

# 用灰色关联分析法研究气井腐蚀的影响因素

赵景茂<sup>1)</sup> 左 禹<sup>1)</sup> 张金坦<sup>2)</sup>

(1) 北京化工大学材料科学与工程学院, 北京 100029; 2) 中原石油勘探局天然气产销总厂, 河南濮阳 457001)

**摘 要:** 依据灰色关联分析的原理, 编制了计算机程序, 并分析了某气田 11 口气井腐蚀的主要影响因素。结果表明, 流速、CO<sub>2</sub> 分压、产出水中 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 离子含量等因素对腐蚀有显著的影响, 并探讨了这些因素对腐蚀的具体影响。腐蚀速度  $v_c$  的对数与流速  $v$  以及二氧化碳分压  $p_{CO_2}$  的对数之间分别存在着线性关系, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 离子对腐蚀有促进作用。

**关键词:** CO<sub>2</sub> 腐蚀; 冲刷腐蚀; 灰色系统; 关联分析  
**中图分类号:** TG 172.3

## 引 言

影响金属腐蚀的因素很多。从众多影响因素中, 找出主要影响因素, 是一项既具有理论意义又有实际应用价值的工作。常规方法需要做很多实验和收集大量数据, 既费时又费力, 而且受到了室内试验条件的限制。而利用灰色理论分析仅利用有限的的数据, 就可判断出腐蚀的主要因素<sup>[1]</sup>。

灰色理论是 20 世纪 80 年代初迅速发展起来的一门学科。对系统内部的结构、参数特性及变化过程一无所知, 称这类信息缺乏的系统为黑色系统; 对系统内部的特性全部确知, 称这类信息充分的系统为白色系统; 系统介于“黑”、“白”之间, 即部分信息已知, 部分信息未知的系统, 称为灰色系统。

自然界中除了极少数的系统为纯粹的白色系统和黑色系统外, 大部分系统为灰色系统。灰色理论认为任何随机过程都是一定范围、一定时区变化的灰色量, 其随机过程为灰色过程。尽管客观系统复杂多变, 数据离散零乱, 但它总是有整体功能的, 总是有序的, 必然有某种内在的规律存在。灰色系统建立的数学模型属于连续的微分模型, 利用这一模型可对系统的发展变化进行全面的分析观察, 并可作出长期预测, 而传统的其它建模方法, 只能建立离散的递推模型, 不便对系统作出全面系统的分析, 更不能作长期预测。因此灰色理论一诞生就获得了广

泛的应用, 目前已被广泛应用于经济、农业、气象、工程等领域, 取得了很好的结果。在腐蚀研究领域的应用主要包括关联分析和灰色预测等。如李平等<sup>[2]</sup>用灰色关联的方法研究了胺类缓蚀剂的结构与缓蚀效率之间的关系, 得到了缓蚀效率最高的缓蚀剂结构特征, 为合成缓蚀剂提供了有效的依据; 他们<sup>[3]</sup>还用灰色预测模型建立了碳钢在 3.5% NaCl 和油田污水中腐蚀速率随时间变化的数学模型, 有较高的预测精度。孔德英<sup>[4]</sup>利用灰关联和灰预测研究了海水、大气中碳钢、低合金钢的腐蚀影响因素和腐蚀规律, 建立了碳钢在大气中平均腐蚀速度随时间变化的灰色预测模型。

某气田开发以来, 发现气井油管腐蚀逐年加剧。尤其是气井产水以后, 新油管下井使用一般不到 5 年就出现腐蚀穿孔现象, 给气田安全生产带来了威胁。本文利用灰色关联法分析了该气田 11 口气井腐蚀的参数, 确定了影响腐蚀的主要因素, 从而为采取有针对性的防腐措施提供了依据。

