

城镇燃气管道腐蚀失效行为研究

张茂银（北京燃气房山有限责任公司，北京 102400）

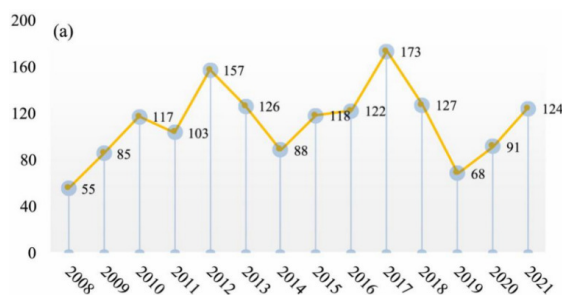
摘要：腐蚀是影响天然气管线安全运行的关键风险之一，与长输管线相比，城镇燃气管线由于穿越人口相对密集区域具有更高的风险值。然而在管输天然气中，不可避免地含有 CO_2 、 H_2O 等，形成的酸性环境引起输送管线的腐蚀问题。因此本文通过电化学实验方法，分析了天然气管线钢在不同温度下的动力学过程，结果表明，温度升高，大量腐蚀产物堆积抑制腐蚀过程，但是在较高的温度下物质扩散过程加快。

关键词：城镇燃气管道； CO_2 ；温度；腐蚀速率

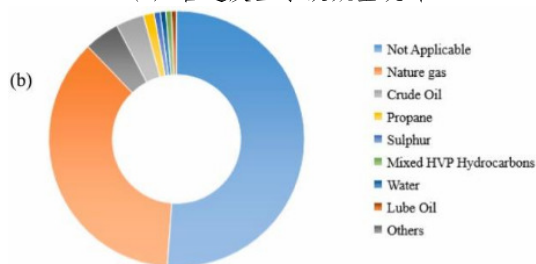
1 前言

与煤炭和原油相比，天然气是一种更清洁的化石燃料，单位能源的排放量更低。据预测，到 2050 年，天然气将成为最大的能源供应来源，在能源转型中发挥关键作用。管道为运输天然气提供了一种有效且经济的模式。在现场服役期间，引起管道失效的因素众多，如腐蚀、应力腐蚀开裂、地质灾害、机械损伤、杂散电流、材料和焊接失效，影响管道的完整性^[1-3]。

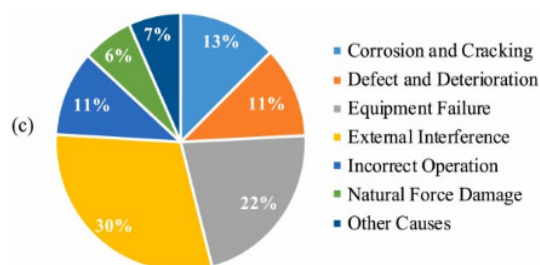
根据加拿大能源监管机构对 2008–2021 年管道事故的统计，如图 1 所示，可以看出即使随着高强度钢、高性能钢的广泛推广和应用，管道失效事故没有发生明显的减少。在记录的 1554 起管道事故中，有 568 起发生为天然气管道（图 1b）。如图 1c 所示，第三方破坏、设备故障和腐蚀开裂是导致管道失效的三大原因。此外，阿尔伯塔能源监管机构发布的一份报告指出，对于上游集输管道而言，内部腐蚀是管道失效的最重要机制，占全部管道事故的 46%。



(a) 管道发生事故数量统计



(b) 管道内输送介质类型



(c) 管道发生事故的原因

图 1 加拿大 2008-2021 年间发生的管道事故统计数据

无论是长输管道还是城镇燃气管道，X80 钢机械性能好，经济成本低，被认为是未来天然气管道用钢的首选。然而，在管输天然气中不可避免地含有 CO_2 。管道钢暴露在酸性环境中，具有很高的腐蚀失效风险。

