

石油化工静设备应力腐蚀开裂成因与防护措施

裴鑫

北京

[摘要]石油是当前应用的最普遍的化石能源,石油化工行业也是当今社会上最为重要的支柱产业之一,它的良好发展对于社会经济的发展起着相当重要的作用。但在石油化工行业生产中却常发生静设备的应力腐蚀破坏问题,对行业正常生产活动产生极大的不良影响,并且会造成经济损失。为改善因设备腐蚀而造成的生产效率下降和经济损失的问题,应对设备进行相关的防护。

[关键词]化工静设备;应力;腐蚀开裂;防护措施

[DOI] 10.12252/j.issn.2096-6261.2021.12.923

一、导致化工设备常见的应力腐蚀开裂因素

(一) 外加载荷

化工设备及构件在工作条件下所承受的所有外加载荷,比如设备填充材料以后的承载力、设备运行中的各向应力。外加载荷类型有:拉应力、压应力、扭转应力、弯曲应力等。若设备及构件带有缺口或裂纹的,根据载荷和裂纹的取向不同划分为I、II、III和混合型4种载荷。

(二) 残余应力

制造化工设备及构件的钢材会产生残余应力的环节很多:热处理和加工铸造过程、焊接和装配过程、表面处理过程等^[1]。残余应力的类型:

1. 热胀冷缩导致的热应力;
2. 由组织体积变化导致的相变应力;
3. 由形状变化导致的形变应力等。

(三) 腐蚀产物设备及构件材料

局部阳极溶解会与腐蚀介质中的氧、氢等反应,形成相对原金属体积较大的腐蚀产物。大体积的腐蚀产物会在局部闭塞部位产生了楔入应力,该应力达到临界值后就会产生裂纹扩展。H₂S应力腐蚀开裂中局部阴极还原析出氢,氢原子在金属的局部富集生成氢气,材料内局部压力变大,造成氢致开裂。残余应力造成的化工设备安全事故约占应力破坏的80%,外加载荷造成的事故约占20%,只有极少部分安全事故由腐蚀产物导致^[2]。

(四) 高温高压水环境

化工设备加热管在实际服役过程中不但受到高温高压水蒸气的作用,同时承受温差带来的热应力作用和管侧蒸汽压力作用。在高温高压水环境中,材料的氧化因水蒸气而加速,最终导致管壁减薄而引起加热管泄漏失效,金属材料在水蒸气中的氧化速率远高于氧气中。目前水蒸气加速氧化机制有:

1. 氢缺陷机制;
2. 水蒸气与钢中的Fe和Cr元素反应会生成H₂,导致氧化膜中的Cr₂O₃遭受破坏,表面氧化明显加速;
3. 钢表面氧化膜中的Cr₂O₃与高温水分子反应产生CrO₂(OH)₂,造成表面贫铬而加速氧化。

二、化工设备应力腐蚀开裂的防护

(一) 选择合适的材料

耐氯化物应力腐蚀开裂的材料有:双相钢、镍基合金和钛合金等。在碳酸盐环境中应选抗晶间腐蚀的奥氏体不锈钢

^[3]。在热碱液环境中,相对低温条件下选用碳钢,在高温条件下选用镍基合金。根据碳钢的腐蚀情况与碱液浓度、温度的关系,划分了三个区域:A区的碳钢管道有可能会发生应力腐蚀,要做焊接后热处理;B区碳钢管道的全部焊缝和弯管处均需做焊接后热处理;C区管道碱腐蚀环境恶劣,须用镍基合金。钢中C含量越低,对硫化物应力腐蚀开裂就越不敏感,选材尽量用低碳钢。

(二) 选择合适的焊接和加工工艺

制造过程严格执行焊接工艺和安装规范,要尽量降低残余应力。焊接设计阶段,从线能量、坡口类型和角度、焊接的次序、热态锤击次数、焊接后热处理等方面考虑,减少有害离子富集,减少应力集中。若化工设备或管道是碳钢材质,焊缝和冷加工区必须进行热处理。金属加工时表面粗糙度尽量要小,切削痕迹越小越好。结构设计中尽量不设计尖锐的缺口、小半径的弯管。

