

H₂S 对油气管材的腐蚀及防护研究综述

艾志久, 范钰伟, 赵乾坤

(西南石油大学 机电工程学院, 成都 610500)

摘 要: 随着石油天然气工业的迅速发展, 酸性气体引起的油气管材腐蚀问题日益突出, 尤其是 H₂S 引起的腐蚀广泛存在, 严重影响着油气开采及输送管道和炼制加工设备的使用寿命。综述了 H₂S 对油气管材腐蚀的机理、影响因素及防护方法, 探讨了温度、H₂S 分压、pH 值、流速、Cl⁻ 浓度、CO₂ 分压及管材材质等因素对 H₂S 腐蚀的影响, 建立了 H₂S 腐蚀速率预测模型并对其进行了相关分析, 对 H₂S 腐蚀防护方法进行了评述。最后, 简述了 H₂S 腐蚀的研究现状及发展趋势。

关键词: 油气管材; H₂S 腐蚀机理; 腐蚀速率; 预测模型; 防护方法

中图分类号: TG172.3

文献标识码: A

文章编号: 1001-3660(2015)09-0108-08

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2015.09.018

Review on H₂S Corrosion of Oil Gas Tubing and Its Protection

AI Zhi-jiu, FAN Yu-wei, ZHAO Qian-kun

(Mechanical and Electrical Engineering College, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China)

ABSTRACT: With the rapid development of petroleum and gas industry, the corrosion problem of oil gas tubing caused by acidic gas becomes increasingly prominent, especially the H₂S corrosion phenomenon is widespread, which affects the service life of pipelines of oil and gas exploitation and transportation as well as the refining processing equipment. This paper systematically summarized the mechanism, main influencing factors and protection methods of H₂S corrosion of oil gas tubing, and the effects of temperature, H₂S partial pressure, PH, flow rate and concentration of Cl⁻, CO₂ partial pressure as well as pipe materials on H₂S corrosion were also discussed. H₂S corrosion rate prediction model was established and analyzed. Protection methods against H₂S corrosion were reviewed as well. Finally, this paper briefly described the current research situation and development trend of H₂S corrosion.

KEY WORDS: oil gas tubing; H₂S corrosion mechanism; corrosion rate; prediction model; protection methods

油气管材是石油天然气工业中最易腐蚀的设备, 其内腐蚀现象尤为严重。在液相、气相、固相共存的多相流混输环境中^[1], H₂S 腐蚀是最常见且最有害的腐蚀。在油气田开采、输送、炼制加工过程中, H₂S 能引起电化学腐蚀和应力腐蚀, 能削弱油气管材的屈服

强度, 最终导致管线及设备出现裂纹和点状腐蚀等缺陷, 大大降低设备使用寿命。为了减少腐蚀事故发生、提高油气产量以及增加经济效益, 加强对 H₂S 腐蚀研究, 特别是注重 H₂S 腐蚀的机理、影响因素及防护措施研究显得尤为重要。

收稿日期: 2015-06-22; 修订日期: 2015-07-03

Received: 2015-06-22; Revised: 2015-07-03

作者简介: 艾志久(1954—), 男, 成都人, 教授, 博士生导师, 主要从事石油天然气装备及油气井安全工程研究。

Biography: AI Zhi-jiu(1954—), Male, from Chengdu, Professor, Doctoral tutor, Research focus: petroleum and gas equipments, safety engineering of oil and gas well.

1 H_2S 腐蚀的机理

H_2S 溶于水后对油气管材形成腐蚀, 主要形式有电化学失重腐蚀和应力腐蚀。

1.1 电化学失重腐蚀

一般认为, H_2S 在水溶液中发生如下电离反应:



H_2S 电离后与钢材发生反应, 从而引发钢材的腐蚀^[2-5]:



反应生成的 FeS 致密且粘结性较好, 对腐蚀有一定的减缓作用^[6-7]; 否则, 它与油气管材表面粘结力差, 易脱落、易氧化, 极易导致油气管壁变薄、穿孔和强度减弱。腐蚀产物除了 FeS , 还有 Fe_9S_8 , Fe_3S_4 , FeS_2 , 它们的生成与 H_2S 含量和 pH 值有极大的关系。 FeS_2 具有排列紧密的晶格点阵, 在腐蚀反应过程中阳离子很难透过腐蚀产物膜层扩散, 阻碍了金属溶解, 保护性能较好, 而 Fe_9S_8 的保护性能最差^[8]。

1.2 应力腐蚀(氢脆)

应力腐蚀过程中, 反应物中一部分氢原子形成氢气排出, 另一部分氢原子获得足够的能量吸附在钢的表面并扩散进入钢基体内。氢原子在扩散渗入过程中, 会被面缺陷、晶体位错及应力集中区等钢材缺陷捕捉住; 随着缺陷处氢原子不断聚集增多, 一旦氢原子结合为氢气, 缺陷处的压力会增高, 导致钢材脆化, 萌生裂纹并逐渐扩展形成裂缝。

当裂缝处应力达到并超过钢材临界应力时, 裂缝体积变大, 压力降低。裂缝处的压力随着氢原子的不断聚集而增大, 还会导致裂纹发生新的扩展^[9]。

2 影响因素

影响 H_2S 腐蚀的因素众多, 主要有温度, H_2S 分压, pH 值、流速, Cl^- 浓度, CO_2 分压和管材材质等。

2.1 温度

温度是影响 H_2S 腐蚀的重要因素, 其对腐蚀速率的影响大都体现在对电化学反应和腐蚀产物膜生成。

有试验表明: 当水溶液中 H_2S 质量分数为 10%, 温度小于 100 °C 时, 随着温度的升高腐蚀速率逐渐增大; 当温度从 110 °C 升至 220 °C 时, 腐蚀速率逐渐减小, 220 °C 以后腐蚀速率又逐渐增大, 温度与腐蚀速率的关系如图 1 所示^[10]。

