

# 渤海油田井下管柱 CO<sub>2</sub> 腐蚀规律与防腐选材现状

林海<sup>1</sup>, 许杰<sup>1</sup>, 范白涛<sup>1</sup>, 闫伟<sup>2</sup>, 袁伟伟<sup>1</sup>, 韩耀图<sup>1</sup>

(1.中海石油有限公司天津分公司, 天津 300452; 2.中国石油大学, 北京 102249)

**摘要:** 随着渤海油田的快速发展, CO<sub>2</sub> 腐蚀成为阻碍油气田开发的关键因素之一, 由 CO<sub>2</sub> 引起的油气井管材腐蚀破坏问题日益严峻, 严重影响井下管柱的使用寿命, 制约着渤海油田降本增效的发展目标。综述了 CO<sub>2</sub> 对井下管柱的腐蚀机理及影响因素, 总结了渤海油田中油气产量较高区块的 CO<sub>2</sub> 腐蚀情况及防腐选材研究现状, 针对性调研了绥中 36-1、埕北等 10 个油田的生产井的 CO<sub>2</sub> 分压、温度分布及腐蚀情况, 探讨了渤海油田水介质、pH 值、CO<sub>2</sub> 分压、温度对 CO<sub>2</sub> 腐蚀的影响规律。结果表明 CO<sub>2</sub> 分压小于 0.023 MPa 时, 碳钢油管未发现严重腐蚀; 当 CO<sub>2</sub> 分压超过 0.2 MPa 时, 井下管柱腐蚀破坏率迅速增加, CO<sub>2</sub> 分压为 0.3 MPa 时, 碳钢油管腐蚀比例约为 19.15%, 这和理论研究一致。在渤海油田油气开发生产过程中, 各种因素可能同时出现, 并相互作用, 加剧管材的 CO<sub>2</sub> 腐蚀。合金元素 Cr 能显著提高油套管的抗腐蚀性, 低 Cr 钢具有良好的耐腐蚀性能和经济性, 未来低 Cr 油套管在渤海油田的适应性评价需要开展进一步的研究。

**关键词:** 渤海; CO<sub>2</sub> 腐蚀; 腐蚀机理; 影响因素; 腐蚀规律; 耐腐蚀性

**中图分类号:** TG172.3   **文献标识码:** A   **文章编号:** 1001-3660(2016)05-0097-07

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2016.05.015

## Review on CO<sub>2</sub> Corrosion Rule of Down-hole Strings in Bohai Oil Field and Current Status of Anticorrosion Material Selection

LIN Hai<sup>1</sup>, XU Jie<sup>1</sup>, FAN Bai-tao<sup>1</sup>, YAN Wei<sup>2</sup>, YUAN Wei-wei<sup>1</sup>, HAN Yao-tu<sup>1</sup>

(1. CNOOC China Limited, Tianjin Branch, Tianjin 300452, China; 2.China University of Petroleum, Beijing 102249, China)

**ABSTRACT:** With the rapid development of Bohai oilfield, CO<sub>2</sub> corrosion becomes one of the key factors to hinder the development of oil and gas fields. Corrosion damage problem of tubing and casing caused by CO<sub>2</sub> corrosion is becoming more and more serious in oil and gas wells, which has a serious influence on the working life of downhole tubing and restricts the “reducing costs and increasing benefits” development goals of Bohai oilfield. This paper reviewed CO<sub>2</sub> corrosion mechanism of downhole tubing and its influencing factors, as well as the research status of anti-corrosion materials, summarized the corrosion situation of production wells for high oil and gas production blocks in Bohai oilfield, especially investigated CO<sub>2</sub> partial pressure, temperature distribution and corrosion situation of production wells of SZ 36-1, CB and other 10 oilfields. Meanwhile, the influence laws of water medium, pH value, CO<sub>2</sub> partial pressure on CO<sub>2</sub> corrosion were discussed, and the results showed that carbon steel tubing had no serious corrosion when  $p_{CO_2} < 0.023$  MPa; Corrosion damage rate of downhole tubing increased ra-

收稿日期: 2016-01-03; 修订日期: 2016-04-12

Received: 2016-01-03; Revised: 2016-04-12

基金项目: 总公司科技重大专项 (YXKY-2015-TJ-04)

Fund: Supported by Science Fund for CNOOC Science and Technology Major Projects (YXKY-2015-TJ-04)

作者简介: 林海(1987—), 男, 硕士, 助理工程师, 研究方向为岩石力学、油套管腐蚀与防护。

Biography: LIN Hai (1987—), Male, Master, Assistant engineer, Research focus: rock mechanics, casing corrosion and protection.

pidly when  $p_{\text{CO}_2} > 0.2 \text{ MPa}$ ; Corrosion damage rate was about 19.15% when  $p_{\text{CO}_2}$  was 0.3 MPa, which was in accordance with theoretical research. In the process of oil and gas development and production of Bohai oilfield, various factors might appear at the same time and interact with each other, which aggravated  $\text{CO}_2$  corrosion. The alloy element Cr could significantly increase the corrosion resistance of oil casing and tubing, and low Cr steels had good corrosion resistance and economy. The adaptability evaluation of low Cr casing and tubing in Bohai oilfield needs further research in the future.

