

高温高压临氢管道的材质选用研究

岳进才 陈芸芳

1、前言

在我国，生产高质量燃料油和乙烯裂解原料等产品的加氢裂化装置近年来得到迅猛发展。60年代，我国已建成小处理量冷壁式加氢裂化装置。到了70年代末和80年代初，茂名、金陵、金山、扬子相继引进了大处理量热壁式加氢裂化装置并投入生产，从而为我国的加氢裂化技术带来了新的发展。目前，由我国自行设计、建造或拟建的大处理量热壁式加氢裂化装置已有10套之多。加氢裂化装置的突出特点是：高温、高压，同时又是在临氢的环境中操作，从而给运行的设备和管道提出了苛刻要求。如何保证装置正常、安全生产是人们要考虑的首要问题。因此，合理地选用管道材质对装置建设的经济性是十分重要的。

2、高温、高压、临氢管道的失效形式及其机理

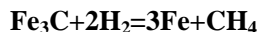
钢材在高温、高压、临氢的情况下失效的形式很多，影响的因素也很复杂。下面着重谈谈几种常见的，也是主要的失效形式。

2.1、氢脆

在一定的温度和氢分压下，氢气将分解成氢原子，当它与钢材接触时，由于氢原子体积小，它会被钢材吸附，并向钢材内部扩散，一部分溶解在铁素体中形成固溶体，部分则聚集在金属的微观孔隙内还原为氢气。随着时间的延长，氢气会越聚越多，形成的内压则越来越大。同时，孔隙中的氢气也将部分还原为氢原子。当内外压力和相近时，氢气的形成与分解趋于平衡。在一定的外界条件下，它不会使金属的微观孔隙增大或急剧增大。此时，钢材中溶解的氢并没有与钢材中的组分起化学反应也没有改变钢的组织，在显微镜下观察不到裂纹。钢材的强度极限和屈服极限也无大的改变。但它使钢材显著变脆，塑性减小。这种脆性是可逆的，可通过在真空中加热缓冷或常温静置除去溶解的氢气即减少其脆性。

2.2、氢腐蚀和表面脱碳

温度和氢分压升高并达到一定值时，扩散到钢材内部的氢原子会与钢材内部中的碳体发生化学反应，生成甲烷气，引起钢材内部脱碳。从而引起钢材的组织变化。其化学反应式为：

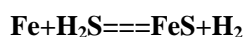


由于晶界上的元素位能较高，故该反应通常先在晶界上发生。生成的甲烷气不断从钢材中逸出，而聚集在晶界上原有的微观孔隙内，产生高压，使晶界变宽，继而产生微观裂纹。或者在钢材表面的夹杂中聚集产生鼓泡。由于晶粒表面的脱碳，使晶粒内部的碳向晶界扩散，为甲烷的继续生成提供了条件。甲烷气越多，压强越大，产生的内压力越大，从而加速了微观裂纹的扩展。裂纹的扩展又为氢和碳的扩散提供了条件，使反应不断地进行下去。最终使钢材完全脱碳，裂纹形成网络。此时的裂纹也由微观不可见到可见，钢材的机械性能急剧恶化，甚至遭到破坏。此过程是逐渐进行的，而且有一定的过度期，称之为孕育期。孕育期随氢分压和温度的升高而变化，这是因为氢分压升高有利于氢杂钢材中的溶解，而温度的升高则增加了氢在钢材的扩散速度和脱碳反应的速度。孕育期的长短与钢材的组织也有关系。合金钢中由于诸如铬、镍、钼、钛等元素的存在，它们与碳有较强的亲合力，能形成比渗碳体更稳定的合金碳化物，从而能抑制或阻止脱碳反应的进行。而且随着合金元素量的增加，其抗脱碳的能力就越高。当钢材所处环境中的介质操作条件低于它的脱碳温度的氢分压时，不会产生氢腐蚀，或者氢腐蚀的发展比较缓慢，以致孕育期超过管子的正常使用寿命。

与内部脱碳相同，在一定的氢分压和温度下，氢将与钢材表面的渗碳体反应生成甲烷或一氧化碳，造成钢材的表面脱碳。对于碳钢和低合金钢来说，因其晶界上的位能高于钢材表面上的元素的位能，故其内部脱碳先于表面脱碳发生。而对于高合金钢来说，由于其稳定的合金碳化物的存在，使其内部和表面都不容易产生脱碳。钢材的表面脱碳不象内部脱碳那样会造成严重后果。通常是造成钢材的强度和硬度略有减少，而延性增加。钢材发生表面脱碳也有一个起始温度和起始氢分压，低于这个温度和压力不会发生表面脱碳。

