

表面失效及防护

海上油田注水开采中 H_2S 成因及油管腐蚀分析

殷启帅¹, 杨进¹, 杨宇平², 李文龙¹, 阚长宾¹, 胡南丁¹,
陈孝亮¹, 李亚涛¹

(1. 中国石油大学(北京) 石油工程教育部重点实验室, 北京 102249;
2. 中国石油集团钻井工程技术研究院, 北京 102206)

摘要: **目的** 探究海上油田注水开采中 H_2S 成因及油管腐蚀机理, 对 H_2S 有效防治和油管防腐材质优选具有重要意义。 **方法** 首先对现场取得的气样、注水样、油样及井口缓蚀剂进行化学检测, 然后进行硫酸盐还原菌 (SRB) 培养验证试验、SRB 生长特性研究, 最后对废弃 L80 油管进行腐蚀行为分析。 **结果** 气样中存在 H_2S , 部分生产井 H_2S 的体积分数高达 0.03%, 但注水样、油样的水相组分和井口缓蚀剂均未检测到硫化物, 排除注入过程中携带 H_2S 的可能性。PGC 培养基中生长了 SRB 菌落, 证明地层产出水中含有 SRB。该油田 SRB 菌株的最佳生长温度为 55~65 °C, pH 为 5.5~6.0。添加 $NaNO_2$ 后, H_2S 质量浓度一直极低 (<0.5 mg/L), 192 h 后菌浓才开始增加, 抑制效果良好。废弃 L80 油管裂纹宽度为 20~50 μm , 裂纹宽度较窄, 硫化物应力开裂 (SSC) 的风险较小。点蚀坑深度小于 50 μm , 表面没有较大较深的点蚀坑, 腐蚀速率较低。 **结论** SRB 在厌氧条件下通过生物膜内产生的氢将 SO_4^{2-} 还原为 H_2S , 所以注水开采过程中的 H_2S 为次生, 注水井水质不达标是导致该油田 H_2S 产生的根本原因。L80 油管在 SRB- CO_2 腐蚀体系中发生了微生物腐蚀 (MIC), 且次生 H_2S 对油管腐蚀较初生 H_2S 轻微。推荐该油田在后期开发中按照次生 H_2S 进行油管防腐材质优选, 适当降低防腐级别, 节约作业成本, 该研究成果具有良好的推广价值。

关键词: 海上油田; 注水开采; 次生 H_2S ; 生成原因; 腐蚀分析; 材质优选

中图分类号: TG72.7 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2017)00-0171-08

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2017.09.027

Origin of H_2S and Corrosion Analysis of Tubing in Offshore Oilfield Flooding

YIN Qi-shuai¹, YANG Jin¹, YANG Yu-ping², LI Wen-long¹, KAN Chang-bin¹, HU Nan-ding¹,
CHEN Xiao-liang¹, LI Ya-tao¹

(1. Key Laboratory for Petroleum Engineering of the Ministry of Education, China University of Petroleum, Beijing 102249,
China; 2. CNPC Drilling Research Institute, Beijing 102206, China)

ABSTRACT: The work aims to study origin of H_2S and tubing corrosion mechanism during offshore oilfield waterflooding, which is of great importance in effectively preventing generation of H_2S and selecting anti-corrosion materials of tubing. Firstly,

收稿日期: 2017-01-21; 修订日期: 2017-07-17

Received: 2017-01-21; Revised: 2017-07-17

基金项目: “十三五”重大专项 (2016ZX05058); 国家自然科学基金项目 (51434009); 国家自然科学基金创新研究群体项目 (51221003)

Fund: Supported by the "Thirteenth Five-Year" Science and Technology Support Program (2016ZX05058), the National Natural Science Foundation of China (51434009), the Foundation for Innovative Research Groups of the NSFC (51221003)

作者简介: 殷启帅 (1991—), 男, 博士生, 主要研究方向为海上油田油套管腐蚀与防护、海上油田钻井。

Biography: YIN Qi-shuai (1991—), Male, Doctor, Research focus: tubing and casing corrosion protection of offshore oilfield, drilling and completion of offshore oilfield.

通讯作者: 杨进 (1966—), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要研究方向为海上油田钻井和海上油田腐蚀与防护。

Corresponding author: YANG Jin (1966—), Male, Doctor, Professor, Doctoral supervisor, Research focus: drilling and completion of offshore oilfield, corrosion and protection of offshore oilfield.

chemical detection was applied to gas samples, injection water samples, oil samples and wellhead corrosion inhibitor. Secondly, sulfate-reducing bacteria (SRB) culturing verification test was done, SRB growth characteristic was study, and finally corrosion behavior of discarded L80 tubing was analyzed. There was some H_2S in the gas sample, and H_2S concentration in some production wells was up to 0.03%. However, no sulfide was detected in the water sample, aqueous phase constituent of injection water and oil samples as well as the wellhead corrosion inhibitor, possibility of carrying H_2S in the injection process was excluded. SRB colonies found in the PGC media showed that SRB was contained in water produced from stratum. The temperature of 55~65 °C and pH of 5.5~6.0 were optimum to grow SRB colonies in this oilfield. H_2S concentration had been very low (<0.5 mg/L) after $NaNO_2$ was added and the SRB concentration began to increase after 192 h, showing that the inhibitory effect of $NaNO_2$ was very good. Crack width of discarded L80 tubing was as narrow as 20~50 μm , the narrower the crack was, that the lower the risk of sulfide stress cracking (SSC) would be. The depth of corrosion pit was less than 50 μm , no large and deep pit hole was detected on the surface, indicating that the corrosion rate of L80 tubing was low. The SRB can reduce SO_4^{2-} to H_2S by [H] generated in biofilms in anaerobic conditions, so the H_2S is secondary during waterflooding, generation of H_2S in the oil field is primarily caused by unqualified injection water. L80 tubing is subject to microbial corrosion (MIC) in SRB- CO_2 corrosion system, and the corrosion of secondary H_2S on the tubing is less severe than that of primary H_2S . It is recommended to select oilfield anti-corrosion material for tubing based upon secondary H_2S in later oilfield development, lower level of anti-corrosion and save operation cost. The study result is of good promotional value.

