

X52 钢在含 H_2S/CO_2 混合气体的三甘醇溶液中的 腐蚀行为

吕超¹, 张钰暄², 杨萍³, 闫婷婷³, 董旭³

(1. 中石油东部管道有限公司, 上海 200122; 2. 中国石油管道局工程有限公司上海分公司, 上海 200000;
3. 安科工程技术研究院(北京)有限公司, 北京 100083)

摘 要: 借助静态常温常压釜和 CHI660D 电化学工作站, 研究了 X52 钢在含 H_2S/CO_2 混合气体的 80% (质量分数) 三甘醇溶液中的腐蚀行为, 同时借助 JC2000C1 接触角/界面张力测量仪研究了冷凝水及三甘醇对 X52 钢的浸润性。结果表明: 在含 H_2S/CO_2 混合气体的三甘醇溶液中 X52 钢的腐蚀速率比在同样含 H_2S/CO_2 混合气体的冷凝水中的低; 在三甘醇溶液浸泡后的 X52 钢表面几乎无腐蚀产物堆积, 但存在局部点蚀坑; 80% 三甘醇溶液对管壁造成的腐蚀面积比相同体积的冷凝水的更大。

关键词: 三甘醇溶液; X52 钢; 腐蚀行为; 点蚀; 浸润性

中图分类号: TG172 **文献标志码:** A **文章编号:** 1005-748X(2017)12-0933-05

Corrosion Behavior of X52 Steel in Triethylene Glycol Solution Containing H_2S/CO_2 Gas Mixture

LÜ Chao¹, ZHANG Yuxuan², YANG Ping³, YAN Tingting³, DONG Xu³

(1. PetroChina East Pipeline Co., Ltd., Shanghai 200122, China; 2. Shanghai Branch, PetroChina Pipeline Bureau Engineering Co., Ltd., Shanghai 200000, China; 3. Safetech Research Institute Beijing Co., Ltd., Beijing 100083, China)

Abstract: The corrosion behavior of X52 steel in 80% (mass fraction) triethylene glycol solution containing H_2S/CO_2 gas mixture was studied using static normal temperature and pressure autoclave and CHI660D electrochemical workstation. At the same time, the wettability of condensed water and triethylene glycol solution to X52 steel was studied by means of JC2000C1 contact angle and interface tension meter. The results show that the corrosion rate of X52 steel in the triethylene glycol solution containing H_2S/CO_2 gas mixture was lower than that in the condensed water containing H_2S/CO_2 gas mixture. There were few corrosion products and some pits on the surface of X52 steel after immersion in triethylene glycol solution. The 80% triethylene glycol solution caused a larger corrosion area on the pipe wall than the same volume of the condensed water.

Key words: triethylene glycol solution; X52 steel; corrosion behavior; pitting corrosion; wettability

在湿天然气生产与输送过程中, 水蒸气会在管道内壁冷凝, 形成液态水。如果输送的湿天然气中含有酸性气体或易挥发的腐蚀性物质, 它们会溶解于这层薄液膜中, 对管道内壁造成严重腐蚀^[1]。以往对于类似腐蚀问题的研究较为广泛, 分别针对 CO_2 和 H_2S 分压、温度、流动条件以及热交换条件等对腐蚀行为和腐蚀产物的影响^[2-5]。根据这些基础性成果建立的天然气管道内腐蚀直接评估技

术^[6-7]已经开始应用于管道完整性管理实践中, 但在管道的实际运行过程中, 仍有许多问题尚需进一步认识。例如: 近年来湿天然气输送管道多采用三甘醇作为脱水剂, 三甘醇本身不具有腐蚀性, 但三甘醇水溶液具有腐蚀性, 会对管道产生内腐蚀威胁; 目前对于这种威胁仍缺乏认识, 而它正是部分管道发生内腐蚀的重要原因。本工作通过腐蚀模拟试验和电化学测试等手段, 试图明确含水三甘醇的腐蚀特性, 为天然气管道输送腐蚀控制提供理论支撑。