## 1 实验方法

在某气田按照不同的产气量选择了 11 口气井进行挂片实验。挂片材质为 A<sub>3</sub> 钢。挂片位置选择在气井井口处。挂片 1 个月取出, 经表面处理, 称重, 计算出平均腐蚀速度。在实验期间, 同时对实验井产出气中的 CO<sub>2</sub> 含量以及产出水的水质进行分析。水质化验项目包括 Na<sup>+</sup> + K<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Cl<sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>、CO<sub>2</sub>、pH 值以及总矿化度。

收稿日期: 2001-02-12

基金项目: 国家重点基础研究规划资助项目 (G19990650)

第一作者: 男, 1965 年生, 高级工程师, 博士生

## 2 结果与讨论

利用挂片失重法测得的 11 口实验井的腐蚀速度见表 1。

表 1 A<sub>3</sub> 钢在 11 口气井中的平均腐蚀速度

Table 1 Mean corrosion rates of A<sub>3</sub> steel in 11 gas wells

气井编号	腐蚀速度 $v_c$ /(mm a <sup>-1</sup> )	气井编号	腐蚀速度 $v_c$ /(mm a <sup>-1</sup> )
1	0.013	7	0.033
2	0.020	8	0.230
3	0.007	9	0.016
4	0.064	10	0.030
5	0.071	11	0.008
6	0.034		

依据灰关联分析原理<sup>[1]</sup>,编制了灰色关联的分析程序,对影响气井腐蚀的众多因素进行了分析,结果见表 2。

表 2 灰关联分析结果

Table 2 Results of grey relational analysis

因素	关联度	排序结果	因素	关联度	排序结果
产气量	0.80	1	水相 CO <sub>2</sub> 含量	0.66	6
CO <sub>2</sub> 分压	0.78	2	产水量	0.65	7
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> 含量	0.76	3	Mg <sup>2+</sup> 浓度	0.64	8
pH 值	0.72	4	Ca <sup>2+</sup> 浓度	0.61	9
气相 CO <sub>2</sub> 含量	0.71	5	Cl <sup>-</sup> 浓度	0.60	10

表 2 中只列出了排在前 10 位的影响因素。根据灰色关联分析原理,关联度  $r$  值的变化范围在 0~1 之间。一般认为, $r$  值大于 0.7 才有影响<sup>[2]</sup>。如果某因素的  $r$  值愈接近 1,则表明该因素对腐蚀的影响程度愈大,即腐蚀速度随该因素的变化而变化的吻合度愈大。由关联分析结果可以看出,位于表 2 前面的,且  $r$  值大于 0.7 的影响因素分别为日产气量、CO<sub>2</sub> 分压、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 含量、pH 值以及气相中 CO<sub>2</sub> 含量,而前三种因素与腐蚀速度的关联度更大,说明这几种因素是导致腐蚀的最主要因素。其中日产气量可视为腐蚀体系的动力学因素,CO<sub>2</sub> 分压、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 含量、pH 值等 3 项为电化学因素。

流速的大小决定冲蚀破坏力的大小。K. Denpo 等人<sup>[5]</sup>详细研究了 N80 油管钢在 3%NaCl 溶液中不同流速和不同 CO<sub>2</sub> 分压下的腐蚀行为。实验表明,当流速从 5 m/s 提高到 17 m/s 时,腐蚀速度将增加 1 倍。此时若将 CO<sub>2</sub> 分压从 0.1 MPa 增加到

0.5 和 1 MPa,则腐蚀速度分别提高 1 到 2 倍。Lotz<sup>[6]</sup>研究了流动速度  $v$  对腐蚀的影响,结果表明,腐蚀速度 ( $v_c$ ) 可表示为:  $v_c = C \times v^a$ ,不同体系  $a$  的取值不同, $a > 1$  表示体系中除了发生电化学腐蚀外,还存在着冲蚀。 $a$  越大,说明冲蚀越严重。

