

某天然气管道内腐蚀原因及防控措施

王冰¹, 刘晓娟², 熊哲¹, 程静静², 杨勃¹, 于长海²

(1.中石油长庆油田分公司第三采气厂, 内蒙古 鄂尔多斯 017300; 2.西安石油大学, 西安 710065)

摘要: **目的** 分析某天然气管线典型管段的腐蚀特性, 明确管线的腐蚀原因及机理。**方法** 采用扫描电镜对管道内壁不同方位的腐蚀形貌进行表面和截面微观观察。采用 X 射线衍射和 EDS 方法进行成分定量分析。结合天然气管道输送天然气成分、清管记录等服役状况进行天然气管线的内腐蚀特性研究。**结果** CO₂ 腐蚀是造成该天然气管道内腐蚀的主要原因, 管段 12 点钟方向腐蚀坑深度约为 0.18 mm, 3 点钟和 6 点钟方向腐蚀坑深度均约为 0.1 mm, 腐蚀产物以 Fe₂O₃ 和 FeCO₃ 为主, 6 点钟方位的腐蚀产物厚度最大, 3 点钟方位的腐蚀产物厚度最小, 3 点钟和 6 点钟方位的腐蚀产物主要以 Fe、O、C 为主, 12 点钟方位的腐蚀产物含有 S 元素, 同时可能存在细菌腐蚀。SiO₂ 是管线内残余的污泥本身所含, 该管道在投入工作前可能已经发生了腐蚀。针对性地提出了相关腐蚀防控措施, 采取措施后换管频率降低了 56%。**结论** 天然气管线存在的内腐蚀多为局部腐蚀, 运行过程中应尽可能地避免腐蚀的发生, 及时采取相应的防控措施, 以免造成不必要的损失。

关键词: 天然气管道; 内腐蚀; 腐蚀产物; CO₂; 防控措施

中图分类号: TG172 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2018)06-0089-06

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2018.06.014

Corrosion Reasons and Control Measures of a Natural Gas Pipeline

WANG Bing¹, LIU Xiao-juan², XIONG Zhe¹, CHENG Jing-jing², YANG Bo¹, YU Chang-hai²

(1.PetroChina Changqing Oilfield Third Gas Plant, Erdos 017300, China; 2.Xi'an Shiyou University, Xi'an 710065, China)

ABSTRACT: The work aims to analyze corrosion characteristics of a typical pipe section of natural gas pipeline, and clarify the cause and mechanism of pipeline corrosion. Scanning electron microscope (SEM) was used for surface and section microscopic observation of corrosion morphology in different positions on inner wall of the pipeline. Quantitative analysis of the composition was carried out in X-ray diffraction and EDS method. Corrosion characteristics in the natural gas pipeline were studied by referring to such service conditions as natural gas composition delivered by the pipeline and pigging records. CO₂ corrosion was the main cause of corrosion in this natural gas pipeline. The corrosion pit in 12 o'clock direction was about 0.18 mm deep, and that in 3 o'clock and 6 o'clock direction was about 0.1 mm. The corrosion products were mainly Fe₂O₃ and FeCO₃. The corrosion products in 6 o'clock direction was the thickest, and those in 3 o'clock direction were the thinnest. The corrosion products in 3 and 6 o'clock direction were mainly Fe, O and C, and the corrosion products in 12 o'clock direction contained S and may be subject to bacterial corrosion simultaneously, SiO₂ was contained in the residual sludge in the pipeline itself, the pipeline may have been corroded before it was put into operation. Relevant corrosion prevention and control measures were put forward specifically, and frequency of pipeline replacement decreased by 56% after adoption of the measures. Internal corrosion of natural gas pipeline is mostly localized corrosion. During operation, corrosion shall be avoided as much as possible, and appropriate

收稿日期: 2018-01-20; 修订日期: 2018-02-25

Received: 2018-01-20; Revised: 2018-02-25

作者简介: 王冰 (1970—), 男, 硕士研究生, 高级工程师, 主要研究方向为气田开发管理建设。

Biography: WANG Bing (1970—), Male, Master, Senior engineer, Research focus: gas field development and management construction.

control measures shall be taken in time to avoid unnecessary losses.

