

气基流体欠平衡钻井腐蚀/冲蚀研究现状及进展^{*}

万里平^{1,2} 孟英峰² 蔚悯若³ 吴炜³ 李顺平⁴

(1.中国石油天然气集团公司石油管材研究所 2.“油气藏地质及开发工程”国家重点实验室·西南石油大学
3.中国石油工程设计西南分公司 4.四川石油管理局)

万里平等.气基流体欠平衡钻井腐蚀/冲蚀研究现状及进展.天然气工业,2007,27(6):64-67.

摘 要 气基流体欠平衡钻井包括纯气体钻井、雾化钻井、泡沫钻井和充气钻井。目前国内的气基流体钻井主要以提高钻速、防漏堵漏和保护储层为出发点,较少考虑气基流体钻井中出现的腐蚀/冲蚀特点及其危害。国外对气基流体欠平衡钻井中的腐蚀已引起足够重视,并采取了化学法、非化学法、非欠平衡为主的3种方法加以解决。为此,综述了国内外在实施气基流体欠平衡钻井中遇到的腐蚀/冲蚀实例、机理及预防措施,目的是预防欠平衡钻井腐蚀/冲蚀发生,确保气基流体欠平衡钻井的安全可靠,为该技术在国内外油气田合适地层的推广提供技术支持。同时建议除加强对其腐蚀/冲蚀交互作用机理研究外,还应加快缓蚀剂开发和井口监测装置的研制。

主题词 钻井 欠平衡钻井 气体循环 气体钻井 腐蚀 防腐

在钻井过程中,利用自然或人工方法使钻井液当量循环压力低于地层压力,地层流体有控制地流入井眼的一种钻井技术称欠平衡钻井。欠平衡钻井技术适用于低压、裂缝及溶洞发育地层,具有气/液柱压力低,机械钻速快,防漏治漏效果好等优点。按循环介质的不同,欠平衡钻井可分为气基流体欠平衡钻井和水基流体欠平衡钻井如下两大类。

(1)气基流体欠平衡钻井:包括气体钻井(空气、氮气、天然气、二氧化碳、烟道气、柴油机尾气等)、雾化钻井、泡沫钻井(硬胶泡沫钻井和稳定泡沫钻井)、充气钻井。

(2)水基流体欠平衡钻井:常规钻井液、加重钻井液、玻璃微珠、塑料微珠。

气基流体欠平衡钻井中,经常遇到的腐蚀介质是氧、二氧化碳、高矿化度地层水、在开发高含硫气田时,还会出现硫化氢应力腐蚀开裂。此外在气体或雾化钻井中会出现高速气流携带钻屑对井口设备和井下管材造成冲蚀。国外对气基流体欠平衡钻井中的腐蚀已引起足够重视,并采取了化学法;非化学法;非欠平衡为主的3种方法加以解决^[1]。我国由于气基流体欠平衡钻井数量相对较少,且目前处于现场试验阶段,科技攻关的主要精力放在提高钻速、

防漏堵漏以及配套装备研发方面,缺乏对气基流体欠平衡钻井中的腐蚀/冲蚀研究。

一、国外研究现状

气基流体种类很多,而且不同油气田在不同区块和井段钻遇的腐蚀介质差异较大。因此,气基流体欠平衡钻井中的腐蚀机理与防护措施研究较复杂,文献综述从腐蚀性介质分析入手,将具有相同腐蚀介质的不同气基流体合并在一起,考察国内外对其腐蚀性和预防措施的研究。

1. 氧腐蚀及控制

钻井液中溶解氧普遍存在,是造成井下管材腐蚀的主要因素之一,氧具有强烈的去极化作用,即使含量为1 mg/L,也会造成严重的腐蚀。一方面钻井液中溶解氧腐蚀管材;另一方面钻井液中溶解氧加速硫化氢、二氧化碳对管材的腐蚀作用。在气体钻井中氧腐蚀是最普通的一种腐蚀,凡有空气、水(水汽)存在的场合均会发生这类腐蚀。

由于空气含氧量高(约占总体积的21%),且在钻井过程中会遇到地层出水,极易造成金属材料的腐蚀。液氮纯度高含氧量低,但成本高,现场一般采用膜制氮设备制得氮气,虽然可获得纯度高达

