

CO₂ 驱注气井封隔器橡胶材料腐蚀力学性能研究

朱达江¹, 林元华¹, 邹大鹏¹, 王 峰², 张德平², 张 平³

(1. 中国石油石油管力学和环境行为重点实验室(西南石油大学), 四川成都 610500; 2. 中国石油吉林油田分公司, 吉林松原 138000; 3. 西南石油大学机电工程学院, 四川成都 610500)

摘 要:由橡胶组成的封隔器胶筒是封隔器的核心部件,其性能直接关系到封隔器密封性能的好坏。CO₂ 驱注气井中,CO₂ 对橡胶材料的腐蚀易导致封隔器密封失效,进而引起环空带压,危及注气井的安全生产。为此,借助高温高压釜模拟井底真实环境进行了丁腈橡胶和氢化丁腈橡胶两种材料的腐蚀试验,分析比较了气相和液相腐蚀条件下橡胶腐蚀后材料力学性能和腐蚀形貌的变化。研究表明,丁腈橡胶和氢化丁腈橡胶在腐蚀后其拉伸性能均明显下降,硬度也有一定降低,液相环境下的腐蚀较气相环境下的腐蚀更加严重。因此,在工程设计中应充分考虑实际工况对橡胶力学性能的影响,不应以原始状态下橡胶的力学性能为依据。该研究成果可为 CO₂ 驱注气井及其他同类气井封隔器胶筒材料的选择提供参考。

关键词:注气井 封隔器胶筒 橡胶 二氧化碳腐蚀 实验室试验

中图分类号:TE980.1 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-0890(2014)05-0126-05

Experimental Study on the Impact of Corrosion on the Rubber in Packers in a CO₂ Injection Well

Zhu Dajiang¹, Lin Yuanhua, Zou Dapeng¹, Wang Feng², Zhang Deping², Zhang Ping³

(1. Key Lab for Mechanical and Environmental Behavior of Tubular Goods of CNPC (Southwest Petroleum University), Chengdu, Sichuan, 610500, China; 2. PetroChina Jilin Oilfield Company, Songyuan, Jilin, 138000, China; 3. School of Mechatronical Engineering, Southwest Petroleum University, Chengdu, Sichuan, 610500, China)

Abstract: As the core part of the packer, packer rubber has direct relationship with the sealing function of packer. CO₂ corrosion on the rubber material can cause sealing failures and induce sustained casing pressure, thus affecting the safety of production of a CO₂ injection well. Corrosion experiments were conducted on NBR and HNBR under simulated environment in high temperature high pressure autoclave. Comparisons were made on the mechanic performances and shape of the rubber materials through corrosion of gas and liquid phase. Results showed that the tensile properties of nitrile rubber and HNBR decreased significantly and the hardness was also reduced after corrosion. The corrosion in the liquid phase environment was much more severe than that in the gaseous phase environment. Effects of actual conditions on the mechanic performances of rubber materials, instead of the mechanical performance under its initial state, should be considered in making engineering design. The research results can provide references for the selection of rubber material in CO₂ injection well.

Key words: gas injection well; packer rubber; rubber; carbon dioxide corrosion; laboratory testing

CO₂ 驱作为一项典型的绿色环保技术不仅可以解决温室气体减排问题,还能提高老油田的原油采收率,国内外很多油田已成功地进行了大规模 CO₂ 驱,并取得良好的效果^[1-5]。加拿大 EnCana 公司在 Weyburn 油田实施了 CO₂ 驱油,日注 CO₂ 3.0×10⁶ m³,至 2005 年 3 月累计注入 4.1×10⁹ m³,

收稿日期:2014-04-09;改回日期:2014-08-11。

作者简介:朱达江(1984—),男,四川达州人,2007 年毕业于西南石油大学石油工程专业,2010 年获西南石油大学油气井工程专业硕士学位,油气井工程专业在读博士研究生,从事油气井管柱力学、酸性气井井筒完整性管理等方面的研究工作。

