

# 高含硫气田常见压力容器腐蚀状况分析与防护

张建平

中国石化中原油田普光分公司 四川 达州 636156

**摘要:** 高含硫气田由于天然气中的 $H_2S$ 含量高、高硫气田毒性和腐蚀性强、易受硫沉积和水合物形成的影响,开发过程中对设备管理、人类健康和环境污染的风险显著增加。如果没有相关的技术措施,设备容易出现故障,可能影响正常生产,甚至造成安全事故,造成人员伤亡和中毒。应力腐蚀开裂应视为高硫气田压力容器的应力腐蚀重要原因。本文详细分析了在设计高硫领域的压力容器时应考虑的物质、环境和技术因素。在采取保护措施后,防腐涂层的完好率显著提高,容器的年度腐蚀率降低,这对降低高含硫气田压力容器的腐蚀率、提高系统的运行效率和确保系统运行良好具有重要意义。

**关键词:** 高含硫气田; 腐蚀特性; 压力容器; 防护措施分析

## 前言

中国天然气丰富,其中一半以上富含硫,这些气田的开发是困难的,特别是在管道腐蚀方面。在开发含硫量高的天然气储藏的项目中,管道破裂或石油和天然气井因腐蚀而渗漏,造成巨大的经济损失,并危及建筑、人员的安全。新的腐蚀监测技术,如声学技术,在研究点腐蚀、槽腐蚀和氢致裂纹方面具有独特的优势。在此基础上,有人建议将防腐概念和腐蚀监测系统充分纳入含硫量大的天然气开发计划中。从综合优化腐蚀控制技术入手,形成高硫气田开放综合保护方案,建立腐蚀数据数字化管理系统和数据库,全面监测和评价缓蚀剂的效果,实现整体设计和完整性管理。

## 1 高含硫气田腐蚀状况概述

### 1.1 腐蚀特征分析

目前,对高硫气田腐蚀因素进行的国家和国际研究有助于达成更一致的理解,其中 $H_2S$ 常常导致各种材料,包括耐蚀合金的水解裂纹和硫化物压力腐蚀裂纹。二氧化碳导致系统进一步酸化和局部严重腐蚀;元素硫可能导致镍合金严重腐蚀,而镍合金已经具有很强的耐腐蚀性。 $Cl^-$ 高温氯化物压力引起腐蚀和破裂的腐蚀产物膜和泡沫膜的破坏分子。然而,当 $H_2S$ 、 $CO_2$ 、元素硫、 $Cl^-$ 等因素同时存在时,由于耦合作用,动态腐蚀过程的相互作用使得腐蚀问题极为复杂,需要进行系统的深入研究。

### 1.2 集输管道内腐蚀机理

收集管道输送的石油和天然气含有盐水、腐蚀性气体等,并且与管道内壁的材料发生复杂的电化学反应会导致石油和天然气管道中的腐蚀。含硫量高的天然气储藏中的石油和天然气富含 $SO_2$ 、 $H_2S$ 、 $CO_2$ 和其他气体,特别是 $H_2S$ ,这些气体在溶解于水中时具有高度腐蚀性和电离性,导致管道内壁发生化学腐蚀, $H_2SO_4$ 产生电化学反应研究表明, $H_2S$ 腐蚀可导致收集器中氢的部分脆化,从而降低收集器的强度。 $CO_2$ 水溶液中的 $CO_3^{2-}$ 和 $HCO_3^-$ 离子与金属材料反应,导致管道内壁局部腐蚀。 $SO_2$ 水溶液吸收 $O_2$ 后,具有与金属反应的条件。硫酸亚铁( $FeSO_4$ )水解产生硫化物根离子

( $SO_4^{2-}$ )和氧化铁( $Fe_2O_3$ ),水解后硫酸亚铁根离子( $SO_4^{2-}$ )继续与铁反应产生硫酸亚铁( $FeSO_4$ ),这一循环持续下去,最终加剧了容器的腐蚀。此外,高速气流可能会严重冲刷管内壁,在严重情况下可能会导致内部腐蚀。此外,腐蚀性气体会损害采集器的工作环境。

