

原油储罐腐蚀机理及致因事故树分析

赵雪娥, 蒋军成, 王若茵

南京工业大学 安全工程研究所, 南京 210009

摘要:采用事故树法分析了储罐的腐蚀行为,根据储罐内腐蚀和外腐蚀两种主要类型,建立了储罐腐蚀的事故树.通过对事故树的定性分析,可得到储罐腐蚀的30个最小割集.根据分析结果,采取相应防护措施如:抗静电涂料防腐、涂料与阴极保护相结合的保护技术、热喷铝技术以及添加缓蚀剂等,以提高储罐运行的安全性.

关键词:储罐;腐蚀;事故树

中图分类号:TG174.1 **文献标识码:**A **文章编号:**1002-6495(2006)03-0213-04

CORROSION FAILURE ANALYSIS OF OIL TANKS BY MEANS OF FAULT TREE ANALYSIS

ZHAO Xue-e, JIANG Jun-cheng, WANG Ruo-jun

Institute of Safety Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009

ABSTRACT: Corrosion failure of tanks was analyzed in this paper using Fault Tree Analysis. Fault Tree was set up based on two corrosion types: internal corrosion and exterior corrosion. Then 30 minimal cut sets of tank corrosion were gained by qualitative analysis of the fault tree. Correspondingly protective measures including use of antistatic coating, cathodic protection combined with coating, thermal spraying aluminum technology, and adding corrosion inhibitor are adopted to improve the security of tanks according to analysis results.

KEY WORDS: tank; corrosion; fault tree

储罐在运行过程中,经常遭受内、外环境介质的腐蚀,缩短了油罐正常的使用寿命,同时腐蚀产物会对成品油质量造成不良影响;一旦油罐腐蚀穿孔导致原油外泄,不仅会造成环境污染,而且可能酿成重大火灾及爆炸事故.因此,正确分析储罐的腐蚀机理,找出事故的主要原因,对采取相应的防护措施,防止事故发生并实现储罐平稳运行具有重要意义.

事故树(Fault Tree Analysis FTA)是分析大型复杂系统的安全性和可靠性的有效工具,该方法已在核能、航空航天、化工等领域得以广泛应用.FTA分为定性和定量两类,定性分析包括最小割(径)集的求取和重要性分析.最小割集是顶上事件发生的最低限度基本事件的集合(用于事故分析,对应于事故树);最小径集是顶上事件不发生所必须的最低限度的基本事件的集合,只要抓住最小割集包含的基本事件,控制这些事件的发生,就能防止顶上事件(事故)的发生,而不必控制所有基本事件.本文在研究原油储罐腐蚀类型及机理的基础上,应用FTA方法探讨了储罐的腐蚀问题,找出了

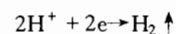
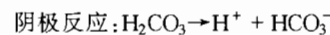
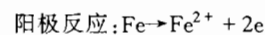
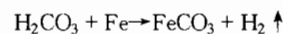
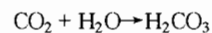
造成原油储罐腐蚀的主要原因和影响因素.

1 原油储罐腐蚀类型及机理

1.1 油罐气相部位

1.1.1 二氧化碳腐蚀 二氧化碳溶于水后对钢铁有极强的腐蚀性,在相同的pH值下二氧化碳的总酸度比盐酸高,对钢铁的腐蚀比盐酸严重,二氧化碳对低碳钢的腐蚀速率可高达7 mm/a,有时甚至更高.二氧化碳常常造成坑点腐蚀、片状腐蚀等局部腐蚀.

二氧化碳溶于水形成弱酸,基本化学反应式如下:



1.1.2 硫腐蚀 一般将原油中的硫分为活性硫和非活性硫.元素硫、 H_2S 和低分子硫醇都能与金属直接作用而引起设备的腐蚀,因此它们统称为活性硫.其余不能与金属直接作用的含硫化合物统称为非活性硫.硫的腐蚀性主要取决于含硫化合物的种类、数量和稳定性.如果原油中的非活性硫易转化为活性硫,即使硫含量很低,也将对设备造成严重的腐蚀.

