

渗铝、共渗技术及 钢材防腐蚀

盛长松 晁君瑞 苏志文 编著

SHENLÜ, GONGSHEN JISHU JI
GANGCAI FANGFUSHI

中国石化出版社

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

渗铝、共渗技术及钢材防腐蚀

盛长松 晁君瑞 苏志文 编著

中国石化出版社

内 容 提 要

本书简要地介绍了渗铝、共渗技术的原理和热喷涂一般原理,以及国内外渗铝、共渗技术的发展现状;重点介绍了固体渗铝工艺、设备、渗铝层质量控制与缺陷分析、质量检验、渗铝钢的焊接技术及近年来开发的铝-钛共渗技术、铝-铜共渗技术等。介绍了热喷涂铝合金和烧结金属陶瓷涂层技术。阐述了渗铝钢和共渗钢及其他表面涂层工业应用试验的具体条件及在炼油装置现场挂片情况,并进行了简要的经济效益分析。

本书可供从事石化过程装备专业技术人员、管理人员及设备腐蚀与防护的设计、科研人员使用,亦可供大专院校设备、防腐蚀相关专业师生参考。

图书在版编目(CIP)数据

渗铝、共渗技术及钢材防腐蚀/盛长松,晁君瑞,
苏志文编著. —北京:中国石化出版社,2015. 1
ISBN 978-7-5114-3064-9

I. ①渗… II. ①盛… ②晁… ③苏… III. ①渗铝
②钢—防腐 IV. ①TG17

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2014)第 265890 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

北京柏力行彩印有限公司印刷

全国各地新华书店经销

*

787×1092 毫米 16 开本 20.75 印张 520 千字
2015 年 1 月第 1 版 2015 年 1 月第 1 次印刷
定价:68.00 元

序



随着原油酸值的升高和硫含量的增加，石油化工企业面临着腐蚀性越来越强的生产环境，选择适宜的材料以满足不同层次的耐蚀性要求是一种常用的防腐蚀方法。从产生腐蚀反应的过程来看，如果把腐蚀性环境与材料隔离开，就可以防止腐蚀过程的产生与发展。从这个意义来讲，金属表面保护、防腐蚀技术是保证安全生产、提高经济效益不可缺少的重要组成部分。为了提高企业的经济效益，国内外的腐蚀与防护科技工作者，在研究、开发与推广应用表面涂层防腐蚀技术方面进行了大量的工作。工业应用效果表明，金属表面涂层技术是一种防止高酸、高硫等腐蚀的良好措施。

本书是作者和项目组多年来在金属表面涂层技术研究、开发及应用方面所积累的丰富经验和重要成果的总结。本书介绍了渗金属的基本原理和热喷涂一般原理，以及国内、外渗金属技术发展与应用的概况；对渗铝技术、工装设备、质量控制与缺陷分析、渗铝钢的焊接方法及渗铝钢的性能等方面进行了比较全面的阐述；介绍了近些年来开发的铝-钼共渗技术、铝-钛共渗技术、铝稀土共渗技术。对其他表面涂层技术，包括热喷涂铝合金和烧结金属陶瓷涂层技术也进行了介绍。本书阐述了大量翔实可信的实验室和炼油装置各典型部位不同材质挂片的腐蚀试验数据、腐蚀规律及炼油厂工业应用的实例，并进行了简要的经济效益分析。

表面涂层技术有实践比理论超前的问题。就是说，有些表面涂层技术已在工业上成功地应用，但从理论上给予正确解释或预言某些现象还是比较困难的，还需要在技术的原理和耐腐蚀机理等方面进行深入系统地理论研究。尽管如此，本书还是对所研究的金属表面涂层的工艺参数、操作程序、试验数据及规律进行了较详细的介绍，以期读者在将来从事表面涂层技术工作中会有所启发，研究、扩大表面涂层技术的范围及应用领域。

渗铝及共渗钢表面质量对现场应用效果起到重要，甚至是关键作用。本书对渗铝钢、共渗钢技术的研发、生产企业及用户在产品的质量控制和检验方面具有指导作用。本书的出版，旨在搭建一个表面涂层技术交流经验的平台，期望对石化行业的研发人员、设备工程师、材料防腐蚀工作者及广大的操作人员有所裨益，并为石油化工企业选择经济合理的耐蚀材料和检修工作的决策提供依据和重要的参考。

贾永林

前言



《渗铝、共渗技术及钢材防腐蚀》一书是作者在参加、完成的多项石化科技研发成果基础上编写而成的。本书仅在于起到“抛砖引玉”的作用，为渗镀和热喷涂技术在炼油厂的防腐蚀应用尽一点微薄之力。

