

炼油厂设备的腐蚀与防腐

胜利石油化工总厂炼油厂 主编

石油工业出版社

炼油厂设备的腐蚀与防腐

胜利石油化工总厂炼油厂 主编

石油工业出版社

内 容 提 要

本书总结了国内各炼油厂设备防腐的经验，并引用了部分国外有关的技术资料，着重介绍炼油厂设备高温部位、低温部位、高温烟气、冷却水系统的腐蚀与防护，对腐蚀与防腐蚀的基本知识和腐蚀的测试也作了简要的介绍。

炼油厂设备的腐蚀与防腐

胜利石油化工总厂炼油厂 主编

*

石油工业出版社出版

(北京和平里七区十六号楼)

化学工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

*

开本787×1092¹/₃₂印张10³/₄ 字数248千字 印数1—7450

1979年5月北京第1版 1979年5月北京第1次印刷

书号15037·2009 定价 0.86元

限国内发行

前 言

在炼油厂中，设备腐蚀是经常遇到的问题。设备腐蚀产生的后果往往十分严重，不仅是更换设备所造成的直接损失，同时还因停工停产、连续生产的开工周期缩短、漏油跑油、产品质量下降等原因遭受巨大的间接的损失。此外，设备腐蚀还可能造成爆炸、火灾等恶性事故，严重地威胁着工厂的生产和人身安全。因此搞好设备防腐，对促进炼油生产的发展，具有十分重要的意义。

随着我国石油工业的飞速发展，从事炼油厂设备防腐的技术队伍也在不断地扩大，并已在工作中取得很大的进展；工艺防腐措施也已普遍采用，在冶金部门的紧密配合下，新的耐腐蚀钢种的使用日益扩大；防腐技术正在迅速的提高，几年来积累了一定的经验，收到了显著的效果。为了适应炼油厂防腐工作的进一步发展，为了满足广大石油炼制人员的学习和掌握防腐基础知识的需要，我们编写了这本书。

本书总结了国内炼油厂设备防腐的经验，并本着“洋为中用”的精神，引用了部分国外有关的技术资料，综合介绍了炼油厂设备腐蚀现象和防腐措施。

本书由胜利石油化工总厂炼油厂主编，大庆石油化工总厂、兰州炼油厂、南京石油化工厂、石油七厂和四川石油炼制研究所等单位参加编写工作。

由于我们水平有限，经验不足，书中缺点和错误在所难免，希望读者多多提出宝贵的意见，以便在再版时改进提高。

《炼油厂设备的腐蚀与防腐》编写组

一九七七年九月

34444

目 录

第一章 腐蚀与防腐蚀的基本知识	1
第一节 腐蚀的基本知识.....	1
第二节 炼油厂腐蚀概况.....	24
第三节 防腐蚀的基本方法.....	29
第二章 炼油厂设备低温部位的腐蚀与防护	49
第一节 HCl-H ₂ S-H ₂ O 系统的腐蚀与防护	49
第二节 H ₂ S-HCN-NH ₃ -H ₂ O 系统的腐蚀与防护	83
第三节 乙醇胺-H ₂ S-CO ₂ -H ₂ O 系统的腐蚀与防护.....	105
第三章 炼油厂设备高温部位的腐蚀与防护	131
第一节 高温硫化氢系统的腐蚀与防护.....	132
第二节 环烷酸的高温腐蚀与防护.....	175
第三节 高温 H ₂ 及高温 H ₂ -H ₂ S 的腐蚀和防护	178
第四节 高温 H ₂ -CO-H ₂ O 系统的腐蚀和防护	198
第五节 高温烟气的腐蚀和防护.....	207
第四章 炼油厂冷却水系统的腐蚀与防护	214
第一节 冷却水系统的腐蚀与结垢.....	214
第二节 冷却水的稳定处理.....	222
第三节 电化学保护及其它防腐蚀方法.....	254
第四节 冷却水系统的积污及其控制.....	268
第五章 腐蚀的测试方法	279
第一节 腐蚀的调查方法.....	279
第二节 腐蚀试验的基本方法.....	303
第三节 腐蚀的监控方法.....	323

