含硫天然气制硫中的高温硫化腐蚀

夏典修

(四川石油管理局设计院)

在克劳斯法制硫工艺过程中，含高浓度硫化氢和二氧化碳的酸气，在一定比例的空气中燃烧，部分硫化氢生成二氧化硫，再转化成硫磺。燃烧后的高温含硫过程气主要组份有：硫化氢、二氧化硫、二氧化碳、水蒸汽、氮气、硫蒸汽和二硫化碳等，其温度常在1000～1300℃。进转化器前需降温，常设有废热锅炉取出热量。在设计中如考虑不周到，则计算会不恰当，以至高温含硫过程气在降温过程中，管线与设备发生高温硫化腐蚀，对生产带来严重影响，甚至使生产不能连续正常进行。

本文介绍一些高温硫化腐蚀的实例及对其腐蚀机理的一些初浅认识，并对高温硫化腐蚀的防护提出一些可行的办法。

高温硫化腐蚀的实例与腐蚀产物的形貌

一、掺合管的高温硫化腐蚀

威远脱硫一厂其燃烧炉单套处理酸气量为600 10米^3/日，酸气主要组成：H_2S19%、$CO_2$80%。系统压力0.3公斤/厘米^2（表），燃烧炉温度1020～1150℃。燃烧炉后的高温含硫过程气的外旁通管道，虽内衬有耐火砖的套筒，但由于施工质量不好，弯头处粘结不牢，生产不到半年就发生砖缝烧裂，高温含硫过程气窜出，直接与外部钢管接触，造成钢管的高温硫化腐蚀，脆裂穿漏，不能继续使用而被迫停产。

钢管为∅377×7的无缝管，材质为A3F钢。腐蚀裂漏处的钢管壁厚由7毫米增厚为15～17毫米。

其腐蚀产物由管内到管外分析如下（见图1）：

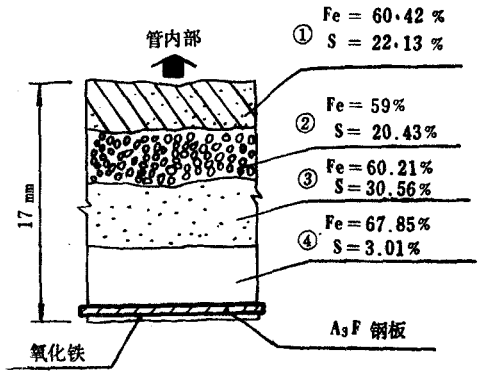


图1 掺合管腐蚀变厚分层分析示意图

参考文献

〔1〕B·B·Williams《Acidizing Manual》Houston Texas 1971

〔2〕C·F·Smith,et al "Acid Corrosion Inhibitors - Are We Getting What Need?" JPT Vol 30 May 1978 PP.737-746

〔3〕叶康民 酸性缓蚀剂《石油勘探与开发》1978年5期

〔4〕矶田孝一 藤本武彦《表面活性剂》天津市轻工业化学所译 轻工业出版社 1973年

〔5〕四川石油管理局 西南石油学院《油、气井酸化读本》 石油化学工业出版社 1976年

①最里层为黑褐色、易碎，无一定晶形，也无光泽。成份：Fe 60.42%、S 22.13%。

②大块兰褐色的亮结晶，此层较易敲碎。成份：Fe 59%、S 20.43%。

③小块结晶，与上层一样有兰褐色晶体光泽，如磁黄铁矿状。此层紧硬，较致密，难以粉碎。成份：Fe 60.21%、S 30.56%。

④无结晶、无光泽、黑褐色，致密更难敲碎，如铸铁状。成份：Fe 67.85%、S 3.01%。

此种形貌的高温硫化腐蚀，据资料介绍，法国拉克气田的天然气净化厂也曾发生过，其腐蚀使钢板增厚，由13毫米增至38毫米，使用时间也只几个月。

二、1 Cr18Ni9Ti钢的高温硫化腐蚀

中坝脱硫厂的酸气组成为：硫化氢50%、二氧化碳45%、烃类5～15%。为保护废热锅炉的进口端钢管管头，原设计拟选用Cr25Ni20Si2耐高温不锈钢做内衬保护的楔管，但由于货源问题，改用1Cr18 Ni9 Ti不锈钢，其结构见图2。

