

天然气中汞对处理系统中铝材的腐蚀研究

蒋毅¹ 陈次昌¹ 刘世齐² 陈芬³

1.西南石油大学 2.中国石油四川石化南充炼油厂 3.中国石油工程设计有限责任公司西南分公司

蒋毅等.天然气中汞对处理系统中铝材的腐蚀研究.天然气工业,2010,30(4):120-122.

摘要 国内对天然气中汞的研究主要集中在通过汞的浓度判定产气地层的地质成因及特点,而忽略了汞对地面集输工艺的影响,特别是汞对天然气处理系统中大量使用的铝质材料的腐蚀破坏作用。为此,通过研究得出了汞对天然气处理系统中铝材的腐蚀机理:在铝材的内表面,汞与铝发生电化学腐蚀,使铝材锈蚀;在铝材的内部或外层,发生汞齐脆化腐蚀,使铝材变脆、易破裂。结合生产实际进行了模拟实验,发现汞对铝的腐蚀程度随着温度的升高而加剧;液态汞对铝的腐蚀作用远远大于汞蒸气。通过对某气田天然气处理系统中汞分布的模拟,总结出了汞在天然气处理系统中的聚集规律:大部分的汞都进入了脱水脱烃工艺流程的液相组分中,由于汞的比重较大,易富集在一起形成大量液态汞。并提出了相应的改进措施:①在设计含汞天然气的处理流程时,应考虑汞对生产装置的影响,尽量避免使用铝质材料;②由于汞对铝的腐蚀过程是由表及里,可以考虑研制具有抗腐蚀表面膜的铝材;③对于含汞浓度较高的天然气,可以在预处理阶段加入脱汞单元。

关键词 汞 天然气 处理系统 铝 腐蚀 机理 聚集规律 改进措施

DOI:10.3787/j.issn.1000-0976.2010.04.029

国内外大多数油气田所产天然气中都含有汞^[1],含量为 $0.1 \sim 7\ 000\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。国内对天然气中汞的研究主要集中在通过汞的浓度判定产气地层的地质成因及特点,而忽略了汞对地面集输工艺的影响,特别是汞对天然气处理系统中大量使用的铝质材料的腐蚀破坏作用。

某气田是西气东输工程的主力气源,正常生产能力为 $107.3 \times 10^8\ \text{m}^3/\text{a}$,天然气中汞的平均含量为 $36.25\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。近年来,在对某气田天然气处理厂工艺装置进行例行检修时,多次在低温分离器中发现了液态汞。鉴于汞能对铝质材料产生腐蚀破坏作用,因此对某气田天然气中汞对天然气处理系统的影响进行了分析研究。

1 汞对铝的腐蚀机理及实验研究

1.1 汞对铝的腐蚀机理

汞对铝的腐蚀形式可分为汞齐脆化腐蚀和电化学腐蚀^[2],它们的主要区别在于腐蚀环境中是否有游离

水的存在:在没有游离水存在的腐蚀环境中,汞与铝发生汞齐脆化腐蚀;在有游离水存在的腐蚀环境中,汞与铝发生电化学腐蚀。

1.1.1 汞齐脆化腐蚀

汞与铝可以反应生成铝汞齐,铝汞齐是一种脆性物质,它的机械强度远低于金属铝的机械强度,从而造成铝质设备的脆性破坏。汞与铝形成铝汞齐的反应式如下:



1.1.2 电化学腐蚀

在有游离水存在的腐蚀环境中,汞和铝先反应生成铝汞齐(如式1所示),然后铝汞齐再与水反应,最后生成质地疏松的氢氧化铝,反应式如下:



电化学腐蚀的总反应式为:



从总反应式(3)可看出汞在反应中仅作为铝腐蚀的催化剂存在,这说明少量的汞就可以持续地使铝发

生腐蚀。同时,实验证明,式(3)的 $18\text{ }^{\circ}\text{C}$ 焓差 ΔH 、吉布斯差 ΔG 分别为 -835.60 kJ/mol 、 -861.14 kJ/mol ,其值为负值且绝对值较大,表明电化学腐蚀为放热反应,反应可在较低的温度下完成。

结合汞对铝的腐蚀机理和天然气集输系统中铝质设备的具体工艺状况可知:在铝质设备的内表面,由于有游离水的存在,铝与汞发生电化学腐蚀;而在铝质材料的内部或外层则发生汞齐脆化腐蚀。这也解释了由汞造成的铝质设备损坏的外表面特征一般为破裂,而不是溶解穿孔的原因。

1.2 汞对铝腐蚀的实验研究

汞对铝的腐蚀实验采用6061-T6型铝作为试件材料。6061-T6型铝是冷箱等换热设备的常用材料,有良好的可成型性、可焊接性、可加工性,在各种铝材中

具有较高的机械强度和抗腐蚀能力。

实验将外径 19.1 mm 、壁厚 1.6 mm 的6061-T6型铝无缝管,加工成统一的C形环状试件(表面积大约为 20 cm^2 ,如图1-a右图所示);然后在 $45\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $22\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的情况下,分别放入液态汞和汞蒸气的环境中进行6 d的模拟腐蚀实验。

