

Available online at www.sciencedirect.com**SciVerse ScienceDirect**

Procedia Engineering 27 (2012) 1664 – 1670

**Procedia
Engineering**www.elsevier.com/locate/procedia

2011 Chinese Materials Conference

Research on the intelligent safety monitoring system of pipeline corrosion in acidic oil and gas fields—II

Xingpeng Guo ^{a*}, Zehua Dong ^a, Tan Gu ^b, Xi Yuan ^b, Xiankang Zhong ^a,
Zunyi Yang ^a, Dandan Zhang ^a

^a*School of Chemistry and Chemical Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Hubei Key Laboratory of Materials Chemistry and Service Failure, Wuhan 430074, China*

^b*Gas Institute of Southwest Branch of Petrochina, Chengdu, Sichuan, 6102713, China*

Abstract

All kinds of corrosion monitoring techniques have their own advantages and obvious disadvantages when applied in acidic oil and gas fields. According to the characteristics of various technologies, an intelligent safety monitoring system was established based on electrochemical noise probe with galvanic corrosion probe, electrochemical hydrogen permeation probe and electric resistance probe. This paper presents the development of monitoring unit, system integration, and field test and data analysis. The results demonstrate that electrochemical noise not only determines the occurrence of corrosion, but also shows the characteristic of localized corrosion clearly; electrochemical hydrogen permeation technique reveals several advantages in the monitoring progress including simplicity, high sensitivity and high reliability, while the improved electric resistance probe shows a better environmental suitability. The accuracy and reliability of corrosion monitoring has been greatly increased by this integrated technique which can achieve the consistency and complementation of much information.

© 2011 Published by Elsevier Ltd. Selection and/or peer-review under responsibility of Chinese Materials Research Society. Open access under [CC BY-NC-ND license](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/).

Keywords: Acidic oil and gas fields; corrosion safety; intelligent monitoring system; field test

酸性油气田管道腐蚀安全智能监测系统研究—II

郭兴蓬 ^{1*}, 董泽华 ¹, 谷坛 ², 袁曦 ², 钟显康 ¹, 杨尊壹 ¹, 张丹丹 ¹

* Corresponding author. Tel.: +86-27-87543432.

E-mail address: guoxp@mail.hust.edu.cn.

华中科技大学化学与化工学院，材料化学与服役失效湖北省重点实验室，湖北武汉 430074
 中国石油天然气股份有限公司西南分公司天然气研究院，四川成都 610213

摘要

各种腐蚀监测技术在酸性油气田腐蚀环境中既有各自的优势又存在明显的缺点。根据各种技术的特点构筑了以电化学噪声技术为核心，集成电偶腐蚀探针、电化学渗氢探针和电阻探针技术的腐蚀安全智能监测系统。本文主要介绍监测单元的研制、系统集成，以及现场试验及数据分析。结果表明：电化学噪声不仅能判别腐蚀发生与否，还能清楚地显示出局部腐蚀特征的信息；电化学渗氢技术具有简便、高灵敏度和高可靠的特点；改进的电阻探针技术具有更好的环境适应性；多种技术的集成优化实现了多信息的互补印证，能够大大提高腐蚀监测的可靠性和准确性。

关键词：酸性油气田；腐蚀安全；智能监测系统；现场试验

1. 前言

对于油气田复杂腐蚀系统，如何及时掌握不同环境下的腐蚀信息，需要研制能正确反映不同腐蚀形态（包括均匀腐蚀、缝隙腐蚀、点蚀、SCC 等局部腐蚀）的多种腐蚀监测技术，同时还需要结合分布式数据管理系统，实现对油气田腐蚀发展规律、设备和环境安全性评估等各方面的预测，为管理者提供全面清晰的状况，这是当前油气田安全经济开发的重要环节。

表 1. 各种腐蚀检测技术的优缺点

Table 1. Advantages and disadvantages of corrosion monitoring techniques

Technology	Advantages	Disadvantages
Electric resistance probe	Good environmental suitability	The accuracy and reliability of this probe are influenced by temperature, flow velocity, conductive corrosion products.
Reluctance probe	High sensitivity, fast response and good environmental suitability.	The change of the environmental temperature will result in large fluctuation of results and reducing resolution.
Linear polarization	Response fast and continuous measurements.	It is unsuitable for the system with low conductivity.
Electrochemical impedance spectroscopy	Special suitable for the electrolyte with low conductivity, the results can be compensated and corrected automatically.	It is difficult to judge the occurring and development of local corrosion.
Electrochemical hydrogen permeation probe	High sensitivity, fast response and continuous measurements. It can be used to monitor the corrosion risks of stress corrosion.	It is difficult to offer the corrosion rate and corrosion morphology.
Electrochemical noise	High sensitivity, good reproducibility, low disturbance for the measurement system and monitoring the local corrosion.	It is complicated to resolve the data and difficult to obtain the quantitative results.