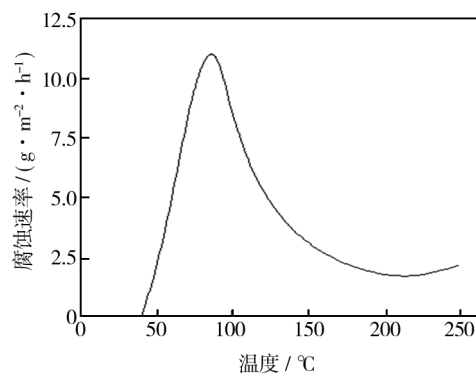


图 1 温度与腐蚀速率的关系

Fig. 1 Relationship between temperature and corrosion rate

温度对腐蚀速率的影响主要是通过腐蚀产物膜的形成和状态来体现^[11]。随着温度的升高腐蚀产物膜逐渐由富含铁、无规则几何微晶结构, 转变为富含硫、有规则几何微晶结构的黄铁矿或磁黄铁矿, 转化速度与温度成正比^[12]。这种腐蚀产物膜能够降低高强度钢的应力腐蚀开裂敏感性, 对碳钢起到了很好的保护作用^[13]。有研究表明^[14], 室温下, 湿 H_2S 气体在钢铁表面生成的 Fe_9S_8 对钢铁的腐蚀无任何保护性; 在 100 °C 时, 生成 Fe_9S_8 和少量保护作用较好的 FeS ; 在 100 ~ 150 °C 时, 生成致密性较好的 Fe_{1-x}S 和 FeS_2 , 对金属具有较好的保护作用。

2.2 H_2S 分压

H_2S 分压增大将导致 H_2S 在水中的溶解度增大, H^+ 的质量浓度增大, 溶液的酸性增强, 钢材的腐蚀度加大。在 H_2S 质量浓度不变的情况下, H_2S 分压的增加会加快电化学腐蚀产生的氢原子渗入钢材的内部, 加快钢材的应力腐蚀^[15]。

Ikeda 等^[16]研究发现, 当潮湿的 CO_2 环境中 H_2S 分压大于 0.0003 MPa 时, 13Cr 不锈钢开始出现硫化物应力腐蚀现象。李全安等^[17]认为, 当 H_2S 分压为 1.4 kPa 和 120 kPa 时, N80 和 P110 两种钢材的腐蚀速率相对较低, 表面腐蚀较均匀; 当 H_2S 分压在 20 ~ 60 kPa 时, 两种钢材表面均出现了局部腐蚀, 膜层附着力低, 出现了大片的脱落。Huang^[18]研究了在 CO_2 和 H_2S 共存的环境下, 且 CO_2 分压为 1.2 MPa 时,

H₂S 分压的增加促进了含 S 产物的生成并极大地降低了 N80 钢的腐蚀速率。

美国腐蚀工程协会用 H₂S 的临界分压 P_{H_2S} 为 0.0348 MPa 来评价 H₂S 的腐蚀强弱。当 P_{H_2S} 低于 0.0348 MPa 时,对钢材的腐蚀性较弱;当 P_{H_2S} 高于 0.0348 MPa 时,对钢材有很强的腐蚀性^[19]。

2.3 pH 值

有资料表明:pH=6 是一个临界值,当 pH≤6 时,H₂S 具有较强的应力腐蚀性;当 6<pH≤9 时,H₂S 的应力腐蚀性明显减弱;当 pH>9 时,H₂S 对钢材基本上没有应力腐蚀性^[20]。文献^[21-22]研究表明:当 pH<5 时,钢材的阳极失去电子与 S 离子反应发生了酸性腐蚀;当 pH>5 时,钢材阳极溶解的同时,阴极除发生 H⁺ 还原外,还发生了去极化现象,在去极化过程中 HS⁻ 将会引起钢材的全面腐蚀。杨怀玉等^[23] 研究发现:除了 pH=6.2 之外,当 pH 值在 1.5~9.2 时,随着 pH 值升高,H₂S 对碳钢的腐蚀逐渐减弱;随 pH 值升高,腐蚀电位负移,导致硫化物在电极表面出现不连续沉积,所生成的硫化物对电极的保护作用有所减弱;当溶液呈碱性时,电极表面会生成氧化膜减缓腐蚀速率。李涌泉等^[24] 研究 pH 值对 N80 钢固液两相冲刷腐蚀的影响时发现,pH 值较低时,N80 钢腐蚀较为均匀;N80 钢的冲刷腐蚀速率随 pH 值升高呈下降趋势;pH 值增大后,金属出现了氧化现象。由此可知 pH 值直接影响 H₂S 对钢材的腐蚀速率。

2.4 流速

研究发现,H₂S 气体或水溶液在静止状态或低流速状态下对钢材的腐蚀性较弱;缓蚀剂在大于 10 m/s 流速时基本上不起作用,这是由于 H₂S 的高流速阻碍了缓蚀剂与钢材表面充分接触,导致了其缓蚀作用效果减弱^[25-26]。当腐蚀介质中夹杂着泥沙等固体颗粒时,高流速状态会加剧对管道的冲刷腐蚀;流速较低时造成设备底部易积液发生水线腐蚀或垢下腐蚀等^[27]。H₂S 的高流速会抑制钢材表面腐蚀产物膜的生成或冲刷掉附着力较小的腐蚀产物膜,导致钢材完全暴露于腐蚀介质之中,加剧了 H₂S 的腐蚀程度。王健云等^[28] 研究表明:当流速较低时,钢材主要发生电化学腐蚀;随着流速的提高,力学因素占主导作用,两者协同效应造成的腐蚀更加严重。Ferry^[29] 研究不同海水流速对低碳钢腐蚀速率的影响时,发现流速由 2 m/s 增加到 6 m/s 时,低碳钢的腐蚀速率也不断增

