

CO₂ 和 H₂S 共存酸性环境 OCTG 材料选用研究

闫怡飞¹, 董卫¹, 邵兵¹, 倪元勇², 闫相祯³

(1. 中国石油大学机电工程学院, 山东青岛 266580; 2. 中国石油大学油气 CAE 技术研究中心, 山东青岛 266580;
3. 中石油华北油田分公司, 河北任丘 062550)

摘要:针对5个公司在 CO₂ 和 H₂S 共存酸性环境下石油管材(OCTG)选材规范及 NACE MR0175/ISO 15156 标准进行对比分析。对影响管材安全性的因素进行分析, 给出各环境条件下不同公司选材规范之间的异同和适用范围。研究综合选材方案及操作步骤, 编制 OCTG 材料综合选材软件。以新疆油田三高气井(高温、高压、高硫化氢环境)为例进行具体分析, 给出影响材料抗腐蚀性能的计算公式, 并根据材料的不同性质选择不同的选材准则。结果表明: 影响酸性环境下 OCTG 选材的主要因素为 H₂S 分压和 CO₂ 分压、温度及 Cl⁻ 含量; 得到了最优的选材推荐区间。

关键词:CO₂ 和 H₂S; 酸性环境; 石油管材; 材料选用; 腐蚀气体

中图分类号: TG 172.3 **文献标志码:** A

引用格式: 闫怡飞, 董卫, 邵兵, 等. CO₂ 和 H₂S 共存酸性环境 OCTG 材料选用研究[J]. 中国石油大学学报:自然科学版, 2015, 39(4):159-164.

YAN Yifei, DONG Wei, SHAO Bing, et al. Material selection of OCTG in sour environment with CO₂ and H₂S coexisting [J]. Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science), 2015, 39(4):159-164.

Material selection of OCTG in sour environment with CO₂ and H₂S coexisting

YAN Yifei¹, DONG Wei¹, SHAO Bing¹, NI Yuanyong², YAN Xiangzhen³

(1. College of Electromechanical Engineering in China University of Petroleum, Qingdao 266580, China;
2. Oil and Gas CAE Technology Research Center, China University of Petroleum, Qingdao 266580, China;
3. PetroChina Huabei Oilfield Company, Renqiu 062550, China)

Abstract: Through analyzing different guidelines of five companies and NACE MR0175/ISO 15156 for material selection of OCTG in sour environment with CO₂ and H₂S coexisting, the main factors were summarized and the difference among them was analyzed. Research was conducted on material selection and operation steps, and corresponding software was developed. Three-high (high temperature, high pressure and high H₂S) gas wells in Xinjiang Oilfield were taken for example in this study, the formula for anti-corrosion performance calculation was given, and the material selection was done according to different guidelines depending on the material properties. The results show that the main factors that influencing the choosing of OCTG material are H₂S pressure, CO₂ pressure, temperature and Cl⁻ content. The optimum material selection recommending interval is given.

Keywords: CO₂ and H₂S; sour environment; OCTG; material selection; corrosion gas

长期以来, 油气田生产环境中 H₂S、CO₂ 等腐蚀气体对石油管材损坏影响严重, 降低了管柱的安全可靠性。中国酸性油气田使用的大多都是传统碳钢材料, 如 API 标准钢 N80、P110 钢等, 由于这些管材

无法胜任高温、高 H₂S/CO₂ 气体含量环境, 从而造成生产上不必要的损失。为减少油井管腐蚀造成的损失, 抗腐蚀合金(CRA)得到普遍应用。然而, 国内外对 CO₂ 或 H₂S 单独存在条件下的腐蚀研究较

多,而对 CO₂ 与 H₂S 共存条件下的腐蚀研究相对较少^[1-5]。CRA 合金的选用准则主要是一些石油公司和企业内部使用的规程和手册,较为分散,系统性差^[6-8]。合理科学地选择材料可以有效预防和降低酸性腐蚀环境对 OCTG 的损害,减少酸性环境油气田开采时的风险和事故,节约生产成本。笔者针对 5 个公司在 CO₂ 和 H₂S 共存酸性环境下 OCTG 选材规范及 NACE MR0175/ISO 15156 标准进行对比分析。对影响管材安全性的因素进行分析,给出各环境条件下不同公司选材规范之间的异同和适用范围。

