



油气管道 H₂S/CO₂ 腐蚀与防护技术研究进展

李彦鹏¹, 朱世东^{1,2}, 李金灵^{2,3}, 袁军涛⁴

(1. 西安石油大学材料科学与工程学院, 西安 710065; 2. 中国石油集团安全环保技术研究院石油石化污染物控制与处理国家重点实验室, 北京 102206; 3. 西安石油大学化学化工学院 陕西省油气田环境污染与储层保护重点实验室, 西安 710065; 4. 中国石油工程材料研究院有限公司集团石油管及装备材料国家重点实验室, 西安 710077)

摘 要: 针对油气管道日益严重的 H₂S 与 CO₂ 腐蚀问题, 详细综述了 H₂S 单独存在、CO₂ 单独存在以及 H₂S 与 CO₂ 共存条件下油气管道的腐蚀过程, 阐述了 H₂S 与 CO₂ 共存条件下, 耐蚀性管材、缓蚀剂、电化学防护技术和管道内涂层技术等防护措施的特点及实际工程使用中的优势和局限性。

关键词: 油气管道; H₂S; CO₂; 腐蚀; 防护技术

中图分类号: TG172 **文献标志码:** A **文章编号:** 1005-748X(2022)06-0001-06

Research Progress of H₂S/CO₂ Corrosion and Protection Technology for Oil and Gas Tubing

LI Yanpeng¹, ZHU Shidong^{1,2}, LI Jinling^{2,3}, YUAN Juntao⁴

(1. School of Materials Science and Engineering, Xi'an Shiyou University, Xi'an 710065, China; 2. State Key Laboratory of Petroleum Pollution Control, CNPC Research Institute of Safety and Environmental Technology, Beijing 102206, China; 3. Shaanxi Province Key Laboratory of Environmental Pollution Control and Reservoir Protection Technology of Oilfields, School of Chemistry & Chemical Engineering, Xi'an Shiyou University, Xi'an 710065, China; 4. State Key Laboratory for Performance and Structure Safety of Petroleum Tubular Goods and Equipment Materials, CNPC Tubular Goods Research Institute, Xi'an 710077, China)

Abstract: In view of the increasingly serious corrosion problem of H₂S and CO₂ in oil and gas tubing, the corrosion process of oil and gas tubing under the condition of H₂S alone, CO₂ alone and coexistence of H₂S and CO₂ is reviewed in detail. The characteristics and advantages and limitations in practical engineering application of protection measures such as corrosion resistant pipe, corrosion inhibitor, electrochemical protection technology and pipeline inner coating technology are expounded under the condition of coexistence of H₂S and CO₂.

Key words: oil and gas tubing; H₂S; CO₂; corrosion; protection technology

目前, 国内外对石油、天然气等能源的需求日益增长, 我国原油和天然气的开发区域逐渐向环境恶劣的西北和西南等地区推进。早在 20 世纪初, 含 H₂S 天然气储量就已占全球天然气总储量的 1/4。近年来, 随着高硫油田数量的不断增加, 在油田开发过程中, 石油化工设备以及管道均面临着严重的湿 H₂S 腐蚀问题。有研究表明, 湿 H₂S 不仅会导致油

气管道的全面腐蚀, 还会引起氢致开裂 (Hydrogen Induced Cracking, HIC)、台阶状开裂 (Stepwise Cracking, SC)、硫化物应力腐蚀开裂 (Sulfide Stress Corrosion Cracking, SSCC) 与氢鼓泡 (Hydrogen Blister, HB) 等腐蚀现象^[1]。在高温高压的油井环境中, H₂S、CO₂ 与 Cl⁻ 等腐蚀性介质会进一步加速油气管道的腐蚀。美国 Little Greek 油气田管柱在仅投用 5 个月后就发生了穿孔^[2]。在高温高压的含 Cl⁻ 酸性环境中, 镍基耐蚀合金油气管道发生了点蚀^[3]。可见, 在 H₂S 与 CO₂ 的共同作用下, 油气管道易发生穿孔和断裂等问题, 从而导致油气外泄, 不仅危害人身安全和污染环境, 还会造成巨大的经济损失^[4]。

目前, 国内外关于 H₂S 与 CO₂ 的单独腐蚀作

收稿日期: 2020-08-31

基金项目: 国家自然科学基金 (51974245, 21808182); 陕西省重点研发项目 (2020GY128); 研究生创新与实践能力的培养计划立项 (YCS20113056)

通信作者: 朱世东 (1980—), 教授, 博士, 主要从事油气田腐蚀与防护工作, 15929801958, zhusdxt@126.com

用的研究较多,关于其共同腐蚀作用的研究较少。H₂S 与 CO₂ 的分压比会影响溶液的 pH^[5],从而影响油气管道的腐蚀形态^[6]和腐蚀机理^[7-8],其共同腐蚀作用比较复杂,有待进一步研究。

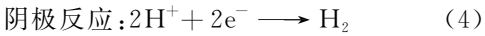
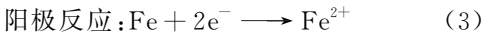
1 H₂S/CO₂ 的腐蚀行为及机理