本书可供从事石化过程装备专业技术人员、管理人员及设备腐蚀与防护的设计、科研人员使用，亦可供大专院校设备、防腐蚀相关专业师生参考。

本书的大部分内容是我们科研团队 20 余年在钢铁表面渗镀和热喷涂技术领域的研究开发工作的总结，感谢科研团队中的李选亭、刘文亮、李建留等所有人员。本书由盛长松策划和主要编写，晁君瑞编写了部分章节，并在全书的图、表制作方面做了大量工作，苏志文参与了部分内容的编写。在本书编写过程中，参阅并引用了有关科技文献内容，在此向有关作者致以谢意。还要感谢徐翀在资料检索查阅方面给予的帮助和支持。

渗铝与共渗技术、热喷涂铝合金和烧结金属陶瓷涂层技术，在炼油厂的工业应用和在炼油装置各典型部位试验挂片所获得的大量翔实数据，是与炼油厂的有关领导、技术管理人员的通力合作分不开的。这里特别对宫秀珍、齐洪祥、黄梓友、胡传清、董绍平、赵岩、陈颖锋、赵亚新等表示衷心的感谢。

由于编者水平有限，书中不足之处在所难免，敬请读者予以批评指正。

目 录



第1章 绪论	(1)
第1节 炼油厂设备腐蚀状况	(1)
1 炼油厂典型腐蚀类型分析	(1)
2 炼油设备防腐措施	(8)
第2节 金属表面防护技术简介	(9)
1 作用与意义	(9)
2 表面涂层的分类	(9)
3 渗镀方法及原理	(9)
4 热喷涂的方法与原理	(14)
5 炼油设备主要应用的金属涂层	(16)
第2章 渗金属工件的表面预处理	(18)
第1节 除油	(18)
1 化学除油	(18)
2 电解除油	(20)
3 有机溶剂除油	(21)
第2节 除锈	(21)
1 化学浸蚀除锈	(22)
2 电化学浸蚀除锈	(24)
第3节 钢铁除油、除锈“二合一”技术	(25)
第3章 渗铝	(27)
第1节 渗铝原理	(27)
1 渗铝层的形成过程及化学反应	(27)
2 渗铝层的组分与结构	(28)
3 影响渗层的因素	(29)
第2节 渗铝工艺及设备	(32)
1 粉末包埋渗铝	(32)
2 料浆渗铝法	(45)
3 喷涂-扩散渗铝(喷镀渗铝)	(49)
第3节 渗铝层质量要求与控制	(51)
1 关于制定固体渗铝检验标准的概况	(51)
2 渗铝构件的质量要求与检验(按 JB/T 10448—2005)	(52)
3 渗铝层质量控制与缺陷分析	(53)
第4节 渗铝层的特征	(57)
1 渗铝层的金相组织	(57)

2 渗层的相结构	(58)
3 渗铝层的铝浓度及分布	(59)
4 渗层的显微硬度	(59)
5 渗铝钢的机械性能	(60)
第5节 渗铝钢的焊接技术	(61)
1 渗铝钢焊接研究概况	(61)
2 背面涂覆涂层的焊接(JBC)方法	(62)
3 渗铝管堆焊焊接(FBJ)工艺方法	(64)
4 渗铝管的钎焊法	(68)
5 钨极氩弧焊接方法(TIG)	(69)
第6节 渗铝钢的耐腐蚀性能	(76)
1 金属钝化理论	(76)
2 自钝化现象	(77)
3 铝的物理化学特性	(77)
4 渗铝钢耐腐蚀机理	(78)
5 渗铝钢的耐腐蚀性能	(80)
第7节 渗铝钢的工业应用实例	(87)
1 渗铝钢的工业应用简介	(87)
2 渗铝钢的应用范围	(123)
第8节 炼油厂应用渗铝钢的经济效益实例	(123)
1 锦州炼油厂应用渗铝钢的经济效益概算	(124)
2 广州石油化工总厂应用渗铝钢的经济效益概算	(125)
3 天津石油化工公司炼油厂应用渗铝钢的经济效益概算	(126)
4 洛阳石化总厂炼油厂应用渗铝钢的经济效益概算	(127)
5 石家庄炼油厂应用渗铝钢的经济效益概算	(127)
第4章 铝-钼共渗技术	(129)
第1节 国内外铝-钼共渗技术研究概况	(129)
1 国外情况	(129)
2 国内情况	(129)
第2节 铝-钼共渗技术	(129)
1 铝-钼共渗剂的成分	(130)
2 加热温度与时间	(130)
第3节 铝-钼共渗层的特征	(131)
1 共渗层的显微金相组织	(131)
2 共渗层中铝-钼浓度及其分布	(133)
3 共渗层的显微硬度	(133)
第4节 铝-钼共渗钢的焊接性能	(134)
1 铝-钼共渗钢的焊接与分析	(134)
2 焊接接头的耐蚀性能	(135)
第5节 铝-钼共渗钢的耐蚀性能	(137)

