

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2022.04.021

PE-HD 在高压 H₂S 输气环境下的适用性

谭川江¹, 燕自峰¹, 吕戈¹, 丁晗², 许新武¹, 王鹏¹, 孔鲁诗², 张兆², 李厚补²

(1. 中国石油塔里木油田分公司, 新疆库尔勒 841000 ;

2. 中国石油集团工程材料研究院有限公司, 石油管材及装备材料服役行为与结构安全国家重点实验室, 西安 710077)

摘要: 为明确高密度聚乙烯 (PE-HD) 在高压 H₂S 输气环境下的适用性, 以增强热塑性塑料 (RTP) 管 PE-HD 内衬层为样品, 利用高温高压釜腐蚀测试系统, 模拟现场工况, 开展 PE-HD 在高压 H₂S 输气环境下的模拟试验, 对模拟试验样品的宏观和微观形貌, 质量、密度与体积变化率, 拉伸屈服强度, 拉伸弹性模量, 断裂伸长率, 邵氏硬度, 维卡软化温度和傅里叶变换红外光谱进行分析。结果表明, PE-HD 在高压 H₂S 输气环境下模拟试验后外观保持完好, 质量、密度与体积变化较小, 化学结构和拉伸屈服强度保持良好, 但刚性和韧性明显下降、热稳定性稍有提高。在不考虑 PE-HD 气体渗透因素前提下, 可作为 RTP 管内衬层用于油气田集输气环境。

关键词: 增强热塑性塑料管; 高密度聚乙烯; 高压; 硫化氢; 模拟试验

中图分类号: **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2022)04-0119-05

Applicability of PE-HD in High Pressure H₂S Gas Transmission Environment

Tan Chuanjiang¹, Yan Zifeng¹, Lyu Ge¹, Ding Han², Xu Xinwu¹, Wang Peng¹, Kong Lushi², Zhang Zhao², Li Houbu²

(1. PetroChina Tarim Oilfield Company, Korla 841000, China ; 2. State Key Laboratory for Performance and Structure Safety of Petroleum Tubular Goods and Equipment Materials, CNPC Tubular Goods Research Institute, Xi'an 710077, China)

Abstract : In order to clarify the applicability of high-density polyethylene (PE-HD) in high-pressure H₂S gas transmission environment, taking the PE-HD lining layer of reinforced thermoplastic (RTP) pipe as a sample, the high-temperature autoclave corrosion test system was used to simulate the field working conditions, and the simulation tests of PE-HD in high-pressure H₂S gas transmission environment were carried out. The macro and micro morphology, mass, density and volume change rate, tensile yield strength, tensile elastic modulus, elongation at break, Shore hardness, Vicat softening temperature and Fourier transform infrared spectroscopy of the simulated test samples under different conditions were analyzed. The results show that after the simulation test of PE-HD in high-pressure H₂S gas transmission environment, the appearance remains intact, the changes of mass, density and volume are small, the chemical structure and tensile yield strength remain stable, but the rigidity and toughness are significantly reduced and the thermal stability is slightly improved. Without considering the factors of PE-HD gas permeability, it can be used as the liner of RTP pipe for oil and gas field gas gathering and transmission environment.

Keywords : reinforced thermoplastic pipe ; high-density polyethylene ; high pressure ; hydrogen sulfide ; simulation test

目前,我国油气的输送主要依靠金属管道来实现,不足之处在于金属管道容易遭受硫化氢 (H₂S) 和二氧化碳 (CO₂) 等腐蚀性介质的侵蚀,造成管线穿孔失效及油气泄漏。在引起酸性油气田设施腐蚀的众多因素中, H₂S 会导致金属管道发生硫化物应力腐蚀开裂 (SSC), 且 H₂S 的毒性也威胁着人身安

全^[1-5]。增强热塑性塑料管 (RTP) 具有耐腐蚀性能优异、连接接头少、便于运输、安装和维修、弯曲性能好、低水力摩阻、耐磨、延缓结蜡结垢等优异特点,在西部油田输水输油领域得到了大量的应用^[6-11]。基于多方面考虑,西部某油田部分区块,例如:油气田高压、高含 H₂S 区域开始考虑采用 RTP 管,代替同

基金项目: 国家自然科学基金项目 (52104072), 中国石油超前储备项目 (2020Z-05)

通信作者: 丁晗, 工程师, 硕士, 从事油气田用非金属与复合材料相关研究工作

收稿日期: 2022-02-08

引用格式: 谭川江, 燕自峰, 吕戈, 等. PE-HD 在高压 H₂S 输气环境下的适用性 [J]. 工程塑料应用, 2022, 50(4):119-123.