1.1 单一 H₂S 腐蚀

干燥的 H₂S 并无腐蚀性,但是,在潮湿或游离水环境中 H₂S 会迅速电离出 H⁺,酸化介质的同时,对金属的水解起到了加速作用^[9]。H₂S 在水中的电离反应如式(1)~(2)所示。



金属基体表面发生的反应如式(3)~(4)所示。



总反应式如式(5)所示。



油气管道发生 H₂S 腐蚀的主要产物是 FeS,其作为催化剂会加快油气管道的阳极反应速率。当 FeS 膜层的致密度和黏结性较好、无缺陷或缺陷较少时,FeS 膜层较难从基体表面剥离,介质中的腐蚀性物质无法进入基体表面,这对油气管道的腐蚀起到一定的减缓作用^[10-11]。当 FeS 膜层的致密度较低、分布不均匀和存在缺陷时^[10],介质中的腐蚀性物质会从 FeS 膜层缺陷处进入基体表面,在新腐蚀产物的较大应力作用下,原腐蚀产物层发生开裂甚至剥落,导致基体表面发生严重的局部腐蚀。局部腐蚀区域的腐蚀产物 FeS 作为阴极,金属基体作为阳极^[12-13],构成新的腐蚀电池,进一步加速油气管道的腐蚀。此外,腐蚀产物还有 Fe₉S₈、Fe₃S₄ 和 FeS₂,其产物膜的致密度与油气管道的服役环境(温度、H₂S 含量和 pH)有极大的关系。

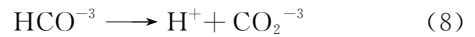
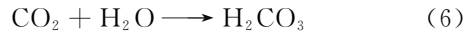
关于 H₂S 腐蚀的影响因素,白真权等^[14]研究表明:在一定的 H₂S 浓度范围内,N80 钢表面会发生局部腐蚀,而且,随 H₂S 含量的升高,其腐蚀产物组分也不同;当 H₂S 质量浓度为 2 mg/L 时,腐蚀产物主要是 FeS 与 FeS₂;当 H₂S 质量浓度为 2~20 mg/L 时,腐蚀产物除 FeS 和 FeS₂ 外,还有少量的硫,当 H₂S 质量浓度升高至 600 mg/L 时,硫含量达到最高^[15]。美国腐蚀工程协会以 H₂S 的临界分压 $P_{(\text{H}_2\text{S})} = 0.0348 \text{ MPa}$ 来区分其腐蚀性的强弱^[16]。当 $P_{(\text{H}_2\text{S})} < 0.0348 \text{ MPa}$ 时,H₂S 腐蚀性较

弱,当 $P_{(\text{H}_2\text{S})} > 0.0348 \text{ MPa}$ 时,H₂S 腐蚀性较强。此外,介质 pH、温度和流速等也都会对 H₂S 的腐蚀性有一定的影响^[17]。马新元^[18]研究表明,H₂S 分压、CO₂ 分压、Cl⁻ 含量及其流速等因素均会影响 H₂S 与 CO₂ 的腐蚀性。王霞等^[19]研究了在 H₂S 与 CO₂ 共存的环境中介质流速对 L360 管线钢腐蚀速率的影响,结果表明介质流速越大,H₂S 与 CO₂ 对 L360 管线钢产生的腐蚀作用越强。

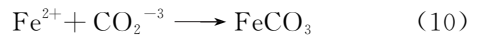
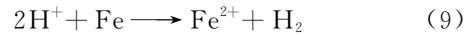
H₂S 腐蚀过程中产生的氢气会向金属基体中扩散,在非金属夹杂物及膜层分层和不连续处聚集,导致氢气压力升高,从而引起氢损伤^[20]。SSCC、尖端裂纹与 HB 等现象是氢损伤的主要腐蚀形式,其中,SSCC 造成的危害最大,破坏性最强,金属油气管道损伤也最大^[21]。王全庭等^[22]研究表明,负电位的硫化亚铁和正电位的高价氧化铁形成了双极性微电池,这使金属基体发生电化学腐蚀和渗氢,在拉应力作用下,基体会发生 SSCC。

1.2 单一 CO₂ 腐蚀

干燥的 CO₂ 没有腐蚀性,其溶于水后才会对部分金属材料有极强的腐蚀性。王珂等^[23]研究表明,在相同的 pH 条件下,CO₂ 溶于水生成的弱酸 H₂CO₃ 的腐蚀性比强酸(如 HCl)的强。目前,许多学者认为,CO₂ 遇水溶解后发生的反应如式(6)~(8)所示^[24]。



水溶液中的部分 H⁺ 与金属基体反应生成 Fe²⁺,Fe²⁺ 会与 CO₃²⁻ 结合生成 FeCO₃,其反应过程如式(9)~(10)所示。



总反应式见式(11)。



关于钢铁在 CO₂ 水溶液中腐蚀的阴极反应有两种观点。DEWAARD 等^[25]认为,腐蚀的阴极反应主要为 H₂CO₃ 的还原反应,而 OGUNDELE 等^[26]认为,腐蚀的阴极反应主要为 HCO₃⁻ 的还原反应。普遍认为,CO₂ 的腐蚀产物 FeCO₃ 与介质结垢产物 CaCO₃ 在金属基体表面的覆盖程度不同会导致局部区域发生电偶腐蚀,进而加速金属基体的腐蚀。

