**川南地区页岩气集输管道腐蚀失效分析**

# 1.说明

页岩气是发现被困在渗透性较低的页岩地层中的天然气。估计中国可采页岩气量为26×1012 m3 [1]。截至2020年12月29日，四川盆地南部页岩气年产量已达100×108立方米。页岩气是通过水力压裂提取的，这涉及垂直井和水平井的系统。水力压裂 [2,3] 是一种增产技术，常用于在页岩气储层中创造新裂缝以增加岩石渗透率和油井产量。压裂液由水 (90.6%)、砂 (8.95%) 和各种化学品 (0.45%) 组成 [4]。以往的研究认为，含有CO2/O2 的页岩气返排水中可能发生严重的沉积下腐蚀[5]。然而，这与现场的情况并不相符。一方面，氧气的来源不确定；另一方面，在没有沉积的地方也发生了同样的腐蚀。研究人员在从现场收集的水样中检测到硫酸盐还原菌。微生物影响的腐蚀是石油和天然气行业的一个问题，特别是在涉及注入外部水源的应用中（例如水力压裂）[6]。 SRB 是腐蚀最严重的原因。在本案例研究中，穿孔集中发生在平台下方1000 m内的积液段，腐蚀导致的失效发生在管道沿气流方向的3至6点钟位置。从生产之日起，最短的故障时间为 4.5 个月，最长的为 20.5 个月。失效管道的基本情况见表1-1。

川南页岩气田已出现腐蚀破坏。 本文首先对腐蚀现象进行了分析。 其次，从腐蚀环境、材料、腐蚀产物等方面对腐蚀原因进行了深入分析。 最后对现场水环境进行模拟，结果表明：SRB是页岩气管道腐蚀穿孔的主要原因之一，细菌富集是局部腐蚀的主要原因，CO2促进细菌膜的形成并加速腐蚀。

# 2. 失效管道的分析

## **2.1．材料**

本研究中的管道为 L360N 无缝钢管。该材料的金相组织和理化性能见图2-1和表2-1、2-2和2-3。根据检测结果，不合格管道的各项指标均符合GB/T9711-2017《石油天然气工业-管道输送系统用钢管》规定的要求。

## **2.2.腐蚀性环境**

### 2.2.1.腐蚀性介质

气体质量分析结果表明，甲烷摩尔百分比大于98%，二氧化碳摩尔百分比小于0.5%，无硫化氢。压裂液和压裂返排液分析结果表明，压裂液中硫酸盐还原菌（SRB）含量为0～70×104 Pcs/mL，压裂返排液中硫酸盐还原菌（SRB）含量为0～110×104 Pcs/mL；压裂返排液pH值为6.0～7.5，硫酸根含量小于500mg/L；氯离子含量10000～30000mg/L，盐度10000～50000mg/L；压裂液和压裂返排液中SRB含量均超过NB/T 14002.3-2015页岩气藏增产第3部分：压裂返排水回收处理方法规定的阈值25Pcs/mL。

### 2.2.2.中流速

LedaFlow软件用于模拟故障管道的工况。这种基于软件的解决方案涉及一个新的瞬态多相流模拟器。它由具有质量、动量和能量守恒方程的一维多流体模型组成，每个场（连续、气泡和液滴）以及成分跟踪。失效管道的基本数据、管道里程-标高、流体成分见表2-4-2-6。模拟工况为：管道全长6.65km，尺寸D323.9×8.58mm，材质L360N无缝钢管，设计压力8.5MPa，气量30万立方米，压裂返排液量142立方米，输送压力为5.42 MPa，终端压力为5.3 MPa，出气温度为30℃，分离器的分离效率为93%。 \*H25A的结果示于图中。 2-2-2-7。上图说明故障发生在泄漏量大、段塞流大的位置。在该位置，气体流速为 2 ~ 3 m/s，液体流速为 - 1.5 ~ 0.5 m/s。 D15 管道积液总体积为 144-148 m3，但 D45 清管数据为 50 m3，因为实际分离效率高于计算值（93%），随着时间的增加，实际一个会更接近计算的一个。

