

油气管道腐蚀与防护研究进展

李雪^{a,b}, 朱庆杰^b, 周宁^b, 谢星^b, 于凤杰^b, 苏丹阳^b, 钱晶^b, 陈伟^b

(常州大学 a. 油气储运技术省重点实验室 b. 石油工程学院, 江苏 常州 213016)

摘要: 随着管网的复杂化和管道腐蚀的多样化, 管道老化问题日益显著, 管道失效事故发生率上升, 造成巨大的经济损失。分析了油管腐蚀的影响因素, 管外土壤、管内输送介质及管杆腐蚀磨损是引起油管腐蚀的重要因素。归纳了油管腐蚀的一般特征, 油管腐蚀是多种介质综合作用的结果, 系统性总结了 H_2S 、 CO_2 腐蚀机理。 H_2S 腐蚀速率与其浓度呈正比关系, 在浓度一定时, H_2S 腐蚀速率主要取决于材料的硬度和强度。 CO_2 腐蚀速率主要受温度、压力、介质流速以及 pH 值的影响。通过比较分析多种油管防护方法的优缺点, 指出爆炸复合油管防护性能强且有效期长, 是一种最适合油气井长效防护的方法。对管道施加外防护层和内壁检测是油管防护的有效手段, 有益于降低油管事故率和提高油田综合效益。

关键词: 油气管道; 化学腐蚀; 电化学腐蚀; 磨损; 防护

中图分类号: TG172 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2017)12-0206-012

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2017.12.033

Oil-Gas Pipe Corrosion and Protection

LI Xue^{a,b}, ZHU Qing-jie^b, ZHOU Ning^b, XIE Xing^b, YU Feng-jie^b, SU Dan-yang^b,
QIAN Jing^b, CHEN Wei^b

(a.Jiangsu Key Laboratory of Oil-Gas Storage and Transportation Technology,

b.School of Petroleum Engineering, Changzhou University, Changzhou 213016, China)

ABSTRACT: With the complexity of pipeline network and diversification of pipe corrosion, pipeline aging is increasingly serious. As a result, pipe failure accident rate keeps rising, and huge economic loss occurs as well. Based upon analysis of influencing factors of pipe corrosion, soil outside pipe, transmission medium inside pipe and corrosive wear between rods and pipes were verified to be important factors causing pipe corrosion failure. General characteristics of pipe corrosion were summarized, it was pointed out that pipe corrosion was a result of the combined action of multiple mediums. Corrosion mechanisms of H_2S and CO_2 were systematically summarized. Corrosion rate of H_2S was proportional to its concentration. The corrosion rate of H_2S mainly depended on hardness and strength of the material. While, the corrosion rate of CO_2 was mainly affected by temperature, pressure, medium velocity and pH value. According to comparative analysis of advantages and disadvantages of different pipe protection methods, explosion composite tubing method was proposed to be a long-lasting protection method for oil-gas

收稿日期: 2017-05-26; 修订日期: 2017-06-20

Received: 2017-05-26; Revised: 2017-06-20

基金项目: 国家重点研发计划重点专项 (2017YFC0805100); 国家自然科学基金 (51204026); 江苏省高校自然科学研究重大项目 (16KJA170004); 江苏省高等学校自然科学研究项目 (16KJB620001); 公安部科技项目 (2016JSYJD04-02A)

Fund: Supported by Key National Research & Development Projects (2017YFC0805100), National Natural Science Foundation of China (51204026), Natural Science Research Major Projects of Jiangsu Higher Education Institutions (16KJA170004) and Natural Science Research of Jiangsu Higher Education Institutions (16KJB620001); Science and Technology Project of the Ministry of Public Security (2016JSYJD04-02A)

作者简介: 李雪 (1987—), 女, 博士, 讲师, 主要研究方向为石油地质、管道腐蚀与防护。

Biography: LI Xue (1987—), Female, Doctor, Lecturer, Research focus: petroleum geology, corrosion and protection of pipeline.

wells due to excellent protective properties and long term of validity. Besides, applying external protective coating to pipe and detecting inner wall were effective measures of pipe protection, which was conducive to reducing pipeline failure accident rate and thus improving comprehensive benefits of oilfield.

KEY WORDS: oil-gas pipelines; chemical corrosion; electrochemical corrosion; wear; protection

随着能源需求量的日益增加,管道集输的负荷随之增长,埋地油气管道的腐蚀与防护问题也逐渐成为科技工作者们面临的重点问题^[1-3]。随着国内外海陆油气藏的勘探与开发,CO₂和H₂S成为各类型油气田普遍存在的腐蚀性气体,导致埋地管道发生腐蚀甚至穿孔^[4-5]。CO₂、H₂S对埋地管道既有单因素环境下的腐蚀,也有二者共存环境下的腐蚀,国内外学者目前都在积极开展CO₂/H₂S共存环境下的腐蚀机理与防护措施的研究^[6-8]。

1 埋地管道腐蚀防护方法及技术现状

涂层防护与阴极保护是目前油气管道防腐的主要措施,涂层是腐蚀控制的最主要防线,阴极保护是对涂层欠缺处的管道提供电化学保护,从而使管道金属与流体介质绝缘^[9-14]。

1.1 涂层防护

常用的防蚀涂层有复合涂层和环氧粉末涂层,这两种涂层主要应用于新建管道。此外,缠带类和液体涂料主要用于老管道修复。

1.1.1 复合涂层

复合涂层主要包括二层聚乙烯(PE)/聚丙烯(PP)和三层聚乙烯(PE)/聚丙烯(PP),二层聚乙烯(PE)具有较好的抗损伤、抗冲击、防水等性能,但容易被剥离,这种涂层防护在国外的应用较广泛,在国内应用尚未普及。相比于二层聚乙烯(PE),三层聚乙烯(PE)在国内外应用都较为广泛,其底层是环氧粉末,中间层为粘结剂,外护层为聚乙烯或聚丙烯。该涂层具有较好的绝缘性能、防腐蚀性能,但中间粘结层易出现空鼓,从而导致涂层内出现层间分离。

1.1.2 环氧粉末涂层

环氧粉末是通过固态环氧树脂、固化剂及多种助剂提炼加工而成的一种无毒涂料,具有较强的热固性及较高的机械性能、粘结性、耐剥离性、耐磨损性、耐土壤应力性等特点^[15-16],是埋地钢质管道的优质防腐涂料,在国内油气集输中得到推广应用,但由这种涂料制作的涂层耐冲击性较差,不适宜在湿热环境中应用。

1.1.3 缠带类

缠带类中应用最广泛的是聚乙烯(polyethylene,

简称PE)和胶粘剂。聚乙烯是经乙烯聚合制得的一种热塑性树脂,无毒、无臭,具有较高的化学稳定性和电绝缘性,能耐非氧化性质的酸的侵蚀。胶粘剂是把同种或两种以上同质或异质材料粘结在一起,固化后具有一定强度的有机物质或无机物质,适用于不同材质、不同厚度材料的粘结。胶粘剂的优点主要是对表面的容忍性,对于表面不好的材质,不需要采用专门的设备进行特殊的处理就能涂敷。胶粘剂的缺点是对土壤应力的抵抗性较差,表面严重腐蚀的管道材质会引起涂层不连续,破坏粘结的性能和质量^[17]。

1.1.4 液体涂料

液体涂料主要有液体环氧涂层和液体聚氨脂涂层。液体环氧涂层对土壤应力有较好的抵抗性,同时也具有较强的抗冲击损伤性能^[18]。液体聚氨脂涂料主要用于管道的涂层修复,固化性能好,在较短时间内能达到可触摸的干度,抗土壤腐蚀性和抗磨损性能较强,粘结性好。缺点在于抗潮湿性能差,在潮湿环境下,必须增加涂层厚度才能确保表面不连续处得到充分覆盖。

1.2 阴极保护

阴极保护技术研究始于20世纪二三十年代,历经多年的发展逐渐成为较为成熟的防蚀技术,被国内外油气集输行业广泛采用。阴极保护法包括外加电流阴极保护法和牺牲阳极保护法。

外加电流阴极保护法是通过施加外部直流电源,借助外加阴极电流对阴极进行极化,在这种情况下,电流从土壤流向被保护金属,从而使得被保护金属的电位低于周围环境(图1a)。外加电流阴极保护法输出的电流及电压较大,且保护距离长,施工操作较简单,在各种土壤电阻率环境中都可适用,但人工维护费用相对较高。

