

# 对注水井油管防腐机理的分析与探讨

李文印 郝长生 曹兴东 孙文涛 张惠恩 马会仁

(吉林石油管理局)

**摘要** 针对红岗油田南部注清水、北部注污水的现场实际,通过大量注水井油管现场腐蚀情况的调查,从注水井油管防腐机理进行了分析和探讨。认为注清水的井下管柱腐蚀主要是溶解氧起作用,导致油管外壁的全面均匀腐蚀。注污水的井下管柱除溶解氧造成均匀腐蚀外,还因 $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{S}$ 及硫酸盐还原菌的作用,导致油管外壁全面腐蚀及严重的点腐蚀。文中相应地提出了切实可行的技术措施,从而为解决注水井腐蚀打下一个重要的基础。

**关键词** 注水井 注水 污水回注 涂料 油管 腐蚀理论 涂层保护 防腐

**作者简介** 李文印,毕业于东北石油学院开发系采油专业,曾在本刊和吉林石油科技上发表过多篇文章,现任红岗采油厂采油工程师。郝长生,毕业于东北石油学院开发系采油专业,科技处科技科副科长,工程师。曹兴东,吉林油田职工大学毕业,采油处工程师。孙文涛,毕业于东北石油学院开发系采油专业,英台采油厂总工程师。张惠恩,毕业于东北石油学院开发系采油专业,采油处注水科科长,工程师。马会仁,吉林石油学校毕业,现读大庆石油学院函授班,助理工程师。

1989年以来,红岗油田注水井为建立标准井而修井60口,从起出的井下管柱腐蚀情况看,自井口到井底管柱外壁腐蚀愈来愈严重,最严重之处是位于油层上的带封隔器、配水器的井下管柱(见图1)。油田北部由于污水回注,油管在发生全面腐蚀的同时,局部还产生了严重的点腐蚀。如10-3井,1989年9月下的新涂料油管,1991年5月修井时发现管柱腐蚀相当严重,腐蚀深度达3mm,腐蚀速度为1.89mm/年,并有明显的点腐蚀产生(见图2)。

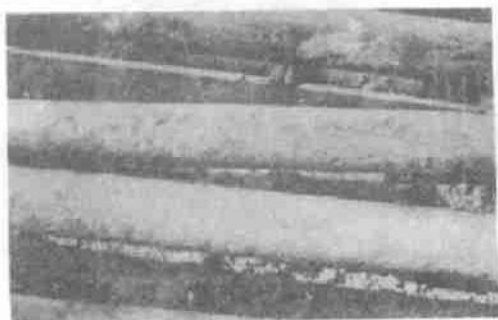


图1 管柱外壁腐蚀情况

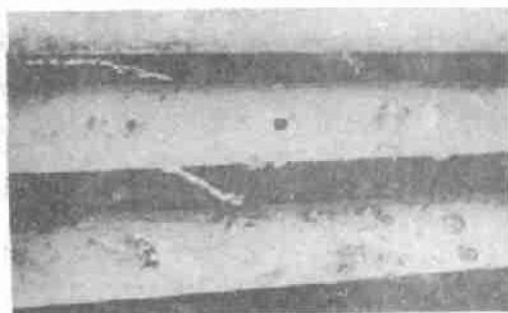


图2 下新涂料油管腐蚀情况

油田南部注清水,井下管柱以全面腐蚀为主,很少有点腐蚀产生。如H128井,1986年11月下的新管柱,1989年5月起出时发现锈蚀深度2mm,腐蚀速度0.81mm/年(见图3)。

无论油田南部或北部,油管腐蚀都与注入水接触面积有关。油管接箍处腐蚀较为严重,如

4-7井腐蚀深度达4mm(见图4)。

60口井的涂料油管平均使用期为7年。其中油田北部25口井,平均使用期5.25年。油田南部35口井,平均使用期8.24年。南北注水井使用期大约相差3年。从现场实际来看,虽然油田北部注水井管柱使用期短,但腐蚀程度却较油田南部严重得多。南部有些井下管柱挑出来还可以用,而油田北部基本上挑不出来。因此,有必要从腐蚀机理方面来进行研究,以寻求合适的解决办法。

