

油气集输用热塑性塑料气体渗透性研究现状

李厚补¹ 张学敏² 毛学强³ 戚东涛¹ 李振禄³ 王明冲³

1. 石油管材及装备材料服役行为与结构安全国家重点实验室, 陕西 西安 710077;
2. 长安大学材料学院, 陕西 西安 710064;
3. 中国石油塔里木油田公司, 新疆 库尔勒 841000

摘 要:耐腐蚀性能优良的热塑性塑料内衬复合管在含 H_2S/CO_2 油气集输领域的应用受到广泛关注。但在使用过程中, 气体组分在热塑性塑料中的渗透导致部分内衬起泡失效, 或逸出外界环境, 给管线运行和生态环境带来安全隐患。系统分析了热塑性塑料渗透性的国内外研究现状, 发现当前对油气集输环境下油气耦合介质在热塑性塑料中的渗透过程及规律等科学问题的解释还未见报道, 而更未涉及对油气集输条件下热塑性塑料渗透机理的研究。建议应在充分考虑油气介质耦合作用、材料结构形态、外界物理场作用的基础上, 全面、系统地研究油气多相介质在热塑性塑料中的渗透规律, 建立材料在实际应用工况条件下的渗透率计算公式。同时, 结合软件计算模拟, 揭示油气耦合介质在热塑性塑料中的渗透机理。该研究不仅能为现有常用热塑性塑料的耐介质渗透性提供判定依据, 还可为高阻隔热塑性内衬材料的研发提供借鉴。

关键词:热塑性塑料; 渗透机理; 油气环境; 集输; 渗透系数; 酸性气体; 起泡

DOI:10.3969/j.issn.1006-5539.2016.01.018

0 前言

含 H_2S 天然气已成为中国天然气资源的重要组成部分。特别是近几年川东北天然气田、塔里木塔中 I 号气田、长庆靖边等含硫气田的大规模发现, 为“川气东送”、“西气东输”工程的加快部署带来了资源保证^[1]。对于集输用管线, 普通碳钢管在这类酸性环境中(含 H_2S/CO_2)腐蚀非常严重, 若直接采用抗硫合金管线成本非常高, 而采用抗硫碳钢管线加注缓蚀剂的方法管理难度大, 在高流速输气管线上的应用效果也有待进一步证实。近年来, 耐蚀性优良的非金属管正成为含硫油气输送的一个重要选择^[2]。美国、加拿大油田自 20 世纪 70 年代开始, 在油田中采用非金属管进行含硫油气输送管道的防腐设计。自 20 世纪 90 年代以来, 中国开始在油气集输管线中试用非金属管, 如四川磨溪气田、中石化西北局塔河油田的含硫混输用单井管线, 塔里木油田

和长庆油田天然气输送管线等。油气集输用非金属管最早采用的是以玻璃钢为代表的增强热固性塑料管^[3], 但这类管材抗冲击性和接头密封性比较差, 存在冲击破坏、接头气体渗漏的风险, 因此主要在一些低压输气环境中试用。

热塑性塑料的优点在于具有良好的弹性和耐压缩变形性, 优异的耐环境、耐老化性及耐油耐溶剂性, 优良的加工性等。以热塑性塑料作为内衬的增强复合管可有效解决含气介质集输用增强热固性非金属管的抗冲击及接头密封性差的问题, 成为地面, 尤其是海洋油气集输用最具发展潜力的非金属管材^[4]。热塑性塑料如聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)、聚苯乙烯(PS)等是以热塑性聚合物树脂为主要成分, 添加各种助剂配制而成的塑料。在使用过程中, 气体分子的自由运动通常会在其表面发生吸附、扩散等渗透现象。据报道, 在高温、高压酸

收稿日期: 2015-04-24

基金项目: 国家自然科学基金项目“油气耦合介质在热塑性塑料中的渗透特性及机理研究”(51304236)

作者简介: 李厚补(1981-), 男, 江苏沛县人, 博士, 高级工程师, 主要从事油气田用非金属与复合材料管材方向研究。

性环境集输状态下,与各种气体(CH_4 、 H_2S 、 CO_2 等)充分接触的热塑性塑料内衬容易起泡失效^[5-6]。其原因是气体组分在材料表面大量吸附后渗透进入内衬层,长期作用下,材料内部积聚的气体压力与管道运行压力趋于平衡。当管线因检修等原因突然降压时,热塑性塑料内气体体积瞬间膨胀,从而在管材内表面形成较多的“气泡”。国内某油田含硫油气集输用热塑性塑料内衬复合管,在投用约2 a后发现类似起泡现象(图1),导致管线在后续清管时发生堵管而报废。

