

钻井完井高温高压 H_2S/CO_2 共存条件下 套管、油管腐蚀研究*

王 斌¹ 周小虎¹ 李春福^{1,2} 李福德² 钟水清²

(1.西南石油大学材料科学与工程学院 2.“油气藏地质及开发工程”国家重点实验室·西南石油大学)

王斌等.钻井完井高温高压 H_2S/CO_2 共存条件下套管、油管腐蚀研究.天然气工业,2007,27(2):67-69.

摘 要 在油气开发中,伴生气中多含有一定量的 H_2S 与 CO_2 ,对油管、套管的腐蚀给油气开发造成了巨大损失,极大地制约了 CO_2 和 H_2S 共存条件下的油气开发。因此,开展高温高压 CO_2/H_2S 共存条件下油管、套管钢材腐蚀的研究具有重要意义。为此,以实验手段模拟油气开发中高温高压 H_2S/CO_2 共存环境,用失重法、SEM 和 EDS 研究了油管、套管 L80 钢材的腐蚀规律以及腐蚀产物膜。结果表明,在实验条件下,随着温度的升高,腐蚀速率呈先增加后下降的趋势,且温度越高,压力对腐蚀速率的影响越大;在腐蚀反应初期,腐蚀速率很高,但随着腐蚀时间的延长,腐蚀速率明显下降;腐蚀开始时腐蚀产物膜以 FeS 为主,随时间延长转为稳定的 $FeCO_3$ 。同时还发现显微组织、硬度以及组成成分对腐蚀产物膜的形成及抗腐蚀性能有较大的影响。

主题词 钻井 完井 高温高压 H_2S/CO_2 套管 油管 腐蚀

在油气开发过程中,伴生气中多含有一定量的 H_2S 与 CO_2 。 CO_2 源于地层蕴藏及三采工艺中 CO_2 的回注; H_2S 产生于酸性油层、钻井液的热分解及硫酸盐还原菌反应产物。这两种酸性腐蚀性气体或单独、或共存于油气开发中,对油管、套管的腐蚀及油气开发造成了巨大损失^[1-6]。对于单独 CO_2 和 H_2S 腐蚀的研究,国际学术界已取得突破性的研究成果;但对 CO_2 和 H_2S 共存条件下的腐蚀机理及相应防护技术的研究,国内外单位还不多且较分散,对二者共存时高温高压条件下钢材的腐蚀研究更少,制约了 CO_2 和 H_2S 共存条件下的油气开发。开展高温高压 CO_2/H_2S 共存条件下油管、套管钢腐蚀的研究尤为必要。

一、实验内容

1. 实验用材料

实验选用某油气田现场应用的油管、套管 L80 钢,其成分见表 1。

表 1 实验材料的化学成分表

材料	状态	化学成分(%)								
		C	Mn	Cr	Si	Ni	Mo	Cu	P	S
L80	调质	0.25	0.99	0.68	0.23	0.04	0.18	0.1	0.01	0.005

2. 实验介质的确定

根据某油气田开发采出水的实验分析结果配制试验用介质溶液。介质溶液中各离子的成分见表 2。

表 2 腐蚀介质溶液的成分表

成分	K^+	Na^+	HCO_3^-	SO_4^{2-}	Cl^-
含量(mg/L)	992	14811	1665	3154	20426

3. 腐蚀试样的预处理

高温高压动态腐蚀试样为矩形,尺寸为 25 mm × 20 mm × 2 mm。实验前先将试样表面分别用 200 ~ 800 号金相砂纸打磨后,用蒸馏水冲洗,用无水乙醇冲洗,以丙酮除油渍,放入干燥器 4 h 后用分析天平称重待用。

4. 实验装置及实验过程

实验装置采用自制的 17 MPa 动态高温高压釜。实验前先对介质溶液通 N_2 除氧时间为 4 h,以模拟油气井下无氧的实际情况。 CO_2 和 H_2S 的分压模拟油气田井下实际分压,分别按气体总量的 10.44% 和 6.79% 加入。试验转速为 1.2 m/s,腐蚀时间为 72 h。

5. 腐蚀试样的后处理及腐蚀速率的计算

腐蚀试样的后处理及腐蚀速率的计算采用国家标准 GB/T16545-1996“金属和合金的腐蚀:腐蚀试

* 本文受到国家自然科学基金项目(编号:90210022)和国家自然科学基金重大项目(编号:90610013)资助。

作者简介:王斌,1965 年生,副教授,博士研究生;1987 年毕业于天津大学材料系,从事材料的腐蚀与防护研究工作。地址:(610500)四川省成都市新都区。电话:13032829339。E-mail:wangbincn89@163.com

