



炼油厂设备 腐蚀与防护图解

(第二版)

胡 洋 李文戈 谷其发 编著
顾望平 李晓刚 审阅

中国石化出版社

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

(第二版)

胡 洋 李文戈 谷其发 编著
顾望平 李晓刚 审阅

内 容 提 要

《炼油厂设备腐蚀与防护图解》结合国内炼油装置在生产规模、工艺操作、设计选材、腐蚀防护技术等方面的进展,以及不断发生的新的腐蚀问题,对第一版进行了补充、修订;以图片的形式,形象直观地展示了石油加工过程中设备的腐蚀与防护状况。

书中以炼油厂腐蚀环境为线索,重点介绍了有关设备的腐蚀部位、腐蚀形式及具体的失效情况,对于某些设备的腐蚀破坏进行了失效分析,同时也介绍了各种腐蚀环境下相应的防腐蚀措施,并附有部分防腐效果对比图片。

本书可供从事石油化工设备防腐工作的科研、设计、工程技术及生产管理人员使用,可作为防腐培训辅助教材,也适用于大专院校师生参考。

图书在版编目(CIP)数据

炼油厂设备腐蚀与防护图解 / 胡洋, 李文戈, 谷其发
编著. —2 版. —北京: 中国石化出版社, 2015. 8
ISBN 978-7-5114-3434-0

I. ①炼… II. ①胡…②李…③谷… III. ①炼油厂—
—机械设备—防腐—图解 IV. ①TF986-64

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2015)第 137027 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 11.5 印张 278 千字

2015 年 8 月第 2 版 2015 年 8 月第 1 次印刷

定价:36.00 元

第二版前言

石油加工业是我国国民经济的支柱产业，在国民经济的发展中占据着重要的地位。然而在石油加工过程中存在着一系列严重的腐蚀问题，它直接影响着企业的安全生产和运转周期。生产设备因腐蚀所造成的事故及装置的被迫停工，则使国家在经济上蒙受巨大的损失。尤其是 21 世纪以来，随着劣质原油加工量的不断增加和装置开工周期的不断延长，炼油装置的腐蚀问题日益突出，已经成为制约装置长稳安运行的瓶颈，设备的防腐蚀工作已成为石油加工生产中的重要组成部分。

我国各大炼油企业自建厂初期，便陆续开展了设备的防腐蚀工作，经过多年的不懈努力，积累了大量宝贵而又丰富的经验。为了加强炼油企业防腐工作者之间的经验共享和交流，2000 年中石化齐鲁分公司谷其发高级工程师和中国石油大学(华东)李文戈老师共同编写了《炼油厂设备腐蚀与防护图解》。该书以图片的形式，形象直观地展示了石油加工过程中设备的腐蚀状况。书中以炼油厂腐蚀环境为线索，重点介绍了有关设备的腐蚀部位、腐蚀形式及具体的失效情况，对于某些设备的腐蚀破坏进行了失效分析，同时也介绍了各腐蚀环境下相应的防腐蚀措施，并附有部分防腐效果对比图片，使读者能够更直观地了解并掌握主要炼油装置存在的典型腐蚀问题和解决方案。

《炼油厂设备腐蚀与防护图解》第一版出版至今已经 15 年。在此期间，国内炼油装置在生产规模、工艺操作、设计选材、腐蚀与防护等方面都有了很大进步，新的腐蚀问题也不断发生，许多读者对本书提出了一些宝贵的建议和修订要求。为了满足发展的需要，中石化齐鲁分公司的胡洋高级工程师和上海海事大学的李文戈老师共同对第一版进行了补充修订，作为第二版出版发行。本书在补充修订过程中得到了国内石化行业防腐工作者的大力支持，原中石化茂名分公司顾望平副总工程师和北京科技大学李晓刚教授对文稿进行了认真细致的审核修订，在此表示衷心的感谢。

本书可供从事石油化工设备防腐工作的科研、设计、工程技术及生产管理人员使用，也可作为防腐培训辅助教材，同时也适用于大专院校师生学习和参考。

由于编者水平有限，缺点、谬误在所难免，诚恳希望读者批评指正。

编 者

第一版前言

石油化工是我国国民经济的支柱产业，在国民经济的发展中占据着重要的地位。然而在石油加工过程中存在着一系列严重的腐蚀问题，它直接影响着企业的安全生产和运转周期。生产设备因腐蚀所造成的事故及装置的被迫停工，则使企业在经济上蒙受巨大的损失。因此，设备的防腐蚀工作已成为石油加工生产中的重要组成部分。

目前国内许多油田已进入后期开采，原油品质劣化的趋势日趋严重，自 80 年代初发生以环烷酸为代表的腐蚀问题以来，原油的相对密度、黏度、含盐量、酸值以及含硫量等指标已渐呈递增趋势。这些性质的变化给石油加工带来了许多困难，使设备的腐蚀也越来越严重，影响了生产的正常进行。

为了配合国民经济的高速发展，国家已经对石化工业的发展政策进行了战略性调整，其内容之一就是今后将加大进口原油的炼制，而主要的进口原油则是腐蚀性较高的中东高含硫原油。因此对石化工业而言，今后无论是加工国内原油还是国外进口原油，都将使生产装置所面临的腐蚀环境不断恶化，形势十分严峻。