1 试验

试验材料采用 X52 钢, 样品取自实际管道成

收稿日期: 2017-04-01

通信作者: 杨萍(1987—), 硕士, 从事油气设施完整性管理, 18221829086, yangp@ankosri.com

品,其实测化学成分(质量分数)为 0.036% C, 0.33% Si, 1.03% Mn, 0.014% P, 0.001% S, 0.14% Cr, 0.027% Nb, 余量为 Fe, 组织为珠光体+铁素体,如图 1 所示。腐蚀模拟试验试样尺寸为 20 mm×15 mm×4 mm,试样表面用砂纸逐级(至 1 200 号)打磨,然后依次经去离子水冲洗、丙酮除油、乙醇清洗、吹干。试验介质为冷凝水和用去离子水及纯三甘醇配制的 80%(质量分数,下同)三甘醇溶液。试验过程中,将试样置于已充分除氧的试验溶液中,并向溶液中持续通入 H₂S/CO₂(质量比为 3 : 17)混合气体,进行周期为 10 d 的腐蚀模拟试验,在不同试验阶段测试试验介质的 pH。试验后,利用 LEO-1450 扫描电子显微镜(SEM)观察腐蚀产物膜的微观形貌,采用失重法计算腐蚀速率。使用电化学工作站和三电极体系进行电化学测试。工作电极为 X52 钢(测试面积 1 cm²),辅助电极为铂电极,参比电极为饱和甘汞电极(SCE)。浸润性由 JC2000C1 型接触角/界面张力测量仪测量。

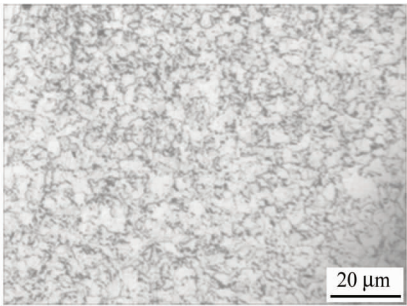


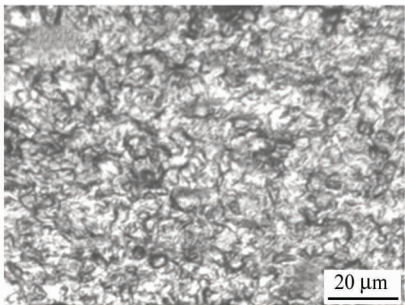
图 1 X52 钢的显微组织
Fig. 1 Microstructure of X52 steel

2 结果与讨论

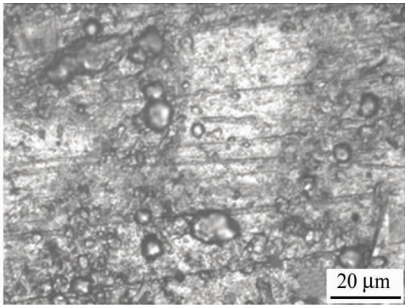
2.1 腐蚀速率

由试验结果可知:在含 H₂S/CO₂ 混合气体的冷凝水中 X52 钢的腐蚀速率为 0.25 mm/a,为均匀腐蚀;在含 H₂S/CO₂ 混合气体的 80%三甘醇溶液中 X52 钢腐蚀速率为 0.12 mm/a,为不均匀腐蚀,有局部腐蚀倾向。除锈后 X52 钢的表面形貌如图 2 所示。从图 2 可见:在冷凝水中腐蚀后,试样表面覆盖一层厚厚的产物膜;而在 80%三甘醇溶液中腐蚀后,试样表面依然存在清晰的试样打磨时产生的划痕,表面几乎没有腐蚀产物堆积,但同时发现有较多的点蚀坑存在。

