

石油化工设备腐蚀与防治

傅玉华 周汉平 编著
周吐清 刘 刚

京)

机械工业出版社

石油化工设备腐蚀与防治

傅玉华 周汉平
周吐清 刘 刚 编著



机械工业出版社

本书共分十三章。第三、四、五、七、十一及十二章，主要从材料选用、结构设计、制造安装、运行维修、腐蚀监控等方面阐述了石油化工设备的腐蚀与防治，介绍了各种防腐衬里及整体设计、电化学保护、缓蚀剂、化学清洗、涂料等及其在石油化工设备中的应用；第一、二、八、九及十章，是以换热器、锅炉、贮罐、膨胀节、输料管道等为对象，重点分析了常用石油化工设备的腐蚀破坏事例，并对腐蚀治理措施及实用技术也作了介绍。最后第十三章简述了石油化工设备的腐蚀研究现状及展望。

本书可供国民经济各部门从事腐蚀与防护的设计、施工、设备维修、科研人员以及大专院校有关专业师生参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

石油化工设备腐蚀与防治/傅玉华、周汉平、周吐清、刘刚编
著.-北京：机械工业出版社，1997.4

ISBN 7-111-05538-1

I. 石… II. 傅… III. ①石油化工-化工设备-腐蚀②石
油化工-化工设备-防腐 N. TE98

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (97) 第 02776 号

出 版 人：马九荣（北京市百万庄南街 1 号 邮政编码 100037）
责任编辑：俞逢英 版式设计：霍永明 责任校对：韩 晶
封面设计：姚学峰 责任印制：王国光
煤炭工业出版社印刷厂印刷·新华书店北京发行所发行
1997 年 9 月第 1 版第 1 次印刷
787mm×1092mm¹/₁₆·22.25 印张·543 千字
0 001—2 000 册
定价：38.00 元

凡购本书，如有缺页、倒页、脱页、由本社发行部调换

前 言

在石油化学工业中,各类设备在不同介质中普遍存在着不同程度的腐蚀,特别是在高温、高压和高流速的工艺条件下,设备腐蚀更为突出。腐蚀大大缩短了设备的使用寿命;频繁的停工停产,经常的设备维修或更换,造成巨大的经济损失,浪费了宝贵的资源。设备腐蚀还会引起各种介质跑、冒、滴、漏,导致环境污染和产品质量下降。设备腐蚀失效还可能导致毒性物质泄漏扩散、爆炸、火灾等灾难性事故。因此,如何从设备的设计、使用、管理等各个环节,提出并防止或控制设备腐蚀的有效措施和实用技术,是一项确保安全生产,提高经济效益和防止环境污染的重要任务。

我国从事腐蚀科学和防护技术的广大科技工作者,研究、开发和推广了许多防腐蚀技术指导生产实践,取得了较好的经济效益和社会效益。电化学保护技术在众多领域获得了广泛的应用,缓蚀剂的理论研究和实际应用已进入了建立体系阶段,金属镀层技术、复合材料、防腐蚀涂料的研究、生产和应用获得了新的进步,具有极好前景的防腐蚀非金属材料也已得到广泛应用,防腐蚀工程设计和防腐蚀技术管理日益为人们所重视。

由于各类石油化工设备所处具体环境的复杂和不同,防止或控制设备腐蚀所采用的措施和技术,也会随之而异。即腐蚀和防治的适用性很强,不能生搬硬套,千篇一律。编著出版本书的目的是期望能对石油化工设备腐蚀和防治起到有益的作用。

本书共分十三章两条主线。第一条主线包括第三、四、五、七、十一及十二章,主要从材料选用、结构设计、制造安装,运行维修、腐蚀监控等方面阐述了石油化工设备的腐蚀与防治,介绍了各种防腐蚀衬里及整体设计,电化学保护、缓蚀剂、化学清洗、涂料等及其在石油化工企业中的应用;第二条主线包括第一、二、八、九、十章,这部分内容是以换热器、锅炉、贮罐、膨胀节、输料管道等为对象,重点分析了常用石油化工设备的腐蚀破坏事例,并对腐蚀治理措施及实用技术也作了介绍。最后第十三章对石油化工设备的腐蚀研究现状及展望作了介绍。本书还反映了作者在石油化工设备腐蚀与防治方面一些研究成果,可供国民经济各部门设计人员、施工人员、设备维修、科研人员、工人以及大专院校有关专业师生参考。

本书由武汉化工学院傅玉华高级工程师、湖北三环化工集团公司(原湖北省化工厂)总工程师周汉平高工、湖北省化工研究设计院周吐清高级工程师和河南石油勘探局炼油厂刘刚高级工程师编写,全书由武汉化工学院吴家声教授审稿。

在编著本书的过程中,承蒙华南理工大学钱颂文教授、武汉化工学院石予丰教授、魏崇光副教授、关志超副教授、湖北省化工研究设计院熊家林高级工程师、河南石油勘探局炼油厂总工程师朱国胜高级工程师等提出了宝贵意见。在此,一并表示深切的感谢。同时,还向被引用文献的各位作者表示感谢。

