

P110SS 抗硫套管在高含硫气井环空保护液中的整体性能研究

黄雪松^{1,2} 卢贵武¹ 张庆生² 王树涛² 关建庆² 惠小敏² 陈永²

(1. 中国石油大学(北京) 2. 中原油田采油工程技术研究院)

摘要 利用高温高压反应釜模拟普光气田的气井油套环空工况环境,研究了抗硫套管钢 P110SS 在环空保护液中的腐蚀规律和与镍基合金电偶腐蚀规律,并对 P110SS 抗硫套管的整体性能(抗挤强度、管体屈服强度和抗内压强度)进行了计算分析研究。结果表明,在无 H₂S/CO₂ 条件下,环空保护液对 P110SS 保护效果非常好,电偶加速 P110SS 腐蚀的效果不显著;P110SS 抗硫套管的抗挤毁强度、管体屈服强度、抗内压强度下降很小。在 $p(\text{H}_2\text{S})$ 为 5.0 MPa、 $p(\text{CO}_2)$ 为 3.0 MPa 的条件下,环空保护液保护效果不好,P110SS 腐蚀严重,腐蚀速率呈百倍增长,电偶加速 P110SS 腐蚀的效果显著;P110SS 抗硫套管的抗挤毁强度、管体屈服强度、抗内压强度下降严重。

关键词 P110SS 钢 环空保护液 高含 H₂S/CO₂ 抗挤强度 管体屈服强度 抗内压强度
中图分类号:TE931⁺.2 **文献标志码**:A **DOI**: 10.3969/j.issn.1007

Overall performance study on P110SS sulfur-resistant casing in the high sulfide gas well annulus protection fluid

Huang Xuesong^{1,2}, Lu Guiwu¹, Zhang Qingsheng², Wang Shutao²,
Guan Jianqing², Hui Xiaomin², Chen Yong²

(1. China University of Petroleum, Beijing 102249, China)

(2. Production Engineering Research Institute, Zhongyuan Oilfield, Puyang 457001, Henan, China)

Abstract: The behaviors of corrosion and galvanic nickel based alloy couple of sulfur-resistant casing P110SS in the high sulfide gas well annulus protection fluid were studied. This study was conducted in a high temperature/pressure reactor which simulated the operating environment of oil ring annulus in Puguang Gas Field well. In addition, P110SS sulfur-resistant casing overall performance such as collapse strength, pipe body yield strength and internal pressure strength was also analyzed. Without the presence of hyperbaric H₂S/CO₂, the annulus protection fluid protected the casing excellently and the galvanic accelerated couple corrosion on P110SS casing was not significant. Thus, the collapse strength, pipe body yield strength and internal pressure strength of P110SS casing were reduced slightly. However, in the hyperbaric environment of H₂S 5.0MPa, CO₂ 3.0MPa, the annulus protection fluid did not protect the casing properly and the corrosion rate was increased by around 100 times. Additionally, the galvanic accelerated couple corrosion on P110SS casing was significant. As a consequence, the performance of P110SS casing including the collapse strength, pipe body yield strength and internal pressure strength was decreased considerably.

Key words: P110SS sulfur-resistant casing, annulus protection fluid, hyperbaric H₂S/CO₂ environment, collapse strength, pipe body yield strength, internal pressure strength

普光气田 $p(\text{H}_2\text{S})$ 为 6.92~9.90 MPa, $p(\text{CO}_2)$ 为 4.36~5.10 MPa, 为高压高含 $\text{H}_2\text{S}/\text{CO}_2$ 的恶劣腐蚀环境。天然气含有的 H_2S 、 CO_2 、凝析水及 Cl^- 等会导致金属设备性能下降而失效; 开发含硫天然气, 必须针对腐蚀介质环境、材质作腐蚀分析评价并采取相应的防腐措施。普光气田的井筒结构: 油管为 G3 镍基合金, 封隔器为 718 镍基合金, 产层套管为 825 镍基合金, 封隔器以上产层套管为 P110SS 钢, 采用封隔器封闭油套环空并加注有密度调节、除氧、除硫、杀菌和缓蚀效果的环空保护液。针对 P110 级别的套管钢在 H_2S 环境中的腐蚀行为和规律, 张星等^[1] 利用恒载荷拉伸方法研究了 P110 钢在 H_2S 环境中 ($p(\text{H}_2\text{S})$ 0.00~0.32 MPa) 的 SSC 规律, 即使在 SSC 不敏感的温度、酸碱度条件下, 仍然会发生 SSC 现象。张清等^[2-3] 研究了温度和压力对 P110 钢在 H_2S 环境中 ($p(\text{H}_2\text{S})$ 1.379~124.1 kPa) 腐蚀速率的影响, 随着温度升高腐蚀速率均先降后升; 随 CO_2 分压升高腐蚀速率均单边增加, 随 H_2S 分压升高腐蚀速率先升后降。田青超等^[4] 研究了 B110TS 抗挤抗硫套管在饱和 H_2S 盐溶液中的抗 SSC 性能, 腐蚀产物引起电化学行为的变化, 有效地提高了抗挤抗硫套管的抗硫性能。姜放等^[5] 研究了井下高温高压 CO_2 、 H_2S 共存时 NT80SS 油管腐蚀膜的特征及其对电化学腐蚀的影响。邓洪达等^[6] 研究了高含 H_2S 环境中 CO_2 对 P110 套管钢氢脆腐蚀行为的影响。但目前针对 P110SS 套管在普光气田环空保护液中腐蚀研究依然欠缺。本实验采用高温高压反应釜模拟普光气田的环空保护液工况环境, 通过设定套管在服役时为均匀减薄, 套管材力学性能不变, 套管管体强度变化只与管壁减薄有关, 按照公式计算 P110SS 套管抗挤强度、管体屈服强度和抗内压强度, 分析研究腐蚀后 P110SS 套管的整体性能变化。