CO₂ 腐蚀是一种常见的局部腐蚀,点蚀是其主

要的局部腐蚀形态,危害性最大,通常用点蚀程度对 CO_2 的腐蚀性进行预测与评价^[27]。XIA 等^[28]研究表明,在含有 CO_2 的溶液中,金属基体表面的 FeCO_3 腐蚀产物膜与无腐蚀区域构成了电偶腐蚀,容易引起点蚀。RIESENFELD 等^[29]和孟玲^[30]研究发现,腐蚀产物 FeCO_3 与水合氧化物均可与金属构成电偶腐蚀。GOPAL 等^[31]探讨了不同剪切应力条件下碳钢的腐蚀行为,结果表明在腐蚀初期,介质流动易引起基体表面发生局部腐蚀,且介质流速越大,局部腐蚀越严重。

CO_2 腐蚀的影响因素较多。孟玲^[30]和姜放等^[32]研究表明:当温度未达到 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 时,油气管道表面未形成腐蚀产物膜,此时腐蚀速率随温度的升高而逐渐增大;随着温度的继续升高,腐蚀产物 FeCO_3 逐渐在金属基体表面沉积,原因是 FeCO_3 溶解度的温度系数为负值,且随温度的升高而降低^[33];当温度升高至 $110\text{ }^\circ\text{C}$ 时,油气管道表面会形成具有保护作用的腐蚀产物膜 FeCO_3 , CO_2 引起的均匀腐蚀逐渐转变为局部腐蚀,且在该温度下 CO_2 引起的局部腐蚀较严重^[34],腐蚀产物膜较厚且松散;当温度高于 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 时,油气管道表面会生成致密度较高和附着力较强的 Fe_2CO_3 和 Fe_3O_4 腐蚀产物膜,油气管道的腐蚀速率有所降低。除温度外, CO_2 分压、介质成分、溶液 pH 和油气管道材质等因素也会对 CO_2 的腐蚀性产生影响。MCINTIRE 等^[35]指出:当 $P_{(\text{CO}_2)} < 0.021\text{ MPa}$ 时,金属基体发生轻微腐蚀;当 $0.021\text{ MPa} < P_{(\text{CO}_2)} < 0.2\text{ MPa}$ 时,金属基体可能会发生点蚀;当 $P_{(\text{CO}_2)} > 0.2\text{ MPa}$ 时,金属基体发生局部腐蚀;当 $P_{(\text{CO}_2)} < 1.4\text{ MPa}$ 时,溶液 pH 随 $P_{(\text{CO}_2)}$ 的增大而减小,基体的腐蚀速率逐渐增大;当 $P_{(\text{CO}_2)} > 1.4\text{ MPa}$ 时, $P_{(\text{CO}_2)}$ 的继续增大对金属基体腐蚀速率的影响较小。

1.3 H_2S 与 CO_2 共同腐蚀

H_2S 与 CO_2 共存条件下的腐蚀过程要比单一腐蚀过程复杂得多,国内外许多学者对此进行了大量研究,在某些方面已形成较为一致的认知。但是,对于 H_2S 与 CO_2 共存条件下油气管道的腐蚀过程仍存在很大争议,其主要争论点在于 H_2S 与 CO_2 共存条件下的分压比界限问题^[36]。

H_2S 与 CO_2 共同腐蚀时会存在明显的竞争协同效应,随着 CO_2 含量的升高,腐蚀过程逐渐受 CO_2 控制,这加速了金属腐蚀的电极反应。 H_2S 对腐蚀过程的影响包括两个方面:(1) 由于 H_2S 的存

在,溶液 pH 降低,阴极析氢反应速率增大,油气管道的 CO_2 腐蚀反应速率增大^[37];(2) 腐蚀产物 FeS 不断被吸附并沉淀在电极表面,紧密包裹电极^[38],从而阻碍 CO_2 腐蚀过程。由此可见,在 H_2S 与 CO_2 共存条件下,油气管道的腐蚀过程与 H_2S 与 CO_2 的分压比有关。

CHOI 等^[39]研究表明,在 H_2S 与 CO_2 共存条件下,腐蚀产物组成由两者分压比决定,由于硫化物比 FeCO_3 稳定,使得腐蚀产物以硫化物为主。KVAREKVAL 等^[40]和梅平等^[41]认为,在 H_2S 与 CO_2 共存条件下,有腐蚀产物 FeS 存在,便不再生成腐蚀产物 FeCO_3 ,此时 H_2S 腐蚀占主导地位。白真权等^[42]与周计明^[43]认为:当 $P_{(\text{H}_2\text{S})} < 7 \times 10^{-5}\text{ MPa}$ 时,腐蚀过程受 CO_2 控制;当溶液温度高于 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 时,金属基体的腐蚀速率由 FeCO_3 腐蚀产物膜的致密度决定,且随着 CO_2 含量的升高,腐蚀速率逐渐增大,腐蚀过程的控制因素逐渐由 H_2S 转变成 CO_2 ^[44]。由此可见, H_2S 与 CO_2 的分压比决定了腐蚀过程,进而对金属基体的腐蚀速率产生影响^[45]。