2. 3、高压、高温 H_2+H_2S 腐蚀

它是一种以气体为腐蚀介质的化学腐蚀（与低温 H_2S 腐蚀不同）反应式：



氢气的存在为原料油中的硫化物分解生成 H_2S 创造了条件， H_2S 腐蚀生成的 FeS 使得原来的渗碳体中的铁减少，促使了碳的析出和碳、氢的反应。因此，高温 H_2+H_2S 腐蚀要比单纯的氢或硫化氢腐蚀剧烈。这类腐蚀表现为钢材的均匀减薄。影响高温 H_2+H_2S 腐蚀的主要因素有：

2. 3. 1、 H_2S 浓度

H_2S 浓度（体积浓度）的影响见图 1 所示。

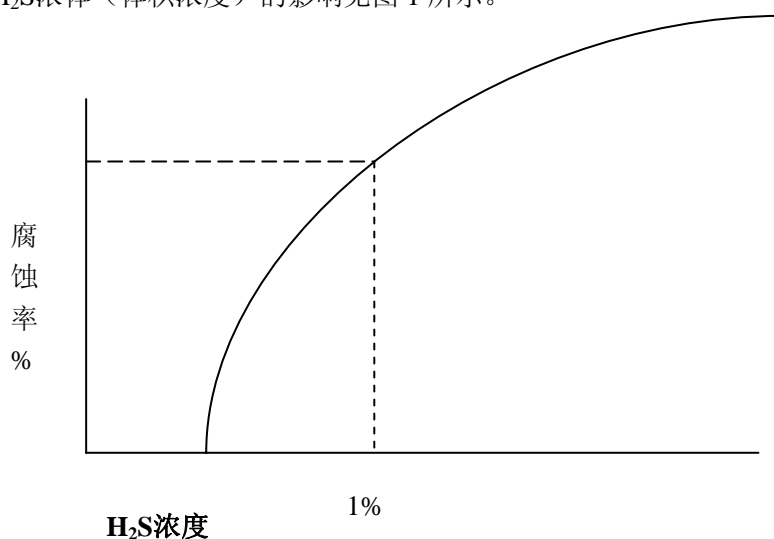


图 1 H_2S 浓度与腐蚀率的关系

当硫化氢浓度低于一定值时，无腐蚀产生。这是因为硫化氢使铁变为硫化铁，二者达到热动力平衡。实践证明，当硫化氢浓度超过一定值（但低于 1%）时，腐蚀率会随硫化氢浓度的增加而急剧增加。但当硫化氢高于 1% 时，腐蚀非常缓慢。

2. 3. 2、环境温度

环境温度是影响硫化氢腐蚀的主要参数。当温度超过 260℃ 时，硫化氢腐蚀开始明显发生。随着温度升高，腐蚀率则急剧增加。因此温度和硫化氢浓度一样是选用合适的材料以控制腐蚀率的一个重要参数。

2. 3. 3、材质

不同的材质其抗硫化氢腐蚀的性能是不同的。铬钼钢中由于存在稳定性更高的合金碳化物和硫化氢的腐蚀。而对奥氏体不锈钢，除了其大量的合金元素形成稳定的合金碳化物外，它还有一个致密的、稳定的单相奥氏体组织，能有效地阻止硫化氢的腐蚀。

2. 3. 4、时间

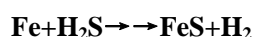
随着时间的增长。硫化氢的腐蚀量会逐渐增加，但其腐蚀速率有所下降。

2. 3. 5、压力

总压力对硫化氢的腐蚀率几乎影响

2. 4、高温硫腐蚀

原料油中的有机硫化物有硫醇、一硫化物、二硫化物、单环噻吩、二苯并噻吩等。不同硫化物具有不同的腐蚀性，脂族硫化物一般比芳族硫化物的活性强。以上一些结构复杂的有机硫化物，在 115~120℃ 时开始分解生成 H₂S 在 190~200℃ 时分解较强烈，在 350~400℃ 时分解达到最强烈的程度，加工含硫原油时，设备温度部位（240~425℃）会出现高温硫的均匀腐蚀。实际腐蚀过程是，首先是有机硫化物转化为硫化氢和元素硫，它们与钢材表面直接作用产生腐蚀，在 375~425℃ 的高温环境中，按下式反应：



