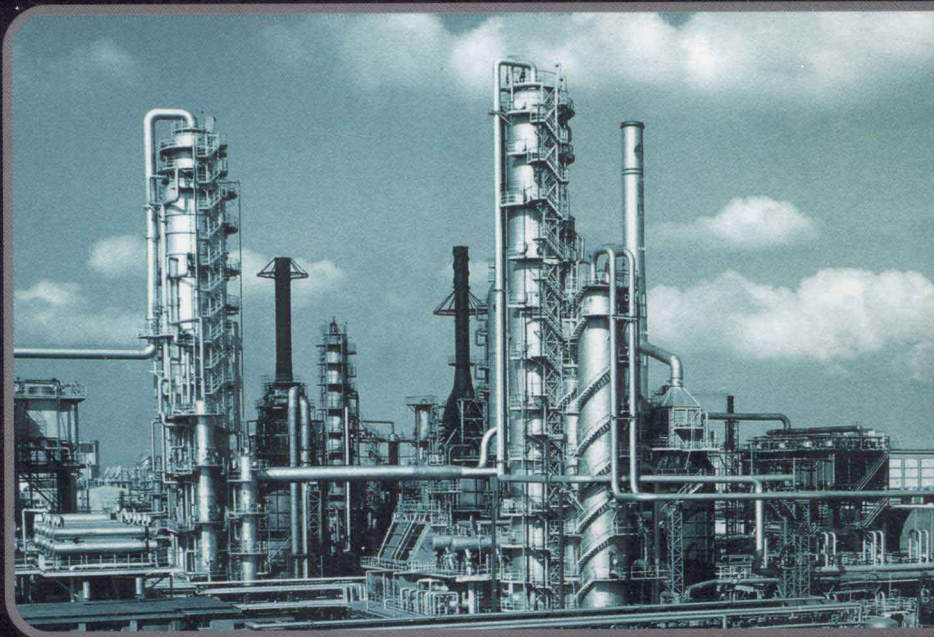


胡安定 主编

炼油化工设备 腐蚀与防护案例

REFINING AND CHEMICAL
EQUIPMENT CORROSION
AND PROTECTION CASES



中國石化出版社

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

炼油化工设备 腐蚀与防护案例

胡安定 主编

中国石化出版社

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的整体对策案例,常减压、催化裂化、延迟焦化、催化重整、加氢裂化、加氢精制、润滑油、硫磺回收等炼油生产装置,乙烯裂解、PTA、苯乙烯、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

炼油化工设备腐蚀与防护案例 / 胡安定主编. —北京:中国石化出版社,2010.3
ISBN 978-7-5114-0292-9

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

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2010) 第 023579 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.cn

北京科信印刷厂印刷

全国各地新华书店经销

*

787×1092 毫米 16 开本 25 印张 613 千字

2010 年 3 月第 1 版 2010 年 3 月第 1 次印刷

定价:60.00 元

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，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. 国内加工高酸原油炼厂腐蚀状况与防护措施调查	(2)
2. 加工高硫高酸原油的腐蚀与控制措施	(18)
3. 茂名石化加工高硫原油的腐蚀与防护对策	(29)
4. 齐鲁石化加工高硫高酸原油的腐蚀与防护对策	(44)
5. 天津石化实施炼油装置全面腐蚀控制措施	(49)
6. 塔河原油加工的腐蚀与防护对策	(54)
7. 加工含硫原油炼油装置的适应性评价	(60)
8. 炼油厂电化学腐蚀成因分析与对策	(64)

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	(72)
9. 镇海炼化 I 套常减压装置腐蚀与防护对策	(72)
10. 镇海炼化 III 套常减压装置腐蚀与防护对策	(80)
11. 乌鲁木齐石化常减压装置腐蚀与防护对策	(83)
12. 武汉石化常减压装置腐蚀与防护对策	(89)
13. 大港石化常减压装置腐蚀与防护对策	(94)
14. 荆门石化常减压装置腐蚀与防护对策	(98)
15. 金陵石化常减压装置常压塔顶内构件腐蚀与防护对策	(107)
16. 洛阳石化常减压装置常压炉炉管及转油线的腐蚀与防护对策	(111)
17. 广州石化常减压装置塔顶冷却系统防腐工艺与腐蚀监测	(114)
18. 兰州石化常减压装置中和缓蚀剂性能研究	(119)
二、催化裂化装置设备腐蚀与防护案例	(126)
19. 高桥石化催化裂化装置加工高酸油的腐蚀与监测	(126)
20. 高桥石化催化裂化装置烟气管道膨胀节腐蚀原因及改进措施	(132)
21. 锦西石化催化裂化装置再生系统设备应力腐蚀裂纹的原因及对策	(136)
22. 大庆石化重油催化裂化装置膨胀节的腐蚀与防护对策	(139)
23. 大连石化催化裂化装置污水汽提的腐蚀泄漏原因分析	(144)
24. 天津石化催化裂化装置吸收塔开停工期间的腐蚀原因分析及防护	(148)
三、延迟焦化装置设备腐蚀与防护案例	(152)
25. 沧州炼化延迟焦化装置工艺设备腐蚀与防护对策	(152)
26. 天津石化延迟焦化装置腐蚀状况分析与对策	(157)
27. 福建炼化焦化加热炉注水管露点腐蚀穿孔的分析与处理	(161)
四、催化重整、加氢裂化、加氢精制装置设备腐蚀与防护案例	(164)

