

高酸性气田在线腐蚀试验装置设计技术

汤智昀, 范海峰, 彭 典

(中国石油集团工程设计有限责任公司西南分公司, 四川 成都 610017)

摘 要: 结合高酸性气田在线腐蚀试验装置的设计、制造、试验情况和开发含硫天然气气田的实践经验, 对高酸性气田的非标设备选材、设计、制造、检验等方面进行了较为完整的论述, 可供开发酸性气田地面建设工程的有关人员参考借鉴。

关键词: 高酸性气田; 试验装置; 腐蚀; 设计

文章编号: 1006-5539(2010)06-0029-04 文献标识码: A

1 概况

高酸性气田在线腐蚀试验装置是中国石油西南油气田分公司为开发川东北高酸性气田, 开展现场

材料评价试验开发的试验装置^[1]。该装置使用于龙门气田天东 5—1 井和罗家寨气田集气系统高酸性天然气环境中, 现场工况条件及腐蚀环境的有关参数见表 1。

表 1 现场工况条件及腐蚀环境

现场试验点	井口压力 /MPa	温度 /℃	H ₂ S /(%) / g m ⁻³	CO ₂ /(%) / g m ⁻³	Cl ⁻ 含量 / mg L
天东 5—1 井	32.0 (关井油压)	82.86 (井底温度)	6.87 97.3	2.76 50.48	—
罗家寨气田	18~27 (流动压力)	90 (地层温度)	15~18 230~277	10~12 199~238	20 410 (罗家 8 井)

试验装置分为 PN35 MPa/PN16 MPa和 PN16 MPa/PN10 MPa共两套橇装装置, 既可以独立使用又可串连使用。其中 PN35 MPa/PN16 MPa在线腐蚀试验装置主要用于模拟井下腐蚀环境, 试验装置内采用挂片的试验方式, 进行材料耐蚀性能评价及缓蚀剂效果评价试验, 以及模拟地面集输管线内部水合物产生条件进行水合物动力学抑制剂效果评价试验。而 PN16 MPa/PN10 MPa在线腐蚀试验装置主要用于模拟地面集输管线内部腐蚀环境, 在试验装置内采用挂片和腐蚀监测的试验方式, 进行材料耐蚀性能评价及缓蚀剂效果评价试验, 同时采用应力腐蚀试验方法对材料的抗 SSC(应力腐蚀开裂)性能进行评价。下面就该试验装置的设计、制造、检验和验收以及投产使用情况进行了概述。

2 设计

2.1 可能存在的几种腐蚀和防止措施

高酸性气田指 $P \geq 4.0$ MPa, $H_2S \geq 8\%$ (V), 即 H_2S 含量 > 114.456 g/m³, 这里所指的在该工况应是露点以下, 即常说的湿含 H_2S 天然气, 存在以下三种腐蚀: 化学失重腐蚀、氢诱发裂纹 (HIC)、有拉应力存在状况下的应力腐蚀开裂 (SSC)^[2]。

2.1.1 化学失重腐蚀

它表现为均匀腐蚀、点蚀、坑蚀, 其预防对策为碳钢和低合金钢选取腐蚀裕量为 4~4.5 mm, 同时加注缓蚀剂或者选择耐蚀不锈钢复合板。

2.1.2 氢诱发裂纹 (HIC)

预防措施之一, 控制钢中有害元素 S 和 P 含量,

收稿日期: 2010-06-08

基金项目: 中国石油天然气股份有限公司“十一五”重大专项研究资助 (KY2008—06)

作者简介: 汤智昀 (1973—), 男, 四川成都人, 工程师, 学士, 主要从事压力容器的设计和技术质量管理工作。

其中 S 含量严格控制, 国外一般为 0.008 ~ 0.003%, 而目前国内钢材标准中为 0.020% ~ 0.030%, 最好水平也只能达 0.005%^[3];

预防措施之二, 对材料进行超声检测, 控制材料内部夹渣、夹层在一定范围内, 规定钢板超声检测达到 JB4730—94 中 I 级;

预防措施之三, 当材料不能满足 $S \leq 0.003\%$ 时, 规定材料晶粒度、非金属夹杂物, 偏析、不允许存在白点、裂纹等危害性缺陷。

2.1.3 应力腐蚀开裂 (SCC 和 SSC)