KEY WORDS: natural gas pipeline; internal corrosion; corrosion product; CO₂; prevention and control measures

多年来,管道内腐蚀一直影响着油气管道的安全运行,国内外因管道内腐蚀而引发的油气管线安全事故频频出现^[1-3]。有数据显示,油气管道失效事故中40%以上是由内腐蚀造成的^[4]。四川某管网投产5年来,因腐蚀引起133起安全事故^[5];辽河油田某管道运行10年,由于腐蚀致使全线穿孔^[6]。输气管线内腐蚀不仅会引起管线穿孔、破裂而发生泄漏,降低管线承载能力,甚至会对人民的生命财产造成严重威胁,因此,探究输气管线的内腐蚀机理并及时作出相应的防护措施迫在眉睫^[7-9]。

目前,国内外主要采用ICDA法进行管线内腐蚀的评估,该方法并未考虑管线内涂层的影响,且国内学者的研究大多集中于油气管线外腐蚀、应力腐蚀及点蚀等方面,鲜有人研究管线内腐蚀特性^[10-12]。Mohammadi^[13]通过实验得出管线钢在碱性溶液中更易发生钝化。杨洲等^[14]发现随着H₂S浓度的增大,管线更易发生脆性断裂。梁平^[15]通过实验分析得出,当存在Cl⁻时,SO₄²⁻浓度越大,越会增加点蚀发生的概率。北京科技大学腐蚀与防护中心发现Cl⁻和SO₄²⁻共存时更易致使管线发生腐蚀^[16]。本文对某服役天然气管道的典型方位内壁进行腐蚀特性研究,结合SEM及XRD对腐蚀产物进行成分分析,研究具体的腐蚀机理及原因,并针对性地提出了相应的缓解防护措施。

1 管道运行参数及腐蚀环境和介质

某天然气管道全线总长1050 km,年输量为

32×10⁸ m³,投产于2010年,平均出站温度为40℃,管径规格为φ711×(12.5~20) mm,设计压力10 MPa,管材为X65螺旋缝埋弧焊钢管,管线采用AW-01内涂层及3PE外涂层。管线经过区域地层有山区、丘陵、平原,且多处穿越公路铁路。供检测管段长74 km,输量为800×10⁴ m³/d,实际运行压力为4~9.2 MPa,沿线经过2个站场,3座阀室,4个隧道,所输送介质流速为2~5 m/s。该管道运行作业3年后,换管作业时发现AB段内壁存在较为严重的腐蚀现象,据ICDA方法评估得出AB管段处最易发生腐蚀,此段管线埋深在1.2~1.5 m,最小屈服强度为450 MPa,附近填埋土质为黄砂石土。

该管道输送的天然气主要成分为C₂H₄(含量为92%左右),且含有少量的水和CO₂。根据国标GB17820—2012《天然气》:水露点温度在管线交接处应低于最低环境5℃。依据往年运行经验,该管线环境温度最低地区的冬季气温低至0℃左右,即管道首站的水露点温度值应该低于-5℃。但是各种因素限制使得首站的水露点温度高于-5℃,因此大大提高了管道运行过程中天然气析水的可能性,为腐蚀的发生提供了良好的介质环境。

分析天然气管道近年来清管排污统计数据(如表1所示)可以看出,管线内明显存在积水,积水与CO₂共存对管道内腐蚀营造了先决条件。

表 1 天然气管道历年清管排污统计表

Tab.1 Statistical table of natural gas pipeline pollutant sewage

Time	Pipe mileage/km	Sewage volume/m ³	Dust amount/kg	Ice water mixture volume/kg	Sludge/kg
2012	895.68	547	2048		
2013	636.39	124	25		10
2014	636.39	259		1142	
2015.4	325.35	534			
2015.10	636.39	126	10	759	
Total		1590	2083	1091	10

2 管道的内腐蚀情况分析

2.1 腐蚀宏观形貌

为了弄清AB段更换管段内表面发生的腐蚀类型、腐蚀产物下蚀坑的发展方式以及蚀坑形貌等,收

集腐蚀样品并结合ISO 8407—2009的推荐方法对管线内表层的腐蚀产物进行观察,结果如图1所示。对比试样表面酸洗前后的形貌可以发现,酸洗前后试样表面均分布有小鼓泡状腐蚀产物以及小麻点坑,表明该处管段发生了较为轻微的局部坑点腐蚀。

