

某海底输送管线腐蚀失效分析

钟 强¹ 赵国仙¹ 倪崇江² 吕祥鸿¹ 薛 艳³ 李丹平³

1. 西安石油大学材料科学与工程学院, 陕西 西安 710065;

2. 新疆油田公司供水公司, 新疆 克拉玛依 834000;

3. 西安摩尔石油工程实验室股份有限公司, 陕西 西安 710065

摘 要:通过宏观形貌观察、理化性能检验、扫描电镜及能谱分析等分析方法,对某海底输送管线穿孔原因进行失效分析。结果表明:弯管内壁腐蚀产物成分主要为 FeCO_3 和 Fe_3O_4 ,弯管外壁腐蚀产物成分主要为 FeCO_3 和 FeOOH ;含腐蚀性气体的水介质、压强较大的点主要分布在弯管外侧,弯管外弧侧的腐蚀环境较内弧侧更恶劣,腐蚀趋势较内弧侧更大,易发生腐蚀穿孔;弯管内壁外弧侧穿孔前为 CO_2 腐蚀,穿孔方向由内壁向外壁,穿孔后,弯管内、外壁同时遭受 CO_2 和氧腐蚀。

关键词:弯管;穿孔;二氧化碳腐蚀;氧腐蚀

DOI:10.3969/j.issn.1006-5539.2016.01.019

0 前言

在石油天然气工业中,管线是原油、天然气最主要的输送方式。随着我国海洋油气资源的不断开发和利用,海底输送管线的建设也不断增多,但使用过程中出现了各种问题,如腐蚀失效产生的泄漏和断裂^[1-4]等。海底输送管线流体为多相流,其中溶有酸性气体(CO_2 、 H_2S)而具有酸性,随开采时间增加,原油含水率逐年升高,严重腐蚀管道;由于管道弯管处结构的特殊性,其腐蚀往往会更严重^[5-7]。本文研究的某海底输送管线,输送流体为原油、油田产出水和天然气,随生产时间延长,输油量降低,输水量升高,原油含水率逐年增加,进出口压力逐年增大。海底输送管线内的腐蚀环境越来越恶劣,导致管道腐蚀情况越来越严重,部分管段甚至穿孔,因此有必要对该海底输送管线进行腐蚀原因分析,找出腐蚀的主要影响因素,为后期管道设计及维护提供依据和帮助。本文研究的某海底输送管线内管材质为 API 5 L X 65 无缝管,与弯管采用对接焊连接,规格为 $\Phi 152 \text{ mm} \times 12.7 \text{ mm}$ 。

1 宏观形貌分析

图 1 为某海底输送管线内管连接示意图。由图 1 可见,穿孔位置在弯管外弧侧(红色圆圈)。

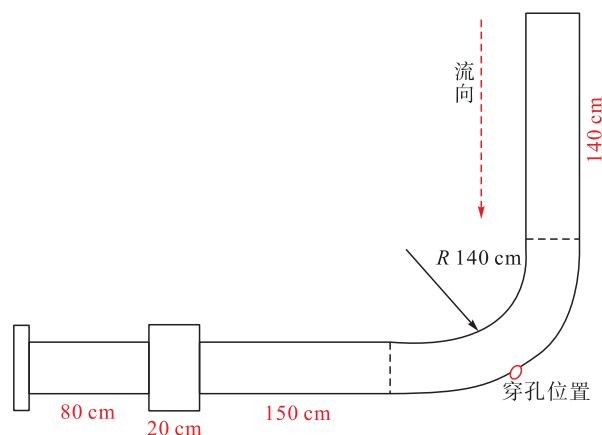


图 1 某海底输送管线内管连接位置示意图

穿孔位置宏观形貌见图 2,测量蚀孔尺寸约 $34.46 \text{ mm} \times 27.23 \text{ mm}$ 。图 2-a) 为穿孔处内壁宏观形貌,穿孔处内壁布满深度不一的局部腐蚀坑,椭圆形区域内可见极深的

