长北气田地面工程设备材料选用分析

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: 长北气田原料天然气中由于 CO_2 和 Cl^- 联合作用, 腐蚀性强。经腐蚀实验和技术经济对比, 设备材质创新地采用 316L不锈钢复合钢板。通过腐蚀评价和硬度检测等实验, 有效解决 316L复合钢板设备热处理等技术难题, 确保长北气田在 CO_2 和 Cl^- 联合工况下复合钢板设备运用的安全可靠性。

关键词: 复合钢板; 长北气田; 腐蚀; 设备材料

文章编号: 1006-5539(2008)04-0053-04 文献标识码: B

0 概述

长北气田各井丛开采出来的湿天然气中不含 H_2S, 未经低温分离的天然气水中 Cl^- 含量 7 851 ~ 21 800 mg/L, HCO_3^- 含量 235.7 ~ 1 544 mg/L, 天然气中 CO_2 含量 1.82% (V), PH值 5.97 ~ 7.01。根据气田开发方案, 集输系统的输送压力 7.0 MPa, 输送温度 30 ~ 60℃[1]。具体组分如表 1。

表 1 长北气田原料气的介质组成 V%

	nC_1	nC_2	nC_3	nC_4	CO_2	H_2O	其他	分子量
原料气组分	94.03	3.02	0.42	0.15	1.82	0.12	0.44	16.58
	其中未经低温分离的 Cl^- 含量 7 851 ~ 21 800 mg/L水, HCO_3^- 含量 235.7 ~ 1 544 mg/L水, 天然气中 CO_2 含量为 1.82% (V)。							

1 问题提出

长北气田的原料气介质中含有一定量的 CO_2 和大量的 Cl^-, 对一般的碳素钢和低合金钢设备将会引起较严重的化学失重腐蚀和点蚀、坑蚀; 对单相不锈钢如果控制不好会引起 Cl^- 严重的应力腐蚀、点蚀和晶间腐蚀[2]。有资料表明, 对碳钢而言, 最大腐蚀速率一般发生在 60 ~ 80℃。对耐蚀合金钢, 介质的温度升高使金属的孔蚀电位降低, 耐孔蚀性能降低。

长北气田集输系统介质的腐蚀特征, 属于 CO_2 和 Cl^- 联合作用的腐蚀。集输系统 CO_2 分压为 0.13 ~ 0.15 MPa, 在纯 CO_2 条件下属于轻度腐蚀; Cl^- 含量高, 容易引起点腐蚀坑蚀; 集输系统介质最高温度为 60℃, 处于 CO_2 腐蚀的敏感温度段; 加之 CO_2 和 Cl^- 联合作用, 腐蚀性强。集输系统管线采用 "碳钢 + 缓蚀剂" 方案, 可降低管线系统腐蚀程度, 但对集输站场和 CPF中央处理厂部分设备难以起到有效保护。因此, 对于有 CO_2 和 Cl^- 联合作用的湿气工况, 研究选择安全可靠的耐腐蚀材料, 是保证设备安全和整个工程正常运行的关键。

2 材质比选

根据长北工程输送介质的腐蚀性特点和气体集输、处理设备的重要性, 长北气田集输站场和 CPF中央处理厂选用设备材质时应遵循以下原则:

- 具有极强的抗 CO_2、Cl^- 腐蚀能力;
- 在气田的整个开采期内总费用最低;
- 设备网系统的安全可靠性最高;
- 设备网系统的维护最方便;
- 材质具有良好的机械加工和焊接性能。

因此, 可供选择的材质方案有碳钢 + 缓蚀剂, 碳钢 + 内涂层, 316 L(00Cr17Ni14Mo2)不锈钢的复合

收稿日期: 2008-02-19

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

?1994-2017 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

钢板、2205(00Cr22Ni5Mo3N)双相不锈钢的复合钢板。不同的方法各具有不同的优缺点和适用范围，选用何种方案要综合考虑经济性和防腐蚀效果等多种因素。

从中油集团公司酸性气田腐蚀评价中心所做的模拟实验，静态条件下碳钢和低合金钢（1% Cr）在液相的腐蚀速率大约为 0.5～0.6 mm/a。如果介质流动速度高于一定值后，流速将显著地增大钢的腐蚀速率；当流速达到 1 m/s时腐蚀速率提高了大约6倍。可见如此低的合金含量不足以改善钢在流动状态下的耐 CO_2 腐蚀性能。如采用加注缓蚀剂进行表面保护，当不能有效保证缓蚀剂的效果时，不推荐采用。