1 铝-钼共渗钢耐高温硫化氢腐蚀性能	(137)
2 铝-钼共渗钢耐高温环烷酸腐蚀性能	(138)
3 在 Cl^- 腐蚀环境下的耐腐蚀性能试验	(138)
4 30%硝酸浸泡腐蚀试验	(140)
第6节 铝-钼共渗钢的工业应用实例	(140)
1 在镇海炼化公司应用的情况	(140)
2 在锦西石化公司应用情况	(154)
第7节 炼油厂应用铝-钼共渗钢的经济效益实例	(156)
1 镇海炼化公司应用铝-钼共渗钢的经济效益概算	(156)
2 锦西石化公司应用铝-钼共渗钢的经济效益概算	(156)
第5章 铝-钛共渗技术	(158)
第1节 国内外铝-钛共渗技术概况	(158)
1 国外铝-钛共渗技术概况	(158)
2 国内铝-钛共渗技术概况	(159)
第2节 铝-钛共渗的新方法	(160)
1 粉末包埋铝-钛共渗剂的成分	(160)
2 避免钛氧化的封闭剂	(160)
3 铝-钛共渗的效果	(161)
4 涂料型渗剂涂覆与固体还原性保护剂相组合的渗制方法	(162)
5 加热温度与时间	(162)
第3节 铝-钛共渗层的特征	(163)
1 显微组织	(163)
2 渗层中铝-钛浓度及其分布	(164)
3 渗层的显微硬度	(164)
第4节 铝-钛共渗钢的焊接性能	(165)
1 共渗钢的焊接与分析	(165)
2 焊接接头的腐蚀性能	(170)
第5节 铝-钛共渗钢的耐湿硫化氢腐蚀性能	(171)
1 恒温浸渍试验(CTITC)	(171)
2 氢致开裂(HIC)试验	(174)
3 恒载荷腐蚀试验(SSCC)	(177)
第6节 铝-钛共渗钢的工业应用实例	(179)
1 概况	(179)
2 试验情况与结果分析	(180)
3 结果讨论	(201)
第7节 炼油厂应用铝-钛共渗钢的经济效益实例	(201)
第6章 铝稀土共渗技术	(203)
第1节 国内外铝稀土共渗技术概况	(203)
1 国外情况	(203)
2 国内情况	(203)

第2节 铝稀土共渗层的研制	(204)
第3节 铝稀土共渗层的特征	(205)
1 共渗层组织	(205)
2 共渗层的铝、稀土浓度	(206)
3 共渗层的显微硬度	(206)
4 稀土渗入和催渗作用的讨论	(206)
第4节 铝稀土共渗钢的耐蚀性能	(207)
1 耐高温环烷酸腐蚀性能	(207)
2 耐高温硫腐蚀性能	(209)
3 抗高温氧化性能	(209)
4 关于耐蚀性能的讨论	(209)
第7章 其他表面涂层技术及应用	(211)
第1节 热喷涂涂层防止催化再生器开裂的研究与应用	(211)
1 研究背景	(211)
2 热喷涂金属涂层的基本特点与性能	(212)
3 低碳钢在硝酸盐介质中的电化学保护试验研究	(214)
4 喷涂金属涂层防止催化再生系统设备开裂工业应用实例	(221)
5 经济效益分析	(227)
第2节 超音速电弧喷涂稀土铝合金涂层的研究与应用	(228)
1 稀土铝合金的研制	(229)
2 稀土铝合金涂层的制备及质量	(231)
3 稀土铝合金涂层的耐腐蚀性能	(233)
4 稀土铝合金涂层的工业应用试验	(236)
5 经济效益评估	(249)
第3节 烧结金属陶瓷涂层技术研究与应用	(250)
1 金属陶瓷涂层的技术概况	(250)
2 金属陶瓷涂层的试验研究	(251)
3 陶瓷涂层的特征与分析	(255)
4 金属陶瓷涂层的腐蚀、冲刷试验	(258)
5 金属耐蚀涂层的工业应用试验	(264)
6 应用金属陶瓷涂层的经济效益分析	(267)
第8章 渗层检验方法	(269)
第1节 渗层组织结构分析	(269)
1 显微组织检验	(269)
2 相分析(X射线衍射)	(271)
第2节 渗层厚度与孔隙率测定	(273)
1 渗层厚度测量方法	(274)
2 渗层孔隙率测定方法	(275)
第3节 渗层裂纹检验	(276)
第4节 渗层力学性能检验	(277)

1 硬度试验	(277)
2 磨损试验	(278)
3 粘附强度试验	(279)
第5节 渗层的无损检测	(281)
1 渗透检测	(281)
2 涡流检测	(281)
第6节 渗层腐蚀试验	(282)
1 盐雾箱腐蚀试验	(283)
2 全浸腐蚀试验	(283)
3 高温氧化试验	(284)
4 热腐蚀试验	(285)
第9章 渗铝及共渗技术的新发展	(287)
第1节 国外渗铝技术发展概况	(287)
第2节 国内渗铝及共渗技术研究新进展及应用	(287)
1 低温渗铝技术	(288)
2 Al参与的多元合金共渗技术	(290)
3 高效率低污染渗铝技术	(292)
4 一些特殊的渗铝工艺	(295)
5 小结	(296)
附件1	(297)
附件2	(310)
参考文献	(320)