28. 大连石化连续催化重整预加氢反应器腐蚀情况分析	(164)
29. 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	(167)
30. 天津石化加氢裂化装置设备腐蚀与防护对策	(173)
31. 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	(177)
五、润滑油装置设备腐蚀与防护案例	(184)
32. 大连石化糠醛精制装置发汽系统设备腐蚀与防护对策	(184)
33. 大庆石化酮苯精制装置套管结晶器腐蚀与防护对策	(187)
34. 大连石化酮苯精制装置地下溶剂管线腐蚀泄漏原因分析	(190)
35. 大连石化酮苯精制装置立式氨用海水冷却器腐蚀的技术改造	(195)
36. 大庆石化白土精制装置过滤器滤板腐蚀与防护对策	(198)
六、硫磺回收装置设备腐蚀与防护案例	(201)
37. 大连石化硫磺回收装置尾气焚烧炉入口管线腐蚀泄漏及整改对策	(201)
38. 扬子石化硫磺回收装置空冷器腐蚀泄漏分析及防护对策	(204)

第三章 化工装置设备腐蚀与防护案例

39. 大庆石化乙烯裂解装置低温设备腐蚀与防护对策	(208)
40. 天津石化 PTA 装置腐蚀现状与防腐对策	(214)
41. 天津石化 PTA 装置不锈钢设备腐蚀原因分析	(220)
42. 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	(226)
43. 广州石化苯乙烯脱氢反应器故障分析与缺陷修复处理	(230)
44. 大庆石化腈纶生产设备的腐蚀与防护对策	(235)

第四章 储罐、管道、锅炉及冷换设备腐蚀防护案例

一、储罐腐蚀与防护案例	(242)
45. 镇海炼化原油储罐底板腐蚀原因分析与防护对策	(242)
46. 高桥石化油罐底板边缘板腐蚀与防护对策	(248)
47. 大连石化重油储罐腐蚀原因分析与防护对策	(251)
48. 福建炼化内浮顶原油储罐腐蚀原因分析与防护对策	(256)
49. 金陵石化加工高硫含酸原油储罐腐蚀与防护对策	(265)
50. 大庆石化石脑油储罐腐蚀与防护对策	(273)
51. 大庆石化阴极保护在储罐底板下的应用	(277)
52. 广州石化液化石油气球罐硫化物应力腐蚀开裂分析及防护对策	(281)
53. 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研究	(286)
二、管道腐蚀与防护案例	(293)
54. 大庆石化炼油厂区埋地水管道外壁腐蚀与防护对策	(293)
55. 长岭炼化成品车间 90 号汽油管线腐蚀穿孔原因分析	(299)
56. 金陵石化加热炉声波吹灰系统管道腐蚀原因分析与防护对策	(304)
三、锅炉腐蚀与防护案例	(307)
57. 大连石化燃油燃气锅炉的积灰腐蚀现状与防护对策	(307)

58. 福建炼化 CO 锅炉省煤器采用 ND 钢解决腐蚀穿孔泄漏对策	(310)
59. 金陵石化 CFB 锅炉汽水系统、排烟系统腐蚀与防护对策	(316)
四、冷换设备腐蚀与防护案例	(322)
60. 茂名石化炼油装置换热设备腐蚀分析与防护对策	(322)
61. 大连石化烷基化装置换热设备氢氟酸腐蚀原因分析与防护对策	(331)
62. 大连石化循环水冷却器腐蚀状况分析与防护对策	(333)

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	(340)
63. 广州石化炼制高酸值原油的腐蚀监测技术应用	(340)
64. 镇海炼化应用腐蚀检测技术推进长输管道完整性管理	(346)
65. 天津石化脉冲涡流(PEC)腐蚀检测技术在炼油装置中的应用	(349)
二、表面防腐技术应用案例	(352)
66. 非晶化学镀镍防腐技术研究与应用	(352)
67. 耐腐蚀抗磨损新型涂层性能研究与应用	(356)
68. 锈面涂料在镇海炼化设备防腐工程中的应用	(360)
69. 热喷涂防腐材料在大港石化转动设备上的应用	(365)
70. 聚酰胺环氧磁漆在大庆石化机泵表面的应用	(368)
71. 钛纳米防腐涂料在大庆石化尿素装置冷却器上的应用	(372)
三、阴极保护技术应用案例	(376)
72. 天津石化炼油厂埋地管网的阴极保护技术应用	(376)
73. 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	(381)
74. 巴陵石化长洞输油管线阴极保护失效分析技术改造	(388)

第一章 设备腐蚀与防护整体对策案例

设备腐蚀一直是围绕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、高酸原油的不断增多，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是复杂和多样化。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. 国内加工高酸原油炼厂腐蚀状况与防护措施调查

