



## 设备腐蚀与防护

# 第八章 典型炼油及石化装置的腐蚀与防护

2012-9-14

1



## 第一节 常减压装置

### 概述

- 常减压装置工艺流程
- 工作介质（腐蚀介质）
- 腐蚀形式
- 防腐蚀方法

2012-9-14

2

## 第一节 常减压装置

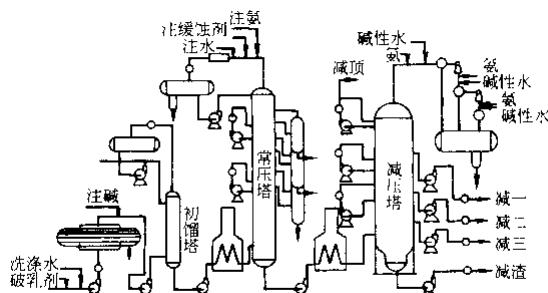


图 8-1 常减压蒸馏装置流程图

2012-9-14

3

## 第一节 常减压装置

### 1. 介质的腐蚀特性

#### 原油及其性质

多组分混合物: 烃类 (烷烃、环烷烃和芳香烃)

+ 非烃类 (少量的氧、硫、氮化合物)

环烷酸、苯酚和脂肪酸等属于含氧化合物, 是极性物质;

硫醇、硫醚和噻吩等是石油中除元素硫和硫化氢以外的含硫化合物;

吡咯、吡啶、喹啉、吲哚和咔唑等杂环化合物属于含氮化合物;

胶质沥青质是高分子杂环的氧、硫、氮化合物。

2012-9-14

4



## 第一节 常减压装置

### 1. 介质的腐蚀特性

#### 原油及其性质

化学元素: 碳 83%-87%

氢 11%-14%

硫、氮、氧 1%-4%

少量金属元素

性质指标: 密度、粘度、馏程、凝点、含蜡量、沥青质、胶质、残碳值、水分、含盐量、闪点、灰分、机械杂质等。

2012-9-14

5



## 第一节 常减压装置

#### 原油腐蚀性强弱的初步判定

##### ➤ 盐含量

直接影响原油腐蚀性的强弱。盐量越低越好，脱盐处理。

无机氯化物盐类，如氯化钠、氯化镁、氯化钙等，

氯化镁、氯化钙在原油加工过程中易受热分解产生氯化氢，氯化氢溶于水会形成了腐蚀性很强的盐酸。

2012-9-14

6



## 第一节 常减压装置

### 原油腐蚀性强弱的初步判定

► 硫含量

$S < 0.1\%$  为超低硫原油，

$0.1\% - 0.5\%$  为低硫原油，

$S > 0.5\%$  为高硫原油。

有机硫化物主要以硫醇、硫醚、噻吩等形式存在；

硫化氢；

元素硫；

活性硫化物：元素硫，硫化氢，硫醇

中性硫化物：硫醚，噻吩。高温下可分解产生活性硫化物。

含硫量越高腐蚀性越大。

2012-9-14

7



## 第一节 常减压装置

### 原油腐蚀性强弱的初步判定

► 酸值

酸值单位是  $\text{mg(KOH)} / \text{g(油)}$ ，

酸度的单位是  $\text{mg(KOH)} / \text{mL(油)}$ 。

表示原油中含有的脂肪酸-环烷酸量的多少。

酸值越高，腐蚀性越强。

2012-9-14

8

## 第一节 常减压装置

### 原油腐蚀性强弱的初步判定

#### ► 含氮量

含氮量的高低表示原油中氮化物的多少。

碱性和非碱性氮化物两种。碱性氮化物有吡啶、喹啉等；非碱性氮化物有咔唑、吡咯等。

非碱性的含氮的金属化合物。

氮化物低温下较安定。

深度加工中，在催化裂化、热裂化和焦化装置中，甚至在临氢操作中，由于温度较高或受催化剂作用的影响，氯化合物中的氮可能释放出来，生成氨( $\text{NH}_3$ )或氰化氢( $\text{HCN}$ )，可能造成二次加工装置中分馏塔顶及解吸和冷凝系统的腐蚀。

