

湿硫化氢环境下压力容器腐蚀机理及选材分析

沈 岩

洛阳智达石化工程有限公司 河南 洛阳 471003

【摘要】：湿硫化氢环境广泛存在于石油化工、煤化工、天然气开采等行业的生产过程中，此类环境下压力容器易发生多种腐蚀失效，严重威胁设备安全稳定运行和人员生命财产安全。本文结合工程实际，系统分析湿硫化氢环境下压力容器的主要腐蚀机理，探讨影响腐蚀的关键因素，提出针对性的选材原则和具体选材方案，结合典型材料性能对比，为湿硫化氢环境下压力容器的设计、选材及安全运行提供技术参考，助力相关行业设备腐蚀防控水平提升。

【关键词】：湿硫化氢；压力容器；腐蚀机理；选材分析；安全运行

DOI:10.12417/2705-0998.26.07.031

引言

在石油炼制、煤化工、天然气净化等工业生产中，压力容器作为核心承压设备，常接触含硫化氢的介质。当介质中存在水分时，形成湿硫化氢环境，该环境会对压力容器的金属材料产生强烈腐蚀作用，导致设备壁厚减薄、裂纹产生，甚至引发泄漏、爆炸等恶性安全事故。据统计，湿硫化氢腐蚀是化工行业压力容器失效的主要原因之一，不仅造成巨大的经济损失，还严重影响生产连续性和安全性。湿硫化氢环境下的腐蚀过程复杂，涉及电化学腐蚀、氢致损伤等多种机制，且受介质组分、温度、压力等多种因素影响。合理选材是防控湿硫化氢腐蚀最经济、最有效的手段之一。因此，深入研究湿硫化氢环境下压力容器的腐蚀机理，明确选材原则和方法，对保障压力容器长期安全稳定运行、降低腐蚀失效风险具有重要的工程意义和实用价值。本文结合相关标准和工程实践，对腐蚀机理及选材进行系统分析，为职称相关技术研究和工程应用提供支撑。

1 湿硫化氢环境的界定

湿硫化氢环境的核心特征是介质中同时存在硫化氢和游离水，不同行业标准对其界定有明确规范。结合国内化工行业标准和国际通用标准，湿硫化氢环境需满足以下条件：介质中含有液相水或处于水的露点温度以下；硫化氢分压不低于0.00035MPa，相当于常温下水中硫化氢溶解度不低于10mg/L；温度不超过 $(60+2P)^\circ\text{C}$ ，其中P为容器工作压力(表压，MPa)；介质pH值小于9或存在氰化物。在实际工程中，湿硫化氢环境常见于煤化工的低温甲醇洗、硫回收工段，石油炼制的加氢脱硫、原油蒸馏工段，以及天然气净化过程中。此类环境中，硫化氢溶于水形成氢硫酸，进一步加剧对金属材料的腐蚀，同时伴随氢的产生和渗透，引发多种腐蚀失效形式。

2 湿硫化氢环境下压力容器的腐蚀机理

湿硫化氢环境下，压力容器的腐蚀并非单一机制作用，而是电化学腐蚀与氢致损伤协同作用的结果，主要表现为均匀腐蚀、氢致损伤和硫化物应力腐蚀开裂三种形式，其中氢致损伤和硫化物应力腐蚀开裂对设备安全性的危害最大。

2.1 均匀腐蚀

均匀腐蚀是湿硫化氢环境下最基础的腐蚀形式，主要由电化学腐蚀作用引发。硫化氢溶于水后发生分步电离，产生氢离子和硫离子，使介质呈现酸性。氢离子具有极强的去极化作用，会在金属材料表面的阴极区域夺取电子，加速阳极区域铁的溶解，形成连续的腐蚀过程。阳极反应中，铁失去电子生成铁离子，阴极反应中氢离子得到电子生成氢原子。铁离子与硫离子结合形成硫化亚铁，硫化亚铁会在金属表面形成一层保护层，但该保护层结构疏松、附着力差，易脱落、氧化，且容易被氯离子渗透，无法有效阻止腐蚀继续进行。脱落的硫化亚铁与金属基体形成微电池，进一步加速基体腐蚀，导致整个金属表面均匀减薄，影响压力容器的承载能力。

