# 长庆气田某采气厂气井的腐蚀研究与缓蚀剂应用

李琼玮[1、2] 姜 毅[2] 杨全安[2] 陈志勇[2]
（1. 西安石油大学研究生院，西安，710065; 2.长庆油田公司油气工艺研究院，西安，710021）

**摘 要:** 长庆气田的某采气厂天然气井气质组分低含$CO_2$，微含$H_2S$。通过腐蚀预测研究和井下腐蚀试验发现存在$CO_2$盐水体系的电化学腐蚀。为了防止气井油套管的腐蚀采用了油溶水分散性的改性咪唑啉缓蚀剂，在实践中应用取得了较好的效果。

**主题词:** 气井腐蚀，腐蚀预测，缓蚀剂，缓蚀效果评价

## 1 前言

长庆大气田的某采气厂主力气层开发上古生界的山西、石盒子组，气藏埋藏深度为 2650－3050 米，地层压力范围在 25.5－27.8MPa，平均地层温度 100℃。至 2003 年底，对 36 口生产井和多口常关井的天然气组分分析表明，$CO_2$平均含量 1.59％，$H_2S$平均含量<5mg/$m^3$，按天然气行业$CO_2$气藏分类表SY/T 6168-1995 标准属低含$CO_2$，微含$H_2S$气藏。同时气藏不产地层水，气井产出水属于凝析水。腐蚀相关参数如下表 1：

**表 1 某采气厂各项腐蚀因素**

| $CO_2$含量 ％ | $H_2S$含量 ％ | 平均水气比 $m^3/10^4m^3$ | $Cl^-$ mg/L | pH | 产出水水型 | 产出水矿化度 mg/L |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1.59 | 0 | 0.1295 | 2455 | 6.18 | $CaCl_2$ | 5295.5 |

在气井开井初期，井底流压Pwf较高，$CO_2$分压大于 0.21MPa，存在$CO_2$－盐水体系引起的电化学腐蚀，见下表 2。

| $CO_2$含量（％） | $CO_2$分压$Pco_2$（MPa） | 井底流压 Pwf（MPa） | 腐蚀情况 |
|---|---|---|---|
| 1.59 | $Pco_2$＞0.21 | Pwf＞12.4 | 严重腐蚀 |
| | 0.021＜$Pco_2$＜0.21 | 1.24＜Pwf＜12.4 | 一般腐蚀 |
| | $Pco_2$＜0.021 | Pwf＜1.24 | 无腐蚀 |

在长庆气田过去的防腐研究中，研究重点集中在含硫气田方面。近年来，随着国内外在$CO_2$腐蚀机理、$CO_2$气田选材方面研究逐步深入[1、2]，特别是在高$CO_2$分压下，$CO_2$-高矿化度水体系引起电化学腐蚀，并导致的均匀腐蚀和严重局部腐蚀问题。人们加大了对此方面问题对气井生产安全的关注。

## 2 气井腐蚀预测与井下试验

为了掌握该地区气井不加缓蚀剂时的最大均匀腐蚀速率，并保证其准确性，采用了多种手段进行研究。预测计算中的温度选 60ºC，压力选为 16.9MPa。

### 2.1 气井腐蚀预测

(1)de Waard – Milliams 公式

根据C de Waard等人提出的de Waard – Milliams公式或诺模预测图[3]，按表 1 参数，计算该条件下$CO_2$腐蚀的最大腐蚀速率：

$lgVcor=5.8-1710/T+0.67lgPCO_2$

Vcor—腐蚀速率,mm/a； T—开氏温度,K； $PCO_2$—$CO_2$分压,bar。

计算得 Vcor1＝12.44 mm/a。

(2)Shell 修正公式

壳牌 Shell 的研究所在上式基础上进行修正，得到新的计算公式。这一公式经过欧洲、南美和美国多个油气田现场试验和公式预测结果比较，有一定的符合性。

$1/Vcor=1/Vr + 1/Vm$

式中：$log(Vr)=5.07-1119/T+0.58lg\ PCO_2-0.34(pHactual-pHCO_2)$

$Vm=2.7（Vhq^{0.8}/diam^{0.2}）PCO_2$

$pHCO_2$—来自于$CO_2$的PH值；Vhq—流体流速,m/s；diam—水力直径,m。

计算出$V_{cor}2$＝10.83 mm/a

(3)挪威 NORSOK 计算公式

挪威能源技术研究院的甜气腐蚀研究组经过对海上和陆地油气田的$CO_2$腐蚀研究，提出了一个包涵多个参数、预测较准确的标准[4]。公式为：

$$V_{cor} = Kt \times f_{CO_2}^{\ 0.62} \times (\frac{S}{19})^{0.146+0.0324\log(f_{CO2})} \times f(PH)_t$$

