

Refining and Chemical Equipment
Corrosion and Protection Cases

炼油化工设备 腐蚀与防护案例

(第二版)

胡安定 主编



中國石化出版社

[HTTP://WWW.SINOPEC-PRESS.COM](http://www.sinopec-press.com)

014044178

TE986
01-2

炼油化工设备 腐蚀与防护案例

(第二版)

胡安定 主编



中国石化出版社



北航

C1732163

TE986

01-2

871330210

内 容 提 要

本书从炼油化工企业设备腐蚀与防护入手,精选了近年来炼油化工企业进行设备腐蚀与防护工作的有关案例。其中包括设备腐蚀与防护整体对策案例,常减压、催化裂化、延迟焦化、催化重整、加氢裂化、加氢精制、制氢、润滑油、硫磺回收等炼油生产装置,乙烯裂解、PTA、化肥、苯乙烯、丙烯、腈纶等化工生产装置,以及储罐、管道、锅炉及冷换设备的腐蚀与防护案例,并汇集了腐蚀监测、表面防腐、阴极保护等技术的实际应用案例。

本书可供炼油化工企业的厂长、经理,从事生产、设备、技术、科研、安全、环保工作的管理人员和技术人员,以及基层车间的操作、维修人员学习、交流和借鉴,从而对加强企业设备腐蚀与防护工作,实现装置安全、稳定、长周期运行,起到积极的促进作用。

图书在版编目(CIP)数据 (附二册)

炼油化工设备腐蚀与防护案例 / 胡安定主编. —2 版.
—北京:中国石化出版社,2014.3
ISBN 978-7-5114-2504-1

I. ①炼… II. ①胡… III. ①石油炼制—石油化工设备—
腐蚀—案例②石油炼制—石油化工设备—防腐—案例
IV. ①TE986

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2014) 第 027153 号

未经本社书面授权,本书任何部分不得被复制、抄袭,或者以任何形式或任何方式传播。版权所有,侵权必究。

中国石化出版社出版发行

地址:北京市东城区安定门外大街 58 号

邮编:100011 电话:(010)84271850

读者服务部电话:(010)84289974

<http://www.sinopec-press.com>

E-mail:press@sinopec.com

北京科信印刷有限公司印刷

全国各地新华书店经销

*

787×1092 毫米 16 开本 30 印张 741 千字

2014 年 3 月第 2 版 2014 年 3 月第 1 次印刷

定价:85.00 元

第二版前言

《炼油化工设备腐蚀与防护案例》一书出版发行以来，由于该书汇集了石油化工企业设备工作者多年来在与设备腐蚀不断斗争实践的过程中，经过分析与反复研究，采取了针对性的措施，积累总结出不少好的经验和防护对策，形成了可借鉴性和可操作推广性的案例，因而深受广大石化设备工作者和读者的欢迎。

为了满足读者进一步的需求，我们在该书原版内容的基础上，由编者进行了修订和增补。第二版在第一版的基础上，一是对原书个别错误作了修正；二是对原书的内容和标题进行了部分的调整，并删除了部分技术陈旧或过时的案例；三是增加了较多的腐蚀防护新案例，例如设备腐蚀与防护整体对策，常减压、催化裂化、催化重整、加氢裂化、加氢精制、制氢等装置的腐蚀防护案例，乙烯裂解、PTA、化肥、苯乙烯、丙烯等装置的腐蚀防护案例等。修订增补后，整个篇幅由原书案例的74篇增至92篇，比原书内容更加丰富，更趋完善。编者希望更能满足广大读者的需求，更加有所帮助。

由于编者水平有限，本书第二版也难免有不当之处，敬请读者给予批评指正。

第一版前言

近年来,随着我国炼油加工高硫、高酸值原油数量的不断增加,设备的腐蚀日益加剧,直接影响着炼油化工企业装置的安全生产和长周期运行,设备的腐蚀和防护工作越来越受到炼油化工企业的高度重视。

站在企业防腐前线的设备工作者,在与腐蚀不断作斗争的过程中,针对各种形态的腐蚀进行着科学研究和探讨,通过自身反复地实践,有的放矢地采取了积极的、切实可行的防护措施,创造了不少好的做法,积累了不少好的经验,通过归纳总结,构成了具体的腐蚀与防护案例。这些案例十分宝贵,陆续在有关书籍和杂志中,以论文的形式予以发表。根据炼油化工企业广大设备工作者的要求,为便于更好地交流、借鉴和相互学习,我们从中精选了74篇,汇集编制了本书《炼油化工设备腐蚀与防护案例》专辑出版。精选的案例具有很好的示范性和可操作性,期望对广大设备工作者有所帮助,也能对炼油化工企业的腐蚀与防护工作的加强和水平的提高起到一定的促进作用。

为便于读者查找,我们将其分类划分为五章:即设备腐蚀与防护整体对策案例;炼油装置设备腐蚀与防护案例;化工装置设备腐蚀与防护案例;储罐、管道、锅炉及冷换设备腐蚀与防护案例;腐蚀防护技术及材料应用案例。