碳钢＋内涂层设备，由于设备内部结构复杂，在焊接接头和内件转角处的涂层质量得不到保证，涂层施工时易出现针孔，在气体中含机械杂质时对涂层也具有毁坏作用，其防腐能力得不到保证[2]。而且涂层的老化问题未能解决，因此不推荐采用。

2Cr13属马氏体不锈钢[3]，可热加工，在空气中耐 Cl^- 效果好，由于可焊性差，现场焊接困难，不推荐采用。

2205(00Cr22Ni5Mo3N)属铁素体和奥氏体双相钢。强度高、加工性和可焊性好，具有良好的抗晶间腐蚀、应力腐蚀和点蚀性能，但价格是 316L的 2～3倍，在本工况下使用，不能使其抗 Cl^- 的优良性能得到充分发挥。

316L(00Cr17Ni14Mo2)，属超低碳奥氏体不锈钢，耐蚀性高于 316。由于加入 Mo，提高膜的稳定性；具有一定的耐点蚀和应力腐蚀的能力，在类似工况塔里木牙哈气田已有成功使用经验；同时，由于316L属超低碳钢（C≤0.003%），碳含量的减少大大降低了碳化铬的析出量[4]，对需热处理的设备，不易产生敏化（400～800℃）(晶间腐蚀)，价格比2205低，焊接性和加工性好。

综上所述，适宜于长北气田地面集输系统的设备材质选择方案只有碳钢＋缓蚀剂和 316L不锈钢复合钢板。对于集输站场及处理厂内接触湿气的设备、容器及设备管道，由于缓蚀剂的保护效果不能保证，难以监测，而且集输站场及处理厂为气田安全生产的关键核心场所，因此对于上述设备选材方案，对站场内接触湿气部分的设备选用 316L不锈钢复合钢板。

3 腐蚀验证

a)根据中国石油天然气集团公司酸性气田腐蚀评定中心对 316L等材料在总压 P为 14 MPa，P_{CO_2} 为 0.1 MPa，Cl^- 含量为100 000 mg/L和温度为 80℃的工况下进行腐蚀试验结果表明，见表 2。

a)化学均匀腐蚀率小于 0.05 mm/a，表面光亮，在接近液相部位只有轻微腐蚀斑痕。按《腐蚀数据与选材手册》判定为一级，耐腐蚀程度属优良；

b)坑蚀和点蚀因子系数试验结果为 1，表示均匀腐蚀，且点蚀当量 PRE=22.6～28.4，比一般不锈钢高、能耐坑蚀和点蚀；

c)按 GB1220标准评定，在 CO_2 和 Cl^- 联合作用下，试验环境中断裂时最大载荷不低于材料在空气断裂载荷，延伸率（δ5%）没有影响，能满足应力腐蚀要求。而碳钢和低合金钢按上述要求判定，不能满足要求。

表 2 316L等材料腐蚀试验验证结果

材料	腐蚀速率/mm·a⁻¹		平均腐蚀速率/mm·a⁻¹		表面状态	
	液相	气相	液相	气相	液相	气相
1Cr18Ni9Ti	0.013 1 0.017 8 0.011 9 0.015 0 0.015 1	0.003 6 0.009 5 0.009 5 0.010 4 0.006 9	0.014 2	0.007 5	表面光亮，未见局部腐蚀斑痕	表面光亮，局部可见轻微腐蚀斑痕，未见点蚀蚀坑
316L	0.004 0.006 7 0.002 7	0.022 7 0.005 3 0.053 5	0.004 5	0.027 2	表面光亮，未见局部腐蚀斑痕	表面光亮，局部可见轻微腐蚀斑痕，在试片下部接近液相部位见点蚀形貌
2Cr13	0.067 9 0.056 9 0.087 1	0.049 7 0.047 1 0.055 7	0.070 6	0.050 8	轻微均匀腐蚀，未见点蚀形貌	表面可见局部腐蚀斑痕
20#钢	0.498 0 0.567 7	0.206 8 0.226 9	0.552 0	0.222 9	均匀腐蚀，未见点蚀形貌，表面可见致密的碳酸盐膜	表面可见局部腐蚀斑痕

