

Z
N 1793
2

石油炼制设备的腐蚀与防护

一九七三年燃化部炼厂设备防腐学习班技术资料汇编



燃化部炼厂设备防腐学习班

一九七三年六月



毛主席语录

我们必须打破常规，尽量采用先进技术，在一个不太长的历史时期内，把我国建设成为一个社会主义的现代化的强国。

中国人民有志气、有能力，一定要在不远的将来，赶上和超过世界先进水平。

社会的财富是工人、农民和劳动知识分子自己创造的。只要这些人掌握了自己的命运，又有一条马克思列宁主义的路线，不是回避问题，而是用积极的态度去解决问题，任何人间的困难总是可以解决的。



前 言

随着我国社会主义革命和建设的发展，石油工业也在突飞猛进地向前发展，显然设备防腐工作也日益受到重视。大量生产实践告诉我们，搞好设备防腐，不仅有利于安全生产，还能大大降低成本，节约大量钢材，对促进石油化工生产的发展具有十分重要的意义。特别是在加工含硫原油时，设备的腐蚀是很严重的，不仅造成人力、物力的浪费，同时因腐蚀造成生产周期短及产品质量下降等，使生产处于不正常状态，甚至造成设备爆炸、着火事故，严重地威胁着生产和人身安全。

在毛主席无产阶级革命路线指引下，在批林整风运动的推动下，几年来，全国各炼厂在有关科研单位的紧密配合下，在开展设备防腐工作中，取得了很大进展，新的防腐材料和方法不断涌现，防护技术正在迅速提高。特别是对炼制高含硫原油的设备腐蚀与防护工作已经引起许多单位的重视，并做了很多工作，积累了一些经验，取得了一定的防腐效果。为了加强企业管理，搞好炼厂设备防腐工作，特将各单位积累的丰富经验分类汇编成册，其内容主要有炼油生产的腐蚀情况及原因分析、工艺性防腐措施、缓蚀剂的合成及其应用、耐蚀新钢种、腐蚀观测方法、水质稳定、国外炼厂防腐情况等，仅供各有关单位参考。

为了适应石油工业大发展的新形势需要，我们还要继续加强设备防腐工作，通过学习和交流经验，把炼厂防腐工作大大向前推进，为实现提高设备完好率，保证安全生产及实现长周期运转而努力，为迅速发展我国的石油工业创造更多的条件，作出更大的贡献！

编 者 的 话

根据“部一九七二年南京设备维护现场会议”要求的精神，为提高炼厂设备完好率，保证安全生产及促进炼厂设备防腐工作的开展，燃化部于一九七三年六月二十日至七月四日在山东胜利石油化工总厂炼油厂举办了全国炼油厂设备防腐学习班。

学习班以路线斗争为纲，不仅研究了炼厂设备腐蚀机理和规律，还交流了炼厂设备防腐蚀工作的经验，并组织现场参观和实物、图片展览；会议还交流了四十余份技术资料。为了学先进，找差距，交流经验，推广成果，进一步推动炼厂设备防腐工作的深入开展，学习班委托山东胜利炼油厂和兰化公司化工机械研究所负责对学习班收到的技术资料进行汇编。并请兰州人民印刷厂和山东淄博印刷厂负责制版与印刷，他们给予我们工作很大支持，在此，仅向上述两单位表示谢意。最后应该说明：由于编者水平所限，加之时间紧迫，不妥之处可能不少，希望各级领导及广大职工提出批评指正。

山东石油化工总厂炼油厂

兰化公司化工机械研究所 一九七三年八月

b742/07

A 842737



目 录

一、炼厂设备腐蚀情况及原因分析

大庆原油对我厂炼油设备的腐蚀	大庆石油化工总厂 (1)
炼制含硫原油设备腐蚀规律	山东胜利炼油厂 (14)
独山子炼厂腐蚀情况调查小结	独山子炼油厂 (23)
我厂常减压装置腐蚀情况	上海炼油厂 (40)
炼厂设备腐蚀过程及原因分析	华东石油学院 (44)

二、炼厂工艺性防腐措施

炼厂设备工艺性防腐	山东胜利炼油厂 (53)
我厂电脱盐情况简介	玉门炼油厂 (70)
油罐注氮防腐试验小结	四川石油炼制研究所、山东胜利炼油厂 (77)
原油的破乳和破乳剂	山东化学石油研究所 (82)

三、缓蚀剂的合成及其应用

炼厂高效缓蚀剂研究试制报告	茂名石油公司 (87)
“4502”炼厂缓蚀剂现场使用试验总结	茂名石油公司、胜利炼油厂 (105)
“7019”、“1017”缓蚀剂的合成和使用	四川石油炼制研究所 (110)
用脂肪酸合成酰胺缓蚀剂的研究	兰州炼油厂 (127)
兰 4—A 缓蚀剂的合成、性能及应用总结	兰州化工机械研究所 (132)
缓蚀剂的使用和工业评定	山东胜利炼油厂 (145)

四、新钢种在炼厂中的应用

钢材渗铝及使用情况简介	兰州石油机械研究所 (157)
新钢种工业挂片试验总结	南京石油化工厂 (170)
低合金钢在炼厂中工业挂片试验小结	鞍钢钢铁研究所 (181)
低合金钢及渗铝钢的试验与应用小结	山东胜利炼油厂 (192)
15Al ₃ Mo WTi 无铬抗硫耐蚀钢	北京钢铁研究院 (202)

五、腐蚀观测方法

腐蚀观测方法	山东胜利炼油厂 (220)
电阻腐蚀探针及其应用	兰州炼油厂 (226)
电阻腐蚀探针在我厂的应用	山东胜利炼油厂 (234)
氢渗透率的测定试验	抚顺石油三厂 (242)

真空加热定氢法	抚顺石油三厂 (244)
冷凝水分析方法	山东胜利炼油厂 (247)
冷凝水中铁离子和氯离子含量的测定	南京石油化工厂 (249)

六、水质稳定

循环冷却水水质稳定试验小结	山东胜利炼油厂 (255)
防止循环水腐蚀的试验总结	大庆石油化工总厂 (269)

七、国外炼厂防腐情况

国外炼厂防腐情况	茂名石油公司、兰州炼油厂、兰州化工机械研究所 (285)
循环冷却水与一次冷却水的水质稳定	山东胜利炼油厂 (316)

八、其它

海水冷却槽阴极保护工作报告	大连石油七厂 (323)
钛镀铂工艺的研究	福建催化电化研究所 (333)
移动式筛砂喷砂机	大连石油七厂 (335)
SF—2 型恒电位仪	上海东风电容器厂 (339)
炼厂设备防腐蚀学习班技术总结	学习班 (343)
炼油厂设备防腐学习班情况简报	部炼油化工组 (363)

大庆原油对我厂炼油设备的腐蚀

大庆石油化工总厂

我厂是一九六三年十月投产的，当时只有一套常减压、热裂化二套主要装置。建厂十年来，先后有二套常减压、催化裂化、延迟焦化、铂重整、加氢裂化等十几套装置投入生产。我厂生产用的原油始终是大庆原油。大庆原油的主要性质见表1，

大庆原油主要性质

表1

分析项目	比重 (50/4℃)	粘度 (E50)	凝点 (℃)	含蜡量 (%重)	硫分 (%重)	酸值 毫克KOH/克油	含盐量* (毫克/升)
分析结果	0.8409	23.79	23	28.7	0.15	0.01	2.97—11.8

*含盐量为一九七二年分析数据

从表1（一九六二年混合油样评价结果）看出，大庆原油含蜡量高、凝点高、粘度大、含硫量低、含盐量低、酸值低，是属于一种重质石蜡基原油。

大庆原油含硫含盐都不高，但通过十年来炼油设备运转及腐蚀情况检查，大庆原油在炼制过程中，油品对塔、容器、冷换设备、工艺管线以及全厂性油管线、全厂性油罐等设备，仍有较普遍的腐蚀存在。

据我厂一九六五年以来对一套常减压、二套常减压、热裂化、催化裂化、延迟焦化、铂重整等主要装置的设备腐蚀情况检查，据不完全统计，仅冷换设备、管线、油罐顶，由于腐蚀严重而更换，消耗钢材达675.475吨。

一、大庆原油对炼油设备的腐蚀

大庆原油在加工过程中，对炼油设备的腐蚀，是较普遍存在的。下面重点把我厂一套常减压、二套常减压、热裂化、催化裂化、延迟焦化、铂重整等主要装置的塔、容器、冷换设备、工艺管线及全厂性油管线、全厂性油罐的腐蚀情况介绍如下：

（一）塔：

各装置塔的腐蚀，由表2可以看出，除常减压装置的常压塔顶和热裂化装置的裂化分馏

塔 腐 蚀 情 况 表

设 备 名 称	材 质	介 质	一套常减压装置		二套常减压装置		热裂化装置		催化裂化装置		延迟焦化装置		铂重整装置	
			部位	腐蚀速度(毫米/年)	部位	腐蚀速度(毫米/年)	部位	腐蚀速度(毫米/年)	部位	腐蚀速度(毫米/年)	部位	腐蚀速度(毫米/年)	部位	腐蚀速度(毫米/年)
初馏塔(塔1)	A ₃	汽油; 顶102—105℃	顶部塔壁	0.044										
			底部塔壁	0.002										
常压塔(塔2)	A ₃	汽油; 顶94—95℃	顶部塔壁	不明显										
初馏塔(塔1)	A ₃ F	汽油; 顶102—105℃	顶部塔壁		0.40									
常压塔(塔2)	A ₃ F	汽油; 顶95℃	顶部塔壁		1.52									
裂化分馏塔(塔3)	A ₃	170℃馏分; 380℃				第7—11层塔盘 及全部侧塔盘	2.0							
稳定塔(塔5)	A ₃	汽油; 顶60℃				中部塔壁	0.106							
吸收塔(塔302)	A ₃	汽油、气体; 顶50℃						上部塔壁	0.67					
稳定塔(塔303)	A ₃	汽油; 189℃						27层塔盘 处塔壁	0.41					
柴油吸收塔(塔4)	A ₃ F	柴油; 顶35℃										顶部塔壁	0.063	
												下部塔壁	0.033	
吸收解吸塔(塔5)	A ₃ F	汽油; 顶50℃										顶部塔壁	0.1	
												塔顶	0.117	
												塔头	0.117	
												下部塔壁	0.05	
脱丁烷塔(塔6)	A ₃	气体; 顶70℃										顶部塔壁	0.183	

续表 2

塔 腐 蚀 情 况 表

设备名称	材 质	介 质	一套常减压装置		二套常减压装置		热裂化装置		催化裂化装置		延迟焦化装置		铂重整装置	
			部位	腐蚀速度(毫米/年)	部位	腐蚀速度(毫米/年)	部位	腐蚀速度(毫米/年)	部位	腐蚀速度(毫米/年)	部位	腐蚀速度(毫米/年)	部位	腐蚀速度(毫米/年)
预分馏塔(塔101)	A ₃	汽油; 顶66—70℃									下部塔壁	0.083	塔顶壁西侧1米处	0.33
稳定塔(塔207)	A ₃	汽油; 顶60—64℃											进料西侧	0.25
二甲苯塔(塔310)	A ₃	芳烃; 顶110—120℃											塔壁东侧至人孔	0.27
													塔壁底部至人孔2米处	0.05
													顶部塔壁	0.82
													进料口塔壁	0.581
													底部塔壁	0.47

塔第七至十一层碳钢塔盘腐蚀比较严重外，腐蚀速度分别为1.52毫米/年、2.0毫米/年。其它装置的塔都比较轻，但塔壁、塔盘，较普遍有一层很薄的腐蚀产物，分布也比较均匀，在塔壁、头盖、塔盘上还有较轻微的麻面，麻点直径比较大，但深度不大。

各装置的塔都未发现异常情况，只是热裂化装置在一九六五年大修中，发现裂化分馏塔（塔体为12CrMo衬里）第七至十一层碳钢塔盘、槽型泡帽、泡槽，从一九六三年开工，仅用了一年半的时间，全部腐蚀掉了。

由表2看出，常减压装置常压塔比初馏塔腐蚀严重；热裂化、常减压装置的塔比铂重整、催化裂化、延迟焦化装置腐蚀严重，塔的顶部比塔的底部腐蚀严重，塔的气相部位比液相部位腐蚀严重。

（二）容器：

容器的腐蚀，两套常减压装置比较严重，二套常减压装置常压塔顶汽油产品罐腐蚀严重，腐蚀速度约1.59毫米/年，在器壁上比较均匀的附着一层黑褐色片状或粉状腐蚀产物，腐蚀产物去掉以后，有麻坑状腐蚀，坑深都不大。在容器底部沉积的腐蚀产物及其它杂物，最大厚度达50毫米，几乎布满整个底部。一套常减压装置的容器也有程度不同的上述现象。

一、二套常减压装置初馏塔、常压塔顶汽油回流罐的排水管腐蚀很严重，一般情况下，使用一年左右就腐蚀穿孔，进行更换。主要是脱下的水pH值很低，为酸性水腐蚀所致。二套常减压装置常压塔顶汽油脱下的水分析数据见表3

二套常减压塔顶汽油回流罐脱下的水分析数据

表3

	介质	PH值	酸碱性
容—3	水	5.3	酸

其它装置容器腐蚀比较轻微（见表4），但容器壁上普遍都有一层较均匀的腐蚀产物及深度不大的麻点。铂重整装置除容302、303、304腐蚀较严重外，其它容器腐蚀较轻，主要是严格控制了溶剂的PH在7—8之间，防止了溶剂中有机酸的生成，减轻了容器的腐蚀。

（三）冷换设备：

冷换设备的腐蚀，在我厂是比较严重的，也是比较突出的。空气冷却器、管壳式冷却器、箱式冷却器，由于腐蚀严重而更换，消耗钢材达647.58吨。

1. 空气冷却器

我厂使用空冷器是从一九六五年七月二套常减压装置投产开始的，当时就四台，以后，在新建装置和装置检修、扩建中增加了56台。目前，空冷器总数为60台。各装置空冷器数量及使用部位见表5。

容 器 腐 蚀 情 况 表 表 4

设 备 名 称	材 质	介 质	一套常减压		二套常减压		热 裂 化		催 化 裂 化		延 迟 焦 化		铂 重 整	
			部 位	腐 蚀 速 度 (毫 米 / 年)	部 位	腐 蚀 速 度 (毫 米 / 年)	部 位	腐 蚀 速 度 (毫 米 / 年)	部 位	腐 蚀 速 度 (毫 米 / 年)	部 位	腐 蚀 速 度 (毫 米 / 年)	部 位	腐 蚀 速 度 (毫 米 / 年)
初馏塔顶回流罐(容1)	A ₃	汽油35℃	二层平台	0.78										
常压塔顶回流罐(容2)	A ₃	汽油40℃	二层平台	0.456										
初馏塔顶回流罐(容1)	A ₃	汽油55℃			小底盖	1.29								
常压塔顶产品罐(容4)	A ₃	汽油30℃			小底盖	1.59								
分馏塔顶回流罐(容-1)	A ₃	气体 汽油					头盖	0.122						
稳定塔回流罐(容302)	A ₃	液化气40℃							南头盖	0.285				
压缩机一级出口分油器(容22)	A ₃	瓦斯35℃									上头盖 东	0.45		
压缩机一级出口分油器(容24)	A ₃	瓦斯106℃									上头盖 东	0.37		
抽出芳烃罐(容303)	A ₃	芳烃液40℃											人孔 对面	0.581
回流芳烃罐(容302)	A ₃	芳烃水40℃											罐壁	0.357
循环水罐(容304)	A ₃	水40℃											罐壁	0.831

各装置空冷器数量及使用部位

表 5

使用部位	装置名称 数量(台)	一套	二套	铂重整	催化裂化	加氢裂化	总计
		常减压	常减压				
初馏塔顶汽油			4				4
常压塔顶汽油		6	8				14
分馏塔塔顶汽油					4		4
汽提塔顶芳烃				6			6
制氢部分						8	8
合成氨部分						6	6
加氢部分						10	10
分馏部分						8	8
合 计		6	12	6	4	32	60

