含硫化物液态烃球罐防止应力腐蚀开裂的 ZARE 技术在

中石油炼化分公司的应用与实践

大连天凡防腐技术有限公司

联系人：彭如玫

摘要：针对含硫化物的液态烃球罐在国内石化领域检测发现的大量腐蚀裂纹，提出一项具有针对性的防止球罐引力腐蚀的一项专有 ZARE 技术，旨在预防和降低液态烃球罐发生应力腐蚀开裂的使用风险，提高球罐的安全使用寿命，消除炼化企业的一个设备管理瓶颈，ZARE 技术填补了国内球罐防腐的一个空白并已在中石油内部炼化企业推广使用，取得了初步的成效，该技术有望在国内炼化企业大量推广使用。

关键词：液态烃 硫化物 球罐 应力腐蚀 ZARE 推广

液态烃球罐在国内炼化行业大量分布，一个千万吨炼厂球罐数量一般在 30-40 台左右，各炼化企业每 1-5 年不等安排球罐检测检验，均不同程度检测出大量的腐蚀裂纹或微裂纹，严重威胁着各炼化企业的生产安全，由于球罐发生应力腐蚀开裂无任何征兆，具有隐蔽性、突发性的特点，所以一旦发生腐蚀泄露，其造成的后果往往具有灾难性的，尤其是近年来国内炼制进口含硫原油比重的加大，球罐发生应力腐蚀开裂的事件呈逐年上升的趋势。1988 年美国NACE成立了专门研究湿硫化氢环境下腐蚀设备发生SSCC的专题组-T-8-6a，在受检的 5000 台压力容器中，26%发现腐蚀裂纹，针对液态烃球罐而言，H_2S含量低于 50μg／g，发生应力腐蚀开裂的几率也高达 17%。[1]基于以上因素,含硫化物的液态烃球罐的检验为各炼化企业所重视，每年花费大量经费对球罐进行检测。

1 液态烃球罐发生应力腐蚀开裂简析

钢在某些介质环境下使用时会产生应力腐蚀开裂（即SCC），钢的强度越高，对应力腐蚀越敏感。常见的应力腐蚀环境主要有湿H2S、无水液氨、硝酸盐、碳酸盐、氢氧化物、氰化物和二氧化碳等 8 类。在炼油生产中，随着硫含量的增加，湿H_2S应力腐蚀开裂尤为严重。

我国压力容器用钢相当多数采用的是低合金高强度钢，目前对低合金高强度钢尚没有统一的定义。一般认为在低碳钢的基础上添加合金元素总量不超过 5%的为低合金钢。材料标

准抗拉强度值下限不小于 540Mpa，满足上述两要求的压力容器用钢，称之为低合金高强度钢。一般情况下低合金高强度钢主要包含两大类：Cr-Mo 钢和 16MnR，16MnR 是目前国内应用最多的压力容器用钢。国内外对于液态烃球罐研究最多的还是以硫化氢腐蚀为主，本文就以硫化氢为腐蚀介质对球罐发生硫化物应力腐蚀（简称 SSCC）为代表进行阐述。