随着原油的不断开发利用,重质原油的产量越来越大,原油的密度、黏度以及酸值也随之上升。近几年全球高酸原油的产量每年约增加3%,高酸原油的产量已占原油总产量的5%,2006年高酸原油的产量将占到原油总产量的5.5%。2005年高酸原油的总产量已达2.55亿t以上,其中产量最大的是巴西马林姆(Marlim)原油,约3500万t。国外高酸原油主要分布在南美洲的巴西,非洲的乍得、苏丹、喀麦隆,欧洲的挪威和亚洲的哈萨克斯坦等地。中国近海蕴藏着丰富的油气资源,根据勘探预测,在渤海、黄海、东海及南海北部大陆架海域,石油资源量达到275.3亿t,天然气资源量达到10.6万亿 m^3 ,目前原油的发现率仅为9.2%,且主要为高酸原油。国内高酸原油的品种也很多,主要有胜利原油、新疆管输原油、辽河超稠油、秦皇岛32-6原油、绥中36-1原油、蓬莱19-3原油、旅大4-2原油、旅大10-1原油、南堡35-2原油、曹妃甸原油、锦州9-3原油、埕北原油、单家寺原油、南海流花原油等。我国三个老油田胜利、辽河、克拉玛依均属于高酸值油田,北疆原油酸值 4.5mgKOH/g ,渤海原油酸值 3.61mgKOH/g ,辽河原油酸值 2.69mgKOH/g ,我国在渤海湾发现的蓬莱油田酸值更高,达 6.1mgKOH/g 。

高酸原油产地不同,酸值相差较大,巴西、喀麦隆、挪威原油的酸值一般在 $1\sim 2\text{mgKOH/g}$,乍得Doba原油的酸值为 4.58mgKOH/g ,苏丹原油的酸值最高,达 12mgKOH/g 。国内高酸原油的酸值一般在 $2\sim 4\text{mgKOH/g}$,少数原油的酸值达到了 6mgKOH/g 。

从石油的来源、原油性质的变化以及提高经济效益等方面考虑,中国面临加工低硫高酸值原油的形势。高酸原油一般相对密度大、轻质油收率较低,同时高酸原油在加工过程中会对设备产生严重腐蚀,因此其市场评估价格远低于一般的低硫低酸值原油和高硫原油,据有关资料介绍,在其他性质相近的情况下,酸值每增加 1.0mgKOH/g ,原油价格就下降2.5美元/桶。目前,国际市场原油价格居高不下,高酸值原油在价格上具有明显的竞争力,加工高酸原油将具有较好的经济效益。

中国石化沿江和沿海部分企业为了降低炼油成本,曾通过掺炼形式陆续加工过一些高酸原油,但因设备材质的原因,生产装置出现了各种各样的腐蚀问题,个别炼油厂还发生了生产装置大面积腐蚀、不得不停工检修的情况,未能形成规模加工。为了满足国内日益增长的能源需求及解决高酸原油的加工问题,中国石化股份公司决定在青岛石化建立高酸原油加工基地,通过技术改造,集中加工高酸原油,实现原油资源多元化。

近几年,中国石油和中国海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,对高酸原油加工过程中的腐蚀有了一定的了解,积累了一定的加工经验。为了解决青岛石化有限公司加工高酸原油装置腐蚀及长周期运行问题,2005年底,由中国石油化工股份有限公司青岛安全工程研究院组织,有洛阳石化工程公司研究院、青岛石化有限公司和中国科学院金属研究所等参加的联合调查组,对国内加工高酸原油的典型炼厂进行了考察,主要了解高酸原油加工装置的腐蚀状况、腐蚀部位及设备防腐经验,为下一步加工高酸原

油成套防腐技术开发研究作铺垫,为青岛石化有限公司装置改造提供技术支持。

1 高酸原油加工现状

石油中的有机酸含量一般用酸度($\text{mgKOH}/100\text{mL}$)或者酸值(mgKOH/g)表示,酸值小于 $0.5\text{mgKOH}/\text{g}$ 的原油,一般称为低酸原油;酸值为 $0.5 \sim 1.0\text{mgKOH}/\text{g}$ 的原油称为含酸原油;酸值大于 $1.0\text{mgKOH}/\text{g}$ 的原油称为高酸原油。石油酸主要由环烷酸、脂肪酸、芳香酸、酚类及硫醇等物质组成。环烷酸在石油酸含量中占85%以上,因此习惯上将石油酸统称为环烷酸,它直接影响着油品的性能和质量,油品的酸值主要由其引起。环烷酸在石油及馏分油的加工中,由其酸性产生的问题主要有:①对设备产生较大腐蚀、设备过早损坏;②生产加工中易出现乳化现象,产品分离困难,质量下降;③少量的环烷酸盐也使油品的过滤性和热稳定性变差,影响油品的使用性能,并引起环保等问题。

高酸原油的加工由来已久,我国最早加工高酸原油是在20世纪50年代加工克拉玛依低凝油,由于产量低,每次加工时间很短(约7~10天)就更换加工其他原油,因此没有发生严重的环境酸腐蚀问题。后来开始加工辽河原油、胜利原油,发生了严重的腐蚀问题。原中国石化总公司进行了技术攻关,从理论到实践对加工含酸原油的腐蚀与防护、油品精制做了一系列攻关工作,基本上掌握了含酸原油的加工技术,为长周期安全生产创造了条件。到目前为止中国石化股份公司及集团公司已有约20家炼油厂加工过高酸值原油,中国石油天然气股份公司也有一批炼油厂加工高酸值原油。而近年来中国海洋石油天然气总公司也大胆地组织了一些炼油厂单炼高酸原油,取得了较好的效益。

1.1 近年部分企业单独加工高酸原油的腐蚀与防护情况

近几年,随着原油酸值的不断升高及产量的增加,高酸原油单独加工成为必然趋势。中国石油天然气总公司部分企业尝试了高酸原油单独加工,中国海洋石油天然气总公司也相继建立了高酸原油加工装置。本次我们调查选择了四家有代表性的高酸原油加工企业进行实地考察,分别为中国海油两家、中国石油两家。它们的加工能力及加工的主要高酸原油品种见表1,国内几种典型高酸原油的主要性质见表2。