生产中由于酸气中烃含量过高，燃烧炉出口过程气温度高于设计温度，达1400℃以上。生产仅64天，停炉检查，发现不锈钢楔管全部发生高温硫化腐蚀增厚，大部分通道被堵塞（见照片1），管头部分的不锈钢保护楔管硫化变脆，一敲即断（见照片2）。

高温硫化产物的形貌与前者基本相似，从金相检查发现，其中心部分的金属晶界也

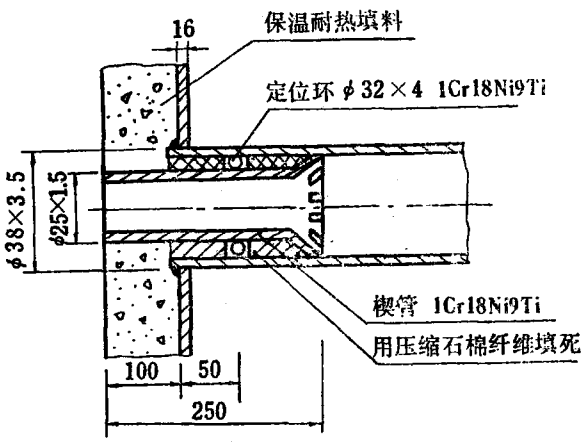
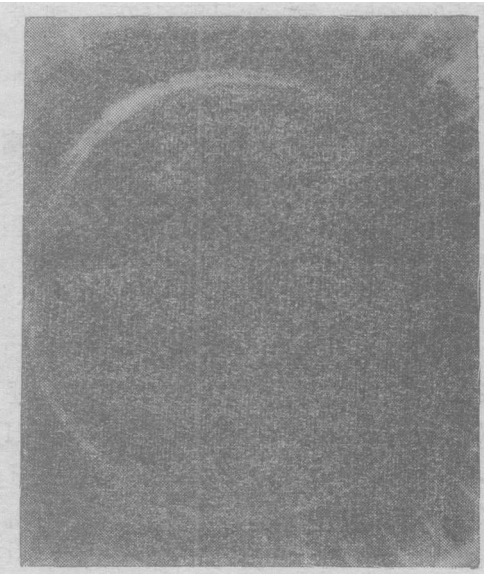
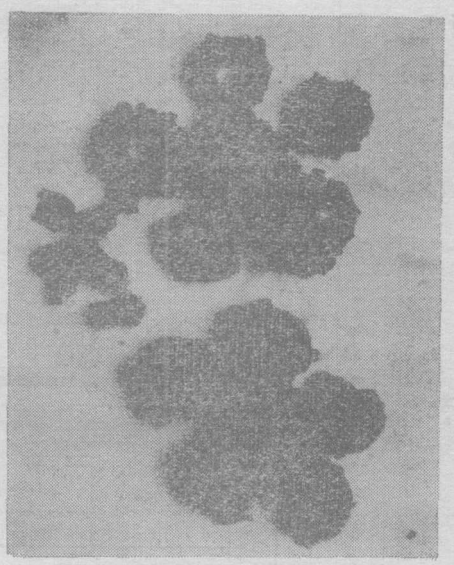


图2　中坝废热锅炉炉头保护结构



照片1　被腐蚀堵塞的废热锅炉



照片2　脆断的不锈钢保护楔管

已被硫化。对腐蚀产物进行x射线衍射分析，其管内层的灰黑色物，主要成份为Cr_2S_3，外层发兰黑色的坚硬物，主要成份为$NiCr_2S_4$，其次仍是Cr_2S_3。

在实验室内，曾用∅57×3.5毫米的1Cr18Ni9Ti钢管做过酸气燃烧试验，管内温度为900℃时，第一次只用了57天，即发生高温硫化脆裂。第二次管内温度1000℃，20天就发生了裂漏。

三、碳钢炉管在有瓷保护套管下的高温硫化腐蚀

卧龙河脱硫总厂是从日本引进的大型天然气加工厂。其制硫工艺仍为克劳斯法。酸气组成为：H_2S85～87%、$CO_2$12%、烃类1～3%。废热锅炉的设计条件为：进口温度1290℃，出口温度310℃。燃烧后的过程气流量为32000米³/时，其组成为：H_2S 5.56%、$CO_2$6.26%、$N_2$55.71%、H_2O（汽）25.76%、$H_2$1.13%、SO_2 2.78%、$S_8$1.4%、$S_6$1.09%、$S_2$0.02%、CO 0.19%、$CS_2$0.06%、COS0.04%。传热面积281米²。炉管为∅34×4.5，共1788根，材质为STB35（相当于10号钢）；管板70毫米厚，材质为SF45（相当于25号锻钢）。