第一章 腐蚀与防腐蚀的基本知识

第一节 腐蚀的基本知识

一、金属的腐蚀

我们通常观察到的铁的生锈，银和铜的变色等即为金属腐蚀现象的表现。由于腐蚀，金属的延展性和强度等机械性能会逐渐降低，最终可导致金属构件的彻底破坏。由此可见，腐蚀是材料（主要是金属材料）的一种破坏过程。各种金属和合金，在种种自然的和人为的环境中，都有发生腐蚀的倾向，金属的腐蚀是在和外部介质相接触，主要是与气体和液体介质相接触，以及外界环境的影响下（如温度、流速、应力、光照、辐射、生物作用等影响）引起的。破坏原因主要是由于化学和电化学作用，也可以由于单纯的物理溶解作用或者同时伴随机械、物理、生物等更复杂的作用，但不包括单纯的机械作用的破坏。

腐蚀性破坏一般是从金属表面开始的并且在大多数场合下，腐蚀性破坏与表面的外形改变同时发生。金属与外部介质互相起作用时形成化合物，它们附着在金属表面上，或是转入外部介质内，化合物的形成可使金属表面发生一定的改变。钢上的褐色铁锈，铜及其合金上的绿色膜，铝上的白色层等等，这些都是腐蚀的产物。但是，也有肉眼简单观察所不能发觉出来的各种类型的腐蚀存在，如晶间腐蚀、氢脆腐蚀等。

二、腐蚀的分类

科学的分类对于研究腐蚀这门复杂的科学是很重要的。根据腐蚀的定义，可以按照不同的腐蚀作用过程，不同的腐蚀介质和不同的破坏形式，作为分类的基础。

1. 按腐蚀破坏作用过程分类

金属的腐蚀破坏作用过程可以分为电化学腐蚀和化学腐蚀两大类。

(1) 电化学腐蚀 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，这类腐蚀通常有水分存在，故又称做湿蚀，大部分金属的腐蚀均属于这一类，炼厂常减压塔顶的腐蚀就是一个例子。

(2) 化学腐蚀 金属和外部介质直接进行化学反应叫金属的化学腐蚀，如金属与干的气体反应或在高温中的氧化，都属这一类腐蚀。这种腐蚀是在没有水分的情况下进行，故又称干蚀。例如炼厂高温重油部位的硫化氢腐蚀是属这一类腐蚀。

2. 按腐蚀环境分类

腐蚀环境是多种多样的，但主要可以分为以下几种：

(1) 气体腐蚀 气体腐蚀是指金属在完全没有湿气凝结在其表面的情况下所发生的腐蚀。一般是在高温下的化学腐蚀。

(2) 非电解液的腐蚀 非电解液的腐蚀是指金属在不导电的液体中所发生的腐蚀。这类腐蚀是金属直接与有机物发生化学作用的结果。而这类非电解液常常是不含水的有机物，如有机硫化物、石油烃类等。

(3) 电解液的腐蚀 电解液的腐蚀是指酸、碱、盐的水

溶液对于金属构件的腐蚀。随着介质的不同，又可分为酸类腐蚀、碱类腐蚀和盐类腐蚀等等。

(4) 土壤腐蚀 土壤腐蚀是指完全或部分在土壤中的金属结构的腐蚀，土壤腐蚀是金属与土壤中的盐类或其它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都属于土壤腐蚀。