1 实验条件及方法

1.1 实验材质

P110SS 抗硫套管的基本性能见表 1。

1.2 实验步骤

分两组实验。取普光气田现场环空保护液, 高

表 1 P110SS 套管基本性能参数

Table 1 Basic performance parameters of P110SS casing

外径/ mm	壁厚/ mm	内径/ mm	屈服强度/ MPa	质量/ $\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$	扣型
177.8	12.65	152.5	797.7	511.0	偏梯形螺纹标准连接

压釜内用 N_2 除氧, N_2 增压至 40 MPa, 无 H_2S 和 CO_2 ; $p(\text{H}_2\text{S})$ 5.0 MPa, $p(\text{CO}_2)$ 3.0 MPa, N_2 增压至 40 MPa。试验时间 7 天, 温度 90℃。

考虑到 P110SS 抗硫套管与 825 镍基合金套管和 718 封隔器存在连接, 做了 825+P110SS 和 718+P110SS 电偶腐蚀实验, 阴阳面积比 1:1。

1.3 套管强度计算方法

依 API TR 5C3-2008《套管、管道和用作套管或管道的线管的等式和计算技术报告》和 SY/T 5322-2000《套管柱强度设计方法》公式计算。

设套管在服役时为内壁均匀减薄, 套管材力学性能不变, 套管管体强度变化只与管壁减薄有关。

2 结果与讨论

2.1 在环空保护液中的电化学腐蚀和电偶腐蚀

P110SS 和 718、825 试样的腐蚀实验结果见表 2。从表 2 可知, 在无 H_2S 和 CO_2 时, 环空保护液保护效果非常好, 对普光气田所用 P110SS 和 825+P110SS、718+P110SS 电偶腐蚀的腐蚀速度远远低于中石化行业标准推荐值 0.076 mm/a。但在 $p(\text{H}_2\text{S})$ 5.0 MPa、 $p(\text{CO}_2)$ 3.0 MPa 时, P110SS 腐蚀严重, 腐蚀速率呈百倍增长。电偶腐蚀的存在加速了 P110SS 的腐蚀。

图 1 为环空保护液中 P110SS、718 和 825 3 种材料在含 H_2S 条件下腐蚀后宏观照片。从图 1 可知, 3 种材料都发生了一定程度的腐蚀, P110SS 腐蚀最严重。

表 2 材质在环空保护液中的腐蚀情况

Table 2 Corrosion behavior of material in annulus protection fluid

	腐蚀速率/($\text{mm} \cdot \text{a}^{-1}$)				
	P110SS	825	718	825+P110SS	718+P110SS
90℃, 无 H_2S 和 CO_2	0.008	0.005	0.003	0.013	0.017
90℃, $p_{\text{H}_2\text{S}}$, 5.0 MPa, p_{CO_2} 3.0 MPa	0.297	0.010	0.068	0.452	0.634

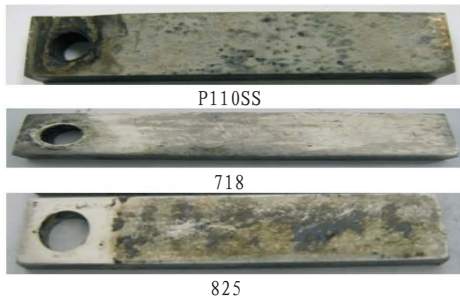


图1 环空保护液中材质腐蚀形貌

Fig.1 Corrosion morphology of material in annulus protection fluid



图2 825+P110SS电偶对腐蚀形貌

Fig.2 Corrosion morphology of 825+P110SS galvanic couple



图3 718+P110SS电偶对腐蚀形貌

Fig.3 Corrosion morphology of 718+P110SS galvanic couple

由图2和图3可知,在含H₂S条件下,2组电偶对中,镍基合金基本上没有发生腐蚀,而P110SS钢腐蚀严重,局部出现腐蚀坑及脱落现象,越接近两种材料接触处腐蚀越严重。

