

炼油厂设备加热炉 设计手册

第四分篇 炼油厂的腐蚀与防腐

中国石油化工总公司石油化工规划院

炼油厂设备加热炉设计手册

第四篇

炼油厂的腐蚀与防腐

中国石油化工总公司石油化工规划院

一九八六年三月

出 版 说 明

炼油厂设备加热炉设计手册是我院组织有关单位编写的，委托中国石油化工总公司北京设计院主编，炼油设备设计技术中心站负责具体组织工作，并邀请各方面专家组成编制委员会负责审定工作。

全书共分四个分篇：第一分篇炼油厂设备设计资料及数据、第二分篇炼油厂设备设计、第三分篇炼油厂加热炉设计、第四分篇炼油厂的腐蚀与防腐。

参加本分篇编写工作的有齐鲁石油化工公司炼油厂余绪备（第二章）、谷其发（第三章、附录FF-C3、FF-C4、FF-D），燕山石油化工公司东方红炼油厂陈兆甲（第九章），荆门炼油厂陈仲桂（第十一章）、陈兆琪（第六章），中国石油化工总公司洛阳设计研究院郑定绪（第四章、第八章、附录FF-A、FF-B、FF-C1），茂名石油公司炼油厂欧阳汉洲（第十章），中国石油化工总公司北京设计院孙家孔（第一章、第五章、第七章及附录FF-C2、FF-E、FF-F、FF-G、FF-H）。全分篇初稿经刘启孝、喻曙昂、郑定绪、孙家孔分别审核，由孙家孔定稿，最后经编制委员会审定。

全书虽经多次讨论、审查，力求能有助于炼油厂设备加热炉设计工作，但限于水平和专业的局限性，一定存在着许多不足和缺点、错误，恳切期望广大读者提出意见，以便再版时补充或修正。

中国石油化工总公司石油化工规划院

一九八六年三月

编制委员会委员名单

邵祖光
王竹生
陈荣秩
赵世龙
王兰田
李应阳
潘祖成

袁宗虞
刘以宏
陈锡祚
黄宇梁
孙家孔
卢鹏飞

齐树柏
佟吾卫
郑定绪
蒋津
刘谨如
周体伟

序

新中国成立后，随着石油工业的发展，我国自行设计、施工、建造的大型炼油厂一座一座地顺利投产，我国炼油设备的设计、制造、操作水平也不断提高。在党的十一届三中全会以后，从事这一专业的各方面技术人员，为能给“四化”多做贡献，都迫切希望能把三十来年的经验总结起来，编著出一本既是我国自己的炼油设备（包括加热炉）丛书，又是一本工具书——炼油设备设计手册，以利于进一步提高水平、统一技术观点、方便工作和培训新生力量。

为此，一九七九年我院开始组织了这一工作，在承德召开了第一次编制委员会会议，得到了中国石油化工总公司北京设计院、洛阳设计研究院、炼油设备设计技术中心站、杭州炼油厂、哈尔滨工业大学、哈尔滨空气调节机厂、九江炼油厂、石油二厂、茂名石油公司炼油厂、荆门炼油厂、齐鲁石油化工公司胜利炼油厂、燕山石油化工公司东方红炼油厂、兰州石油机械研究所等单位 and 热心于编著这本书的同志们的大力支持。经过编委和编著同志们四年来的努力，终于脱稿了，现我代表编委会谨向上述各单位和参加编著的全体同志致以衷心的感谢。本书作为初版，由于缺乏经验，在组稿中难免欠周，望请读者多提意见，以便改进。

石油化工规划院

邵祖光

1984年6月

目 录

第一章 FY 前言	1
FY-100 炼油厂的腐蚀介质	1
FY-200 炼油装置中的腐蚀环境	3
参考文献	8
第二章 FC 常减压蒸馏装置	9
FC-100 范围	9
FC-200 总则	9
FC-300 腐蚀形态、部位及腐蚀原因	10
FC-400 腐蚀控制方法	12
FC-500 注入系统	15
FC-600 材料选用	17
FC-700 防腐结构设计	18
FC-800 腐蚀控制技术	19
参考文献	19
FCF-A 国外某公司常减压蒸馏装置用材推荐表	20
FCF-B 国产缓蚀剂性能综合资料	24
第三章 FL 催化裂化装置	26
FL-100 范围	26
FL-200 总则	26
FL-300 催化裂化的目的、工艺流程	26
FL-400 高温气体腐蚀	34
FL-500 高温硫化氢和环烷酸的腐蚀	36
FL-600 吸收解吸部位 $H_2S-HCN-H_2O$ 腐蚀	38
FL-700 催化分馏塔顶及其冷凝冷却系统中 $H_2S-NH_3-H_2O$ 腐蚀	41
FL-800 高温气体腐蚀防护措施	41
FL-900 高温硫化氢和环烷酸腐蚀防护措施	42
FL-1000 吸收解吸部位 $H_2S-HCN-H_2O$ 型腐蚀防护措施	43
FL-1100 腐蚀控制方法	43
参考文献	44
FLF-A 国外某公司催化裂化装置的结构用材	44
FLF-B 抗湿硫化氢用12Cr2AlMoV钢	47
第四章 FJ 延迟焦化装置	51
FJ-100 范围	51
FJ-200 总则	51