作者虽然尽了很大努力,但限于篇幅、水平和经验,书中的疏误在所难免,殷切希望有关专家和读者予以批评指正。

编 者

1996. 12

目 录

前言

第一章 概述 1

第一节 石油化工设备在生产中的应用 1

一、化肥、化工、炼油生产特点 1

二、石油化工设备在生产中的应用 2

第二节 石油化工设备腐蚀的危害及

其类型 2

一、石油化工设备腐蚀的危害 3

二、金属设备腐蚀的失效类型 5

三、腐蚀类型与环境的关系 7

第三节 石油化工设备的腐蚀特征 8

一、高温、高压下腐蚀性介质对材质及其性能的影响 8

二、腐蚀失效类型的特征及其产生条件 12

第四节 石油化工设备的防腐蚀措施 14

一、防腐蚀设计 14

二、合理选材 15

三、电化学保护技术 16

四、表面防护技术 16

五、环境(介质)处理 18

六、工艺流程的设计 18

七、操作管理 20

八、防腐蚀技术管理 21

第二章 石油化工设备腐蚀研究方法 23

第一节 腐蚀失效分析的原则、程序和步骤 23

一、腐蚀失效分析的基本原则 23

二、腐蚀失效分析的程序和步骤 23

第二节 腐蚀失效分析的基本方法 26

一、试样的选取 26

二、宏观分析方法及其在腐蚀失效分析中的应用 28

三、化学分析方法及其在腐蚀失效分析中的应用 28

四、力学性能试验方法及其在腐蚀失效分析中的应用 29

五、无损检测在腐蚀失效分析中的应用 ... 30

第三章 石油化工设备的耐腐蚀材料 31

第一节 金属材料 31

一、碳素钢和铸铁的耐腐蚀性能及其影响因素 31

二、合金钢的耐腐蚀性能 34

第二节 复合钢板 37

一、复合方法 39

二、复合钢板的性能 40

三、最高许用设计温度 42

四、订货技术要求与交货热处理状态 43

五、复合钢板的选用 46

第三节 热镀锌钢管 48

一、钢管的热镀锌工艺 48

二、镀锌钢管的性能 49

三、镀锌钢管的应用 51

第四节 渗铝钢 51

一、渗铝层的形成方法 51

二、渗铝层的组分与结构 53

三、影响渗铝层厚度的因素 53

四、渗铝钢材的性能 55

第五节 非金属材料 56

一、无机非金属材料 57

二、有机非金属材料 59

三、复合非金属材料 64

四、非金属材料化工防腐蚀设备应用实例 66

第四章 电化学保护及应用 68

第一节 电化学保护概述 68

一、电化学保护特点 68

二、主要腐蚀参数的测定 69

第二节 阴极保护 69

一、阴极保护基本原理 70

二、阴极保护参数 70

三、牺牲阳极和外加电流阴极保护系统 71

四、阴极保护操作步骤	74	一、涂料应用与防腐蚀作用	113
五、对阴极保护系统的监控	74	二、涂层破坏的形式及其原因	116
六、阴极保护参数的多路自动 遥测	75	三、防腐涂料的选用原则	117
第三节 阴极保护的应用实例	75	四、涂料的施工方法、程序及 检测	119
一、各种地下管道的阴极保护	75	五、涂料常见缺陷及其防治	121
二、地下输水管网的阴极保护	77	六、涂料现场施工实例	125
三、冷却器阴极保护与涂料缓蚀剂的 联合保护	79	七、G-615 防腐蚀涂料	130
四、浮头列管式冷却器的牺牲阳极 保护	83	第六章 防蚀结构设计及其制造维修	133
五、冷凝器及结晶槽的阴极保护	84	第一节 防蚀结构的设计	133
六、不锈钢冷却蛇管及结晶槽的阴极 保护	85	一、金属设备防蚀结构的设计	134
七、碱液贮槽及蒸发锅的阴极保护	85	二、非金属设备防蚀结构的设计	145
八、氯碱二效蒸发罐的阴极保护	85	第二节 防蚀结构设计不合理及其治理	147
九、离心泵的阴极保护	85	一、防蚀结构设计基本要求	147
第四节 阳极保护	85	二、防蚀治理实例	147
一、阳极保护的基本原理	85	第三节 防蚀制造维修不当及其治理	151
二、阳极保护的主要参数	86	一、不锈钢成分稀释产生的腐蚀及 其治理	151
三、阳极保护系统	87	二、喷丸造成不锈钢加热盘管的锈蚀	152
四、阳极保护操作注意事项	90	三、不锈钢管加工不当引起的腐蚀	152
五、阳极保护的优点及费用	90	四、淹没在水中的不锈钢管的腐蚀	152
六、阳极保护与阴极保护的比较	90	五、公路槽车罐底的腐蚀	153
第五节 阳极保护的应用实例	91	六、黄铜调压阀的应力腐蚀破裂	153
一、不锈钢换热器的防腐蚀	91	七、分析 YSP-15 型钢瓶的异常腐蚀	154
二、不锈钢设备在硝酸、磷酸中的 防腐蚀	92	八、合成塔底部的腐蚀及治理	154
三、硫酸贮槽的阳极保护	92	第七章 搪玻璃、玻璃钢、橡胶及 氟塑料衬里设备	158
四、氨水贮槽的阳极保护	93	第一节 搪玻璃设备及其应用	158
五、氨水罐群的循环极化法阳极 保护	94	一、搪玻璃设备的种类和性能	158
六、碳化塔的阳极保护	95	二、搪玻璃设备的制造	159
七、三氧化硫发生器的阳极保护	97	三、搪玻璃设备的应用	162
八、化肥生产设备的阳极保护	98	第二节 玻璃钢设备及其应用	163
九、钛材换热器的阳极保护	98	一、玻璃钢的种类及其性能	164
第五章 缓蚀剂及涂料	99	二、全结构整体玻璃钢设备的应用	165
第一节 缓蚀剂	99	三、整体玻璃钢内衬及其应用	167
一、缓蚀剂的作用特征及其分类	99	第三节 橡胶衬里设备及其应用	170
二、缓蚀剂的选用原则	101	一、概述	170
三、缓蚀剂的测试和研究	102	二、橡胶衬里的设计及施工	173
四、缓蚀剂在石油化工中的应用	104	三、橡胶衬里设备的应用	177
第二节 防腐蚀涂料	113	第四节 氟塑料衬里及氟塑料整体设备	181
		一、概述	181
		二、聚四氟乙烯衬里管道及设备	182