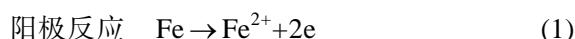
**KEY WORDS:** Bohai;  $\text{CO}_2$  corrosion; corrosion mechanism; influencing factors; corrosion rule; corrosion resistance

$\text{CO}_2$  腐蚀是国内外油气田开发过程中常见的一种腐蚀类型,也是困扰我国石油天然气工业发展的一个极为突出的问题<sup>[1~10]</sup>。 $\text{CO}_2$  溶于水后对金属产生极强的腐蚀作用而引起材料的破坏统称为  $\text{CO}_2$  腐蚀。油气资源开发过程中,伴生气多含有  $\text{CO}_2$  气体,对井下管柱及管道造成不同程度的腐蚀。挪威的 Ekofisk 油田、德国北部地区的油气田以及中东油田均存在  $\text{CO}_2$  腐蚀问题,我国的塔里木、长庆、吉林、中原、华北、南海、东海及渤海油田都发生过因  $\text{CO}_2$  腐蚀而造成井下管柱严重腐蚀的情况<sup>[11~23]</sup>,如塔里木雅克拉气田的一口气井,由于油套管被  $\text{CO}_2$  腐蚀损坏,造成天然气沿油套管环空窜入地面而发生着火,造成直接经济损失 3000 万元以上。渤海区域渤中油田部分井的套管内侧在水蒸气冷凝形成水膜并有  $\text{CO}_2$  存在时,发生了严重的腐蚀破裂。随着石油天然气工业的发展,深层油气资源的勘探开发持续加快,在深层油气藏中,  $\text{CO}_2$  腐蚀已成为严重制约油气工业发展的一个重要挑战<sup>[24~30]</sup>。

单纯按  $\text{CO}_2$  含量划分,腐蚀危害程度的顺序为:华北油田>渤海油田>胜利油田>南海油田>四川气田>长庆油田>江汉油田。由此看来,  $\text{CO}_2$  腐蚀问题是渤海油田必须高度重视和急需解决的问题。本文就渤海在生产油田的井下管柱腐蚀情况进行统计整理,针对性分析  $\text{CO}_2$  腐蚀程度及主要的影响因素,为渤海区域井下管柱选材提供理论支撑。

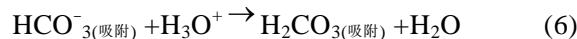
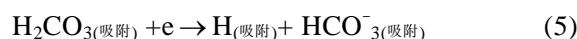
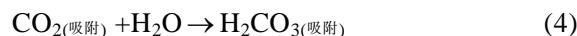
## 1 $\text{CO}_2$ 腐蚀机理

干燥的  $\text{CO}_2$  本身不具有腐蚀性,当  $\text{CO}_2$  溶于水产生  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,会促进钢铁发生电化学腐蚀。 $\text{CO}_2$  腐蚀是一个极其复杂的过程,很多学者对此提出自己的观点,没有完全明确的结论,但都遵循最基本的电化学腐蚀机理,基本过程为<sup>[31~39]</sup>:



阴极反应主要有两种:非催化的氢离子阴极还

原反应(见式(2))和表面吸附  $\text{CO}_2$  的氢离子催化还原过程(见式(3)~(6))。



两种阴极反应的实质都是  $\text{CO}_2$  溶解水中后电离出  $\text{H}^+$  的还原过程,总的腐蚀反应式为:



$\text{CO}_2$  腐蚀是一种典型的局部腐蚀,在钢表面形成腐蚀产物碳酸盐  $\text{FeCO}_3$ 、结垢产物  $\text{CaCO}_3$ ,生成物在钢表面覆盖程度不同,形成具有很强自催化特性的腐蚀电偶,导致钢铁表面发生  $\text{CO}_2$  腐蚀。

## 2 渤海区域 $\text{CO}_2$ 腐蚀的影响因素

$\text{CO}_2$  腐蚀的影响因素很多,主要分为两大类:环境因素和材料因素。环境因素主要包括  $\text{CO}_2$  分压、介质温度、水介质矿化度、pH 值,及水溶液中的  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  等离子含量;材料因素主要包括材料的种类,材料中合金元素 Cr、C、Ni、Si、Mo、Co 等的含量,合金元素对  $\text{CO}_2$  的腐蚀有很大影响, Cr 是增强井下管柱耐腐蚀性的常用元素之一。

对渤海区域油气产量相对较高的油田的  $\text{CO}_2$  腐蚀环境进行分析,针对性地调研了 SZ36-1(绥中 36-1)油田、CB(埕北)油田、NB35-2(南堡 35-2)油田、渤南油田群(BZ26-2/28-1)、JZ(锦州)油田群、LD(旅大)油田、Bo-xi(渤西)油田群、PL19-3(蓬莱 19-3)油田、CFD(曹妃甸)油田、QHD32-6(秦皇岛 32-6)油田共 10 个油田的腐蚀情况。

### 2.1 水介质

由于生产工况的变化,油田水质也在不断变化,

选出渤海区域部分油田水质分析数据, 探讨水介质对腐蚀的影响, 见表 1。由表 1 可知, 溶液中的 Cl<sup>-</sup>、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup> 等离子影响钢铁表面腐蚀产物的形成和特性, Cl<sup>-</sup> 浓度的增加将会加速腐蚀速率, 因为金属表面吸附 Cl<sup>-</sup> 离子的能力强, 阻碍了 FeCO<sub>3</sub> 保护膜的形成, 覆盖在金属表面的腐蚀产物稳定性差, 发生脱落, 加速腐蚀速率。除 PL19-3