2.2 氢致损伤

湿硫化氢环境是高效的渗氢介质，电化学腐蚀过程中产生的氢原子直径极小，能够通过金属晶格间隙向材料内部扩散，引发氢致损伤。氢致损伤主要包括氢鼓泡、氢致开裂和应力导向氢诱导开裂三种类型，其形成机制各不相同，但均会导致材料韧性下降、开裂失效。氢鼓泡是氢原子扩散到金属材料内部的缺陷处，如杂质、气孔、晶界等，聚集形成氢分子，氢分子不断增多导致内部压力升高，最终在材料表面形成鼓泡。氢鼓泡会使材料有效壁厚减薄，严重时鼓泡破裂形成泄漏通道。氢致开裂是氢原子在材料内部缺陷处聚集，产生局部应力，当应力达到材料的断裂强度时，形成微小裂纹，多个微小裂纹相互连接，最终导致材料整体开裂。应力导向氢诱导开裂则是在应力作用下，氢原子向应力集中区域聚集，引发沿应力方向的开裂，常见于容器的焊缝、接管等应力集中部位。

2.3 硫化物应力腐蚀开裂

硫化物应力腐蚀开裂是湿硫化氢环境下最具危害性的腐蚀失效形式，是应力、腐蚀介质和材料性能三者协同作用的结果。湿硫化氢环境中，金属材料表面形成的硫化亚铁保护层存在缺陷，硫化氢通过缺陷渗透到金属表面，与金属发生反应，同时氢原子渗透到材料内部，导致材料脆化。当压力容器承受

拉应力时,包括工作压力产生的应力、焊接残余应力、装配应力等,脆化的金属材料在应力作用下,会沿晶界或穿晶形成微小裂纹,裂纹快速扩展,最终导致材料突发性断裂。这种开裂具有隐蔽性强、扩展速度快的特点,往往在无明显预警的情况下发生,对压力容器的安全运行构成严重威胁。

3 湿硫化氢环境下腐蚀的影响因素

湿硫化氢环境下压力容器的腐蚀速率和腐蚀形式,受介质组分、温度、压力、材料性能等多种因素影响,明确这些影响因素,可为腐蚀防控和选材提供依据。

3.1 介质组分

介质中硫化氢浓度越高,腐蚀速率越快,氢致损伤和硫化物应力腐蚀开裂的风险也越大。当硫化氢分压超过 0.07MPa 时,腐蚀速率会显著上升。介质中的氯离子会破坏金属表面的钝化膜和硫化亚铁保护层,加速腐蚀进程,氯离子浓度越高,腐蚀加剧效果越明显。介质 pH 值对腐蚀影响显著,pH 值越低,氢离子浓度越高,电化学腐蚀速率越快,同时氢的渗透量增加,氢致损伤风险升高;当 pH 值大于 9 时,腐蚀速率会明显降低,但如果存在氰化物,仍会引发严重的氢致损伤。此外,介质中的氧气、二氧化碳等杂质,也会与硫化氢协同作用,加剧腐蚀。

3.2 温度和压力

温度对腐蚀的影响具有双重性。在 0-60°C 范围内,温度升高会加快电化学腐蚀速率,同时加速氢原子的扩散,增加氢致损伤和硫化物应力腐蚀开裂的风险;当温度超过 60°C 后,水分蒸发加快,介质中游离水含量减少,腐蚀速率会逐渐降低。压力升高会增加硫化氢的溶解度,提高硫化氢分压,加速腐蚀反应和氢的渗透,同时压力升高会增加压力容器的工作应力,进一步加剧硫化物应力腐蚀开裂的风险。因此,高压、低温环境下的湿硫化氢压力容器,腐蚀失效风险更高。