目前我国石油化工的腐蚀特点可以概括为：(1) 腐蚀的来源增多（环烷酸、硫、各种无机盐、有机盐、氯和氟等）；(2) 腐蚀的类型增多，受影响的装置增多；(3) 与环烷酸相比硫影响到的生产装置更多、部位更宽，不但在高、低温区，而且在上、下游装置上都会发生腐蚀。这些情况对防腐蚀技术提出了更高的要求。

我国各大炼油企业自建厂初，便陆续开展了设备的防腐蚀工作，经过近 40 年的不懈努力，现已积累了许多宝贵而又丰富的经验。为了配合和适应新形势发展的需要，石化工业需要在不断总结现有经验的基础上，充实和提高整体的防腐技术力量水平。然而，由于设备腐蚀的复杂性和多样性，以及生产工艺要求的不间断性，使许多腐蚀现象平时难以观察到，这就为防腐技术人员提高业务能力和处理现场事故带来一定的难度。因此，在这种情况下，经验的积累和交流便是十分重要的。

本书便是作者长期从事炼油设备防腐蚀工作及科研的积累和总结。作者在工作实践中，接触到了许多炼油厂设备的腐蚀问题，在解决这些问题的同时，收集了许多现场的有关资料，其中大部分资料是以照片的形式反映了设备的具体腐蚀情况，十分直观。作者认为现场的第一手材料对于解决问题是十分重要的，尽管各炼油厂炼制原油的来源有所不同，但对于炼油设备的腐蚀而言，不论是腐蚀机理还是腐蚀形式，都具有一定的共性，遵循着一定的规律。因此，现场资料的积累和总结，对于解决普遍存在的腐蚀问题有着极大的帮助。鉴于此，作者将几十年来收集的有关资料进行了分类、整理和加工，使之系统化，编成了这本《炼油厂设备腐蚀与防护图解》。作者希望此书能够对从事石油化工设备防腐工作的工程技术及科研人员有所帮助，为提高我国石化工业设备的防腐蚀水平贡献自己的菲薄之力。

由于编者水平有限，缺点、谬误在所难免，诚恳希望读者批评指正。

编者

本书共分五章：第一章为总论，介绍炼油厂设备腐蚀的一般规律；第二章至第四章分别介绍炼油厂主要设备的腐蚀与防护，包括常减压蒸馏装置、催化裂化装置、加氢裂化装置等；第五章为附录，包括常用防腐材料、防腐涂料、防腐设计等。本书图文并茂，文字简洁，重点突出，是炼油厂设备防腐工程技术人员、设计人员和科研人员的必备参考书，也是从事防腐工作的工程技术人员、设计人员和科研人员的必备参考书。本书可作为高等院校化工专业及相关专业的教材，也可供从事防腐工作的工程技术人员、设计人员和科研人员的参考。

目 录

第1章 原油的腐蚀性 with 石油加工中的腐蚀介质	(1)
1.1 原油性质与原油腐蚀性强弱的定性判断	(1)
1.2 原油中的腐蚀性介质及其对设备的腐蚀	(2)
1.3 石油加工过程中引入的介质及其对设备的腐蚀	(4)
第2章 石油加工中的常见腐蚀类型和典型腐蚀机理	(6)
2.1 石油加工中的常见腐蚀类型	(6)
2.1.1 电化学腐蚀类型	(6)
2.1.2 化学腐蚀	(8)
2.2 石油加工中的典型腐蚀机理	(9)
2.2.1 盐酸腐蚀	(9)
2.2.2 NH_4Cl 腐蚀	(10)
2.2.3 NH_4HS 腐蚀	(10)
2.2.4 低温湿 H_2S 腐蚀	(11)
2.2.5 高温硫腐蚀	(12)
2.2.6 高温环烷酸腐蚀	(12)
2.2.7 高温 $\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}$ 腐蚀	(13)
2.2.8 高温氢腐蚀	(13)
2.2.9 应力腐蚀开裂	(14)
第3章 石油加工过程中防腐蚀的基本方法	(17)
3.1 工艺防腐	(17)
3.1.1 降低腐蚀介质的含量	(17)
3.1.2 应用中和剂、缓蚀剂及阻垢剂	(18)
3.1.3 工艺操作的控制	(18)
3.2 合理选材	(19)
3.3 结构设计	(19)
3.4 电化学保护	(20)
3.5 腐蚀监测和检测	(20)
第4章 低温 $\text{HCl}-\text{H}_2\text{S}-\text{H}_2\text{O}$ 型	(23)
4.1 概 述	(23)
4.2 $\text{HCl}-\text{H}_2\text{S}-\text{H}_2\text{O}$ 环境下的防腐蚀措施	(24)
4.2.1 选材	(24)
4.2.2 工艺防腐	(24)
4.2.3 腐蚀监测和检测	(26)

