

# 含 CO<sub>2</sub> 气井防腐工艺技术

杨涛<sup>1</sup> 杨桦<sup>2</sup> 王凤江<sup>2</sup> 谈锦锋<sup>1</sup> 黎洪珍<sup>3</sup>

(1. 中国石油西南油气田公司采气工程研究院 2. 中国石油勘探开发科学研究院 3. 中国石油西南油气田公司重庆气矿)

杨涛等. 含 CO<sub>2</sub> 气井防腐工艺技术. 天然气工业, 2007, 27(11): 116-118.

**摘要** CO<sub>2</sub> 腐蚀是世界石油天然气工业中常见的一种腐蚀类型, 含 CO<sub>2</sub> 气井的相关工艺技术直接关系到气井的质量与寿命, 是气井安全、高效生产的基础。为此, 对我国几个不同类型含 CO<sub>2</sub> 油气田的现场的 CO<sub>2</sub> 腐蚀资料进行了调查、研究, 分析了 CO<sub>2</sub> 腐蚀给天然气生产带来的严重危害性, 总结出在不同类型油气田中 CO<sub>2</sub> 腐蚀的一般规律和不同区域 CO<sub>2</sub> 腐蚀的特殊性; 在对 CO<sub>2</sub> 腐蚀的现象、特点、类型、机理以及腐蚀的影响因素研究的基础上, 提出了含 CO<sub>2</sub> 气井防腐工艺技术应着重解决好含 CO<sub>2</sub> 气井的完井、生产管柱采用不锈钢或双金属复合油管、加注缓蚀剂等几种有效的防腐蚀措施。

**关键词** 二氧化碳 气井 酸性 腐蚀 防腐 技术

含 CO<sub>2</sub> 气藏在世界上主要分布在美国、法国、加拿大、前苏联、英国等国家, 我国也是拥有含 CO<sub>2</sub> 气藏最多的国家之一, 其中以塔里木、大庆、川渝、长庆、吉林和中原油气田尤为突出。

## 一、CO<sub>2</sub> 腐蚀的严重危害性

CO<sub>2</sub> 腐蚀术语 1925 年首次由美国石油学会采用, 并于 1943 年认为 Texas 油气井井下油管的腐蚀为 CO<sub>2</sub> 腐蚀。Litfle creek 油田实施 CO<sub>2</sub> 驱油期间, 在无任何 CO<sub>2</sub> 腐蚀抑制措施情况下, 不到 5 个月油井井下油管就被腐蚀穿孔, 腐蚀速率高达 12.7 mm/a; 前苏联在 1961 年开发拉斯诺尔边疆地区 CO<sub>2</sub> 油气田过程中, 设备内表面腐蚀速率达 (5~8) mm/a, 发现了严重的设备损坏和事故隐患; 英国北海油田阿尔法海洋平台, 由于原油中含 1.5%~3% CO<sub>2</sub>, 使得 ∅273.05 mm APIX50 钢高温立管使用仅两个月就腐蚀得薄如纸页, 并引起爆炸、燃烧和人身伤亡事故。

我国气藏开发中的 CO<sub>2</sub> 腐蚀破坏在 20 世纪 80 年代中期以后也日益突出。典型的例子如四川盆地川东福成寨气藏, 从气井中起出的油管有严重穿孔、腐蚀; 中坝气田雷三段气藏低温集气站设备使用数年即发现局部腐蚀穿孔, 须二段气藏不含 H<sub>2</sub>S, 只含 0.54% CO<sub>2</sub>, 是典型的“甜气”, 从气井中起出的油管也严重腐蚀穿孔; 牙哈 23 凝析气田共有开发井 22 口, 2002 年 4 月对采气井口进行全面调查时发现高

温、高压井均存在严重的 CO<sub>2</sub> 腐蚀。长庆、吉林、中原等油气田亦均发生过因 CO<sub>2</sub> 腐蚀而导致的油气井报废现象。

近年来, 随着石油天然气工业的快速发展, 深井、超深井不断增多, 我国主力油气田相当一部分深层油气藏中都含有一定储量的 CO<sub>2</sub> (1.5%~40%), CO<sub>2</sub> 腐蚀已成为严重制约含 CO<sub>2</sub> 油气田安全、高效开发的一个重要因素。