目前,关于 H_2S 与 CO_2 的分压比对金属基体腐蚀过程的影响有两种观点:(1) SRINIVASAN 等^[45]提出以 $P_{(\text{CO}_2)}/P_{(\text{H}_2\text{S})} = 200$ 为界,当 $P_{(\text{CO}_2)}/P_{(\text{H}_2\text{S})} < 200$ 时,主要以 H_2S 腐蚀为主,当 $P_{(\text{CO}_2)}/P_{(\text{H}_2\text{S})} > 200$ 时,以 CO_2 腐蚀为主,朱世东等^[46]研究发现,在 H_2S 与 CO_2 共存条件下,当 $P_{(\text{CO}_2)}/P_{(\text{H}_2\text{S})} < 200$ 时,以 H_2S 腐蚀为主,优先生成较完整和致密的 FeS 保护膜,对 FeCO_3 保护膜的生成起到一定的阻碍作用,当 $200 < P_{(\text{CO}_2)}/P_{(\text{H}_2\text{S})} < 1\ 200$ 时,以 CO_2 腐蚀为主,主要生成 FeCO_3 保护膜;(2) POTS 等^[47]提出以生成的腐蚀产物来判定,如图 1 所示,当 $P_{(\text{CO}_2)}/P_{(\text{H}_2\text{S})} < 20$ 时,以 H_2S 腐蚀为主,其产物为 FeS ,当 $20 < P_{(\text{CO}_2)}/P_{(\text{H}_2\text{S})} < 500$,腐蚀过程受 H_2S 与 CO_2 共同控制,腐蚀产物为 FeS 与 FeCO_3 ,当 $P_{(\text{CO}_2)}/P_{(\text{H}_2\text{S})} > 500$,以 CO_2 腐蚀为主,腐蚀产物为 FeCO_3 ,且金属基体的腐蚀速率随 CO_2 分压的升高而增大^[48]。但是,研究 H_2S 与 CO_2 分压比对腐蚀过程的影响只在特定条件下才具有实际意义,腐蚀过程还受温度、pH、 Cl^- 含量以及介质流速等因素影响。在同时考虑温度与 $P_{(\text{CO}_2)}/P_{(\text{H}_2\text{S})}$ 对腐蚀过程影响的条件下,有学者提出了经验准则^[48](见图 2)。

2 防护措施

对于现阶段油气管道面临的 $\text{H}_2\text{S}/\text{CO}_2$ 腐蚀问

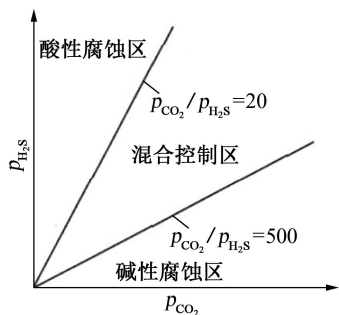


图 1 不同 $P_{\text{CO}_2}/P_{\text{H}_2\text{S}}$ 条件下的腐蚀机制^[47]
Fig. 1 Corrosion mechanism in the condition of different $P_{\text{CO}_2}/P_{\text{H}_2\text{S}}$

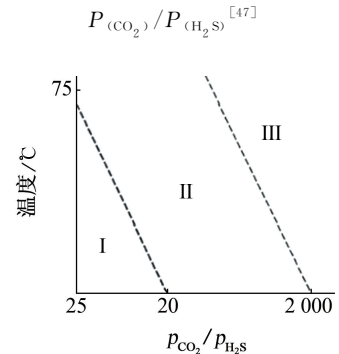


图 2 温度与 $P_{\text{CO}_2}/P_{\text{H}_2\text{S}}$ 的经验准则^[48]
Fig. 2 Experience criteria of temperature and $P_{\text{CO}_2}/P_{\text{H}_2\text{S}}$

题,常用的防腐蚀措施主要有以下几种。

2.1 耐蚀性管材

根据油气管道的服役环境选择不同的材料。金属基体中影响 H₂S 腐蚀的主要化学元素是锰和硫,影响 CO₂ 腐蚀的主要化学元素是镁、钴和铬等,如含铬元素的合金钢在 CO₂ 环境中形成的腐蚀产物膜较均匀、致密,对基体起到一定的保护作用,从而使基体的腐蚀速率有所降低^[49]。另外,含镍、钴和钼等元素的合金钢表面易形成钝化膜,从而增强对基体的保护作用。

以 5%(质量分数)铬含量为临界值来划分低铬钢和高铬钢。低铬钢表面可以形成比较稳定、致密的富铬钝化膜,对于 H₂S 与 CO₂ 的共同腐蚀具有较好的阻碍作用^[39]。GUO 等^[50]研究发现,在钢中加入质量分数为 0.5%~1%的铬元素,有利于提高合金钢的耐蚀性,铬含量不同,合金钢表面生成的腐蚀产物膜的致密度也不同。UEDA 等^[51]研究发现,5Cr 钢在 CO₂ 环境中的使用寿命是普通 J55 碳钢的 4 倍以上。MOLCHAN 等^[52]研究表明,在温度低于 90℃ 的饱和水溶液中,含少量铬元素的合金钢表面会迅速形成稳定的非晶态 Cr(OH)₃ 腐蚀产物