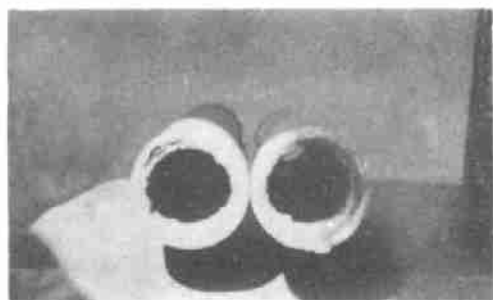


图3 油田南部井下油管腐蚀情况

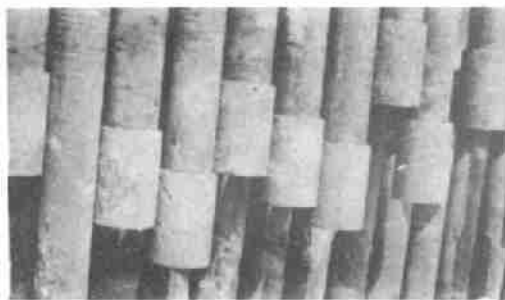


图4 油管接箍处腐蚀情况

### 一、注水井井下管柱的腐蚀机理

所谓“涂料油管”就是在普通油管上涂上涂料而成,而普通油管是由钢材制造的。涂料油管在注水井中为什么腐蚀得那么严重?下面从腐蚀机理方面来探讨这个问题。

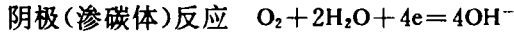
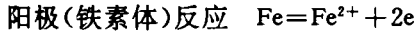
众所周知,在钢材冶炼过程中需消耗大量能量,这就意味着钢材与周围环境相比,大多数情况是不稳定的,并具有转化为原来较低能量的自然趋势,这就叫做腐蚀。因此,钢材本身在注入水中就能形成连续、自然、均匀的微腐蚀电池,即自然存在着腐蚀。

钢材主要由铁素体和渗碳体( $Fe_3C$ )组成。铁素体是一种体心立方晶格的纯铁,而渗碳体是一种铁碳化合物,其化学性质类似于石墨。钢材浸在水中后,由于电极电位的不同,在铁素体和渗碳体之间产生了电位差。根据电极反应原理,铁素体的电极电位是阳极,渗碳体的电位可看成是石墨上吸附了一层溶解氧而构成氧电极的电位,它的电位是阴极。这一体系具备了产生腐蚀电池的第一个必要条件,即要有阴阳极存在,并且它们之间有电位差,电位差是腐蚀电池的推动力,其大小可以反映腐蚀的趋势。不同金属或同一金属中不同组份在同一介质中均能产生电位差。即使是同一金属,当它处于不同环境(如氧的浓度、氯的浓度、温度等)下,还会产生电位差。事实上任何金属表面的物理化学性质的不均一,或者和金属相接触的介质物理化学性质不同,都能产生电位差。如金属上的划痕、擦伤处,将成为阳极。当受应力不均时,应力较大的部位是阳极。微观上,金属表面的任何错位、缺陷或晶格歪曲等都会导致物理化学性质的不均一而产生电位差。由于涂料油管在拉运过程中难免不发生划痕、擦伤和碰撞,经过注入水(尤其是差水质的污水)长时间浸泡,也会使涂料脱落而让油管直接暴露在注入水中,则存在电位差而产生腐蚀。

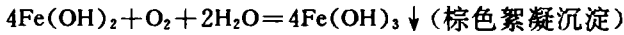
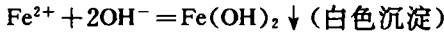
其次,钢材的铁素体和渗碳体这两种重要组份又是互相均匀地、紧密地交叉排列在一起的电导体,自由电子可以从阳极铁素体自由地转移到阴极渗碳体上去,这就具备了产生腐蚀电池的第二个必要条件,即腐蚀电池的阴阳极之间有电连接,并且转移到阴极的自由电子再被去极

