

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2024.09.019

气田注醇用柔性复合管服役性能

陈小飞¹, 杨文¹, 骆登茂¹, 丁晗², 李厚补², 王浩¹, 张兆²

(1. 中国石油长庆油田, 西安 710000; 2. 中国石油集团工程材料研究院有限公司, 油气钻采与储运装备全国重点实验室, 西安 710077)

摘要: 采用涤纶纤维增强尼龙内衬的柔性复合管在气田高压注醇环境中得到大量应用, 随着服役时间的增加, 管线本体老化和接头失效频发。为明确该类柔性复合管在气田注醇环境应用后性能变化及其工况适应性, 针对服役前后柔性复合管各功能层, 开展了形貌分析、理化性能分析及承压性能测试。结果表明, 在高压注醇环境服役后复合管尼龙内衬层材料和涤纶纤维增强层材料外观发生了一定变化, 外保护层龟裂。在甲醇介质作用下服役后的复合管尼龙内衬层材料初始热分解温度和熔融焓降低。甲醇介质经内衬层渗透进入柔性复合管夹层, 聚酯纤维与醇类基团发生解聚反应, 致使复合管服役后的纤维拉伸性能及在役管线爆破强度显著降低。管体爆破强度降低情况与纤维拉伸性能具有较好的一致性, 且接头为薄弱部位。原有 PA1212 和 PA66 内衬材料不能长期适用于现场高压注醇工况环境, 后期建议使用前针对内衬材料开展耐甲醇介质溶胀及渗透性能选材评价。

关键词: 尼龙; 聚酯纤维; 柔性复合管; 气田; 高压; 注醇

中图分类号: TB332 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2024)09-0126-07

Service performances of flexible composite pipe for gas field alcohol injection

CHEN Xiaofei¹, YANG Wen¹, LUO Dengmao¹, DING Han², LI Houbu², WANG Hao¹, ZHANG Zhao²

(1. PetroChina Changqing Oilfield Company, Xi'an 710000, China; 2. China National Petroleum Corporation & State Key Laboratory of Oil and Gas Equipment, CNPC Tubular Goods Research Institute, Xi'an 710077, China)

Abstract : Flexible composite pipes with polyester fiber-reinforced nylon inner linings are widely used in high-pressure alcohol-injection environments in gas fields. With an increase of service time, pipeline body aging and joint failures occur more frequently. In order to clarify the performance change and working condition adaptability of this kind of flexible composite pipe after application in a gas field alcohol injection environment, morphology analysis, physical and chemical performances analysis, and pressure bearing performance tests were carried out for each functional layer of the flexible composite pipe before and after service. The results show that the appearance of the nylon inner lining materials and polyester fiber reinforced layer materials of the composite pipe change after service in a high-pressure alcohol-injection environment, and the outer protective layer is cracked. Under the action of methanol, the initial thermal decomposition temperature and melting enthalpy of the nylon inner lining materials are reduced after service of the composite pipe. The methanol medium penetrates into the interlayer of the flexible composite pipe through the inner lining layer, and the polyester fiber undergoes a depolymerization reaction with the alcohol group, resulting in a significant decrease in the tensile properties of the fiber and burst strength of the in-service pipeline. The decrease in the burst strength of the pipe body is in good agreement with the tensile strength of the fiber, and the joint is the weak part. The original PA1212 and PA66 inner lining materials cannot be applied to the field high-pressure alcohol injection conditions for a long time. In the later period, it is recommended to carry out the material selection evaluation for the resistance of the inner lining materials to swelling and permeability of methanol medium before use.

Keywords : nylon ; polyester fiber ; flexible composite pipe ; gas field ; high pressure ; alcohol injection

90 年代中后期, 国内某油田相继引进了玻璃钢属管道在采出水处理及回注系统中的应用, 有效缓解了采出水存在的腐蚀、结垢问题, 在油田现场集

通信作者: 丁晗, 硕士, 主要从事油气田用非金属与复合材料相关研究工作

收稿日期: 2024-05-16

引用格式: 陈小飞, 杨文, 骆登茂, 等. 气田注醇用柔性复合管服役性能[J]. 工程塑料应用, 2024, 52(9): 126-132.