KEY WORDS: offshore oilfield; waterflooding; secondary H_2S ; origin; corrosion analysis; materials selection

初生 H_2S 与次生 H_2S 对油管的腐蚀作用时间和腐蚀反应特点有很大差别,所以 H_2S 的成因与油管防腐材质选择直接相关^[1]。某海上油田探井录井测试数据显示,储层中不含 H_2S ,但后期注水开采过程中,部分生产井的 H_2S 体积分数高达 0.03%,由于生成原因尚未探明,初期开发井按照初生 H_2S 防腐标准进行油管选材,造成了不必要的材料浪费^[2-4],为了进行防腐材质优选,有必要对该油田 H_2S 的成因进行研究。目前,国内的研究主要集中在陆上油田原油中硫醇、硫醚等有机硫化物在高温下水热裂解反应生成 H_2S 及地层中硫酸盐在高温下热化学还原反应(TSR)生成 H_2S 两种成因上^[5-9],关于海上油田地层水中硫酸盐还原菌(SRB)在油层条件下将硫酸盐还原生成 H_2S 的研究还较少,且很少涉及次生 H_2S 腐蚀环境中油管材质优选问题,使得研究缺乏系统性和完整性,对实际现场作业指导意义不足。

因此,本文立足现场实际,对海上油田注水开采中 H_2S 成因及油管腐蚀机理进行了完整性研究,以求为现场作业中 H_2S 有效防治和油管防腐材质优选提供理论依据。

1 实验

实验材料包括:现场取得的气样、注水样、油样及井口缓蚀剂,油样分离后的水相组分、PGC 培养基,废弃 L80 油管。

对现场取得的气样、注水样、油样及井口缓蚀剂进行化学检测。选用 FEP 膜材质的取气袋按照合理

的气体取样方案,A、B、C、D、E 平台各选 1 口井从计量分离器进行取样,每口井取 4 个气样。采用荷兰 AC 公司 6890-PFPD 色谱仪,对 1[#]和 3[#]气样进行炼化气组成分析(测得 CO_2 等气体浓度),2[#]和 4[#]气样进行硫化物气体组成分析(测得 H_2S 气体浓度)。注水样在立管平台(RUP)取得,采用原子吸收分光光度计 TAS-990F、酸式滴定管进行检测分析。油样在采油树油嘴取得,首先采用旋转蒸发仪进行油水分离,再采用 Dionex ICS-3000 型离子色谱仪进行水相组分无机酸分析,最后采用傅里叶变换离子回旋共振质谱仪(FT-ICR MS)进行水相组分小分子有机酸分析和油相组分有机酸分析。

进行 SRB 培养验证试验和生长特性研究。采用电热恒温培养箱,基于油样分离后水相组分,使用 PGC 培养基对 SRB 进行富集培养,并研究不同温度、pH 和添加物对 SRB 生长的影响。

对废弃 L80 油管进行腐蚀行为分析。采用体式显微镜进行腐蚀程度分析,观察微裂纹宽度和点蚀坑深度。采用 X 射线衍射仪(XRD)进行腐蚀产物分析,确定油管腐蚀类型。

2 结果和讨论

2.1 海上油田硫化氢来源分析

2.1.1 气样检测分析

对现场取得的气样进行检测分析,有利于确定腐蚀性气体种类,推断油管腐蚀类型;有利于发现气体

浓度随注水年限的变化规律,研究腐蚀性气体对油管的腐蚀特点。检测分析结果如表 1 所示^[10]。针对 A 井,统计了该井近年来(每 3 个月)H₂S 浓度的变化,如图 1 所示。

表 1 气样检测结果
Tab.1 Test results of gas samples

检测气样	H ₂ S 的体积分数/(×10 ⁻⁴ %)	CO ₂ 的体积分数/%	注水年限/a
A 井	316	6.72	9
B 井	190	5.65	8
C 井	62	4.97	7
D 井	21	5.06	6
E 井	5	4.13	5

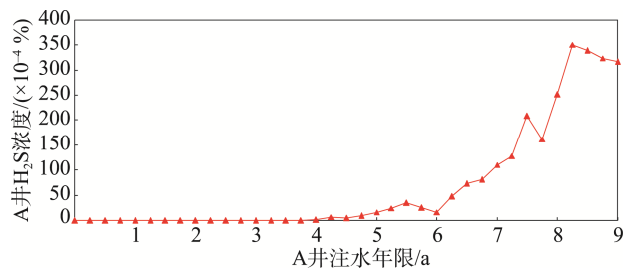


图 1 A 井 H₂S 浓度随注水年限变化曲线

Fig.1 Curve of H₂S concentration changing with the water injection time of A well