2012-9-14

9

## 第一节 常减压装置

### 常减压装置中常见的腐蚀介质

#### 1.1 氯化物

主要存在油田水中，包括氯化钠（约占70%）、氯化镁和氯化钙（约占30%）。

不易受热水解

易受热水解产生HCl

2012-9-14

10

## 第一节 常减压装置

### 1.1 氯化物

#### ➤形成的腐蚀介质

HCl为挥发性酸，在蒸馏过程中随同原油中的轻馏分及水分一起挥发，冷凝，形成pH值低的具有强烈腐蚀性的富含盐酸冷凝液。

#### ➤受腐蚀的设备

常减压装置塔顶部、冷凝冷却器、空冷器、塔顶管线

#### ➤腐蚀程度

常压塔顶碳钢空冷器的最大腐蚀穿孔速度：5.5mm/a

管壳式冷凝器的管束腐蚀穿孔速度：15mm/a

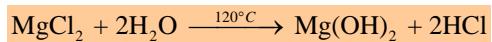
2012-9-14

11

## 第一节 常减压装置

### 1.1 氯化物

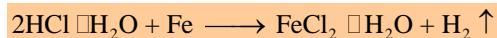
#### ➤受热水解反应



#### ➤氯化氢遇水形成腐蚀性强的盐酸



#### ➤碳钢点蚀



2012-9-14

12



## 第一节 常减压装置

### 1.1 氯化物

➤ 低温或高pH值时， $\text{FeCl}_2$ 与原油中的 $\text{H}_2\text{S}$ 发生可逆反应



➤ 无水、氯化氢存在时，硫化氢在钢铁表面生成保护膜



➤ 有氯化氢存在时，保护膜被破坏



上述过程反复循环，加速碳钢设备腐蚀。

2012-9-14

13



## 第一节 常减压装置

### 1.1 氯化物

➤ HCl 量随原油含盐量高低而变。

➤ 原油的脱盐可减少氯化氢量。

➤ 原油的酸值及杂质影响 HCl 的生成量。

➤ 原油中的酸性物质(如环烷酸)和某些重金属化合物，可促进氯化物水解。

2012-9-14

14



## 第一节 常减压装置

### 1.2 含硫化合物

#### 含硫量的影响

- 原油中的总含硫量与腐蚀性能之间无精确关系。
- 活性硫化物参与腐蚀反应： $H_2S$ 、单质硫、硫醇等及易分解为硫化氢的硫化物。
- 原油中硫化物的腐蚀类型比原油总含硫量更重要。

2012-9-14

15



## 第一节 常减压装置

### 1.2 含硫化合物

#### 温度的影响

- 硫化物的腐蚀作用与温度直接相关。
- 一些硫化物对热不稳定。
- 元素硫、硫化氢可相互转化。
- 低温硫化氢腐蚀为主，高温元素硫腐蚀为主。

2012-9-14

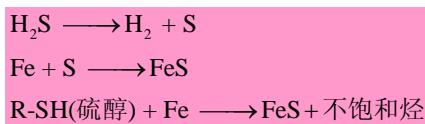
16

## 第一节 常减压装置

### 1.2 含硫化合物

#### 温度的影响

- ①  $t \leq 120^{\circ}\text{C}$ , 无水则无腐蚀; 含水, 轻油部位  $\text{H}_2\text{S} - \text{H}_2\text{O}$  腐蚀。
- ②  $120^{\circ}\text{C} < t \leq 240^{\circ}\text{C}$ , 设备无腐蚀。
- ③  $240^{\circ}\text{C} < t < 340^{\circ}\text{C}$ , 硫化氢生成, 随温度升高设备腐蚀加重。
- ④  $340^{\circ}\text{C} < t < 400^{\circ}\text{C}$ , 硫化氢分解。



$\text{FeS}$ 为保护膜, 但有酸存在时会破坏保护膜, 强化了硫化物腐蚀

2012-9-14

17

## 第一节 常减压装置

### 1.2 含硫化合物

#### 温度的影响

- ⑤  $426^{\circ}\text{C} < t < 430^{\circ}\text{C}$ , 高温硫腐蚀。
- ⑥  $t > 480^{\circ}\text{C}$ , 硫化氢近乎完全分解, 腐蚀率降低。
- ⑦  $t > 500^{\circ}\text{C}$ , 高温氧化腐蚀。

2012-9-14

18

## 第一节 常减压装置

### 1.3 有机酸

环烷酸：原油酸值在 $0.5\text{mg(KOH) / g(油)}$ 以上即能引起显著的环烷酸腐蚀。在 $220^{\circ}\text{C}$ 以下环烷酸不发生腐蚀，随温度上升，腐蚀逐渐增加， $270\text{-}280^{\circ}\text{C}$ 腐蚀速度最大。在高流速部位特别显著，如加热炉出口、塔的进料口附近等。

