

# 油井井下防腐工具的应用评价

刘杰, 李建东, 吕雷, 张永强, 尹志福, 宋健

(陕西延长石油(集团)有限责任公司研究院, 西安 710075)

**摘要:** **目的** 评价井下防腐工具的现场应用效果, 探讨其对管杆的防腐应用前景。**方法** 通过对延长油田某区块油井采出水进行水质分析, 并结合室内腐蚀试验, 测定油井管材在该采出水中的腐蚀速率。选取腐蚀严重的油井安装井下防腐工具, 定期检测安装工具后产出液中总铁离子的含量和管材的腐蚀速率。对比安装前后的修井次数、油管和抽油杆的更换数量、总铁离子的含量、腐蚀速率, 综合评价井下防腐工具的应用效果。**结果** 实施措施前, 管材的腐蚀速率在 0.199~0.386 mm/a 之间, 远远超出了 0.076 mm/a 的标准要求。实施措施后, 每口井每年平均修井次数由 3.4 次下降到 1.2 次, 下降率为 64.7%; 每口井的油管和抽油杆每年平均更换长度由 11.6、33.6 m 分别下降至 5.7、8.0 m; 总铁离子含量的下降率都在 42% 以上。**结论** 该区块采出水中的腐蚀性介质(溶解氧、CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>S、Cl<sup>-</sup>)含量较高, 对油井管材造成了严重腐蚀。安装井下防腐工具后, 管杆的更换数量、产出液总铁离子含量及腐蚀速率均大幅下降, 表明该工具能有效减缓井下管柱的腐蚀, 具有一定的现场应用前景。

**关键词:** 油井; 腐蚀; 井下防腐工具; 总铁; 腐蚀速率

中图分类号: TG174.4 文献标识码: A 文章编号: 1001-3660(2016)08-0092-06

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2016.08.016

## Evaluation on Application of Corrosion Protection Downhole Tool in Oil-wells

LIU Jie, LI Jian-dong, LYU Lei, ZHANG Yong-qiang, YIN Zhi-fu, SONG Jian

(Research Institute of Shaanxi Yanchang Petroleum (Group) Co., Ltd, Xi'an 710075, China)

**ABSTRACT:** **Objective** To evaluate the field application of corrosion downhole tool and explore the prospects for corrosion protection of tube rod. **Methods** Quality of water produced in oil-well of a block of Yanchang Oil Field was analyzed; and then corrosion rate of oil-well tubes in the water was determined by combining with indoor anticorrosion test. Corrosion protection downhole tool was installed in selected severely corrosive oil-wells. Content of total iron ion in the output liquid and corrosion rate of tubes after the tool was installed were regularly detected. Workover frequency, number of replaced tubes and sucker rods, content of total iron ion and corrosion rate were compared before and after installation so as to evaluate the application effect of corrosion protection downhole tool. **Results** Before the application, corrosion rate of tubes was 0.199~0.386 mm/a, far higher than the required 0.076 mm/a. After the application, workover frequency decreased from an average of 3.4 times per year to 1.2 times per year, down 64.7%; the average replacement length of tube and sucker rod in each well decreased respectively from 11.6 m/a and 33.6 m/a to 5.7 m/a and 8.0 m/a; total iron ion content decreased by over 42%. **Conclusion** Corrosive media in the

收稿日期: 2016-04-17; 修订日期: 2016-05-12

Received: 2016-04-17; Revised: 2016-05-12

作者简介: 刘杰(1985—), 男, 工程师, 主要研究方向为油田腐蚀与防护。

Biography: LIU Jie (1985—), Male, Engineer, Research focus: corrosion and protection of oil field.

block produced water (oxygen,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{Cl}^-$ ) are higher and severely corrode oil pipes and tubes. After installation of corrosion protection downhole tool, number of replaced sucker rods, content of total iron ion in output liquid output and corrosion rate all decline significantly. That indicates the tool can effectively slow down the corrosion of downhole string and enjoys application prospect to some extent.