该海上油田由于缺少水源井,采取生产污水和海水混注的开采模式,导致水质不达标,由表 1 和图 1 可看出该油田伴生气中 H₂S 的分布特征^[11]:

1)就油区而言,油田伴生气中 H₂S 浓度与油田注水年限呈递增关系。注水时间长的油区(如 A 平台),伴生气中 H₂S 浓度高;注水时间短的油区(如 D 平台),伴生气中 H₂S 浓度低,而且随着油区注水年限的增加,H₂S 浓度持续上升;在新开发油区(刚开发而未注水或刚注水的油区,如 E 平台)的伴生气中不含 H₂S,预测经过一段时间的注水开发后,伴生气中也会开始出现 H₂S,且浓度由低到高,不断增长。

2)就单井(如 A 井)而言,在开发初期,伴生气中不含 H₂S,油管不会在开发初期就接触 H₂S 腐蚀环境;开发后期,随着注水年限的增加,H₂S 浓度整体呈上升趋势,但会由于侧钻或者修井等现场作业原因导致关停注水井,使 H₂S 浓度略有下降,呈现波动趋势,即油管在开发后期才逐步、间断性地暴露在 H₂S 腐蚀环境中。可见初生与次生 H₂S 对油管的腐蚀作用时间有很大差别。

2.1.2 注水样检测分析

对现场取得的注水样进行检测分析,能确定注水样中是否含有 S²⁻和 HS⁻,分析注入过程中携带 H₂S 的可能性。测量各离子的浓度,并参照 SY/T 5329—2012《碎屑岩油藏注水水质推荐指标及分析方法》进行水质对比分析。上述 5 口井检测结果如表 2 所示^[12]。5 口井的注水样检测结果显示:(1)注水样中没有检测到 S²⁻、HS⁻,充分证明各个生产平台的混注水中不含有 S²⁻、HS⁻,更没有 H₂S;(2)5 口井的注水样中 Cl⁻、SO₄²⁻等离子浓度均很高,注水井水质不达标。

表 2 注水样检测结果
Tab.2 Test results of injecting water samples

水样	K ⁺	Na ⁺ /(×10 ³)	Ca ²⁺	Mg ²⁺	总 Fe	总硬度/(×10 ³)	Mn	Cl ⁻ /(×10 ⁴)	SO ₄ ²⁻ /(×10 ³)	Fe ²⁺	Ba	Sr
A 井	219	7.91	283	625	1.32	3.09	0.129	1.33	1.07	0.249	0.93	14.1
B 井	207	8.75	304	671	1.65	3.12	0.127	1.35	1.12	0.241	1.14	14.7
C 井	185	8.51	313	545	0.81	3.08	0.111	1.27	1.03	0.673	1.05	15.5
D 井	212	9.42	352	589	1.20	3.27	0.118	1.40	1.05	0.797	0.93	14.6
E 井	181	8.79	346	510	0.79	3.00	0.127	1.29	1.07	0.601	0.91	15.3

2.1.3 油样检测分析

对现场取得的油样,首先进行油水分离,再进行水相组分检测分析,准确测得 Cl⁻、SO₄²⁻等腐蚀相关离子的浓度,确定油管腐蚀环境,并进行腐蚀分析。5 口井油样的水相中无机离子组成如表 3 所示^[13]。5 口井油样水相组分检测结果显示:(1)OLI stream 软件模拟原位 pH 为 5.6,呈弱酸性;(2)油样水相组分中无小分子有机酸及无机酸;(3)油样水相组分中 Cl⁻浓度高,Cl⁻是破坏钝化膜的主要因素,是产生点蚀坑的加速剂,会加速油管点蚀;(4)油样水相组分中 SO₄²⁻浓度也很高,可为 SRB 的大量繁殖提供物质条件。

2.1.4 井口缓蚀剂检测分析

井口缓蚀剂有现成的样品,对缓蚀剂的有效成分

表 3 水相组分无机离子色谱分析结果

Tab.3 Inorganic ion chromatographic analysis of aqueous phase component

油样	Cl ⁻	Br ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	K ⁺
A 井	13 000	66.9	597.0	10 000	139.0
B 井	12 100	67.3	629.1	9 500	86.0
C 井	9 800	62.3	726.8	10 300	128.6
D 井	10 700	57.9	786.0	8 800	90.0
E 井	11 200	56.1	589.6	9 800	105.3

和 S 元素含量进行了检测。结果显示,该缓蚀剂的有效成分为咪唑啉类有机物,S 元素未检出。因此,可以断定缓蚀剂中不含有机硫和硫化物,则井口缓蚀剂的添加不会对环空溶液造成硫化物污染。

通过气样检测发现伴生气中存在 H_2S ，但注水样、油样的水相组分和井口缓蚀剂均未检测到硫化物，排除了注入过程中携带 H_2S 的可能性，又由于探井录井测试数据显示储层中不含 H_2S ，断定该油田 H_2S 为次生。考虑到该海上油田采用注水开采方式且油藏温度为 $60\text{ }^\circ\text{C}$ ，排除了原油在高温下水热裂解反应生成 H_2S 及地层中硫酸盐在高温下热化学还原反应生成 H_2S 的可能性，初步推断次生 H_2S 由地层水中 SRB 在油层条件下将硫酸盐还原而生成。

