

浅谈输氢管线钢的发展机遇和挑战

王翰通¹, 郑文跃¹, 文麒云¹, 宿成², 陆斌^{2,3}

- 北京科技大学, 北京 100083;
- 内蒙古包钢钢联股份有限公司技术中心, 内蒙古包头 014010;
- 北京包钢钢铁技术有限公司, 北京 100083)

摘要: 文章首先介绍了国内外输氢管道和天然气掺氢管道的现状及具有代表性的国内输氢管道工程计划, 如中国石化牵头的“西氢东送”输氢工程。其次, 简要介绍了有关输氢管道建设和运维管理的相关国际标准。最后从四个方面介绍了抗氢管线钢的发展机遇, 主要包括: 储输管道和容器用钢合金成分及冶炼、轧制和热处理工艺优化; 调控钢中夹杂物尺寸、形貌、类型和分布, 控制带状组织和有害氧化物; 评估并优化焊材、焊接工艺下的焊缝和热影响区在氢环境下的力学性能, 改良储输管道、储存容器和管路用钢焊接工艺, 研究母材合金成分、焊材成分和焊接工艺对焊缝热影响区氢脆性能影响规律; 制定包含管道母材和焊接接头氢相容性的管道材料产品要求规范。

关键词: 输氢管线钢; 抗氢脆性能; 管道服役安全

中图分类号: TG142.1

文献标识码: B

文章编号: 1009-5438(2024)05-0055-06

Brief Overview on Development Opportunities and Challenges of Pipeline Steel for Hydrogen Transport

Wang Han-tong¹, Zheng Wen-yue¹, Wen Qi-yun¹, Su Cheng², Lu Bin^{2,3}

- University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China;
- Technical Center of Inner Mongolia Baotou Steel Union Co., Ltd., Baotou 014010, Inner Mongolia Autonomous Region, China;
- Beijing Baotou Steel Technology Co., Ltd., Beijing 100083, China)

Abstract: In this article, it is firstly introduced the current situations of pipeline for hydrogen transport and hydrogen mixing pipeline for natural gas at home and abroad as well as representative domestic project program of pipeline for hydrogen transport such as the hydrogen transport engineering of “west to east hydrogen transmission” led by Sinopec. Secondly, the relevant international standards for construction as well as operation and maintenance management of pipeline for hydrogen transport are briefly introduced. Finally, the development opportunities of hydrogen resistant pipeline steel are introduced from four aspects, which mainly include optimizing alloy composition as well as smelting, rolling and heat treatment processes of steel for storage and transportation pipeline and container; regulating and controlling size, morphology, type and distribution of inclusions in steel as well as controlling banded structure and harmful oxide; evaluating and optimizing mechanical properties of welding materials, welds with welding process and heat affected zone in hydrogen environment, improving welding process of steel for storage and transportation pipeline, storage containers and pipeline as well as studying the effect laws of alloy compositions of base metal, compositions of welding materials and welding processes on hydrogen

embrittlement of weld heat - affected zone; establishing requirement specifications for pipeline materials and products including hydrogen compatibility of base metal of pipeline and welded joints.

Key words: pipeline steel for hydrogen transport; hydrogen embrittlement resistance; safety of service for pipeline

为支持我国输氢管道的大规模发展,亟需系统地研究管线钢的抗氢脆性能及氢相容性与钢材组织、化学成分之间的内在关系,明确管道材料中杂质成分、轧制工艺以及焊接工艺对钢材母材和焊接区域抗氢脆性能的影响机制,这些工作将为保障氢能储输装备安全性奠定基础。在大规模、长距离的氢气输送领域,目前的输氢管道几乎完全为低碳钢管材,尽管奥氏体不锈钢具备出色的抗氢脆性能而备受青睐,然而,较高的成本门槛却成为制约其广泛应用的关键因素。

目前国内外输氢行业急需解决的问题有几个方面,包括相关材料性能在氢压下劣化的劣化评估标准不完善、测试条件和管道服役工况不符、对管道材料性能与组织要求不明确、管道设计参数缺少服役工况下的考核验证、管道断裂安全边界评估方法不完善等等。比如,缓慢的加载速率导致局部氢积聚,加重氢脆效应。现有氢相容性测试标准没有充分考虑实际服役条件下可能出现的缓慢加载情况,因此有关断裂韧性评估测试中加载率的选定方面有可能出现非保守现象。

