



# 液碱罐和管线碱脆破裂分析及预防

全 源<sup>1</sup>, 秦王健<sup>2</sup>

(1.南京化工职业技术学院, 江苏 南京 210048;  
2.中石化金陵石化公司 炼油运行三部, 江苏 南京 210033)

**摘 要:** 结合装置实例, 对碳素钢液碱罐及碱渣管线的腐蚀原因及腐蚀机理进行了分析, 探讨了温度、碱液浓度、应力等引起碱脆破裂的影响因素, 提出了相应的预防措施, 并通过实践应用, 有效地避免了因应力腐蚀而引起的泄漏。

**关键词:** 碱脆; 应力; 腐蚀; 预防

中图分类号: TQ050.96

文献标识码: A

文章编号: 1671-931X (2011) 05-0100-03

100

武汉职业技术学院学报二〇一一年第十卷第五期(总第五十四期)

金属材料的应力腐蚀开裂, 是指在静拉伸力和腐蚀介质的共同作用下导致腐蚀开裂的现象。它与单纯由应力或腐蚀造成的破坏不同, 这种腐蚀在极低的应力条件下也能发生, 即使是腐蚀性极弱的介质也能引起腐蚀开裂, 而且它往往是没有先兆的突然断裂, 容易造成严重的事故。碱脆, 又称苛性脆化, 金属及合金材料在碱性溶液中, 由于拉应力和腐蚀介质的联合作用而产生的开裂。这种腐蚀是沿晶间产生裂纹, 是应力腐蚀破裂的一种特殊类型。碱脆主要发生在锅炉水因软化处理带来碱性并在锅炉缝隙里浓缩造成的锅炉破裂, 也发生在接触苛性碱的碳钢、低合金钢、奥氏体不锈钢等设备上。

钢的碱脆, 一般要同时具备 3 个条件。一是较高浓度的 NaOH 溶液。试验指出, 浓度大于 10% 的碱液足以引起钢的碱脆。二是较高的温度, 碱脆的温度范围较宽, 但最容易引起碱脆的温度是在溶液的沸点附近。三是拉伸应力, 可以是外载荷引起的应力, 也可以是残余应力, 或者是两者的联合作用。拉伸应力的大小虽然是碱脆的一个影响因素, 但更重要的因素是应力的均匀与否, 局部的拉伸应力最容易引起碱脆。

下面主要以中石化金陵石化公司某车间液碱罐(V27)碱脆破裂事故为例, 对碳素钢碱脆的机理及预防措施加以分析和讨论。结合碱脆的机理, 对碱渣管线泄

漏频繁的问题也进行了相应分析。

## 一、液碱罐概况

V27 罐体材质为 A3F 钢, 设计参数为常温、常压, 规格为  $\phi 9070 \times 9800 \times 6$ , 容积  $500\text{m}^3$ , 安全高度 7m, 盛装浓度 18% 的 NaOH 液体。罐顶有通气孔(DN50)、透光孔(DN500)。此罐用于接受外购碱并向分公司用碱单位送碱, 冬季作为调配稀碱使用。

## 二、破裂状态分析

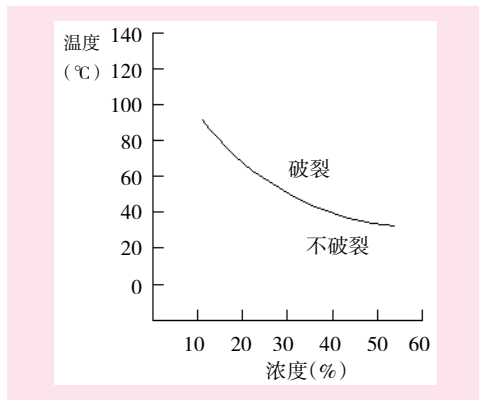


图 1 发生碱脆时浓度与温度的关系

收稿日期: 2011-10-08

作者简介: 全源(1981-), 男, 江苏南京人, 南京化工职业技术学院讲师, 研究方向: 化工机械; 秦王健(1982-), 男, 江苏南通人, 中石化金陵石化公司工程师, 研究方向: 炼油化工工艺技术。