本文根据 11 口气井的日产气量计算出气体在管柱中的流速,然后将流速与腐蚀速度作图得到图 1。尽管各气井的腐蚀环境不尽相同,但从图 1 中仍

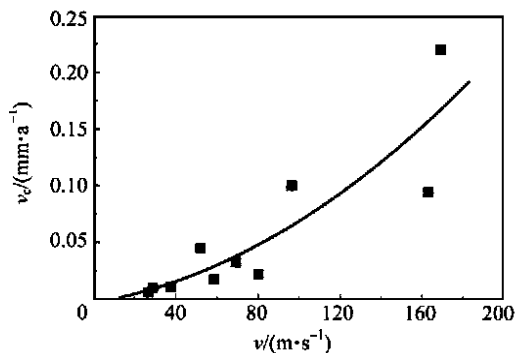


图 1 气体流速对腐蚀速度的影响

Fig. 1 Effect of gas velocity on corrosion rate

可看出腐蚀速度  $v_c$  随产出气流速  $v$  的增加而增加,特别是当流速达到 80 m/s 后,腐蚀速度急剧上升。将腐蚀速度与流速分别取对数后,发现二者之间存在着线性关系(见图 2)

$$\log v_c = -4.49 + 1.65 \log v (R = 0.84)$$

该式也可写成  $v_c = C v^{1.65}$ ,遵循 Lotz 公式。 $a$  值大于 1 表明天然气井中不仅存在着产出水引起的电化学腐蚀,而且还存在着固体颗粒的冲蚀。从井下取出的油管内表面确实有被冲蚀的痕迹。

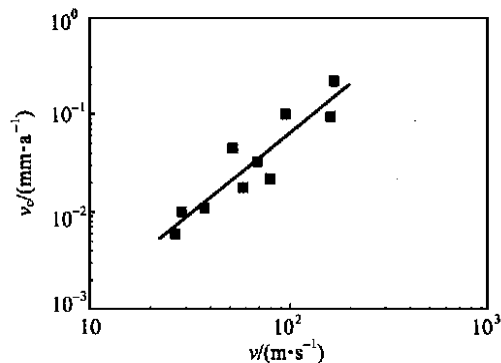


图 2 腐蚀速度与气体流速的双对数图

Fig. 2 A plot of  $\log v_c \sim \log v$

CO<sub>2</sub> 分压也是影响腐蚀的一个重要因素。因此在油气工业中常根据 CO<sub>2</sub> 分压判断腐蚀性<sup>[7]</sup>。当 CO<sub>2</sub> 分压大于 0.21 MPa 时,将对设备产生严重腐

蚀;当  $\text{CO}_2$  分压小于 0.021 MPa 时,腐蚀性不严重;当  $\text{CO}_2$  分压介于 0.021 ~ 0.21 MPa 之间时,系统的腐蚀性为中等。De Waard 等人<sup>[8,9]</sup>根据实验得出碳钢的腐蚀速度与  $\text{CO}_2$  分压之间的关系式为

$$\log v_c = 0.67 \log p_{\text{CO}_2} + C$$

式中:  $v_c$  为腐蚀速度, mm/a;  $p_{\text{CO}_2}$  为  $\text{CO}_2$  的分压, MPa;  $C$  为常数。在  $\text{CO}_2$  分压小于 0.21 MPa, 温度低于 60 时,该式与许多实验结果吻合。而当温度高于 60 时,由于此时在钢铁表面形成了致密的腐蚀产物,使得计算结果往往大于实测值。因此该式只能用来估算没有膜的裸钢的最大腐蚀速度。吕战鹏<sup>[10]</sup>、张学元等人<sup>[7]</sup>分别在 3.5% NaCl 和模拟油田污水中研究了  $\text{CO}_2$  分压对腐蚀速度的影响,也得到了与 De Waard 相类似的结果。