剂(注入水中所含的氧即起去极剂的作用)所吸收。

最后,钢材浸在可导电的水中,水中的溶解氧能在渗碳体的表面上吸收铁腐蚀时所释放的电子,从而使腐蚀过程能连续进行。其作用过程是



阳极反应释放的电子通过电子导体由阳极传递到阴极,在阴极表面上被氧所吸收,阳极产物  $\text{Fe}^{2+}$  不断地向阴极扩散,而阴极产物  $\text{OH}^-$  不断向阳极扩散,在介质中依靠离子传导电流。反应生成的腐蚀产物  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  的溶解度极小,会沉淀下来覆盖在金属表面。另一方面, $\text{Fe}(\text{OH})_2$  不稳定,又可进一步氧化为  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,脱水后生成铁锈  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 。其反应式为



上述腐蚀电池的表现特点是:因为是同一金属不同组份间产生电位差,阴阳极是金属内部固有的,因而腐蚀过程能够连续、自发、均匀地整个金属表面上进行。所以把这类腐蚀叫做均匀腐蚀或全面腐蚀。总之,由于注入水中有溶解氧的存在,以钢材为单一主要成分的涂料油管自身存在着固有的均匀腐蚀或全面腐蚀的趋势。

另一方面,由于钢材腐蚀的介质——即注入水中除存在溶解氧以外,还存在各种气体和细菌(如溶解的  $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{S}$  及 SRB 硫酸盐还原菌)等,更加促进了钢材在注入水中的腐蚀。

1. 溶解的  $\text{CO}_2$   $\text{CO}_2$  溶于水中能生成碳酸,引起水的 pH 值降低而使钢材腐蚀性增大,其反应式为

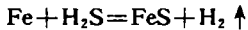


碳酸与钢材接触反应生成的碳酸铁就是腐蚀产物。一般来说, $\text{CO}_2$  在水中的溶解度是水上大气中  $\text{CO}_2$  分压的函数。分压愈大,溶解度愈大,因此腐蚀速度随  $\text{CO}_2$  分压的增大而加快。在含有碳酸氢根的注入水系统中,能引起腐蚀的  $\text{CO}_2$  量是 pH 值的函数。反应式为



当 pH 值降低、即  $\text{H}^+$  数量增加时, $\text{HCO}_3^-$  转变成  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,生成的  $\text{CO}_2$  使腐蚀趋势增强。

2. 溶解的  $\text{H}_2\text{S}$  硫化氢溶于水后成为氢硫酸,通常引起局部腐蚀,尤其是点腐蚀。主要是铁与硫化氢反应生成硫化亚铁,其反应式为

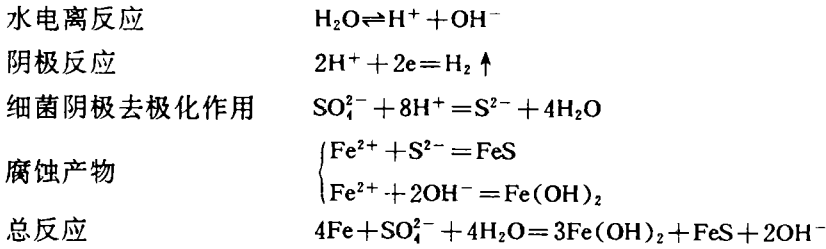


硫化亚铁就是腐蚀产物。特别是当  $\text{H}_2\text{S}$  和  $\text{CO}_2$  结合起来时,比单一的  $\text{H}_2\text{S}$  气体腐蚀性更强。井下涂料油管浸泡于注入水中,有溶解氧的存在又会使  $\text{H}_2\text{S}$  和  $\text{CO}_2$  接触使腐蚀性更加增强。

$\text{H}_2\text{S}$  引起腐蚀的另一个原因是,阴极上的某些  $\text{H}^+$  会进入钢铁内部,导致低强度钢的氢腐蚀和高强度钢的氢脆。如点腐蚀则为一种氧结疤现象,部分遮盖钢表面的氧化铁或氢氧化物孔隙而形成的“锈瘤”,去掉“锈瘤”则出现一洞穴。如图 2 中间的油管就属此情况。