2.2 海上油田 SRB 培养试验

为进一步证实 H_2S 的生成原因，并确定该菌落最佳生长环境，特进行 SRB 培养验证试验和生长特性研究。

2.2.1 SRB 培养验证试验

A 井油样分离后，水相组分如表 3 所示。使用

PGC 培养基对 SRB 进行富集培养，在 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 恒温培养箱内培养 7 d，通过观察培养瓶内的变化，判断 SRB 的生长情况，试验结果如图 2 所示。

瓶中铁钉附着黑色沉淀及扫描电镜下菌株形态特征证明该培养基中生长了 SRB 菌落，从而证明地层产出水中含有 SRB。

SRB 在厌氧条件下利用丙酮酸等简单有机物(井下通常富含短链脂肪酸)作为电子供体，用硫酸盐(海水富含硫酸盐)作为电子受体，通过生物膜内产生的氢将 SO_4^{2-} 还原为 S^{2-} 进行繁殖，其分解代谢过程如图 3 所示。共分为 3 个阶段：第一阶段，将有机物碳源降解，同时产生少量 ATP，并释放高能电子；第二阶段，释放的高能电子通过 SRB 中特有的电子传递链(如黄素蛋白、细胞色素 C_3 等)逐级传递，同时产生大量 ATP；第三阶段，高能电子被传递给氧化态的硫元素(S^{6+})并将其还原为 S^{2-} ，产生 H_2S ，同时消耗 ATP。

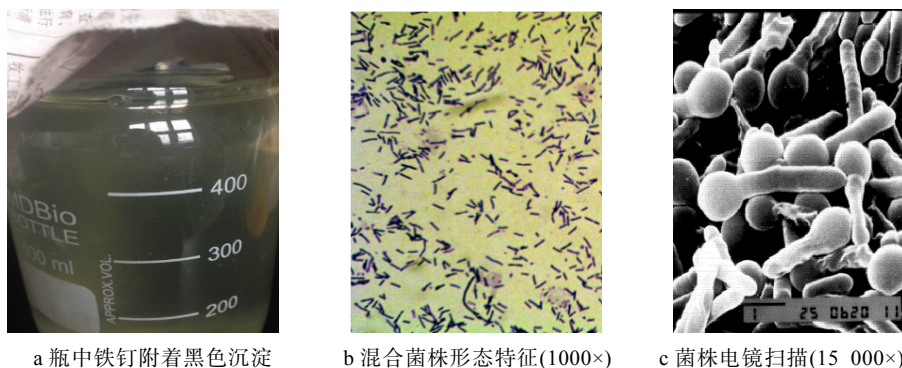


图 2 SRB 培养试验结果

Fig.2 Culturing test results of SRB: a) nail covered with black precipitate, b) morphological characteristics of strain (1000×), c) SEM of strain (15 000×)

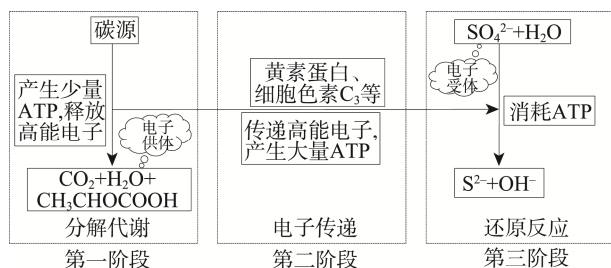


图 3 SRB 分解代谢过程

Fig.3 SRB catabolism process

SRB 总呼吸反应为： $2\text{CH}_3\text{CHOCO}(\text{OH}) + \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ \rightarrow 2\text{CH}_3\text{COOH} + 2\text{CO}_2 + \text{S}^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$

以上研究证实了海上油田注水开采中 H_2S 生成的原因：不达标的水质被注入地层，在缺氧的井底环境中，SRB 大量繁殖，并将硫酸盐还原成 H_2S 。

2.2.2 SRB 生长特性研究

1) 温度对 SRB 生长的影响。温度通过影响硫酸盐还原酶的活性，直接决定 SRB 的生长速度与代谢活力，温度过高、过低均会抑制其生长代谢活动^[14]。

将富集纯化后的 SRB 置于不同温度条件下培养 10 d，培养结果如表 4 所示，表明该 SRB 为高温菌，其最适宜温度为 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 左右。

表 4 温度对 SRB 生长的影响

Tab.4 Effects of temperature on the growth of SRB

温度/ $^\circ\text{C}$	SRB/(个· mL^{-1})	OD ₆₀₀
25	$10^8 \sim 10^9$	0.281
35	$10^9 \sim 10^{10}$	0.407
45	$10^{11} \sim 10^{12}$	0.532
55	$10^{12} \sim 10^{13}$	0.629
60	$10^{12} \sim 10^{13}$	0.645
65	$10^{12} \sim 10^{13}$	0.571
75	$10^{11} \sim 10^{12}$	0.493

2) pH 对 SRB 生长的影响。适宜的 pH 环境是 SRB 还原硫酸盐所必须的，pH 的高低直接影响硫酸盐还原酶系的构象、性质及生物学特性^[14]。培养过程中，温度选用 $60\text{ }^\circ\text{C}$ (油藏温度)，并用 10% H_2SO_4 和 10% NaOH 调整培养基的 pH。培养 10 d 后，结果如