膜,该膜层的稳定性高于相同环境中碳钢表面腐蚀产物膜的稳定性。

油气管道用钢中的铬质量分数通常为 13%~20%,碳质量分数仅为 0.04%。目前,常用的油气管道用钢主要有 13Cr 不锈钢、22Cr 双相不锈钢和 25Cr 双相不锈钢。油田开采环境较为苛刻,普通碳钢无法满足其使用要求,13Cr 不锈钢的耐 Cl⁻ 点蚀性能较差,其余高铬钢的价格较昂贵。为了满足油田开采环境的使用要求,研发出了一种强度高且耐腐蚀性好的超级 13Cr 不锈钢,其碳含量只有 0.02%(质量分数),为了进一步提高其耐蚀性,在钢中还加入了镍、钼、钴和铜等元素^[53]。钼元素可提高超级 13Cr 不锈钢在酸性与碱性溶液中的耐点蚀性能,铜元素可提高其在非氧化环境中的耐均匀腐蚀性能,镍元素可提高其耐应力腐蚀性能^[54]。超级 13Cr 不锈钢油气管道在含 CO₂、H₂S 和 Cl⁻ 的环境中有较好的耐蚀性和韧性,其价格比相同质量和耐蚀性的高铬钢低了近 30%^[54],逐渐取代双相不锈钢。但是,超级 13Cr 不锈钢在实际使用过程中会发生较为严重的点蚀^[55]。赵密锋等^[56]研究表明,超级 13Cr 不锈钢油气管道在高温高压油气井中的使用温度上限值为 180℃,当环境温度超过 170℃ 时,超级 13Cr 不锈钢会发生 SSCC,即超级 13Cr 不锈钢在高温高压油气井环境中的安全使用温度不超过 170℃。雷冰等^[57]结合油田现场情况,分析了高温高压油气井环境中超级 13Cr 不锈钢油气管道的点蚀情况,研究发现在返排残酸阶段,该管道易发生点蚀,处于中温区域(80~100℃)的管段,其表面点蚀坑较多。

2.2 缓蚀剂

咪唑啉类及其复合型缓蚀剂、合成的复配型缓蚀剂以及三相胺类缓蚀剂等均对 H₂S 与 CO₂ 的共同腐蚀具有优良的缓蚀效果。咪唑啉类及其复合型缓蚀剂具有无刺激性气味、耐热性较好和毒性较低等优点,在油气管道防腐蚀方面的应用较为广泛。张捷舒等^[58]合成了新型季铵盐咪唑啉缓蚀剂,主要是对腐蚀过程的阳极反应起到抑制作用,从而保护油气管道,当其添加量为 1.0%(质量分数)时,其缓蚀率可达 96.5%。陈庆国等^[59]研发出二酰胺基吡啶季铵盐缓蚀剂,他能阻隔腐蚀性介质与金属基体接触,当添加量为 50 mg/L 时,其缓蚀率可达 96.91%,对点蚀起到一定的抑制作用。王锦昌等^[60]研发出 CPA-1 新型咪唑啉缓蚀剂,该缓蚀剂不仅抑制了

CO_2 腐蚀的阴极和阳极反应,而且能在 N80 碳钢基体表面形成吸附膜,阻隔基体与腐蚀性介质接触,当添加量为 250 mg/L 时,其缓蚀率达 95%。

2.3 电化学防护技术

点状插入式牺牲阳极可对集输管线内部起到一定的保护作用,空心圆柱体牺牲阳极可对井下管柱起到较好的防护作用,高频脉冲电流可对长套油气管道起到较大的保护深度。张潇祥等^[61]采用高频脉冲电流对 DN200mm 口径以下的管道进行了防护,当系统通电后,电流不断被消耗使管道内壁发生阴极极化,从而对管道内壁起到保护作用。袁森等^[62]发现,高频脉冲电流技术可有效延长管柱的保护深度,该技术已应用于长庆油田,且效果显著。

2.4 管道内涂层技术

目前,国内外使用较多的管道内涂层类型有改进环氧粉末型、改进的环氧树脂型与环氧酚醛型等^[63]。

王珂等^[23]对二氧化碳捕获和封存(Carbon Capture and Storage, CCUS)技术所用的 TK70 和 DPC 两种涂层进行了评价,发现两种涂层均可以隔绝腐蚀性介质与金属油气管道,明显降低了油气管道的腐蚀速率。吴希革^[64]研制出新型改性树脂粉末涂层,具有耐高温、抗渗透和耐腐蚀等性能,可有效抑制 H_2S 、 CO_2 和 Cl^- 对油气管道的腐蚀。

3 结束语

(1) H_2S 主要引起油气管道的应力腐蚀开裂,管道的腐蚀速率与其含量成正比, CO_2 主要引起油气管道的局部腐蚀,管道的腐蚀速率随着 CO_2 分压的增加而增大。

(2) 基于 H_2S 与 CO_2 的分压比,建立 H_2S 与 CO_2 共存条件下的腐蚀理论模型,为减缓油气管道在该环境中腐蚀速率的研究提供理论依据。

(3) 通过合理选材、添加缓蚀剂、电化学防护技术和管道内涂层等措施,并对油气管道进行定期维护、管理与腐蚀程度监测,可进一步延长油气管道的使用寿命,减少安全隐患。

参考文献:

[1] 李明,李晓刚,陈华. 在湿 H_2S 环境中金属腐蚀行为和机理研究概述[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2005, 17(2):107-111.
[2] 赵元雷. 埋地油气管道腐蚀分析[J]. 石化技术, 2016, 23(11):73-85.