在不同试验阶段测试试验介质的 pH,结果见图 3。由图 3 可见:通入 H₂S/CO₂ 混合气后,冷凝



(a) 冷凝水



(b) 80%三甘醇溶液

图 2 在含 H₂S/CO₂ 混合气体的不同试验介质中浸泡并除锈后 X52 钢的表面形貌

Fig. 2 Surface morphology of rust removed X52 steel after immersion in different experimental mediums containing H₂S/CO₂ gas mixture: (a) condensed water; (b) 80% triethylene glycol solution

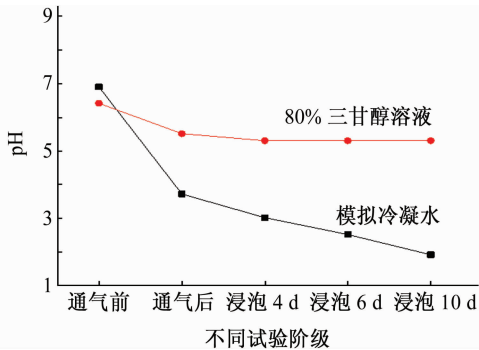
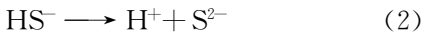


图 3 不同试验阶段试验介质的 pH
Fig. 3 pH values of experimental mediums at different experimental stages

水的 pH 急剧下降,并且在整个浸泡周期中其数值一直大幅度低于 80%三甘醇溶液的。

CO₂/H₂S 的分压比决定 CO₂/H₂S 共存条件下的腐蚀状态。当 CO₂/H₂S 的分压比小于 20 时, H₂S 控制整个腐蚀过程,腐蚀产物主要是 FeS^[8]; H₂S 在水中的离解反应为



离解反应释放出的氢离子是强去极化剂,易在阴极夺取电子,促进阳极溶解反应使铁遭受腐蚀^[9],如图 4 所示。

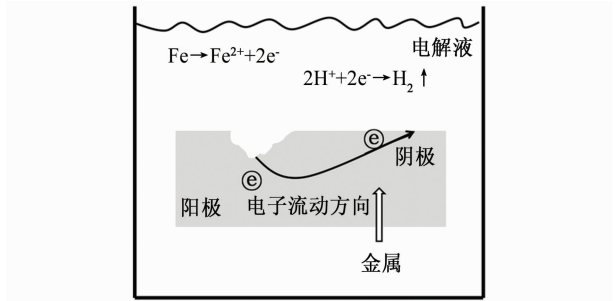


图 4 铁的腐蚀电池示意图

Fig. 4 Schematic diagram of iron corrosion cell

在电极反应的各个分部步骤中,液相的传质步骤是控制整个电极速率的限制性步骤^[10]。根据菲克第一定律可知,传质速率受扩散系数和浓度梯度影响。

由于冷凝水的 pH 小于 80% 三甘醇溶液的,即混合气体在冷凝水中电离出的氢离子含量大于在 80% 三甘醇溶液中电离出的氢离子含量,所以在冷凝水中氢离子的浓度梯度大于在 80% 三甘醇溶液中的。

相同粒子在不同溶剂中的扩散系数公式为^[11]

$$D_L \times 10^4 = \frac{14.0}{\mu_w^{1.1} \left(\frac{L_s}{L_w} \right) V_A^{0.5} \mu_s} \quad (3)$$

式中: μ_s, μ_w 分别为 20 °C 时任一溶剂和水的黏度; L_s, L_w 分别为 20 °C 时任一溶剂和水的蒸发散热; V_A 为溶质在常压沸点下的分子体积。

水在 20 °C 下黏度为 1 MPa · s,三甘醇在 20 °C 下黏度为 49 MPa · s,水的蒸发散热为 2.44 kJ/g,三甘醇溶液的蒸发散热为 0.476 kJ/g,溶质氢离子在常压沸点下的分子体积为 22.4 mm³/mol。将以上数据带入公式,可得氢离子在冷凝水中的扩散系数大于纯三甘醇溶液中的扩散系数。同时由于扩散系数随着氢离子浓度的增加而降低^[11],可知 80% 三甘醇溶液的扩散系数虽大于三甘醇溶液的,但依旧小于冷凝水的扩散系数。