联系方式:shiyouren1000@163.com。

通讯作者:林元华,yhlin28@163.com。

基金项目:国家自然科学基金项目“H₂S/CO₂ 溶解度测试、预测及其与油套管完整性的相关性研究”(编号:51274170)资助。

原油采收率提高 9.89%, 增油 $1.76 \times 10^7 \text{ t}^{[1-4]}$ 。国内, 吉林油田自 1995 年开始为提高采收率应用了 CO₂ 驱, 累计增油 1 420 t^[5]; 胜利油田于 1998 年开始进行 CO₂ 单井吞吐增油试验, 平均单井增产 200 t 以上。为实现 CO₂ 驱替采油, 通常将 CO₂ 以液态的形式注入井筒, 然而在注入过程中井筒内的温度、压力沿井深不断升高, CO₂ 在井筒内必然发生相态转变。特别是, 当温度高于 31 °C 和压力高于 7.1 MPa 时, CO₂ 将处于超临界状态, 其性质发生明显变化, 密度接近于液体, 黏度接近于气体, 扩散系数为液体的 100 倍, 因而具有较好的溶解能力和传质特性, 对橡胶弹性密封元件具有很强的侵蚀作用, 导致封隔器密封失效, 造成油套环空带压, 从而影响油气井安全生产^[6-10]。O 形橡胶圈及胶筒是当前油气开采中广泛使用的橡胶元件, 主要在封隔器、井口装置、压力表、仪器设备中作为密封件。目前, CO₂ 驱注气井中的橡胶密封材料常采用丁腈橡胶或氢化丁腈橡胶。对于橡胶性能的测试大多限于其使用前, 而在油气井内使用封隔器胶筒时常要承受高温、高压和高含酸性介质的作用, 但有关橡胶抗酸性介质腐蚀性能方面的内容到目前为止还鲜见报道。为此, 笔者通过模拟真实环境下橡胶材料在 CO₂ 气相和液相中的腐蚀情况, 研究了橡胶材料腐蚀后各种力学性能参数的变化情况, 以期为 CO₂ 驱注气井及其他同类气井封隔器胶筒橡胶材料的选择提供参考。

1 注气井井筒内 CO₂ 的相态特征

图 1 为 CO₂ 气体的相态曲线, 其中: 线 AT 表示二氧化碳气-固平衡的升华曲线, 线 BT 表示二氧化碳液-固平衡的熔融曲线, 线 CT 表示二氧化碳气-液平衡的饱和蒸气压曲线, 点 T 是二氧化碳气-液-固三相共存的三相点; 数值 0.2、0.4、0.6、0.8 和 1.0 表示流体的相对密度。C 点为二氧化碳的临界点, 其所对应的临界温度 $t_c = 31 \text{ °C}$, 临界压力 $p_c = 7.1 \text{ MPa}$ 。

从图 1 可以看出, 当温度低于 -56.8 °C 、压力低于 0.52 MPa 时, 二氧化碳呈固相, 随着温度的升高固态的二氧化碳升华为气态; 随着温度、压力的升高, 二氧化碳沿着气液饱和曲线到达临界点; 当温度、压力超过其临界值时, 二氧化碳进入超临界流体区域。超临界态 CO₂ 是一种可压缩的高密度流体, 分子间力很小, 类似于气体, 但它的密度接近于液