1 酸性环境钢材腐蚀影响因素

国内外现有关于 CO₂ 与 H₂S 共存时腐蚀速率模型比较少,结合现有单纯 CO₂ 腐蚀的 De Waard 模型和 Mishra 模型^[9-11],基于高压釜模拟试验数据,建立 CO₂ 与 H₂S 共存时的腐蚀速率模型为

$$\ln r_{\text{corr}} = A - \frac{Q}{KT} + \frac{B}{T} - C \cdot \text{pH} + D \left[1 - \exp\left(-\frac{Q'}{P_{\text{H}_2\text{S}}}\right) \right] \ln p_{\text{CO}_2} + E(\ln p_{\text{H}_2\text{S}})^2 + F \ln p_{\text{H}_2\text{S}} + G \ln p_{\text{CO}_2} \quad (1)$$

式中, A, B, ..., G 为常数或系数,考虑了溶液流速及 Cl⁻、Mg²⁺、Ca²⁺ 等离子影响; Q 为腐蚀反应活化能, J/mol; Q' 为 FeS 膜形成活化能, J/mol; K 为通用气体常数; T 为温度, °C。

由 CO₂ 与 H₂S 共存时腐蚀速率模型可以看出,钢材的腐蚀与 CO₂ 和 H₂S 分压、温度、pH、Cl⁻ 含量等因素相关^[12-14],目前使用较为广泛的几种酸性环境选材准则也是根据这几个条件参数进行钢材选择的。

2 酸性环境选材准则

2.1 日本住友选材准则

住友选材准则是在世界范围使用较广的准则,中国的油气田在酸性环境使用的钢材很大一部分是住友公司产品。为满足酸性环境对材料性能更加苛刻的要求,住友金属公司研发了 SM 系列产品及新 SM 系列产品。图 1 显示的是日本住友金属在酸性环境下选用的准则^[15]。

日本住友选材准则根据 CO₂ 和 H₂S 气体分压进行选材,将温度、Cl⁻ 含量作为材料选择的限制条件,如 SM 13CRS-80 在一定 CO₂ 和 H₂S 压力下的使用温度不得高于 175 °C, SM 9CR 的使用环境 Cl⁻ 含量应小于 50 000 × 10⁻⁶。该准则材料使用限值很高,CO₂ 和 H₂S 分压选用范围都达到了 100 MPa 以

上,材料限用最高温度达到 300 °C。另外,住友公司专门为抵抗 H₂S 和 CO₂ 腐蚀而研究开发出新 SM 系列钢材,对于高 CO₂ 和 H₂S 压力、高 Cl⁻ 含量恶劣环境表现良好,这也是住友选材准则使用范围较广的原因之一。

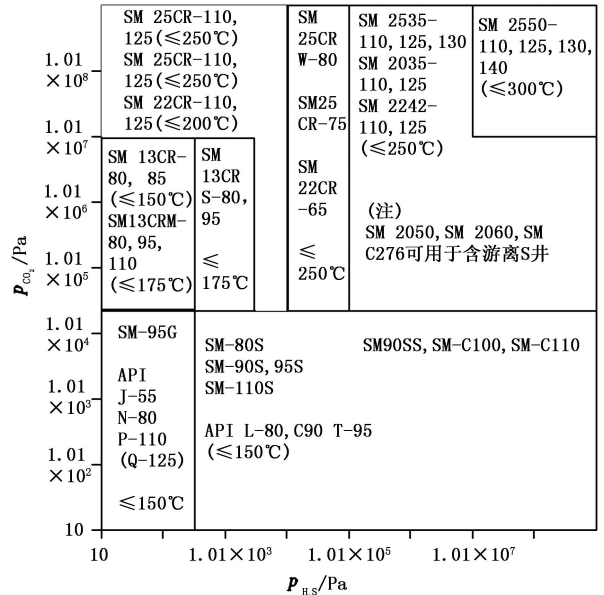


图 1 日本住友公司选材方案

Fig. 1 Material selection program of Japan Sumitomo company

2.2 日本川崎准则

日本川崎选材准则根据 CO₂ 和 H₂S 气体分压、温度和 pH 选材,不考虑 Cl⁻ 离子影响。温度和 pH 值为辅助选材条件,只在 CO₂ 和 H₂S 气体分压特定范围内才成为必要参数,选材方案图见图 2。