牺牲阳极保护法是选取一种比被保护金属的电极电位更低的金属材料与被保护金属相连,所选择的金属材料形成腐蚀电池的阳极,被保护金属成为腐蚀电池的阴极,达到被保护金属防蚀的目的(图1b)。牺牲阳极是以金属材料的强烈腐蚀来保护别的金属,金属材料与被保护金属的电位差不大,发出的电流一般也只有毫安级,所以保护范围相对较小,另外,牺牲阳极保护法受土壤电阻率的影响,所以并不适用于

各种土壤环境。但牺牲阳极保护法不需要电源,也不需要高昂的人工维护费,输出电流不大,不会对周围物体或其他金属造成太多的杂散电流干扰^[19-21]。

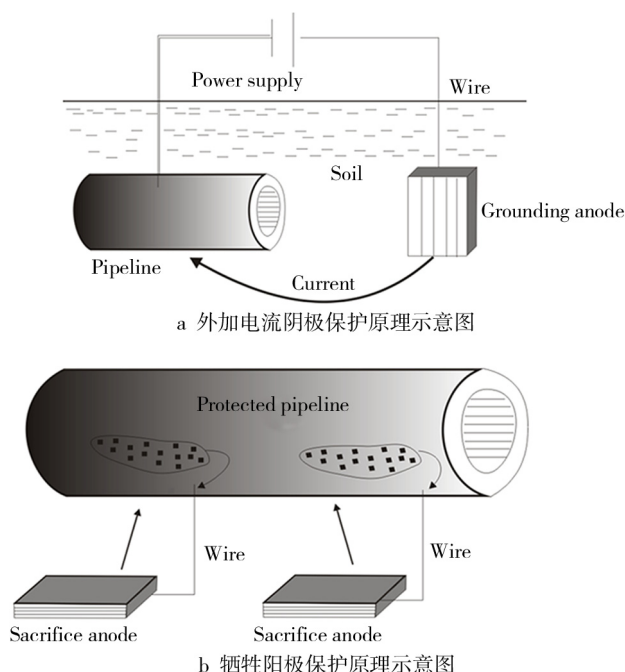


图 1 阴极保护原理示意图

Fig.1 Schematic diagram of cathodic protection principle: a) schematic diagram of impressed current cathodic protection principle, b) schematic diagram of anodic sacrifice protection principle

2 油管腐蚀类型及原因

2.1 油管腐蚀类型

2.1.1 电化学腐蚀

电化学腐蚀是金属与外部介质发生电化学作用而对管道产生的破坏,腐蚀过程中有电流产生^[22]。电化学腐蚀是腐蚀磨损的一种,腐蚀磨损主要受油气井综合含水率和管杆自身材质的影响。随着生产井综合含水率的升高,油管和抽油杆之间的接触面的润滑性降低,从而加快磨损。抽油杆偏磨处的金属表层被磨去后,使其与腐蚀介质直接接触,也会加剧腐蚀。如果管杆涂层的强度和耐腐蚀性达不到规定的要求,也会引起油管腐蚀,当油杆表层防护层脱落后,裸露出来的金属与周围的电解质溶液相接触,由于电流作用而产生腐蚀。在温度和压力作用下,管杆表面的铁分子被活化为电化学腐蚀的阳极,产出液中的腐蚀介质成为电化学腐蚀的阴极,从而形成小阳极大阴极的电化学腐蚀^[21-22]。偏磨改变了油杆表层防护层的物理状态而引发腐蚀,腐蚀改变了油杆接触面的化学性质,从而加剧接触面的磨损,偏磨和腐蚀的协同作用和交互作用,致使油杆接触面的有效面积减少,随着油管

内壁厚度逐渐减小,极易发生抽油杆断裂甚至油管穿孔等故障。电化学腐蚀是管道外壁腐蚀的重要机理,主要包括大气腐蚀、土壤腐蚀、微生物腐蚀和杂散电流腐蚀。

2.1.2 化学腐蚀

化学腐蚀一般指油杆露出的金属与各种化学介质的相互作用,主要是氧化还原作用,腐蚀过程中没有电流产生。根据化学介质的不同,化学腐蚀分为气体腐蚀和不导电溶液腐蚀。气体腐蚀是具有氧化作用的干燥气体(O_2 、 Cl_2 、 SO_2)与金属直接接触发生化学反应而引起的腐蚀,生成氧化物、硫化物和氯化物等。在石油、乙醇等不导电的溶液中,油杆露出的金属也会发生腐蚀,主要是硫化物作用的结果。

电化学腐蚀和化学腐蚀往往同时发生,但电化学腐蚀较为常见,反应速度快,危害也较为严重。

2.2 油管腐蚀原因

2.2.1 油管材质

油井作为油田产油的主要生产井,其管材大都达到 API 标准,对于不同的油井,因其材质不同,油管的耐腐蚀性、抗拉强度、屈服强度不同,最后发生腐蚀的概率和程度也不同^[23]。铬元素含量增加,会增加钝化膜的稳定性;钼元素的含量高,会减少 Cl^- 的破坏作用^[24];所以含铬、钼元素高的管材,其耐腐蚀性能强。

2.2.2 介质环境

油井的钻井深度一般达到几千米,地下介质环境比较复杂,随着油管理藏深度的加大,油井压力增高,温度增加,腐蚀性介质流体增多,逐渐进入一个“高温、高含水、高矿化度”等严重腐蚀的介质环境^[25-26],油管的腐蚀破坏程度增大。在腐蚀环境中,主要的腐蚀介质包括 H_2S 、 Cl^- 和 CO_2 , 见表 1。

2.2.3 腐蚀磨损

抽油杆和油管之间发生的既有一般的机械磨损,也有腐蚀磨损,其影响因素主要包括井身结构、底层变形、油层结蜡、井内含沙量以及载荷变化等(表 2)。机械磨损发展到一定程度后会诱导腐蚀磨损的发生,抽油杆和油管之间的偏磨不仅导致产出液中产生大量腐蚀性物质,活化了磨损表面,形成大阴极小阳极的电化学腐蚀,而且会进一步引起被磨材料表面局部变形或表面材料脱落。

2.2.4 防护层破损

在铺设埋地输油气管道时,往往对其内壁和外壁施加防护层,然而,随着管道使用时间的增加,管道外壁容易发生破损脱落现象,使管道外壁暴露在腐蚀环境中。土壤是由气体、液体和固体组成的复杂体系,

表 1 影响油井腐蚀的流体因素^[26-27]
Tab.1 Hydrodynamic factors affecting oil-well corrosion^[26-27]

流体因素	作用机理	腐蚀结果
温度	温度升高，加快化学反应速率，从而使得腐蚀速率加快	低温环境，一般发生侵蚀、坑蚀；常温环境一般发生硫化物应力开裂；高温环境一般发生应力腐蚀、点腐蚀、缝隙腐蚀和均匀腐蚀等。温度升高，加快腐蚀
产出液	随着产出液增多，产出水含量也会增加，使得混合液体从“油包水（W/O）”变成“水包油（O/W）”	产出液达到一定程度时，腐蚀程度随产出液的增多而加快
可溶性气体	可溶性气体（CO ₂ 、H ₂ S等）的增多，使介质环境的酸性增强	CO ₂ 与水结合，释放出H ⁺ ，H ₂ S与水结合会生成酸，pH值降低，酸度增加，加快腐蚀；另外，H ₂ S电离生成HS ⁻ 和S ²⁻ ，吸附在油管表层，使Fe元素间的键能减弱，Fe元素容易进入溶液，加快阳极腐蚀，容易发生点腐蚀
矿化度	介质环境中含盐量增多，会使介质矿化度升高	加快腐蚀
硫酸盐还原菌	硫酸盐还原菌会促使H ₂ S含量的增加	加快腐蚀

表 2 影响抽油杆与油管之间磨损的主要因素
Tab.2 Main factors affecting wear between sucker rod and pipeline