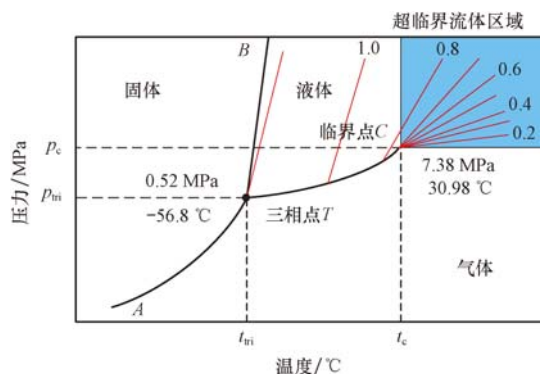


图 1 二氧化碳的 p - t - p 曲线

Fig. 1 The p - t - p curve of carbon dioxide

体, 所以这时的 CO₂ 处于气液不分的状态, 没有相界面, 不但具有气体有的流动行为, 还具有液体有的强溶解能力。CO₂ 驱注气井的井深达几千米, 井筒内温度压力很高, 都超过了 CO₂ 的临界温度和临界压力, 井底状态下超临界 CO₂ 会对橡胶材料产生潜在的腐蚀作用^[6,11]。

2 橡胶腐蚀试验

2.1 试样及试验条件

试验材料为某型号的丁腈橡胶和氢化丁腈橡胶, 按照标准 GB/T 528—2009^[12] 和标准 GB/T 533—2008^[13], 分别制作哑铃形 (20.0 mm×2.0 mm) 标准试样和 O 形圈试样 (内径 55.0 mm, 线径 3.5 mm), 如图 2 所示 (暗红色为氢化丁腈橡胶试样, 黑色为丁腈橡胶试样)。通过模拟试样在井底真实环境下超



图 2 橡胶试样原始形貌

Fig. 2 Initial feature of rubber samples

临界 CO_2 气相和液相介质中的腐蚀行为,评价橡胶在腐蚀前后拉伸性能、硬度以及外观形貌特征的变化。

借鉴美国腐蚀工程师协会(NACE)^[14]规定的酸性环境中进行橡胶材料腐蚀评价的试验条件,为模拟井底真实使用环境,设定试验中的气相腐蚀条件为: CO_2 分压 1 MPa,温度 90 ℃,试验周期 7 d。液相腐蚀条件和气相相同。液相条件中各种离子浓度采用某油田注气井地层水配比,pH 值为 6.8,总矿化度为 14 608 mg/L,见表 1。试验在高温高压养护釜中进行,该养护釜最高密封工作压力 30 MPa、最高工作温度 200 ℃、容积 8 L,整体采用耐腐蚀合金锻造。

表 1 液相腐蚀条件下的各离子质量浓度

Table 1 Ion concentration in wet etching

阳离子	质量浓度/(mg · L ⁻¹)	阴离子	质量浓度/(mg · L ⁻¹)
$\text{Na}^+ + \text{K}^+$	5 265.4	Cl^-	6 464.5
Mg^{2+}	21.9	SO_4^{2-}	1 505.3
Ca^{2+}	75.2	HCO_3^-	1 278.0

2.2 试验步骤

1) 腐蚀试验前,分别测量两种橡胶哑铃形试样在初始状态的拉伸性能和硬度,每组 3 个试样,取其平均值;

2) 在气相和液相中分别放入两种橡胶材料的哑铃形试样和 O 形圈试样,每组 3 个,倒入按表 1 配制好的溶液后密封养护釜;

3) 向釜内通入氮气置换空气 2 h,然后加热至试验温度,通入 CO_2 气体至设计分压,保持 7 d;

4) 试验结束后,待温度、压力降低后,取出试样吹干,测量试样腐蚀后的拉伸性能和硬度,并分析其外观形貌特征变化情况。

2.3 试验结果分析

2.3.1 拉伸性能测试结果

采用哑铃形试样进行拉伸性能测试。按标准 GB/T 528—2009 对橡胶材料原始状态、气相腐蚀和液相腐蚀前后的拉伸性能进行测试,结果分别见图 3 和图 4。

由图 3 和图 4 可知,在经过气相和液相腐蚀后,试样的拉伸强度和拉断伸长率与原始状态相比都大大降低。其中,丁腈橡胶的拉断伸长率在气相和液相中腐蚀后的降低程度分别为 49.14%和 28.05%,