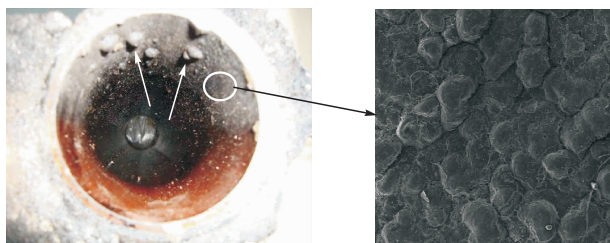


图1 国内某油田含硫油气集输管线热塑性塑料起泡失效

此外,吸附在热塑性塑料内衬表面的气体介质将沿管材径向发生扩散,进而腐蚀复合管的金属增强层^[5],导致管线承压能力降低^[7],引发恶性事故和生态破坏。因此,用于油气集输的热塑性塑料内衬复合管通常需进行特定的结构设计,如增设排气阀(venting valve)等^[8],但在增加成本的同时仍难以完全消除管线运行的安全隐患。

综上所述,气体介质在热塑性塑料中的渗透是造成材料失效,进而影响管线安全运行的本质原因。本文系统分析国内外热塑性塑料气体渗透性的研究现状,总结气体渗透性研究存在的不足,提出油气集输环境用热塑性塑料渗透性研究建议,为油气田集输用热塑性塑料的选材评价和优化控制提供借鉴。

1 油气集输渗透性研究存在问题

如前所述,热塑性塑料内衬复合管作为油气集输管材时,气体介质分子通常会在其表面发生吸附、扩散等渗透现象,这是造成材料失效,影响管线安全运行的本质原因。但深入分析不难发现油气集输渗透性研究仍存在如下问题:

1)在油气集输特殊环境下,液相石油通常在热塑性塑料中发生溶胀现象,这对多组分气体的渗透特性和机理影响如何?

2)油气耦合介质在不同种类和结构形态的热塑性塑料中的渗透行为和速率是否相同?

3)温度、压力等环境条件对油气耦合介质在材料中的渗透将产生怎样的影响?

对以上问题的解答,不仅能为现有常用热塑性塑料

的渗透性能提供判定依据,更为高阻隔热塑性内衬材料的研发建立理论基础,是预防热塑性塑料内衬复合管在油气集输领域发生失效的根本所在。

2 国内外研究现状

气体分子在聚合物材料中的渗透过程通常分为溶解、扩散、解吸三个阶段。即:高压气体吸附(溶解)进入材料的高压侧表面,渗透的气体分子在压差作用下向材料内部扩散,最后从低压侧表面解吸。气体溶解过程符合亨利定律^[9]:

$$C = Sp \quad (1)$$

式中: C 为单位体积聚合物材料所溶解的气体体积, cm^3 (STP) cm^{-3} ; p 为外界压力,MPa; S 为溶解系数, cm^3 (STP) $\text{MPa}^{-1}\text{cm}^{-3}$ 。

气体扩散过程则可用菲克定律来描述:

$$q = -D \frac{dC}{dx} \quad (2)$$

式中: dC/dx 为气体浓度梯度; D 为扩散系数, $\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$; q 为单位时间、单位面积的气体透过量, cm^3 。根据以上公式可得出气体通过聚合物材料的“稳态”渗透系数 P 的计算公式:

$$P = DS \quad (3)$$

以上溶解-扩散机理是过去几十年来,描述气体在聚合物中渗透行为最为广泛接受的机理模型。根据这个机理,小分子在聚合物材料中的渗透过程由聚合物本身和渗透介质共同决定。因此,当前对热塑性塑料渗透性能的研究主要围绕以下几方面进行。