**KEY WORDS:** oil-well; corrosion; corrosion protection downhole tool; total iron; corrosion rate

延长油田开发进入中高含水及大规模注水开发阶段, 导致了油井产出液中的矿化度急剧升高, 且产出液中存在大量的腐蚀性物质(如  $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{Cl}^-$ 、溶解氧和细菌等)。同时, 随着油井服役时间的延长, 井下工况条件日益复杂, 油套管面临的腐蚀风险大大增加, 特别是一些老井固井水泥返高不够或固井混浆部位容易被地下水侵蚀, 井身存在狗腿产生偏磨等。这些因素及其交互作用, 造成延长油井尤其是老油井井下油套管的严重腐蚀, 主要表现形式有错断、变形、破裂等。但多数是由于油套管与周围的腐蚀介质相接触而腐蚀, 从而致使油套管壁变薄引起强度减弱, 进而产生穿孔、断裂、变形等现象, 甚至使油井报废。这不仅会产生高额的修井和材料更换费用, 造成巨大的经济损失, 而且还存在安全、环保等方面的重大隐患。目前, 国内外主要采用添加化学药剂的方法, 来治理井筒管串和注水系统腐蚀与结垢等问题。井筒中的化学药剂或以液体的形式从油套环空直接加注, 或以固体的形式在检修井时附加在井下管串上。地面输送管线主要通过加药泵投加化学药剂。国内长庆油田和中原油田在这两方面具有成熟的经验。长庆油田在安塞、张渠、招安、高桥等区块生产井筒的腐蚀治理方面, 取得了良好的效果; 中原油田通过结合化学方法和物理方法, 在注水体系的腐蚀结垢方面走在了全国各油田的前面。

目前油井除了以缓蚀剂防腐为主外, 加强对油管新型防腐技术的设计及研究尤为重要。本文旨在研究一种短节式结构的防腐工具, 通过室内评价及现场使用的连续监测发现, 其缓蚀率、阻垢率都能够达到 70% 以上, 并且可显著降低产出液总铁含量, 能够有效地保护井下管柱<sup>[1]</sup>。

## 1 井下防腐工具原理

井下工具安装灵活, 在任何有结蜡、结垢和严重腐蚀的井中都可以应用, 也可以和杆式泵、管式

泵、螺杆泵、电潜泵和各种特殊作业泵等抽油泵系统配套使用。该工具的安装设计应该根据具体的井况(生产油管的尺寸和油井产量)而定。一般情况下, 在抽油泵下面的进口处或泵上方的出口处安装, 或者作为一节尾管接在生产油管的底部。

恩曼防蜡、防垢、防腐蚀工具的核心材料是一种特殊合金, 该合金由九种不同的金属组成。其工作原理是作为一种电化学催化剂, 向溶液体系提供电子, 从而发生电化学作用, 使原油中的蜡和胶体物质呈悬浮状态, 吸附于管壁上; 液相中的各种离子及杂质难以形成垢, 已结的垢也可脱落; 抑制溶液组分对金属的氧化, 增强其还原作用, 从而达到防腐的目的。整个作用过程不添加任何物质, 也不带走物质, 只是对流体中的气体有脱气效果。恩曼防蜡、防垢、防腐蚀工具作为非牺牲体催化体, 可连续使用, 经济性高, 最重要的是能抑制或大量减少由于结垢、腐蚀和结蜡导致的种种问题<sup>[2]</sup>。

## 2 井筒防腐工具设计

该井筒防腐工具主要由三部分组成: 主体部分为油管, 主要起支撑和安装作用; 中间部分为特殊合金, 可以改变流体的电位差, 起到一定的防腐和阻垢作用; 外层部分为铝合金, 对井下管柱起到阴极保护的作用<sup>[3]</sup>。