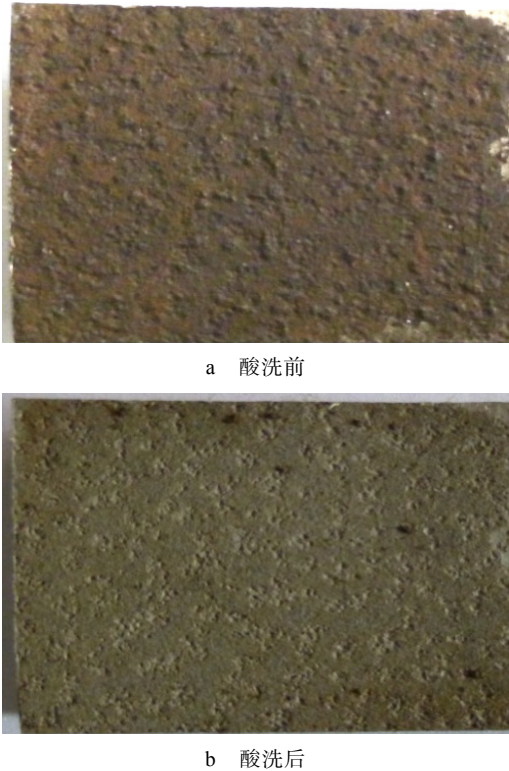


图 1 AB 段管道内表面 12 点钟方向（顶端）酸洗前后的腐蚀形貌

Fig.1 Corrosion morphology of AB section in 12 o'clock direction (top) on pipe surface before (a) and after (b) pickling

2.2 腐蚀微观形貌

为了进一步观察表面腐蚀产物的形貌、组成以及点蚀坑形态，通常将 SEM 和 EDS 结合使用，检测形貌的同时进行元素的原子分数和质量分数分析。管道表面不同方位（3、6、12 点钟方位）腐蚀产物的形貌如图 2 所示。

图 3—图 5 为更换管段不同方位的截面形貌分析图，表 2—表 4 为对应方位的 EDS 分析结果。从分析结果可以看出，管段不同方位处的腐蚀产物均存在于孔隙中，其明显为局部腐蚀的发生和发展提供了有利条件。截面微观形貌显示，不同方位都发生了不均匀腐蚀行为，12 点钟方向腐蚀坑深度约为 0.18 mm，3 点钟和 6 点钟方向腐蚀坑深度均约为 0.1 mm，6 点钟方向的腐蚀产物厚度最大，3 点钟方向的腐蚀产物厚度最小，同时 12 点钟方向的腐蚀产物中夹杂有黑色腐蚀产物。根据 EDS 结果可以看出，该段管线 3、6 点钟方向的腐蚀产物主要含有 Fe、O、C，12 点钟方向的黑色腐蚀产物含有 S，并推测 S 以 Fe 的硫化物存在。

2.3 腐蚀产物分析

历年来清管记录证实，管道内存在液态积水，结合天然气介质成分和输送工艺参数可知，输送气体中

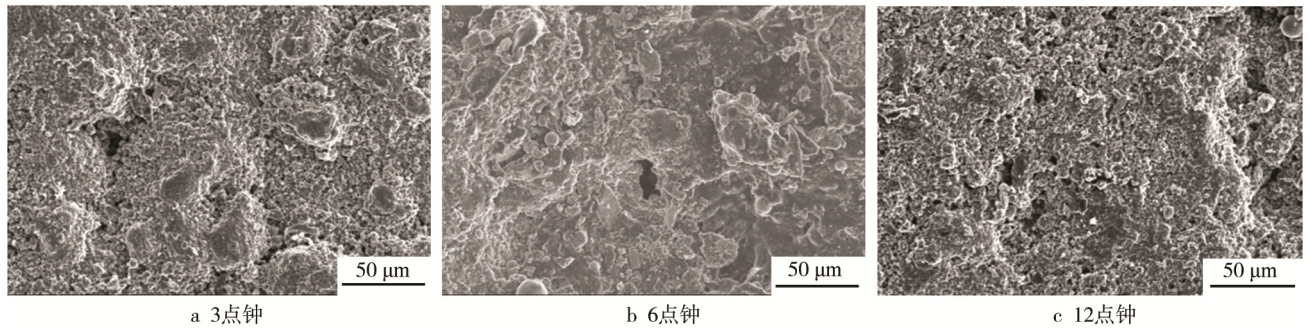


图 2 AB 段更换管段表面腐蚀产物的微观形貌

Fig.2 Microstructure of surface corrosion products in AB replacement section: a) in 3 o'clock, b) 6 o'clock, c) 12 o'clock direction