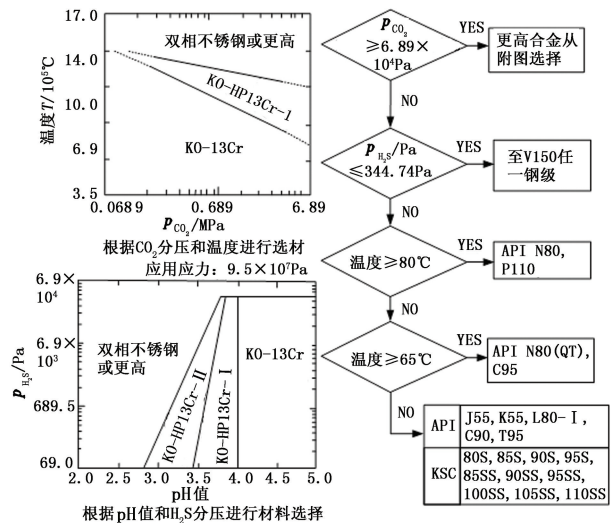
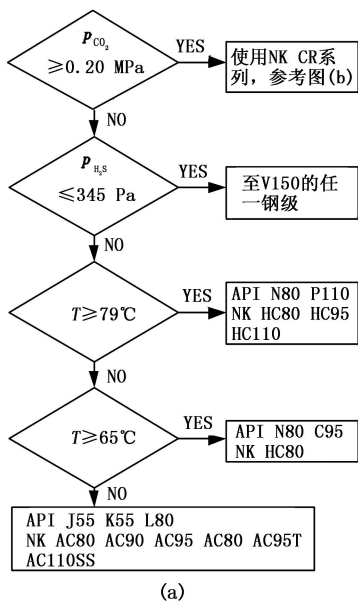


图 2 日本川崎选材方案

Fig. 2 Material selection program of Japan Kawasaki company

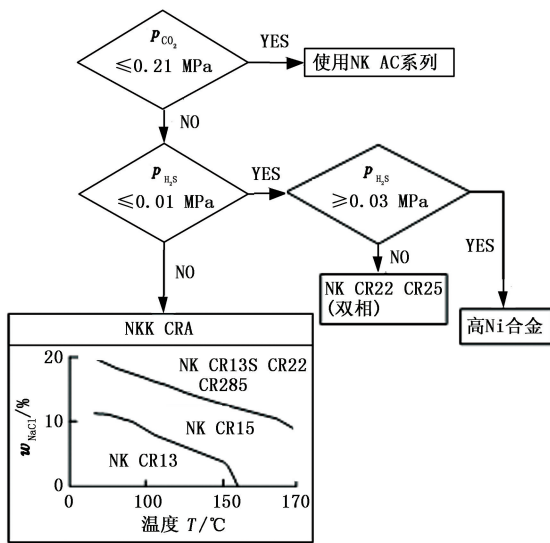
日本川崎选材方案与 NKK 选材方案部分类似,即在 H₂S 分压大于 345 Pa 时选材有一定的温度限制。但二者的 CO₂ 分压的分界值相差很大,另外,川崎选材方案考虑了 pH 的影响,未考虑 Cl⁻ 的影响,而 NKK 选材方案与此相反。



(a)

2.3 日本 NKK 选材准则

NKK 选材准则根据 CO₂ 和 H₂S 气体分压、温度和 Cl⁻ 含量进行选材,不考虑 pH 的影响。方案不仅考虑了 CO₂ 和 H₂S 的分压值,而且将温度和 Cl⁻ 考虑其中。图 3 显示的是 NKK 选材流程框图。



(b)