在抽油泵下部安装井下防腐装置。该外形及尺寸类似油管短节, 可全部或部分代替尾管使用, 不会影响正常生产, 取出时间根据修井周期或检泵周期而定。根据某区块现场使用环境, 试制了一种简单的短节式结构, 见图 1—2。在抽油泵下部安装防腐防垢工具, 该工具外形及尺寸类似油管短节,

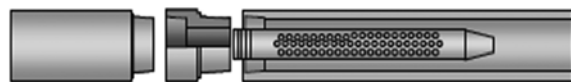


图 1 井下防腐工具示意图

Fig.1 Sketch map of corrosion protection downhole tool



图2 特殊合金芯子  
Fig.2 Special alloy core

可全部或部分代替尾管使用,不会影响正常生产,取出时间根据修井周期或检泵周期而定。

目前,国内外尚没有该种特殊合金材料的评价标准,采用类似缓蚀剂评价的实验方法对其防腐性能进行了评价。通过室内评价获知,其缓蚀率为71%,阻垢性能为72%,杀菌率为14%。试验表明,特种合金短节的防腐防垢性能良好,但杀菌效果不理想,需要进一步研究。

### 3 实验

#### 3.1 总 Fe 含量的测定

利用紫外可见分光光度计 (Specord Plus, 德国 AnalytikJena 公司) 测量溶液中的总 Fe 含量。准确吸取待测溶液 2 mL 于 50 mL 的比色管中,按绘制标准曲线的方法操作,依次加入 5 mL HAc-NaAc 缓冲液、2 mL 盐酸羟胺溶液、5 mL 邻菲罗啉溶液,用蒸馏水稀释至刻度,摇匀,放置 10 min。测得溶液的吸光度  $A$ , 由标准曲线查得相应的总铁含量,计算出溶液中的总铁质量分数。

#### 3.2 室内腐蚀速率测试

通过对部分油井的产出液进行腐蚀挂片实验,得出腐蚀速率。实验方法:参照 SY/T 0029—1999《水腐蚀性测试方法》,将分离水从油井产出液中取出,置于不锈钢容器内,实验温度设置为 40 °C (参照井底温度),实验时间 120 min。腐蚀挂片的材质为 J55 (同油管材质一致),尺寸 50 mm×25 mm×2 mm。试验结束后,经除膜、称量,计算腐蚀速率。

#### 3.3 现场实验方案

选取 20 口腐蚀较为严重的油井安装防腐工具,每月进行一次数据收集,对比安装前后总铁含量、

修井次数、更换数量及腐蚀速率的变化情况。

## 4 结果及分析

### 4.1 总 Fe 含量

防腐工具主要是通过一种特殊合金改变流体的电位差,以达到防腐的效果。对施加井下工具的措施井,也进行了产出液总铁离子含量的监测。总铁离子含量下降率都在 42% 以上,表明该装置能够在一定程度上减缓井下管柱的腐蚀速率。

为了证实该防腐工具的有效性,在某腐蚀严重区块进行了若干井的现场试验,每月进行一次数据收集。对比测试产出液总铁数据,容易看出安装防腐工具后,总铁含量明显降低,且随着时间的延长,总铁含量逐渐下降,并趋于稳定,说明该防腐工具有明显的防腐效果,具有推广价值<sup>[4]</sup>。部分结果见图 3—4。

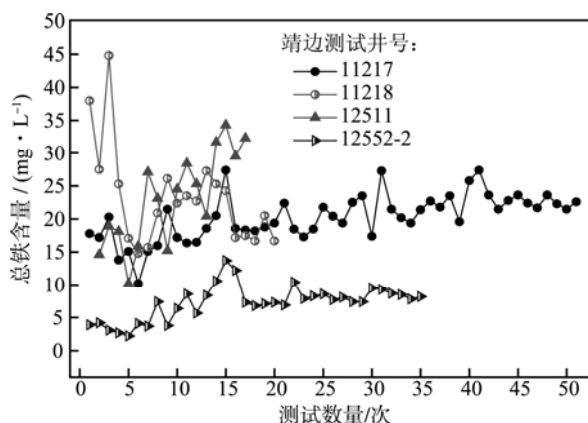


图3 未安装防腐工具时试验井产出液的总铁变化  
Fig.3 Curves of total iron of oil well produced liquid without downhole tool