硫化氢在 350~400℃ 仍能分解为 S 和 H₂。分解出来的元素硫比 H₂S 的腐蚀还激烈。

高温硫的腐蚀，开始时速度很大，一定时间后腐蚀速度会恒定下来。这是生成硫化铁保护膜的缘故。影响高温硫腐蚀的因素有：

(1) 硫化物含量。原油中活性硫的含量（尤其是硫化氢的含量）增加，使腐蚀率提高。

(2) 温度。硫及硫化氢腐蚀反应需在一定温度下进行，而硫化物分解成硫化氢也随温度的提高而加速，所以一般在 240℃ 时就有明显的硫腐蚀。硫化氢分解温度在 350~400℃，而生成的活性硫腐蚀较硫化氢更为强烈，因而最严重的腐蚀发生在 340~425℃ 区域中。

(3) 流动状态。高速流动的硫会破坏具有一定保护作用的硫化铁膜，一般处于同一腐蚀条件下的塔壁较塔板等构件的腐蚀速度较低，而高速转动泵的叶轮则最为严重。

2. 5、其他失效形式

在高温、高压、临氢的环境中，除了可能发生与氢有关的失效形式之外，也可能发生其他形式的失效。在设计选材时应一并考虑。

2. 5. 1、铬钼钢的回火脆性

在 325~575℃ 高温下长期操作的铬钼钢会产生回火脆性。其特征为材料的强度升高，而塑性和韧性下降，破坏沿晶界进行。产生铬钼钢回火脆性的机理是钢材中某些微量元素（如磷、锡、砷、铈等）向晶界偏析，使晶界凝聚力下降。铬钼钢的回火脆性是可逆的。

2. 5. 2、铬钼奥氏体不锈钢的晶间腐蚀

铬钼奥氏体不锈钢长期在 400~850℃ 高温下时，会产生晶间腐蚀倾向。在腐蚀介质的作用下，产生晶间腐蚀的机理是，铬钼奥氏体不锈钢在 400~850℃ 的温度范围内再次受热时，碳和铬会以碳化物的形式沿晶界析出，但铬的扩散速度低于碳的扩散速度，晶体内部的铬来不及扩散至晶界，因而在靠近晶界处造成一贫铬区，使其抗腐蚀能力下降。防止铬钼奥氏体不锈钢晶间腐蚀的办法有两个①降低钢材中的碳含量，以减少碳化物的析出；②添加能形成稳定碳化物的元素，例如钛，以防止碳化铬的析出。

3、材料选用依据和原则

管材在高温、高压和临氢时的各种失效形式的产生都是有条件的，而且不同的材料其条件是不相同的。为了实现生产装置长周期安全生产，必须保证在操作条件下材料的失效不会发生，同时又要考虑选材的经济性。因此，下面针对不同的失效形式来讨论其选材原则。

3. 1、氢脆、氢腐蚀和表面脱碳

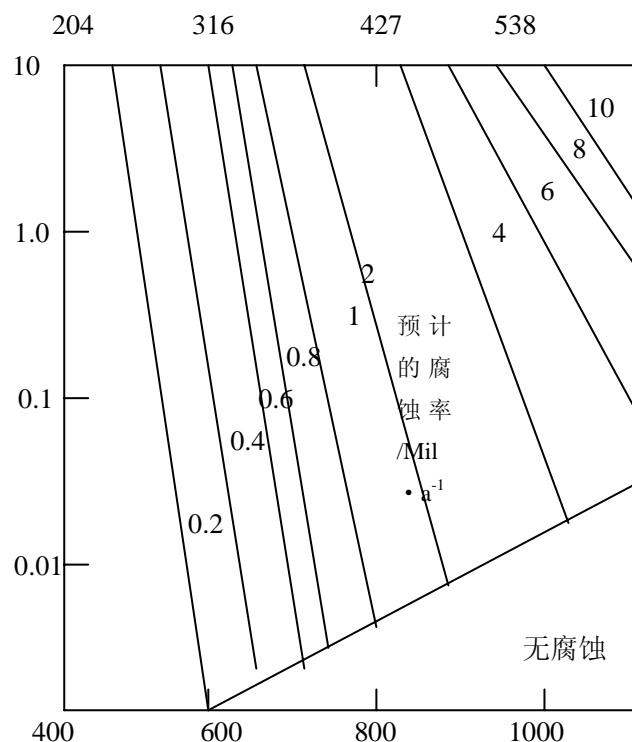
目前，国际上通常用由美国石油学会提出的 Nelson 曲线来确定钢材的高温、高压、临氢环境中的使用条件。该曲线给出了一些钢材不发生氢腐蚀和表面脱碳的温度和氢分压条件。在设计选材时，可根据操作条件，依据 Nelson 曲线选用合适的材料（见中华人民共和国行业标准 SH3059—94《石油化工企业管道设计器材选用通则》第 5.1 节，1994. 7. 14）。

