土壤环境对 X52 和 16Mn 管线钢应力腐蚀破裂的影响

李克敏[1], 戴海黔[1], 曹晓燕[1], 王秦晋[1], 李 鸿[2],
李光福[3], 周建江[3], 黄春波[3], 杨 武[3]

(1. 中国石油工程设计有限公司西南分公司, 四川 成都 610017;
2. 中国石油西南油气田公司川西北气矿, 四川 江油 621709; 3. 上海材料研究所, 上海 200437)

摘 要: 用慢应变速率拉伸和恒电位控制方法研究了 X52 和 16Mn 两种天然气输送管线钢在多种模拟近中性 pH 土壤环境中的应力腐蚀破裂特性。模拟土壤环境为 NS4 溶液、NS4 溶液加四川丘陵旱地土、去离子水加四川丘陵旱地土, 均采用 5%CO_2+95%N_2 持续通气, 温度为 50 ℃和冬季室温。结果表明, 两种钢在上述各种模拟土壤环境中均显示出应力腐蚀破裂, 表现为塑性损失和出现应力腐蚀裂纹。在各种介质中, 50 ℃的应力腐蚀破裂敏感性相似于或高于冬季室温。讨论了实验结果的工程意义和环境因素的影响。

关键词: 管线钢; 应力腐蚀破裂; 土壤; 环境影响

文章编号: 1006-5539(2005)03-0037-03 文献标识码: B

0 前言

天然气管线长途输送对我国西部开发有重要意义。土壤应力腐蚀破裂(SCC)是影响其长期安全运行的主要危险之一, 它有两种形式: 较高 pH(碱性)土壤中 SCC 和近中性 pH 土壤中 SCC[1~2]。近中性 SCC 发现较晚但事故不断增多, 成为研究热点, 环境因素影响是一个重要方面, 大多数实验室采用 NS4溶液加 5%CO_2 作为近中性 pH SCC 的模拟环境, NS4 溶液为加拿大等国发现管线钢近中性 pH 土壤 SCC 处剥离涂层下的滞留水平均成分[3~6]。但 Beavers 等[6] 评价 X65 钢在 TransCanada Pipe Lines Ltd. 体系中 7 种敏感土壤、1 种非敏感土壤环境和 NS4 环境中的裂纹扩展速率时, 发现在土壤/电解液环境中观察到的裂纹扩展速率普遍比 NS4中的高, 表明 NS4 溶液并不是最苛刻介质。

本实验用慢应变速率拉伸和恒电位控制方法评价了 X52(四川新开发气田的管线用钢)和 16Mn(四川老输气管线大部分为 16Mn 钢螺旋焊管)两种实用天然气输送管线钢在两种温度、多种介质的近中性 pH 土壤模拟环境中的 SCC 特性。

1 实验

实验用钢 X52 和 16Mn 取自实用天然气输送管, 名义化学成分见表 1。根据 GB/T 15970.7-2000 进行慢应变速率拉伸实验, 应变速率为 1.1×10^{-6} L/s。实验介质为: a)NS4 溶液+5%CO_2+95%N_2, pH 7.1; b)NS4 溶液+四川丘陵旱地土+5%CO_2+95%N_2, pH 7.1; c)去离子水+四川丘陵旱地土+5%CO_2+95%N_2, pH 6.8; d)空气: 作为参照性惰性环境。四川丘陵旱地土来自白木线。每个含土实验介质中, 旱地土 80 g, 水或 NS4 溶液 400 mL。表 2 示出三种介质中各离子的浓度。温度为 50 ℃和冬季室温(2~12 ℃)。实验装置示意图见图 1, 采用恒电位仪和饱和甘汞参比电极将试样的电位控制在−790 mV(SCE)。实验后测取各环境中表现出的断裂时间、强度和塑性等数值, 并用扫描电镜观察断口。

收稿日期: 2004-07-12; 修回日期: 2004-08-23
作者简介: 李克敏(1949-), 女, 湖南衡阳人, 工程师, 大专, 主要从事腐蚀与防腐研究工作。电话: (028)86014533。
?1994-2017 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