本书在编辑出版过程中,得到了中国石油化工股份有限公司王建军、何承厚及中国石油天然气股份有限公司刘农基、李信伟等同志的大力支持,在此表示衷心的感谢。

由于编者水平有限,在编辑过程中,难免有不当之处,敬请读者给予批评指正。

目 录

第一章 设备腐蚀与防护整体对策案例

1. 加工劣质原油装置腐蚀与防护对策	(2)
2. 炼油厂硫化物腐蚀与防护对策	(11)
3. 炼油厂氯化铵盐腐蚀与防护对策	(15)
4. 炼油厂电化学腐蚀与防护对策	(25)
5. 炼化装置闲置停工设备腐蚀与防护对策	(32)
6. 炼油装置腐蚀在线实时监测	(35)
7. 炼油装置近期检修中腐蚀特点分析与防护对策	(40)
8. 茂名石化加工高硫原油的腐蚀与防护对策	(48)
9. 齐鲁石化加工高硫高酸原油的腐蚀与防护对策	(63)
10. 天津石化实施炼油装置全面腐蚀控制措施	(68)
11. 塔河原油加工的腐蚀与防护对策	(73)

第二章 炼油装置设备腐蚀与防护案例

一、常减压装置设备腐蚀与防护案例	(80)
12. 高桥石化 I 套常减压装置腐蚀与防护对策	(80)
13. 镇海炼化 I 套常减压装置腐蚀与防护对策	(89)
14. 镇海炼化 III 套常减压装置腐蚀与防护对策	(97)
15. 镇海炼化加工高酸原油装置的腐蚀在线监测	(100)
16. 乌鲁木齐石化加工西北局原油 I 套常压装置腐蚀与防护对策	(106)
17. 乌鲁木齐石化 II 套常减压装置腐蚀与防护对策	(111)
18. 武汉石化常减压装置腐蚀与防护对策	(113)
19. 大港石化常减压装置腐蚀与防护对策	(118)
20. 荆门石化常减压装置腐蚀与防护对策	(121)
21. 金陵石化常减压装置常压塔顶内构件腐蚀与防护对策	(130)
22. 惠州炼油加工海洋高酸原油常顶系统腐蚀与防护对策	(134)
23. 华北石化初常顶油气换热器腐蚀与防护对策	(140)
二、催化裂化装置设备腐蚀与防护案例	(144)
24. 催化裂化装置腐蚀与防护对策	(144)
25. 高桥石化催化裂化装置加工高酸油的腐蚀与监测	(149)
26. 高桥石化催化裂化装置烟气管道膨胀节腐蚀与防护对策	(155)
27. 锦西石化催化裂化装置再生系统设备应力腐蚀裂纹分析与防护对策	(159)
28. 大庆石化重油催化裂化装置膨胀节腐蚀与防护对策	(162)
29. 大庆石化重油催化分馏塔顶后冷器腐蚀与防护对策	(167)

30. 大连石化催化裂化装置污水汽提的腐蚀泄漏原因分析	(172)
31. 催化裂化装置乙醇胺再生塔底重沸器腐蚀与防护对策	(176)
32. 天津石化催化裂化装置吸收塔开停工期间的腐蚀与防护对策	(182)
三、延迟焦化装置设备腐蚀与防护案例	(186)
33. 天津石化延迟焦化装置腐蚀与防护对策	(186)
34. 沧州炼化延迟焦化装置工艺设备腐蚀与防护对策	(190)
35. 福建炼化焦化加热炉注水管露点腐蚀穿孔的分析与处理	(195)
四、催化重整装置设备腐蚀与防护案例	(198)
36. 大港石化催化重整装置预分馏塔顶系统腐蚀与防护对策	(198)
37. 大连石化连续催化重整预加氢反应器腐蚀情况分析	(205)
38. 大庆石化催化重整装置换热器腐蚀与防护对策	(208)
39. 大庆石化催化重整装置加热炉空气预热器热管腐蚀与防护对策	(212)
40. 大庆石化催化重整装置加热炉引风机壳体内壁腐蚀与防护对策	(217)
五、加氢裂化、加氢精制装置设备腐蚀与防护案例	(221)
41. 惠州炼油高压加氢裂化装置高压空冷器腐蚀与防护对策	(221)
42. 大港石化加氢裂化装置奥氏体不锈钢设备腐蚀与防护对策	(228)
43. 天津石化加氢裂化装置腐蚀与防护对策	(234)
44. 大庆石化加氢裂化装置加热炉空气预热器结垢的处理方法	(238)
45. 福建炼化加氢精制装置工艺设备在湿硫化氢环境中的腐蚀与防护对策	(243)
六、制氢装置设备腐蚀与防护案例	(250)
46. 惠州炼油制氢装置转化炉上集合管焊缝开裂分析与防护对策	(250)
47. 制氢转化气余热锅炉炉管失效原因分析与防护对策	(256)
48. 独山子石化制氢装置中变水冷系统不锈钢件失效分析与防护对策	(261)
49. 武汉石化制氢转化炉炉管腐蚀与防护对策	(265)
七、润滑油装置设备腐蚀与防护案例	(269)
50. 大庆石化白土精制装置过滤器滤板腐蚀与防护对策	(269)
51. 大庆石化酮苯精制装置套管结晶器腐蚀与防护对策	(272)
52. 大连石化酮苯精制装置立式氨用海水冷却器腐蚀与防护对策	(275)
53. 大连石化糠醛精制装置发汽系统设备腐蚀与防护对策	(278)
八、硫磺回收装置设备腐蚀与防护案例	(281)
54. 扬子石化硫磺回收装置空冷器腐蚀泄漏分析与防护对策	(281)
55. 大连石化硫磺回收装置尾气焚烧炉入口管线腐蚀泄漏分析与防护对策	(284)
 第三章 化工装置设备腐蚀与防护案例	
一、乙烯裂解装置设备腐蚀与防护案例	(288)
56. 天津石化乙烯裂解炉废热锅炉集束管失效原因分析与防护对策	(288)
57. 大庆石化乙烯裂解装置低温设备腐蚀与防护对策	(292)