油田群外, 其余油田水介质的 Cl<sup>-</sup> 离子含量不高, 而 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 的存在又在一定程度上缓解了 CO<sub>2</sub> 的腐蚀, Cl<sup>-</sup> 浓度对 CO<sub>2</sub> 腐蚀速率的影响均较小。PL19-3 油田水质的 pH 值偏中性, Cl<sup>-</sup> 浓度较高(大于 11 000 mg/L), 均对 CO<sub>2</sub> 腐蚀具有一定的促进作用。该油田采用防腐效果很好的 13Cr 管材, 将现有实际腐蚀程度降至轻微腐蚀。

表 1 渤海区域水介质分析  
Tab.1 The water analysis of Bohai area

Oil field	K <sup>+</sup> +Na <sup>+</sup> /(mg · L <sup>-1</sup> )	Mg <sup>2+</sup> /(mg · L <sup>-1</sup> )	Ca <sup>2+</sup> /(mg · L <sup>-1</sup> )	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /(mg · L <sup>-1</sup> )	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> /(mg · L <sup>-1</sup> )	Cl <sup>-</sup> /(mg · L <sup>-1</sup> )	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /(mg · L <sup>-1</sup> )	Salinity /(mg · L <sup>-1</sup> )	pH value
SZ36-1	2653.05	70.53	188.38	466.80	36.00	4307.10	9.63	7731.00	8.00
CB	1873.35	4.86	36.07	396.63	159.00	2525.80	28.81	5024.00	7.50
NB35-2	1130.45	4.86	8.02	1314.98	552.00	354.50	0.00	3364.00	8.00
BZ26-2	4828.85	17.02	188.38	756.65	201.01	7134.31	19.18	13 145.01	8.27
BZ28-1	3065.9	7.30	28.06	1278.37	462.05	3429.79	105.77	8377.00	8.00
JZ20-2	1992.95	24.32	44.09	1192.94	162.00	2321.90	19.18	5757.00	8.00
LD10-1	2590.95	172.67	705.41	155.60	0.00	5654.20	0.00	9278.00	7.00
PL19-3	10 581.10	462.08	120.24	5507.06	870.01	12 832.90	1094.78	31 468.00	8.02
CFD	8726.20	34.05	617.23	1257.01	330.00	13 506.00	19.18	24 490.00	7.93
QHD32-6	549.70	9.73	0.00	778.01	15.00	398.81	9.63	1761.00	7.85
QK17-2	694.83	4.86	8.02	594.95	120.00	496.30	156.81	2075.00	8.71

## 2.2 pH 值

pH 值是影响 CO<sub>2</sub> 腐蚀的一个重要因素, 它直接影响 H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 在水溶液中的存在形式<sup>[10]</sup>。Videm 等<sup>[15]</sup>发现当温度为 70 °C 且铁离子浓度很低时, 加入浓度为 12 mol/L 的 H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 溶液的 pH 值升高, 随着 pH 值的增大, 水溶液中的 H<sup>+</sup> 含量减少, 抑制了原子氢的还原反应, 降低了腐蚀速率。pH 值影响导致铁溶解的电化学反应并控制与 Fe<sup>2+</sup> 有关的保护性附着物沉淀, pH 值较低时, 膜中二价铁离子易于溶解, 不易形成腐蚀产物膜, 造成金属腐蚀程度加剧; 增大 pH 值, 有利于 FeCO<sub>3</sub> 沉积, 在金属表面形成良好的 FeCO<sub>3</sub> 保护膜, 腐蚀速率呈降低趋势。由表 1 可知, 渤海区域油田群的 pH 值在 7~9 之间, 呈弱碱性, 与酸性溶液相比, 将降低 CO<sub>2</sub> 腐蚀速率。

## 2.3 CO<sub>2</sub> 分压

在影响二氧化碳腐蚀的诸多因素中, 普遍认为 CO<sub>2</sub> 分压( $p_{\text{CO}_2}$ )是控制腐蚀的主要因素之一<sup>[11~12]</sup>。当温度一定时,  $p_{\text{CO}_2}$  值越大, 金属的腐蚀就越快。石油工业根据  $p_{\text{CO}_2}$  判断 CO<sub>2</sub> 腐蚀程度, 当  $p_{\text{CO}_2} < 0.021 \text{ MPa}$ , 腐蚀可以忽略; 当  $p_{\text{CO}_2}$  为 0.021~0.21 MPa 时, CO<sub>2</sub> 腐蚀可能发生; 当  $p_{\text{CO}_2} > 0.21 \text{ MPa}$  时, 发生 CO<sub>2</sub> 腐蚀。当温度低于 60 °C 时, 碳钢、低合金钢的裸钢的腐蚀速率可用 Warrd 和 Millian 提出的经验公式计算<sup>[15]</sup>:

$$\lg V_c = 0.6711 \lg p_{\text{CO}_2} + C \quad (8)$$

式中:  $V_c$  为腐蚀速率 (mm/a);  $p_{\text{CO}_2}$  为 CO<sub>2</sub> 分压 (MPa);  $C$  为温度校正系数。