表 5 所示,可看出当 pH 为 5.5~6.0 时,SRB 生长最佳,生物量最高。

表 5 pH 对 SRB 生长的影响
Tab.5 Effects of pH on the growth of SRB

pH	SRB/(个·mL ⁻¹)	OD ₆₀₀
4.0	10 ⁷ ~10 ⁸	0.113
4.5	10 ⁸ ~10 ⁹	0.207
5.0	10 ¹¹ ~10 ¹²	0.462
5.5	10 ¹² ~10 ¹³	0.551
6.0	10 ¹² ~10 ¹³	0.603
6.5	10 ⁹ ~10 ¹⁰	0.397
7.0	10 ⁷ ~10 ⁸	0.197
7.5	10 ⁶ ~10 ⁷	0.0995

3)不同添加物对 SRB 生长的影响。以 A 井油样分离后的水相为介质,分别添加 NaNO₃ 和 NaNO₂ 溶液,各处理如表 6 所示。培养 10 d 后,各处理对 H₂S 浓度和菌浓的影响分别如图 4 和图 5 所示。由图 4 看出,A 处理的 H₂S 浓度在 48 h 时达到最高峰,72 h 后回落;B 处理 96 h 后,失去抑制作用,H₂S 浓度随之增加;C 处理时,H₂S 浓度一直极低,抑制效果良好。由图 5 看出,A 处理对菌浓几乎没有影响;B 处理 72 h 后,菌浓增加,失去抑制作用;C 处理 192 h 后菌浓才开始增加,抑制效果良好。

表 6 SRB 不同添加物处理
Tab.6 Different additives of SRB

处理	地层产出 水体积/mL	添加物	质量浓度 /(g·L ⁻¹)
A	50	—	—
B	50	NaNO ₃	0.1
C	50	NaNO ₂	0.1

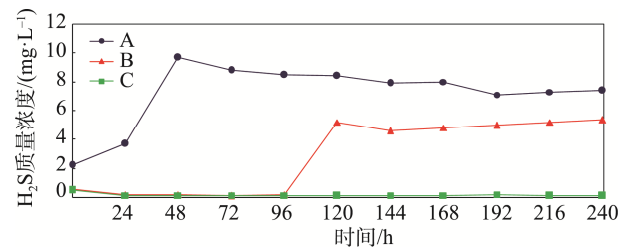


图 4 各处理对 H₂S 浓度的影响
Fig.4 Effects of each handling on H₂S concentration

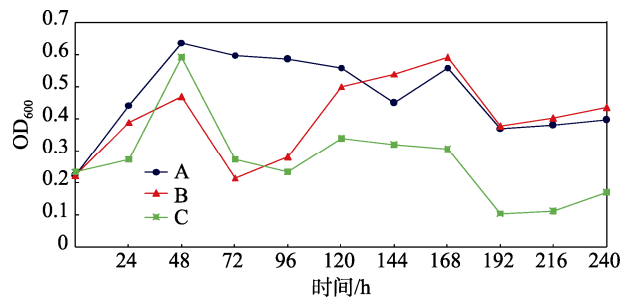


图 5 各处理对菌浓的影响
Fig.5 Effects of each handling on OD₆₀₀

添加 NaNO₂ 会促进反硝化菌 (DNB) 的生长, DNB 与 SRB 混合生长, 争夺生活空间, 形成生物竞争抑制 (BCX), 且 DNB 反硝化作用 NaNO₂ 产生 N₂^[15]。从以上研究结果看出,为达到良好的抑制效果,可以考虑周期性持续添加工业亚硝酸盐,添加周期以 8 d 为宜,且工业亚硝酸盐属于无机盐类,价格低,产生的 N₂ 无腐蚀性。

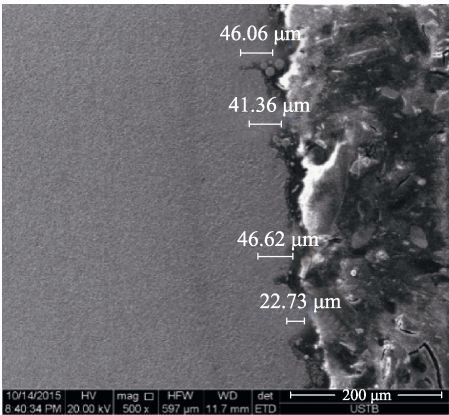
SRB 生长特性研究显示,该油田 SRB 菌株的最佳生长条件为:温度 55~65 ℃,pH 5.5~6.0。A 井地层产出水的 pH=5.6,油藏温度 60 ℃,均在该 SRB 菌株的最佳生长条件范围内,为 SRB 的大量繁殖提供了优越的生长环境。