[3] 李大朋,张雷,岳小琪,等. G3 合金在高温高 $\text{H}_2\text{S}/\text{CO}_2$ 分压环境下临界点蚀温度研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2017, 46(8):2144-2148.
[4] 刘栓,赵霞,陈长伟,等. 油田输油管线钢 X65 的腐蚀行为研究[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2015, 35(5):393-399.
[5] 孙建波,苏鑫,张勇. 高温高压 $\text{H}_2\text{S}/\text{CO}_2$ 腐蚀产物膜对低铬钢氢渗透行为的影响[J]. 表面技术, 2018, 47(6):17-23.
[6] 郭玉洁,张子如,孙海礁,等. $\text{H}_2\text{S}/\text{CO}_2$ 环境中某油井管腐蚀失效的分析与讨论[J]. 材料保护, 2018, 51(6):120-123.
[7] 尹志福,张永强,拓川,等. 模拟下古气藏工况下抗硫油钢管的 $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$ 腐蚀行为[J]. 材料保护, 2017, 50(11):9-13.
[8] 裘智超,刘翔,赵志宏,等. $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$ 分压比对 BG90SS 材质腐蚀行为的影响[J]. 腐蚀与防护, 2013, 34(11):981-984.
[9] 李欣,李进. 长输天然气气质对管道内腐蚀的影响研究[J]. 石油化工高等学校学报, 2015, 28(2):69-72.
[10] 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, 36(5):1-5, 83.
[11] 朱晏萱. N80 钢硫化氢腐蚀行为研究[D]. 大庆:大庆石油学院, 2008.
[12] 程鹏,黄先球. 管线钢抗硫化氢腐蚀研究进展[J]. 武汉工程职业技术学院学报, 2015, 27(1):32-35.
[13] 姚培芬. 油气管道 CO_2 与 H_2S 腐蚀与防护研究进展[J]. 腐蚀与防护, 2019, 40(5):327-331, 369.
[14] 白真权,李鹤林,刘道新,等. 模拟油田 $\text{H}_2\text{S}/\text{CO}_2$ 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.
[15] 丁银川,苏雪茹. 油井管材料的腐蚀特性研究综述[J]. 云南化工, 2019, 46(8):18-20.
[16] 中国腐蚀与防护学会. 腐蚀科学与防腐蚀工程技术新进展[C]//中国腐蚀与防护学会成立 20 周年论文集(1979~1999)7. 北京:化学工业出版社, 1999.
[17] 《油气田腐蚀与防护技术手册》编委会. 油气田腐蚀与防护技术手册[M]. 北京:石油工业出版社, 1999.
[18] 马新元. 浅析 CO_2 腐蚀和 H_2S 腐蚀的影响因素[J]. 云南化工, 2018, 45(7):84-86.
[19] 王霞,唐佳,陈玉祥,等. 流速对 L360 管线钢在 $\text{H}_2\text{S}/\text{CO}_2$ 环境中腐蚀行为的影响[J]. 表面技术, 2018, 47(2):157-163.
[20] 陈利琼,李卫,马剑林,等. 油气管道的 H_2S 应力腐蚀破裂及防护[J]. 管道技术与设备, 2004(1):39-40, 44.
[21] 闫丽静,董俊华,牛林,等. 铁在含 H_2S 的硫酸溶液中的腐蚀机制研究[J]. 中国腐蚀与防护学报, 1998, 18