由此可见,在冷凝水中氢离子的浓度梯度和扩散系数都大于其在 80% 三甘醇溶液的。所以,冷凝水中的氢离子传质速率快,反应进程较快,与钢基体发生反应,使 X52 钢具有较快的阳极溶解速率,在表面形成了一层致密的产物膜,发生均匀腐蚀;在 80% 三甘醇溶液中,反应进程比较慢,形成的腐蚀产

物不明显,沉积量少,即覆盖率低,使得腐蚀不均匀。腐蚀产物在 X52 钢表面的堆积情况如图 5 所示。

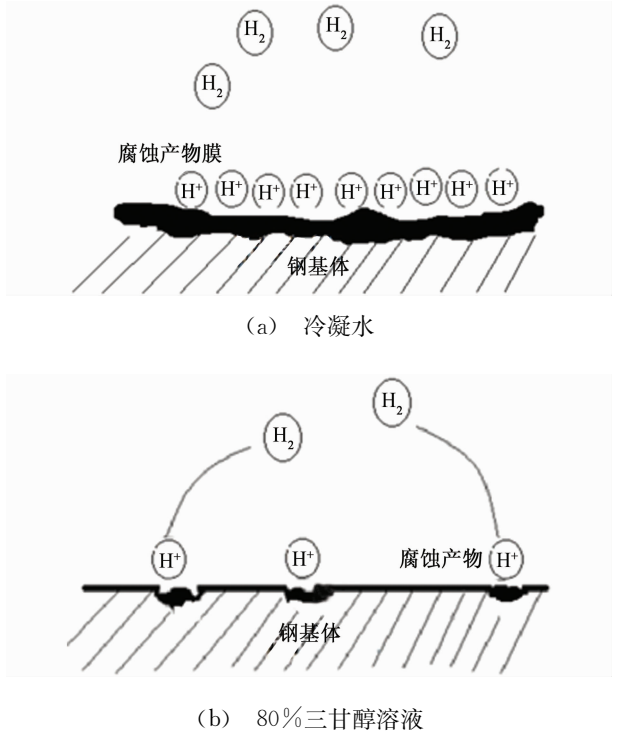


图 5 含 H₂S/CO₂ 混合气体的不同试验介质中腐蚀产物在 X52 钢表面的堆积情况

Fig. 5 Accumulation of corrosion products on the surface of X52 steel in different experimental mediums containing H₂S/CO₂ gas mixture; (a) condensed water; (b) 80% triethylene glycol solution

X52 钢在不同试验介质中浸泡后腐蚀产物的表面形貌如图 6 所示。由图 6 可见:当腐蚀介质为冷凝水时,腐蚀产物多为球状的 FeS,有龟裂现象存在,在基体表面有致密的腐蚀产物膜堆积;当腐蚀介质为 80% 三甘醇溶液时,无腐蚀产物堆积,但是分布着孔径较小的点蚀坑。

2.2 电化学性能

X52 钢在不同试验介质中的极化曲线如图 7 所示,电化学参数拟合结果见表 1。由图 7 和表 1 可见:自腐蚀电位随着三甘醇含量的下降逐渐负移,腐蚀电流密度则随之大幅度增长。在纯三甘醇中 X52 钢的腐蚀电流密度为 0.07 μA/cm²,在 80% 三甘醇溶液中腐蚀电流密度升至 0.85 μA/cm²,在冷凝水中腐蚀电流密度大幅度升至 17.90 μA/cm²。

图 8 为 X52 钢在含 H₂S/CO₂ 混合气体的不同试验介质中的电化学阻抗谱。由图 8 可知:X52 钢在冷凝水中的低频区容抗弧半径明显小于在其他两种试验介质中的,这说明在该腐蚀体系中双电层充

