

硫化氢对油气储运设备的腐蚀分析与防护策略

胡江涛（中国石化达州天然气净化有限公司，四川 达州 635000）

摘要：有鉴于此，本文首先对我国油气储运设备中存在的硫化氢的危害性进行了分析，并对存在的安全问题进行了讨论，提出了改进对策，含硫化氢在油气储运设备生产、运输、储存等方面，都需要采取相应的防治措施。

关键词：含硫化氢；安全问题；防护措施

油气储运设备在含硫化氢的潮湿条件下，会发生硫化氢腐蚀，如果不能及时对其进行维修和保养，将会使其安全性下降，从而造成很多的安全事故。为此，应加强对设备的检测和维修，并通过切实的防护方法减少硫化氢的腐蚀速率。

1 硫化氢在石油天然气设备中的危害

1.1 人身伤害

中国石化长岭石油分公司多罐区、多部位存在硫化氢的危险，曾在1994年11月17日和1996年11月8日两次油罐检尺时，因硫化氢引起的硫化氢中毒而导致2人死亡，罐顶取样孔的硫化氢浓度高达470000mg/m。2007年3月29日，在一次煤气管道更换安装顶板的过程中，发生了一次中毒事件，造成3人中毒。



图1 硫化氢

1.2 设备损坏及腐蚀

在油气储存和运输体系中，硫化氢腐蚀部位位于：火炬系统、轻油体系、中间原材料（例如：炼焦、炼油、炼油、粗苯、设备运行不达标等）。其带来的危害是设备损坏或工艺停运。

湿硫化氢环境对设备的腐蚀具有以下要求：①湿态硫酸中的酸气总量为0.4MPa，硫酸中的硫化氢气体的分压力为0.0003MPa；②在含双或三相体系的酸液

体系中，存在较好的制取湿态硫化氢的条件。化工处根据具体条件，将湿硫化氢的环境界定为：当温度低于60+2p℃、硫化氢分压高于0.0003MPa、介质中存在液相水、pH值低于9的氰化物时，处于潮湿硫化氢的条件下。在潮湿的硫酸溶液中，可以进行电化学的侵蚀，在这种腐蚀中，金属的阳离子会被取代，然后进入到金属的内部，从而引起机械的非均质性的侵蚀，而且随着时间的推移，金属的磨损会越来越快，甚至会造成机械的破损，从而造成设备的渗漏。

1.3 污染生态环境



图2 硫化氢造成的生态危害

硫化氢在较短的时间内，它不会迅速地向周围的环境中蔓延，从而影响到周围的环境。另外，硫化氢具备易燃性，遇明火时能发生燃烧，在此过程中氧含量降低，更易引起火灾。其次，对于靠近油田的农田，

硫化氢会对作物的生长发育产生很大的危害，甚至会整个作物的生长和品质降低。此外，硫化氢在水中极易溶解，溶解后呈现出酸性，水库、鱼塘等重要水域水体污染严重，鱼类、贝类、水生动物类出现生物变异。

2 湿硫化氢环境下的腐蚀影响因素

2.1 温度

油气储运设备中含有磷、硫、氢含量高的钢铁原料，其抗腐蚀性差，容易被硫化氢侵蚀。温度变化对设备腐蚀有直接的影响，一般情况下，钢的腐蚀速度与温度成比例。通过实例计算，发现在 10% 硫酸盐中，由 55~84℃ 时，可以使钢材的锈蚀速率快速增加 20% 左右。但在超过 84℃ 时，其腐蚀性能将随著高温的升高而下降。试验结果表明，在 84℃ 以上，钢材的腐蚀和高温之间存在着一种反比的变化。试验结果表明：保持 110~200℃ 的湿态硫酸水，对钢材的侵蚀速率和破坏最少，而在 20℃ 时，则钢铁腐蚀速度与程度最大，应结合具体的具体条件，合理调整其温度。在室温下（20~40℃），湿 H_2S 环境中，会吸入更多的氢，氢引起开裂的灵敏度最高，在 70℃ 以上，其灵敏度降低，在室温下，断裂速度快，1~2 个小时就会再次断裂。

