

抗硫化氢腐蚀管材

王兵¹ 李长俊¹ 田勇² 谭力文¹ 付先惠¹

(1. 西南石油大学; 2. 四川石油建设工程有限责任公司第四公司)

摘要: 我国石油天然气产品中硫化氢含量较高, 对管材的腐蚀严重, 管材的抗 H₂S 腐蚀是一个重要的研究课题。本文介绍了抗 H₂S 腐蚀管材的选材原则——着重考虑管材的抗应力腐蚀性能, 同时还详细介绍了两种抗硫化氢腐蚀管材的类型——特种合金钢和人工合成玻璃钢。研究抗 H₂S 腐蚀管材对延长管道的使用寿命, 防止事故的发生, 提高经济效益都有着十分重要的意义。

关键词: 硫化氢; 腐蚀; 管材; 选材

石油和天然气作为国民经济发展的主要能源已被世界各国所重视。目前, 我国石油、天然气资源的输送主要依靠管道来实现, 管材一般为钢制螺旋焊管。由于管道穿越地段地形复杂, 所处环境不仅在空间上不同, 而且还随时间的变化遭受各种介质的侵蚀。特别是酸性介质, 对管道腐蚀相当严重。

硫化氢 (H₂S) 是最具腐蚀作用的有害介质之一, 我国石油和天然气产品中含有的 H₂S 浓度较高, 产生的 H₂S 腐蚀较严重, 对管道的抗 H₂S 腐蚀性能要求更高^[1-2]。随着以罗家寨气田为代表的高含硫气田的大规模开发, 客观要求必须进行抗 H₂S 腐蚀管材的研究。

研究抗 H₂S 腐蚀管材, 对于延长管道使用寿命, 防止事故的发生, 提高经济效益都有着十分重要的意义。

1 抗 H₂S 腐蚀管材选材原则

针对含硫油气输送管道可能出现的金属失重腐蚀、氢致开裂 (HIC) 和硫化物应力开裂 (SSCC), 在含硫集输管道选材时, 必须考虑管材的耐一般腐蚀性能和抗应力腐蚀性能^[3]。

俄罗斯专家认为, 在与 H₂S 接触时管道的最大危险不是一般的腐蚀 (金属失重腐蚀), 而是与金属的渗氢有关的开裂, SSCC 现象的出现比一般

腐蚀快得多。所以在有 H₂S 存在的管线中, 管材的抗应力腐蚀性能尤为重要。为防止 H₂S 应力腐蚀, NACE MR-0175 标准推荐: 在酸性介质中, 管道的硬度极限为 248HV₀₀₅ 或 22HRC。而从管材的化学成分来讲, 减少钢中氧、硫等杂质含量, 可增加抗硫化物应力腐蚀的能力。加拿大 Grizzly Valley 集输系统采用了含硫干气输送工艺, 管道长度超过 1 770 km, 主要由 Ø273 mm×5.2 mm、Ø508 mm×9.5 mm、Ø610 mm×11.4 mm 三种直径与壁厚的管线组成。全部管线按规定采用 CSA-Z245.1 等级 52 (359), 并对含硫干气输送用管钢材的化学成分提出了明确的要求^[4], 详见表 1。

表 1 管材的化学成分

组分	标准规定 最大含量/%	特定含量/ %	组分	标准规定 最大含量/%	特定含量/ %
碳	0.18	0.09	钒	0.11	<0.01
锰	0.8(最小)	1.27	铌(钶)	0.11	<0.10
硅	0.4	0.03	钛	0.02	<0.01
磷	0.03	0.01	铬	0.25	0.02
铜	0.35	0.22	钼	0.6	0.16
硫	0.03	0.03	镍	0.35	0.11
铝	0.06	0.021			

碳当量 (CE) 不应超过 0.45%, 并且由下列公式决定:

$$CE = C\% + \frac{Mn\%}{6} + \frac{Cr\% + Mo\% + V\%}{5} + \frac{Ni\% + Cu\%}{15}$$

另外要求钢管的最大洛氏硬度 (HRC) 为 20HRC, 同时要求钢管的最大维氏硬度 (HV) 值为 238。

美国得克萨斯州对含 H₂S 浓度超过 0.01% 的天然气管线也有明确规定: 为保证材料的抗破裂特性, 要求对管材进行夏比 V 形缺口冲击试验, 全部焊缝都应作射线探伤, 并消除内应力。对管材抗应力腐蚀能力的判定, 目前国际通用两种标准, 一种是美国 NACE 标准; 一种是英国 BP 标准。

基金项目: 四川省重点学科建设项目 (SZD0416)

