

失效分析

某海底管道内腐蚀原因分析及防护

曲 杰, 孙玉江, 苑世宁, 宋志强, 张丽媛
(中海油(天津)管道工程技术有限公司, 天津 300450)

摘 要: 为了确保海底管道安全、有效运行, 基于腐蚀相关标准以及腐蚀控制经验, 采用 XRD 分析和 Oddo-Tomson 饱和指数预测等方法, 对某油田海底管道的天然气组分、清管垢样、内检测结果、加注缓蚀剂以及 CO_2 腐蚀机理、结垢预测结果进行了综合分析和内腐蚀评估。结果显示, 该海管中存在以 FeCO_3 为主的腐蚀产物, 管道中水质具有 CaCO_3 和 FeCO_3 结垢倾向。研究表明, 该管道发生了 CO_2 腐蚀, 缓蚀剂浓度可能无法满足低度腐蚀的防护要求, 建议增加缓蚀剂浓度或更换其他型号缓蚀剂。

关键词: 海底管道; 内腐蚀评估; CO_2 腐蚀

中图分类号: TG172

文献标识码: B

DOI: 10.19291/j.cnki.1001-3938.2022.12.007

Cause Analysis and Protection of Internal Corrosion in Subsea Pipeline

QU Jie, SUN Yujiang, YUAN Shining, SONG Zhiqiang, ZHANG Liyuan
(CNOOC (Tianjin) Pipeline Engineering Technology Co., Ltd., Tianjin 300450, China)

Abstract: In order to ensure the safe and effective operation of subsea pipelines, based on relevant corrosion standards and corrosion control experience, XRD analysis and Oddo-Tomson saturation index prediction methods were used to comprehensively analyze and evaluate the natural gas composition, pigging and scaling samples, internal inspection results, injection of corrosion inhibitor, CO_2 corrosion mechanism and scaling prediction results of subsea pipeline in an oilfield. The results show that there are mainly FeCO_3 corrosion products in the subsea pipeline, and the water quality in the pipeline has the tendency of CaCO_3 and FeCO_3 scaling. The research shows that CO_2 corrosion is found in pipeline, and the concentration of corrosion inhibitor may not meet the protection requirements for low corrosion. It is recommended to increase the concentration of corrosion inhibitor or replace another type of inhibitor.

Key words: subsea pipeline; internal corrosion assessment; CO_2 corrosion

0 前 言

海底油气管道根据输送介质的不同, 主要分为原油管道、天然气管道、混输管道、注水管道、柴油管道和油砂回注管道等^[1-3]。由于混输管道内往往存在油、气、水三相介质, 流动形态复杂多变, 且气相环境中含有 CO_2 、 H_2S , 水相环境中存在 Cl^- 、SRB、TGB 等, 往往比单相介质管道更容易发生腐蚀, 且腐蚀情况更加复杂^[4-6]。相关文献统计了中国海油海底管道 38 起事故, 其

中 11 起是由管道内腐蚀导致, 占比达 28.9%^[7-9]。如果不采取有效管理和预防措施, 一旦海管因内腐蚀发生泄漏, 不仅会造成大量财产损失, 还会导致安全和环保等一系列问题。因此, 必须对海底油气管道内腐蚀状况进行分析评估, 为保障海底管道完整性提供有力的技术支持。

本研究以某油田海底管道 2020 年生产检验数据为例, 通过对管道内气体组分分析、清管及垢样分析、管道内检测数据分析等, 确定该条海管内腐蚀现状和原因, 并提供腐蚀控制方法。

1 海底管道基本情况

1.1 管道基本信息

某油田海底管道为双层三相混输管道,设计寿命 20 年,最大操作压力 5.6 MPa,最大操作温度 70 ℃,内管壁厚 15.9 mm,外管壁厚 12.7 mm。

1.2 输送介质

在 2020 年不同时期,从海管入口处收集了海管内天然气并分析其中 CO_2 、 H_2S 含量,分析结果见表 1。

表 1 海管入口处天然气中 CO_2 、 H_2S 含量

序号	$\varphi(\text{CO}_2)/\%$	$P_{\text{CO}_2}/\text{MPa}$	$\varphi(\text{H}_2\text{S})/\times 10^{-6}$	$P_{\text{H}_2\text{S}}/\text{MPa}$
1	2.95	0.111 51	0.00	0.000 0
2	1.89	0.070 88	0.00	0.000 0
3	3.18	0.119 25	0.00	0.000 0