三、氟塑料整体设备	183	一、管道残酸稀释造成的腐蚀	227
四、氟塑料加工与安全技术	186	二、不锈钢管道浸湿造成的腐蚀	228
五、应用实例	187	三、不锈钢管道施工工艺不当造成的 腐蚀	228
第八章 换热设备的腐蚀及治理	191	四、表面污染引起不锈钢管道的腐蚀	228
第一节 中变蒸发器不锈钢列管的 点蚀与治理	191	五、输酸管道过热引起的腐蚀	229
一、设备使用及腐蚀状况	192	六、采用渗铝钢管减轻设备的腐蚀	229
二、腐蚀失效类型分析	192	第三节 不锈钢波纹管的腐蚀	230
三、不锈钢列管点蚀的原因分析	192	一、应力腐蚀破裂的实例	230
四、腐蚀治理措施	196	二、点蚀的破坏实例	231
五、腐蚀治理效果	198	三、腐蚀疲劳失效实例	231
第二节 冷凝器的应力腐蚀及治理	198	四、腐蚀损坏表象规律及保护措施	232
一、设备使用概况	198	第四节 耐腐蚀非金属管道的应用	233
二、列管的应力腐蚀破裂特征	199	一、耐腐蚀非金属管道的分类及其 主要形式	233
三、列管的应力腐蚀破裂原因分析	200	二、耐腐蚀非金属管道破坏的原因 分析	234
四、治理措施——双相不锈钢 的应用	200	三、耐腐蚀非金属管道的热胀 冷缩及其补偿	235
第三节 换热器腐蚀破坏实例	201	四、非金属管子和管件的应用	238
一、CO ₂ 压缩机冷却器的腐蚀破坏	201	第十章 氧腐蚀及其防治	242
二、酸洗所至的锅炉过热器管 的腐蚀破坏	202	第一节 溶解氧腐蚀	242
三、氯化物所至的锅炉再热器管 的腐蚀破坏	202	一、氧腐蚀机理及特征	242
四、蒸发器的焊缝应力腐蚀破裂	203	二、氧腐蚀的部位	243
五、U 形管换热器的腐蚀损坏及治理	205	三、影响氧腐蚀的因素	244
第四节 陶瓷管壳式高温换热器	205	第二节 传统的化学除氧与物理除氧	245
一、陶瓷纤维换热器	206	一、水中气体的溶解特性及排除 途径	245
二、陶瓷换热器产品的可靠性	209	二、化学除氧	246
第五节 不透性石墨换热器	210	三、解吸除氧	250
一、简述三种形式的不透性石墨 换热器	210	四、热力除氧	252
二、不透性石墨设备的制作	212	第三节 铁粒-树脂组合除氧	255
三、石墨换热器的安装、使用与维护	216	一、除氧器结构及工作原理	255
四、不透性石墨换热器的应用实例	217	二、运行系统	257
第九章 贮罐、管道及膨胀节的腐蚀 与防治	221	三、应用	258
第一节 贮罐的腐蚀与防治	221	第四节 真空除氧	258
一、贮罐的电法保护	221	一、真空除氧的原理	258
二、钛材贮罐	223	二、真空除氧器及真空除氧系统	258
三、橡胶与玻璃钢衬里贮罐	224	三、真空除氧器的设计与计算	259
四、钢筋混凝土原油罐和轻油罐	227	四、真空除氧的理论分析	261
第二节 石油化工管道的腐蚀与防治	227	五、真空除氧与热力除氧的比较	264
		第五节 氧化还原树脂除氧	264
		一、氧化还原树脂除氧的原理	265

二、除氧器及除氧系统	265	三、腐蚀监测方法的原理 及应用	314
三、应用	265	四、腐蚀监测技术特点	321
第六节 锅炉腐蚀损坏实例分析	266	第二节 腐蚀监测技术的应用	323
一、锅炉受热面烟侧的高温腐蚀 及其预防	266	一、蒸馏塔应力腐蚀破裂的监控	323
二、锅炉、下锅筒底部腐蚀及其 原因分析	273	二、用超声波监测在役管道的 腐蚀	324
三、水火管锅炉应力腐蚀和 疲劳裂纹	274	三、工业冷却水缓蚀剂加入量的 控制	324
四、热水锅炉烟管严重腐蚀产生原因及 其防治措施	275	四、反应釜间歇加工过程中的腐蚀 监测	324
五、有保温衬的锅炉分锅筒的 腐蚀损坏	276	五、报警系统对冷却器泄漏的 监测	325
第十一章 化学清洗	278	六、空蚀（特殊类型的腐蚀） 监测	325
第一节 化学清洗的目的	278	七、既定过程中的意外腐蚀的监测	325
一、节能与化学清洗	278	八、诊断换热器腐蚀的两种新 方法	326
二、安全技术与化学清洗	278	第三节 腐蚀预测和故障诊断专家 系统	330
三、工业节水与化学清洗	279	一、应用专家系统进行预测和故障 诊断的目的	330
第二节 化学清洗剂	279	二、专家系统的组成和形成的 程序	330
一、化学清洗主剂	280	三、专家系统的功能	331
二、清洗缓蚀剂	284	四、知识的获得、整理和知识库	332
三、化学清洗添加剂	288	五、推论方法和专家系统的未来	333
四、化学清洗的钝化剂	291	第十三章 石油化工设备腐蚀研究现状 及展望	334
五、化学清洗剂的配方	292	第一节 不锈钢设备腐蚀研究现状 及展望	334
第三节 化学清洗工艺	294	一、不锈钢设备腐蚀研究动态	334
一、清洗前的准备	294	二、不锈钢设备腐蚀研究展望	335
二、循环酸洗的除垢流程	295	第二节 钛及钛合金设备的应用及发展	336
三、碱洗除垢	301	一、国外钛及钛合金设备的应用	336
四、清洗设备的交工验收	303	二、国内钛及钛合金设备的应用	337
第四节 化学清洗应用实例	304	第三节 纯镍石油化工设备的制造 与应用	338
一、Lan-5 缓蚀剂的应用	304	一、纯镍蒸发器的结构及材料	338
二、Lan-826 多用酸洗液缓蚀剂 的应用	305	二、纯镍蒸发器的制造	338
三、低压锅炉的循环酸洗	306	第四节 非金属石油化工设备的应 用现状	340
四、间壁式换热器的清洗	308	一、非金属整体设备的分类	341
五、循环水系统的清洗	309		
六、钛制冷却器的不停车清洗	310		
第十二章 工业腐蚀监测及其应用	313		
第一节 腐蚀监测的作用及原理	313		
一、腐蚀监测的目的及方法	314		
二、腐蚀监测的作用及其成效的 判别	314		