目前相关学者针对静态环境中 CO_2 的腐蚀行为已经展开广泛研究，对其阴极反应机理认识一致，被普遍接受，即 CO_2 水化形成 H_2CO_3 ，进而电离形成 H^+ 。然而，关于阳极反应机理的研究结论并不一致。Kahyarian 等人发现 CO_2 直接参与阳极反应，导致更高的腐蚀速率；管线钢在弯头区受到流动腐蚀条件的影响，而流场的变异性使得腐蚀更加复杂。相关研究表明，传质过程对 CO_2 腐蚀有显著影响：离子在溶液边界层内更新速度加快，加速了受传质过程限制的 H^+ 还原反应；有学者提出湍流诱导壁面剪切应力（WSS）加速了传质，并建立了相应的传质模型。此外，腐蚀产物膜的保护也受到了 WSS 的严重影响，但是 WSS 对局部腐蚀的影响仍存在争议。Bonaventura 等人发现， FeCO_3 在临界剪切应力以上分解为离子；Ruzic 等人认为，腐蚀产物膜去除与降低 FeCO_3 过饱和和局部乱流有关；Mobbassar 等也认为局部微环境和传质速率的局部波动是影响保护膜的重要因素。然而，无论是气泡破裂引起的机械应力还是 WSS 都难以直接测量。因此本文

通过电化学实验方法,分析了天然气管线钢在不同温度下的动力学过程,为天然气管输工艺优化提供借鉴。

2 实验设置

通过高温高压反应釜设置不同条件下的挂片实验(图2),通过试片夹固定反应釜的试片;通过电动机和旋转装置形成一定的转速,模拟天然气管线内气体的流动;通过温度控制器和热电偶控制反应釜内流体的温度;通过进气阀门和出气口模拟城镇燃气管道的运行压力,反应釜内介质为 $N_2/H_2O/CO_2$ 气体,模拟管输天然气环境。

采用线切割制作与天然气管道材料相同的试片(X80 钢,主要成分如表1所示),尺寸为 $10 \times 10 \times 5 \text{ mm}^3$,保证每个实验试片是平整的。每个实验试片首先采用丙酮(或乙醚)除掉表面油膜,其次采用去离子水清洗,最后采用乙醇除掉试片表面残留水分后烘干,备用。每组实验设置平行试样3片,实验周期为5天,实验结束后开展电化学测试。

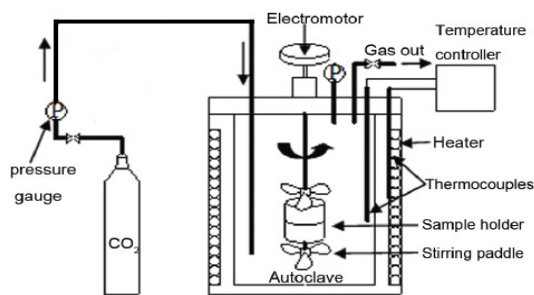


图2 高温高压反应釜

3 实验结果与讨论

3.1 极化曲线分析

图3给出了工作电极(试片)在不同温度条件下测试得到的极化曲线和相关参数的变化规律。对图进行分析得出:环境温度在 $10\sim 50^\circ\text{C}$ 之间变化时,工作电极(试片)的阳极极化曲线基本不发生变化,具有相同的规律以及发展趋势,阳极塔菲尔常数无变化;工作电极(试片)的阴极极化曲线发生变化,随着温度的升高,阴极塔菲尔常数在不断变大;环境温度的变化改变了阴极反应的极化控制,随着温度变大,工作电极(试片)的阴极反应由原来的活化极化控制慢慢转化为扩散过程控制。

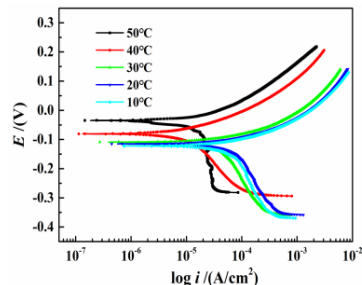
从腐蚀电位和腐蚀电流两方面来分析环境温度对金属材料腐蚀过程的影响。我们可以得出,随着环境温度的增大,金属的腐蚀电位会慢慢变大(正向移动),