经宏观检查,底部第一、二圈罐壁钢板及罐底板变形严重,罐壁板局部沿垂直底板方向拉起,罐底板和壁板的焊缝撕裂。

### 三、破裂原因分析

#### (一)环境因素

NaOH 溶液的温度需大于 60℃,且溶液的浓度越高,A3F 钢发生碱脆的敏感性就愈大,如图 1 所示。V27 罐碱浓度为 18%,当温度高于 75℃,就容易发生碱脆现象。冬季时节,V27 罐用非净化风调配稀碱,为防止非净化风带水严重,在风线上增加了蒸汽伴热线。低压蒸汽的温度约为 150℃,用被加热的非净化风搅拌罐内 1.3m 的碱液,介质温度很容易达到 75℃以上,因此发生了碱脆。

#### (二)材料因素

实验证明,金属中的碳含量在 0.01%~0.25% 范围内容易产生碱脆,A3F 钢的碳含量在 0.12%~0.22% 之间,处于此范围内,此乃罐体发生碱脆的重要条件。

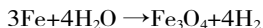
#### (三)应力因素

随着罐内温度的升高,罐内介质蒸发,水蒸汽夹杂碱液,在罐顶通气孔处遇冷结晶,造成堵塞,罐内压力变大。又因金属冷加工产生的残余应力,尤其是焊接残余应力(拉应力),为应力腐蚀裂纹的产生创造了条件,从而导致应力最集中的罐底垂直角焊缝突然脆性撕裂,碱液泄出。

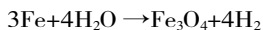
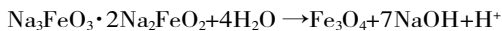
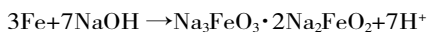
### 四、碱脆破裂机理

碱脆是金属氢脆的一种特殊形式。氢脆是由于氢和应力的共同作用,而导致金属材料塑性下降,产生脆性断裂的现象。氢的来源有内含及外来两种。前者指材料在冶炼及随后的机械制造(如焊接、酸洗、电镀等)过程中所吸收的氢;后者是指材料在致氢环境的使用过程中所吸收的氢(金属中氢)。致氢环境既包括含有氢的气体,如  $H_2$ 、 $H_2S$ ,也包括金属在水溶液中腐蚀时阴极所放出的氢,从下面的方程式可以看出氢的来源。因此,金属在液碱中发生应力腐蚀断裂与氢脆是分不开的。

碳钢在液碱、液氨、硝酸盐等介质中易发生应力腐蚀破裂,裂纹形式一般都是晶间裂纹。碱脆主要是碳钢在高温下与水蒸气产生如下的化学反应:



在这个反应中,NaOH 起着催化作用,其过程是:



反应生成的  $Fe_3O_4$  覆盖在钢的表面,形成一层保护膜。但可能由于过高的局部拉伸应力会使局部区域的保护膜遭到破坏,也可能由于 NaOH 在表面富集使  $Fe_3O_4$  被溶解,或由于这两种情况的联合作用,在金属表面形成最初的腐蚀裂纹,NaOH 富集在裂纹中,形成电化学腐蚀。裂纹的尖端区域成为阳极,而裂纹周围的保护层成为阴极,再加上拉伸应力的作用,使裂纹迅速扩展,最终导致断裂。

金属应力腐蚀破裂过程分为以下 3 个特征性阶段:

#### (1)孕育阶段

这是在应力腐蚀裂纹产生前的一段时间,为裂纹的形成作准备。金属在拉应力作用下形成局部裂纹源,金属钝化膜破坏露出化学性质活泼的新鲜金属面,金属局部产生滑移台阶,如图 2 所示。