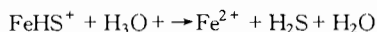
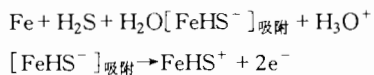
收稿日期:2005-03-11 初稿;2005-06-06 修改稿

基金项目:国家自然科学基金重点资助项目(No.29936110)

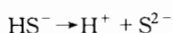
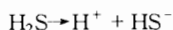
作者简介:赵雪娥(1974-),女,博士研究生,研究方向为化工装置安全技术与可靠性分析过程.

Tel:025-83587422 E-mail:zhao.xue.e@163.com

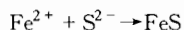
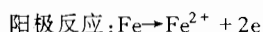
H₂S 可以使腐蚀电池中的阴极过程和阳极过程活化,尤其是阳极过程活化程度较大,因而 H₂S 会加速腐蚀.阳极过程加速原因解释为形成了表面化合物[FeHS⁻]_{吸附}.这种表面化合物成为金属阳极反应的催化剂,它具有使铁原子变为铁离子比较容易进入溶液的性质.其反应式如下^[1]:



H₂S 在水中发生的电离式为:



在湿 H₂S 的腐蚀环境中的 H⁺、HS⁻、S²⁻ 和 H₂S 对金属腐蚀为氢去极化作用,其反应式为:



1.1.3 H₂S 对 CO₂ 腐蚀的影响具有双重作用 在低浓度时,由于 H₂S 可以直接参加阴极反应,导致腐蚀加剧;高浓度时,由于 H₂S 可与铁反应生成 FeS 膜,从而减缓腐蚀.

1.2 油罐的储油部位

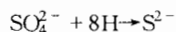
原油可以在金属表面形成一层保护膜,因而罐壁的腐蚀速率较低,一般不会造成危险,但是由于油品内和油面上部气体空间中含氧量的不同,形成氧浓差电池而造成腐蚀.当含氧量由 0.02 mg/L 增加到 0.065 mg/L 时,金属的腐蚀速度将增加 5 倍,含氧量增加 1 mg/L 时,腐蚀速度将增加 20 倍.在收付油品的过程中,罐液位的变化及搅拌作用,更加速了腐蚀.

1.3 油罐内底板

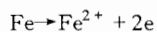
原油中夹杂的水分长时间沉积,以及气相水蒸气的凝结水下沉,在罐底逐渐形成了沉积水,由于排水管线的中心线一般比罐底约高 300 mm,所以罐底始终有 200 mm~300 mm 的水存在;再加上受液体流动的粘滞性及罐底板不平等因素的影响,罐底长期处于浸水状态.沉积水中含有大量的氯化物、硫化物、氧、酸类物质,成为较强的电解质溶液,产生了电化学腐蚀.罐底的腐蚀类型及过程如下:

1.3.1 硫酸盐还原菌的腐蚀 微生物对原油的腐蚀机理研究已经很充分,其中硫酸盐还原菌(SRB)最具有代表性,硫酸盐还原菌腐蚀的典型特征是孔蚀,近年来对其腐蚀机理的研究得到进一步的发展,机理如下^[2,3]:

SRB 在厌氧条件下能够利用附着于金属表面的有机物作为碳源,并利用细菌生物膜内产生的氢,将硫酸盐还原成硫化物:

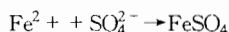
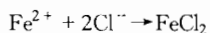
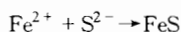


4H₂O 罐底水溶液中的氢原子不断被硫酸盐还原菌代谢反应消耗,结果造成罐底防腐层部分脱落,钢板表面电化学腐蚀过程中的阴极反应不断进行下去:



从而促进了罐底钢板表面的阳极离子化反应,加速了罐底板的腐蚀过程.

1.3.2 硫化物、氯化物腐蚀 其对罐底腐蚀的反应式如下:



1.3.3 溶解氧腐蚀 溶解氧对罐底产生的电化学腐蚀

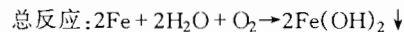
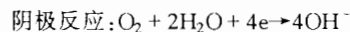
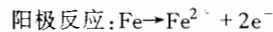


1.3.4 缝隙腐蚀 原油罐立柱下的底板,在静止状态下主要发生缝隙腐蚀,但原油罐在灌装、提取、液流运动等正常状态下,都能造成立柱与底板的磨擦与振动,这时磨擦就成为主要的破坏因素,缝隙腐蚀加剧了腐蚀磨损过程,在这种机械磨擦和腐蚀的联合作用下,导致了立柱底板的腐蚀穿孔.