当硫化氢与液相水或含水物流共存时，就形成湿硫化氢腐蚀环境。钢在湿硫化氢环境中的腐蚀反应过程可以表示如下：

当硫化氢与液相水或含水物流共存时，就形成湿硫化氢腐蚀环境。钢在湿硫化氢环境中的腐蚀反应过程可以表示如下：

水溶液中所含的 H2S 通常离解为：

$H_2S \rightarrow H^+ + HS^-$

阳极反应为：$Fe + HS^- \rightarrow FeS + H+ + 2e-$

阴极反应为：$2H^+ + 2e- \rightarrow 2Had \rightarrow H_2$

↓

2Hab（渗入金属内部）

式中；Had——吸附氢；

Hab——吸入氢。

总反应：$Fe + H_2S \rightarrow FeS\downarrow + H_2\uparrow$

↓

2H（渗入金属内部）

硫化氢应力腐蚀破坏，是金属的阳极溶解导致开裂和阴极氢脆型共同破坏这两种方式联合作用的结果，其中氢的脆性破坏起主导作用。

钢铁在H_2S水溶液中，不只是由于电化学反应生成FeS而引起的硫腐蚀，而且渗入钢中的氢原子一部分分散在金属晶格内，另一部分向金属缺陷处扩散聚积，并形成氢分子。而这些氢分子不易从钢中逸出，使钢发生永久性的损伤。由于氢分子的不断聚积，巨大的内应力致使钢材分层、鼓泡、甚至开裂。同时，由于焊接过程中不可避免地残存有缺陷，又极易诱发焊缝的晶间腐蚀和缝隙腐蚀，对焊缝附近产生破坏作用。

当pH值大于 6 时，钢铁表面为FeS覆盖，有较好的保护性能。但由于存在CN^-，溶解了FeS保护层，加速了腐蚀反应的发生：

$FeS + 6CN^- \rightarrow [Fe(CN)6]\ 4- + S2-$

$[Fe(CN)_6]^{4-} + 2Fe^{2+} \rightarrow Fe_2[Fe(CN)_6]\downarrow$

2　液态烃在液态烃球罐湿硫化氢环境中腐蚀开裂的调查及危害

湿硫化氢定义按照我国《压力容器安全技术监察规程》定义为

（1）温度≤（60+2P）——P 为压力 Mpa（表压）

（2）H2S 分压≥0.00035Mpa

（3）介质中含有液相水或处于露点温度以下；

（4）PH 值＜9 或有 HCN 存在。

湿硫化氢环境下的腐蚀开裂，是指水相或含水物质在露点以下形成的水相与硫化氢共存时，在介质与外力（含内部组织应力及残余应力）协同作用下所发生的开裂。一般认为，湿硫化氢腐蚀引起开裂主要有四种形式：氢鼓泡（HB）、氢致开裂（HIC）、应力导向氢致开裂（SOHIC）、硫化物应力腐蚀开裂（SSCC）。

液化石油气（LPG）球罐由于储存介质具有易燃、易爆等特点，一旦发生事故其后果十分严重。2010 年 1 月 7 日兰州石化 303 厂 316 烃类罐区发生爆炸，随即起火。爆炸事故造成了 6 人遇难，1 人重伤，5 人轻伤 。2010 年 5 月，中石油兰州某石化公司的 1000 立方丁二烯球罐检测发现赤道板 C10~C14 焊缝中间板木材发现连片鼓包，鼓包最大面积为 2.4 平方米，最大直径为 130mm，经检测为硫化物应力腐蚀开裂所致，由于球罐损伤严重，做判废处理[2]。大庆某石化公司炼油厂由于球罐裂纹频繁，每年也几乎都检验处腐蚀裂纹。[3]。中石油大连某石化公司 2011 年 6 月，承装 70%丙烷 Q-5 号球罐（1000 立方米）检测发现若干处腐蚀裂纹，该球罐材质为 SPV36N，该球罐在两年前的检验没有发现腐蚀裂纹。

液化石油气（LPG）球罐在使用时，因储存介质环境所造成的腐蚀破坏是经常发生的，它使球壳表面受到破坏，产生腐蚀坑、沟糟甚至裂纹，使钢材的力学性能恶化，导致球罐失效。LPG 球罐由于储存介质具有易燃、易爆等特点，一旦发生事故其后果十分严重。

