fund: Supported by 13th Five-year the National Major Science and Technology Projects(No.2016ZX05058)

作者简介: 龚宁(1983—), 男, 完井工程师, 主要研究方向为海上油气井完井射孔、防砂工艺技术与设计。

Biography: GONG Ning(1983—), Male, Completion engineer, Research focus: offshore oil and gas well completion perforation and sand control technology research and design.

Finally, casing selection material is determined. This new method can effectively reduce cost of casing material selection and make for guaranteeing oilfield development efficiency while maintaining wellbore integrity and controllable well control safety.

KEY WORDS: carbon dioxide corrosion; casing material; casing selection; laboratory experiment; offshore oilfield; economic benefits

CO₂ 腐蚀是一种破坏力极强的腐蚀类型, 普遍存在于油气开采过程中, 对套管和油管的安全生产危害较大, 因此油套管的合理选材直接影响着油气井的正常生产。目前, 已经有较多的国内外学者和设计人员, 对在 CO₂ 腐蚀环境下油气井中油套管的合理选材进行了研究, 并形成了一套油套管选材的方法。在腐蚀环境下的油套管选材中, 首先统计 CO₂ 分压和井下温度, 再对照国际防腐通用图版或者所属企业的标准模板, 进行油套管材质的选择。该方法能够快速方便地进行油套管材质的选择, 但由于图版的数据来自室内模拟实验和资料统计, 对于具体井次的针对性较差, 往往会造成选择材质等级偏高, 从而引起不必要的成本上升。本文在满足标准的基础上, 提出了一套 CO₂ 腐蚀环境下的油套管用钢选材新方法。需要强调的是, 因为硫化氢引发的氢脆并不是简单的厚壁损失引起的强度降低问题, 所以该方法并不完全适用于含硫化氢腐蚀环境的油套管选材^[1-2]。

1 CO₂ 腐蚀机理和影响因素

1.1 腐蚀机理简述

CO₂ 气体易溶解于水中, 与水反应形成腐蚀性较强的 CO₂ 的水溶液。在相同 pH 的情况下, CO₂ 溶液的酸性比盐酸还要强, 因此它对钢铁的腐蚀性比盐酸更大。产生酸的原因是 CO₂ 溶解在水中, 与水反应成碳酸, 而碳酸可以进一步电离出氢离子, 从而改变溶液的酸碱度。其反应为: CO₂+H₂O→H₂CO₃、H₂CO₃→H⁺+HCO₃⁻ 和 FeCO₃+H₂。HCO₃⁻→H⁺+CO₃²⁻。铁在 CO₂ 溶液中被腐蚀, 阳极发生氧化反应, 铁被溶解成二价铁离子。阴极发生非催化的氢离子还原反应和表面吸附的氢离子催化还原反应。两种反应的实质都是由于 CO₂ 溶解后形成 H₂CO₃, H₂CO₃ 电离出 H⁺ 后被还原。总的腐蚀反应为^[3-6]: CO₂+Fe+H₂O→FeCO₃+H₂。

1.2 腐蚀影响因素

导致套管腐蚀的主要因素有腐蚀气体的分压、环境温度、含水量、矿化度、流速、pH 值等, 其中 CO₂ 分压和环境温度是影响腐蚀的最主要的两个因素。CO₂ 的腐蚀过程是随着氢去极化反应进行的, 而这一

过程是由溶液本身的水合氢离子和碳酸分解出的氢离子完成的。当 CO₂ 的分压较高时, 溶解的碳酸浓度增高, 从而导致氢离子的浓度也升高, 这就使得腐蚀速度加快。实验证明, 当 CO₂ 的分压大于 0.21 MPa 时, 通常铁会发生 CO₂ 的腐蚀。温度影响钢铁表面膜的形成, 温度较低时主要发生对金属伤害较小的均匀腐蚀; 温度较高时则会产生细致又紧密的保护膜, 阻止腐蚀过程的发生。因此随着温度的升高, 温度对钢铁的腐蚀有先增强后抑制的作用^[7-11]。国外学者 Ikeda^[12]认为在 100 °C 时 CO₂ 的腐蚀速率最高。而在实际套管材质的选择中, 也主要考虑 CO₂ 分压和环境温度这两个因素, 依据防腐图版中的这两个参数, 进行油套管材质的选择。但这样笼统的选择往往偏保守, 因而会造成材质浪费。