2.1 介质特性影响

不同种类的小分子气体,如 CH_4 、 H_2 、 N_2 、 O_2 、 CO_2 等,在聚合物材料中的渗透特性得到了广泛研究^[9-20]。结果发现,气体分子的类型和大小是影响其渗透过程的重要因素。Teplyakov等人^[10]在大量试验结果的基础上,建立了气体介质有效直径 d_{eff} 及其扩散系数 D 之间的关系式:

$$\ln(D) = K_1 - K_2 d_{\text{eff}}^2 \quad (4)$$

其中, K_1 、 K_2 是聚合物材料的化学性能和物理性能常数。这个关系模型可通用于玻璃态、橡胶态聚合物以及均聚物、共聚物^[9]。对于球形分子,如Ar、 CH_4 、 C_3H_8 ,描述分子间作用力的兰纳-琼斯(Lennard-Jones)距离可认为是分子的有效直径^[11]。对于线性分子,如 N_2 、 CO_2 等,既可以简化为球形分子,又可以将分子单节点的兰纳-琼斯(Lennard-Jones)距离作为有效直径。由此可以看出,扩散系数的对数与气体分子有效直径的平方基本成线性关系,即扩散系数随分子尺寸(直径)的增大而降低。

与永久性气体(如 H_2 、 N_2 、 O_2 等)在聚合物材料中的渗透不同,可凝性气体(如水蒸气)在常温下易凝聚,并且渗透分子与聚合物链段之间,以及渗透分子之间存在相互作用,因此在聚合物中的渗透表现出其特殊性^[12]。研究水蒸气在不同结构聚砜膜(PSF)中的吸附特性发现,由于水分子之间及水分子与聚合物分子之间存在相互作用,水蒸气在聚合物膜中的渗透可能存在成簇迁移和溶胀两种行为^[11]。成簇迁移使渗透组分尺寸增大,气体扩散系数下降;而聚合物发生溶胀使渗透物质扩散系数增加,气体渗透速率提高。这两种行为将使水分子在聚合物膜中的渗透偏离理想状态下的亨利定律。

2.2 聚合物本质结构影响

聚合物材料的自由体积和链段运动能力决定了其渗透性能的好坏^[14]。自由体积即分子间的空隙,以大小不等的空穴无规分布在聚合物中,提供了分子的活动空间。聚合物链段运动能力受材料不饱和度、交联度、取代基类型和结晶度等因素影响^[14]。Katoch S 等人^[15]研究发现,聚合物骨架的不饱和部分可为链段的运动提供场所,而交联饱和后则会限制它的运动。因此,材料扩散性能随不饱和度和交联度的增加而下降。

Espeso J 等人^[16]认为高分子侧链上取代基的极性、大小、长短等对分子链的刚性、分子间的相互作用都有一定影响。主链和侧链上的基团大小及形状决定了材料的一些基本性质(诸如堆积密度和刚性),进而影响渗透性。另外,聚合物的分子量大小对其渗透过程也有明显影响。玻璃态聚合物中链端的存在本来可为渗透分子提供吸附场所,但随分子量的增加,链端数量不断降低,导致分子扩散更加困难^[14]。

聚合物的结晶度是另一个影响气体透过性的重要因素。溶解度与结晶度的关系为 $S = S_a X_a$,式中 S_a 为聚合物全部处在非晶态时的溶解度, X_a 为聚合物非晶区所占的体积分数^[17]。高分子材料内的扩散也主要发生在非晶区,扩散系数与结晶度关系为 $D = D_a / \tau$,式中: D_a 为气体在聚合物非晶区的扩散系数, τ 为透过气体分子绕过晶区的路径弯曲度。因此,结晶度越高,有效渗透面积越小,就越增加路径的弯曲程度,结果导致气体的渗透性减小^[17]。

2.3 不同聚集态聚合物渗透性

高分子的链结构在聚合物合成过程中形成,是决定高聚物基本性质的主要因素。高分子的聚集态结构是指高分子链之间的排列和堆砌结构,它在高分子加工、成型过程中形成,是影响高聚物性能的直接因素。因此,小分子在不同聚集态如橡胶态^[18-19]、玻璃态^[18,20]及共混态聚合物^[14,21]中的渗透性能得到广泛研究。

橡胶态聚合物的显著特征是结构不饱和、链段运动自如、分子间存在大量自由体积。因此,小分子可轻易地在橡胶态聚合物中进行扩散和输送。玻璃态聚合物硬度和脆性共存,链段运动受限。它们结构紧密,空位数量极少,造成扩散阻力增大。因此,与在橡胶态聚合物中的扩散相比,小分子在玻璃态聚合物中的扩散更加复杂和困难^[18-20]。