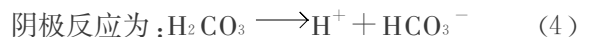
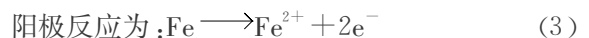
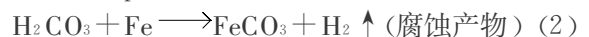
## 二、CO<sub>2</sub> 腐蚀的机理、类型与影响因素

### 1. CO<sub>2</sub> 的腐蚀机理

CO<sub>2</sub> 腐蚀可理解为天然气中的 CO<sub>2</sub> 溶解于水生成碳酸后引起的电化学腐蚀。基本反应式为:



碳酸使水 pH 值下降, 对钢材发生氢去极化反应:



在进行上述腐蚀反应的同时也存在着腐蚀产物 FeCO<sub>3</sub>、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 等在金属表面形成保护膜的过程, 成膜的情况对 CO<sub>2</sub> 腐蚀有着十分重要的关系, 在有膜保护时腐蚀速度大大降低。因成膜的不均匀或破损及各种影响因素的变化, 常常出现局部的不均匀腐蚀, 如坑点腐蚀、轮癣状腐蚀、台面状腐蚀等。

**作者简介:** 杨涛, 1973 年生, 硕士研究生, 工程师; 2004 年毕业于原西南石油学院油气田开发专业, 现从事完井工程研究工作, 已发表了多篇论文。地址: (618300) 四川省广汉市。电话: (0838) 5151604。E-mail: y.t255001@163.com

## 2. CO<sub>2</sub> 腐蚀类型

CO<sub>2</sub> 对金属的腐蚀,主要有以下类型。

(1)深坑型腐蚀:腐蚀过程中形成周边锐利界面清晰的坑,能在比较短的时间内完全穿透管壁。

(2)轮癣状腐蚀:发生在距管端很近的环状管壁,呈均匀腐蚀或严重坑蚀。

(3)冲蚀:管子截面变化部位和收缩节流部位流速增高,则腐蚀加剧;如果气流速度增加 3.7 倍则腐蚀速度增加 5 倍,主要发生在井口设备与油管内。

(4)应力腐蚀开裂:钢在 CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 体系中还会发生应力腐蚀开裂(SCC),然而目前对其机理的研究尚不充分,一般认为钢在 CO<sub>2</sub> 水溶液中发生 SCC 是一种穿晶腐蚀断裂。这是由于 CO<sub>2</sub> 在钢铁表面的吸附所产生的腐蚀抑制作用与钢在碳酸溶液中的阳极溶解之间处于平衡而导致的。一般说来,只有在极苛刻条件下(高 CO<sub>2</sub> 分压+高负荷)高强度钢才会发生 CO<sub>2</sub> 引起的 SCC。

## 3. 影响 CO<sub>2</sub> 腐蚀的主要因素

影响 CO<sub>2</sub> 腐蚀的因素主要有 CO<sub>2</sub> 分压、温度、Cl<sup>-</sup> 与 O<sub>2</sub> 的含量、环境的 pH 值、流速及钢材金属组织变化等因素。其中,CO<sub>2</sub> 分压是影响 CO<sub>2</sub> 腐蚀的最重要的因素。CO<sub>2</sub> 分压可按式(6)进行计算:

$$p_{\text{CO}_2} = p \times \text{CO}_2\% \quad (6)$$

式中: $p_{\text{CO}_2}$  表示 CO<sub>2</sub> 分压,MPa; $p$  表示天然气总压,MPa;CO<sub>2</sub>% 表示天然气中 CO<sub>2</sub> 的体积分数。

根据 NACE(美国防腐工程师协会)等有关标准,可按 CO<sub>2</sub> 分压来划分 CO<sub>2</sub> 的腐蚀环境。

(1)CO<sub>2</sub> 分压小于 0.021 MPa,属于无腐蚀或极轻微腐蚀,不需采取防 CO<sub>2</sub> 腐蚀的措施。

(2)CO<sub>2</sub> 分压介于 0.021~0.21 MPa 之间,属中等腐蚀,应考虑采取防腐措施;