CHEN Xiaofei, YANG Wen, LUO Dengmao, et al. Service performances of flexible composite pipe for gas field alcohol injection[J]. Engineering Plastics Application, 2024, 52(9): 126-132.

输中发挥了重要作用。2003年柔性复合管在长庆靖边气田完成首次单井注醇应用试验^[1],随后人们发现柔性复合管具有优异的耐腐蚀性能和易于敷设等特点,因此近些年来在油田输水输油领域得到了大量应用^[2-6]。随着柔性复合管用量增多及应用工况的扩展,应用中出现的问題也逐渐凸显^[7-8]。注醇用柔性复合管内衬层大多由尼龙(PA)等热塑性塑料制成,而这些材料在醇类物质中的结构和性质变化引起了许多研究人员的关注。张新庄等^[9]研究了甲醇汽油对于丁腈橡胶和尼龙材料的溶胀性影响,结果表明PA材料在工业甲醇中出现明显的溶胀现象。王殿虎等^[10]对汽车上常用的几种橡胶材料分别进行了汽油和甲醇的溶胀性试验,找出了用于甲醇汽油中抗溶胀性能较好的橡胶材料。姚英等^[11]研究了甲醇汽油对多种供油系统非金属材料的溶胀性影响,提出了在甲醇汽油环境中部分非金属材料应改用耐甲醇汽油的建议。黄梅等^[12]进行了PA66在甲醇作用下醇解制备己二酸二甲酯的相关研究。薄雪峰等^[13]开展了甲醇与高密度聚乙烯的介质相容性研究,研究结果表明高密度聚乙烯材料与甲醇溶液共存后,其外观和压缩强度保持稳定。

某气田已建柔性复合高压输送管1 309.5 km,其中注醇管道1 175 km,服役年限7~21年。由于该气田注醇管应用已超过10年时间,柔性复合管在早期应用过程中缺乏国内外标准规范,存在应用风险及隐患。但经过十多年的发展,已围绕设计选材、产品制造、采购、检验检测、施工安装等方面形成油田用柔性复合管标准体系,如SY/T 6662系列标准。据不完全统计,气田现场在实际服役过程中注醇管因本体老化失效179次,接头连接部位失效69次。注醇管管体结构如图1所示,管体为3层结构,内衬层为PA(PA1212或PA66),增强层为聚酯纤维,外保护层为普通聚乙烯,接头为碳钢扣压,注醇管线失效形式主要表现为本体老化和接头连接可靠性不

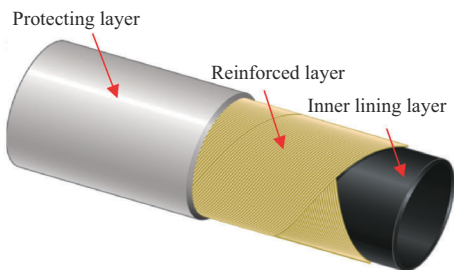


图1 注醇管本体结构

Fig. 1 Body structure of alcohol injection pipe

足,如图2和图3所示。由于管线现场泄漏后对环境污染严重,安全环保压力较大,现场安全生产面临严重挑战,因此,急需明确柔性复合管在气田注醇及采出水下的适用性,指导柔性复合管道的使用和管理。

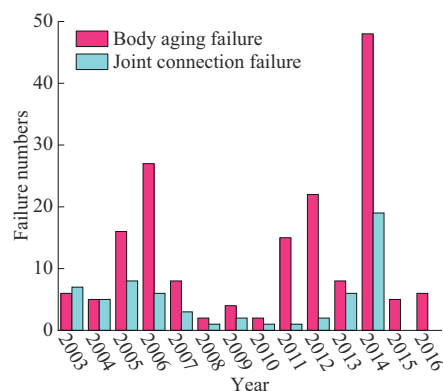


图2 注醇管历年失效情况

Fig. 2 Failure of alcohol injection tube in previous years



图3 注醇管失效形态

Fig. 3 Failure morphology of alcohol injection tube

1 试验部分

1.1 柔性复合管

PA内衬柔性复合管分为现场库存管(未服役管)和现场在役管,均由河北恒安泰油管有限公司制造。采用的柔性复合管均为3层结构[内衬层材料为PA1212或PA66,增强层材料为涤纶纤维工业长丝,外保护层材料为低密度聚乙烯(PE-LD)],规格为RFY-I 17 mm 6 mm 32 MPa。为分析服役年限对于管材性能的影响,对不同服役年限注醇管线开展了现场取样,具体见表1,表1中Non-use代表现场库存管(未服役管),Manufacturer 1和Manufacturer 2为其他两家制造商生产的管道,其他代号为现场管线编号。

