



石油化工设备清洗技术

李德福 刘 洁 主编



化学工业出版社

环境科学与工程出版中心

石油化工设备清洗技术

李德福 刘 洁 主编

化学工业出版社

· 环境科学与工程出版中心

· 北 京 ·

(京) 新登字 039 号

图书在版编目(CIP)数据

石油化工设备清洗技术/李德福, 刘洁主编. —北京:
化学工业出版社, 2003.9
ISBN 7-5025-4760-6

I. 石… II. ①李…②刘… III. 石油化工-化工设
备-清洗 IV. TE65

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2003) 第 079035 号

石油化工设备清洗技术

李德福 刘 洁 主编

责任编辑: 陈 丽 刘兴春

责任校对: 蒋 宇

封面设计: 蒋艳君

*

化 学 工 业 出 版 社 出版发行

环境科学与工程出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010) 64982530

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京云浩印刷有限责任公司印刷

三河市前程装订厂装订

开本 850 毫米×1168 毫米 1/32 印张 14½ 字数 395 千字

2003 年 10 月第 1 版 2003 年 10 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-4760-6/TQ·1805

定 价: 34.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

前 言

石油化工设备因其结构材料的广泛性，设备和装置的系统性，介质和工艺的复杂性，污垢成分的多变性，对安全生产、人体健康、环保的重要性以及对化学清洗的依赖及严格性等，所以企业对石油化工设备的清洗非常重视。根据多年的研究和清洗实践经验，编写了《石油化工设备清洗技术》一书。

本书系统介绍了石油化工设备清洗的目的、意义和必要性，如何确定清洗时机，针对设备材质和垢型如何选择高效的清洗剂、清洗助剂和缓蚀剂，正确设计清洗工艺流程和确定清洗条件；阐述了清洗技术过程的准备、过程控制、质量、人体健康、安全和环保的控制方法；摘录了国内外常用的化学清洗相关标准和国内主要相关法律、法规名录。

本书第一章由李德福、郑东晟编写，第二章由满芳凤、张学发编写，第三章由李桦、李德福、刘洁、高波编写，第四章、第五章由李德福编写，第六章由刘洁编写，第七章由李德福、郭强编写，第八章由郭强编写，第九章由李桦编写，第十章由杨桃荷编写，第十一章由张学发、郭强编写。

在本书的编写过程中，何东红、潘维照、李兴锋、张凤友、李铁丽、邢健等同志参与了打印、校稿工作，在此表示衷心的感谢。

本书在编写过程中，还参考了大量书籍、文献资料，在参考文献中大部分已列出，对这些文献的作者表示感谢；本书内容中，如有与国家及行业规范、制度不一致的地方，应以规范、制度为准。

由于水平有限，书中不足之处在所难免，希望广大读者批评指正，并予以谅解。

本书是专业清洗技术人员和石油化工企业设备维护管理工作人员的参考性资料。

编者

2003 年 7 月

内 容 提 要

本书根据作者多年的研究和清洗实践经验，并借助国内先进技术经验编写而成。全书共分十一章，系统地介绍了石油化工设备清洗的目的、意义和必要性；石油化工设备的结构和污垢分布；污垢的形成原因及采集方法；金属腐蚀的基本原理和常见的腐蚀形态；酸洗清洗剂、清洗剂的性质及选择原则；化学清洗工艺策划和方案的设计；化学清洗过程控制及其监测方法；化学清洗涉及的标准、法规及其汇编；化学清洗实例等内容。

全书内容丰富，系统性、技术性和实践性较强，主要适用于专业清洗技术人员和石油化工企业设备维护、管理人员参考，也可供高等院校相关专业师生参阅。

目 录

第一章 石油化工设备清洗的目的和意义	1
一、化学清洗的概念	1
二、工业污垢的来源	2
三、石油化工设备污垢的危害	3
四、石油化工行业设备清洗的目的	7
五、石油化工行业设备清洗的意义	7
第二章 石油化工设备的结构和污垢分布	10
一、炼油装置	11
二、乙烯装置	28
三、聚乙烯装置	34
四、聚丙烯装置	38
五、环氧乙烷/乙二醇装置	39
六、丁二烯装置	43
七、芳烃装置	45
八、聚苯乙烯装置	47
九、烷基苯基化装置	51
十、丙烯腈 (AN) 装置	53
十一、己内酰胺装置	55
十二、聚酯装置	57
十三、甲醛装置	57
十四、乙酸装置	59
十五、乙醛装置	60
十六、甲醇装置	62
十七、化肥装置	63
十八、循环冷却水系统的结构和污垢分布	76