## 2 高含硫气田开发的主要安全风险

### 2.1 高含硫气田的特点

通常,当天然气 $H_2S$ 含量超过5%时,称为高硫气体,这样的气田称为高硫气田。由于 $H_2S$ 气体的某些特性,含硫量大得多的天然气藏更加难以开采,安全风险也大大增加。 $H_2S$ 是一种对人体非常有害的有毒气体,由于高硫气田天然气中 $H_2S$ 含量较高,实际天然气样品采集、容量测试和随后的日常生产管理等各个方面的技术困难和安全风险显著增加,影响了气田的和谐发展。高浓度的 $H_2S$ 气体具有高度腐蚀性,可能导致管道破裂、设备损坏、对正常生产的影响,甚至危及生命,导致钻杆、气瓶、收集管道、设备、仪器和气泡变得脆弱。在一定温度和压力条件下,高含硫天然气中的元素硫和由此产生的高品位固体多金属硫化物沿着生产管道沉积,最终完全堵塞井眼。此外,含硫量高的天然气在一定的温度和压力下可能形成水合物,这可能导致集输管道和井口堵塞,影响正常生产,甚至造成生产事故。

### 2.2 高含硫气田开发存在的安全风险

#### (1) 设备管理风险

在高浓度 $H_2S$ 气体的腐蚀和生产过程中,硫、硫化物和水合物的形成和沉积很容易导致设备和仪器的腐蚀和堵塞,对相关设备和管道的正常运作构成严重威胁,使设备的管理更加困难。目前,在基本硫的形成和预防方面,国际上没有成熟的做法和经验,在国家一级也没有有效的硫沉积预防方法。目前的主要解决办法是根据元素硫沉积的原理制定防止沉积和腐蚀的措施。如果在生产过程中没有适当或充分实施这些措施,设备和管道就会受到腐蚀和阻碍,从而可能影响设备和生产的正常运转。这可能导致设备、管路、穿孔、爆炸、火灾、中毒等的破坏并造成人员伤亡和财产损失。

## (2) 人员健康风险

H<sub>2</sub>S的高毒性对含硫量高的气田作业人员的健康构成严重威胁。由于H<sub>2</sub>S的存在,在开发高硫气田的下列作业中存在着危害工作人员健康的危险:钻探作业;在试验井内进行拆卸和清理作业,以及基础作业;替换、清除、日常生产管理中的维护作业;污水、战壕和其他部分的开采;在狭小的空间里工作。H<sub>2</sub>S对油田工人健康构成的威胁几乎影响到开发高硫气田的所有方面。相关风险可能导致头晕、无法继续工作或昏迷等症状,甚至危及生命。

## (3) 环境污染风险

对于含硫量高的气体开采,SO<sub>2</sub>等物质是在含有H<sub>2</sub>S的气体燃烧后生产的。SO<sub>2</sub>可溶于水,可能在大气中形成酸雨,损害周围的植被和土壤,造成环境污染。在发展高硫气田的过程中,各种因素对生产设备和环境的影响最终可能影响人们的健康。与发展高硫气田有关的安全风险最终是对人的风险。因此,有必要加强对工作人员的安全技术培训,提高工作人员的安全意识和技能,确保高硫气田的安全稳定发展。

## 3 压力容器腐蚀情况概述

### 3.1 火炬分液罐腐蚀

在对集气站进行检查和维护以及对火炬分液罐进行法定检验后发现:(1)P102、P103、P104、P107、P301、P302、P303和P304从集气站火炬分液罐内壁存在裂纹。(2)P101集气站火炬罐内表面腐蚀主要是分散点腐蚀,腐蚀坑的最大深度为2.3mm;P303集气站火炬分液罐的人孔一侧密封座两侧的内表面均有腐蚀孔。火炬分离罐支架入口端设备底部扫描检测发现多个局部腐蚀部位,测量的最小壁厚为11.7mm,腐蚀深度为2.3mm,宽度为200mm,长度为800mm;P106集气站发现容器底部严重腐蚀,非金属涂层材料受损,存在严重腐蚀孔和不同深度的表面腐蚀孔,最深的为7.5mm。在不同深度和不同表面存在腐蚀坑,最深的腐蚀坑深度为4.1mm。