收稿日期:2015-09-25

基金项目:石油专用管腐蚀与防护陕西省重点科技创新团队项目基金;西安市科技计划项目“产学研协同创新计划”(CX Y 1515(6))

作者简介:钟 强(1991-),男,江西赣州人,硕士研究生,主要研究方向为金属腐蚀与防护。

腐蚀坑,圆形区域可见由内壁向外壁发展的腐蚀坑。图 2-b)为穿孔处外壁宏观形貌,穿孔处周围外壁表面相对较平整,未见明显的局部腐蚀坑,主要呈层片状腐蚀特征。从宏观形貌上观察穿孔处周围内壁腐蚀程度较外壁更严重,由此可以判断,孔蚀是由内壁向外壁发展。



a) 内壁



b) 外壁

图2 穿孔位置宏观形貌

2 理化性能分析

2.1 化学成分分析

在弯管上取内弧侧和外弧侧试样,依据 API Spec 5 L-2012《美国石油协会管线钢管规范》标准要求对 C、Si、Mn、P、S、V、Nb 和 Ti 元素进行含量分析,结果见表 1。由表 1 可见,弯管段的化学成分满足 API Spec 5 L-2012《美国石油协会管线钢管规范》标准要求。

表1 化学成分分析结果

w / (%)

元素	内弧侧试样	外弧侧试样	API Spec 5 L-2012 规定
C	0.10	0.10	≤0.18
Si	0.28	0.28	≤0.45
Mn	1.45	1.47	≤1.70
P	0.006	0.006	≤0.025
S	0.002	0.002	≤0.015
V	0.062	0.062	—
Nb	0.026	0.027	V + Nb + Ti ≤0.15
Ti	0.013	0.013	—

2.2 机械性能

在弯管上取内弧侧和外弧侧试样,分别进行拉伸和冲击测试,表 2 和表 3 分别为拉伸和冲击测试结果。由表 2~3 可见,送检弯管段的拉伸性能和冲击韧性均满足

API Spec 5 L-2012《美国石油协会管线钢管规范》标准的要求。

表2 拉伸试验结果

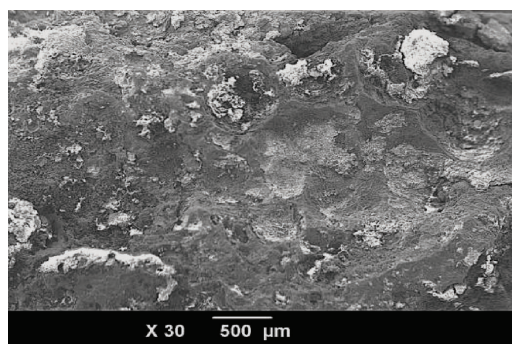
项目	内弧侧试样	外弧侧试样	API Spec 5 L-2012 规定
抗拉强度 R_m /MPa	573	577	≥535
屈服强度 $R_{10.5}$ /MPa	477	488	—
断后伸长率 A /%	29.5	32.0	—

表3 冲击试验结果

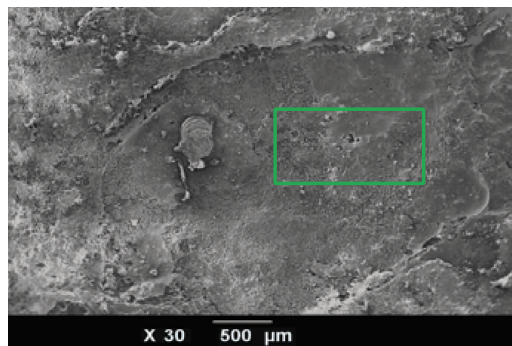
项目	内弧侧试样	外弧侧试样	API Spec 5 L-2012 规定
冲击功 A_k (0 °C) /J	154.3	155.1	全尺寸冲击功 ≥27.0