表1展示了模拟腐蚀实验的结果,可以得出:汞对铝的腐蚀程度随着温度的升高而加剧;液态汞对铝的腐蚀作用远远大于汞蒸气。特别是 $45\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的液态汞仅在6 d的实验周期内就使强度较高的6061-T6型铝试件出现了大量麻点(如图1-a左图所示),麻点平均直径为 0.5 mm ,深度为 0.15 mm (如图1-b所示),生成黑色锈蚀,破坏了原有的相结构(如图2所示),极易发展为裂纹。

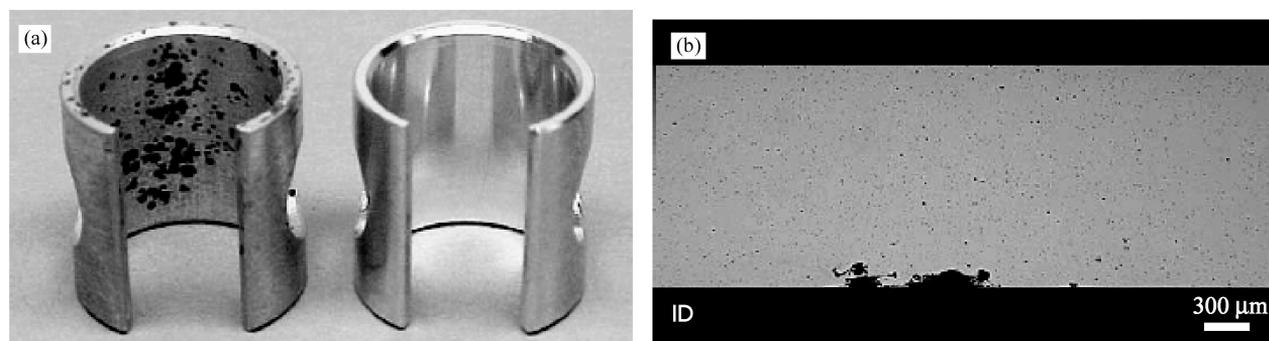


图1 $45\text{ }^{\circ}\text{C}$ 液态汞腐蚀环境中的试件特征图

注:图a中右为原试件,左为被腐蚀的试件;图b为抛光后的被腐蚀试件截面图(纵向)

表1 模拟腐蚀实验结果表

腐蚀环境	试件重量变化/mg	试件特征
$45\text{ }^{\circ}\text{C}$,液态汞	-15.2	有大量麻点及裂纹
$22\text{ }^{\circ}\text{C}$,液态汞	-5.9	有大量麻点
$0\text{ }^{\circ}\text{C}$,液态汞	-0.1	有少量麻点
$45\text{ }^{\circ}\text{C}$,汞蒸气	没有变化	有少量麻点
$22\text{ }^{\circ}\text{C}$,汞蒸气	没有变化	轻微点蚀
$0\text{ }^{\circ}\text{C}$,汞蒸气	没有变化	轻微点蚀

2 某气田天然气处理系统中的汞分布研究

某气田天然气处理厂的处理系统由集气装置、脱水脱烃装置、凝析油稳定装置、乙二醇再生及注醇装置、增压装置、输气首站等组成。由于脱水脱烃装置有明显的节流降温降压作用,天然气中的汞最有可能在脱水脱烃装置中析出。事实也证明,在对天然气处理

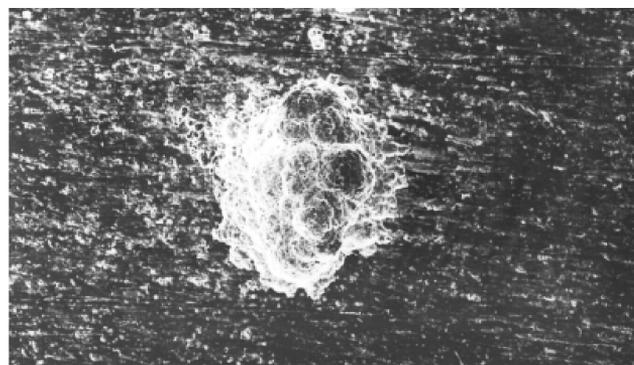


图2 $45\text{ }^{\circ}\text{C}$ 液态汞腐蚀环境中腐蚀试件麻点的扫描显微图

装置的例行检修过程中,多次在脱水脱烃装置的低温分离器中发现了液态汞。因此,某气田天然气处理系统中的汞分布研究以脱水脱烃装置为主要研究对象。

由于低温分离器等设备处于脱水脱烃装置的作业流程内部,不可能在装置运行过程中实时采样,所以采

用 VMGSim 软件对脱水脱烃装置中汞的分布进行模拟(VMGSim 软件是目前国内外唯一能对微量金属元素在工业流程中的分布情况进行模拟的专业软件)。

某气田天然气脱水脱烃装置如图 3 所示。原料气进气量为 $400 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$, 温度为 $42.0 \text{ }^\circ\text{C}$, 压力为 11.6 MPa , 汞含量为 $29.15 \text{ g}/\text{m}^3$ (实际检测得到), 乙二醇