对发生腐蚀时 CO<sub>2</sub> 分压值存在不同的看法是由具体实验条件差异造成的, 但有一个认识是统一的, 当腐蚀介质的温度一定时, 随着 CO<sub>2</sub> 分压的增

加,金属腐蚀速率越快。这是因为当CO<sub>2</sub>分压高时,溶液中碳酸浓度高,从碳酸中分解氢离子浓度必然高,因而加速金属的腐蚀。

## 2.4 温度

介质温度是影响CO<sub>2</sub>腐蚀的一个重要因素<sup>[40~41]</sup>,主要影响化学反应速度和腐蚀产物的成膜机制,进而影响腐蚀速率。De Waard等<sup>[15]</sup>认为,温度在70~80℃之间时,CO<sub>2</sub>腐蚀速率存在最大值,超过该极值温度时,腐蚀速率降低,金属表面形成FeCO<sub>3</sub>和Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>产物膜,这些保护性膜取决于温度,即存在膜温度,达到该温度时,金属表面形成保护膜。

根据目前国内外学者的研究,将温度对CO<sub>2</sub>腐蚀划分三个温度区间<sup>[42~47]</sup>。当温度低于60℃时,CO<sub>2</sub>腐蚀成膜困难,不能生成对腐蚀具有保护作用的产物膜,此时腐蚀速率由CO<sub>2</sub>水解生成H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>的速度和CO<sub>2</sub>扩散至金属表面的速度共同决定,金属表面光滑,以均匀腐蚀为主。

当温度在60~100℃之间时,金属表面生成具有保护作用的FeCO<sub>3</sub>膜,但该温度区间的腐蚀产物FeCO<sub>3</sub>厚而松,结晶粗大不均匀,局部腐蚀突出。在110℃附近时,均匀腐蚀速率高,局部腐蚀严重。

当温度高于150℃时,金属表面形成致密且基体附着力强的FeCO<sub>3</sub>保护膜,从而腐蚀速率下降。

从表2中介质温度和CO<sub>2</sub>分压数据,可得到渤海区域井下温度和CO<sub>2</sub>分压分布图,见图1所示。

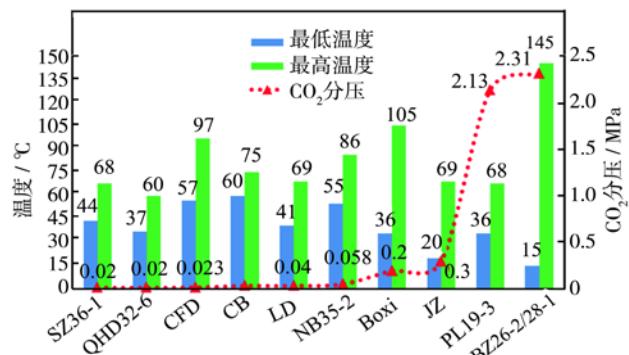


图1 渤海区域井下温度和CO<sub>2</sub>分压的分布  
Fig.1 The distribution diagram of down-hole temperature and  $P_{CO_2}$  in Bohai area

## 2.5 渤海油气井管柱材质与CO<sub>2</sub>腐蚀规律

对渤海区域10个油田的井下管柱腐蚀情况、油层温度、CO<sub>2</sub>分压及管材进行统计分析,见表2。由表2可知,渤海油田CO<sub>2</sub>分压低于0.2 MPa时的油气井大多采用普通碳钢油管(J55/N80/P110),大于0.5 MPa时大多使用13Cr管材。SZ36-1、CB油田生产井中出现H<sub>2</sub>S气体,但发生井下管柱腐蚀的井数比例低。SZ36-1腐蚀主要表现为多处点蚀穿孔,并伴有均匀腐蚀油管变薄现象。目前,SZ36-1并没有用防腐油管,只是把腐蚀严重的油管换掉,SZ36-1油田为高含胶质和沥青质的重油,原油粘附于管壁起腐蚀防护的作用。CB油田腐蚀问题主要是管柱有漏点,目前除换管柱外,未采取防腐措施。NB35-2Z油田总体应属于轻微腐蚀,渤海群油田管柱腐蚀主要表现为管柱漏失、外壁腐蚀较严重。

表2 渤海海域井下管柱腐蚀调查统计  
Tab.2 The corrosion survey statistics of down-hole strings in Bohai area

Oil fields	Production wells	Corrosion wells ratio/%	t/℃	$P_{CO_2}$ /MPa	H <sub>2</sub> S/(cm <sup>3</sup> · m <sup>-3</sup> )	Steel grade
SZ36-1	199	2.51	44~68	0~0.035	200	J55
CB	50	2	60~75	0.04	15	J55/N80 (heavy oil)
NB35-2	45	6.67	55~86	0.025~0.058	-	J55/N80
BZ26-2/28-1	67	7.46	15~145	0.48~2.31	-	13Cr
JZ	47	19.15	20~69	0.037~0.45	-	Oil well-J55/N80, Gas-well-L80
LD	67	1.49	41~69	0.019~0.069	-	J55/N80
Boxi	49	6.12	36~105	0.067~0.265	-	J55/P110
PL19-3	46	0	36~68	0.534~2.13	-	13Cr
CFD	94	0	57~97	0.021~0.035	-	N80
QHD32-6	168	0	37~60	<0.02	-	N80