表1 加工高酸原油企业状况

企业名称	中海油某厂 (以下称A厂)	中海油某厂 (以下称B厂)	中石油某厂 (以下称C厂)	中石油某厂 (以下称D厂)
加工能力/(Mt/a)	2.0	3.2	5.0	9.0
常减压装置/套	1	4	3*	2
原油种类	蓬莱19-3 曹妃甸 旅大10-1 绥中36-1 浦中251 南堡352 秦皇岛32-6	旅大原油 绥中36-1 蓬莱19-3	辽河低凝油 曙光超稠油 埕北原油	下辽原油 中东原油 杜巴原油
酸值/(mgKOH/g)	3.5~4.2 最高6.0	3.4~3.6 最高5~6	4.0左右最高6.0	下辽3.0 杜巴3.4
运行周期/年	1~1.5	1.0	2~3	2~3

表2 国内外几种高酸原油的主要性质

原 油	渤海蓬莱 19-3	绥中 36-1	Doba	辽河原油	渤海锦州 9-3
密度/(kg/m^3) (20℃)	927.6	970.1	930.9	933.8	938.9
黏度/(mm^2/s) (50℃)	97.91	1380.2	172.11	509.4	99.34
凝点/℃	-32	-2	-13	3	-11
残炭/%	6.11	9.10	-5.45	8.98	5.27
酸值/(mgKOH/g)	3.20	3.33	5.05	2.12	2.12
蜡含量/%	6.0	1.31	—	7.5	4.30
胶质+沥青质/%	17.7		22.8	18.54	18.16
硫含量/%	0.32	0.39	0.16	0.20	0.27
氮含量/%	0.30	0.53	0.23	0.47	0.3
镍/($\mu\text{g}/\text{g}$)	31.34	49.7	10.53	46.6	18
钒/($\mu\text{g}/\text{g}$)	1.17	1.0	0.62	0.17	<1.0
原油类别	低硫环烷中间基	低硫环烷基	低硫环烷中间基	低硫环烷基	低硫环烷基

表3 渤海湾高酸原油主要性质

原 油	绥中 36-1 原油	蓬莱 19-3 原油	曹妃店原油	渤中 25-1 原油	旅大 10-1 原油
密度/(g/cm^3) (20℃)	0.9658	0.9271	0.9540	0.949	0.9398
API 度	14.5	20.5	16.25	17.02	18.47
特性因素	11.5	11.81			11.55
黏度/(mm^2/s) (80℃)	279.9	27.42	80.0	32.1(100℃)	24.41
酸值/(mgKOH/g)	2.67	302	3.38	1.36	6.46
盐含量/(mgNaCl/L)	59	130	21.9	22.7	20.4
硫含量/%	0.031	0.32	0.27	0.21	0.2615
氮含量/%		0.30			
原油类别	低硫环烷基	低硫环烷中间基	低硫环烷基	低硫环烷基	低硫中间基

1.1.1 中国海油 A 厂

A 厂主要装置有原油电脱盐、常压蒸馏、减压蒸馏及减粘裂化,加工能力 200 万 t/a。该厂所加工的原油全部来自中海油气公司自产的渤海湾高酸值重质原油,这些原油均为低硫高酸值原油,硫含量小于 0.5%,酸值大于 1mgKOH/g,主要性质见表 3。

该厂于 2004 年 8 月完成了装置大检修和扩能改造,开车运行到 2006 年 5 月停工检修,共运行 21 个月,加工原油 402 万 t,其中加工绥中 36-1 原油 59 万 t,占总加工量的 14.74%;加工蓬莱 19-3 原油 39.8 万 t,占总加工量的 9.88%;加工曹妃店原油 130 万 t,占总加工量的 32.36%;加工渤中 25-1 原油 66.8 万 t,占总加工量的 16.60%;加工旅大 10-1 原油 61 万 t,占总加工量的 15.19%;加工锦州 9-3、南堡 35-2、秦皇岛 32-6 和其他原油 45 万 t,占总加工量的 11.23%;

从表 3 可以看出,该厂加工的原油酸值较高,尤其是旅大 10-1 原油,酸值高达 6.46mgKOH/g,设备腐蚀相当严重,如减二中、减三线两段填料顶不了一个周期(一年一修)就被腐蚀掉了;在一些相变部位,流速变化大或比较高的部位,如弯头、管道变径处腐蚀非常剧烈;减黏装置结焦严重,减压蜡油 Fe^{2+} 含量高,重质油中的 Fe^{2+} 也高。已采取了一些防护措施,如注高温缓蚀剂,减压塔填料下周期更换为 316L 材质,上在线腐蚀监测探针等。装置设备用材情况:对于 250℃ 以上部位,如常压侧线和减压侧线选用 Cr5Mo 以上的合金钢材质;对于温度高、流量大、流速高的管线和设备选用 316L,如加热炉辐射室炉管、转油线、塔底抽出线和塔底泵等;在原油换热的最后一个换热器前、常二中、常三线、

减压进料、减四线、减二中以及减二线注入进口的磷系高温缓蚀剂。

1.1.2 中国海油 B 厂

B 厂有 4 套蒸馏装置,原油总加工能力 320 万 t/a,有一套年加工能力 20 万 t 的催化装置,主要加工旅大原油和绥中 36-1 原油,以生产高等级道路沥青为主。