加。因此,在油气管材的评测与设计中要考虑流速腐蚀。

2.5 Cl⁻ 浓度

Cl⁻ 是 H₂S 腐蚀体系中常见的离子之一,对 H₂S 的腐蚀有着一定的影响。在油气田水中,Cl⁻ 具有较强的吸附性,常吸附在管材表面,隔离了腐蚀产物膜与管材的接触,加快了管材的腐蚀。由于钢材表面的腐蚀产物膜结构并不致密,Cl⁻ 极易进入膜内破坏其结构的完整性,使其发生显微开裂,进而引起钢材发生点蚀现象。艾芳芳等^[30] 对油气管材用钢进行了湿 H₂S 环境中不同 Cl⁻ 浓度应力环境试验,结果表明:在 H₂S 溶液中 Cl⁻ 浓度达到 0.850 mol/L 时,油气管材用钢腐蚀最严重。若 Cl⁻ 浓度很高,Cl⁻ 就会凭借自身的强吸附能力完全取代吸附在钢材表面的 H₂S 和 HS⁻,减缓 H₂S 对钢材的腐蚀。阎丽静等^[31] 对含 H₂S 的强酸溶液中的 Cl⁻ 对铁腐蚀的影响开展了研究,表明:在含 0.5 mol/L H₂S 的强酸溶液中,Cl⁻ 能同时抑制铁腐蚀的阴阳极反应,且 Cl⁻ 的抑制作用存在浓度极值,极值点为 1 mol/L。有研究表明^[32],在低浓度含 H₂S 的硫酸溶液中,当 Cl⁻ 浓度低于 1 mol/L 时,Cl⁻ 能够稳定吸附在阳极表面,降低阳极表面上 HS⁻ 的浓度,有效地减缓了阳极反应;当 Cl⁻ 浓度高于 1 mol/L 时,阳极表面的 Cl⁻ 浓度达到饱和状态,开始促进阳极金属的溶解。Song 等^[33] 研究了 Cl⁻ 浓度对 X70 钢管裂纹腐蚀的影响,发现在裂纹宽度为 0.15 mm,测试周期为 120 h 时的条件下,随着裂缝外腐蚀介质中 Cl⁻ 浓度的增加,裂缝中逐渐充满 Cl⁻,导致裂缝中溶液的 pH 值降低,加快了腐蚀速率。

2.6 CO₂ 分压

CO₂ 腐蚀和 H₂S 腐蚀往往同时存在油气井中,CO₂ 的存在也影响着 H₂S 的腐蚀。在相同浓度下,CO₂,H₂S 共存时比单独的 CO₂,H₂S 腐蚀性强,这是由于 CO₂ 溶于水后电离出 H⁺,降低了溶液 pH 值,加速了 H₂S 对钢材腐蚀的缘故。Ramanarayanan 等^[34] 研究发现,在 220 °C 气相中,当 H₂S 质量分数为 10% 时,随着 CO₂ 质量分数增加腐蚀速率先增大后减小,CO₂ 含量达到 30% 时腐蚀速率最大。隋义勇等^[35] 对 P_{H_2S}/P_{CO_2} 对 BG90SS 抗硫钢管腐蚀行为的影响研究表明:当 $P_{H_2S}/P_{CO_2} < 14$ 时,BG90SS 的腐蚀速率变化不大;当 $14 < P_{H_2S}/P_{CO_2} < 28$ 时,腐蚀速率上升较快;当

$P_{\text{H}_2\text{S}}/P_{\text{CO}_2} > 28$ 时, 腐蚀速率增加缓慢。随着 $P_{\text{H}_2\text{S}}/P_{\text{CO}_2}$ 的提高, 腐蚀由 H₂S 控制转变为 H₂S 和 CO₂ 共同控制。Pots^[36] 和 Kvarekval^[37] 等实验得出: 当 $P_{\text{H}_2\text{S}}/P_{\text{CO}_2} > 0.05$ 时, H₂S 为主导因素; 当 $0.002 < P_{\text{H}_2\text{S}}/P_{\text{CO}_2} < 0.05$ 时, CO₂ 和 H₂S 协同作用; 当 $P_{\text{H}_2\text{S}}/P_{\text{CO}_2} < 0.002$ 时, CO₂ 为主要因素, H₂S 为影响因素。Huang^[38] 等认为, 在 50 ℃ 的 CO₂ 和 H₂S 共存环境下, L360QCS 钢腐蚀更为严重; 随着 $P_{\text{H}_2\text{S}}/P_{\text{CO}_2}$ 的增加, L360QCS 钢的腐蚀速率先减小后增大; 在有硫沉积的 CO₂ 和 H₂S 共存环境下, L360QCS 钢的腐蚀速率相比无硫沉积时更为严重, 且腐蚀速率随着 $P_{\text{H}_2\text{S}}/P_{\text{CO}_2}$ 的增加而增加。