为了防护炉头钢管的高温酸化腐蚀，采用了瓷套管的保护结构，阻隔高温过程气流与炉头钢管的直接接触，其结构见图3。

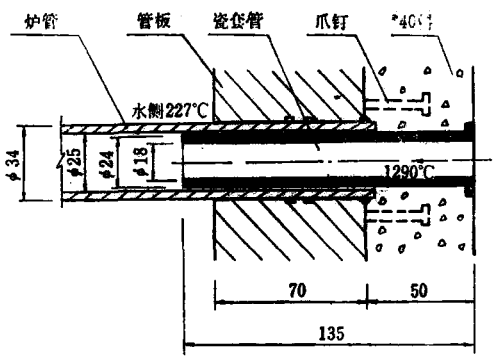


图3 设计炉头保护结构

装置于1980年7月建成，12月进气，次年3月开始试生产。运行不到半年，连续三次发生废热锅炉炉头高温酸化物堵塞。每次生产不到二个月时间即堵，造成全厂无法连续生产。

开初日方认为是系统内腐蚀产物在废热锅炉保护瓷管内的凝结，钻通后第二次投产，运行了71天又再次堵塞。第二次检修调查中，发现钢管与钢板焊接台阶消失，钢管管头内径变大（见图4），白瓷管内外均变为灰黑色，断面也被灰黑物渗满。经日方与专利公司联系，发现设计中管端温度计算有误，应按三维传热的概念计算，错用了简单的单向传热计算。管端温度应为506℃，误算成了285℃。管端温度过高，使钢管管头发生高温硫化腐蚀。

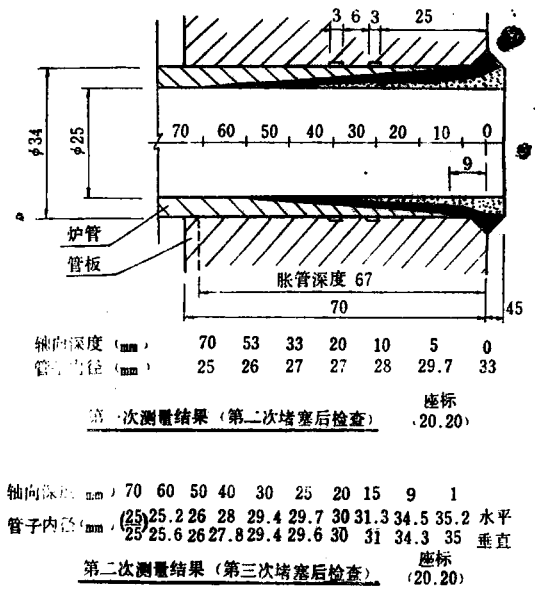


图4 管头腐蚀测绘结果

磁管内堵塞物表面为灰黑色，内有少量棕红色的金属光泽物相杂，主要为灰黑色物。堵塞物十分坚硬，用三角刮刀也难以刮下，用钨钴硬质合金钻头才能钻通。钻出粉末有磁性，其成份分析见表1。由表可见主要成

堵塞物主要成份分析 表1

主要成份	第一次堵塞物		第二次堵塞物
	我 方	日 方	我 方
全Fe	55.93%	58%	55.44%
金属Fe	8.20%		1.19%
Fe^{++}	46.92%		45.41%
S	34.11%	37%	33.72%

份为硫和铁。

堵塞物和变黑了的瓷管经x射线粉晶分析，其主要成份均为六方晶系的高温磁黄铁矿结构：$Fe_{1-x}S$。这种结构相当于FeS和Fe_7S_8之间的高温固熔体。其化学组成比FeS含有更多的硫，S/FeS之比大于36.4%。第一次堵塞物中S/FeS＝41.9%，第二次堵塞物中S/FeS＝42.6%。

腐蚀机理的初步认识

根据腐蚀基本理论和实际调查，认为此种腐蚀属于典型的化学腐蚀或高温下的金属—气体反应。其腐蚀产物的形成过程是金属离子的体积比硫原子（或硫离子）小（见表2）。腐蚀产物的形成主要是金属离子的外扩散。温度越高，离子的外扩散越快。