研究者提出了多个氢脆机理来解释金属材料的氢脆失效行为,主要分为裂纹尖端塑性变形和原子键能两大类。前一类最为接受的机制是氢增强局部塑性(HELP, Hydrogen - enhanced localized plasticity mechanism)^[1],它主要描述了氢原子增强位错迁移率的过程,无论是在脆性还是延性的裂纹尖端都会产生一个高度局部化的塑性区域,导致材料应变局部化。这种现象是通过 TEM 原位观察到,并且发现即使在较低应力水平下,氢原子通过促进位错的发射,并通过屏蔽位错线周围的长程弹性应力场,减少位错之间的交互作用。随着低碳钢和微合金钢中氢浓度的增加,金属内滑移台阶高度和滑动间距将增加,应变主要集中在狭窄的滑移带中,当整体应变较小时,局部塑性应变可能达到屈服点,导致氢裂纹形核。后一类机制以“弱键理论”(HEDE, Hydrogen - enhanced decohesion mechanism)为代表^[2],氢原子降低铁原子之间的结合力,即金属键弱化。这种原子间键强度的降低与氢降低表面能的效果相同,被吸收的氢可以降低表面能和塑性变形所需的能量。

目前基于材料计算的氢脆机理的研究也在国内外受到很大的关注。

1 掺氢和纯氢管道国内外现状

美国在 1950 年以前,曾大面积使用合成煤气(所谓的 Town Gas),其中含有 30% ~ 50% 氢气。20 世纪 70 年代,夏威夷天然气公司开始利用当地炼油厂的副产品氢气转化成一个工业园的合成天然气(SNG),管道中合成气大约有 12% 的氢气。到目前为止,这是美国所有城镇天然气公司报告的氢气浓度最高的一例。近期国际上天然气管道掺氢的示范项目汇总见表 1。

表 1 天然气管道掺氢的国际示范项目

项目名称	组织或国家	起止时间	掺氢比例	参考文献
Naturally	欧盟	2002—2006 年	20%	[3 - 4]
VG2	荷兰	2004—2009 年	12%	[5]
Falkenhagen	德国	2012 年	1%	[6]
Hyblend	美国	2020 年	N/A	[7]
GRHYD	法国	2018 年	6% ~ 20%	[8]
HyDeploy	英国	2018 年	20%	[9]
SNAM	意大利	2019 年	5% ~ 10%	[10]
HypSA	澳洲	2019 年	5%	[11 - 12]
朝阳可再生掺氢	中国	2019 年	3%	

GRHYD(法国)和 HyDeploy(英国)项目氢气体积分数都高达 20%。英国 HyDeploy 的输氢管道全长 16 km,运行压力 5 MPa,将氢掺入当地低热值天然气管网中。大部分天然气网络为高密度聚乙烯管(HDPE),PE 管相对钢质管道的氢扩散系数较高,该管道在纯氢或 20% 混合气体中并没有发现其机械性能降低。

SNAM 项目(意大利)将氢和天然气混合到国家天然气输送网络,主要研究掺氢天然气与发电厂涡轮发动机、用户设备的兼容性。目前 SNAM 共经营 32 500 km 天然气管网系统,地上管道运行压力最高为 7.5 MPa。2019 年 4 月 SNAM 在其示范管段将 5% 氢气混入天然气,每年可以输送 35 亿 m³,2020 年底将掺氢体积比提高至 10%。美国的天然气分布网包括 1 933 610 km 的输气管道和 600 万条配气

管道。钢管和聚乙烯塑料管是主要管道材料。输气管道和配气管道中的大多数钢管都有涂层和阴极保护。长距离输气管道是钢制的,传输压力在 4.14 ~ 8.27 MPa,应力水平根据管段的级别不同而不同。在低压配送管道中,PE 管道由于其较低的建设和维护成本,取代了老化的钢铁管道。它们的工作压力范围在 0.41 ~ 0.69 MPa,应力水平小于材料屈服强度的 10% (10% SMYS)。目前,法国液化空气集团 (Air Liquid) 等公司在老旧管道改输氢气评估方面具有多年的工程经验,2019 年世界上第一条由天然气管道改造而成的氢气管道在 Dow Benelux 和 Yara 之间投入使用并运行多年。