小分子在共混聚合物中的扩散和输送取决于它们的成分结构、混合度和相态^[14]。在均匀共混物中,扩散受聚合物组元之间的反应影响,而在非均匀共混物中则受界面性能和组元特性(橡胶态或玻璃态)影响。大多数共混物为非均匀混合物,因此,共混物的渗透性主要受共混体系的不均匀度影响。

2.4 环境条件影响

温度、压力等对介质在热塑性塑料中的渗透速度和渗透方式也有重要影响。在恒定压力下,温度对气体在聚合物中扩散系数的影响服从阿累尼乌斯(Arrhenius)方程^[11,14]:

$$D = D_0 \exp(-E_d / RT) \quad (5)$$

式中: D_0 为与温度无关的常数; E_d 为表观激活能,J; R 为气体常数,J/(mol·K); T 为绝对温度,K。根据自由体积模型,低温时(如靠近或低于聚合物材料的玻璃化转变温度时),材料自由体积减少,激活能上升。随温度升高,总的自由体积增加,渗透气体分子可在无定型材料中更加自由地运动,此时介质分子遵循“似液体”渗透机理,激活能较低。当温度足够高时,聚合物链对分子的运动限制作用基本消失,渗透过程与气体分子在液体内的渗透相似^[11]。

采用试验设备检测聚合物样品的渗透性时,渗透率通常由下式计算得出^[19]:

$$P_A = \frac{VL}{p_1 ART} \left[\left(\frac{dp_2}{dt} \right)_{ss} - \left(\frac{dp_2}{dt} \right)_{leak} \right] \quad (6)$$

式中: V 为下腔室体积,mm³; l 为样品厚度,mm; p_1 为上腔室绝对分压,MPa; A 为样品表面积,mm²; T 为绝对温度,K; R 为气体常数,J/(mol·K); $(dp_2/dt)_{ss}$ 和 $(dp_2/dt)_{leak}$ 分别为样品测试过程中,下腔室的稳态升压速率和泄露速率。由此可以看出,压力的提升则会增加渗透驱动力,促进渗透加快进行。

2.5 其他影响因素

填料本身特性以及与聚合物基体的相容性和结合性对填充聚合物材料的扩散、传输具有明显影响。当与聚合物基体相容时,惰性填料在聚合物基体中将占据其自由体积并使分子扩散通路增加,阻碍了小分子的扩散。当与聚合物基体不相容时,界面将产生孔洞,导致材料自由体积增加,继而使其渗透性提高^[21]。聚合物材

料中添加增塑剂可增加聚合物链段的运动能力,如添加磷酸三(邻甲苯酯)增塑剂后, H_2 在聚氯乙烯中的扩散系数明显提高^[14]。

3 热塑性塑料渗透性研究现状分析

虽然不同介质在聚合物材料中的渗透特性已有研究基础,但通过以上分析可以看出,当前对油气集输用热塑性塑料的渗透性能研究仍存在以下不足。

3.1 缺乏油气耦合介质的渗透研究

目前,国内外对于热塑性塑料渗透性能的研究大多以理论试验或材料研发为目的,主要围绕单组分气体(CH_4 、 O_2 、 H_2 、 N_2 、 CO_2 等)在材料中的渗透特性进行,对于渗透机理的研究也大多以理想状态下的亨利定律和菲克定律为基础。油气集输领域中,复杂的混合气体组分(CH_4 、 H_2S 、 CO_2 等)与液相石油的耦合作用对热塑性塑料的渗透特性影响未见公开文献报道。多组分气体混合渗透时,不同性质分子之间的竞争或抢占自由体积的规律少有提及。油气耦合条件下,液相石油在热塑性塑料中的溶胀对气相介质渗透的影响还未得到研究。

3.2 未充分考虑结构形态的影响

相关报道虽然研究了聚合物材料结构形态对其渗透性能的影响,但并未将结构形态参数引入到相关数学或物理渗透模型中,不能为油气集输用热塑性塑料的选择和渗透机理的分析提供直接依据。另外,热塑性塑料以聚合物树脂为主要成分,同时添加了各种助剂,如填料、增塑剂、抗氧化剂等。这使得介质在热塑性塑料中的渗透过程更加复杂,不能完全沿用单纯聚合物的渗透性能研究结果,也就无法利用现有方法评价常用热塑性塑料的耐介质渗透性能,因此仍需花费大量时间和精力,采用试错法测试材料的渗透性能。