图 3 日本 NKK 选材方案流程图

Fig. 3 Material selection program of Japan NKK

2.4 德国 DMV 准则

DMV 选材准则首先给出选用 CRA 的判定条件,操作者选定工况参数是否满足 4 个条件: $p_{CO_2} > 10.3 \text{ MPa}$; Cl⁻ 含量 $> 250 \text{ g/L}$; $p_{H_2S} > 68.9 \text{ kPa}$; 温度 $> 99 \text{ }^\circ\text{C}$ 。当满足以上条件其中的任意一个时,根据 H₂S 压力和温度进行 CRA 选择,见图 4。

温度 T / °C p _{H₂S} / MPa	<149	<163	<177	<204	<218	<274
<0.07	DMV 25.7 22.5	DMV 25.7	DMV 928	DMV 825	DMV 50	DMV C-276 也适用于 含游离硫 情况
<2.76						
<6.89	DMV G-3					
<8.27						
<68.9						

图 4 德国 DMV 选材方案

Fig. 4 Material selection program of Germany DMV company

DMV 公司准则在限定 CO₂ 分压等参数后主要根据温度和 H₂S 分压进行选材。DMV 公司方案适用的 H₂S 分压高达 68.9 MPa,温度为 274 °C,由 DMV 公司

选择方案与其他公司的金属材料选择方案进行对比,可以看出 DMV 公司准则的适用范围很广。

2.5 法国 Cabval 准则

此方案将腐蚀环境分为重腐蚀 (super corrosive) 和一般腐蚀 (corrosive) 两种腐蚀程度,并给定参数界值。在用此方案进行选材时,首先根据生产环境条件参数 (腐蚀气体分压、温度、氯离子含量等) 对生产环境进行定性 (重腐蚀/一般腐蚀),然后根据 H₂S 压力和温度进行 CRA 选择,见图 5。对比

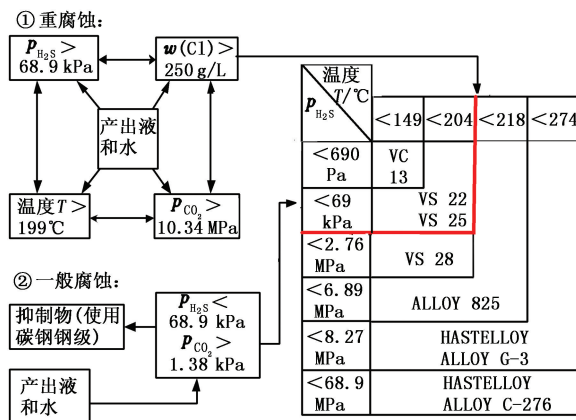


图 5 法国 Cabval 选材方案

Fig. 5 Material selection program of France Cabval company

可以看出,Cabval 准则与 DMV 准则类似,但是温度分界值及选用材料存在一定差异。

2.6 NACE MR0175/ISO 15156 含 H₂S 的油气生产环境的材料选用

NACE MR0175/ISO 15156 标准提供了油气田设备材料使用的 H₂S 分压限值,以避免产生硫化应力开裂问题,同时提供了高 H₂S 含量抗腐蚀合金的使用限制条件,如环境温度、pH 和 H₂S 分压。

针对镍基合金的使用其限制条件见表 1、2。此表中这些装置所用材料组 c、d 和 e 的限值存在重合。

在本文的研究中,NACE MR0175/ISO 15156 标准是作为限制条件而应用的,即对不同选材准则的

选用材料进行温度、pH 和 H₂S 分压的限制。

表 1 固溶镍基合金材料类别

Table 1 Material selection of solid solution nickel base alloy

材料类别	质量分数 w _{Cr} /%	w _{Ni+Co} /%	w _{Mo} /%	w _{Mo+W} /%	金属制造
a	19.0	29.5	2.5		溶液退火或退火
b	14.5	52	12		溶液退火或退火
c	19.5	29.5	2.5		溶液退火或退火 冷加工
d	19.0	45		6	溶液退火或退火 冷加工
e	14.5	52	12		溶液退火或退火 冷加工