1.4 储罐外壁

储罐外壁主要发生大气腐蚀.原油储罐所处的大气环境中的氧、水蒸气、二氧化碳可导致原油储罐罐体的腐蚀,同时由于原油储罐的周边环境一般为石油化工企业,因此,罐体还可能受到工业大气中二氧化硫、硫化氢、二氧化氮等有害气体所引起的腐蚀.大气中的水汽会在金属设备表面冷凝而形成水膜,这种水膜溶解了大气中的气体及其它杂质,起到电解液的作用,使金属表面发生电化学腐蚀.

储罐外壁的腐蚀发生过程是:

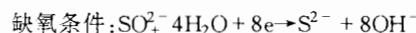
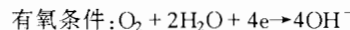


Fe(OH)₂ 在大气环境下转变为三氧化二铁或四氧化三铁,形成疏松的氧化层.在锈层表面,空气中的氧与水不断进行阴极反应,而在锈层与金属的结合面,则不断进行阳极反应,这种氧浓差电池引起的小阳极大阴极反应,又由于 Cl⁻ 的存在,反应进行得相当快,从而形成局部腐蚀,最终导致穿孔.

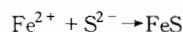
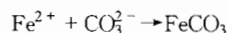
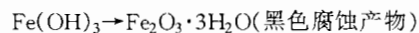
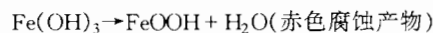
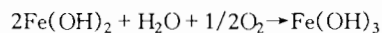
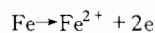
在罐顶凹陷处、焊缝凹陷处和其它易积水的地方,大气腐蚀尤为严重.

1.5 罐底下表面腐蚀

1.5.1 土壤腐蚀 原油储罐的土壤腐蚀实际是电化学腐蚀,其阴极过程为还原反应:



其阳极过程为氧化反应:



1.5.2 杂散电流腐蚀 罐区是地中电流较为复杂的区域.当站内管网有阴极保护而罐未受保护时,则可能形成杂散电流干扰影响.位于电气化铁路、大型电气设备附近的油

罐,其底板会因杂散电流而腐蚀.

1.5.3 氧浓差电池腐蚀 在罐底,氧浓差主要表现在罐底板与砂基础接触不良,如满载和空载比较,空载时接触不良;由于罐周和罐中心部位的透气性差别,也会引起氧浓差电池,这时中心部位成为阳极而被腐蚀.

2 储罐腐蚀的事故树分析

FTA 可分为 3 个阶段:①FT 的编制阶段-定性分析阶段;②FT 的量化阶段,根据设备故障率和作业人员的差错发生率计算事故发生的概率;③当计算结果超过目标值时,要拟定事故防止对策.

图 1 为储罐腐蚀的事故树,该事故树由经过简化的系统的最小割集构成,考虑了 17 个基本事件, X1, X2, ..., X17 为基本事件代号.只要抓住最小割集包含的基本事件,控制这些事件的发生,就能防止顶上事件(事故)的发生,而不必控制所有基本事件.

2.1 求最小割集

事故树定性分析的任务是求出事故树的全部最小割集.为了确定事故树的最小割集,首先将事故树转化为等效的布尔方程.

由事故树可得: $T = A1 + A2$, $A1 = B1 \cap X1 \cap B2$, $A2 = B3 \cap B4 \cap X1$, $B1 = C1 \cup C2$, $B2 = X2 \cup X3 \cup X4$, $C1 = X6 \cup X7 \cup X8$, $C2 = D1 \cap X9$, $C3 = X4 \cup X9$, $C4 = X10 \cup X11 \cup X12$, $D1 =$

$$X13 \cup X14 \cup X15, D2 = X13 \cup X14 \cup X16 \cup X17$$

$$\begin{aligned} \text{即 } T = & X1X2X6 + X1X2X7 + X1X2X8 + X1X2X10 + \\ & X1X2X11 + X1X2X12 + X1X3X6 + X1X3X7 + X1X3X8 + \\ & X1X4X6 + X1X4X7 + X1X4X8 + X1X5X10 + X1X5X11 + \\ & X1X5X12 + X1X2X9X13 + X1X2X9X14 + X1X2X9X15 + \\ & X1X2X9X16 + X1X2X9X17 + X1X3X9X13 + X1X3X9X14 + \\ & X1X3X9X15 + X1X4X9X13 + X1X4X9X14 + X1X4X9X15 + \\ & X1X5X9X13 + X1X5X9X14 + X1X5X9X16 + X1X5X9X17 \end{aligned} \quad (1)$$