按照 SY/T0599 和 NACE 0175 相应标准选定抗硫材料后, 符合上述规定, 设备应进行整体解除残余应力热处理和热处理后对焊缝进行硬度检查, 这是防止 H_2S 和 CO_2 应力腐蚀开裂的有效措施。就 HIC 和 SSC 而言, 真正危及安全的是 SSC 因为事前无任何预兆, 有时还没有达到操作工况, 就出现突发性破裂, 在开发高酸性气田中应特别引起重视。而 HIC 只是在接触 H_2S 介质后都会发生, 只要分层不垂直厚度断面, 并控制在有效范围内, 使用是安全的。因此在生产中应对分层作定期检测^[4]。

2.2 选材

2.2.1 选材原则

用于高酸性气田的设备材料应是纯净度高的细晶粒结构全镇静钢, 既要遵循压力容器、管件的法规、规范和标准规定, 同时又必须遵循防止以上三种腐蚀的特定规范的规定。

2.2.2 遵循法规、规范和标准

主要包括:《压力容器安全技术监察规程》、GB 150《钢制压力容器》、GB 151《管壳式换热器》、SY/T0599《天然气地面设施抗硫化物应力开裂金属材料要求》、NACE 0175《材料要求 酸性油田环境中抗硫化物应力开裂和抗应力腐蚀开裂的金属》、ISO 15156.2《石油和天然气—在含有硫化氢的环境下油气生产使用的材料》。

2.2.3 常用材料

- 国内: 20R 20G 20# 锻件、16MnR 16Mn 管、16Mn 锻件、不焊接可选 35CMnA
- 国外: 美国 A516GR60、A516GR65、A516GR70、A106B A105A
- 日本 SB410、SB450、SB485
- 德国 H₁₁、As41、S45.8I ~III

2.2.4 对材料设计的具体规定

2.2.4.1 受压元件

按照最严格的标准执行, 常用材料的成分控制见表 2^[5~6]。

硬度: 母材、焊缝和热影响区硬度 $HV_{10} \leq 248$, $HR \leq 235$

表 2 材料成分控制

材料划分	控制参数	备注
管 材	碳含量 / (%)	≤ 0.23 对于焊接管的板材
	碳当量 CE / (%)	≤ 0.43 的附加要求
	镍含量 / (%)	< 1.0
	硫含量 / (%)	≤ 0.01
管件材料	碳含量 / (%)	≤ 0.23 对于焊接管件的板
	碳当量 CE / (%)	≤ 0.43 材的附加要求
	镍含量 / (%)	< 1.0
	硫含量 / (%)	≤ 0.01
板 材	碳含量 / (%)	≤ 0.23 对 ASIM A770 的补
	碳当量 CE / (%)	≤ 0.43 充要求断面收缩率
	镍含量 / (%)	< 1.0 不小于 35%; 超声检
	硫含量 / (%)	≤ 0.003 测应达到 ASME SA
锻 件	碳含量 / (%)	≤ 0.23 —578M C 级的要求

2.2.4.2 抗氢致开裂 (HIC) 试验

采用 NACE TM0284 标准, 试验溶液: A 溶液, 试验时间: 96 h 三个试件的平均值不超过下列指标: 裂纹长度率 $CLR \leq 5\%$ 、裂纹厚度率 $CTR \leq 1.5\%$ 、裂纹敏感率 $CSR \leq 0.5\%$ 。每个试件的值不超过下列指标: 裂纹长度率 $CLR \leq 7\%$ 、裂纹厚度率 $CTR \leq 2\%$ 、裂纹敏感率 $CSR \leq 0.7\%$ 。

同炉、同热处理制作的受压元件组成一批, 每批的最厚和最薄的钢板抽检一组, 取样应平行于轧制方向并且在厚度中心和表面取。

2.2.4.3 抗硫化物应力开裂 (SSC) 试验

采用 NACE TM0177 标准四点弯曲进行, 试验溶液: A 溶液; 试验加载应力: 最小屈服极限的 80%; 试验时间: 720 h 验收指标: 试样的厚度方向上深度不超过 0.1 mm 的裂纹。

2.2.4.4 其它要求

对材料晶粒度, 非金属夹杂物, 偏析、超声检测等, 还作一些必要的规定。

2.3 设计参数

- PN35MPa/PN16MPa 在线腐蚀试验装置:
设计流量: $20 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$ 设计压力: 35 MPa
设计温度: 110℃; 设计流速: 5 m/s
- PN16 MPa/PN10 MPa 在线腐蚀试验装置:
设计流量: $20 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$ 设计压力: 16 MPa
设计温度: 50℃; 设计流速: 8 m/s

2.4 许用应力的确定

根据壳牌石油公司的实验和大量事故的统计和验证,只要经应力解除热处理,焊缝硬度值 $HB \leq 235$ 控制一次应力值 $< 0.6 \sigma_s$, 从未出现应力腐蚀开裂,这就是含 H_2S 天然气介质压力容器和一般压力容器的区别,因此压力容器受压元件的许用应力值以此作为基准计算。