2 油套管选材的新方法

传统油套管选材会造成不必要的成本浪费。本文在 De. Waard 预测腐蚀模型^[13-15]的基础上, 提出了一种新的油套管选材方法。在均匀腐蚀的环境下, 计算不同材质的腐蚀速率, 进而转化为长期的腐蚀速率, 再根据套管的强度要求, 计算出套管最大允许磨损量, 最终确定套管选择材质。其具体选材步骤如下:

1) 首先计算井中 CO₂ 的分压。在气井中的 CO₂ 分压等于气体的压缩因子 (Z) 与体系压力 (p) 以及 CO₂ 的摩尔分数 (n) 的乘积, 即: $p_{\text{CO}_2} = Z \times p \times n$ 。油井中的 CO₂ 分压等于井底流压 (p) 乘以 CO₂ 的摩尔分数 (n), 即: $p_{\text{CO}_2} = p \times n$ 。

2) 根据 CO₂ 的分压计算 pH 值, 其计算公式如下: $\text{pH}_{\text{CO}_2} = 3.82 + 0.00384t - 0.51 \lg(p_{\text{CO}_2})$

3) 以 3Cr 为例, 计算短期腐蚀速率, 并转化为长期腐蚀速率。CO₂ 条件下短期 (7d) 腐蚀速率计算公式为: $\lg \text{CR} = -9.0949 - 3872.8/T - 2.8146 \lg p_{\text{CO}_2} + 6.9479 \times (7 - \text{pH}_{\text{CO}_2})$ 。式中, CR 为短期腐蚀速率 (mm/a), T 为绝对温度 (K), p_{CO_2} 为二氧化碳分压 (MPa), pH_{CO_2} 为二氧化碳分压条件下的 pH 值。计算得出短期的腐蚀速率后, 根据 De. Warrrd 计算模型转化为长期腐蚀速率, 其中 3Cr 的长期腐蚀计算公式为: $\text{CR}_{\text{year}} = 9.0163t^{-0.7824}$ 。式中, CR_{year} 为长期腐蚀

速率 (mm/a), t 为腐蚀时间 (d)。根据以上方法可以计算不同材质腐蚀速率。不同材质的计算模型不同, 其他材质公式见 De. Warrrd 预测腐蚀模型。

4) 根据套管的强度要求, 计算套管在各种工况下的最大允许磨损量。

5) 根据之前的计算值, 计算套管的预测使用寿命。套管使用寿命=最大允许磨损量/长期平均腐蚀速率。如果套管使用寿命<生产年限, 则不满足开发要求; 如果套管使用寿命≥生产年限, 则满足开发要求。以上方法的套管材质选择步骤如图 1 所示。