Tan Chuanjiang, Yan Zifeng, Lyu Ge, et al. Applicability of PE-HD in high pressure H₂S gas transmission environment[J]. Engineering Plastics Application, 2022, 50(4):119-123.

等规格的抗硫碳钢管线^[12]。2000年,德国一家油气储运公司将芳纶纤维增强的 RTP 管作为燃气输送管道修复工程中,应用在压力 10 MPa、介质为含硫化氢的湿天然气的输送^[13]。2003年,RTP 管在长庆靖边气田进行首次应用试验,被应用于单井注醇管道。2006年,苏里格气田大面积开发,小口径、低压力 RTP 管作为单井管道得到大胆尝试,取代了同口径无缝钢管,并取得成功。截止 2008年,苏里格气田共计铺设 RTP 管 63.8 km,运行正常^[14]。随着煤层气田发展进入新的阶段,世界各国均着力开发更适宜煤层气田的非金属材料管材,例如:澳大利亚 Surat, Bowen 盆地煤层气田采气管线应用高密度聚乙烯 (PE-HD) 管材,国内山西沁水盆地煤层气田也对 PE-HD 管进行了推广使用并取得了良好效果^[15]。

ISO/TS 18226-2006 规定了 RTP 管用于输送气体燃料(轻烃)时,最大工作压力不超过 4 MPa,工作温度范围为 -50 ~ 120℃。加拿大 CSA Z662-2007 中规定 RTP 管用于输气输送压力不应高于 9.93 MPa,且 H₂S 分压应控制在 50 kPa 以内。GB/T 34903.1-2017 (等同 ISO 23936-1-2009) 规定,在 0 ~ 60℃ 范围油气集输环境中 H₂S 对聚乙烯 (PE) 应无影响。国外 RTP 管主要应用于输送多相流体、气态烃、液态烃、油田化学品和非饮用水 (API SPEC 15S-2016),最高输气压力为 9.93 MPa、适用的 H₂S 分压最高为 50 kPa (CSA Z662)。西部油田 RTP 管作为集输气管线运行温度不高,但高压、高含 H₂S 管线占比高,其中输气管线运行压力高于 9.93 MPa 的占比达 73.7%,H₂S 分压 > 50 kPa 的管线数量占比达 50%,存在较大安全风险,亟需针对标准要求范围之外的含硫工况开展 RTP 管关键构件——PE-HD 内衬层的适用性评价研究,为指导现场应用提供支撑。

1 实验部分

1.1 主要原料

RTP 管材: RFY-I, RTP 管为三层结构,内衬层为 PE-HD,增强层为涤纶纤维工业长丝,外保护层为低密度聚乙烯,河北恒安泰油管有限公司;

H₂S, CO₂ 和 N₂: 工业品,陕西亚泰气体有限责任公司。

1.2 主要设备与仪器

高温高压釜腐蚀测试系统: CORTEST 型,美国 Cortest 公司;

超景深显微镜: Smart Zoom 5 型,德国蔡司公司;

数码相机: SX620HS 型,日本佳能公司;

电子密度计: ET-120SL 型,北京仪特诺电子科技有限公司;

万能试验机: AGS-X10KN 型,日本岛津公司;

邵氏硬度计 (D 型): TIME5410 型,北京时代之峰科技有限公司;

维卡软化温度测试仪: RV-300FW 型,承德精密试验机有限公司;

傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 仪: NICOLET iS50 型,美国 Thermo Fisher 公司。

1.3 模拟高压输气环境试验

采用机加工方法制备 RTP 管 PE-HD 内衬层拉伸哑铃型拉伸试样及块状试样,开展不同浓度 H₂S 高压输气环境模拟试验,具体模拟试验条件见表 1。

表 1 模拟高压输气环境试验条件

样品编号	时间 / d	温度 / °C	N ₂ 压力 / MPa	CO ₂ 体积分数 / %	H ₂ S 分压 / MPa
1 [#]	7	60	12	7	0
2 [#]	7	60	11.5	7	0.5
3 [#]	7	60	11	7	1