### 3.2 计量分离器腐蚀

在对集气站进行检查和维护以及对计量分离器进行法定检验后发现:在P105集气站分离器底部不同深度和不同表面发现了腐蚀点,有15个严重腐蚀区,最深腐蚀点为7.0mm;P304集气站在计量分离器底部中心线附近有许多腐蚀缺陷,腐蚀坑深度为6mm,最大腐蚀区的缺陷长度为270mm,深度为5mm。

## 4 压力容器防腐设计研究

### 4.1 材料因素

设计含硫压力贮器时,应首先考虑材料的选择。考虑到材料的机械性质(强度和硬度),钢的抗拉强度和屈服强度高,抗硫化物腐蚀和抗裂的可能性就越大。同时,硬度是硫化物应力腐蚀开裂的重要因素。在某些情况下,当硬度小于某个值时,裂缝可能会减小,也可能不会减小。因此,在强度保证的前提下,接触含硫介质的压力元件材料应优先选用Q245R国内材料或外国材料SAS16Gr60。一旦确定了材料,就

必须对材料的化学成分作出规定。在设备焊接过程中,Mn会产生低强度、高强度的组织,这对于设备抵御硫化物应力腐蚀非常不利。在钢中形成非金属混合物,导致局部组织松弛,诱发HIC,尤其是在硫化氢的潮湿环境中。因此,在购买含硫的压力部件时应严格限制锰和硫的含量。同时,C、P等的内容必须在采购时进行要求。因为C含量过高可能会增加焊接过程中的冷裂纹倾向,所以P含量过高可能导致钢的“冷脆性”。

### 4.2 加工因素

(1)冷处理系数。冷处理通常会降低材料对硫化氢的抗裂性。同时,对于冷处理压力贮器,必须注意控制冷变形。当冷变形小于或等于2%时,不需要操作。当2% <冷变形 ≤ 5%时,应进行消除应力热处理。当冷变形大于5%时,火焰必须为正值或负值。(2)焊接系数。硫化物应力腐蚀裂纹通常发生在焊接热影响区域,特别是熔断线区域。对于碳转换,建立了碳当量(CE)概念,并采用CE方法估算了钢的焊接。普通碳钢和低合金钢的焊接率低于CE的0.50%,但随着CE的增加,钢的焊接率下降。对于所有使用的材料,CE通常只控制0.45%,以确保材料的良好焊接。(3)压力因素。硫化物压力引起的腐蚀裂纹往往是在拉伸压力和腐蚀环境的综合作用下发生的。应力腐蚀发生在应力超过某个阈值时。

## 5 压力容器腐蚀控制措施

### 5.1 缓蚀剂防腐技术研究

油气田保护技术包括使用耐腐蚀材料、耐腐蚀涂层、添加抑制剂和阴极保护。抗硫碳钢+缓蚀剂的腐蚀控制方法具有投资低、防腐效果好的优点,得到广泛应用。目前石油和天然气领域最有效的腐蚀抑制剂是季铵盐、咪唑及其衍生物、乙炔氯及其衍生物。对于含硫量高的气田,有必要开发一系列抑制剂,适用于在井下保存耐硫油桶以及混合天然气的特殊工艺。年腐蚀速率是确定集输系统腐蚀控制水平的关键因素。缓蚀剂的添加量必须根据实际生产量进行调整。添加过多的抑制剂不仅会造成浪费,而且会堵塞分离器,从而使所生产的水难以处理。添加量不足可能导致腐蚀率上升,无法有效控制腐蚀。

### 5.2 控制压力容器罐体液位

在日常管理中,使用清水置换泵和吸污车配合,结合实际生产和运行情况,控制火炬分离罐位置不到10%。保持分离器液相率,及时排出积液,控制罐液位小于10%,控制腐蚀环境,减缓气液面交替腐蚀情况。

### 5.3 建立定期冲砂制度

切换工艺,关闭设备进出口阀,排出压力容器内部积液。将所需的冲洗设备连接到移动冲洗设备。打开冲洗管阀,将清洗泵制备的化学清洗剂注入系统,观察液位高度,剂注入液面高度大于设备的正常排污高度,保证清洗剂能完全浸透污物层,在打开排污阀,排出回水管道内的空气,启动回水泵循环清洗液,然后逐层进行反应清洗剂,实现沉积

