

硅酸盐钻井液体系的金属腐蚀评价与改进

吴广兴¹ 竹学友
大庆钻探钻井工程技术研究院

摘 要: 针对国内外 KCl/硅酸盐体系普遍存在的腐蚀问题, 室内进行配方改进完善。通过动态、静态模拟实验研究了改进硅酸盐钻井液在不同条件下对 N80 钢片的腐蚀影响, 并以 KCl/硅酸盐钻井液和 KCl/聚合物钻井液进行腐蚀对比实验。改进后的硅酸盐钻井液体系抑制性强、流变性好、抗高温; 对 N80 钢片腐蚀速率很低, 将促进硅酸盐钻井液在现场的推广应用。

关键词: 硅酸盐; 钻井液; 腐蚀

1 前言

水基钻井液体系中硅酸盐钻井液体系稳定泥页岩井壁的能力与油基钻井液体系相近, 具有强抑制性、低成本、环保性能好等特点, 被认为是目前最具发展前景的水基钻井液体系之一^[1-2], 目前常用的 KCl/硅酸盐体系在引入较高浓度的 Cl⁻ 离子后, 增加了钻具在钻井过程中因腐蚀造成穿孔、断裂的风险, 所带来的直接和间接经济损失非常巨大^[3]。

本文通过钻具腐蚀影响因素研究及室内腐蚀评价实验, 对 KCl/硅酸盐配方进行改进完善, 研制出抑制性强、流变性好且低腐蚀的新型硅酸盐钻井液体系。

2 改进硅酸盐钻井液配方

针对 KCl/硅酸盐体系中 Cl⁻ 引起的腐蚀问题, 在保留硅酸盐钻井液本身优点的同时, 使用相应的处理剂替代常用的 NaCl 和 KCl, 即保证了盐水钻井液所需要的活度及抑制性, 又进一步降低腐蚀影响。

表 1 老化前后改进的硅酸盐钻井液常规性能

AV mPa·s	PV mPa·s	YP Pa	Gel Pa/Pa	API ml	HTHP ml	EP 值	滚动回收率 %	备注
22.5	17	6.5	1.0/2.0	2.8		0.18		室温
31	20	11	1.0/2.0	2.8	19	0.18	99	120℃

3 钻井液对金属腐蚀原理^[9]

钻具的腐蚀是由于化学和电化学反应导致金属的损失。这些化学反应有很多表现类型, 与物理因素(侵蚀和疲劳)结合会造成极其严重的损害。腐蚀的发生, 必须具备以下四个要素: 阴极、阳极、电解质溶液、电桥。当钢铁-合金钻具处于钻井液环境时, 以上四个必要条件得到满足。由于钢铁-合金之间的非均质特性, 在钻具表面形成了阴极和阳极。水基钻井液是电解质溶液, 钻具在阴极位和阳极位之间形成了导电桥。

在钻井液配方中的溶解盐浓度会影响钻杆的腐蚀速率, 提高钻井液中的盐浓度, 电解质溶液的电导率就会增加, 从而使腐蚀速率加快。在氯化钾盐水中(为了提供钾离子以稳定井壁), Cl⁻ 离子是金属发生孔蚀的激发剂, 氯离子和水分子及 OH⁻ 在金属表面竞争吸附, 延缓

作者简介: 竹学友, 男, 1979年12月出生, 2008年毕业于哈尔滨理工大学应用化学专业, 硕士学历, 项目经理, 助理工程师, 现在在大庆钻探工程公司钻井工程技术研究院钻井液技术研究所从事钻井液研究工作。