第1章 绪 论

第1节 炼油厂设备腐蚀状况

石油化工工业是国民经济发展的重要经济支柱,石油产品不仅是目前难以替代的重要能源,而且是很多行业不可缺少的重要原材料来源。我国已经成为世界第二大能源消费国,然而,国内油田已经进入开采后期,原油变稠、变重,其含盐、含酸及含硫量不断提高,使炼油装置腐蚀加重;特别是近年来,随着国际原油价格不断上涨,高、低硫,高、低酸原油差价越来越大,炼油企业为了获得更好的经济效益,炼制的原油含硫、含酸比例不断上升。原料的劣质化使装置承受的腐蚀更加苛刻,带来了石油加工过程中一系列的设备腐蚀问题,对炼油装置的安全生产构成很大威胁,直接影响炼油装置的长周期安全运行。

由于炼制加工生产装置具有高温、高压等特点,原料和产品具有易燃、易爆、强腐蚀特性,石化设备防腐蚀工作显得尤为重要。掌握现代腐蚀与防护新技术,做好防腐蚀工作,对延长设备的使用寿命、保证生产安全、提高企业的经济效益意义重大。

1 炼油厂典型腐蚀类型分析

1.1 金属腐蚀的分类

金属与周围环境介质之间发生化学或电化学作用而引起的变质和破坏称为金属腐蚀。腐蚀作为一种自然现象,在大多数场合下都表现为人类自然物质的反应过程,所以它所造成的破坏几乎无所不在,而且有时又是灾难性的。

金属腐蚀的类型及分类方法有很多种,按腐蚀环境可分为:干燥气体腐蚀、电解液中的腐蚀、非电解液中的腐蚀、物理因素协同环境下的腐蚀等。按腐蚀机理分为:①化学腐蚀,金属与周围非电解质之间发生纯化学作用而引起的腐蚀损伤称为化学腐蚀;②电化学腐蚀,金属和电解质接触时,由于腐蚀电池作用而引起的金属腐蚀现象称为电化学腐蚀。根据腐蚀形态可将腐蚀分为:①全面腐蚀,腐蚀发生在整个金属与介质接触的表面,也称为均匀腐蚀;②局部腐蚀,虽然金属与介质全面接触,但腐蚀优先发生在金属表面的局部区域或微区,也称为不均匀腐蚀,一般包括点蚀、电偶腐蚀、晶间腐蚀、成分选择性腐蚀等;③应力作用下的腐蚀断裂,即金属在应力和腐蚀性环境介质协同下发生的腐蚀开裂,包括应力腐蚀、腐蚀疲劳、氢腐蚀、冲刷腐蚀等。

1.2 金属腐蚀程度评定方法

目前被理论研究、工程应用、数据积累和实验方法上普遍接受的、简单明了的腐蚀速度评价方法,还是失重法、增重法或腐蚀深度测量等传统方法。

(1) 均匀腐蚀速率评定方法

1) 由质量变化来评定

金属腐蚀程度大小可以由试样在腐蚀前后质量的变化(增加或减少)进行评定。如果根

据质量的减少来测定，可以用公式(1-1-1)表示其腐蚀速率：

$$v^{-} = \frac{W_0 - W_1}{S \cdot t} \quad (1-1-1)$$

式中 v^{-} ——腐蚀速率， $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ；

W_0 ——试样腐蚀前的质量， g ；

W_1 ——试样腐蚀后的质量， g ；

S ——试样表面积， m^2 ；

t ——腐蚀的时间， h 。

显然，此法只能在均匀腐蚀并能很好地清除金属表面的腐蚀产物时才可采用。在某些情况下，如果金属表面的腐蚀产物全部附在上面或者脱落下来，但能完整地收集起来时，则可根据试样增重进行计算。此时可用公式(1-1-2)表示其腐蚀速率：

$$v^{+} = \frac{W_2 - W_0}{S \cdot t} \quad (1-1-2)$$

式中 v^{+} ——腐蚀速率， $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ；

W_2 ——带有腐蚀产物的试样质量， g 。

2) 由腐蚀深度来评定

选择具有足够精度的工具和仪器直接测量金属腐蚀前后或腐蚀过程中，某两时刻的试样厚度或局部区域的腐蚀深度，所得深度数据直接表征为腐蚀速率(失厚或增厚)。

深度法表征的腐蚀速率与质量法计算出的腐蚀速率可以相互换算，换算公式为：

$$v_d = \frac{v}{\rho} \times \frac{24 \times 365}{1000} = 8.76 \times \frac{v}{\rho} \quad (1-1-3)$$

式中 v_d ——用腐蚀深度法表示的腐蚀速率， mm/a ；

v ——用质量法表示的腐蚀速率(减薄取 v^{-} ，增厚取 v^{+})， $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ；