空冷器规格型号和操作条件见表 6

各装置空冷器型号及操作条件

表 6

装置名称	名称	介 质		工 艺 条 件		型 号	管子规格 及 材 质	传热面积 (米 ²)
		管 内	管 外	入口温 度(°C)	出口温 度(°C)			
一套常减压	常顶汽油冷却器	汽油	空气	95	60—70	KRV1700/100—16—2 II	φ25×25 10°钢	100
二套常减压	初顶汽油冷却器	汽油	"	102	60—70	KRV3100/135—16—2 II	"	135
	常顶汽油冷却器	汽油	"	95	60—70	KRV1700/100—16—2 II	"	100
铂重整	回流芳烃冷却器	回流芳烃	"	120	40	KRV1700/100—16—2 II	"	100
	芳冷冷却器	芳烃	"	120	40	KRV1700/100—16—2 II	"	100
催化裂化	分馏塔顶冷却器	汽油	"	120	80	KRV1700/100—16—2 II	"	100

空冷器的腐蚀, 一套、二套常减压装置最为严重, 而常压塔顶汽油空冷器比初馏塔顶汽油空冷器严重。如二套常减压装置空冷器, 一九六五年七月投产, 在一九六六年十月发现空冷器管子渗漏, 并被迫停工处理, 到一九六七年三月空冷器管子腐蚀穿孔达36处之多, 腐蚀穿孔的部位, 多集中在距弯头200—300毫米处, 这可能是气相变液相的部位。根据我厂工业水碱度大的特点, 工人提出采用打水的方法, 中和汽油冷凝水的PH值, 以达到减轻空冷器

腐蚀。打水后，虽有一定的防腐效果，但在一九七〇年八月，仅一年多的时间，新扩建的空冷器也发现腐蚀穿孔。一套常减压装置在一九六六年扩建时，常压塔顶汽油冷却器改为六台空冷器，同样，在采用打水的情况下，使用一年多，空冷器管在弯头处也腐蚀穿孔。并说明打水防腐效果不好。

据我厂几年来使用情况，空冷器在常减压装置，一般在半年左右就腐蚀穿孔，腐蚀速度达5毫米/年，在使用一年半左右就要进行更换。一、二套常减压装置空冷器更换情况见表7。

一、二套常减压装置空冷器更换情况

表7

日期	一套常减压		二套常减压		合 计		备 注
	台数	重量(吨)	台数	重量(吨)	总台数	总重量(吨)	
六九年			4	20.0	4	20.0	
七二年	6	21.0	6	25.5	12	46.5	
七三年	3	10.5	8	32.5	11	43.0	
合 计	9	31.5	18	78.0	27	109.5	

从表7可以看出，更换总台数为27台，占总台数的45%，总台数中除掉加氢裂化32台合金钢空冷器，三年更换的数量，几乎等于空冷器全部更新一次，消耗钢材达109.5吨。

铂重整装置在一九七〇年十二月扩建时加了六台空冷器，催化裂化装置在一九七一年十月扩建时加了四台空冷器，两个装置的空冷器分别使用二年半、一年半，情况良好。

2. 管壳式冷却器：

管壳式冷却器的腐蚀是比较严重的，以二套常减压、铂重整、催化裂化装置最为严重，其它装置比较轻。

管壳式冷却器管程为循环水腐蚀，壳程为油品腐蚀，管束均为 $\phi 25 \times 2.5$ 的管子。

我厂循环水比较脏，携带的污油、泥砂及其它杂物，使冷却器管束堵塞严重，脏物清除后，在管子内表面和胀口部分，较普遍有腐蚀坑。如铂重整装置二甲苯塔顶冷凝器，管内表面腐蚀比较严重，并全部集中在第四管程，以胀口最严重，大部分管端翻边被腐蚀穿孔，胀口出现蚕蚀状坑，坑的直径约2—4毫米，深度1—1.5毫米；两端管板之间的管子腐蚀轻微，同一台设备，同是循环水，而出口处腐蚀严重，循环水的温度在60—70℃，这是腐蚀最苛刻的条件（原因见腐蚀原因分析部分）。二套常减压装置大部分冷却器腐蚀较重，普遍都有腐蚀穿孔现象，以渣油冷却器（冷—14）为严重，冷—14/2一组原有294根。由于腐蚀穿孔堵管20根，占传热面积的6.8%虽还可继续使用，但冷却面积小了，冷却效率降低了，影响了生产的正常操作，点蚀速度达2.52毫米/年（按穿孔计算，实际上远不止这个数值）。

管程受油品腐蚀比较轻，都有一层较均匀的很薄的片状腐蚀产物。其它装置管壳式冷却器腐蚀，如延迟焦化装置等较二套常减压、铂重整、催化裂化等装置轻，管程的腐蚀有的也腐蚀穿孔，只是腐蚀穿孔数量少，但腐蚀穿孔的部位多集中在循环水出口的管子和管子胀口

部分。

据我厂几年来统计，各装置管壳式冷却器由于腐蚀严重而更换管束。截止一九七三年六月止，共更换122台，消耗钢材约371.8吨。各装置管壳式冷却器开工以来更换情况见表8。

各装置管壳式冷却器开工以来更换情况统计表

表 8

日 期	一套常减压		二套常减压		热裂化		催化裂化		铂重整		延迟焦化		合 计	
	台数	重量(吨)	台数	重量(吨)	台数	重量(吨)	台数	重量(吨)	台数	重量(吨)	台数	重量(吨)	总台数	总重量(吨)
六七年			6	16.38			4	13.72			2	11.31	12	41.41
六八年			4	12.78			5	15.74					9	28.52
六九年			5	16.68					9	22.90			14	39.58
七〇年			3	7.92	4	11.84	2	9.8	3	6.9			12	36.46
七一年	4	5.92	4	27.66	2	5.92	6	18.74	5	14.88			21	58.24
七二年	5	18.88	10		8	20.98	10	28.56	16	49.02	2	16.70	51	161.80
七三年											3	5.80	3	5.80
合 计	9	24.80	32	94.20	14	28.74	27	86.56	33	93.30	7	33.81	122	371.81

由表8可以看出，一九七一年和一九七二年更换数量比较大，为72台，占更换总数的59%，其原因，据调查，虽然循环水腐蚀比较严重，但主要原因是我厂锅炉水处理使用后的残酸排入第一循环水场的循环水管网，加速了循环水对设备的腐蚀。延迟焦化装置更换数量比较少，它是使用第三循环水场的循环水，该循环水场没有上述现象，只是循环水的腐蚀。

3. 箱式冷却器：

由于箱式冷却器冷却效率低，占地面积大等原因，在炼油厂已逐渐被空气冷却器、管壳式冷却器所代替。我厂还有箱式冷却器的只有一套常减压、热裂化、催化裂化、再蒸馏等四个装置。

箱式冷却器冷却盘管，每组为48根，144根两种，管子规格 $\phi 108 \times 4$ 、 $\phi 89 \times 4$ 、 $\phi 38 \times 3$ 三种，长度均为6米，材质为10[#]无缝钢管（热裂化有五组 $\phi 38 \times 3$ 的钢管）。

箱式冷却器冷却盘管内走油，管外走水（盘管浸没在水里），冷却盘管的腐蚀也是主要受循环水的腐蚀，一套常减压、热裂化装置最严重。一套常减压装置箱式冷却器，一九七二年十月投产，使用不到半年，4毫米厚的管子就腐蚀穿孔，点蚀速度达7.99毫米/年。其腐蚀类型大致可能分三种情况：一是汽油冷却器，上三排管腐蚀严重，腐蚀产物如蘑菇状，分布在管子上表面和下表面，去掉腐蚀产物后，为斑状腐蚀坑，坑的最大面积约27平方毫米，坑点最多的每米长120—130个，坑深最大4毫米（腐蚀穿孔），一般均在1.2—3.3毫米。

二是航煤冷却器，上第二至十排管腐蚀较重，腐蚀产物大面积复盖在整个管子表面，腐蚀坑点不多，个别部位腐蚀坑深2—3毫米。三是重质油冷却器，普遍在第五至八排管子腐蚀较重，腐蚀产物坚硬，不均匀分布在管子表面，腐蚀坑直径小而深，如减压渣油冷却器每米长有90—137个，腐蚀坑深最大2.7—3.08毫米，一般为1.3—2.6毫米。热裂化装置箱式冷却器，使用半年，管壁厚度由4毫米减到0.95毫米，腐蚀速度达6.096毫米/年。

冷却盘管的内部受油品腐蚀较轻。其它装置的箱式冷却器亦有不同程度的腐蚀。催化裂化、再蒸馏装置的箱式冷却器，使用了8年，腐蚀轻微，从未更换过。只有一套常减压、热裂化装置开工以来，由于腐蚀严重，冷却盘管更换了21796米，消耗钢材约166.27吨。更换情况见表9。

一套常减压，热裂化装置冷却盘管开工以来更换情况

表 9

日 期	一套常减压		热裂化		合 计	
	更换数量 (米)	重 量 (吨)	更换数量 (米)	重 量 (吨)	总更换数量 (米)	总重量 (吨)
六四年	2912	20.00	5564	31.24	8476	51.24
六六年	6336	65.01			6336	65.01
七三年	4320	44.32	2664	5.70	6984	50.02
合 计	13568	129.33	8228	36.94	21796	166.27

为解决箱式冷却器冷却盘管的腐蚀，从一九六四年十月开始使用镀锌盘管（镀层厚度0.15~0.20毫米），八年多来，从使用情况表明，效果是好的，镀锌管防止循环水腐蚀，实际上是牺牲阳极保护作用，在循环水温70℃以下，起到了牺牲阳极作用，而效果良好，但循环水温超过70℃，镀锌层即成为危险的阴极性镀层，特别是在镀锌层脱落的部位，而腐蚀加快，实际上水温高的箱式冷却器使用效果较差。一九六五年也曾采用外加电流阴极保护的方法，防止冷却盘管腐蚀，使用效果良好，但牺牲阳极解决不了，箱式冷却器逐渐淘汰，未继续使用。

据腐蚀产物的特征及分布等情况，箱式冷却器冷却盘管受循环水的腐蚀为电化学腐蚀，并发现有下面几种情况。

当循环水温在60~80℃时腐蚀最严重。

冷却盘管上部和下部腐蚀较重，两侧较轻，甚至没有腐蚀。

管子表面结有水垢的没有腐蚀，水垢脱落处仍有腐蚀。

管子和角钢焊缝，管子与管子连接处腐蚀较重。

铜管没有腐蚀。如热裂化装置裂化汽油冷却器（冷—6）共八组冷却盘管，其中五组铜管没有腐蚀，三组钢管腐蚀严重。

(四) 各装置工艺管线及全厂性油管线

1) 各装置工艺管线

各装置工艺管线的腐蚀,从总的情况看是不严重的,有的装置在使用7~8年以后进行过更换。如热裂化装置急冷油线,瓦斯线,七二年部分更换过一次;铂重整装置减压塔进料线,主要是冲刷严重,七二年直管更换一次,弯头需一年更换一次,七一年改用合金弯头使用两年效果良好。据不完全统计,总更换245米,消耗钢材6.939吨。

从使用情况看,工艺管线的腐蚀,常减压装置汽油系统较其他系统较重,汽油产品管线比回流管线较重;常减压塔顶汽油系统管线比初馏塔顶汽油系统管线较重;弯头比直管较重。

2) 全厂性油管线

全厂性油管线腐蚀都比较轻微,开工以来,没有因腐蚀而更换过。只是苯线($\phi 89 \times 4.5$)部分管子泡在水里,使管外受到腐蚀,由于拌热线的原因,使水温升高,加速了管线的腐蚀,造成管线腐蚀穿孔更换过二次。催化重柴油线($\phi 89 \times 4$),有四处过马路的管沟内被水浸泡,使管线腐蚀穿孔更换过三次。总计更换910米,消耗钢材约8.476吨。更换情况见表10。

苯及催化重柴油线更换情况

表10

日 期	苯 管 线		催化重柴油线		合 计	
	更换数 (米)	重 量 (吨)	更换数 (米)	重 量 (吨)	总更换 (米)	总重量 (吨)
七一年	50	0.469	15	0.126	65	0.595
七二年	800	7.504	30	0.251	830	7.755
七三年			15	0.126	15	0.126
合 计	850	7.973	60	0.503	910	8.476

(五) 全厂性油罐

全厂性油罐共151台(装置的产品罐,全厂性酸碱罐未计在内)以焦化半成品汽油罐和加铅汽油罐腐蚀最为严重。如焦化半成品汽油200*(500米³)和201*(500米³),202*,203*(1000米³)罐分别在一九六五年,一九六七年投产到一九七一年三月止,使用七年和五年,在罐顶延着腹板塔接焊缝(罐内点焊缝)边缘,油罐顶至罐加强圈腐蚀严重,有的部位腐蚀穿孔,操作人员不能上罐检查,被迫停止使用,于一九七三年五月修复,四个罐顶全部更换,消耗钢材约12.48吨。加铅汽油217*,218*,219*,220*(5000米³)和255*,256*

(2000米³)罐, 腐蚀产物成大片状附在罐壁上, 厚度约2~3毫米。其他油罐腐蚀较轻。

油品对罐体的腐蚀, 轻质油比重质油较重, 二次加工的焦化汽油、焦化柴油、裂化汽油等比直馏汽油等较重, 轻质油罐气相部分比液相部分较重。

二、腐蚀原因分析

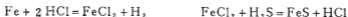
大庆原油对设备的腐蚀, 是多方面的, 复杂的。这方面的工作, 我厂做的很少, 对大庆原油的腐蚀原因吃的不透, 仅就我们的一些粗浅看法进行初步探讨。

(一) 大庆原油腐蚀原因

在炼油厂中, 原油对设备的腐蚀, 主要取决于硫含量、硫醇、硫化氢、有机酸和含盐量, 上述腐蚀性物质含量高, 将对设备产生激烈的腐蚀。

大庆原油含硫量不大于0.2%, 可能主要是以硫醇、硫醚状态存在, 但它具有一定的热稳定性, 因原油加热时, 发生热分解而生成活性硫化氢, 当原油进入分馏塔时, 活性硫化氢升至塔顶, 非活性硫分聚集在塔底, 在加热的原油送入塔内的同时, 还送入汽提蒸汽进行分馏。这样, 蒸汽升至塔顶与硫化氢共存具有酸性, 是塔顶, 塔顶冷凝器, 容器引起剧烈腐蚀的原因之一。

大庆原油无机盐含量为2.97~11.80%, 虽然不高, 但NaCl、CaCl₂和MgCl₂是存在的, NaCl难于水解, 而CaCl₂、MgCl₂在120℃发生热分解生成氯化氢, 这样, 在塔的顶部同时存在H₂S和HCl, 又有水蒸汽的作用, 形成H₂S—HCl—H₂O腐蚀, 有HCl存在将发生下列反应:



HCl的存在加速了H₂S腐蚀反应, 发生十分激烈的腐蚀。特别是气相变液相(水分凝部分)的附近腐蚀最为严重。

我厂常减压装置常压塔塔顶, 挥发线、空冷器, 回流罐比初馏塔腐蚀严重, 是因为原油进入初馏塔后硫化物尚未分解, 只是少量硫的腐蚀。另一方面, 初馏塔顶温度比常压塔顶温度高(初馏塔为102℃, 常压塔为95℃), 原油中的水蒸汽在初馏塔未冷凝, 而常压塔顶水蒸汽开始冷凝, 形成H₂S—HCl—H₂O腐蚀。由表11可以看出, 二套常减压油水分离器脱下的水HP值低为酸性水, H₂S含量也高, 也说明了上述原因。