表 2 用于井下管组件、封隔器和其他地下设备的退火和冷加工处理的固溶镍基合金使用的环境和材料限值

Table 2 Environment and material limit of solid solution nickel base alloy for annealing and cold processing of underground tubing, packer and other underground facilities

材料类别	温度 T _{max} /℃	p _{H₂S} max/MPa	是否抗硫化应力开裂	备注
c、d 和 e 冷加工合金	232	0.2	否	
	218	0.7	否	
	204	1	否	
	177	1.4	否	
	132	备注	是	生产环境中任何温度和氯化物含量及生产环境中出现的原位 pH 组合均可接受
d 和 e 冷加工合金	218	2	否	
	149	备注	是	
e 冷加工合金	232	7	是	
	204	备注	是	

注:锻造或铸造固溶镍基合金产品经过退火和冷加工处理且满足:①合金的最大硬度为 40 HRC;②通过冷加工处理的合金最大屈服强度达到类别 c:1 034 MPa;类别 d:1 034 MPa;类别 e:1 240 MPa。

3 选材方案综合分析

3.1 酸性环境 OCTG 材料选用软件开发

分别对日本住友公司、NKK 公司、川崎公司、LONESTAR 公司、德国 DMV 与法国 Cabval 公司选材

方案进行综合分析。依据以上不同选材标准开发了《酸性环境 OCTG 材料选用软件》,通过软件得出选材综合分区图,综合选材方案对不同准则参数界值进行对比,软件可按照不同规范选材区间进行重新分块,不同区块的推荐材料不同,综合选材分区见表 3。

表 3 OCTG 材料选用软件选材综合分区界值

Table 3 Division dividing value of OCTG material choosing software

P _{CO₂}	p _{H₂S} /kPa											
	≤0.262	≤0.345	≤1.0	≤3.0	≤10	≤30	≤100	≤1030	≤1340	≤6890	≤10100	>10100
≤0.014	1	2	3	3	3	4	4	4	5	5	5	5
≤0.02	6	6	7	8	8	9	9	10	11	11	11	11
≤0.069	12	12	13	14	15	16	16	17	18	18	18	18
≤0.21	19	19	20	21	22	23	23	24	25	25	25	25
≤1.13	26	26	27	28	29	30	31	32	32	32	32	32
≤10.1	26	26	27	28	29	30	31	32	32	33	33	33
≤11.4	34	34	35	41	29	30	31	32	32	33	33	37
>11.4	39	39	40	41	29	30	31	32	32	33	36	38

综合建议选材方案通过对其他 6 模块在相同条件参数下选材结果的综合对比分析,即对不同类型钢材抗腐蚀性、抗硫化物应力腐蚀开裂(SSCC)性

能进行对比,选取保守材料为选材结果,不同类型钢材的抗腐蚀性见表 4。每一区块的推荐使用材料均通过对 5 种选材准则在该环境下的适用材料进行安

全和抗腐蚀性能对比得到。

表 4 不同类别钢的典型特征

Table 4 Typical character of different kinds of steels

名称	马氏体 不锈钢	铁素体 不锈钢	奥氏体 不锈钢	双相不锈钢(铁 素体/奥氏体)
抗一般性腐蚀	比较好	很好	很好	很好
抗 SSC 性能	差	差	很好	较好
抗 SCC 性能	很好	很好	差	较好

3.2 酸性环境 OCTG 材料选用实例

新疆油田是中石油集团公司的主要作业区块之一,工作条件比较恶劣,其复杂深井(4 000 m 以下)完井套管处在高温、高压、高酸性环境,根据已知环境条件取环境参数:CO₂分压、H₂S分压、温度、Cl⁻

表 5 不同选材准则推荐材料

Table 5 Recommending material of different material selection criterion

选材准则	选材结果
住友	SM 2535-110,125,130;SM 2035-110, 125;SM 2242-110, 125 (≤250℃) SM 2050,SM 2060,SM C276 可用于含游离 S 井
NKK	高镍合金 NK NIC 系列,SANICRO 28(27%Cr-31%Ni-3.5%Mo), INCONEL 825(22Cr-42Ni-3Mo)
川崎	超出评价范围
DMV	奥氏体钢 DMV 928(27Cr-32Ni-3.5Mo);DMV C-276(C-276;合金 C-276)也适用于含游离硫环境
Cabval	ALLOY 825(镍铁铬合金 42Ni-22Cr-3Mo)