ρ ——腐蚀减薄时表示腐蚀金属密度，腐蚀增厚时表示腐蚀产物密度， g/cm^3 。

根据深度法表征的腐蚀速率大小，可以将金属的耐蚀性分为不同的等级，表 1-1-1 给出了 10 级标准分类法。该分类方法对有些工程应用背景显得过细，仅具有相对性和参考性，科学地评定腐蚀等级还必须考虑具体的应用背景。

表 1-1-1 均匀腐蚀的 10 级标准

腐蚀性分类	耐蚀性等级	腐蚀速率/(mm/a)
I 完全耐蚀	1	<0.001
II 很耐蚀	2	0.001~0.005
	3	0.005~0.01
III 耐蚀	4	0.01~0.05
	5	0.05~0.1
IV 尚耐蚀	6	0.1~0.5
	7	0.5~1.0
V 欠耐蚀	8	1.0~5
	9	5~10.0
VI 不耐蚀	10	>10.0

(2) 局部腐蚀程度评定方法

金属局部腐蚀情况差别很大,并没有一个普遍接受的统一方法来表征有局部腐蚀的破坏程度。一般来讲,以上深度法基本适用于评价大部分局部腐蚀速率。另外,强度法也基本适合所有的局部腐蚀速率评价,即测定腐蚀前后金属强度或延伸率的变化来评定各类局部腐蚀。假设试件腐蚀前、后的抗拉强度分别为 σ_b 和 σ'_b ,延伸率分别是 ε_f 和 ε'_f ,则在规定的腐蚀时间内,评定腐蚀速率的指标抗拉强度损失 K_σ 和延伸率损失 K_ε 可分别表示为:

$$K_\sigma = \frac{\sigma_b - \sigma'_b}{\sigma_b} \times 100\% \quad (1-1-4)$$

$$K_\varepsilon = \frac{\varepsilon_f - \varepsilon'_f}{\varepsilon_f} \times 100\% \quad (1-1-5)$$

研究表明,以上方法是评价金属局部腐蚀行之有效的方法,但是对待具体的局部腐蚀类型,应该结合实际采用特殊的评价方法。例如,断裂寿命法或断裂时间法适用于评价应力腐蚀。对于点腐蚀速率,可以采用点蚀密度、平均点蚀深度、最大点蚀深度等指标进行综合评价。近年来,研究发现电阻率的改变适用于评价多数局部腐蚀的腐蚀速度。

1.3 金属腐蚀试验方法

虽然已有许多资料可供查阅有些材料的腐蚀性能,但有时候往往和实际使用条件并不完全一致。当选用一种新型材料时,更需要预先进行腐蚀试验,以得到选材的可靠数据和依据。金属的腐蚀既受到材料性能的影响,也受到环境介质因素的影响。另外,还受到系统的几何形状与尺寸及金属与介质的相对运动等因素的影响。这些因素的组合与变化,构成了错综复杂的金属腐蚀条件和表现形式。按照金属试样与试验环境的关系,可分为实验室试验、现场挂片试验和实物应用试验三种。下面对这三种腐蚀试验方法进行简要地介绍。

(1) 实验室试验

为研究实际生产中已发生或可能发生的腐蚀问题及有关理论问题,在实验室有目的地将金属试样在人造的受控制的介质条件下进行腐蚀试验。它具有的优点是:①充分利用实验室测试仪器及控制设备的严格精确性;②试样的大小和形状可以自由选择;③可以严格地分别控制各个影响因素;④试验周期较短;⑤试验结果的重现性较好。

实验室试验适宜进行金属材料、保护涂层或缓蚀剂的优劣评选;也可以用于预测金属材料在实际条件下的耐蚀性或有关防护方法对金属的保护效果;还可以进行金属腐蚀机理研究等。实验室试验又可分为模拟试验和加速试验两种。

1) 实验室模拟试验

这是一种模拟现场腐蚀条件的长期试验。在实验室的小型模拟装置中,尽可能精确地人工模拟自然界或工业生产中所遇到的介质和条件,或是在专门规定的介质或条件下进行试验。这种方法在某种程度上往往优于实际条件下的现场试验。因为现场条件的偶然变化会使试验结果可能不够稳定,而实验室小型模拟装置中的试验条件则容易控制、观察和保持,试验结果的重现性也较好。

为了获得准确的试验数据,实验室模拟试验必须尽量模拟金属材料的真实使用条件。但是实际环境的重现一般是很困难的,所以有时不得不忽略几个环境因素,这就要求对现场条件下的腐蚀类型、腐蚀机理及腐蚀规律要有清楚的基本认识。实验室模拟试验方法的缺点是试验周期长,费用较高。

2) 实验室加速试验

腐蚀破坏在多数情况下是一个缓慢的过程，通常需要几个月或几年甚至更长的时间才能导致最终的破坏。若实验室中也按照这样长的周期进行试验，不利于解决生产实际中的腐蚀问题。因此，要求腐蚀试验能在较短的时间内反映出金属材料发生某种腐蚀倾向或几种材料在指定条件下的优劣次序，这也是加速试验的目的。该方法一般只能给出定性的结果，用于筛选材料和检验产品质量。