环烷酸腐蚀在装置中表现为常压塔的常中、常二管线及其设备(如 II 套常二管线的平均腐蚀速率为 0.35mm/a),常二线附近塔内的塔盘浮阀使用不到一个周期(1 年)基本上全部被腐蚀脱落。由于环烷酸的腐蚀,减三线、减二线、减四线投用不到一年即开始出现漏点,严重影响装置的安全、平稳运行,在 2001 年 6 月和 2002 年 12 月分别对 II 套和 I 套的管线进行了材质的更换,由 20#钢换为 1Cr18Ni9Ti 材质,现运行良好,保证了装置的正常运行。减压塔减三、减四填料(II 套减三、减四附近塔壁平均腐蚀速率大于 0.5mm/a)、管线及其设备,各塔底热油管线腐蚀均较严重;减三换热器以及减压塔顶水冷器的管束使用周期短,影响了装置的平稳运行、产品质量以及安全,为此车间在 2002 年 11 月、12 月对减顶水冷器(一级、二级)、减三 I 级更换了不锈钢管束(II 套一级上更换了渗铝管束)。目前车间针对环烷酸腐蚀情况,采取了往减压塔减三、减四线注高温缓蚀剂工艺防腐,从使用效果来看比较理想(填料从以前 1 年 1 换到现在 2~3 年换 1 次),对常压塔常中、常二管线也基本上更换为耐腐蚀的不锈钢管线,浮阀也采用耐腐蚀强的 316L 材质(浮阀从以前 1 年 1 换到现在 1 年半换 1 次),各塔底热油管线也采用了不锈钢管线。在各塔塔顶馏出管线也采用酸碱中和防腐工艺,从车间目前的工艺防腐来看,防腐措施得当,效果较为明显。

1.1.3 中国石油 C 厂

C 厂是一家原油年生产能力达 500 万 t 的大型现代化燃料油-润滑油-化工型石油化工企业,于 20 世纪 70 年代建厂。该厂加工手段齐全、设备先进精良,现拥有常减压蒸馏、催化裂化、焦化、加氢等现代化生产装置 20 套。经过多年的发展壮大,现在有 3 套蒸馏装置,原油年加工能力为 500 万 t,二次加工有一套 80 万 t 焦化装置,主要加工辽河低凝油和超稠油,掺炼部分大庆原油、埕北原油;近年加工部分厄瓜多尔原油和委内瑞拉奥里油,但加工量不大,2004 年 20 万 t,2005 年 50 万 t。另外该厂有一套加工辽河超稠油的原油直接焦化装置,加工能力 100 万 t/a。该厂除生产燃料油外,每年生产高等级道路沥青 160 万 t。该厂所炼辽河原油属高酸值低硫原油,密度和黏度较大,盐含量和有机氯化物含量较高,而且各项腐蚀因素随着原油的深度开采和开采难度的增加而呈上升趋势。辽河原油的一般性质见表 4。

1.1.3.1 低温部位的腐蚀

该厂西蒸馏装置于 1993 年建成投产,设计加工欢喜岭低凝环烷基原油,2000 年 5 月改炼超稠油。由于原料性质的变化,减黏装置分馏塔顶系统低温部位出现了始料未及的严重腐蚀。

自从 2000 年 12 月减黏装置炼制超稠油的减压渣油以来,塔顶冷凝水中的铁离子、氯离子、硫离子的含量均比以前大幅度地升高,从分馏塔顶换热器的频繁泄漏也可以看出塔顶腐蚀的严重性。

改造后的南蒸馏装置从 2001 年 5 月 6 日开工,所炼制的是低凝环烷基原油,原油性质见表 5。

表 4 辽河原油的一般性质

原油	密度/ (kg/m^3) (20℃)	酸值/ (mgKOH/g)	硫/($\mu\text{g}/\text{g}$)	氮/($\mu\text{g}/\text{g}$)	脱后盐含量/ (mgNaCl/L)	金属含量/($\mu\text{g}/\text{g}$)			
						Fe	Ni	Na	Ca
低凝环烷基原油	965.1	3.5	2800	3000	4~5	14.2	58.6	52.3	15.1
超稠原油	1006	6~8	3900	4058	9~11	51.25	116.9	158.8	400.4

表 5 南蒸馏原油的性质

密度/(kg/m^3) (20℃)	运动黏度/ (mm^2/s) (8℃)	酸值/ (mgKOH/g)	硫/($\mu\text{g}/\text{g}$)	氮/($\mu\text{g}/\text{g}$)	脱后盐含量/ (mgNaCl/L)	金属含量/($\mu\text{g}/\text{g}$)			
						Fe	Ni	Na	Ca
971.2	107.6	4.07	3644	3403	>5	15.2	47.1	52.3	36.8

南蒸馏装置从 2001 年 5 月 6 日开工以来,常顶旧的空冷 A1001/2 (材质为碳钢)运行四个多月便发生腐蚀泄漏,新的空冷 A1001/3、A1001/4 (材质为碳钢)运行七个月便发生腐蚀泄漏。

1.1.3.2 低温部位的防腐措施

对于蒸馏装置塔顶系统的低温腐蚀,该厂主要采取了“一脱一注”的工艺防腐措施(即原油电脱盐和塔顶注中和缓蚀剂)、材质升级、喷涂防腐、Ni-P 化学镀等措施,已取得了很好的效果,基本上控制住了蒸馏装置塔顶系统的腐蚀。