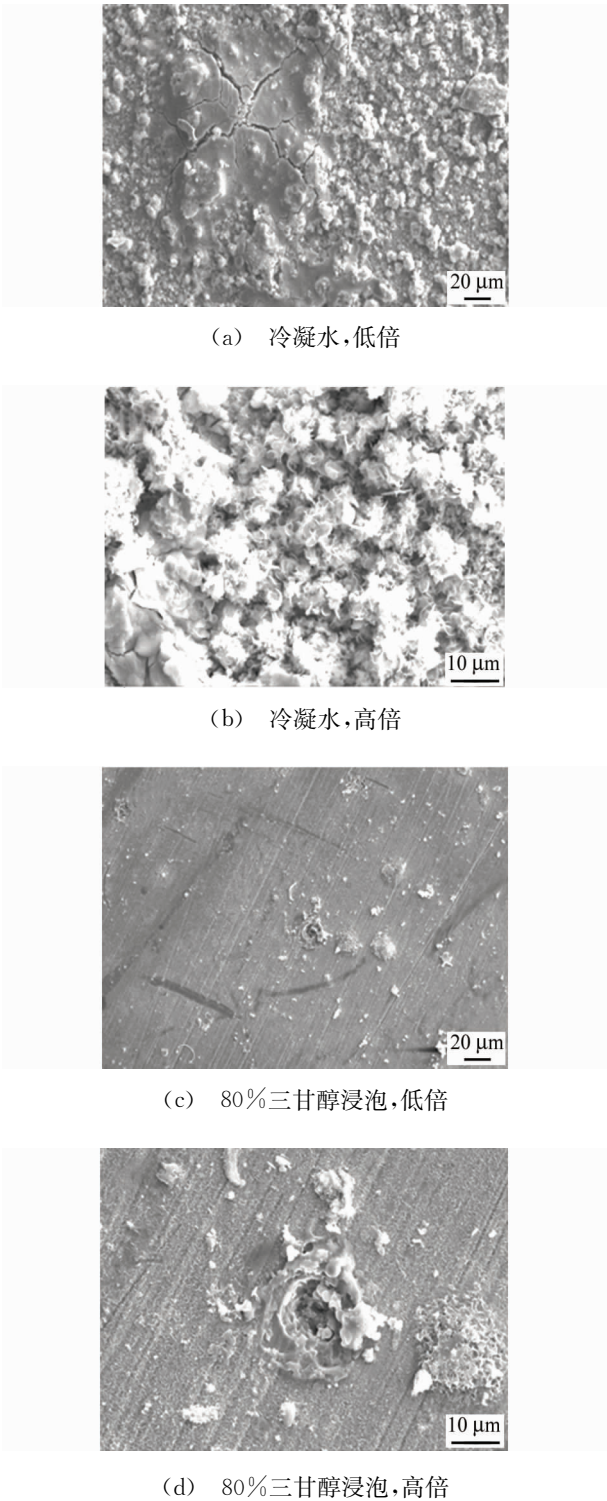


图 6 X52 钢在含 H₂S/CO₂ 混合气体的不同试验介质中浸泡后腐蚀产物膜表面形貌

Fig. 6 Surface morphology of the corrosion products on X52 steel after immersion in different experimental mediums containing H₂S/CO₂ gas mixture: (a, b) condensed water, at low and high magnifications; (c, d) 80% triethylene glycol solution, at low and high magnifications

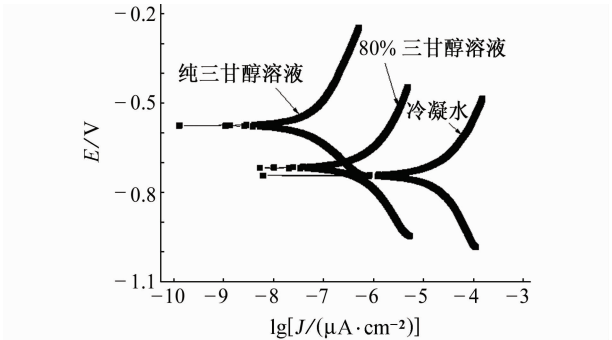


图 7 X52 钢在含 H₂S/CO₂ 混合气体的不同试验介质中的极化曲线

Fig. 7 Polarization curves of X52 steel in different experimental mediums containing H₂S/CO₂ gas mixture