1.4 性能测试与表征

外观形貌分析: 采用数码相机和超景深显微镜分别分析模拟试验前后 PE-HD 内衬层样品的宏观和微观形貌。

密度按照 GB/T 1033.1-2008 测试,样品为块状,测试试验前后样品的质量、密度和体积,计算得到质量、密度和体积变化率。

拉伸强度按照 GB/T 1040.1-2006 测试,拉伸样品为哑铃型,受力方向为管材轴向,样品宽度为 10 mm,拉伸速率为 10 mm/min。

邵氏硬度 (D 型) 按照 GB/T 2411-2008 测试。

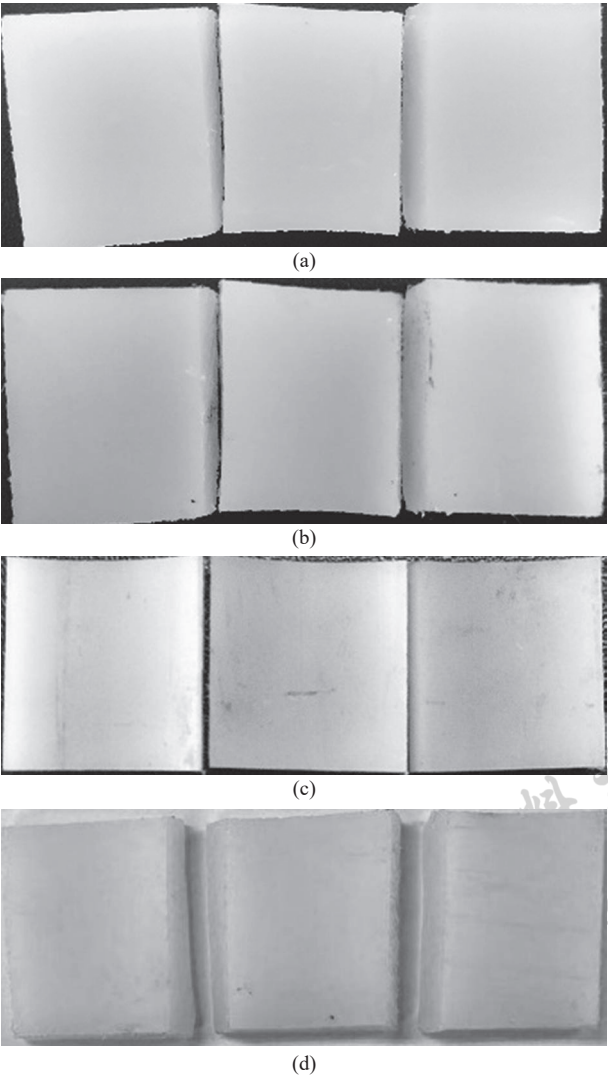
维卡软化温度 (VST) 按照 GB/T 1633-2000 测试,测试方法为 B₅₀ 法 (50 N, 50℃/h)。

FTIR 分析: 采用衰减全反射法,以空气为背景,扫描范围 400 ~ 4000 cm⁻¹。

2 结果与讨论

2.1 形貌分析

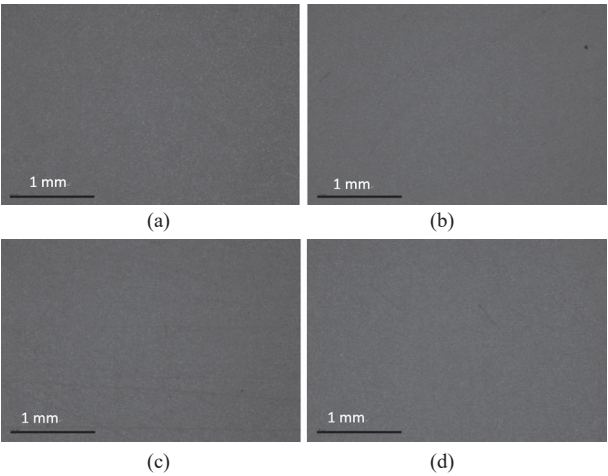
模拟试验前后 PE-HD 内衬层样品的宏观形貌如图 1 所示。由图 1 可以看出,与原始样品形貌相比,不同浓度的 H₂S 高温高压釜试验后,样品外观形貌整体保持完整,表现出良好的稳定性。但含 H₂S 试验后样品表面呈淡黄色,这可能是由于高压状态下 H₂S 分子通过渗透作用进入材料内部所致。



