

脱水天然气输送管道腐蚀失效分析

刘烈炜 李国敏 郑家桢

(华中科技大学化学系 武汉 430074)

王秦晋 韩 旭

(四川石油设计院 成都 610017)

摘要: 川东油气田天然气集输管道多次出现管道破裂穿孔等事故. 利用 X 衍射、扫描电镜、电子探针、热重分析等方法对现场的腐蚀挂片和集输管道中收集的腐蚀产物进行了分析检测. 结果表明: 集输管道虽然经过三甘醇脱水工艺处理, 仍遭受较严重的 H_2S 腐蚀, 腐蚀形态主要为局部坑蚀; 集输管道中形成的腐蚀产物成分比较复杂, 主要为 FeS , FeS_2 , Fe_3S_4 和 Fe_9S_8 , 同时存在一定量的铁的氧化物和其它化合物; 管道中腐蚀产物的热分析表明, 在 $170^\circ C \sim 350^\circ C$ 温度区间, 存在一个强放热反应, 热焓值 ΔH 为 $-256.8 J/g$, 该反应可能为 Fe_mS_n 转化为 Fe_xO_y 反应.

关键词: 脱水 腐蚀产物 X-衍射 扫描电镜 电子探针 热重分析

中图分类号: TG172.9 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-4537(2000)06-0374-05

1 前言

国外对天然气一般采用脱水和脱硫工艺处理后输送, 以减少天然气管道的腐蚀. 我国目前仅在少量气田采用脱水后输送, 然后集中脱硫处理的工艺. 四川川东油气田天然气集输管道(从各采气站到脱硫站的管线)采用三甘醇脱水工艺将天然气脱水, 脱水后天然气中 H_2S 氢含量高达 $0.5 g/m^3$. 该脱水工艺控制露点在 $-5^\circ C$ 以下, 集输管道初始设计为管道输送脱水天然气, 不会遭受 H_2S 腐蚀. 四川石油设计院和华中理工大学, 1999 年共同对川东油气田大天池天然气集输管道腐蚀状况进行了调查. 结果显示, 虽然川东油气田天然气集输管道采用了三甘醇脱水工艺, 但在所检查的天然气输送管道内仍存在较严重的腐蚀, 集输管道内存在大量干燥黑色粉尘状腐蚀产物, 并多次出现管道破裂穿孔等事故, 造成较大的经济损失和人员伤亡. 我们在现场进行了腐蚀挂片和腐蚀产物的收集, 并对腐蚀挂片和腐蚀产物进行了分析.

2 实验方法

管道材料为 20# 碳钢. 用 Rigaku 3015 X-衍射分析仪分析了集输管道中腐蚀产物的成分, 用 JXA-8800R 电子探针研究挂片和产物的化学成分, 用 JSM-35C 扫描电镜观察挂片的腐蚀形貌, 用 PEAKIN-ELMER 7Series Thermal Analysis System 研究腐蚀产物的热力学性质.

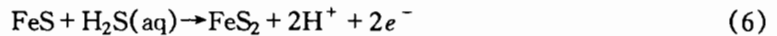
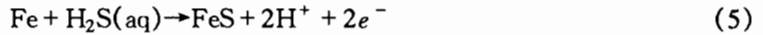
3 结果与分析

3.1 管道内腐蚀产物成分分析

对在管道中黑色、干燥粉末状腐蚀产物进行 X 衍射分析结果见图 1. 可见产物中存在大量铁的硫化物: FeS , FeS_2 , Fe_9S_8 , Fe_3S_4 等. 这与 Sardisco 等人关于碳钢的 H_2S 腐蚀产物成分报道相吻合^[1]. Ogundele^[2]认为碳钢在含 H_2S 的酸性环境中腐蚀机理为:



从这个反应机理可知,一旦铁基材料在含 H_2S 环境中粘附有微量水,水中溶解的 H_2S 同时电离出 S^{2-} ($\text{H}_2\text{S} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{S}^{2-} + 2\text{H}_3\text{O}^+$),则有反应 $\text{Fe}^{2+} + \text{S}^{2-} = \text{FeS}$,可引发材料的严重腐蚀.总腐蚀反应式为:



FeS 和 FeS_2 再反应变成 Fe_9S_8 和 Fe_3S_4 ,至于具体的反应目前尚不是很清楚.从以上腐蚀机理和腐蚀产物的 X-衍射的分析结果表明,川东油气田天然气输送管道在现场采用的脱水工艺条件下存在 H_2S 腐蚀,从而可推断管道中仍存在微量水引发并促进了集输管道内腐蚀.