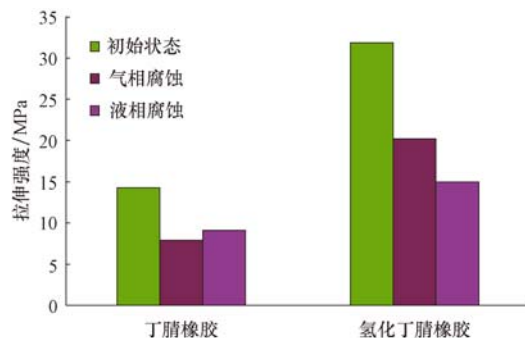


图 3 两种材料腐蚀前后拉伸强度的变化

Fig. 3 Tensile strength change before and after corrosion of two kinds of materials

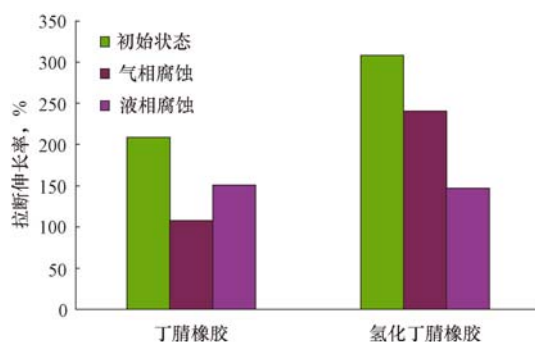


图 4 两种材料腐蚀前后拉断伸长率的变化

Fig. 4 Change of elongation at break before and after corrosion of two kinds of materials

拉伸强度降低程度分别为 44.90%和 36.45%;氢化丁腈橡胶的拉断伸长率在气相和液相中腐蚀后的降低程度分别为 22.09%和 52.39%,拉伸强度的降低程度分别为 36.97%和 53.02%。由此可见,橡胶材料在模拟的井底真实环境下腐蚀之后其拉伸性能明显弱化。

2.3.2 硬度测试结果

硬度测试采用邵氏硬度值,按照标准 GB/T 2411—2008^[15]进行测试,结果如图 5 所示。

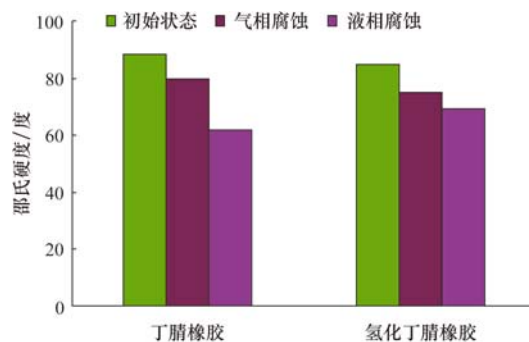


图 5 两种材料腐蚀前后的硬度变化

Fig. 5 Change of hardness before and after corrosion of two kinds of materials

由图 5 可知,丁腈橡胶和氢化丁腈橡胶经腐蚀后其邵氏硬度均出现降低,其中经液相腐蚀后降低程度较大,分别降低 30.15% 和 18.47%,丁腈橡胶降低程度较大,耐腐蚀性能相对较差。

2.3.3 形貌分析

丁腈橡胶哑铃形试样腐蚀后的形貌如图 6 所示。

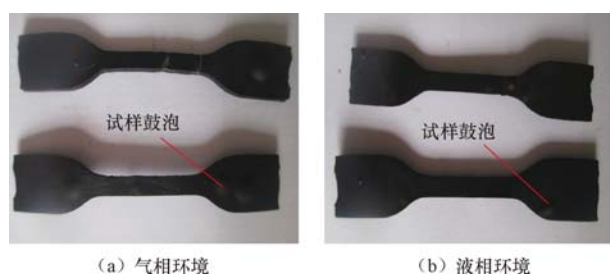


图 6 丁腈橡胶哑铃形试样腐蚀后的形貌

Fig. 6 Dumbbell-shaped pattern of NBR after corrosion

从图 6 可以看出,在设定的试验条件下,丁腈橡胶哑铃形试样在气相和液相 CO₂ 环境中都发生了腐蚀,试样表面出现了鼓泡。对比图 6(a)和图 6(b)可知,试样在气相条件下腐蚀后表面出现的鼓泡相对较多,腐蚀较为严重。