图 3 是本文得出的  $A_3$  钢的腐蚀速度与  $\text{CO}_2$  分压之间的关系。尽管图中有几个数据比较分散,但仍可看出,腐蚀速度随  $\text{CO}_2$  分压的增加而增大,而且二者的对数之间基本呈线性关系。对图中偏离直线较远的几个数据做进一步分析后表明,虽然这几口井的  $\text{CO}_2$  分压较高,但由于它们的产气量相差很大,所以腐蚀速度差别也较大,这也说明产气量(流速)对腐蚀有着更为显著的影响。将图 3 中的数据拟合后得到以下关系

$$\log v_c = 0.26 + 1.19 \log p_{\text{CO}_2} \quad (R = 0.63)$$

该直线的斜率为 1.19,比文献[8~10]的实验结果大,而与文献[7]的结果较接近。直线斜率相差较大的原因可能是由于所研究的介质以及使用的碳钢材质不同所致。

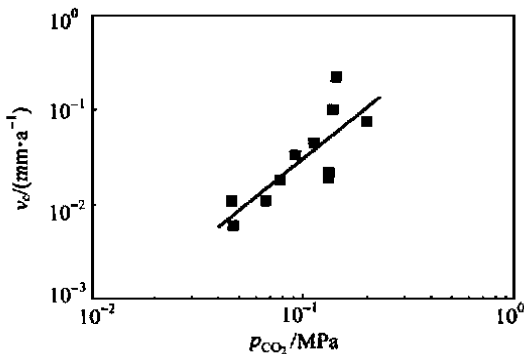


图 3  $\text{CO}_2$  分压对腐蚀速度的影响

Fig. 3 Effect of  $\text{CO}_2$  partial pressure on corrosion rate

灰关联分析结果说明,气井产出水中的  $\text{HCO}_3^-$  含量对腐蚀也有明显的影响,这与文献[11]的报道

一致。郭稚弧等<sup>[11]</sup>利用神经网络技术研究了碳钢的腐蚀速度与  $\text{HCO}_3^-$  离子浓度之间的关系,结果表明随着水溶液中  $\text{HCO}_3^-$  离子浓度的增加腐蚀速度呈线性增大。 $\text{HCO}_3^-$  促进腐蚀的原因在于  $\text{HCO}_3^-$  离子可以同  $\text{O}_2$  和  $\text{H}^+$  离子一样作为阴极的去极化剂,加速了碳钢腐蚀的阴极反应过程<sup>[12]</sup>。

从灰关联分析结果看,气井产水量和  $\text{Cl}^-$  含量对腐蚀速度的影响不大。如果在无水开采期,气井的腐蚀并不严重。只有当气井产水后,才会引起腐蚀。在天然气从井底往井口流动的过程中,温度逐渐降低,当温度降到水的露点后,水就会从天然气中凝析出来,聚集在油管内表面,凝析水中溶解有  $\text{CO}_2$  以及多种离子,因此气井的腐蚀往往发生在气井的上部管柱。11 口实验井都已开始产水,因此它们产水量的多少对腐蚀的影响并不大。 $\text{Cl}^-$  离子的影响同产水量相似,当溶液中  $\text{Cl}^-$  离子含量超过某一临界值后, $\text{Cl}^-$  离子的含量对腐蚀的影响作用不大,所以灰关联度较低。

### 3 结 论

- (1) 利用灰关联分析影响气井腐蚀的因素是可行的。
- (2) 气体流速、 $\text{CO}_2$  分压以及水相中  $\text{HCO}_3^-$  离子含量是决定腐蚀的主要因素。
- (3) 腐蚀速度的对数分别与气体流速、 $\text{CO}_2$  分压的对数之间存在着线性关系,这为腐蚀预测奠定了基础。