- (4):269-275.
- [22] 王全庭,杨晶晶. 克服硫化氢应力腐蚀开裂的几种方法[J]. 石油化工腐蚀与防护,2014,31(5):37-39.
- [23] 王珂,储开建,马彬,等. CO₂ 环境下油管腐蚀与涂层油管应用研究[J]. 表面技术,2016,45(8):1-6.
- [24] HUA Y, BARKER R, NEVILLE A. Comparison of corrosion behaviour for X-65 carbon steel in supercritical CO₂-saturated water and water-saturated/unsaturated supercritical CO₂ [J]. The Journal of Supercritical Fluids,2015,97:224-237.
- [25] DE WAARD C, MILLIAMS D E. Carbonic acid corrosion of steel[J]. Corrosion,1975,31(5):177-181.
- [26] OGUNDELE G I, WHITE W E. Some observations on corrosion of carbon steel in aqueous environments containing carbon dioxide [J]. Corrosion,1986,42(2):71-78.
- [27] 王艳飞,屈撑囤,李金灵,等. 钢在 H₂S-CO₂-Cl⁻ 体系中的腐蚀行为研究[J]. 化工技术与开发,2020,49(5):20-24.
- [28] XIA Z, CHOU K C, SZKLARSKA-SMIALOWSKA Z. Pitting corrosion of carbon steel in CO₂-containing NaCl brine[J]. Corrosion,1989,45(8):636-642.
- [29] RIESENFELD F C, BLOHM C L. Corrosion problems in gas purification units employing MEA solutions[J]. Petroleum Refiner,1950,29(4):141-150.
- [30] 孟玲. 油气管材 CO₂ 腐蚀机理及其防护措施[J]. 热喷涂技术,2017,9(2):63-68.
- [31] GOPAL M, RAJAPPA S. Effect of multiphase slug flow on the stability of corrosion product layer[C]//Corrosion 1999. Houston:NACE,1999.
- [32] 姜放,戴海黔,曹小燕,等. 油套管在 CO₂ 和 H₂S 共存时的腐蚀机理研究[J]. 石油与天然气化工,2005,34(3):213-215,148.
- [33] 王振嘉,牛斌,徐东晓,等. 80SS 钢在模拟气井井筒环境中的腐蚀行为[J]. 腐蚀与防护,2020,41(6):39-42.
- [34] YARO A S, ABDUL-KHALIK K R, KHADOM A A. Effect of CO₂ corrosion behavior of mild steel in oilfield produced water[J]. Journal of Loss Prevention in the Process Industries,2015,38:24-38.
- [35] MCINTIRE G, LIPPERT J, YUDELSON J. The effect of dissolved CO₂ and O₂ on the corrosion of iron[J]. Corrosion,1990,46(2):91-95.
- [36] WANG P Y, WANG J, ZHENG S Q, et al. Effect of H₂S/CO₂ partial pressure ratio on the tensile properties of X80 pipeline steel[J]. International Journal of Hydrogen Energy,2015,40(35):11925-11930.
- [37] ZAFAR M N, RIHAN R H, AL-HADHRAMI L. E-valuation of the corrosion resistance of SA-543 and X65 steels in emulsions containing H₂S and CO₂ using a novel emulsion flow loop[J]. Corrosion Science,2015,94:275-287.
- [38] ZHAO J M, DUAN H B, JIANG R J. Synergistic corrosion inhibition effect of quinoline quaternary ammonium salt and Gemini surfactant in H₂S and CO₂ saturated brine solution[J]. Corrosion Science,2015,91:108-119.
- [39] CHOI Y S, NESIC S, LING S. Effect of H₂S on the CO₂ corrosion of carbon steel in acidic solutions[J]. Electrochimica Acta,2011,56(4):1752-1760.
- [40] KVAREKVAL J, NYBORG R, CHOI H. Formation of multilayer iron sulfide films during high temperature CO₂/H₂S corrosion of carbon steel[C]//Corrosion 2003. [S. l.]:One Petro,2003.
- [41] 梅平,邱小平,艾俊哲. 油气水系统中 N80 钢 CO₂/H₂S 共存腐蚀规律研究[J]. 长江大学学报(自然科学版),2010,7(1):27-29.
- [42] 白真权,李鹤林,刘道新,等. 模拟油田 CO₂/H₂S 环境中 N80 钢的腐蚀影响因素研究[J]. 材料保护,2003,36(4):32-34.
- [43] 周计明. 油管钢在含 CO₂/H₂S 高温高压水介质中的腐蚀行为及防护技术的作用[D]. 西安:西北工业大学,2002.
- [44] 廖柯熹,赵建华,夏凤,等. L360 钢在 H₂S/CO₂ 共存体系中的腐蚀行为及腐蚀预测模型[J]. 腐蚀与防护,2020,41(3):16-21.
- [45] SRINIVASAN S, TEBBAL S. Critical factors in predicting CO₂/H₂S corrosion in multiphase systems [C]//Corrosion 1998. [S. l.]:[s. n.],1998.
- [46] 朱世东,杜明,张骁勇,等. 腐蚀产物膜对石油管材腐蚀行为影响的研究进展[J]. 腐蚀与防护,2019,40(6):428-435.
- [47] POTS B F M, JOHN R C. Improvement on De Waard-Milliams corrosion prediction and application to corrosion management [C]//Corrosion 2002. Houston:NACE,2002.
- [48] 谢文江,魏斌,陈娟利,等. 含 H₂S/CO₂ 气田油套管腐蚀与防护技术[J]. 油气储运,2010,29(2):93-96,74.
- [49] 范亚萍,周怡诺. 不同温度下 H₂S/CO₂ 腐蚀产物膜对 T95 套管腐蚀行为的影响[J]. 表面技术,2016,45(10):180-186.
- [50] GUO S Q, XU L N, ZHANG L, et al. Corrosion of alloy steels containing 2% chromium in CO₂ environments[J]. Corrosion Science,2012,63:246-258.