影响磨损的因素	发生磨损的原因	磨损性质
井身结构	井身较直，油管弯曲度低，不宜发生偏磨；如果井身斜度较大，油管弯曲度增加，易发生偏磨	物理因素 机械磨损
地层变形	在井深较大处，上覆地层压力较大，导致井身变形和抽油杆弯曲，引起抽油杆和油管之间发生磨损	
载荷变化	抽油杆上部与下部的受力性质不同，上部主要受拉力，下部主要受压力，载荷变化的点叫做受力中合点，中合点以下的杆容易变形，发生磨损	
油井结蜡	油井结蜡，阻扰油杆下行，导致油管磨损	
含沙量	含沙越高，油杆磨损越严重	
腐蚀性物质	偏磨导致产出液中产生大量腐蚀性物质，活化了磨损表面，形成大阴极小阳极的电化学腐蚀	化学因素 电化学腐蚀
磨料的大小、硬度及形状	磨料与被磨材料之间相互摩擦，引起表面局部变形或表面材料脱落	物理因素 磨料磨损

其中还生存着多种微生物，土壤中的气体、液体、固体以及微生物的新陈代谢，使土壤具有一定的酸碱度和电解质特性，从而会对油管材质产生腐蚀，导致管道外壁发生点腐蚀甚至面腐蚀^[28-33]，随着破损点及破损面积的逐渐扩大，管道外壁有可能发生腐蚀穿孔。管道内壁腐蚀主要是化学腐蚀和电化学腐蚀，腐蚀介质主要是 H₂S 和 CO₂，由于 H₂S 腐蚀的生成物是 H₂SO₄，会进一步造成电化学腐蚀，所以 H₂S 腐蚀是管道内壁腐蚀的重要原因。

3 油管腐蚀机理

3.1 H₂S 腐蚀

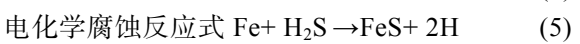
3.1.1 H₂S 的腐蚀机理

H₂S 腐蚀属于一种酸性腐蚀，腐蚀性较强。对油管的腐蚀主要为点腐蚀、缝隙腐蚀，导致局部油管厚

度减薄，在腐蚀程度严重的情况下，油管穿孔。H₂S 溶于水，电离出 H⁺和 HS⁻，加速 FeS 的生成^[34]。H₂S 的电离方程式如下：



在潮湿的 H₂S 环境中，管道金属与介质环境共同构成腐蚀原电池，从而发生电化学腐蚀。金属失去电子形成电化学腐蚀的阳极，氢离子得到原子形成氢原子，构成电化学腐蚀的阴极。以金属 Fe 为例，该过程方程式如下：



氢原子之间的亲和力较强，容易在金属表面结合成氢分子散失掉，但是，H₂S 电离出的 S²⁻和 HS⁻阻碍氢原子之间的结合，致使大量氢原子吸附在金属表面。H

原子侵入金属表面时,遇到非金属表面则形成 H_2 ,随着 H_2 聚集量的增多,金属内部的压力越来越大,金属表面则形成氢鼓泡,导致金属内部发生氢致开裂。

3.1.2 H_2S 腐蚀的影响因素

H_2S 腐蚀速率随着 H_2S 浓度的增加而加快,在 H_2S 浓度达到饱和时,其腐蚀速率最大。当溶液 pH 值高于 6 时,有利于保护 FeS 膜的稳定性,管道金属一般不会发生 H_2S 应力腐蚀失效,随着 pH 值的增大,FeS 膜对管道金属表面的保护作用越强。在 pH 值小于 6 的酸性介质环境中,FeS 膜的稳定性较差,对管道金属表面的保护性能较低,极易发生 H_2S 应力腐蚀失效,pH 值越低,管道应力腐蚀开裂的可能性越大。 H_2S 应力腐蚀失效的温度区间在 20~45 °C 之间,温度高于 60 °C,FeS 膜的溶解度较低,有利于增强 FeS 膜的稳定性,使得 H_2S 应力腐蚀失效的几率大大降低^[35]。

管道金属材料的金相组织在抗 H_2S 应力腐蚀方面具有较大的影响,没有经过高温回火的片状马氏体和下贝氏体组织对 H_2S 应力腐蚀特别敏感,而经过高温回火的片状马氏体和下贝氏体组织对 H_2S 应力腐蚀的敏感性有所改善。为提高合金钢和碳素钢在 H_2S 应力腐蚀中的稳定性,必须对其进行高温回火,有利于抗 H_2S 应力腐蚀。材料的硬度和强度对 H_2S 应力腐蚀也有较大的影响,材料的硬度一般会随着其强度的增加而增加,同时对 H_2S 应力腐蚀的敏感性也随之增强。在介质浓度一定的情况下,材料的强度级别越高,发生应力腐蚀的概率越高。在潮湿 H_2S 环境中,碳钢和低合金钢的材料硬度值应小于 235HB 或 22HRC^[36-38]。

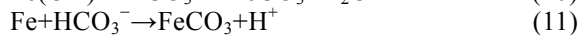
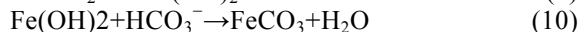
3.2 CO_2 腐蚀

3.2.1 CO_2 的腐蚀机理

地层中 CO_2 的来源一是碳酸盐的降解,二是在钻井过程中生成的伴生气。 CO_2 主要被地层中的褶皱等构造运动形成的非渗透性岩石圈闭,封闭 CO_2 的岩石表面被其他岩层覆盖。纯 CO_2 并没有腐蚀性,只有在有水的介质环境中,在上覆岩石压力的作用下, CO_2 会溶解于盐水或石油中形成碳酸溶液,相当于糖溶解于水形成糖水,所以 CO_2 腐蚀也称为“甜腐蚀”^[39]。 CO_2 溶于水后生成碳酸溶液对管道材质的腐蚀类型主要有:1)有碳酸盐覆盖膜存在的均匀腐蚀;2)无碳酸盐覆盖膜存在的均匀腐蚀;3)部分碳酸盐覆盖膜存在的腐蚀,是一种发生在无碳酸盐膜区域的局部腐蚀。

其腐蚀过程为: CO_2 与 H_2O 反应生成 H_2CO_3 , H_2CO_3 电离出 H^+ 和 HCO_3^- , HCO_3^- 进一步电离出 CO_3^{2-} , CO_3^{2-} 与 Fe 元素作用生成 $FeCO_3$, $FeCO_3$ 是 CO_2 腐蚀的产物^[34],如式(6)~(11)。此过程使得 Fe 元素溶解,腐蚀发生^[40]。管道内的输送介质流速

过大,会对管壁腐蚀产物或钝化膜起到冲刷与破坏作用,进而使腐蚀进程加快,如果输送介质流速较小,对管道壁上的腐蚀产物的冲刷与破坏作用较弱,有利于钝化膜的形成,在一定程度上减慢了腐蚀进程。



3.2.2 CO_2 腐蚀的影响因素

影响 CO_2 腐蚀的主要因素有温度、压力、pH 值和介质流速。

温度对 CO_2 腐蚀的影响主要表现在,温度升高时各种腐蚀反应的速度加快,促进腐蚀,但同时 CO_2 溶解度降低,这在一定程度上会抑制腐蚀。因此温度升高,有可能促进腐蚀,也有可能抑制腐蚀。一般情况下,氧气含量一定时,腐蚀速率随着温度升高而加快;在同一温度条件下,含氧量的增加会促进腐蚀(图 2a)。当管道系统两端存在明显温差时,热能会转化为电能,从而形成一个由温差导致的自发电,加剧腐蚀(图 2b)。在温度和压力都较高的情况下,腐蚀产物膜对管道金属具有很好的保护性,但也不是恒定不变的。在封闭系统内,腐蚀速率随着温度的升高呈直线上升的趋势,在敞口系统内,随着温度的升高,腐蚀速率先上升后下降。当温度在 40 °C 左右,压力在 0.1 MPa 以上,管道壁上产生薄且疏松的腐蚀产物,腐蚀产物膜对管道金属有一定的保护作用,腐蚀特征为均匀腐蚀。当温度上升到 80 °C 时,铁离子浓度高,促进碳化铁的生成(图 2c),腐蚀产物膜的生成速度越快,对管道金属的保护性越好,当管道壁上生成较厚的腐蚀产物时,管道金属表面发生点蚀、坑状腐蚀或局部腐蚀。超过 80 °C 后,腐蚀速率呈明显下降趋势,到 150 °C 后,腐蚀速率更小。从图 2d 可以看出,在静态条件下,温度低于 60 °C 时,腐蚀速率随温度的升高呈现明显下降趋势。动态条件下的腐蚀速率则表现出随温度升高而逐渐上升的趋势,在温度 60 °C 左右腐蚀速率达到峰值,随后温度上升,腐蚀速率显著下降,温度高于 90 °C 后腐蚀速率无明显变化,基本趋于稳定^[42]。

pH 值主要受温度和 H_2CO_3 浓度两个因素的影响,温度升高, H_2CO_3 溶解度增加, H^+ 浓度增大,pH 值降低,加剧腐蚀速率。 H_2CO_3 电离生成 HCO_3^- , HCO_3^- 在溶液中作为还原离子,既参与阳极的化学反应,又参与阴极的化学反应,当 HCO_3^- 浓度升高时,阴极反应速度加快,从而加剧腐蚀速率,同时 HCO_3^- 参与阳极反应过程中,促使腐蚀产物膜的生成,这种膜对管道金属具有较好的保护性能,加之 HCO_3^- 浓度的升高致使溶液 pH 值增大,有利于腐蚀产物膜的稳