3.2 管道内腐蚀产物形态分析

在川东油气田天然气集输管道内,取出周期为 1 个月的腐蚀失重挂片,用酒精、丙酮清洁擦拭除去表面腐蚀产物后,电子探针可以观察到明显的坑蚀,蚀坑呈随机分布.在集输管道内挂入周期为 1 个月的腐蚀失重挂片就遭受如此严重的腐蚀,可推断出集输管内壁遭受的腐蚀会更严重.

没有除去腐蚀产物的失重挂片表面腐蚀产物的形态为多孔粉末状和不具有保护性能的松散堆积层.

分析表明,腐蚀产物是以 Fe_mS_n 为主的硫化物,同时含有氧化物(Fe_yO_x)等成分.分析结果表明,挂片试样在管道中受到较严重的 H_2S 腐蚀,并伴随有明显的局部坑蚀.

腐蚀挂片表面腐蚀产物在高倍下观察,可看出大量的粉末状的腐蚀产物和腐蚀坑(图 2).

图 3 是在集输管道中取样的腐蚀产物电子探针照片,可看出腐蚀产物为大小不均匀的粉末状的细小颗粒.腐蚀挂片表面腐蚀产物和管道中腐蚀产物的成分均主要为铁的硫化物和氧化物,管道中腐蚀产物还掺杂有管道钢的各种合金元素,如 Al、Mn 等合金元素(表 1).从而进一步证明了这些黑色产物 $\text{Fe}_m\text{S}_n - \text{Fe}_x\text{O}_y$ 由管道材料遭受腐蚀所产生.

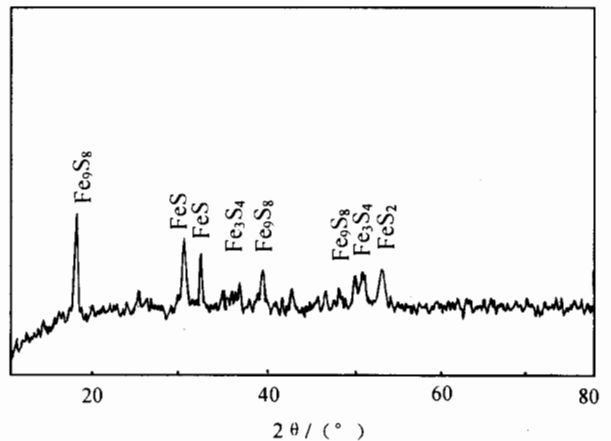


Fig.1 Analysis result of X - diffraction for corrosion product sample from the collection pipe of natural gas transport