第三章 污垢的形成原因及采集分析方法	85
一、污垢的分类和形成原因	85
二、污垢的采集及贮存方法	92
三、污垢的基本性状和常用鉴别方法简介	93
第四章 金属腐蚀的基本原理和常见的腐蚀形态	109
一、概述	109
二、常见的金属腐蚀学基本术语	109
三、金属腐蚀的分类	120
四、金属腐蚀的基本原理	121
五、常见的金属腐蚀形态	133
六、金属腐蚀速度的表示方法	137
七、影响金属腐蚀的因素	138
八、控制腐蚀的方法	141
九、化学清洗时的酸腐蚀	144
十、化学清洗时的碱腐蚀	147
十一、中性清洗介质中的腐蚀	149
十二、碳钢和铸铁的腐蚀数据	149
第五章 酸洗缓蚀剂	158
一、缓蚀剂的概念	158
二、缓蚀剂的技术特点	158
三、缓蚀剂的一般结构特点	159
四、缓蚀剂的选择规律	160
五、缓蚀剂的缓蚀分类和作用原理	163
六、酸洗液对金属的腐蚀	166
七、缓蚀剂在工业生产中的应用	170
八、酸洗缓蚀剂应用时的注意事项	175
九、国内常用酸洗缓蚀剂的简介	184
十、缓蚀剂在化学清洗中的应用	225
第六章 清洗剂的性质及选择原则	235
一、清洗剂的种类	235

二、清洗剂的选择原则·····	235
三、清洗剂的性质·····	238
第七章 化学清洗工艺设计 ·····	271
一、化学清洗的前期准备工作·····	271
二、化学清洗过程的实施·····	280
三、化学清洗废液的处理·····	284
四、化学清洗后的处理·····	297
第八章 化学清洗方案的设计 ·····	299
一、概述·····	299
二、清洗方案的分类·····	299
三、清洗方案的主要内容·····	300
四、应急方案的设计·····	308
第九章 过程控制及其监测方法 ·····	310
一、概述·····	310
二、原材料控制·····	311
三、工艺流程控制·····	313
四、化学清洗过程控制分析检测方法·····	316
五、清洗废液处理过程控制·····	337
六、检查验收·····	340
第十章 化学清洗涉及的标准、法规及其汇编 ·····	347
一、质量技术标准·····	347
二、与清洗有关的法律法规·····	386
第十一章 清洗实例 ·····	394
一、概述·····	394
二、开车前石化装置的化学清洗实例·····	398
三、在役石化装置的化学清洗实例·····	406
四、大型装置投产前化学清洗实例及特点·····	409
五、尿素厂特殊性污垢的形成原因、危害、清洗方法及 预防措施·····	414
六、“渤海明珠号”浮式油轮工艺管线化学清洗·····	420

七、铝制内浮顶储罐的化学清洗·····	428
八、440t/h 循环流化床锅炉化学清洗技术 ·····	434
九、440t/h 循环流化床锅炉化学清洗中的临时配管技术 ···	441
十、“三合一”清洗剂的工业应用 ·····	448
参考文献 ·····	454

石油化工设备清洗的目的和意义

一、化学清洗的概念

1. 工业污垢

工业生产中的设备在与大气、环境、生产原料、介质、产品、机械油等接触过程中，由于发生物理、化学、电化学或生物学的作用，在其表面残留、沉积和生成各种对生产运行、产品质量或人身健康有害的污染物或覆盖层，这就是工业污垢。工业污垢必须采取技术措施加以清除，否则会使被污染物的外观受损，材质受到侵蚀破坏，生产不能正常进行，产品质量下降，原材料与能源消耗增加，生产事故频繁发生。

所谓清洗，就是采用物理、化学或生物的方法，将物体表面污染物或覆盖层剥离以达到脱脂、除锈和去垢的效果。

2. 化学清洗

化学清洗是采用一种或几种化学药剂（或其水溶液）清除物体表面污垢的方法。它是借助清洗剂对物体表面污染物或覆盖层进行化学转化、溶解、剥离以达到脱脂、除锈和去污的效果。