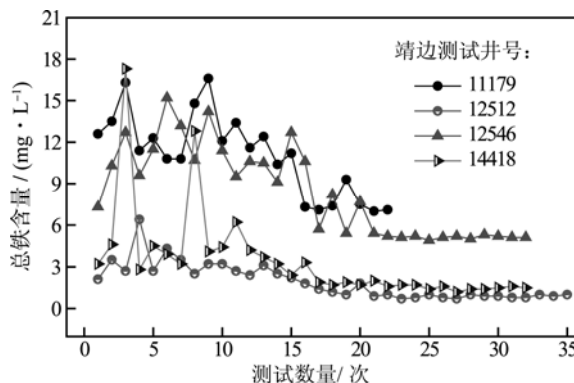


图4 安装防腐工具后试验井产出液的总铁变化  
Fig.4 Curves of total iron of oil well produced liquid with downhole tool

## 4.2 腐蚀速率及腐蚀机理

### 4.2.1 腐蚀速率

图 5 是以某区块产出液作为试验介质进行 5 次室内试验的油管腐蚀速率平均值(实验条件: 40 ℃, 60 r/min, 120 h), 可以看出, 腐蚀速率在 0.199~0.386 mm/a 之间, 均超出了 0.076 mm/a 的标准要求, 表明油井产出液水介质的腐蚀性普遍较强。

通过分析几个腐蚀较严重区块产出液的水质成分和理化性能指标, 发现产出液中存在大量的腐蚀性物质, 如  $\text{CO}_2$ 、 $\text{Cl}^-$  等。 $\text{Cl}^-$  破坏金属表面钝化膜而在点蚀坑或产物膜下形成自催化作用, 且  $\text{CO}_2$  腐蚀在  $\text{O}_2$  腐蚀过程中存在协同作用, 共同影响着金属材料的腐蚀速率<sup>[5]</sup>。

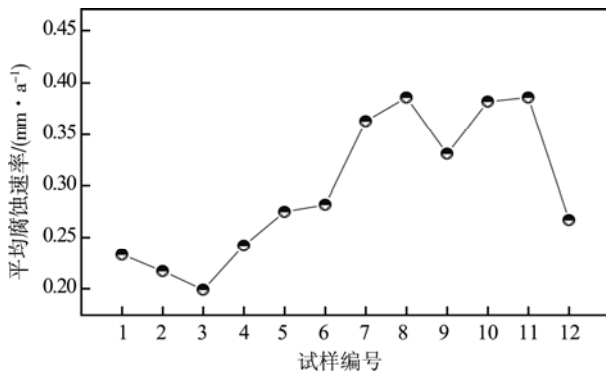
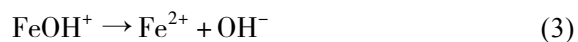


图 5 某区块产出液介质作用下的油管室内平均腐蚀速率  
Fig.5 Curves of corrosion rate of oil well produced liquid with downhole tool

### 4.2.2 $\text{CO}_2$ 腐蚀机理分析

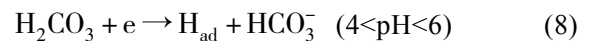
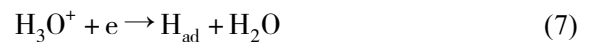
$\text{CO}_2$  腐蚀受诸多因素的影响, 包括环境、冶金以及水动力学方面的参数等。 $\text{CO}_2$  腐蚀必须在润湿的钢铁表面发生, 所以含水率是第一个重要的影响因素<sup>[6]</sup>, 当含水率为 30%~40% 时, 腐蚀速率有一个明显的跳跃。第二个影响因素是  $\text{CO}_2$  在水相中的热运动, 这种热运动随水相中化学成分浓度的变化而变化。对  $\text{CO}_2$  腐蚀产生影响的第三个重要因素是温度, 当温度低于 40 ℃ 时, 腐蚀速度会随温度的升高而增加。对  $\text{CO}_2$  腐蚀产生影响的其他因素有碳酸盐垢、pH 值、蜡以及  $\text{Cl}^-$  浓度等<sup>[7]</sup>。钢铁在  $\text{CO}_2$  水溶液中的腐蚀, 其基本过程可表示如下。