目前我国有超过 20 万 km 的油气保障能源供应管线,预计 2030 年成品油消费量达到 3 亿 t 的峰值,2040 年天然气消费量达到 6 500 亿 m³ 的峰值。但随着国家“双碳战略”的提出,2060 年实现碳中和后,天然气消费需求降为 4 500 亿 m³ 左右。

由中国石化牵头的“西氢东送”输氢管道工程是我国石油天然气“全国一张网”方案一个重点工程。这个全长 400 多 km 标志性输氢管道的建设将意味着我国氢气长距离输送技术取得了重要突破。此工程将需要 5 万 ~ 6 万 t 高质量管线钢管。长庆油田乙烷制乙烯副产氢百公里长距离输送管道是另一个具有挑战性工程,管道掺氢最高比例可达 84%。西部管道所在的新疆维吾尔自治区,在《自治区氢能产业发展三年行动方案(2023—2025 年)》等文件指导下,中国华电新疆公司、国家电投等多个发电、煤化工公司在乌鲁木齐、吐鲁番、鄯善和哈密

多地部署制氢加氢站等项目。中国华电新疆公司正在筹建的“高效率碱性电解槽及制氢加氢运输线路一体化”工程,计划在达坂城化工园区建立风力发电制氢装置,替换乌鲁木齐五个发电厂的燃煤重卡所使用的柴油燃料,2024 年产能为 1 800 t/a,并陆续达到一期年产 1 万 t 氢气的目标,预计 2024 年底或 2025 年初投产。

在管道利旧方面,鄯乌线管线全长 313 km,管道设计压力为 3.5 MPa,管径为 457 mm,壁厚为 6 mm,材质为 X52 (L360),设计输量为 6 亿 m³/a。鄯乌线管道材质钢级相对较低,设计压力较低,与氢气相容性好,具备实现中低压输送氢气的良好条件。ASME B 31.12—2023 推荐使用 X42、X52 等低强度管线钢输送氢气。

2 天然气管道标准

早期天然气管道一般采用 C、Mn、Si 型的普通碳素钢,如 20G 钢、L245 钢,其强度级别低于 X52 (L360) 管线钢。钢中所存在的微观缺陷、夹杂物、第二相颗粒以及微孔和氢有化学亲和力,形成“氢陷阱”^[13]。并对氢的扩散速率、氢的溶解度、氢损伤以及氢致开裂产生重要影响,氢陷阱的示意如图 1 所示^[14]。焊接区域的氢致失效现象更为常见,这和焊接时受热不均匀、容易出现恶化组织(比如马-奥相)和复杂的残余应力有关,对氢致脆化敏感性造成不良影响。而在管道制备方面所面临的关键技术问题就包括了管线钢的选材、材料组织与成分的优化、焊口区性能保障等^[15]。

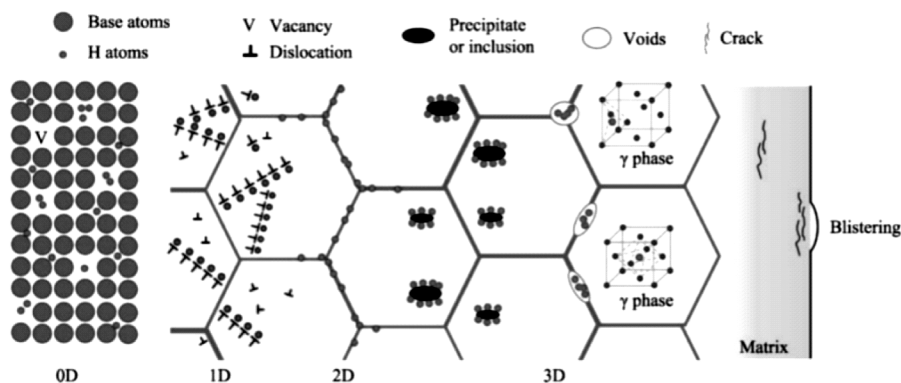


图1 钢中氢的存在位置

本文对相关行业中有关天然气管道建设和运维管理的标准进行了收集,相关标准汇总至表 2。然

而,大量的国内外现行的规范对现有管道的设计和使用提供了有限的指导,其中一个主要缺陷是没有考虑

氢脆机制。现行规范总是假设氢已经进入钢中并导致性能退化,但只有氢原子进入金属基体中才能使氢脆或其他与氢有关的降解机制发生。另一个经常被提出的问题是:在典型的条件下,多少量的氢会进入