1.2 主要设备及仪器

超景深显微镜:Smart Zoom 5,德国蔡司公司;
傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪:NICOLET iS50

表1 注醇管线取样情况

Tab. 1 Sampling of alcohol injection pipeline		
Samples	Service time	Sampling year
Non-use	0 year	2022
G4-2	9 year	2023
G4-01	9 year	2022
W21-14	11 year	2022
G011-17	14 year	2022
G4-12	14 year	2022
S156	17 year	2023
S179	20 year	2023
Manufacturer 1	0 year	2023
Manufacturer 2	0 year	2023

FT-IR,美国 Thermo Fisher 公司;

差示扫描量热(DSC)仪:AQ200,美国 TA 公司;

热重(TG)分析仪:TGA2,瑞士 METTLER TOLEDO 公司;

超大行程试验机:AGS-X10KN,日本岛津公司;

非金属管材水压试验系统:XGNB,承德精密试验机有限公司。

1.3 测试与表征

针对现场库存和不同服役年限的 PA 内衬涤纶纤维增强复合管,分别对比管线样品服役前后的外观形貌、内衬层材料结构成分、内衬层材料热稳定性及增强层纤维的强度,并对服役前后柔性复合管开展承压性能测试,综合判断复合管在工况环境中适应性。

服役前后的内衬层材料化学结构通过 FTIR 仪表征,采用衰减全反射法,以空气为背景,扫描范围为 $4\ 000\sim 500\text{ cm}^{-1}$ 。

内衬层材料的热性能通过 DSC 仪测试,测试材料的熔点和熔融焓,升温速率为 $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。

内衬层材料的热稳定性通过 TG 分析仪测试,测试材料的热分解温度和热失重行为,升温速率为 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。

增强层涤纶纤维拉伸性能参照 GB/T 1040.1-2006 测试,每束纤维质量和长度保持一致,拉伸速率为 $10\text{ mm}/\text{min}$ 。

服役后复合管承压性能通过水压试验系统测试。

2 结果与讨论

2.1 形貌分析

图4为未服役与现场服役后注醇管线外保护层宏观形貌。由图4看出,服役后注醇管线管体外保

护层破损严重,微观下出现龟裂、起皮、劣化等现象(图5),导致增强层直接暴露在外,与外界土壤、空气和水等直接接触,增强层出现老化,从而使管线性能随之受到影响。

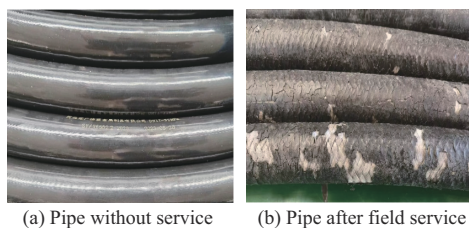


图4 未服役与现场服役后注醇管线外保护层宏观形貌

Fig. 4 Macroscopic morphology of outer protective layer of alcohol injection pipeline before and after field service

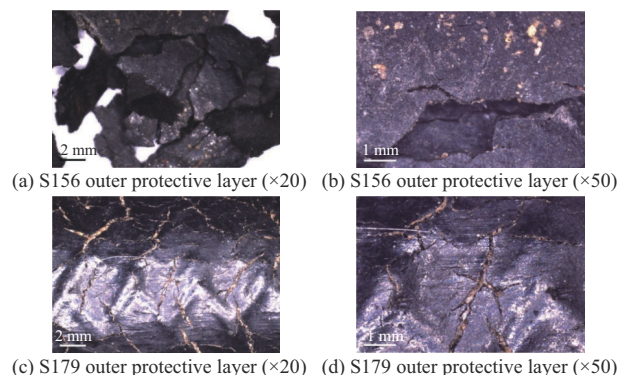


图5 现场服役后注醇管外保护层微观形貌

Fig. 5 Micro-morphology of outer protective layer of alcohol injection pipe after in-situ service