二、对非金属整体设备的基本要求	342	三、腐蚀过程的计算机模拟	345
三、非金属防腐设备生产情况及其 注意事项	342	四、微型计算机在腐蚀动力学研究中 的应用	346
第五节 计算机在腐蚀防治中的应用	343	五、腐蚀速率的计算机解析	346
一、计算机辅助设计 (CAD) 在阴极 保护工程中的应用	343	六、阻抗测试与分析的计算机方法	347
二、腐蚀预测的计算机方法	344	参考文献	348

第一章 概 述

腐蚀问题几乎在各个行业都存在，而石油化工设备的腐蚀尤为突出需经常与强腐蚀介质接触，生产又多在高温、高压、高流速下进行，其工作介质往往为易燃、易爆、有毒物质，因此搞好石油化工设备的防腐蚀及治理尤为重要和紧迫。

近年来，随着工业生产的发展，由于设备腐蚀而造成的设备破坏事故不断增多，设备腐蚀问题日益为人们所关注。人们通过不断地研究、分析和总结腐蚀破坏的原因，找出对策，研究、开发和推广、应用了许多经典的和现代的防腐蚀新技术，获得了较好的社会效益和经济效益。例如，电化学保护技术已在我国海洋开发、石油化学工业、地下构筑等方面获得了广泛的应用，并逐步走向规范化、法令化阶段；缓蚀剂的理论与实际应用，正在建立我国自己的防腐体系；对涂料的研究、生产和应用都具有特色，并形成我国独特的体系；作为防腐蚀极有前景的非金属材料，正在工业生产中，特别是在石油化学工业中已获得广泛的推广应用，并取得了较大的经济效益；防腐设计及防腐技术管理也正逐渐受到各界人士的重视。探求设备腐蚀破坏原因，提出腐蚀防治措施，开发与推广防腐蚀技术，是确保安全生产、防止环境污染的重要手段。本章主要介绍石油化工设备腐蚀的危害，腐蚀类型、腐蚀特征及其产生条件，并概括介绍了防腐蚀措施及其技术管理。

第一节 石油化工设备在生产中的应用

一、化肥、化工、炼油生产特点

（一）工艺过程复杂

化肥、化工、炼油生产的工艺过程相当复杂，工艺条件十分严格，设备所处的工作条件相当苛刻，一般都处在高温、低温、高压、高真空度、大流量、高转速等条件下运行。例如，合成氨装置的合成塔，工作压力为 30MPa，其一段和二段转化炉的温度在 900℃ 以上；高压聚乙烯生产装置中反应器的压力为 130MPa~250MPa，蒸汽裂解炉管壁温度高达 1100℃；石油化工的高压热裂化压力为 2MPa~7MPa，温度为 450℃~550℃。如果由于制造有缺陷，或由于严重腐蚀而没得到及时检修或更换，或操作失误，超负荷运行，都有可能引起压力容器爆炸等事故发生。由于压力容器中的高压气体具有极高的能量，而且多为易燃、易爆、有毒的介质，一旦发生破坏，所造成的损坏比常温、常压设备大 100 倍~1000 倍。因此，世界各国对压力容器的安全运行十分关注，做了大量的科学研究工作，从一般的压力容器失效分析和安全评定，发展到对提高可靠性、预测寿命课题的开发，建立案例库、先进概率数据库、专家系统，并向人工智能方向发展。

（二）腐蚀严重

化工生产处理的物料，许多是有腐蚀性，甚至是强腐蚀性的，如硫酸、硝酸、盐酸、氯碱、烧碱等。它们不但对设备有很强的腐蚀作用，缩短其使用寿命，而且还会引起职工灼烧。化工生产中普遍存在有毒物质，如氰化物、硫化物、氟化物、氢氧化物及烃类等，它们属于

一般性毒物，甚至还有一些是高毒和剧毒的物料。如果这些物料泄漏到车间内，当其浓度超过最高容许浓度时，就会严重影响工人的身心健康，甚至造成中毒死亡事故。

（三）易燃易爆

化肥、化工、炼油生产，从原料到产品，包括半成品、中间体、添加剂、催化剂、各种溶剂和试剂等，绝大多数是易燃易爆的，而且多以气体、液体状态存在，在高温、高压、深冷、真空条件下极易泄漏或挥发，甚至达到物质的自燃点。如果操作失误、违反操作规程或设备管理不善，年久失修，发生燃烧爆炸事故的可能性、破坏性极大。加上有些还是有腐蚀、有毒的，就更加剧了事故的危险性和危害性。许多生产过程中物料需加热，日常设备检修还必须动用明火，这样一旦设备发生燃烧爆炸事故，不仅会损坏设备本身，还会毁坏厂房建筑，甚至造成人员伤亡。

（四）生产连续性强

化肥、化工、炼油生产工艺要求装置能长期、连续、安全、稳定地运行。随着产品品种和数量的需求量剧增，化肥、化工、炼油企业朝着大型化、自动化、连续性、高转速、大容量方向发展，厂际之间、车间之间、工序之间都相互沟通、相互依存，形成高度统一、不可分割的有机整体。设备一旦发生事故，停产一天的经济损失就会很大。

二、石油化工设备在生产中的应用

石油化工设备（包括各类容器、换热器、反应器、塔器、管式炉等等）是化肥、化工、炼油生产的重要生产设备，在化工生产所有的装备中约占 80%。广泛用于传热、传质、化学反应和物料的贮存等方面。