a—原始样品;b—1[#] 样品;c—2[#] 样品;d—3[#] 样品

图1 模拟试验前后 PE-HD 内衬层样品的宏观形貌

模拟高压输气环境试验前后, PE-HD 内衬层样品的微观形貌如图 2 所示。



a—原始样品;b—1[#] 样品;c—2[#] 样品;d—3[#] 样品

图2 模拟试验前后 PE-HD 内衬层样品的微观形貌

由图 2 可看出,所有试验样品的微观形貌均保持完整,无溶蚀、起泡、开裂、孔洞等失效特征出现。

2.2 质量、密度和体积分析

模拟试验前后 PE-HD 内衬层样品的质量、密度和体积变化率见表 2。

表 2 模拟试验前后 PE-HD 内衬层样品的

样品编号	质量、密度和体积变化率			/%
	质量变化率	体积变化率	密度变化率	
1 [#]	0.51	0.62	-0.11	
2 [#]	0.42	0.42	0	
3 [#]	0.75	0.75	0	

由表 2 可以看出,试验前后样品的密度基本无变化,体积和质量变化率也较小(低于 1%)。与油介质不同^[16],高压 H₂S 输气条件对 PE-HD 内衬层的溶胀作用较为有限。

2.3 力学性能分析

模拟试验前后, PE-HD 内衬层样品的拉伸性能测试结果见表 3。

表 3 模拟试验前后 PE-HD 内衬层样品的拉伸性能测试结果

样品编号	拉伸屈服强度 /MPa	拉伸弹性模量 /MPa	断裂伸长率 /%
原始样品	20.38	735.64	665.07
1 [#]	19.88	676.39	664.37
2 [#]	19.55	613.20	578.75
3 [#]	19.55	614.07	544.88

由表 3 可以看出,添加 H₂S 气体后,样品的拉伸屈服强度略有下降,断裂伸长率和拉伸弹性模量均有一定程度的降低,表明 PE-HD 内衬层样品在高压、高含硫环境下的强度保持良好,但刚度和韧性明显下降。

2.4 邵氏硬度分析

模拟试验前后 PE-HD 内衬层样品的 PE-HD 内衬层样品的邵氏硬度(D 型)测试结果见表 4。

表 4 模拟试验前后 PE-HD 内衬层样品的

邵氏硬度 (D 型) 测试结果							
样品编号		检测值				平均值	
原始样品	61.3	61.7	61.5	61.9	59.5	61.3	61.2
1 [#]	62.1	60.5	60.7	61.5	60.7	60.5	61.0
2 [#]	61.9	62.1	61.7	61.5	61.7	62.5	61.9
3 [#]	62.9	63.1	62.3	62.9	62.7	62.5	62.7

由表 4 可以看出,随着 H₂S 浓度的增加,样品的邵氏硬度(D 型)稍有增大。

2.5 VST 分析

模拟试验前后 PE-HD 内衬层样品的 VST 测试结果见表 5。

由表 5 可以看出, H₂S 的加入使得样品的 VST 略有增大。

表5 不同模拟试验条件 PE-HD 样品的 VST 测试结果 $^{\circ}\text{C}$

样品编号	检测值			平均值
原始样品	73.57	73.51	74.05	73.71
1 [#]	74.61	73.68	73.08	73.79
2 [#]	75.05	76.92	76.42	76.13
3 [#]	75.09	74.95	76.66	75.57

2.6 FTIR 分析

模拟试验前后 PE-HD 内衬层样品的 FTIR 谱图如图 3 所示。图 3 的 FTIR 谱图显示内衬层为 PE,其特征峰在 $2917, 2846, 1462\text{ cm}^{-1}$ 和 718 cm^{-1} 处明显,说明化学结构没有发生明显变化。但 2[#] 和 3[#] 样品除 PE 特征峰外,还在 $797 \sim 1260\text{ cm}^{-1}$ 处出现吸收峰,推测与 H_2S 分子渗透进入 PE-HD 内部有关。