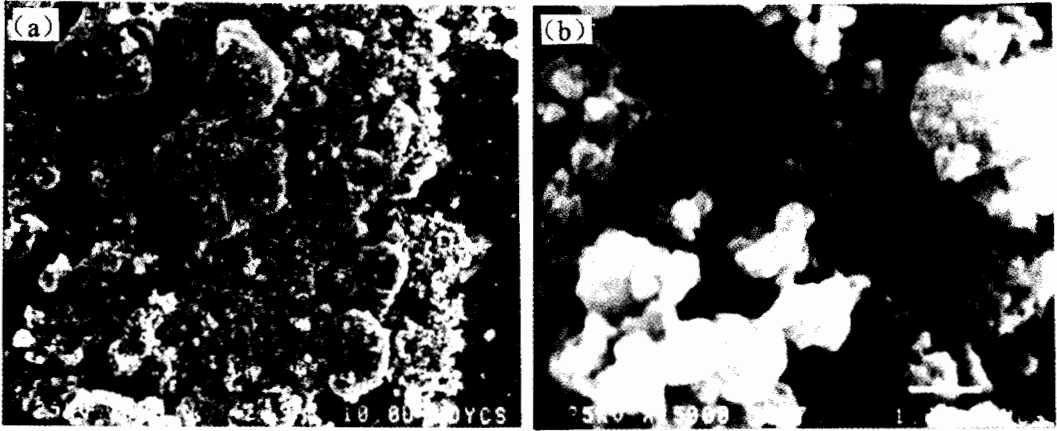


Fig. 2 SEM micrograph of 20 # steel loss-sample tested for a month in the collection pipe of natural gas transport (the surface of loss-sample was covered with corrosion product scales)

Table 1 Analysis results of EPMA for corrosion product (mass %)

	O	S	Al	Si	Mn	Fe
sample	11.47	15.27	0.47	0.52	0.66	71.61
pipe	11.11	29.94	0.37	0.75	0.56	57.26

3.3 管道内腐蚀产物热重分析结果

分析管道中腐蚀产物在含氧条件下的热力学稳定性,可加强对腐蚀过程的了解,特别是对于天然气输送管道的安全运行,具有十分重要的意义.采用热重(TG、DTA)试验法对腐蚀产物的热力学性质进行了分析.热分析实验气氛条件为 N_2 和 O_2 体积比为 1:1. 腐蚀产物在管道现场采样时用干燥器封装.图 4、5 分别是管道中腐蚀产物的热重随温度变化曲线图和差热分析图.

从图 4 中可以清楚看到随着温度的升高,曲线上出现三个比较明显失重平台区,对应三个失重温度约为 $170^\circ C$ 、 $400^\circ C$ 、 $1400^\circ C$. 从图 5 差热分析图上可以看到,模拟软件的分析计算结果显示,腐蚀产物中某一成分在实验气氛条件下于 $170^\circ C$ 时开始反应放热,到 $256^\circ C$ 时达到最大值,在 $170^\circ C$ 至 $350^\circ C$ 范围内,其放热值大致为 $\Delta H = -265.8 J/g$. 由



Fig. 3 Micrograph of corrosion product sample from the collection pipe of natural gas transport

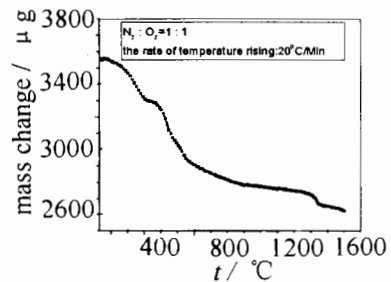


Fig. 4 Thermogravimetry analysis results of corrosion product sample from the collection pipe of natural gas transport

于实验气氛为 N_2 和 O_2 , 其中 N_2 为惰性气体, X 衍射显示, 腐蚀产物的主要成分又为硫化铁化合物, 故这一放热反应估计为 Fe_mS_n 的化合物进行氧化反应, 转变成铁的氧化物. 由图 5 差热分析图上还可以看到, 在温度从室温到 110°C 的温度范围内, 存在一个微弱的吸热过程, 由于腐蚀产物从采样到实验室都一直用干燥器封装, 采样后引入水分的可能性很小, 故初步估计为腐蚀产物中含有微量水, 该吸热过程为腐蚀产物脱水所引起. 另外, 在较高的温度区间 (421.3°C , 525.5°C) 存在两个吸热的反应, 其反应的强度都比较弱; 图 4 也显示出腐蚀产物分别在约 400°C 和 1400°C 出现一失重平台区, 这可能是由于腐蚀产物中其它组分进行热分解或铁的不同价态氧化物的转化反应. 由于发生在这两个温度区间的反应为吸热反应, 对天然气输送管道安全没有影响, 对此还需进一步研究.