管道钢中,并与管道内壁或外部缺陷相互作用。在管道的典型工作温度下,原子氢通过钢的氧化膜进入受到动力学限制。然而,在研究氢气对管道的使用寿命影响方面,目前做的工作还比较有限。

表 2 现行天然气/氢气管道相关标准

标准名称(陆上输送管道)	国家/组织	是否可输氢	是否定义材料需求
BSI PD 8010 - 1 Pipeline systems - Part 1 Code of Practice, Steel pipelines on land (管道系统 - 第 1 部分实施细则,陆地钢质管道)	英国	是	否
ASME B 31.8 Gas transmission and distribution piping systems (输配气管道系统)	美国	否	否
ASME B 31.12 Hydrogen piping and pipelines (氢气管路和管道)	美国	是	是
EN 14164 Petroleum and natural gas industries pipeline transportation systems (石油天然气工业管道运输系统)	欧洲标准化委员会	是	否
NEN 3650/51	荷兰	是	否
ISO 13623 Petroleum and natural gas industries - pipeline transportation systems (石油天然气行业 - 管道运输系统)	国际标准协会	是	否
IGEM/TD/1 Edition 6 steel pipelines for high pressure gas transmission (高压输气用钢制管道)	英国	否	否
IGEM/TD/1 Edition 6 steel pipelines for high pressure gas transmission supplement 2 (钢制高压输气管道补充 2)	英国	是	是
AS/NZS 2885.1 Pipelines gas and liquid petroleum, Part 1: Design and construction (管道天然气和液体石油,第 1 部分:设计和施工)	澳大利亚	否	否
Z662 Oil and gas pipeline systems (油气管道系统)	加拿大	否	否
DVGW G 409, 2020 Conversion of high - pressure gas steel pipelines for a design pressure of more than 16 bar for transportation of hydrogen (高压气体钢质管道改造输送设计压力大于 1.6 MPa 的氢气)	德国	是	是

不同含氢试样裂纹抵抗扩展的能力不同。断裂韧性的降低表示在相同的加载力度下,材料或构件发生失稳断裂的风险增高。随钢材强度级别提高,氢脆敏感性逐渐增加。天然气掺氢导致管线钢氢脆不仅与管线钢级别有关,也与管线的服役环境有关。并且,管线内部的压力波动及外部土壤滑动造成的轴向应力^[16]都有加剧氢致脆化或疲劳失效的可能。

此外,在制造和焊接过程中会引入的微裂纹和残余应力,管道外表面的阴极保护^[17]等因素均会进一步恶化管道的氢脆效应,最终会导致构件发生“突发性”失效。图 2 示意了氢在管线钢中的扩散行为,并展示了在载荷、服役环境等多因素耦合作用下输氢管道可能面临的多重失效风险。

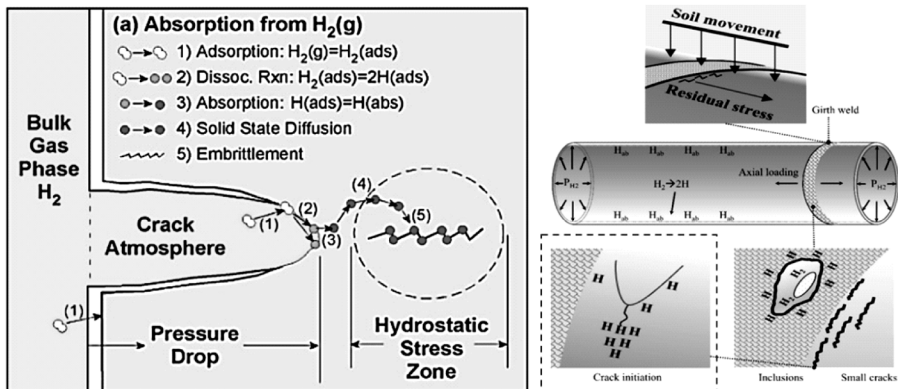


图 2 管道氢致开裂的示意图

3 输氢管线钢研发机遇

目前行业内非常关注抗氢脆管线钢的研发及输氢管线级别的提高,在抗氢脆管线钢优化方面存在巨大机遇。管线钢及其焊缝性能的提高可通过多个途径实现,比如:

(1) 储输管道和氢容器用钢合金成分及冶炼、轧制和热处理工艺优化。在合金成分设计方面可借助机器学习等技术,通过调控合金成分,严格控制添加元素对低锰低碳钢材力学性能和氢脆性能影响。也可通过添加稀土、Mg、Nb、V 和 Ti 等元素,以提高钢材综合服役性能,尤其是服役过程中的抗氢脆性能。当运行环向应力超过 40% SMYS, API 5L PSL2 标准限制了钢的碳含量(0.07%)、硫含量(0.007% ~ 0.01%)、磷含量(0.015%)、碳当量,并要求夏比冲击功大于或等于公式(1)的计算值。

$$CVN = 0.008(rt)^{0.39}\sigma_h^2 \quad (1)$$

式中: CVN 为全尺寸夏比冲击功(0 °C), J; r 为管道半径, mm; t 为管道壁厚, mm; σ_h 为设计压力下管道的环向应力, MPa。

(2) 在杂质控制方面,通过炼钢、连铸和轧制参数优化,调控钢中夹杂物尺寸、形貌、类型和分布,控制带状组织和有害氧化物,进一步提高管线钢力学性能和抗氢脆性能,从而满足客户要求工况下的力学性能要求。ASME B 31 G. 12 标准中对夹杂物形状、微观结构及钢材的断裂韧性提出了要求。为获得更高的断裂韧性,钢材横截面方向的显微组织呈均匀分布的多边形铁素体和针状铁素体,推荐使用碳锰微合金钢(HSLA),控制晶粒度小于等于 ASTM 9 级以上,带状组织不应大于 1.5 级。不同氢压条件直接导致了氢在钢中的溶解度差异,在此方面,可通过溶液充氢和气态氢气充氢试验,获得不同氢压下钢的氢溶解数据,并利用高端分析技术,分类表征可扩散氢和氢陷阱组织中氢分布,以便评估不同氢压下钢中氢溶解度和氢分布对钢材氢脆性能的影响。

(3) 与管道母材相比,焊接接头各热影响区存在显著的组织差异,极易存在对氢脆高度敏感的组织,对管道输氢安全造成严重威胁。因此,焊缝与氢相容性评价是管道氢气适用性评价的重点。焊缝的类型包括制管焊缝和建设施工中的环缝。对材料分别开展氢气和惰性气体环境下的慢拉伸、疲劳、裂纹扩展速率或者断裂韧性测试等,可定量分析材料的氢

致性能损失率,这些方法也已列入 GB/T 34542. 2、ISO 11114 - 4 等标准中。在储输管道、储存容器和管路用钢焊接工艺及优化方面,可根据钢的使用工况和焊接特征,开展不同焊接材料和焊接方法研究,如埋弧焊、电阻焊等焊接技术对比试验,采用 Gleeble 热模拟试验和热力学计算等手段,评估各焊材、焊接工艺下焊缝和热影响区的力学性能。通过评估焊接优化工艺部件的氢相容性,可确定适用于氢能装备的焊接材料和焊接工艺参数。对于焊接接头,焊接热影响区粗晶区为最薄弱区域,其显微组织、力学性能和氢脆敏感性受母材合金成分和焊接热输入影响。通过钢材碳当量控制,微量合金元素优化,工艺参数优化,可提高氢相容性;同时开展母材合金成分、焊材成分和焊接工艺对焊缝热影响区氢脆性能影响研究。

(4) 储输管道母材和焊接接头氢相容性要求指标制定。通过充氢慢应变速率拉伸(SSRT)、充氢环境下疲劳试验和断裂韧性试验,可评估氢环境失效机制和氢相容性,定量评估管件氢敏感性;通过建立氢-组织-性能互动机制,建立显微组织和氢相容性关系,此类工作目标是制定评估钢材抗氢脆性能的产品要求指标。ASME B 31. 12 标准提出,当管道设计在环向应力超过规定最小屈服强度 40% 的条件下运行时,应指定断裂韧性标准或其他方法来控制裂纹扩展。含缺陷焊接管道和容器的安全评价可以参考采用失效评估图(FAD, Failure assessment diagram)方法,此方面 BS 7910 标准对此方法有专门规定。FAD 方法同时考虑了脆性断裂和塑性失稳,目前已经应用到压力容器、管线、海洋石油平台的安全评定中,但在输氢管道上 FAD 技术和应用相关评估研究有待完善。