注醇管管体解剖宏观形貌如图6所示,注醇管增强层由多层纤维编织而成,对比注醇管服役前后样品,其结构保持完整。服役后的注醇管增强层及内衬层由内向外颜色逐渐变浅,表明甲醇介质通过 PA 内衬层逐渐渗透进入复合管夹层,导致 PA 内衬层及增强层在甲醇作用下发生了溶胀,且材料溶胀

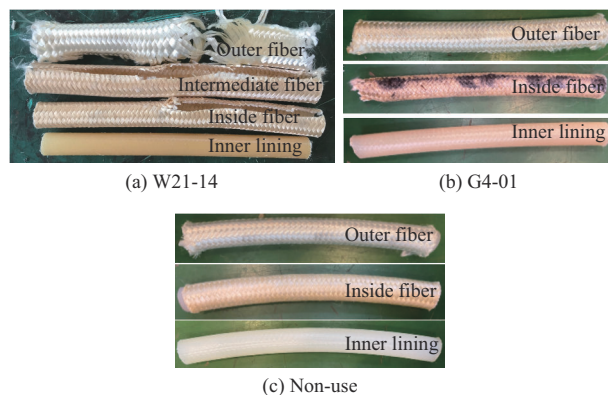


图6 注醇管管体解剖宏观形貌

Fig. 6 Macroscopic anatomy morphology of alcohol injection pipe body

的程度与甲醇的渗透方向一致。

不同类型注醇管内衬层及增强层微观形貌如

图7和图8所示,与未服役管线相比,在役注醇管线内衬层及靠近内衬层的增强层均出现不同颜色差

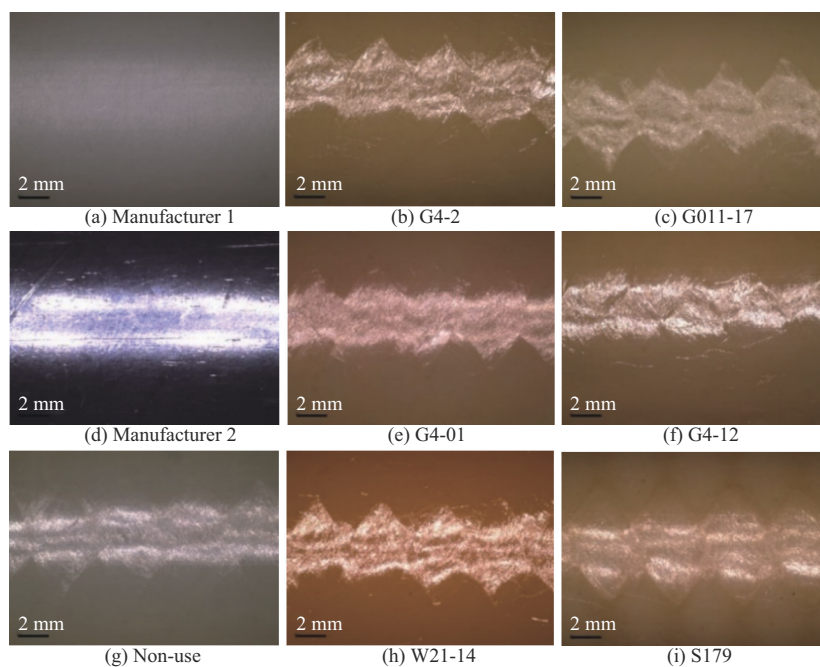


图7 内衬层微观形貌

Fig. 7 Micro-morphology of inner lining layer

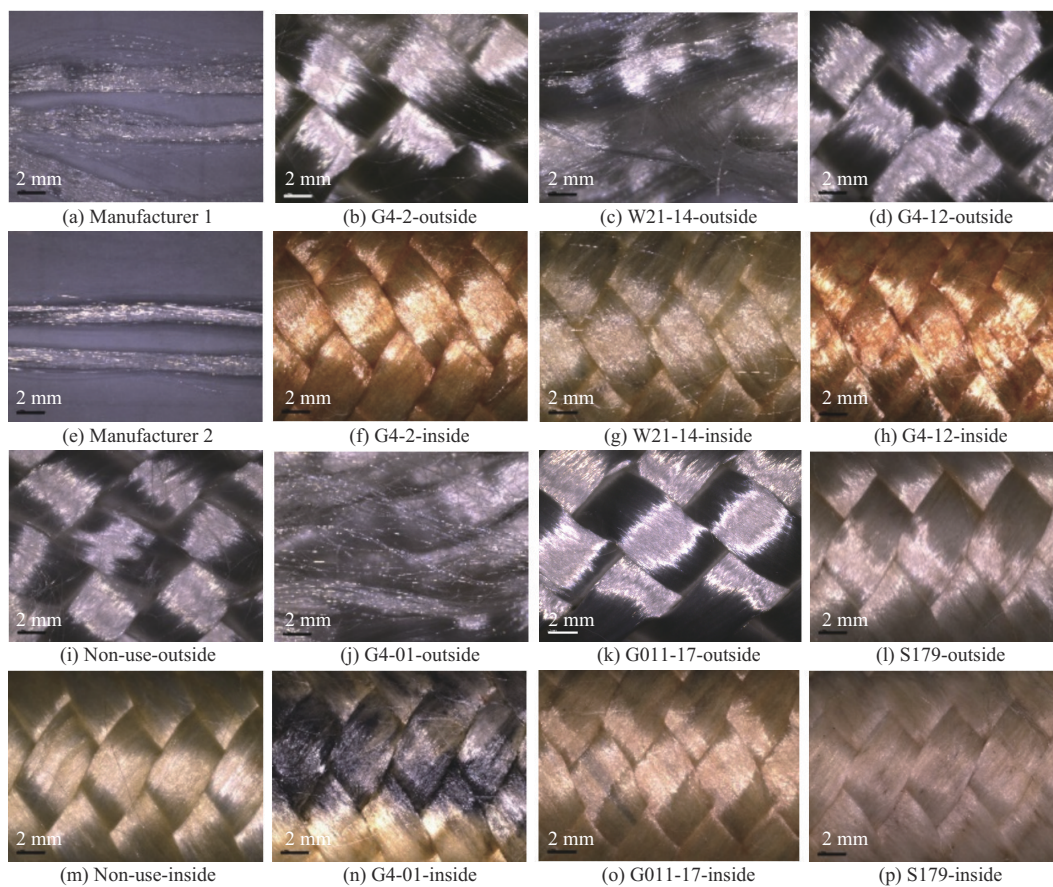


图8 增强层微观形貌

Fig. 8 Micro-morphology of reinforced layer