国内大量报道：加工高硫原油是导致球罐大量产生应力腐蚀裂纹的主要原因。

3　防止球罐发生硫化物应力腐蚀（SSCC)的防腐对策

为防止液态烃球罐使用中发生硫化物应力腐蚀开裂,国内各大炼化企业和科研院所等做了大量的工作也取得了一些成效,比如在球罐制造、控制球罐用钢的 S 和 P 的含量、严格把控球罐用钢的显微组织、硬度、合金元素和热处理，加强工艺过程硫化物含量的控制等方面，总结了大量的成功经验，但在探索寻求球罐防止硫化物应力腐蚀开裂的具体措施上，大连西太平洋石化公司由于是国内炼制中东含硫原油最早的合资企业，在球罐防腐治理上，经过七年的探索和使用，采取的 ZARE 技术应用液态烃球罐防腐，成效显著，尽管开工后的十几

年一直炼制中东含硫原油，由于球罐防腐处理方法得当，一直没有出现腐蚀裂纹情况发生，即便是制造期间存在的旧的裂纹，采取 ZARE 技术有的历次检验中，均未法向腐蚀裂纹出现扩展现象，腐蚀裂纹或硫化物应力腐蚀开裂问题得到了很好的控制。

3.1 ZARE 涂层的成分及防止应力腐蚀的原理

3.1.1 ZARE 合金层是通过阴极保护和成膜防护防止钢铁基体腐蚀， ZARE 合金喷涂在钢基体表面形成一层致密的保护膜，屏蔽腐蚀介质，防止金属腐蚀。当覆盖层产生针孔、裂纹等缺陷时，覆盖层优先腐蚀产生保护电流。

3.1.2 ZARE合金层中含有活泼金属，和氧有极高的亲和力，在空气中其表面迅速生成一层致密的三氧化二铝、保护膜，能耐大多数的酸碱盐和溶剂的腐蚀，有着良好的耐硫、硫化氢腐蚀性能，但是阴极保护效果较弱，主要是由于生成的三氧化二铝（Al_2O_3）薄膜使覆盖层电极电位升高。

3.1.3 ZARE 合金层中一种元素在含硫化物的介质中，其保护膜易被破坏，失去保护作用但其腐蚀产物体积膨胀 3~4 倍，有利于封闭合金层，起到保护作用。

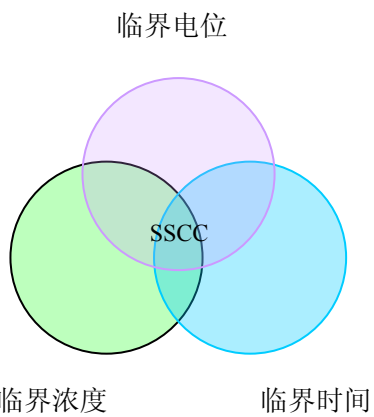
3.1.4 由侵蚀性阴离子HS^-、Cl^-吸附在合金表面的缺陷位置形成活化点而开始引起点蚀。随着点蚀的发展，活化点周围的金属元素开始溶解，而固溶于ZARE的其他金属元素也随之溶解，不同，电位高的金属元素置换沉积在钝化膜表面，破坏了钝化膜的致密性，促使合金进一步溶解。

3.1.5 ZARE 中的活性金属元素含稀土元素可增加合金活性，含有稀土元素的 ZARE 合金层能与硫产生强烈反应生成稳定的硫化物，减少或消除了对铁金属的腐蚀，且不会生成疏松的 FeS 锈层。

3.1.6 ZARE中不同金属合金化过程中产生的析出相，由于H_2S、HS^-、Cl^-吸附形成点蚀活化点，使得析出相周围Al基体活化溶解。

3.1.7 ZARE 合金层中不同金属微粒之间构成网络硬构架，阻止、阻滞了活性最强的金属元素腐蚀产物的流失，且先腐蚀的金属元素腐蚀产物基体膨胀（3-4 倍），还可以将活性较低的金属元素小孔以及电弧喷涂过程形成的多孔组织堵住，使得合金层更加致密，好上加好。这也就是所谓的“固定床效应”。