由表 1 可知,该海管所输天然气成分中, CO_2 分压较高,最小值为 0.070 88 MPa,最大值达到了 0.119 25 MPa, H_2S 分压较小,测得几次结果均为 0.000 0 MPa。根据标准和文献^[10-11],按照 CO_2 分压将 CO_2 腐蚀程度分为 3 级,见表 2。根据标准^[12], H_2S 分压低于 0.000 3 MPa 时,认为 H_2S 腐蚀不存在。因此,判断该海管存在中度 CO_2 腐蚀,不存在 H_2S 腐蚀。

表 2 CO_2 分压和腐蚀程度关系

$P_{\text{CO}_2}/\text{MPa}$	腐蚀程度
<0.021	轻微
$0.021 \leq P_{\text{CO}_2} < 0.21$	中度
≥ 0.21	高度

1.3 管道内检测结果

该海底管道 2019 年进行了一次内检测,发现缺陷均为内部缺陷,缺陷位置大多处于 2:00 到 10:00 之间,其中深度大于 10% 的缺陷总数为 7 930 个,缺陷深度和数量分布见表 3。从表 3 可以看出,检测到的最大缺陷深度为 50%。

1.4 清管及垢样分析

2020 年期间,对该海管进行了 9 次清管作业,采用的清管器类型包括泡沫清管器和机械清管器,每次均清出了少量油泥。对某次清出油泥取样并进行 X 射线衍射分析 (XRD),结果如图 1 所示。XRD 结果表明,油泥的主要成分

是沥清质和 FeCO_3 ,表明 CO_2 腐蚀是该海管的主要腐蚀形式。

表 3 某海底管道内检测结果

缺陷深度 (d)	缺陷数量/个
$d \geq 80\%$	0
$70\% \leq d < 80\%$	0
$60\% \leq d < 70\%$	0
$50\% \leq d < 60\%$	1
$40\% \leq d < 50\%$	5
$30\% \leq d < 40\%$	20
$20\% \leq d < 30\%$	247
$10\% \leq d < 20\%$	7 657
缺陷总数	7 930

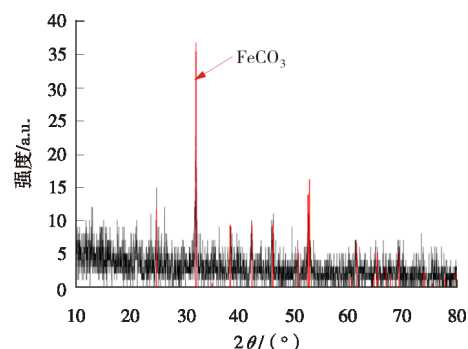


图 1 海管某次清管垢样 XRD 定性分析

2 海管腐蚀机理研究

2.1 CO_2 腐蚀机理

CO_2 在无水环境下不存在腐蚀性, CO_2 溶于水会形成碳酸,从而表现出一定的腐蚀性,会在碳钢接触表面发生均匀腐蚀。碳酸与碳钢表面发生的电化学反应导致碳钢中铁的流失,其过程与铁在其他酸性液体中的反应过程基本相同,均为海管中铁被氧化的过程,即



CO_2 的腐蚀过程是因为铁被氧化后在碳钢表面生成 FeCO_3 和水合氧化物,这些腐蚀产物与裸露在外的碳钢表面形成了电偶腐蚀,导致海管被加速腐蚀,生成的腐蚀产物为 FeCO_3 ^[13]。

2.2 结垢倾向预测

根据该海管的水质情况,由于管道介质中有气相存在,采用标准^[14]预测该管线的 CaCO_3 以及

CaSO₄ 结垢情况,并结合溶解度理论,对 FeCO₃ 的结垢情况进行预测。预测采用的饱和指数计算公式为

$$IS = \lg \frac{[Ca^{2+}][HCO_3^-]^2}{145pY_g^{CO_2}f_g^{CO_2}} + 5.85 + 15.19 \times 10^{-3} (1.8t + 32) - 1.64 \times 10^{-6} \times (1.8t + 32)^2 - 764.15 \times 10^{-5} p - 3.334\mu^{\frac{1}{2}} + 1.431\mu \quad (4)$$