腐蚀的阳极反应, 可表示为:

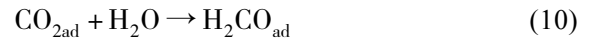


关于腐蚀的阴极反应, 主要存在两种观点:

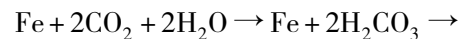
1) 非催化的氢离子阴极还原反应



2) 表面吸附  $\text{CO}_2$  的氢离子催化还原反应



总的腐蚀反应方程式为:



实际上,  $\text{CO}_2$  的腐蚀往往表现为全面腐蚀和典型沉积物下方的局部腐蚀。由于腐蚀产物 ( $\text{FeCO}_3$ )、结垢产物 ( $\text{CaCO}_3$ ) 或不同的生成物膜在钢铁表面不同区域的覆盖度不同, 从而使不同区域之间形成了具有很强的自催化特性的腐蚀电偶,  $\text{CO}_2$  的局部腐蚀就是这种腐蚀电偶作用的结果<sup>[8]</sup>。

### 4.2.3 $\text{Cl}^-$ 腐蚀机理分析

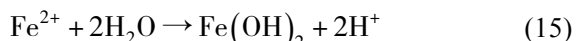
井筒管柱最初的腐蚀失效形式是小孔腐蚀, 小孔腐蚀经过不断发展, 最后导致腐蚀断裂<sup>[9]</sup>。而小孔腐蚀首先形核的地方与金属表面特点有直接的关系。

Chalmers、Moore、Mullins、Mykura 等人提出了金属晶体小面化的表面结构。根据小面化理论和对金属表面实际观察, Kassel 和 Stranski 提出了“TLK”表面形貌模型。他们认为在表面与点阵致密面之间的位相差不大时 (如小于 5°), 表面将由平台 (Terrace)、台阶 (Ledge) 和曲折 (Kink) 构成。由于金属表面的能量是不均匀的, 金属晶体中的点缺陷和吸附的杂质原子会使表面平台变得凹凸不平, 从而使金属原子的能量状态发生一定的改变, 同时也会促进孔蚀核的形成<sup>[10]</sup>。

最初形成的孔蚀核尺寸很小, 数量很多, 但是它们不是都能形成孔蚀源, 其中有一部分因夹杂或者碳化物的去除而重新发生了钝化, 对膜进行了修补。如果溶液中有  $\text{Cl}^-$  的存在, 则会破坏金属材料表面的钝化膜而形成点蚀, 同时  $\text{Cl}^-$  对金属表面具有活化作用, 有利于 H 的渗入, pH 值进一步下降

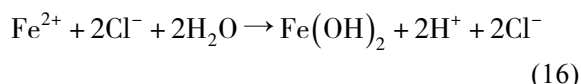
后,  $\text{H}_2\text{S}$  和电离出的  $\text{HS}^-$ 、 $\text{S}^{2-}$  的毒化作用增强,  $\text{H}$  易被晶界、位错孪晶所捕获, 并集中在高应力区, 在应力和腐蚀的交互作用下, 导致裂纹的萌生<sup>[11]</sup>。聚集的氢还会引起马氏体相变, 使材料脆化破裂, 致使裂纹在马氏体或马氏体与奥氏体界面形成。在存在活化通道的情况下, 裂纹沿活化通道扩散<sup>[12]</sup>。

孔蚀源一旦形成, 在含有溶解氧的介质中, 具有“深挖”的能力。发生如下反应:



生成的  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  和  $\text{OH}^-$  结合成  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , 使内部坑口被封住。外界大量的  $\text{CaCO}_3$  等不溶于水的物质在外面沉淀, 也将坑口封住, 使内外交流不畅。坑内最初同时进行的金属溶解阳极反应和氧离子化阴极反应很快将氧消耗完, 阴极反应此时转移到坑外进行, 阳极反应在坑内进行, 因而溶解的金属离子在坑内越集越多<sup>[13]</sup>。同时, 水解产生的  $\text{H}^+$  会使坑内的 pH 下降, 使弱碱性的腐蚀介质变为酸性腐蚀介质, 从而加速 Fe 的溶解, 使蚀坑扩大、加深。由于缝内溶液必须维持电中性, 所以缝外带负电的小离子 (如  $\text{Cl}^-$ ) 就会扩散到缝内。缝内的金属氯化物

将发生水解, 进一步使缝内溶液变酸<sup>[14]</sup>。反应如下:



缝内侧被铁的氧化物或氢氧化物所覆盖, 坑底不断加速溶解,  $\text{Cl}^-$  继续进入缝内, 形成自动催化加速腐蚀的情况。缝外表面得到阴极保护, 腐蚀仅局限于腐蚀坑底<sup>[15]</sup>。在孔蚀过程中, 如果覆盖在坑口的沉积物被清除掉, 则坑内的酸性介质被大环境中的碱性介质取代, 坑的内表面也可以被钝化而使腐蚀停止发展<sup>[16]</sup>。

### 4.3 应用效果

为了更好地掌握防腐工具的具体效果, 对措施应用前后的修井、检泵周期以及更换材料等进行了统计, 结果见图 6—8。可知实施措施后, 每口井每年平均修井次数由 3.4 次下降到 1.2 次, 下降率为 64.7%; 每口井的油管和抽油杆每年平均更换长度由 11.6、33.6 m 分别下降至 5.7、8.0 m。这表明防腐工具措施实施后, 能够有效减少因腐蚀发生的修井次数和材料更换长度。