(1) 工艺防腐

该厂制定了严格的工艺防腐管理制度,生产车间根据该厂设备研究所的塔顶冷凝水 Fe^{2+} 和 pH 值监测分析结果随时调整注剂量,同时在南蒸馏装置塔顶空冷上安装了腐蚀在线监测系统,分析腐蚀规律并及时采取措施进行防护。

对于减黏装置分馏塔顶的严重腐蚀,在 2001 年减黏裂化装置改造中对分馏塔顶防腐工艺流程进行了改造,2001 年 11 月 5 日减黏分馏塔顶工艺防腐系统正式投用,选用 BZH-1 中和缓蚀剂、BH-913 油性缓蚀剂进行试验。经现场实践操作调整,综合注剂防腐方案取得初步成效,塔顶冷凝水 pH 值控制在 5.5~7.0 之间, Fe^{2+} 含量由未注药剂前的 50mg/L 以上降至 3mg/L 以下,基本达到了考核标准,有效地抑制了减黏分馏塔顶设备的低温腐蚀。

(2) 材质升级

① 南蒸馏装置

对于塔顶系统采用了 12Cr2AlMoV 和 09Cr2AlMoRe 及 12AlMoV,常顶新更换材质为 12Cr2AlMoV 和 09Cr2AlMoRe 的空冷,目前尚未发现腐蚀。

② 减黏装置

对于低温 $\text{HCl} + \text{H}_2\text{S} + \text{HCN} + \text{低级有机酸} + \text{H}_2\text{O}$ 系统引起的协同作用腐蚀目前尚无一劳永逸的材料,材料防护只能作为辅助手段。

2001 年 4 月份,将原空冷(冷-101/1,2)更换为碳钢管束,管内壁采用 TH-901 涂层防腐,2001 年 9 月减黏装置改造中,将新增加的两台空冷(冷-101/3,4)选为 12Cr2AlMoV 材质。

另外,将分馏塔顶部位放空线接管、安全阀引出管线材质选为铁素体不锈钢 0Cr13,以增强该部位的耐蚀性能。

③ 西蒸馏装置

换热器管束及空冷管束在选用 12AlMoV 及 12Cr2AlMoV 后,使用寿命较未使用该两种材质前均有所提高。

另外,316L 由于 Mo 元素的加入,抗点蚀指数提高,对低温 $H_2S-HCl-H_2O$ 环境有一定的耐蚀性。1998 年 11 月将减压油气大气腿线更换为 316L 材质,使用 3 年来未发生任何故障。

另外,应用了喷镀防腐及 Ni-P 化学镀防腐措施,防腐效果比较理想。

1.1.3.3 高温环烷酸腐蚀

(1) 南蒸馏装置高温环烷酸腐蚀情况与防护措施

南蒸馏装置由于进行了重新改造,于 2001 年 5 月正式开工,因而在设计时就采用了一些耐环烷酸腐蚀的材质。

已发生腐蚀部位有减压炉转油线热电偶套管、常三线温度计套管、减二中温度计套管、机泵的叶轮背帽、口环、泵轴。对于热电偶、温度计套管由于设计时材质(碳钢)级别不够,对环烷酸腐蚀的耐蚀性较差。

对于高温部位腐蚀的防护多采用材质升级,采用高等级材质 316L(00Cr17Ni14Mo2)、超低碳奥氏体不锈钢、0Cr18Ni10Ti 系列钢、Cr5Mo 基本上能够耐环烷酸及硫的高温腐蚀。另外,碳钢渗铝所形成的保护膜具有良好的耐蚀性能,能够耐环烷酸、硫化物的腐蚀,而且成本较低。

① 316L 不锈钢的应用

a. 塔内件 由于塔内油品流速较大,温度较高,常压塔内 43~52 层塔盘、降液板、受液盘、常二线、常三线及一中、二中回流抽出管等,减压塔内除塔底四层塔盘和第 1、7 层填料及集油箱外其余所有内件包括集油箱、分布管、分布器、支梁等,减压汽提塔所有内件均采用 316L 不锈钢以抵抗高温环烷酸的腐蚀。

b. 蒸汽发生器 减一中、常二中蒸汽发生器(ER-1002、1003)均采用了材质为 316L 的管束。

c. 工艺管线及相应阀门法兰等配件 主要是温度在 230℃ 以上的常二、三线,常一中、二中,减二、三、四、五线及减一中、二中,炉管及转油线等。

d. 机泵内件 对于腐蚀较严重的常压二、三侧线及一中、二中回流泵及减压二、三、四、五线及二中回流泵的过流件均采用了 316L 不锈钢。常、减底泵、减一线泵均采用Ⅲ类材质。