甚至阻止钝化保护膜的形成。当金属表面已经形成保护膜时，则可以在金属氧化物和溶液界面上吸附，并借助扩散和电场作用进入氧化膜内部成为其中杂质，这种掺杂能大大改变膜的导电性，使金属氧化速度加快，破坏钝化。当含 Cl⁻ 离子的介质中含氧或氧化剂时，蚀核可长大成为活性中心，在钻具表面造成大蚀坑或穿孔。当钻具出井后暴露于空气中时，含盐泥浆也吸附在钻具表面，与氧充分接触，甚至泥浆风干后，空气中的 H₂O 和 O₂ 仍可透过，金属表面的腐蚀仍然可以继续，易发生破坏性最大的孔蚀和坑蚀。当氯化钾浓度大于 3 %时，腐蚀速率较高。因此含氯盐水钻井液体系均存在着很高的腐蚀风险。

4 硅酸盐钻井液对金属的腐蚀试验

通过动态实验模拟了钻具在钻进过程中所受到的腐蚀环境，通过改变温度、转速、通气量、腐蚀时间等参数来考察不同钻井液环境对腐蚀的影响。通过静态实验，用恒温恒湿箱模拟了钻具暴露在空气中的腐蚀情况。并分别进行了改进的硅酸盐、KCl/硅酸盐和 KCl/聚合物三种盐水钻井液体系的腐蚀对比实验。

4.1 实验溶液

实验中选定了改进的硅酸盐、KCl/硅酸盐和 KCl/聚合物三种体系进行对比试验。

4.2 实验设备实验材料

实验中所用的 N80 钢试片规格为 50×10×3mm

动态模拟实验使用石大仪表厂的高温高压动态腐蚀仪。静态模拟实验使用艾斯佩克 HLU-213 型恒温恒湿箱。

4.3 数据处理^[10]

实验中按照式 (1) 计算试片的年腐蚀速率：

$$\nu = \frac{8760 \times (m - m_0) \times 10}{s \cdot \rho \cdot t} \tag{1}$$

式中：8760— 按 1 年 365 天计算的换算因子, h/a ；

m — 试片质量损失, g；

m₀ — 试片酸洗空白实验的质量损失平均值, g；

s — 试片的表面积, cm²；

t — 腐蚀时间, h；

ρ — 金属材料的密度, g/ cm³；

4.4 动态模拟实验

4.4.1 转速对 N80 钢片在改进的硅酸盐钻井液中腐蚀的影响

从数据中可知，提高转速能够加大试片的腐蚀速率，这是因为提高转速后，大大加快了阳极溶解得到的 Fe²⁺向溶液中扩散的速度，从而加速阳极溶解过程。另一方面，随着转速的提高，在阴极反应过程中消耗掉的溶解氧得到迅速的补充，从而也加速了阴极过程。在随后的测试中，选用折合成线速度后与现场钻井液流速想接近的 500r/min 来进行实验。实验数据见表 2。

表 2 转速对腐蚀的影响				
时间 h	转速 r/min	温度 ℃	通气量 ml/min	结果
48	0	80	100	表面光洁，无腐蚀
48	150	80	100	微弱腐蚀，腐蚀速率 0.0027mm/y
48	500	80	100	微弱腐蚀，腐蚀速率 0.0049mm/y

4.4.2 温度对 N80 钢片在改进的硅酸盐钻井液中腐蚀的影响

从数据中可知，随着温度的增加，钢片的腐蚀速率增加，主要原因如下：第一，温度的升高，化学反应速率加快，腐蚀速率增加。第二，温度升高能降低钻井液的粘度，增加腐蚀速率。第三，温度升高，在试片上吸附的钻井液中的有机添加剂容易脱附，暴露出基体。但温度升高钻井液中的饱和容氧量下降，这有利于腐蚀速率的降低。实验数据见表 3。

表 3 温度对腐蚀的影响				
时间 h	转速 r/min	温度 ℃	通气量 ml/min	结果
48	500	40	100	表面光洁，无腐蚀
48	500	60	100	微弱腐蚀，腐蚀速率 0.0030mm/y
48	500	80	100	微弱腐蚀，腐蚀速率 0.0049mm/y