## **2.3. 腐蚀产品**

### 2.3.1. 腐蚀的宏观和微观形态

由图 2-8-2-10 可见，失效管道的宏观腐蚀形貌主要与局部点蚀有关，腐蚀坑的大小从几毫米到十几毫米不等。 在台面腐蚀坑中发现了许多裂纹。 腐蚀坑内暗黄色腐蚀产物较多，穿孔部分呈不规则多边形。 穿孔周围还有一层黑色物质，颜色与周围颜色明显不同。

图2-11显示了失效样品表面的元素硫结晶，表明SRB参与了反应。

### 2.3.2. X 射线衍射分析图

图2-12 表明主要腐蚀产物是FeCO3、CO2 引起的腐蚀发生在主导地位。其余腐蚀产物为FeS、FeOOH和Fe0.98O、 FeS 的存在再次证明 SRB 参与了腐蚀反应。

# 3. 模拟腐蚀评价

## 3.1.压裂返排液腐蚀评价

SRB是腐蚀的主要原因，SRB的生存与腐蚀密切相关。学者们发现，营养物质会影响 CO2-SRB 环境中的腐蚀 [10]。因此，两组全浸实验均采用\*H25A平台CO2饱和压裂返排液。第 I 组未添加任何物质，而第 II 组中添加了 SRB 测试培养物 (1%)。试样以不同比例用固体SRB培养基覆盖。结果示于图1和图2中。 3-1-3-4。根据图。 3-1-3-4，培养基预培养增加了钢的腐蚀速率，SRB 的积累加速了点腐蚀。点蚀率高达 5.86 mm/a，与现场点蚀率相当。

## 3.2.模拟方案评估

为研究CO2与SRB的相互作用，本文以SRB培养模拟液为腐蚀介质，其组成为：0.5 g/L Na2SO4、1.0 g/L NH4Cl、0.1 g/L CaCl2、0.5 g/ L K2HPO4、2.0 g/L MgSO4、2.0 g/L MgSO4、3.5 g/L C3H5NaO3、1.0 g/L液体酵母、SRB 1000 Pcs/mL。 pH为7.20。然后加入不同浓度的CO2，在35℃条件下等待21天。结果示于图1和图2中。 3-5-3-7。根据图。 3-5-3-7，随着CO2浓度的增加，均匀腐蚀速率先恒定后迅速增加。扫描电镜结果显示，二氧化碳浓度越高，细菌膜越厚。这表明二氧​​化碳促进了 SRB 膜的形成。最初的薄膜形成将抑制二氧化碳腐蚀。当薄膜达到一定厚度时，SRB 促进腐蚀。图 3-6 显示局部腐蚀扩散。

另外，分别对有紫外线照射和无紫外线照射的腐蚀实验进行了观察，各自的结果如图3-8所示。有紫外线照射的均匀腐蚀速率低于没有紫外线照射的均匀腐蚀速率，因为有紫外线照射，SRB 活性强度较低。因此，SRB 的活性会影响二氧化碳的腐蚀。

# 4．讨论

根据以上分析结果，腐蚀因素包括氯离子、二氧化碳、硫酸盐还原菌等。根据石油工业的知识，CO2腐蚀的程度取决于CO2分压。当 CO2 分压小于 0.021 MPa 时，腐蚀可以忽略不计。当 CO2 分压为 0.021～0.21 MPa 时，CO2 可能会引起腐蚀。当 CO2 分压超过 0.21 MPa 时，肯定会发生 CO2 腐蚀。页岩气不含硫化氢，二氧化碳含量小于0.5%。当失效管道压力为5.42 MPa时，CO2分压小于0.0271 MPa，可能发生CO2腐蚀。这与领域不一致。该研究中的研究人员在从现场收集的水样中检测到 SRB。根据其他学者的工作，SRB是负责腐蚀的细菌品种之一。自 1934 年以来，人们提出了不同的机制 [7]，例如通过氢化进行阴极去极化 (1934)、硫化铁 (King's Mechanism) (1971)、挥发性磷化合物 (1983)、阳极去极化 (1984)、Fe-Binding Exopolymers ( 1995)、硫化物和氢致应力开裂 (1995)、硫化物 (1998)、三阶段机制 (Romero 机制) (2005)、生物催化阴极硫酸盐还原 (BCSR) (2009)。