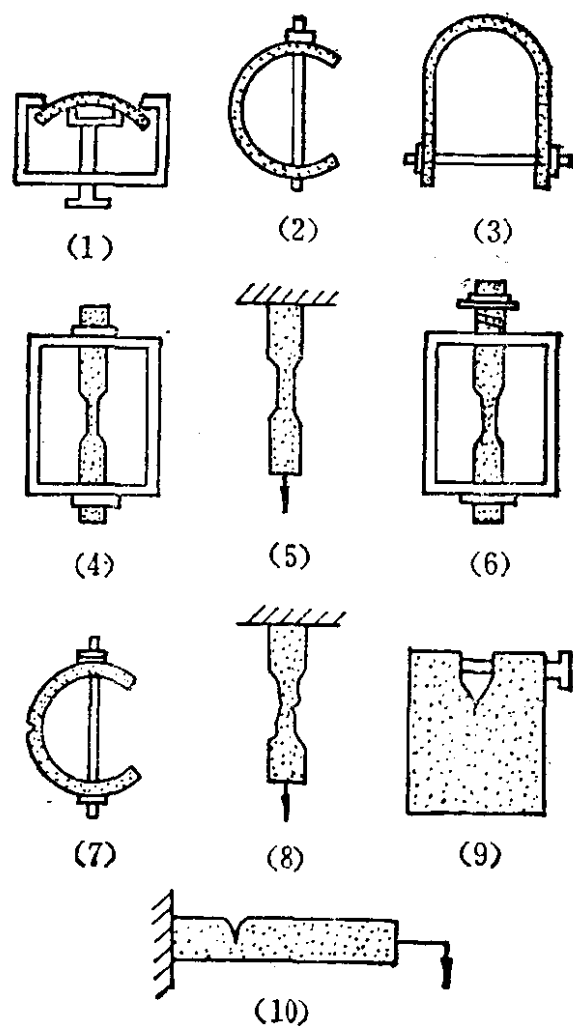


图1-1 各种应力腐蚀试样

- (1) —弯曲梁；(2) —C形圈；(3) —U形圈；(4)、(5)、(6) —涨力；(7) —有缺口的C形圈；(8) —有缺口的涨力；(9) —预先破坏楔开负荷的类型；(10) —预先破裂的悬臂梁

(5) 大气腐蚀 大气腐蚀是指金属在大气中所发生的腐蚀，主要是在很薄的水膜存在下发生的电化学腐蚀。不同地区的大气腐蚀情况也不相同。工业区的大气污染较大（如含二氧化硫及二氧化碳较高），其腐蚀作用就大。由于绝大多数的设备是在大气条件下操作，因而都要受到大气的腐蚀。

(6) 应力腐蚀 应力腐蚀是指腐蚀介质和机械应力同时作用下的腐蚀，由于作用于金属界面上的应力不同，又可分为以下几种：

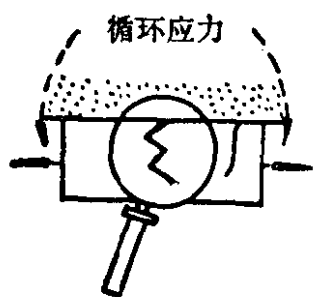


图1-2 腐蚀疲劳

① 应力腐蚀开裂 拉伸应力和腐蚀介质同时作用下的腐蚀，叫做应力腐蚀开裂，大部分的合金容易出现这种腐蚀。但是，某一种合金，只有在一定的介质中才产生应力腐蚀开裂。如炼油厂设备中广泛应用的18-8钢的应力腐蚀在氯化物的酸性水溶液里，氯离子的浓度只有百万分之几就能发生。

引起开裂的应力产生于冷加工，焊接，热处理残余应力或可能是使用中外部所加的应力。图1-1表示各种应力腐蚀试样。

② 腐蚀疲劳 它是应力腐蚀开裂的特殊形式之一。在腐蚀介质和周期交变应力的相互作用下导致金属材料的疲劳极限大大降低，因而过早地破裂。如炼厂用的往复式热油泵的活柱上就会出现腐蚀疲劳破坏，见图1-2。

③ 冲击腐蚀（冲蚀） 它是流体的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）受液体的湍流作用，或带有气泡和砂粒等的冲击。因而形成局部孔蚀，破坏部位常呈现深