氢化丁腈橡胶哑铃形试样腐蚀后的形貌如图 7 所示。

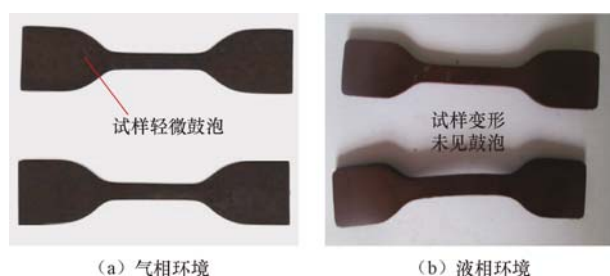


图 7 氢化丁腈橡胶哑铃形试样腐蚀后的形貌

Fig. 7 Dumbbell-shaped pattern of HNBR after corrosion

从图 7 可以看出,氢化丁腈哑铃形试样在气相和液相 CO₂ 环境中也发生了轻微腐蚀,其中在液相条件下腐蚀后试样出现了微小变形,在气相条件下腐蚀后试样的表面出现轻微鼓泡。氢化丁腈橡胶试样在腐蚀前后变化不大,腐蚀较轻。

两种材料 O 形圈试样腐蚀后的形貌分别如图 8、图 9 所示。

从图 8、图 9 可以看出,丁腈橡胶和氧化丁腈橡胶两种橡胶材料的 O 形圈试样在气相和液相 CO₂ 环境中都发生了不同程度的腐蚀。丁腈橡胶 O 形圈表



图 8 丁腈橡胶 O 形圈腐蚀后的形貌

Fig. 8 O-ring pattern of NBR after corrosion



图 9 氢化丁腈橡胶 O 形圈腐蚀后的形貌

Fig. 9 O-ring pattern of HNBR after corrosion

面出现了轻微溶蚀,且在液相环境中产生了较小的塑性变形;氢化丁腈橡胶 O 形圈腐蚀前后形貌的变化不大,耐蚀性能较好。

通过上述试验并经综合比较可知,氢化丁腈橡胶的耐腐蚀性能稍优于丁腈橡胶。对于腐蚀后橡胶试样出现的软化、变形、鼓泡甚至开裂的现象,分析认为,原因是橡胶材料发生了老化,因为当橡胶材料处于腐蚀介质环境中时,橡胶的交联键在高温条件下长时间氧化,交联键断裂,大分子基团发生降解并重新交联,分子链发生位移,致使化学应力松弛,使得橡胶材料物理性能下降。试验还表明,影响橡胶腐蚀程度的因素有温度、压力和 CO₂ 含量等。其中,井下高温会加剧橡胶材料的裂解和交联,并诱导或增强其他因素对橡胶材料的腐蚀。因此,在工程设计中应充分考虑实际工作环境对橡胶力学性能的影响,而不应以空气中橡胶的力学性能测试数据为依据。

3 结论及建议

1) 在气相和液相环境下腐蚀后,橡胶材料的拉伸性能明显弱化,硬度也出现不同程度的降低。总体而言,橡胶在液相中的腐蚀比在气相中严重,氢化丁腈橡胶比丁腈橡胶耐腐蚀性能好。

2) 通过评价橡胶材料在真实环境下 CO_2 气相和液相中的腐蚀情况,可获知酸性介质浸泡后橡胶材料各种力学性能参数的变化情况,能为 CO_2 驱注气井及其他同类气井封隔器胶筒材料的选择提供参考。

3) 封隔器橡胶材料的密封失效通常是温度、压力和腐蚀介质等因素综合作用的结果。橡胶材料在实际工作中的失效形式主要有溶蚀、鼓泡以及塑性变形等。因此,在工程设计中应充分考虑实际工作环境对橡胶力学性能的影响,以选择合适的橡胶材料。