3. 物理清洗

物理清洗是借助各种机械外力和能量使污垢粉碎、分解并剥离离开物体表面，达到清洗的效果。物理清洗现在常用的方法有高压水射流清洗、PIG 清洗、干冰清洗、激光清洗和爆破清洗等。

4. 微生物清洗

微生物清洗是利用微生物将设备表面附着油污分解，使之转化为无毒无害的水溶性物质的方法。这种清洗把污染物（如油类）和有机物彻底分解，是一种真正意义上的环保型清洗技术。

清洗行业是随着一个国家工业化和现代化的进程及社会生产的需要而产生和发展起来的，它在各种领域有着很重要的意义和作用。在金属加工行业中，为了提高产品的加工性能和保证产品的使用性能，需要清洗；在食品行业中，为了制造出合乎卫生需要的产品，需要清洗；在纺织业中，为了提高产品的质感，需要清洗；在建筑工业中，为了建筑物内部的卫生和外部的清洁和美观，需进行清洗；在石油化工和电力行业中，为了保护设备，保证化学品的纯度和避免催化剂中毒，提高换热效率，减少能耗和冷却水用量，更需要清洗。

二、工业污垢的来源

工业污垢的来源是多方面的，主要由下述途径产生。

1. 大气

大气中的尘土等污物，在固体表面的沉积产生尘垢。有的污染物，如大气中的 SO_2 、 H_2S 、 CO_2 、 O_2 等腐蚀性物质还会造成某些材料，如金属材料发生腐蚀而产生腐蚀产物，造成锈垢。

2. 冷却介质

如冷却水因含有 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 、 $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ 等无机盐，当其受热时，随着水的蒸发、无机盐的浓度增加，有的发生分解而生成难溶于水的“水垢”，沉积于冷却系统的内表面形成无机盐垢。

3. 生产原料与产品

生产设备和原料接触，有的反应物或中间产物会沉积于设备的内表面，随时间的延长而增厚，形成物料垢。

4. 机械油

机械用的润滑油、防锈油、液压油及添加剂等可能被带入生产系统、污染设备或材料的表面，形成难以清除的油污。例如，轧钢厂钢板表面的轧制油，渗入冷却水系统的机械油，机车和轮船表面的油污等。

5. 微生物

滋生在水、土壤中的微生物在设备和管道的表面生成微生物泥垢。

6. 表面加工物

在设备表面人为的涂、镀、搪、衬层在遭受破坏后，需要清理再进行加工，旧的表面保护层就是污垢，因此污垢需要清洗。

7. 腐蚀产物

工程材料（主要是钢铁等金属材料）在环境介质、生产原材料中的腐蚀性物质的作用下，发生腐蚀，产生腐蚀产物，形成“锈垢”。

三、石油化工设备污垢的危害

材料、生产设备在受到各种污染，形成污垢所造成的危害主要有以下几方面。

1. 影响生产的正常运行

严重的污垢沉积，使生产设备的性能下降，甚至不能正常运行。例如，冷却水系统的严重结垢，使冷却效率下降，生产的工艺条件无法保证，运行不正常；一旦冷却管道因结垢而堵塞时，设备将被迫停产检修。另外，当金属设备表面在彻底清除锈与油污之前，进行钝化、磷化、喷涂、电镀、渗镀等表面处理是不可能的，即使勉强实施质量也无法保证。

另外，在石油化工行业中，设备在开车前若未彻底清洗系统内的各种污染物，可能造成催化剂中毒，从而影响生产过程的完成。

2. 增加生产的能耗和成本

一些工业用设备，如锅炉、换热器、水冷系统等，在使用过程中会逐渐形成各种类型的水垢、锈垢、油垢和生物垢。由于污垢的导热系数远远低于金属，造成了燃料的巨大浪费。污垢的导热系数见表 1-1。

表 1-1 金属与垢层导热系数的比较

项 目	导热系数/[kcal/(m ² · h · °C)]	项 目	导热系数/[kcal/(m ² · h · °C)]
碳钢	40~45	碳酸盐水垢	0.4~0.6
铜	260~340	硅酸盐水垢	0.2~0.4
一般水垢	1~2	油脂膜	0.1
硫酸盐水垢	0.5~2		