2.7 管材材质

管材材质对 H₂S 腐蚀的影响主要体现在材料种类、合金成分和含量等方面。程姗姗等^[39] 对油田常用的 20# 钢, 1Cr18Ni9Ti 钢, 316L 钢和 TA2 钢在 H₂S 环境下的腐蚀行为的研究表明, 20# 钢, 1Cr18Ni9Ti 钢, 316L 钢和 TA2 钢在饱和 H₂S 溶液中的耐腐蚀能力依次增强, 其中 1Cr18Ni9Ti 钢有明显的钝化趋势, 316L 钢和 TA2 钢阴极极化率较大。徐东林等^[40] 研究表明: 高温环境下, 增加 Mo 和 Ni 元素的含量, 能够提高抗硫钢的耐均匀腐蚀性; 低温环境下, 增加 Cr 元素含量, 能极大提高抗硫钢的耐腐蚀性能; 合金元素 Mn, Ni 和 Cr 等元素含量的提高, 通常可提高抗硫钢耐均匀腐蚀的能力, 但不能减缓硫化氢的应力腐蚀。试验表明^[41]: 在含 H₂S 的海洋环境中, 镍、铬、铜、钒、铌等合金元素含量较高的 AH32 钢的抗腐蚀性明显优于低合金含量的 AH32 钢; 合金元素含量较高的 AH32 钢在短时间试验阶段腐蚀速率较高, 但随着时间的延长呈下降趋势, 而合金含量较低的 AH32 钢腐蚀速率下降缓慢。

除了上述几种常见的主要因素, H₂S 对油气管材的腐蚀还受油气中 O₂ 含量、管材的暴露时间、管材的加工工艺、材料中金属元素的含量等影响。

3 腐蚀速率预测模型

由于对 CO₂ 腐蚀的研究较多, 对 H₂S 腐蚀的研究相对较少, 因此大部分管道内腐蚀预测模型都是基于 CO₂ 腐蚀而建立的。有研究认为, 不同的 $P_{\text{CO}_2}/P_{\text{H}_2\text{S}}$, 可以以一种气体作为腐蚀的主导因素, 同时将另一种气体作为影响因素, 即针对每一种腐蚀气体建立相对应的预测模型, 叠加得出只有一种气体占主导的腐蚀

速率预测模型。基于此叠加理论, 以 H₂S 作为引起腐蚀的主要因素, CO₂ 作为影响因素, 提出 H₂S 腐蚀速率模型, 其数学表达式为^[42]:

$$\ln v = K \ln P_{\text{CO}_2} + (K+A) \ln P_{\text{H}_2\text{S}} + B(\ln P_{\text{H}_2\text{S}})^2 + C \quad (1)$$

式中: K, A, B, C 为系数; v 为腐蚀速率, mm/a; P_{CO_2} 为 CO₂ 分压, MPa; $P_{\text{H}_2\text{S}}$ 为 H₂S 分压, MPa。

4 防护方法

4.1 缓蚀剂防护

缓蚀剂是一种可以防止或减缓腐蚀的化学物质或几种化学物质的混合物, 通过与金属表面发生反应来降低金属腐蚀速率, 其防腐效果与多种因素有关。研究表明, 合理添加缓蚀剂能够有效地减缓 H₂S 酸性气体对碳钢和低合金设施的腐蚀。常用的缓蚀剂有对位硫甲酚、咪唑啉、有机胺类以及各种石油产品氧化的产物等^[43]。刘然克等^[44] 研究表明, 咪唑啉缓蚀剂的含量对 P110 钢的应力腐蚀行为有重要影响, 适量的缓蚀剂对均匀腐蚀和应力腐蚀均具有较好的抑制效果, 但含量不足时反而会增大应力腐蚀敏感性。此外, 复合缓蚀剂由于是多种缓蚀剂的协同作用, 其效果比一种缓蚀剂更明显^[45]。陈小飞等^[46] 实验表明, 增甘膦缓蚀剂单独使用, 在酸性条件下有很好的缓蚀效果; 与三乙醇胺复配后, 在碱性条件下也有较好的缓蚀效果。该防护工艺比较经济, 但对油气的生产有较大的影响。

4.2 电化学防护

电化学防护方法有两种: 阳极防护和阴极防护。阳极电保护基于金属的阳极钝化性, 使被保护金属表面形成一层高阻抗的金属钝化薄膜, 利用产生的维钝电流来保持金属的钝化状态^[47], 以达到降低金属腐蚀速率的目的。

阴极防护可分为两种方法^[48]: 1) 阴极电保护法, 被保护金属作为阴极, 利用外加保护电流, 使阴极发生还原反应, 减缓金属的腐蚀; 2) 保护器防护, 被保护金属与一种作为阳极的电势更低的金属相连接, 该阳极金属作为保护器代替被保护金属溶解, 这种保护方法也称为牺牲阳极法。

4.3 涂镀层防护

涂镀层的主要作用是隔绝管材表面与腐蚀介质

的接触达到防腐目的。现油气管材常用防腐涂料大多数为环氧粉末,该涂料主要有以下特点:熔融性好,涂层光滑;管壁不易结垢,耗水量低^[49]。鲁亮等^[50]研究表明,N80钢表面经过化学镀Ni-Fe-P处理后在H₂S和CO₂溶液中具有极强的钝化倾向和抗腐蚀性。黄珏等^[51]实验得出,Zn-Al伪合金涂层具有较高的活化能力和较低的腐蚀速度,且耐蚀性能优于纯铝涂层和Zn-Al合金涂层。陈郁栋等^[52]研究表明,环氧树脂涂层的防腐性能随着苯胺三聚体加入量的增加相应提高,对于不加传统固化剂的涂层,由于固化效果不佳,会导致防腐性能骤减。从中可看出在涂层中添加适量的固化剂或者化学试剂能够提高涂层的耐腐蚀性能。该防护方法操作比较简单,成本一般不高,对油气的生产影响较小。