3.1.8 最重要的是 SSCC 金属材料发生应力腐蚀开裂存在三要素：临界电位、临界浓度、临界时间）。见图 1。



ZARE 涂层提供的外加电流使得球罐本体的电位小于临界电位，使产生应力腐蚀的三要素缺位临界电位这一必要条件，从使在本质上抑制或消除球罐不发生硫化物应力腐蚀（SSCC）。

图 1 SSCC 的三要素

3.2 ZARE 应用于液态烃球罐使用与未采取防腐措施的对比

大庆某石化公司炼油厂气体原料车间球罐，2009 年 10 月份检验，球罐 QW-2、QW-5 打开后锈蚀非常严重，检测公司理化检测时在 QW-2、QW-5 焊缝热影响区发现裂纹，球罐 QW-2 在焊缝热影响区共发现裂纹 14 条。 QW-5：共计 4 条环焊缝，在每条环焊缝热影响区都发现存在断续裂纹，几乎涵盖整个球罐环焊缝。部分环焊缝上下热影响区均发现裂纹。2010 年 10 月，5#球罐采用 ZARE 防腐，2#球罐未采取 ZARE 技术防腐，经过半年使用，到 2011 年 3 月份重新检验，5#球罐未发现裂纹，未做 ZARE 技术的 2#球罐则发现 20 多条新裂纹，对比明显。

4 ZARE 技术的意义和应用前景

目前，ZARE 技术应用于球罐防腐，已被中国石油炼化分公司所推广，在几次的防腐会议上，中石油炼化分公司的肯定。并已在中石油、中海油等数十个炼化企业得到推广实施。

ZARE 技术以较小代价，换来的安全效益和实现球罐在含有硫化物等腐蚀介质中的本质安全、降低球罐使用风险，提高球罐使用的本质安全，延长球罐的安全使用寿命，大大降低球罐发生 SSCC 的风险等级，为企业消除设备管理瓶颈提供了一套可靠的保护方法。

我们国家原油依存度已到达 50%以上，其中进口部分的高硫原油部分占到 58%，含硫原油占 30.8%，H_2S腐蚀几乎伴随着炼油的全过程，这其中尤以低温湿H_2S腐蚀以不可预见性，成为炼油及储存液化气过程最大的腐蚀隐患，因此解决好储存含H_2S球罐的腐蚀有着深远的意义。

一般 1000 万吨的大型炼厂含硫化物球罐数量在 20-30 台左右（各大炼厂的功能性及设计单位的不同会有所差异，这里只是进行估量），初步推断中国石油的炼油像大庆石化、吉林、抚顺、辽阳、兰州、独山子等近三十家炼化企业，球含硫化物球罐数量大约在 500 台左右，按照美国NACE的调查H_2S含量即便是小于 50mg/L的安全参考值,仍有 17%的开裂率，则潜在发生SSCC的概率球罐再 85 台左右，这个数据是令人寝食难安的。

液化气球罐如果发生像 2010 年 1 月 7 日兰州石化爆炸大伙导致 6 人死亡，其经济财产损失时难以准且估量的，球罐直接经济损失、间接损害以及人身伤害事故，对企业的人心

和信誉的损失也难以用数字来表述。

作为一个现代化炼化企业，实现安全生产时第一要素，经济效益是建立在可靠的安全保障的情况进行的。

从大量的国内外球罐防止应力腐蚀开裂的调研和报道分析，ZARE 属于独创性技术，至少在国内处于技术领先水平，在今后的工作中仍需要密切跟踪发现新问题，再建议完善，再上台阶，为中国炼化企业球罐、轻质油罐的防腐探索出一条成功之路。

参考文献

[1] 张英梅，张爱民，汤建美.湿硫化氢对压力容器的腐化检测.石油知识[J].2006,7(6):21

[2] 张健，周文远，曹维国.球罐硫化氢损伤及防护措施.石油化工腐蚀与防护[J].2011,28(增刊 1).36~37

[3] 李志军等.稀土合金防护层在液化气球罐中的应用.[J].《炼油与化工》2011.02,第 22 卷.10~13