异,表明PA内衬层及聚酯纤维增强层材料在甲醇环境下均因溶胀作用导致其表面发生了黄变现象。张新庄等^[9]研究表明PA在93#汽油中无溶胀现象,但在工业甲醇和甲醇汽油中均出现明显的溶胀现象,且工业甲醇的影响更为强烈。由此可以说明,PA内衬层因甲醇发生了溶胀作用。

2.2 结构分析

为明确服役时间对注醇管内衬层结构的影响,对不同类型注醇管进行了FTIR分析,结果如图9所示。从图9中的特征吸收峰可以确定服役前后注醇管内衬层均为PA^[14-15],结构成分未发生变化,3 295 cm^{-1} 处为氢键和未成氢键的N—H伸缩振动吸收峰,2 917 cm^{-1} 和2 849 cm^{-1} 处为亚甲基—CH₂—非对称和对称伸缩振动吸收峰,1 638 cm^{-1} 处为PA酰胺键中的C=O伸缩振动吸收峰(酰胺I谱带),1 540 cm^{-1} 处为N—H面内弯曲振动与C—N伸缩振动的耦合峰(酰胺II谱带),1 374 cm^{-1} 处为C—N伸缩振动及C—H面内弯曲的组合吸收峰,1 258 cm^{-1} 处为C—N键伸缩振动吸收峰(酰胺III谱带),以上结果显示不同服役时间内衬层化学结构没有发生明显变化。