制定加速腐蚀试验方案的原则是：只能强化一个或少数几个控制因素，一般不引入实际腐蚀条件下并不存在的因素，也不能因为引入了加速因素而改变实际条件下原来的腐蚀机理，否则会从不正确的试验得出错误的结论。

实验室试验并不总是能正确地表征金属构件在实际应用条件下的真实腐蚀行为，因为两者之间存在着许多重要差别，例如，金属试样与实物的形态差别，腐蚀介质的组分差别、流动状态差别、几何尺寸上的差别、腐蚀几率的差别等。由于这些原因，一些重要的试验结果和结论，通常需要在实验室试验的基础上，进一步进行试验或实物试验来验证。

(2) 现场挂片试验

把专门制备的金属试片置于实际应用条件下进行试验，称之为现场挂片试验。这种方法可用于预测材料的使用寿命，检验实验室试验结果的可靠性等，这种方法解决了实验室试验介质很难完全模拟实际介质状态的困难。现场试验的最大特点就是环境的真实性，其腐蚀介质和试验条件与实际使用情况是严格相同的。试验结果比实验室可靠，试验本身比较简单方便。

现场试验方法也有它的缺点。现场试验中的环境因素无法控制，腐蚀条件变化较大，试验周期较长，试样容易丢失，试验结果的重现性也较差。现场试验中所用专门制备的试片与实物状态之间同样存在很大的差异，例如，金属构件中可能存在应力状态、异种金属接触状态、缝隙状态、焊接状态等，在小试片中是不可能完全模拟的，而这些因素都对腐蚀行为有着重要影响。因此，现场试验结果仍不足以作出重要结论，也需要进一步作实物试验。

(3) 实物应用试验

实物应用试验是将试验的金属材料制成实物部件、设备或小型试验性装置，在实际应用的条件下进行腐蚀试验。实物试验真实地模拟了实际使用金属材料的状态及环境介质状态，是所研究金属材料耐蚀性能的最终考验。但是实物试验周期很长，短期内一般不会产生明显的腐蚀变化；制作实物所需材料甚多，费用较高；试验过程中需要投入一定的人力，相关人员对试验情况要进行全面跟踪。因为在出现差错的情况下再重复一次试验是极其不易的，所以通常在进行实物试验之前必须先进行实验室试验和现场挂片试验。

以上三种试验方法用途各有不同，也各有利弊。要根据不同的目的和要求加以选择、采用。有时，实验室结果已足以解决问题，但有时则必须顺序地经过这三种试验才能予以肯定。

1.4 炼油厂典型腐蚀类型

石油主要由烷烃、环烷烃和芳香烃等组成，在炼制它的过程中，石油本身对金属设备不产生腐蚀。若石油中含无机盐、硫化物、氮化物、有机酸等杂质，尽管这些杂质含量很少，却对设备有很大的危害。因为它们加工过程中有些本身为腐蚀性介质，另一些会在加工过程中转化为腐蚀性介质。此外，在炼制过程中加入氢气、溶剂及酸碱化学药剂也会形成

腐蚀介质。这些腐蚀介质在加工过程中高温、高压的苛刻环境下，会与金属材料发生较强的腐蚀反应，造成过程设备的加速腐蚀，直接影响炼油装置的安全、稳定、长周期运行。炼油厂生产过程中的腐蚀环境和类别是多种多样的，几乎无处不存在各种类型和不同程度的腐蚀问题。下面只简要地介绍炼油厂常见的硫腐蚀和环烷酸腐蚀。

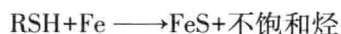
(1) 硫化物腐蚀

原油中的硫包括单质硫、硫化氢、硫醇、硫醚、噻吩、硫茂、多硫化物等。一般将原油中存在的硫分为活性硫和非活性硫，单质硫、硫化氢和低分子硫醇能直接与金属作用而引起设备的腐蚀，统称为活性硫；其余不能直接与金属作用的硫化物统称为非活性硫。非活性硫在高温、高压、催化剂的作用下不断向活性硫转变。在含硫原油的加工过程中，原油中的硫化物与氧化物、氯化物、氮化物、氰化物、环烷酸和氢气等腐蚀介质相互作用，形成了多种含硫腐蚀环境。因此，硫的腐蚀不仅存在于一次加工装置中，也存在于二次加工装置中，甚至延伸到下游的化工装置中，可以说硫腐蚀的问题贯穿炼油的全过程。