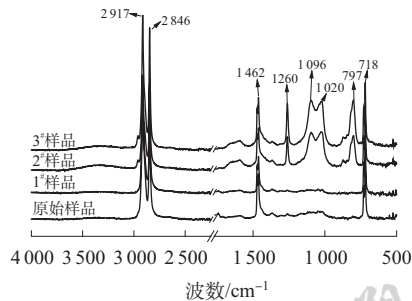


图3 模拟试验前后 PE-HD 内衬层样品的 FTIR 谱图

3 结论

(1) 在模拟试验后, RTP 管 PE-HD 内衬层样品的外观保持完好,质量、密度和体积变化不大,邵氏硬度和结构成分保持良好。

(2) 在模拟试验后, RTP 管 PE-HD 内衬层样品的拉伸屈服强度保持良好,但样品刚性和韧性明显下降。

(3) 加入 H_2S 使得样品的 VST 略有增大。

(4) 在不考虑 PE-HD 气体渗透因素前提下, PE-HD 可作为 RTP 管内衬层用于油气田集输气环境。

参考文献

- [1] Zhang Z H, Liu M, Liu Y H, et al. A systematical analysis with respect to multiple hydrogen traps influencing sulfide stress cracking behavior of API-5CT-C110 casing steel[J]. Materials Science & Engineering A, 2018, 721:81–88.
- [2] Luo M, Liu M, Wang X T, et al. Effect of tempering temperature at high temperature zone on sulfide stress cracking behavior for casing steel[J]. Engineering Failure Analysis, 2019, 105:277–236.
- [3] Wang X T, Liu M, Zhou G Y, et al. Effects of chromium and tungsten on sulfide stress cracking in high strength low alloy 125 ksi grade casing steel[J]. Corrosion Science, 2019, 160. DOI:10.1016/j.corsci.2019.108163.
- [4] Ding H, Qi D T, Qi G Q, et al. Cracking analysis of a newly built gas transmission steel pipe[J]. Engineering Failure Analysis, 2020, 118. DOI:10.1016/j.engfailanal.2020.104868.
- [5] 罗贞礼. 柔性复合管在油气田中的开发应用探讨 [J]. 新材料产业, 2011, 13(6):55–57.
- [6] Luo Zhenli. Discussion on development and application of flexible composite pipe in oil and gas field[J]. Advanced Materials Industry, 2011, 13(6):55–57.
- [7] 张永强, 刘立, 王成达, 等. 柔性复合高压输送管在油田的应用 [J]. 现代塑料加工应用, 2013, 25(6):26–27.
- [8] Zhang Yongqiang, Liu Li, Wang Chengda, et al. Application of flexible composite pipe for high pressure transmission in oil field[J]. Modern Plastics Processing and Applications, 2013, 25(6):26–27.
- [9] 李凯, 张贤波, 李康锐, 等. 柔性复合管在油田集输中的应用 [J]. 天然气与石油, 2013, 31(4):18–20.
- [10] Li Kai, Zhang Xianbo, Li Kangrui, et al. Application of flexible clad pipes in oilfield gathering and transportation pipelines[J]. Natural Gas and Oil, 2013, 31(4):18–20.
- [11] 商永滨, 李言, 李刚, 等. 非金属管道在油气田中的应用 [J]. 内蒙古石油化工, 2020, 46(2):14–18.
- [12] Shang Yongbin, Li Yan, Li Gang, et al. Application of non-metallic pipeline in oil & gas fields[J]. Inner Mongolia Petrochemical Industry, 2020, 46(2):14–18.
- [13] 齐国权, 崔小虎, 祁小兵, 等. 地面集输用柔性复合管开裂失效原因分析 [J]. 石油管材与仪器, 2020, 6(2):79–82.
- [14] Qi Guoquan, Cui Xiaohu, Qi Xiaobing, et al. Cracking failure of reinforced thermoplastic pipe used in ground gathering and transportation[J]. Petroleum Instruments, 2020, 6(2):79–82.
- [15] 王大鹏, 刘美菱, 姜焕英, 等. 油气产业用增强热塑性复合管研究进展 [J]. 中国塑料, 2017, 31(7):16–22.
- [16] Wang Dapeng, Liu Meiling, Jiang Huanying, et al. Research progresses of reinforced thermoplastic composite pipes used for oil and gas industry[J]. China Plastics, 2017, 31(7):16–22.
- [17] 魏斌, 戚东涛, 李厚补, 等. 增强热塑性复合管在酸性环境下的耐腐蚀性能 [J]. 天然气工业, 2015, 35(6):87–92.
- [18] Wei Bin, Qi Dongtao, Li Houbo, et al. Corrosion resistance of reinforced thermoplastic pipes in a sour environment[J]. Natural Gas Industry, 2015, 35(6):87–92.
- [19] 杨勇, 陶建, 朱丽静, 等. 柔性复合管在高压高含硫地区应用效果 [J]. 云南化工, 2018, 45(4):58.
- [20] Yang Yong, Tao Jian, Zhu Lijing, et al. Application effect of flexible composite pipe in high pressure and high sulfur area[J]. Yunnan Chemical Technology, 2018, 45(4):58.
- [21] 季明慧. 芳纶纤维增强塑料管在油气管网中的应用 [J]. 油气储运, 2004, 23(12):57–59.