Kt —温度差异系数； $f_{CO2}$—$CO_2$挥发系数； S —管壁剪切应力；

f(pH)t—pH 值参数

该模型考虑到一定温度、压力下的$CO_2$不是标况下的理想气体，所以$CO_2$分压要通过挥发常数a修正；水分析的PH值是水样泄压和在大气中暴露后检测到的表征PH值，未反映原位PH值信息，确定原位PH值时必须考虑可能存在的三种控制缓冲系统：$CO_2/HCO_3^-$,$H_2S/HS^-$,$CH_3COOH/CH_3COO^-$；当流体在流动态时，对油套管的冲刷、腐蚀影响也被列入参数范围。计算过程不再赘述。

计算出$V_{cor}3$＝2.1mm/a。

(4)软件预测

2003 年长庆油田引进了美国 OLI 公司的腐蚀预测分析软件。其基本原理是围绕水质组分的化学分析数据，考虑了化学热力学和腐蚀动力学参数对金属腐蚀的影响；运用分析化学、物理化学和电化学原理，可预测分析油气生产条件下的腐蚀结垢情况，计算反应趋势；进行静、动态下混合液体和油气水多相流体中对金属管材的腐蚀预测；同时易于专业人员使用，

并被国际多个油公司如 BP、Exxon、Amoco 等所采用。

利用该软件量化$CO_2$内腐蚀速率，**计算得出$V_{cor}4$＝0.6 mm/a。**

从上述四种预测公式的结论分析，$V_{cor}1$～$V_{cor}4$ 的数值差别较大。这主要是各理论公式为了简化模型，引入计算的主要参数不同；同时在$CO_2$腐蚀反应中不同阶段的腐蚀速度差异和FeCO3 膜形成的影响，造成预测结果差异大。这一点，我们在其他油气田使用电化学极化法和磁阻法设备，进行腐蚀测试时，也有类似趋势。

2.2 井下腐蚀检验

(1)S232 井的腐蚀检测

97 年 10 月投产的S232 井，主力产层上古石盒子组，日产气 $4.1\times10^4m^3$，$CO_2$含量为 5.96%，日产水量大为 $13.6m^3/d$，井底积液严重，定期加注缓蚀剂。油管最下部 32 根采用 N80 材料，其余采用防硫油管，腐蚀条件见表 3。

**表 3 S232 井水质分析资料**

| pH | 比重 | $K^+$＋$Na^+$ (mg/l) | $Ca^{2+}$ (mg/l) | $Mg^{2+}$ (mg/l) | $CO_3^{2-}$ (mg/l) | $HCO_3^-$ (mg/l) | $SO_4^{2-}$ (mg/l) | $Cl^-$ (mg/l) | 矿化度 (mg/l) | 水型 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 6.43 | 1.039 | 524.54 | 156.91 | 14.94 | 0 | 356.75 | 0.29 | 861.82 | 49653 | $CaCl_2$ |

2000 年 S232 井起出油管进行检测，发现液面以下的 12 根 N80 油管表面呈灰黑色，并附有层状腐蚀产物，轻叩后剥落，油管底呈黄色；油管结箍表面不均匀，分布有蚀坑；最大蚀坑直径约 30mm,深度约 7mm，计算最大腐蚀速率为 1.7mm/a。防硫油管表面呈黑色，管内、外壁无明显附着物，部分油管有台地状的浅蚀坑。



**图 1 S232 井油管腐蚀图片**

(2)Y27-11 井挂片试验

该采气厂曾与壳牌公司进行过合作开发，壳牌 2001 年在 Y27－11 井进行了 7 个月的不加缓蚀剂腐蚀测试。

该井$CO_2$含量平均值为 1.88％，$Cl^-$为 434.33mg/l，pH值为 7.06。结果发现腐蚀形态以均匀腐蚀为主，腐蚀速率为 1.2mm/a。该井的现场腐蚀测试时间较长，测试值有较强的代表性。

# 3 缓蚀剂的筛选和加注工艺

为了防止腐蚀，选出了以改性咪唑啉和有机胺衍生物为主的缓蚀剂 1＃、2＃，并在室内进行了耐蚀性能评价试验。

## 3.1 缓蚀剂评价

利用美国PerkinElmer公司的BES一体化电化学系统，配合使用玻璃电解池，辅助电极为高纯碳棒，参比电极为饱和甘汞电极,工作电极面积 1cm$^2$，来研究N80 钢的耐蚀性能。表 4 所示为模拟气藏环境的腐蚀介质成分、温度等实验条件参数。