和 Y 堵锥面腐蚀严重, 锦州油田群腐蚀原因是 CO<sub>2</sub> 腐蚀, 主要表现为: 井下管柱腐蚀断裂, 点蚀穿孔, 且含水率普遍高于 40%, 对 CO<sub>2</sub> 腐蚀促进作用较大。渤海油田腐蚀主要表现为: 油管断裂处内部腐蚀严重, Y 堵针阀点蚀。其余油田没有发现腐蚀情况, PL19-3 油田采用防腐效果很好的 13Cr 管材, 有效提高了井下管柱的耐腐蚀性。

可以得到井下管柱腐蚀情况和 CO<sub>2</sub> 分压的关系, 见图 2 所示。由图 2 可知, 渤海区域 CO<sub>2</sub> 分压低于 0.023 MPa 时, 使用碳钢油管未发现严重腐蚀; CO<sub>2</sub> 分压为 0.03~0.04 MPa 时, 使用碳钢油管, 其腐蚀比例约为 2.51%; CO<sub>2</sub> 分压为 0.058 MPa 时, 使用碳钢油管, 其腐蚀比例约为 6.67%; CO<sub>2</sub> 分压为 0.3 MPa 时, 使用碳钢油管, 其腐蚀比例约为 19.15%。当 PL19-3 油田的 CO<sub>2</sub> 分压为 0.53~2.13 MPa 时, 使用 13Cr 油管未发现损坏。

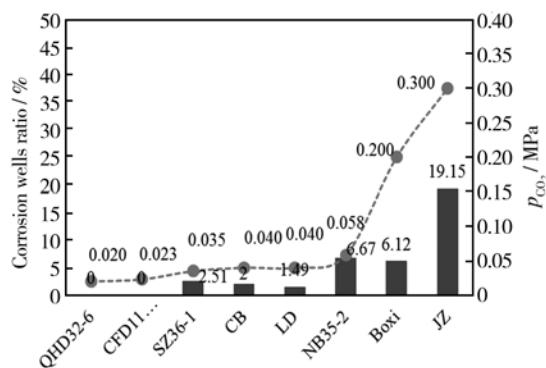


图 2 渤海管柱腐蚀情况和 CO<sub>2</sub> 分压的关系曲线

Fig.2 The relationship curve between down-hole strings corrosion and  $p_{\text{CO}_2}$  in Bohai

### 3 防腐选材研究现状

合金元素对油套管钢 CO<sub>2</sub> 腐蚀有很大的影响。当钢材中加入少量的 Cu 元素时, 大大降低了 CO<sub>2</sub> 水解生成碳酸的活化能, 极大地提高了决定速率步骤的反应速度, 使腐蚀加快; 钢材中加入铬、钼对 CO<sub>2</sub> 腐蚀有抵抗作用。Cr 是提高耐 CO<sub>2</sub> 腐蚀最常用的合金元素之一, 对 Cr 含量不同的钢进行了腐蚀实验, 发现在碳钢和铬钢表面都有粗晶粒的碳酸亚铁生成。13Cr、25Cr 钢及  $\alpha$ - $\beta$  双相不锈钢对 CO<sub>2</sub> 腐蚀都有抵抗作用, Cr 钢的耐蚀性归结于 Cr 富集于腐蚀产物膜中, 形成了钝化膜。相关研究证明 Cr、Si、Mo、Cu、Ti、V 具有抑制 CO<sub>2</sub> 腐蚀的作用, 但 Cr 和 V 的效果最明显<sup>[48~50]</sup>。

Cr 是抑制 CO<sub>2</sub> 腐蚀的有效元素, 油套管生产厂家根据油田的腐蚀环境, 生产了抗 CO<sub>2</sub> 腐蚀的 13Cr 钢及改良型 13Cr 马氏体不锈钢, 取得了良好的防腐效果。

油套管选材首先考虑碳钢材料能否满足油气生产, 若不能满足要求, 要在兼顾经济合理的情况下, 选择更高级别的管材。在选材的过程中, 一些腐蚀程度中等的油气田, 选择价格较高的 13Cr 材质油套管进行防腐, 存在防腐级别偏高、浪费成本的问题。很多钢铁公司对于低 Cr 钢抗 CO<sub>2</sub> 或者微含 H<sub>2</sub>S 的 CO<sub>2</sub> 腐蚀进行了大量的研究, 如 NKK、DST、宝钢、天津钢管厂等开发出了 1%~5%Cr 的油套管, 取得了良好的经济效益。

阿根廷 DST 公司对含 CO<sub>2</sub> 油田使用不同材料以后的经济性进行了评价, 包括普通油套管钢加缓蚀剂防腐、采用低 Cr 油套管钢、耐蚀合金防腐。经济性评价结果表明, 采用普通碳钢或 1%Cr 钢通过添加缓蚀剂的方法来防 CO<sub>2</sub> 腐蚀, 缓蚀剂投资费用随着使用年限的增加将大大高于材料本身的费用; 3%Cr 合金的投资为普通碳钢的 1.3 倍左右, 不需要加缓蚀剂, 在整个使用年限中投资最少; 耐蚀合金材料成本很高, 随着耐蚀合金的级别提高, 投资费用也大大增加。因此, 对于腐蚀性不强的环境, 选用低 Cr 合金钢的经济性最佳。