表 1 实验用钢化学成分/(%)(m)

钢种	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	V
X52	0.12	0.25	1.24	0.010	0.005	0.031	0.009	0.025	0.006
16Mn	0.17	0.42	1.37	0.014	0.018				

表 2 实验溶液中各离子的浓度/mg·L^{-1}(计算值)

介质	Na^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Cl^-	SO_4^{2-}	NO_3^-	HCO_3^-
NS4 溶液	132.2	64	49.3	12.9	145.3	51.1	0	350.9
去离子水+四川旱地土	1.7	0.3	7.8	1.2	1.2	10.2	2	30
NS4 溶液+四川旱地土	133.9	64.3	57.1	14.1	146.5	61.3	2	380.9

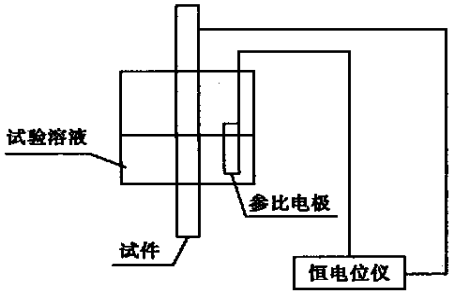

图 1 实验装置示意图

2 结果与讨论

2.1 实验结果

X52 钢慢应变速率拉伸实验结果示于表 3,该钢在三种模拟土壤环境中的断裂时间、延伸率和断面收缩率均明显低于空气中,显示出对 SCC 敏感。以相对断面收缩率 $(1-\psi_{介质}/\psi_{空气})\times 100\%$ 作为 SCC 敏感指数,将其与环境因素的关系示于图 2,显示出 NS4 溶液+四川旱地土尽管离子浓度较高,但 SCC 敏感性较低。扫描电镜观察表明,在三种模拟土壤环境中测试的试样上,侧面的颈缩区均存在 SCC 裂纹,非颈缩区无裂纹,试样断口上 SCC 为穿晶断裂,图 3。

表 3 X 52 钢慢应变速率拉伸实验结果/ 1.1×10^{-6} L·s^{-1}, −790 mV(SCE)

试验号	试验条件		断裂时间 /h	屈服强度 /MPa	抗拉强度 /MPa	延伸率 /(%)	面缩率 /(%)
	温度/℃	介质					
X52—1	2~12	空气	55.3	404	514	20.4	83.3
X52—2	2~12	NS4 溶液	45.3	419	513	17.3	65.4
X52—3	2~12	NS4 溶液+四川土	51.3	398	513	18.8	75.3
X52—7	2~12	去离子水+四川土	49.7	418	513	18.3	70.9
X52—4	50	空气	52	411	509	19.2	84.2
X52—8	50	NS4 溶液	46.1	418	527	16.3	66.4
X52—5	50	NS4 溶液+四川土	47.7	390	502	17.5	75.2
X52—6	50	去离子水+四川土	40	415	518	13.9	59.5