2.2 在环空保护液中的性能分析

2.2.1 抗挤强度

(1) 无H₂S和CO₂条件下的P110SS套管的抗挤强度随服役时间的变化见表3。30年后,P110SS

表3 P110SS套管抗挤强度随服役时间的变化规律

Table 3 Collapse strength variation of P110SS casing with service time(without H₂S and CO₂)

服役时间/年	腐蚀速率/mm·a ⁻¹	总减薄/mm	套管外径与套管壁厚之比	抗挤强度/分级	抗挤强度/MPa	抗挤强度下降比/%
0	0.008	0	14.05534	塑性挤毁	93.26	100
1	0.008	0.008	14.06423	塑性挤毁	93.14	99.87
5	0.008	0.040	14.09992	塑性挤毁	92.68	99.38
10	0.008	0.080	14.14479	塑性挤毁	92.11	98.77
20	0.008	0.160	14.23539	塑性挤毁	90.96	97.53
30	0.008	0.240	14.32716	塑性挤毁	89.81	96.30

注:腐蚀速率均按表2中实验的腐蚀速率进行计算。

抗挤强度仍能达到原始值的96.30%,说明环空保护液的保护性能较好。

(2) 在p(H₂S)5.0 MPa、p(CO₂)3.0 MPa时,P110SS的抗挤强度随服役时间的变化见表4。

5年后,P110SS抗挤强度为原始值的77.12%,10年后为原始值的54.25%,20年后为原始值的20.14%,30年后为原始值的3.37%,说明在p(H₂S)5.0 MPa、p(CO₂)3.0 MPa时,环空保护液的保护性能不好,并随时间的延长抗挤强度分级也有所变化。

表4 P110SS套管抗挤强度随服役时间的变化规律

Table 4 Collapse strength variation of P110SS casing with service time(at H₂S 5.0 MPa and CO₂ 3.0 MPa)

服役时间/年	腐蚀速率/mm·a ⁻¹	总减薄/mm	套管外径与套管壁厚之比	抗挤强度/分级	抗挤强度/MPa	抗挤强度下降比/%
0	0.297	0	14.05534	塑性挤毁	93.26	100
1	0.297	0.297	14.39326	塑性挤毁	88.99	95.42
5	0.297	1.485	15.92476	塑性挤毁	71.92	77.12
10	0.297	2.970	18.36777	塑性挤毁	50.59	54.25
12	0.297	3.564	19.56857	塑性挤毁	42.06	45.10
13	0.297	3.861	20.22983	过渡挤毁	38.12	40.87
19	0.297	5.643	25.37463	过渡挤毁	21.47	23.02
20	0.297	5.940	26.49776	弹性挤毁	18.79	20.14
30	0.297	8.910	47.54011	弹性挤毁	3.14	3.37

注:腐蚀速率均按表2中实验的腐蚀速率进行计算。

2.2.2 管体屈服强度

(1) 无H₂S和CO₂条件下的P110SS的管体屈服强度随服役时间的变化见表5。30年后P110SS管体屈服强度仍能达到原始值的98.25%,说明环空保护液的保护性能较好。

(2) 在p(H₂S)5.0 MPa、p(CO₂)3.0 MPa时,P110SS的管体屈服强度随服役时间的变化见表6。

表5 P110SS套管管体屈服强度随服役时间的变化规律

Table 5 Pipe body yield strength variation of P110SS casing with service time(without H₂S and CO₂)

服役时间/年	腐蚀速率/mm·a ⁻¹	总减薄/mm	管体屈服强度/kN	管体屈服强度下降比/%
0	0.008	0	5232.85	100
1	0.008	0.008	5229.79	99.94
5	0.008	0.040	5217.56	99.71
10	0.008	0.080	5202.27	99.42
20	0.008	0.160	5171.66	98.83
30	0.008	0.240	5141.03	98.25

注:腐蚀速率均按表2中实验的腐蚀速率进行计算。

表 6 P110SS 套管管体屈服强度随服役时间的变化规律

Table 6 Pipe body yield strength variation of P110SS casing with service time(at H₂S 5.0 MPa and CO₂ 3.0 MPa)

服役时间/年	腐蚀速率/ mm·a ⁻¹	总减薄/ mm	管体屈服强度/ kN	管体屈服强度下降比/ %
0	0.297	0	5232.85	100
1	0.297	0.297	5119.18	97.83
5	0.297	1.485	4660.08	89.05
10	0.297	2.970	4076.27	77.89
20	0.297	5.940	2875.51	54.95
30	0.297	8.910	1630.57	31.16