在化肥、化工、炼油生产中，由于化工工艺上的要求，一些化学反应要求在高压条件下进行，从而有利于合成与聚合。例如，从国外引进的年产 18 万 t 低密度聚乙烯生产装置中，乙烯原料气的聚合反应是在压力为 100MPa~150MPa 的反应釜内进行的；在年产 30 万 t 合成氨大型化肥生产装置中， N_2 和 H_2 气的合成反应是在压力为 24MPa 的合成塔内完成的；在石油炼制中，原料油加氢、脱硫和裂化反应是在一定压力的反应器中实现的。同时，许多产品的制备也要求在高温条件下进行。为了维持反应温度和有效地利用废热，化工生产总是伴随着各种各样的传热过程，如加热、冷却、冷凝、蒸发。根据使用目的的不同，所采用的换热装置有加热器、冷却器、蒸发器和重沸器等形式。据统计，在化工厂中，换热器的投资占全厂设备总投资的 11%；而在现代石油炼制中，换热器的投资占全部工艺设备投资的 40%。在生产中，气-液、液-液两相接触进行传质及传热的过程是常见的，如精馏、吸收、萃取、气体增湿、离子交换等，这些过程大多是在塔设备内进行的。据大概统计，在石油炼制中，塔设备的投资占全厂设备总投资的 10%~20%，塔设备的钢材消耗量几乎占全厂设备总质量的 25%~30%。另外，气体、液体的贮存和输送离不开贮槽、贮罐和各种化工管路。例如，低、高压乙烯气体受槽、压缩机级间缓冲器是起缓冲作用的贮罐；用于贮存压缩空气或液化气体的压缩空气贮罐、氧气瓶、氯气瓶；广泛用于炼油装置，贮运系统的圆筒贮罐、石油液化气球形贮罐以及用于油水分离的分离器、计量用的计量槽等。

第二节 石油化工设备腐蚀的危害及其类型

腐蚀问题遍及国民经济和国防建设的各个领域，在石油化工生产中，设备腐蚀更是经常

遇到的问题。由于腐蚀失效而引起的事故，屡见不鲜，造成了巨大的经济损失甚至是灾难性的事故。分析腐蚀失效的类型、重视腐蚀的危害，采取有效的防治措施至关重要。

一、石油化工设备腐蚀的危害

在腐蚀带来的各项危害中，由于应力腐蚀、氢脆、腐蚀疲劳所造成的灾难性事故最为严重。例如，1979年12月，吉林市400m³石油液化气贮罐爆炸引起大火，造成死亡32人，伤54人，直接经济损失达690余万元的严重事故。因腐蚀造成的这类事故，在世界各国都时有发生，教训极为惨痛。在化工、石油、农药及其他工厂中，由于腐蚀造成设备、装置的跑、冒、滴、漏现象，使一些有毒的气体、液体泄漏出来，严重地毒化、污染了环境。在核工业中，由于腐蚀泄漏而可能引起放射性污染，其后果更是不堪设想。

众所周知，金属腐蚀是冶金过程的逆过程，把好端端的金属变为氧化物，既耗尽了地球上有限的资源，又浪费了冶金过程中所必须的大量的宝贵能源。在石油化工厂，设备接触的介质，其组成、浓度、温度、压力和速度等都会影响设备的腐蚀及使用寿命。炼油设备接触的主要介质是石油，此外还有水蒸气、空气、烟气、酸气等。石油的主要组成是各种烷烃，环烷烃和芳香烃等，它们并不腐蚀金属设备，但是石油中若含有杂质，如无机盐、硫化物、氮化合物、有机酸、氧、二氧化碳和水分等，尽管含量很少，危害却很大。因为它们加工过程中有些本身是腐蚀性的介质，另一些也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也会形成腐蚀介质，从而加速设备的腐蚀。

(一) 原油中的腐蚀介质及其对设备的腐蚀

1. 无机盐

原油开采时带有一部分油田水，经过脱水可以去掉大部分，但是还有少量的水分与油形成乳化，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，其中氯化钠的质量分数为70%，氯化镁和氯化钙的质量分数为30%。此外，也可能含有少量的硫酸盐。在原油加工时，氯化镁和氯化钙很容易受热水解，生成具有强烈腐蚀性的氯化氢，此种氯化氢随着轻组分及水分一同从塔顶逸出，在冷凝冷却时形成pH值低的冷凝液，使减压蒸馏装置的常压塔顶冷凝冷却系统的设备管线会发生严重的盐酸腐蚀，常压塔顶碳素钢空冷器的最大腐蚀穿孔速度可达5.5mm/a，其使用寿命不到半年。管壳式冷凝器的管束腐蚀穿孔速度有的甚至高达15mm/a，使用两个多月就要堵漏。

2. 硫分

任何一种原油总是或多或少的含有一些硫化物，这些硫化物总是以硫化氢、单质硫、硫醇、硫醚、多硫醚、环硫醚、噻吩等形式存在的。在温度不太高的情况下，单纯的硫、硫化氢、硫醇对金属的化学腐蚀较微弱，如常压塔中下部温度虽接近350℃，其硫腐蚀并不明显，但是硫化氢的低温电化学腐蚀则是显著的。当温度升高后，活性硫化物的化学腐蚀能力加强，在350℃~400℃时腐蚀速度可达最高值。非活性硫化物分解成活性硫化物，在350℃~400℃时分解，可达到最强烈的程度，因而造成高温部位较严重的硫腐蚀。如减压、热裂化、延迟焦化等装置都存在比较严重的高温硫腐蚀。对于碳素钢的腐蚀，一般为1mm/a~4mm/a。

3. 氮化合物

石油中主要的氮化合物有吡啶，吡咯及其衍生物。此外，一部分氮化合物是一些相对分子质量很高，分子中不止一种原子的复杂化合物。在石油的深加工，如热裂化，催化裂化及焦化等装置中，由于温度较高、或者催化剂的作用，这些氮化合物都会分解生成可挥发的氮

和氰化物,造成二次加工装置蒸馏塔顶及其冷凝冷却系统的硫化氢-氰化氢-氨-水($\text{H}_2\text{S}-\text{HCN}-\text{NH}_3-\text{H}_2\text{O}$)的低温电化学腐蚀和氢脆腐蚀。