^{*} 本文受到中国博士后科学基金项目(编号:2005038616)资助。

作者简介:万里平,1972年生,2004年毕业于西南石油大学油气井工程专业获博士学位;现为CNPC管材研究所博士后,研究方向为石油管工程腐蚀与防护。地址:(710065)陕西省西安市电子二路32号。电话:(029)88726008。E-mail:wanlp@tgrc.org

99.9%的氮气,由于氮气纯度与生成氮气的总流量成反比。因此,大多数欠平衡钻井中采用纯度为92%~97%的氮气^[2]。柴油机尾气若完全燃烧仅产生少量的氧气(小于5 ppm),但现场监测的尾气中一般含有8%~16%的氧。因此,在以空气、氮气或柴油机尾气为气源的钻井流体中都存在氧腐蚀问题。

在巴西的充气泡沫钻井、美国中部地区和落矶山脉地区的空气钻井、伊朗南部充气钻井液钻井、美国的新墨西哥州空气/雾化钻井中都遇到氧腐蚀问题^[3-5]。

Chitty 模拟充氮钻井液环境讨论了在温度为93℃、总压为6.89 MPa、pH值为10时,氧气含量分别为0%、1.04%、1.90%、2.98%、4.20%、5.53%时 AISI 1018 碳钢在添加缓蚀剂和无缓蚀剂时的腐蚀情况^[6]。

Redmore 等人发明了一种除氧剂专利,可用于空气、泡沫、充气钻井液钻井^[7]。专利研制了磷质烷氧基化的多羟基化合物,这种防腐剂用在像空气钻井这样的高氧环境中对金属钻具的防腐是有效的,不仅可预防全面腐蚀,而且对局部腐蚀也有抑制作用^[8]。Newsco 钻井服务公司建议在空气钻井中采用一种由磷酸脂和磷酸酯混合而成的除氧剂^[9]。威德福(Weatherford)石油公司的化学和防腐专家认为,在氮气纯度水平为95%时,余下的5%氧气引起的腐蚀必须引起重视,他们推荐了解决单口井腐蚀控制的方法^[2]。美国印第安盆地油田采取在雾化钻井时加入了特殊化学物质的方法减缓钻柱腐蚀^[10]。

国内外主要采用3种方法控制氧腐蚀:①添加苏打(Na_2CO_3)或烧碱(NaOH)调节溶液 pH 值到9以上;②添加除氧剂来除去或降低氧的浓度到最低水平;③添加防腐剂来消除残余的腐蚀影响。现在较为普遍采用的除氧方法是向钻井液中添加除氧剂的同时,还需添加防腐剂。虽然成本相应较高,但能有效预防氧腐蚀。

2. CO_2 腐蚀及控制^[11,12]

纯净或干燥的 CO_2 不具有腐蚀性,注入钻杆或连续油管中的液态 CO_2 也是完全脱水的。因此,对钻杆或连续油管内壁也基本不造成腐蚀威胁,若钻遇地层水时 CO_2 的强腐蚀性就表现出来了。在井底温度、压力条件下, CO_2 常处于气—液混沌的超临界状态(CO_2 的临界温度为31℃、临界压力为7.4 MPa),具有类似于液体的密度和与气体相当的黏度,可取代氮气进行欠平衡作业,但却增强了腐蚀性。影响 CO_2 腐蚀的主要因素为:温度、总压、 CO_2

分压、流速及流型、pH 值、腐蚀产物膜成分、含水率、污染介质含量(如 Cl^- 、 H_2S 和 O_2 含量)、金属材料中合金元素的种类和含量、介质中砂粒的磨蚀等。

预处理后柴油机尾气的理想组分为:12% CO_2 + 88% N_2 + 可燃气体(小于5 ppm) + O_2 (小于5 ppm)。若空气过量则残余大量 O_2 ;若空气不足则产生 H_2 、 CO 等可燃物。在采用 CO_2 、柴油机尾气或烟道气等惰性气体钻井时,遇到 CO_2 腐蚀问题比较突出。此外在欠平衡钻井作业中还会遇到地层产出流体中含有 CO_2 的情况,其腐蚀情况也不容忽视。