二、PTA 装置设备腐蚀与防护案例	(298)
58. 天津石化 PTA 装置腐蚀与防护对策	(298)
59. 天津石化 PTA 装置不锈钢设备腐蚀与防护对策	(304)
60. 天津石化 PTA 装置氧化反应器富氧技术实施后腐蚀状况分析	(310)
61. 扬子石化 PTA 装置加氢反应器腐蚀与防护对策	(314)
三、化肥装置设备腐蚀与防护案例	(320)
62. 镇海炼化化肥装置循环水管线腐蚀与防护对策	(320)
63. 镇海炼化尿素高压洗涤器 9203 - C 腐蚀状况与维修对策	(324)
64. 乌鲁木齐石化尿素装置高压系统腐蚀与防护对策	(328)
65. 乌鲁木齐石化气提法尿素设备腐蚀与防护对策	(332)
四、苯乙烯、丙烯、腈纶装置设备腐蚀与防护案例	(337)
66. 独山子石化苯乙烯装置真空冷凝系统腐蚀与防护对策	(337)
67. 大连石化丙烯换热器 E601 腐蚀与防护对策	(340)
68. 大庆石化腈纶生产设备腐蚀与防护对策	(345)

第四章 储罐、管道、锅炉及冷换设备腐蚀与防护案例

一、储罐腐蚀与防护案例	(352)
69. 高桥石化液化石油气球罐腐蚀与防护对策	(352)
70. 金陵石化加工高硫含酸原油储罐腐蚀与防护对策	(359)
71. 大连石化重油储罐腐蚀与防护对策	(366)
72. 大庆石化阴极保护在储罐底板下的应用	(370)
73. 广州石化液化石油气球罐硫化物应力腐蚀开裂分析与防护对策	(374)
74. 扬子石化 SPV50Q 钢制液化石油气球罐应力腐蚀分析与修复技术	(379)
二、管道腐蚀与防护案例	(386)
75. 大庆石化炼油厂区埋地水管道外壁腐蚀与防护对策	(386)
76. 镇海炼化应用腐蚀检测技术推进长输管道完整性管理	(392)
三、锅炉腐蚀与防护案例	(395)
77. 大连石化燃油燃气锅炉积灰腐蚀与防护对策	(395)
78. 金陵石化 CFB 锅炉汽水系统、排烟系统腐蚀与防护对策	(398)
79. 福建炼化 CO 锅炉省煤器采用 ND 钢解决腐蚀穿孔泄漏对策	(404)
四、冷换设备腐蚀与防护案例	(410)
80. 大庆石化炼油厂水冷器泄漏分析及解决对策	(410)
81. 茂名石化炼油装置换热设备腐蚀与防护对策	(416)
82. 大连石化烷基化装置换热设备氢氟酸腐蚀与防护对策	(425)

第五章 腐蚀防护技术及材料应用案例

一、腐蚀监测技术应用案例	(428)
83. 广州石化炼制高酸值原油的腐蚀监测技术应用	(428)
84. 天津石化脉冲涡流 (PEC) 腐蚀检测技术在炼油装置中的应用	(434)

二、表面防腐技术应用案例	(437)
85. 锈面涂料在镇海炼化设备防腐工程中的应用	(437)
86. 非晶化学镀镍防腐技术研究与应用	(442)
87. 耐腐蚀抗磨损新型涂层性能研究与应用	(446)
88. 聚酰胺环氧磁漆在大庆石化机泵表面的应用	(450)
89. 热喷涂防腐材料在大港石化转动设备上的应用	(454)
90. 钛纳米防腐涂料在大庆石化尿素装置冷却器上的应用	(457)
三、阴极保护技术应用案例	(461)
91. 天津石化炼油厂埋地管网的阴极保护技术应用	(461)
92. 福建炼化聚丙烯装置地下钢结构外加电流阴极保护及其远程监控系统的研究 开发和应用	(466)

第四章 防腐材料应用案例

一、防腐材料应用案例	(325)
69. 镇海石化炼化设备防腐工程中的应用	(325)
70. 金坛石化加工高碱含硫原油防腐材料	(329)
71. 大连石化重油储罐防腐材料	(366)
72. 大庆石化埋地管网防腐材料	(370)
73. 广州石化炼化设备防腐材料	(374)
74. 扬子石化 24V20Q 储罐防腐材料	(379)
二、管道防腐材料应用案例	(386)
75. 大庆石化炼油厂区域埋地水管防腐材料	(386)
76. 镇海炼化应用防腐材料技术排水系统	(392)
三、储罐防腐材料应用案例	(392)
77. 大连石化炼化设备防腐材料	(392)
78. 金坛石化 CFB 锅炉防腐材料	(398)
79. 镇海炼化 CO 装置防腐材料	(404)
四、冷换设备防腐材料应用案例	(410)
80. 大庆石化炼油厂水冷器防腐材料	(410)
81. 镇海石化炼化设备防腐材料	(416)
82. 大连石化炼化设备防腐材料	(422)