?1994-2017 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

b. 316 L等材料在总压 P为 14 MPa, P_{CO_2}分压为 0.1 MPa, Cl^-浓度为 100 000 mg/L和温度为 80℃的工况下进行腐蚀试验的腐蚀试片形貌照片如图 1~4。

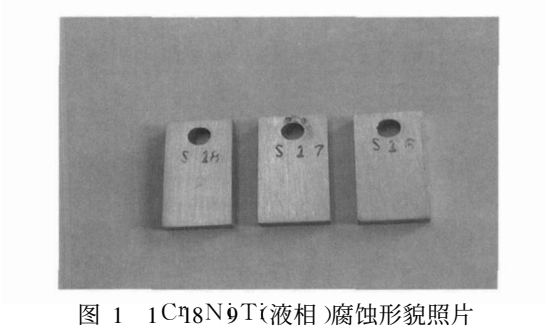

图 1　1Cr18Ni9Ti(液相)腐蚀形貌照片

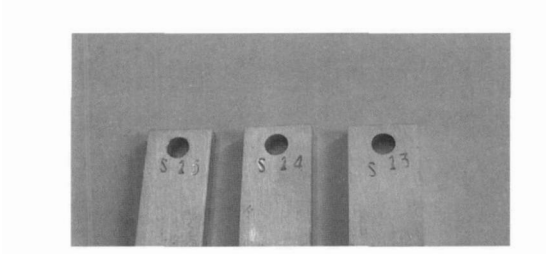

图 2　1Cr18Ni9Ti(气相)腐蚀形貌照片

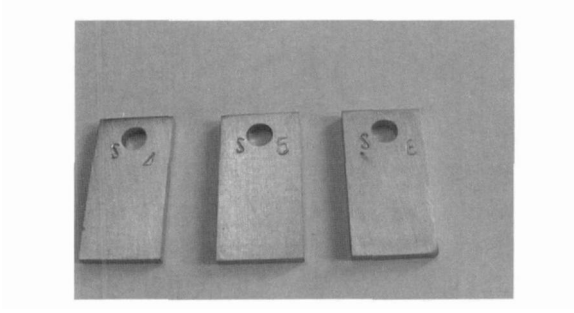

图 3　316L(液相)腐蚀形貌照片

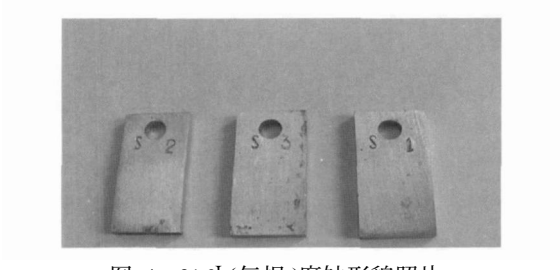

图 4　316L(气相)腐蚀形貌照片

c. 而长北工况总压 P为 8.0 MPa, P_{CO_2}为 0.13~0.15 MPa, Cl^-含量为 4 000~28 600 mg/L,远不及上述试验工况恶劣。因此,通过国家重点实验室——集团公司酸性气田腐蚀评价中心进行各种腐蚀试验,验证 316 L不锈钢和 316 L不锈钢复合钢板作为长北工程接触含 Cl^-湿天然气设备耐蚀材料的可行性和正确性。

4　选材方案

根据材质比选和腐蚀验证评定结果,确定如下选材方案:

a. 集气系统和 CPF稳定提浓处理过程中与湿天然气接触设备,由于介质循环使 Cl^-浓缩,因此这类设备的承压壳体选用 316 L不锈钢复合钢板(基层+3 mm 316 L复合层),复层按不承压考虑,仅作为抗腐蚀衬里。另外这类设备的接管及法兰,当公称直径大于等于 200 mm时采用 316 L复层堆焊,当公称直径小于 200 mm时采用 316 L不锈钢。