**表 4 模拟气藏腐蚀环境条件**

| 温度℃ | $CO_2$ % | $H_2S$ mg/m$^3$ | $Cl^-$ mg/L | $Na^{2+}$+$Mg^{2+}$ mg/L | pH | 备注 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 60 | 2 | 50 | 3000 | 5000 | 6.5 | 测试前预极化 2hr |

采用线性极化法测试得图 2。从图形对比，使用缓蚀剂 1＃后，腐蚀的阴极和阳极过程明显被抑制；而缓蚀剂 2＃对腐蚀阴极过程抑制较明显。从测试数据上看缓蚀效果差别大，见表 5。缓蚀剂 1＃缓蚀率＝80%，理论上的套管腐蚀速率可降低到接受范围内，能满足现场需求。

**表 5 模拟气藏腐蚀环境条件**

| | E（I＝0） mV | Icorr μA | Rp Ω | 缓蚀率 |
|---|---|---|---|---|
| 空白溶液 | －718.8 | 215.7 | 100.5 | % |
| 缓蚀剂 1＃ | －701.3 | 43.4 | 500.8 | 80 |
| 缓蚀剂 2＃ | －672.9 | 117.0 | 185.6 | 45.8 |

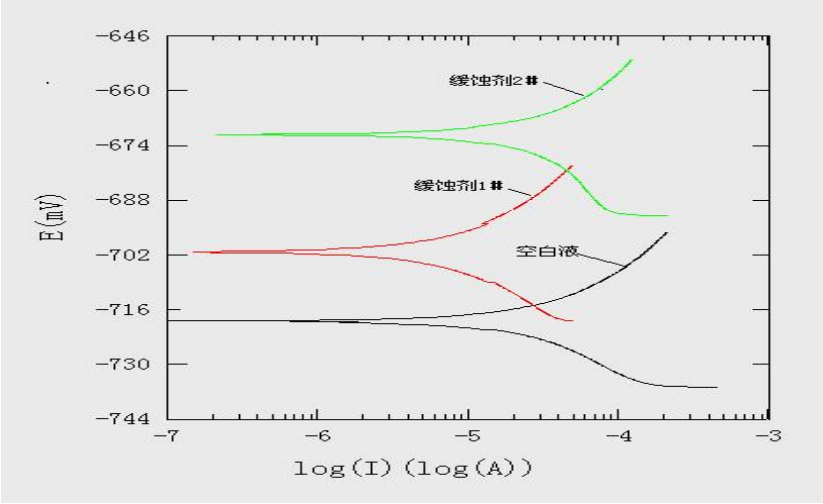



**图 2 缓蚀剂 1＃、2＃与空白液的线性极化对比图**

### 3.2 缓蚀剂加注制度

根据缓蚀效率和缓蚀剂性能要求，需要定期加注补膜，以形成稳定的吸附膜。由此制定适应该采气厂条件的加药制度，对生产井采用注醇泵从油、套环形空间注入缓蚀剂，从油管返出，见表 6。长关井首次预膜后，每半年加注一次，由专用加药车从井口加注。

实施加注缓蚀剂后，从地面设备和井下挂片试验看，实际井筒的腐蚀得到有效控制。

**表 6 生产井加药周期及加药量表**

| | | |
|---|---|---|
| | 首次投加量 | 240 升 |
| 补 膜 | 日均产气量＞$10\times10^4m^3/d$ | 40 升/月 |
| 加药量 | 日均产气量＜$10\times10^4m^3/d$ | 30 升/月 |

## 4 存在问题和下步工作

(1)对该采气厂的$CO_2$含量和产出水量较高的相对高腐蚀速率的气井，应采用利用 MK9300 磁阻仪在线监测地面集输站的腐蚀情况和缓蚀剂使用效果。

(2)该采气厂在与壳牌合作中，外方提出了采用 3Cr 配合 13Cr 的 80 级气井油套管管柱组合方式替代一直采用的 N80 普通碳钢配合缓蚀剂的防腐工艺。在这方面还需要细致的技术、经济论证。

## 5 参考文献

[1] J-L Crolet,eds.,Predicting CO2 Corrosion in the Oil and Gas Industry. European Fedration of Corrosion Publication no.13 (London, U.K.: Institute of Matreials.1994).

[2] M.B.Kermani and A.Morshed., Carbon Dioxide Corrosion in Oil and Gas Production---A Compendium. Corrosion, VOL19(8),2003,P659-683

[3] C.de Waard：Prediction of $CO_2$ Corrosion of Carbon Steel, NACE Corrosion 93, March 1993, New Orleans, Paper 69

[4] $CO_2$ Corrosion Rate Calculation Model，NORSOK STANDARD, http://www.nts. no/norsok，Rev.1,June 1998