目前，用于油气田环境中的腐蚀检测技术主要有：电阻探针[1,2]，磁阻探针[3,4]，线性极化电阻[5,6]，电化学阻抗[2,7]，氢探针[8-11]和电化学噪声技术[12,13]等，各种技术在酸性油气田的腐蚀环境监测中既具有各自的优势有存在明显的缺陷，如表 1。

在 863 项目的支持下, 我们构筑了以能灵敏地捕捉不同局部腐各发展阶段特征信息的电化学噪声技术为核心, 集成电偶腐蚀探针、电化学渗氢探针和电阻探针技术的智能监测系统。电偶/电化学噪声单元可以监测到系统全面腐蚀和局部腐蚀(点蚀、电偶腐蚀和应力腐蚀)信息; 外置电化学氢探针可以反映管材内表面全面腐蚀信息和管材中原子氢的浓度, 监测到的原子氢浓度与管材钢临界阈值比较就可评估材料应力腐蚀开裂风险; 电阻探针将反映系统全面腐蚀状态。监测单元前置于监测对象, 管理分析系统通过有线无线通讯对各探针单元进行统一管理, 对监测数据进行综合分析处理和预测。各种监测技术获得的信息即可互补又可相互印证, 极大地提高了监测系统对各种腐蚀形态信息全面捕获能力和可靠性。本文主要介绍监测单元的研制、系统集成, 以及现场试验及数据分析。

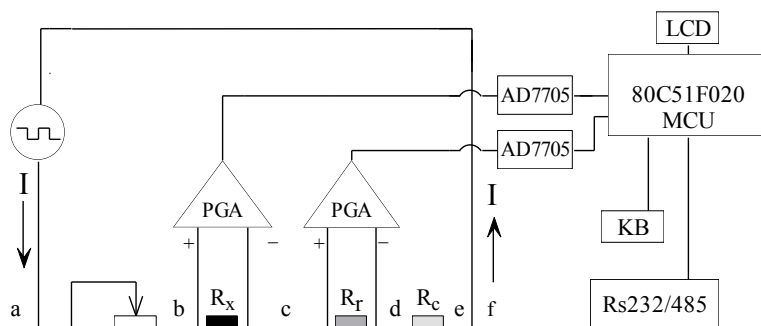


图 1. 交变电流测量示意图 Fig. 1. Measuring schematic of alternating current

2. 实验与设计部分

2.1 高精密度电阻探针设计

通过大量的实验, 提出了一种新的基于交变波形的测量方法, 即采用交流信号作外激励信号进行测量, 通过测量电流在不同相位角的电阻探针各节点的电势差的比值, 来补偿节点温差电势的漂移。换向测量能够有效地解决接触电势和温差电势对微电阻测量的误差效应, 经过大量试验证明, 其测量精度相对传统方法提高了 5~8 倍。

2.2 电化学噪声腐蚀检测仪设计

将线性极化技术与电化学噪声技术结合, 在测量单元内置了一个随机信号发生器, 并通过恒电流装置加载到噪声测量传感器上, 通过这一微扰信号, 增强噪声传感器的噪声信号强度, 提高测量精度(选择此功能时, 实际上测量的“噪声电阻”就是线性极化电阻)。本文中的电化学噪声测量装置、相应的控制与数据采集和分析软件的主要功能模块如图 2 所示。

2.3 氢通量腐蚀检测仪设计

氢通量腐蚀测量单元基于电化学渗氢测试技术, 测量单元主要包括数据采集部分、自动测量控制部分、数据存贮部分、数据输出部分。电化学渗氢探针内部电解质采用凝胶电解质, 提高了现场使用的方便性和使用寿命。整个测量过程由单片机控制, 并通过电子开关自动选择电流量程, 测试数据自动运算并存储。单元采用低功耗设计, 交直流通用, 适用于实验室或现场无电源下使用。