2.2 pH 值

在 pH 值接近于中性或微碱的情况下，钢中溶解率最小，而在 pH 值较高的情况下，其溶解能力也会增加，表明 pH 值对钢材的侵蚀也有一定的作用。大气中的氨离子可以促进对氯化物的腐蚀反应。当 pH 值低于或更靠近强酸时， CO_2 将提高其抗应力侵蚀的强度。在 pH 值较高或者接近于强碱环境时， CO_2 可以产生相反应，从而减少钢材应力腐蚀能力。在 pH 值高于 5 时，氢致开裂的灵敏度相对较低，适当调整 pH 值可以很好地减轻 H_2S 在潮湿环境下的氢腐蚀。

2.3 硫含量

在石油化工生产过程中，硫化氢可以融化油气储运设备的保护层，加速硫化氢的侵蚀，加速氢气的渗入，从而导致石化设备的安全性能下降。

3 石油化工设备在湿硫化氢环境中受腐蚀情况

3.1 氢鼓泡

油气储运设备长期处于潮湿的硫化氢环境中，由于长时间的腐蚀，装置表面会产生各种尺寸的氢气气泡。这种情况的出现，是因为硫化氢中含有大量的硫元素，在腐蚀了石化设备中的碳钢时，会产生氢气，这些氢气很容易渗透到设备中的杂质和裂缝中，从而

引起氢气的聚集，对设备造成严重的影响。这种分子会不断地聚拢、融合，在油气储运设备的碳钢表面产生一种可膨胀的力量，从而增加对金属中的点阵界面的压力，使金属界面产生裂缝，最终导致化工设备化学设备的安全性能下降。



图 3 油气管道腐蚀

3.2 氢脆

在油气储运设备中，大部分使用的是钢铁，而在整个钢铁中，都存在着大量的氢气泡。当周围的气压越来越高时，这个区域中的氢气泡会发生断裂，并逐步发展成为互相连通的关系，最后造成氢致裂缝，从而对化学装置造成一定的破坏。这种态能表现为阶梯状，且其伸展的角度与钢材表面平行方向平行。

3.3 硫化物的侵蚀

一般发生在设备的受热区和高硬度区。在油气储运设备中，碳素和湿态的硫化氢会发生化学反应，从而生成大量的氢气。由于氢离子的侵入会使金属中的晶体组织发生溶蚀和断裂，从而使其发生“氢脆”，严重地损害了装备的使用性能。油气储运设备在受到外力或残余应力的作用下，经常发生侵蚀裂纹。

在湿硫化氢中， H_2S 会与水发生化学反应，对设备造成腐蚀。

阳极过程，阳极过程会出现一般性腐蚀现象，形成一层 FeS 的薄膜，然后在金属的表面出现薄膜破裂和腐蚀性的凹槽，造成电池阴极产生较大闭塞，在底部形成裂隙，这种裂隙会扩大，从而引起应力腐蚀。

阴极过程。就阴极过程来说，由于阴极反应，一种更强烈的 H 离子会进入钢材中，聚集到各种冶炼装置存在的缺陷和焊缝缺陷上，引起氢鼓包的发生，引起裂纹。高强度钢材的机械结构设备，其内部的应力

是引起氢致开裂和应力腐蚀开裂的重要原因。

例如,威远气田威 23 井(H_2S),大四通底法兰螺栓接头 N80 套加强焊接接头出现脆裂,造成井眼爆破,造成井喷 44d;比较有代表性的是卧龙河卧 31 井 C-75 油管断裂, H_2S 含量 9.55%,其原因是由于冷加工引起的硫化物应力开裂,造成油管脆裂;中原石油二公司对抽油机进行了年度检修,结果显示,汽缸套筒和固定式阀门的锈蚀最重,分别为 40% 和 32%。这是因为缸套和固定阀总是处在磨耗的状况,而气门的球体受到流体撞击,容易产生漩涡,造成了严重的腐蚀。