3. SRB(硫酸盐还原菌) SRB 是在厌氧条件下,以有机物为营养的细菌,在油田污水中广泛存在,具有将硫酸盐离子还原成  $\text{H}_2\text{S}$  的能力,而引起局部的点腐蚀。SRB 腐蚀反应大致是





从总反应中看到铁与硫酸根离子(硫化物)在水中反应可生成氢氧化亚铁、硫化亚铁及氢氧根离子。而氢氧化亚铁极不稳定,又可进一步被氧化成  $Fe(OH)_3$ ,脱水后成为铁锈。

SRB 腐蚀特点是:(1)点蚀区充满黑色腐蚀物,加入盐酸后可闻到硫化氢气味;(2)腐蚀物下面的金属表面常是光亮的;(3)点蚀区表面为许多同心圆所构成,其横断面为圆锥形。

如油田北部回注污水的+2-7<sup>1</sup>井,1986年11月下的新管柱,1989年6月起出。刚起出时油管外壁呈黑色斑泡状,将斑泡扒开就是严重的点腐蚀,深度达3mm,腐蚀速度为1.1mm/年以上,超过部颁标准10倍(部颁标准30天挂片为0.07~0.125mm/年)。过了1个小时,由于油管充分接触氧而从黑色变成锈黄色。分析认为主要是SRB总数及H<sub>2</sub>S含量偏高所致。

## 二、红岗油田注水井及井下管柱腐蚀类型

红岗油田分清水和污水两个系统进行注水。1988年8月现场取样化验资料见下表。

红岗油田清水和污水系统化验结果

水 样	溶解氧 (mg/L)	CO <sub>2</sub> (mg/L)	H <sub>2</sub> S (mg/L)	SRB 总数 (个/mL)
清 水	0.3~7.7	8.8~35.2	0.682~1.704	0~104
污 水	0.2~2.2	158.4~176.0	4.940~11.415	102~106
部颁标准	<0.1	0.5	0.1~0.2	5个菌落

由表可见,无论清水或污水都严重超标。但是清水与污水相比有一高三低的趋势,即溶解氧高,而CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>S及SRB都偏低。

鉴于以上事实,通过分析认为,清水系统中井下管柱的腐蚀,溶解氧起主要作用,导致油管外壁比较全面均匀的腐蚀。

注水系统中井下管柱的腐蚀,在溶解氧引起全面均匀腐蚀的基础上,又因CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>S和SRB的进一步作用,导致油管外壁的全面腐蚀并掺杂有局部严重的点腐蚀,其深度达到4mm以上,甚至还有腐蚀穿孔的。因此,油田北部回注污水的注水井井下管柱以点腐蚀为主,腐蚀的危害性更加严重,使得分层注水井不能正常分注。

## 三、解决注水井井下管柱腐蚀的技术措施

60年代初期,国外油田开始在注水工艺上有所改进。注水系统由开式改为闭式,使注入水中溶解氧的含量降低,再辅之以亚硫酸钠等除氧剂,使水中溶解氧含量降低至0.02~0.05mg/L,这样就使油田注水的腐蚀类型,从主要是氧腐蚀转化为弱酸性的环境腐蚀(主要是H<sub>2</sub>S和CO<sub>2</sub>等腐蚀),再使用有机缓蚀剂进行防腐<sup>[1]</sup>。

鉴于红岗油田目前现场实际,应采取分段密闭、冲击式定期加药(除氧剂、杀菌剂、缓蚀剂、

防垢剂),建立标准注水井,下涂料油管,油套管分注等综合治理措施来解决。

1. 污水系统中钙镁离子含量较高,1988年8月油田设计院化验  $\text{Ca}^{2+}$  含量  $91.10\text{mg/L}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  含量  $4.583\text{mg/L}$ ,按此推算,注水井日注  $100\text{m}^3$ ,则每年注到井里的钙镁离子达到  $3.43\text{t}$ ,故应在污水处理站加防垢阻垢剂 ATMP 和  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  等除氧剂,但要考虑各药剂的配伍性。