b. 收发放筒下部有排污口,不造成积液,承压壳体采用碳钢和低合金钢。

c. 对含 Cl^-的常压罐不考虑复层,适当增加腐蚀裕量,并考虑内涂层防腐措施。

5　316L不锈钢复合钢板运用广泛,符合规范、标准要求

复合钢板国内外的运用十分广泛,特别是在石化、石油、化工、制盐、军工等行业,如大连化学工业股份有限公司使用的 316L+16MnR复合钢板达(10+145) mm。国内外有关复合钢板的标准体系也比较完善,美国的 ASTM A264,日本的 JIS3601等标准对复合钢板都有完整要求,且内容基本上相近,中国的 GB150《钢制压力容器》, JB4733《压力容器用爆炸不锈钢复合钢板》, GB/T8165《不锈钢复合钢板钢带》等标准都对不锈钢复合钢板的制造、检查和验收提出了严格要求。国内复合板厂的生产水平提高很快,已超过较先进的日本和美国等的水平。长北气田所用的复合板设备按规范、标准提出严格的制造、检验、验收技术要求:

a. 要求复验基层和复层材料的化学成分和力学性能、夏比冲击值等指标。

b. 要求对基层钢板进行超声检测。

c. 对爆炸复合后复合板基层的力学性能、夏比冲击值等指标的检验均提出严格要求。

?1994-2017 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

d严格按照 JB 4708－2000进行焊接工艺评定，并增加耐蚀试验要求。

e对需要热处理的复合板设备，由于基材和复材的各自最佳热处理温度不一致，所以，明确要求“复合钢板制压力容器焊后热处理按基层材料要求进行，同时应兼顾复层的耐蚀性能”。

f要求制造单位对 316L(316)＋16MnR等焊接、热处理的制造工艺试板，进行金相测试、力学性能试验、热处理后的硬度检测和无损检测、腐蚀评定试验等，满足规定要求。

综上所述，长北气田所用的复合板设备的规格未超过目前国内外所使用产品的规格，同时完全满足现有规范、标准的要求，是成熟经验的运用，能确保安全可靠。

6 合格产品的供应

由于不锈钢复合板兼顾耐蚀和经济性好两大优点，在世界各国得到越来越广泛的的运用。国内复合板的性能指标已超过日本、美国等，达到国际先进水平。产品远销韩国、中国台湾、日本等地。国内复合板生产商，曾为三峡工程提供了几千吨 2205＋Q345－C产品，成功用于三峡泄洪和排沙设备上，并为石油、化工行业生产了大批用于压力容器设备的 316L、316、304L、904L、2205＋16MnR、20R、Q235－A、SA516、SA537等各种规格复合板，复合板的基层材料厚度达 150 mm以上。本工程所用的复合板(316L＋16MnR)最大厚度规格为(3＋60) mm，其制造难度比以前所做要小得多，质量更易保证。

制造商应有足够的技术力量确保本项目的实施，特别是相关技术人员要充分掌握 316L及其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。严格加强按规定对持有相应类别焊工资格和无损检测人员的资格的培训和确定，严格按规范和设计文件的要求列出产品关键工序和关键控制点，控制方法与合格标准，只要成型产品的质量达到规范和设计文件的要求就能保证产品安全和可靠使用。

制造商应建立一套完整机加工工艺、焊接工艺、装配工艺、无损检测工艺、热处理工艺和强度试验等质量保证措施。

7 结论

a长北气田地面建设工程选用 316L不锈钢耐腐蚀材料是根据工程具体工况，规范要求，进行比选、实验室腐蚀评价后确定的。

b压力容器壳体选用 316L复合板是符合现有国家规范、标准要求，是成熟可靠的。

注：长北气田开发项 CPF地面及井丛配套工程已于 2006年 12月一次投产成功，一直成功运行至今。

参考文献：

[1] 中国石油工程设计有限公司西南分公司. 长北气田开发项 CPF地面及井丛配套工程初步设计[R]. 成都：中国石油工程设计有限公司西南分公司，2005

[2] 化工部化工机械研究院. 腐蚀与防护手册[M]. 北京：化学工业出版社，2001.

[3] 阎康平. 工程材料[M]. 成都：四川大学出版社，2001

[4] 陈匡民. 过程装备与防护[M]. 北京：化学工业出版社，1990.

?1994-2017 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net