除了上述常用的防护措施,还可以采用过滤吸附技术^[53]、涂料—电化学联合保护^[54]、渗氮及渗铝等新工艺和新方法。

5 国内外研究现状及发展趋势

国内外主要针对H₂S的腐蚀机理、影响因素和防护技术进行研究,并取得了可观的效果。但是,目前还没有一个比较完善的H₂S腐蚀速率预测模型和完整的腐蚀防护体系。

从发展趋势来说,对H₂S腐蚀的影响因素和腐蚀机理已有所了解,因此今后主要针对这些影响因素制定相关的防护措施。首先,应根据现场所测参数建立完善的H₂S腐蚀速率预测模型以对油气管材进行较为精确的腐蚀速率预测;其次,对抗腐蚀的合金材料、复合涂层材料以及复合缓蚀剂进行研究,考虑到经济效益,防护技术应当以节约成本为前提。

参考文献

- [1] 杨建伟,张雷,路民旭. 油气田CO₂/H₂S共存条件下的腐蚀研究进展与选材原则[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2009,2(4):401.
YANG Jian-wei, ZHANG Lei, LU Min-xu. Research Progress on CO₂/H₂S Corrosion and Principles for Materials Selection for Oil and Gas Field[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2009,2(4):401.
- [2] 张耀丰,丁毅,陆晓峰,等. 304不锈钢在硫化氢条件下的应力腐蚀[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2007,27(2):101—108.
ZHANG Yao-feng, DING Yi, LU Xiao-feng, et al. Stress Corrosion of 304 Stainless Steel in H₂S Solution[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion Protection, 2007,27(2):101—108.
- [3] SADEGHI E. Failure Analysis of Stress Corrosion Cracking Occurred in a Gastrinsmission Steel Pipeline[J]. Engineering Failure Analysis, 2011(18):963—970.
- [4] 李明,李晓刚,陈钢,等. 硫化氢环境下氢扩散的影响因素[J]. 北京科技大学学报, 2007(1):39—44.
LI Ming, LI Xiao-gang, CHEN Gang, et al. Influencing Factors of Hydrogen Diffusion in Hydrogen Sulfide Environment[J]. Journal of University of Science and Technology Beijing, 2007(1):39—44.
- [5] 陈茂军,罗兴. 高含H₂S和CO₂天然气井中的钻采设备防腐措施[J]. 表面技术, 2006,35(2):80—90.
CHEN Mao-jun, LUO Xing. Anticorrosion Measures of Drilling Equipments in the Natural Gas Well Containing Thickness Hydrogen Sulfide and Carbon Dioxide[J]. Surface Technology, 2006,35(2):80—90.
- [6] 陈明,崔琦. 硫化氢腐蚀机理和防护的研究现状及进展[J]. 石油工程建设, 2010,33(6):1.
CHEN Ming, CUI Qi. The Research Status and Progress of the Hydrogen Sulfide Corrosion Mechanism and Protection[J]. Petroleum Engineering Construction, 2010,33(6):1.
- [7] 王莉. 浅谈H₂S气体对井下测试工具的腐蚀特性及对策[J]. 油气井测试, 2004,13(5):63.
WANG Li. Introduce Corrosion Characteristics and Countermeasures of H₂S of Downhole Testing Tool[J]. Oil and Gas Well Testing, 2004,13(5):63.
- [8] 朱晏萱. N80钢硫化氢腐蚀行为研究[D]. 大庆:大庆石油学院, 2008.
ZHU Yan-xuan. Study on Hydrogen Sulphide Corrosion Behavior of Steel N80[D]. Daqing: Daqing Petroleum Institute, 2008.
- [9] GONZALEZ J L, RAMIREZ R, HALLEN J M. Hydrogen-induced Crack Growth Rate in Steel Plates Exposed to Sour Environments[J]. Corrosion, 1997(53):935—944.
- [10] 任呈强. N80油管钢在含CO₂/H₂S高温高压两相介质中的电化学腐蚀行为及缓蚀机理研究[D]. 西安:西北工业大学, 2002.
REN Cheng-qiang. N80 Pipeline Steel in CO₂/H₂S Two-phase Medium of High Temperature and High Pressure Electrochemical Corrosion Behavior and Corrosion Mechanism Research[D]. Xi'an: Northwestern Polytechnical University, 2002.
- [11] 张星,李兆敏,马新忠,等. 深井油管H₂S腐蚀规律实验研究[J]. 石油勘探与开发, 2004,31(6):95—97.
ZHANG Xing, LI Zhao-min, MA Xin-zhong, et al. Deep