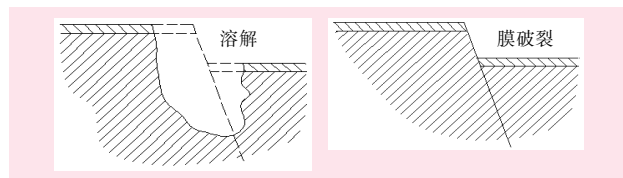


图 2

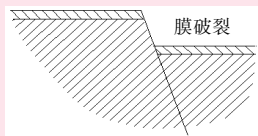


图 3

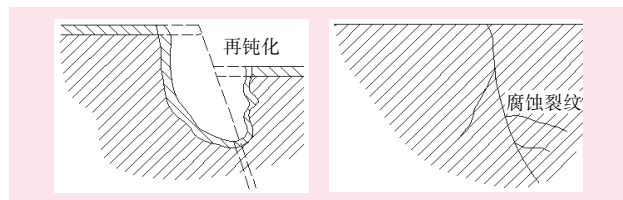


图 4

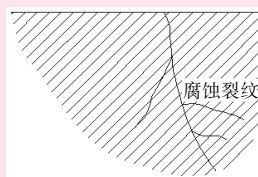


图 5

#### (2)腐蚀裂纹扩展阶段

滑移产生后,又使位错密集,缺位增加,并使金属中的某些元素或杂质在滑移带偏析,造成活性阳极区,在腐蚀环境下,发生阳极溶解,如图 3 所示。

#### (3)最终破裂阶段

伴随阳极过程,产生阳极化,在金属腐蚀坑周围又重新生成钝化膜。在应力作用下,腐蚀坑底部由于应力集中,钝化膜又一次破裂,造成新的活性阳极区,继续深入阳极溶解,如图 4 所示。如此反复,腐蚀断裂不断向前沿发展,产生金属纵深裂纹,直至断裂,如图 5 所示。可以看出该液碱罐经历了以上阶段直至钢板撕裂,碱液泄出。

### 五、碱渣管线破裂分析

#### (一)碱渣管线概况

碱渣管线材质为 20# 无缝钢管,公称直径 DN80,管线长度 1800m。因冬季碱渣容易冻凝,配有蒸汽伴热管线。

#### (二)腐蚀现状

泄漏次数频繁,泄漏点集中在管道焊缝、弯头、三通以及管道低处。泄漏点极难处理,使用电弧焊和氧-乙炔焊多次补焊均不能彻底堵死。

#### (三)腐蚀分析

碱渣是上游车间(催化裂化、气分)汽油和液态烃碱洗后产生的废水,其中液态烃碱渣碱浓度一般都在 10%~15% 之间,冬季在蒸汽伴热条件下,满管运行时大约为 70℃,空管停送时大约为 90℃,20# 钢碳含量在 0.17%~0.24% 期间,也处于发生碱脆条件范围内。

碱管主要受到焊口未退火产生的残余应力和蒸汽保温受热后产生的热应力的作用。一般情况下,残余应力很难估算,热应力则是碱脆破坏导致泄漏的主要原

因,其应力和应变的关系可用胡克定律计算:

$$\sigma = E \varepsilon \quad (1)$$

其中  $\sigma$  为管材受热产生的热应力,MPa;  $\varepsilon$  为管道的相对变形量,  $E$  为管材弹性模量,MPa。

$$\varepsilon = \Delta L / L \quad (2)$$

$\Delta L$  为管材热膨胀量,m;  $L$  为管道原有长度,m。

$$\Delta L = \alpha (t_2 - t_1) \quad (3)$$

$\alpha$  为线膨胀系数,m/(m $^{\circ}$ C),  $t_1$  为管道安装温度, $^{\circ}$ C,  $t_2$  为管道运行时介质温度, $^{\circ}$ C。

将式(2)和式(3)代入式(1)后得到

$$\sigma = E \alpha (t_2 - t_1) \quad (4)$$

因为 20# 钢弹性模量  $E=2.06 \times 10^5$ MPa, 线膨胀系数  $\alpha=12 \times 10^{-6}$ m/(m $^{\circ}$ C), 碱管安装温度  $t_1=5^{\circ}$ C (冬季平

均温度), 碱管在运行时的碱液温度  $t_2=70^{\circ}$ C, 停止运行时低管段余留碱渣温度  $t_2=90^{\circ}$ C。故将上述数据代入式(4)后得到应力为管道运行时  $\sigma=156$ MPa, 停止运行时  $\sigma=204$ MPa, 超过了钢管的许用应力  $[\sigma]=130$ MPa 很多,说明管道应力是碱脆发生的重要原因,碱脆破裂机理如同碱罐。

## 六、预防措施

NaOH 影响碳钢产生碱脆破裂的主要因素是溶液的浓度、温度、由焊接及冷加工造成的材料残余应力等。在施工时,尽量降低装配、焊接时的残余应力,减小错边、棱角度及缝隙泄漏。当 NaOH 溶液的浓度和温度超出表 1 规定时,焊后应做消除应力的热处理。

表 1

碱液浓度 /%	< 1	2	3	5	10	15	20	30	40	50	60	70
温度上限 / $^{\circ}$ C	不需要	90	88	85	76	70	65	54	48	43	40	38