FJ-300	腐蚀形态、部位及机理	52
FJ-400	材料选择	56
FJ-500	防护措施	57
FJF-A	国外某公司延迟焦化装置的选材表	59
	参考文献	61
第五章 FT	脱硫装置	62
FT-100	范围	62
FT-200	总则	62
FT-300	腐蚀介质及部位	62
FT-400	腐蚀控制方法	65
FT-500	制造时材料注意事项	66
FT-600	结构材料	66
	参考文献	68
FTF-A	国外某公司脱硫装置结构用材	69
第六章 FQ	制氢装置	71
FQ-100	总则	71
FQ-200	原理流程	71
FQ-300	腐蚀形态、部位和机理	73
FQ-400	材料选择和防腐蚀	78
FQ-500	腐蚀控制方法	80
FQ-600	制造时的注意事项	81
	参考文献	82
FQF-A	国外某公司制氢装置结构用材	82
FQF-B	凯洛格公司制氢装置结构用材	85
第七章 FZ	加氢精制装置	87
FZ-100	范围	87
FZ-200	总则	87
FZ-300	腐蚀形态及部位	87
FZ-400	材料选择和腐蚀考虑	91
FZ-500	腐蚀控制方法	92
FZ-600	制造时材料注意事项	93
FZ-700	结构材料	93
	参考文献	95
FZF-A	国外某公司加氢精制装置结构用材	96
FZF-B	《炼厂停工期间,使用中和溶液防止奥氏体不锈钢产生应力腐蚀开裂》 NACE-RP-01-70	100
第八章 FW	酸性水汽提装置	105
FW-100	范围	105
FW-200	总则	105

FW-300	原理、流程和作用	105
FW-400	腐蚀部位、介质、影响腐蚀的因素和各类腐蚀现象	107
FW-500	材料选择	108
FW-600	防腐措施	110
FW-700	制造时注意事项	110
FWF-A	国外某公司酸性水汽提装置的选材表	110
	参考文献	113
第九章 FK	糠醛精制装置	114
FK-100	范围	114
FK-200	总则	114
FK-300	工艺流程	114
FK-400	腐蚀部位及机理	115
FK-500	防腐措施	116
FK-600	减少腐蚀的工艺设计准则	117
FK-700	材料选择	117
FK-800	设备定期清焦	119
第十章 FG	油罐	120
FG-100	范围	120
FG-200	总则	120
FG-300	油罐的内部腐蚀	120
FG-400	油罐的防腐蚀措施	124
FGF-A	表面磷化处理工艺	125
FGF-B	无机富锌涂料	126
FGF-C	环氧-呋喃涂料	126
第十一章 FS	冷却水侧防腐	127
FS-100	总则	127
FS-200	敞开式循环冷却水系统概况	127
FS-300	金属的水腐蚀	130
FS-400	防止水腐蚀	131
FS-500	阻垢与阻垢剂	134
FS-600	杀菌灭藻	135
FS-700	循环冷却水处理复合配方	136
FS-800	合理设计	138
FS-900	其它设计	138
附录A FF-A	附表	139
FF-A-表 1	金属耐蚀性的十级标准	139
FF-A-表 2	常见的腐蚀类型、特征和实例	139
FF-A-表 3	腐蚀速度单位换算系数	141
FF-A-表 4	导致奥氏体不锈钢发生晶间腐蚀的部分介质	142