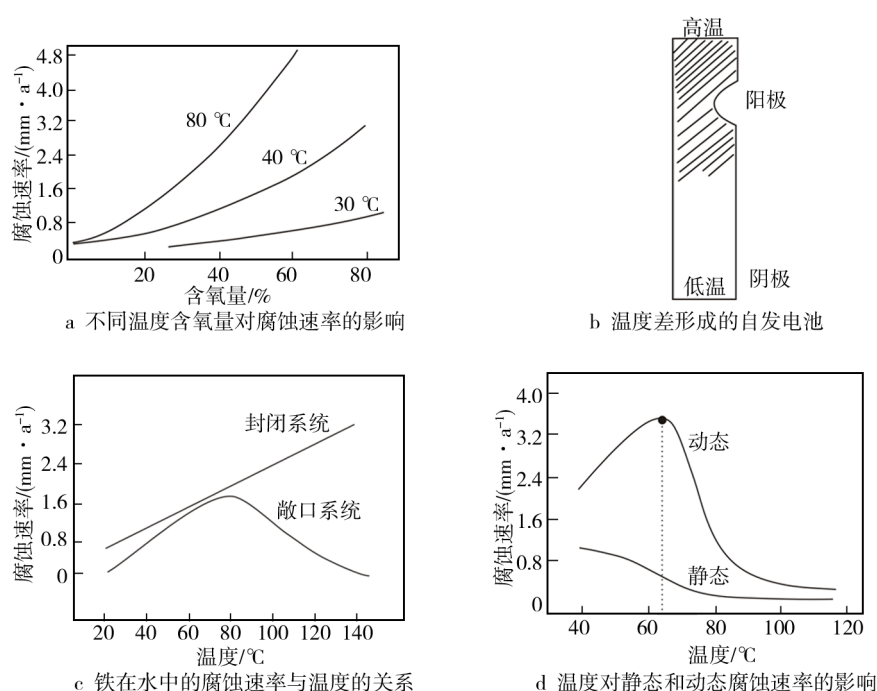
图 2 温度对腐蚀速率的影响示意图^[42]

Fig.2 Schematic diagram of effects of temperature on corrosion rate^[42]: a) effects of oxygen content on corrosion rate at different temperature; b) galvanic cell caused by temperature difference; c) relationship between corrosion rate of iron in water and temperature; d) effects of temperature on static and dynamic corrosion rate

定,对腐蚀速率有一定的抑制作用。由此可见, HCO_3^- 浓度升高对腐蚀速率具有两面性,但从最终结果看,随着 HCO_3^- 浓度升高和溶液 pH 值的增大,腐蚀速率整体上呈下降趋势(图 3)。

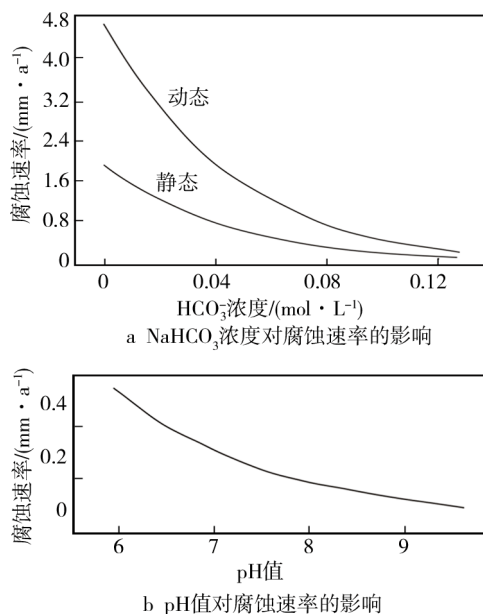
图 3 pH 值对腐蚀速率的影响^[42]

Fig.3 Effects of pH value on corrosion rate: a) effects of NaHCO_3 concentration on corrosion rate; b) effects of pH value on corrosion rate^[42]

管内介质的流动对管壁有一定的冲刷作用,对管壁腐蚀产物具有较强的塑造作用。管内介质与管内壁

的相对运动速度越大,对管壁腐蚀产物的冲刷力和破坏性越强,有助于腐蚀性介质的转移,使腐蚀产物对管壁的保护作用降低,加快 H^+ 向阴极的迁移速度,进而加剧腐蚀,腐蚀坑处的腐蚀产物主要是由铁元素、氧元素组成的碳酸盐和铁的氧化物^[43]。管内介质流速较小时,对管壁腐蚀产物没有明显破坏和塑造作用,在一定程度上抑制了腐蚀进程。

3.3 Cl^- 腐蚀

Cl^- 腐蚀特点主要表现为低浓度的 Cl^- 促进腐蚀,高浓度的 Cl^- 抑制腐蚀。介质溶液中的 Cl^- 被吸附到金属表面,由于金属表面氧化膜的不均匀性,导致 Cl^- 在金属表面的吸附程度不同。在氧化膜较薄的地方,金属离子的空余成键能力较强,吸附较多的 Cl^- ,氧化膜中的 O^{2-} 被 Cl^- 取代,使得金属氧化膜变成具有可溶性的氯化物,从而导致氧化膜发生形变,并且由于氯化物的可溶性较强,加剧了金属表面的局部腐蚀^[44-45]。当金属表层失去电子形成 Fe^{2+} ,生成的 Fe^{2+} 进入溶液,而 Cl^- 则向腐蚀坑处迁移,在金属界面处发生水解生成沉积物,当沉积物厚度不大,整体比较松软时, Fe^{2+} 和 Cl^- 都很容易穿透沉积物,从而加剧腐蚀;当沉积物厚度较大,整体比较坚硬时, Fe^{2+} 和 Cl^- 则很难穿透沉积物,达到有效阻碍 Fe^{2+} 和 Cl^- 迁移的目的,从而减缓腐蚀。 Cl^- 的电负性很强,其吸附能力远大于其溶解 O_2 的能力^[46],当与金属表面接触时,使得金属离子水化并迁移到溶液中,从而导致腐蚀。

3.4 点蚀

3.4.1 点蚀机理

在含有 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 等卤素离子和 SCN^- 离子的中性溶液、碱性溶液或在含有 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 等具有氧化性离子的酸性溶液中, 金属表面钝化膜被破坏的一种孔状腐蚀^[47], 称之为点蚀。点蚀是局部腐蚀的一种类型, 外观形状较为隐蔽但破坏性较大, 当点蚀发生时, 若同时伴有应力作用, 点蚀则会进一步发展为腐蚀开裂。溶液中的活性阴离子 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 等在金属表面产生不均匀的局部腐蚀, 腐蚀强度依次是 $Cl^- > Br^- > I^-$, 这些具有腐蚀性的阴离子吸附在管道金属表面钝化膜上, 当金属表面钝化膜遭到不均匀破坏后, 腐蚀性阴离子则穿透钝化膜导致点蚀。一般情况下, 空气中的氧具有氧化作用, 对金属表面的钝化膜的自我修补具有一定的促进作用。但是, Cl^- 与其他离子或元素具有竞争吸附, Cl^- 能优先吸附在金属表面的钝化膜上, 与溶液中的阳离子结合生成氯化物, 氯化物经过进一步的化学反应生成溶解性较强的络合物, 络合物经过化学反应生成金属离子进入溶液中, 导致钝化膜破坏, 暴露出新的基体金属。由此看出, 溶液中活性阴离子的存在是点蚀发生的必要条件^[48], 但溶液中若有 Cl^- 等侵蚀性离子存在时, 由于 Cl^- 具有解胶作用, 很难使钝化膜再生, 因而导致点蚀进一步成为坑蚀或孔蚀。