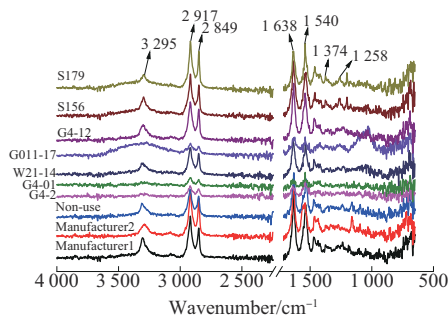


图9 不同注醇管线内衬层材料的FTIR谱图

Fig. 9 FTIR spectra of inner lining layer materials of different alcohol injection pipelines

2.3 TG分析

选取几种典型的注醇管内衬层材料进行TG分析,结果如图10所示。由图10可以看出,服役后的S156内衬层材料初始热分解温度降低,表明长期服役后内衬层材料发生了溶胀作用。库存管内衬层材料在200~400 $^{\circ}\text{C}$ 出现了一个明显的失重台阶,推测为库存管样品中因存在热分解温度较低组分逸出而造成的失重。

2.4 DSC分析

不同注醇管线内衬层材料的DSC曲线及在160~230 $^{\circ}\text{C}$ 下的局部放大曲线分别如图11和图12

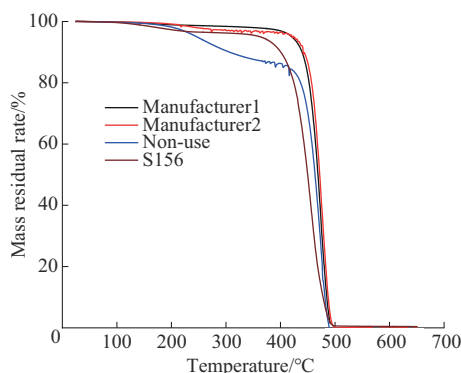


图10 不同注醇管线内衬层材料TG曲线

Fig. 10 TG curves of inner lining layer materials of alcohol injection pipeline with different service time

所示,相关分析结果见表2。从图11、图12及表2可以发现不同服役时间内衬层材料熔点和熔融焓存在差异,推测G4-2, W21-14, G011-17, G4-12的材料为同一性质聚合物,而S156和S179的材料为同一性质聚合物。内衬管熔融焓随服役年限增加总体上降低,表明在甲醇作用下内衬层随服役时间溶胀或分解程度增加。

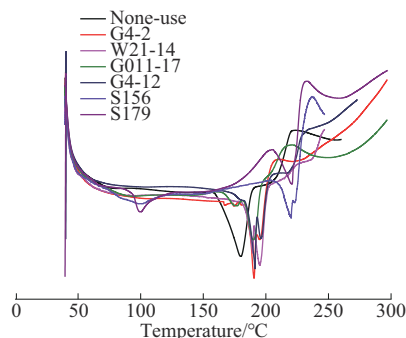


图11 不同注醇管线内衬层材料DSC曲线

Fig. 11 DSC curves of inner lining layer materials of different alcohol injection pipelines

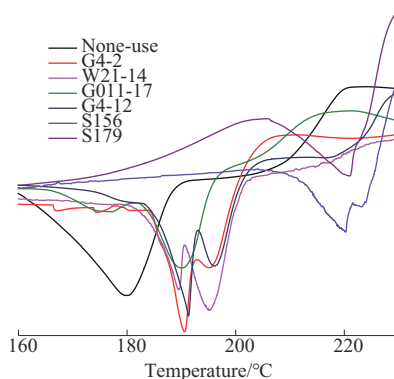


图12 内衬层材料在160~230 $^{\circ}\text{C}$ 下的局部放大DSC曲线

Fig. 12 Partially enlarged DSC curves of inner lining layer materials at 160~230 $^{\circ}\text{C}$