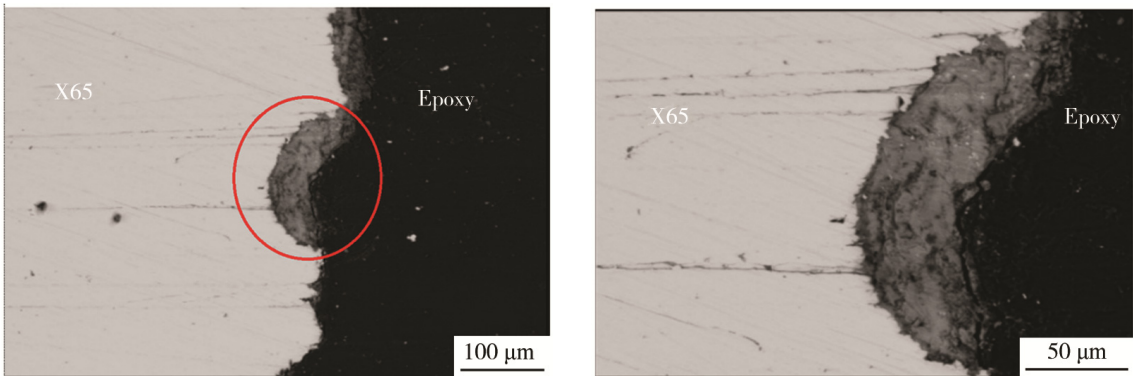


图 3 AB 段更换管段 3 点钟方向截面形貌分析图

Fig.3 Cross-sectional morphology analysis of in 3 o'clock direction in AB replacement section

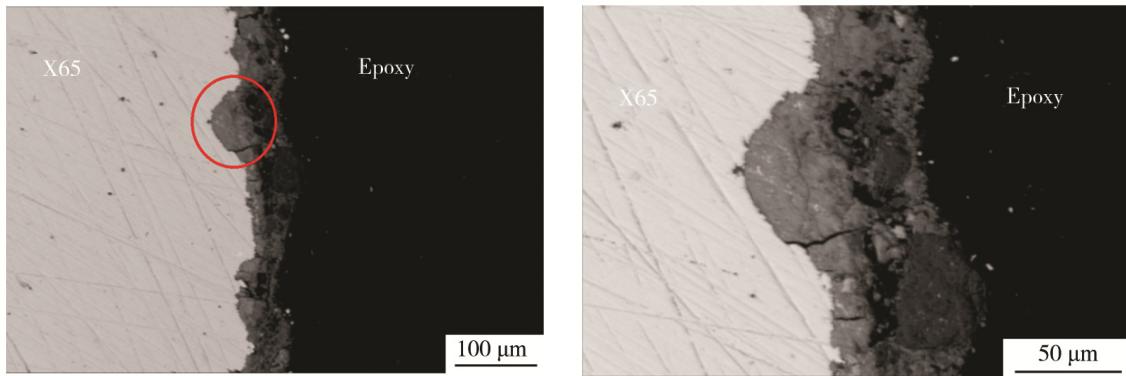


图 4 AB 段更换管段 6 点钟方向截面形貌分析图
Fig.4 Cross-sectional morphology analysis of AB replacement section in 6 o'clock direction