4.4.3 通气量对 N80 钢片在改进的硅酸盐钻井液中腐蚀的影响

从数据中可知，随着通气量的增加，钢片的腐蚀速率先增加，后趋于平缓。主要原因如下：随着通气量的增加，腐蚀速率有所增加，这是因为随着氧浓度的增加，金属基体遇氧后迅速和氧发生反应，所以前期腐蚀速率随着通气量的增加而增大。随着氧气的不断通入，金属基体充分与氧接触，在金属表面形成了较为完整的氧化膜，阻碍了溶解氧向金属表面的迁移过程，同时亦阻滞金属的阳极溶解过程。当通气量增大到一定值后，虽然氧的浓度还在增大，但达到金属表面还未与金属基体充分反应就会快速地被气泡带走，从而腐蚀速率不会继续增加，因此选择通气量为 200mL/min 作为腐蚀条件之一参与以后的腐蚀测试实验。实验数据见表 4。

表 4 通气量对腐蚀的影响				
时间 h	转速 r/min	温度 ℃	通气量 ml/min	结果
48	500	80	0	微弱腐蚀，腐蚀速率 0.0021 mm/y
48	500	80	100	微弱腐蚀，腐蚀速率 0.0049mm/y
48	500	80	200	微弱腐蚀，腐蚀速率 0.0052mm/y
48	500	80	300	微弱腐蚀，腐蚀速率 0.0052mmy

4.4.4 PH 值对 N80 钢片在改进的硅酸盐钻井液中腐蚀的影响

由于硅酸盐钻井液在 PH 值低于 11 后即凝胶,所以本组实验仅测定了 PH 为 12.0 和 12.5 两组钻井液数据。由数据可知，腐蚀速率随着钻井液的 pH 的增加而降低，这是由于提高钻井液的 pH，有利于在试样表面形成钝化保护膜；能降低试片的腐蚀速率。实验数据见表 5。

表 5 PH 值对腐蚀的影响					
时间 h	转速 r/min	温度 ℃	PH 值	通气量 ml/min	结果
48	500	80	12.0	200	微弱腐蚀，腐蚀速率 0.0052mm/y
48	500	80	12.5	200	微弱腐蚀，腐蚀速率 0.0048mm/y

4.4.5 时间对 N80 钢片在改进的硅酸盐钻井液中腐蚀的影响

腐蚀速率随着时间的延长变化较小,说明该钻井液对在试片表面形成的保护膜保护性能较强。实验数据见表 6。

表 6 时间对腐蚀的影响				
时间 h	转速 r/min	温度 ℃	通气量 ml/min	结果
24	500	80	200	微弱腐蚀, 腐蚀速率 0.0049 mm/y
48	500	80	200	微弱腐蚀, 腐蚀速率 0.0052mm/y
72	500	80	200	微弱腐蚀, 腐蚀速率 0.0054mm/y
144	500	80	200	微弱腐蚀, 腐蚀速率 0.0051mm/y
216	500	80	200	微弱腐蚀, 腐蚀速率 0.0053mm/y

4.4.6 对比实验

a) KCl/硅酸盐体系

该体系的腐蚀速率仍然很低,但随着腐蚀时间的增加,点蚀越来越多,对钻具的损害加剧。主要原因是 Cl⁻的存在产生点蚀,随着时间的延续,点蚀加剧。实验数据见表 7。

表 7 KCl/硅酸盐体系对钢片的腐蚀结果				
时间 h	转速 r/min	温度 ℃	通气量 ml/min	结果
24	500	80	200	3 处较小点蚀, 腐蚀速率 0.0068mm/y
48	500	80	200	8 处较小点蚀, 腐蚀速率 0.0070mm/y
72	500	80	200	小面积腐蚀, 原有点蚀加大, 腐蚀速率 0.0070mm/y

b) KCl/聚合物体系

该体系的腐蚀速率较高,随着腐蚀时间的增加,腐蚀速率增加,坑蚀情况严重,对钻具的损害加剧。主要原因:该体系 pH 值较低,腐蚀加剧;Cl⁻形成点蚀,进而在钻具表面成为活性中心,造成严重的局部坑蚀。实验数据见表 8。