少量的低分子脂肪酸：在常减压塔顶及其冷凝冷却设备中产生电化学腐蚀，程度轻微。

2012-9-14

19

## 第一节 常减压装置

### 1.4 氧、二氧化碳、水

- 游离的氧、二氧化碳和水因受热而逸出，在冷凝冷却系统形成了氢去极化腐蚀和氧去极化腐蚀。
- 高温部位，含氧化合物热分解产生氧、二氧化碳和水蒸气，存在着氧及二氧化碳的高温气化腐蚀。
- 工业用水形成各种腐蚀环境。
  - a) 常减压塔顶冷凝系统设备氯化氢-硫化氢-水的严重电化学腐蚀；
  - b) 催化吸收稳定系统硫化氢-水的低温硫化氢应力腐蚀开裂；
  - c) 冷却设备水的电化学腐蚀以及油罐的罐底水垫腐蚀等。
- 无水时，轻微的化学腐蚀。

2012-9-14

20



## 第一节 常减压装置

### 2. 主要腐蚀形式

#### 腐蚀环境

低温型：温度低于230℃且有液体水存在的环境；

常减压装置的初馏塔和常、减压塔的顶部（顶部5层塔盘以上部位）及其塔顶冷凝冷却器系统。

高温型：温度在240~500℃之间。

硫化物和环烷酸腐蚀， $S-H_2S-RSH-(RCOOH)$ 介质环境，集中在常压炉及出口转油线、常压塔、减压炉、减压转油线、减压塔等部位。

2012-9-14

21



## 第一节 常减压装置

### 2. 主要腐蚀形式

#### 腐蚀形式

➤ 均匀腐蚀：常见 $HCl-H_2S-(SOx)-H_2O$ 腐蚀环境；

碳钢均匀减薄。如常压塔顶及塔内构件、减压塔顶及塔内构件、塔顶系统冷凝冷却器等碳钢制成的部件，腐蚀率最高可达5mm/a。

常减压装置的高温环境中(设备壁温高于250℃)，高温硫腐蚀也是均匀腐蚀。常减压塔的下部、进料段、加热炉管、转油线等部位。

➤ 点蚀：常见 $HCl-H_2S-(SOx)-H_2O$ 腐蚀环境；

常压塔塔顶321不锈钢塔盘浮阀，常减压塔内其他构件。

2012-9-14

22



## 第一节 常减压装置

### 2. 主要腐蚀形式

#### 腐蚀形式

➢ SCC: 低温系统的硫化物、氯化物SCC。

➢ 高温环烷酸腐蚀: 柴油、润滑油中;

常减压装置的减二、减三线腐蚀严重，在220℃以下时，腐蚀不大，随温度的升高腐蚀速度逐步增大。280℃以上时，温度每升高55℃，环烷酸对碳钢和低合金钢的腐蚀速度增加三倍，直到385℃时为止。高于350℃时有H<sub>2</sub>S的影响而加剧，之后温度升高腐蚀速度下降。

环烷酸腐蚀特征为表面光滑无垢，流速低时能形成尖锐的孔洞，流速高时能产生与液流同向的沟槽。

2012-9-14

23



## 第一节 常减压装置

### 2. 主要腐蚀形式

#### 腐蚀形式

➢ 露点腐蚀:

有水存在时，烟气温度低于烟气露点时，烟气中的SO<sub>2</sub>和SO<sub>3</sub>生成亚硫酸或硫酸，对金属产生电化学腐蚀。

如常减压装置的加热炉炉管、空气预热器的低温部位等。

2012-9-14

24



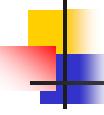
## 第一节 常减压装置

### 3. 典型设备防腐方法分析

- 腐蚀概况：腐蚀部位、腐蚀形态等
- 腐蚀原因分析：调查原料、产品、工艺操作条件、设备状况
- 防腐蚀措施：调整工艺操作条件，介质处理，选择合适的材质等

2012-9-14

25



## 石化装置典型腐蚀与防护

- 以石化工业为例，典型的装置有：常减压、催化裂化、硫磺回收、常压重油加氢脱硫、重整加氢、循环水系统以及油气输送管道等。这些装置中，由于介质的复杂性，其腐蚀特性、腐蚀形态和腐蚀机理也各有不同。

2012-9-14

26



## 石化装置典型腐蚀与防护

- 低温HCl-H<sub>2</sub>S-H<sub>2</sub>O、H<sub>2</sub>S-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O、低温湿硫化氢、烟气、连多硫酸等介质体系中，常减压、重整加氢、脱硫、催化裂化、循环冷却水装置及管线的主导失效模式为应力腐蚀开裂。
- 高温硫介质体系中，常减压装置的主导失效模式为均匀腐蚀。
- 高温环烷酸、烟气介质体系中，常减压、催化裂化装置的主导失效模式为冲蚀。

2012-9-14

27



## Thank you!

2012-9-14

28