综上所述, 加入 0.5%~5%Cr 元素可以将材料的耐 CO<sub>2</sub> 腐蚀性能提高 1.5~2 倍, 其价格仅为 13Cr 马氏体不锈钢的 1/3~1/2, 因此低 Cr 钢油套管有其特有的应用价值。

### 4 结论

CO<sub>2</sub> 腐蚀问题是渤海区域油气井生产面临的一个严峻挑战, CO<sub>2</sub> 腐蚀受多种因素的影响, 对未采用抗腐蚀性能油管的老油田和中高含水率的油田, 要注意腐蚀现象的出现, 及时采取有效的防腐措施。

通过渤海区域油田现场数据统计, 说明 CO<sub>2</sub> 分压超过 0.2 MPa 后, 井下管柱腐蚀破坏率迅速上升, 这与理论研究中的 0.23 MPa 是 CO<sub>2</sub> 严重腐蚀的界限一致。

CO<sub>2</sub> 腐蚀的影响因素可能同时存在又相互作用, 井下温度、压力及介质水等随着开采不断发生

变化,井下管柱的CO<sub>2</sub>腐蚀情况复杂,需要综合各因素进行分析。

低Cr油套管钢具有良好的耐腐蚀性能且经济性佳,可有效节约防腐管材的费用支出,因此应对其在渤海油田的适应性进行分析研究。

## 参考文献

- [1] 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.
- [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,2000.  
ZHANG Xue-yuan, DI Chao, LEI Liang-cai. CO<sub>2</sub> Corrosion and Control[M]. Beijing:Chemical Industry Press, 2000.
- [3] 路民旭,白真权,赵新伟,等.油气采集储运中的腐蚀现状及典型案例[J].腐蚀与防护,2002,23(3):5—7.  
LU Ming-xu, BAI Zhen-quan, ZHAO Xin-wei, et al. The Corrosion Situation and Typical Cases of Oil and Gas Storage and Transportation[J]. Corrosion & Protection, 2002, 23(3): 5—7.
- [4] 陈茂军,罗兴.高含H<sub>2</sub>S和CO<sub>2</sub>天然气井中的钻采设备防腐措施[J].表面技术,2006,35(2):80—89.  
CHEN Mao-jun, LUO Xing. Anticorrosion Measures of Drilling Equipments in the Natural Gas Well Containing H<sub>2</sub>S / CO<sub>2</sub>[J]. Surface Technology, 2006,35(2):80—89.
- [5] IKEDA A, MUKAI S, UEDA M. Corrosion Behavior of 9% to 25% Cr Steel in Wet CO<sub>2</sub> Environment[J]. Corrosion, 1985,41(4):185—192.
- [6] 万里平,孟英峰,梁发书.油气田开发中的二氧化碳腐蚀及影响[J].全面腐蚀控制,2003,17(2):14—17.  
WAN Li-ping, MENG Ying-feng, LIANG Fa-shu. Carbon Dioxide Corrosion and Its Influence Factors in Oil/Gas Field Exploitation[J]. Total Corrosion Control, 2003, 17(2): 14—17.
- [7] 姚晓,冯玉军.国内外气田开发中管内CO<sub>2</sub>腐蚀研究进展[J].油气储运,1996,15(2):97—99.  
YAO Xiao, FENG Yu-jun. Research Progress of Intratube CO<sub>2</sub> Corrosion in Gas Field Development at Home and Abroad[J]. Journal of Oil and Gas Storage and Transportation, 1996, 15(2): 97—99.
- [8] 周波,崔润炯.浅谈二氧化碳对油井管的腐蚀及抗蚀套管的开发现状[J].钢管,2003,32(1):21—24.  
ZHOU Bo, CUI Run-jiong. Discussion on CO<sub>2</sub> Corrosion of Oil Well Tubes and Current Development of Anticorrosion Casing[J]. Steel Pipe, 2003, 32(1):21—24.
- [9] 王成达,严密林,赵新伟,等.油气田开发中H<sub>2</sub>S/CO<sub>2</sub>腐蚀研究进展[J].西安石油大学学报:自然科学版,2005,20(5):66—70.  
WANG Cheng-da, YAN Mi-lin, ZHAO Xin-wei, et al. Research Progress of H<sub>2</sub>S/CO<sub>2</sub> Corrosion in Oil and Gas Development[J]. Journal of Xi'an Shiyu University(Natural Science Edition), 2005, 20(5): 66—70.