注，见图1-3。

④ 磨损腐蚀 磨损腐蚀是冲击腐蚀的特殊形式。发生在腐蚀介质中，金属彼此滑动，引起其中之一或它们两者的腐蚀破坏，见图1-4。

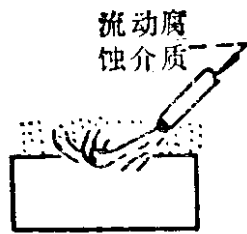


图1-3 冲击腐蚀

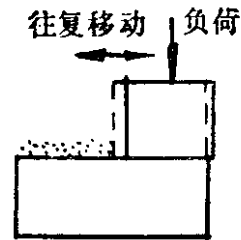


图1-4 磨损腐蚀

⑤ 空穴腐蚀 它也是冲击腐蚀的一种特殊形式。在高速流动的液体中，局部的地方由于压力降低到当时温度下液体产生汽化值时，形成了气泡，此气泡在进入高压区域时凝缩，在由此而形成的空穴处，液体会以很大的加速度集中，此时产生的冲击力可以形成压力的局部升高，导致材料变形，摩擦损失增加。炼油厂如热油泵出现气穴时发生的腐蚀。

(7) 生物性腐蚀 是地下腐蚀或电解液腐蚀的一部分。此种腐蚀过程是在微生物所分离产物的参与下得到了加速，或者作为微生物生命活动的结果，使腐蚀过程中最困难的步骤变容易了。例如冷却水及地下输油管线周围的土壤中均存在着硫酸盐还原菌，因而钢铁表面细菌繁殖的地方电化学腐蚀损坏就加速了。

3. 按腐蚀破坏的类型分类

根据腐蚀破坏的外形，可以把腐蚀区分为全面腐蚀（普遍腐蚀）和局部腐蚀。腐蚀破坏的型式见图1-5。

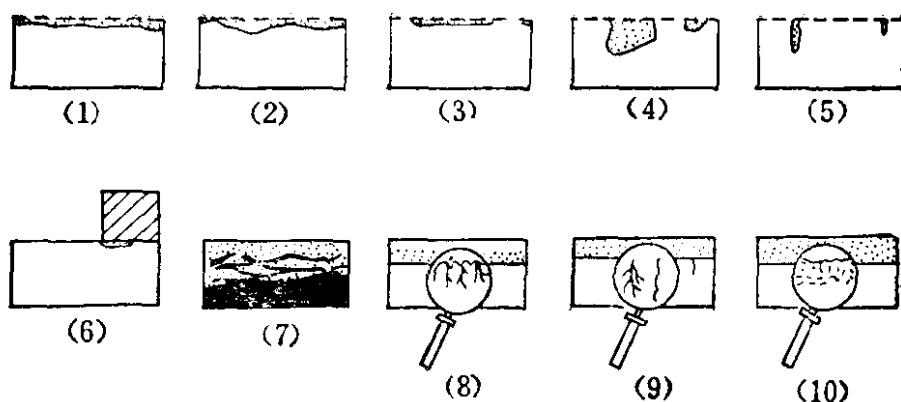


图1-5 腐蚀破坏的型式

(1) 一均匀腐蚀；(2) 一不均匀腐蚀；(3) 一斑点腐蚀；(4) 一穴状腐蚀；(5) 一点状腐蚀；(6) 一缝隙腐蚀；(7) 一表面下腐蚀；(8) 一晶间腐蚀；(9) 一应力腐蚀；(10) 一选择性腐蚀

全面腐蚀和局部腐蚀之间的区别并不十分严格，如果腐蚀分布在整个金属表面上，那么就称之为全面腐蚀。全面腐蚀可以是均匀的，也可以是不均匀的，见图1-5(1)、1-5(2)。直接化学腐蚀如高温氧化或者硫化都是全面腐蚀。如果腐蚀破坏主要集中于一定区域，而金属表面的其它部分则几乎未被腐蚀所损坏，那么这种破坏形式就称之为局部腐蚀。

均匀的全面腐蚀是危险性最小的一类腐蚀，因为金属物件都具有一定的厚度，它的机械强度因腐蚀而引起的改变不应太大。

局部腐蚀剧烈地影响结构的机械性能，因为整个结构的强度是依最弱的断面的强度而定，因而局部腐蚀最为危险。

局部腐蚀类型很多，现分述于下：

(1) 斑点腐蚀 如图1-5(3)所示，表面的腐蚀破坏呈麻点状，深度不大，但占有较大的面积。

(2) 穴状腐蚀 如图1-5(4)所示，在有限的面积上集中了颇为严重并且较深的损坏。

(3) 点状腐蚀 如图 1-5 (5), 坑点发生在局部腐蚀的小面积中, 大面积之金属并不损坏。坑点的大小、深度及发生的数量都有不同, 坑点快速的腐蚀往往导致金属的穿孔, 造成设备的破坏。