参 考 文 献

- [1] Birnbaum H K, Sofronis P. Hydrogen - Enhanced Localized Plasticity: A Mechanism for Hydrogen - Related Fracture[J]. Materials Science and Engineering: A, 1994, 176(1 - 2): 191 - 202.
- [2] Bieganski Z, Ableiter M, Gonser U, et al. A Mechanistic Theory of Hydrogen Embrittlement of Steels[J]. Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie, John Wiley & Sons, Ltd, 1972, 76(8): 848 - 857.
- [3] Tiekstra G C, Koopman F P. The NATURALHY

- Project: First Step in Assessing the Potential of the Existing Natural Gas Network for Hydrogen Delivery [C] // International Gas Research Conference Proceedings; 2008; 1509 – 1518.
- [4] Gahleitner G. Hydrogen from Renewable Electricity: An International Review of Power – to – gas Pilot Plants for Stationary Applications [J]. International Journal of Hydrogen Energy, Pergamon, 2013, 38(5): 2039 – 2061.
- [5] Kippers M J, De Laat J C, Hermkens R J M, et al. Pilot Project on Hydrogen Injection in Natural Gas on Island of Ameland in the Netherlands [C] // International Gas Union Research Conference; 2011: 19 – 21.
- [6] Ozturk M, Dincer I. A Comprehensive Review on Power – to – Gas with Hydrogen Options for Cleaner Applications [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2021, 46(62): 31511 – 31522.
- [7] Topolski K, Reznicek E P, Erdener B C, et al. Hydrogen Blending into Natural Gas Pipeline Infrastructure: Review of the State of Technology [EB/OL]. [2020 – 05 – 12]. <https://www.nrel.gov/docs/fy23osti/81704.pdf>.
- [8] Quarton C J, Samsatli S. Should We Inject Hydrogen into Gas Grids? Practicalities and Whole – System Value Chain Optimisation [EB/OL]. [2021 – 07 – 11]. <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S030626192030684x>.
- [9] Isaac T. HyDeploy: The UK ’ s First Hydrogen Blending Deployment Project [J]. Clean Energy, Oxford Academic, 2019, 3(2): 114 – 125.
- [10] Snam. hydrogen blend doubled to 10% in Contursi trial [EB/OL]. [2020 – 01 – 08]. https://www.snam.it/en/Media/news_events/2020/Snam_hydrogen_blend_doubled_in_Contursi_trial.html.
- [11] Hartley P G, Au V. Towards a Large – Scale Hydrogen Industry for Australia [J]. Engineering, Hydrogen Knowledge Centre, 2020, 6(12): 1346 – 1348.
- [12] Djukic M B, Bakic G M, Zeravic V S, et al. Towards a Unified and Practical Industrial Model for Prediction of Hydrogen Embrittlement and Damage in Steels [C] // Procedia Structural Integrity; Elsevier B. V. 2016: 604 – 611.
- [13] Zhou H, Zheng W. Effects of Tempering Temperature on the Precipitation Behaviors of Nanoparticles and Their Influences on the Susceptibility to Hydrogen Embrittlement of a Cr – Mo – V Steel [J]. International Journal of Hydrogen Energy, Pergamon, 2024, 50: 254 – 269.
- [14] Sun B, Zhao H, Dong X. Current Challenges in the Utilization of Hydrogen Energy: A Focused Review on the Issue of Hydrogen – Induced Damage and Embrittlement [EB/OL]. [2022 – 09 – 16]. <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S030654792146891>.
- [15] 周桂娟, 童志, 陈晓华, 等. X80 管线钢焊接与焊缝开裂影响因素研究进展 [J]. 材料导报, 2022, 36(2): 168 – 176.
- [16] Wang H, Zheng W. Research and Demonstration on Hydrogen Compatibility of Pipelines: A Review of Current Status and Challenges [J]. International Journal of Hydrogen Energy, Pergamon, 2022, 47(66): 28585 – 28604.
- [17] Zhang C, Zheng W. Electrochemical Potential Dependence of SCC Initiation in X60 Pipeline Steel in Near – Neutral pH Environment [J]. Journal of Materials Research and Technology, Elsevier, 2023, 27: 4950 – 4961.