样上腐蚀产物的清除”进行。

6. 腐蚀试片的表面分析

用 Philips XL-30 扫描电镜进行组织观察,用 EDS 进行表面膜的微区成分分析。

二、实验结果与讨论

1. 不同温度压力对腐蚀速率的影响

为表征不同压力、温度下 L80 钢的抗蚀性能,分别在 1.5 MPa 和 6 MPa 下进行了 L80 钢的腐蚀实验,实验温度分别为 30 °C、55 °C、90 °C 和 120 °C,结果见图 1、图 2。

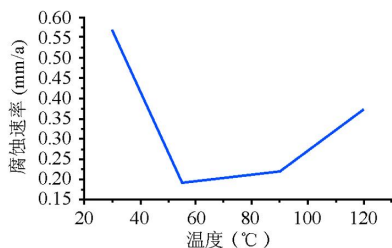


图 1 1.5 MPa 下温度对腐蚀速率的影响曲线图

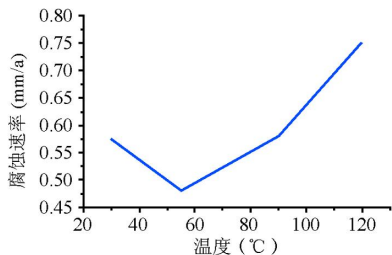


图 2 6 MPa 下温度对腐蚀速率的影响曲线图

从图 1 及图 2 可以看出,在低压以及高压环境下腐蚀速率均呈现出从 30 °C、60 °C、90 °C~120 °C 先降低后升高的趋势。在 30 °C 时,压力对腐蚀速率的影响较小,随着温度的升高,压力的增大对腐蚀速率的影响明显增大。

2. 不同腐蚀时间对腐蚀速率的影响

为考察腐蚀时间对 L80 钢腐蚀速率的影响,在 1.5 MPa 下选取腐蚀条件较差的 90 °C 进行不同时间的腐蚀实验,测定结果见图 3。从图 3 可以看出,在腐蚀初期,腐蚀速率很高,但随着腐蚀时间的延长,腐蚀速率明显下降。

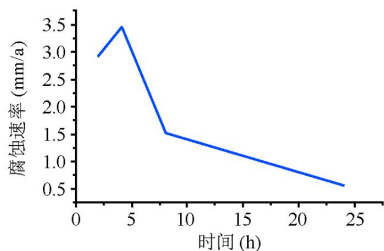


图 3 90 °C、1.5 MPa 下时间对腐蚀速率的影响曲线图

3. 腐蚀产物膜的 SEM 研究

图 4 和图 5 分别为 6 MPa、30 °C 和 6 MPa、90 °C 腐蚀 72 h 后试样的 SEM 照片。从照片上看出,钢材表面形成了较为细密的腐蚀产物膜,腐蚀产物膜具有明显的 H₂S 腐蚀特征,腐蚀产物膜像黑色淤泥状附着在钢的表面,表面基本上观察不到鼓泡,剥落现象。

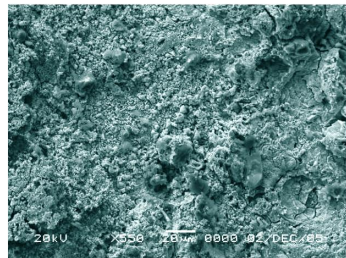


图 4 6 MPa、30 °C 腐蚀 72 h 的 SEM 照片

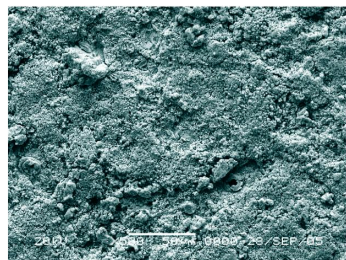


图 5 6 MPa、90 °C 腐蚀 72 h 的 SEM 照片

4. 腐蚀产物膜的 EDS 研究

为准确了解腐蚀后成分的变化,对 1.5 MPa、90 °C 腐蚀 4 h 和 24 h 后的试样进行了 EDS 分析。结果显示,在腐蚀反应初期的 4 h 内,腐蚀产物膜表面的 S 和 C 含量均较高,分别为 5.99% 和 6.42%;随着腐蚀时间的增加,24 h 后 S 含量减至 1.42%。可以认为,腐蚀反应的初始阶段,H₂S 占主导地位,生成了不致密的 FeS 膜,阻碍了 CO₂ 的传质通道。随着腐蚀反应的进行,CO₂ 逐渐占据了主导地位,在试样表面形成一层 Fe(HCO₃)₂,这种膜很不稳定,又转化为对基体有保护作用的 FeCO₃,进入 FeS 膜留下的空隙,生成一层致密的保护膜,阻碍了腐蚀反应的增加。