1) 高温硫腐蚀

高温硫化物的腐蚀环境是指 240℃ 以上重油部位硫、硫化氢、硫醇形成的腐蚀环境。典型的高温硫化物腐蚀环境存在于蒸馏装置的常、减压塔的下部及塔底管线，常压重油和减压渣油换热器，常、减压炉辐射室炉管等；催化裂化装置主分馏塔的下部及高温侧线和分馏塔进料段、人字挡板、油浆抽出线等；延迟焦化装置主分馏塔的底部、蜡油段、柴油段及分馏塔相应的高温重油管线、焦化炉前的原料油管线、焦化炉炉管等。在加氢裂化和加氢精制等临氢装置中，由于 H_2 的存在加速了 H_2S 的腐蚀，在 240℃ 以上形成高温 H_2S+H_2 腐蚀环境，腐蚀主要发生于加氢裂化装置的反应器及高压换热器、加氢脱硫装置的反应器及催化重整装置原料精制部分的石脑油加氢精制反应器等。

①高温硫腐蚀机理 在高温条件下，活性硫与金属直接反应，腐蚀形貌为均匀腐蚀，其中硫化氢的腐蚀性很强。化学反应如下：



高温硫腐蚀速率的大小与总硫量有关系，但主要取决于原油中活性硫的含量。

②高温硫腐蚀影响因素

a. 温度的影响 当温度升高时，一方面促进了硫、硫化氢、硫醇等与金属的化学反应，同时又加速了原油中非活性硫的热分解。原油中所含的某些硫化物，在 240~340℃ 时开始分解成硫化氢，随着温度的升高，对设备的腐蚀加剧。特别在 340~400℃ 时，硫化氢开始分解出活性 S 和 H_2 ，腐蚀继续加速。温度在 426~430℃ 时，硫对设备的腐蚀最严重。当温度高于 480℃ 时，硫化氢近于完全分解，腐蚀率开始下降。

b. 流速的影响 介质流速增加，腐蚀速率提高。因为介质流速越高，金属表面上的硫化铁产物保护膜越易被冲刷脱落，破坏了 FeS 薄膜对金属的保护作用。随着界面的不断更新，会使金属的腐蚀进一步加剧。

c. 环烷酸的影响 环烷酸形成可溶性的腐蚀产物，而硫化氢的腐蚀产物不溶于油，当两者的腐蚀作用同时进行，若含硫量低于某一临界值时，其腐蚀情况加重。即环烷酸破坏了硫化氢腐蚀产物，生成可溶于油的环烷酸铁和硫化氢，使腐蚀继续进行。若硫含量高于临界值时，硫化氢在金属表面生成的 FeS 保护膜则减缓了环烷酸的腐蚀作用。

2) 低温硫腐蚀

原油中存在的硫以及有机硫化物在不同条件下分解生成的 H_2S 等活性硫，与原油炼制过程中生成的 HCl 、 NH_3 、 CO_2 等腐蚀性介质和因生产需要加入的乙醇胺、糠醛、水等腐蚀介质共同形成腐蚀性环境，在装置的低温部位，特别是气液相变部位造成严重的腐蚀。典型的低温硫腐蚀环境、炼油装置及部位见表 1-1-2。

表 1-1-2 低温硫腐蚀环境及部位

腐 蚀 环 境	装置及腐蚀部位	温度/ $^{\circ}\text{C}$	腐 蚀 形 态
$\text{HCl-H}_2\text{S-H}_2\text{O}$ 型	常减压蒸馏装置塔顶及冷凝冷却系统	<120	碳钢为均匀腐蚀；0Cr13 为点蚀；奥氏体不锈钢为氯化物应力腐蚀开裂
$\text{HCN-H}_2\text{S-H}_2\text{O}$ 型	催化裂化装置吸收稳定系统	$40\sim 50$	碳钢为均匀腐蚀、氢鼓泡及硫化物应力腐蚀开裂；奥氏体不锈钢为硫化物应力腐蚀开裂
$\text{RNH}_2(\text{乙醇胺})-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{S-H}_2\text{O}$ 型	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	>90	在碱性介质下，由 CO_2 及胺引起的应力腐蚀开裂和均匀减薄
$\text{NH}_4\text{Cl-NH}_4\text{HS}$	加氢精制、加氢裂化装置中反应流出物空冷器	NH_4Cl 结晶温度为 210 ； NH_4HS 结晶温度为 121	电化学垢下腐蚀，形成坑蚀，最终形成穿孔
$\text{CO}_2-\text{H}_2\text{S-H}_2\text{O}$ 型	气体脱硫装置的溶剂再生塔顶及冷凝冷却系统	$40\sim 60$	碳钢为均匀腐蚀、氢鼓泡及焊缝应力腐蚀开裂；奥氏体不锈钢为焊缝出现应力腐蚀开裂
$\text{H}_2\text{S-H}_2\text{O}$ 型	液化石油气球罐、轻油罐顶部、气柜、加氢精制装置后冷器内浮头螺栓等部位		碳钢为均匀腐蚀、氢鼓泡及焊缝硫化物应力腐蚀开裂