3.4.2 点蚀诱导期

当腐蚀介质中有大量 Cl^- 且腐蚀产物膜有缺陷存在时, Cl^- 在腐蚀产物膜和金属界面大量聚集, 并对界面起到活化和破钝作用, 使得缺陷内的金属发生化学腐蚀。当缺陷内金属失去电子时, 为保持缺陷内电中性, 引发 Cl^- 向缺陷内迁移, 随着 Cl^- 不断迁入和部分 Fe^{2+} 向缺陷处扩散, 进一步氯化成 $FeCl_2$, 这些生成物堆积覆盖在原膜层的缺陷处, 有效阻止了生成物 $FeCl_2$ 向外扩散, 但不能阻止 Cl^- 向缺陷处的迁移, 从而在缺陷处形成一个闭合的电池体系^[49] (图 4)。金属缺陷处不断溶解出 Fe^{2+} , 造成 Cl^- 不断向缺陷内迁移, 使缺陷内始终处于一个活性环境, $FeCl_2$ 水解后致使 H^+ 浓度增大, 不仅增加了洞内酸度, 还使洞内外的电势差增大, 从而加剧了金属腐蚀。

3.4.3 点蚀最敏感部位

点蚀的外在形状比较隐蔽, 在金属表面的覆盖面积不大, 因此点蚀较容易发生在敏感部位, 比如晶界或非金属夹杂物周围等。点蚀发生处的 pH 值下降, 继而发生一系列的化学反应, 加剧点蚀的发展, 随着点蚀孔的形成与扩大, 呈带状的点蚀核围绕点蚀孔成群出现^[50], 膜内在化学反应过程中产生的氢气会导致钝化膜表面产生的凸包状点蚀核破裂^[51-52] (图 5)。

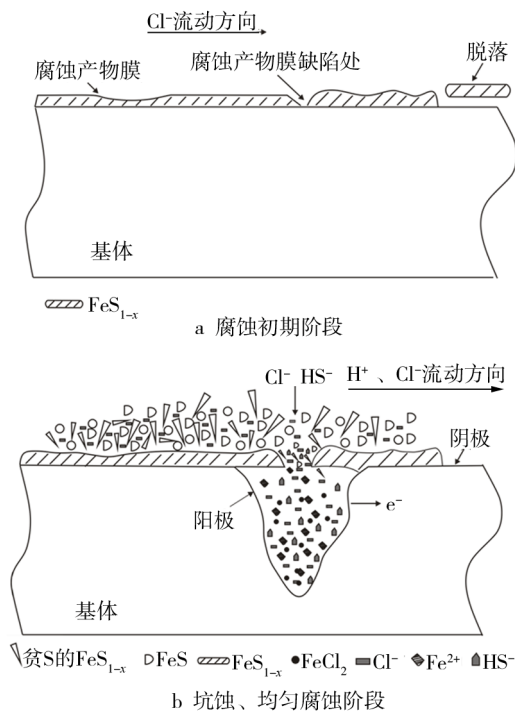


图 4 管道金属表面腐蚀形成机制模型^[49]

Fig.4 Formation mechanism model of pipeline metal surface corrosion^[49]

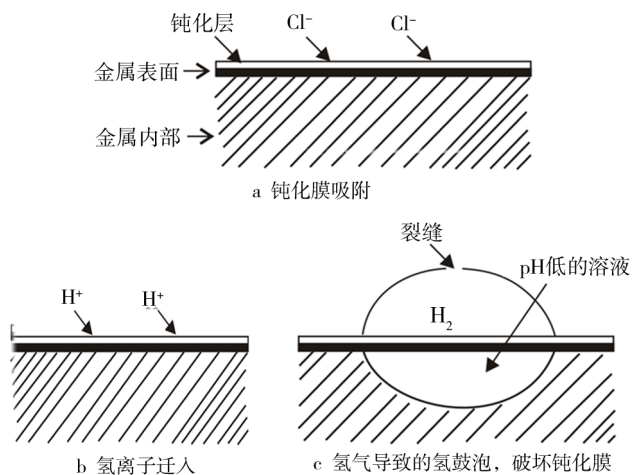


图 5 点蚀发生的示意图^[50]

Fig.5 Schematic diagram of pitting formation^[50]

3.4.4 点蚀控制措施

点蚀发生与 Cl^- 浓度密切相关, 控制点蚀需从机理入手, 从根本上抑制点蚀发生: 1) 降低 Cl^- 的含量, 如加入 $NaNO_3$ 或铬酸盐便可有效控制钢的点蚀; 2) 提高溶液 pH 值, 将溶液由酸性改变为碱性, 也能有效控制点蚀的发展; 3) 降低溶液温度, 减缓化学反应的速率, 在一定程度上有效抑制点蚀; 4) 采用阴极保护法, 使得金属处于低电位被保护的钝化区。

4 油管防护对策

4.1 采用耐腐蚀的材料铸造油管

油管的腐蚀程度取决于油管的介质环境和管材

性质。在选择耐腐蚀管材时，首先要对油管的介质环境进行全面分析，理清主要腐蚀介质，针对性地选择管材。其次，要对初选的管材进行腐蚀试验，通过模拟油管腐蚀介质，判定管材是否适合油田的井下作业要求。国内目前常用的耐腐蚀金属材料主要有不锈钢（奥氏体不锈钢、高铬铁素不锈钢等）、耐腐蚀合金（高镍基合金、铁-镍耐蚀合金等）和有色金属（锌、镁、镍等）^[53-55]。

4.2 油管涂层防护

4.2.1 内涂层油管

内涂层油管是目前国内各大油田普遍应用的一种油管防护技术，是在低温加热条件下，将涂料喷涂在油管的内壁和外壁，从而使油管与腐蚀介质隔离^[56]。目前广泛采用的喷涂材料是煤焦油瓷漆和环氧树脂粉末。前者的耐腐蚀性能较好，施工安全，但对环境污染较重；

后者具备同样的优点，并克服了前者的缺点。近几年，国内大批生产环氧树脂粉末喷涂材料，并已在国内绝大多数油田和重点工程项目上使用，取得了很好的经济效益^[57]。

4.2.2 内衬油管

内衬油管具有抗腐蚀、抗高温、阻力系数小、耐磨等特性^[58]。内衬油管分为不锈钢内衬油管、玻璃钢内衬油管、陶瓷内衬油管和高密度聚乙烯内衬油管等^[56,59]（表 3）。这四种内衬油管均是在油管内壁上嵌入了内衬层，通过内衬层将油管与腐蚀介质隔离开来，达到防护的目的。陶瓷内衬油管和聚乙烯内衬油管使用要求高，价格比普通油管价格昂贵，限制了其普适适应范围。不锈钢内衬管嵌入的是一层较薄的不锈钢内衬卷筒，在焊接密封条件下，不锈钢内衬油管的防护性能较好^[60]。

表 3 内衬油管类型及其基本性能^[56,59]
Tab.3 Types and basic performance of inner pipes^[56,59]

类型	材料	性能
不锈钢内衬油管	将一层非常薄的不锈钢焊管焊入油管内壁，将油管内孔和不锈钢焊管结合起来	在一定程度上提高了油管内壁防护的性能，但是在现场使用过程中，内衬容易被工具刮伤，导致井液从内衬损坏处流入衬层，影响井下作业的顺利进行
玻璃钢内衬油管	将具有耐腐蚀、防结垢的玻璃钢衬管插入油管内腔，并用特殊填充材料填充油管与衬管之间的空隙	抗腐蚀性能较强，能抵抗CO ₂ 、H ₂ S的腐蚀，适合油田井下环境的要求。温度适应能力强，可在20~120℃温度环境中长期作业，抗变形和抗压裂性能比较强。管材内壁光滑，大大降低了污垢在管壁上的粘着几率，疏水防垢性能强，改善了油管内流体的流动状态
陶瓷内衬油管	采用先进的生产工艺设备将陶瓷衬在油管内壁	耐磨、防垢、防腐蚀、防结蜡、寿命周期长、拉伸强度高、耐高低温、保温、降粘、抗老化
高密度聚乙烯内衬油管	在油管内壁加上一层以高密度聚乙烯为基体的高分子材料	抗腐蚀、环保、抗拉伸