FF-A-表 5	易于产生应力腐蚀破裂的金属材料和环境的组合	142
FF-A-表 6	各类不锈钢的特点和用途	143
FF-A-表 7	常用不锈钢耐酸钢的性能与应用	144
FF-A-表 8	合金元素在不锈钢和低合金钢中对耐蚀性的影响	147
FF-A-表 9	合金元素对不锈钢和耐蚀合金耐点腐蚀能力的影响	147
FF-A-表10	常用防锈漆品种、性能与用途	148
FF-A-表11	常用底漆的品种、性能与用途	148
FF-A-表12	常用防腐漆的品种、性能与用途	149
FF-A-表13	常用塑料涂料的品种、性能与用途	150
FF-A-表14	常用合成橡胶的种类与主要性能	151
FF-A-表15	炼油设备材料脆变的起因和解决办法	152
FF-A-表16	某些金属在高温时机械性能开始发生变化的近似门限温度	157
FF-A-表17	几种普通钢、不锈钢和镍基合金在空气或类似的氧化气氛中的氧化起皮门限温度	157
FF-A-表18	几种常用钢材的最高使用温度	157
FF-A-表19	碳钢在各种原油低温轻油部位的腐蚀情况	158
FF-A-表20	碳钢在各种原油高温重油部位的腐蚀情况	161
FF-A-表21	非金属材料在氢氟酸中使用的浓度及温度极限	161
参考文献		162
附录B FF-B	附图	163
FF-B-图 1	耐硝酸腐蚀材料选用图	163
FF-B-图 2	耐硫酸腐蚀材料选用图	164
FF-B-图 3	耐盐酸腐蚀材料选用图	165
FF-B-图 4	耐氢氟酸腐蚀材料选用图	166
FF-B-图 5	碳钢使用在氢氧化钠中的温度与浓度极限	167
FF-B-图 6	在含硫1.5%的原油中各种钢材的腐蚀率	168
FF-B-图 7	无氢的含硫0.6%的原油中各种钢材的腐蚀率	168
FF-B-图 8	H ₂ + H ₂ S等腐蚀曲线	169
FF-B-图 9	胜利原油在高温重油部位的腐蚀率	170
参考文献		170
附录C FF-C	材料	171
FF-C1	铬 6 铝铜钢	171
FF-C2	OOCr18Ni5Mo3Si2双相不锈钢	175
FF-C3	12SiMoVNoAl	180
FF-C4	12AlMoVR	183
附录D FF-D	电阻探针	191
1.	概要	191
2.	电阻探针的结构特点	191
3.	电阻探针的制作	192

4. 测定仪的改进	192
5. 电阻探针的操作和腐蚀率的计算	193
6. 电阻探针结构图	194
附录E FF-E 控制碳钢炼油设备焊缝硬度防止环境破裂 (氢应力破裂)(API-942, 82年)	196
第一节 范围.....	196
第二节 一般情况.....	197
第三节 验收标准.....	198
附录F FF-F 防止P-1材料碳钢焊缝在腐蚀性炼油环境使用中开裂的方法和措施(NACE -RP-04-72 76年版)	200
前言.....	200
第一节 一般要求.....	200
第二节 规定性的硬度限制.....	201
第三节 有关硬度的一些因素.....	201
第四节 腐蚀性环境.....	202
第五节 总应力.....	202
附录G FF-G 油田设备用抗硫化物应力开裂金属材料 材料要求 (NACE-MR-01-75 80年版)	204
前言.....	204
第一节 总则.....	204
第二节 定义.....	207
第三节 铁基金属.....	210
第四节 非铁基金属.....	212
第五节 制造.....	213
第六节 螺栓.....	214
第七节 镀层和涂层.....	214
第八节 轴承、弹簧、压力测定和传感器件.....	214
第九节 阀门和节流阀.....	214
第十节 油井、出油管线、集油管线、采油设备和矿场处理装置.....	214
第十一节 钻井和修井设备.....	214
附录H FF-H 炼油厂和石油化工工厂用高温高压临氢作业用钢 (API-941, 83年)	218
前言.....	218
第一节 总则.....	218
第二节 操作极限.....	219
编制说明	219

第一章 FY 前言

FY-100 炼油厂的腐蚀介质

在原油加工过程中存在着一系列的腐蚀问题。它直接影响着安全生产和运转周期。由于腐蚀造成装置被迫停工，使经济受到很大的损失，或人身安全受到威胁。因此炼厂的腐蚀是个很大的问题。在原油加工过程中，石油本身对金属设备并不腐蚀，但是石油中若含有某些杂质则对设备产生腐蚀。对设备产生腐蚀的杂质有：硫的化合物、无机盐类、环烷酸、氮的化合物等等。这些杂质虽然含量很少，但危害却很大，这是因为它们在加工过程中有些本身是腐蚀性介质，另一些也会在加工过程中转化为腐蚀性介质。此外在炼制过程中加入的氢、溶剂及酸碱化学药品也会形成腐蚀介质，而加速设备的腐蚀。

FY-101 硫化物的腐蚀

原油中或多或少地含有一定的硫化物。通常将含硫量低于0.1%的原油叫做超低硫原油；硫含量在0.1~0.5%的原油叫做低硫原油；硫含量大于0.5%者为高硫原油。原油中的硫化物主要是硫醇（R-SH）、硫醚（R-S-R）、硫化氢（H₂S）、多硫化物（R_mS_n）、单质硫等。

原油中的总含硫量与腐蚀性能之间并无精确的关系，主要与参与腐蚀反应的有效硫化物含量如H₂S、单质硫、硫醇（R-SH）等活性硫及易分解为H₂S的硫化物含量有关。硫化物含量越高则对设备腐蚀就越强。