由式(1)可见,事故树由 15 个 3 阶最小割集, 15 个 4 阶最小割集组成.一般情况下,割集阶数越小,它发生的可能性就可以越大.因此,为提高可靠性与安全性,应首先考虑概率较大的或危险性较大的三阶最小割集.

2.2 结构重要度分析

事故树定量分析一般包括对顶事件发生概率的计算及对底事件概率重要度分析.

设已求得事故树的所有最小割集 K_1, K_2, \dots, K_n , 其中 n 为系统的最小割集总数,这里, $n = 30$;若已知基本事件 X_i 的发生概率 $Q_i = P(X_i), i = 1, 2, \dots, 17$, 则事故树顶事件 T 发生概率计算公式为

$$\begin{aligned} P(T) = & P\left(\bigcup_{j=1}^n K_j\right) = \sum_{i=1}^n P(K_i) - \sum_{i < j=1}^n P(K_i K_j) + \\ & \sum_{i < j < k=1}^n P(K_i K_j K_k) + \dots + (-1)^{n-1} P(K_1 K_2 \dots K_n) \end{aligned} \quad (2)$$

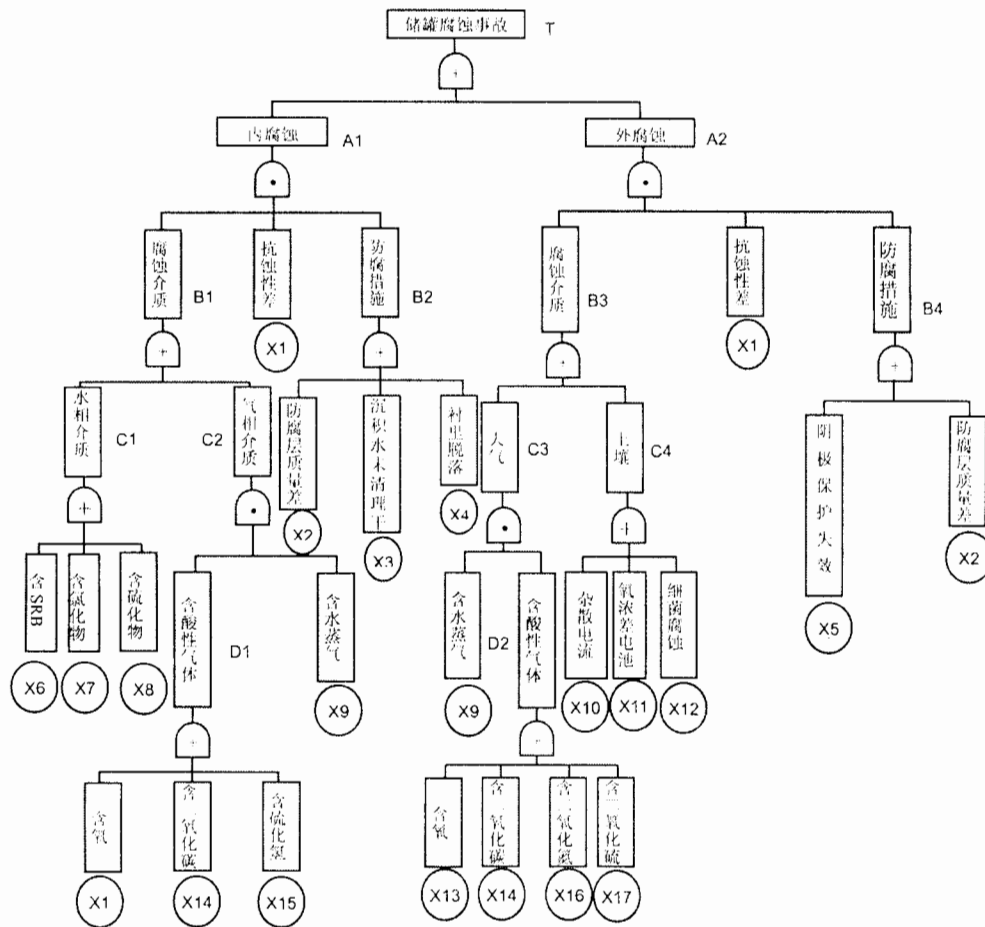


Fig. 1 Sketch of FTA for tank

$$P(K_j) = \prod_{i \in K_j} Q_i$$

由于底事件发生概率一般较小,在工程分析中计算顶事件的发生概率时,近似取式(2)的第一项即可。由于基本事件的平均单位时间发生概率(以统计频率为近似值)数据的匮乏,理论上很难求得储罐腐蚀事故的概率。可以通过重要度(重要系数)分析确定采取安全对策措施的重点和先后顺序。

重要度表现为系统中某一底事件失效时对顶事件发生概率的贡献。概率重要度是顶事件发生概率对基本事件发生概率的偏导数。如果已知事故树顶事件发生概率为 $P(T) = g(Q) = g(Q_1, Q_2, \dots, Q_n)$, 则基本事件 X_i 概率重要度为 $\Delta g_i = \partial g(Q) / [\partial Q_i]$ 。

通过对基本事件概率重要度分析,就可定量评价各基本事件发生概率对顶事件发生概率的影响程度,在用有限的人力物力去减少事故发生时,应优先考虑从概率重要度大的基本事件入手。

