

# 基于氨水槽罐渗漏分析及预防的研究和应用

罗文

上海宝冶工程技术有限公司

**摘要:** 焦化厂化产车间的氨水槽罐渗漏问题是困扰施工企业与建设单位的一大难题, 渗漏现象普遍且难以处理。由于氨水的不稳定性, 针对其渗漏的维修也十分棘手。本文结合施工现场生产经验与多地实践调研, 对氨水槽罐的渗漏进行原因分析, 总结一系列维修经验和预防措施, 以便于后续焦化氨水槽罐施工。

**关键词:** 氨水; 应力腐蚀; 化学反应; 预防

【DOI】 10.12254/j.issn.2096-6539.2022.17.023

## 一、氨水槽罐渗漏的原因分析

### (一) 母材分析

经过多处实地调研, 焦化厂化产区域的氨水槽罐母材分为碳钢材质和不锈钢材质两种, 碳钢材质的槽罐渗漏现象比较普遍, 通常在使用后1-3个月就已经开始渗漏, 而不锈钢材质的槽罐基本无渗漏现象。如宝武集团梅山钢铁厂、湖北金盛兰冶金科技公司的氨水槽罐为碳钢材质, 渗漏现象十分严重, 相比而言信阳钢铁、安钢集团周口钢铁的氨水槽罐采用不锈钢材质, 均无明显渗漏现象。

上述调研结果表明, 氨水槽罐的渗漏可能与母材选用有关。一般理解下氨水槽罐发生渗漏, 是氨水腐蚀母材导致。然而根据实际情况分析: 一般情况下, 铁和氨水不会发生化学反应, Fe作为还原剂, NH<sub>3</sub>通常也是还原剂, 这二者不会发生氧化还原化学反应。这也是设计单位使用碳钢材质的原因。在试验中, 将Fe放入浓氨水中, 两种物质不会发生络合反应生成铁氧络合物, 这样看来, 氨水腐蚀铁这种说法是不成立的。试验中后续对回流的氨水进行酸碱值测定, 其PH值在5-6左右, 呈弱酸性, 根据继续调研发现, 在冷却的焦炉荒煤气与循环氨水混合时, 因为煤气中含有一定量的H<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>S、HCN和其他的物质成分溶解在循环氨水中时, 而H<sub>2</sub>S、HCN可以与Fe发生化学反应。其化学方程式如下所示:



这样就可以初步判定造成氨水槽罐内壁的腐蚀的原因主要是酸类物质的腐蚀, 鉴于不锈钢材质的耐酸性要优于碳钢材质, 所以建议在氨水槽罐设计过程中, 优先考虑采用不锈钢材质, 避免影响投产后的使用。

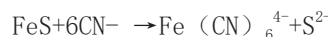
### (二) 化学反应分析

通过对硫化氢、氰化氢与铁所产生化学反应的进一步分析, 以湖北金盛兰冶金科技有限公司的氨水工艺为例, 发现循环氨水冷却煤气时, 煤气中一定量的NH<sub>3</sub>、CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>S、HCN、和其他的物质组分溶解在氨水中, 以

挥发铵盐[(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S、NH<sub>4</sub>CN、(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>]等和固定铵盐[NH<sub>4</sub>Cl、NH<sub>4</sub>CNS、(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>和(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>]等的形式存在于氨水中。

此外, 在煤气净化系统中, 脱硫生产工艺设备装置采用的是利用克劳斯法生产单质硫产品(即硫磺)的工艺, 夹带有H<sub>2</sub>S、SO<sub>2</sub>和SO<sub>3</sub>等含硫气体(克劳斯炉尾气), 这些酸性气体进入到气液分离器前的荒煤气管道中, 在氨水溶液中发生化学反应生成亚硫酸根离子SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>、硫酸根离子SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、硫氰根离子CNS<sup>-</sup>等, 所以在循环氨水溶液中的铵盐含量比采用其他的工艺略高。这酸性离子在循环氨水中的浓度分别为: SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>为0.7~0.9g/L、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>为1.0~1.5g/L、H<sub>2</sub>S为2.0~3.0g/L、HCN为0.1g/L、CNS<sup>-</sup>为1.0~1.5g/L、Cl<sup>-</sup>为1.3~1.5g/L、总氨约5g/L。