其中,

$$f_g^{CO_2} = e^{145p[2.84 \times 10^{-4} - 0.255/(1.8t + 492)]} \quad (5)$$

$$Y_g^{CO_2} = Y_t^{CO_2} \times \left[1 + \frac{145pf_g^{CO_2} \times 6.29 \times (5Q_w + 10Q_o) \times 10^{-5}}{35.32Q_g \times 10^{-6} \times (1.8t + 492)} \right] \quad (6)$$

式中: IS ——饱和指数;

t ——温度, °C;

p ——绝对压力, MPa;

$[Ca^{2+}]$ ——水中 Ca^{2+} 浓度, mol/L;

$[HCO_3^-]$ ——水中 HCO_3^- 浓度, mol/L;

μ ——离子强度;

$f_g^{CO_2}$ ——在一定温度、压力条件下, CO_2 在气相中的含量;

$Y_g^{CO_2}$ ——在地面条件下, CO_2 在气、油、水混合体系中的含量;

Q_g ——在标准温度、压力条件下, 每日采出的气体的总量, m³;

Q_w ——每日采出的水量, m³;

Q_o ——每日采出的油量, m³。

当 $IS > 0$ 时, 有结垢趋势; 当 $IS < 0$ 时, 无结垢趋势; 当 $IS = 0$ 时, 为临界状态。

CaSO₄ 结垢趋势按公式 (7) 预测, 即

$$S = 1\,000 \sqrt{X^2 + 4K_{sp}} - X \quad (7)$$

式中: S ——CaSO₄ 结垢趋势预测值, mmol/L;

K_{sp} ——溶度积常数, 由水的离子强度和温度的关系曲线查得;

X —— Ca^{2+} 与 SO_4^{2-} 的浓度差, mol/L。

当 $S < c$, 有结垢趋势; $S > c$, 无结垢趋势;

$S = c$, 临界状态。c 为 Ca^{2+} 与 SO_4^{2-} 浓度的最小值。

查表得到 FeCO₃ 的 K_{sp} 为 4.459×10^{-11} , FeCO₃ 平衡数 k 计算为

$$k = [Fe^{2+}] \times [CO_3^{2-}] \quad (8)$$

式中: $[Fe^{2+}]$ ——水中 Fe^{2+} 浓度, mol/L;

$[CO_3^{2-}]$ ——水中 CO_3^{2-} 浓度, mol/L。

将表 4 中该条海管的水质分析数据代入公式 (4) ~ (8), 计算结果见表 5。从表 5 可以看出, 海管中水质具有 CaCO₃ 和 FeCO₃ 结垢倾向。

表 4 海管水质分析数据

离子浓度/(mg·L ⁻¹)							pH	总矿化度/(mg·L ⁻¹)	总硬度 (mg·L ⁻¹)	总碱度 (mg·L ⁻¹)
Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	Fe ²⁺				
20.93	219.37	3 318.39	32.95	2 364.12	142.24	0.17	8.55	9 177.74	35.45	43.48

表 5 某海管的结垢预测结果

CaCO ₃ 结垢倾向		CaSO ₄ 结垢倾向			FeCO ₃ 结垢倾向		
Oddo-Tomson 饱和指数	结垢趋势	结垢趋势预测值	水中实际含量	结垢倾向	平衡数	溶度积	结垢倾向
0.783 4	有	30.29 mmol/L	0.19 mmol/L	无	1.55×10^{-8}	4.459×10^{-11}	有

3 缓蚀剂性能评价

管道 CO₂ 腐蚀的有效预防方法是在输送介质中加入缓蚀剂。根据前期调查, 该海管每日从井口通过生产水加注浓度为 47×10^{-6} 的某型号吸附膜型缓蚀剂, 而缓蚀剂的缓蚀效率能否达到低度腐蚀级别, 需要进行评价。从现场采出水样, 经过高温高压反应釜反应, 进行缓蚀剂性能动态

评估, 评估结果见表 6。按照管道内腐蚀分级标准^[15], 均匀腐蚀速率等级划分见表 7。评价结果显示, 当缓蚀剂浓度为 40×10^{-6} 时, 均匀腐蚀速率为 0.030 1 mm/a, 属于中度腐蚀; 当缓蚀剂浓度为 50×10^{-6} 时, 均匀腐蚀速率为 0.024 4 mm/a, 属于低度腐蚀。由于现场加注缓蚀剂浓度为 47×10^{-6} , 可以判断该缓蚀剂浓度处于中度腐蚀和低度腐蚀之间, 对管道的腐蚀保护效果不能完全满足低度

