

高含硫化氢气田设备材质选择安全性分析

雒定明, 刘 刚

(中国石油工程设计有限公司西南分公司, 四川 成都 610017)

摘 要: 根据高含硫化氢气况下设备材料的腐蚀特征, 结合罗家寨地面建设工程中引进设备和国内供货设备、管件所选材质, 对材质种类、附加技术要求及性能进行对比分析, 论证高含硫化氢气田下设备材料选择的安全性。

关键词: 高含硫化氢; 气田设备; 材质选择; 安全

文章编号: 1006-5539(2008)05-0058-05 **文献标识码:** B

1 概述

含硫气田的开发, 始于我国最大的天然气生产基地之一的四川气田。近年来随着气田勘探开发不断发展, H_2S 含量为 10% ~ 15% 的罗家寨、渡口河、铁山坡等高含硫化氢气田相继被发现, 这些气田已成为我国天然气的重要后备资源, 高含硫化氢气田的开发被放在重要的战略地位。

原罗家寨气田集输管线的压力为 9.4 MPa, 原料气中 H_2S 含量高达 9.5% ~ 14.25% (V), H_2S 分压为 0.89 ~ 1.34 MPa; CO_2 含量高达 7% ~ 10.41%, CO_2 分压为 0.66 ~ 0.98 MPa^[1]。介质的腐蚀程度超过 ISO 15156-2 规定的重度酸性环境, 也超出了标准指南界定的选材范围。罗家寨气田是国内第一个着手成套开发建设的高含硫化氢气田, 由于缺乏成功开发经验的支持, 也没有相关配套的规范、标准可遵循。这对气田开发建设中的井口装置、内部集输、集输干线和天然气净化厂中脱硫吸收塔出口前的所有非标压力容器和压力管件的选材、设计、制造与检查、验收等提出了各种急需解决的难题。

要保证罗家寨高含硫化氢开发工作的顺利进行, 在借鉴国外如加拿大阿尔贝气田等成功开发经验的基础上, 只能参考国外仅有的标准、资料; 结合

国内实践, 立足四川气田多年开发含硫化氢气田及高酸性气田在线试验装置成功运转的经验, 加以补充、升级和完善, 来确保整个气田开发建设的安全性。

原罗家寨气田内部集输工程曾经向加拿大 MV 公司进行过技术咨询, 分子筛脱水装置中的成套分子筛吸附塔、再生气分离器, 原料气分离器等关键设备由国外引进。罗家寨天然气净化厂由 JACOBS 公司完成基础设计, 并向美国 BV 公司进行过技术咨询; 脱硫装置、硫磺回收装置、尾气处理装置的关键设备由国外引进。气田内部集输工程的压力管件、收发筒、气液分离器, 天然气净化厂的压力管件、脱水装置、硫磺成型装置以及其它生产装置引进外的部分设备选用国内材质, 由国内设计、制造, 增加补充技术要求, 确保设备的安全性。

2 腐蚀特征

2.1 介质特征

原罗家寨气田地面建设工程具有的介质特征:
a) 系统压力高, 目前集输管线的压力已升高 9.4 MPa 与这些管线相关的设备使用压力, 部分与集输管线的压力相当, 所以 H_2S 分压高; b) 介质腐蚀性强, 这些天然气原料气中不仅 H_2S 分压高, 而且 CO_2

收稿日期: 2008-06-03

作者简介: 雒定明 (1965-), 男, 四川阆中, 高级工程师, 硕士, 1990年毕业于四川大学(原成都科技大学)化工机械专业, 现任中国石油工程设计有限公司西南分公司压力容器设计技术负责人。电话: (028) 86014322

分压也高,水中还含有一定量的 Cl^- 。罗家寨气田系统的腐蚀特点,属于 $H_2S + CO_2 + Cl^-$ 联合作用的腐蚀,介质腐蚀性强。虽然集输系统采用“碳钢或低合金钢+缓蚀剂”方案,可有效降低腐蚀程度,但对集输站场和天然气处理厂部分设备的保护效果不理想; H_2S 属于对人体有高度危害作用的有毒物质,一旦发生泄漏,将会产生灾难性的后果。