第五章 防腐材料应用案例

一、防腐材料应用案例	(428)
83. 广州石化炼化设备防腐材料	(428)
84. 天津石化炼化设备防腐材料	(434)

第一章 设备腐蚀与防护整体对策案例

设备腐蚀一直是困扰炼油化工企业装置安全生产和长周期运行的一个重要课题。近年来,随着我国炼制高硫、高酸原油的不断增加,装置设备的腐蚀越来越呈加剧的趋势,腐蚀的形态和发生的部位也呈复杂化和多样化。这对炼油化工生产装置的防腐管理、防腐措施提出了更高的要求。

针对这一情况,我国炼油化工企业紧紧围绕装置安全生产和长周期运行,开展了多方面的、有针对性的防腐科研和技术攻关,采取了各种对策,进行腐蚀防护工作,从而积累了许多宝贵的经验,使得企业的腐蚀防护工作有了较大的提高,不断适应和保证了装置的安全生产和长周期运行。

本章介绍了一些企业设备腐蚀防护整体对策案例,供读者交流和借鉴。

1. 加工劣质原油装置腐蚀与防护对策

随着石油产品需求日益增大以及经济利益的驱动,加工越来越多的劣质原油已经成为中国和世界各国炼油厂面临的挑战,由此给装置带来的腐蚀问题也日益凸显,原油不断劣质化带来了一系列的腐蚀和安全问题,腐蚀危害极大,不仅原油中的腐蚀介质成分复杂、含量多、有机氯含量高、脱盐困难等都是劣质原油加工中常见的问题,腐蚀形态和发生部位也呈现复杂多样化,由此引发的设备和管道的腐蚀问题屡见不鲜。高温部位的硫或酸腐蚀通过材质升级,腐蚀问题基本可以得到控制,而低温腐蚀问题的控制较难,问题也比较突出。

因此,针对劣质原油加工的特点,及时了解和掌握腐蚀风险的表现,开展腐蚀与防护研究,做好加工劣质原油过程的腐蚀控制,对企业的安全生产和经济效益就显得尤为重要。这也是消除制约装置长周期运行瓶颈的一项行之有效的措施。

1 劣质原油及腐蚀应对技术现状

1.1 劣质原油划分

(1) 美国 NPRA 对原油轻重的分类为:API 度大于 38 为轻质原油,API 度小于 22 为重质原油,API 度 22~38 为中质原油。但是在商品原油贸易中有一些习惯性的分类,例如阿拉伯重质原油 API 度为 27.9 等。因此,目前按 API 度大于 36 为轻质原油、API 度小于 27 为重质原油、API 度 27~36 为中质原油,也是可行的。

(2) 商品含硫原油一般分类为:硫含量小于 0.5% 为低硫原油,硫含量大于 1.5% 为高硫原油,硫含量 0.5%~1.5% 为中等含硫原油。

(3) 原油总酸值(TAN)小于 0.5mgKOH/g 为低酸原油,TAN 大于 0.5mgKOH/g 为含酸原油,TAN 大于 1.0mgKOH/g 为高酸值原油。

由此得出,符合 API 度小于 27、硫含量大于 1.5%、TAN 大于 1.0mgKOH/g 任何一项指标的原油,可称为劣质原油。

1.2 劣质原油现状

世界上含硫和高含硫原油的产量已占世界原油总产量的 75% 以上,其中硫含量大于 2% 的高含硫原油约占 30%。国外含酸原油大体分为低硫含酸原油和高硫含酸原油两类。在 2003 年到 2008 年,全球高酸原油产量快速增长,在 2007 年全球高酸原油产量达到 800 多万桶/日(高酸: TAN > 1.0),占全球原油总产量的 10% 左右。其资源主要分布在美洲、西非和远东地区,其中美洲地区是高酸值原油的主要产区,其产量超过全球的一半。

国内含酸原油除东北辽河原油、胜利孤岛原油和新疆部分地区原油外,中海油在渤海开发了以绥中 36-1、蓬莱 19-3、曹妃甸、渤中 25-1 以及旅大 10-1 等为代表的海上含酸原油。近年来,中国石化进口高酸原油加工能力迅速增加,高酸原油进口数量连年大幅度增长,2007 年同比增长 23.4%,2008 年比上年又增长了 44.4%。

2000 年中国石化高含硫原油加工能力仅为 3350 万 t/a,2010 年高硫原油加工能力已达 1.05 亿 t/a,增长了 2.14 倍;实际加工高含硫原油由 2000 年的 1585 万 t 增加到 2010 年的 7394 万 t,增长了 3.66 倍;2010 年实际加工含硫/高硫原油 12640 万 t,占原油加工总量的

59%；2010 年实际加工含酸/高酸原油 8166 万 t，占原油加工总量的 38%。已建成了 5 家高酸原油加工基地，2010 年实际加工高酸原油 3589 万 t，占原油加工总量的 17%。此外，中国石油也建成和改造了一批适应加工含硫/高硫、含酸/高酸原油加工企业，中国海油惠州炼油分公司每年可以加工 1200 万 t 高酸原油。