4.3	$\text{HCl}-\text{H}_2\text{S}-\text{H}_2\text{O}$ 环境下设备的腐蚀图片	(27)
4.4	$\text{HCl}-\text{H}_2\text{S}-\text{H}_2\text{O}$ 腐蚀环境下的腐蚀防护图片	(39)
第 5 章	低温 $\text{H}_2\text{S}-\text{HCl}-\text{NH}_3-\text{H}_2\text{O}$ 型	(42)
5.1	概 述	(42)
5.2	低温 $\text{H}_2\text{S}-\text{HCl}-\text{NH}_3-\text{H}_2\text{O}$ 环境下的防腐蚀措施	(44)
5.2.1	选材	(44)
5.2.2	工艺防腐	(44)
5.2.3	腐蚀监测和检测	(45)
5.3	低温 $\text{H}_2\text{S}-\text{HCl}-\text{NH}_3-\text{H}_2\text{O}$ 环境下设备的腐蚀图片	(46)
5.4	低温 $\text{H}_2\text{S}-\text{HCl}-\text{NH}_3-\text{H}_2\text{O}$ 环境下设备的腐蚀防护图片	(56)
第 6 章	低温 $\text{HCN}-\text{H}_2\text{S}-\text{H}_2\text{O}$ 型	(57)
6.1	概 述	(57)
6.2	$\text{HCN}-\text{H}_2\text{S}-\text{H}_2\text{O}$ 环境下的防腐蚀措施	(58)
6.2.1	选材	(58)
6.2.2	工艺防腐	(58)
6.2.3	腐蚀监测和检测	(58)
6.3	$\text{HCN}-\text{H}_2\text{S}-\text{H}_2\text{O}$ 环境下设备的腐蚀图片	(59)
第 7 章	低温 $\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$ 型	(68)
7.1	概 述	(68)
7.2	低温 $\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$ 环境下的防腐蚀措施	(69)
7.2.1	选材	(69)
7.2.2	工艺防腐	(69)
7.2.3	腐蚀监测和检测	(69)
7.3	低温 $\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$ 环境下设备的腐蚀图片	(70)
第 8 章	低温 $\text{CO}_2-\text{H}_2\text{S}-\text{H}_2\text{O}$ 型	(74)
8.1	概 述	(74)
8.2	$\text{CO}_2-\text{H}_2\text{S}-\text{H}_2\text{O}$ 环境下的防腐蚀措施	(75)
8.2.1	选材	(75)
8.2.2	工艺防腐	(75)
8.2.3	腐蚀监测和检测	(75)
8.3	$\text{CO}_2-\text{H}_2\text{S}-\text{H}_2\text{O}$ 环境下设备的腐蚀图片	(76)
8.4	$\text{CO}_2-\text{H}_2\text{S}-\text{H}_2\text{O}$ 环境下设备的防腐蚀图片	(78)
第 9 章	低温 $\text{RNH}_2(\text{乙醇胺})-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{S}-\text{H}_2\text{O}$ 型	(80)
9.1	概 述	(80)
9.2	$\text{RNH}_2-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{S}-\text{H}_2\text{O}$ 环境下的防腐蚀措施	(81)
9.2.1	选材	(81)
9.2.2	工艺防腐	(82)

9.2.3	设计制造	(82)
9.2.4	腐蚀监测和检测	(83)
9.3	$\text{RNH}_2\text{—CO}_2\text{—H}_2\text{S—H}_2\text{O}$ 环境下设备的腐蚀图片	(83)
9.4	$\text{RNH}_2\text{—CO}_2\text{—H}_2\text{S—H}_2\text{O}$ 环境下设备的防腐图片	(88)
第 10 章	SO_2 、 $\text{SO}_3\text{—H}_2\text{O}$ 型	(90)
10.1	概 述	(90)
10.2	SO_2 、 $\text{SO}_3\text{—H}_2\text{O}$ 环境下的防腐措施	(91)
10.3	SO_2 、 $\text{SO}_3\text{—H}_2\text{O}$ 环境下设备的腐蚀图片	(92)
第 11 章	高温 $\text{S—H}_2\text{S—RSH}$ (硫醇) 型	(99)
11.1	概 述	(99)
11.2	高温 $\text{S—H}_2\text{S—RSH}$ (硫醇) 环境下的防腐措施	(99)
11.2.1	选材	(99)
11.2.2	工艺防腐	(100)
11.2.3	腐蚀监测和检测	(100)
11.3	高温 $\text{S—H}_2\text{S—RSH}$ (硫醇) 环境下设备的腐蚀图片	(101)
11.3.1	常减压装置	(101)
11.3.2	催化裂化装置	(105)
11.3.3	延迟焦化装置	(110)
11.3.4	其他装置	(115)
11.4	高温 $\text{S—H}_2\text{S—RSH}$ (硫醇) 环境下设备的防腐图片	(117)
11.4.1	液体渗铝钢的应用	(117)
11.4.2	GL(料浆法渗铝) 渗铝钢的应用	(118)
第 12 章	高温 $\text{S—H}_2\text{S—RSH—RCOOH}$ (环烷酸) 型	(122)
12.1	概 述	(122)
12.2	高温 $\text{S—H}_2\text{S—RSH—RCOOH}$ 环境下的防腐措施	(123)
12.2.1	选材	(123)
12.2.2	工艺防腐	(124)
12.2.3	腐蚀监测和检测	(125)
12.2.4	其他防护技术	(126)
12.3	高温 $\text{S—H}_2\text{S—RSH—RCOOH}$ (环烷酸) 环境下设备的腐蚀图片	(126)
第 13 章	高温 $\text{H}_2\text{—H}_2\text{S}$ 型	(137)
13.1	概 述	(137)
13.2	高温 $\text{H}_2\text{—H}_2\text{S}$ 环境下的防腐措施	(137)
13.2.1	选材	(137)
13.2.2	腐蚀监测和检测	(138)
13.3	高温 $\text{H}_2\text{—H}_2\text{S}$ 环境下设备的腐蚀图片	(138)