物的脱附效果,减少容器沉积物。

#### 5.4 优化内壁防腐涂层

(1)优化火炬分离器的内衬材料。目前,集气站火炬分离器内壁采用防腐+表面涂料(干膜厚度约500um)基本涂料处理工艺。结合实际使用,建议在火炬分液罐内壁采用环氧玻璃鳞片涂层处理工艺,防止内部涂层脱落、破裂、开裂,减少腐蚀。(2)优化分离器的保存技术。目前,集气站分离器内壁不采用防腐涂料处理。结合实际情况,建议采用热熔镍625保护技术保护罐内壁,减少腐蚀。

#### 5.5 增加阴极保护

目前,集气站火炬分液罐内壁仅由重防腐涂料处理,降低了涂料脱落和破损时的防护效果。计量分离器不采用内部腐蚀技术,不能起到有效的保护作用。有鉴于此,建议在火炬分液罐和计量分离器中添加牺牲阳极阴极保护装置,以弥补内壁防腐效果不足,保护有缺陷的钢体,减少腐蚀。

#### 5.6 结合生产实际,做好技术培训

随着含硫量高的气田不断开发,为了有效解决防腐蚀、防硫沉积、防渗漏、保护人员安全等一系列问题,企业将继续将新技术和措施引入油田开发过程。因此,有必要对工作人员进行良好的持续培训,让工作人员掌握高硫气田开发的新技术,确保在高硫气田开发中顺利应用新技术和新措施,并确保顺利有效地开展。与此同时,系统审查整个开发过程中涉及的所有安全技术,按专业类别确定安全保护技术和技术措施,编制技术清单,明确具体的技术要求和工作人员必须掌握的程度,以便展开培训。

#### 结束语

总之,高含硫气田压力容器的腐蚀类型主要是 $H_2S-CO_2$ 流体的静态腐蚀、气体流体的交替腐蚀和元素硫沉积的腐蚀。因此,可通过控制罐液面、定期冲砂、优化内壁防腐涂层、增加阴极保护以及开展技术培训等具体措施有效降低高

含硫气田压力容器的腐蚀速度。

#### 参考文献:

- [1]李士伦,杜建芬,郭平,等.对高含硫气田开发的几点建议[J].天然气工业,2007,27(2):137-140.
- [2]易俊,王以朗,朱俊,等.天然气采输作业硫化氢防护[M].重庆:西南师范大学出版社,2010.
- [3]李长忠,李川东,雷英全.高含硫气井安全隐患治理技术思路与实践[J].天然气工业,2010,30(12):48-52.
- [4]边云燕,向波,彭磊,等.高含硫气田开发现状及面临的挑战[J].天然气与石油,2007,25(10):3-7.
- [5]罗瑞振,韩建红,李国平,等.高含硫气田试气作业的安全措施与管理[J].天然气工业,2009,29(7):112-115.
- [6]蒋明龙,陈庆国,宋文文,等.普光气田集输系统腐蚀监测技术与应用[J].油气田地面工程,2018,37(05):91-95.
- [7]戴坤成,董恒.ICWLS-SVM在埋地管道腐蚀速率预测建模中的应用[J].呼伦贝尔学院学报,2018,26(02):130-136+141.
- [8]李响,余建星,苗春生,等.基于遗传算法SVM的海洋环境腐蚀速率预测[J].中国海洋平台,2018,33(05):56-62.
- [9]马钢,李俊飞,白瑞,等.基于PSO-SVM模型的油气管道内腐蚀速率预测[J].表面技术,2019,48(05):43-48.
- [10]申乃锋,蒋光迹,苏孔荣,等.高含硫气田A333管材腐蚀情况及防护措施[J].腐蚀与防护,2016(5):430-433.

作者简介:张建平,1987年6月15日,汉,男,中国石化中原油田普光分公司,设备管理,主办,本科,研究方向:设备管理 邮箱:812528082@qq.com。