4.3 添加缓蚀剂

缓蚀剂是以适当的浓度和形式存在于介质中，可以防止或减缓材料腐蚀的化学物质或复合物，所以缓蚀剂也可以称为腐蚀抑制剂。对含有 CO₂、H₂S 等腐蚀性介质的油气井，一般在井液中加入缓蚀剂，从而在油管内壁表面形成一层薄膜^[61-62]，将油管金属材料与腐蚀介质隔离开来。另外，缓蚀剂在油管内表面形成的薄膜有助于减缓油管与抽油杆之间的摩擦，起到润滑和保护作用。根据生成保护膜的类型将缓蚀剂分为氧化膜型、沉积膜型和吸附膜型。常用的缓蚀剂是吸附膜型缓蚀剂，多为有机缓蚀剂，可被金属的表面电荷吸附，在整个阳极和阴极区域形成一层单分子膜，从而阻止或减缓电化学反应。如某些含氮、含硫

或含羟基且具有表面活性的有机化合物^[63-66]。

4.4 爆炸复合油管

爆炸复合油管是由基材和覆材组成的三层系统，最底层是基材，中间是覆材，最上面是炸药，炸药的化学能经过传递、吸收、分配和转换后，在待结合的金属表面上形成一薄层具有塑性变形、熔化和扩散的焊接过渡区^[55]，通过爆炸将基材和覆材焊接复合后，根据目标产品的大小，再将其折叠弯曲并附以一系列后序处理加工而成，爆炸复合油管比一般复合材料的抗剪性能强。

每种防护对策都有其优缺点和适用范围^[67]，通过对比分析，爆炸复合油管防护性能强，有效期长，成本合理，具有较大的经济优势，是一种最适合油气井防护的长效方法，常见防护措施的优缺点对比见表 4。

表 4 常见的防护措施优缺点对比^[67]
Tab.4 Comparison of advantages and disadvantages of common protective measures^[67]

防护方法	优点	缺点
采用耐腐蚀的材料铸造油管	工艺简单, 安全, 环保	投入成本高, 普适应差, 尤其对中低产量的油气田不适用
油管涂层防护	耐腐蚀性好, 可有效延长油管使用寿命, 降低油管报废率	成本高, 内衬易被刮伤
添加缓蚀剂	初期投资少	中后期投资高, 累计成本高, 缓蚀剂浓度容易被稀释, 有效期短
爆炸复合油管	工艺简单, 成本合理, 普适性强	爆炸复合油管铸造技术有待提高

5 结语

1) 化学腐蚀和电化学腐蚀是油管腐蚀的主要原因, 正确检测管道介质环境是实现管道安全评价的前提, 也是确保管道安全运行的重要保障。

2) H₂S 腐蚀以点腐蚀、缝隙腐蚀为主, 主要受介质和金属材料的影响; CO₂ 腐蚀主要表现为均匀腐蚀和局部腐蚀。点蚀是一种常见的局部腐蚀类型, 主要受温度、压力、介质 pH 值、介质流速等因素的影响。

3) 油管腐蚀一般呈现由外壁向内壁扩展的规律, 且腐蚀速率与温度、埋藏深度、流体性质、土壤含水率、微生物含量等多种因素密切相关, 定期开展管道腐蚀检测, 对于保障油气管道的安全运行, 降低管道失效事故发生率具有重要的工程实用价值。

4) 每种防护对策都有其优缺点和适用范围, 为提高油管防护的针对性和管道安全的可靠性, 需基于油管腐蚀特征, 着重从管道材料和涂层保护两个方面确定具体的防护对策, 内涂层油管是目前国内各大油田普遍应用的一种油管防护技术, 爆炸复合油管具有较大的经济优势, 是一种最适合油气井长效防护的方法。

参考文献:

[1] 田伟, 谢发勤, 严密林, 等. 温度对 80SS 油管钢腐蚀行为的影响[J]. 腐蚀与防护, 2008, 8(1): 34-37.
TIAN Wei, XIE Fa-qin, YAN Mi-lin, et al. The Influence of the Temperature on 80SS Pipeline Steel Corrosion Behavior[J]. Corrosion and Protection, 2008, 8(1): 34-37.

[2] 吾兰·巴克达什, 刘建国, 李自力, 等. 油气输送管道多相流磨蚀腐蚀的研究现状与进展[J]. 装备环境工程, 2017, 14(3): 112-116.
WULAN Ba-ke-da-shi, LIU Jian-guo, LI Zi-li, et al. Research Status and Progress in Erosion-Corrosion of Oil and Gas Transmission Pipelines in Multiphase Flow[J]. Equipment Environmental Engineering, 2017, 14(3): 112-116.

[3] 袁赓. 油气管道的腐蚀及预测研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2011.

YUAN Geng. Research of Corrosion and Its Prediction for Oil-Gas Steel Pipelines[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2011.

[4] 杨怀玉, 陈家坚, 曹楚南, 等. H₂S 水溶液中的腐蚀与缓蚀作用机理的研究[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2000, 20(1): 1-6.
YANG Huai-yu, CHEN Jia-jian, CAO Chu-nan, et al. Study on Corrosion and Inhibition Mechanism in H₂S Aqueous Solutions[J]. Chinese Journal of Corrosion and Protection, 2000, 20(1): 1-6.

[5] 张玉芳. H₂S 分压对 SM 80SS 油管钢腐蚀行为的影响[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2007, 19(4): 290-292.
ZHANG Yu-fang. The Effect of H₂S Partial Pressure on SM 80SS Corrosion Behavior of Pipeline Steel[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2007, 19(4): 290-292.

[6] 白真权, 李鹤林, 刘道新, 等. 模拟油田 H₂S/CO₂ 环境中 N80 钢的腐蚀及影响因素研究[J]. 材料保护, 2003, 36(4): 32-34.
BAI Zhen-quan, LI He-lin, LIU Dao-xin, et al. Corrosion on Factors of N80 Steel in Simulated H₂S/CO₂ Environment[J]. Materials Protection, 2003, 36(4): 32-34.

[7] NESIC S, LUNDE L. Carbon Dioxide Corrosion of Carbon Steel in Two-phase Flow[J]. Corrosion, 1995, 50(10): 773-775.

[8] GOODFELLOW R B. A Case Study of the Design and Operation of High CO₂ Production with H₂S[J]. Corrosion, 2001, 47: 651-653.

[9] 蒲明. 中国油气管道发展现状及展望[J]. 国际石油经济, 2009(3): 40-47.
PU Ming. China's Current Situation and Prospects of Oil and Gas Pipelines[J]. International Petroleum Economy, 2009(3): 40-47.

[10] HOPKINS P. The Challenges for Frontier Pipeline Projects[C]// Pipe Dreamer's Conference Proceedings. Yokohama (Japan): [s. n.], 2002: 3-32.

[11] 祝馨. 长输管道的腐蚀与防护[J]. 石油化工腐蚀与防护, 2006, 23(1): 51-53.
ZHU Xin. Corrosion of Long-distance Pipeline and Protection[J]. Corrosion & Protection in Petroleum Industry, 2006, 23(1): 51-53.