2.3 海上油田废弃 L80 油管腐蚀行为分析

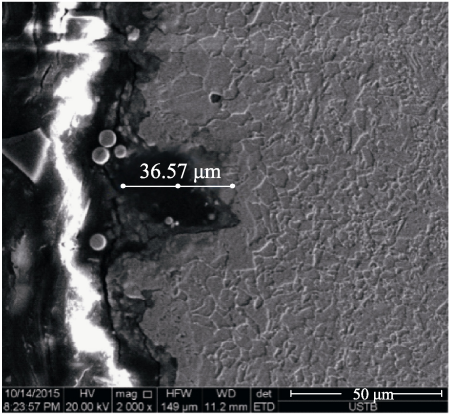
某海上油田初期开发井选用 L80 碳钢油管,服役 5 年后,为评估其腐蚀程度,确定其腐蚀类型,证实井底腐蚀环境,对该油田 A 井废弃 L80 油管进行腐蚀程度和腐蚀产物分析,旨在研究油管钢在该油田环境中的腐蚀机理及腐蚀规律^[16]。

2.3.1 L80 油管腐蚀程度分析

废弃 L80 油管的裂纹扩展模式如图 6 所示,其可用于观察 L80 油管钢裂纹扩展宽度和评估其硫化物



a 油管1



b 油管2

图 6 阳极溶解诱发裂纹现象
Fig.6 Anodic dissolution induced cracking phenomenon

应力腐蚀开裂 (SSC) 程度。从图 6 可以看出, 裂纹宽度基本处于 20~50 μm 范围内, 裂纹宽度较窄, 说明油管外表面虽然发生了一定程度的硫化物应力腐蚀, 但较轻微。

为确定 L80 油管的点蚀程度, 通过体式显微镜观察其点蚀坑深度 (如图 7 所示), 发现点蚀坑深度小于 50 μm (油管壁厚 6.88 mm), 表面没有较大较深的点蚀坑。通过对 L80 油管钢腐蚀程度分析可看出, 次生 H_2S 腐蚀环境下, L80 油管钢 SSC 的断裂风险较小, 腐蚀速率较低。

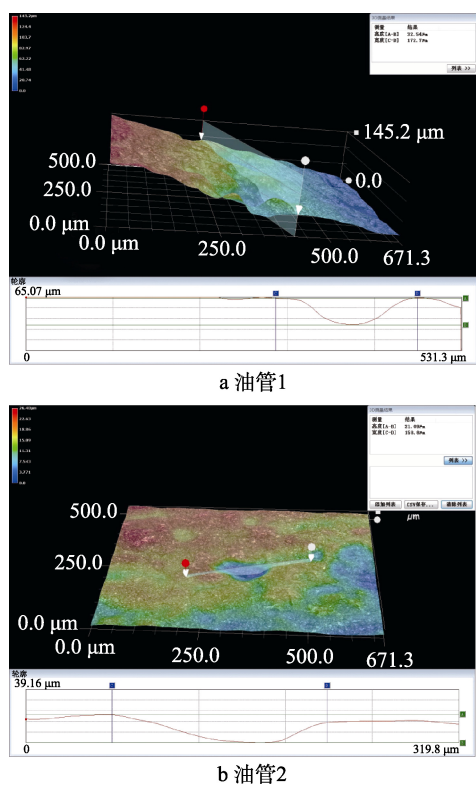


图 7 L80 油管点蚀坑尺寸测量
Fig.7 Pitting size of L80 tubing

2.3.2 L80 油管腐蚀产物分析

L80 油管钢内壁腐蚀产物的 EDAX 能谱分析如图 8 所示, 腐蚀产物的元素组成相似, 主要由 Fe、S、O 和 C 四种元素构成。

为准确分析 L80 油管钢内壁腐蚀产物组成及腐蚀机理, 将腐蚀产物研磨成粉末, 进行 XRD 分析, 其结果如图 9 所示。

由图 9 可看出, 腐蚀产物主要由 $\text{Fe}_{1-x}\text{S}_x$ 、 FeCO_3 和 Fe_2O_3 组成, 其元素组成与 EDAX 分析结果相吻合, 说明伴生气中 CO_2 、 H_2S 两种腐蚀性气体共存^[17-18], 即构成了 SRB- CO_2 腐蚀体系。SRB 的作用是将氢原子 [H] 从金属表面除去, 从而使腐蚀过程继续进行, 使得 L80 油管发生微生物腐蚀 (MIC), 腐蚀全过程如图 10 所示, 腐蚀机理^[19-21]如下。

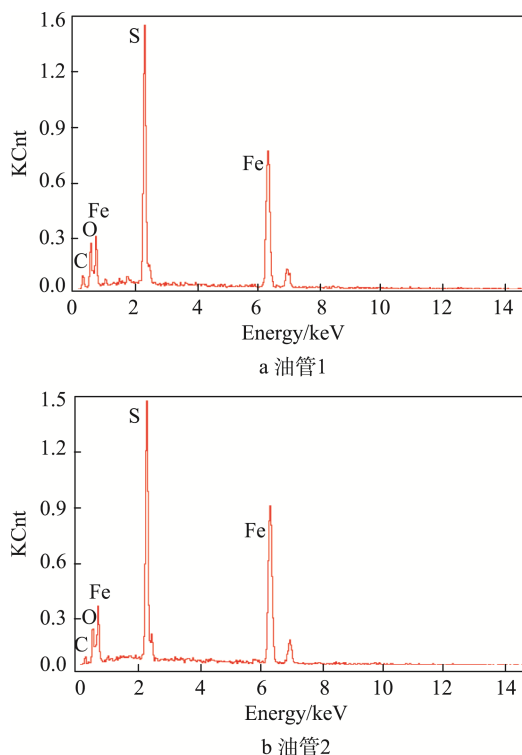


图 8 L80 油管钢内壁腐蚀产物 EDAX 能谱分析结果
Fig.8 EDAX spectrum analysis results of corrosion products of L80 tubing (inner)