由于碱液在过热的场合容易引起浓缩,即使是 5% 以下的浓度,也有发生破裂的可能。其中,在 30% 浓度附近最容易破裂。但是,当 NaOH 溶液的浓度和温度超出表 2 规定时,则应考虑采用含镍合金。

表 2

碱液浓度 /%	10	20	30	40	50
温度上限 / $^{\circ}$ C	105	110	97	82	77

### (一)液碱罐碱脆预防措施

在调配稀碱时,一定要关闭伴热蒸汽线,确保进罐的非净化风处于常温状态,防止罐内碱液温度的升高。调配稀碱前,先确认罐顶通气孔处于畅通状态,若有堵塞现象,需打开检测孔,避免罐内处于憋压状态。调配完后,将通气孔处理通。这样温度因素和应力因素都达不到碱脆事故发生的条件。另外,如果非净化风线出现冻凝情况,需打开伴热线,并在低点排凝,处理通后,关闭伴热线,再进行调配稀碱。

从设备防腐蚀角度看,可以采取罐内壁覆着衬里、覆盖环氧树脂、喷镀不锈钢或表面涂漆等方法。

### (二)碱渣管线碱脆预防措施

碱渣管线冬季蒸气保温受热是管道应力的主要来源,同时也使介质的温度升高促使碱脆的发生,如能降低保温受热的温度,则既抑制了碱脆的发生,又减轻了应力对管道的破坏。为此,在碱渣管线和蒸气伴热管之间增加 30mm 隔热层,这样可以降低输碱管和碱液的温度,如图 6 所示。另外输送完碱渣后需扫线,此时应该将蒸汽扫线改为氮气扫线。

## 七、结论

液碱罐和碱渣管线在高温条件下,都容易产生脆性破裂,给生产带来一定的经济损失。通过以上碱脆原

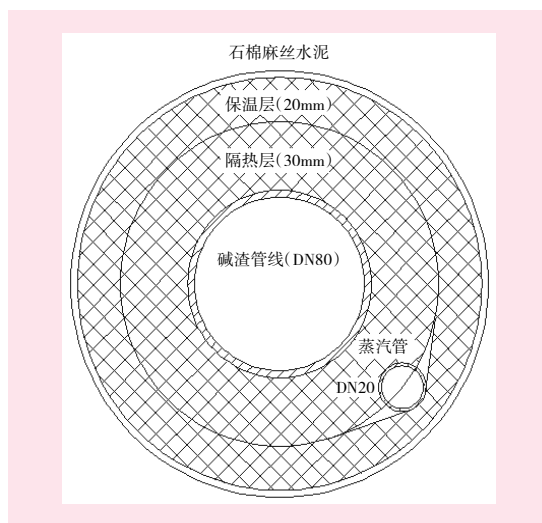


图 6 碱渣管线与蒸汽管线截面图

因分析,我们对相关储罐和管线采取了相应的预防措施。三年来,使用情况良好,避免了因应力腐蚀而引起的泄漏。

### 参考文献:

- [1] 周世恩,穆亚君,碱渣处理装置设备腐蚀及防腐[J],石油化工安全技术,2002,(1),
- [2] 赵孝连,酸化法碱渣处理过程中主要腐蚀类型及防腐措施[J],金陵科技,2003,(6),
- [3] 邴蓬,郭勇,肖淑范,化工装置常见的金属应力腐蚀破裂与防护[J],河北化工,2007,(6),
- [4] 中石化金陵分公司,综合利用车间操作规程[Z],南京:2008,

[责任编辑:詹华西]

(下转第 106 页)

（上接第 102 页）

## Diagnosis and Prevention of Brittle Crack on Liquid Alkali Tank and Pipeline

TONG Yuan<sup>1</sup> QIN Wang-jian<sup>2</sup>

(1.Nanjing College of Chemical Technology, Nanjing 210048, China; 2. Jinling Branch, Sinopec Group, Nanjing210033, China)

**Abstract:** The paper analyzes the causes and mechanism of alkali corrosion on carbon steel tank containing liquid alkali and residue pipeline. It mainly examines the influence of temperature, concentration of the liquid alkali and stress on the tank and the pipeline and puts forward prevention measures. The experiment shows that with the measure, the leak caused by stress corrosion can be prevented effectively.

**Key words:** brittle crack; stress; corrosion; prevention