空气冷却器腐蚀穿孔的部位都集中在弯头附近200~300毫米处, 我们认为, 这恰恰是气相变液相部分, 所以腐蚀严重。

二次加工的油品对塔、冷却器、油罐的腐蚀, 可能是原油中的杂质在高温中发生热分解生成H₂S和HCl在水蒸汽的作用下, 形成H₂S—HCl—H₂O腐蚀。H₂S在高温下活性很高, 在300℃下对碳钢产生强烈的腐蚀, 随温度的升高腐蚀速度加快。

热裂化装置, 裂化分馏塔第7—11层碳钢塔盘、泡帽、泡槽全部腐蚀掉, 该部位的温度为380℃, 由表12的塔盘腐蚀混合物分析中硫含量很高看, 可能是高温硫化氢腐蚀所致。

二套常减压油水分离器水质分析数据

表11

分析项目	符 号	单 位	分 析 结 果		备 注
			容—1	容—2	
外 观			浅黄色不透明 有汽油味	黄色不透明, 有颗 粒沉淀, 有臭味	
PH值			4.5	4.3	
全固形物		毫克/升	221.6	107.6	
悬浮物		"	81.6	102.8	
耗氧量			12.8	18.4	
全碱度		毫克当量/升	1.2	0.6	
重碳酸根	HCO ₃ ⁻	"	1.2	0.6	
磷酸根	PO ₄ ⁼	毫克/升	0	0	
硫酸根	SO ₄ ⁼	"	4.8	4.8	
硅酸根	SiO ₃ ⁼	"	0.5	0.5	
铜离子		毫克/升	0.012	0.002	
硫化氢	H ₂ S	"	4.488	6.936	
溶解固形物		"	140	4.8	

热裂化装置裂化分馏塔塔盘混合物分析数据

表12

样 品 名 称	S%	Fe%
第十一层第三、四块泡帽(170℃馏分)	26.41	16.62
第二十四层第四块泡帽(汽油馏分)	21.06	27.36

(二) 循环水腐蚀原因

我厂冷换设备腐蚀是比较严重的, 投产十年来, 由于设备腐蚀, 消耗了大量钢材。从设备腐蚀的不均匀性是属于电化学腐蚀, 腐蚀的主要原因是循环水质的影响, 而油品的腐蚀是次要的。

循环水的特点是碱度大, 硬度低, 含盐量多, 含氧量多为碳酸氢钠型。循环水水质分析见表13。

循环水水质分析主要数据

表 13

序号	分析项目	符 号	单 位	分 析 结 果	备 注
1.	PH值		毫克/升	8.21—8.9	说明：同一项中有两个数据者，系不同单位不同时间的分析结果。
2.	溶解氧		毫克/升	6.34	
3.	全硬度		"	0.188—0.67	
4.	全碱度		"	8.1—8.89	
5.	碳酸根	CO ₃ ⁼	"	0.94	
6.	重碳酸根	HCO ₃ ⁻	"	7.16—7.96	
7.	钙离子	Ca ⁺⁺	"	2.5—3.046	
8.	镁离子	Mg ⁺⁺	"	0.438—1.5	
9.	氯 根	Cl ⁻	"	11.3—12.9	
10.	硫酸根	SO ₄ ⁼	"	24.0—28.8	
11.	硅酸根	SiO ₃ ⁼	"	15.0	

我厂用的工业水为地下水，为了节约用水，采用循环使用的方法，冷却水被加热后，经双流点滴式机械通风凉水塔冷却后，继续使用。

循环冷水温度28℃（冬天要低一些）

循环热水温度40~50℃（进循环水场温度）

1) 氧的腐蚀

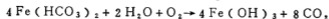
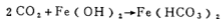
循环热水在冷却过程中，充分与空气接触，从空气中吸收了大量氧气，氧和金属表面接触不均匀时，产生氧气浓差电池，和金属表面接触少的和完全不接触的部分受到了腐蚀，形成腐蚀的不均匀性。

氧是好的去极化剂，使金属表面腐蚀电池阴极反应继续进行，加快了腐蚀的速度。

氧还和腐蚀过程中产生的氢氧化亚铁，氧化成难溶解得多的氢氧化铁，因此，妨碍了金属离子的积累，这种积累可以制止腐蚀作用。

2) CO₂的腐蚀

循环水中含碳酸氢盐（重碳酸根）多，在循环水温升高时，分解生成CO₂，形成游离碳酸，还妨害了在金属表面形成锈蚀的保护层。游离碳酸能与钢铁腐蚀所生成的产物Fe(OH)₂作用，生成可溶于水的Fe(HCO₃)₂，而Fe(HCO₃)₂又能继续与氧作用生成Fe(OH)₃，并析出当量的CO₂，可以重复参与金属腐蚀过程，使腐蚀反应能不断进行。其反应式为：



CO₂可重复参加反应。

3) 温度的影响

从设备腐蚀的情况看出, 循环水温度在60~80℃的部位腐蚀比较严重。这可能是, 一方面温度升高, 反应速度加快, 氧的扩散速度加快, 加速了阴极反应的进行, 腐蚀速度加快了; 另一方面, 温度升高氧的溶解度降低, 减少了氧的腐蚀, 这是矛盾的两个方面。我们认为在60~80℃以下, 反应速度加快起了主导作用, 而在此温度以上, 氧溶解度降低成为矛盾的主要方面。所以表现为60~80℃时, 腐蚀严重。

4. 含盐量的影响

循环水中含盐量多, 因而导电性能好, 这也是腐蚀速度较快的原因之一。

5. 钙镁离子的影响

循环水中钙离子, 镁离子少, 不易在金属表面生成Ca₂CO₃沉积层, 对金属无保护作用。

6) 微生物腐蚀

在循环水温比较低的箱式冷却器中, 冷却盘管表面阳光可以射入, 藻类利用循环水中的CO₂及阳光进行光合作用, 附着于管壁生长。因此, 在藻类下部局部形成厌氧区水中的硫酸盐还原菌(也叫厌氧菌)在这里生长。

硫酸盐还原菌使水中的硫酸盐还原, 生成的硫化物在阴极金属表面放出氢气, 同时生成H₂S, H₂S与管壁游离出来的铁离子形成硫化铁。而在阴极金属表面放出的氢气, 能促使腐蚀电池电流流动而增加了腐蚀电池的腐蚀。

从中国科学院北京微生物研究所对一套常减压装置冷—2, 冷却水的微生物分析, 循环水中含有9.5×10²个/升, 硫酸盐还原菌, 藻类下部更高达2.5×10⁶个/升。说明循环水温比较低的箱式冷却器, 是有微生物腐蚀的。

大庆原油在加工过程中对设备的腐蚀, 由于我厂在这方面的调查研究工作做的不多, 水平也有限, 上述情况总结的很不全面, 甚至存在着缺点或错误, 请提出批评指正。仅供参考。

炼制含硫原油设备腐蚀规律

山东胜利炼油厂

据南京石油化工厂炼制九二三原油的腐蚀情况, 在“炼建”攻关队全体同志共同努力之下, 曾对联合装置我们认为腐蚀较重的部位喷涂了近2000平方米涂层。开工前夕, 在石油三厂、石油五厂设备研究所、石油七厂及兰州炼油厂大力协助下进行了工业挂片试验、定点测厚、涂层测厚等工作, 为观测设备的腐蚀情况打下了基础。

我厂炼制九二三原油, 含硫量六七年为0.6~0.84%, 现含硫为1%左右, 并有不断升

高的趋势。含盐为300~400毫克/升，现为180~200毫克/升。从六七年十月至七三年四月运转近六年之久，经过八次检修，通过设备外观检查、工业挂片试验、电阻探针、超声波测厚、塔顶冷凝水分析等方法观测，装置的各个部位存在着不同程度的腐蚀。低温轻油部位腐蚀最重的有（电脱盐后含盐80毫克/升，未采取防腐措施）常压塔顶馏出系统和减压塔顶抽空系统。高温重油部位腐蚀最重的有焦化分馏塔底系统、焦化分馏塔集油箱、催化分馏塔底、焦化加热炉对流管、烟道气系统及七二年五月新发现的催化稳定吸收的吸收解吸塔氢腐蚀等部位。

现将自开工至七三年五月，设备及工艺管线腐蚀部位及其规律综述如下：

一、低温轻油部位

（六七年十月~六八年底期间未采取措施）

（一）常压塔顶馏出系统

1. 47、48层塔盘：

自开工使用332天后检查，南侧A₃F塔盘板由原厚5.7毫米减薄到4.2毫米，腐蚀率为1.7毫米/年。被冲掉的60个浮阀（OCr₁₃）由原厚2毫米减薄至1.5毫米。塔盘板固定螺栓用异形垫片有13个已掉下，用手一捏即碎。螺母径向厚仅1毫米左右，不成六方。中间降液板厚：南侧8.5毫米（原12毫米），北侧11毫米（原12毫米）。本次检查（七三年五月）A₃F 6毫米塔盘使用837天后厚度减薄至4.2~5.3毫米，因气相负荷大造成冲蚀严重，致使浮阀孔径增至φ41.5毫米左右（原φ39±0.5毫米），为此已更换了两层。

2. 塔顶筒体及头盖：

主要腐蚀为HCl—H₂S—H₂O，温度~100℃，挂片腐蚀率为0.3712~1.1177毫米/年，开工前曾在塔顶筒体及头盖喷涂硅酸盐6601+6511双涂层（头盖）及喷铝（筒体）防腐，因腐蚀之重，使用一年后全部脱落，脱落后金属表面有坑点腐蚀，但该塔顶部的筒体和头盖，经几次测厚，厚度变化不大，见下表：

塔顶筒体、头盖厚度变化

表 1

时 间	测 厚 值 部 位	
	顶 头 盖 厚	顶 部 筒 体 厚
原设计厚度	14毫米	12毫米
68年11月	13.9毫米、13.6毫米	12毫米、11.9毫米
69年10月	13.6毫米	12毫米
70年10月	13.6毫米	11.6毫米
73年 5 月	13.8毫米	11.8毫米

3. 常压塔顶空冷器:

在第一周期运转中(67年10月—68年5月)六台空冷器弯头腐蚀穿孔和用小锤击穿孔的弯头(原为U型管式)占总数23.7~84%,靠近弯头直管段壁厚1.5毫米。第二周期腐蚀率(68年6月~11月)空冷器进口2.33毫米/年,出口1.23毫米/年。

历次空冷器更换情况如下

表 2

时间	项目	设备名称	更 换 原 因	台数	备 注
68年5月		001/1.2	弯头泄漏	2	
68年5月		001/3.4	"	2	换成管箱式
68年5月		001/5.6	"	2	换新U形管式空冷器
68年10月		001/1.2.5.6	"	4	利用原换下管束改管箱
69年1月		001/1.2.7	常顶产品罐放空带油着火	3	烧坏
69年2月5日		001/7	因某一台空冷漏着火	1	烧坏
72年5月		001/7.8	腐蚀泄漏	2	管普遍减薄至1毫米(原为旧U形管改管箱)

注:因着火烧坏更换空冷器计四台,原因结构不合理(U形管式)及腐蚀、冲蚀更换了10台,因腐蚀更换了2台,总计共16台。

今年检修又对常压分馏塔顶空冷器进行了钻孔检查,结果如下:001/4管东头2.0毫米,西头2.5毫米(使用1155天,腐蚀率0.16毫米/年)。冷001/6管厚2.7毫米,001/7管厚2.5毫米,001/8管厚2.7毫米。

5. 常压塔顶回流罐

底部脱水包放水管为 $\phi 57 \times 5$ 毫米10[#]钢,使用才60天就腐蚀穿孔更换为塑料管,以后又换为10[#]钢管。

综如上述在未采取防腐蚀措施前,由于原油经电脱盐后含盐量高达80毫克/升,其中CaCl₂, MgCl₂水解生成HCl在上述部位造成较重腐蚀(塔顶冷凝水PH值为4以下)。

但塔顶筒体及头盖由于开工前上了防护措施起到了保护作用,脱落后正赶上在塔顶馏出系统先后搞手电脱盐,塔顶挥发线注氨缓蚀剂、原油注碱及常顶挥发线往常顶回流罐冷凝水,改造不合理结构等一系列防腐措施,致使塔顶头盖、筒体腐蚀轻微。27.4克的浮阀也由原300~400天更换一次改变为837天(主要浮阀孔冲蚀致使浮阀脱落)更换一次。空冷器进口腐蚀率由2.33毫米/年下降到0.586毫米/年,出口由1.23毫米/年下降至腐蚀不明显,特别自七三年五月塔顶注水后,情况更佳。当然回流罐由于冷凝水PH值在9以上,不存在什么腐蚀了。顺便提一点,结构改进也可减轻腐蚀,如常压塔顶空冷器不再采用U形管式,一律用管箱式。

又如原常压塔顶腐蚀(指塔盘)南重、北轻,七二年把回流改造后,经检查已不出现上

述现象。

总之采取防腐措施后，常压塔顶馏出系统的腐蚀是轻微的。

（二）减压塔顶抽空系统

该系统腐蚀属于 $\text{HCl}-\text{H}_2\text{S}-\text{H}_2\text{O}$ 型，腐蚀较重部位为塔顶冷凝冷却器，其腐蚀程度比常压塔顶馏出系统重。

1. 减压塔顶：

塔顶筒体及头盖腐蚀不太明显，虽在开工前夕上了防腐措施，但用两年后已脱落，露出金属仍然良好。

2. 减压塔顶冷凝冷却器：

塔顶冷凝冷却器（原为一级抽空冷凝冷却器，七〇年改名）共三台，开工使用257天后（68年8月下旬）才开始注氨、注缓蚀剂，至第六周末使用1134天管束出现腐蚀穿孔，其中冷006/1堵了9根管，冷006/2堵了11根管，至第七周末使用1406天，管束腐蚀严重，已全部更换管束一次。

一、二级抽空冷凝冷却器（一级为冷007/1.2，二级为冷008）第一周末注氨注缓蚀剂，使用177天后管束几乎整个长度内普遍腐蚀穿孔，表面粘附大量腐蚀产物，为此更换管束三台。第二周期开始注氨至第三周末（未注氨80天、注氨318天），腐蚀仍属严重，不得已又更换管束三台。第四周期开始同时注氨、注缓蚀剂，经两个周期运转（计320天）经检查管束表面较清洁只有一台进口处有个别管穿孔，由于工艺技术改造又更换三台。经第六、七、八周期（第七周期开始注焦化分馏塔顶油气分离器冷凝水，停注氨）共836天后又更换三台芯子。在第八周期过程中，曾两次堵管（停工两次），腐蚀最重部位均在油气进口处。

由上可见冷007/1.2、冷008腐蚀比冷006/1.2.3严重，冷006/1.2.3局部最大腐蚀率在注氨、注缓蚀剂情况下 <0.8 毫米/年，而冷007/1.2，冷008局部最大腐蚀率在注氨、注缓蚀剂情况下为 $1.4\sim 2.9$ 毫米/年（不采取防腐措施时为 >5.2 毫米/年）。

综上所述，冷006/1.2.3自开工至七三年四月共换管束一次，在不采取防腐措施情况下每900天左右就得更换管束一次，采取注氨、注缓蚀剂，搞好电脱盐，原油注碱也得1400天更换一次管束，冷007/1.2、冷008自开工至七三年四月先后共换管束四次，在不采取防腐措施情况下，每170天左右就得更换一次管束。采取注氨、注缓蚀剂、搞好电脱盐、原油注碱也得每500天左右更换一次管束。