② 316L+16MnR 复合

a. 换热器 考虑到高温侧线油品及回流油的易腐蚀性,将换热器的管束、管箱、壳体部分采用了 316L+16MnR 堆焊。

b. 塔筒体及封头 为防止塔内环烷酸等介质的腐蚀,C-1001、C-1002、C-1003、C-1004 的筒体与封头材质皆采用了 316L+16MnR 复合,目前应用情况良好。

c. 20#钢+316L 为防止高温硫和环烷酸腐蚀,F-1002 出口至 C-1003 总管转油线材质采用了 20#内衬 3mm316L 钢板。

d. 0Cr18Ni10Ti 系列钢的应用 主要应用于换热器管束, 防止硫及环烷酸高温腐蚀, 实践证明 0Cr18Ni10Ti 系列钢在换热器上的应用效果不错。

e. Cr5Mo 的应用

对于温度在 250℃ 以上, 酸值大于 0.5mgKOH/g 且含硫化物介质中可选用较耐蚀的 Cr5Mo 材质。Cr5Mo 主要用于炉管防止高温硫腐蚀且耐热性较好。因此, 应用于常压炉对流室遮蔽管 $\phi 152 \times 8 \times 3500$ 共 16 根, 辐射炉管 $\phi 152 \times 8 \times 12000$ 共 62 根, 减压炉对流室钉头管 $\phi 152 \times 8 \times 3500$ 共 8 根。目前应用良好。

f. 碳钢的渗铝 渗铝是在高温下, 将活性铝原子扩散到碳钢或合金钢的表面, 形成铝铁合金的一种工艺方法。铝能够在钢铁表面经氧化后生成一层牢固致密的三氧化二铝保护膜, 这层保护膜具有良好的耐蚀性能, 能够耐环烷酸腐蚀、抗硫化氢和冲蚀性能, 且成本较低。另外在常压塔内部分塔盘还采用了 Si-Al 共渗材质。

g. 其他的腐蚀与防护 常一线为防止冲刷腐蚀设计为 Ti 复合管, 运行 20 个月来, 未见异常, 目前良好, 但其制造工艺需提高。转油线为防止冲刷腐蚀设计低速转油线。

(2) 西蒸馏装置高温环烷酸腐蚀与防护情况

对于高温环烷酸的腐蚀, 由于西蒸馏所炼制的超稠油与南蒸馏不同, 西蒸馏在渣油系统也出现了以前没出现过的环烷酸的腐蚀。

① 常压塔的腐蚀

常压塔环烷酸的腐蚀主要发生在常一中、常二线、常三线、常二中。

塔盘常一中至常二线区段内, 塔板坑蚀严重, 局部大面积穿透。常一线汽提塔塔板浮阀全部脱落, 塔板坑蚀严重, 局部大面积穿透。常压塔常三线至常一中段筒体及塔内件, 常减压加热炉炉管出口、弯头及转油线, 均发生腐蚀。

② 减压塔的腐蚀

减压塔环烷酸腐蚀主要分布在高温侧线(减二中、减二线、减三线、减四线)。

减压塔减四线至减一中段筒体及塔内件, 减压塔内塔盘曾由于环烷酸腐蚀脱落 9 层, 减二中至减三线区段浮舌腐蚀脱落 90%, 塔板腐蚀严重部位多处穿孔。减压塔塔盘支承小辅梁腐蚀变形破坏, 焊接螺栓、螺纹全部变秃, 螺母全部脱落。减压汽提塔减二、三段内装 10 层浮阀塔板全部腐蚀脱落, 部分浮阀和塔板固定件腐蚀不见踪影。

减压汽提塔的降液板和受液盘在减二、三线内全部腐蚀破坏, 大面积减薄撕裂。减二线至汽提塔管线多处腐蚀穿孔。

另外 2000 年 5 月加工超稠油以来, 减压塔抽出线腐蚀加剧(最薄仅为 5.3mm, 原管线规格为 273×9.5 , 碳钢)。

③ 阀门的腐蚀

减二、三线、减二、减三中泵进出口阀门曾多次严重内漏、外漏。

④ 换热器的腐蚀

减三中换热器 E112AB, E113(原油 - 减三线)管束严重泄漏。

对环烷酸的腐蚀采取了以下的防护措施:

① 渗铝钢的应用

渗铝管换热器管束通过技术改进, 其在环烷酸腐蚀部位的应用已获成功。

② 化学镀 Ni-P 合金镀层

常一中换热器 E118D(常一中和原油的温度分别为 260℃ 和 130℃)因介质中酸值较高,环烷酸腐蚀严重,平均每年内漏一次,管束采用 Ni-P 合金镀层后,运行 2 年多,未发生内漏。

③ 奥氏体不锈钢

a. 18-8 奥氏体不锈钢

18-8 作为常见奥氏体不锈钢中的一类,在炼油厂广泛使用,能耐高温 S 腐蚀及部分设备环烷酸腐蚀。18-8 材质在西蒸馏主要应用在换热器管束及减压塔内“5~16”主梁。

从使用情况看,18-8 在环烷酸腐蚀部位的换热器管束中应用较好,在减压塔内减二中至减二线段主梁应用效果较差,原工字钢主梁厚度为 10mm,2000 年检查时发现最薄处减薄仅 4mm,由此得出 18-8 钢不适宜在环烷酸腐蚀严重部位使用,尤其是减压塔内件。

b. 316L 奥氏体不锈钢

316L(00Cr17Ni14Mo2)属于超低碳奥氏体不锈钢,耐蚀性能好,在环烷酸腐蚀环境中使用效果良好,通过对西蒸馏装置重点环烷酸腐蚀部位应用 316L 材质,设备及管线的环烷酸腐蚀问题基本上得到控制。