(4) 缝隙腐蚀 通常出现在螺钉、铆钉、塔接接头处, 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, 因而可能在缝隙中发生局部腐蚀, 如图 1-5 (6) 所示。

(5) 表面下腐蚀 是从表面开始, 但是它主要地向金属的表面下扩展。表面下腐蚀常常引起金属的肿胀、分层或剥落, 材料一层层被蚀掉, 如图 1-5 (7) 所示。

(6) 晶间腐蚀和应力腐蚀开裂 发生于金属晶粒的边界, 腐蚀从表面向内部沿晶界发展, 通常表面看不出腐蚀迹象, 如图 1-5 (8) 所示。应力腐蚀表面同样没有腐蚀锈垢的迹象, 但都产生裂缝。裂缝的长短、深浅、分枝情况各有不同, 有的裂缝沿着晶界产生, 有的则穿过晶粒, 如图 1-5 (9) 所示。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腐蚀开裂, 这类腐蚀从金属的外观和失重不易察觉, 可使机械强度完全丧失。应力腐蚀开裂的局部性更大, 有时破坏仅局限于一些微小的裂缝。

(7) 末端晶粒腐蚀 锻造或压延的金属产品, 在某些介质中, 材料同压延时拉伸方向垂直的断面往往发生晶粒腐蚀。这是因所含第二相 (如硫化物) 的延展性不好, 在压延过程中原有的晶格结构被破坏之故。制作圆形钢试片时, 不采用圆钢切片的方法, 就是为了避免这种腐蚀。

(8) 选择性腐蚀 对于不均一的材料, 在有些环境中, 它的某一种或几种组分被腐蚀, 其余组分都不起作用, 因此若干时间后只剩下了由剩余组分构成的海绵状物质, 强度完全丧

失，见图1-5 (10)。黄铜脱锌就是一个例子。

(9) 氢侵蚀 原子氢渗透到金属内部引起的金属破坏叫做氢浸蚀。腐蚀反应放出氢或是加工过程中的氢系统，在一定条件下都有发生这种破坏的可能。在接近常温下，钢内渗入氢原子后，塑性降低，原子氢在钢内缺陷处结合成分子氢时形成巨大的应力，会导致钢材分层、鼓泡和开裂，这种破坏现象称为氢脆化。在高温下，渗入钢内的氢原子夺取碳化物中的碳结合成甲烷，因而引起钢材脱炭脆化，生成的甲烷不能从钢内扩散出去，积聚在空隙和晶粒边界，形成很高的局部应力，以致使钢材发生鼓泡开裂，这种破坏称为氢腐蚀。氢脆化是完全的机械脆化，而氢腐蚀则是氢对钢的高温化学腐蚀。

三、化 学 腐 蚀

化学腐蚀包括气体腐蚀和非电解液腐蚀两种。

化学腐蚀过程中所生成的腐蚀产物，在金属表面能否生成完整的保护膜，对化学腐蚀的速度有着十分重大的影响，所以我们首先介绍保护膜。

1. 保护膜

大多数的金属，当与空气中的氧作用而发生化学腐蚀时，会有金属氧化物生成，而且覆盖在金属表面，形成一层薄膜。膜的厚度与金属的性质，表面情况，以及空气的组成和温度有关。常温下形成的膜极薄。例如，常温时铁和铜在空气中形成膜的厚度为10~30埃（1埃 = 1×10^{-8} 毫米）。在铝上则可形成50埃或稍厚的膜。

大多数金属在加热时，它们的表面上最初会出现所谓“回火色”，当温度继续升高时，在铁的合金上会生成氧化皮，回火色和氧化皮也是厚度为400~5000埃的膜（厚度大于5000埃

