液化石油气球罐内壁腐蚀与防护

王巍

（大庆石化公司，黑龙江大庆 163711）

内容提要：介绍了液化气球罐内壁腐蚀情况，通过分析是因球罐内壁存在 SSCC 腐蚀环境，造成球罐内壁焊道的热影响区出现裂纹，影响球罐的安全使用。介绍了采用钛纳米高分子合金涂层可以解决球罐内壁 SSCC 腐蚀的问题。重点对球罐内壁防腐涂装的施工工艺及技术要求、施工过程进行了介绍。

关 键 词：球罐；焊道；SSCC；钛纳米高分子合金途层；防腐；施工

Corrosion protection on the inside wall of spherical tank with liquefied petroleum gas

Wei Wang

(Daqing petrochemical Company, Daqing, Heilongjiang, 163711）

abstract: This paper introduces the corrosion situation on the inside wall of spherical tank with liquefied petroleum gas. The corrosion reason is the SSCC corrosion environment. This will cause the welding track cracking and affect the safety usage of the tank. The ti-nano material can solve the corrosion on the tank. The construction, technology requirements and process are also introduced in this paper.

keywords: spherical tank, welding track, SSCC, ti-nano coating, anti-corrosion, construction

1. 球罐使用情况蚀

球罐在使用过程中具有较好的力学性能,作为存储液化石油气的储罐在石化行业储运系统中应用较广泛。由于液化石油气火灾危害性属于甲 A 类别,事故危害及后果十分严重，故一直受到国家相关监督部门和各行业的高度重视。近几年,石化系统中发生的几起球罐腐蚀破坏事件或在检测中出现过裂纹现象,使得球罐使用和监督单位对球罐的运行环境全面分析和过程状态管理更加重视。

一般球罐储存的液化烃主要组分是 C3 和 C4 轻烃类及其混合物,如丙烷、丙烯、异丁烷/异丁烯、未反应碳四、轻烃混合物等液化石油气。随着我国加工原油含硫量越来越高,加工过程中腐蚀物产物对设备影响越来越大。所以说球罐在使用过程中在焊道或焊道热影响区出现裂纹或穿透性裂纹时有发生，严重影响了球罐的使用寿命，威胁企业的安全生产。

2、开裂原因分析

2.1 易产生湿 H_2S 应力腐蚀开裂（SSCC）腐蚀环境

同时符合以下各项条件时即为 **SSCC** 环境[1]。

⑴ 温度≤（60+2P）℃，P 为工作压力（表压，MPa）；

⑵ H_2S 在常温水中的溶解度约 10PPm；

⑶ 介质中含有液相水或处于露点温度以下；

⑷ pH 值小于 9 或介质中有氰化物存在。

水中 H_2S 浓度含量，一般球罐均超过 10ppm，其他各项指标也是在上述条件中。所以说一般球罐的使用情况均符合以上的条件，存在 **SSCC** 腐蚀倾向。

另外，球罐常用低合金钢处在容易发生腐蚀破坏的湿硫化氢环境中，导致硫化物应力腐蚀破裂、氢诱导裂纹和氢鼓泡等与氢有关的损伤的发生，威胁着球罐的安全运行。

2.2 原因分析

SSCC 在工程上是一种常见的严重破坏现象，是由于在金属表面上进行的硫化腐蚀过程中产生了氢原子而发生的氢应力开裂。是石油化工等领域危害极大的一种设备失效形式。

氢致开裂是在应力引导下，在夹杂物与缺陷处因氢聚集而形成成排的小裂纹沿着垂直于应力的方向发展。它通常发生在焊接接头的热影响区及高应力集中区，如接管处、几何突变处、裂纹状缺陷处或应力腐蚀开裂处等。湿硫化氢对容器的损伤过程如下[2]：

硫化氢在水中逐步发生水解反应：

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

$HS^- \leftrightharpoons H^+ + S^{2-}$

水解后的硫化氢水溶液与钢的表面接触发生电化学反应，反应过程如下：

阳极反应：$Fe = Fe^{2+} + 2e$

阳极反应反应产物为：$F^{2+} + S^{2-} = FeS$

阴极反应：$2H^+ + 2e = 2H$（渗透）

总反应为：$Fe + H_2S = FeS + 2H$（渗透）

在湿硫化氢环境中钢发生电化学腐蚀过程中产生的氢原子进入钢中，并在钢的内部缺陷部位(主要是非金属夹杂物与金属基体的界面)聚集成氢分子，使局部压力升高到 10^4MPa。这样会使金属内部缺陷处发生开裂。