3 微观形貌分析

在弯管蚀孔附近取样,进行内、外壁腐蚀形貌微观分析及表面腐蚀产物能谱分析。图 3 为内、外壁微观腐蚀形貌及能谱分析位置,表 4 为内、外壁腐蚀产物能谱(EDS)分析结果,表 4 中内、外壁腐蚀产物的主要组成元素有 C、O、Fe 等。分别在弯管穿孔附近内壁、外壁刮取腐蚀产物,结合 EDS 结果进行 X 射线衍射(XRD)分析,结果见图 4。由图 4 可见,弯管内壁腐蚀产物主要成分为 $FeCO_3$ 和 Fe_3O_4 ;弯管外壁腐蚀产物主要成分为 $FeCO_3$ 和 $FeOOH$ 。其中 $FeCO_3$ 为 CO_2 腐蚀产物, Fe_3O_4 和 $FeOOH$ 为氧腐蚀产物。



a) 内壁



b) 外壁

图3 内、外壁腐蚀形貌及能谱分析位置

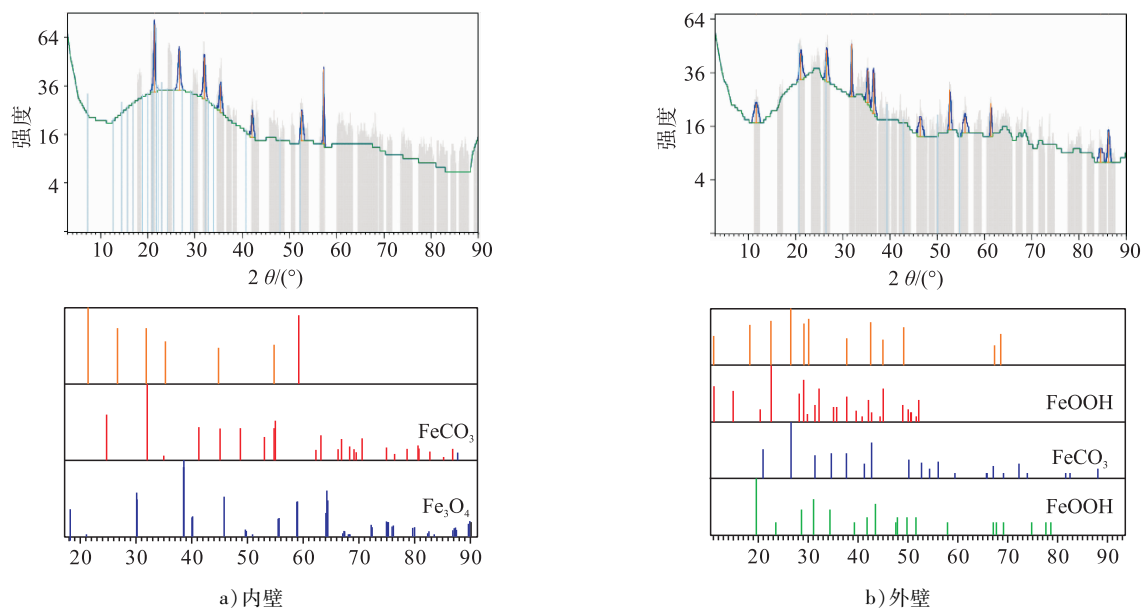


图 4 内、外壁腐蚀产物 XRD 分析结果

表 4 内、外壁腐蚀产物能谱分析结果

元素	外壁		内壁	
	质量分数 $w / (\%)$	原子百分比 $I / (\%)$	质量分数 $w / (\%)$	原子百分比 $I / (\%)$
C	10.48	21.42	43.06	58.79
O	34.81	53.40	31.25	32.02
Si	0.59	0.52	0.38	0.22
S	0.76	0.58	0.68	0.35
Cl	1.23	0.85	0.28	0.13
Ca	1.88	1.15	3.29	1.35
Fe	50.25	22.08	18.58	5.46