Fe_mS_n 转化为 Fe_xO_y 的反应, 在较低温度下即可发生, 并产生大量的热. 这对天然气输送管道安全具有一定的威胁, 特别是对于管道作业时, 如果有大量空气直接进入管道, 有可能加速腐蚀产物的转化反应, 产生大量的热量, 给安全带来隐患. 但是由于天然气管道在 H_2S 腐蚀过程中产生的腐蚀产物的复杂性和多样性, 目前尚难判断具体哪一种形态硫化物的氧化为主要放热反应.

4 结论与建议

(1) 川东油气田大天池天然气集输管道虽

然经过三甘醇脱水工艺处理, 仍存在较严重的 H_2S 腐蚀, 腐蚀形态主要为局部坑蚀.

(2) 从 X 衍射、电子探针的分析结果来看, 管道中形成的 H_2S 腐蚀产物是比较复杂的, 主要为 Fe_3S_4 、 Fe_9S_8 、 FeS 和 FeS_2 , 同时存在一定量的铁的氧化物和其它化合物.

(3) 腐蚀产物的热分析表明, 在 $170^\circ\text{C} \sim 350^\circ\text{C}$ 温度区间, 腐蚀产物在含氧气氛中有一个较强的放热反应, 该放热反应热焓值大致为 $\Delta H = -256.8 \text{ J/g}$.

(4) 针对我国采用的只脱水不脱硫的天然气输送工艺, 建议对天然气集输管道采取相应的硫化氢防腐措施, 比如集输管道采用钢塑复合管或管内壁进行涂层处理, 也可添加防硫化氢腐蚀的气相缓蚀剂, 并加强对三甘醇脱水工艺运行的监控, 以确保天然气输送和生产安全运行.

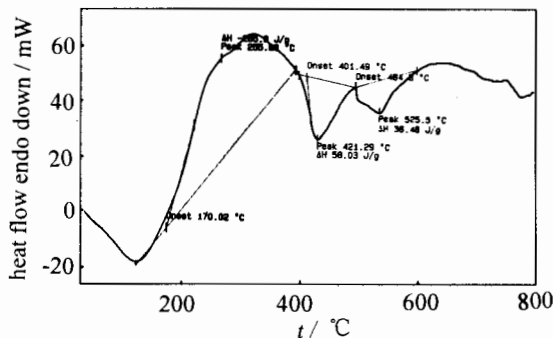


Fig. 5 The differential thermal analysis results of corrosion product sampling from the collection pipe of natural gas transport

参考文献:

- [1] Sardisco J B, Wright W B, Greco E. C. Corrosion of iron in $H_2S - CO_2 - H_2O$ system corrosion film properties on pure iron[J]. Corrosion, 1963, 19(10):354 - 359
- [2] Ogundele G I, White W E. Some observations on corrosion of carbon steel in sour gas environments[J]. Corrosion, 1986, 42(7):398 - 408

INVESTIGATION OF THE CORROSION OF COLLECTION PIPE OF DEHYDRATED NATURAL GAS TRANSPORT

LIU Liewei, LI Guomin, ZHENG Jiashen

(*Department of Chemistry, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074*)

WANG Qinjin, HAN Xu

(*Sichuan Petroleum Design Institute, Chengdu 610017*)

Abstract: New processes of dehydration with triglycol are applied in the transport of natural gas in Sichuan-east Datianchi oil/gas field. Accidents of cracking and perforation still occurred in the collection pipe of natural gas transport. The spot loss-sample and corrosion product collected from the pipe were analyzed with X-ray diffraction, electron probe microscopy analysis (EPMA), scanning electron microscope and thermal analysis. The analysis results show that the collection pipe of natural gas transport suffered severe hydrogen sulfide corrosion though new processes of dehydration had been introduced. The pattern of corrosion showed from loss-sample was pitting corrosion. The components of corrosion product sample from the pipe were relatively complex, which mainly composed of FeS , FeS_2 , Fe_3S_4 , and Fe_9S_8 , some ferrous oxide composition and something else. Thermal analysis of corrosion product sample shows that a strong exothermic reaction exists between $170^\circ C$ to $350^\circ C$, the enthalpy value(ΔH) is about $-256.8 J/g$.

Key words: dehydration, corrosion product, hydrogen sulfide, thermal analysis