3. 2、高温S，H₂+H₂S腐蚀

高温S，H₂+H₂S腐蚀为均匀腐蚀，因此在工程设计中，一般是控制其腐蚀率，许多设计规范中都给出了年腐蚀率的限制。腐蚀率太高，管子仅能维护短周期运行，因而需频繁地更换管子，不经济。若单靠升高材料等级以求得一个很低的腐蚀率，也不经济。因此设计时要综合考虑。在满足材料不失效的前提下尽可能选用低等级的材料。

美国人Couper和Goman提出的Couper曲线给出了不同材质在不同温度和H₂S浓度下年腐蚀率。参见图 2。

图 2 H₂+H₂S腐蚀曲线（Couper曲线）



说明：

(1)对 (0~9) %铬钢，按图 2 查出 mil/a（密耳/年）后，乘以下表中的修正系数.若用轻柴油则应乘以 1. 896。

(2)高铬钢：对 18-8 钢可查上图；对含 Cr12%钢，按上图查出值再乘以 6。026。

(3)从本图查出 mil/a 后，再乘以 0. 0254，则单位化为 mm/a。

铬含量/%	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
修正系数	1	0.957	0.916	0.877	0.841	0.804	0.769	0.736	0.704	0.675

不同温度下含硫油对各种钢材的腐蚀速率，应根据实验数据得出，参照图 3 可查出不同

温度下含硫油对各种钢的腐蚀速率。

工程设计中常籍此作为设计选材时计算腐蚀率的依据。

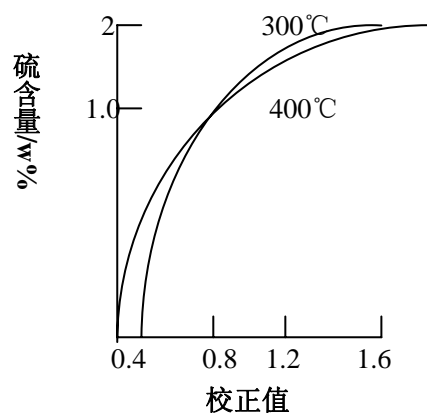
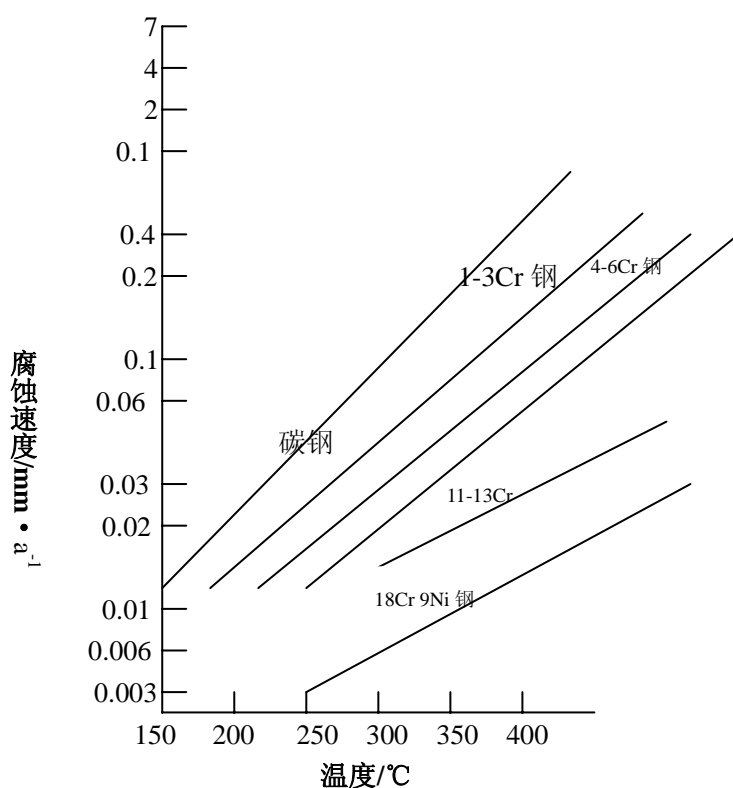