2.5 设计计算

对本装置的设备和管件,计算按照 GB 150—1998 的厚壁容器中的第四强度理论作为计算依据,使受压元件内壁始终控制在弹性失效范围内,任意一点不会出现屈服,更不会产生裂纹;同时对设备开孔,特别是等径三通计算除按照 GB 150—1998 规定外,参照 ASME VIII Div 附录 1—7 大开孔规定对调整结构作了详细计算,并用 ASME VIII Div 2 分析计算,对危险点应力用安定性设计准则进行验证,符合一次应力、局部结构的一次应力+二次应力的当量应力 $\leq 3[\sigma]'$ 和 $2\sigma_s$ 中较小值,保证了任意一点应力强度和结构安定性的要求^[7]。

此外本装置是周期性使用,且有温度变化,设计按分析计算要求进行判定,符合 ASME VIII Div 2 和 JB 4732—92 中免除疲劳分析的条款,不属于疲劳分析范围。

3 制造、检验和验收要求

3.1 制造

a 撬装或撬外管道,尽可能进行整体解除残余应力热处理,对供货受压元件和部件要求正火+回火热处理或正火热处理状态供货,要求 $HB \leq 200$ 。

b 非标压力容器要求进行整体应力解除热处理,管件和管件焊接接头进行局部应力解除热处理。

c 撬内焊接按 GB 150—1998 规定,焊接工艺评定按 JB 4708—92 规定,要求对所有实际供货材料必须进行焊接工艺评定。

d 撬外管线焊接按 SY/T 4103—1995 规定,并进行焊接工艺评定。

3.2 检验

3.2.1 材料复验

a 20G 无缝钢管要求进行超声复验,在组对或安装前进行外观、壁厚、硬度测定和超声检测抽查,对用于制造弯头的钢管进行全部复验^[8];

b 撬装设备用的锻件全部复验;

c 撬装管件用锻件,除化学成分和机械性能要求符合标准要求,以及图纸规定的 III、VI 级锻件要求外,还对非金属夹杂物、晶粒度和偏析、疏松及白点和裂纹检查提出了具体要求。

3.2.2 无损检测

a 撬内对接焊接接头要求进行 100% 射线检测,其结果符合 JB 4730—94 中 II 级规定;

b 撬外管线对接焊接接头要求进行 100% 射线检测,其结果符合 SY/T 4056—93 中 II 级规定;

c 对受压元件或部件的角焊缝要求进行磁粉或着色渗透检测,符合 JB 4730—94 中 I 级规定;

d 双头螺柱要求进行磁粉检测,符合 JB 4730—94 中 I 级规定;

e 钢管弯制弯头要求进行超声或磁粉/着色渗透检测,符合 SY/T 5257—2004 规定。

3.2.3 硬度检测

a 对热处理后的对接焊缝要求进行硬度检测,检测应一处三点,包括:焊缝、热影响区和母材,满足 $HB \leq 200$ 。

b 双头螺柱在端部进行硬度检测,对 35CrMoA 要求 $HB = 235 \sim 285$;

c 316 抗硫不锈钢 $HB \leq 246$, 其它不焊接材料要求 $HB \leq 235$ 。

3.3 试压

3.3.1 水压试验

a 阀门按 GB/T 13927—92 规定试压;

b 撬内按 GB 150—1998 和“压力容器安全技术监察规程”要求,其中水压试验压力按设计压力 $\times 1.25 \times$ 温度校正系数进行;

c 撬外水压试验压力按设计压力 $\times 1.5$ 进行;

3.3.2 气密性试验

a 在工厂撬装的气密性试验压力应不低于 10 MPa;

b 撬外管线和装置的现场气密性试验压力为设计压力。试验可分三段进行,压力分别为 10、16、35 MPa。对 35 MPa 部分分为两次,第一次压力为 16 MPa,第二次为井口最大压力,但此压力应低于 35 MPa;

c 气密性试验时应制定试验方案和安全应急预案,提出安全监督和安全要求规定。

3.4 验收

a 对制造厂采购的受压元件应有质量检查报

告、出厂合格证;

b 非标压力容器应有加盖压力容器设计资格章的竣工蓝图、质量检测报告、当地质检部门的检测报告和出厂合格证;

c 监理公司监理的应出具监理报告;

d 制造检验和验收的特殊规定。

4 投产试运情况

2004年9月25日,两套试验装置制造完成,并经验收合格后,按期出厂。按课题安排要求,将试验装置安装在天东5-1井高含硫生产气井,开展了规定的试验工况现场环境下材料耐蚀性能试验和评定,试验包括材料的电化学失重腐蚀试验、硫化物应力腐蚀试验、氢致开裂试验、非金属材料浸蚀试验和非金属的耐蚀性能评价试验等,取得了大量的现场试验数据。