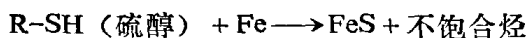
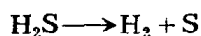
硫化物对设备的腐蚀还和温度（t）有关。

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，则形成炼厂各装置中轻油部位的H₂S-H₂O型的腐蚀，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，故对设备无腐蚀。

3. $240^{\circ}\text{C} < t < 340^{\circ}\text{C}$ ，硫化物开始分解，生成H₂S，对设备腐蚀也开始，并且随着温度的升高腐蚀加重。

4. $340^{\circ}\text{C} < t < 400^{\circ}\text{C}$ ，H₂S开始分解为H₂和S，此时对设备腐蚀的反应式为：



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. $426^{\circ}\text{C} < t < 430^{\circ}\text{C}$ ，高温硫对设备腐蚀最快。

6. $t > 480^{\circ}\text{C}$ ，硫化氢近于完全分解，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。

FY102 无机盐的腐蚀

原油开采时会带有一部分油田水，经过脱水可以去掉大部分，但是仍有少量的水分与油

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。一般氯盐中约70%是氯化钠，30%是氯化镁和氯化钙（但任丘原油例外）。在原油加工中，氯化镁和氯化钙很易受热水解，生成具有强烈腐蚀性的氯化氢（HCl），而氯化钠不易水解，在温度500℃时尚无水解现象，因此无HCl产生。氯化氢（HCl）含量高则设备腐蚀严重。

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以及水分一起挥发，一起冷凝。因此造成常减压装置塔顶冷凝系统的塔顶部、冷凝冷却器、空冷器及塔顶管线的严重腐蚀。

FY-103 环烷酸的腐蚀

环烷酸（RCOOH）（R为环烷基）为原油中各种酸的混合物，分子量在很大范围内变化（180~350）。环烷酸的腐蚀能力受温度的影响。220℃以下环烷酸不发生腐蚀，以后随温度上升腐蚀逐渐增加，在270~280℃腐蚀最大，温度再提高腐蚀又下降。可是到350℃附近腐蚀又急骤增加，400℃以上就没有腐蚀了。此时原油中环烷酸已基本气化完毕。气流中酸性物浓度下降。一般以原油中的酸值来判断环烷酸的含量，原油酸值大于0.5mgKOH/g时，即能引起设备的腐蚀。国产含环烷酸的原油主要有四大种：盘锦原油（酸值0.8mgKOH/g）、大港原油（酸值0.5mgKOH/g）、克拉玛依原油（酸值0.78mgKOH/g）和孤岛原油（酸值1.83mgKOH/g）。

FY-104 氯化物的腐蚀

石油中所含氮化合物主要为吡啶、吡咯及其衍生物。原油中这些氮化物在常减压装置很少分解，但是在深度加工如催化裂化及焦化等装置中，由于温度高，或者催化剂的作用，则分解生成了可挥发的氨和氰化物（HCN）。HCN的存在对炼油厂低温H₂S-H₂O部位的腐蚀起到促进的作用，造成设备的氢鼓泡和氢脆。

分解生成的氨，将在焦化及加氢等装置形成NH₄Cl，造成塔盘的垢下腐蚀或冷换设备管束的堵塞。但焦化塔顶的碱性含氨含酚可作为常减压装置“注水”用的水，可控制常压塔顶冷凝系统的HCl-H₂S-H₂O的腐蚀。催化分馏塔顶的含氨冷凝水也可代替氨液注入减压塔顶冷

FY-100-表 1 各产地原油杂质含量

产地	杂质 毫克/升	盐 毫克/升	硫 %	氮 %	酸 值 毫克 KOH/克原油
大庆	20~110		0.1~0.15	0.06~0.24	0.1~0.19
孤岛	20~40		2.0~2.3	0.46	1.45~1.83
胜利	20~200		0.8~1.05	0.4~0.63	0.4~0.62
大港			0.09~0.12	0.23	0.5
任丘	10~30		0.21~0.38	0.3~0.5	0.02~0.03
新疆	50~60		0.12	0.28	0.39~0.78
玉门			0.11		0.4
江汉	<100		1.35~2.62	0.38~0.45	
南阳	24~179		0.12~0.27	0.15~0.41	0.024
盘锦	4~14		0.16~0.3	0.75	0.43~0.8
长庆	140		0.07	0.056	

凝冷却系统，以控制其腐蚀。

国内各主要油田原油中的杂质见FY-100-表1。

FY-200 炼油装置中的腐蚀环境

加工含盐、硫较多的原油对炼厂设备腐蚀极为严重，其程度除与盐硫含量有关外还与腐蚀环境有关，其腐蚀环境可分为高温和低温（低于120℃）两大类。每一类又因其它介质如HCl及HCN等的加入而又有其不同的腐蚀类型。