表2 DSC试验分析结果

Tab. 2 DSC test analysis results

Samples	Melting point/°C	Melting enthalpy/(J·g ⁻¹)	Service time
Non-use	180.12	37.43	0 year
G4-2	190.66	30.86	9 year
W21-14	195.30	27.96	11 year
G011-17	190.61	26.69	14 year
G4-12	191.32	29.24	14 year
S156	98.25/220.23	12.69/12.17	17 year
S179	99.85/221.14	10.33/12.41	20 year

2.5 纤维拉伸性能分析

不同注醇管线内衬层材料的拉伸载荷-形变曲线如图13所示,对应的拉伸载荷数值见表3。由图13和表3看出,服役后的注醇管线增强层纤维的拉伸载荷明显低于未服役的管线。涤纶纤维属于聚酯类材料,聚酯与醇类基团会发生解聚反应,从酯键处产生无规则断链现象^[16],导致拉伸性能降低。

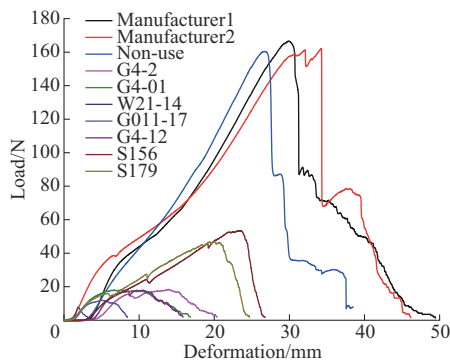


图13 不同注醇管线增强层纤维拉伸载荷-形变曲线

Fig. 13 Tensile load-deformation curves of reinforced layer fibers of different alcohol injection pipelines

表3 增强层纤维拉伸载荷

Tab. 3 Tensile load of reinforced layer fibers

Samples	Load/N	Service time
Manufacturer 1	166.63	0 year
Manufacturer 2	170.80	
Non-use	177.62	
G4-2	15.25	9 year
G4-01	17.96	9 year
W21-14	7.96	11 year
G011-17	11.96	14 year
G4-12	17.92	14 year
S156	53.45	17 year
S179	46.85	20 year

2.6 极限承压性能分析

完成不同服役年限注醇管线的极限承压性能测试结果见表4(每种管线测试13组)。由表4看出,在役管线爆破强度与未服役管线相比显著下降,管体爆破强度降低情况与纤维拉伸强度具有较

好的一致性,且接头为薄弱部位。

表4 不同注醇管线承压性能测试结果

Tab. 4 Test results of pressure bearing performances of different alcohol injection pipelines

Samples	Burst strength/MPa	Failure mode	Service time
Manufacturer 1	107.7	Joint leakage and pipe body blasting	0 year
Manufacturer 2	89.5/89.8	Pipe body blasting	
Non-use	44.4	Joint leakage	
G4-2	34.9	Pipe body blasting	9 year
G4-01	27.4	Pipe body blasting	9 year
W21-14	37	Joint leakage	11 year
G011-17	32.1	Joint leakage	14 year
G4-12	38.5	Pipe body blasting	14 year
S156	31.5/33.9	Joint leakage	17 year

3 结论

(1)服役后柔性复合管PA内衬层材料和涤纶纤维增强层材料外观发生了黄变,且黄变现象由内向外逐渐降低。

(2)因甲醇溶胀作用,导致服役后柔性复合管的PA内衬层材料初始热分解温度、熔融焓降低,增强层的涤纶纤维力学性能和复合管整体承压性也明显降低。

(3)原有复合管PA1212和PA66内衬材料不能长期适用于现场高压注醇工况环境,后期建议使用前针对内衬材料开展耐甲醇介质溶胀及渗透性能选材评价。

参考文献

- [1] 魏艳丽,王继红,丁伟.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.
- [2] 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.
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.
- [3] 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(2):14-18.
SHANG Yongbin, LI Yan, LI Gang, et al. Application of non-metallic pipeline in oil & gas fields[J]. Inner Mongolia Petrochemical Industry, 2020(2):14-18.
- [4] 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.
YANG Yong, TAO Jian, ZHU Lijing, et al. Application effect of flexible composite pipe in high pressure and high sulfur area[J].