(下转第 12 页)

- 合膜层的防腐性能[J]. 材料研究学报, 2017, 31(10):751-757.
- [19] 付肖肖,孙瑞雪. 石墨烯对镁合金微弧氧化层结构和耐蚀性影响[J]. 青岛科技大学学报(自然科学版), 2019, 40(1):48-52.
- [20] 张玉林,于佩航,冯作菊,等. 石墨烯添加剂对微弧氧化陶瓷层耐蚀性能的影响[J]. 材料热处理学报, 2017, 38(2):158-163.
- [21] 朱利萍,鲁闯,王志锋,等. 石墨烯对镁合金微弧氧化层结构及性能的影响[J]. 兵器材料科学与工程, 2017, 40(3):59-62.
- [22] ZHAO J M, XIE X, ZHANG C. Effect of the graphene oxide additive on the corrosion resistance of the plasma electrolytic oxidation coating of the AZ31 magnesium alloy[J]. Corrosion Science, 2017, 114: 146-155.
- [23] 谢雄. 氧化石墨烯对 AZ31 镁合金微弧氧化膜层耐蚀性的影响[D]. 北京:北京化工大学, 2016.
- [24] 王渊. 电泳-脉冲电沉积 Ni-石墨烯纳米复合镀层及其性能研究[D]. 西安:西安科技大学, 2018.
- [25] 吴凤霞. 镁合金表面电沉积非金属薄膜制备及其耐腐蚀性能研究[D]. 兰州:兰州理工大学, 2015.
- [26] YAN L C, ZHOU M, PANG X L, et al. One-step in situ synthesis of reduced graphene oxide/Zn-Al layered double hydroxide film for enhanced corrosion protection of magnesium alloys[J]. Langmuir: the ACS Journal of Surfaces and Colloids, 2019, 35(19): 6312-6320.
- [27] 付肖肖,孙瑞雪. AZ31 镁合金表面硅烷/氧化石墨烯复合涂层的制备及其耐蚀性[J]. 青岛科技大学学报(自然科学版), 2018, 39(6):52-57.
- [28] 楚景慧,佟立波,江忠浩. 氧化石墨烯/硅烷自组装涂层对镁合金耐腐蚀和耐磨损性能的影响[J]. 表面技术, 2019, 48(3):62-68.
- [29] 王悦存,周凡,葛延峰,等. 镁合金表面改性与防护研究进展[J]. 中国材料进展, 2020, 39(2):100-112.
- ~~~~~
- (上接第 6 页)
- [51] UEDA M, TAKABE H, NICE P. The development and implementation of a new alloyed steel for oil and gas production wells[C]//Corrosion 2000. Houston: NACE, 2000.
- [52] MOLCHAN I S, THOMPSON G E, LINDSAY R, et al. Corrosion behavior of mild steel in 1-alkyl-3-methylimidazolium tricyanomethanide ionic liquids for CO₂ capture applications[J]. Royal Society of Chemistry Advances, 2014, 4:5300-5311.
- [53] TOSHIYUKI S, HIROSHI H, YASUYOSHI T, et al. Corrosion experience of 13% Cr steel tubing and laboratory evaluation of super 13Cr steel in sweet environments containing acetic acid and trace amounts of H₂S[C]//Corrosion 2009. Houston: NACE, 2009.
- [54] 王少兰,费敬银,林西华,等. 高性能耐蚀管材及超级 13Cr 研究进展[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2013, 25(4):322-326.
- [55] ZHU S D, WEI J F, CAI R, et al. Corrosion failure analysis of high strength grade super 13Cr-110 tubing string[J]. Engineering Failure Analysis, 2011, 18(8): 2222-2231.
- [56] 赵密锋,吕祥鸿,李岩,等. 超级 13Cr 不锈钢油管在油气田苛刻环境中的适用性[J]. 腐蚀与防护, 2019, 40(12):925-928.
- [57] 雷冰,马元泰,李瑛,等. 模拟高温高压气井环境中 HP2-13Cr 的点蚀行为研究[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2013, 25(2):100-104.
- [58] 张捷舒,徐帅,侯大庆,等. 季铵盐咪唑啉缓蚀剂及其性能的研究[J]. 化工技术与开发, 2020, 49(6):37-41.
- [59] 陈庆国,李玲杰,韩文礼,等. 一种二酰胺基吡啶季铵盐的合成及其缓蚀性能[J]. 腐蚀与防护, 2020, 41(2):28-32.
- [60] 王锦昌,林元华,孙志鹏,等. 一种新型的咪唑啉类缓蚀剂 CPA-1 对 N80 钢在 CO₂ 环境下的缓蚀性能评价[J]. 表面技术, 2018, 47(6):1-7.
- [61] 张潇祥,周好斌,王军锋,等. 用于 DN200 口径以下管道内防腐的高频脉冲电流阴极保护技术[J]. 材料保护, 2019, 52(11):146-150.
- [62] 袁森,周好斌,徐伟东. 智能化油井套管阴极保护脉冲电源系统设计[J]. 石油化工腐蚀与防护, 2015, 32(1):8-13.
- [63] 王霞,张仁勇,上官昌淮,等. 两种套管钢在含 CO₂ 模拟油田地层水中的腐蚀行为[J]. 机械工程材料, 2013, 37(5):69-72.
- [64] 吴希革. 改性环氧粉末涂层在酸性油气田管道内防腐的应用[J]. 涂料技术与文摘, 2014, 35(12):11-13.