4 极化曲线测试

分别在弯管上取外弧侧和内弧侧试样,进行极化曲线测试。试样为 $\Phi 15 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$ 圆片,电化学测试设备选用 AMETEK 公司的 M 273 A 恒电位仪,辅助电极选用石墨惰性电极,参比电极为饱和甘汞电极(SCE),腐蚀溶液取自现场水介质。图 5 和表 5 分别为弯管试样极化曲线测试结果和拟合结果。由图 5 和表 5 可见,弯管外弧侧和内弧侧试样的自腐蚀电位分别为 -713 mV 和 -700 mV ,由表 5 可见,弯管外弧侧和内弧侧试样的阴极极化曲线 Tafel 斜率均大于阳极极化曲线 Tafel 斜率,表明试样腐蚀反应均为阴极反应过程控制^[8]。比较两种试样的自腐蚀电位和腐蚀电流密度发现,弯管外弧侧的自腐蚀电位更低,腐蚀电流密度更大,表明弯管外弧侧的电化学腐蚀趋势大,即在相同腐蚀环境中,弯管外弧侧更易发生腐蚀,这可能和弯管弯制工艺对材料的组织、性能影响有关。

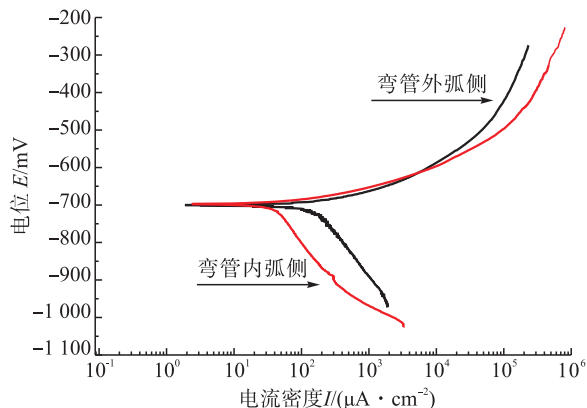


图 5 弯管试样极化曲线测试结果

表 5 极化曲线参数拟合结果

材料	电位 $E_{\text{corr}} / \text{mV}$	电流密度 $I_{\text{corr}} /$ $(\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$	阳极塔菲 尔斜率 $B_a /$ $(\text{V} \cdot \text{dec}^{-1})$	阴极塔菲 尔斜率 $B_c /$ $(\text{V} \cdot \text{dec}^{-1})$
外弧侧试样	-713	149.9	0.038 2	0.204 0
内弧侧试样	-700	38.9	0.043 9	0.212 9

5 综合分析

5.1 弯管外弧侧腐蚀穿孔原因分析

在海底输送管线内,管道弯曲造成流体力学参数变化,容易发生腐蚀。由于输送流体包括原油、油田水和天然气,对弯管的腐蚀也是多种腐蚀介质的共同作用结果,不同的液体腐蚀除了受共同外界条件影响外,流体间也会相互影响^[9-12]。周彬等人^[13]研究发现弯管的腐蚀与流体的运动息息相关,多相流经过弯管后流速、液相分布、湍动能、压力大小分布都发生了变化,加速了弯