4. 水分

原油加工过程中要引入大量的水分,如分馏塔汽提、油品水洗、装置内泵与空压机的冷却和设备中抽真空等。此外,炼油厂中使用的为水冷却剂,这些水分为炼油设备造成了各种腐蚀环境,并且是各种类型电化学腐蚀的必要条件。如常减压塔顶冷凝系统设备中受到氯化氢-硫化氢-水的严重电化学腐蚀;催化吸收系统产生的硫化氢-水的低温硫化氢应力腐蚀破裂以及油罐罐底形成水垫腐蚀等。此外,冷却水系统的腐蚀主要是指金属管路及设备(冷却器)在冷却水中的生锈、破损和穿孔。这种腐蚀的形态特征是其不均匀性,体现出大面积的蚀刻、一定面积的斑状腐蚀坑和漏斗状的孔腐蚀、孔腐蚀的最大穿透率在 5mm/a 以上。这些现象,无论是使用海水还是淡水作为冷却水情况下,无论在水浸式冷却器还是浮头列管式和套管式的冷却器上都可以见到。水浸式冷却器的腐蚀部位主要在盘管的上下侧,浮头列管式和套管式冷却器的高温部位一般比低温部位腐蚀更严重。冷却器的焊接及胀口处和较活泼金属的部件是腐蚀的重点部位。腐蚀给生产造成的危害主要有:

1) 降低冷却效率,引起产品损失。冷却器管子腐蚀穿孔后发生堵管,导致冷却效率降低,引起产量损失,甚至造成装置的意外停工。同时,冷却器管束的腐蚀穿孔,常常造成产品的跑漏。

2) 降低水压水量,造成供水紧张。设备管束和管路内壁遭受腐蚀,粗糙度增加,加大了给水网的水头损失,降低水压和水量,造成供水紧张、浪费电力,增加泵的负荷。

3) 缩短设备使用时间、造成频繁检修。设备遭受水腐蚀后,会降低强度,缩短使用时间,被迫更换,浪费大量钢材,同时设备在检修中也需花费大量人力、物力和财力。

4) 污染水体,水质变劣。水腐蚀使冷却水中铁质增多,产生氧化铁沉淀,导致腐蚀渗漏,大量油品和悬浮物进入水中,导致水质变色、变浑,进而加重设备的腐蚀。

5. 氢

石油的二次加工过程,一般都有加入氢(如加氢裂化、加氢精制、加氢脱硫等)和放出氢(如铂重整、催化重整等)的反应过程。这些加工过程都是在高温、高压的操作条件下进行的,因而氢的存在会引起设备的氢腐蚀,同时又加剧高温硫化物的腐蚀。

6. 其他腐蚀源

原油中环烷酸及少量的低分子脂肪酸,在常减压塔顶及其冷凝冷却设备中会产生电化学腐蚀,且随着温度的上升,腐蚀逐渐增加, $270^\circ\text{C}\sim 280^\circ\text{C}$ 时腐蚀速率最大,这种环烷酸腐蚀在高流速部位特别显著,如在加热炉的出口处及塔的进料口附近等。

油品碱洗时要用大量的烧碱,如果在较高的温度下,烧碱液的质量分数超过5%时,钢铁材料就遭受强裂的腐蚀,当存在拉伸应力,且数值接近于钢铁的屈服点时,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。

气体脱硫、润滑油精制均要使用有机溶剂,如乙醇胺、糠醛、二乙二醇醚、酚等,在生产过程中,有些溶剂会发生降解、聚合、氧化等作用,或者与过程中的有机物作用,生成某些腐蚀金属设备的物质。

另外,炼油厂的加热炉和蒸汽锅炉的大量烟气,尤其是含硫较高的燃料油烟气,对炉管和烟道都会产生严重的腐蚀。同时,炼油厂设备的外表面还受到工业大气的腐蚀;而地下管

线及地下油罐则受到土壤的腐蚀。

总之，炼油厂生产过程中的腐蚀环境和类别是多种多样的。从原油进厂到产品运出，从地上到地下，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类型和不同程度的腐蚀问题。

（二）化工设备的腐蚀

腐蚀对化工生产的影响是多方面的，例如，考虑到腐蚀的存在，在设备的壁厚设计计算中，设计壁厚时要考虑增加腐蚀余量；输送管道常因腐蚀穿孔，会使原料和产品流失；高温、高压的生产装置还会因腐蚀而引起爆炸事故。例如我国首都钢铁公司化肥厂的两台 120m^3 的液氨球罐，由于出现了应力腐蚀破裂而报废。广州某石油化工厂曾从法国赫尔蒂公司引进的化肥生产的成套设备，尿素合成塔安装后投产，在正常生产情况下，发现塔底泄漏，大量甲铵液外喷，被迫停工，经现场检查发现，在下封头甲铵液出口管附近存在穿孔，管子周围手工堆焊层局部地方穿透，碳素钢部分已被腐蚀出一个大洞，直接影响了生产的正常进行，损失严重。又如乌鲁木齐石油化工总厂曾引进年产 30 万 t 合成氨、52 万 t 尿素的大化肥装置，建成投产后，累计运行不到一年，开、停车 30 次，合成氨装置 CO 变换工段的 CO 变换预热器，先后两次发生管束严重腐蚀泄漏。

二、金属设备腐蚀的失效类型

金属腐蚀失效的类型及分类方法有多种。按腐蚀破坏作用过程的不同，金属部分可分电化学腐蚀和化学腐蚀两大类，电化学腐蚀或水溶液腐蚀，又称为湿腐蚀，化学腐蚀又称为干腐蚀。按腐蚀环境分类，可分为气体腐蚀、非电解液腐蚀、电解液腐蚀、土壤腐蚀、大气腐蚀、应力腐蚀（包括应力腐蚀破裂、腐蚀疲劳、冲击腐蚀、磨损腐蚀、空蚀、微生物腐蚀）等。按腐蚀破坏的类型分类，又可分为全面腐蚀和局部腐蚀两类（包括斑点腐蚀、穴状腐蚀、点蚀、缝隙腐蚀、表面下腐蚀、晶间腐蚀和应力腐蚀破裂、末端晶粒腐蚀、选择性腐蚀）据 1988 年腐蚀失效事例分析统计，干腐蚀或高温腐蚀占总腐蚀失效的 9.6%；湿腐蚀占 76%；其他的破坏类型占 14.4%。