表1 X80 管线钢的化学成分 (wt.%)

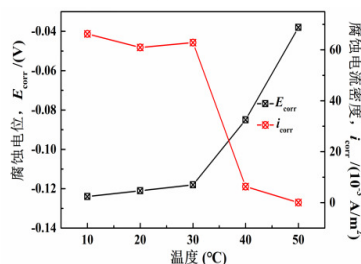
元素	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cu	Mo	N	Nb	Al	Ti
wt (%)	0.03	0.17	1.51	0.011	0.003	0.17	0.04	0.16	0.006	0.06	0.02	0.01

但金属的腐蚀电流密度会逐步变小,金属阴极反应的极限扩散电流在环境温度达到 50°C 时表现很明显,这个时候氧气的扩散过程对金属阴极极化过程进行着控制,如果环境温度在不断变小,明显的扩散电流将会慢慢的消失不见。

对极化曲线的阴阳极塔菲尔斜率比值 r 进行对比分析研究,我们可以看出:当环境温度维持在 $10\sim 30^\circ\text{C}$ 之间, r 没发生变化,这说明工作电极(试片)的腐蚀反应动力学过程并没有跟着温度的变化而有所改变,图中3个温度的测试曲线重叠;随着环境温度的继续升高, r 也会慢慢增加,从图上对比分析,阳极反应没有变化,但是阴极反应遭受到阻止,此时阴极反应的去极化过程由氧气扩散过程所主导,温度的升高使得阴极反应的极限扩散愈加显著。在 $10\sim 30^\circ\text{C}$ 的环境温度下,工作电极(试片)的腐蚀电位和腐蚀电流密度几乎没有发生变化,但随着温度的进一步提高,腐蚀电位会慢慢升高但腐蚀电流密度会不断减少,这说明工作电极(试片)在温度高的环境下腐蚀倾向性在减弱、腐蚀速率在变小,原因是工作电极(试片)在温度高的条件下生产了腐蚀产物并在其表面聚集覆盖,从而影响腐蚀的进一步发生。



1) 极化曲线



2) 拟合参数变化规律图

3 不同温度下金属极化曲线测试结果和相关参数变化规律

3.2 电化学阻抗分析

图4给出了工作电极(试片)在温度不相同的条件下的Nyquist图。从图中分析得出,温度的变化不

影响双容抗弧特征在 Nyquist 图上出现, 进步表明电化学体系一直都有 2 个扩散过程存在, 且不会随着温度变化产生实质性的变化。工作电极 (试片) 出现腐蚀情况时进行电子交换由高频电荷转移来体现, 而腐蚀产物在工作电极 (试片) 表面上形成并聚集是由低频的物质转移来体现。此时的扩散过程具有韦伯阻抗特征, 我们可以选用 $R_s(Q(R_p Z_w(C_{dl} R_{ct})))$ 来作为该电化学反应的等效电路, 其中各个符号代表的意义如下: 溶液电阻用 R_s 来表示, 工作电极 (试片) 的表面极化电阻用 R_p 来表示, 电荷转移电阻用 R_{ct} 来表示, 双电层电容用 C_{dl} 来表示, 扩散引起的 Warburg 阻抗用 Z_w 来表示, 该电化学体系电容用 Q 来表示。

实际上, 对于一条确定的电化学阻抗曲线来说, 需要根据实际的物理模型来分析。但是对于一个确定的实验过程来说, 需要根据电化学阻抗曲线的测试结果来逆向推测可能发生的过程, 因此不同的研究者对同一条曲线选择的拟合电路不尽相同。如前所述, 拟合模型的选择具有很大的认为主观因素影响, 而在本文中所选择的等效电路, 其拟合误差均在 10^{-4} 数量级, 保证其准确性。