由表 5 可以看出,该条件下推荐使用的都是高合金材料。

剔除重复的材料,得到住友、NKK、川崎、DMV 和 Cabval 五模块的选材结果,即:无单质硫情况下选用材料 SM 2535、SM 2035、SM 2242(ALLOY 825)或 DMV 928;存在单质硫情况下选用材料 SM 2050、SM 2060 或 SM C276(DMV C276)。

现今流行的对比不同合金材料抗腐蚀性能的方法是使用等效点蚀当量^[5]W_{PREN}值进行对比。对于相同的 W_{PREN}计算公式,W_{PREN}值越大代表抗腐蚀性

浓度、pH 分别为 15 MPa、1.4 MPa、150 ℃、15 000×10⁻⁶和 7。

现场已推荐的选用材料:在确认没有单体硫存在的情况下,如果温度在 132 ~ 149 ℃且 H₂S 分压小于 1.4 MPa,或者温度低于 132 ℃时,推荐使用 SM2535 或 SM2242;在可能有单体硫存在的情况下,如果温度低于 132 ℃,推荐使用 SM2535 或 SM2242;在温度大于 132 ℃且小于 149 ℃时,推荐使用 SM2550。

该环境条件位于综合分表 33 号区域,不同选材准则的适用材料见表 5。

能越好。计算不锈钢 W_{PREN}的标准公式为

$$W_{PREN} = \omega_{Cr} + 3.3(\omega_{Mo} + 0.5\omega_W) + 16\omega_N \quad (2)$$

式中,ω_{Cr}, ω_{Mo}, ω_W 和 ω_N 分别为元素铬、钼、钨和氮在合金组分中的占比。

计算 Ni-Cr-Mo 合金在各种介质中的 W_{PREN}值^[14]为

$$W_{PREN} = \omega_{Cr} - 0.8\omega_{Cu} + 1.5(\omega_{Mo} + \omega_W) \quad (3)$$

用标准 NACE MR0175/ISO 15156 对材料使用的最大温度、最大 H₂S 分压、最大氯化物含量及 pH 进行限制,见表 6。

表 6 不同选材准则推荐材料 W_{PREN} 值

Table 6 W_{PREN} value of different material selection recommending materials

使用环境	不同准则 选材结果	最高使用 温度/℃	最大 H ₂ S 分压/MPa	钢种	成分	W _{PREN}
无单 质硫 存在	SM 2535	177	1.4	镍基 合金	25.5Cr-33Ni-3.25Mo-1.5Cu-0W	29.2
	SM 2035				22Cr-35.5Ni-4.5Mo-0.7Cu-0.5W	28.9
	ALLOY825				21.5Cr-42Ni-3Mo-2.25Cu-0W	24.2
	DMV 928				27Cr-32Ni-3.5Mo-1Cu-0N	38.6
有单 质硫 存在	SM 2050	218	2	镍基 合金	20Cr-50Ni-11Mo-1Cu-1W	37.2
	SM 2060	232	7		0.5Cr-57Ni-13Mo-1Cu-1.25W	44.8
	DMVC276/SMC276	232	7		15.5Cr-55Ni-16Mo-0Cu-3.75W	45.1

在不考虑材料强度条件下,由以上分析和计算可以得到最为保守的选材方案,即无单质硫存在下选用 DMV 928/SANICRO 28;有单质硫存在下选用

DMV C-276/SM C276。综合选材方案不仅给出不同选材准则的推荐材料,同时给出最保守材料。

一般而言,CRA 合金元素含量越高性能越好,

但是花费也会更高。使用者应结合经济因素自主做出最终的选择。由于此处给出的选材建议都是建立在安全性和抗腐蚀性的基础之上,因此最保守方案往往也是花费最高的方案,而在此例中还可以给出花费最低的选材建议,即:无单质硫情况下选用材料 SM 2242,存在单质硫情况下选用材料 SM 2050。