2.2 腐蚀形态

2.2.1 湿含硫天然气金属材料的腐蚀

碳钢或低合金钢在湿 H_2S 和 CO_2 环境中,将产生电化学腐蚀和由硫化物导致的开裂。这些开裂通常表现为硫化物应力开裂 (SSC)、应力腐蚀开裂 (SCC) 和氢致裂纹 (HIC)^[2]。

a 碳钢或低合金钢在湿 H_2S 环境中将产生电化学腐蚀 (均匀腐蚀)。初始腐蚀速率很高,但当钢的表面形成硫化铁保护膜后,腐蚀速率会快速下降。腐蚀速率主要取决于 H_2S 分压、水的 pH 值和介质中其它腐蚀性物质的类型和含量。

b 碳钢或低合金钢在湿 H_2S 环境中可能发生硫化物应力开裂 (SSC)。这是由于 H_2S 与 Fe 反应产生氢原子扩散进入钢材后,在缺陷部位形成氢分子时产生高压力的作用所致。

c 碳钢或低合金钢在湿 H_2S 环境中还可能发生氢致裂纹 (HIC)。这与金属的内部非金属夹杂物的数量和形态有很大关系,这种形式的开裂发生在钢的近表面时常表现为氢鼓泡;发生在钢材内部时则表现为与钢材轧制方向相一致的阶梯状裂纹。

d 湿 H_2S 环境中还可能含有其它的腐蚀成分,如胺、二氧化碳,有时还有氰化物。由于实际工况物质的组成、pH 值和温度等差异,有的腐蚀物质在一种特定环境可能会促进腐蚀,而在其它环境又会阻止腐蚀的进行。因此,碳钢或低合金钢在酸水中的腐蚀速率会因组分的不同而不同,应根据经验和相关资料来选择。

2.2.2 元素硫引起的腐蚀

干的元素硫在通常温度下一般不具有腐蚀性,但当硫暴露在空气中或是当硫变湿了以后,其腐蚀能力急剧增强。因此,硫磺回收装置中的相关设施只要做好保温,杜绝冷点,就可以用碳钢管道和设备

来进行液硫的输送、储存和脱气,以提高整个装置的技术经济性。

2.2.3 胺液引起的腐蚀^[3]

脱硫装置中的胺液在其温度大于 $90^\circ C$ 时,可引起碳钢或低合金钢设备的应力腐蚀开裂。残余应力的存在会增强金属材料出现这种应力腐蚀的倾向。因此,与胺液接触的碳钢或低合金钢设备都应进行焊后热处理。

2.3 腐蚀控制措施

鉴于以上特点,在高含硫化氢环境下使用的压力容器和管件,应根据使用情况充分借鉴以往的设计经验和国外在高含硫气田上的开发经验,充分重视湿含硫工况下材料的电化学腐蚀、硫化物应力开裂 (SSC) 和氢致开裂 (HIC),采取有针对性的选材和设计制造技术,方能确保整个工程的安全可靠性。

3 材料选择分析

3.1 选材原则

3.1.1 安全第一原则

应选择有成功使用经验和经抗硫评定合格的材料。

3.1.2 满足使用原则

应充分考虑高含硫环境腐蚀工况的特点和具体工况参数对材料提出特殊要求。

3.1.3 便于加工原则

应把金属材料选用、加工制造难度和维护使用相结合,统筹考虑。

3.1.4 经济可行原则

应要求所选材料的制造工艺技术成熟可靠,经济合理。

3.2 选材标准

针对酸性环境里发生的腐蚀破坏,国内外作了大量的现场研究和实验研究,取得了十分有用的成果,形成了一系列标准,多年来,作为湿 H_2S 环境中使用的压力容器和管件设计、制造、检查和验收的依据^[4]。

3.2.1 国外湿 H_2S 环境的典型配套标准

NACE MR 0175《油田设备抗硫化物应力开裂的金属材料》

API RP 942《控制碳钢设备焊缝硬度 防止环境破裂》

ISO 15156《石油天然气工业——石油和天然气生产中含 H_2S 环境使用的材料》。

3.2.2 国内湿 H_2S 环境的典型配套标准

SY/T 0599《天然气地面设施抗硫化物应力腐蚀开裂金属材料要求》

SY/T 0059《控制钢制设备焊缝硬度防止硫化物应力开裂技术规定》

GB/T 9711.3《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》。

这些标准多年来一直指导湿 H_2S 环境中材料的选择和制造,有效避免 HIC 和 SSC 类腐蚀事故的发生,值得高含硫化氢气田借鉴。

3.3 国内、外同类设备材质比较

3.3.1 引进设备与国产设备选用材质种类

引进脱硫吸收塔与国产脱硫吸收塔选用材质,详见表 1。

表 1 引进脱硫吸收塔与国产脱硫吸收塔选用材质明细表

编号	名称	引进脱硫吸收塔材质	以往国产脱硫吸收塔材质
		16塔盘层以下: SA-516 G65	
1	主体材质	16及 16塔盘层以上: SA 516+ AISI 321 附加要求 SA105	20R附加要求
2	法兰锻件	复合板部分: AISI 321 SA106A	20锻及附加要求
3	无缝钢管	复合板部分: AISI 321 SA283	20G
4	内构件	复合部分: AISI 316 可拆件: 316等	固定件: 20R 可拆件: 316等