为什么说有时硫化氢不超标也会发生湿硫化氢应力腐蚀开裂，因为当球罐长期使用过程中，金属表面因腐蚀而生成锈蚀产物。这些锈蚀产物可以吸收较多的硫化物，使金属表面锈蚀产物硫化物浓度提高。这样就可以发生应力腐蚀开裂现象。也就是说 H_2S 含量为 1ppm 这样小浓度的水中也发现对 SSCC 有敏感性。球罐打开后内壁因腐蚀存在大量的锈蚀产物也证明了这一点。

3、采用钛纳米高分子合金涂料防护依据

通过对炼油厂“钛纳米涂料在酸性水罐上的应用”[3]、“钛纳米涂料在储油罐上的应用”[4]、“钛纳米防腐涂料在炼油厂轻烃储罐上的应用”[5]、“钛纳米防腐涂料在引风机壳体内壁防腐中的应用。”[6]、“节能防腐钛纳米涂层管束应用与涂装” [7]等证明，该防腐材料可以解决球罐内壁的 **SSCC** 腐蚀问题。

钛纳米涂料就是将钛超细化达到纳米级，使其表面活性大大提高。同时将有机物双键打开，形成游离键，两者复合到一起形成化学吸附和化学键合生成钛纳米聚合物。其涂料是以钛纳米聚合物、树脂、固化剂、助剂及少量溶剂组成的双组份涂料。有如下特点：

3.1 抗渗透性强

A 钛纳米聚合物和树脂形成了化学键合和化学吸附，堵塞了填料与树脂间的渗透通道。B 微小的钛纳米聚合物粒子填充到分子空穴中，由于水、氧和其它离子不能透过钛纳米聚合物颗粒本身，只能绕道渗透，这样就延长了渗透路线，起到迷宫效应。C 钛纳米聚合物有包覆有机物层，所以具有抗润湿性，减少毛细管作用抵抗极性介质和离子通过涂膜。

3.2 抗腐蚀性高

A 抗渗透性好，可阻止水、氧和离子的通过，使涂料具有屏蔽能力。B 钛纳米聚合物涂料固化时体积收缩率小，而且游离建和钛的结合状态使分子链柔软便于旋转，可消除内应力，所以钛纳米聚合物涂料的应力很低，涂层内部没有微裂纹，抗开裂、剥离能力强。以上两条提高了防止物理破坏的能力。C 钛填料本身耐蚀性好。D 化学键合与化学吸附作用形成稳定的结构，阻止水、氧及其它腐蚀介质的取代作用，使其不易发生腐蚀反应，提高了防止化学腐蚀破坏的能力。所以这四点决定了钛纳米聚合物涂料具有很好的耐腐蚀性能。

3.3 抗垢性好

A 对于粗糙的表面，能增加液体流动的阻力减少流速速，增加近壁流层的厚度，造成更多的结构核心，有利于污垢的沉积长大。而钛纳米聚合物涂层由于微小纳米粒子的填充作用表面光洁度很高，近壁流层薄不利于结构。B 钛纳米聚合物具有特殊的磁性，能对污垢粒子整形使其排列整齐，不形成垢分子交错穿插的硬垢。因为水经过磁化后不会形成硬垢。C 钛纳米聚合物特殊的化学结构形成亲油憎水表面，排斥污垢粒子，使其不能粘附到涂层表面上，达到防垢的功能。D 具有一定的杀菌功能，可以止菌、藻类微生物附着。

3.4 耐温性好

钛纳米涂层，当温度达到树脂玻璃转化温度时，树脂链接运动由于受钛纳米粒子的化学键合和填充的束缚作用，其自由体积空穴不能增大，仍有良好抗渗透性，使腐蚀因子不易透过。其耐温性能比同基树脂涂料高 50℃以上。例如环氧基涂料的耐温性一般是 80℃，而环氧基钛纳米聚合物涂料的耐温性达到 150℃。

3.5 耐水性好

钛纳米涂料的羟基、醚基及氨基等亲水基，与钛纳米发生化学键合或化学吸附，其极性大幅度下将，此外链接上的钛纳米聚合物有疏水性，这样涂料的整体耐水性大大提高。另外，固化后玻璃化温度的提高、涂层良好的抗渗性赋予涂层优秀耐水性。

4 结构层的选择与施工

4.1 防腐层的选择

根据球罐的实际使用球罐，对内壁进行如下防腐施工见表 1：

表 1 结构层

罐号及容积	防腐等级	涂料名称	采用道数	涂层厚度μm
V102 5000m^3	中等型	底涂层 XK-252 中涂层 XK-252 面涂层 XK-252	底 1 中 2 面 2	底 30 中 90　　总 210 面 90