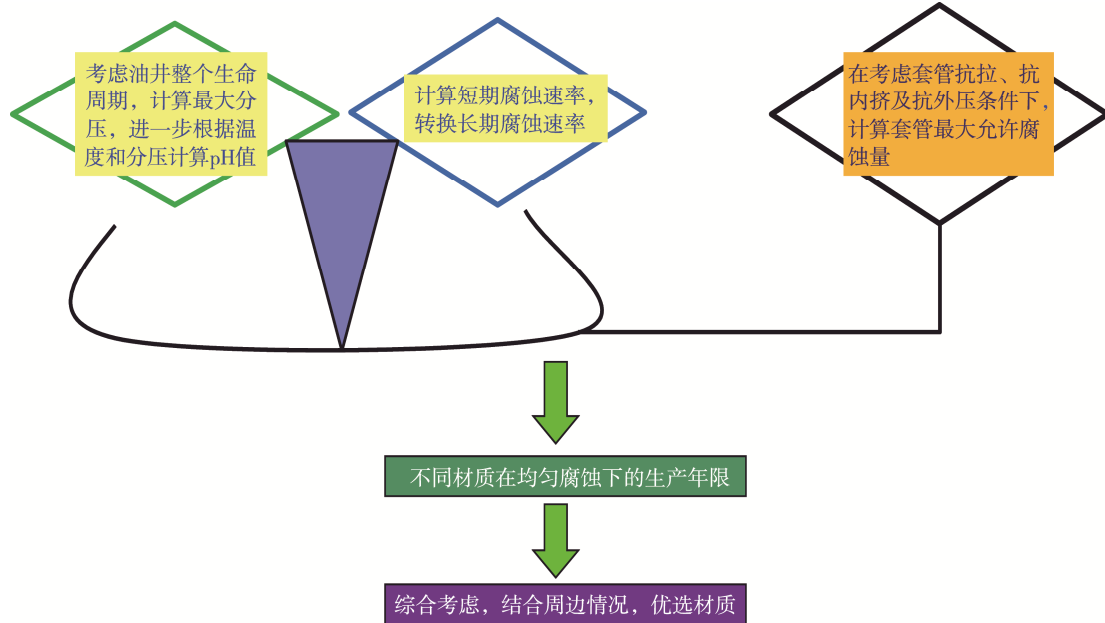


图 1 套管材质优选步骤示意图
Fig.1 Schematic diagram of casing material selection steps

3 应用实例

3.1 依据理论进行计算

为了验证该方法的准确性和实用性, 利用该方法对渤海某油田 A 井进行了计算设计。该油田此次开

发油田总井数 40 口井, 平均井深 3350 m, 开发地的最高地层温度 128 ℃, 最大二氧化碳分压 0.72 MPa。按照企业标准制定的传统方法, 该例落在 13Cr 防腐材质区间, 应该选择 13Cr 防腐材质, 成本较高。而采用该方法进行计算, 结果如表 1 所示。

表 1 理论计算结果
Tab.1 Results of theoretical calculation

套管尺寸	套管磅级	材质	计算腐蚀速率/ (mm·a ⁻¹)	软件计算最大 腐蚀量/mm	计算生产 年限/a	生产 年限/a	是否满足 生产要求
9-5/8套管	40	碳钢	0.15	0.508	3.39	25	×
		1Cr	0.10		5.08		×
		3Cr	0.09		5.64		×
	47	碳钢	0.15	2.337	15.58		×
		1Cr	0.10		23.37		×
		3Cr	0.09		25.97		√

3.2 室内验证实验

为了验证该方法的设计准确性, 根据现场情况, 利用室内实验的方法进行验证。使用如图 2 的实验设备进行实验。该设备的最大模拟压力为 5 MPa, 影响腐蚀的主要因素 (温度、流速、CO₂分压) 的实验参数值如表 2 所示 (A 井), 其中 CO₂ 的分压数值取油田的上限值。

表 2 模拟实验参数
Tab.2 Parameters of simulation experiment

含水 率/%	井段/m	温度/℃	流速/ (m·s ⁻¹)	压力/ MPa	CO ₂ 分 压/MPa
30、70	3010~ 3038	124	0.5 (160 r/min)	5	0.72