由于含硫工况下腐蚀介质不只一种化学物质,而设备也可能由于设备部件的功能不同而采取不同规格的材料。局部腐蚀不重视也会带来严重的后果,如应力腐蚀开裂,坑蚀和裂缝腐蚀等,因此高含硫气田中材料选取也充分考虑到局部腐蚀。原罗家寨天然气净化厂脱硫装置的脱硫吸收塔 $\Phi 2700 \times$

27 800 材质选用 SA-516 G65 + AISI 321,壳体第 16 层以上为复合板,第 16 层以下为碳钢,虽增加了设备的制造难度,但有效提高了设备使用的安全可靠。

3.3.2 引进与国产材质化学成分和性能对比

以典型的 ASME SA516 和国内 GB 6654-1996 的 20R 钢板为例进行比较。

3.3.2.1 化学成分比较

化学成分比较见表 2。

表 2 SA-516 G65 和 20R 钢板的化学成分比较表

材料牌号	C/(%)	Si/(%)	Mn/(%)	P/(%)	S/(%)
SA-516 G65	≤ 0.31	$0.13 \sim 0.45$	$0.79 \sim 1.3$	≤ 0.035	≤ 0.035
20R	≤ 0.20	$0.15 \sim 0.30$	$0.40 \sim 0.90$	≤ 0.030	≤ 0.020

3.3.2.2 力学性能比较

力学性能比较见表 3。

表 3 SA-516 G65 和 20R 钢板的力学性能比较表

材料牌号	抗拉强度	屈服强度	伸长率	冲击功
	σ_b /m ² ·MPa	$\sigma_{0.2}$ /m ² ·MPa	A /(%)	A_{kv} /J
SA-516 G65	485	260	21.0	20(-46℃)
20R	390	205	24.0	24(-20℃)

3.3.2.3 附加要求

原罗家寨地面建设工程高硫化氢工况用国外材料种类有: SA-516 G65, SA-516 G65 + AISI 321 钢板, SA106A 无缝钢管, SA105 等锻件。

罗家寨地面建设工程高硫化氢工况用国内材料为 20R 16MnR 钢板, 20G 16Mn 无缝钢管, 20# 不允许材料内部存在白点、裂纹和气孔等缺陷。

附加要求如下:

a 力学性能应符合材料标准要求和设计文件对材料冲击试验的要求。

b 承压元件材料和焊缝应按规定进行验证抗硫化物应力开裂 (SSC) 试验和抗氢致开裂 (HIC) 试验评定合格。

c 设备、管件原材料应进行超声检测,符合所用材料的标准规定,其中钢板应纵横超声检测,符合 JB/T 4730 的规定。

d 原材料晶粒度按 GB/T 6394 规定,其结果应是 6 级或 6 级以上晶粒度。并对一般疏松、中心疏松、偏析、钢中非金属夹杂物 (脆性夹杂物、塑性夹

杂物)等作出规定。

e)开口接管角焊缝应进行磁粉或着色检测合格。

f)产品应进行整体热处理,并对硬度进行控制。

4 复合钢板的选用分析

4.1 复合板设备使用经验丰富,技术应用成熟

复合钢板国外应用的历史悠久,经验丰富,标准规范也很完善。在美国的 ASIM、英国的 BS、德国的 DIN、日本的 JIS 等标准对复合钢板都有完整要求,且基本上是一致的,更不乏对 AISI 321 复合钢板的要求。如日本钢铁公司生产的复合钢板,典型的复材有奥氏体不锈钢 304、304L、AISI 321、TP316、316L 等,典型的基材有 SA515、SA516 等。

国内复合钢板的运用也十分广泛,特别是在石化、石油、化工、制盐、军工等行业。国内有关复合钢板的标准体系也比较完善,GB 150《钢制压力容器》、JB 4733《压力容器用爆炸不锈钢复合钢板》、GB/T 8165《不锈钢复合钢板钢带》等标准都对不锈钢复合钢板的设计、制造、检查和验收提出了要求。国内复合板厂的生产水平也提高很快,超过较先进的日本和美国等的水平。

4.2 国内外复合板材料性能对比分析

下面以 JB 4733、JIS 3601、ASIM A264 复合材料标准为例举几个特征指标进行比较,见表 4。

表 4 国内外复合板标准性能要求对比表

项目	标准	结合率 /MPa	剪切强度 /MPa	弯曲试验 (外弯)
1	中国 JB 4733	B1 100% B2 98%	210	复层没要求,不做
2	日本 JIS 3601	F 98.5% S 95%	200	复层没要求,不做
3	美国 ASIM A264	不小于 97.5%	140	未明确

从标准上分析,国内复合板标准的关键性能指标与国外基本一致,个别指标比国外要求还要严格。原罗家寨气田地面建设工程中使用的 SA516-Gr 65 + AISI 321 奥氏体不锈钢复合钢板既符合国内外