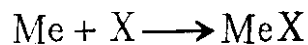
以上的膜，肉眼是能察觉到的）。

膜是介质对金属表面腐蚀作用的结果，因此膜就是腐蚀产物。腐蚀产物生成完整保护膜的必要条件是它的体积必须大于被腐蚀掉的金属体积，这样膜才能把金属表面完全的覆盖起来。同时膜还必须不溶于周围介质，而且能够紧密地附着在金属表面上，没有裂纹或脱皮现象。只有这样的膜才能起到阻碍继续腐蚀的作用，即对金属的腐蚀起到保护作用。如果腐蚀产物能溶解在周围的介质中或者生成的膜很疏松多孔，并且与主体金属附着不好，则这样的膜非但对金属没有任何的保护作用，甚至还可能加速金属的腐蚀。

铝、铬及不锈钢在大气中能生成高强度保护性的膜，但铁在大气中氧化时，生成的膜保护性能则很差。

2. 腐蚀过程

金属的化学腐蚀，以高温气体腐蚀为例，其腐蚀过程是这样的，当腐蚀介质与干净的金屬表面接触时，腐蚀介质的分子就吸附在金属表面上，此时腐蚀介质的分子会分解成原子，此种原子会和金属原子发生化合作用，化合作用的结果生成化合物，即为腐蚀产物，其反应式如下：



式中 Me——金属原子；

X——腐蚀介质原子；

MeX——腐蚀产物。

如果腐蚀产物是可以挥发的（气体）或者是可溶解的，那么腐蚀产物就不能以完整的膜留在金属表面上，因而腐蚀介质可以毫无阻碍地同金属表面接触继续按上述程序（吸附、分解、化合）进行化学腐蚀。

如果腐蚀产物形成了膜，最初形成的单分子层膜往往不能

隔开腐蚀介质与金属的接触，金属原子（确切地说是金属离子和自由电子）和腐蚀介质原子（或离子）还将通过膜相互地进行扩散。如图 1-6 中表示碘蒸气与银作用时，由于两个方向的扩散，在膜中相遇处进行化合，生成新的腐蚀产物加厚了膜。也就是说，对于保护膜生成的化学腐蚀来说，腐蚀过程是由两个环节构成，其一是金属与介质通过薄膜进行扩散，其二是金属与介质在膜中相遇进行化学反应。如炼油厂中的高温硫化氢腐蚀，就是属于能够生成膜的化学腐蚀。这种硫化铁膜，一般来说，其保护性能较差。

3. 影响因素

(1) 温度的影响 一般来说，随着温度的增加，化学腐蚀速度也加大。化学腐蚀速度 (V) 与绝对温度 (T) 成指数关系，其关系式如下：

$$V = A' C^{-\frac{b}{T}}$$

或
$$\ln V = -b \frac{1}{T} + Ae$$

式中 A, A', b —— 常数；

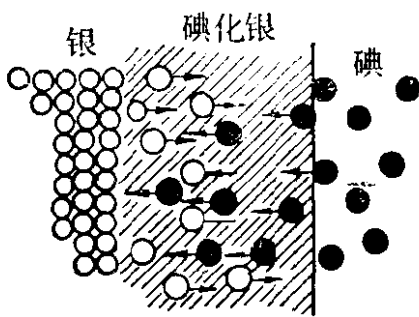


图1-6 银和碘穿过碘化银膜的双方向扩散（其中碘为原子）

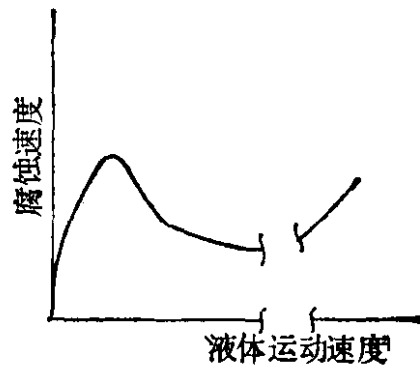


图1-7 腐蚀速度与流体运动速度的关系

e ——自然对数的底。

其所以是指数关系，因为扩散系数和化学反应速度常数是随温度的升高而按指数关系增加的，也就是说温度升高不多，而化学腐蚀的速度就增加了很多。但是如果随着温度的变化而引起了保护膜的结构或金相组织的变化，则温度与腐蚀速度就不再呈简单的对数关系了。