根据化工企业 767 件腐蚀失效事例的统计分析，各类腐蚀失效事故所占的比例见表 1-1。

表 1-1 各类腐蚀失效的事故在 767 件事故中所占的比例

破 坏 类 型	所占比例 (%)	破 坏 类 型	所占比例 (%)
全面腐蚀	17.8	晶间腐蚀	11.5
局部腐蚀	82.2	选择性腐蚀	2
其中：应力腐蚀	38	焊缝选择性腐蚀	0.4
点蚀	25	其他	3.1
缝隙腐蚀	2.2		

由表 1-1 可见，局部腐蚀失效事故占绝大多数。在局部腐蚀中尤以应力腐蚀破裂最为突出，它一般占腐蚀失效破坏事故的 40%~50% 左右，而晶间腐蚀与点蚀破坏事故也占有一定的比重。下面简介几种主要腐蚀类型。

1. 电化学腐蚀

至少包含一种电极反应的腐蚀。金属和外部介质发生了电化学反应，在反应过程中有隔离的阳极区和阴极区，电子通过金属由阳极区流向阴极区。金属在电解液中的腐蚀都属于这一类。例如炼油厂常减压塔顶的腐蚀。

2. 化学腐蚀

不包含电极反应的腐蚀，即金属和外部介质直接进行化学反应的腐蚀。如金属与干的气体反应或在高温中的氧化，都属于这一类腐蚀。例如炼油厂高温重油部位的硫化氢腐蚀。

3. 土壤腐蚀

土壤腐蚀是在环境温度下，以土壤作为腐蚀环境的腐蚀。是金属与土壤中的盐类或其他物质的水溶液作用的结果。如地下输油管线及地下油罐的腐蚀。

4. 磨损腐蚀

由磨损和腐蚀联合作用而产生的材料破坏过程称为磨损腐蚀。例如磨损腐蚀可发生在高速流动的流体管道及带有悬浮摩擦颗粒流体的泵、管道等处。

5. 大气腐蚀

该腐蚀是在金属表面上无任何水相条件下金属仅与气体腐蚀剂反应所发生的腐蚀，这种腐蚀是在很薄水膜的情况下发生的电化学腐蚀。不同地区的大气腐蚀情况不尽相同，工业区的大气污染一般较严重，空气中二氧化硫及二氧化碳含量较高，大气腐蚀作用就较大。绝大多数的设备是在大气条件下操作，都要不同程度地受到大气的腐蚀。

6. 应力腐蚀

应力腐蚀是由残余或外加应力导致的应变和腐蚀联合作用所产生的材料破坏过程。如石油化工厂设备中广泛使用的 18-8 型不锈钢的应力腐蚀。在氯化物的酸性水溶液里，氯离子的质量分数只有百万分之几就能发生应力腐蚀破裂。引起破裂的应力来源于设备冷加工、焊接、热处理的残余应力或设备操作运行中的工作应力。

7. 腐蚀疲劳

它是金属的交变应力和腐蚀联合作用产生的材料破坏过程。它使金属材料的疲劳极限大大降低，因而过早地疲劳失效。当金属在腐蚀环境中遭受周期应变时，可发生腐蚀疲劳并导致破裂。如石油化工厂用的往复式热油泵的腐蚀疲劳失效。

8. 冲击腐蚀（冲蚀）

它是流体湍流或冲击与腐蚀介质同时作用的结果。例如管弯头和管径突然减小的部位（如热交换器和冷凝器管束的进口端）受液体湍流作用，或带有气泡和砂粒等的冲击，因而形成局部点蚀，破坏部位常呈现深洼。

9. 缝隙腐蚀

由于狭缝或间隙的存在，在缝隙内或近旁发生的腐蚀。通常出现在螺钉、铆钉、搭接接头处，在缝隙中介质的情况与那些清洁的开口表面的介质情况很不相同，因而可能会在缝隙中引起局部腐蚀。

10. 晶间腐蚀

它是沿着或紧挨着金属的晶粒边界发生的腐蚀。许多高强度和耐蚀性较好的材料，如不锈钢和铝合金，在一定的环境中往往容易产生晶间腐蚀和应力腐蚀破裂。这类腐蚀从金属的外观和失重不易察觉。

11. 氢脆

这种腐蚀是由于吸氢，使金属韧性和延性降低的过程。例如，由于腐蚀或电解，往往伴随氢的产生而发生氢脆，有时导致断裂。

12. 氢鼓泡

该腐蚀是由于金属中过高的氢内压使金属在表面或表面下面形成鼓泡的现象。

13. 氢致破裂

氢致破裂是在应力下金属由于吸氢所导致的破坏过程。

14. 氢蚀

高温下（约 200℃ 以上）氢和钢中的渗碳体（ Fe_3O ）发生还原作用生成甲烷而导致沿晶界腐蚀的现象。是氢对钢的高温化学腐蚀。

15. 点蚀

产生点状的腐蚀，且从金属表面向内部扩展，形成孔穴。

三、腐蚀类型与环境的关系

环境的腐蚀性对腐蚀失效类型有着直接的关系，这与各种腐蚀形态对环境含有某种介质具有敏感性有关。例如，奥氏体不锈钢在含有 Cl^- 的介质中容易产生应力腐蚀破裂。表 1-2 列出了不锈钢的腐蚀类型与环境介质间的依赖关系。

表 1-2 腐蚀类型与环境的关系 (%)

环 境 腐 蚀 类 型	水、工 业水	水蒸气 热水	海水	保温 材料	无 机酸 (氟化物除外)	无机酸 (氟化物除外)	氟化 物	有 机酸	有机化合物 (有机酸除外)	碱	煤气	废水 废物	共计
均匀腐蚀	0	4	2	1	32	18	2	36	26	9	14	1	147
锈蚀, 变色	2	1	1	0	2	0	1	0	5	0	2	0	14
应力腐蚀破裂	52	51	7	24	16	16	18	19	89	21	28	7	348
点腐	18	17	30	7	17	24	12	18	52	5	16	1	217
缝隙腐蚀	2	1	5	0	0	3	1	0	2	0	1	0	15
晶间腐蚀	5	3	1	0	24	12	1	20	11	3	8	1	89
选择性腐蚀	1	0	0	0	4	5	1	5	7	3	0	1	27
焊缝选择性腐蚀	0	0	0	0	5	1	1	1	0	0	0	0	7
接触腐蚀	0	0	1	0	0	0	0	0	0	1	0	1	3
磨损腐蚀	0	1	0	0	2	0	0	3	3	0	1	0	10
其他腐蚀	1	1	0	0	2	1	0	0	1	0	1	0	7
共 计	81	79	47	32	104	79	37	102	169	42	71	14	884