通常认为 CO_2 腐蚀产物是 FeCO_3 和 Fe_3O_4 。而 McIntire 等人研究了在有氧和缺氧状态下 CO_2 对铁的腐蚀影响实验。结果显示在正常的 pH 值范围内, CO_2 通过溶解最初的腐蚀产物而进行着一种自催化腐蚀,形成的最终腐蚀产物为 $\gamma\text{-FeOOH}$ 。Gupta 研究了 CO_2 超临界欠平衡钻井中,在井口温度为15.6℃,节流压力分别为2.07、3.45、4.83 MPa 时,从井口到井底, CO_2 腐蚀速率沿着环空的分布图。Kolle 研究 CO_2 超临界状态下腐蚀行为和对岩石的冲蚀行为。

在 North Sumatra 地区采出的流体中含15% CO_2 和100 mg/L 的 H_2S ,井底温度为179℃,从经济角度出发选用产出的天然气作为气体介质。因此,钻井过程中的腐蚀情况严重。筛选出4种防腐剂添加到钻井液中,而且在井口加有除 H_2S 装置。

美国从1911年就开始柴油机尾气的研究和应用,直到50年代由于将一种能降低腐蚀的催化剂引入尾气生产装置,才使尾气利用这一技术真正实用。通过现场监测各种数据(包括废水 pH 值; NO 和 NO_2 浓度;腐蚀速率)采取添加缓蚀剂方法减缓腐蚀。

日本的一些钢铁公司根据 IFE 研究结果开发出了抗 CO_2 腐蚀的专用油井管。预防 CO_2 腐蚀最有效但昂贵的方法是采用抗蚀合金(如13Cr、双相不锈钢)或将合金镀在碳钢表面,最常用的方法是添加一种能在金属表面形成油湿性保护膜缓蚀剂。国外在欠平衡钻井过程中尚未开发出单独的 CO_2 缓蚀剂,主要是靠添加防腐剂在减缓 O_2 、 H_2S 及溶解盐等介质腐蚀的同时,一并减缓 CO_2 的腐蚀。

3. H_2S 腐蚀及控制^[13]

H_2S 是弱酸,在水溶液中会电离出 H^+ 、 HS^- 和 S^{2-} ,他们对金属的腐蚀是氢去极化过程,腐蚀产物 Fe_xS_y 为各种结构的硫化铁的通式,随着溶液中 H_2S 含量及 pH 值的变化,硫化铁组成及结构均不同,其对腐蚀过程的影响也不相同。 H_2S 可引起多种类型

的腐蚀,如氢致开裂(HIC)和硫化物应力腐蚀破裂(SSCC)等。欠平衡钻井所钻地层硫化氢含量应低于 20 mg/m^3 ,但地层情况复杂,并不能保证在欠平衡钻井中不遇到高含硫地层。

美国加利福尼亚州、落矶山地区、新墨西哥州、加拿大西部油田、伊朗、巴西的气基流体钻井中都遇到 H_2S 腐蚀问题并采取相应的措施。

Chitty 讨论了在 H_2S 地层采用欠平衡钻井时影响腐蚀的6大因素,分别为氧分压、温度、pH值、溶解盐、 H_2S 浓度、防腐剂类型^[6]。埃克森公司(Exxon)在对GGT监测仪进行改性的基础上,研制了一种能监测油基泥浆中侵入的 H_2S 和地层水含量的仪器。随着连续油管在欠平衡钻井中的应用,其抗硫化物应力腐蚀开裂行为和疲劳行为研究逐渐变得重要。加拿大于1999年开始高强度低合金连续油管(CT70、CT80)和抗蚀合金连续油管(合金625)在含 H_2S 和 CO_2 酸性环境中应力腐蚀开裂、腐蚀疲劳等评价试验,制定可适合酸性环境的连续油管作业推荐作法。Luft从冶金学和机械力学的角度,通过研究管材组成、疲劳寿命,提出了在欠平衡连续油管钻井中使用高强度低合金钢能抵抗硫化氢应力腐蚀开裂和氢脆裂。

美国和加拿大对高含硫气田中腐蚀与防护研究较多,已开发出满足欠平衡钻井钻遇 H_2S 地层而设计的合适强度钻杆,包括SU-75、SU-95钻杆管体和SU-105TJ、SU-110TJ接头,其特点是S含量低、Mo含量高,晶粒度细小,硬度下降,夏比冲击功提高。

除了选用抗硫材料和防腐钻井液外,还采用以下化学方法进行防腐:①保持泥浆pH值为9.5~11,这时 H_2S 被转化为不活泼的 S^{2-} ;②加入 H_2S 清除剂,如多孔铁、碱式碳酸锌、氧化锌、葡萄糖酸锌等;③添加能形成保护膜的有机缓蚀剂。