第 14 章 保温层下腐蚀	(141)
(14.1 概 述	(141)
(14.2 保温层下腐蚀的防腐蚀措施	(142)
(14.2.1 正确选用保温材料	(142)
(14.2.2 保温系统设计	(143)
(14.2.3 防腐涂料	(143)
(14.2.4 腐蚀监测和检测	(143)
(14.3 保温层下腐蚀的图片	(144)
第 15 章 循环冷却水系统的腐蚀	(148)
(15.1 概 述	(148)
(15.2 循环冷却水系统的腐蚀防护措施	(150)
(15.2.1 选材	(150)
(15.2.2 工艺防腐	(151)
(15.2.3 腐蚀监测和检测	(152)
(15.3 冷却水环境中设备的腐蚀图片	(153)
(15.4 冷却水环境中设备的防腐蚀图	(159)
第 16 章 炼油厂设备腐蚀完整性管理	(161)
(16.1 炼油厂设备防腐管理存在的问题	(161)
(16.2 炼油厂设备腐蚀完整性管理的特点	(162)
(16.3 炼油厂设备腐蚀完整性管理中采用的技术方法	(163)
(16.3.1 RBI(Risk Based Inspection) 技术	(163)
(16.3.2 FFS(Fitness for Service) 技术	(163)
(16.3.3 CCD(Corrosion Control Documents) 技术	(164)
(16.3.4 IOW(Integrity Operating Windows) 技术	(164)
(16.4 炼油厂设备腐蚀完整性管理的做法	(165)
(16.4.1 建立完善全厂防腐蚀管理网络和制度, 保证防腐管理专业规范	(165)
(16.4.2 实施装置腐蚀风险评估及分级管理, 确定影响腐蚀关键参数	(166)
(16.4.3 实施设备全寿命周期腐蚀管理, 及时消除隐患	(168)
(16.4.4 建立信息化管理平台, 强化腐蚀监控及防腐管理	(169)
(16.5 炼油厂设备腐蚀完整性管理的意义	(170)
参考文献	(172)

第1章 原油的腐蚀性与石油加工中的腐蚀介质

炼油厂加工的原料为原油,主要组成是各种烷烃、环烷烃和芳香烃,这些物质本身并不腐蚀金属设备。但原油中还含有杂质,如无机盐、硫化物、氮化合物、有机酸、氧、二氧化碳和水等,这些杂质含量虽少,但危害却很大,因为它们在加工过程中有些本身就是腐蚀性介质,而另外一些本身虽无腐蚀性但会在加工过程中转化为腐蚀性介质。此外,在原油炼制中加入的水分、氢气及酸碱化学药品等也会形成腐蚀介质。这些腐蚀介质在特定的生产工艺温度、压力、流速等环境条件的共同作用下,和金属材料发生较强的腐蚀反应,从而导致生产装置的设备腐蚀。

1.1 原油性质与原油腐蚀性强弱的定性判断

原油是一种极复杂的多组分的混合物,由许多不同的化合物混合而成。其主要的化合物是烃类和非烃类两大类物质。原油中主要的烃类是由烷烃、环烷烃和芳香烃以及在分子中兼有这三类烃结构的混合烃构成。石油中的非烃化合物包括含硫、含氮、含氧化合物以及胶状物沥青状物质。

组成原油的主要化学元素有五种,即碳(C)、氢(H)、硫(S)、氮(N)、氧(O)。其中碳的质量分数为83.0%~87.0%,氢的质量分数为11.0%~14.0%,硫的质量分数为0.05%~8.00%,氮的质量分数为0.02%~2.00%,氧的质量分数为0.05%~8.00%。

衡量原油的性质指标主要有密度、黏度、馏程、盐含量、硫含量、酸值、氮含量、水分、凝点、闪点、蜡含量等,这些指标都有各自的含义,综合在一起反映出了原油的性质。然而,由于原油的产地和化学元素的组成不同,因此不同的原油这些性质指标也有一定的变化,在原油加工过程中所表现出的腐蚀性也各不相同,如我国的大庆原油属低硫、低盐、低酸原油,与国内其他产地的原油如胜利原油相比腐蚀性则相对较弱。因此,在石油加工过程中应首先对所加工的原油性质有所了解,判断出原油的腐蚀性强弱,从而在生产装置的总体设计中确定材料的选用标准,为设备的防腐蚀奠定基础。

从腐蚀和防护角度考虑,可从原油性质的下列四个指标来初步判定原油腐蚀性的强弱。

(1) 盐含量

原油中盐的含量高低直接影响到原油腐蚀性的强弱。因为原油所含中的盐多是些无机氯化物,如氯化钠、氯化镁和氯化钙等。后两种物质在原油加工过程中容易受热水解产生氯化氢,而氯化氢溶于水便成了腐蚀性很强的盐酸,所以从防腐角度而言,原油中的盐含量越低越好,这就要求在石油加工中必须进行严格的脱盐处理。

(2) 硫含量

原油总是或多或少的含有一些硫化物,含硫量的高低,表示原油中含有硫化氢和有机硫化物的多少。原油中硫含量大于或等于1.0%时称为高硫原油,低于0.5%时称为低硫原油。