1. 低温（ $t \leq 120^\circ\text{C}$ ）轻油 $\text{H}_2\text{S}-\text{H}_2\text{O}$ 型

1.1 HCl- $\text{H}_2\text{S}-\text{H}_2\text{O}$ 型

1.2 HCN- $\text{H}_2\text{S}-\text{H}_2\text{O}$ 型

1.3 $\text{CO}_2-\text{H}_2\text{S}-\text{H}_2\text{O}$ 型

1.4 RNH_2 （乙醇胺）- $\text{CO}_2-\text{H}_2\text{S}-\text{H}_2\text{O}$ 型

1.5 $\text{H}_2\text{S}-\text{H}_2\text{O}$ 型

2. 高温（240~500℃）重油 H_2S 型

2.1 S- $\text{H}_2\text{S}-\text{RSH}$ （硫醇）型

2.2 S- $\text{H}_2\text{S}-\text{RSH}-\text{RCOOH}$ （环烷酸）型

2.3 $\text{H}_2 + \text{H}_2\text{S}$ 型。

FY-201 低温（ $t < 120^\circ\text{C}$ ）轻油 $\text{H}_2\text{S}-\text{H}_2\text{O}$ 型

1. HCl- $\text{H}_2\text{S}-\text{H}_2\text{O}$ 型

1.1 腐蚀部位及形态

腐蚀部位：主要为常减压装置的初馏塔和常压塔顶部（顶部五层塔盘及其上部）及塔顶冷凝冷却器系统。

腐蚀形态：对碳钢为均匀减薄；对Cr13钢为点蚀；对1Cr18Ni9Ti钢则为氯化物应力腐蚀开裂。

氯化氢和硫化氢在没有液态水时（汽相状态）对设备腐蚀很轻，或基本无腐蚀（如常压塔顶部封头及常顶馏出线汽相部位）。但在汽相变液相的相变部位，出现露水之后，则形成HCl- $\text{H}_2\text{S}-\text{H}_2\text{O}$ 型腐蚀介质，对设备腐蚀严重（如常压塔顶部塔盘、塔顶空冷器、冷凝冷却器等有相变部位）。

1.2 影响腐蚀的因素

上述腐蚀部位的防腐措施如处理不当，不但要消耗大量钢材，而且对炼厂正常生产影响也大。这种腐蚀的影响因素较多，主要影响因素为 Cl^- 、pH及 H_2S 含量。

1.2.1 Cl^- 浓度：在HCl- $\text{H}_2\text{S}-\text{H}_2\text{O}$ 腐蚀介质中，HCl的腐蚀是主要的。其关键因素为 Cl^- 含量，HCl含量低腐蚀轻微，HCl含量高则腐蚀加重。HCl来源于原油中的氯盐。原油经一次脱盐后，不易水解的NaCl占盐量的35~40%，而易水解的 MgCl_2 和 CaCl_2 仍占65~60%，必须经过二次脱盐才能除去。所以各炼厂经一次脱盐后，所剩的盐类中镁盐、钙盐仍为主要成份。这就是系统中存在HCl的主要来源。

即使炼制低硫原油（如大庆原油），如果脱盐效果不好，或不进行脱盐，则原油中的盐，在常压塔顶冷凝冷却部位，因HCl- $\text{H}_2\text{S}-\text{H}_2\text{O}$ 而导致的腐蚀同样严重。所以无论炼制何种含硫

原油，均应注意原油脱盐，控制脱后含盐量。

原油脱盐后，含盐量应小于5毫克/升，塔顶冷凝水含 Cl^- 应小于20ppm。

1.2.2 pH值：原油脱盐后，常顶部位的pH值为2~3（酸性），但经注氨后，可使溶液呈碱性，此时pH值可大于7，国内炼厂在一脱四注后，控制pH值为7.5~8.5。这样可控制氢去极化作用，以减少设备腐蚀。

1.2.3 H_2S 浓度：对常压塔塔顶设备腐蚀的影响不甚显著，如胜利炼油厂炼制孤岛原油时，北常减压常压塔顶冷凝水含硫化氢1070毫克/升，与一般情况（含硫化氢30~40毫克/升）相比，设备腐蚀程度并无明显加剧。

1.3 $\text{HCl}-\text{H}_2\text{S}-\text{H}_2\text{O}$ 部位防腐措施

此部位防腐应以工艺防腐为主，材料防腐为辅。工艺防腐采用“一脱四注”（脱盐，注碱、注缓蚀剂、注氨及注水）。经“一脱四注”后，控制的工艺指标为：冷凝水含 Fe^{++} 量小于1ppm，冷凝水含 Cl^- 量小于20ppm，原油脱盐后含盐量小于5毫克/升。pH值为7.5~8.5时，则碳钢设备如常压塔顶空冷器的腐蚀速率低于0.2毫米/年。如胜利炼油厂常减压装置的常压塔塔壁、塔顶挥发线、常压塔内构件（浮阀为1Cr13）、塔顶空冷器及容器等均采用碳钢，其使用寿命都在五年以上。