现场推荐的材料在无单质硫存在情况下选用 SM 2535 或 SM 2242 是合适的,而存在单质硫时选用 SM 2535 或 SM 2242 不合适,应当选用 SM 2050。

4 结 论

(1)影响酸性环境下 OCTG 选材的主要因素是 CO_2 分压、 H_2S 分压、温度和 Cl^- 含量,在各选材准则中,住友公司和 DMV 公司的适用范围更广。

(2)开发了相应的选材软件以实现不同环境条件下对完井管柱管材的选择,在满足安全和抗腐蚀性条件下给使用者提供多重选择。给出了在有、无单体硫情况下对应的 SM 准则和 DMV 准则。

参考文献:

- [1] 马丽萍,王永清,赵素惠. CO_2 和 H_2S 在井下环境中共存时对油管钢的腐蚀[J]. 石油与矿业工程,2006,11: 50-52.
MA Liping, WANG Yongqing, ZHAO Suhui. Coexistence of CO_2 and H_2S corroding tubing under down hole environment [J]. Petroleum and Mining Engineering, 2006,11:50-52.
- [2] 焦卫东,张耀宗,张清. $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$ 对油气管材的腐蚀规律[J]. 化工机械,2003,30(4):250-253.
JIAO Weidong, ZHANG Yaozong, ZHANG Qing. The corrosion discipline of $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$ on oil and gas tubing [J]. Chemical Engineering and Machinery, 2003, 30 (4):250-253.
- [3] 王炳英,闫相祯,苗丽君. 压力容器钢材在硝酸铵溶液中的应力腐蚀试验研究[J]. 石油大学学报:自然科学版,2002,26(6):48-50.
WANG Bingying, YAN Xiangzhen, MIAO Lijun. Experimental study on stress corrosion of pressure vessel steel in ammonium nitrate solution[J]. Journal of the University of Petroleum, China (Edition of Natural Science), 2002, 26(6):48-50.
- [4] HIDEKI T, MASAKATSU U, EIJI Y, et al. Research into material selection for down-hole tubing by using dynamic field tester[R]. SPE 78563,2002.
- [5] WILLIAM D G, ROBERT I M. Prediction of hydrogen sulfide and carbon dioxide in HPHT wells [R]. SPE 97568, 2005.
- [6] NACE. Standard MR0175 sulphide stress cracking resistance metallic materials for oilfield equipment [S]. NACE, 1999.
- [7] Stress Engineering Service. Best practices for prevention and management of sustained casing pressure: joint industry project report[R]. Houston, Texas: Stress Engineering Services, 2001.
- [8] ALI N M, KHALID R, MOSTAFA K. Material selection for downhole sour environments [R]. SPE 118011, 2008.
- [9] LI Quan'an, BAI Zhenquan, HUANG Dezhi, et al. Predictive model for corrosion rate of oil tubes in $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$ coexistent environment part I: building of model [J]. Journal of Southwest Jiaotong University, 2004, 12(2): 141-147.
- [10] de WAARD C, LOTZ U, MILLIAMS D E. Predictive model for CO_2 corrosion engineering in wet natural gas pipelines[J]. Corrosions, 1991,47(12):976-985.
- [11] MISHRA B, HASSAN S A, OLSON D L, et al. Development of a predictive model for activation-controlled corrosion of steel in solutions containing carbon dioxide [J]. Corrosion, 1997,53(11):852-859.
- [12] WOOLLAM R C, Hernandez S E. Assessment and comparison of CO_2 corrosion prediction models[R]. SPE 100673, 2006.
- [13] GARBER J D, FARSHAD F, REINHARDT J R. A model for predicting corrosion rates in oil wells containing carbon dioxide[R]. SPE 66651, 2001.
- [14] NORSOK. Standard M-506 CO_2 corrosion rate calculation model[S]. NORSOK, 2005.
- [15] KISER S D. Preventing weld corrosion[J]. Advanced Materials and Processes, 2002,160(3):32-35.

(编辑 沈玉英)