林加斯等人。 [8] 通过在硫酸盐还原菌培养物中进行全浸试验，研究了不锈钢和低碳钢的腐蚀。浸泡试验表明，在细菌培养物存在的情况下，低碳钢和所有类型的不锈钢合金都会受到腐蚀。 Ubong Eduok 等人的研究 [9]。表明在孵化后细胞计数随着碳源减少（CSR）而减少，但在模拟的 CO2 饱和油田产出水中，与 100% CSR（极端碳饥饿）相比，更多的固着细胞在 80% CSR（中度碳饥饿）下存活。即使在碳源饥饿之后，细胞存活所需的能量以及对 MIC 的生物能量也可以通过细胞外 Feo 氧化和细胞内硫酸盐还原的组合来利用。由于严重削弱的 SRB 生物膜，对钢基材的腐蚀在 100% CSR 下强度较低。 Hongwei Liu [10] 也得到了同样的结果，生物膜预培养的时间越长，钢的腐蚀速度越快。丹尼斯恩宁等。 [11] 比较了不同 SRB 菌株的腐蚀性，发现只有某些类型的 SRB 有效利用铁作为电子供体，通过硫酸盐还原促进其能量代谢。因此，支持腐蚀性和非腐蚀性（常规）菌株或物种之间的差异是合理的。据报道，[12,13] 腐蚀速率很大程度上取决于生物膜中的总氢化酶活性，而不是细菌种群的大小。

根据加氢阴极去极化，反应过程如下：

阳极反应： 4Fe → 4Fe2+ + 8e−

水离解： 4H2O + 4CO2 → 8H+

阴极反应： 8H+ + 8e− → 4H2

氢氧化： SO42- + 4H2 → H2S + 2H2O + 2OH−

沉淀： Fe2+ + H2S → FeS + 2H+

沉淀： Fe2+ + CO32- → FeCO3

总反应： 4Fe + SO42- + H2O + 3CO2 → FeS + 3FeCO3 + 2OH−

在现场发现失效样品的穿孔部分有裂缝，这可能是由硫酸盐诱导细菌产生的S2-离子引起的。硫化物促进原子氢渗透到金属铁中，氢积累导致应力开裂和氢致开裂。另外也有学者发现SRB的生理活动引起钢材表面局部腐蚀和点蚀，外应力导致应力集中在局部腐蚀和点蚀底部，从而增加了局部机械化学作用对钢表面的影响。点蚀坑，导致裂纹的产生。在本文中，SRB的积累促进了生物膜的形成，阴极的硫酸盐还原在生物催化剂的帮助下消耗了阳极铁溶解释放的电子。生物膜和金属的界面是阳极和阴极位置的地方 。因此，成膜部位SRB细菌的生长繁殖促进了局部腐蚀和点蚀。同时，铁的溶解促进了氢的渗透和裂纹的产生，从而导致现场点蚀和开裂。至于实验室腐蚀评价结果与现场结果不一致，原因可能是细菌成膜部位的局部小阳极和非成膜部位的大阴极导致腐蚀加速。另外，现场腐蚀环境在变化，而实验室环境相对没有变化，现场有O2的痕迹。腐蚀因素的影响是未知的。这些将是进一步研究的重点。目前，针对上述腐蚀问题，提出了一些预防措施，如连续注入杀菌缓蚀剂、使用内涂层管、提高分离效率、加强清管等。故障减少了 90% 以上。

# 5. 结论

材料检测表明材料质量符合标准要求。 腐蚀评价和腐蚀产物分析结果表明，CO2和SRB是导致页岩气管道腐蚀穿孔的主要原因。

(1)在SRB催化腐蚀过程中，CO2促进细菌成膜，加速腐蚀。

(2)用培养基预培养会增加钢的腐蚀速度。

(3)细菌富集是点蚀的主要原因。