根据 30 个三元、四元最小割集各自出现的频率不同,由近似判断法得出: $I_{\Phi}(3) = I_{\Phi}(4); I_{\Phi}(6) = I_{\Phi}(7) = I_{\Phi}(8); I_{\Phi}(10) = I_{\Phi}(11) = I_{\Phi}(12); I_{\Phi}(13) = I_{\Phi}(14); I_{\Phi}(16) = I_{\Phi}(17)$ 。因此,只要判定 $I_{\Phi}(1), I_{\Phi}(2), I_{\Phi}(3), I_{\Phi}(5), I_{\Phi}(6), I_{\Phi}(9), I_{\Phi}(10), I_{\Phi}(13), I_{\Phi}(15), I_{\Phi}(16)$ 即可。

根据结构重要系数计算公式可以得出

$$I_{\Phi}(1) = \frac{1}{2^{3-}} + \frac{1}{2^{3-}} + \dots + \frac{1}{2^{3-}} + \frac{1}{2^{4-}} + \dots + \frac{1}{2^{4-}} = \frac{15}{2^{3-}} + \frac{15}{2^{4-}} = 5.625$$

$$I_{\Phi}(2) = \frac{1}{2^{3-}} + \frac{1}{2^{3-}} + \dots + \frac{1}{2^{3-}} + \frac{1}{2^{4-}} + \dots + \frac{1}{2^{4-}} = \frac{6}{2^{3-}} + \frac{5}{2^{4-}} = 2.125$$

$$I_{\Phi}(3) = \frac{1}{2^{3-}} + \frac{1}{2^{3-}} + \frac{1}{2^{3-}} + \frac{1}{2^{4-}} + \frac{1}{2^{4-}} + \frac{1}{2^{4-}} = 1.125$$

$$I_{\Phi}(5) = \frac{1}{2^{3-}} + \frac{1}{2^{3-}} + \frac{1}{2^{3-}} + \frac{1}{2^{4-}} + \frac{1}{2^{4-}} + \frac{1}{2^{4-}} + \frac{1}{2^{4-}} = 1.25$$

$$I_{\Phi}(6) = \frac{1}{2^{3-}} + \frac{1}{2^{3-}} + \frac{1}{2^{3-}} = 0.75$$

$$I_{\Phi}(9) = \frac{1}{2^{4-}} + \frac{1}{2^{4-}} + \dots + \frac{1}{2^{4-}} = \frac{15}{2^{4-}} = 1.875$$

$$I_{\Phi}(10) = \frac{1}{2^{3-}} + \frac{1}{2^{3-}} = 0.5$$

$$I_{\Phi}(13) = \frac{1}{2^{4-}} + \frac{1}{2^{4-}} + \frac{1}{2^{4-}} + \frac{1}{2^{4-}} = 0.5$$