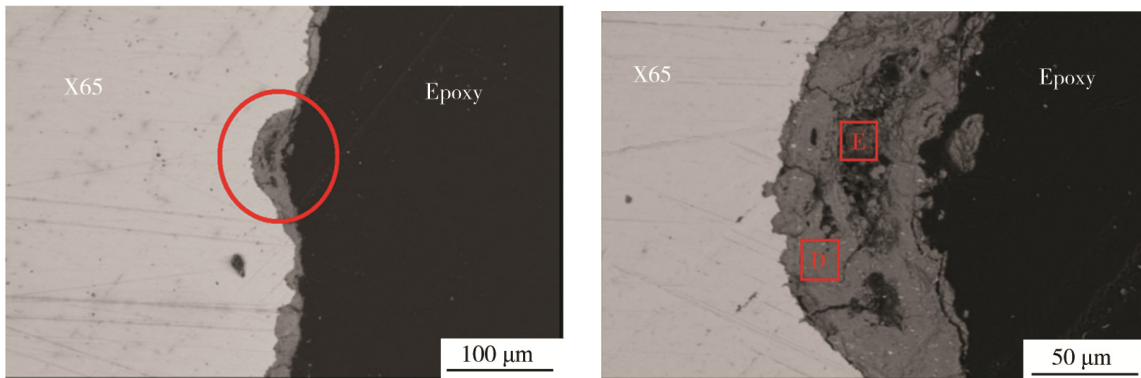


图 5 AB 段更换管段 12 点钟方向截面形貌分析图
Fig.5 Cross-sectional morphology analysis of AB replacement section in 12 o'clock direction

表 2 AB 段更换管 3 点钟方向截面腐蚀产物 EDS 分析结果
Tab.2 EDS analysis results of cross-sectional corrosion products in 3 o'clock direction in AB replacement section

Elements	Wt%	At%
C	34.30	54.98
O	22.80	30.08
Fe	43.60	16.72

表 3 AB 段更换管 6 点钟方向截面腐蚀产物 EDS 分析结果
Tab.3 EDS analysis results of cross-sectional corrosion products in 6 o'clock direction in AB replacement section

Elements	Wt%	At%
C	25.44	46.25
O	25.25	34.47
Fe	49.31	19.28

表 4 AB 段更换管 12 点钟方向截面腐蚀产物 EDS 分析结果
Tab.4 EDS analysis results of cross-sectional corrosion products in 12 o'clock direction in AB replacement section

Elements	D area		E area	
	Wt%	At%	Wt%	At%
C	32.68	56.32	58.49	76.85
O	26.24	33.45	16.65	18.56
Fe	42.32	15.86	23.98	6.52
S			0.62	0.30

含有超过 1%的 CO₂，且其分压已达到中等腐蚀范围。积水和 CO₂ 的存在提供了物质条件，在压力适合的情况下极易造成管道的局部腐蚀。如果在管道水压试验中没有对试压水进行除氧和杀菌，且水压试验完成后，又没有及时对管道进行清理和干燥，致使管道在投入工作前就存在部分积水，会导致溶解氧腐蚀和细菌腐蚀，形成铁的氧化物等腐蚀产物。如果管线运行投产前未被腐蚀，且投产后现场操作工艺中也不会导致溶解氧的进入，那么初步推断 Fe₂O₃ 是由于所截管道试样在运输和储存过程中与空气中的 O₂ 发生吸氧腐蚀或者腐蚀产物被氧化而产生的。管道腐蚀主要是由运行过程中 CO₂ 腐蚀造成的，腐蚀形态以局部腐蚀为主。

通过 EDS 分析结果确定管段 12 点钟方位(顶部)的腐蚀产物有 FeCO₃、Fe₂O₃、SiO₂ 等，其中 FeCO₃ 占主要组分，因此可以推断该处管段顶部发生了较为严重的 CO₂ 腐蚀，对应腐蚀产物为黑褐色物质，同时 Fe 或 Fe 的腐蚀产物暴露于空气中被氧化，会产生少量的 Fe₂O₃。腐蚀产物中 SiO₂ 的存在可能是由于管线内残余的污泥本身所含。结合 EDS 分析结果发现，有 S 元素存在于管线顶部腐蚀产物中，推测可能有硫酸盐还原菌的存在。管线 3 点钟和 6 点钟方位的腐蚀产物主要以 FeCO₃ 为主，并含有少量泥沙，即 3 点钟