1.3 腐蚀应对技术现状

国外对含硫及高含硫原油，特别是针对含硫和高含硫原油加工对装置造成的腐蚀问题，对其硫分布和活性硫分布、硫腐蚀机理以及工程上的防护对策已有较为深入的研究和应用，如应用比较成熟的工程经验曲线 McConomy 曲线、Copper 曲线等；API 571 对炼油企业出现的硫腐蚀（低温硫腐蚀及应力腐蚀开裂、高温硫腐蚀）的腐蚀损伤机理、形态、影响因素、发生的装置和设备以及检验、监检测、预防和减缓措施作了较为详细的介绍；美国腐蚀工程师协会颁布了很多关于炼厂硫腐蚀防护方面的标准和实践指南。

同国外相比，我国加工劣质原油的历史相对短一些，但是在生产实践和科研中也积累了一些宝贵的经验。如寻找新的工艺路线，以此解决劣质原油加工过程出现的严重腐蚀问题；同时，中国石化集团公司制定了一些行业标准和管理规定来指导企业的设备防腐管理，如《高硫原油加工装置设备和管道设计选材导则》（SH/T 3096—2012）、《高酸原油加工装置设备和管道设计选材导则》（SH/T 3129—2012）、“一脱三注工艺防腐蚀管理规定”等。

在高酸原油加工方面，中国石油在过去掺炼含酸原油的基础上，尝试了高酸原油单独加工，中海油一些小型炼厂也已有几年单独加工高酸原油的历史，中国石化沿江和沿海部分企业为了降低炼油成本，也通过掺炼形式陆续加工过一些高酸原油。

同时，我们也要看到，国内大部分炼油装置设备老化、超期服役严重，原设计大部分加工低硫低酸原油，不具备加工劣质原油的条件，装置处理能力偏低，这种现状缩短了装置的运行周期，也限制了企业对不同品质原油的加工应变能力，增加了企业的运行成本，直接影响其经济效益。

材质升级在应对劣质原油加工中的腐蚀起至关重要的作用，已越来越受到大家的重视。国内在消化吸收国外选材系统研究和开发方面取得的不少成果的同时，积极总结了我们多年来加工劣质原油主要设备和管道材料使用成功的经验，重新修订了两个设计选材导则，在修订过程中，参考近年来国内加工劣质原油企业主要设备和管道材料使用成功的经验和教训，以及国外石油公司在大型炼油厂加工劣质原油工艺装置选材案例，借鉴和部分采用了 API 和 NACE 在劣质原油加工过程中对材料腐蚀的最新研究成果及出版的最新标准，有力提升了材料防腐水平。近些年来，虽然我国装置的设备、管线材质大幅提高，但不可否认的是，这方面工作还远未结束，材质升级不到位、不彻底、不及时等问题依然存在。

2 加工劣质原油的腐蚀风险及其表现

从中国石化、中国石油、中国海油调研的情况看，近年来由于加工原油性质不断劣质化，设备、管线材质不到位等多方面的原因，导致炼油装置的腐蚀问题频频出现。炼化企业在加工劣质原油后，对炼油装置的腐蚀风险进行分析，主要表现在以下几个方面。

2.1 腐蚀泄漏、非计划停工次数增多

2008 年调研了中国石化 8 家企业，除一家投产不久的企业外，2006 ~ 2007 两年共发生

腐蚀泄漏 1449 次，造成装置非计划停工或局部停工 12 次；2008 年共发生腐蚀泄漏 739 次，造成装置非计划停工或局部停工 4 次。2011 年中国石化炼油板块累计非计划停工 22 次，231 天。

2010 年 3~4 月间，中国石油为了全面了解、掌握炼化装置的设备腐蚀与防护情况，开展了炼化分公司全系统腐蚀与防护调研。调研的结果是：加工高（含）硫的进口原油（如俄罗斯原油、哈萨克斯坦原油、中东原油）及高酸值的稠油（如辽河原油、克拉玛依九区稠油）的炼油装置设备腐蚀比加工其他原油的腐蚀严重得多。中国石油 2011 年以来，加工劣质原油的炼厂腐蚀呈上升态势，引发了多起安全事故。

中国海油 2009 年 3 月建成投产的某炼油企业，由于实际加工原油性质与原设计的蓬莱-193 原油性质差别较大，轻组分多，硫含量相对较高，常顶负荷大、线速高，大大超出设计允许的线速度，导致设备腐蚀，尤其是常顶、减顶系统腐蚀加剧。2011 年 10 月进行了投产后第一周期大修，发现了一些腐蚀问题。

2.2 腐蚀分布范围广

通过调研发现，发生腐蚀的部位分布范围很广，各类生产装置均出现了不同程度的腐蚀，而且辅助生产装置公用工程腐蚀泄漏要比主要生产装置多，见图 1。

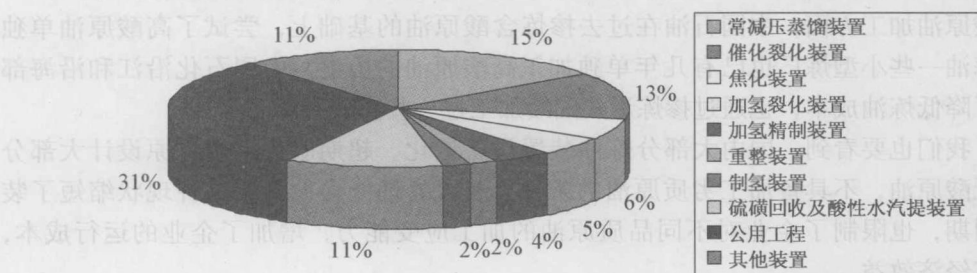


图 1 生产装置腐蚀泄漏情况分析

一方面，原油不断变稠、变重、含盐量增加，加重了脱盐难度；另一方面，原油开采过程中加入的各种助剂，使得原油与水的乳化程度增加，原油破乳脱水困难，如部分胜利原油和塔河原油；同时，硫含量和酸值的增加，势必对装置的正常运行造成冲击，不仅一次加工装置腐蚀加重，也引起二次加工装置的腐蚀。