（三）催化分馏塔顶系统

由于其PH值高达为9以上，含有氨氮化合物较高为1000~2000毫克/升（起缓蚀作用），腐蚀轻微。开工前喷的铝（塔顶筒体，头盖）至七三年四月还存在。

（四）焦化分馏塔顶系统

由于其PH值高达为8.8~8.9左右，含有氨氮化合物较高为2000~5000毫克/升（起缓蚀作用）腐蚀轻微。

二、高温重油部位

(一) 焦化分馏塔底系统

是全厂腐蚀最重的部位，但由于该塔及原塔内构件为 $A_3 + OCr_{13}$ 复合钢板的，从六七年十月开工至七三年四月看不出腐蚀痕迹。

1. 焦化分馏塔4~6层塔盘

塔盘板的碳钢联接件如异形垫片、山形螺栓等，从六七年十月至七三年四月共八次检修中得出结论是每160天左右就得更换一次。

2. 焦化分馏塔集油箱：

温度 280°C ，硫0.63%，介质蜡油， A_3 钢挂片腐蚀率为0.92毫米/年。

该部位从六七年十月开工至七三年四月计运行1736天，经过八次检修，可知凡是碳钢构件几乎是每150天左右就得更换一次，如六九年十月检修时，集油箱升汽管三根碳钢拉筋有两根已蚀断，残存的一根还有 $\phi 1$ 毫米左右，用手即可拉断。4层塔盘两侧降液板的异形垫片已大部分蚀光，如此等等，不一一举例。

3. 焦化分馏塔1~3层塔盘：

温度 $<380^{\circ}\text{C}$ ，介质循环油。

该部位的三层塔盘原是 $A_3 + OCr_{13}$ 复合钢板槽形塔盘，七〇年十月改为浮阀塔盘，塔盘板为102的5毫米低合金钢，其余构件均为碳钢的，使用至七三年四月计832天后，上102塔盘未减薄，但三层塔盘碳钢降液板已蚀光，塔盘支梁（碳钢，厚6毫米）因腐蚀穿孔于七二年四月更换一次，使用至七三年四月计333天由原厚6毫米减薄至2毫米左右，又更换一次，（材质为 $1Cr_{13}$ ，碳钢喷铝的）。另塔盘的碳钢联接件如异形垫片、山形螺栓，每150天左右就得更换一次。

4. 焦化分馏塔底：

温度 395°C 含硫1.23~1.4%，介质重油。 A_3 挂片腐蚀率为1.42~3毫米/年。

塔底挂片角钢（原厚8毫米），使用609天后大部分蚀光，残存的也只有1毫米左右。塔180泵抽出过滤管原为 $\phi 325 \times 10$ 毫米， 10° 钢使用180天左右减薄至2毫米，已于七一年六月更换为 $1Cr_{13}$ ，5毫米，使用至七三年四月运行609天看不出腐蚀痕迹。

由上可见，碳钢抽出过滤管在大于设计处理量时，每200天左右就得更换一次。

5. 塔底→焦化加热炉进料泵→加热炉辐射，塔底→塔底循环泵→塔底

历次检修可看出， 10° 钢管腐蚀率约为1.2~1.9毫米/年。从六九年十月开始，在 >80 万吨/年处理量时， $D_g 200$ 以上，厚度为7~10毫米， 10° 钢管每180~240天左右就得更换一次。因腐蚀引起意外事故如六九年二月二十七日焦化加热炉进料泵备用泵预热管（ $\phi 64 \times 4, 10^{\circ}$ ）穿孔漏油引起着火，致使焦化紧急停工。

6. 焦化加热炉进料泵及备用泵、塔底循环泵及原料泵等

上述泵的叶轮，腐蚀较重， 25° 铸钢的一般使用150~180天左右就得更换。尤其焦化加热炉进料泵腐蚀更为严重，六九年十月检修时，内壳体固定导叶轮已腐蚀残缺不全，口环座

已蚀穿，以致造成专机赴玉门提取另一台国库180泵。新泵运转167天后除了内壳体被腐蚀的不能使用外，泵的后大盖及外壳体也不能使用。七〇年十月已把内壳体换成Cr₁₇Ni₂铸钢，固定导叶轮也换为Cr₁₇Ni₂铸钢，叶轮换为Cr₁₇Ni₂的使用至今未发现腐蚀痕迹。

上述泵腐蚀问题，一般从材质上考虑，用含铬13%以上合金钢即可解决。

7. 蜡油管线：

历届检修可看出，10°钢管腐蚀率约为0.5~0.8毫米/年。

自六九年十月开工至七二年四月计运转549天后下述管线进行了更换：焦化分馏塔抽出阀后至泵510（蜡油泵），原为φ 219.7毫米厚减薄到3.8~5.1毫米。泵510出口至蜡油蒸汽发生器控制阀，原为φ 219厚7毫米减薄到4~5.1毫米。虽蜡油部位温度不高，但腐蚀仅次于焦化重油、减压渣油管线，我们初步认为环烷酸腐蚀也是一个因素，但需进一步落实。

（二）减压塔底系统

1. 1~5层塔盘：

第五层上周期更换的A₃F，6毫米厚塔盘使用336天后，减薄了1.5~2毫米，一般每600天左右就得更换一层。第四层上周期更换的A₃F，6毫米厚塔盘使用336天后减薄了2.5毫米。一般每300天左右更换一次。

1~3层塔盘由于塔底负荷较大，经常被吹掉，加上腐蚀，冲蚀一般每300天左右就得更换一次。

2. 塔底液相部位：

温度380℃，含硫1.13%，介质渣油。A₃钢挂片腐蚀率为1.36~3毫米/年。

投产前考虑到该部位腐蚀较重，曾以喷铝防腐，一年后局部脱落，二年后全部脱落。从投产至七〇年五月计运行892天，在<250万吨/年处理量情况下，塔底头盖由原厚20毫米降至16.1毫米，筒体原厚14毫米降至11.2~11.8毫米。为此已于七〇年五月在塔底液相部位的筒体、头盖衬了1.5毫米厚OCr₁₃衬里。

塔底汽相部位在运行892天后，筒体厚度14毫米，才减薄了0.1~0.6毫米，可见腐蚀轻微。

由上可见在>250万吨/年处理量情况下，塔底液相部位运行562天后就得采取防腐措施，最后衬OCr₁₃或1Cr₁₃衬里。

3. 塔底渣油线：

塔底→渣油泵→渣油原油换热器→焦化等。

历次检修可看出10°钢管腐蚀率为1.2~1.7毫米/年。自六九年十月以来，凡是10°钢，厚度为7~10毫米管，几乎每180~240天就得更换一次，有的已换为Cr 5 Mo管。

渣油的腐蚀和温度有很大关系，温度越高，腐蚀越重，温度越低腐蚀越轻。如经渣油、原油换热器之后的减压渣油至焦化原料油缓冲罐→原料泵→焦化加热炉对流这一段管线自六九年十月安装至七三年四月计运行885天后，由φ219×10毫米、10°厚度减至5毫米，已更换为渗铝管，其所以比减压渣油→渣油泵→换热器这段管线腐蚀轻，因温度较低，为300℃左右。

4. 减压塔底渣油泵（泵004）

自开工以来,平均每90~120天就腐蚀坏一套25*铸钢叶轮。但自七〇年十月已把叶轮换成Cr₁₇Ni₂,使用至七三年四月检查未发现腐蚀的痕迹。壳体使用940天后进行更换,又于七二年五月换为铬、镍合金钢的。

5.原油→渣油换热器:(换008/1~8)共八台。

从开工至七三年四月先后共更换11台管束,一般平均每600天左右就得更换一次新管束,其中从开工至七一年六月计两次更换了七台管束,七二年五月更换了四台管束。

(三)催化分馏塔底系统

1. 1~2层塔盘:

自开工至七〇年十月计运行597天,由原厚4.5~5毫米减薄到2~3毫米(A₃F钢)予以更换。七一年四月因塔内着火所致1层又换了16块,于七三年四月减薄到0~2.5毫米(原为A₃F6毫米厚)又更换。所以该部位塔盘及其构件(指碳钢)每500天左右需更换一次。

2. 人字挡板:

原为A₃F,4.5毫米厚,自开工至七〇年十月计运转597天后减薄到10层为1毫米,9~7层为2毫米,已更换3层。余下七层使用至733天后已大部分腐蚀穿孔,最厚人字挡板为1.5~2毫米又更换了七层。由于新更换10层为上104、上105,5毫米低合金钢使用至七三年四月计604天后厚度未减。

由上可见A₃F,4.5~5毫米厚人字挡板使用500天左右就得更换一次。

3. 分馏塔底:

温度380℃,含硫1.1%,介质油浆。

开工前夕在底头盖、筒体喷的铝层二年后全部脱落,由于该塔内壁结焦,致使腐蚀较轻。

4. 油浆泵:

由于催化剂的磨蚀较重,在运转不足二年的时间内,叶轮失重达1.8公斤左右。

七三年四月检修时由于该塔3层集油箱底板腐蚀穿孔,4~14层塔盘降液板及部分塔盘板、支梁腐蚀减薄或穿孔也进行更换。

三、稳定吸收、气体脱硫、液态烃脱硫部分

(一)吸收解吸塔(塔301)

自七二年五月检修发现在该塔解吸段有鼓包裂纹现象存在,为此塔体更换了20K、20毫米厚锅炉板(原为18毫米厚A₃钢)使用至七三年四月计269天后又发生上述现象,初步认为是H₂S+H₂O氢腐蚀。

该塔操作条件:塔顶温度40℃、中部温度20~30℃、底部温度115℃。

介质:底部汽油,中部进料:催化富气(含H₂S)、凝缩油(带水),顶部为贫气

(C_1C_2)。气体压缩机出口油气分离器含氟化物76毫克/升。

吸收解吸塔：该塔腐蚀有两种类型，一是一般的均匀腐蚀和坑点腐蚀。均匀腐蚀多发生在塔内壁，而坑点腐蚀多发生在塔盘板处。二是应力腐蚀开裂，它以鼓泡开裂、龟裂等型式出现，第七、八周期尤为严重，鼓泡和鼓泡开裂一般发生在塔解吸段的内壁、塔盘、降液板、支梁和塔盘联接元件等处。龟裂一般发生在塔的凝缩油进料分配管外表，次缩油进口周围的塔壁。两个周期的情况对比如下：

两个周期的腐蚀情况对比

表 3

1.塔壁鼓裂范围	8~18层之间普遍存在13~14层间最严重	3~18层普遍存在，10~13层最严重，特别是10~11层之间和13~14层之间。
2.塔壁鼓裂严重程度	严重处7米 ² 面积内达300余处，鼓泡直径大的为φ120毫米，一般在50~80毫米之间，裂纹最宽约2.5毫米	鼓泡大小普遍比第七周期小，数量增多，而裂缝宽度差不多。
3.塔体钢板超声波探伤情况	塔体钢板中心部分有大量分层	塔体钢板距内壁6~8毫米处出现大量分层
4.表面腐蚀情况	塔壁呈均匀腐蚀，塔盘上表面呈坑点状腐蚀	同第七周期
5.凝缩油返塔管表面	布满了龟裂纹沟	龟网状裂缝的数量、长、深、宽大有加剧
6.焊缝	无裂缝	无裂缝

(二) 稳定塔进料泵(泵305)及稳定塔进料换热器(换301)

换301及泵305多次发现有兰色固体存在，从而造成堵塞，但未引起足够的重视，也曾对泵305进行解体检查，经分析兰色固体含铁量为42.4%，据国外资料介绍，该普鲁兰色固体为氢腐蚀产物——亚铁氧化物。

(三) 液态烃脱硫

1.溶剂再生塔重沸器(换305)：介质为乙醇胺，温度130℃。

该重沸器是乙醇胺与蒸汽换热，在其过程中由于乙醇胺析出的酸性气体(H_2S 、 CO_2)，造成腐蚀相当重，通过检查每一个周期管束泄漏几次，从而给生产造成了威胁，一般每80天左右(管为10*钢)就得换一次管束。

2.溶剂再生塔顶冷却器(冷308)

温度：壳程为40℃，管程为常温，介质：壳程为酸性气，管程为水。

冷308腐蚀较重，每100天左右更换一次管束，七二年四月检修更换一次(整体更换)，七二年四月至七三年四月期间，因管束腐蚀穿孔堵管一次，更换管束两次。

(四) 气体脱硫

1.溶剂重沸器(换307)：腐蚀情况同换305。

2.酸气冷凝冷却器（冷314）：为溶剂再生塔顶冷却器，管程走水，壳程走酸性气，腐蚀较重，自六九年开工至七三年四月期间，先因管束穿孔堵管乃至更换新管束。

四、焦化加热炉对流管

焦化无焰加热炉对流管原规格为 $\phi 127 \times 10 \times 12000$ 毫米10[#]钢。在运转过程中发现腐蚀较为严重，其规律是自下而上腐蚀逐渐减轻，其中炉501/1使用至七〇年五月抢修时，第四排、第五排（下数）个别管测厚检查，最薄处只有4.5毫米，更换了二根。七〇年十月检修全部更换为Cr 5 Mo 和15Al₁MoWTi管（46根）。

炉501/2 对流管因腐蚀穿孔着火于七〇年全部更换为15Al MoWTi管。

五、烟道气系统

由于所用燃料含硫较高（1.3%）在燃烧过程中产生气体造成对钢铁的腐蚀，较重部位如下：

1.常减压炉烟道

温度210℃，介质为烟道气。

引风机进出口烟道，曾于六九年十二月份腐蚀穿孔，在进出口处补焊一层上105.5毫米厚低合金钢，后因进口处继续腐蚀穿孔，于七〇年五月全部更换新的。更换后由于外壁采取保温，去掉了废热锅炉，减少了烟气阻力，提高了烟道气温度，使用至今无明显腐蚀。

2.蒸汽锅炉空气预热器

蒸汽锅炉目前我厂有6台，有两台没有空气预热器、南1[#]、2[#]炉上下各一组，每组有1088根管，南3[#]、4[#]炉上下各两组，每组有855根管，4台炉子均为二级立管式空气预热器，管用 $\phi 40 \times 1.5$ 毫米普通碳钢管。

未采取防腐措施前，因空气预热器先堵塞后穿孔，一般每2~3个月就得停工检修一次，一年左右时间就得更换管束，其中南1[#]、2[#]炉腐蚀最重的为二级空气预热器，南3[#]、4[#]炉腐蚀最重的为二级空气预热器。

采取防腐措施后，由于提高了空气进口温度（常温升至60℃）南1.2[#]炉二级空气预热器管运行一年未曾停炉，停炉检修时局部换管10余根等。

综如上述，几年来我们通过腐蚀观测，初步掌握了联合装置的一些重点部位的腐蚀情况及其规律性。但由于无有专人去做调查研究工作，使得大量的第一性资料未有及时分析、总结，特别是工艺管线方面做的工作更少，因而认识不深、不透，缺乏严肃地科学态度。对装置以外的如硫磺回收、烷基化、酸碱渣处理、锅炉水处理等装置的腐蚀情况及其规律性，我

们做工作微不足道。对新投产的装置如铂重整、丙烯腈等我们未作有关腐蚀调查工作。随着装置开工时间日趋增长，一些新的腐蚀——氢腐蚀于七二年四月检修时被发现（如吸收解吸塔等），要求我们更要做大量调查研究工作。本着互相学习，取长补短精神，望兄弟单位批评指正。

独山子炼厂腐蚀情况调查小结

独山子炼油厂

根据部领导指示在兰炼防腐组同志的帮助下与独炼同志一起组成防腐调查组，进行了以双炉裂化装置为重点的腐蚀调查工作。在约三个星期的时间里，共作了以下几个方面的工作。

1. 对双炉裂化装置作了现场调查，开了四次座谈会并进行了现场挂片工作。

2. 对常减压装置、延迟焦化装置、糠醛精制装置、综合车间等装置进行了初步调查。

3. 查阅有关的资料，初步分析研究引起腐蚀的某些原因，提出某些防腐措施。

现综合如下：

一、双炉裂化装置

双炉裂化装置自1959年投产以来，尤其是68年炼低凝原油以来，腐蚀加重，特别是高温部位的碳钢及低合金钢设备，腐蚀情况严重，造成某些设备的大量更换（见附表）。

（一）主要设备腐蚀情况如下

1. 分馏塔（K—3）原塔 $\phi 2400 \times 34700 \times 24$ 毫米的3号碳钢

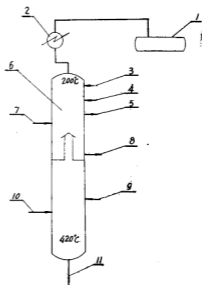


图1 分馏塔（K—3）工艺流程示意图

1. 油气分离器 2. 汽油冷凝器
3. 顶回流入口 4. 8层回流入口
5. 柴油出口(13层) 6. 裂化分馏塔
7. 15层回流入口 8. 轻循环油出口
9. 原料 10. 塔—2 顶来油
11. 重循环油