参 考 文 献

References

- [1] 沈平平,江怀友. 温室气体提高采收率的资源化利用及地下埋存[J]. 中国工程科学,2009,11(5):54-59.
Shen Pingping, Jiang Huaiyou. Utilization of greenhouse gas as resource in EOR and storage it underground[J]. Engineering Sciences, 2009, 11(5): 54-59.
- [2] 沈平平,王红庄. 提高采收率技术进展[M]. 北京:石油工业出版社,2006:10-20.
Shen Pingping, Wang Hongzhuang. Technological developments in enhanced oil recovery[M]. Beijing: Petroleum Industry Press, 2006: 10-20.
- [3] 严仁田. 二氧化碳驱注气井油管柱完整性研究[D]. 成都:西南石油大学石油工程学院,2012.
Yan Rentian. Study on tubing integrity in CO_2 injection well [D]. Chengdu: Southwest Petroleum University, School of Petroleum Engineering, 2012.
- [4] 何更生. 油层物理[M]. 北京:石油工业出版社,1994:11.
He Gengsheng. Petrophysics[M]. Beijing: Petroleum Industry Press, 1994: 11.
- [5] 徐占东. 吉林油田 CO_2 泡沫压裂液的研究与应用[D]. 大庆:大庆石油学院石油工程学院,2008.
Xu Zhandong. Research and application on carbon dioxide foam fracturing fluid in Jilin Oilfield[D]. Daqing: Daqing Petroleum Institute, School of Petroleum Engineering, 2008.
- [6] 杨晓露,曾德智,曹大勇,等. 橡胶 O 型圈的抗酸性介质腐蚀性能[J]. 合成橡胶工业,2012,35(6):420-424.
Yang Xiaolu, Zeng Dezhi, Cao Dayong, et al. Corrosion resistance to acid medium of rubber O-ring[J]. China Synthetic Rubber Industry, 2012, 35(6): 420-424.
- [7] 张智,顾南,杨辉,等. 高含硫高产气井环空带压安全评价研究[J]. 钻采工艺,2011,34(1):42-44.
Zhang Zhi, Gu Nan, Yang Hui, et al. Safety evaluation on sustained casing pressure (SCP) in high-sulfur high-production gaswell[J]. Drilling & Production Technology, 2011, 34(1): 42-44.
- [8] Hasan AI Hosani. Managing sustainable annulus pressures (SAP) in ADCO field[R]. SPE 102052, 2006.
- [9] API RP90(R2012) Annular casing pressure management for offshore wells[S].
- [10] Ikeda A, Ueda M, Mukai S. CO_2 behavior of carbon and Cr steels[C]. NACE Corrosion - 84, New Orleans, 1984.
- [11] 张智,施太和,吴优,等. 高酸性气井超临界态二氧化碳硫化氢的相态变化诱发钻采事故探讨[J]. 钻采工艺,2007,30(1):94-95,104.
Zhang Zhi, Shi Taihe, Wu You, et al. Discussion of supercritical CO_2 and H_2S induced drilling and production accidents in high sour gas well[J]. Drilling & Production Technology, 2007, 30(1): 94-95, 104.
- [12] GB/T 528—2009 硫化橡胶或热塑性橡胶拉伸应力应变性能的测定[S].
GB/T 528—2009 Rubber, vulcanized or thermoplastic-determination of tensile stress-strain properties[S].
- [13] GB/T 533—2008 硫化橡胶或热塑性橡胶:密度的测定[S].
GB/T 533—2008 Rubber, vulcanized or thermoplastic: determination of density[S].
- [14] NACE TM0187—2003 Evaluating elastomeric materials in sour gas environments; item No. 201220[S].
- [15] GB/T 2411—2008 塑料和硬橡胶使用硬度计测定压痕硬度(邵氏硬度)[S].
GB/T 2411—2008 Plastics and ebonite-determination of indentation hardness by means of a durometer (Shore hardness)[S].

[编辑 令文学]