[12] 李晓星. 防腐涂层对阴极保护的影响[J]. 全面腐蚀

- 控制, 2001, 15(5): 16-19.
- LI Xiao-xing. The Influence of Anticorrosion Coating on Cathodic Protection[J]. Total Corrosion Control, 2001, 15(5): 16-19.
- [13] 迟善武. 金属管道阴极防腐保护综合评价系统[J]. 石油化工腐蚀与防护, 2006, 23(6): 16.
- CHI Shan-wu. Hydrate Formation of Natural Gas from Oil Field and Prevention[J]. Corrosion & Protection in Petroleum Industry, 2006, 23(6): 16.
- [14] 范云, 王棕信. 阴极保护方案的合理选择[J]. 石油化工腐蚀与防护, 2003, 20(6): 43.
- FAN Yun, WANG Zong-xin. Selection of Appropriate Cathodic Protection[J]. Corrosion & Protection in Petroleum Industry, 2003, 20(6): 43.
- [15] LIU Tao, CHENG Y, FRANK. The Influence of Cathodic Protection Potential on The Biofilm Formation and Corrosion Behaviour of an X70 Steel Pipeline in Sulfate Reducing Bacteria Media[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 729: 180-188.
- [16] ZHOU Yong, ZHANG Pei, ZUO Yu, et al. The Structure and Composition of Corrosion Product Film and Its Relation to Corrosion Rate for Carbon Steels in CO₂ Saturated Solutions at Different Temperatures[J]. Journal of the Brazilian Chemical Society, 2017, 28(12): 2490-2499.
- [17] 杨雪梅. 油气管道腐蚀与防护新技术研究[D]. 天津: 天津大学, 2007.
- YANG Xue-mei. The Study about Corrosion and Protection Technologies of Oil and Gas Pipelines[D]. Tianjin: Tianjin University, 2007.
- [18] 王玉梅, 刘艳双, 张延萍, 等. 国外油气管道修复技术[J]. 油气储运, 2005, 24(12): 13-16.
- WANG Yu-mei, LIU Yan-shuang, ZHANG Yan-ping, et al. Overseas Repair Technology of Oil and Gas Pipeline[J]. Oil & Gas Storage and Transportation, 2005, 24(12): 13-16.
- [19] KAJIYMA F, NAKANURA Y. Effect of Induced Alternating Current Voltage on Cathodically Protected Pipelines Paralleling Electric Power Transmission Lines[J]. Corrosion, 1999, 55(2): 200-205.
- [20] 杨永. 城市埋地燃气管道腐蚀防护综合评价系统研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2004.
- YANG Yong. The Research on Integrity Assessment System of Corrosion Protection for City Buried Gas Pipeline[D]. Beijing: Beijing University of Chemical, 2004.
- [21] 王玉荣, 贾博. 新型耐磨蚀油管技术在油田中的应用[J]. 非常规油气, 2015, 2(2): 52-55.
- WANG Yu-rong, JIA Bo. Application of New Anti-abrasion Tubing Technology in Oilfields[J]. Unconventional Oil & Gas, 2015, 2(2): 52-55.
- [22] 王春兰. 油气长输腐蚀管道剩余强度评价技术研究[D]. 成都: 西南石油学院, 2003.
- WANG Chun-lan. Study on Residual Strength Assessment Technology for Oil/Gas Transportation Corroded Pipe in Service[D]. Chengdu: Southwest Petroleum Institute, 2003.
- [23] KANAIVIN A, VARLAMOV P, KORZUNIN G S, et al. Analysis of Stress-corrosion Flaws in Main Gas Pipelines Based on the Results of In-tube Nondestructive Testing[J]. Russian Journal of Nondestructive Testing, 2009, 45(5): 317-324.
- [24] 黎洪珍, 罗立然, 李娅, 等. 油管腐蚀原因分析及腐蚀评价[J]. 天然气工业, 2003, 23(z1): 107-110.
- LI Hong-zhen, LUO Li-ran, LI Ya, et al. Analysis of Tubing Corrosion Causes and the Evaluation of Tubing Corrosion[J]. Natural Gas Industry, 2003, 23(z1): 107-110.
- [25] STAROSTIN M, DANA A G, DINNER O, et al. High-temperature Corrosion of Stainless Steels and Ni Alloys during Combustion of Urea-Ammonium Nitrate (UAN) Fuel[J]. Oxidation of Metals, 2017, 87(1): 39-56.
- [26] 马进文, 石明杰, 黄学宾, 等. 油井腐蚀监测技术与防腐[J]. 石油化工腐蚀与防护, 2010, 27(1): 37-39.
- MA Jin-wen, SHI Ming-jie, HUANG Xue-bin, et al. Corrosion Detection Technologies for Oil Wells and Corrosion Protection[J]. Corrosion & Protection in Petroleum Industry, 2010, 27(1): 37-39.
- [27] 花志斌. 油套管腐蚀与防护技术探讨[J]. 中国石油和化工标准与质量, 2013(24): 75.
- HUA Zhi-bin. Oil Casing Corrosion and Prevention Technology[J]. China Petroleum and Chemical Standard and Quality, 2013(24): 75.
- [28] 万里平, 孟英峰, 王存新, 等. 西部油田油管腐蚀结垢机理研究[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2007, 27(4): 247-251.
- WAN Li-ping, MENG Ying-feng, WANG Cun-xin, et al. Mechanism of Corrosion and Scale Deposit of Tubes in Western Oilfield[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2007, 27(4): 247-251.
- [29] BELYAKOV I I, BREUS V I. Analysis of Causes of Erosion-corrosion Wear of the Metal of Internal Surfaces of Watered Regions of Tubes of Heat-exchange Devices[J]. Power Technology and Engineering, 2006, 40(1): 44-49.
- [30] KNYAZ'KIN S A, IOFFE A V, VYBOISHCHIK M A, et al. Special Features of Corrosion Fracture of Tubing Operating in Environments with Elevated Content of Carbon Dioxide[J]. Metal Science and Heat Treatment, 2013, 54(9): 498-503.
- [31] 孙世鹏. 油管腐蚀机理分析与防护措施的实验研究[J]. 石化技术, 2016, 23(3): 258.
- SUN Shi-peng. Study on Tubing Corrosion Mechanism Analysis and Anticorrosion Prevention Measures Experiment[J]. Petrochemical Industry Technology, 2016, 23(3): 258.
- [32] 张亚明, 臧晗宇, 董爱华, 等. 13Cr 钢油管腐蚀原因分析[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2009, 21(5): 499-501.

- ZHANG Ya-ming, ZANG Han-yu, DONG Ai-hua, et al. Corrosion Failure Analysis of 13Cr Steel Oil Pipe[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2009, 21(5): 499-501.
- [33] 尚万宁, 乔玉龙, 闫昭, 等. 鄂尔多斯盆地靖边气田气井油管腐蚀规律与防护对策[J]. 天然气工业, 2013, 33(2): 115-120.
- SHANG Wan-ning, QIAO Yu-long, YAN Zhao, et al. Corrosion Law of Oil Tubings and Prevention Countermeasures in Gas Wells of the Jingbian Gas Field, Ordos Basin[J]. Natural Gas Industry, 2013, 33(2): 115-120.
- [34] 李淑华, 朱晏莹, 毕启玲. H_2S 和 CO_2 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. Oil Tubing Corrosion Mechanism of H_2S and CO_2 and Existing Anticorrosion Technology[J]. Oil Field Equipment, 2008, 37(2): 90-93.
- [35] PARKINS R N. Strain Rate Effects in Stress Corrosion Cracking[J]. Corrosion, 1990, 46(3): 178-189.
- [36] 潘卫军. 埋地管道材料的 H_2S 应力腐蚀研究[D]. 南京: 南京工业大学, 2004.
- PAN Wei-jun. Study on H_2S Stress Corrosion of Buried Pipeline Material[D]. Nanjing: Nanjing University of Technology, 2004.
- [37] SNAPE E. Sulfide Stress Corrosion of Some Medium and Low Alloy Steels[J]. Corrosion -Houston Tx-, 1967, 23(6): 154-172.
- [38] KANE R D. Roles of H_2S in Behaviour of Engineering Alloys[J]. Int Met Rev, 1985, 30(6): 291-301.
- [39] YU Chi, GAO Xiu-hua, WANG Hong-wei. Corrosion Characteristics of Low Alloy Steel under H_2S/CO_2 Environment: Experimental Analysis and Theoretical Research[J]. Materials Letters, 2017, 209: 459-462.
- [40] 吴明菊. CO_2 驱三次采油地面系统的腐蚀研究与治理[J]. 油气田地面工程, 2004(5): 15.
- WU Ming-ju. Corrosion Research and Its Management of Ground System during CO_2 Flooding Tertiary Oil Recovery[J]. Oil-Gasfield Surface Engineering, 2004 (5): 15.
- [41] 刁照金. 原油集输管道腐蚀及剩余寿命研究[D]. 抚顺: 辽宁石油化工大学, 2014.
- DIAO Zhao-jin. Corrosion and Remaining Life Research of Crude Gathering Pipeline[D]. Fushun: Liaoning University of Petroleum Chemical Industry, 2014.
- [42] 龙凤乐, 郑文军, 陈长风, 等. 温度、 CO_2 分压、流速、pH 值对 X65 管线钢 CO_2 均匀腐蚀速率的影响规律[J]. 腐蚀与防护, 2015, 26(7): 290-293.
- LONG Feng-le, ZHENG Wen-jun, CHEN Chang-feng, et al. Influence of Temperature, CO_2 Partial Pressure, Flow Rate, and pH Value on Uniform Corrosion Rate of X65 Pipeline Steel[J]. Corrosion and Protection, 2015, 26(7): 290-293.
- [43] 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, 40(6): 21-25.
- HE Su-juan, CHEN Sheng-qian, ZHAO Da-wei. Corrosion Failure Analysis of L80 Tubing[J]. Oil Field Equipment, 2011, 40(6): 21-25.
- [44] 魏宝明. 金属腐蚀理论及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- WEI Bao-ming. Metal Corrosion Theory and Application[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004.
- [45] MANSOORI H, MIRZAEI R, ESMAEILZADEH F, et al. Pitting Corrosion Failure Analysis of a Wet Gas Pipeline[J]. Engineering Failure Analysis, 2017, 82: 16-25.
- [46] 张震, 梁煜武. 铁在不同 pH 值的 NaCl 溶液中的腐蚀行为[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2008, 20(4): 260-264.
- ZHANG Zhen, LIANG Yu-wu. The Corrosion Behavior of Iron under Different pH Value in NaCl Solution[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2008, 20(4): 260-264.
- [47] 徐增华, 沈忠良, 吴民达, 等. 不锈钢在含氯离子介质中的点蚀和缝隙腐蚀[J]. 机械工程材料, 1982(2): 1-6.
- XU Zeng-hua, SHEN Zhong-liang, WU Min-da, et al. The Pitting and Crevice Corrosion of Stainless Steel in Chloride Medium[J]. Mechanical Engineering Materials, 1982(2): 1-6.
- [48] 于庆波, 孙莹. X70 管线钢点蚀行为研究[J]. 热加工工艺, 2010, 39(2): 1-3.
- YU Qing-bo, SUN Ying. Study on Pitting Behavior of X70 Pipeline Steel[J]. Thermal Processing Technology, 2010, 39(2): 1-3.
- [49] 钱进森, 陈长风, 燕铸, 等. 高温高压及醋酸环境中 H_2S 对油管钢 CO_2 腐蚀行为的影响[J]. 焊管, 2011, 34(10): 9-15.
- QIAN Jin-sen, CHEN Chang-feng, YAN Zhu, et al. Effect of H_2S on CO_2 Corrosion of Oil Tube Steel in High Temperature and High Pressure Environments Containing Acetic Acid[J]. Welded Pipe, 2011, 34(10): 9-15.
- [50] 杨阳玮玮, 施翔, 许新华, 等. 含氯离子硫酸铜溶液中铝表面的点蚀观察[J]. 广州化工, 2015(8): 56-58.
- YANG Yang-yi-wei, SHI Xiang, XU Xin-hua, et al. Observation in the Pitting of Aluminum by Chloride Ions in $CuSO_4$ Solutions[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2015(8): 56-58.
- [51] SZKLARSKA-SMIALOWSKA Z. Pitting Corrosion of Aluminum[J]. Corrosion Science, 1999, 41(9): 1742-1767.
- [52] YAO L, LIU J, LI S, et al. Pit Growth Behavior on Aluminum under Potentiostatic Control[J]. International Journal of Electrochemical Science, 2014, 9(7): 4039-4047.
- [53] MESHCHERYAKOV A V, KUZYUKOV A N, BORSIENKO V A, et al. Investigation of the Corrosion Resistance of Propylene Condenser-cooler Tubes[J]. Che-