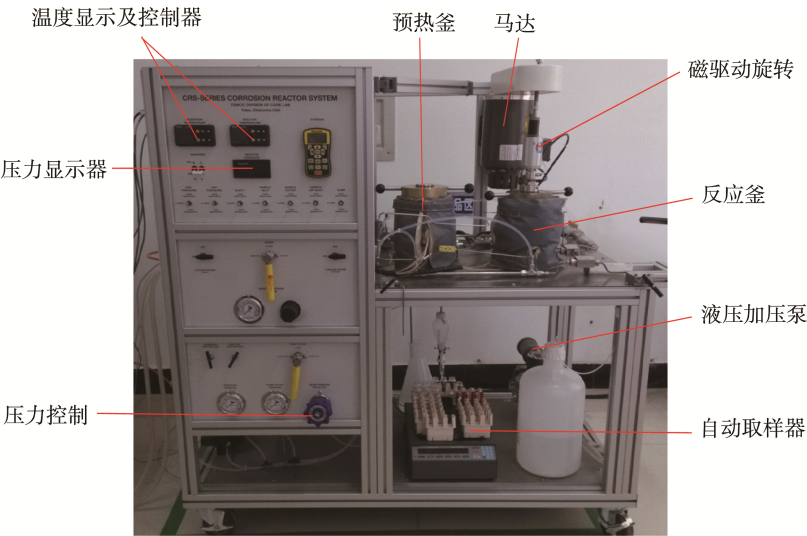


图 2 旋转圆盘高温高压腐蚀速率测定仪

Fig.2 Corrosion rate measuring instrument for rotating disk at high temperature and high pressure

其实验流程如下：先安装腐蚀钢片到反应釜，其中 N80 和 3Cr 采用标准的腐蚀挂片（5 cm×1 cm×0.3 cm），13Cr 采用的腐蚀挂片尺寸为 5 cm×2.5 cm×0.25 cm。打开预热釜，加入油水样 500 mL，通入 CO₂ 除去釜中的氧气。打开冷却循环水，加热预热釜，按实验方案设置实验设备的温度，并加压将预热釜中油水样打入反应釜中。加热反应釜，向反应釜内注入一定压力的 CO₂，并用氮气将总压补充至规定压力。控制转速为 0.5 m/s（160 r/min），动态腐蚀 N80、3Cr、13Cr 三种钢片 24 h。实验结束后，取出钢片进行拍照，不同材质挂片实验前后对比如图 3 所示。然后用水冲洗钢片表面沉积物，并用

医用纱布擦干，放入无水乙醇中浸泡约 5 min。取出用冷风吹干，放在干燥器 30 min 后称量，计算腐蚀速率，该实验的最终结果如表 3 所示。

根据沙河街温度和分压计算结果，含水率为 30% 和 70% 时，3Cr 材质套管腐蚀速率分别为 0.03 mm/a 和 0.06 mm/a，软件计算的 47PPF 套管材质的最大允许腐蚀量为 2.337 mm，而 A 井的设计生产年限是 25 a，当前腐蚀速率计算出来的年限（78 a 和 39 a）均大于该值，因此 3Cr 材质满足要求。另外，该井段下的地层为东营组和沙河街组。分析可知，东营和沙河街储层岩石强度高，不易出砂，地层颗粒不会对套管