由于水垢的导热系数极低，使锅炉及加热设备燃料消耗量剧增，锅炉水垢的厚度与燃料消耗量的关系见表 1-2。

表 1-2 结垢厚度与能量消耗的关系

水垢厚度/mm	多消耗燃料/%	水垢厚度/mm	多消耗燃料/%
0.85	4	12.70	60
2.82	18	19.05	90
3.18	38		

例如，有一台蒸发量为 10t/h 的蒸汽锅炉，以每吨蒸汽燃烧 86.1kg 煤计算，若垢厚 2.82mm，则多耗煤 18%，即每小时多耗煤 155kg，每天多耗煤 3.72t，每年多耗煤 1357t；按 150 元/t 计，1 年就有 203550 元人民币白白被烧掉。

据统计，我国有近 40 万台锅炉，其中中小型锅炉占 60%~70%。这些锅炉中有相当一部分没有水处理装置，运行状态不好，结垢严重，热效率低，燃料浪费严重。

3. 降低产品质量

石油化工行业中的很多产品对质量要求很高，很少的杂质就会影响产品的质量。例如，生产 DMF 装置，DMF 产品要求铁离子在 5×10^{-6} 以下，但生产装置的大部分设备材质是碳钢，如果开车前不酸洗钝化则产品的铁离子含量在 1000×10^{-6} 以上，产品不可能合格。

4. 引发各种安全事故

锅炉及其他高温、高压生产设备内的污垢，如水垢和油垢等，可造成设备的局部过热、变形、龟裂甚至爆炸，原材料泄漏，引起厂房及工作人员的损伤；泄漏和爆炸可进一步引起环境污染。由于这些污垢的导热不良，致使炉管温度升高，降低了钢材的强度，常常发生爆管事故，影响锅炉安全运行。同时，由于结垢，使流体的流通截面减少，增加了强制循环换热设备的动力消耗和设备的垢下腐蚀。

实际事例证明，结垢会影响腐蚀的发生和发展，加剧腐蚀进

程，例如使换热器的列管在短期内由于垢下腐蚀而报废，同时给生产安全带来隐患。

锅炉爆管事故是其各种损坏中损失最大的一种事故。由于受压零部件强度薄弱的某个环节发生破裂，从断口处高速冲出的锅炉水处于降压过热状态，从而在瞬间蒸发，体积骤然增大 1000 多倍，形成了巨大的爆炸力。

从事故原因来看，工业锅炉等热力设备与零部件常见的损坏类型有脆性、疲劳、蠕变、腐蚀、磨损，其中与水垢有关的主要失效损坏类型是蠕变和腐蚀。

(1) 蠕变损坏

蠕变损坏是指金属材料在温度和应力的长期作用下，所发生的缓慢塑性变形现象。碳钢零部件的工作温度超过 350°C 、合金钢零部件的工作温度超过 400°C ，就需考虑它们的蠕变现象。由于传热面的结垢，壁面温度升高，就可能造成“长周期”及“短周期”超温爆管。近年来，国外有人划分出一种“中周期”超温爆管的失效形式。

(2) 腐蚀损坏

腐蚀损坏是指金属材料在介质中发生的化学作用或电化学作用而逐渐损坏的一种现象。水中杂质在传热面的垢层下局部浓缩，可造成苛性脆化、垢下腐蚀、应力腐蚀等失效形式。例如，冷却水中 Cl^- 浓度为 $(0.1 \sim n) \times 10^{-6}$ ，而吸附浓缩在水垢中的 Cl^- 可能达到 65000×10^{-6} ，这就大大超过了不锈钢发生点蚀的临界离子浓度 (10×10^{-6})。

尽管制定了水处理标准，对于中、低参数的换热设备用水，水中杂质及结垢实际上是无法避免的，必须在运行中进行设备的清洗维护，以消除设备事故的隐患。

5. 造成水资源的浪费

在地球上水的覆盖面积占地球表面积的 70%，总水量达 $17 \times 10^8 \text{ km}^3$ ，但是，对人类生活和生产需要的淡水储量仅占地球总水量的 0.3% 左右 (约 $400 \times 10^4 \text{ km}^3$)。我国是缺水国家之一，淡水