3.4 设备开裂

裂纹分为氢开裂和应力氢裂纹以及硫化物腐蚀裂纹。与氢鼓泡的形成机理相同,但由于钢材内部产生的分层为直线或不规则线条状,相邻的氢鼓泡之间的分层不同,无法形成同一个鼓泡,在力的影响下,出现裂纹。设备裂纹可能存在于表面或者内部,一旦在内部出现,设备将无法进行修复。应力氢裂纹是一种在设备缺陷处出现氢裂纹,受到设备中应力不均匀等情况的影响,导致开裂缝隙呈“之”字形的裂缝故障。硫化物腐蚀开裂是在电化学腐蚀过程中,不仅受到氢原子影响,同时硫化物增加,使材料对应力的耐受性下降,在应力影响下更容易出现裂纹。

4 油气储运设备的硫化氢防护策略

4.1 加强湿硫化氢环境下 pH 值的控制

当 pH 为酸性时,氢气鼓包、氢致开裂、氢致开裂等都会加速,尤其是高强度钢材,其反应更为灵敏。所以,要想在潮湿的硫酸中减轻对油气侵蚀,就要严格地控制 pH 值,使 pH 值保持在 7 以上。

4.2 应力处理的消除

为保证焊缝的表面残余应力消除,做好焊后热处理,焊缝的硬度在 200 以下,是焊制设备及构件的关键。在进行局部补焊时,可以采取锤打的方法来去除残留应力。只有这样,在湿硫化氢环境下才能起到保护油气装备的作用。

4.3 选用合适的材料

在潮湿的硫化氢中,要强化油气设备的防护,防止其遭受腐蚀、破坏,需要选用适当材质材料,特别是采用低强度钢材代替高强度钢材。以电厂脱硫装置中的小浮头螺栓为例,改造之前所选用的 35 号钢会在较短时间内出现脆性破裂,使小浮头失去密封性能。而改良后的 A3 型螺栓使用后,这种状况得到改善。

另外,钢铁冶炼质量对耐蚀性起着至关重要的作用。

4.4 确保油气输送过程安全

①对贮藏和运输过程进行优化。为此,就石油和天然气的储存和运输,必须从整体上进行优化,强化油气的防漏。例如,根据特定的交通技术,可以采取封闭的集输技术,建立一个中转站点,由压气机进行增压,达到指定的输油压力,从而确保油气可以被安全地运送到用户手上。此外,由于油气是从井中开采而来,杂质大,需要对其进行净化,以达到储存、运输、利用的目的。确定油气满足出口品质要求后,再进行加压,然后将其送入管道,启动输送过程;②做好管道的检查工作。原油管道在使用中会受多种因素的干扰而导致其安全性降低。为提高油气管道的安全性,必须在油气运输中进行安全检查,从而防止原油泄漏。在此阶段,必须采用现代化的仪器,采用自动化测试技术来检验管道的安全性。

5 结束语

总之,在潮湿的硫化氢环境下,油气储运设备发生的腐蚀会对装置造成不良的影响,从而降低装置的安全性和使用寿命,并对现场作业人员造成一定的安全风险。因此,必须采取行之有效的方法来加强设备的防腐蚀,提高设备的耐腐蚀性能。

参考文献:

- [1] 花小红. 油气储运设备维护和管理要点分析 [J]. 产业创新研究, 2022(14):84-86.
- [2] 李鑫波. 湿硫化氢环境中油气储运设备的腐蚀与防护 [J]. 化工管理, 2022(11):135-138.
- [3] 安智远. 油气储运设备在湿硫化氢环境中的腐蚀与防护 [J]. 设备管理与维修, 2022(02):122-124.
- [4] 苏成龙. 浅析压力容器在湿硫化氢环境下的氢损伤 [J]. 化工管理, 2021(12):101-102.
- [5] 化玥. 含硫化氢天然气安全防护措施分析 [J]. 大众标准化, 2021(06):31-33.
- [6] 杨盟. 油气储运设备的管理、维护举措分析 [J]. 科技风, 2021(02):170-171.
- [7] 罗文山. 浅析油气储运设备在湿硫化氢环境中的腐蚀与防护 [J]. 黑龙江科技信息, 2016(03):21.
- [8] 冯明辉. 油品储运系统硫化氢的危害与应对措施 [J]. 安全、健康和环境, 2012, 12(08):48-51.
- [9] 雷达, 张建文, 冯文兴. 含硫化氢天然气泄漏事故的硫化氢中毒灾害分析 [J]. 安全与环境学报, 2012, 12(03):224-228.