- [10] 李国敏,李爱魁,郭兴蓬,等.油气田开发中的CO<sub>2</sub>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. CO<sub>2</sub> Corrosion and Protection Technology in Oil and Gas Field[J]. Materials Protection, 2003,36(6):1—5.
- [11] 陈长风.油套管钢CO<sub>2</sub>腐蚀电化学行为与腐蚀产物膜特性研究[D].西安:西北工业大学,2002.  
CHEN Chang-feng. Research on Electro-chemical Behavior and Corrosion Scale Characteristics of CO<sub>2</sub> Corrosion for Tubing and Casing Steel[D]. Xi'an: Northwestern Polytechnical University, 2002.
- [12] 李春福.油气开发过程中的CO<sub>2</sub>腐蚀机理及防护技术研究[D].成都:西南石油大学,2005.  
LI Chun-fu. Research on CO<sub>2</sub> Corrosion Mechanism and Protection Technology in the Process of Oil and Gas Development[D]. Chengdu: Southwest Petroleum University, 2005.
- [13] 陈东,柳伟,路明旭.CO<sub>2</sub>分压对N80钢腐蚀产物膜保护性能的影响[J].北京科技大学学报,2007,29(3):288—292.  
CHEN Dong, LIU Wei, LU Ming-xu. Influence of CO<sub>2</sub> Partial Pressure on the Protection Property of Corrosion Scale Formed on N80 Steel[J]. Journal of University of Science and Technology Beijing, 2007, 29(3): 288—292.
- [14] 杨光,王亚刚,金小春,等.油气井二氧化碳腐蚀研究[J].全面腐蚀控制,2008,22(5):24—26.  
YANG Guang, WANG Ya-gang, JIN Xiao-chun, et al. The Study of CO<sub>2</sub> Corrosion in Oil-gas Well[J]. Total Corrosion Control, 2008,22(5):24—26.
- [15] De WARRD, MILLIAMS D E. Carbonic Acid Corrosion of Steel[J]. Corrosion, 1975, 31(5): 177—181.
- [16] HAUSLER R H, STEGMANN D E. CO<sub>2</sub> Corrosion and Its Prevention by Chemical Inhibition Oil and Gas Production[C]//Houston: National Association of Corrosion Engineers Meeting, 1988:5—9.
- [17] CAROLS A, PALACIOS T. Application of Simulation of Techniques for Internal Corrosion Prediction[C]//Corrosion. Houston: NACE, 1997.
- [18] NeSI S, JOHN P. CO<sub>2</sub> Corrosion of Carbon Steel from Mechanism to Empirical Modeling[J]. Corrosion Reviews, 1997,15:112—126.
- [19] BURKE P A. Synopsis Recent Progress in the Understanding of CO<sub>2</sub> Corrosion[J]. Corrosion, 1985(41):1.
- [20] IKEDE A, VEDE M. CO<sub>2</sub> Corrosion Behavior of Containing Steel[C]//A working Report on predicting CO<sub>2</sub> Corrosion in Oil and Gas Industry. Houston: NACE, 1994:59—63.
- [21] LI Jian-ping, ZHAO Guo-xian, WANG Yu. Static Corrosion of Oil Thimble Used in TRIM Oil Field[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2004,24(4): 230—233.
- [22] HEUER J K, STUBBINS J F. Microstructure Analysis of Coupons Exposed to Carbon Dioxide Corrosion in Multi-phase flow[J]. Corrosion, 1998,54(7):566—575.
- [23] 黄天杰,殷安会,刘智勇,等.吉林油田矿场条件下CO<sub>2</sub>腐蚀模拟装置的建立及实验研究[J].表面技术,2015,44(3):69—73.  
HUANG Tian-jie, YIN An-hui, LIU Zhi-yong, et al. Setup