5. 分析与讨论

由不同压力,不同温度下腐蚀速率的测定结果可以看出,在 H₂S 和 CO₂ 共存的环境下,钢材表面腐蚀形成的腐蚀产物膜与试样的材质有关,也与形成的腐蚀产物膜的组织结构有关。由不同时间腐蚀速率的测定结果可以看出,反应初期的腐蚀速率很高,但由于在 4 h 之内已经形成了覆盖度高的腐蚀产物

膜,使基体金属得到保护,致使24 h间的腐蚀速率急剧降低。 H_2S 存在时, H_2S/CO_2 腐蚀产物膜的生长机制发生了明显变化。由于试样含有1% Cr元素,极易与 CO_2 形成非晶态 $Cr(OH)_3$,也导致对腐蚀速率产生影响,且由于在 H_2S 与 CO_2 共存时,腐蚀产物膜中的 $FeCO_3$ 生长机制由晶体阶状生长变为团聚胞状,致使 H_2S/CO_2 共存时形成的腐蚀产物膜中离子交换通道的畅通程度受影响,致使腐蚀进程产生较大差异。SEM观察和EDS分析证明,在高温高压 H_2S/CO_2 环境条件下腐蚀72 h,最终的腐蚀产物中主要成分为 FeS 及 $FeCO_3$ 。试样除含有少量Cr元素外,S、P、C含量亦较低,致使其组织缺陷小,腐蚀产物膜结构较致密,对 H_2S 、 CO_2 的腐蚀抗力提高。 H_2S/CO_2 共同存在时,在腐蚀过程中 CO_2 的存在对 H_2S 在钢铁表面的吸附产生了一定影响,但 H_2S 在钢铁材料表面的吸附所造成的腐蚀电化学反应以及由于 H_2S 在材料表面离解出的 H^+ 在 H_2S 存在时很难与原子化合生成氢分子而导致的氢渗透不可避免,因此,钢表面有不同程度因氢渗透造成的材料表面腐蚀产物膜鼓泡。

三、结 论

(1)在高温高压 CO_2 和 H_2S 共存压力为1.5 MPa、6 MPa条件下,L80钢的腐蚀速率均呈现出从30℃、60℃、90℃~120℃先降低后升高的趋势。在30℃时,压力对腐蚀速率的影响较小,随着温度的升高,压力的增大对腐蚀速率的影响明显增大。

(2)90℃、1.5 MPa下不同腐蚀时间的测定结果表明,在腐蚀初期,腐蚀速率很高,但随着腐蚀时间的延长,腐蚀速率明显下降。

(3)对腐蚀产物膜的SEM观察及EDS研究表明,腐蚀反应初期腐蚀产物膜组织以 FeS 为主,随着时间的增加,腐蚀产物膜转向以 $FeCO_3$ 为主。

参 考 文 献

- [1] IKEDA A,VEDA M,MUKAI S. CO_2 behavior of carbon and Cr steels [J].New Orleans USA NACE,1984.
- [2] IKEDA A,VEDA M. CO_2 corrosion behavior of containing steel[A].Houston,USA,1994.
- [3] KUZYUKOV A N.How hydrogen effects operability of chemical and petrochemical equipment made of carbon and low alloy steel[J]. International Journal of Hydrogen Energy,2002(27):813-817.
- [4] SIDDIQUI R A.Hydrogen embrittlement in 0.31% carbon steel used for petrochemical applications [J].Journal of Materials Processing Technology,2005(170):430-435.
- [5] CROLET J L,BONIS M R.How to pressurize autoclaves for corrosion testing under carbon dioxide and hydrogen sulfide pressure[J].Corrosion,2000,56(2):167-182.
- [6] 李春福,王斌,张颖,等.油气田开发中 CO_2 腐蚀研究进展[J].西南石油学院学报,2004,26(2):42-46.

(修改回稿日期 2006-10-17 编辑 钟水清)