3.3 尚不清楚外界物理场的影响

通常而言,温度的升高会影响聚合物材料的结晶率,而压力的提升则会增加渗透驱动力。油气集输运行工况复杂,温度变化范围较大(室温~100℃),压力达到10 MPa以上。这种高温、高压和流动场环境对热塑性塑料渗透行为的影响规律尚不明确。不能简单套用常规状态下材料的渗透性能测算方法,必须通过系统试验判定外界物理场对其渗透性能的影响规律,以便有效指导油气集输用热塑性塑料的正确选材。

基于以上问题,开展油气耦合介质在热塑性塑料中的渗透规律及机理研究,建立实际使用条件下的渗透率计算公式,可为现有常用热塑性塑料的耐介质渗透性评定及高阻隔热塑性塑料的研发提供重要指导,必将有效助推中国石油天然气工业用热塑性塑料复合管在油气集输领域的技术进步。

4 结论

油气集输用热塑性塑料渗透性的研究还存在诸多不足,迫切需要开展以下几方面工作:

1) 油气多相耦合介质在热塑性塑料中的渗透性研究。研究不同类型单组分气体(H_2S 、 CO_2 、 CH_4 等)在热塑性塑料中的渗透性能,考察不同组分之间的相互作用对材料渗透性的影响。

2) 热塑性塑料结构形态对其渗透性的影响规律研究。通过对不同结构形态(结晶度、聚集态)热塑性塑料渗透率的测定及分析,揭示材料结构形态对气体渗透性的影响机制。

3) 外界物理场对热塑性塑料渗透性的影响规律研究。研究材料在不同物理场条件下(如温度 T 、压力 p 等)的渗透规律,揭示物理场效应对热塑性塑料渗透行为的影响。

4) 热塑性塑料气体渗透机理判定。建立包含油气介质耦合作用、材料结构形态和外界物理场在内的渗透率计算公式,推断油气耦合介质的渗透机理,为油气集输用热塑性塑料管材的选材和改进提供依据。

参考文献:

- [1] 朱光有,张水昌,梁英波,等.四川盆地高含 H_2S 天然气的分布与TSR成因证据[J].地质学报,2006,80(8):1208-1218.
Zhu Guangyou, Zhang Shuichang, Liang Yingbo, et al. Distribution of High H_2S -Bearing Natural Gas and Evidence of TSR Origin in the Sichuan Basin [J]. Acta Geologica Sinica, 2006, 80 (8): 1208 - 1218.
- [2] 李林辉,李浩,屠海波,等.油气集输管线内防腐技术[J].上海涂料,2011,49(5):31-33.
Li Linhui, Li Hao, Tu Haibo, et al. Internal Anticorrosion Techniques for Oil and Gas Pipelines [J]. Shanghai Coatings, 2011, 49 (5): 31 - 33.
- [3] Abdul Majid M S, Assaleh T A, Gibson A G, et al. Ultimate Elastic Wall Stress (UEWS) Test of Glass Fibre Reinforced Epoxy (GRE) Pipe [J]. Composites: Part A, 2011, 42 (10): 1500 - 1508.
- [4] Osborne J. Thermoplastic Pipes-Lighter, More Flexible Solutions for Oil and Gas Extraction [J]. Reinforced Plastics, 2013, 57 (1): 33 - 38.
- [5] Shamsuddoha M, Islama M M, Aravinthan T, et al. Effectiveness of Using Fibre-reinforced Polymer Composites for Underwater Steel Pipeline Repairs [J]. Composite Structures, 2013, 100 (5): 40 - 54.