2 抗 H₂S 腐蚀管材的类型

从天然气管道建设的发展趋势来看,以下两种类型的管道更具有发展前景:一种是低成本、耐腐蚀、抗硫应力脆裂、可焊性好、硬度高的特种合金钢,另一种为人工合成玻璃钢管道。

2.1 特种合金钢

2.1.1 HDR 双相不锈钢

HDR 属超低碳、高铬(H)、双相(D)、耐腐蚀(R)不锈钢,是由约50%奥氏体和约50%铁素体双相组成,具有奥氏体不锈钢的韧性以及与铁素体不锈钢相当的耐应力腐蚀开裂性能,既有很高的力学性能又有良好的可焊性和耐腐蚀、耐磨蚀性能,适合在酸性介质中使用。

由于HDR的成分原因,其表面形成一层富含铬、镍、钼、氮元素的致密氧化保护膜,有效阻止了离子对HDR内部基体的腐蚀。随着时间的增长,表面的保护膜更趋完善、致密,有效阻止了腐蚀的扩大,是优良的抗腐蚀材料。另外,有试验表明,HDR抗点蚀、缝隙腐蚀、应力腐蚀、晶界腐蚀的性能在不锈钢系列中也是最突出的^[5]。

2.1.2 18-8型不锈钢

不锈钢中的18-8型是最低级的不锈钢,304(AISI型号)即是。该类材料易产生焊缝晶间腐蚀和点蚀,主要原因是由焊缝附近的Cr以化合物析出产生的,要在焊接工艺中注意以下几点:固熔退火、限制碳含量、采用合适焊条等。更好的办法是添加微量元素,如钛和铌,即1Cr18Ni9Ti(已经在川内气田站场广泛采用)、0Cr18Ni9Ti、00Cr18Ni9Ti等。缝隙腐蚀和点蚀的形成机理的区别是:当形成氧化膜保护时所形成的腐蚀是缝隙腐蚀;当氧含量降低,氧化膜不易形成或氧化膜剥落时形成点蚀;温度升高点蚀加重,点蚀的数量和强烈程度主要由附生物的附着程度决定,流动介质中的不锈钢点蚀大大降低^[5]。

2.2 人工合成玻璃钢

2.2.1 PE管

PE管是以聚乙烯树脂为主要原料,加入必要的添加剂,通过生产线连续挤出成型的。它是经过CAB、PVC、ABS、PV、PE等各种材质逐渐演变而来的。PE管的耐腐蚀性能强,除少数强氧化剂外,能耐多种化学介质的侵蚀,无电化学腐蚀。它

还有使用寿命长、超低摩阻、耐冲击性好、连接性可靠、质轻、焊接工艺简单等优点,故可作为含硫油气管道输送用管。

2.2.2 玻璃钢增强复合管

根据玻璃钢管道耐压高的特点,以耐热、防腐的聚氯乙烯管(PVC)为内衬,以强度高、刚度和热固性好的玻璃钢为中间体,以抗冲击、耐老化的高密度聚乙烯为外管,经过专门工艺复合而成。特点是质量轻(仅为钢管的1/3)、耐压高、耐腐蚀、抗拉强度高、安装方便、内壁光滑,克服了玻璃钢管道抗渗透性差、机械强度低的弱点。管道连接有螺纹、承插、法兰方式。耐压可根据玻璃钢中间体的厚度进行选择生产,一般在2~16MPa,可用于原油集输、注水、注聚合物和气田井场的排污管道。缺点是不易修补,管线损坏后需整根更换^[6]。

2.2.3 钢塑增强复合管

根据增强体及工艺不同可分为钢丝网增强塑料复合管、钢板网增强塑料复合管、钢丝织网增强塑料复合管^[6]。

(1) 钢丝网增强塑料复合管。以焊接成型的网状钢丝骨架为增强体,以热塑性高密度聚乙烯塑料为连续基材,在生产线上制成新型双面防腐耐压管材。它较好地解决了因金属基复合材料界面区出现塑料物理特性(如弹性模量、热膨胀系数、导热系数等)和化学性质等不连续形成的脱层缺陷,具有比塑料管高的强度、刚性和耐冲击性,有类似钢管的低热膨胀性、抗蠕变性和防紫外线照射性;导热系数低,内壁光洁、不结垢,水头损失比网管低30%。管线连接一般有电热熔和法兰连接两种,管材质量轻,施工方便,管材承压为1.8~3.5MPa,使用温度为-40~70℃,管材使用寿命可达50a。缺点是抗外力破坏性差,耐温不是很高(一般低于75℃),修复要求高,需专业人员和专用机具才能进行。

(2) 钢板网增强塑料复合管。以冲孔后的钢带为增强体,经生产线进行骨架成型,然后经焊接、注塑,内外包覆高密度聚乙烯一次复合而成。特点与钢丝网增强塑料复合管基本相同,工作压力一般在1~1.6MPa,连接通常采用电热熔和法兰连接方式,具有管材造价较低的优点。