图 3 不同温度下含硫油对各种钢的腐蚀速率

3. 3、铬钼钢的回火脆性

对于加氢裂化装置来说，由于其投资密集，危险性又大，且铬钼钢又是用在重要部位，故应避开铬钼钢发生回火脆性的温度区。

3. 4、铬镍奥氏体不锈钢的晶间腐蚀的

在工程上，应力求避免晶间腐蚀的出现。若必须在晶间腐蚀敏感的区间内使用时，应遵

守下列原则:

- (1)采用低碳奥氏体不锈钢或含钛等稳定化元素的不锈钢。
- (2)采用的奥氏体不锈钢必须经过固熔化处理和稳定化处理。

4、 引例

4. 1、典型的加氢裂化反应部分流程和硫化氢浓度分布规律

从系统中来的带有硫化物的原料油,当经过原料油泵加压后,由于其温度较低,仅与反应产物换热到 200℃左右,不存在氢腐蚀,硫化物虽有分解,但腐蚀不明显。

从系统来的新氢中不含硫化氢,但循环氢中含有H₂S,二者混合后,至高压换热器换热和加热炉加热,温度逐渐升高,氢腐蚀和高温H₂+H₂S腐蚀愈来愈严重。

氢气与原料油混合后,将与原料油中的硫结合生成新的硫化氢,特别是经过精制反应器和裂化反应器后,有更多的硫化氢产生,在裂化反应器出口,硫化氢气体浓度达到最大值,此时的介质温度也较高,因此该部位的高温H₂+H₂S腐蚀最严重。

反应流出物经过高压换热器、高压空冷器降温,温度依次降低,气相量减少,液相量增加,虽然已生成的硫化氢总量不变,但其体积浓度在减少,因此高温H₂+H₂S腐蚀依次减弱,而低温硫化氢腐蚀开始出现。高分油和低分油以及它们的气体都属于反应流出物的一部分,因此都存在低温硫化氢腐蚀。低温硫化氢腐蚀不及高温H₂+H₂S腐蚀那么严重。

4. 2、几条约定和说明

(1)氢分压按 8. 5MPa (缓和加氢裂化) 和 18. 5MPa (高压加氢裂化) 两种情况考虑。

(2)介质中的硫化氢气体浓度取: ①奥氏体不锈钢为 1%; ②铬钼钢和碳钢为 0. 6%

(3)管子的设计寿命为 20 年。

(4)管子的腐蚀余量取: ①铬钼钢为 3mm; ②碳钢, 含硫化氢腐蚀时取 3mm, 不含硫化氢腐蚀时取 1mm; ③奥氏体不锈钢, 取 1mm。

(5)由于 Nelson 曲线多是在实验室中得到的数据, 而且受管子的制造条件、热处理状态、施工焊接等随机因素的影响, 因此各种钢材在曲线上得到的使用温度减去 20~40℃后的温度, 才能作为该种材料的使用温度。

4. 3、几种常用材料在约定条件下的适用温度

(1)根据上面的约定条件, 利用 Couper 曲线可算出几种常用钢材不同温度下的硫化氢腐蚀速率, 根据腐蚀速率和上述约定条件可以推算出其适用控制温度, 见表 1。

表 1 适用控制温度推算

材料	腐蚀率/mm · a ⁻¹ (腐蚀量/mm)						允许 腐 蚀 余 量 /mm	使用 寿 命 /a	控 制 温 度/ ℃
	204℃	238℃	246℃	293℃	427℃	538 ℃			
碳钢 C-Mo	0.0254 (0.5)	0.0508 (1.016)	0.0762 (1.524)	0.154 (3.08)			1 3	20	230 290
1Cr-钢		0.0486 (0.972)	0.0729 (1.458)	0.1473 (2.946)			3	20	300
2Cr-钢			0.0668 (1.336)	0.137 (2.75)			3	20	300
奥氏体不				0.0089	0.0508	0.14	1	20	420