表 1 X52 钢在含 H₂S/CO₂ 混合气体的不同试验介质中极化曲线的拟合电化学参数

Tab. 1 Electrochemical parameters from fitting polarization curves of X52 steel in different experimental mediums containing H₂S/CO₂ gas mixture

介质	$E_{\text{corr}}/\text{mV}$	$J_{\text{corr}}/(\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$
纯三甘醇溶液	-576	0.07
80%三甘醇溶液	-687	0.85
冷凝水	-744	17.90

电的弛豫过程较快,时间常数较小,电荷传递电阻较小,反应较快^[12],同时也可得出,X80 钢在 80%三甘醇溶液中的电荷传递电阻小于在纯三甘醇中的。在 Bode 图中出现了三个峰,表明有三个时间常数。第一个时间常数($\tau_1=R_tC_{dl}$)是由电荷传递阻抗和双电层电容形成的;第二个时间常数($\tau_2=LR_i$)是由于电极在电解质溶液中发生反应,产物在电极表面不断吸附和脱离引起的;第三个时间常数($\tau_3=R_cC_c$)是由于腐蚀产物吸附在电极表面引起的。

2.3 浸润性

图 9 为 X52 钢在不同介质中的浸润情况。结果表明:80%三甘醇溶液对 X52 钢的浸润性较强。因此,当管道中存在相同体积的 80%三甘醇溶液及冷凝水时,80%三甘醇溶液造成的腐蚀面积较大。

3 结论

(1) X52 钢在 H₂S/CO₂ 环境中,当介质由冷凝水转变为 80%三甘醇溶液时,由于液相传质速率不同,影响反应进程速率,腐蚀速率由 0.25 mm/a 降至 0.12 mm/a,同时腐蚀类型由全面腐蚀转变为具有局部腐蚀倾向的腐蚀。

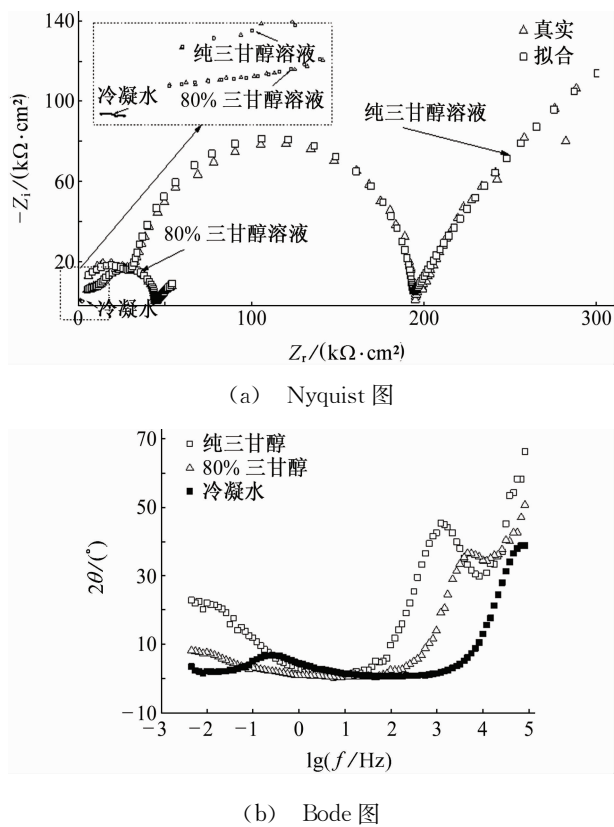


图 8 X52 钢在含 H₂S/CO₂ 混合气体的不同试验介质中的电化学阻抗谱

Fig. 8 EIS of X52 steel in different experimental mediums containing H₂S/CO₂ gas mixture; (a) Nyquist plots; (b) Bode plots