(3) 钢丝织网增强塑料复合管。借鉴高压橡胶管的制造工艺,先挤出塑料芯管,经过钢丝缠绕机

或编织机在芯管上缠绕或编织单层(或多层)优质钢丝做增强骨架,然后挤出一个胶层,使钢丝与内外层结合良好,最后挤出外层塑料复合而成。特点与钢丝网、钢板网增强塑料复合管基本相同,工作压力通常取决于编织网的层数,一般在 1.6 MPa 左右,大口径管材造价优势明显。

总体来看,合金钢的性能优越,当前应用也比较广泛,但目前成本和规模还达不到工业化要求。而人工合成玻璃钢管道更具有广阔的发展前景。它具备了强度大、韧性好、耐腐蚀和抗机械破坏等优异性能,且造价低廉,运输方便,易于施工、维护。

3 结论

对于含硫油气集输管道,由于硫化氢的电化学腐蚀以及氢的存在,致使管道钢的断裂韧性及材料的物理、化学、机械性能下降,在输送过程中容易产生应力腐蚀开裂、氢致开裂的损伤现象,从而破坏集输管道的安全性,影响管道的使用寿命。因此在选材时要特别考虑管材的抗应力腐蚀性能,多向油气管道建设发达国家学习和取经,向国际标准靠拢。同时我国应加强抗 H₂S 腐蚀材料的试验和研

究工作,开发出新型、适用的抗 H₂S 腐蚀管材。

参考文献

- [1] Streisselberger A, Fluess P, Bauer J, et al. Modern line pipe steels designed for sophisticated subsea projects for sweet and sour gas [A]. Proc 9 th Inter Of f shore and Polar Engi neeri ng Conf[C]. Brest; The Publisher of ISOPE, 1999, 125-131.
- [2] Mendoza R, Alanis M, Perez R, et al. On the processing of Fe-C-Mn-Nb steels to produce plates for pipelines with sour gas resistance[J]. Mater Sci Eng A, 2002, 337(1-2): 115-120.
- [3] 王健,郭成华.抗硫输气管道选材[J].天然气与石油, 2003, 21(4): 13-15.
- [4] Lawson V B. Pipeline failures in the grizzly valley sour gas gathering system[J]. Mat Perform. 1988, 27(4).
- [5] 武玉增.船舶海水管系管材腐蚀及防腐技术探讨[J].船舶, 2005, 12(6): 43-46.
- [6] 丁明安.新型防腐管材在油田集输工程中的应用[J].管道技术与设备, 2003, 5: 42-44.

[作者简介] 王兵: 2005年毕业于西南石油大学油气储运工程,现为西南石油大学油气储运工程在读硕士。(028) 83030322、ahbing521@163.com

(栏目主持 樊丽华)

(上接第 74 页) 综合是否合理是总图设计的关键,放南油田总图设计将性质类似且埋设深度接近的管道排列在一起,进行同沟敷设,组成管廊带,是节约用地、节省土方、提高土地利用率的有効途径,在符合施工检修及安全生产条件下,做到管道(线路)短捷顺直,走向合理。

3 优化平面布置

放南油田井排道路占地多、土方工程大,对新选路径充分利用现有的道路、大车路、乡间路,尽量靠近地边顺坡布置(顺坡时坡角外宽为 1 m,横坡时坡角外宽为 3 m, 1 km 道路可节约耕地 6 亩),减少新增用地面积和由此产生的三角地面积。总图设计以油气集输系统为主体,统筹考虑注水、水质处理、供水及消防、供配电、通信、道路等配套系统,以井排道路为骨架,将管道、供电线路分别布置在道路两侧,形成线路走廊带 9 条,方便施工和管理,使总平面布置紧凑合理。

本项目通过集中布置、联合建站,节省了单独

建站时公用工程、辅助设施的工程费用和永久占地面积,减少能耗和物流工程量,共节省永久用地面积约 $3.92 \times 10^4 \text{ m}^2$ 。管线综合大大减少了管沟挖方的工程量和临时占地的面积,2 条 1 km 的注水管线,如单独敷设的管沟挖方为 $7\ 336 \text{ m}^3$,如同沟敷设的管沟挖方为 $4\ 396 \text{ m}^3$,可节约管沟挖方约 40%,管线单独敷设比同沟敷设可节约临时占地面积约 45%,节省临时用地 $241 \times 10^4 \text{ m}^2$ 。共节省投资约 702 万元。土地是不可再生的资源,节省土地不但提高了经济效益,而且具有深远的社会意义。

放南油田建设面积大,基建井数多,时间跨度大,建设环境差,系统依托差等特点在外围油田产能建设中具有一定的代表性,其总图设计中集中布置联合建站、管线综合、优化平面布置等几个方面的工作经验,不但适用于外围油田新开发区块的总图设计,而且对长垣地区老油田的调整改造及加密井的产能建设总图设计同样具有指导意义。

(栏目主持 樊丽华)