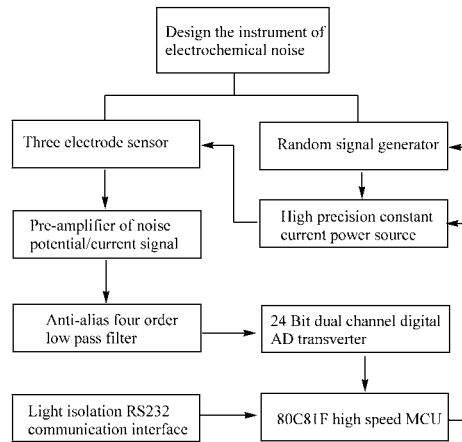


图 2. 电化学噪声数据采集与分析软件的主要功能模块

Fig.2. Main function module of software for the data acquisition and analysis of electrochemical noise

2.4 腐蚀监测系统集成

腐蚀监测的集成及网络化应用包括三个部分，1) 分布式数据采集系统（即电阻探针、氢探针和电化学噪声探针等腐蚀监测单元），2) 数据传送网络，3) 中央监控系统。

根据网络通讯的需要，所有研制的腐蚀监测单元均内置了 RS485 通讯管理芯片，可将高精度电阻探针、电化学噪声探针以及氢通量腐蚀监测单元保存的腐蚀速率等信息通过无线或者有线网络传送到中央监控中心的计算机中，实现腐蚀监测系统的集成。现场试验采用太阳能电池供电系统（如图 3）。

3. 结果与讨论

研制的高精度电阻探针、电化学噪声探针以及电化学渗氢探针氢共 6 套安装到西南油气重庆气矿某采气站，同时进行失重挂片，进行长期现场试验。

3.1 电阻探针的现场测试结果

电阻探针监测单元每隔 1 h 测量一次腐蚀数据，并将所测数据保存在内存中。为了减少数据离散性，采用多点平滑技术对原始数据进行平滑，所得的结果如图 4 所示，其平均腐蚀速率大约为 0.13mm/a，与同一时期失重法得到的腐蚀速度（0.12mm/a）具有很好的一致性。从一个月的现场腐蚀速率变化来看，在探头安装初期，腐蚀速率较高，约为 0.34mm/a。此后，腐蚀速率逐渐下降到 0.08mm/a，这应该归因于腐蚀产物或凝析油所带来的额外保护效应，该腐蚀速率的变化趋势在大多数现场监测结果中均得到验证。

3.2 电化学噪声探针的现场测试结果

缝隙腐蚀电化学噪声探针所测量的噪声谱如图 5(a)。电位噪声的波动幅度较小（<1.5mV），但（包含低频漂移的）噪声电流不断的增加，在 2000s 内，电流从 200 μ A 上升至 350 μ A，表明缝隙内的阳极溶解一直处于活化状态，并没有随着时间而逐渐缓和。图 5(b)是没有缝隙结构探头所

监测到的噪声电阻随时间的变化趋势。可见当电极表面没有缝隙时，噪声电阻则从 $100\Omega\cdot\text{cm}^2$ 增加到了 $600\Omega\cdot\text{cm}^2$ 左右，表明由于腐蚀产物的堆积，对电极基体形成了一定的保护，使腐蚀速率反而随时间而下降。

图 6 则显示了有缝隙的电化学噪声探针的噪声电阻及局部腐蚀指数随时间的变化趋势。从图 6 可知，噪声电阻在 1 天的时间内即从 $520\Omega\cdot\text{cm}^2$ 下降至 $60\Omega\cdot\text{cm}^2$ 左右，表明电极在 1 天后即进入缝隙萌发状态，此时局部腐蚀指数 LI 也从 <0.1 开始增加，并在 5 天后稳定到 0.92，表明缝隙腐蚀在第 5 天后即进入稳定生长阶段，而后保持一种稳定的发展状态。25 天后，噪声电阻 R_n 再次上升，并出现明显波动，同时 LI 也略有下降，并伴随着显著波动。这可能是缝隙结构随着金属的腐蚀，缝口逐步增大，造成维持缝隙腐蚀的闭塞区内的扩散速率增加，使闭塞电池效应减弱，这就造成了局部腐蚀指数下降和噪声电阻的增加。