(2) 流速的影响 腐蚀速度与介质流体流速的关系比较复杂。现分两种情况讨论。

① 腐蚀过程中生成保护膜的情况 如高温氧化，其腐蚀速度和流体运动速度之间的关系如图1-7所示。

在开始时腐蚀速度随着液体运动速度的增加而很快的增加，这是由于流体中腐蚀介质扩散到达腐蚀表面的速度增加了。因而腐蚀速度也随之增加。流体的运动速度达到较大程度时，在被腐蚀的金属表面形成了保护膜（氧化膜、硫化膜），阻滞了腐蚀过程的进行，因而腐蚀速度降低。但是当流速继续增高时，高速流体机械摩擦破坏了保护膜，因而腐蚀速度又很快地上升了。

② 腐蚀过程中不形成保护膜 一般来说，在流速低时，流速的增加对腐蚀速度影响不大，因为腐蚀速度不受扩散因素的控制，而当流速达到相当大时，发生了冲击腐蚀，腐蚀速度就会很快增加。

四、电 化 学 腐 蚀

1. 腐蚀过程

经过人们的长期研究已经确定，金属与电解质溶液作用所发生的腐蚀，是由于金属表面发生原电池作用而引起的。因此，这一类腐蚀，通常叫做电化学腐蚀。

如果我们把铜和锌两块金属直接接触在一起，并浸于电解质溶液（例如稀硫酸）中，就会发生原电池作用，如图 1-8 所示。

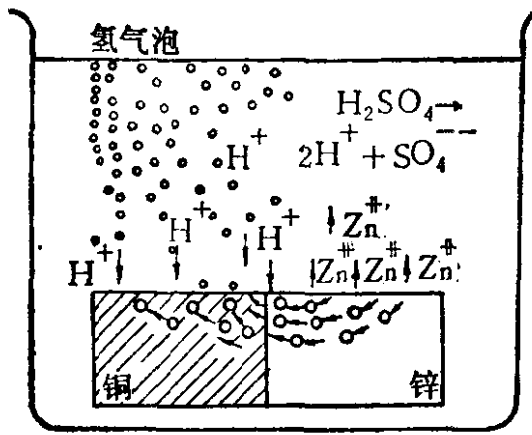


图1-8 锌与铜接触在一起在硫酸中的溶解图解

在这种情况下，锌与铜可以看成是电池的两极，锌为阳极，它所失去的电子，流通过与它直接接触的铜（作为阴极）并在它的表面上为溶液中的氢离子（ H^+ ）所接受，于是锌不断地变成锌离子（ Zn^{++} ）而转移入溶液中，因此，我们说锌遭受腐蚀。由此可见，金属在电解质溶液中的腐蚀是由于

形成原电池所引起的。类似这样的电池，我们就称之为腐蚀原电池或腐蚀电池。

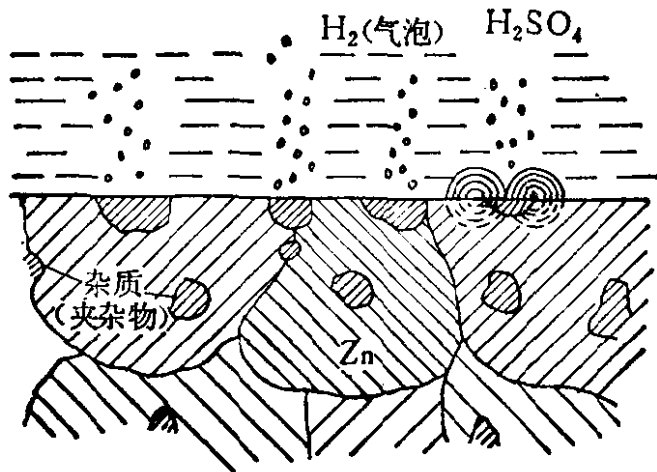


图1-9 含杂质的工业用锌在 H_2SO_4 中溶解示意图

即使一块金属不与其它金属相接触，放在电解质溶液中也