(3)CO<sub>2</sub> 分压大于 0.21 MPa,属于严重腐蚀,需采用特殊防腐管材。

实践亦证实,当 CO<sub>2</sub> 分压大于 0.21 MPa 时,井下油管就会产生严重腐蚀。如,四川盆地气田合 100 井,已知井底压力( $p$ )为 37.5 MPa,含 CO<sub>2</sub> 1.143%,则由式(6)计算该井 CO<sub>2</sub> 的分压为:

$$\begin{aligned} p_{\text{CO}_2} &= p \times \text{CO}_2\% = 37.75 \times 1.143\% \\ &= 0.43 > 0.21(\text{MPa}) \end{aligned}$$

由计算结果知,该井将发生严重 CO<sub>2</sub> 腐蚀。实际上该井 1100~1500 m 处的油管已有 3 处因严重 CO<sub>2</sub> 腐蚀而断落。

## 三、防 CO<sub>2</sub> 腐蚀的关键工艺技术

含 CO<sub>2</sub> 气井的防腐工艺技术应着重解决好气井的完井方式、生产管柱材质选择、加注缓蚀剂、确定合理产能、科学加强 CO<sub>2</sub> 腐蚀监测等关键工艺技术和 CO<sub>2</sub> 腐蚀的防治措施。

### 1. CO<sub>2</sub> 气井的完井工艺技术

含 CO<sub>2</sub> 气井的完井生产管柱按有关规范,应选用带生产封隔器的一次性完井管柱,管柱下部应接高温、高压伸缩补偿器与压力控制式循环阀。所选封隔器应 10 a 以上密封可靠。如塔中 I 号带凝析气田 CO<sub>2</sub> 含量为 0.1381%~3.4782%,地层压力达到 57.8 MPa,井底 CO<sub>2</sub> 的分压为(0.08~2.01)MPa,选用带生产封隔器的一次性完井管柱见图 1。

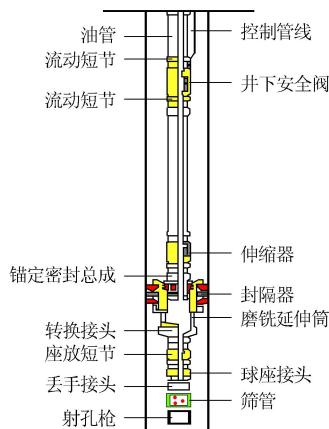


图 1 完井管柱结构示意图

### 2. 生产管柱材质选择

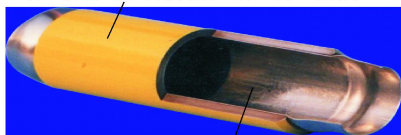
一般而言,在湿 CO<sub>2</sub> 环境中生产管柱材质采用含 Cr 的不锈钢有较好的抗蚀能力。20 世纪 70 年代以来 9Cr-1Mo、13Cr 等马氏体铬钢曾经成功地用于含 CO<sub>2</sub> 气井的生产管柱。根据不同温度下各种 Cr 钢的腐蚀速度对比,采用(22~25)Cr-n 双相不锈钢抗蚀能力较前者更稳定。在较低温度下抗蚀性能随 Cr 含量增加而加大,温度升高到一定程度,含 Cr 不锈钢也不能保持其抗蚀优势;其临界点对 9Cr-1Mo 钢约为 100 °C,13Cr 钢约为 150 °C,而 25Cr-6.5Ni-3Mo 双相不锈钢则到 250 °C 仍能保持在低温下具有的抗 CO<sub>2</sub> 腐蚀能力。AISI 302、304、316、825 等含铬、镍合金也具有较好的抗 CO<sub>2</sub> 腐蚀性能,且有一定抗硫化物应力腐蚀开裂能力。通常生产管柱材质的选择可根据腐蚀介质在酸性环境系统中的分压,按日本 NKK 公司等有关材料选择图进行初选后再用