- [6] Scheichl R, Klopffer M H, Benjelloun-Dabaghi Z, et al. Permeation of Gases in Polymers: Parameter Identification and Nonlinear Regression Analysis [J]. Journal of Membrane Science, 2005, 254 (1): 275 - 293.
- [7] 戚东涛,任建红,李厚补,等. H_2S 在多层聚合物复合管材中的渗透规律[J]. 天然气工业, 2014, 34(5): 126 - 130.
- Qi Dongtao, Ren Jianhong, Li Houbo, et al. The Permeation Law of Hydrogen Sulfide in Multilayer Polymer Composite Oil / Gas Pipes [J]. Natural Gas Industry, 2014, 34 (5): 126 - 130.
- [8] ATOFINA Chemicals, Inc. Thermoplastic Pipeline-liner not requiring Venting of the Annulus between the Liner and the Host Pipe: United States Patent Application 20030150501 [P]. 2003 - 01 - 07.
- [9] Ren X L, Ren J Z, Deng M C. Poly (amide-6-b-ethylene oxide) Membranes for Sour Gas Separation [J]. Separation and Purification Technology, 2012, 89 (Complete): 1 - 8.
- [10] Teplyakov V, Meares P. Correlation Aspects of the Selective Gas Permeabilities of Polymeric Materials and Membranes [J]. Gas Separation & Purification, 1990, 4 (2): 66 - 74.
- [11] Mozaffari F, Eslami H, Moghadasi J. MolecularDynamics Simulation of Diffusion and Permeation of Gases in Polystyrene [J]. Polymer, 2010, 51 (1): 300 - 307.
- [12] 刘 丽,陈 勇,李恕广,等. 可凝性气体在聚合物膜中的“非常规”渗透行为[J]. 高分子材料科学与工程, 2011, 17 (6): 6 - 9.
- Liu Li, Chen Yong, Li Shuguang, et al. The ‘Unusual’ Permeating Behaviors of Condensable Gas through Polymer Membrane [J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2011, 17 (6): 6 - 9.
- [13] Mahallati P, Arefazar A, Naderi G. Thermal and Morphological Properties of Thermoplastic Elastomer Nanocomposites based on PA6 /NBR [J]. Iranian Journal of Chemical Engineering, 2011, 8 (1): 56 - 65.
- [14] Soney C G, Thomas S. Transport Phenomena through Polymeric Systems [J]. Progress in Polymer Science, 2001, 26 (6): 985 - 1017.
- [15] Katoch S, Sharma V, Kundul P P. Swelling Kinetics of Unsaturated Polyester and Their Montmorillonite Filled Nanocomposite Synthesized from Glycolized PET [J]. Diffusion-fundamentals. org, 2011, 15 (4): 1 - 28.
- [16] Espeso J, Lozano A E, Campa J, et al. Effect of Substituents on the Permeation Properties of Polyamide Membranes [J]. Journal of Membrane Science, 2006, 280 (1 - 2): 659 - 665.
- [17] 王志奋. 聚合物中气体渗透行为的正电子研究[D]. 武汉: 武汉大学, 2005.
- Wang Zhifen. Investigation of Gas Permeability in Polymer by Positron [D]. Wuhan: Wuhan University, 2005.
- [18] Paul D R. Fundamentals of Transport Phenomena in Polymer Membranes [J]. Comprehensive Membrane Science and Engineering, Volume 1: Basic Aspects of Membrane Science and Engineering, 2010, 97 (4): 75 - 90.
- [19] Li H, Freeman B D, Ekiner O M. Gas Permeation Properties of Poly (urethane-urea)s Containing Different Polyethers [J]. Journal of Membrane Science, 2011, 369 (s1 - 2): 49 - 58.
- [20] Minelli M, Sarti G C. Permeability and Diffusivity of CO_2 in Glassy Polymers with and without Plasticization [J]. Journal of Membrane Science, 2013, 435 (10): 176 - 185.
- [21] Pientka Z, Brožová L, Bleha M. Map of Gas and Vapor Permeability in Polymer Blends [J]. Desalination, 2004, 163 (1 - 3): 137 - 142.

2015年西气东输管道公司累计输气量达 $590 \times 10^8 m^3$

截至2015年12月27日,西气东输管道公司2015年累计输气量达 $590 \times 10^8 m^3$ 。其中,西一线约 $240 \times 10^8 m^3$,西二线约 $350 \times 10^8 m^3$ 。

入冬以来,西气东输分省分批与江苏、河南、安徽、广东等地用户召开十余次座谈会,详细衔接冬季用气需求、资源保障、应急保供等相关事宜,为“抓住冬季用气旺季有利时机,切实提高天然气销量”积极争取主动权。

与此同时,西气东输充分发挥储气库调峰作用,科学组织金坛储气库、刘庄储气库注采气,确保应急状态下天然气资源储备充足。据悉,西气东输计划2015年冬2016年春销售天然气总资源量 $187 \times 10^8 m^3$ 。西气东输将充分利用上海石油天然气交易中心平台,运用市场化手段促进天然气销量增长。

(兰 洁 摘自中国石油新闻中心网)