但也有这样的看法，认为腐蚀产物的中部，有些硫化物可以“分解”，通过空穴，将金属离子向外输送，硫分子向内输送，即腐蚀产物在两侧都生成。

对使用过已变为灰黑色的磁管进行横断面上中心微区的x射线扫描电镜分析，形貌观察发现断面上较均匀，渗入元素无明显变化。x射线衍射成份分析发现，除主要成份是磁管本身材料Al_2O_3外，其次就是渗入物$Fe_{1-x}S$和FeS。

有关原子、离子的半径 表2

原 子	半径 Å	离 子	半径 Å
Fe	1.26	Fe^{+++}	0.67
Cr	1.25	Fe^{++}	0.75
Ni	1.25	Cr^{+++}	0.65
O	0.60	Ni^{++}	0.78
S	1.04	O^{-}	1.40
		S^{-}	1.84

磁管里与磁管断面上的腐蚀产物基本一致，表明高温下金属离子和硫分子互相扩散。当然，这两种物质的扩散速度也都随着温度的升高而加快。

六角晶体$Fe_{1-x}S$本应是Fe^{++}与S^{-}在910℃以上形成的化合物的组织，当温度下降到225℃以下时应转变为单斜体Fe_7S_8，但由于停炉时冷却太快，使其未能及时转变，如同钢铁中淬火组织一样，使六角晶体的$Fe_{1-x}S$得以保存。

对于不同材质，其硫化动力曲线如何？高温硫化临界温度值是多少？还有待进一步研究。

防护金属高温硫化腐蚀的措施

如何保护天然气制硫工艺中的金属设备，使其在生产中不发生高温硫化腐蚀，实践表明可从两方面努力：一是尽量降低金属材料的接触端温度，在中间用非金属材料隔开，避免直接接触是一种行之有效的方法；另一方面则是寻找耐高温硫化的金属材料。但能否在生产上应用，还需从制造、加工和经济效益等方面来权衡。

在设计工作中，要正确计算设备的传热面积和钢管端部的实际温度。有资料介绍，当碳钢某一点的表面温度显著超过371℃时，

就会发生快速硫化腐蚀。因而一般推荐的设计温度为280～350℃。卧龙河脱硫总厂的废热锅炉，经整改后管端温度（用二、三类边界条件复合材料的二维轴对称稳定热传导方法计算）下降为311℃，1982年4月重新投入生产，至今运转正常。中坝脱硫厂的废热锅炉去掉不耐高温硫化腐蚀的1Cr18Ni9Ti楔管，改为瓷保护套管后，也一切正常。

设备停产时，要用惰性气体置换设备中的过程气并保护设备，这是延长设备寿命的有效方法之一。威远脱硫一厂，无惰性气体保护措施，停产后在废热锅炉钢管中取出的灰白色粘稠状物，经x射线分析，其主要成份为 $(Mg_{0.59}Al_{0.30})$ $(Fe^{+++}{}_{3.56}Al_{0.44})$ $(SO_4)_6$ $(OH)\cdot 19.7H_2O$ 的碱式硫酸盐，其次为 $Fe_2(SO_4)_3$，并有少量 $FeH(SO_4)_2\cdot 4H_2O$。这些表明停产进入冷空气后，过程气转化凝析成硫酸而造成硫酸盐的腐蚀。其设备的寿命随停产次数的增多而减短。据统计，该设备碳钢制的使用寿命为一年，不锈钢制的为两年。

对于耐高温硫化腐蚀的金属材料的选择，曾在威远气田中型制硫装置上做过试验。废热锅炉的内旁通管道和后部调节阀的阀芯、阀座和阀杆选用Cr18Mn17Si2Nb材质，这些部件直接与燃烧炉后的高温过程气接触，温度为889～501℃，使用5个月后，打开检查进口高温端，钢管上有0.3～0.4毫米的腐蚀产物，出口端没有明显腐蚀；阀芯、阀座和阀杆加工时的刀纹依然可见，说明腐蚀极微。

据有关资料介绍，渗铝钢的抗氧化、抗硫化腐蚀的性能良好。低碳钢渗铝后，在1000℃下使用，抗氧化可达数百小时不起氧化皮。四川曾加工过两台渗铝钢管的硫磺冷凝冷却器，其介质为转化后的硫蒸汽、二氧化碳和未反应的硫化氢、二氧化硫等。介质温度为380℃左右。原低碳钢设备，使用寿命只一年左右，此两台渗铝钢管的冷凝冷却器，从1975年在脱硫二厂投入生产后，使用至今。当然，这工艺还在试验阶段，渗铝钢的胀、焊加工等方面还有待进一步完善，不过从经济效益上看是明显有利的。