总量为 $(2.6 \sim 2.7) \times 10^8 \text{t}$, 仅为世界人均淡水水资源占有量的 $1/4$ 。淡水资源的供不应求已成为人类社会面临的严重难题, 我国则更为突出。

工业用水中以工业冷却水量最大, 其用量约占总用水量的 67% , 其中, 石油、化工、钢铁工业用水量最大, 达总用水量的 $85\% \sim 90\%$ 。采用循环冷却水是节约工业用水的重要途径, 但是循环冷却系统由于冷却水不断蒸发, 使水中盐分逐渐增加, 在换热面上变成水垢沉积下来。尤其是我国的北方地区, 地下水多硬度高、碱度大, 结垢更为突出。

工业用水对装置或设备的危害有三种形态: 腐蚀、结垢和生物黏泥。循环水系统设备结垢之后, 会使水温上升, 蒸发量增大, 要求同样的冷却效果需要更多的用水量, 从而造成水资源的浪费。

解决三大危害的综合措施是采用化学清洗技术和水质稳定技术。水质稳定技术的核心是在工业水中加水质稳定剂。水质稳定剂由 3 部分组成: (a) 缓蚀剂, 控制腐蚀用; (b) 阻垢剂, 控制结垢用; (c) 杀菌灭藻剂, 控制微生物生长用。水质稳定技术和化学清洗技术之间的关系是工业水“防”垢与“治”垢的关系。两套技术的良好配合是节水的重要措施。

6. 影响设备材料性能与设备寿命

金属材料的污垢, 如吸湿性的尘土和无机盐, 容易吸附大气中的腐蚀性气体等, 进而腐蚀金属的表面, 使金属失去光泽, 产生麻点, 强度下降。在污染下产生氧浓差腐蚀或电偶腐蚀, 使材料的性能改变, 设备的使用寿命缩短。

当然, 除上述外, 污染对设备的危害还很多。据报道, 美国的炼油厂由于污垢造成直接经济损失达 13.6 亿美元, 它包括再生产能力、能量消耗、维持清洗等方面的损失。西方发达国家的炼油厂, 因结垢造成的经济损失每年达 44 亿美元, 其中还包括锅炉、水冷器与空冷器结垢的损失。由此可见, 全世界各生产部门由于污垢所造成的经济损失是何等巨大。

由于上述的两点原因, 清洗行业的产生成为必然。但是, 对于

不同工业部门的各种清洗对象，实施工业清洗的目的又是不一样的。

四、石油化工行业设备清洗的目的

(1) 改善设备外观，净化和美化环境

清除设备、厂房、建筑物、运输工具的内表面的污垢，还其本来面目，可达到改善其外观，净化环境的目的。

(2) 维持正常生产，延长设备寿命

清除原材料表面的污垢，可保持材料的表面性质，保证后续生产工序的实施。定期或不定期地清理生产设备的污垢，可达到维持设备的正常运行，控制设备腐蚀，延长使用寿命与运行周期的目的。

(3) 提高生产能力，改善产品质量

清除原材料表面的污垢，可以使原材料保持良好的后加工性能、恢复应有的生产能力，提高生产能力和质量，减少产品污染。

(4) 减少能源消耗，降低生产成本

清除设备表面污垢可以减少原材料及能源的消耗，提高生产效率，从而降低生产成本。

(5) 减少生产事故，有利人体健康

污垢的清除，使生产设备与工艺中运行畅通，避免诸如局部高温、高压等一系列原因引起的生产事故，减少伤亡事故和环境污染事故。

五、石油化工行业设备清洗的意义

1. 动力设备

以锅炉清洗为例，对于锅炉而言，锅炉中的污垢主要是水垢和腐蚀产物，这些水垢和腐蚀产物主要来自水中的杂质、锅炉用水中含有的悬浮物、胶体物质在受热过程中沉积在受热表面形成的污垢；水中含有的各种以离子态存在的钙、镁盐类在受热后分解成难溶的钙、镁盐沉淀。这些污垢将会严重影响传热效果，降低锅炉使用效率，增加燃料消耗。以常见的工业锅炉为例，每结 1mm 厚的水垢，其热效率可降低 5% 以上。我国工业锅炉和采暖锅炉的年燃