注:腐蚀速率均按表 2 中实验的腐蚀速率进行计算。

5 年后, P110SS 管体屈服强度为原始值的 89.05%, 10 年后为原始值的 77.89%, 20 年后为原始值的 54.95%, 30 年后为原始值的 31.16%, 说明在 $p(\text{H}_2\text{S})$ 5.0 MPa、 $p(\text{CO}_2)$ 3.0 MPa 时, 环空保护液的保护性能不好。

2.2.3 抗内压强度

(1) 无 H₂S 和 CO₂ 条件下的 P110SS 的抗内压强度随服役时间的变化见表 7。30 年后, P110SS 抗内压强度仍能达到原始值的 98.11%, 说明环空保护液的保护性能较好。

表 7 P110SS 套管管体抗内压强度随服役时间的变化规律

Table 7 Internal pressure strength variation of P110SS casing with service time(without H₂S and CO₂)

服役时间/年	腐蚀速率/ mm·a ⁻¹	总减薄/ mm	抗内压强度/ MPa	抗内压强度下降比/ %
0	0.008	0	99.31	100
1	0.008	0.008	99.25	99.94
5	0.008	0.04	99.00	99.69
10	0.008	0.08	98.69	99.38
20	0.008	0.16	98.06	98.74
30	0.008	0.24	97.43	98.11

注:腐蚀速率均按表 2 中实验的腐蚀速率进行计算。

(2) 在 $p(\text{H}_2\text{S})$ 5.0 MPa、 $p(\text{CO}_2)$ 3.0 MPa 时, P110SS 的抗内压强度随服役时间的变化见表 8。5 年后, P110SS 抗内压强度为原始值的 88.27%, 10 年后为原始值的 76.53%, 20 年后为原始值的 53.05%, 30 年后为原始值的 29.56%, 说明 $p(\text{H}_2\text{S})$ 5.0 MPa、 $p(\text{CO}_2)$ 3.0 MPa 时, 环空保护液的保护性能不好。

表 8 P110SS 套管管体抗内压强度随服役时间的变化规律

Table 8 Internal pressure strength variation of P110SS casing with service time(at H₂S 5.0 MPa and CO₂ 3.0 MPa)

服役时间/年	腐蚀速率/ mm·a ⁻¹	总减薄/ mm	抗内压强度/ MPa	抗内压强度下降比/ %
0	0.297	0	99.31	100
1	0.297	0.297	96.98	97.65
5	0.297	1.485	87.66	88.27
10	0.297	2.970	76.00	76.53
20	0.297	5.940	52.68	53.05
30	0.297	8.910	29.36	29.56

注:腐蚀速率均按表 2 中实验的腐蚀速率进行计算。

3 结论与建议

(1) 在无 H₂S 和 CO₂ 条件下, 环空保护液对 P110SS 保护效果非常好, 电偶腐蚀加速 P110SS 腐蚀的效果不显著; 服役 30 年后, P110SS 抗硫套管的抗挤毁强度、管体屈服强度和抗内压强度仍能达到原始值的 90.0% 以上。

(2) 在 $p(\text{H}_2\text{S})$ 5.0 MPa、 $p(\text{CO}_2)$ 3.0 MPa 的条件下, 环空保护液保护效果不好, P110SS 腐蚀严重, 腐蚀速率呈百倍增长, 电偶腐蚀加速 P110SS 腐蚀的效果显著; P110SS 抗硫套管的抗挤毁强度、管体屈服强度和抗内压强度下降严重。

(3) 若出现油套环空含 H₂S 的异常情况(套压升高或环空保护液取样分析 pH 值下降), 必须马上采取应对解决措施。

参考文献

- [1] 张星, 李兆敏, 马新忠, 等. 深井油管 H₂S 应力腐蚀实验研究[J]. 石油勘探与开发, 2004, 31(6): 95-97.
- [2] 张清, 李全安, 文九巴, 等. 温度对油管钢 CO₂/H₂S 腐蚀速率的影响[J]. 材料保护, 2004, 37(4): 38-39.
- [3] 张清, 李全安, 文九巴, 等. 压力与油管钢 CO₂/H₂S 腐蚀速率的关系[J]. 焊管, 2005, 28(5): 24-27.
- [4] 田青超, 董晓明, 郭金宝. 抗挤抗硫套管用 CrMo 钢在硫化氢介质中的电化学反应[J]. 宝钢技术, 2008, (5): 49-54.
- [5] 姜放, 戴海黔, 曹小燕, 等. 油套管在 CO₂ 和 H₂S 共存时的腐蚀机理研究[J]. 石油与天然气化工, 2005, 34(3): 213-215.
- [6] 邓洪达, 李春福, 曹献龙. 高含 H₂S 环境中 CO₂ 对 P110 套管钢氢脆腐蚀行为的影响[J]. 石油与天然气化工, 2011, 40(3): 275-297.