综合分析得到的 Nyquist 图能够得出: 温度变化可分为 2 个阶段: 10–30℃ (第 1 阶段)、40–50℃ (第 2 阶段), Nyquist 曲线在整个温度区间上都呈现高度重合, 尤其是反映工作电极 (试片) 阳极反应的高频电荷转移的容抗参数保持一致, 阳极反应不受温度影响, 但是中低频的物质扩散过程有所不同, 第 1 阶段的容抗弧与第 2 阶段的容抗弧对比, 其直径相对小很多, 这表明温度越低, 工作电极 (试片) 的腐蚀速率越高, 温度的升高阻碍了扩散过程。

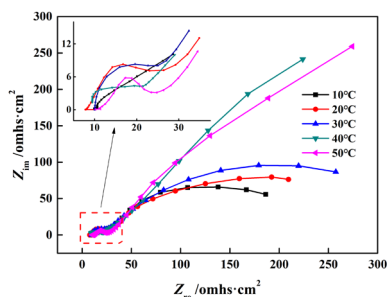


图 4 不同温度下金属的 Nyquist 曲线

图 5 给出了曲线拟合参数和温度的关系。对图进行详细的分析能够看出, 随着温度的增大, 电化学腐蚀体系的电容值在慢慢变小, 但双电层电容值在慢慢变大, 表明温度的不断变大, 加速了工作电极 (试片) 的腐蚀进程, 导致生产的腐蚀产物在工作电极 (试片)

的表面进行大量聚集, 厚度逐渐变大, 电化学腐蚀体系的总电容值逐渐变小, 随着进一步的聚集, 腐蚀产物由原来的疏松状向致密方向发展, 引起双电层的挤压, 其厚度降低, 从而使其电容值在慢慢变大。

我们分析可以看出: 随着温度的升高, Z_w 、 R_{ct} 、 R_p 都在不断的降低, 原因在于温度升高使得工作电极 (试片) 失电子倾向变大, 腐蚀加快, 极化电阻 R_p 和电荷转移电阻 R_{ct} 都不断减小, 而且温度的变大增强了腐蚀产物的运动能力, 使其向溶液扩散的难度大幅降低, 所以韦伯扩散阻抗 Z_w 也是在随着温度增大不断降低的。

温度的升高必然会增加离子运动的加快、促进腐蚀反应过程。在本文的研究条件下, 随着温度的升高, 拟合参数中三个电阻值 (金属表面极化电阻、腐蚀产物扩散电阻和双电层电荷转移电阻) 均减小, 这说明温度升高同时促进了腐蚀反应过程中的物质扩散过程和电荷扩散过程。

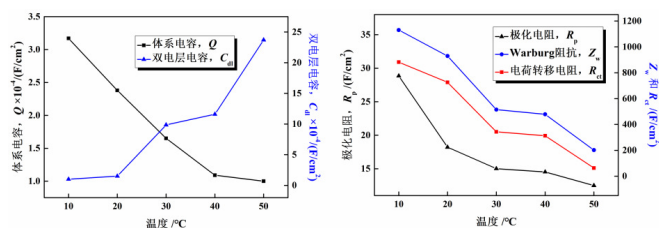


图 5 不同温度下金属的拟合参数的变化规律

4 结论

本文通过电化学实验方法, 分析了天然气管线钢在不同温度下的动力学过程, 主要得到以下结论: 随着温度的进一步提高, 腐蚀电位会慢慢升高但腐蚀电流密度会不断减少, 这说明金属在温度高的环境下腐蚀倾向性在减弱、腐蚀速率在变小; 同时金属表面极化电阻、腐蚀产物扩散电阻, 这说明温度升高同时促进了腐蚀反应过程中的物质扩散过程。

参考文献:

- [1] 陈雪锋. 天然气长输管道定量风险评价方法及其应用研究 [D]. 北京: 北京科技大学, 2020.
- [2] 杨威. 川中油气矿埋地天然气管道失效风险分析 [D]. 云南昆明: 昆明理工大学, 2020.
- [3] 冯伟. 人口密集区域输气管道定量风险评价 [D]. 北京: 中国石油大学, 2020.

作者简介:

张茂银, 就职于北京燃气房山有限责任公司, 从事安全及生产管理工作。