管的腐蚀。高速流体冲刷管壁,造成腐蚀产物膜破坏,促进腐蚀恶化^[14]。

管道输送介质含有气、水、 CO_2 、 H_2S 等,采用多相流混合模型,选用周彬等人^[13]的数学模型建模,运用 ANSYS 软件进行模拟计算,对弯管模型进行网格划分,弯曲部分进行局部网格加密,以提高解的收敛性。边界条件为入口采用压力入口,出口采用压力出口,液相体积分数为 10%。图 6 为弯管内液相分布云图,由图 6 可见,液相主要分布在弯管外侧,液相分布率较大时,液相中的腐蚀电解质和管壁易相互接触,容易引起电化学腐蚀,特别是 H_2S 、 CO_2 和其他强电解质溶解在液相介质中时,一旦聚集在管壁上,就会形成酸性环境造成管壁腐蚀。由于弯管处结构的变化,引起流体流动分布发生变化,破坏了流体稳定的边界层,混输液的速度梯度变大使管壁腐蚀更严重^[15]。弯管内壁外侧液体速度较快,冲刷带走表面腐蚀产物,不断露出新的金属基体,由于缺乏有效保护,弯管内壁外侧将不断与腐蚀介质相互接触,加速腐蚀。图 7 为弯管内压强分布云图,由图 7 可见,压强较大的点集中在弯管外侧,高压层影响区域较大,由于惯性作用,流体碰到弯管后将动能转换成静压能,使弯管内壁外侧压强较大,变形量较大,腐蚀产物保护易破损,加速腐蚀。压力上升后,一旦弯管内壁由于腐蚀作用而产生缺陷,很容易发生穿孔。

管道输送的流体为原油、油田产出水和天然气,由于流体在弯管处流过时流速、压强、液相分布等发生变化,易发生腐蚀。因腐蚀介质主要溶于水相中,管道内水含量分布的密集区就成为腐蚀危险区,输送介质含 CO_2 强电解质溶解在水介质中时,易形成酸性环境,造成弯管腐蚀。随着开采时间延长,原油含水量上升,弯管内壁外侧液相分布率较大处较易腐蚀,同时弯管外弧侧所处腐蚀环境较其他位置更恶劣,电化学测试结果也反映出弯管外弧侧的腐蚀趋势大,弯管外弧侧更易发生腐蚀穿孔。