在氨水槽罐中, 以上所述氨水中所含的酸性离子等化学介质会发生电离作用, 造成氨水槽罐母材的腐蚀, 且其表现的现象是均匀腐蚀。当pH≥6的时候, 氨水槽罐的内表面为硫化亚铁FeS所覆盖, 这样就会形成一层保护膜, 其腐蚀反应的速率较为缓慢。因为氨水中存在氰离子CN<sup>-</sup>, 并且氰离子和FeS保护膜反应, 其化合产物是络合离子Fe(CN)<sub>6</sub><sup>4-</sup>, 这样就会加速以下化学腐蚀反应的进行:



其中, 络合离子Fe(CN)<sub>6</sub><sup>4-</sup>在水中会继续与Fe<sup>2+</sup>反应生成白色沉淀亚铁氰化亚铁Fe<sub>2</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]。

化学反应方程式为: 2Fe<sup>2+</sup>+Fe(CN)<sub>6</sub><sup>4-</sup>→Fe<sub>2</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]↓(白色沉淀)

在设备停工检修或者氨水中存在氧时, Fe<sub>2</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]与氧接触又会被继续氧化生成亚铁氰化铁Fe<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>3</sub>化合物, 此产物为普鲁氏蓝色。这就是氨水槽罐产生泄漏时其外壁产生普鲁氏蓝色的原因所在。

化学反应方程式为:



在对氨水槽罐排空之后, 修补人员发现槽罐的壁厚有变薄现象, 这种现象正是由于电化学腐蚀的原因造成的, 从而进一步说明在氨水槽罐内部存在着电化学腐蚀这种现象。

### (三) 应力分析

随着进一步的现场观察表明, 在槽罐储存的循环氨水中含有少量的酸离子并不是腐蚀槽罐壁板和底板的主要原因。氨水槽罐发生腐蚀的部位在壁板或底板焊缝位置, 由此可见大部分问题应该是出在焊缝处。当进行焊

接作业的时候，在焊缝的局部位置会产生应力集中。应力因某种介质或某些条件下会发生突然释放，从而引起钢材母材或焊缝表面的开裂，即应力腐蚀。

这样看来导致裂纹产生的必要条件是应力腐蚀：①同时产生腐蚀作用和应力集中；②存在有特殊的腐蚀性的介质，尤其是存在 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{OH}^-$ 、 $\text{HS}^-$ 或 $\text{NH}_4^+$ 离子时，在储罐制造焊缝焊接时产生的残余微应力就能会导致裂纹的产生。氨水中的硫化氢等不仅能引起一般腐蚀，并且在阴极部位发生化学反应生成的氢还会继续向钢材内部进行渗透和扩散，从而会导致氢鼓泡及氢鼓泡的开裂，进而造成储罐钢材的氢诱发裂缝、硫化物应力开裂、和残余应力导向氢诱发裂缝等现象的产生。

其后，经过继续研究发现，当裂缝出现后将会引起缝隙腐蚀，氨水槽罐罐壁和底板的焊缝焊接缺陷及应力集中引起的腐蚀会槽罐内壁处形成较细小的裂纹，留存在槽罐内的介质会将会导致在其内部流动的氨水与滞留在其缝隙内的氨水存在着一定的浓度差，这样就存在着电位差，从而建立了电化学电池，就会在电池的阳极位置发生氧化反应，进而引起缝隙内的金属腐蚀。在电池阴极位置氨水中的 $\text{H}^+$ 离子吸收电子生成 $\text{H}$ 原子，而 $\text{H}$ 原子会继续向金属的内部扩散，集聚在高应力区，即尖端区域，从而导致裂缝位置的尖端变脆会形成更大的裂纹。当存有 $\text{Cl}^-$ 离子时，其情况就会更严重。

#### （四）综合分析

结合以上论述，循环氨水 $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{SO}_2$ 和固定铵盐及挥发铵盐等介质对氨水槽罐有一定的腐蚀作用，但非造成氨水槽罐罐壁和底板泄漏的要因。

正是因为氨水槽内的各种介质腐蚀和各种残余应力相互作用，导致应力开裂，所以说焊接残余应力过高是造成槽罐渗漏的要因。并且酸性介质的腐蚀可加快应力腐蚀的速度，从而产生裂纹，而裂纹内电池电化学反应的进行又会导致缝隙腐蚀的加大。以上三者的联合作用导致氨水槽罐在很短时间就产生液体渗漏的现象发生。

### 二、氨水槽罐罐壁渗漏补焊措施

氨水槽罐渗漏通常出现在罐壁四周，一旦发生渗漏现象后，需立即采取措施进行补救。如若不及时处理，一味听之任之，就可能导致槽罐环形焊缝开裂断开，造成无法预料的重大事故。