锈钢				(0.178)	(1.016)	74 (2.94 6)	3		540
----	--	--	--	---------	---------	-------------------	---	--	-----

(2)根据上面的约定条件, 利用 Nelson 曲线可查出几种常用钢材不发生表面脱碳和内部脱碳的适用控制温度, 列于表 2。

(3)其它可能发生的失效形式的适用控制温度见表 2。

表 2

项目氢分压 /MPa	表面脱碳控制 温度/°C		内部脱碳控制温 度/°C		高 温 H ₂ +H ₂ S 腐 蚀 控 制 温 度/ °C	其 它 失 效 形 式 的 控 制 温 度/°C	适用限定温度/°C		备注
	8. 5	18. 5	8. 5	18. 5			8. 5	18. 5	
碳钢	>220	>200	220	200	290		220	200	
C-Mo	>315	>280	315	280	290		290	260	
1 1/4Cr-1/2Mo 1 Cr-1/2Mo	>400	>288	288	300	300	371~593	300	280	回火脆 性温度
2 Cr-1/2Mo 2 1/4Cr-1Mo	472	418	380	310	310	371~593	310	310	回火脆 性温度
奥氏不锈钢	不 发 生	不 发 生	不 发 生	不发生	540	540~900	520	520	δ 相析 出

(4)比较各种控制温度, 取其最小值, 即为该种材料在约定条件下的适用限定温度, 见表 2

5、 国内几套加氢裂化装置反应部分的选材情况

茂名石化公司和金陵石化公司炼油厂的加氢裂化装置是由日本 JGC 公司设计的, 其反应操作压力为 19.0MPa, 操作温度与引例中的相近。气体浓度低于引例中给出的值。它的各种材质的适用控制温度见表 3。

表 3 茂名和金陵材质适用控制温度

材料	适用压力/MPa	适用温度/°C	适用介质	腐蚀余量/mm	备注
碳钢	≤21.5	≤145	氢、油(气)、硫化氢	1. 0	D _n ≤350
碳钢	≤17.8	≤205	氢、油(气)、硫化氢	1. 0	D _n ≥400
碳钢	≤20.2	≤215	油品	1. 0	
C-1/2Mo	≤21	≤265	氢、油(气)、硫化氢	1. 0	D _n ≤350
C-1/2Mo	≤18.5	≤250	氢、油(气)、硫化氢	1. 0	D _n ≥400
1 1/4Cr-1/2Mo	≤18.4	≤340	油品	3. 0	
2 1/4Cr-1Mo	≤19.9	≤365	油品	3. 0	
奥氏体不锈钢	≤19.9	≤440	氢、油(气)、硫化氢	1. 0	D _n ≤300
奥氏体不锈钢	≤19.4	≤429	氢、油(气)、硫化氢	1. 0	D _n ≥350

上海石化和扬子石化公司的加氢装置是由德国 LURGI 公司设计的, 其操作压力为 19.0MPa, 各种材质的适用控制温度见表 4。

表 4 上海和扬子材质适用控制温度

材料	适用压力/MPa	适用温度/°C	适用介质	腐蚀余量/mm	备注
碳钢	<15.8	<210	含氢烃、烃类	3. 2	

碳钢	<18.6	<150	含氢烃、烃类	3. 2	
碳钢	<22.1	<120	烃类	3. 2	
C-1/2Mo	<18.4	<245	含氢烃	3. 2	
1 1/4Cr-1/2Mo	≤3.8	≤530	含氢烃	3. 2	无高压、中压的等级
奥氏体不锈钢	<18.4	<443	含氢烃、烃类		

由此可见，其各材质的适用控制度与引例中的较接近，而且符合前述的选材原则。这些装置经过几年的运行，证明其选材是可靠的。

6、结束语

选择合适的材料，限定管子的受力值是保证管子可靠性的重要环节。除此之外，管子的可靠性还受其它许多因素的影响。诸如装置运行的不稳定性，材料生产的质量，热处理状态，施工中的焊接质量，冷加工等。因此，设计时，要充分考虑可能出现的不利因素，制定对策，以实现装置的正常生产。