2. 注水站同时加高效杀菌剂和缓蚀剂,也应考虑药剂间的配伍。还要试验各药剂与地层配伍状况。长庆油田的经验是,杀菌剂用 1227(上海第三洗涤剂厂), $\text{SQ}_6$ (广州化工研究所),NL-4(江苏六合化工厂)3种药剂交替使用,观察效果,缓蚀剂六偏磷酸钠,三聚磷酸钠效果最佳,或者选用既有缓蚀作用又有杀菌作用的咪唑啉类化学药剂进行试验。

3. 注水站储水罐内顶部覆盖  $20\sim 30\text{cm}$  厚的柴油,以此密闭隔氧。

4. 从注水工艺上考虑分注三层以上也应油套分注(套管注上部一层,油管注下部两层以上),以此避免微生物细菌在油套环空内大量繁殖,从而防止或减轻涂料油管的腐蚀。

5. 分注井正常注水时,在井下两个封隔器间存在死水区,而引起严重腐蚀。修井时宜将底部和顶部涂料油管对换,或者将腐蚀严重的油管换掉。

6. 根据《采油技术手册》上介绍,我们用的涂料油管,内壁喷刷四道,而外壁只喷刷两道,建议油管外壁也喷刷四道,以防止在拉运过程中,因涂料太薄而被碰掉,使油管下井后直接暴露在注入水中,引起严重的点腐蚀。

7. 对所有分注井都建立标准井,即换新涂料油管,下压缩式封隔器,装水质过滤器和强磁增注器,采用刮刷套管、混气脉冲洗井等注水工艺,放大水嘴、改善注水水质等综合治理措施,减缓或防止井下涂料油管的腐蚀。

8. 为了进一步延长涂料油管的一次性使用寿命,建议用于回注污水的涂料油管使用3年、注清水的涂料油管使用5年,就重新进行现场除锈刷涂料。预计此举可使涂料油管使用期增加1倍左右。按每口注水井涂料油管  $1200\text{m}$  计算,每年少换10口井,去掉成本,每年可节省人民币36万元以上,经济效益可观。

作者附言:本文是在王仲茂总工程师和李文阳副总工程师的帮助下写成的。参加此项研究的还有丁洪安、刘庆库、高瑞革、蔚志德、姚臣、王晓岩、庞廷军等,在此一并致谢。

(本文收到日期:1994年3月8日)

[本文责任编辑 万冰蓉]

#### 参 考 文 献

[1] (美)L. C. 凯斯著,李兆文、刘慎英译:石油生产中的水质问题,《油田设计》增刊第2期,1981年6月

## A NEW—TYPE RESIN COATED PROPPANT

By Zuo Lianyi and Ma Juan

The general situations about the resin-coated proppants that have been developed and used in the Western countries since the middle of 1970 are introduced in this paper. This kind of proppant overcomes the inherent shortages of the traditional proppants (sand and ceramicite). Not only the crushing and flowback are prevented, but also the embedment is reduced. In addition, because of prevention of the migration of fines, it can keep the fractures in a good permeability for a long time under higher closure stress. Now, a vast amount of proppants have been used which instead of both sand and ceramicite in many oilfields in USA. According to the experimental data and the field applications, this paper shows that it is more effective than the traditional proppants in hydraulic fracturing, and using this proppant can increase greatly the production of oil and gas. The economic benefit analysis indicates that it is most economical and reasonable; therefore, it has a great developing future in hydraulic fracturing treatments.

## THE PRESENT SITUATION OF LIFTING TECHNOLOGY FOR DEVIATED WELL AT HOME AND ABROAD

By Wang Zengjin

The deviated and directional wells are more and more at home and abroad with the development of petroleum industry. Therefore, it has important significance to investigate the applications and developments of sucker rod pump, electrical submersible pump, hydraulic piston pump, hydraulic jet pump and gas lift in deviated wells.

## APPLICATIONS OF PHYSICAL FIELD IN OILFIELD DEVELOPMENT

By Hong Jianrong, Qin Yonghua, Lu Bin and Yan Chiwei

The vibration action, cavitation effect and heat effect of acoustic field can flake off the grains to plug up the pore space and slit, and then remove the plugging and make the microfractures. The acoustic field can prevent and remove the scale, lower the viscosity of oil, enhance the seepage flow velocity. The heat produced by the electric field can reduce the viscosity. The magnetic field can prevent the wax and scale and increase the injection. Those physical fields play an important role in the oilfield development.