3.3 材料性能

材料的化学成分、组织结构和力学性能对腐蚀抗性影响显著。碳含量越高,材料的硬度和强度越高,但韧性越低,氢致开裂和硫化物应力腐蚀开裂的风险越大。硫、磷等杂质元素会降低材料的韧性,加剧氢致损伤,因此湿硫化氢环境下使用的材料,需严格控制硫、磷含量。材料的热处理状态也会影响腐蚀抗性,焊后应力消除热处理可有效降低焊接残余应力,减少氢的滞留,降低硫化物应力腐蚀开裂的风险。此外,材料的晶粒度、金相组织等,也会影响氢的扩散和腐蚀裂纹的扩展。

4 湿硫化氢环境下压力容器的选材原则及方案

4.1 选材原则

湿硫化氢环境下压力容器的选材,需遵循安全性、经济性、适用性和可加工性的原则,核心是确保材料具有良好的耐湿硫化氢腐蚀性能,能够有效抵御均匀腐蚀、氢致损伤和硫化物应

力腐蚀开裂。首先,选材需满足相关标准要求,优先选用经过实践验证、耐湿硫化氢腐蚀性能明确的材料。其次,根据介质组分、温度、压力等工况条件,选择合适的材料牌号和热处理状态,确保材料的耐腐蚀性与工况相匹配。再次,在满足安全性的前提下,兼顾经济性,避免过度选材导致成本增加。最后,考虑材料的可加工性,确保材料能够顺利进行焊接、成形等加工工艺,且加工后性能不受影响。

4.2 常用选材方案

结合湿硫化氢环境的腐蚀特点和工程实践,压力容器的选材主要分为碳钢及低合金钢、不锈钢两大类,不同材料的适用工况和腐蚀抗性存在差异,具体选材方案需结合实际工况确定。

4.2.1 碳钢及低合金钢

碳钢及低合金钢具有成本低、可加工性好、强度高的特点,是湿硫化氢环境下压力容器的常用材料,主要适用于腐蚀程度较轻、工况温和的场景,如硫化氢分压较低、温度不高、无氯离子或氯离子浓度极低的环境。常用的碳钢材料为 20# 钢,该材料具有良好的韧性和可加工性,经过焊后应力消除热处理后,可用于湿硫化氢环境下的中低压压力容器。碳钢、低合金钢主要包括 Q245R、Q345R 等,其中 Q345R 强度高于 Q245R,适用于压力较高的工况。使用碳钢及低合金钢时,需严格控制硫、磷含量,硫含量不超过 0.015%,磷含量不超过 0.025%,同时必须进行焊后应力消除热处理,消除焊接残余应力,减少氢致损伤风险。此外,需定期对设备进行腐蚀检测,及时发现腐蚀缺陷并处理。

4.2.2 不锈钢

不锈钢具有良好的耐腐蚀性和韧性,适用于腐蚀程度较重的湿硫化氢环境,如硫化氢分压较高、氯离子浓度较高、pH 值较低的工况。常用的不锈钢材料包括 304L、316L 等奥氏体不锈钢,以及双相不锈钢。304L 不锈钢具有良好的耐均匀腐蚀性能,但耐氯离子应力腐蚀开裂性能较差,适用于氯离子浓度较低的湿硫化氢环境。316L 不锈钢由于添加了钼元素,耐氯离子腐蚀性能和耐硫化物腐蚀性能优于 304L,适用于氯离子浓度较高、腐蚀环境较恶劣的工况。双相不锈钢兼具奥氏体和铁素体的优点,耐腐蚀性、强度和韧性均较好,适用于高压、高硫化氢分压、高氯离子浓度的湿硫化氢环境,但成本较高,可加工性相对较差。使用不锈钢时,需注意避免焊接过程中出现晶间腐蚀,可采用固溶处理或稳定化处理,同时控制焊接工艺参数,减少焊接缺陷。此外,不锈钢在湿硫化氢环境下仍可能发生氢致损伤,需结合工况选择合适的牌号和热处理状态。