- Well Tubing Experimental Research on H_2S Corrosion[J]. Petroleum Exploration and Development, 2004, 31(6): 95—97.
- [12] 化工部化工机械研究院. 腐蚀与防护手册—化工生产装置的腐蚀与防护分册[M]. 北京: 化学工业出版社, 1991.
- Chemical Department Chemical Machinery Research Institute. Corrosion and Protection Manual Booklet—Chemical Production Equipment Corrosion and Protection[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1991.
- [13] 吕建华, 关小军, 徐洪庆, 等. 影响低合金钢抗 H_2S 腐蚀的因素[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2006, 18(2): 118—121.
- LYU Jian-hua, GUAN Xiao-jun, XU Hong-qing, et al. Influence of Factors on Resistance of Low-alloy Steels to Corrosion Induced by H_2S [J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2006, 18(2): 118—121.
- [14] 王成达, 严密林, 赵新伟, 等. 油气田开发中 H_2S/CO_2 腐蚀研究进展[J]. 西安石油大学学报(自然科学版), 2005, 20(5): 66—70.
- WANG Cheng-da, YAN Mi-lin, ZHAO Xin-wei, et al. Research and Progress on H_2S/CO_2 Corrosion in Oil and Gas Field[J]. Journal of Xi'an Petroleum University (Natural Science Edition), 2005, 20(5): 66—70.
- [15] 熊颖, 陈大钧, 王君, 等. 油气开采中 H_2S 腐蚀的影响因素研究[J]. 石油化工腐蚀与防护, 2007, 24(6): 18.
- XIONG Ying, CHEN Da-jun, WANG Jun, et al. the Influence Factors of H_2S Corrosion in the Oil and Gas Research [J]. Petroleum and Chemical Corrosion and Protection, 2007, 24(6): 18.
- [16] IKEDA A, MUKAI S, UEDA M. Corrosion Behavior of 9 to 25% Cr Steel in Wet CO_2 Environments [J]. Corrosion, 1985, 41(4): 185—192.
- [17] 张清, 李全安, 文九巴, 等. H_2S 分压对油管钢 CO_2/H_2S 腐蚀的影响[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2004, 16(6): 396.
- ZHANG Qing, LI Quan-an, WEN Jiu-ba, et al. Effect of H_2S Partial Pressure on CO_2/H_2S Corrosion of Oil Tube Steels[J]. Corrosion Science and Protection, 2004, 16(6): 396.
- [18] HUANG X B. Corrosion of N80 Tubing Steel in Brine at 1.2 MPa CO_2 Containing Trace Amounts of H_2S [J]. Corrosion Engineering, Science and Technology, 2012, 47(1): 78—83.
- [19] 中国腐蚀与防护协会. 腐蚀科学与防腐蚀工程技术新进展[M]. 北京: 化学工业出版社, 1999.
- The Chinese Association of Corrosion and Protection. Corrosion Science and Anti-corrosion Engineering Technology Progress [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1999.
- [20] 吕文奇, 王木乐, 陈书庆. 浅谈油气田开发中硫化氢对钢材的腐蚀及对策[C]//油井管技术及标准化国际研讨会论文集, 2006.
- LYU Wen-qi, WANG Mu-le, CHEN Shu-qing. Introduction to H_2S Corrosion of Steel in Oil and Gas Field Development and Countermeasures[C]//International Symposium on Oil Well Pipe Technology and Standardization, 2006.
- [21] FRENCH E C. Corrosion and Hydrogen Blistering Control in Sour-water Systems[J]. Mater Perform, 1978, 3: 20.
- [22] HUMPHRIES M J, SORELL G. Corrosion control in Crude Oil Distillation Units[J]. Mater Perform, 1976, 2: 13.
- [23] 杨怀玉, 陈家坚, 曹楚南, 等. H_2S 水溶液中的腐蚀与缓蚀作用机理的研究 III: 不同 pH 值 H_2S 溶液中碳钢的腐蚀电化学行为[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2000, 2(2): 97—102.
- YANG Huai-yu, CHEN Jia-jian, CAO Chu-nan, et al. Study of Corrosion and Corrosion Mechanism in H_2S Aqueous Solution III: Behavior of Carbon Steel Corrosion Electrochemical in Different pH Value of H_2S Solution Behavior [J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2000, 2(2): 97—102.
- [24] 李涌泉, 田进. pH 值对 N80 钢固液两相冲刷腐蚀的影响[J]. 表面技术, 2013, 42(5): 29—31.
- LI Yong-quan, TIAN Jin. Influence of pH on Erosion-corrosion of N80 Steel in Fluids with Solid Particles[J]. Surface Technology, 2013, 42(5): 29—31.
- [25] 赵平. H_2S 腐蚀的影响因素(II)[J]. 全面腐蚀控制, 2002, 16(3): 8—9.
- ZHAO Ping. The Influence Factors of H_2S Corrosion[J]. Comprehensive Corrosion Control, 2002, 16(3): 8—9.
- [26] 田光. 流速对二氧化碳腐蚀速率影响的研究[D]. 西安: 西安石油大学, 2010.
- TIAN Guang. Research on the Effects of Flow Velocity on CO_2 Corrosion Rate [D]. Xi'an: Xi'an Shiyou University, 2010.
- [27] 卢绮敏. 石油工业中的腐蚀与防护[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001.
- LU Qi-min. Corrosion and Protection in the Oil Industry [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2001.
- [28] 王健云, 周育英, 周木清, 等. 工业纯钛和 00Cr25Ni22Mo2 不锈钢的冲刷腐蚀[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2000, 20(2): 59.
- WANG Jian-yun, ZHOU Yu-ying, ZHOU Mu-qing, et al. The Erosion Corrosion of Pure Titanium and 00Cr25Ni22Mo2 Stainless Steel[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2000, 20(2): 59.
- [29] FERRY M. The Influence of Seawater Velocity to the Corro-