原油中的有机硫化物主要是以硫醇、硫醚、噻吩等形式存在的,硫化氢含量很少,大部分硫

化氢是在原油加工过程中生成的。原油中很少有元素硫存在,但在工艺过程中可能产生元素硫。其中元素硫、硫化氢和硫醇等对金属有腐蚀作用,称为活性硫化物。硫醚和噻吩等对金属没有直接的腐蚀作用,故称为中性硫化物。但许多中性硫化物在高温下可以分解为活性硫化物,特别是在有氢气存在的情况下,中性硫化物可以生成硫化氢而产生腐蚀作用。活性硫化物含量的大小只能表示潜在的腐蚀性大小,其产生腐蚀的严重程度与温度等有密切的关系,温度越高,活性硫参与腐蚀的可能性越大。

(3) 酸值

酸值是衡量原油环烷酸腐蚀的重要指标。经验表明,在一定温度范围内,腐蚀速率和酸值的关系中存在一临界酸值,高于此值,腐蚀速率明显加快。一般认为原油的酸值达到 0.5mgKOH/g 时,就可引起蒸馏装置某些高温部位发生环烷酸腐蚀。酸值低于 0.5mgKOH/g 的原油被称为低酸原油,酸值大于等于 0.5mgKOH/g 的原油称为高酸原油。通常,较高酸值的原油,在加工过程中腐蚀性较强,对生产有不利影响,酸值越高,腐蚀性越强。

(4) 氮含量

氮含量的高低表示原油中氮化物的多少。一般说来,原油中的氮含量都是较少的。原油中的氮化物可分为碱性和非碱性两种。碱性氮化物有吡啶、喹啉等;非碱性氮化物有咔唑、吡咯等。此外还可能含有非碱性的含氮的金属化合物。

由于原油中的含氮量比较低,氮化物在低温下较安定,因此在常减压蒸馏中不分解不发生腐蚀作用。但在深度加工中,在催化裂化、热裂化和焦化装置中,甚至在临氢操作中,由于温度较高或受催化剂作用的影响,氮化合物中的氮可能释放出来,生成氨 (NH_3) 或氰化氢 (HCN),氨与物流中的硫化氢或氯化氢反应生产铵盐,氰化氢会加剧湿硫化氢腐蚀,这些物质会造成二次加工装置低温部位的腐蚀问题。

对于以上四个指标,通常含量越高,原油的腐蚀性也越强,反之亦然。因此可根据这四项指标的大小来初步定性判断原油腐蚀性的强弱。

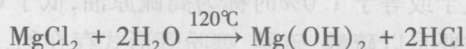
1.2 原油中的腐蚀性介质及其对设备的腐蚀

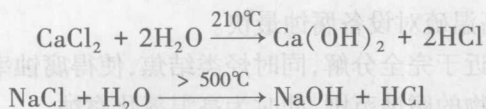
(1) 氯化物

开采原油时会带一部分油田水。经过脱水后可以去除大部分,但是还有少量的水与油形成乳化液,悬浮在原油中,这些水分都含有盐类,盐类的主要成分是氯化钠、氯化镁和氯化钙,其中 70% 是氯化钠,30% 是氯化镁和氯化钙。此外也可能含有少量的硫酸盐。在原油加工时,氯化钠不易受热水解,而氯化镁和氯化钙很容易受热水解,生产具有强烈腐蚀性的氯化氢 (HCl)。

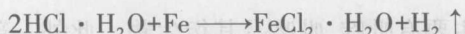
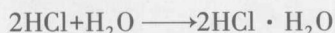
由于 HCl 是挥发性的酸,所以在蒸馏过程中 HCl 随同原油中的轻馏分及水分一起挥发,一起冷凝,形成 pH 值低的具有强烈腐蚀性的富含盐酸冷凝液。因此常造成常减压装置塔顶部、冷凝冷却器、空冷器及塔顶管线的严重腐蚀。如常压塔顶碳钢空冷器的最大腐蚀穿孔速度可达 5.5mm/a ,也就是说空冷器用不了半年就需更换。管壳式冷凝器的管束腐蚀穿孔有些高达 15mm/a ,使用两个月就要进行堵漏。

氯化镁、氯化钙、氯化钠受热水解的反应式是:

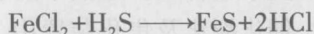




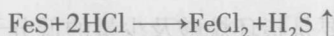
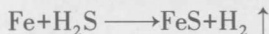
从水解反应式中可以看出 MgCl_2 开始水解的温度要比 CaCl_2 低一些,因此,通常 MgCl_2 的水解率要比 CaCl_2 高的多,而 NaCl 在常减压的工艺操作温度条件下水解很少。二者水解产生的氯化氢在未遇水之前没有什么腐蚀性,但遇到水后即成为腐蚀性很强的盐酸。当它遇到钢铁后即发生下列反应,使碳钢产生点蚀。



在低温度或高 pH 值时, FeCl_2 又可与原油中的 H_2S 发生反应:



在没有 H_2O 、 HCl 存在时, H_2S 可腐蚀钢铁在表面生成硫化亚铁保护膜,附着在钢铁的表面上,使钢铁不在受腐蚀。如有 HCl 存在时,则可发生反应破坏 FeS 保护膜。



产生的氯化亚铁 FeCl_2 是溶于水的,可被溶液冲掉。失去保护膜的金属,可能再次被 H_2S 腐蚀生产 FeS 膜, FeS 膜又再次被 HCl 分解失去防护作用。如此反复循环,就大大促进了碳钢设备的腐蚀。