进出该塔油品分析数据:

表 1

样品名称	兰 炼 分 析 数 据		独 兰 分 析 数 据
裂化原料油	含硫量	0.058%	0.11%
	酸值	/	0.52毫克KOH/克
	含盐	20PPM	/
	环烷酸	微量	0.126%
	机械杂质	0.0071%	/
	Cl	/	0.02
裂化重循环油	含硫量	0.074%	0.040%
	酸值	/	0.65毫克KOH/克
	环烷酸	/	0.1%
	机械杂质	0.0016%	/
	Cl		0
裂化轻循环油	含硫量	0.095%	0.046%
	酸值	/	0.33毫克KOH/克
	机械杂质	0.0007%	/
	Cl	/	0.02
裂化未碱洗汽油	含硫量	0.055%	/
	环烷酸	微量	/
裂化油汽分离器	水中Fe	450PPM	/
	Cl	250PPM	/
	瓦斯H ₂ S含量	2.8PPM	

* (球胆装的作不准)

65年6月K—3塔碳钢挂片数据

表 2

部 位	天 数	平均腐蚀速度毫米/年	腐蚀产物分析
一 层	124天	0.26 0.21 0.19 0.22 0.23	Fe ²⁺ : 30.1% S: 7.2%
		0.24	
十五层	124天	0.56 1.00	/
		0.78	
二十四层	124天	1.30 1.46 0.97	/
		1.24	

设备腐蚀情况:

塔壁原是碳钢($\phi 2400$), 59年投产, 66年8月更换时塔壁仅剩18—20毫米, 换为ЭИ496内衬($\phi 2600$)后。目前在塔底部有半圈内衬鼓起, 部分与底层脱离, 且有轻微麻点腐蚀, 情况基本良好。66年8月更换全塔时, 槽形塔盘改用ЭИ496。后来71年由于工艺需要有10层槽形塔盘改为浮阀塔盘是18—8不锈钢的, 一直使用至今, 情况良好。其中浮阀塔的支架仍是碳钢的, 仍受到一定腐蚀, 平均一年半更换一次。

塔底直立管为10*钢 $10\phi 325 \times 10$, 出现较严重的全面腐蚀加点蚀, 腐蚀速度2毫米/年, 平均两年更换一次。

图2—1及2—2塔—3底出口直立管 $\phi 325 \times 12$, 为CT20钢, 与液相重循环油接触, 温度 420°C , 压力8公斤/厘米², 使用1.5—2年后腐蚀掉4毫米。

塔顶汽油冷却器和油水分离器均采用CT₃, 其中冷却器管子内部主要是 $\text{H}_2\text{S}-\text{HCl}-\text{H}_2\text{O}$ 及环烷酸引起的腐蚀, 管子外部是冷凝水中的氧和油泥引起的点腐蚀, 局部产生深坑、麻点、穿孔。分离器气相部位主要为



图 2—1

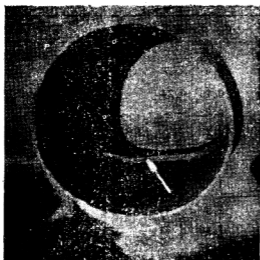


图 2—2

动，引起如图 4 所示的不均匀冲蚀，弯头部位平均一年至一年半更换一次，直管部位二年更换一次，其平均腐蚀速度 3 毫米/年。

72年10月进口管线（直管部分）因冲蚀减薄（最薄处为 1 毫米最厚处为 7 毫米）而发生了一次爆炸。图 3 表示了爆炸残体。现已改用 $\phi 219 \times 12$ 的铬 5 铝合金钢管。

硫化氢环烷酸的腐蚀，而液相部位主要是 $H_2S-HCl-H_2O$ 而引起的腐蚀，使罐内壁产生硫化铁，其腐蚀速度 0.5 毫米/年。

塔中部至轻油热油泵进口管线及泵的出口管线采用 CT 10，管内壁呈均匀麻点腐蚀，弯头处及底部冲蚀较之严重，其腐蚀速度为 1.5—2 毫米/年。投产以来平均三年更换一次，其中入口管线 8" 弯头三年更换一次。

塔底至重油热油泵进口管线原先为 $\phi 325 \times 12$ ，采用 CT 20，弯头部位冲蚀最为严重，管线部位偏下方冲蚀严重，可能由于高温硫和环烷酸的作用，加之包含有机杂质（腐蚀产物和焦粉等）的介质流



图 3 爆炸残体

图3为塔—3底出口至泵—8进口管线炸断情况，该管线为 $\phi 325 \times 12$ CT20钢，是液相重循环油温度 420°C ，压力8公斤/厘米²。

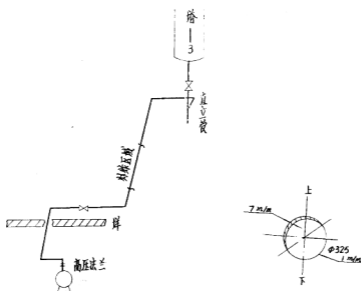


图4：K—3至泵—9进口管线冲蚀情况

热油泵进出口高压法兰是CT20，法兰表面受到严重冲蚀。

2. 加热炉

加热炉回弯头部位由于涡流较严重，造成X5M回弯头内部较严重的冲蚀，使回弯头内壁有局部深坑，有的竟达10毫米。轻、重油炉回弯头从投产以来全部更换一次，其中加热炉底，辐射回弯头更换二次，热偶套管曾穿孔3次，炉底辐射堵头及3Cr13热偶套管的腐蚀情况见图5.6.7。

图5轻油炉底辐射堵头为Cr5Mo与轻循环油接触，温度 380°C ，压力46公斤/厘米²由59年至66年更换。

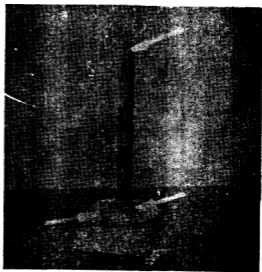


图5 轻油炉底辐射堵头腐蚀情况



(一)



(二)

图6：轻油炉对流出口热偶套管腐蚀情况

图6 轻油炉对流出口热偶套管, 为3 Cr13, 温度370℃, 压力46公斤/厘米², 由68年使用到70年腐蚀穿孔更换。



图7 炉子进口管线的分叉部位腐蚀情况

重油热油泵至重油加热炉(炉—1)进口管线原为CT20, 由于均匀冲蚀使管壁减薄。特别是在流速较大或流体方向改变的部位以及焊缝边缘, 受到较严重的局部冲蚀, 其最大腐蚀速度3毫米/年。现已改用X5M管线。图7表示了炉子进口管线的分叉部位焊接热影响区受到较严重冲蚀的情况。腐蚀台阶的出现, 可能是由于焊接接管时已部分造成。其具体结构如图9所示。

图9 泵—9出口至炉—1进口裤衩 $\phi 219 \times 10$ 管线, 接 $\phi 108 \times 12$ 支管CT20液相重循环油温度420℃压力44公斤/厘米²使用1.5—2年腐蚀剩3毫米。

图8表示了重油炉进口法兰, 材质是Cr5Mo, 从59年用到67年, 法兰内表面也受到严重冲蚀。

图8 重油炉进口法兰 $\phi 4''$, 为Cr5Mo与重循环油接触, 温度420℃, 压力44公斤/厘米²由59年用至67年更换。



图 8 重油炉进口法兰腐蚀情况

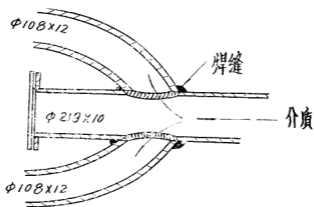
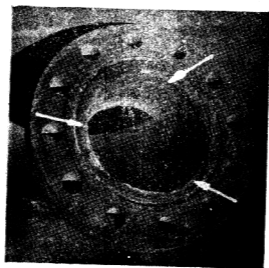


图 9 泵—9 出口至炉—1 进口分叉处 $\phi 219 \times 10$ 管线上接 $\phi 108 \times 12$ 的管线分叉，结构示意图。

重油炉出口四通盲板表面及法兰面由于受到流体的涡流作用，而产生较严重的冲蚀，成凹凸不平的深坑，法兰面冲蚀情况如下图所示。



(一)



(二)

图10 重油炉出口四通盲板法兰腐蚀情况

图10 重油炉出口四通盲板法兰 $\phi 8''$ ，为35厘米与气液混相的裂化重循环油接触，温度 500°C ，压力32公斤/厘米²，由71年4月份使用到8月份更换。

原先是X 5 M盲板，能使用十二年，现因材料缺乏用35CrMo代替，每年更换三次。具体

结构如图11所示。

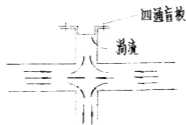


图11 炉一出口四通盲板结构示意图

3. 裂化反应塔 (K-1)

规格: 高度23467, (有底座9100) 直径2100/1900

壁厚30/100。

操作条件: 介质: 裂化重循环油、裂化轻循环油

温度: 485~495°C

压力: 21公斤/厘米²

防腐措施: 塔壁材质CT 3, 内衬为耐热水泥, 厚度为100毫米, 周围用16方厚6毫米

钢板焊接固定。

使用情况: 钢板因受热作用, 大部分鼓起, 使焊缝裂开油渗进去, 造成夹层结焦, 又使钢板继续鼓起。现准备今年大修时更换为16CrMo44。

反应塔减压阀出口管线为碳钢, 在高温腐蚀下, 加上包含有焦粉的介质冲刷而引起管内壁较严重的冲蚀, 底部冲刷厉害, 腐蚀更为严重, 其腐蚀速度1—2毫米/年, 平均三年更换一次, 70年更换时最薄处只剩1毫米。

反应塔减压阀系Cr 5 Mo。在上述原因作用下, 而引起阀体、阀杆麻点腐蚀间隙增大, 其腐蚀速度阀杆(3×13)为5—6毫米/年, 阀体为1毫米/年, 其中阀杆每年要更换一次, 而阀体已腐蚀, 宽50毫米, 深20毫米的沟槽。

4. 高压蒸发塔 (K-2)

规格: 高度22483 (有底座9100)、直径2400/2300, 壁厚26/100。

操作条件: 介质—裂化油、反应塔馏出油。

温度—450~470

压力—11公斤/厘米²

防腐措施: 塔壁材质CT 3, 内衬为耐热水泥厚度为100毫米, 周围用16方厚6毫米钢板焊接固定。

使用情况: 同K-1塔, 今年大修也准备更换为15CrMo低合金塔。

高压蒸发塔进口采用18—8不锈钢热偶套管, 由于此处可能受到硫化氢及酸的应力腐蚀破裂作用, 使焊肉处产生穿晶腐蚀断裂。造成近几年一年更换2—3次。

塔顶安全阀短管是CT20, 由于高温下受到硫化氢和环烷酸的作用, 产生均匀麻点腐蚀, 焊口漏油, 其腐蚀速度0.6毫米/年, 72年曾更换过一次。

5. 稳定塔 (K-5)

规格: $\phi 1600 \times 21800 \times 20$

介质: 底部为汽油, 顶部为瓦斯。

温度: 50~160°C

压力: 11公斤/厘米²

稳定塔系CT 3, 由于受到H₂S—H₂O系统的腐蚀以及还有一些HCl的腐蚀, 以致塔壁有明显的减薄(原壁厚为20毫米, 现腐蚀只剩14.5毫米)其腐蚀速度0.46毫米/年。塔盘原

先也是碳钢的，腐蚀较大产生大量硫化铁，二年半更换一次，72年改为CT 3 浮阀塔盘，浮阀是18—8，但碳钢支架仍受到一定的腐蚀。

塔底重沸器、塔顶冷凝器、塔进料换热器均由于受到汽油中硫的腐蚀及 H_2S-H_2O 腐蚀作用，使碳钢管束壳体产生大量硫化铁，造成壳体腐蚀3—4毫米，管束从投产以来更换2—3次。

（二）关于双炉裂化腐蚀原因的问题和目前较好的防腐措施

在200℃以下低温部位，其腐蚀原因一般比较清楚，主要是溶于烃类的有机活性硫和水溶性酸的腐蚀，表现在裂化汽油酸值较高。酸性物的组成尚有待分析，从分析数据来看，原料油中氯含量较低（独炼分析0.02），兰炼分析裂化油气分离器放出水中的Cl含量较高为250PPM，这可能是由于冷凝水排水量较小的缘故而造成的。在腐蚀产物中大量为硫化铁有机酸的腐蚀产物油，油溶性的则不可见。因此无法定论需要再作工作。

这与 $HCl-H_2O$ 为主， H_2S 起促进作用的常压塔顶馏出线部位的腐蚀是有所不同的，这些部位的防腐对策，从目前国内外动态来看，主要是从改善腐蚀环境着手，也就是采用中和剂和缓蚀剂的方法。关于中和剂和缓蚀剂的种类，注入量、注入部位以及防腐效果等一系列问题，还必需通过试验才能得出一定的结论。在某些部位（如冷凝器、换热器管束等）可考虑采用喷铝和渗铝等防腐方法。

关于高温部位腐蚀的原因，究竟是以高温硫腐蚀为主，环烷酸在某些部位起一定促进作用呢？还是以环烷酸腐蚀为主，同时有一定的硫的腐蚀，还未定论，尚需对各种油品进行分析化验进一步调查研究；至于高温部位的腐蚀对策因腐蚀原因不清尚无法采取措施，加之从目前国内外动向来看，也无可靠办法，主要是从选择合适的金属材料着手。从装置设备的实际使用情况来看，高温腐蚀在碳钢和低铬钢等部位较为严重，而X5M、OCr13、18—8在有关部位的使用情况基本上良好的，因此在有关腐蚀比较严重的部位可采用X5Mo等合金钢材来代替碳钢。

（三）几点看法

1. 关于反应塔、高压蒸发塔，今年大修准备更换成15CrMo的问题，在材质、设计上以及腐蚀余量等方面是否合适，必须慎重考虑，可与兰石机械研究所等有关单位联系，进一步商讨。

2. 这次停工发现K—3塔底直立管与塔底接管的焊口，有比较严重的局部腐蚀，这恐怕是一隐患，望平时加以注意，以防发生事故。

3. 采用合金的金属材料固然是一项有效的防腐措施，但其焊接质量决不可忽视，希望在提高焊接质量方面采取一些有效措施。

二、常减压装置

常减压装置的腐蚀主要在常压塔顶馏出线部位，是由于 $H_2S-HCl+H_2O$ 系统引起的

腐蚀。

常压塔顶换热器的管束原先一年半要更换一次，后来在换热器前装了空冷器，经两年运转至今均未发现什么腐蚀问题，其使用寿命还有待于今后生产实践中进一步考察。

油水分离器冷凝水下水管线的腐蚀问题也是由于 $H_2S-HCl-H_2O$ 所引起的腐蚀。据装置同志介绍，下水管线腐蚀较为严重，曾几次腐蚀穿孔，为此必须对冷凝水作进一步分析（测硫含量、氯离子、铁离子以及PH值），以便找出较合适的防腐措施。

常减压加热炉、转油线、塔底及塔的进料段等高温部位，主要是高温硫的腐蚀，其中加热炉转油线弯头部位及焊口处均发生腐蚀冲刷穿孔现象，1~2年更换一次。渣油泵进出口管线也减薄较厉害，但没有具体腐蚀数据。