2. $\text{HCN}-\text{H}_2\text{S}-\text{H}_2\text{O}$ 型

2.1 腐蚀部位及形态

腐蚀部位存在于催化裂化装置吸收解吸系统，温度为40~50℃、压力为16公斤/厘米²。

腐蚀形态，对碳钢为均匀减薄、氢鼓泡及硫化物应力腐蚀开裂；对奥氏体不锈钢则为硫化物应力腐蚀开裂。

原油中许多硫化物在催化裂化中被分解为 H_2S ，同时原油中的氯化物也以一定的比例存在于裂解产物中，其中有1~2%的氯化物以HCN形态存在，而形成了 $\text{HCN}-\text{H}_2\text{S}-\text{H}_2\text{O}$ 腐蚀环境。HCN的存在对 $\text{H}_2\text{S}-\text{H}_2\text{O}$ 的腐蚀是起促进作用的。

氰离子在碱性的 $\text{H}_2\text{S}-\text{H}_2\text{O}$ 溶液中有二种作用：氰化物溶解保护膜 FeS ，而加速 H_2S 的腐蚀，且产生有利于氢向钢渗透的表面；氰化物能除掉溶液中的缓蚀剂。

在吸收解吸系统，随着 CN^- 的存在和浓度的增加，对设备的腐蚀影响也增大。当催化原料中总氮量大于0.1%时，就会引起设备的严重腐蚀，当 CN^- 大于500ppm时，促进腐蚀作用明显存在。

2.2 $\text{HCN}-\text{H}_2\text{S}-\text{H}_2\text{O}$ 部位防腐蚀措施

可采用水洗办法，将氰化物脱除；或注入多硫化物有机缓蚀剂，将氰化物消除。这二种方法可减缓设备的腐蚀。或采用铬钼钢（12Cr2AlMoV），配用热317焊条，焊后750℃热处理，可满足此部位使用要求，但在 $\text{HCN}-\text{H}_2\text{S}-\text{H}_2\text{O}$ 部位选用不锈钢焊条，焊接碳钢或铬钼钢，极易发生硫化物应力腐蚀开裂。

3. $\text{CO}_2-\text{H}_2\text{S}-\text{H}_2\text{O}$ 型

3.1 腐蚀部位及形态

腐蚀部位发生在脱硫装置的再生塔顶的冷凝冷却系统（管线、冷凝冷却器及回流罐）的酸性气部位。塔顶酸性气的组成为 H_2S （50~60%）、 CO_2 （40~30%）、烃（4%）及水分。温度为40℃，压力为常压。

腐蚀形态，对碳钢为氢鼓泡及焊缝开裂；对Cr5Mo、1Cr13及低合金钢而使用不锈钢焊条

则为焊缝处的硫化物应力腐蚀开裂。其腐蚀机理为 H_2S-H_2O 型的腐蚀及开裂。

3.2 $CO_2-H_2S-H_2O$ 部位防腐措施

此部位宜使用碳钢，并控制焊缝硬度不大于 H_B200 。此部位不宜使用Cr5Mo和Cr13钢，更不应采用不锈钢焊缝。

4. RNH_2 (乙醇胺) - $CO_2-H_2S-H_2O$ 型

4.1 腐蚀部位及形态

腐蚀部位发生在干气及液化石油气脱硫的再生塔底部系统及富液管线系统（温度高于 $90^\circ C$ ，压力约2公斤/厘米²）。

腐蚀形态为在碱性介质下 ($pH \geq 8$) 由 CO_2 及胺引起的应力腐蚀开裂和均匀减薄。 $RNH_2-CO_2-H_2S-H_2O$ 部位，腐蚀关键因素为 CO_2 及胺。

4.2 $RNH_2-CO_2-H_2S-H_2O$ 部位防腐措施

对操作温度高于 $90^\circ C$ 的碳钢设备及管线进行焊后消除应力热处理，可防止碱性环境中由碳酸盐引起的应力腐蚀开裂。

5. H_2S-H_2O 型

5.1 腐蚀部位及形态

腐蚀部位主要为液化石油气球罐、加氢装置和脱硫装置中后冷器内浮头螺栓。腐蚀形态为酸性条件下的硫化物应力腐蚀开裂或氢鼓泡（根据原油不同，液化石油气中含硫量可达0.118~2.03%，若脱硫不好，则在球罐中造成 H_2S-H_2O 型的腐蚀条件）。