综合分析研究方法确定。

有资料表明,在目前对于高温、高压天然气井,使用涂层技术尚不是一种好的选择,其发展趋势必将被双金属复合管材所取代。

双金属复合油管是以碳素钢管为基管,在其内表面覆衬一定厚度的不锈钢、钛合金、铜、铝等耐蚀合金管而成的一种双层金属管道(图2)。该产品具有优良的机械性能和耐蚀性能、施工便捷、安全性高的特点,它将目前防腐技术的两大主要方法——表面覆盖技术(制造成本低、适用范围广)与耐蚀合金化技术(结构完整、材料致密无气孔)进行了有机融合,实现了这两项技术的优势互补,使该产品在油气井管道领域有很高的应用价值。如HP13Cr/P110双金属管材是国内外开发的用于CO<sub>2</sub>腐蚀严重的高温、高压油气井的复合材料之一,可同时具有P110良好的机械性能和HP13Cr超级不锈钢的抗腐蚀性能。采用HP13Cr材质为油管的单价高达13万元/t,而采用内衬HP13Cr1.0 mm厚的HP13Cr/P110为材质的双金属复合油管单价仅为5万元/t左右。显然双金属复合油管成本更低,投资费用可降低50%以上。

基管: 碳钢无缝/焊接钢管、合金钢无缝钢管



衬管: 普通/特种不锈钢管、钛/铝/铜合金管

图2 双金属复合油管结构示意图

### 3. 加注缓蚀剂

在含CO<sub>2</sub>气藏的开发中,加注缓蚀剂是一种抑制腐蚀的有效方法。我国有关科研单位已开发出CT2-1、CT2-15等CT胺类缓蚀剂,在气相中的缓蚀率大于95%,可使生产管柱腐蚀得到很好控制,对我国含有CO<sub>2</sub>气藏的开发,发挥了重要作用。

### 4. 确定合理产能

在开发初期阶段,制定合理产能,对生产过程中的防腐具有重要意义。根据开发配产的需要,优选油管尺寸,使流速控制在合理范围内,避免对腐蚀产物膜产生冲蚀,保护管壁不受腐蚀。如大庆徐深气田通过对徐深1井的产能预测分析,选择不同尺寸

的油管,其冲蚀的流量和卸载的流量也不相同。以井底流压20 MPa为例,油管内径为50.9 mm时,合理的产能范围应确定在 $(4.60 \sim 32.5) \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$ 之间;油管内径为62 mm时,合理的产能范围应确定在 $(6.87 \sim 38.96) \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$ 之间。

### 5. 科学加强CO<sub>2</sub>腐蚀监测

为了预测CO<sub>2</sub>的腐蚀速度以便采取相应的防护措施,各石油公司提出了不同的预测模型,应用最多的是Dewaard模型,并据此可得出预测CO<sub>2</sub>腐蚀的诺模图。

## 四、认识与结论

(1)腐蚀环境较恶劣的含CO<sub>2</sub>气井,应选用带生产封隔器的一次性完井管柱,管柱下部应接高温、高压伸缩补偿器与压力控制式循环阀,并在油套环形空间充满含缓蚀剂的保护液,既能保护油管(内、外壁)又能保护套管内壁,还可防止结垢。

(2)含CO<sub>2</sub>气井防腐工艺技术应着重在综合研究的基础上,解决好含CO<sub>2</sub>气井的完井、生产管柱材质选择、加注缓蚀剂、确定合理产能、科学加强CO<sub>2</sub>腐蚀监测等关键工艺技术和腐蚀的防治措施,以尽量避免或减轻各种加速腐蚀的因素。这些措施必须着手开发气藏时就决定,如井下管柱及设备是采用昂贵的抗蚀材料还是采用经济实用的双金属管材、或者进行加注缓蚀剂保护等,如果最初决定的措施不当,补救就很困难。因此,在气藏开发方案制定时就应根据首先完钻井的资料和储层流体性质,预测CO<sub>2</sub>潜在腐蚀性的的大小,确定最经济的防治措施。

(3)加强气井防腐管理,从完井开始建立一整套完善的防腐管理体系。如在生产中应尽量防止井下积液,避免产生井下腐蚀条件;根据气井腐蚀环境和生产情况,有针对性的选用综合防治措施;进入生产中的气井,有计划地安排腐蚀检测,如电磁探伤测试、内径规测试,在油管严重腐蚀之前更换油管,以减少修井难度,确保气井安全、经济、高效生产。

### 参 考 文 献

[1] 杨川东.采气工程[M].北京:石油工业出版社,1997.

(修改回稿日期 2007-10-20 编辑 居维清)