原油蒸馏过程中生产的 HCl 量,是随原油含盐量的高低而变化。因此为了减少 HCl 的生成,要尽量做好原油的脱盐工作,使含盐量越低越好。 HCl 的生成量还与原油的酸值以及含有的杂质有关。原油中的酸性物质(如环烷酸)和某些重金属化合物,对氯化物的水解有促进作用。

(2) 含硫化合物

硫化物的腐蚀作用与温度有直接的关系。原油中一些硫化物对热是不稳定的,在温度升高过程中会逐渐分解成相对分子质量较小的硫化物。元素硫和硫化氢可互相转化,硫化氢被空气氧化可以生成元素硫,元素硫与原油中的烃类物反应又可以生成硫化氢。这种变化使硫化氢分布在低温及高温各部位。对于硫化物的腐蚀,低温部位以硫化氢为主,高温部位以元素硫为主。

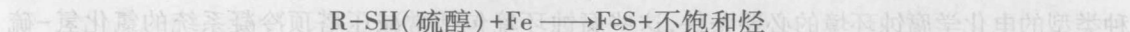
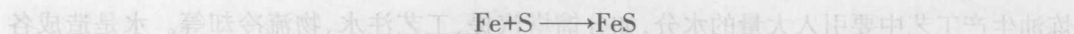
硫化物对设备的腐蚀与温度(t)之间具体存在以下关系:

① $t \leq 120^\circ\text{C}$, 硫化物未分解,在无水情况下对设备无腐蚀,但当含水时,形成炼厂各装置中轻油部位的 $\text{H}_2\text{S}-\text{H}_2\text{O}$ 型腐蚀,成为难以控制的腐蚀部位。

② $120^\circ\text{C} < t \leq 240^\circ\text{C}$, 原油中硫化物未分解,对设备无腐蚀。

③ $240^\circ\text{C} < t \leq 340^\circ\text{C}$, 硫化物开始分解,生成 H_2S ,对设备腐蚀也开始,并且随着温度的升高腐蚀加重。

④ $340^\circ\text{C} < t \leq 400^\circ\text{C}$, H_2S 开始分解为 H_2 和 S ,此时对设备腐蚀的反应式为:



反应所生成的 FeS 膜具有防止进一步腐蚀的作用,但有酸存在时(如 HCl 和环烷酸),酸和 FeS 反应破坏了保护膜,使腐蚀进一步发生,强化了硫化物的腐蚀。

- ⑤ $426^{\circ}\text{C} < t \leq 430^{\circ}\text{C}$, 高温硫对设备腐蚀最快。
- ⑥ $t > 480^{\circ}\text{C}$, 硫化氢接近于完全分解, 同时烃类结焦, 使得腐蚀率下降。
- ⑦ $t > 500^{\circ}\text{C}$, 不是硫化物的腐蚀范围, 此时为高温氧化腐蚀。

硫化合物的腐蚀作用程度, 可按下面逐渐减弱的排列顺序分为五类:

元素硫及多硫化物 $\rightarrow$ 硫醇 $\rightarrow$ 硫化氢 $\rightarrow$ 脂肪族硫化物 $\rightarrow$ 二硫化物

除了上述有机硫化物外, 原油在炼制过程中还会形成 SO_2 、 SO_3 、连多硫酸等, 它们都有不同程度的腐蚀作用。

(3) 氮化合物

石油中的含氮化合物主要有吡啶、吡咯及其衍生物。此外一部分化合物是一些相对分子质量很高, 分子中杂原子不止一种的复杂化合物。原油中所有这些氮化合物在常减压装置中很少分解, 但在深度加工, 如热裂化、催化裂化及焦化装置中, 由于温度较高, 或者催化剂的作用, 则分解成了可挥发的氨和氰化物, 结果造成二次加工装置分馏塔顶及其冷凝冷却系统的 $\text{H}_2\text{S}-\text{HCN}-\text{NH}_3-\text{H}_2\text{O}$ 型的低温电化学腐蚀和氢脆腐蚀。

(4) 有机酸

原油中腐蚀性的有机酸, 主要是指环烷酸及少量的低分子脂肪酸, 而后者主要是在常减压塔顶及其冷凝冷却设备中产生的电化学腐蚀, 但它与该部位的氯化氢腐蚀比起来要轻微。原油中的环烷酸是各种酸的混合物, 其相对分子质量在很大的范围内变化, 主要在中间馏分中(沸程约为 $250 \sim 400^{\circ}\text{C}$), 在低沸馏分或高沸馏分中含量都比较低。

通常认为环烷酸在 220°C 以下不发生腐蚀, 但也有报道在 170°C 左右发生过环烷酸腐蚀。环烷酸腐蚀的温度范围一般在 $220 \sim 400^{\circ}\text{C}$, 随温度升高, 腐蚀加剧, 温度每升高 37.8°C , 腐蚀速率会增加 3 倍。温度高于 400°C , 环烷酸发生分解, 腐蚀性下降。有些文献认为环烷酸腐蚀有两个峰值, 第一个高峰出现在 $270 \sim 280^{\circ}\text{C}$, 当温度高于 280°C 时, 腐蚀速率开始下降, 但当温度达到 $350 \sim 400^{\circ}\text{C}$ 时, 由于 H_2S 等活性硫参与反应, 腐蚀速率出现第二个高峰。