5.2 H_2S-H_2O 部位防腐措施

5.2.1 防止球罐发生硫化物应力腐蚀开裂应注意以下几点：

- 1) 对球罐用钢板应100%超声波检验，并严格执行焊接工艺；
- 2) 球罐焊后要整体消除应力热处理，焊缝硬度控制低于 H_B200 ；
- 3) 降低液化石油气中的 H_2S 含量小于100ppm（液化石油气经脱硫或碱洗处理）。

5.2.2 加氢装置及脱硫装置后冷器内浮头螺栓硫化物应力腐蚀开裂的防止方法：

- 1) 控制螺栓应力值不超过屈服限的75%；
- 2) 控制螺栓硬度低于 $HB235$ ；
- 3) 采用合理的热处理工艺，如30CrMo，淬火后采用 $620 \sim 650^\circ C$ 高温回火可防止裂断。

6. 低温 H_2S-H_2O 型造成硫化物腐蚀开裂的小结

6.1 由于硫化物应力腐蚀破裂是一个 H_2S 水解的电化学反应，为此水的存在是必须的条件。除了含水以外，介质中的其它杂质如氯离子 (Cl^-)、 CO_2 的存在都增加溶液的腐蚀性，因此也有助于硫化物应力腐蚀开裂的发生，但有时 Cl^- 和 CO_2 存在也会使腐蚀机理改变，而由 Cl^- 及 CO_2 作为应力腐蚀开裂的主要因素。

6.2 pH值：硫化物应力腐蚀开裂一般在酸性溶液中产生。由于碱性溶液中硫化膜的保护作用，pH大于或等于6情况下，一般不发生破裂，但是有 CN^- 存在时，可在碱性溶液中发生硫化物应力腐蚀开裂。

6.3 温度：硫化物应力腐蚀破裂一般于室温下发生的几率最多。高于 $65^\circ C$ ，产生破裂的事例极少。

6.4 低碳钢、低合金钢石油化工设备发生的硫化物应力腐蚀破裂大多与焊接有关。主要因素是强力组装及焊接时产生的残余应力。因此要求在有应力腐蚀破裂的部位进行焊后消除

应力退火热处理，且控制焊缝硬度低于HB200。

FY-202 高温 (240~500℃) 重油 H_2S 型

1. $S-H_2S-RSH$ (硫醇) 型

1.1 腐蚀部位及形态

高温硫腐蚀部位为焦化装置、减压装置、催化裂化装置的加热炉、分馏塔底部及相应的底部管线、换热器等设备。腐蚀程度以焦化分馏塔底系统最重，减压塔底系统次之，催化分馏塔底系统又次之。腐蚀机理为化学腐蚀。腐蚀形态为均匀减薄。

1.2 影响高温硫的腐蚀因素

1.2.1 含硫量：原油在高温重油部位腐蚀率的大小取决于原油中含活性硫量的多少(不是总含硫量)，活性硫含量增加，将提高腐蚀率。

1.2.2 温度：温度的影响表现为两方面，其一是温度提高促进了硫、硫化氢及硫醇与金属的化学反应；其二是温度升高会促使非活性硫的分解。当温度高于240℃时，随着温度的提高则高温硫腐蚀逐渐加剧，到430℃腐蚀达到最高值。到480℃时分解接近完全，腐蚀开始下降。到500℃则无高温硫的腐蚀，而此时要考虑的是高温氧化腐蚀。

1.2.3 流速：介质流速增加，腐蚀率提高。因大流速部位， FeS 薄膜被冲刷脱落，破坏了对金属的保护作用。

1.2.4 含盐量：介质中存在少量的盐是可作为抑制高温硫腐蚀的缓蚀剂。当原油脱盐后，含盐量低于2.85毫克/升时，虽对低温轻油部位腐蚀有所减轻，但对高温重油部位将产生不利影响。

1.3 $S-H_2S-RSH$ 部位防腐措施

重油高温部位主要是采用材料防腐。设备使用Cr13及1Cr18Ni9Ti衬里，管线使用Cr5Mo防腐是有效的。国内试研的一些无铬新钢种(12AlMoV及12SiMoVNbAl)也有一定效果。高温重油部位允许材料的腐蚀率，石油部曾规定为0.5毫米/年。

2. $S-H_2S-RSH-RCOOH$ (环烷酸) 型

2.1 腐蚀部位的形态

腐蚀部位基本同于高温 $S-H_2S-RSH$ 型。但目前炼制盘锦原油和大港原油的炼油厂，则主要腐蚀部位集中在减压炉、减压转油线及减压塔进料段以下部位。因环烷酸作用腐蚀形态为带有锐角边的蚀坑和蚀槽。