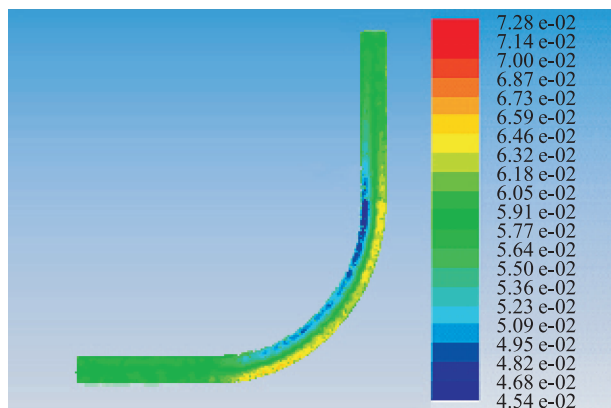


图 6 弯管内液相分布云图

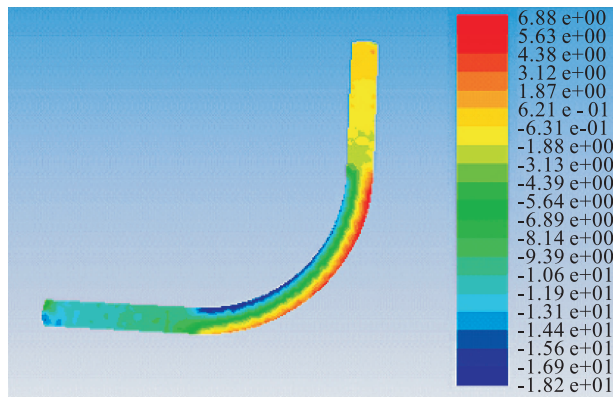


图 7 弯管内压强分布云图

5.2 弯管内、外壁腐蚀原因分析

EDS 和 XRD 分析结果表明,弯管内、外壁腐蚀产物为 CO_2 腐蚀和氧腐蚀产物。 CO_2 溶于水后对金属材料有极强的腐蚀性,气体中含有 CO_2 腐蚀性气体,弯管内壁在这种环境下很容易发生 CO_2 腐蚀^[16],而管内输送的介质中 CO_2 气体含量为 5%,所以会发生 CO_2 腐蚀,同时 CO_2 腐蚀可使管道发生严重的局部腐蚀穿孔^[17]。金属在酸性很弱的溶液中,氧气溶解于金属表面的水膜中而发生电化学腐蚀,氧来源可能有两种情况:1) 海底输送管线结构从外到里依次是三层 PE 防腐层、外管、聚氨酯保温层和弯管。一般情况下弯管和外管之间的环形空间都有氧存在,如生产过程有残留、运输过程会渗入、海上施工过程、施工完不进行抽真空作业等多种情况都会使环形空间有氧存在。正常情况下弯管、外管环形空间为干燥环境,无腐蚀性介质,即使有氧存在也不会对海底输送管线造成腐蚀,弯管由内壁向外壁发生穿孔后,弯管和环形空间就形成连通环境,环形空间的氧气进入弯管后溶解于水介质,对弯管造成氧腐蚀。2) 外管在与弯管相同位置也发生穿孔。弯管穿孔后,与外管接触的海水介质会进入环空,海水介质中有氧存在,对弯管造成氧腐蚀。由于没有提供外管穿孔样品,无法对外管穿孔的原因进行分析,无法判断先发生穿孔的是弯管还是外管。但可以肯定的是弯管穿孔是由内壁向外壁,弯管发生穿孔前,弯管主要为内腐蚀,腐蚀原因为 CO_2 腐蚀。穿孔后,管内和弯管、外管环形空间连通,弯管内、外壁同时遭受 CO_2 腐蚀和氧腐蚀。

6 结论

1) 弯管材料的理化性能满足 API Spec 5 L - 2012 《美国石油协会管线钢管规范》的要求。

2) EDS 和 XRD 分析结果表明,弯管内、外壁腐蚀产物为 CO_2 腐蚀和氧腐蚀产物,穿孔前,管内输送介质含 CO_2 , CO_2 溶于水对材料有强腐蚀性,发生 CO_2 腐蚀,穿孔方向由内壁向外壁;穿孔后,管内和弯管、外管环形空

间连通,弯管内、外壁同时遭受 CO_2 腐蚀和氧腐蚀。

3) 含 CO_2 气体的水介质及压强较大的点主要分布在弯管外侧,弯管外弧侧所处腐蚀环境较内弧侧更恶劣,腐蚀趋势较大,更易发生腐蚀穿孔。

参考文献:

- [1] 梁成浩. 现代腐蚀科学与防护技术[M]. 上海: 华东理工大学出版社, 2007: 25-27.
Liang Chenghao. Modern Corrosion Science and Protection Technology [M]. Shanghai: East China University of Science and Technology Press, 2007: 25-27.
- [2] 尹衍升, 黄翔, 董丽华. 海洋工程材料学[M]. 北京: 科学出版社, 2008: 14-21.
Yin Yansheng, Huang Xiang, Dong Lihua. Marine Engineering Materials Science [M]. Beijing: Science Press, 2008: 14-21.
- [3] 廖伍彬, 邓晓辉, 邓卫东, 等. 旁路式管道内腐蚀监测技术应用[J]. 科技创新导报, 2010, (30): 93-97.
Liao Wubin, Deng Xiaohui, Deng Weidong, et al. Corrosion Monitoring Technology within the Bypass Pipeline [J]. Science and Technology Innovation Herald, 2010, (30): 93-97.
- [4] 周晶, 陈严飞, 李昕, 等. 复杂荷载作用下海底腐蚀管线破坏机理研究进展[J]. 海洋工程, 2008, 26(1): 127-134.
Zhou Jing, Chen Yanfei, Li Xin, et al. A Review of the Study on the Damage Mechanism of Corroded Submarine Pipeline under Complex Loadings [J]. The Ocean Engineering, 2008, 26(1): 127-134.
- [5] 彭伟华, 苗健, 高伟, 等. 原油含水量和流速对 X60 钢管道腐蚀行为的影响[J]. 材料保护, 2012, 45(5): 60-62.
Peng Weihua, Miao Jian, Gao Wei, et al. Effect of Water Content and Flow Rate of Crude Oil Corrosion Behavior of Pipeline Steel X60 [J]. Materials Protection, 2012, 45(5): 60-62.
- [6] Maruthamuthu S, Kumar B D, Ramachandran S, et al. Microbial Corrosion in Petroleum Product Transporting Pipelines [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2011, 50(13): 8006-8015.
- [7] Jiang X, Zheng Y G, Ke W. Corrosion Inhibitor Performance for Carbon Dioxide Corrosion of N80 Steel under Static and Flowing Conditions [J]. Corrosion, 2005, 61(4): 326-334.
- [8] 陈鸿海. 金属腐蚀学[M]. 北京: 北京理工大学出版社, 1995.
Chen Honghai. Metal Corrosion Science [M]. Beijing: Beijing Institute of Technology Press, 1995.
- [9] 杨锐华, 熊亮, 李永培. 四川盆地气田中多相流腐蚀研究的探讨[J]. 钻采工艺, 2003, 26(4): 89-91.
Yang Ruihua, Xiong Liang, Li Yongpei. Discussion on the Multiphase Fluid Corrosion in Sichuan Oilfield [J]. Drilling & Production Technology, 2003, 26(4): 89-91.
- [10] 韩炜. 管道气液两相流动技术研究[D]. 成都: 西南石油大学, 2004.
Han Wei. Study on Two-Phase Gas-Liquid Flow Technology in Pipeline [D]. Chengdu: Southwest Petroleum University, 2004.
- [11] 徐鸣泉. 管道冲蚀破坏的多相流数值模拟研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2005.
Xu Mingquan. Research on Numerical Simulation of Multi Phase Flow for Erosion Destruction of Pipe [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2005.
- [12] 崔斌, 臧国军, 赵锐. 油气集输管道内腐蚀及内防腐技术[J]. 石油化工设计, 2007, 24(1): 51-54.
Cui Bin, Zang Guojun, Zhao Rui. Corrosion and Anti-Corrosion Techniques for the Inner Wall of Oil and Gas Transportation Pipelines [J]. Petrochemical Design, 2007, 24(1): 51-54.
- [13] 周彬, 刘勇峰. 多相混输管道弯管流动腐蚀数值计算[J]. 当代化工, 2013, 42(3): 332-335.
Zhou Bin, Liu Yongfeng. Numerical Calculation of Flow Induced Corrosion for the Bend of Multiphase Pipelines [J]. Contemporary Chemical Industry, 2013, 42(3): 332-335.
- [14] 甘振维. 凝析气田集输管道内腐蚀分析[J]. 油气储运, 2010, 29(1): 41-45.
Gan Zhenwei. Analysis on Inner Corrosion of Gas Gathering Pipelines in Gas Condensate Field [J]. Oil & Gas Storage and Transportation, 2010, 29(1): 41-45.
- [15] 刘宇程, 张寅龙, 陈明燕. 高含盐量酸性油水混合液对弯管处管线的腐蚀研究[J]. 安全与环境学报, 2014, 14(6): 35-37.
Liu Yucheng, Zhang Yinlong, Chen Mingyan. Research on Corrosion of High Salinity Acidic Water-Oil Mixture on the Pipeline Elbows [J]. Journal of Safety and Environment, 2014, 14(6): 35-37.
- [16] Schmitt G, Mueller M, Papenfuss M, et al. Understanding Localized CO_2 Corrosion of Carbon Steel from Physical of Iron Carbonate Scales [J]. Corrosion, 1999, 55(2): 38-53.
- [17] 王志龙, 艾俊哲, 梅平, 等. 二氧化碳对钢腐蚀的影响因素研究[J]. 油气田环境保护, 2004, 14(1): 48-50.
Wang Zhilong, Ai Junzhe, Mei Ping, et al. Influence Factors on Carbon Dioxide Corrosion of Steel [J]. Environmental Protection of Oil & Gas Fields, 2004, 14(1): 48-50.