据资料介绍，在炼制环烷酸较高的原油时，环烷酸的腐蚀主要表现在减压塔中部。特别在防冲板上应表明较明显的环烷酸腐蚀（刀刃状腐蚀），独炼防冲板每年均要更换，但没有怀疑是环烷酸腐蚀，今后要注意观察，今年停工大修时应给予必要的注意。

三、延迟焦化装置

据该装置同志介绍，再蒸馏塔顶汽油冷凝器（温度 $160^{\circ}C$ ，管束内介质为水，管束外介质为汽油）腐蚀较为严重，管束外部产生大量硫化铁，每两年更换一次。估计，可能是硫化物加上微量水所引起的腐蚀。

其次，半成品汽油分馏塔冷凝器（温度 $140^{\circ}C$ ，管束内介质为水，管束外介质为半成品汽油）腐蚀情况基本如上所述，只是比较轻微。

四、糠醛精制装置

该装置的腐蚀性物质除了糠醛所含的硫和有机酸以外，还有所处理原料油中的硫和有机酸。因装置温度较低（ $120^{\circ}C$ 以下），在无水存在下腐蚀是较轻的，在有水存在的情况下则加速了腐蚀。

水溶液泵（介质大部分为水溶液，少量糠醛，温度 $50\sim 60^{\circ}C$ ），往复泵由于凡尔座配合面腐蚀已报废数台，不到半年凡尔座就得更换一次，离心泵的CT25铸钢叶轮也受到较严重的腐蚀，造成局部严重的坑蚀、穿孔。尤其是泵的叶轮腐蚀更为严重，不到一年就不能用了。

糠醛干燥塔冷却器（管束介质为水、壳体介质为糠醛，温度 $70\sim 80^{\circ}C$ ）由于硫化物——有机酸——水的腐蚀，每年更换一次管束。从干燥塔到冷凝冷却器的管线，还受到一定的冲蚀。

循环液分离罐（介质为水、糠醛，温度 $110\sim 120^{\circ}C$ ）同样由于硫化物——有机酸——水的作用，造成设备的腐蚀，尤其是罐内浮球腐蚀严重，一年半更换一次，联结浮球的钢丝也被腐蚀而断裂。建议该罐可采用酚醛胶泥衬瓷板和浮球涂耐酸涂料的方法来加以防腐。

至于糠醛装置的腐蚀主要原因还有待于进一步分析各有关部位水的成份（PH值、有机酸含量、硫化物等含量）以便进一步分析判断。

五、综合车间

1. 环烷酸系统

酸化罐（5.6立方米）原料是汽油碱渣（经分析含硫量1.83%，酸值2.72）用95%硫酸中和而生成环烷酸和30%稀硫酸溶液，反应温度为80—90℃，内有压缩空气搅拌装置。六三年以前该设备为铅衬里，后因渗漏厉害又更换为碳钢的，腐蚀较为严重，特别是锥底焊口因腐蚀渗漏，经常补焊。锥底的阀门半年就得更换一次。对于锥形部位的腐蚀情况，经现场观察，发现除全面减薄以外，且有较严重的坑状腐蚀，尤其在近缝还有较严重的刀状腐蚀，这些腐蚀症状是环烷酸和硫酸综合腐蚀的结果。建议该设备可选用酚醛胶泥衬瓷板或酚醛玻璃钢内衬、耐酸涂料等防腐措施。

硫酸铜溶解槽（4×4×1米）和硫酸锌溶解槽，介质分别为15—30%硫酸铜、硫酸锌溶液，温度为70—80℃，原先是碳钢的，一个月就腐蚀损坏了。现已改为不锈钢，基本上解决了问题，但硫酸锌溶解槽的盖板以及厂房周围的暖气管线仍是碳钢的，腐蚀仍然较严重。建议盖板可采用环氧酚醛玻璃钢复盖。管线可涂水玻璃耐酸涂料，使之达到防腐的目的。

碱渣罐（最高温度100℃）由于碱脆引起焊缝渗漏，建议可采用环氧呋喃涂料。

环烷酸贮罐原先在天冷时用蒸汽盘管加热，因受到环烷酸腐蚀，特别在焊缝处腐蚀穿孔而造成跑酸事故，故现已把蒸汽盘管全部去掉。

环烷酸铜罐腐蚀不大，环烷酸镍罐采用搪瓷和不锈钢的，也基本解决问题。

浓硫酸的管线法兰现用铅作垫片，经常发生渗漏现象，因铅对浓硫酸的耐蚀性较差，建议可采用软聚氯乙烯垫片或18—8垫片。

整个系统的铸铁管下水道腐蚀亦较严重，建议采用硬聚氯乙烯塑料管或整体玻璃钢管道。

2. 酸碱系统

该系统主要是酸渣罐、管线的腐蚀，介质为酸渣，温度最高70—80℃，建议酸渣罐可采用酚醛胶泥衬瓷板，管线可采用硬聚氯乙烯增加玻璃钢管或衬玻璃钢管（四平玻璃厂订购）。

碱罐主要是由于碱脆而引起焊缝渗漏的问题尚有待于进一步研究。其次，氨水罐焊缝处亦有腐蚀，建议该设备可采用水玻璃胶泥衬瓷板或环氧玻璃钢等措施。

3. 水系统

水系统中的除氧器根据兰炼经验采用富锌涂料较为适宜，取得了一定的保护效果。

通过这次初步调查，我们发现独炼各装置都存在一定的腐蚀问题，有些需急待解决，为此我们希望能尽快建立专业防腐队伍，加强调查研究，建立设备腐蚀卡片，以进一步解决各装置腐蚀问题，确保正常生产。

独炼双炉裂化装置主要设备管线腐蚀情况一览表

序号	设备管线名称及规格	操作条件		原材料	腐蚀情况			更换情况	备注
		介质	温度℃		压力公斤/厘米 ²	部位	症状		
1	反应塔减压线出口管线 φ127×10 φ200×10	裂化重循环油 裂化轻循环油		21	碳钢	X 5 M	管内壁底部尤甚 均匀麻点腐蚀	1—2毫米/年 平均三年更换一次	70年更换时最薄处只剩1毫米 流速12米/秒以上
2	反应塔减压阀	同上		同上	Cr5Mo	Cr 5 Mo	阀体、阀杆 麻点腐蚀回隙增大	阀杆5—6毫米/年 阀体1毫米/年	阀体至今已腐蚀10毫米
3	高压蒸汽塔顶安全阀短管 φ114×8	气相裂化油	450	9	CT20	CT20	内壁及焊口 均匀麻点腐蚀 焊口漏油	72年更换一次	塔—2 流速0.2米/秒K—4 流速0.65米/秒
4	高压蒸汽塔进口热偶套管	反应塔顶出口裂化油	470—480	11	18—8 不锈钢	18—8 不锈钢	表面及焊口处 腐蚀断裂	近几年一年换2—3次	
5	分馏塔φ2600×3470×18	裂化原料油 裂化重循环油	200—420	13	CT3	CT3—3H496	塔底部 均匀麻点腐蚀	1.24毫米/年	轻油塔流速0.167米/秒 重油塔流速0.185米/秒
6	分馏塔底直立管φ325×10	裂化重循环油	420	8.5—9	CT10	CT10	内壁 均匀麻点腐蚀	2毫米/年 平均两年更换一次	
7	分馏塔底到重油热油泵进口管线 原为φ325×12 现改为219×10	4	420	8	CT20	X 5 M	管线底部和弯头部位 不均匀冲蚀 轻微麻点腐蚀	3毫米/年 更换一次	72年10月进口管线爆炸最薄处已穿孔下部为1毫米。其流速0.55米/秒（指φ12"）
8	分馏塔底开关φ12"	裂化重循环油	420	8.5—9	铸钢	铸钢	阀杆、阀体壳体 72年3—4月阀杆腐蚀新壳体腐蚀补焊	阀杆更换一次	

罐附表

序号	设备管线名称及规格	操作条件		材质	现改材质	腐蚀情况			更换情况	备注
		介质	温度℃			压力公斤/厘米 ²	部位	症状		
9	稳定塔 φ1600×21800 ×20	底部介质汽油 顶部瓦斯	50—160	11	CT 3	塔壁	塔壁减薄, 原壁厚为20毫米, 现腐蚀只剩14.5毫米	0.46毫米/年		K—3流速 0.386米/秒
10	稳定塔底重沸器 管束φ25×2.5 ×6000换热器面 积130米 ²	壳体为汽油 管内轻循环油	160	11	管束 CT10 壳体 CT3	管束和壳体	产生大量硫化铁壳体腐蚀掉4毫米		投产以来管束 更换3次	
11	稳定塔顶冷凝器 管子φ25×2.5 ×6000	管内水 壳体瓦斯	50—60	11	CT10	管束和壳体	产生大量硫化铁壳体腐蚀掉3毫米		投产以来管束 更换2次	
12	稳定塔进料换热器 管子φ114×5 ×6000	管内重沸器汽 油壳体分离器 汽油	150—160	11	CT10	管束和壳体	产生大量硫化铁壳体腐蚀掉3毫米		投产以来管束 壳体均更换一 次	
13	液态炔罐 φ1600×5148× 14	液化气	50	11	CT 3	罐内壁	均匀麻点腐蚀 器壁减薄产生 硫化铁	0.5毫米/年		
14	油水分离器 φ1600×7420× 8	油水	35	10	CT 3	罐内壁	均匀麻点腐蚀 产生硫化铁	0.5毫米/年		
15	汽油冷却器管子 规格φ60、φ48、 φ38冷却器面积 618米 ²	气相及液相汽、 油	60—200	7	CT 3	管壁内外	内部均匀腐蚀 外部为水垢点 腐蚀局部深坑 麻点穿孔	0.5毫米/年	投产管束更换 大修一次	

续附表

序号	设备管线名称及规格	操作条件		原材质	现改材质	腐蚀情况			更换情况	备注
		介质	温度℃			压力公斤/厘米 ²	部位	症状		
16	轻、重油炉回弯头	裂化轻循环油 裂化重循环油	320—380	X 5 M	X 5 M	堵头与孔接 缝处热偶 套管	抗硫酸腐蚀 10毫米表面 腐蚀均匀 达2毫米均 匀腐蚀回弯 头2毫米均 匀腐蚀并有 重达3毫米 腐蚀产生 焊肉腐蚀 油, 热偶 穿孔3次	重油炉回弯 头以来全 脚更换一次。 轻油炉回弯 头更换炉 管(液相)的 流速为2.16米 /秒轻油炉 管(液相)的 流速为3.16米 /秒。重油炉 管(液相)的 流速为2.16米 /秒轻油炉 管(液相)的 流速为3.16米 /秒		
17	重油炉出口四通盲板	裂化重循环油	500	X 5 M	35CrMo	表面	冲蚀面有不 规则的凹 坑, 局部冲 蚀稍凹一 样, 表面一 样平, 钢圈 冲刷1/2以 上。	近几年每年 更换3次		
18	重油热油泵至重油加热器进口管 φ225×10	裂化重循环油	420	CT20	X 5 M,	管内壁	均匀冲蚀	3毫米/年	其流速为1.28 米/秒	
19	轻油热油泵进出口管 φ275×10 φ175×10	轻油	370	CT10	CT10	管内壁 弯头及底 部尤为厉害	均匀麻点腐蚀 1.5—2 毫米/年	投产以来平均 三年更换一 次, 其中入口 管线上弯头二 年更换一次。		
20	急冷油泵 6 FDR 7 × 2	热轻油	370	壳体 铸钢	壳体铸钢	壳体	腐蚀掉7毫米			

续附表

序号	设备管线名称及规格	操作条件		原材料质	现改材质	腐蚀情况		更换情况	备注
		介质	温度℃			压力公斤/厘米 ²	部位		
21	高压法兰	轻油、重油、轻、重循环油	400—500	25—50	CT20	CT20	热油泵进出口炉子进料出口，反应塔进料	更换耐法兰表与铸圈磨一半。	腐蚀严重时，割下电焊补再重新连铸圈槽
22	瓦斯线φ114×7 φ165×8	瓦斯	常温	3—5	CT3	CT3	管壁	均匀麻点腐蚀产生硫化铁	1—2毫米/年 投产以来更换三次
23	塔	裂化原料油	200—420	13	CT3	槽形3M496浮网18—8支架碳钢。	支架	均匀腐蚀产生大量硫化铁	支架一年半更换一次
	常压塔	裂化油	400	1	CT3 δ=3毫米	CT3	表面	均匀腐蚀产生大量硫化铁	平均二年半更换一次
	稳定吸 收塔	汽油、瓦斯	50—160	11	CT3 δ=3毫米	CT3	表面	同上	平均二年半更换一次

我厂常减压装置腐蚀情况

上海炼油厂

我厂自一九六〇年以来，基本上是炼制大庆原油；由于大庆原油具有低含硫量、盐量和水份，因而一九六九年以前设备的腐蚀情况不明显。但是从一九六九年以来，由于大庆原油中含硫、盐份的增加，含水量大幅度增加，设备腐蚀也出现了严重情况。在今年一、二月份*1、*2蒸馏系统停工检修中，我们做了一些调查工作，下面是我们搜集的情况和看法。

一、初馏塔的腐蚀

*2蒸馏初馏塔的塔壁腐蚀基本上不严重，仅在第一至第四层塔盘的受降液槽中及气液相交界处有较明显的抗蚀，深达1~2毫米，坑疤是密集分布的。而且上部六层较中下部为重。其中泡帽和降液板的腐蚀尤其大。有许多泡帽的固定螺丝、螺帽和丝扣已腐蚀大半。

二、常压塔的腐蚀

1. *1蒸馏常压塔的腐蚀

塔壁的腐蚀主要是上半段，即十层塔盘以上，每次检修总有一层氧化铁（硫化铁）膜剥落。腐蚀速度每年在0.5毫米以下，总之，腐蚀尚属轻微。

塔盘的腐蚀较为严重，浮阀为1Cr18Ni9Ti，厚为1.5或1.8毫米，板材冲剪成型。在装置上使用四年以后，就会产生大面积的断脚而脱落，七一年检修，更换了2000只浮阀。断脚脱落主要产生在上部，中部较少，底部极少。产生脱落的原因主要可能是HCl的应力腐蚀，产生裂纹所致。螺栓与螺帽的腐蚀，也主要在十层塔盘以上，由于它的腐蚀，不得不在4~6年间更换一批螺栓。

顶部塔盘塔板的腐蚀也较严重，每年的腐蚀速度在1毫米左右。1967年安装此塔后，1969年因腐蚀严重而更换了四层不锈钢（1Cr18Ni9Ti）厚为4毫米塔盘，使用至今良好。

塔内构件的腐蚀也是存在的，与塔盘一样，是顶部较重。这次发现顶部三层塔盘的支持均烂穿。塔内回流管的腐蚀为最重，一般10号钢的腐蚀速度在2毫米以上，现改用Cr5Mo

管，明显减缓腐蚀。

2. #2蒸馏常压塔的腐蚀

#2蒸馏常压塔的腐蚀较#1蒸馏为重，图1是塔盘上的严重积垢，以致使浮阀堵塞和不能活动，这层垢物就是塔壁，塔盘上腐蚀产物硫化铁及汽油中的少量胶质垢物所致。

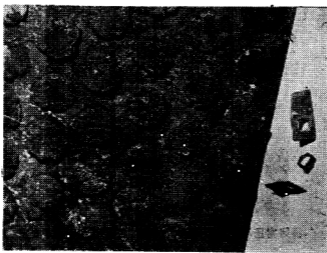


图1 第一层塔盘上的腐蚀积垢

常压塔原系减压装置的分馏塔，七〇年八月改造为现在的常压塔，塔径 ϕ 3000毫米，厚度为10毫米，腐蚀情况与#1蒸馏装置相仿，集中于上层，即温度较低段（第十五层以上）。停工中发现塔壁上有一层硫化铁，尤其顶部较厚，在受液槽和降液槽上液面交界处有明显的坑疤腐蚀，坑点是密集分布的。