Ji Minghui. Prospects for the application of aramid fiber reinforced thermoplastic pipe to oil and gas pipeline[J]. Oil & Gas Storage and Transportation, 2004, 23(12):57-59.

- [14] 魏艳丽,王继红,丁炜. 气田用柔性复合高压输送管的施工方法[J]. 石油工程建设, 2010, 36(4):36-38.

Wei Yanli, Wang Jihong, Ding Wei. Construction methods of flexible composite high-pressure pipelines used in gas field[J]. Petroleum Engineering Construction, 2010, 36(4):36-38.

- [15] 黄雪驰,马贵阳. 非金属管道在煤层气输送中的应用分析[J].

当代化工, 2015, 44(1):159-161.

Huang Xuechi, Ma Guiyang. Application of non-metallic pipes in conveying of coal-bed methane[J]. Contemporary Chemical Industry, 2015, 44(1):159-161.

- [16] 刘青山,肖雯雯,葛鹏莉,等. 聚乙烯复合管在油田苛刻环境的适用性[J]. 工程塑料应用, 2020, 48(10):122-128.

Liu Qingshan, Xiao Wenwen, Ge Pengli, et al. Applicability of polyethylene composite pipe in harsh environment of oil field[J]. Engineering Plastics Application, 2020, 48(10):122-128.

=====

(上接第 111 页)

Hu Huilin, Xie Jingwei, Xu Yaohui, et al. Comparative study on structure and properties of plate grade ABS resins[J]. Engineering Plastics Application, 2020, 48(6):118-121.

- [14] 王永峰,邵卫,李波,等. 高耐热型 ABS 树脂的制备[J]. 塑料制造, 2012(6):55-57.

Wang Yongfeng, Shao Wei, Li Bo, et al. The method of a high heat resistance ABS resin[J]. Plastics Manufacture, 2012(6):55-57.

- [15] 李欣达. 橡胶组成对 ABS 性能的影响[J]. 上海塑料, 2019(2): 12-18.

Li Xinda. Influence of rubber phase composition on properties of ABS resin[J]. Shanghai Plastics, 2019(2):12-18.

- [16] Gao C, Zhang S, Wang F, et al. Graphene networks with low percolation threshold in ABS nanocomposites:selective localization and electrical and rheological properties[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2014, 6(15):12 252-12 260.

=====

(上接第 118 页)

sity, 2017.

- [11] Etsion I, Sher E. Improving fuel efficiency with laser surface textured piston rings[J]. Tribology International, 2009, 42(4):542-547.

- [12] 尹红泽,陈文刚,李镛冰,等. 3D 打印 ABS 材料表面楔形织构的摩擦性能[J]. 中国表面工程, 2021, 34(4):158-166.

Yin Hongze, Chen Wengang, Li Rongbing, et al. Friction performance of wedge-shaped texture on the surface of 3D printed ABS materials[J]. China Surface Engineering, 2021, 34(4):158-166.

- [13] 路慧彪,曹淑华,唐平. 入口压力对织构表面承载力的影响[J]. 机床与液压, 2018, 46(5):111-113, 154.

Lu Huibiao, Cao Shuhua, Tang Ping. Influence of supply pressure on carrying capacity of texture surface[J]. Machine Tool & Hy-

draulics, 2018, 46(5):111-113, 154.

- [14] 于海武,王晓雷,孙造,等. 圆柱形微凹坑表面织构对流体动压润滑性能的影响[J]. 南京航空航天大学学报, 2010, 42(2):209-213.

Yu Haiwu, Wang Xiaolei, Sun Zao, et al. Theoretical analysis on hydrodynamic lubrication of cylinder micro-dimple surface texture[J]. Journal of Nanjing University of Aeronautics & Astronautics, 2010, 42(2):209-213.

- [15] 杨国来,金晶,王文宇,等. 浮杯泵织构化配流副表面的承载特性仿真分析[J]. 兰州理工大学学报, 2021, 47(3):27-32.

Yang Guolai, Jin Jing, Wang Wenyu, et al. Simulation analysis on the bearing characteristics of textured valve plate surface of floating cup pump[J]. Journal of Lanzhou University of Technology, 2021, 47(3):27-32.