2.3 长期超设防值造成严重腐蚀

近年来，国内炼油装置加工原油劣质化程度加重，炼油装置对腐蚀介质设防不足非常突出，一方面表现为常减压装置加工原油超设防值的情况较多，而且常减压装置设防值的制定没有统一的规范标准；另一方面，大部分企业二次加工装置没有制定控制标准。这使得加工劣质原油后，常减压蒸馏装置和主要二次加工装置产生了严重的腐蚀。

装置长周期安全运行，是反应操作水平的重要指标，而且具有巨大的经济效益，从发展来看，这也是一个必然趋势。但是，装置的长周期运行，使得腐蚀风险加大，一些短期内不会出现的腐蚀问题会变得更加敏感，进而给装置的安全运行带来较大的风险。

某企业常减压装置加工原油硫含量、酸值由于长期超过装置设防值，造成两套装置设备腐蚀严重，见图 2 和图 3。

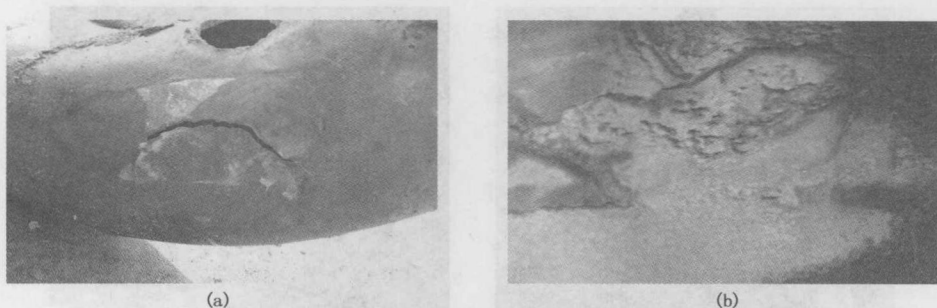


图2 常减压高速转油线出口弯头、内壁腐蚀情况

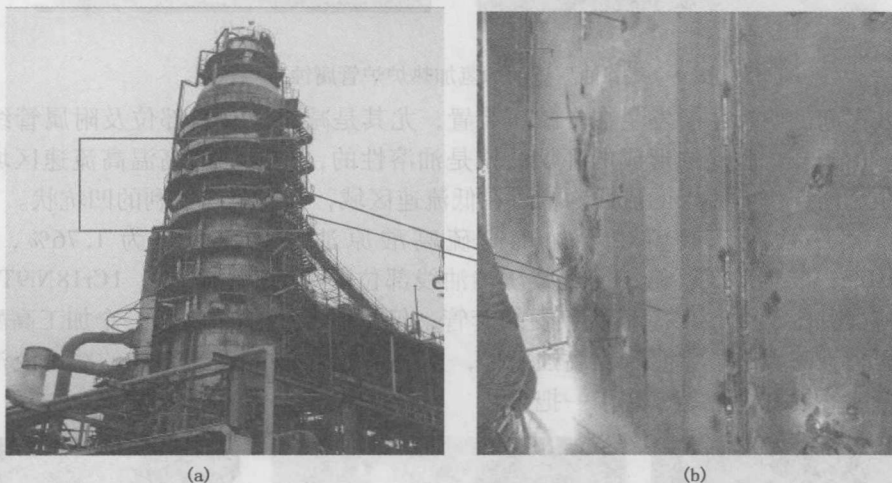


图3 某企业1#常减压装置减压塔壁腐蚀减薄贴板补强

2.4 高温硫腐蚀加重

高温硫腐蚀一般发生在 230℃ 以上的含有硫化化合物的部位，大部分情况下表现为全面腐蚀或均匀腐蚀，在一定环境中也可发生局部腐蚀。原油中硫含量的增加，会造成高温部位的高温硫腐蚀更加突出，一旦出现高温硫腐蚀导致的腐蚀减薄、腐蚀泄露等腐蚀问题，如果不及时发现，往往会造成较为严重的后果。

中国石化 2008 年对企业的腐蚀调查表明：高温硫腐蚀存在比较普遍，重油高温部位的腐蚀平均速率为 0.5 ~ 1mm/a，在流速流态交变的部位，腐蚀速率达到 1 ~ 3mm/a。目前部分企业高温部位的管线和设备，材料没有达到加工高硫原油的标准，存在一定的腐蚀隐患。近年来，由于高温硫腐蚀也导致了一些安全事故的发生，例如某企业加氢脱硫装置分馏炉 Cr5Mo 转油线，由于 $H_2 + H_2S$ 高温腐蚀减薄，造成炉管破裂着火，见图 4。