标准规范的要求,又具有大量成功的使用经验。

4.3 321 复合板货源可靠,复层适用于高含硫化氢工况

以罗家寨天然气净化厂脱硫装置引进的 $\Phi 2700 \times 27800$ 脱硫吸收塔为例,16 层塔盘以上的壳体采用 321 复合板 (3+89 mm),技术要求严格,如对基材要求 100% 的超声检测,复合剪切强度 210 MPa,结合率 B1 为 100% 等;基材厚板 SA516 直接从国外引进抗 HIC 钢,厚板质量稳定,钢材纯净度高,货源可靠;同时复材 321 塑性好,质量稳定,可有效抵抗湿 H_2S 和 CO_2 环境中产生的电化学腐蚀和由硫化物导致的开裂。

4.4 复合板材料焊接工艺控制严格

4.4.1 焊接材料选用

在复合板设备投料前,制造厂根据基层、复层材料的性能,按 JB 4708《钢制压力容器焊接工艺评定》及 JB 4709《钢制压力容器焊接规程》的要求,模拟设备实际制造过程,通过焊接工艺评定来确定用于基层、复层、过渡层的焊接材料,要求焊缝熔敷金属的力学性能不低于母材的下限值;耐蚀性满足工况要求。

4.4.2 焊接工艺评定

a)正式施焊以前,应按 JB 4708《钢制压力容器焊接工艺评定》对复合钢板进行焊接工艺评定。

b)焊接工艺评定所用的母材、焊接材料、热处理制度等均应与产品制造过程一致(热处理时间应累积计算)。对焊缝复层的化学成分分析应与复层一致,并按规定进行抗硫评定试验合格。

c)设备内表面及接管、法兰等局部区域的耐蚀层的堆焊采用单层焊。正式施焊以前均按 JB 4708《钢制压力容器焊接工艺评定》进行耐蚀层堆焊的焊接工艺评定。

4.4.3 焊接工艺过程控制要点

a)焊接宜先焊基层,后焊过渡层和复层,且焊接基层时不得将基层金属沉积在复层上。

b)指定焊接与无损检测计划,当焊接接头处基层的厚度不小于设计计算值,射线检测可在过渡层及复层焊缝焊接之前进行,但过渡层和复层焊缝全

部焊完后,再用射线检测,焊缝不得存在裂纹。

③过渡层焊接宜用小线能量焊接。

焊接是复合板设备制造的关键工序和技术难点。根据现有工况,罗家寨高含硫气田的大型脱硫吸收塔具有接近高压(8.8 MPa)、厚壁(3+89 mm)等特点。给设备制造商的生产能力、技术水平、人员的素质、产品的质量控制体系等应提出更加严格的要求,只要制造商有足够的技术力量,特别是相关技术人员能充分掌握 321 复合钢板的化学成分、显微组织、耐蚀性能、力学性能,冷、热机加工性能,焊接性能和焊接材料,热处理工艺等,严格每一制造工艺过程的控制。特别是对爆炸复合后复合板基层的力学性能、夏比冲击值和整体热处理要求,复层耐蚀性等指标进行严格控制,就能保证复合板材料的安全性。

5 结论

④经过以上分析比较认为,国外知名公司如 JACOBS 公司、BV 公司等具有处理高含硫化氢工况的丰富经验,高含硫化氢工况设备壳体材质选用 SA-516 G65 无缝钢管选用 SA106A 锻件选用

SA105 等,在技术上是成熟的、安全可靠的。

⑤高含硫化氢工况设备采用 SA-516 G65 + AISI321 奥氏体不锈钢复合钢板,复层材料具有良好的抗硫化氢腐蚀性能,复合钢板既符合国内外标准规范的要求,设备制造工艺过程要求也极其严格,且具有大量成功的使用经验,能确保设备在本工况下使用的安全可靠。

⑥国产设备材质选择,是根据规范要求,结合设计处理含硫介质特别是高酸性气田在线试验装置成功运转的经验,并参照国外公司的选材要求,在关键参数控制上是力求同引进设备材料要求基本一致,可保证设备在高含硫工况下安全使用。

参考文献:

- [1] 中国石油工程设计有限公司西南分公司. 罗家寨气田地面建设工程初步设计 [R]. 成都: 中国石油工程设计有限公司西南分公司, 2005.
- [2] 阎康平, 廖景娉, 吴旨玉, 等. 工程材料 [M]. 成都: 四川大学出版社, 2001.
- [3] 王永兴. 碳钢设备的抗湿硫化氢腐蚀问题 [J]. 科技开发与经济, 2003 (12).
- [4] 黄光磊. 湿硫化氢环境中碳钢设备的防腐蚀 [J]. 石油与天然气工业, 2004 (1).