表 8 KCl/聚合物体系对钢片的腐蚀结果				
时间 h	转速 r/min	温度 ℃	通气量 ml/min	结果
24	500	80	200	表面变黑, 腐蚀速率 0.09 mm/y
48	500	80	200	两处坑蚀, 腐蚀速率 0.19 mm/y
72	500	80	200	坑蚀面积加大, 腐蚀速率 0.23 mm/y

4.5 静态模拟实验研究腐蚀的影响因素

在钻井过程中,钻具会长时间暴露于大气中,因此需考察自然环境对钻具的腐蚀情况。

4.5.1 湿度对腐蚀速率的影响

保持调温调湿箱内温度 30℃,对比研究不同湿度下改进的硅酸盐、KCl/硅酸盐和 KCl 聚合物三种体系对腐蚀速率的影响,从表中可以看出,改进的硅酸盐体系中试片的腐蚀,随着湿度增加出现腐蚀;KCl/硅酸盐体系随湿度的增加点蚀情况加剧,腐蚀速率较小,但成增长趋势;KCl/聚合物体系随湿度的增加出现斑蚀,且出现局部坑蚀,腐蚀速率增加较快。这是由于恒温恒湿箱内试片表面氧气很充分,在湿度较大的情况下,在试片表面附着更多的水,使钻井液中离子交换速率增加,所以增加湿度,能够明显地增加腐蚀速率。实验数据见表 9。

表 9 不同体系对钢片的腐蚀结果

泥浆体系	时间 h	湿度%	结果
改进的硅酸盐	48	40	无腐蚀
		60	无腐蚀
		90	微弱腐蚀，腐蚀速率 0.0016 mm/y
KCl/硅酸盐	48	40	4 处较小点蚀，腐蚀速率 0.0025 mm/y
		60	8 处较小点蚀，腐蚀速率 0.0048mm/y
		90	点蚀加深 0.0062 mm/y
KCl 聚合物	48	40	小面积斑蚀，腐蚀速率 0.08 mm/y
		60	小面积斑蚀，腐蚀速率 0.12 mm/y
		90	大面积斑蚀，局部坑蚀 0.20 mm/y

4.5.2 温度对腐蚀速率的影响

恒定湿度 60%，分别在 30℃、40℃、50℃条件下考察三种钻井液体系对试片的腐蚀情况。实验数据见表 10。

表 10 温度对腐蚀速率的影响

泥浆体系	时间 h	温度℃	结果
改进的硅酸盐	48	30	无腐蚀
		40	无腐蚀
		50	无腐蚀
KCl/硅酸盐	48	30	8 处较小点蚀，腐蚀速率 0.0048 mm/y
		40	10 处较小点蚀，腐蚀速率 0.0051mm/y
		50	点蚀加剧，腐蚀速率 0.0053mm/y
KCl 聚合物	48	30	小面积斑蚀，腐蚀速率 0.12mm/y
		40	小面积斑蚀，腐蚀速率 0.13 mm/y
		50	大面积斑蚀，局部坑蚀腐蚀速率 0.17 mm/y

从数据中可以看出，改进的硅酸盐体系在该条件下无腐蚀；KCl/硅酸盐体系随温度增加点蚀加剧，腐蚀速率增高；KCl 聚合物体系随温度升高腐蚀速率增加，腐蚀程度加剧，对试片破坏较严重。