#### （一）补焊前工作准备

补焊前进行作业条件确认，焦化厂生产车间确认设备已经泄压、降温及吹扫置换合格，具备检修条件。做到压力卸放不尽停止作业、温度未到常温停止作业、未吹扫置换合格停止作业、未实施能量隔离停止作业、作业风险评价不到位停止作业、作业人员个人防护不到位停止作业、作业人员不清楚本次方案/作业卡内容停止作业、工作内容与许可证内容不符停止作业等。

施工前，由项目技术负责人对所有施工人员进行安

全技术交底工作。施工相关票证已全部办理完毕，同时由施工单位、建设单位、监理单位三方对安全条件进行复检，复检合格后方可作业。

#### （二）施工程序

施工准备→确认具备安全检修条件→罐壁打磨→贴板补焊→焊缝检测→交工验收

#### （三）主要施工方法

- （1）采取罐壁贴板焊接方式进行补焊。
- （2）具体贴板部位及面积，根据渗漏情况而定；
- （3）贴板补焊，贴板厚度5mm，必须避开最薄部位，焊接前将焊缝打磨干净彻底，焊缝50mm范围内，以露出金属光泽为标准。
- （4）贴板应提前卷制，弧度与原储罐相同，贴合间隙不大于1mm。
- （5）焊缝为满焊，焊缝高度 $\leq 5\text{mm}$ ，采取对称隔段焊接方法，第一遍焊接时应对称隔段焊接。第二遍对称焊接剩余隔段部分。焊缝表面不得有气孔、夹渣、飞溅等缺陷。

（6）所有贴板部位由检测中心出具检测报告，根据检测报告按原设计单位要求对储罐进行贴板，先对壁板进行除锈打磨，将壁板上腐蚀锈层清理，贴板补焊时选用的焊条要母材相同，焊接电流不能太大，防止烧穿底板。焊肉不能低于母材。收弧时严禁有弧坑。

（7）为了防止焊接集中罐体变形，焊缝采用对称、断续焊方式，第一遍，对称焊接100mm，间隔100mm，第二遍，对称焊接剩余100mm。在焊接中焊接不得有焊瘤、欠焊、夹渣、漏焊或裂纹等各种焊接缺陷。且焊接必须按照焊接工艺评定和焊接工艺指导书的要求执行。

（8）在焊缝焊接完成后，对焊缝周围用砂轮机等工具打磨干净。在进行MT、RT无损检测前，先进行焊缝外观质量检查，需将妨碍无损检测的焊渣、焊瘤、飞溅物等进行清理干净。焊缝表面应平整，高度不得低于最薄件厚度，并与母材圆弧过渡。

（9）焊缝表面打磨干净，会同建设单位、施工单位、监理单位、设计单位的技术负责人进行外观检查确认，防止漏焊，并签字确认。

#### （四）安全保证措施

- （1）进入施工现场，施工人员根据要求穿戴必须的防护用品。
- （2）设专职安全员1人，负责现场的安全检查监督工作，对各种不安全因素及时督促整改。
- （3）所有人需持证上岗。
- （4）施工点下方应无易燃物、易爆物。施工现场要做好防火和防爆工作，按标准配备灭火器及其他防火专用设备和工器具。
- （5）需交叉作业时，上下要互相照应，不得鲁莽作业。

(6) 电焊把线与照明及一次线电缆等要按规定理顺, 不许相互缠绕。

(7) 用电设备线路必须经常检查绝缘是否良好, 及时检查电器是否符合安全要求, 合格时才能投入使用。

(8) 进入有限空间作业必须提前办理好有限空间作业票, 空气抽样分析合格后方可进入。指派专人监护, 指定联络信号。进出人员严格登记。

### 三、氨水槽罐渗漏的预防措施

#### (一) 材料选用

(1) 母材建议使用不锈钢材料, 进场时具备质量合格证明书, 并按要求符合设计文件的规定。

(2) 钢板、焊条应符合现行国家标准的有关规定。

(3) 如果要采用全新母材和焊接材料, 必须掌握科学标准, 开展与之相关焊接工艺试验, 确定焊接性能和技术后, 进行焊接工艺评定, 应该编制较为详尽的《焊接作业指导书》指导现场作业, 做好焊条管理, 加强防潮、防雨、防油以及防霜等相关工作, 焊条质量满足不了使用要求则不能应用。焊条、焊剂在焊接之前必须采用焊条烘干箱进行烘干, 在应用中保持干燥, 在现场施工中必须把焊条放到保温筒中, 烘干结束后的碱性焊条次日应该重新烘干, 其次数不能高于2次, 焊丝在应用前必须把表面油污、锈蚀及时处理干净。