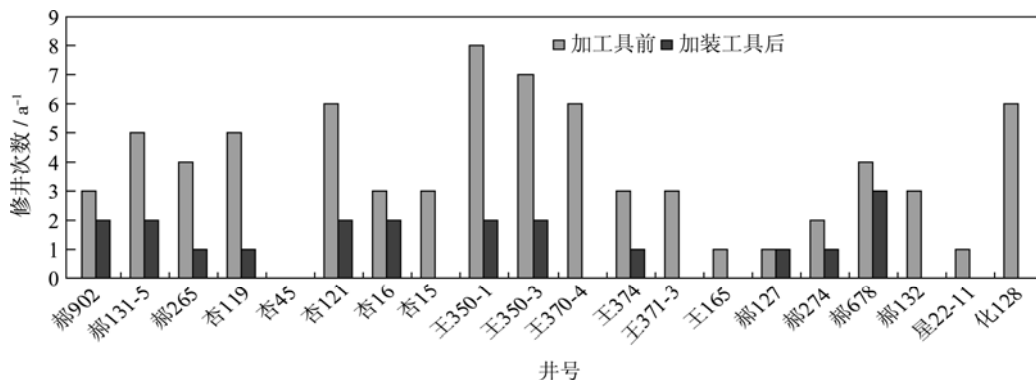


图 6 某区块加装防腐工具前后每年修井次数的变化情况

Fig.6 Workover frequency of oil well before and after the use of downhole tool

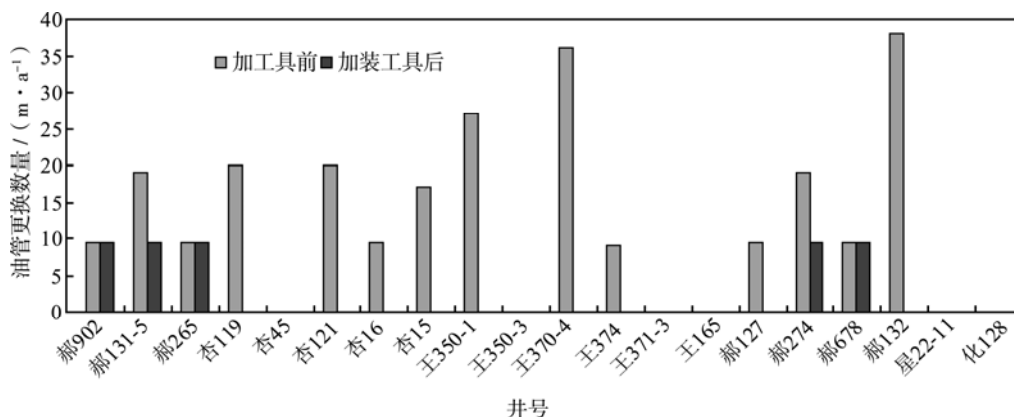


图 7 某区块加装防腐工具前后油管每年更换数量的变化情况

Fig.7 Number of replaced oil pipes before and after the use of downhole tool

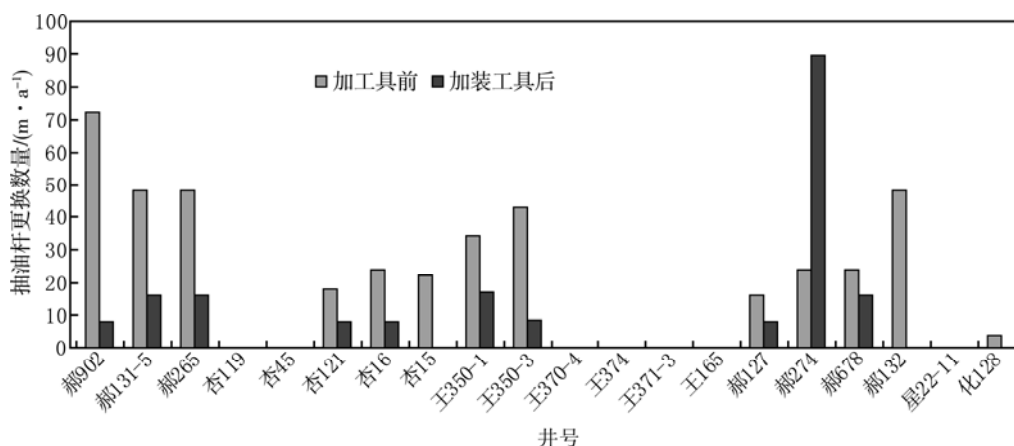


图8 某区块加装防腐工具前后抽油杆每年更换数量的变化情况

Fig.8 Number of replaced sucker rods before and after the use of downhole tool

## 5 结论

1) 对特种合金短节式结构防腐工具进行室内评价表明, 其防腐性能良好。

2) 通过某区块的现场试验, 连续跟踪监测总铁离子含量、修井次数、油管更换数量以及抽油杆更换数量, 结果表明安装井下防腐工具的油井总铁离子大幅下降, 修井次数、油管更换数量以及抽油杆更换数量也明显降低, 说明该防腐工具对井下管柱起到了很好的保护作用。