环烷酸腐蚀在高流速部位特别显著, 如加热炉出口、塔的进料口附近都可能发生环烷酸腐蚀。

(5) 氧、二氧化碳和水

原油中还含有少量游离的氧、二氧化碳和水。当原油进入常减压装置中, 上述杂质均因受热而逸出, 在常减压装置的冷凝冷却系统形成了电化学腐蚀环境, 包括氢去极化腐蚀和氧去极化腐蚀。在原油深度加工的高温部位, 由于含氧化合物的热分解, 也会产生氧、二氧化碳和水蒸气, 在这些高温部位, 金属和气体的反应速度很快, 造成高温氧化腐蚀。

1.3 石油加工过程中引入的介质及其对设备的腐蚀

(1) 水分

炼油生产工艺中要引入大量的水分, 如分馏塔汽提、工艺注水、物流冷却等。水是造成各种类型的电化学腐蚀环境的必要条件, 这些腐蚀环境包括常减压塔顶冷凝系统的氯化氢-硫化氢-水腐蚀环境、催化吸收稳定系统的硫化氢-水腐蚀环境、循环水冷却器的垢下腐蚀环境、油罐罐底水腐蚀环境等等。

如果上述系统中没有水分存在,单纯的氯化氢及硫化氢气体所造成的化学腐蚀是极轻微的。

(2) 氢

石油的二次加工过程中,一般都有加氢和析氢的反应过程。加氢的反应过程包括加氢裂化、加氢精制、加氢脱硫等,析氢的反应过程包括铂重整、连续重整等。上述加工过程都是处于高温高压的操作条件下,因而氢的存在会引起设备的高温氢腐蚀和高温 H_2+H_2S 腐蚀。

(3) 酸、碱等化学药剂

1) 硫酸

硫酸在石油加工中主要用于电精制、烷基化等装置。钢铁在硫酸中的腐蚀,可用硫酸在水溶液中活性氢离子浓度的变化来解释。在水溶液中硫酸溶液较低时,活性氢离子浓度是随着硫酸浓度的增加而增加,因而在这些溶液中钢铁的氢去极化腐蚀速率也就增加。当钢铁在更浓(70%~100%)的硫酸中时,由于浓硫酸的氧化作用生成了氧化铁膜(钝化膜),产生了阳极极化,从而使腐蚀速率大大降低了。随着硫酸中游离三氧化硫的出现,使氧化膜受到破坏,致使腐蚀速率又有所上升。而随着三氧化硫的不断增多,又生成了硫酸盐和硫化物保护膜,从而使腐蚀速率再次降低,但此时有晶间腐蚀出现了。

2) 氢氧化钠

氢氧化钠主要用于油品碱洗、烟气脱硫等生产工艺,锅炉水浓缩条件下也存在氢氧化钠的腐蚀。

在常温下钢铁在浓度不大的烧碱溶液中是十分稳定的,因为生成了不溶性的氢氧化铁保护膜。但是如果烧碱液的浓度高于30%,即使在常温下,由于生成了可溶性的铁酸钠,钢铁上氢氧化铁膜的保护能力开始降低。

如果在较高的温度,烧碱液的浓度超过50%时,钢铁就会有强烈的腐蚀。当有拉伸应力存在时,若其数值接近钢铁的屈服点,钢铁在浓的或稀而热的烧碱液中都会发生腐蚀破裂,即所谓碱脆现象。

3) 氨

氨主要用作冷冻剂和设备防腐的中和剂。钢铁在氨溶液中是稳定的,除非在热而浓的溶液中,才发生温和的腐蚀。但在含水量<0.2%的液氨中,碳钢可能会发生应力腐蚀开裂。此外,铜和铜合金都会受到氨溶液的严重腐蚀而生成可溶性的铜氨化合物。

(4) 有机溶剂

炼油生产过程中的很多环节都采用有机溶剂,如润滑油采用糠醛进行精制,芳烃采用环丁砜进行抽提,气体脱硫采用乙醇胺、甲基二乙醇胺等来脱除 H_2S 和 CO_2 。一般来说,这些溶剂本身对金属没有腐蚀作用,有些溶剂如乙醇胺、甲基二乙醇胺等还有缓蚀作用。但在生产过程中,部分溶剂会发生降解、聚合、氧化等反应,或者与过程中的有机物作用,而生成某些腐蚀金属设备的物质。如乙醇胺发生热降解或氧降解,生成甲酸、乙酸等腐蚀介质;糠醛易被氧化成为糠醛酸;环丁砜容易发生热降解生成 SO_2 ,氧的存在会加剧的 SO_2 生成。这些降解或反应产物会给设备带来严重的腐蚀问题。

除此而外,炼油厂加热炉和蒸汽锅炉的大量烟道气,尤其是含硫较高的燃料油烟气,会对炉管和烟道产生较为严重的硫酸露点腐蚀。

总之,石油加工过程中的腐蚀影响因素是多种多样的,从原油进厂到产品输出,从设备的表面到内部,从低温部位到高温部位,几乎无处不存在着各种腐蚀问题。

第2章 石油加工中的常见 腐蚀类型和典型腐蚀机理

石油加工中的腐蚀环境比较复杂,影响因素包括物流性质、操作温度、流量、生产工艺、设备管线的材质和结构等等。通常可以从环境温度和腐蚀介质角度出发将腐蚀环境总体上分为低温型和高温型两大类。所谓低温型腐蚀环境,在炼油厂通常是指温度低于 230℃ 且有液体水存在的部位,而高温型则是指腐蚀环境温度在 240~500℃ 的部位。这两大类腐蚀环境又因具体的腐蚀介质不同,还可进行如下分类,见表 2-1。