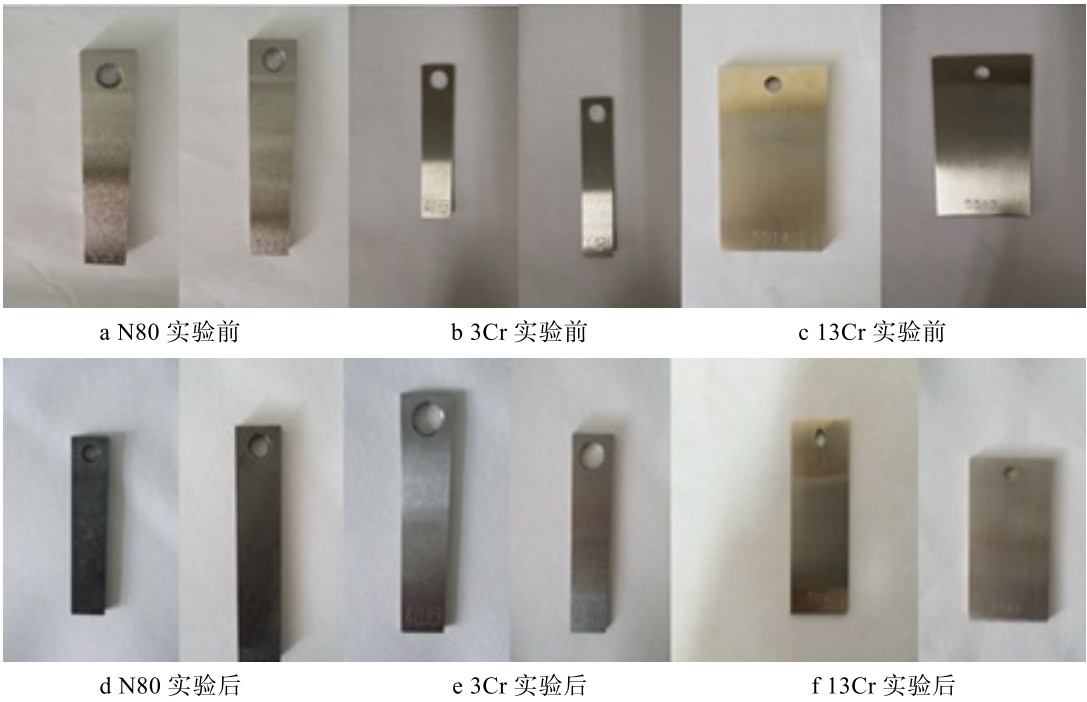


图 3 不同材质挂片实验前后照片图

Fig.3 Pictures of different material-based coupons before and after experiment

表 3 钢片腐蚀实验结果
Tab.3 Results of steel coupons corrosion test

钢片	腐蚀速率/(mm·a ⁻¹)	
	含水率30%	含水率70%
N80	0.057	0.228
3Cr	0.030	0.060
13Cr	0.013	0.026

壁产生磨蚀。生产初期含水率低,油膜对套管有保护作用;生产后期,储层压力下降,CO₂分压值会降低。根据上述计算结果以及分析,本油田东营和沙河街储层生产井套管,推荐采用 3Cr 材质。这与 3.1 小节中所叙述的管材设计新方法设计的管材选择结果一致,验证了该方法的准确性。

4 结论与建议

1) 基于 De. Waard 预测腐蚀模型,提出了一套适合于 CO₂ 腐蚀环境下优选套管材质的方法:计算不同材质腐蚀速率,进而转化为长期腐蚀速率,再根据套管的强度要求,计算出套管最大允许磨损量,最终确定套管选择材质。

2) 利用该方法对渤海油田 A 井进行了套管选材设计,并通过室内实验的手段对该选材方法的准确性进行了验证。

3) 该套管选材新方法在保证井筒完整性和井控安全可控的前提下,能够有效降低套管材质选择的成本,有利于保证油田开发的经济性。

参考文献:

- [1] SCHMITT. Fundamental Aspects CO₂ Corrosion Steel [C]// NACE Corrosion-83, California USA, 1983: 44.
- [2] 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, 2001.
ZHANG Xue-yuan, DI Chao, LEI Liang-cai. Corrosion and Control of Carbon Dioxide[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2001.
- [3] 王志龙, 梅平, 许昌杰. 二氧化碳对钢腐蚀的影响因素研究[J]. 油气田环境保护, 2004, 11(1): 5.
WANG Zhi-long, MEI Ping, XU Chang-jie. Influence Factors on Carbon Dioxide Corrosion of Steel[J]. Environmental Protection of Oil & Gas Fields, 2004, 11(1): 5.
- [4] BURKER P A, HAUSLER R H. Assessment of CO₂ Corrosion of in the Cotton Valley Limestone Trend[J]. Materials Performance, 1985, 24(8): 726.
- [5] 赵景茂, 顾明广, 左禹, 等. 碳钢在二氧化碳溶液中腐蚀影响因素的研究[J]. 北京化工大学学报(自然科学版), 2005, 32(5): 71-74.
ZHAO Jing-mao, GU Ming-guang, ZUO Yu, et al. Influencing Factors on Corrosion of Mild Steel in Carbon Dioxide Environment[J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology (Natural Science Edition), 2005, 32(5): 71-74.
- [6] 冯蓓, 杨敏, 李秉凤, 等. 二氧化碳腐蚀机理及影响因素[J]. 辽宁化工, 2010, 39(9): 976-979.
FENG Pei, YANG Min, LI Bing-feng, et al. Mechanism and Influence Factors of CO₂ Corrosion[J]. Liaoning Chemical Industry, 2010, 39(9): 976-979.
- [7] 郑家深, 吕战鹏. 二氧化碳腐蚀机理及影响因素的研究[C]// 中国腐蚀与防护学会成立十五周年暨 94 学术年会论文集. [出版地不详]: 中国腐蚀与防护学会, 1994: 409-410.
ZHENG Jia-shen, LYU Zhan-peng. The Study on Mechanism and Influence Factors of CO₂ Corrosion[C]// The Proceedings of the Fifteen Anniversary of the Chinese Society for Corrosion and Protection and the 94 Annual Academic Conference. [S.l.]: Chinese Society for Corrosion and Protection, 1994: 409-410.
- [8] 李国敏, 李爱魁, 郭兴蓬, 等. 油气田开发中的 CO₂ 腐蚀及防护技术[J]. 材料保护, 2003, 36(6): 1-5.
LI Guo-min, LI Ai-kui, GUO Xing-peng, et al. CO₂ Corrosion and Protection Technology in Oil and Gas Field[J]. Journal of Materials Protection, 2003, 36(6): 1-5.
- [9] 陈卓元, 张学元, 王凤平, 等. 二氧化碳腐蚀机理及影响因素[J]. 材料开发与应用, 1998, 13(5): 35-40.
CHEN Zhuo-yuan, ZHANG Xue-yuan, WANG Feng-ping, et al. Mechanism and Influence Factors of CO₂ Corrosion[J]. Development and Application of Materials, 1998, 13(5): 35-40.
- [10] 周学厚. 气田开发中的 CO₂ 腐蚀问题[J]. 天然气工业, 1989, 9(4): 48.
ZHOU Xue-hou. The Phenomenon of CO₂ Corrosion in Gas Field Development[J]. Natural Gas Industry, 1989, 9(4): 48.
- [11] 周琦, 徐鸿麟, 周毅, 等. 二氧化碳腐蚀研究进展[J]. 兰州理工大学学报, 2004, 30(6): 30-34.
ZHOU Qi, XU Hong-lin, ZHOU Yi, et al. Advance in Research on Carbon Dioxide Corrosion[J]. Journal of Lanzhou University of Technology, 2004, 30(6): 30-34.
- [12] AIKEDA, MUEDA, SMUKA. CO₂ Behavior of Carbon and Cr Steels[J]. NACE Corrosion-84, New Orleans USA, 1984: 289.
- [13] QH/S14015—2012, 海上油气井油管和套管防腐设计指南[S].
QH/S14015—2012, Guidance on Corrosion Protection Design for Tubing and Casing in Offshore Oil and Gas Wells[S].
- [14] DE WAARD C. Carbonic Acid Corrosion in Steel[J]. Corrosion, 1975, 31(5): 177-181.
- [15] ZHOU Y. The Relation between Intergranular Corrosion and Electrochemical Characteristic of Carbon Steel in Carbonic Acid and Sodium Nitrite Solutions[J]. International Journal of Electrochemical Science, 2016, 11(5): 3976-3986.