腐蚀防护的要求。因此，需要考虑增加该型号缓蚀剂加注浓度或更换其他型号缓蚀剂。

表 6 某海管某型号缓蚀剂性能室内评价结果

缓蚀剂浓度/ $\times 10^{-6}$	均匀腐蚀速率/($\text{mm}\cdot\text{a}^{-1}$)	腐蚀分级	缓蚀率/%
0	0.184 4	严重腐蚀	—
40	0.030 1	中度腐蚀	80.2
50	0.024 4	低度腐蚀	86.8

表 7 管道内腐蚀等级划分

腐蚀性等级	均匀腐蚀速率/($\text{mm}\cdot\text{a}^{-1}$)
低	<0.025
中	$0.025\sim0.125$
高	$0.125\sim0.250$
严重	>0.250

4 结 论

(1) 根据天然气中关键气体成分分析， CO_2 分压超过了 0.021 MPa，按照标准 SY/T 0599—2006《天然气地面设施抗硫化物应力开裂和抗应力腐蚀开裂的金属材料》要求， CO_2 分压达到了中度腐蚀水平，因此初步判断该海底管道主要为 CO_2 腐蚀。

(2) 根据某次清管产物的 XRD 分析结果可以看出，该海底管道中存在以 FeCO_3 为主的腐蚀产物，再次证明该条海管受到了 CO_2 腐蚀。

(3) 利用 Oddo—Tomson 饱和指数方法及溶解度理论，预测该管线的结垢情况，结果显示管道中水质具有 CaCO_3 和 FeCO_3 结垢倾向。

(4) 根据现场加注缓蚀剂状况及性能评价结果，判断缓蚀剂浓度可能无法满足低度腐蚀的防护要求，建议增加缓蚀剂浓度在 50×10^{-6} 以上或更换其他型号缓蚀剂。

参考文献：

[1] 张在孝,徐龙,曹恒广,等. 轻质低粘含蜡原油海底输送管道蜡沉积模拟研究[J]. 清洗世界,2021,37(7):53–58.

[2] 徐一龙,韦龙贵,刘智勤,等. 注水海底管道穿孔原因分析[J]. 腐蚀与防护,2016,37(8):683–687.

[3] 姚恒洋,王振伍,陈巍,等. 油砂长输管线路由方案研究[J]. 石油和化工设备,2020,23(6):32–34.

[4] 杨天笑,崔建杰. 一种海底管道多相流内腐蚀直接评价的方法[J]. 腐蚀与防护,2017,38(6):475–477,482.

[5] 韩宁. 基于 OLGA 软件的南海某天然气管道腐蚀模拟研究[D]. 成都:西南石油大学,2016.

[6] 范梅梅. 二氧化碳存在条件下 SRB 在管道内腐蚀状况研究[D]. 武汉:华中科技大学,2011.

[7] 冯立超,贺毅强,乔斌,等. 金属及合金在海洋环境中的腐蚀与防护[J]. 热加工工艺,2013(24):13–17.

[8] 肖治国,李成钢. 海底管道完整性检测维护及应急技术研究[J]. 中国石油和化工标准与质量,2013(17):15.

[9] 张炬,陈振栋. 海底管道腐蚀与防护措施研究现状[J]. 全面腐蚀控制,2015(6):55–57.

[10] 杨瑞成,杨钊. 失效分析与选材[M].上海:上海交通大学出版社,2014:47–54.

[11] 高凌霄,王骅钟. 渤海某海底混输管道内腐蚀原因分析[J]. 全面腐蚀控制,2021,35(10):141–145.

[12] 国家发展和改革委员会. 天然气地面设施抗硫化物应力开裂和抗应力腐蚀开裂的金属材料要求:SY/T 0599—2006[S]. 北京:石油工业出版社,2006.

[13] 高海宾,陈振栋,王海锋,等. 湿天然气 CO_2 顶部腐蚀研究[J]. 全面腐蚀控制,2020(5):1–5,67.

[14] 国家能源局. 油田水结垢趋势预测:SY/T 0600—2016[S]. 北京:石油工业出版社,2016.

[15] 王钰. 胜利海上油田钢结构腐蚀防护技术分析[J]. 腐蚀与防护,2004(7):311–314.

作者简介：曲 杰（1977—），男，高级工程师，主要从事管道腐蚀控制与检测工作。

收稿日期：2022-06-15
编辑：郭克星

欢迎投稿 欢迎订阅