参考文献

〔1〕拉克天然气净化厂硫化氢燃烧炉的腐蚀《石油天然气科技情报》第六期 1967年8月

〔2〕（苏）H·Д·托马晓夫《金属腐蚀理论》

〔3〕叶康民《金属腐蚀与防护概述》

〔4〕（美）M·G·方坦纳 N·D·格林《腐蚀工程》〈第二版〉 1982

〔5〕Z·A·Foroulis ed《High-Temperature Metallic Corrosion of sulfur ant Its Compounds》1970

《钻采工艺》一九八四年征订启事

《钻采工艺》系国内发行刊物，1978年创刊，由四川省石油学会钻采工艺及装备委员会和四川石油管理局钻采工艺研究所承办，期刊登记号为："四川省期刊登记证215号。"本刊重点反映西南地区的钻井、试采的工艺技术与理论探讨；矿场机械、仪表、工具的设计与改革；生产和科技管理工作的研究与建议。同时也报导国外钻采方面的先进技术和装备。每年四期，每年定价为2.00元（邮费在内）。请需订单位或个人直接汇款，汇款地址：**四川省资中县石油钻采工艺研究所《钻采工艺》编辑组**。帐号：人行资中县支行3102号。

《钻采工艺》编辑委员会

羟基铝防塌钻井液缓蚀剂的研究

李 德 仪

应用羟基铝防塌钻井液的技术关键是要添加缓蚀剂。室内静态、动态试验表明，T81－35缓蚀剂是较好的防塌钻井液缓蚀剂，其效果优于美国专利缓蚀剂A－130。

《天然气工业》 第3卷 第4期 1983

Inhibitors for Hydroxy-aluminum Based Collapse-protective Drilling Fluid

Li Deyi

The key technique of using hydroxy-aluminum based collapse-protective drilling fluid is the addition of inhibitor. From results of the static and dynamic test in laboratory, it is indicated that T81-35 is a good inhibitor for the drilling fluid mentioned above and its performance is better than that of the inhibitor A-130 reported in an U.S. patent.

NGI Vol.3 No.4 1983

几种活性剂对酸液腐蚀速度的影响

朱 德 兴

实验发现，酸液中的各种添加剂对缓蚀剂的效果可能会有影响，选用时应该考虑它们的相容性。本文还介绍了几种有良好缓蚀效果的活性剂，可以推荐作为酸液的多效能添加剂。

《天然气工业》 第3卷 第4期 1983

Influence of Some Active Agents on Corrosion Rate of Acid Liquid

Zhu Dexing

It has been discovered experimentally that various additives in acid liquid may influence the effect of inhibitors. When we select additives for usage, their compatibility should be considered. In this paper some active agents which have a good performance in inhibition are introduced and they can be recommended as multiple-effect additives.

NGI Vol.3 No.4 1983

含硫天然气制硫中的高温硫化腐蚀

夏 典 修

在克劳斯法制硫工艺过程中，如果处理不合适，则会发生高温硫化腐蚀。本文介绍高温硫化腐蚀的一些实例及其对机理的一些初浅认识，并对高温硫化腐蚀的防护提出一些现实可行的办法。

《天然气工业》 第3卷 第4期 1983

High-temperature Sulfur Corrosion in Sulfur Recovery Process from Sour Natural Gas

Xia Dianxiu

In claus sulfur recovery process if the treatment is not proper, the high-temperature sulfur corrosion will be taken place. In this paper a few examples of such corrosion are introduced and knowledge of its mechanism is given briefly. In addition, some practically feasible ways against the high-temperature sulfur corrosion are suggested.

NGI Vol. 3 No. 4 1983

电化学氢渗透法
—在评价缓蚀剂中的应用—

陈 世 琛

本文介绍用电化学测氢渗透的方法评定气井缓蚀剂的情况。大量试验数据表明：该方法简单、灵敏，重现性好。本方法不仅适用于评定气井缓蚀剂，而且也适用于评选酸化缓蚀剂和酸洗缓蚀剂。

《天然气工业》 第3卷 第4期 1983

Electrochemically H_2-penetration Method for Evaluation of Inhibitors

Chen Shishen

The present situation of using electrochemically H_2-penetration method for evaluation of gas well inhibitors is introduced in this paper. A lot of experimental data indicates that this method is simple, sensitive and good at reproducibility. The method is not only suitable for evaluation of gas well inhibitors, but also for selection of acidization and acid treating inhibitors.

NGI Vol.3 No.4 1983