- of CO<sub>2</sub> Corrosion Simulation Unit and Test Study under Field Site Conditions in Jilin Oilfield[J]. Surface Technology, 2015,44(3):69—73.
- [24] LIU Q Y, MAO L J, ZHOU S W, et al. Effects of Chloride Content on CO<sub>2</sub> Corrosion of Carbon Steel in Simulated Oil and Gas Well Environments[J]. Corrosion Science, 2014, 84:165—171.
- [25] 陈长风, 路民旭, 赵国仙, 等. 油套管 CO<sub>2</sub> 腐蚀产物膜的力学性能[J]. 金属学报, 2003, 39(2): 175—181.  
CHEN Chang-feng, LU Min-xu, ZHAO Guo-xian, et al. Mechanical Properties of CO<sub>2</sub> Corrosion Scale on N80 Well Tube Steel[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2003, 39(2): 175—181.
- [26] 张强, 杨文忠, 唐永明, 等. N80 钢在江苏油田水中的应力腐蚀行为研究[J]. 腐蚀与防护, 2006,27(2):66—68.  
ZHANG Qiang, YANG Wen-zhong, TANG Yong-ming, et al. Stress Corrosion Cracking of Steel N80 in Jiangsu Oil Field[J]. Corrosion & Protection, 2006,27(2):66—68.
- [27] 李大朋, 马文海, 张雷, 等. 温度对油管钢 CO<sub>2</sub> 腐蚀行为的影响[J]. 腐蚀与防护, 2012,33(2):81—84.  
LI Da-peng, MA Wen-hai, ZHANG Lei, et al. Effect of Temperature on CO<sub>2</sub> Corrosion Behavior of Tubular Steel[J]. Corrosion & Protection, 2012,33(2):81—84.
- [28] 侯建国, 安维杰, 常炜, 等. 原油对 CO<sub>2</sub> 腐蚀的模拟研究[J]. 中国海上油气, 2005,17(1):60—64.  
HOU Jian-guo, AN Wei-jie, CHANG Wei, et al. Stimulating Study of the Influence of Crude Oil on CO<sub>2</sub> Corrosion[J]. China Offshore Oil and Gas, 2005,17(1):60—64.
- [29] 高斐, 楼一珊, 李忠惠, 等. 油气井下 CO<sub>2</sub> 动态腐蚀模拟试验装置的研制[J]. 材料保护, 2014,47(4):48—52.  
GAO Fei, LOU Yi-shan, LI Zhong-hui, et al. Development of CO<sub>2</sub> Corrosion Simulation Test Device in Underground Oil and Gas[J]. Material and Protection, 2014,47(4):48—52.
- [30] SCHMITT G. Fundamental Aspects of CO<sub>2</sub> Corrosion[J]. Journal of the American Veterinary Medical Association,2006,198(1):139—143.
- [31] DUDSTAD A, LUNDE L. Parametric Study of CO<sub>2</sub> Corrosion of Carbon Steel[C]/Houston: National Association of Corrosion Engineers Meeting,1994:221—223.
- [32] XIA Z, CHOU K C. Pitting Corrosion of Carbon Steel in CO<sub>2</sub> Containing NaCl Brine[J]. Corrosion, 1989,45(8):636—642.
- [33] 田光. 流速对 CO<sub>2</sub> 腐蚀速率的影响研究[D]. 西安: 西安石油大学, 2010.  
TIAN Guang. Research on the Effects of Flow Velocity on CO<sub>2</sub> Corrosion Rate[D]. Xi'an:Xi'an Shiyou University, 2010.
- [34] 卢琦敏. 石油工业中的腐蚀与防护[M]. 北京: 化学出版社, 2001.  
LU Qi-min. Corrosion and Protection in the Industry[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2001.
- [35] 姚晓. CO<sub>2</sub> 对油气管材腐蚀的预测与防护[J]. 石油钻采工艺, 1998,20(3):44.  
YAO Xiao. The Prediction of CO<sub>2</sub> Corrosion of Oil and Gas Pipeline and Protection[J]. Oil Drilling Process, 1998,20(3):44.
- [36] KERMANI M B, MORSHED A. Carbon Dioxide Corrosion in Oil and Gas Production Acompendium[J]. Corrosion, 2003,59(8): 659.
- [37] De WAARD, MILLIAMS D E. Predictive Model for CO<sub>2</sub> Corrosion Engineering in Natural Gas Pipeline[J]. Corrosion, 1991,47(12):976—985.
- [38] 耿春雷, 顾军, 徐永模, 等. 油气田中 CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S 腐蚀与防护技术的研究进展[J]. 材料导报, 2011,25(1): 121.  
GENG Chun-lei, GU Jun, XU Yong-mo, et al. Research Progress on CO<sub>2</sub> /H<sub>2</sub>S Corrosion and Protection Technique in Oil and Gas fields[J]. Material Review, 2011, 25(1): 121.
- [39] KERMANI M, MORSHED A. Carbon Dioxide Corrosion in Compendium[J]. Corrosion, 2003, 59(8):559—683.
- [40] 徐士祺, 曹宝格, 郝上京. 温度对油气管道的 CO<sub>2</sub> 腐蚀速率的影响研究[J]. 管道技术与设备, 2008(3):32—33.  
XU Shi-qi, CAO Bao-ge, HAO Shang-jing. Study of the Effect of Carbon Dioxide Corrosion on Oil and Gas Pipelines by Temperature[J]. Pipeline Technique and Equipment,2008(3): 32—33.
- [41] NESICS L. Carbon Dioxide Corrosion of Carbon Steel in Two-phase Flow[J]. Corrosion Engineering,1994(50): 717—727.
- [42] SCHMITT G. Advances in CO<sub>2</sub> Corrosion[J]. Corrosion, 1985, 1(1): 10—14.
- [43] IKEDA A, VADA M, MUKAL. CO<sub>2</sub> Corrosion Behavior and Mechanism of Carbon Steel[J]. Corrosion, 1983, 39(2): 45—50.
- [44] IKEDA A, UEDA M. CO<sub>2</sub> Behavior of Carbon and Cr Steels[C]/Houston: National Association of Corrosion Engineers Meeting,1985:39—51.
- [45] GROLET, BONIS. Measurements in Aqueous CO<sub>2</sub> Solution under HPHT[J]. Corrosion, 1983, 39(2):39—46.
- [46] NEWTON L E. CO<sub>2</sub> Corrosion in Oil and Gas Production [M]. Houston:National Association of Corrosion Engineers, 1984.
- [47] HAUSLER H R. The Mechanism of CO<sub>2</sub> Corrosion of Steel in Hot Gas Wells[C]/Houston: National Association of Corrosion Engineers Meeting,1985:72—86.
- [48] 朱培珂, 邓金根, 闫伟, 等. 3Cr 和 13Cr 钢在高矿化度 CO<sub>2</sub> 环境中的腐蚀行为[J]. 腐蚀与防护, 2014, 35(12): 1221—1225.  
ZHU Pei-ke, DENG Jin-gen, YAN Wei, et al. Corrosion Behavior of 3Cr and 13Cr in High Salinity Brine and CO<sub>2</sub> Environment[J]. Corrosion & Protection, 2014,35(12):1221—1225.
- [49] 闫伟. 油套管 CO<sub>2</sub> 腐蚀规律及材质优化设计技术[D]. 北京: 中国石油大学,2012.  
YAN Wei. CO<sub>2</sub> Corrosion Law of OCTG and Material Optimal Design[D]. Beijing: China University of Petroleum,2012.
- [50] 杨建炜, 张雷, 路明旭. 油气田 CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S 共存条件下的腐蚀研究进展与选材原则[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2009,2(4):401.  
YANG Jian-wei, ZHANG Lei, LU Ming-xu. Research Progress on CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S Corrosion and Principles for Materials Selection for Oil and Gas Field[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2009,2(4):401.