3.3 氢扩散测试仪的现场测试结果

图 7 显示了 16 天时间内，天然气管线中金属中氢气浓度随时间的变化趋势。其原子氢浓度在 $6.5\times 10^7 \text{ mol/L}$ 附近波动。表明有腐蚀产生的氢原子浓度在一个较低的水平，这个结果与使用英国离子科学公司氢探针 HYDROSTEEL6000 氢通量测量仪测量的结果基本一致，这也与电阻探针中腐蚀速率较低的监测结果是一致的。

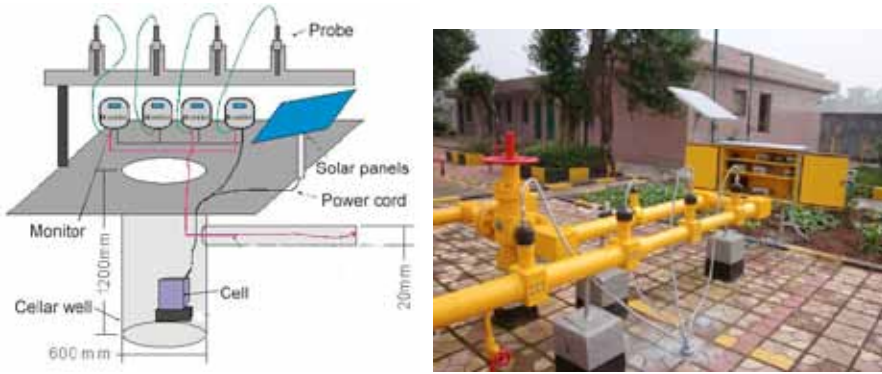


图 3.腐蚀监测系统安装示意图及现场设备 Fig. 3. Schematic of corrosion monitoring system and instrumentation in gas field

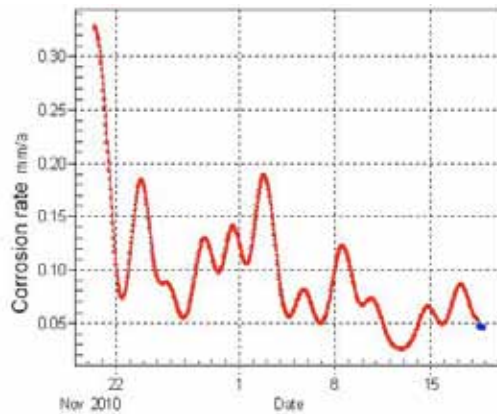


图 4. ER 传感器测量的天然气管线腐蚀速率 Fig. 4. The corrosion rate of natural gas pipe line measured by the ER sensor

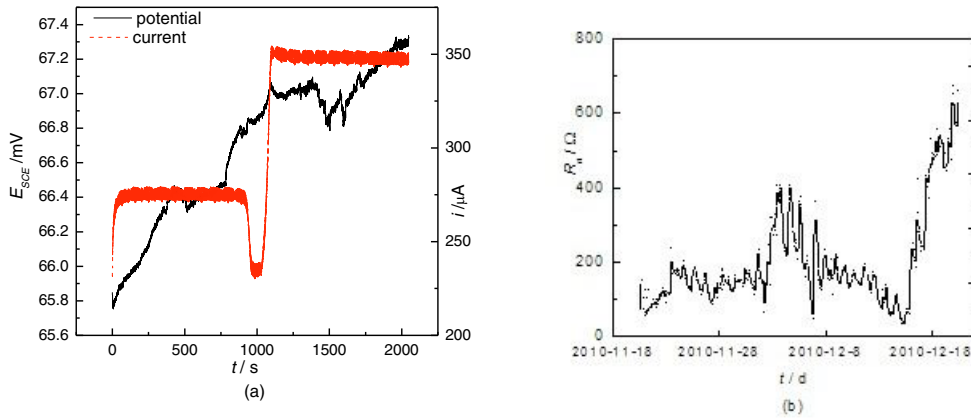


图 5. (a) 缝隙腐蚀探针的电化学噪声谱； (b) 无缝隙时探针的噪声电阻随时间的变化趋势

Fig. 5. (a) Electrochemical noise spectroscopy of crevice corrosion probe. (b) The tendency of noise resistance vs. time measured by the probe without crevice