- Yunan Chemical Technology, 2018, 45(4):58.
- [5] 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.
- [6] 梁晓飞,燕自峰,鲜俊,等. RTP管在高压含硫油气环境下的应用[J]. 石油管材与仪器, 2023, 9(6):59-64.
- LIANG Xiaofei, YAN Zifeng, XIAN Jun, et al. Application of RTP pipe in high pressure sulfur environment[J]. Petroleum Tubular Goods&Instruments, 2023, 9(6):59-64.
- [7] 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.
- QI Guoquan, CUI Xiaohu, QI Xiaobing, et al. Cracking failure of reinforced thermoplastic pipe used in ground gathering and transportation[J]. Petroleum Tubular Goods & Instruments, 2020, 6(2):79-82.
- [8] 陈庆国,齐国权,夏明明,等. 地面集输用柔性复合管爆管失效原因分析[J]. 石油管材与仪器, 2021, 7(4):49-54.
- CHEN Qingguo, QI Guoquan, XIA Mingming, et al. Burst failure of reinforced thermoplastic pipe used in ground gathering and transportation[J]. Petroleum Tubular Goods & Instruments, 2021, 7(4):49-54.
- [9] 张新庄,张娟利. 甲醇汽油对两种橡胶材料的溶胀性试验研究[J]. 公路与汽车, 2012, 153(6):7-10.
- ZHANG Xin Zhuang, ZHANG Juanli. Experimental study on the swelling of two kinds of rubber and plastic materials by methanol gasoline[J]. Highways & Automotive Applications, 2012, 153(6):7-10.
- [10] 王殿虎,夏晓,张珺. 车用甲醇汽油的溶胀性研究[J]. 化学工业, 2009, 27(1-2):31-35.
- WANG Dianhu, XIA Xiao, ZHANG Jun. Research on the anti-swelling property of methanol[J]. Chemical Industry, 2009, 27(1-2):31-35.
- [11] 姚英,曾东建. 甲醇汽油对供油系非金属材料溶胀性试验研究[J]. 汽车工艺与材料, 2003(10):25-27.
- YAO Ying, ZENG Dongjian. Experimental investigation on fusion expanding of fuel supply system non-metal material soaked in methanol-petrol[J]. Automobile Technology & Material, 2003(10):25-27.
- [12] 黄梅,刘福胜,宋修艳,等. 废尼龙66醇解制备己二酸二甲酯[J]. 高分子通报, 2018(2):59-65.
- HUANG Mei, LIU Fusheng, SONG Xiuyan, et al. Preparation of dimethyl adipate by alcoholysis of waste nylon66[J]. Polymer Bulletin, 2018(2):59-65.
- [13] 薄雪峰,鲁长波,朱祥东,等. 高密度聚乙烯阻隔防爆材料与M85甲醇汽油的相容性研究[J]. 石油化工安全环保技术, 2017, 33(4):38-41.
- BO Xuefeng, LU Changbo, ZHU Xiangdong, et al. Research on the compatibility of HDPE explosion-proof material with M85 methanol gasoline[J]. Petrochemical Safety and Environmental Protection Technology, 2017, 33(4):38-41.
- [14] 朱吴兰. 红外光谱法鉴别不同种类的聚酰胺[J]. 塑料, 2009, 38(3):114-117.
- ZHU Wulan. Discrimination of different polyamides by IR[J]. Plastics, 2009, 38(3):114-117.
- [15] 马之庚,陈开来. 工程塑料手册(材料卷)[M]. 北京:机械工业出版社, 2004.
- MA Zhigeng, CHEN Kailai. Engineering plastics handbook (material volume)[M]. Beijing:China Machine Press, 2004.
- [16] 吕媛媛,胡红梅,段思雨,等. 低比例乙二醇用量下废旧PET织物的醇解及聚合再生研究[J]. 北京服装学院学报(自然科学版), 2020, 40(1):21-27.
- LYU Yuanyuan, HU Hongmei, DUAN Siyu, et al. Study on glycolysis and polymerization regeneration of waste PET fabrics with low proportion of ethylene glycol[J]. Journal of Beijing Institute of Fashion Technology(Natural Science Edition), 2020, 40(1):21-27.