影响环烷酸腐蚀的因素，除浓度(酸值大于0.5毫克KOH/克)和温度(在270~280℃和350~400℃两个范围)外，尚有流速的影响。环烷酸腐蚀部位都是在流速高的地方，流速增加，腐蚀率也增加(如加热炉回弯头、炉出口转油线及减压塔进料处等部位)。环烷酸在液相气相交变部位腐蚀比较严重。

2.2 $S-H_2S-RSH-RCOOH$ 部位防腐措施

2.2.1 在腐蚀部位采用1Cr18Ni9Ti或1Cr18Ni12Mo2不锈钢。

2.2.2 原油注碱，中和环烷酸，降低原油酸值。

2.2.3 适当加大转油线管径，降低流速。

2.2.4 管道及设备内壁焊缝磨平，防止产生涡流，减少设备腐蚀。

3. H_2+H_2S 型 ($t=300\sim 500^\circ C$)

3.1 腐蚀部位及形态

腐蚀部位为加氢装置的加氢反应器、反应产物换热器及相应的管线。腐蚀形态为均匀腐蚀、氢脆及氢腐蚀。对1Cr18Ni9Ti不锈钢管束尚有各种类型的应力腐蚀开裂（连多硫酸、二硫化碳及氯化物）。

一般加氢装置在250℃以下时，在 $H_2 + H_2S$ 介质中，使用碳钢可满意地操作。温度超过250℃使用铬钼钢（仅有 H_2 存在）及Cr13型或奥氏体不锈钢（抗 $H_2 + H_2S$ 腐蚀）。因Cr13型不锈钢有475℃的脆化，故使用Cr13时，操作温度不应超过357℃。

3.2 影响高温 $H_2 + H_2S$ 腐蚀因素

3.2.1 浓度： H_2S 浓度在1%（体）以下时，随 H_2S 浓度增加，腐蚀率急骤增加。当浓度超过1%（体）时，腐蚀率基本不再变化。

3.2.2 温度：在315~480℃时，随着温度增加，则腐蚀率急骤增加。温度每增加55℃，则腐蚀率大约增加两倍（以3乘初始数值）。

3.2.3 时间：腐蚀率随着时间的增长而逐渐下降。超过500小时的腐蚀率比短时间的腐蚀数据小2~10倍。

3.2.4 压力：在高温 $H_2 + H_2S$ 腐蚀中，压力大小对腐蚀速度没有影响。而在单纯高温氢气中，压力对氢腐蚀则有很大影响。

3.3 $H_2 + H_2S$ 部位防腐措施

3.3.1 根据 H_2 或 $H_2 + H_2S$ 的操作条件，合理选用碳钢、铬钼钢或1Cr18Ni9Ti不锈钢。

3.3.2 为防止奥氏体不锈钢换热器管束产生应力腐蚀破裂，焊接结构的1Cr18Ni9Ti管束，整个管束要进行消除应力热处理，且处理后硬度应低于HB235。

3.3.3 为防止奥氏体不锈钢产生连多硫酸的应力腐蚀开裂，在停工时，应立即碱洗所有设备，以中和酸性物质（连多硫酸）和洗去氯。

FY-203 其它腐蚀介质

在原油炼制加工过程中，尚有其它腐蚀介质而造成设备的腐蚀。主要有：

1. 水分

原油加工过程中要引入大量水分，如分馏汽提塔、油品水洗等。尤其是炼油厂还有大量的冷却用水。因此水分为炼油设备造成各种腐蚀环境，水是造成各种类型电化学腐蚀的必要条件。各种类型的 H_2S-H_2O 型的腐蚀环境，均离不开水。如果没有水分存在，氯化氢或硫化氢的化学腐蚀在120℃以下是极轻微的。炼油厂冷却设备水侧受到的电化学腐蚀也是严重的，它大量地耗费钢材和造成设备的腐蚀事故。由于冷却水的来源不同（如江河湖泊水、地下水、海水等），故防腐措施及设备选材更应因地制宜。

2. 氢

石油二次加工过程，一般都有加入氢或放出氢的反应过程，而且这些临氢设备都是处于高温高压下操作，氢的存在会引起设备的高温氢损伤。氢损伤有如下几种：

2.1 氢鼓泡

氢原子渗入钢材，在钢中遇到裂缝、夹杂及空隙等处，氢原子聚集结合成氢分子，因而体积膨胀，压力增加使钢材产生鼓泡。

2.2 氢脆

由氢本身引起钢材脆化现象。氢原子渗入钢材后，使钢材晶粒结合力下降，而造成钢材的延伸率和断面收缩率的下降或出现延迟破坏现象。若氢气由钢材中释放出去，钢材的机械