4.3 常用材料性能对比

为便于选材参考,结合工程实践,对湿硫化氢环境下常用压力容器材料的性能进行对比,具体如下表所示。

表1 常用材料性能对比

材料牌号	Q245R	Q345R	304L	316L	双相不锈钢
材料类型	碳钢	低合金钢	奥氏体不锈钢	奥氏体不锈钢	双相不锈钢
耐均匀腐蚀性能	一般	较好	良好	优良	优良
耐氢致损伤性能	一般(需焊后热处理)	较好(需焊后热处理)	良好	优良	优良
耐硫化物应力腐蚀性能	一般(需焊后热处理)	较好(需焊后热处理)	一般(耐氯离子差)	良好(耐氯离子较好)	优良
适用工况	中低压、低硫化氢分压、低氯离子	中高压、低硫化氢分压、低氯离子	中低压、中高硫化氢分压、低氯离子	中高压、中高硫化氢分压、中高氯离子	高压、高硫化氢分压、高氯离子
成本	低	中低	中	中高	高

4.4 建议

在压力容器设计阶段,需准确界定湿硫化氢环境的工况参数,结合介质组分、温度、压力等因素,合理选择材料和热处理状态,严格遵循相关标准要求,避免选材不当导致腐蚀失效。加强制造过程控制,严格控制材料的化学成分和杂质含量,优化焊接工艺,确保焊后应力消除热处理效果,减少焊接缺陷和残余应力。建立完善的腐蚀检测体系,定期对湿硫化氢环境下的压力容器进行腐蚀检测,采用超声波检测、射线检测等手段,及时发现腐蚀缺陷和裂纹,采取针对性的修复措施,防止缺陷扩大。四是加强运行过程管理,严格控制介质组分和工况参数,避免介质中硫化氢、氯离子浓度超标,定期对设备进行维护保养,延长设备使用寿命。未来可进一步开展湿硫化氢环境下材料腐蚀机理的深入研究,开发新型耐腐蚀材料,优化选材方案和腐蚀防控技术,为压力容器的安全稳定运行提供更有力的技术支持。

5 结论

湿硫化氢环境下压力容器的腐蚀是电化学腐蚀与氢致损伤协同作用的结果,主要表现为均匀腐蚀、氢致损伤和硫化物应力腐蚀开裂三种形式,其中硫化物应力腐蚀开裂和氢致开裂对设备安全危害最大。腐蚀过程受介质组分、温度、压力、材料性能等多种因素影响,硫化氢浓度、氯离子浓度越高,温度、压力越高,腐蚀风险越大;材料中硫、磷杂质含量越高,韧性越低,腐蚀抗性越差。选材是防控湿硫化氢腐蚀的核心手段,需遵循安全性、经济性、适用性和可加工性原则。碳钢及低合金钢适用于工况温和、腐蚀程度较轻的场景,需严格控制杂质含量并进行焊后应力消除热处理;不锈钢适用于腐蚀程度较重的场景,其中316L不锈钢耐氯离子腐蚀性能优于304L,双相不锈钢综合腐蚀抗性最优,但成本较高。

参考文献:

- [1] 朱生萍,李晓亮,杨成才,等.不锈钢复合板压力容器的腐蚀缺陷分析与制造过程控制[J].金属加工(热加工),2026,(04):82-88.
- [2] 林浩,陈明黎,耳帖帖.应力腐蚀开裂在压力容器中的风险评价与防控策略[J].模具制造,2026,26(03):267-269.
- [3] 平苏丰.压力容器腐蚀机理及定量检测方法研究[J].石化技术,2026,33(02):420-421.
- [4] 丁聪,曹博.高硬度水质对压力容器内壁腐蚀机理研究[J].中国机械,2025,(35):136-139.
- [5] 赵元甲.基于YOLOv7X改进的压力容器腐蚀缺陷检测方法[J].全面腐蚀控制,2025,39(09):230-232.