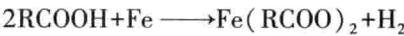
(2) 环烷酸腐蚀

1) 环烷酸的性质

环烷酸是原油中有机酸的总称，其通式为 RCH_2COOH 。在原油中有 1500 多种不同结构的环烷酸。环烷酸是一种较难挥发的黏稠液体，相对分子质量在 $200\sim 700$ 范围变化。环烷酸不溶于水，易溶于油品、乙醚、苯等有机溶剂。环烷酸是非常复杂的混合物，因相对分子质量不同，这些环烷酸沸点也不同。在蒸馏过程中，沸点不同的环烷酸将在设备不同的部位富集，形成具有腐蚀性的非水电解质，从而造成该部位的腐蚀。表征原油中环烷酸浓度的指标是酸值，所谓的酸值是指中和 1g 原油所需氢氧化钾的毫克数 (mgKOH/g)。

2) 环烷酸腐蚀机理

环烷酸在原油加工过程中，随原油一起被加热、蒸馏，并随与之沸点相同的油品冷凝且溶于其中，从而造成该馏分对设备材料的腐蚀。环烷酸与钢铁材料的腐蚀反应为：



$\text{Fe}(\text{RCOO})_2$ 是一种油溶腐蚀产物，它易从金属表面解离下来，使腐蚀向纵深发展。

3) 环烷酸在炼油装置中产生的部位及形态

以辽河油田某炼油厂为例，环烷酸对常、减压设备重点易腐蚀部位见图 1-1-1。由于环烷酸腐蚀形成的环烷酸铁是油溶性的，再加上介质的流动，环烷酸腐蚀的金属表面光滑无

垢。在原油的高温、高流速区域，环烷酸腐蚀呈顺流向产生带锐角的沟槽，在低流速区域，腐蚀部位呈尖锐的凹坑状。

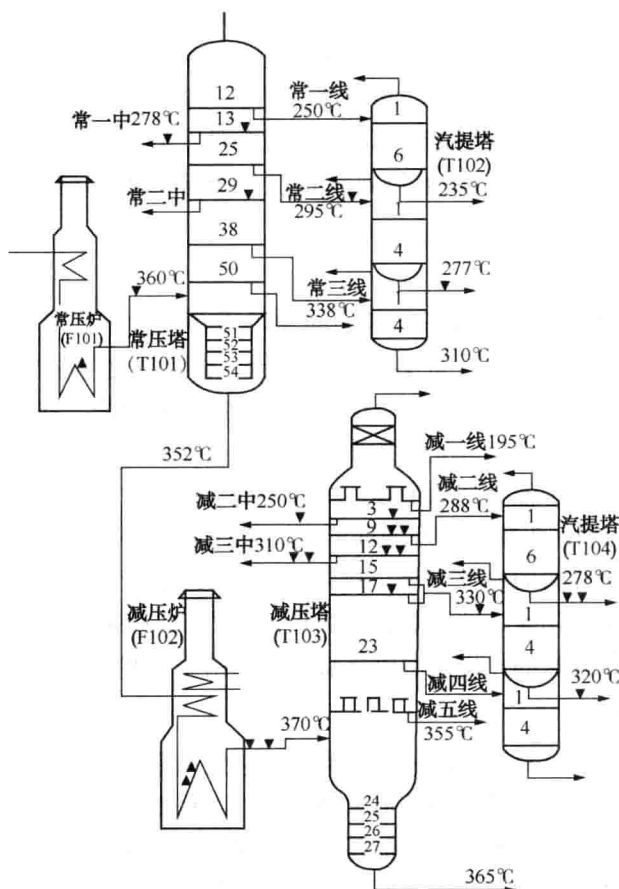


图 1-1-1 炼油设备易受环烷酸腐蚀的部位

“▼”和“▲”为易腐蚀部位。

4) 环烷酸腐蚀的影响因素

a. 酸值的影响 在一定温度下, 金属的腐蚀速率与环烷酸在原油中的含量有关。经验表明, 在一定的温度范围内, 腐蚀速率和酸值之间存在一临界值, 高于此值, 腐蚀速率明显加快。一般认为原油中的酸值大于或等于 0.5mgKOH/g 时, 就能引起蒸馏装置某些高温部位发生环烷酸腐蚀, 酸值越高, 腐蚀越严重。

b. 温度的影响 环烷酸腐蚀的温度范围大致为 220~400℃。在 270~280℃ 及 350~400℃ 这两个温度段, 会产生最强烈的环烷酸腐蚀。

c. 流速的影响 流速和流态是影响环烷酸腐蚀非常重要的因素。流速越高，腐蚀速度越快。在高流速的情况下，即使酸值在很低的水平下（0.3mgKOH/g），对碳钢仍有很高的腐蚀速率。特别在有阻碍液体流动而引起流态变化的部位，如弯头、热电偶套管、泵壳等处，环烷酸腐蚀更为严重。

d. 硫含量的影响 原油中的硫含量的高低也影响环烷酸腐蚀。高温下 H_2S 与钢铁表面反应生成 FeS 保护膜, 虽然它不能完全阻止环烷酸的腐蚀, 但可减缓环烷酸的腐蚀作用。