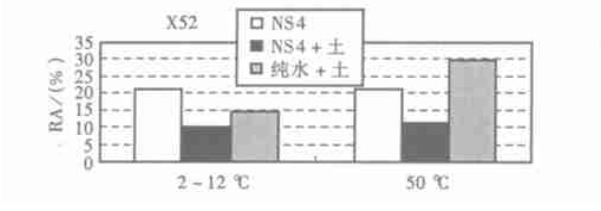

图 2 X52 钢 SCC 敏感指数(相对面缩率)与环境因素的关系 RA: SCC 敏感指数

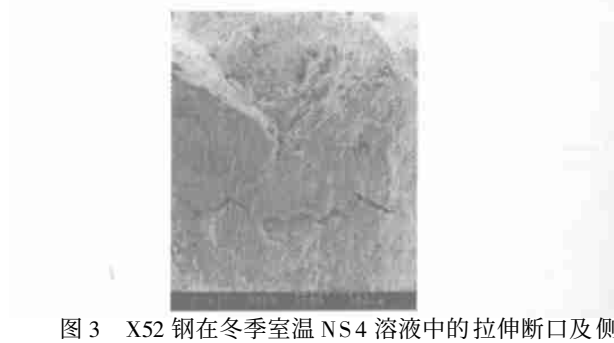

图 3 X52 钢在冬季室温 NS4 溶液中的拉伸断口及侧面 SCC 裂纹

?1994-2017 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

16Mn 钢拉伸实验结果示于表 4，该钢在三种模拟土壤环境中也均显示出对 SCC 敏感。其 SCC 敏感指数与环境因素的关系示于图 4，显示出在 50 ℃的 SCC 敏感性高于冬季室温。类似于 X52，在模拟土壤环境中测试的试样断口上 SCC 为穿晶断裂，侧面颈缩区存在 SCC 裂纹，见图 5。

表 4　16Mn 钢慢应变速率拉伸实验结果/ 1.1×10^{-6} $L\cdot s^{-1}$，－790 mV(SCE)

试验号	试验条件		断裂时间 /h	屈服强度 /MPa	抗拉强度 /MPa	延伸率 /(%)	面缩率 /(%)
	温度/℃	介质					
sc16h1e5	2～12	空气	61.9	245.2	497	22.2	67.9
sc16h3e7	2～12	NS4 溶液	50.8	341.5	491.6	18.1	61.4
sc16h4e8	2～12	NS4 溶液＋四川土	52.3	343.9	493.8	18.9	59.5
sc16h5e9	2～12	去离子水＋四川土	55.5	310.8	451.3	20.3	62.1
sc16h2e6	50	空气	48.1	315.7	461.5	17.4	70
sc164	50	NS4 溶液	52.7	330.6	481.7	18.5	56.4
sc162	50	NS4 溶液＋四川土	41.8	327.6	480.1	15.1	50.4
sc1611	50	NS4 溶液＋四川土	49.4	338	494	17.7	57.2
sc163	50	去离子水＋四川土	41.1	331.9	481	14.8	50

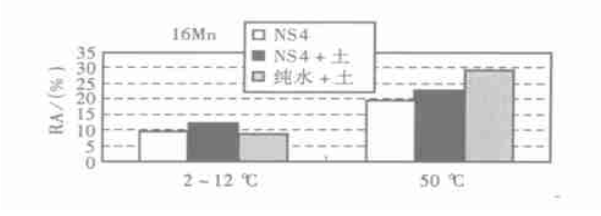

图 4　16Mn 钢 SCC 敏感指数(相对面缩率)与环境因素的关系 RA: SCC 敏感指数

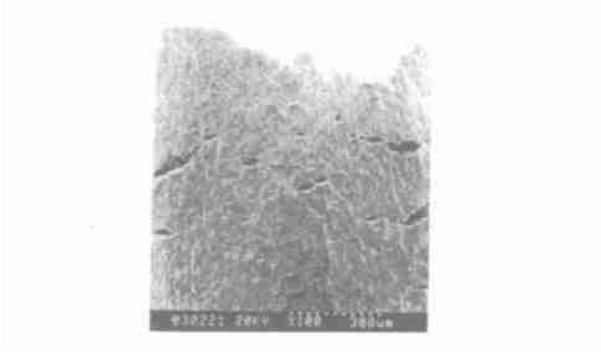

图 5　16Mn 钢在冬季室温去离子水＋四川旱地土介质中拉伸试样侧面的 SCC 裂纹

2.2　讨论

实验结果表明 X52 和 16Mn 两种钢在三种模拟土壤环境中均显示出对 SCC 敏感，预示着这两种钢制造的天然气长途输送管线可能会在长期使用中因近中性土壤 SCC 从外壁失效。鉴于 SCC 裂纹只发现于断口和颈缩区侧面，工程上这类破裂很可能主要产生于因焊接施工不当或周围土壤强烈流动等导致的高塑性应变区。