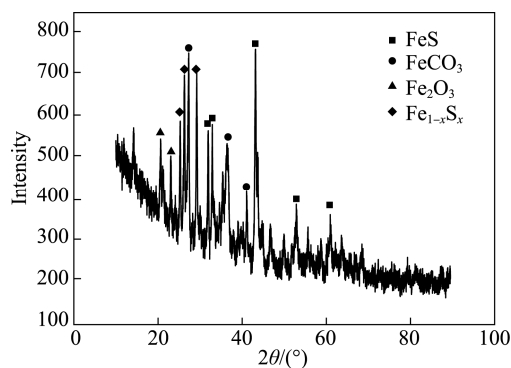


图 9 腐蚀产物的 XRD 分析结果
Fig.9 XRD analysis results of corrosion products

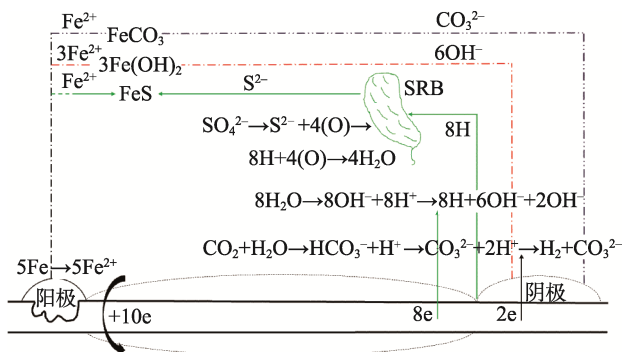
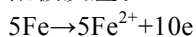
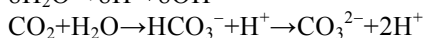
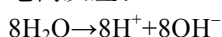


图 10 SRB- CO_2 体系腐蚀过程
Fig.10 SRB- CO_2 corrosion process

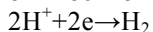
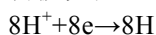
阳极反应:



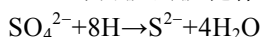
电离反应:



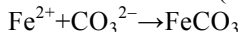
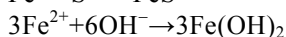
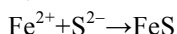
阴极反应:



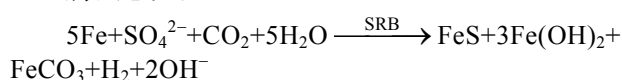
SRB 的阴极去极化作用:



腐蚀产物:



腐蚀总反应:



3 结论与建议

1) 不达标的水质被注入地层, 在缺氧的井底环境中, SRB 大量繁殖, 并将硫酸盐还原成 H₂S, 所以注水开采过程中的 H₂S 为次生, 且注水井水质不达标是次生 H₂S 生成的根本原因。

2) 海上油田注水开采过程伴生气中, CO₂、H₂S 两种腐蚀性气体共存, 构成了 SRB-CO₂ 腐蚀体系, 油管发生了微生物腐蚀。

3) 次生 H₂S 对油管腐蚀较为轻微, 在注水开采的海上油田油管材质优选方面, 应区分于初生 H₂S 防腐标准, 适当降低防腐级别。

4) 为了有效防治海上油田注水开采过程中的 H₂S, 应进一步优化注水井水质, 并可以考虑周期性持续添加工业亚硝酸盐, 添加周期为 8 d。

参考文献:

- [1] 戴金星. 中国含硫化氢的天然气分布特征、分类及其成因探讨[J]. 沉积学报, 1985(4): 109-120.
DAI Jin-xing. Distribution, Classification and Origin of Natural Gas with H₂S in China [J]. Acta Sedimentologica Sinica, 1985(4): 109-120.
- [2] 邢希金, 周建良, 刘书杰, 等. 中国近海油管防腐设计方法优化与防腐新策略[J]. 中国海上油气, 2014, 26(6): 75-79.
XING Xi-jin, ZHOU Jian-liang, LIU Shu-jie, et al. Design Method Optimization and New Strategy for Tubing and Casing Anti-corrosion in China Offshore[J]. China Offshore Oil and Gas, 2014, 26(6): 75-79.
- [3] 林海, 许杰, 范白涛, 等. 渤海油田井下管柱 CO₂ 腐蚀规律与防腐选材现状[J]. 表面技术, 2016, 45(5):

97-103.