#### (二) 焊接要求

(1) 从事氨水槽罐焊接的焊工, 其资质证书必须符合, 并在有效期内。制定合理的焊接工艺规程, 焊接施工按批准的焊接工艺规程进行。

(2) 焊前应进行预热工作, 预热范围应大于焊缝中心线两侧各3倍板厚的尺寸, 且不应 $<100\text{mm}$ , 预热应均匀; 应采用测温仪在距离焊缝中心线约 $50\text{mm}$ 的地方对称测量其预热温度。焊缝进行焊前预热, 预热温度要低于层间温度。

(3) 不锈钢储罐的焊接应符合下列规定:

①在保证焊缝完全熔透的条件下, 应采用线能量较低的焊接工艺, 层间温度不宜超过 $150^{\circ}\text{C}$ ;

②双面焊缝, 特别是与介质接触面, 要安排在最后进行施焊;

③熔化残留物或焊接滴落物应用不锈钢工具清除, 清根宜用角向磨光机磨除;

④采用倒装法施工时, 应防止纵缝焊接造成的内圈壁板损伤。

(4) 储罐壁和储罐底部相连接处的角焊缝, 宜在底圈壁板纵缝焊接完毕后, 采用由焊接人员分别从罐内、外(人员要均匀分布), 顺着同一个方向进行分段焊接, 储罐内外侧角焊缝先后进行。初层焊道宜采用分段退焊或跳焊法。

(5) 槽罐壁焊接顺序如下:

①先焊接纵向焊缝, 再焊接环向焊缝。②纵向焊缝的焊接采用气体保护焊时, 自下向上进行焊接。

(6) 固定顶顶板焊接顺序如下:

①先焊内侧, 再焊外侧焊缝。径向长焊缝采用隔缝对称施焊的方法, 由中心向外进行分段退焊。

②槽罐顶板与抗拉、抗压环或包边角钢进行焊接时, 施焊的焊接人员要均匀对称分布, 沿同一个方向进行分段退焊操作。

(7) 精心制定合理的焊接工艺: 如合理安排施焊的顺序, 减小焊接线能量, 加强控制焊接质量等, 以防止应力腐蚀裂纹的产生。

#### (三) 应力控制措施

(1) 合理安排装配顺序和焊接顺序及方向, 减少应力集中。

(2) 焊接中, 采用合理的焊接工艺参数以减小焊接线能量, 并合理安排装配焊接顺序, 焊接中采用小锤进行层间锤击, 选用塑性较好的焊条, 采用电加热带加热在焊前和焊接中进行整体预热、焊后热处理等措施都可以降低焊接中的残余应力; 采用低氢焊丝或焊条并制订消氢处理的方案, 从而减小氢导的致应力集中。

#### 四、结束语

综上所述, 只要在施工中能够充分考虑到各个方面的因素, 焊前焊后做好多个方面管理和控制, 通过多方面措施结合以提升氨水槽罐制作焊接质量, 其渗漏的问题将得到很大的改观。焦化厂循环氨水中的成分也非常复杂, 在氨水中富含各种化学介质, 这些成分在形成应力腐蚀裂纹过程中如何相互影响, 它们之间发生的各种化学反应也较为复杂。应力腐蚀裂纹的形成机理, 在理论界尚存在着不少分歧。另外, 造成氨水槽罐渗漏的原因还有很多, 以上关于氨水槽罐渗漏的原因分析及预防措施此类问题的彻底解决需要在今后的工程实践中予以证实和探究。

#### 参考文献

- [1] 张亦良、徐学东.《氨水储槽泄漏事故分析及残余应力》: 59-61
- [2] 周玉前、王建.《焦化工程循环氨水管道质量控制浅议》: 43
- [3] 乙树林、汤立群.《石油化工立式圆筒形钢制储罐壁板变形控制》: 82-87
- [4] 王永林、余钱.《循环氨水管道泄漏原因分析及防漏措施》: 53-55
- [5] 韩继东, 王丽.《立式圆筒形钢制储罐焊接变形在焊接上的控制》: 149-150
- [6] 陈俊英、梁稷、黄勇、林守强、夏宝莹.《立式圆筒形钢制储罐安装方法的应用与优化》: 174-178
- [7] 《立式圆筒形钢制焊接储罐施工规范》(GB 50128-2014)