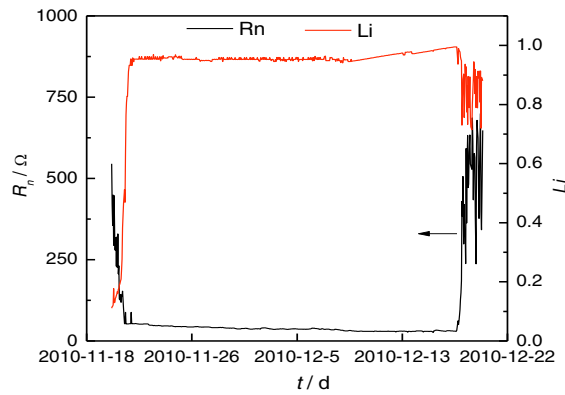


图 6. 缝隙腐蚀电化学探针噪声电阻及局部腐蚀指数随时间的变化趋势

Fig. 6. The tendency of noise resistance and local corrosion index vs. time measured by crevice corrosion probe

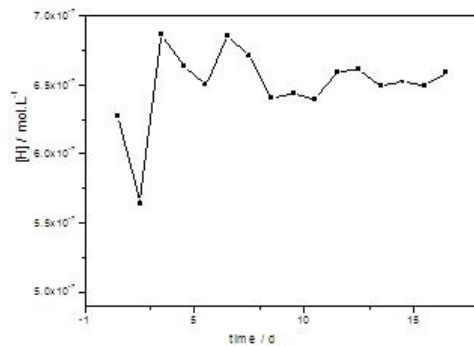


图 7. 20#天然气管线中原子氢浓度随时间的变化

Fig. 7 The concentration of atomic hydrogen vs. time in 20# natural gas pipe line

4. 结论

现场试验表明, 系统运行稳定可靠。腐蚀速率的监测结果与失重法的结果有良好的一致性。改进的电阻探针技术具有更好的环境适应性; 电化学噪声不仅能判别腐蚀发生与否, 还能清楚地显示出局部腐蚀特征的信息; 凝胶电解质的电化学渗氢探针具有简便、高灵敏度和高可靠的特点; 多种技术的集成优化实现了多信息的互补印证, 能够大大提高腐蚀监测的可靠性和准确性。

References

- [1] Li SY, Kim YG, Jung SW, Song HS, Lee SM. Application of steel thin film electrical, resistance sensor for in situ corrosion monitoring. *Sensors and Actuators B* 2007;**120**:368-377.
- [2] Hilbert LR. When can electrochemical techniques give reliable corrosion rates on carbon steel in sulfide media? *Corrosion* 2005;No.05346.
- [3] Yuan JG. Application of corrosion monitoring technologies in Zhenhai Refining Co.Led. *Petrochemical Corrosion and Protection* 2002;**19**:49-53.
- [4] She J, Song SZ. Measurement of carbon steel corrosion in artificially polluted atmospheres by reluctance probe. *Corrosion Science and Protection Technology* 2006;**18**:9-11.
- [5] Klassen RD, Roberge PR. Slef linear polarization resistance. *Corrosion* 2002;Paper No.02330.
- [6] Hilbert LR. Monitoring corrosion rates and localized corrosion in low conductivity water. *Corrosion Science* 2006;**48**:3907-3923.
- [7] Chen Y, Gopa M. Electrochemical methods for monitoring performance of corrosion inhibitor under multiphase flow. *Corrosion* 1999;Paper No. 509.
- [8] Ng HC, Newman RC. Amperometric hydrogen permeation measurement in iron using solid polymer electrolyte fuel cells. *Corrosion Science* 2005;**47**:1197-1210.
- [9] Ye Y, et al. A electrochemical hydrogen sensor for extreme environmental condition, the patent number: 02111369.6.
- [10] Du YL, et al. Externally attached sulfide stress corrosion cracking/hydrogen embrittlement monitor, the patent number: 95111971.0.
- [11] Papavinasam S, Revie RW, Attard M, Demoz A, Michaelian K. Comparison of techniques for monitoring corrosion inhibitors in oil and gas pipelines. *Corrosion* 2003;**59**:1098-1111.
- [12] Dong ZH, Guo XP, Zheng JS, Xu LM. Calculation of noise resistance by use of the discrete wavelets transform. *Electrochemistry Communication* 2001;**3**:561-565.
- [13] Edgemon GL. Design and performance of electrochemical noise corrosion monitoring systems at the Hanford site. *Corrosion* 2004;Paper No. 04448.