塔盘的腐蚀情况较#1蒸馏系统严重得多，图2是受液槽和回流管的严重腐蚀情况。管子为 ϕ 168 \times 8毫米，受液槽板厚为8毫米。仅用两年半发现多处穿孔。

在常压塔中层下层试用了十几层渗铝塔板，已用两年半情况良好。这次检修中更换了4层塔盘。并发现第十三层中段回流管出现了严重的腐蚀，与塔顶汽油回流管一样，在下半部是大面积的穿孔。

三、减压塔的腐蚀情况

在减压塔及其减压汽提塔中，腐蚀情况不很严重。而在减压塔上的真空喷射系统存在着严重的腐蚀。



图2 *₂蒸馏常压塔第一层塔盘上的汽油回流管和受液槽的严重腐蚀

四、汽提塔的腐蚀情况

在汽提塔上，腐蚀主要在初馏一线汽提塔上，图3是*₁蒸馏汽提塔的塔盘腐蚀情况。腐蚀表现为坑疤及大面积穿孔。

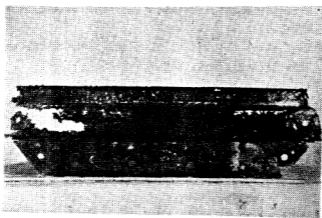


图3 *₁蒸馏初馏一线汽提塔S型塔盘的严重腐蚀情况

常压塔1~4线汽提塔,以1~2线腐蚀为重些,年腐蚀速度在0.4毫米以下。2*蒸馏系统一九七〇年八月开工,因使用浮阀式塔盘,腐蚀轻微,可见浮阀塔盘在结构上较S型或槽型具有更好的耐蚀性。

五、冷换设备的腐蚀

1. 水的腐蚀

由于油品的冷却程度不同,因而也要求水的出口控制温度有高低。一般冷却器、热交换器都是逆流式的。图4是*2蒸馏减压冷却槽的严重结垢,垢厚20毫米~30毫米,下部为从管外击落的垢疤。

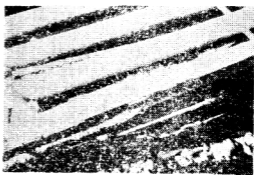


图4 蒸馏减压冷却槽的严重结垢。

一般重油冷却槽都有严重的结垢,在换热器中,液水走管内,造成了内管的严重结垢。*1蒸馏重油冷却器就因结垢于七二年更换过六台(130米²浮头式)。一般黄浦江水中,排管使用4年到六年就会出现2.5~3毫米深的坑疤,加上表面的均匀腐蚀,将会产生腐蚀穿孔。

2. 油的腐蚀

冷却槽在汽油介质中仅能使用二年后就出现腐蚀穿孔。

排管测厚记录(碳钢)

表1

排 数	初 测 部 份		毫 米		
	第12组	第13组	常 压 部 份	毫 米	
			底 部	两 侧	顶 部
第一排	2.6	2.1	4.3	4.08~4.34	4.34
第二排	3.5	3.4	1.84~3.22	1.15~2.04 2.88~2.90	3.60~4.12
第三排	3.5	4.4	2.84	2.10~2.34	3.64
第四排	4.2	4.2	3.16	2.62~2.76	3.64
第五排	4.0	4.0	4.00	4.00~4.02	4.40
备 注	用超声波测厚仪测量,测定误差较大,找不到最薄点。		解剖后用千分卡尺测得。		

由于汽油的严重腐蚀,这次检修更换了大量的排管,*1常压更换了六组常压塔顶冷却槽排管和三组初馏冷却槽排管。共耗用100吨钢材;*2蒸馏由于事先准备的材料不足,仅制造了50排排管,因而仅更换了48排排管,耗钢45吨。具体情况如下:

表 2 初馏、常压汽油冷却槽排管更换情况表

装置名称	*1 蒸 馏												*2 蒸 馏				*2					
介 质	常压汽油						初馏汽						常压汽油				初馏汽油	常 压				
分 组	1	2	3	4	5	6	3	6	7	1	3	4	6	5	8	9	10	12	13	14	7	
更 换 排 数	11	11	11	11	11	11	11	11	11	2	4	4	2	4	3	3	4	4	4	6	7	
更换第几排																			—	—	—	—
(由上向下数)	全	全	全	全	全	全	全	全	全										—	—	—	—
	组	组	组	组	组	组	组	组	组										二	三	四	五
										四	四	四	四	三	三	三	三	四	四	六	七	
总 换 排 数	99排												46排									

*1蒸馏装置为1968年新装,1971年发现漏油,于1972年元月更新。*2蒸馏装置空冷器为1965年投产,使用2年,1967年检修时报废拆下。1971年2月又因腐蚀不得不更换。

炼厂设备腐蚀过程及原因分析

华东石油学院

随着我国石油工业的迅速发展,尤其是含硫原油产量的增长,炼厂设备日益复杂,出现了各操作工序紧密结合的大型联合装置。处理量也愈来愈大,并且不断要求延长生产周期。但是现代炼厂的大型联合装置经常因为关键设备被腐蚀而被迫停工,造成了巨大的经济损失及影响了炼厂生产计划的完成,因此如何来认识炼厂设备腐蚀的规律和原因及时采取有效的防腐措施已经成为炼油生产中的一个重要课题了。

一、原油及其加工过程中产生的介质的腐蚀

原油中总是或多或少地含有一些硫化物,通常把硫含量低于0.1%的原油叫做超低硫原

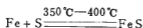
油，硫含量在0.1~0.5%的原油叫做低硫原油，硫含量大于0.5%的原油叫做高硫原油。硫在原油中的存在形式已确定的有：单质硫、硫化氢、硫醇、硫醚、二硫醚、环硫醚、噻吩等。根据它们对金属的作用，分为活性硫化物和非活性硫化物。能够和金属直接作用的硫化物，叫做活性硫化物；反之，叫做非活性硫化物。

(一) 高温重油部位S—H₂S—RSH对金属的腐蚀

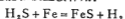
活性硫化物包括S、H₂S及RSH等，其中单质硫的腐蚀特别严重。这种S—H₂S—RSH腐蚀介质，是高温重油部位的腐蚀介质。

加热炉炉管内壁、焦化分馏塔底系统、减压塔底系统、催化分馏塔底系统、裂化分馏塔底系统等高温重油部位的腐蚀和原料油的组成有关。当加工低硫原油时，腐蚀是很轻微的。但是，当加工高硫原油时，腐蚀却相当严重。一般来说，含硫量愈高，腐蚀愈严重。

单质硫在低温时，与金属作用不明显，但在350℃—400℃的高温下，能直接和铁作用，生成硫化亚铁。

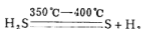


硫化氢也能和铁直接作用：



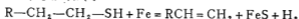
H₂S对金属的腐蚀，决定于温度和浓度。随温度升高，腐蚀增加；随浓度增加，腐蚀也增加。

在350℃—400℃时，H₂S可分解，生成活性很强的硫。

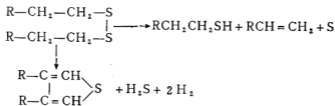


活性硫和铁的作用是很强烈的。

硫醇和铁作用，反应如下：



非活性硫化物，虽然它们不能直接和金属作用，但它们受热分解，生成活性硫化物。例如，二硫醚有两种分解方式：



各种硫化物的热稳定性是不同的。因此，它们的热分解温度也不同。每种硫化物，只有在加工过程中，遇到合适的温度时才分解。因此，无论一次加工或二次加工，都有硫化物分

解生活性硫化物，也就都存在着腐蚀问题。

像这种在非电解质溶液中的金属腐蚀，属于化学腐蚀。它的基本特点是：腐蚀介质在金属表面上，直接进行化学反应，生成腐蚀产物——硫化亚铁。FeS能够形成一层薄膜复盖在金属表面上，这层薄膜对金属有保护作用，能够阻止或减缓金属的腐蚀速度。

一般来说，FeS保护膜比较疏松，强度低，与金属的附着力较小，受流体流速的影响，容易脱落。特别是在流速较大的地方，生成的FeS很快被冲掉，不能形成保护层，使金属表面处于清洁的状态，进一步又和腐蚀介质作用，造成严重的局部腐蚀——冲蚀。但在一定的条件下，也能形成完整的，保护性能较好的保护膜。

化学腐蚀常常在较高温度下进行，温度愈高，腐蚀愈严重。腐蚀介质的浓度愈大，腐蚀也愈严重。高温重油部位腐蚀比较严重，不但由于温度高反应速度快，而且由于温度高硫化物分解而产生的活性硫化物也多。

当原油中含有环烷酸时，在一定条件下，它也能腐蚀金属。它在低于220℃时，几乎没有腐蚀作用，但在它的沸点附近即开始腐蚀金属。在232°~288℃之间，环烷酸对钢铁的腐蚀最大，温度再升高，腐蚀下降，到350℃附近，又急剧增加，这可能和硫的腐蚀互相促进有关。到400℃以上，就没有腐蚀了。有人认为环烷酸在这样高的温度下分解了。

(二) 低温轻油部位HCl—H₂S—H₂O对金属的腐蚀

各种分馏塔顶及冷凝冷却系统，尤以常减压塔顶及其冷凝冷却系统的腐蚀为最突出。介质中HCl成份来源于原油中无机盐类CaCl₂、MgCl₂的水解。

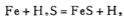


H₂S成份来源于原油中存在的以及加工过程中生成的硫化氢。加工过程中，硫化物分解，或烃类和单质硫反应，都能生成硫化氢。

H₂O成份来源于原油中的水和汽提蒸汽。

HCl、H₂S、H₂O在加工条件下，都以气体状态随油气一起挥发、流窜和冷凝。

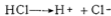
当它们都以气体状态（不结露）存在时，对塔体进行化学腐蚀。



生成的腐蚀产物FeCl₂、FeS附着在金属表面上，阻止或减缓介质对金属的腐蚀。一般来说，FeS比FeCl₂的保护性能好一些。

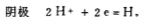
一般来说，无水结露的气相区的腐蚀属于化学腐蚀，因温度较低，反应速度慢，介质对金属的腐蚀也很轻微。

但是，在塔顶的回流段和馏出系统中出现水的露点以后，凝聚在金属表面的水层，溶解有HCl，形成盐酸溶液。HCl是强电解质，在水分子作用下，电离成离子。



在相变区，由于HCl易溶于水，形成相当浓的盐酸溶液。在这样的强酸性溶液中，进行着强烈的氢去极化腐蚀。



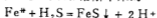


在相变区, 若有FeS存在时, 也会被浓HCl溶解:



其结果, 使具有保护作用的、不溶于水的FeS转变成可溶于水的FeCl₂, 清除FeS的保护作用。因此, 相变区的腐蚀特别严重。

随着冷凝水的增加, 使HCl的浓度降低, H₂S在水中的溶解度增加。当H₂S的浓度增大到一定程度后, H₂S可以和溶解下来的Fe²⁺作用, 生成不溶于水的FeS。



由于H₂S参加反应, 使溶液中Fe²⁺离子浓度降低, 促进阳极过程。同时又提供了H⁺离子, 促进阴极过程。所以, 可以把H₂S看成是电化学腐蚀的促进剂。

在一定PH值条件下, H₂S和Fe²⁺作用生成的FeS沉积在金属表面上, 形成保护层, 促进阳极极化, 能够降低腐蚀速度。

当H₂S的极化作用大于去极化作用时, 它能减缓腐蚀速度; 当H₂S的去极化作用大于极化作用时, 它能加快腐蚀速度。

脱盐

上述分析告诉我们, 在HCl—H₂S—H₂O腐蚀介质中, HCl的腐蚀是主要的, HCl含量降低, 腐蚀就减轻, HCl含量增加, 腐蚀就加剧。所以, 加工前加强脱盐, 减少HCl的来源, 是降低轻油部位腐蚀的重要措施。

原油中存在的无机盐, 主要是NaCl、CaCl₂、MgCl₂。含量大的NaCl, 不能水解, 但比较容易脱去。最容易水解的MgCl₂, 则最难脱掉。下表是原油脱盐前后Mg²⁺、Ca²⁺、Na⁺量的变化。

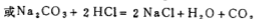
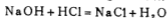
含量 (毫克/升)	未脱盐原油	一次脱盐原油	二次脱盐原油
盐 (以NaCl计)	56	25	7
Mg ²⁺	1.3	1.3	0.8
Ca ²⁺	2.7	2.1	1.3
Na ⁺	20.7	8.6	3.4

从上表可以看出, 当原油 (伊朗原油) 脱盐达不到一定程度时, 尽管氯化物含量降低很多, 而Ca²⁺、Mg²⁺离子的含量变化不大, 因而就不能减低HCl的发生量, 也就不能显著的减轻塔顶及冷凝冷却系统的腐蚀。只有经过二次脱盐, Ca²⁺、Mg²⁺离子含量才能显著减少。因此, 用Ca²⁺、Mg²⁺离子含量的变化, 来评定脱盐程度更合适。

加强脱盐, 能减轻塔顶及冷凝冷却系统的腐蚀, 是当前一致的结论。但有人通过试验指出, 把盐含量降低到很低的程度时, 反而会加重高温重油部位的硫腐蚀。脱盐到什么程度算恰到好处, 目前还没有定论。

注碱

原油注碱 (NaOH或Na₂CO₃)的作用表现在三个方面: ①能部分地抑制CaCl₂、MgCl₂的水解, 使HCl的发生量减小。②一旦水解, 也能中和一部分生成的HCl。



③在碱性条件下，也能减轻高温重油中S—H₂S—RSH和环烷酸的腐蚀作用。因此，把注碱只看作对轻油部位有效也是不全面的。

注氨

脱盐和注碱不能完全抑制的一部分HCl气体，可采用注氨的办法来中和。



产生的NH₄Cl在350℃时升华（分解），低于350℃就以固体状态沉积下来。它本身具有酸性，在有H₂S存在时，会引起NH₄Cl垢下腐蚀。

注缓蚀剂

缓蚀剂的保护作用，在于它能被吸附在金属表面上，形成单分子保护层。缓蚀剂常常在一定的PH值范围内，才能发挥其保护作用，因此，和注氨配合使用，能达到更好的防腐效果。

注水

注入大量的碱性水，能达到三个目的：①溶解沉积的NH₄Cl，防止NH₄Cl堵塞。②把相变区引出冷却器，减轻冷却器的腐蚀。③大量的碱性水，一方面中和HCl，一方面冲稀相变区冷凝水中HCl的浓度，减轻介质的腐蚀作用。

二、烟道气的腐蚀

根据加热炉（包括蒸汽锅炉）所用燃料含硫量的不同，所形成的腐蚀介质的组成也有差别，因而腐蚀也不同。

（一）不含硫燃料（油或瓦斯）燃烧时形成的

CO₂—CO—O₂—H₂O腐蚀介质

不含硫燃料或低硫燃料，燃烧时，由烃类燃烧产生CO₂和H₂O，当空气过量时，有剩余O₂存在，当空气不足或局部燃烧不完全时，则有CO气体生成。因此，这种烟道气腐蚀介质的主要成份是CO₂—CO—O₂—H₂O（或有少量的SO₂）。它的腐蚀性，主要决定于温度和各组分的相对含量。

温度愈高，腐蚀性愈强。

在高温下，金属和氧直接作用，

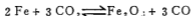


温度一定时，随着氧含量的增加，而腐蚀速度增加。

当温度在500℃以上时，铁也能和水汽作用，



由于存在下列反应



因此，CO含量增加时，能够阻止铁的氧化腐蚀。CO含量增加，意味着燃烧不完全，这是很不经济的。适当控制空气量，降低烟道气中的氧含量，能减轻这种介质对炉管的腐蚀。

加工低硫原油的炼厂，炉管内壁受高温重油的腐蚀很轻微，主要是炉管外壁受烟道气介质的氧化腐蚀。当温度不太高时，这种烟道气的腐蚀性也不太强。例如，某炼厂常减压加热炉炉管，使用10[#]钢，运转多年，无重大的腐蚀。