### 参 考 文 献

- [1] 邓聚龙. 灰色控制系统. 武汉:华中工学院出版社, 1985
- [2] 李平,罗逸,许立铭. 灰色理论在工业水腐蚀研究中的应用. 腐蚀与防护, 1995, 16(1): 27
- [3] Li P, Tan T C, Lee J Y. Grey relational analysis of amine inhibition of mild steel corrosion in acids. Corrosion, 1997, 53(3): 16
- [4] 孔德英. 海洋环境碳钢、低合金钢腐蚀预测及规律性研究. [博士学位论文]. 天津:天津大学, 1999
- [5] Denpo K, Ogawa H. Grey relational analysis of amine inhibition of mild steel corrosion in acids. Corrosion, 1993, 49(6): 442
- [6] Lotz U. Velocity effects in flow induced corrosion. In: NACE. Corrosion/90, Houston: National Association of Corrosion Engineer, 1990. 27

- [7] 张学元, 邱超, 雷良才. 二氧化碳腐蚀与控制. 北京: 化学工业出版社, 2000
- [8] Waard C D, Lotz U, Milliams D E. Carbonic acid corrosion of steel. *Corrosion*, 1975, 31(5):177
- [9] Waard C D, Lotz U, Milliams D E. Predictive model for CO<sub>2</sub> corrosion engineering in wet natural gas pipelines. *Corrosion*, 1991, 47(12):976
- [10] 吕战鹏. 咪唑啉类缓蚀剂的合成及抑制 CO<sub>2</sub> 腐蚀的研究. [硕士学位论文]. 武汉: 华中理工大学, 1991
- [11] 郭稚弧, 朱超, 楚喜丽. Q235 钢在油田注水系统中的腐蚀及其影响因素的研究. *腐蚀与防护*, 1999, 20(4):151
- [12] Weickowski A, Ghai E, Szklarczyk M. The behavior of iron electrode in CO<sub>2</sub>-saturated neutral electrolyte (I): electrochemical study. *Electrochimica Acta*, 1983, 28(11):1619

## Application of grey relational analysis to investigation of the important factors of mild steel corrosion in gas wells

ZHAO Jing-mao<sup>1)</sup> ZUO Yu<sup>1)</sup> ZHANG Jin-tan<sup>2)</sup>

(1) College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China;

2) Natural Gas Factory of Zhongyuan Petroleum Exploration Bureau, Puyang 457001, China)

**Abstract:** It is very necessary to determine the factors which significantly influence the corrosion of mild steel in gas wells. Compared to classical statistical methods, the grey relational analysis makes use of relatively small data to arrive at salient relationships in the complex system. The procedure of the relational analysis was introduced in this paper and a computer program was constructed to determine these important factors. The results showed that the gas velocity ( $v$ ), the CO<sub>2</sub> partial pressure and the content of HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> ion in produced water had marked influence on corrosion. The logarithm of the corrosion rate increased linearly with the logarithm of gas velocity and CO<sub>2</sub> partial pressure respectively, and the corrosion was enhanced by HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> ion.

**Key words:** sweet corrosion; erosion; grey system; grey relational analysis

## “碳纤维导电复合材料的开发与应用”通过鉴定

由我校碳纤维及复合材料研究所教授杨小平等研究开发的“碳纤维导电复合材料的开发与应用”项目日前已通过北京市科委组织的技术鉴定。该项目首先开发了经表面处理的碳纤维在木质纸浆、化学纤维浆中均匀分散技术,在国内首次采用湿法造纸技术制造碳纤维导电纸,以最大程度保持了短切碳纤维的长度均匀性,大幅度降低了碳纤维的添加量,建立了宽为 500 mm 的双缸双网年产 120 t 的导电纸成套生产线;同时还开发了树脂基耐热阻燃发热板、柔性橡胶发热板和电热毯等生产技术,并成功地将上述技术应用于工业、农业、医疗、建筑和民用等领域,形成了民用电暖器、医用电极、远红外理疗毯、工业发热板、蔬菜大棚及幼畜保温电采暖等产品。取得了良好的经济效益和社会效益,具有很好的市场前景。

在本项目的研究开发过程中先后申请了 3 项发明专利和 1 项实用新型专利,其中 2 项专利已被授予专利权。与会专家一致认为该项目的整体技术水平为国内领先、并达到国际先进水平。

(科技处)