$$I_{\Phi}(15) = \frac{1}{2^{4-}} + \frac{1}{2^{4-}} + \frac{1}{2^{4-}} = 0.375$$

$$I_{\Phi}(16) = \frac{1}{2^{4-}} + \frac{1}{2^{4-}} = 0.25$$

根据结构重要系数计算,最终得到结构重要度顺序为

$$I_{\Phi}(1) > I_{\Phi}(2) > I_{\Phi}(9) > I_{\Phi}(5) > I_{\Phi}(3) = I_{\Phi}(4) > I_{\Phi}(6) = I_{\Phi}(7) = I_{\Phi}(8) > I_{\Phi}(10) = I_{\Phi}(11) = I_{\Phi}(12) > I_{\Phi}(13) = I_{\Phi}(14) > I_{\Phi}(15) > I_{\Phi}(16) = I_{\Phi}(17)$$

3 防腐措施

由 FTA 可知,导致腐蚀的主要原因是材料的抗蚀性差、

防腐措施不佳等。为了保护储罐不受腐蚀,可以从以下几个方面着手:

1. 合理选材。原油储罐主体材质宜选用含碳量小于 0.2% 和硫、磷含量低于 0.5% 的钢材,对于腐蚀严重部位如罐底和罐顶可以适当增加其厚度,但不应超过钢板总厚度的 20%。

2. 涂料与阳极保护相结合的保护技术。单一的涂层能对大面积基体金属起到保护作用,但对涂层缺陷处因形成大阴极小阳极而加速涂层破损处的腐蚀;而涂层与牺牲阳极联合保护可以对涂层破损处达到有效保护,并且联合保护比单纯的阴极保护节省牺牲阳极用量,电流分散效率高,是行之有效的保护办法^[4,5]。

3. 热喷铝技术。罐内壁可采用金属火焰喷镀的方法进行喷铝。喷铝涂层在大气中极易产生致密的氧化膜,提高了稳定性。此项技术可以避免罐体与氧气和 H_2S 发生反应,阻止油罐的腐蚀,延长储罐使用寿命。

4. 添加缓蚀剂。缓蚀技术是减轻石油化工行业中各类油、气、水储罐内腐蚀的有效方法,油罐用缓蚀剂根据用途不同分为三类。其一为防止油罐底部沉积水腐蚀用的水溶性缓蚀剂;其二为防止与油层接触的金属腐蚀的油溶性缓蚀剂;其三为油罐上部与空气接触的金属防腐用气相缓蚀剂。

根据储罐的特定环境条件,缓蚀剂的应用方法可归纳为两大类型:注入式和释放式。但是通常的注入法不太适用于进、出流程比较频繁的储罐内部,影响了缓蚀剂在储罐中的应用。

5. 衬里。除尽油罐底部的沉积水非常困难,建议采用纤维增强的聚酯衬里(FRP),减少罐内腐蚀或对底板进行修补。

4 结论与建议

本文只是进行储罐腐蚀事故的定性分析,若能获得可靠的事事故树基本事件发生概率,将可获得比较精确的分析结果,无疑会对储罐的安全管理起到积极的推动作用。由于目前对于基本事件的发生概率的历史资料相当缺乏,因此,有必要对以下工作开展更为深入的研究:(1)建立和完善储罐信息数据库;(2)加强对影响储罐风险评估的随机因素的概率模型的研究

(3)重视模糊因素的影响。

参考文献:

- [1] H. 克舍著;吴荫顺译. 金属腐蚀[M]. 北京:化学工业出版社, 1984. 409.
- [2] V L Rainha, I T E Fonseca. Kinetic studies on the SRB influenced corrosion of steel; a first approach[J]. Corrosion Science, 1997, 39(4): 807.
- [3] 刘宏方. 硫酸盐还原菌生物膜下钢铁腐蚀研究[J]. 油田化学, 2000, 3(4): 13.
- [4] 吴迪, 郭丽. 原油储罐腐蚀与长效综合保护[J]. 石油化学设备, 2003, 32(1): 52.
- [5] 刘玲莉. 原油储罐底板的腐蚀与阴极保护防腐[J]. 石油工程建设, 1994, 4: 29.