4. 磨蚀与冲蚀^[14,15]

在空气钻井中,气体和夹带的固体钻屑向上运动通过井眼环空时,速率通常在 15 m/s 以上(从井底到井口气流速度逐渐升高,井口气体流速最高接近 100 m/s 左右),当固体微粒以这个速率运移时会具有很强的磨蚀性,而且会遇到井下高温的情况。这种条件,连同腐蚀性盐,含硫化合物和氧都有助于钻杆的腐蚀和磨蚀,导致钻杆寿命缩短。天然气欠平衡钻井,井口附近气流的流速可达 500 m/s 左右,其冲蚀作用十分有害。雾化钻井所需气量是泡沫钻井的3倍以上,其对井眼和管壁的冲蚀作用很强。因此,在纯气体钻井(如空气、天然气)、雾化钻井以

及超临界 CO_2 钻井中都存在磨蚀与冲蚀问题。

巴西在采用空气/泡沫钻井时,在钻井施工中遇到的主要问题之一是钻柱在玄武地层的磨损。专利合成了一种抗腐蚀和磨蚀剂,该剂是一种气体钻井防腐剂,尤其适用于高温地热空气钻井。Hara研究了在油气环境中流速对不同分压的 CO_2 腐蚀行为的影响。Wranglen G的研究结果认为,当流体由层流变为湍流时,金属表面将由腐蚀变为磨蚀,具有表面光亮没有腐蚀产物的特点,其破损面一般具有按流入方向切入金属表层,呈现深谷或马蹄状狭长凹槽的特征。

目前防止磨损腐蚀的措施主要有以下几种:①结构设计合理,改善流体流型,减少造成湍流和涡流的产生条件;②正确选材,根据实际钻井工艺条件选取适宜的耐磨材料;③表面处理,如采用喷丸、冷加工等措施增加表面硬度;④电化学保护。

5. 其他腐蚀

欠平衡钻井中影响腐蚀因素较多,除以上讨论的外,还有地层温度、压力、pH值、溶解盐等都会对设备和管材产生腐蚀。例如Mdooy等人发明了一种方法及相应的配套装置,用于欠平衡钻井中将机车尾气同流体混合形成钻井液。在钻井液入口处有一pH监测仪,通过改变气相/液相添加剂(内含相应的酸/碱)的加量来调节钻井液pH值,以免出现钻井液pH值过低而腐蚀钻具的情况。Tomoe等人发现用单乙醇胺和聚丙烯乙二醇(简称PPG)作为高温深井防腐剂时,在钻到5230 m,井底温度为 $238\text{ }^\circ\text{C}$ 时,金属钻具表面也出现严重的腐蚀。原因可能是由于MEA发生高温热降解,而且MEA吸附 CO_2 产生碳酸铵,引起钻具腐蚀。防腐方法是将MEA改性为高温难降解的物质。在泡沫钻井中发泡剂与缓蚀剂既可以产生协调效应也可以产生对抗作用,大多数发泡剂在高温下能加速腐蚀。利用环氧树脂和胺固化剂合成一种二元缓蚀剂可有效预防井下 H_2S 、 CO_2 以及地层盐水腐蚀。

二、国内研究现状

相对于国外而言,我国对欠平衡钻井中的腐蚀机理与防护措施研究较少^[19,20],一方面在于欠平衡钻井技术在国内的应用受限(2003年,美国采用欠平衡方式钻井2200多口,占当年钻井总数的15%~20%;2004年,CNPC可完成欠平衡井50多口,按全集团每年打井7000口计算,欠平衡钻井数仅占钻井总数的不到1%;2004年中石化完成欠平衡钻井施