表 2-1 因腐蚀介质不同,腐蚀环境的分类

低温(低于 230℃)腐蚀环境	HCl—H ₂ S—H ₂ O 型
	H ₂ S—HCl—NH ₃ —H ₂ O 型
	HCN—H ₂ S—H ₂ O 型
	CO ₂ —H ₂ O 型
	CO ₂ —H ₂ S—H ₂ O 型
	RNH ₂ (乙醇胺)—CO ₂ —H ₂ S—H ₂ O 型
	H ₂ S—H ₂ O 型
高温(240~500℃)腐蚀环境	S—H ₂ S—RSH(硫醇)型
	S—H ₂ S—RSH—RCOOH(环烷酸)型
	H ₂ —H ₂ S 型

上述不同的腐蚀环境存在于炼油装置的不同设备中,表现出不同的腐蚀类型,具有不同的腐蚀机理。本书便是以上述腐蚀环境为线索,来介绍不同环境下炼油设备的腐蚀情况。

2.1 石油加工中的常见腐蚀类型

腐蚀类型的分类方法很多,按照腐蚀机理可分为电化学腐蚀、化学腐蚀和物理腐蚀。总的来说,石油加工中低温型环境下的腐蚀多属于电化学腐蚀,而高温型环境下的腐蚀多属于化学腐蚀。

2.1.1 电化学腐蚀类型

(1) 点蚀

表面生成钝化膜而具有耐蚀性的金属或合金,一旦表面钝化膜被局部破坏而露出局部表面后,这部分的金属就会迅速溶解而发生局部腐蚀,被称为点蚀,又称孔蚀,是石化生产常见的腐蚀形态。

一般来说,点蚀表面直径等于或小于它的深度,分散或密集分布在金属表面,孔口多数被腐蚀产物所覆盖,少数呈开放式。有的为碟形浅孔,有的是小而深的孔,也有的孔将金属穿透。其形貌见图 2-1。



图 2-1 点蚀示意图

点蚀的腐蚀机理为自催化闭塞电池作用。在中性溶液中的离子(例如 Cl^-)作用于金属表面钝化膜,使得表面膜发生破坏,因而发生点蚀。组织、夹杂物等金属构造上的不均匀部分易成为点蚀源。不锈钢在含卤素离子介质中特别容易发生点蚀。通常点蚀发生在某一临界电位之上,这一电位被称为点蚀电位或孔蚀电位。

(2) 缝隙腐蚀

金属表面上由于存在异物或结构上的原因会造成缝隙,此缝隙一般在 $0.025 \sim 0.1 \text{ mm}$ 范围内。由于缝隙的存在,使得缝隙内溶液中与腐蚀有关的物质(如氧)迁移困难所引起的缝隙内金属的腐蚀,成为缝隙腐蚀。这类腐蚀常和孔穴、垫片底面、搭接缝、表面沉积物以及螺栓螺帽和铆钉下的缝隙积存的少量静止溶液有关。不锈钢对缝隙腐蚀特别敏感。

一般认为,缝隙腐蚀是由于缝隙内外氧的浓度差引起的氧浓差电池作用。在缝隙内某一局部,金属先发生溶解,在缝隙内发生阳极反应和阴极反应。经过一段时间后,因缝隙内氧的消耗,阴极反应受抑制,生成的 OH^- 减少,缝隙内阴离子数量的减少会导致失去电平衡。为了保持电中性, Cl^- 便从缝隙外部向缝隙内浸入,生成金属盐 (MCl),由于金属盐的水解 ($\text{MCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HCl} + \text{MOH}$),生成盐酸, pH 值降低,形成了腐蚀发展的条件,腐蚀机理见图 2-2。

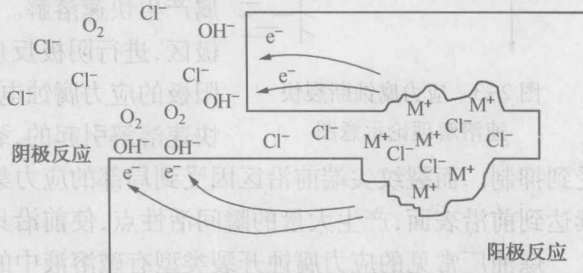


图 2-2 氧浓差电池腐蚀机理图

(3) 电偶腐蚀

当两种电极电位不同的金属或合金相接触并放入电解质溶液中时,可发现电位较低的金属腐蚀加速,而电位较高的金属腐蚀减慢(得到了保护)。这种在一定条件(如电解质溶液或大气)下产生的电化学腐蚀,即由于同电极电位较高的金属接触而引起腐蚀速率增大的现象,成为电偶腐蚀或双金属腐蚀,也叫接触腐蚀。

电偶腐蚀是一种局部腐蚀。一般来说,两种金属的电极电位越大,电偶腐蚀就越严重。

常见金属在海水中的电偶序排列如下(电位由低到高):镁和镁合金、工业纯锌、2024 铝、钢或铁、13%Cr 不锈钢(活态)、18-8 不锈钢(活态)、18-8 钼不锈钢(活态)、镍(活态)、铜、钛、金、铂。

(4) 晶间腐蚀