2.5 环烷酸腐蚀严重

原油酸值的增加，特别是高酸原油的加工，使得环烷酸引起的设备和管线的腐蚀尤为严重。环烷酸可能因为原油的产地不同而导致腐蚀性差异很大，同一种原油中的环烷酸也可能因为相对分子质量或者分子结构的不同而腐蚀性各异。而目前，对环烷酸在工业实际中各馏分的分布及其相对分子质量大小了解不多，更缺乏对不同馏分中环烷酸腐蚀性的研究。

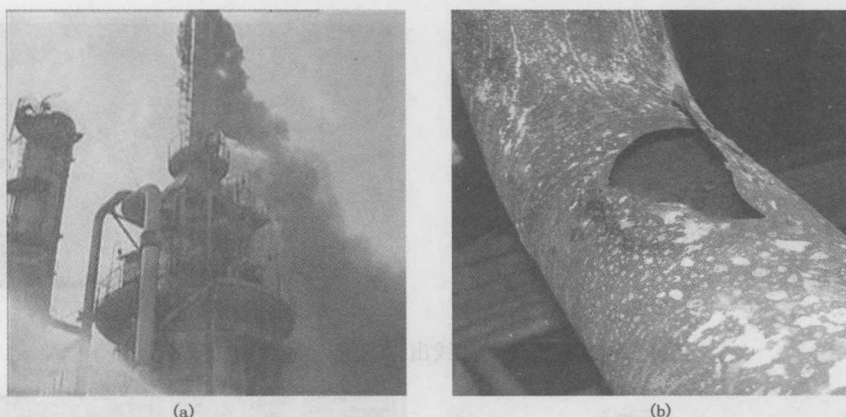
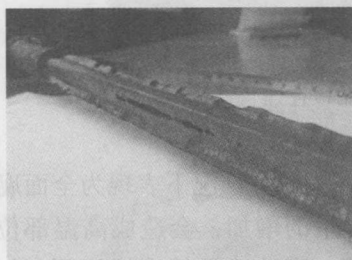


图4 某炼油厂渣油加氢加热炉炉管腐蚀减薄破裂

环烷酸引起的腐蚀主要发生在常减压装置，尤其是减压塔高温部位及附属管线环烷酸腐蚀严重。由于环烷酸腐蚀形成的环烷酸铁是油溶性的，在原油的高温高流速区域，环烷酸腐蚀呈顺流向产生的锐缘的流线沟槽，在低流速区域，则呈边缘锐利的凹坑状。

例如：某厂常减压装置主要加工高硫高酸原油，原油中 S 为 1.76%，酸值为 1.15mgKOH/g，装置停工检修，发现减压转油线部位环烷酸腐蚀严重，1Cr18Ni9Ti 热偶套管冲刷减薄，见图 5(a)，该套管为新更换套管，仅使用了 10 个月。另一个加工高酸原油的企业，减压塔减三段热电偶套管被腐蚀殆尽，见图 5(b)。图 6 是某企业的减压渣油换热器入口管线弯头腐蚀减薄破裂，烧了一把火。



(a)



(b)

图5 1Cr18Ni9Ti 热偶套管环烷酸腐蚀形貌



图6 某企业渣油换热器入口
管线弯头腐蚀减薄破裂

2.6 有机氯引起腐蚀

原油中有机氯增加，使蒸馏装置塔顶的氯离子明显偏高，甚至在一些相对较重的馏分油中也发现了氯离子。同时，二次加工装置的原料中也发现有氯离子，如催化、加氢精制、渣油加氢等。由于二次加工装置的关键部位大量使用奥氏体不锈钢，对氯离子很敏感，因此应加快开展有机氯的脱除和转化研究，找出对策解决有机氯的问题。

某企业在停工大检修时，发现常压塔顶部及上五层塔盘、衬里腐蚀严重，局部塔壁出现穿孔，见图 7。通过对腐蚀原因进行分析，认为 HCl 腐蚀是导致塔体穿孔和衬里腐蚀的直接原因，而电脱盐处理后原油盐含量并不高，氯离子来源可能是塔河重质原油中有机氯含量高。

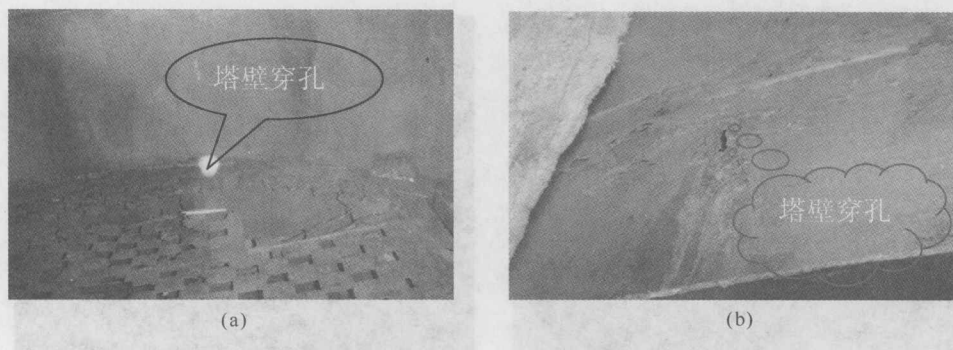


图7 焦化常压塔塔盘塔壁腐蚀情况

2.7 多相流腐蚀普遍存在

多相流腐蚀可以说广泛存在于石油炼制过程中,受到温度、压力、介质、流速流态等因素的影响,影响因素多,腐蚀形态多样,给炼油装置的安全运行造成了巨大威胁。

在炼油装置中,发现多相流腐蚀较多的部位有:加氢反应流出物换热器、空冷器及其管道系统;常减压塔顶回流系统换热器和空冷器及管道系统;分馏塔顶回流线空冷器、水冷器、管束、管道系统以及塔底循环系统;脱硫系统;焦化系统等。在多相流状态下,腐蚀往往表现为腐蚀减薄、冲蚀、磨蚀、垢下腐蚀等,见图8和图9。