- mical and Petroleum Engineering, 1992, 28(5): 332-335.
- [54] 杨双春, 吴芳芳, 张金辉, 等. 管道内防腐技术研究进展[J]. 当代化工, 2012, 41(11): 1242-1245.
YANG Shuang-chun, WU Fang-fang, ZHANG Jin-hui, et al. Research Progress in the Anti-corrosion Technology of Pipeline Internal Wall[J]. Contemporary Chemical Industry, 2012, 41(11): 1242-1245.
- [55] 代佳赞, 唐国强. 浅析井下油管的腐蚀与防腐[J]. 山东化工, 2014, 43(1): 58-60.
DAI Jia-yun, TANG Guo-qiang. Brief Analysis on Downhole Tubing Corrosion and Corrosion Prevention[J]. Shandong Chemical Industry, 2014, 43(1): 58-60.
- [56] 杨蕾, 侯明明. 国内油井防腐油管技术综述[J]. 全面腐蚀控制, 2014, 28(4): 25-27.
YANG Lei, HOU Ming-ming. Anticorrosion Tubing Technology Summary of the Domestic Oil Well[J]. Total Corrosion Control, 2014, 28(4): 25-27.
- [57] 胡建修, 张桂新, 王谦, 等. 一种环保型粉末涂料在油井管中的应用[J]. 腐蚀与防护, 2010, 31(2): 172-173.
HU Jian-xiu, ZHANG Gui-xin, WANG Qian, et al. Application of an Environment-friendly Powder Coating in OCTG[J]. Corrosion & Protection, 2010, 31(2): 172-173.
- [58] 张川, 谌鸿慧, 李雪花, 等. 内衬油管技术的综合应用[J]. 内蒙古石油化工, 2012(21): 103-104.
ZHANG Chuan, CHEN Hong-hui, LI Xue-hua, et al. Comprehensive Application of Inner Oil Tubing Technology[J]. Inner Mongolia Petrochemical Technology, 2012(21): 103-104.
- [59] 王志刚. 陶瓷内衬油管的研究与应用[J]. 中国石油石化, 2016(S1): 100.
WANG Zhi-gang. Research and Application Inner Ceramic Oil Tubing[J]. Chinese Oil and Petrochemical, 2016(S1): 100.
- [60] 李亚光. 输油管道腐蚀原因及防腐措施[J]. 油气田地面工程, 2014, 33(2): 90-91.
LI Ya-guang. Pipeline Corrosion Reason and Corrosion Prevention Measures[J]. Oil-Gasfield Surface Engineering, 2014, 33(2): 90-91.
- [61] 卢绮敏. 油气管道应力腐蚀破裂的原因及防护[J]. 石油规划设计, 2000, 1(2): 42-43.
LU Qi-min. The Reason for Stress Corrosion Cracking of Oil-Gas Pipelines and Protective[J]. Petroleum Planning & Engineering, 2000, 1(2): 42-43.
- [62] 张大全, 高立新, 周国定. 国内外缓蚀剂研究开发与展望[J]. 腐蚀与防护, 2009, 30(9): 604-610.
ZHANG Da-quan, GAO Li-xin, ZHOU Guo-ding. The Research, Development and Prospect of Corrosion Inhibitor in China and Abroad[J]. Corrosion and Protection, 2009, 30(9): 604-610.
- [63] 周晓湘, 刘建平. 酸洗缓蚀剂的应用研究现状及发展趋势[J]. 工业水处理, 2002, 22(1): 16-18.
ZHOU Xiao-xiang, LIU Jian-ping. The Research Status and Development Tendency of Pickling Corrosion Inhibitor[J]. Industrial Water Treatment, 2002, 22(1): 16-18.
- [64] 程伟, 周扬, 古华山, 等. 环境友好型缓蚀剂的研究进展[J]. 石油化工腐蚀与防护, 2015, 32(3): 9-11.
CHENG Wei, ZHOU Yang, GU Hua-shan, et al. The Research Progress of Environmentally Friendly Corrosion Inhibitors[J]. Petroleum and Chemical Corrosion and Protection, 2015, 32(3): 9-11.
- [65] 陈国浩. 二氧化碳腐蚀体系缓蚀剂的缓蚀机理及缓蚀协同效应研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2012.
CHEN Guo-hao. Research on Corrosion Mechanism and Corrosion Synergistic Effect of CO₂ Corrosion System[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2012.
- [66] 王书浩, 孟力沛, 肖铭, 等. 秦京输油管道腐蚀机理分析及腐蚀检测[J]. 油气储运, 2008, 27(2): 36-39.
WANG Shu-hao, MENG Li-pei, XIAO Ming, et al. Analysis on Qinjing Pipeline Corrosion Mechanism and Corrosion Detection[J]. Oil and Gas Storage and Transportation, 2008, 27(2): 36-39.
- [67] 林永学, 陈雷, 王立志. CO₂ 腐蚀环境下油管防腐技术方法初探[J]. 石油钻探技术, 1999, 17(3): 34.
LIN Yong-xue, CHEN Lei, WANG Li-zhi. Discussion on Technology of Anti-corrosion of Tubing in the CO₂ Corrosive Environment[J]. Petroleum Drilling Techniques, 1999, 17(3): 34.