试运结果表明国内首次研制的这套高酸性气田在线腐蚀试验装置,达到了课题规定的要求,在线试验装置能完全满足高酸性现场流动态腐蚀性能评定、水合物动力学抑制和缓蚀剂效果试验的要求。

5 几点看法

a 本装置的设计采用SY/T0599-1997规定的材料,主要有20II或20IV锻件、20G无缝钢管等,并对材料的非金属夹杂物、晶粒度、偏析等,以及设备热处理和硬度等检查提出了设计附加要求,经运行,证明装置是安全可靠的。

b 装置和现场材料试验评价的结果,有如下几点结论:

a) 装置采用20II或20IV锻件、20G无缝钢管,在 $P_{H_2S}=1.0\text{ MPa}$ $P_{CO_2}=0.54\text{ MPa}$ 的高酸性天然气介质情况下,按设计要求进行制造、检验和验收,使用是安全的;

b) 对20锻件、20G 16MnR 20R I245、I360等材料,在 $P_{H_2S}=1.0\text{ MPa}$ $P_{CO_2}=0.54\text{ MPa}$ 的高酸性天然气介质条件下的HC SSC评定已通过,而对16MnR 20R甚至加载到ASY的90% (实际 $0.9\sigma_s$) 符合SSC评定要求。CLR CTR CSR均为0 高于ISO3183.3和ISO15156.2规定验证指标;

c) 对高含 H_2S 气质选材及要求,原则上应按ISO3183.3和ISO15156.2规定,当无法达到时,应提出补充技术要求,控制材料内部质量,再进行

HC SSC验证评定,如评定合格,则认为材料是安全、可行的;

d) 对高含 H_2S CO_2 气质的选材、制造、检验和验收设计应做到严谨,既要有理论根据,又要有实践依据,并进行一些必要的试验和验证评定,确保安全可靠;

e) 对化学失重腐蚀,通过试验验证,设备的腐蚀裕量取4~4.5 mm是合理的;

f) 高含硫气井在生产过程中发生的元素硫析出和沉积应引起设计重视;

g) 对 H_2S CO_2 (特别是高含 H_2S CO_2 的高酸性环境) 的SSC HC判定危害大小的依据不仅是其含量的摩尔百分数,更重要的是它们的分压。在ISO3183.3、ISO15156.2和SY/T0599-1997确定允许使用材料中,最薄弱环节不是母材,而是焊接接头,其首先要预防的是SSC。对SSC评定在两个国家标准中存在不一致,其中ISO3183.3中加载为最小屈服极限的72%,而ISO15156.2中为实际屈服极限的80%,通过实践,我们认为选取为最小屈服极限的80%是较为合理的,因为设计是按标准中规定值进行的计算,而且设计中取的许用应力是小于标准中最小屈服极限的60%,即用 $80\% \sigma_{sm}$ 进行评定合格,还有20%的裕量。

参考文献:

- [1] 中国石油集团工程设计有限责任公司西南分公司. 高酸性气田在线腐蚀试验装置[R]. 成都: 中国石油集团工程设计有限责任公司西南分公司, 2004
- [2] 刘来福, 汤智昀. 高含 H_2S 天然气的压力容器设计[J]. 压力容器, 2008 25(3): 53-56
- [3] 雒定明, 刘 刚. 高含硫化氢气田设备材质选择安全性分析[J]. 天然气与石油, 2008 26(5): 58-62
- [4] 杨 洲, 李明君, 王 蕾. 浅析压力容器应力腐蚀及其控制措施[J]. 天然气与石油, 2009 27(2): 51-53
- [5] GB/T9711.3-2005/ISO 3183.3 石油天然气工业输送钢管交货技术条件(第三部分: C级钢管)[J].
- [6] ISO 15156-1~2 石油和天然气工业-在含有 H_2S 的环境下油气生产使用材料(第一部分: 选择抗裂纹材料的一般原则, 第二部分: 抗开裂碳钢和低合金钢及铸铁的使用)[J].
- [7] 李天雷, 徐晓琴, 孙永兴. 酸性油气田油套管抗腐蚀开裂设计新方法[J]. 天然气与石油, 2010 28(1): 14-16
- [8] 刑 龙, 霍祥华, 冯敬阳. 高酸性气田压力容器无损检测[J]. 天然气与石油, 2007 25(4): 42-44