- LIN Hai, XU Jie, FAN Bai-tao, et al. Review on CO₂ Corrosion Rule of Downhole Strings in Bohai Oilfield and Current Status of Anti-corrosion Material Selection[J]. Surface Technology, 2016, 45(5): 97-103.
- [4] 王成达, 严密林, 赵新伟, 等. 油气田开发中 H₂S/CO₂ 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 Progress of H₂S/CO₂ Corrosion in Oil and Gas Development[J]. Journal of Xi'an Shiyu University (Natural Science Edition), 2005, 20(5): 66-70.
- [5] IBATULLIN T, YANG Tao, PETERSEN E B, et al. Simulation of Hydrogen Sulfide and Carbon Dioxide Production during Thermal Recovery of Bitumen [J]. SPE, 2011, 147: 934.
- [6] KAPADIA P R, WANG J Y, KALLOS M D. Reactive Thermal Reservoir Simulation: Hydrogen Sulphide Production in SAGD [J]. SPE, 2011, 149: 448.
- [7] 王潜. 辽河油田油井硫化氢产生机理及防治措施[J]. 石油勘探与开发, 2008(3): 349-354.
WANG Qian. Generation Mechanism and Control Measures for H₂S in Oil Wells, Liaohe Oilfield[J]. Petroleum Exploration and Development, 2008(3): 349-354.
- [8] 林日亿, 宋多培, 周广响, 等. 热采过程中硫化氢成因机制[J]. 石油学报, 2014(6): 1153-1159.
LIN Ri-yi, SONG Duo-pei, ZHOU Guang-xiang, et al. Hydrogen Sulfide Formation Mechanism in the Process of Thermal Recovery[J]. Acta Petrolei Sinica, 2014(6): 1153-1159.
- [9] KAPADIA P R, GATES I D, WANG J. On Hydrogen Sulfide Evolution and Scavenging within SAGD Steam Chambers[J]. SPE, 2013, 165: 402.
- [10] 李淑华, 朱晏萱, 毕启玲. H₂S 和 CO₂ 对油管的腐蚀机理及现有防腐技术的特点[J]. 石油矿场机械, 2008, 37(2): 90-93.
LI Shu-hua, ZHU Yan-xuan, BI Qi-ling. The Corrosion and Corrosion Protection of the Tubing in Gas Wells[J]. Oil Field Equipment, 2008, 37(2): 90-93.
- [11] 王连生, 刘立, 郭占谦, 等. 大庆油田伴生气中硫化氢成因的探讨[J]. 天然气地球科学, 2006(1): 51-54.
WANG Lian-sheng, LIU Li, GUO Zhan-qian, et al. The Discussion of the Origin of Hydrogen Sulfide in Associated Gas of Daqing Oilfield[J]. Natural Gas Geoscience, 2006(1): 51-54.
- [12] 张本艳, 张继超, 涂文利. 胜利油田注水现状及对储集层的影响[J]. 石油勘探与开发, 2007, 34(3): 364-368.
ZHANG Ben-yan, ZHANG Ji-chao, TU Wen-li. Current Situation of Water Injection and Its Influence on Reservoirs in Shengli Oilfield[J]. Petroleum Exploration and

- Development, 2007, 34(3): 364-368.
- [13] BRANDAO G P, CAMPOS R C, CASTRO E V R, et al. Determination of Copper, Iron and Vanadium in Petroleum by Direct Sampling Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry[J]. *Spectrochimica Acta Part B*, 2007, 62(9): 962-969.
- [14] 董慧明. 油田硫酸盐还原菌的生物控制技术研究[D]. 大连: 辽宁师范大学, 2007.
- DONG Hui-ming. Study on the Bio-control Technology of Sulfate-reducing Bacteria in Oilfield[D]. Dalian: Liaoning Normal University, 2007.
- [15] 向廷生, 张飞龙, 王红波, 等. 生物竞争技术防治油田采出水中 SRB 引起的腐蚀[J]. *油田化学*, 2009(3): 331-333.
- XIANG Ting-sheng, ZHANG Fei-long, WANG Hong-bo, et al. Biological Competition as Means of Controlling SRB Induced Corrosion in Produced Water[J]. *Oilfield Chemistry*, 2009(3): 331-333.
- [16] 何素娟, 陈圣乾, 赵大伟. L80 油管腐蚀失效原因分析[J]. *石油矿场机械*, 2011(6): 21-25.
- HE Su-juan, CHEN Sheng-qian, ZHAO Da-wei. Corrosion Failure Analysis of L80 Tubing[J]. *Oil Field Equipment*, 2011(6): 21-25.
- [17] 裘智超, 熊春明, 常泽亮, 等. CO₂ 和 H₂S 共存环境下井筒腐蚀主控因素及防腐对策——以塔里木盆地塔中 I 气田为例[J]. *石油勘探与开发*, 2012(2): 238-242.
- QIU Zhi-chao, XIONG Chun-ming, CHANG Ze-liang, et al. Major Corrosion Factors in the CO₂ and H₂S Coexistent Environment and Anti-corrosion Method: Taking Tazhong I Gas Field, Tarim Basin, as an Example[J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2012(2): 238-242.
- [18] SRINIVASAN S, KANE R D. Prediction of Corrosivity of CO₂/H₂S Production Environments[C]// NACE International. Colorado: Corrosion, 1996.
- [19] 林海, 许杰, 幸雪松, 等. L80 油管钢在 CO₂/H₂S 环境中的腐蚀行为[J]. *表面技术*, 2016, 45(5): 84-90.
- LIN Hai, XU Jie, XING Xue-song, et al. Corrosion Behavior of L80 Tubing Steel in CO₂/H₂S Environment[J]. *Surface Technology*, 2016, 45(5): 84-90.
- [20] HOFFMANN H, SPARK I S C. Injection Seawater Versus Produced Water SRB and Archaea Populations [J]. *Corrosion*, 2012, 155: 101.
- [21] KVAREKVAL J, NYBORG R, CHOI H. Formation of Multilayer Iron Sulfide Films during High Temperature CO₂/H₂S Corrosion of Carbon Steel[C]// NACE International. California: Corrosion, 2003.