4.5.3 悬挂时间对腐蚀速率的影响

恒定温度 40℃，湿度 60%，考察 24h、48h、72h 三种钻井液体系对试片的腐蚀情况。实验数据见表 11。

表 11 时间对腐蚀速率的影响

泥浆体系	温度℃	时间 h	结果
改进的硅酸盐	40	24	无腐蚀
		48	无腐蚀
		72	无腐蚀
KCl/硅酸盐	40	24	5 处较小点蚀，腐蚀速率 0.0049mm/y
		48	10 处较小点蚀，腐蚀速率 0.0051mm/y

		72	点蚀加剧，腐蚀速率 0.0052mm/y
		24	小面积斑蚀，腐蚀速率 0.13mm/y
KCl 聚合物	40	48	小面积斑蚀，腐蚀速率 0.13 mm/y
		72	大面积斑蚀，局部坑蚀腐蚀速率 0.16 mm/y

从数据中可以看出，改进的硅酸盐体系在该条件下无腐蚀；KCl/硅酸盐体系随时间增加点蚀加剧，腐蚀速率变化不大；KCl 聚合物体系随时间增加蚀速率增加，腐蚀程度加剧，对试片破坏较严重。

从动态模拟实验中发现，在改进的硅酸盐钻井液体系中随着转速、温度的增加，腐蚀速率逐渐增加；随着通气量的增加，腐蚀速率先增大后趋于平缓；腐蚀时间的增加，对腐蚀速率影响较小。增加 PH 值有利于降低腐蚀速率。KCl/硅酸盐体系的腐蚀速率略高于改进的硅酸盐钻井液体系，但存在点蚀。KCl/聚合物体系的腐蚀速率最高，且出现坑蚀。

从静态模拟实验中发现，改进的硅酸盐钻井液体系耐蚀性非常好，仅在湿度为 90%时出现腐蚀；KCl/硅酸盐体系易产生点蚀；KCl/聚合物体系的腐蚀速率最高，且出现坑蚀。

5 结论

- （1）室内实验研发出的新型改进的硅酸盐钻井液体系具有较好的流变性、抑制性、润滑性。
- （2）钻具的腐蚀和温度、流速、时间、pH 值、含氧量、钻井液体系及自然环境均有关系，含氯钻井液对钻具的腐蚀尤为严重。硅酸盐能大幅度提高钻井液 pH 值，并在金属表面形成保护膜，在无氯环境下缓蚀效果良好。
- （3）动态模拟实验能较真实的体现钻具在钻进过程中所处的腐蚀环境；静态模拟实验能较好的模拟钻具暴露在自然环境下受到的腐蚀影响。两者相结合可直观、准确的分析钻具腐蚀因素。
- （4）改进的硅酸盐钻井液腐蚀性低，动态模拟实验表明：在 80℃、转速 500r/min、通气量 200ml/min、腐蚀 144 小时的情况下，钢片仅有微弱腐蚀且无点蚀；静态模拟实验中仅在湿度达到 90%时出现微弱腐蚀。KCl/硅酸盐体系的腐蚀速率略高于改进的硅酸盐钻井液体系，但存在点蚀。KCl/聚合物体系的腐蚀速率很高，且出现坑蚀。

参考文献

[1] Van Oort,E,Ripley,D and Ward,I,et al.Silicate-Based Drilling Fluids: Competent, Cost-effective and Benign Solutions to Wellbore Stability Problems. SPE 35059 1996.

[2] Bailey,L,Craster, B and Sawdon,C, et al. New Insight into the Mechanisms of Shale Inhibition Using Water Based Silicate Drilling Fluids. SPE 39401 1998.

[3] 吴修斌,李铭瑞,罗富先. 复合缓蚀剂 ZH-1 在中原油田聚合物盐水泥浆中的应用 [J]. 油田化学, 1996 13 (2) :100-105.

[4] 丁锐. 硅酸盐钻井液的组成与流变性的关系 [J]. 石油大学学报 (自然科学版), 1998, 22 (3) :47-49, 53.

[5] 丁锐. 硅酸盐钻井液防塌性能的室内研究 [J]. 油田化学, 1998, 15 (1) :1~5.