- sion Rate and Paint Degradation at Mild Steel Plate Immersed in Sea Water[J]. Mechanical and Materials Engineering, 2014, 554: 218—221.
- [30] 艾芳芳, 徐小连, 陈义庆, 等. Cl^- 浓度对油井管用钢湿 H_2S 腐蚀行为的影响[J]. 金属热处理, 2013, 38(4): 28—31.
- AI Fang-fang, XU Xiao-lian, CHEN Yi-qing, et al. Influence of Chloride Ion Concentration on Wet H_2S Corrosion of Oil Well Pipe Steel[J]. Heat Treatment of Metals, 2013, 38(4): 28—31.
- [31] 阎丽静, 林海潮. 含 H_2S 的强酸性溶液中 Cl^- 对铁腐蚀的影响[J]. 中国腐蚀与防护学报, 1999, 19(2): 79.
- YAN Li-jing, LIN Hai-chao. The Corrosion on Iron of Cl^- in Strongly Acidic Solution Containing H_2S [J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 1999, 19(2): 79.
- [32] 闫丽静, 牛林, 林海潮. 含 H_2S 的硫酸溶液中 Cl^- 对铁阳极溶解的影响[J]. 中国腐蚀与防护学报, 1999, 19(4): 214—219.
- YAN Li-jing, NIU Lin, LIN Hai-chao. Cl^- to the Influence of the Anodic Dissolution of Iron in Sulfuric Acid Solution Containing H_2S [J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 1999, 19(4): 214—219.
- [33] SONG Y Q, DU C W, ZHANG X, et al. Influence of Cl^- Concentration on Crevice Corrosion of X70 Pipeline Steel[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2009, 45: 1130—1134.
- [34] RAMANARAYAN T A, SMITH S N. Corrosion of Iron in Gaseous Environments and in Gas-saturated Aqueous Environments[J]. Corrosion, 1990, 46(1): 66.
- [35] 隋义勇, 孙建波, 孙冲, 等. 温度和 $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$ 分压比对 BG90SS 钢管腐蚀行为的影响[J]. 材料热处理学报, 2014, 35(增刊 II): 102.
- SUI Yi-yong, SUN Jian-bo, SUN Chong, et al. Temperature and $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$ Partial Pressure Ratio on Corrosion Behavior of BG90SS Steel Tube[J]. Journal of Material Heat Treatment(Supplement 2), 2014, 35(II): 102.
- [36] PLOTS B F M, JOHN R C. Improvement on De Waard-milliams Corrosion Prediction and Application to Corrosion Management[C]//NACE, 2002.
- [37] AGRAWAL A K, KOCH G H. Sulfide Films and Corrosion Rates of AISI1018 Carbon Steel in Saline Solutions in the Presence of H_2S and CO_2 at Temperature up to 174 °F [C]//NACE, 2004.
- [38] HUANG X S. Effect of Environmental Factors on Corrosion Behavior of L360QCS Pipeline Steel in $\text{H}_2\text{S}/\text{CO}_2$ Environments[J]. Corrosion Engineering Science and Technology, 2015, 50(3): 169—177.
- [39] 程姗姗, 王金刚, 王治国. 油气田金属设备硫化氢腐蚀行为研究[J]. 石油钻探技术, 2011, 39(1): 32.
- CHENG Shan-shan, WANG Jin-gang, WANG Zhi-guo. Oil and Gas Field Equipment Metal Hydrogen Sulfide Corrosion Behavior Study[J]. Oil Drilling Technology, 2011, 39(1): 32.
- [40] 徐东林, 刘烈伟, 张振飞, 等. 几种合金元素对油套管钢 $\text{H}_2\text{S}/\text{CO}_2$ 腐蚀的影响[J]. 石油化工腐蚀与防护, 2008, 25(1): 20.
- XU Dong-lin, LIU Lie-wei, ZHANG Zhen-fei, et al. Several Kinds of Alloy Elements on the Influence of the Oil Casing Steel $\text{H}_2\text{S}/\text{CO}_2$ Corrosion[J]. Petroleum and Chemical Corrosion and Protection, 2008, 25(1): 20.
- [41] 徐小连, 高鹏, 艾芳芳, 等. 合金元素含量对 AH32 钢在含 H_2S 潮湿气氛中腐蚀行为的影响[J]. 腐蚀与防护, 2013, 34(12): 1107.
- XU Xiao-lian, GAO Peng, AI Fang-fang, et al. Alloy Element Content on the AH32 Steel Corrosion Behavior in Containing H_2S Damp Atmosphere[J]. Corrosion and Protection, 2013, 34(12): 1107.
- [42] 张清, 李萍, 白真权. 不同 $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$ 分压下油管钢腐蚀速率预测模型[J]. 焊管, 2006, 29(1): 40—41.
- ZHANG Qing, LI Ping, BAI Zhen-quan. Tubing Steel Corrosion Rate Prediction Model in Different $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$ Partial Pressure[J]. Journal of Welded Pipe, 2006, 29(1): 40—41.
- [43] 姚晓. CO_2 对油气管材腐蚀的预测及防护[J]. 石油钻采工艺, 1998, 20(3): 44.
- YAO Xiao. The Prediction of CO_2 Corrosion of Oil and Gas Pipeline and Protection[J]. Oil Drilling Process, 1998, 20(3): 44.
- [44] 刘然克, 王立贤, 刘智勇. 咪唑啉类缓蚀剂对 P110 钢在 CO_2 注入井环空环境中应力腐蚀行为的影响[J]. 表面技术, 2015, 44(3): 25—30.
- LIU Ran-ke, WANG Li-xian, LIU Zhi-yong. Effect of Imidazoline Corrosion Inhibitor on Stress Corrosion Cracking Behavior of P110 Steel in Simulated Annulus Environment in CO_2 Injection Wells[J]. Surface Technology, 2015, 44(3): 25—30.
- [45] 朱景龙, 孙成, 王佳. CO_2 腐蚀及控制研究进展[J]. 腐蚀科学与防护学报, 2007, 19(5): 351.
- ZHU Jing-long, SUN Cheng, WANG Jia. CO_2 Corrosion and Research Progress Control[J]. Journal of Corrosion Science and Protection, 2007, 19(5): 351.
- [46] 陈小飞, 毛礼娜, 郭康. 增甘膦及复配液缓蚀性能研究[J]. 表面技术, 2015, 44(6): 82—87.
- CHEN Xiao-fei, MAO Li-na, GUO Kang. Corrosion Inhibition Performance of Glyhosine and Its Mixture[J]. Surface Technology, 2015, 44(6): 82—87.
- [47] 黄中强. 金属的电化学腐蚀和金属的电化学保护[J]. 玉