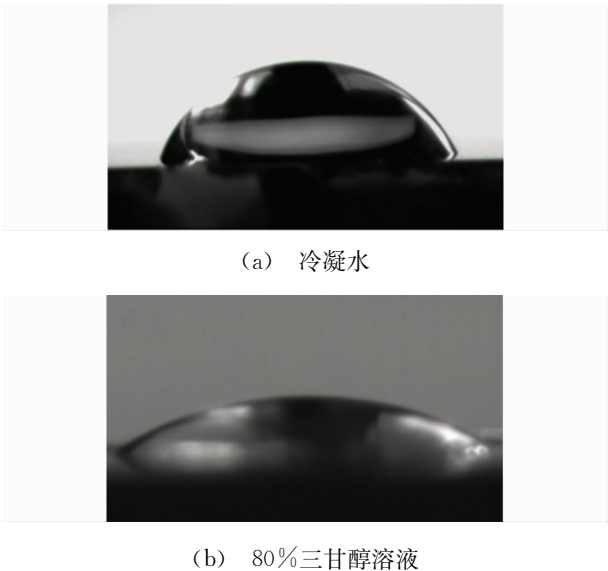


图 9 不同试验介质对 X52 钢表面的浸润情况

Fig. 9 The infiltration of different experimental mediums on the surface of the X52 steel

(2) 电化学测试结果表明,X52 钢在纯三甘醇中的腐蚀倾向性极低,随着三甘醇溶液中含水量的

增加,其腐蚀倾向性急剧升高;在 80%三甘醇溶液中,X52 钢的自腐蚀电位已接近在冷凝中的自腐蚀电位。

(3) 通过浸润角测量,得到 80%三甘醇溶液对 X52 钢浸润性较强。因此,当管道中存在相同体积冷凝水和 80%三甘醇溶液时,80%三甘醇溶液造成的腐蚀范围大。

(4) 作为脱水剂的三甘醇溶液被带入管道的过程中将吸收水分,形成三甘醇的水溶液,这种溶液可对管壁造成一定程度的局部腐蚀,并且作用面积会比同体积的冷凝水大,因此,其所造成的影响不容忽视。

参考文献:

[1] 杨建伟,张雷,丁睿明,等. X60 钢在湿气和溶液介质中的 H₂S/CO₂ 腐蚀行为研究[J]. 金属学报,2008,44 (11):1366-1371.

[2] 黄雪松. H₂S 和 CO₂ 分压及 Cl⁻ 浓度对 L360QCS 钢腐蚀行为的影响[J]. 腐蚀与防护,2012,33(6):457-462.

[3] 张学元,王凤平,陈卓元,等. 油气开发中二氧化碳腐蚀的研究现状和趋势[J]. 油田化学,1997,14(2):190-196.

[4] 范志刚,李翠楠,王燕,等. 流速对天然气输气管道腐蚀的影响规律研究[J]. 钻采工艺,2010,33(2):88-90.

[5] 李挺. H₂S/CO₂ 环境中 L360 钢点腐蚀研究[D]. 北京:北京化工大学,2011.

[6] NACE International. Internal corrosion direct assessment methodology for pipelines carrying normally dry natural gas: NACE SP0206 — 2016 [S]. Houston: NACE International,2016.

[7] Wet gas internal corrosion direct assessment methodology for pipelines:NACE SP0110—2010[S]. Houston: NACE International,2010.

[8] POTS B F M,JOHN R C. Improvement on De Waard-Milliams corrosion prediction and application to corrosion management [C]//Corrosion 2002. Houston: NACE,2002;02235.

[9] 赵章明. 油气井腐蚀防护与材质选择指南[M]. 北京:石油工业出版社,2011.

[10] 查全性. 电极过程动力学导论[M]. 北京:科学出版社,2002.

[11] 朱子系. 在液相中求取扩散系数的估计法[J]. 化学世界,1956(7):355-359.

[12] 曹楚南. 电化学阻抗谱导论[M]. 北京:科学出版社,2002.