本工作有限的数据表明，50 ℃的 SCC 敏感性相似或要高于冬季室温。离子浓度较高的介质如 NS4 溶液＋四川旱地土或 NS4 溶液常常不对应较高的 SCC 敏感性，这与 Beavers 等[6] 的结果相似，可能存在某些抑制 SCC 的离子。Beavers 等[6] 的研究表明，X65 钢在实验室 8 种土壤/电解液环境中的裂纹扩展速率与现场土壤管线钢 SCC 敏感性、氢渗透结果(渗透突破时间和平均渗透率)、细菌种类和浓度均没有明显关系，只存在一个数据很离散的大致趋势，即裂纹扩展速率随腐蚀电位降低或动电位极化试验中平均腐蚀电流密度的降低而升高，预示着较还原性的环境(对应较负腐蚀电位和较低腐蚀速度)可能产生较高的 SCC 敏感性。还需要很多研究工作才能确定土壤介质影响的控制性因素。

3　结论

X52 和 16Mn 两种钢在 5%CO_2＋95%N_2 持续通气的 NS4 溶液、NS4 溶液加四川旱地土、去离子水加四川旱地土三种模拟土壤环境中均显示出对应力腐蚀破裂敏感，表现为塑性损失和出现应力腐蚀裂纹。在各种介质中，50 ℃的应力腐蚀破裂敏感性相似或高于冬季室温。

(下转第 58 页)

?1994-2017 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

当超级克劳斯反应器超温或其他紧急故障时，第三级反应器出口的过程气可通过旁路系统直接进入末级硫磺冷凝冷却器。

5.5 防止冷凝酸水的腐蚀措施

为防止冷凝酸水的腐蚀，对凡有可能出现不流动的过程气管线皆设有蒸气伴热设施，特别对第三级反应器出口的旁路过程气管线。

5.6 末级硫磺冷凝冷却器出口温度

末级硫磺冷凝冷却器出口温度应尽可能低，以降低硫蒸气造成的损失，但又不能低于液硫的凝固点，所以，末级硫磺冷凝冷却器出口温度定为125 ℃。

5.7 加热段及一二三级常规克劳斯反应器中均采用 H_2S 过量操作

由于超级克劳斯工艺打破了常规的 $H_2S/SO_2=2:1$ 的严格限制，在加热段及一二三级常规克劳斯反应器中均采用 H_2S 过量操作，因而，在利用硫磺回收装置工艺流程模拟软件进行模拟时，可调整进入主燃烧炉的过剩空气系数，使离开第三级常规反应器过程气中的 H_2S 浓度为 0.8% ~ 1.5%。超级克劳斯工艺中进入主燃烧炉的空气分为两路，一路为主空气线，另一路为微调空气线，其相应的流量均由专用的配风控制系统即所谓的 ABC 系统（该系统的主体设备为第三级常规克劳斯反应器出口管线上的 H_2S/SO_2 在线分析仪）来调节，以满足进入超级克劳斯反应段的过程气中 H_2S 浓度的要求。

5.8 超级克劳斯反应器中的实际反应

第三级反应器出口的过程气直接进入第四级再热炉加热至 213 ℃，接着与预热后温度为 130 ℃的空气通过静态混合器充分混合，进入超级克劳斯反应器。超级克劳斯反应器中实际上进行了如下反应：

$$H_2S+1/2O_2=S+H_2S$$

$$H_2S+3/2O_2=H_2O+SO_2$$

即离开第三级常规反应器过程气中的 85%左右的 H_2S 在超级克劳斯反应器中被转化为元素硫，10%左右的 H_2S 转化为 SO_2。超级克劳斯工艺用的总空气量实际上分为两部分，95%进主燃烧炉，5%进第三级常规克劳斯反应器。由于选用的 SUPERCLAUS 催化剂对生成元素硫具有很高的选择性，允许超级克劳斯反应器采用过量空气（一般为 100%的过量氧）操作。在超级克劳斯反应器出口管线上安装 O_2 在线分析仪，确保 O_2 浓度为 0.5% ~2%。