区域的腐蚀同样以 CO_2 腐蚀为主, 同时 6 点钟方位有少量的 Fe_2O_3 和泥沙, 没有发现微生物腐蚀的腐蚀产物。

2.4 防控措施

研究确定了该天然气管段主要发生了 CO_2 腐蚀, 针对管道状况, 应采取以下相应措施以确保管道的正常运行:

1) 管线试压时尽可能使用干净水源, 注入管道前应加注缓蚀剂、脱氧剂和杀菌剂, 避免溶解氧腐蚀和微生物长期滞留导致的细菌腐蚀。试压完成后及时进行管道内部脱水和干燥处理。

2) 监控管输天然气中含水量, 结合实际输送工况及环境条件的变化, 确保管输天然气水露点达标。

3) 增加清管作业频率, 以便及时清除内部积水, 开展污水的分析和细菌测试以便判断腐蚀风险。

4) 可以适当采取非开挖手段预判有可能存在积水和腐蚀的区段, 必要时进行管壁超声壁厚检测, 从而降低腐蚀穿孔的风险。

针对天然气管道内腐蚀的情况, 对典型腐蚀管段先行试用了上述措施, 通过换管作业记录发现, 换管频率降低了 56%。换管后检查管道, 管道内腐蚀情况比采取措施前明显减少, 防控措施效果良好。

3 结论

通过对天然气管道 AB 段所取管道试样内表面残余物质进行观察、物相组成分析, 残余物质为腐蚀产物, 去除腐蚀产物后管道内壁均匀分布较浅的麻点腐蚀坑, 确定管道内壁发生了较为轻微的局部腐蚀。结合天然气介质成分以及输送工艺参数 (A 管道首站) 进行研究分析, 确定了管道发生内腐蚀的原因:

1) 管道内液态水的存在及输送气体介质中 CO_2 的存在为管道内壁发生腐蚀提供了前提条件, 腐蚀形态往往以局部腐蚀为主。

2) 通过微观观察及 EDS 分析结果显示管段发生了较为严重的 CO_2 腐蚀, 腐蚀后产物主要以 FeCO_3 为主, 可能有硫酸盐还原菌的存在致使细菌腐蚀, SiO_2 可能是管线内残余的污泥本身所含。

3) Fe_2O_3 初步推断为所截管道试样在运输和储存过程中与空气中的 O_2 发生吸氧腐蚀或者腐蚀产物被氧化产生的, 管道在投入工作以前可能已经发生了腐蚀。

参考文献:

- [1] 赵秀雯, 柴建设. 城市埋地天然气管道系统脆弱性评估指标研究[J]. 中国安全生产科学技术, 2011, 7(7): 92-96.
- ZHAO Xiu-wen, CHAI Jian-she. Study on Indicators

of Vulnerability Assessment for City Buried Gas Pipeline System[J]. Journal of Safety Science and Technology, 2011, 7(7): 92-96.