## 参考文献

- [1] 曹楚南. 腐蚀电化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004. CAO Chu-nan. Corrosion Electrochemical[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004.
- [2] 黄瑞伟, 覃晓艳. 恩曼防蜡防垢防腐蚀工具在水冷却器中的应用[J]. 科学之友, 2013(8): 45—50. HUANG Rui-wei, QIN Xiao-yan. Application of Enman Paraffin Corrosion Control Tool in the Water Cooler[J]. Friend of Science Amateurs, 2013(8): 45—50.
- [3] 郭清泉, 陈焕钦. 金属腐蚀与涂层防护[J]. 合成材料老化与应用, 2003, 32(4): 36—39. GUO Qing-quan, CHEN Huan-qin. The Protective Mechanism and Evaluating Methods of Anticorrosion Coatings[J]. Synthetic Materials Aging and Application, 2003, 32(4): 36—39.
- [4] 崔维兰, 徐耀平, 田东恩. 靖边油田油水井保护井筒技术研究[J]. 中国西部科技, 2008, 32(7): 7—8. CUI Wei-lan, XU Yao-ping, TIAN Dong-en. Technology Research of Oil and Water Well Protection in Jingbian Oil Field[J]. Science and Technology of West China, 2008, 32(7): 7—8.
- [5] 李金灵, 朱世东, 屈撑国. J55 油套管钢腐蚀影响因素研究[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2014, 26(1): 60. LI Jin-lin, ZHU Shi-dong, QU Chen-tun. Research on Influence Factors of Corrosion of J55 Oil Casing Steel [J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2014, 26(1): 60.
- [6] IOFA Z A, BATRAKOV V V, CHONGOK B. Influence of Anion Adsorption on the Action of Inhibitors on the Acid Corrosion of Iron and Cobalt[J]. Electrochim Acta, 1964 (9): 1645.
- [7] SHOESMITH D W, TAYLOR P, BAILEY M G, et al. Electrochemical Behavior of Iron in Alkaline Sulphide Solutions[J]. Electrochim Acta, 1978, 23: 903.
- [8] 朱立群, 吴坤湖, 李卫平, 等. 模拟地热水中 304 不锈钢管和镀锌钢管的腐蚀与结垢[J]. 物理化学学报, 2010, 26(1): 39—46. ZHU Li-qun, WU Kun-hu, LI Wei-ping, et al. Scaling and Corrosion of 304 Stainless Steel and Galvanized Steel Pipes in a Simulated Geothermal Water Environment[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2010, 26(1): 39—46.
- [9] 徐秀清, 魏丹, 俞莹滢, 等. Cl⁻ 浓度对含盐污水中 10# 碳钢腐蚀行为的影响[J]. 表面技术, 2013, 42(4): 122—127. XU Xiu-qing, WEI Dan, YU Ying-ying, et al. Influence of Cl⁻ Concentration on the Corrosion Behavior of 10# Carbon Steel in Saline Wastewater[J]. Surface Technology, 2013, 42(4): 122—127.
- [10] 程子非, 金文倩, 马春红, 等. 金属材料在模拟地热水环境中的腐蚀与结垢特性[J]. 表面技术, 2015, 44(8): 110—116. CHENG Zi-fei, JIN Wen-qian, MA Chun-hong, et al. Corrosion and Scaling Characteristics of Metal Pipes in Simulated Geothermal Water Environment[J]. Surface Technology, 2015, 44(8): 110—116.
- [11] IKEDA A, UEDA M, MUKAI S. CO₂ Behavior of Carbon and Chromium Steels[C]//Advances in CO₂ Corrosion. Houston: NACE, 1984: 39.
- [12] UEDA M, IKEDA A. Effect of Microstructure and Cr Content in Steel on CO₂ Corrosion[C]//Corrosion. Houston: NACE, 1996: 13.
- [13] ZHANG J, ZHAO W Z. Electrochemical Noise Analysis of Pitting Corrosion of J55 Steel in NaCl+NaHCO₃ Electrolytes[J]. Surf Interface Anal, 2011, 43(7): 1018.
- [14] CUI Z D, WU S L, LI C F, et al. Corrosion Behavior of Oil Tube Steels under Conditions of Multiphase Flow Saturated with Super-critical Carbon Dioxide[J]. Mater Lett, 2004, 58(6): 1035.
- [15] LIN G F, ZHENG M S, BAI Z Q, et al. Wear Resistance of CO₂ Corrosion Product Scale Formed at High Temperature[J]. J Iron Steel Res Int, 2006, 13(5): 47.
- [16] POLLEY G T. Use of Crude Oil Fouling Threshold Data in Heat Exchanger Design[J]. Applied Thermal Engineering, 2002, 55: 469—474.