(三) 减少设备安装残余应力

静设备的残余应力,确实有一部分是由生产工艺残留下来的,仍有一部分由于安装人员在安装过程中,未按规范操作或未按质量要求安装,均会使设备组装完后残存下来人为的应力^[4]。在组装过程中,对设备进行暴力的的拆解和组装,虽说能组装成功,但由于尺寸不完全匹配,所以残余应力较大。若未按照工艺要求进行操作,不按照规定顺序焊接及未按质量要求焊接方向焊接,均会导致残余应力的加大。存在多种法对组装过程中残留下来的应力进行消除,比如:

1. 组装完或焊接完后热处理,利用金属自身柔韧性消除应力。
2. 对其用应力反方向的力进行拉伸,以消除应力。
3. 使用喷砂法消除应力,提高设备寿命。
4. 利用水压实验法排除应力。
5. 利用温差拉伸法排除应力。
6. 利用振动法排除应力。这些法在处理应力残留方面是很常用的。这方面建议对安装设备后的残存应力进行检测,设定一个应力的限定标准,若安装后设备应力超过此限定值,则对安装人员作出惩罚;同样,若应力远远小于这个限定值,则对安装人员进行相应的奖励。即制定一个相关的奖惩措施,既对工厂有利,还对安装该部分大环境的提升有利^[1]。

(四) 防护技术

1. 阴极保护。

阴极保护主要是通过外加电流或牺牲阳极来保护化工设备不发生电化学腐蚀。牺牲阳极材料为镁合金或锌合金。原油储罐罐内有涂层时的阴极保护电流在 $10\sim 30\text{mA}/\text{m}^2$ ，罐内无防腐涂层时需要 $50\sim 400\text{mA}/\text{m}^2$ 。二催化装置使用，结果证明此金属覆层是防止酥脆的有效保护措施。

2. 防腐涂层。

防腐涂层主要是将设备表面与腐蚀介质隔离。涂层要具备耐老化、耐腐蚀、耐高温的优点。根据钢材表面的锈蚀等级采用不同的除锈法，可选用酚醛耐磨漆、超厚浆环氧沥青涂料、环氧/聚氨酯涂料、聚乙烯涂料、衬塑技术等。

3. 缓蚀剂。

在化工装置加入缓蚀剂可有效地减缓设备及管道的腐蚀。缓蚀剂的耐蚀机理有：电化学、吸附膜和成膜等^[2]。加注缓蚀剂是控制炼油设备低温轻油部位和高温重油部位腐蚀的有效措施。咪唑啉类缓蚀剂具备绿色环保、低毒、保护效率高等优点，可有效保护化工设备。

(五) 增强设备维护

设备使用寿命，除了和其制造、安装过程有关系外，设备在后续的生产过程中，需要按照制定的操作规范来对设备进行管理维护，这也是对设备进行管理的一道工序，可以通过以下几点来进行维护：根据设备的实际工况进行设备的维护和保修，使得设备应在其额定工作电压、适当温度以及其他规定的技术要求方面进行维护，也应减少设备非正常操作时间，使得设备可正常运行。针对设备的运行情况及技术情况，制定较为符合且全面的设备检查项目，尤其是针对设备中具有较为危险的部件进行重点检查，及时发现设备运行过程中的不安全因素，从而避免造成较大的损失。在设备检修过程中，要根据施工要求进行文明施工，从而避免不必要的二次损伤，检查完毕后，可对设备进行必要的修复^[3]。