- [2] 涂明跃, 葛艾天. 陕京管道防腐蚀有效性管理[J]. 腐蚀与防护, 2010, 31(6): 478-480.
- TU Ming-yue, GE Ai-tian. Effectiveness Management of Shaan-jing Pipeline Corrosion Control[J]. Corrosion & Protection, 2010, 31(6): 478-480.
- [3] 艾志久, 范钰玮, 赵乾坤. H_2S 对油气管材的腐蚀及防护研究综述[J]. 表面技术, 2015, 44(9): 126-128.
- AI Zhi-jiu, FAN Yu-wei, ZHAO Qian-kun. Review on H_2S Corrosion of Oil Gas Tubing and Its Protection[J]. Surface Technology, 2015, 44(9): 126-128.
- [4] 王海秋, 张昌兴, 李双林, 等. 油气管道腐蚀失效概率统计与预测模型[J]. 油气田地面工程, 2007, 26(4): 14.
- WANG Hai-jiu, ZHANG Chang-xing, LI Shuang-lin, et al. Corrosion Failure Probability Statistics and Prediction Model of Oil and Gas Pipeline[J]. Oil-Gas Field Surface Engineering, 2007, 26(4): 14.
- [5] 姬鄂豫, 陈海玲. 油气集输管道腐蚀的防治方向及安全检测[J]. 油气田地面工程, 2013, 32(1): 42-43.
- JI E-yu, CHEN Hai-ling. The Direction of Pipeline Corrosion Prevention and Safety Inspection of the Oil and Gas[J]. Oil-Gas Field Surface Engineering, 2013, 32(1): 42-43.
- [6] TEFASHE U M, DAUPHIN-DUCHARME P, DANAIE M, et al. Localized Corrosion Behavior of AZ31B Magnesium Alloy with an Electrodeposited Poly (3,4-Ethylenedioxythiophene) Coating[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2015, 162(10): 536-544.
- [7] SANTANA J J, GONZALEZ G J, IZQUIERDO J. Sensing Electrochemical Activity in Polymer-coated Metals during the Early Stages of Coating Degradation by Means of the Scanning Vibrating Electrode Technique[J]. Corrosion Science, 2010, 52(12): 3924-3931.
- [8] 赵欧, 张鹏. 长输天然气与城市燃气管道风险评价指标体系比较分析[J]. 管道技术与设备, 2012(1): 12-14.
- ZHAO Ou, ZHANG Peng. Comparative Analysis of the Index System for an Assessment of Long-distance Natural Gas and City Gas Pipeline Risk[J]. Pipeline Technique and Equipment, 2012(1): 12-14.
- [9] 张培, 赵旭辉, 唐聿明, 等. 铝阳极氧化膜的微观结构及沸水封闭处理对膜层显微硬度的影响[J]. 表面技术, 2013, 42(5): 45-51.
- ZHANG Pei, ZHAO Xu-hui, TANG Yu-ming, et al. Influence of Microstructure and Water Sealing on Microhardness of the Anodic Film on Aluminum Alloy[J]. Surface Technology, 2013, 42(5): 45-51.
- [10] ZHONG Ye-sheng, SHI Li-ping, LI Ming-wen, et al. Characterization and Thermal Shock Behavior of Composite Ceramic Coating Doped with ZrO_2 Particles on TC4 by Micro-arc Oxidation[J]. Applied Surface

- Science, 2014, 311: 158-163.
- [11] 徐滨士, 朱绍华, 刘世参. 材料表面工程[M]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 2005: 236-238.
XU Bin-shi, ZHU Shao-hua, LIU Shi-can. Materials Surface Engineering[M]. Harbin: Harbin Institute of Technology Press, 2005: 236-238.
- [12] 刘妍. AZ91D 镁合金微弧氧化工艺及成膜机理研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2012.
LIU Yan. Study on Microarc Oxidation Process and Film Formation Behavior of AZ91D Magnesium Alloy [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2012.
- [13] MOHAMMADI F, ELIYAN F F, ALFANTAZI A. Corrosion of Simulated Weld HAZ of API X-80 Pipeline Steel[J]. Corrosion Science, 2012, 63: 323-333.
- [14] 杨洲, 黄彦良, 霍春勇, 等. 管线钢在含 H_2S 的 $NaCl$ 溶液中氢渗透行为的研究[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2005, 17(5): 317-319.
YANG Zhou, HUANG Yan-liang, HUO Chun-yong, et al. Hydrogen Permeation for a Pipeline Steel in $NaCl$ Solutions Containing H_2S [J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2005, 17(5): 317-319.
- [15] 梁平. SO_4^{2-} 对 X80 管线钢在含 Cl^- 的 $NaHCO_3$ 溶液中点蚀行为影响[J]. 腐蚀与防护, 2010, 31(5): 362-364.
LIANG Ping. Effect of SO_4^{2-} on Pitting Corrosion Behavior of X80 Pipeline Steel in $NaHCO_3$ Solution Containing Cl^- [J]. Corrosion & Protection, 2010, 31(5): 362-364.
- [16] 张新, 杜翠薇, 李晓刚, 等. 含 Cl^- 、 SO_4^{2-} 溶液中 X70 管线钢缝隙的阴极极化行为[J]. 北京科技大学学报, 2007, 29(4): 66-69.
ZHANG Xin, DU Cui-wei, LI Xiao-gang, et al. Cathodic Polarization Behavior of An X70 Pipeline Steel Crevice in Solution Containing Cl^- and SO_4^{2-} [J]. Journal of University of Science and Technology Beijing, 2007, 29(4): 66-69.