## ANALYSIS AND DISCUSSION ON THE ANTICORROSION MECHANISM OF TUBING IN INJECTION WELL

By Li Wenjin and Hao Changsheng

Based on the vast amount of field investigation of tubing corrosion in injection wells, the anticorrosion mechanism is analyzed and discussed in the light of the actual situation in Honggang oilfield, in which clean water is injected in southern part and sewage is injected in north. The main factor to cause the corrosion of downhole tubing in clean water injection wells is the dissolved oxygen, which leads to the well-distributed corrosion on the outer surface of tubing. Carbon dioxide, hydrogen sulfide and sulfate

reducing bacteria result in the even corrosion and the serious pitting corrosion in the tubing exterior for the sewage injection wells besides the dissolved oxygen. This paper presents the relevant realistic/technology measures, thus laying an important foundation for the solution of corrosion problem in injection well



## 《石油钻采工艺》第五届编委会会议胜利召开

[本刊讯] 1994年5月27~31日,《石油钻采工艺》第五届编委会会议在湖南省科协索溪峪科技活动中心召开。编委会主任、华北石油管理局李康中总工程师,编委会副主任、总公司钻井工程局孙振纯总工程师,编委、总公司勘探开发科学研究院朱兆明总工程师,编委、海洋石油总公司南海东部石油公司王礼钦副总经理,编委、地矿部石油地质局王健安总工程师,编委、中原石油勘探局李允子副局长等编委,总公司科技局周勇工程师等特邀代表和编辑部同志共20多人参加了会议。会上,编委会主任、副主任都作了重要讲话,主编霍启汉代表《石油钻采工艺》编辑部作了工作汇报,周勇工程师介绍了我国及石油系统科技期刊的现状。会议期间,代表们就当前世界及我国钻井、采油工艺高新技术及发展方向,《石油钻采工艺》应办成什么样的刊物,如何提高刊物质量和扩大发行量等问题畅所欲言,热烈讨论,达到共识。大家一致认为,《石油钻采工艺》创刊16年来,在主管单位的领导下,主办单位华北石油管理局的历届领导都非常重视,使《石油钻采工艺》成为我国石油钻井和采油专业最有影响的期刊,对推动我国石油钻井和采油工艺的技术进步起了重要作用。近几年来,《石油钻采工艺》编辑部同志在人员少、资金比较紧张、工作条件较差和隶属关系不断变更的情况下,克服困难、努力工作、任劳任怨、无私奉献,不断提高期刊质量,保证按时出刊,使《石油钻采工艺》成为我国钻井、采油专业广大科技人员喜爱的期刊。大家还一致认为,为适应石油工业的发展,赶上世界先进水平,应进一步加强对《石油钻采工艺》的领导,理顺关系,配齐人员,改善工作条件,加强组稿选稿工作,进一步提高期刊质量,将《石油钻采工艺》办成具有权威性、先导性和实用性的科技期刊。

**石油钻采工艺(双月刊)**  
第16卷 1994年第3期 总第93期  
主办单位 华北石油管理局  
编辑 《石油钻采工艺》编辑部  
(河北省任丘市)  
(邮政编码 062552)  
印刷 华北石油勘探开发研究院  
制图印刷厂  
国内总发行 《石油钻采工艺》编辑部  
国外总发行 中国图书进出口总公司  
(北京市88号信箱)

**OIL DRILLING & PRODUCTION TECHNOLOGY (ODPT)**  
(bimonthly)  
Vol. 16 1994 No. 3 (Serial 93)  
Publisher: Huabei Oil Administration Bureau.  
Editor: ODPT editorial staff  
(Renqiu City Hebei Province China)  
(ZIP No. 062552)  
Printer: Printing Office of Huabei Oil Exploration &  
Development Research Institute  
Distributor abroad: China National Publications Import  
& Expot Corporation  
(P. O. 88 Beijing China)

ISSN1000-7393  
CN13-1072/TE

广告许可证:任广字第001号

国内定价:3.00元