5.9 SUPERCLAUS 催化剂

SUPERCLAUS 催化剂由 α-氧化铝载体及在其上面浸渍的活性金属氧化物组成。该催化剂寿命至少为 2 年。即使在缺氧条件下，催化剂上的金属氧化物与 H_2S 反应生成金属硫化物时，也可通过配入过量氧气使之再生。但是其为专利产品，价格昂贵，根据现有的资料，还未发现同类的国产化产品。

综上所述，在 SUPERCLAUS 催化剂性能满足要求和引进某些关键设备的前提下，翻版应用超级克劳斯工艺，技术上基本不存在问题，预计在新建装置或改造装置上实现该工艺的国产化是可能的。但由于直接氧化段催化剂为专利产品，价格昂贵，若能实现国产化，将降低投资费用。

参考文献：

[1] Lagas J A, Borboom J, Goar B C. Superclaus 工艺的五年操作经验[J]. 李菁菁译. 炼油设计, 1995, 25(5): 17-21.

（上接第 39 页）

参考文献：

[1] 李鹤林. 天然气输送管研究与应用中的几个热点问题[R]. 石油管工程应用基础研究论文集. 北京：石油工业出版社, 2001. 3-18.

[2] 方丙炎, 王俭秋, 朱自勇, 等. 埋地管道在近中性 pH 和高 pH 环境中的应力腐蚀破裂[J]. 金属学报, 2001, (37)5: 453-458.

[3] Jack T R, Erno B, Krist K. Generation of near neutral pH and high pH SCC environments on buried pipelines[R]. CORROSION/2000, NACE International, Houston, TX, 2000, Paper No. 362.

[4] 刘 杏, 杨 武. 天然气长输管线应力腐蚀破裂的敏感环境条件[J]. 机械工程材料, 2002, (26)1: 5-12.

[5] 汪 兵, 刘素娥, 朱自勇, 等. 管线钢在近中性 pH 值溶液中的应力腐蚀开裂[J]. 腐蚀科学与防护技术学报, 2001, (13)3: 71-73.

[6] Beavers J A, Durr C L, Delanty B S, et al. Near-neutral pH SCC: crack propagation in susceptible soil environments[R]. CORROSION/2001, NACE International, Houston, TX, 2001, Paper No. 217.

?1994-2017 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

NATURAL GAS AND OIL
(BIMONTHLY)
Vol. 23 No. 3 Aug. 2005

SELECTED ABSTRACTS

CORROSION AND CORROSION PROTECTION

Effect of Soil Environment on Stress Corrosion Cracking in X52 and 16 Mn Steel Pipelines

Li Kemin, Dai Haiqian, Cao Xiaoyan, Wang Qinjin (China Petroleum Engineering Co., Ltd. Southwest Company, Chengdu, Sichuan, 610017, China)
Li Hong (PetroChina Southwest Oil and Gas Co. Chuanxibei Gas Field, Jiangyou, Sichuan, 621709, China)
Li Guangfu, Zhou Jianjiang, Huang Chunbo, Yang Wu (Shanghai Material Research Institute, Shanghai, 200437, China) **NGO**, 2005, 23(3): 37-39

ABSTRACT: By using slow strain rate tension and constant potential control methods, researched are the stress corrosion cracking features of X52 and 16Mn natural gas transportation steel pipelines in multiple simulation near-neutrality pH soil environments. The simulation soil environments are NS4 solution, NS4 solution adding dry land soil in Sichuan hills and water free of ions adding dry land soil in Sichuan hills. It is electrified continuously by using 5% CO_2 + 95% N_2 and the temperatures are 50 ℃ and winter room temperature. The results show that stress corrosion cracks appear in the 2 kind of steel in above simulation soil environments. In various media, the sensitivity of stress corrosion cracks at 50 ℃ is similar to or more than the winter room temperature. Discussed are the engineering significance and effect of environment factors.