- 林师专学报(自然科学版),1998,19(3):62—64.
- HUANG Zhong-qiang. The Electrochemical Corrosion of Metals and Metal Electrochemical Protection[J]. Journal of Yulin Teachers College (Natural Science), 1998, 19(3): 62—64.
- [48] 刘海. 长输管道牺牲阳极保护的设计[J]. 石化技术, 1999, 6(2): 101—109.
- LIU Hai. Sacrificial Anode Protection of Long Distance Gas Transmission Pipeline Design[J]. Journal of Petrochemical Technology, 1999, 6(2): 101—109.
- [49] SCHMITT G, BOSCH C, PANKAKE U. Evaluation of Critical Flow Intersites for FILC in Sour Gas Production[J]. Corrosion, 1998, 46: 78—91.
- [50] 鲁亮, 李春福, 孙延安, 等. Ni-Fe-P 镀层在 H_2S/CO_2 腐蚀环境中的腐蚀电化学研究[J]. 腐蚀与防护, 2012, 33(1): 42.
- LU Liang, LI Chun-fu, SUN Yan-an, et al. Study Corrosion Electrochemical of Ni-Fe-P Plating in H_2S/CO_2 Environment[J]. Corrosion and Protection, 2012, 33(1): 42.
- [51] 黄钰, 程西云, 彭美华. Zn-Al 伪合金涂层的耐蚀性能研究[J]. 表面技术, 2014, 43(1): 35—38.
- HUANG Jue, CHENG Xi-yun, PENG Mei-hua. Corrosion Resistance Properties of Arc Sprayed Zn-Al Pseudo-alloy Coating[J]. Surface Technology, 2014, 43(1): 35—38.
- [52] 陈郁栋, 曾志翔, 彭叔森. 苯胺三聚体固化环氧树脂制备防腐涂层及其性能研究[J]. 表面技术, 2014, 43(3): 158—162.
- CHEN Yu-dong, ZENG Zhi-xiang, PENG Shu-sen. Preparation and Properties of Epoxy Resin Anticorrosive Coating Cured by Aniline Trimer[J]. Surface Technology, 2014, 43(3): 158—162.
- [53] 耿春雷, 顾军, 徐永模, 等. 油气田中 CO_2/H_2S 腐蚀与防护技术的研究进展[J]. 材料导报, 2011, 25(1): 121.
- GENG Chun-lei, GU Jun, XU Yong-mo, et al. Research Progress on CO_2/H_2S Corrosion and Protection Technique in Oil and Gas Fields[J]. Material Review, 2011, 25(1): 121.
- [54] 鞠虹, 章大海, 吴宝贵等. 含硫原油加工装备腐蚀防护措施研究[J]. 石油化工设备, 2010, 39(6): 52.
- JU Hong, ZHANG Da-hai, WU Bao-gui, et al. Protection Technology Research of Petroleum Processing Equipment Corrosion for Sulphur Crude Oil[J]. Petro-chemical Equipment, 2010, 39(6): 52.

(上接第107页)

- LIU Zhi-hui, WANG Xia, WU Yi-chen, et al. Research Progress of Mannich base Inhibitors for Acidification[J]. Applied Chemical Industry, 2014, 43(1): 148—155.
- [11] 唐囡, 孙成, 许进, 等. 硫酸根离子对混凝土中钢筋腐蚀影响研究[J]. 腐蚀研究, 2014, 28(6): 43—47.
- TANG Nan, SUN Cheng, XU Jin, et al. Effect of Sulfate Ions on Corrosion of Carbon Steel in Concretes[J]. Corrosion Research, 2014, 28(6): 43—47.
- [12] 安洋, 徐强, 吴子涛, 等. 模拟循环冷却水中几种离子对碳钢腐蚀的影响[J]. 电镀与精修, 2011, 33(4): 35—39.
- AN Yang, XU Qiang, WU Zi-tao, et al. The Influence of Several Important Ions in Circulating Cooling Water on Corrosion of Carbon Steel[J]. Plating & Finishing, 2011, 33(4): 35—39.
- [13] 李谦定, 王京光, 于洪江, 等. 一种新型高效油气井酸化缓蚀剂的研制[J]. 天然气工业, 2008, 28(2): 96—98.
- LI Qian-ding, WANG Jing-guang, YU Hong-jiang, et al. A Novel Highly-Efficient Acidizing Corrosion Inhibitor Used for Oil and Gas Wells[J]. Natural Gas Industry, 2008, 28(2): 96—98.
- [14] 李海娟, 刘志杰, 王家祥, 等. 铁离子对曼尼希碱型盐酸缓蚀剂(FHS-A)缓蚀性能的影响[J]. 西安石油大学学报(自然科学版), 2013, 28(4): 103—106.
- LI Hai-juan, LIU Zhi-jie, WANG Jia-xiang, et al. Influence of Iron on the Inhibition Performance of Compound Mannich base Hydrochloric Acid Corrosion Inhibitor FHS-A[J]. Journal of Xi'an Shiyou University(Natural Science Edition), 2013, 28(4): 103—106.
- [15] 孟凡宁, 李谦定, 李善建. 曼尼希碱与硫脲在气井采出水腐蚀体系中的缓蚀协同作用[J]. 表面技术, 2014, 43(3): 90—94.
- MENG Fan-ning, LI Qian-ding, LI Shan-jian. Synergistic Inhibition Mechanism of Mannich Bases and Thiourea in Corrosion System of Gas-field Wastewater[J]. Surface Technology, 2014, 43(3): 90—94.
- [16] 王虎, 谢娟, 段明, 等. 酸化缓蚀剂曼尼希碱缓蚀机理的电化学研究[J]. 油田化学, 2010, 27(1): 19—22.
- WANG Hu, XIE Juan, DUAN Ming, et al. Electrochemical Investigation on Corrosion Inhibition Mechanism of Mannich Base in Hydrochloric Acid[J]. Oilfield Chemistry, 2010, 27(1): 19—22.