4.2 施工

4.2.1 底面处理：对于罐内壁进行机械喷砂处理。处理后的金属表面达到国家标准《涂装前钢材表面锈蚀等级和除锈等级》GB8923-88 中 Sa2.5 级（二级）即：“钢材表面应无可见的油脂、污垢、氧化皮、铁锈和油漆涂层附着物，表面应显示均匀的金属光泽，并用吸尘器、干燥洁净的压缩空气或刷子清除粉尘。表面无任何残留物，同时表面有 40 μ m 左右的粗糙度。

4.2.2 涂刷两道底漆：在涂刷前首先用吸尘器把金属表面的灰尘处理掉，同时把脚手架上的灰尘去掉。表面保持干燥。然后涂刷两道钛钠米聚合物涂料，每道漆固化不小于 12 小时。

4.2.3 中间漆一道：当底漆固化 12 小时后，涂刷一道钛钠米聚合物涂料。

4.2.4 面漆两道：中间漆固化小于 12 小时后，涂刷两道钛钠米聚合物涂料面漆，每道漆的固化时间为 12 小时。

涂层施工完后固化 7 天可以投入使用。

5 使用效果与经济分析

该项技术已经在大庆炼油厂轻烃罐 1 座、大庆炼化公司 3 座球罐、锦州石化 8 座球罐 、等球罐应用 5 年以上

5.1 使用效果

使用 3 年后开罐检查，从表面防腐层可以看出表面没有任何变化，防腐涂层整体性完好，涂层表面有光泽，无起皮、起泡、龟裂、脱落等现象。防腐涂层表面没有任何锈蚀产物

附着在表面。

5.2 经济分析

固体含量高：钛钠米聚合物涂料的固含量在 75％以上，而普通的涂料固含量为 35％左右。所以涂覆同等干膜厚度时是普通涂料的 1／2 左右。

比重轻：钛钠米聚合物涂料涂层的比重为 1.17-1.20g/cm^3，其它重防腐涂料涂层比重在 1.50 g/cm^3 以上。因此在干膜厚度相同时，涂覆相同面积的材料所消耗本涂料比其它涂料节省 20－30％。

涂层的干膜厚度：相同的干膜厚度该涂层寿命比普通高两倍以上，也就是说，在要求使用寿命相同的情况下，该材料的干膜厚度可以做到到普通涂料的干膜厚度的 2／3 时防腐性能绝不低于普通涂料。

一般采用该工艺进行防腐蚀，工程总造价为 220 元/m^2。而采用金属热喷涂的方法施工，工程造价一般为 500 元/m^2。这样比热喷涂的方法相比节约工程造价 200 多元/m^2。另外，采用热喷铝或其他喷涂金属涂层的方法，不但工程造价高而且虽然有电化学保护作用，但是使用 3 年以后在焊道溶蚀后的防腐涂层（露出金属表面和焊道）在修复是比较困难的。

建议，根据球罐的腐蚀规律，为解决焊道的湿硫化氢的腐蚀开裂的问题，针对焊道及热影响区的部位采用”钛纳米聚合物焊道专用胶泥“完全可以解决问题，涂刮宽度 300mm。可以保证 10 年内防腐层不会出现问题。提高球罐的使用寿命，这样可以大大节约防腐成本。

6 结论

采用钛纳米聚合物防腐涂层对液化气球罐内壁进行防腐蚀可以有效地阻止和抑制球罐的硫化氢应力腐蚀开裂，为设备安全运行提供了安全保证。

参考资料

1、中国腐蚀与防护学会主编，石油工业中的腐蚀与防护[M]，化学工业出版社，2001 年 10 月，P190

2、肖纪美编著，应力腐蚀下的金属腐蚀[M]，化学工业出版社，1990 年 4 月，P114

3、王巍，钛纳米聚合物涂料在酸性水罐上的应用[J]，管道技术与设备，2005 年第 1 期，P36~38

4、王巍，钛纳米聚合物涂料在储油罐上的应用[J]，全面腐蚀控制，2005 年第 4 期，P12~14

5、王巍，钛纳米聚合物防腐涂料在炼油厂轻烃储罐上的应用[J]，石油化工设备技术，2005 年第 5 期，P63~64

6、王巍，钛纳米聚合物防腐涂料在引风机壳体内壁防腐中的应用 [J]，材料保护》，006 年第 10 期，P71～73

7、王巍，节能防腐钛纳米涂层管束应用与涂装[J]，电镀与涂饰，2009 年第 11 期，P53～55