KEY WORDS: Pipeline steel; Stress corrosion cracking; Soil; Environment effect

OIL & GAS TREATING AND PROCESSING

Industrial Application of LPI-1, An Additive for Increasing Production of Propylene

Liang Shaoxiong, Han Haibo (China Petrochemical Luoyang Petrochemical Engineering Co. Engineering Institute, Luoyang, Henan, 471003, China)
Zeng Yi, Wang Yu (China Petrochemical Co. Shengli Oil Field Branch Shengli General Petrochemical Plant, Dongying, Shandong, 257105, China) **NGO**, 2005, 23(3): 40-42

ABSTRACT: LPI-1 is a catalytic cracking additive increasing production of propylene. By using a molecule screen, the additive cracks alkene and alkane in light oil selectively and improves the selection of propylene to increase production of propylene. Practical application results show that when LPI-1 is about 5% of catalytic cracking system storage volume, propylene recovery rate of the catalytic cracking unit can be increased over 1.02 percentage while the whole liquid recovery does not change. Application of the additive increasing production of propylene increases economical benefit obviously.

KEY WORDS: Catalytic cracking; Propylene; Additive; Industrial application

Study Status and Application on C4 Fraction of FCC

Zhang Liujun, Gao Jinsen, Xu Chunming (State Key Laboratory of Heavy Oil Processing, China Petroleum University, Beijing, 102249, China) **NGO**, 2005, 23(3): 48-51

ABSTRACT: Studied is the character of C4 fraction from FCC. Investigated is the status of the catalytic pyrolysis of C4 fraction from FCC at home and abroad in detail. Investigation results show that 4 kind of commercial application techniques, including ALKYLATION of C4 fraction, recycling C4 fraction for increasing ethane and propylene, aromatization of C4 fraction and Hydrogeneration of C4 fraction to produce LPG as vehicle fuel will become a new hot point of research.

KEY WORDS: C4 fraction; FCC; Catalytic Pyrolysis; Commercial application

Engineering Practice of SuperClaus Technique and Analysis on It

Xiao Qiutao, Liu Jiahong (China Petroleum Engineering Co., Ltd. Southwest Company, Chengdu, Sichuan, 610017, China)
Chen Ming (PetroChina Southwest Oil and Gas Co. Chongqing General Gas Purification Plant, Chongqing, 401259, China) **NGO**, 2005, 23(3): 55-58

ABSTRACT: The 4-level transformation SuperClaus Technique permitted by Holand JE Company is applied to the sulfur recovery unit design of Sichuan Zhongxian Natural Gas Purification Plant. Combined with domestic design experiences in sulfur recovery units, the imported advanced technique is fully researched and analyzed, found are the limitation of conventional Claus Technique, the improvement of SuperClaus Technique and its obvious advantages in industrial practice and finally the possibility is put forward that the technique can be applied in domestic sulfur recovery unit design.

KEY WORDS: Conventional Claus technique; Limitation; SuperClaus technique; Improvement; Industrial practice; Advantage

INDUSTRIAL AND CIVIL CONSATRUCTION

Experiment Study on The Vibrating Model of The Fujiang River Aerial Crossing Pipeline

Liao Kexi, Zhang Huaixin (Southwest Petroleum Institute, Chengdu, Sichuan, 610500, China)
Wang Xiaofeng, Hu Daohua, Xie Jian (China Petroleum Engineering Co., Ltd. Southwest Company, Chengdu, Sichuan, 610017, China)
Fang Hang (PetroChina Southwest Oil and Gas Co., Chengdu, Sichuan, 610051, China) **NGO**, 2005, 23(3): 59-62

ABSTRACT: The Fujiang River aerial crossing pipeline is a key part of the Zhong-Qing natural gas transportation system, which covers the Zhongba and Qingbaijiang areas in Sichuan Province. The vertical compensator, high over statically determinate and flexibility make up the aerial crossing pipeline's features, these will bring the complex hydro-dynamical responses during pigging operation. Based on the simulation theory, the physical simulation model is put forward. With the experiment results, the calculating formula for non-full flow factor is presented, which can be used to calculate the pigging responses of the original aerial crossing pipeline.

KEY WORDS: Pipeline; Aerial crossing; Pigging; Vibration; Model; Experiment.

?1994-2017 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net