(六) 改变腐蚀环境

1. 保持材料表面清洁。注意防止腐蚀介质浓缩，这需要在外包之前对罐体进行清洁处理，例如，采用高压水洗去除污垢等。

2. 使得罐体处于干燥状态。罐体中水的存在可使的罐体与其他腐蚀性物质或空气发生电化学反应，罐体因此而处于腐蚀应力较大的状态，基于此，在罐体冷却及运输过程中，应保持罐体的干净，清洁。

3. 使管道所处环境中腐蚀性物质的浓度处于较低的状态。

具有腐蚀性的环境中，含有较高的氯离子等酸性离子，因此，可通过降低腐蚀性介质中的这些酸性离子而使得介质的腐蚀性降低。不同材料可发生腐蚀破坏的酸性离子含量不同，一般而言，像316L不锈钢在 130°C 温度环境中，发生腐蚀性破坏的氯离子含量为10%，2205双相钢在相同温度下时，其发生腐蚀反应的氯离子含量却为5%。可见，不同材料所能承受腐蚀破坏的酸性离子含量具有不同的数值。

4. 可使用一种脱氧剂来减缓或避免管道材料腐蚀。金属材料在发生腐蚀破坏的过程中，会发生电化学反应，而氧气的

存在，会大幅使得腐蚀效率提高，基于此背景，可使用一种脱氧剂，将环境中的氧气含量降到尽可能低的程度，避免其发生电化学反应，一般可在管道表面涂油漆将金属与空气进行隔绝。

5. 添加减缓腐蚀剂。管道材料在使用过程中，因为存在着一定的腐蚀剂，使得材料腐蚀性大幅提高，因此，可以添加一些化学物质作为缓蚀剂，将腐蚀效率大幅降低。

(七) 文明施工控制残余应力

对于机械设备而言，其加工制造过程中会产生残余应力之外，安装过程也会产生误差，并导致应力的产生。在设备安装时，焊接是一个必不可少的步骤，而焊接应力也会对设备的使用寿命有着很大的影响。一般可使用热处理工艺，如，正火、退火等方式来消除设备的残余应力。

1. 组装过程的质量控制。因为设备安装过程中会产生较大的安装应力，造成石油化工设备使用寿命降低的很重要的因素，因此，在设备安装过程中，按照安装技术规范来安装设备，严格控制安装质量，将安装误差降到最低，设备的应力破坏也会因此降到最低^[1]。

2. 焊接过程的质量控制。石油化工设备的应力与设备材料有关，也与设备安装应力有关，设备的安装过程一般伴随着焊接过程。若在设备制造过程中，只是注重于设备材料的选择，而忽视设备安装过程的应力控制，尤其是焊接过程的应力控制，也会造成很严重的后果。一般焊接过程中应视所焊接母材的不同选择不同的焊接材料。在焊接时，应制定合理的工艺流程，控制材料晶粒颗粒的大小，也可避免应力集中。

结语

在石油化工行业中，静设备是应用相当多并且范围相当广泛的一种设备，同时它也是很容易被腐蚀的一类设备。无论是在设备制造阶段，还是安装使用和维护保养的阶段都存在着发生腐蚀开裂的条件，这些条件的综合作用促成了设备的被腐蚀开裂，严重地影响到了行业生产活动的合理进行，也造成了大量的资金浪费。静设备应力腐蚀开裂的问题应受到足够的重视，在静设备的整个生命周期内都要采取防腐蚀措施，尽最大可能降低静设备腐蚀现象的发生概率，这样才能更好地促进石油化工行业的发展。

参考文献：

- [1] 辛侃. 石油化工静设备应力腐蚀开裂成因与防护措施[J]. 2021.
- [2] 王晓龙, 马继业. 石油化工静设备应力腐蚀开裂成因与防护研究[J]. 石油石化物资采购, 2020(14): 1.
- [3] 曹春红. 石油化工静设备应力腐蚀开裂成因与防护措施[J]. 中国设备工程, 2020(08): 193-194.

作者简介：裴鑫（1985.11.6—），女，汉，籍贯：北京房山，学历：本科，职称：中级工程师，研究方向：腐蚀与防护。