值得注意的是,在减压塔内由于介质的气液相状态、流速等分布较为复杂,致使塔内件环烷酸腐蚀严重,在冲刷严重部位 316L 材质也表现出不适应性。1999 年 7 月份开始,减三中抽出油量大幅下降,机泵经常抽空,多次调节操作仍解决不了问题。1999 年 11 月份检修检查发现,减压塔内减三中抽出弯头底部有大孔洞(材质 316L)。同时,从 2000 年 5 月开始,减二线抽出量波动较大,2000 年 11 月抢修检查减压塔发现,减二线受液盘(材质 316L)被冲刷腐蚀成大的孔洞。因此,对于减压塔内环烷酸腐蚀冲刷严重部位,即使使用 316L 材质,也应定期检查更换(一般 4 年左右)。

④ 复合钢板或复合管

西蒸馏装置减压塔减二中以下筒体使用 20R+0Cr18Ni12Mo2Ti 制作,常压塔常二中以下筒体使用 20R+0Cr18Ni12Mo2Ti 制作,自 1993 年开工以来,经多年运转,状态良好。

减二线、减三线自汽提塔抽出至泵入口管线于 1995 年 10 月更换为复合管线,1999 年至 2001 年相继在焊口部位发生泄漏(集中在弯头及抽出部位),焊缝周围复合层脱层,母材减薄。复合管由于其焊缝不能进行双面焊,导致焊接接头耐环烷酸腐蚀性能相对较差,如何提高复合管焊接接头的性能,使其与复合层材质耐蚀性相当,是今后进一步应研究解决的问题。

从现场检查情况来看,西蒸馏常、减压和减黏装置设备的腐蚀主要集中于三个部分,即原油系统管线和冷换设备的高温环烷酸腐蚀、减黏分馏塔的腐蚀以及减压塔顶和减黏分馏塔顶系统的低温腐蚀,对这几部分腐蚀问题的研究和监控将是该装置防腐工作的重点。

1.1.3.4 焦化装置的腐蚀与防护情况

C 厂的 100 万 t/a 延迟焦化装置于 2004 年 10 月建成投产,主要以辽河油田的超稠原油为原料生产石油焦。根据该厂延迟焦化装置的工艺特点,认为该装置的腐蚀问题主要是高温部位环烷酸腐蚀与硫腐蚀的交互作用以及低温部位硫化物、氯化物与氨氮化合物共同作用造成的设备腐蚀。该装置在设计时借鉴了西蒸馏装置多年来炼制超稠原油的防腐经验,在选材上充分考虑了高温环烷酸的腐蚀问题,装置的整体选材级别较高,部分腐蚀严重部位的工艺设备和管线普遍应用了 18-8、316L、15CrMo、Cr5Mo 等耐蚀材质。但是,在生产

工艺上焦化装置与常减压蒸馏装置还是有很大区别的, 由于焦化反应温度达到 500℃, 高温环烷酸腐蚀的部位和腐蚀特点与蒸馏装置必然会存在较大的差异, 而且由于裂解深度大, 原油中的硫化物和氨氮化合物也会大量分解并参与到腐蚀过程中来, 使该装置的设备腐蚀问题变得更加复杂而且严重。

根据焦化装置的工况条件和腐蚀特点, 可将该装置的重点腐蚀部位分为如下几个系统: 原料油系统、重蜡油系统、蜡油系统、柴油系统、分馏塔顶挥发线系统、放空塔系统、富气系统、火炬系统、瓦斯系统、含硫污水系统。

焦化装置各易腐蚀部位的工艺设备和管线的选材情况见表 6、表 7。

表 6 焦化装置易腐蚀工艺设备选材情况

序 号	名 称	规格/mm	材 质	厚度/mm
1	焦炭塔 C-101/1, 2	φ8400×35184	15CrMoR	26
2	焦化分馏塔 C-102	φ4400×53600	20R+317L	18+3
3	放空塔 C-103	φ4000×17000(切)	20R	22
4	柴油吸收塔 C-201	φ1400×20200(切)	20R	
5	干气脱硫塔 C-301	φ1400/1800×24450(切)	20R+405	12+3

表 7 焦化装置易腐蚀管线选材情况

序 号	名 称	规格/mm	材 质	厚度/mm	温度/℃
原料油系统					
1	P-101/1, 2 至 E-109/3, 4	φ219	15CrMo	7	225
2	E-109/3, 4 至 C-102	φ219	316L	7/8.5	260~300
3	P-102 至 F-101	φ273	316L	9.5	350
4	F-101 至四通阀	φ219/325	316L		500
5	四通阀至 C-101/1, 2	φ325	15CrMo		500
分馏塔底循环油					
6	P-103 至 C-102 塔底	φ104	316L	5	335
重蜡油系统					
7	P-104/3, 4 至 E-110/1, 2	φ168	316L	5	370
8	ER-103 至 C-102	φ114	316L	5	220
蜡 油 系 统					
9	P-104/1, 2 至 E-109/1~4	φ168	15CrMo	5	350
10	ER-102 至 C-102 回流	φ168	20 [#]	5	210
11	E-106/2 至 L-102/1, 2	φ114	20 [#]	5	106
分馏塔中段回流					
12	P-105/1, 2 至 ER-101	φ219/168	15CrMo	7/5.5	318~210
柴油系统					
13	P-106 至 E-104/1~4	φ219	20 [#]	7	259
分馏塔顶循					
14	P-107/1, 2 至 C-102	φ168	20 [#]	5	150~60
分馏塔顶挥发线系统					
15	油气至 A-101/1~6	DN450	20 [#]		122
16	A-101 至 D-102	DN400	20 [#]		60~40
放空塔系统					
17	C-101/1, 2 至 C-103	DN500	20 [#]		420