注：引自〔日〕须永寿夫著，《不锈钢的损坏及其防护》，耿文范译，机械工业出版社，1981。

表 1-3 各类材料制作的石化企业设备腐蚀失效事例的统计

腐蚀失效类型	碳素钢	低合 金钢	α 相 不锈钢	γ 相 不锈钢	高合 合金	铜 合金	铝 合金	钛 合金	其他有 色金属	无机 材料	有机 材料	合计 件数	比例 (%)
均匀腐蚀	16	3	1	14	1	1	—	—	4	—	—	40	13
点蚀, 缝隙腐蚀	11	2	4	17	—	—	—	—	1	—	—	35	11.3
其他局部腐蚀	13	1	1	22	4	4	—	3	—	2	—	50	16
冲击腐蚀	6	—	1	2	1	3	1	1	1	—	—	15	5.0
高温氧化	3	5	—	6	2	—	—	—	—	—	—	16	5.1
熔盐腐蚀	—	—	—	1	2	1	1	—	—	—	—	5	1.5
氢腐蚀	1	3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	4	1.3
氢脆	2	5	—	—	1	—	—	—	1	—	—	9	2.9
应力腐蚀破裂	17	7	4	90	5	6	—	—	—	—	—	129	41.6
疲劳腐蚀	2	—	—	3	—	—	2	—	—	—	—	7	2.3
合计件数	71	26	11	155	16	15	4	4	6	2	—	310	
比例 (%)	22.9	8.4	3.5	50	5.2	4.8	1.3	1.3	1.9	0.6			

由表 1-2 可见, 有机化合物 (有机酸除外) 引起腐蚀失效的事例居多, 占腐蚀失效的 22%, 若把有机酸引起的腐蚀失效加在一起, 则所占比例高达 34%, 其次是由于水、工业水、水蒸气、热水等引起的腐蚀失效, 占总数的 18%。表 1-3 中列出了各类材料制作的石油化工企业所使用的设备, 由于腐蚀失效而引起的事故统计。由表 1-3 可见, 从材料来讲, 在石油化工企业中, 奥氏体不锈钢制造的设备引起的腐蚀失效事例最严重, 占腐蚀失效总数的 50%。从腐蚀失效的类型来看, 应力腐蚀破裂最为突出, 占腐蚀失效事例的 41.6%。其他的许多统计数据资料, 一般也都在这个范围之内。这组统计数据尽管不很完善, 却具有一定的代表性。

第三节 石油化工设备的腐蚀特征

石油化工设备及其零部件处在高温、高压及腐蚀性介质联合作用下, 环境条件恶劣, 不同程度地存在腐蚀特征, 除与复杂的环境条件及材质本身有关外, 还与高压下腐蚀性介质对材质及其性能的影响有关。影响因素的复杂性, 导致石油化工设备腐蚀特征的多样性。

一、高温、高压下腐蚀性介质对材质及其性能的影响

在石油化学工业中, 腐蚀性介质种类很多, 高温、高压条件下都会对设备造成不同程度的腐蚀。例如 H_2 、 CO 、 N_2 、 H_2S 等, 还有液相的尿素、醋酸、甲醇、酚、含硫物质、碱液、含氯离子的液体等。这些介质中有些物质即使是在常温常压下也是腐蚀性介质, 但有些介质的腐蚀性只是在一定温度和压力下才强烈地显示出来, 例如氢气就是如此。

表 1-4 是对 140 件高温化工装置损坏事例的调查。若以损坏原因归纳, 腐蚀损坏将占首位。主要可分成如下三类:

- 1) 腐蚀、氧化、氮化、硫化、氢腐蚀、渗碳腐蚀、钒腐蚀。
- 2) 高温蠕变变形或断裂、热疲劳破坏。
- 3) 材质恶化, 例如 α 相脆化、石墨化。

下面着重介绍腐蚀性气体 H_2 、 CO 、 H_2S 和 N 对腐蚀的影响。

表 1-4 高温化工设备的损坏调查 (140 件)

损 坏 原 因	件数	引起损坏温度 $^{\circ}C$	主 要 材 料	备 注
腐蚀引起热影响区晶间裂纹	36	880~300	1Cr18Mn8Ni5N 1Cr17Ni8 1Cr17Ni12Mo2	硫化、氧化
异材焊接引起边界层裂纹	21	400~500	Cr-Mo 钢与 18-8 型钢的组合	硫化、氧化
硫化腐蚀	17	~600	碳素钢 Cr-Mo 钢、1Cr18Ni9	硫化氧、有机硫化物
钒腐蚀	14	650~900	1Cr18Ni9、1Cr25Ni20 1Cr23Ni13、HK 型钢	重油燃烧气体 高压氢
氢腐蚀	11	350~600	碳素钢、Cr-Mo 钢	
渗碳腐蚀	7	500~800	1Cr18Ni9、1Cr17Ni12Mo2 1Cr18Ni9Ti、1Cr25Ni20	一氧化碳、烃 氮、氨
氮化	3	400~600	Cr-Mo 钢、1Cr17Ni12Mo2	
石墨化	1	500	碳素钢	
α 相脆化	15	600~850	1Cr23Ni13、HK 型钢、1Cr25Ni20	反应管、加热管支承 转化管、加热管
蠕变变形和断裂	10	600 以上	碳素钢、Cr-Mo 钢、HK 型钢	热疲劳、应力腐蚀破裂
其他	6		不锈钢	裂纹、磨损腐蚀等