工23口);另一方面在于对欠平衡钻井中的管材腐蚀/冲蚀问题未引起足够重视,目前开展的欠平衡钻井主要以提高钻速、防漏堵漏和保护储层为出发点。

川西地区天然气欠平衡钻井中,夹带砂子的天然气对井口装置、欠平衡装置、地面管汇的冲蚀作用,尤其是在转弯和变径处,十分严重,起出的钻具外表面光亮,冲蚀作用明显。兴24井采用柴油机尾气欠平衡钻井时,尾气不仅引起地面压缩机阀片开裂失效,而且对井下套管和钻杆及其连接附件产生严重腐蚀,该技术不适合产水层和高压气井。伊朗TBK气田在采用纯空气钻井时,存在的问题一方面是由于纯空气钻井破碎的岩屑在井筒内的高速上移,岩屑与井壁和钻具发生碰撞,使钻具、井下工具(如随钻震击器)出现先期破坏;另一方面是空气钻井钻遇地层水或雾化钻井时,钻具腐蚀严重。此外,长庆油田、塔里木油田、新疆石油管理局、青海油田、胜利油田、大庆油田等从20世纪80年代以来相继进行了欠平衡钻井试验,并且采取了相应的措施预防腐蚀发生。如胜利油田充氮欠平衡钻井中氮气纯度为98.9%,采用向钻井液中添加防腐抗氧剂的方法,减轻钻具的腐蚀。大庆油田在升深2-17井进行了充氮气钻井现场试验,钻井液为络合铝,添加有0.6%的缓蚀剂。西南石油大学在对气体欠平衡钻井基础研究方面作了大量储备研究,并率先对空气、泡沫和柴油机尾气钻井中的腐蚀机理与防护措施研究作了一些研究,正开展室内腐蚀/冲蚀加速试验与计算机数值模拟相结合的方法研究气体钻井中的腐蚀/冲蚀协同作用机理。

三、结论及展望

目前国外已开发出应用于气基流体欠平衡钻井的防腐剂及井口监测装置,国内则未见报道,应加强这方面的研究。影响气基流体欠平衡钻井腐蚀/冲蚀因素很多,且交错出现,使防腐工作呈现错综复杂的局面。随着欠平衡钻井技术的发展,其腐蚀/冲蚀机理及预防措施的研究已成为油田化学领域中一个十分重要而紧迫的课题。

参 考 文 献

- [1] GREY H CHITTY, DUDIEY DEWART, KEVIN KOPP. Case studies in underbalanced drilling with oxygenated fluids[J]. Word Oil, 2000, 221(3): 45-49.
- [2] GIANCARLO PIA, TOM FULLER, TIM ALLEN. The development of a new generation of nitrogen membrane unit will allow greater flexibility and wider operational applications in offshore applications[J]. SPE 77235, 2002.
- [3] NEGRAO A F, LAGE A C V M, CUNHA J C. An overview of qir/gas/foam drilling in brazil[J]. SPE 56865, 1997.
- [4] SHEFFIELD J S, SITZMAN J S. Air drilling practices in the midcontinent and rocky mountain areas[J]. SPE 13490, 1985.
- [5] SHADIZADEH S R, ZAFERANIEH M. The feasibility study of using underbalanced drilling in iranian oil fields[J]. SPE 97317, 2005.
- [6] GREG H CHITTY. Corrosion issues with underbalanced drilling in H₂S reservoirs[J]. SPE 46039, 1998.
- [7] DEREK RREDMORE, BALLWIN MO. Oxygen scavenger and use thereof[P]. U.S. 3764548.
- [8] RBERT K. Corrosion inhibitor for highly oxygenated systems[P]. U.S. 4311662.
- [9] FRIED S F, YURKIW P. Gas supply alternatives and corrosion considerations in underbalanced drilling operations[J]. The 47th annual technical meeting of the petroleum society in Calgary, 1996.
- [10] KINCHEN D, PERVY M A, BROOKEY T. Drilling techniques used in successful redevelopment of low pressure H₂S gas carbonate formation[J]. SPE 67743, 2001.
- [11] JAKE R, WINGERTER. The ues of inert gas to test potential gas storage aguifers[J]. SPE 2770, 1969.
- [12] MCLNTIRE G, LIPPERT J. The effect of dissolved CO₂ and O₂ on the corrosion of iron[J]. Corrosion, 1990, 46(2): 91-95.
- [13] GARAVINI O, RADENTI G. Foam aids drilling in Iran's Zagros Mountian area[J]. The Oil and Gas Journal, 1971(8): 16-19.
- [14] PAUL W, FISCHER, GEORGE P. Method for reducing erosion and corrosion of metal surfaces during gas drilling [P]. U.S. 3653452.
- [15] HARA T, ASAH I H. Effect of flow velocity on carbon dioxide corrosion behavior in oil and gas environments[J]. Corrosion, 2000, 56(8): 860-866.

(收稿日期 2007-01-07 编辑 钟水清)