图8 铵盐沉积引起垢下腐蚀



图9 流体介质的冲蚀

2.8 腐蚀监测效果不佳

原油劣质化之后,为了及时发现腐蚀部位进而及时解决腐蚀隐患,对腐蚀监测手段提出了更高的要求。从国内腐蚀监测技术来看,现有监测措施较为单一,而且由于腐蚀受到多种因素的影响,企业在进行监测时,只能进行大而全的监测,造成人力物力的极大浪费,不仅不科学而且监测效果并不理想。目前,炼油装置设备的局部腐蚀、应力腐蚀和氢腐蚀等一直没有很好的监测方法。

2.9 其他原因引起的腐蚀

炼油装置在建造过程以及之后的检维修过程中,由于设计不当、选材不合适等人为原因也会引入新的腐蚀风险,这些腐蚀风险往往是在出现问题之后查找原因时才会发现。例如:某企业浅减压塔塔顶挥发线从塔顶出口到一级抽空器前选用 321 材质,发生多道焊缝腐蚀开裂[见图(10a)]及管内壁腐蚀[见图 10(b)]。

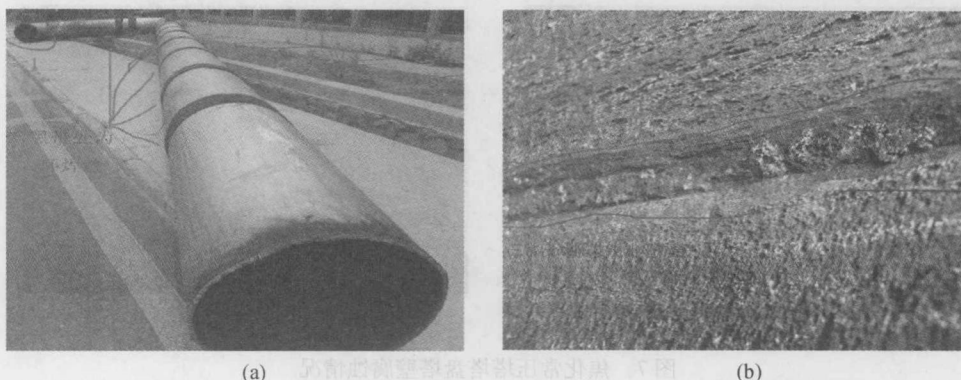


图 10 浅减压塔塔顶 321 材质挥发线腐蚀

3 劣质原油加工的防腐技术

3.1 控制装置低温部位的腐蚀

(1) 重点针对以下腐蚀类型进行控制：

① HCl 腐蚀 原油电脱盐效果差，将导致原油中的无机和有机氯化物带入蒸馏系统，经水解形成 HCl，以气相形式进入“三顶”，在露点附近溶解在水中形成强酸——浓盐酸，造成金属材料难以抵御的严重的露点腐蚀。

② H_2S 腐蚀 加工含硫原油时，原油中存在有 H_2S 以及硫化物裂解产生的 H_2S 。气相 H_2S 在塔上部一般不具腐蚀性，但当 H_2S 溶于水中，在小于 $75^\circ C$ 时，腐蚀最为严重。 H_2S 与金属反应形成金属硫化物如 FeS ，腐蚀程度取决于水中 H_2S 的浓度。同时 HCl、 H_2S 与腐蚀产物反应又生成新的 HCl。

③ 有机酸腐蚀 加工含酸原油时，环烷酸裂解形成各种低分子挥发性有机酸，从甲酸到庚酸等，在塔顶易溶于冷凝物造成露点腐蚀。

④ 铵盐腐蚀 随着塔顶氨和氯浓度的增加，在一定温度下，形成铵盐，造成塔盘堵塞、换热设备垢下腐蚀。

(2) 传统的“一脱三注”仍是控制塔顶低温部位腐蚀的最有效措施。

① 选用高效的药剂，提高脱盐效果，不单是脱盐率，最主要的是使脱后原油的含盐量降到 $3mg/L$ 以下，可减少因水解产生的 HCl 带入塔顶而造成的露点腐蚀。

② 选用高效有机胺中和剂减少氨水的注入量并最终取代传统的氨水，按露点和 pH 值确定注入量，与 HCl 中和形成有机氯化铵盐。

③ 注入高效油溶性成膜缓蚀剂，降低金属腐蚀速率。当采用水溶性缓蚀剂时，必须注入适量的水，稀释 NH_4Cl ，防止铵盐垢下腐蚀。

④ 采用自动注药设施，减少人为因素影响，提高“一脱三注”效果。

⑤ 应用离子模型分析技术，通过对物料平衡以及电解质平衡方程的热力学计算，预测低温部位的腐蚀和结盐问题。

⑥ 按照中国石化颁发的“炼油工艺防腐蚀操作细则”，加强管理。

3.2 控制装置高温部位的腐蚀

3.2.1 对腐蚀类型进行控制

重点针对以下腐蚀类型进行控制。