贫液用量为 $1\ 150 \text{ kg}/\text{h}$, 质量浓度为 85% , 不计热损失。选用 APR-Natural Gas 模型作为模拟的基础模型(VMGSim 软件中的 APR-Natural Gas 模型能够模拟汞在石油天然气工艺设备中的分布情况), 运用 VMGSim 软件对脱水脱烃装置进行模拟。模拟结果如表 2 所示。

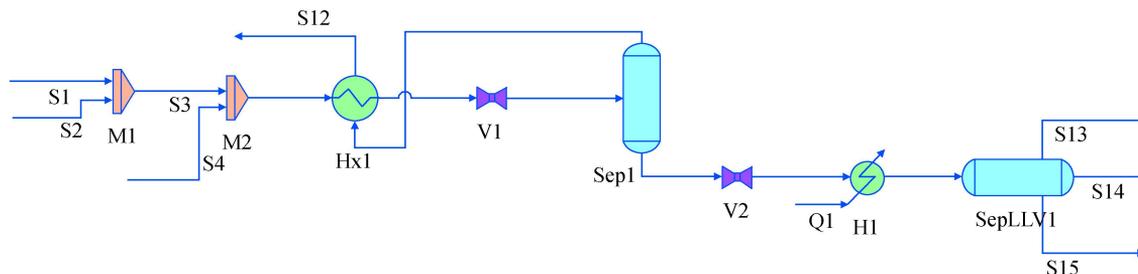


图 3 脱水脱烃装置模拟模型图

注: M1、M2 为混合器; Hx1 为换热器; V1、V2 为节流阀; Sep1 为低温分离器; H1 为加热器; SepLLV1 为三相分离器; S1 为原料气; S2 为汞蒸气; S3 为含汞天然气; S4 为乙二醇贫液; S12 为外输干气; S13 为三相分离器气相; S14 为未稳定凝析油; S15 为乙二醇富液

表 2 脱水脱烃装置关键物流点汞的浓度分布表

项 目	原料天然气	低温分离器液相	外输干气	三相分离器气相	三相分离器未稳定析油	三相分离器乙二醇富液
温度/ $^\circ\text{C}$	42	-15.92	30.45	50.0	50.0	50.0
压力/kPa	11 600	7 600	7 550	1 980	1 980	1 980
总流量/ $\text{kg} \cdot \text{h}^{-1}$	1.147×10^5	1 324.983	1.145×10^5	9.562	34.442	1 280.979
汞流量/ $\text{kg} \cdot \text{h}^{-1}$	4.858×10^{-3}	4.117×10^{-3}	7.413×10^{-4}	6.508×10^{-6}	1.653×10^{-5}	4.094×10^{-3}
汞的质量分数/%	4.235×10^{-8}	3.107×10^{-6}	6.474×10^{-9}	6.809×10^{-7}	4.799×10^{-7}	3.196×10^{-6}

根据模拟结果可以得出:大部分的汞都进入了脱水脱烃工艺流程的液相组分中,由于汞的比重较大,很容易富集在一起,形成大量液态汞。

3 结论及措施

经研究得到以下结论:①汞对天然气处理设备中铝质材料的腐蚀机理为:在铝材的内表面,汞与铝发生电化学腐蚀,使铝材锈蚀;在铝材的内部或外层,发生汞齐脆化腐蚀,使铝材变脆,易破裂;②汞对铝的腐蚀程度随着温度的升高而加剧;液态汞对铝的腐蚀作用远远大于汞蒸气;③在某气田的天然气处理流程中,液态汞容易在有液相组分存在的装置中聚集,应对这些装置中的铝质材料加以防护。

根据以上结论,笔者提出了以下防护措施:①在设计含汞天然气的处理流程时,应考虑汞对生产装置的

影响,尽量避免使用铝质材料;②由于汞对铝的腐蚀过程是由表及里,可以考虑研制具有抗腐蚀表面膜的铝材;③对于含汞浓度较高的天然气,可以在预处理阶段加入脱汞单元。

参 考 文 献

- [1] 侯路,戴金星,胡军,等.天然气中汞含量的变化规律及应用——兼述岩石和土壤中汞的含量[J].天然气地球科学, 2005, 16(4):514-520.
- [2] BINGHAM M D. Field detection and implications of mercury in natural gas[J]. SPE 19357. SPE Production Engineering, 1990, 5(2):120-124.

(修改回稿日期 2010-02-09 编辑 何 明)