这种介质是属于氧化性腐蚀介质，生成的氧化膜保护性能较好，也能够减缓金属的腐蚀。

（二）含硫燃料（油或瓦斯）燃烧时形成的

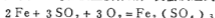
CO₂—O₂—SO₂—H₂O腐蚀介质

含硫燃料燃烧时，能产生SO₂，形成CO₂—O₂—SO₂—H₂O烟道气腐蚀介质（也有部分CO）。这种腐蚀介质的腐蚀性，同样与温度和介质成份相对含量有关。

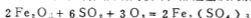
温度愈高，腐蚀性愈强。

介质成份中CO₂、O₂、H₂O的作用和上述的相同，应特别指出的是SO₂的腐蚀作用。它不但能和金属直接作用，也能破坏氧化膜。

在水汽存在下，SO₂和铁直接作用，使金属遭到破坏。



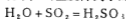
SO₂和Fe₂O₃作用，使氧化膜遭到破坏，加速金属的腐蚀。



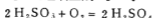
因此，随着燃料中硫含量的增加，介质中SO₂成份也增多，腐蚀也增加。有人指出，这种介质中，氧含量增加时，能降低它的腐蚀性。

当温度不太高时，介质的腐蚀作用也不太强。因此，常压加热炉炉管也可采用碳钢。

在烟道系统中，当温度降到水的露点以下时，SO₂和H₂O化合生成亚硫酸：



不稳定的H₂SO₃遇氧生成H₂SO₄。



H₂SO₄溶液是很强的腐蚀介质。电解质溶液的出现，构成电化学腐蚀的条件。由于H⁺离子浓度较大，进行强烈的氢去极化腐蚀。因此，加强烟道系统的保温，避免出现露点，是防止这种电化学腐蚀的较好措施。

加工含硫原油的炼厂，使用的燃料也是含硫的。加热炉炉管受到内外腐蚀介质的作用，腐蚀很严重，因此必须选用既抗氧化又抗硫（S、H₂S、RSH、SO₂）腐蚀的合金材料。

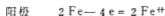
当燃料中，含有重金属钒时，烟道气中就会有V₂O₅。含有V₂O₅的气体腐蚀介质，对耐热合金的腐蚀有极大影响，甚至使腐蚀速度成倍的增加。为了防止这种有害作用，或选用耐V₂O₅的合金材料，或往燃料中加入MgO、CaO等，提高钒灰分的熔点。

三、水的腐蚀

炼厂中因水的腐蚀，造成的损失是很大的，特别是冷却系统更严重。不同的炼厂，所用的水质也不同。有用地面水的，也有用地下水、海水的。由于水长期和空气接触，溶解有大

量的氧。同时，它们都或多或少的含有一些可溶性无机盐，形成可导电的电解质溶液。 O_2 —盐—水腐蚀介质对金属的腐蚀是水腐蚀的特征。

由于金属的电化学不均匀性，它和介质接触时，形成许多腐蚀电池。金属中铁的电位比较低，成为腐蚀电池的阳极，金属中的杂质，电位比较高成为腐蚀电池的阴极。因氧的存在，发生氧去极化腐蚀。



不稳定的 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ，遇氧时，发生反应：



更难溶的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉积在金属表面上，失去部分水，形成铁锈。

影响水腐蚀的因素很多，主要有 O_2 的浓度、温度、溶液中离子的浓度、流速等。

氧的浓度

水中含氧量愈多，有利于氧去极化作用，加速金属的腐蚀。除去水中的氧，是防止水的腐蚀的根本措施。例如，锅炉用水，常用加热除氧，即通过加热，使溶解的氧逸出。也可用化学药品除氧。例如，加入一定量的 Na_2SO_3 ，和氧反应，生成 Na_2SO_4 。



高压锅炉用水，常用 N_2H_4 。联胺和氧在操作温度下反应：



利用加热除氧或化学除氧，对炼厂来说，因冷却水用量大，除氧就显得很不经济。

温度

温度升高，电解质溶液的电阻降低，导电性增加。同时，温度升高，有利于电池的阳极过程和阴极过程。因此，在密闭容器中，氧的浓度一定，随温度升高，氧的去极化腐蚀增加。但在敞开系统中，随温度升高，氧的溶解度减小，腐蚀速度减小。例如水箱式冷却器，是敞开体系，水的入口处，温度低，氧的浓度大，腐蚀严重。在水的出口处，温度高，氧的浓度小，腐蚀就比较轻。

溶液中离子的浓度

溶液中盐的浓度影响腐蚀速度。多数金属的腐蚀速度，在盐的浓度不大时，随其浓度增加而增加（例如，海水的腐蚀比河水严重得多）。这是因为随着盐浓度增加，电解质、溶液的导电度增加，促进了阳极过程，因而加速腐蚀。但是，当盐的浓度增加到一定程度后，因氧的溶解度减小，腐蚀随盐的浓度增加而减小。

如果水中有钠、钾的碳酸盐和磷酸盐，就能够和阳极产物 Fe^{2+} 作用，生成难溶的碳酸亚铁和磷酸亚铁，沉积在阳极表面，促进阳极极化，使腐蚀速度显著降低。同样，水中有锌盐，或碳酸氢钙时，和阴极产物 OH^- 作用：



或 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 + 2\text{OH}^- = \text{CaCO}_3 \downarrow + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_3^{2-}$ 生成的难溶化合物 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 或 CaCO_3 沉积在阴极表面，促进阴极极化，使腐蚀速度也降低。

流速

水的流速对氧去极化腐蚀的影响特别显著。当水流动时，使金属表面的溶液不断更新，

氧到达阳极的速度也就增加。同时，腐蚀产物也可能被冲走，甚至表面上生成的保护膜也可能被破坏，其结果，腐蚀速度增大。这种破坏，常常叫做冲击腐蚀。

冷却用水的防腐蚀和结垢，是一对相互矛盾的因素。从传热率来说，不希望有结垢。从防腐蚀角度考虑，希望有结垢，结垢可以防腐。因此，对冷却用水，总是要进行处理。既防腐又少结垢，对传热影响不大。或者使其不结垢，再加入缓蚀剂以防腐。采用何种方式要视具体情况而定。

对于使用海水做冷却用水的炼厂，因水源丰富而价廉，常常采用直流冷却，即冷却水只用一次就排走。要进行化学处理，费用太大，很不经济，采用电化学保护是比较好的方法。

结 束 语

①研究一种腐蚀介质对金属的作用，首先要判明它是化学腐蚀或电化学腐蚀。当有导电的溶液和金属接触时，是电化学腐蚀；当无导电的溶液存在时，是化学腐蚀。腐蚀机理不同，影响因素也不同，防腐措施也就不同。一般来说，高温下进行化学腐蚀。在水中，或腐水汽结露时，进行电化学腐蚀。当溶液PH值很低时，进行氢去极化腐蚀；在中性或弱酸性溶液中，当有氧存在时，进行氧去极化腐蚀。

②加工低硫原油和加工高硫原油，主要区别表现在高温重油部位和烟道气的腐蚀上。硫含量愈高，这些部位的腐蚀愈严重。低温轻油部位的腐蚀，主要决定于原油中 CaCl_2 、 MgCl_2 的含量。 CaCl_2 、 MgCl_2 含量愈多， HCl 的发生量愈大，低温轻油部位的腐蚀就愈严重。对于化学腐蚀来说，随 H_2S 含量增加，生成 FeS 愈多，保护效果愈好。对于电化学腐蚀来说，当 FeS 保护膜不完整时，使电流集中在未被 FeS 复盖的地方，造成更严重的局部的蚀。

由于我们的水平不高，实际知识缺乏，讨论中一定有不少谬误之处，请从事防腐工作的工人师傅和工程技术人员同志们，提出批评、指正。

炼厂设备工艺性防腐

山东胜利炼厂

工艺性防腐是指改变工艺操作条件，或是使用中和剂、缓蚀剂等类化学药剂以减缓设备腐蚀的方法。

现将我厂已实施的工艺性防腐措施分述如下：

一 常压塔顶及其馏出系统

(一) 腐蚀情况及腐

蚀机理

六七年十月开始在这个系统的三个部位(空冷器进口和出口、产品罐容003油出口)插入电阻探针观测腐蚀速度，同时取回流罐(容002)冷凝水进行化学分析。现将六七年十月至六八年八月期间的部分有代表性的数据汇总列于下表：

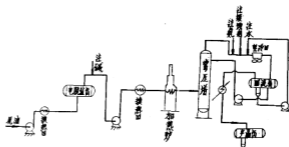


图1 常压塔顶系统“一脱四注”示意图

表 1

	腐蚀速度,毫米/年			冷凝水分析结果			备 注	
	空冷器 进 口	空冷器 出 口	容 003 油出口	PH	铁离子 毫克/升	氯离子 毫克/升		H ₂ S 毫克/升
第一周期	不明显	1.30	0.13	2.8~5.8	155 (平均)	252 (平均)	5.8-25.5 一般 10~20	常顶温度~120℃
第二周期	2.33	1.23	0.17	3.4~6.8	84.7 (平均)	251 (平均)	1.2~8.2	常顶温度~102℃

上列数据表明:

1. 从常压塔顶馏出系统三个部位的腐蚀速度来看, 当塔顶温度控制在 $\sim 120^{\circ}\text{C}$ 时, 空冷器进口基本为气相, 腐蚀不明显, 空冷器出口为油水混合液相, 腐蚀比较严重, 容 003 油出口为液相, 有腐蚀但比空冷器出口轻得多。这些事实说明: 水相腐蚀比油相腐蚀严重得多, 气相腐蚀不明显。当塔顶温度控制在 102°C 时, 空冷器进口水汽发生相变, 腐蚀较出口更为严重。这一事实又可说明: 相变部位的腐蚀比水相更为严重。这里所说的相变应该是水的相变。

2. 从冷凝水中氯离子和硫化氢含量, 可以说明: 常压塔顶馏出系统的腐蚀是氯化氢——硫化氢——水型腐蚀。

硫化氢来源于原油中硫化化合物的受热分解, 氯化氢是从原油中盐的水解而来, 水则是由汽提蒸汽和原油带来的。

由于防护措施不及时, 第一个生产周期开工仅两个月, 六台空冷器弯头即开始腐蚀穿孔, 以后穿孔陆续增多, 经一个周期 (177天) 六台空冷器管束弯头腐蚀穿孔和用小锤敲穿的弯头占总数的 23.7~84%。管束直管部分最大腐蚀深度达到 0.74 毫米, 相当于腐蚀率 1.52 毫米/年。可见这个部位在不注氨和缓蚀剂的情况下腐蚀是相当严重的。

(二) 综合防腐措施

几年来, 通过工业挂片试验, 对于这个系统还没有找到抗蚀能力较高的钢种, 即使是铬不锈钢和铬镍不锈钢在这个部位的抗蚀能力也不高。因此, 现时还只能采取工艺性的综合保护措施。

综合措施的基本要求是充分抑制氯化氢的发生和作用, 其内容包括原油脱盐、注碱, 挥发线注氨、注缓蚀剂、注水。

1. 原油先经电脱盐, 最大限度地脱除盐分。

原油含盐对设备腐蚀危害很大, 从我厂实际生产情况来看也很明显。下表可看出原油中不同含盐量对设备腐蚀情况的影响。

表 2

项 目	时 间 (70年)	
	9月1~3日	9月4日 (8:00~12:00)
原油含盐 毫克/升	50	100
常顶冷凝水氯离子 毫克/升	160	267
冷凝水铁离子 毫克/升	0.74	1.70
空冷器进口相变部位的腐蚀率 毫米/年	0.24	1.12
冷凝水PH值	9.8	9.7
PR缓蚀剂注入量PPM	20	20

在PR缓蚀剂注入量和注氨PH值基本相同的情况下, 原油脱盐后含盐量提高到2倍, 冷凝水铁离子浓度和相变部位腐蚀率分别提高到2.4倍和4.7倍。由此可见, 搞好原油脱盐应是

减轻常顶馏出系统腐蚀的最根本的措施。

七三年五月以前,我厂采用卧式,垂直平板电极,三相交流高压电脱盐设备。第一、二周期脱盐效果不好,原油脱盐后含盐一般为70~80毫克/升。第三周期在下面几个方面作了改进:

(1)脱盐罐由原 $\phi 2600 \times 24000$ 改为 $\phi 3200 \times 21750$,保证了原油在罐内停留时间。

(2)原油注水量从原来3~4%提高到4~7%,并在脱盐罐入口加混合柱。

(3)脱盐温度从90℃提高至100~110℃。

(4)将电极棒由罐顶移至罐侧原油流动状态近于死区处,以降低电极棒的温度,并将磁瓶保护套与电极棒之间的间隙用沥青灌死,上方设小棚防雨,以避免绝缘层受潮。采取此项措施后,电极棒不再经常被击穿。

(5)罐底切水不用脱水包,采用筛管均匀切水,保持中等油水界面,使脱出的含盐污水不带油。

(6)脱盐罐垂直平板电极采用三段布置,每段13张电极板,用二相电流接线,因此,每相电流分布均匀,提高了变压器的有效利用率。

采取上述一系列措施以后,脱盐效果虽有所提高,(原油脱盐后含盐,小处理量时一般为~20毫克/升,中等处理量时~30毫克/升,大处理量时~50毫克/升。)但含盐量仍远大于“近期奋斗目标”<10毫克/升的要求。为此,七三年五月学习兄弟厂经验,先后将两台脱盐罐的电极结构型式改为四极板三段水平电极。

经短期观察,电极结构型式改造后,脱盐效果有较大提高,改造前后脱盐情况对比如下:

表 3

	改 造 前	改 造 后
电极结构型式	垂直电极, 电极距200毫米	四极板三段水平电极, 电极距 150—190—230 毫米
原油处理量,吨/日	10800	10800
温度,℃	100~110	~110
电流,安	460	300~340(北罐) 400~460(南罐)
脱前含盐量,毫克/升	~180	~180
脱后含盐量,毫克/升	50~60	15~20

2. 从挥发线注入氨和缓蚀剂, 抑制酸性物质的腐蚀作用。

常压塔顶冷凝系统,六八年八月开始注入进口的PR缓蚀剂和同美国产尼凡丁—18缓蚀剂,同时注入液氨提高冷凝水PH值。

常压塔顶冷凝系统中，相变部位的腐蚀率最高，但是缓蚀剂对这个部位的缓蚀率却最低。如只注缓蚀剂，相变部位的腐蚀程度仍然严重，只有在同时注氨提高PH值后，腐蚀才能减轻至较小程度。

表 4 冷凝水PH值与腐蚀率的关系

时 间	容002 冷凝水		常顶空冷器腐蚀率 毫米/年		备 注
	PH值	铁离子 毫克/升	进 口	出 口	
68年9、10月	3.6	24.7	1.22	0.035	常顶温度~102℃ 注PR缓蚀剂20PPM 原油日处理量4120吨
	7.6	2.43	0.59	不明显	
69年11、12月	4.2	41.5	1.23	0.15	常顶温度~86℃ 注缓蚀剂 15~20PPM 原油日处理量6400吨
	10.1	0.5	0.22	不明显	

上列数据表明PH值越高，腐蚀率就越低。但试验证明PH超过~9.2，氨用量就大大增大，PH值从3.2上升到9.8耗氨量为PH值从3.2上升到8.5的3.76倍。常减压每吨原油实际耗氨，第三周期（PH值平均8.5）为0.022公斤，而第六周期（PH值平均9.8）为0.081~0.086公斤，后者为前者的3.7~3.9倍。

PH值过高不仅氨用量大增，很不经济，而且也容易引起铵盐堵塞。

从相变部位的腐蚀率和冷凝水的铁离子浓度来看，单独注氨要比单独注缓蚀剂效果大得多（见表5）。冷凝水PH值>9时缓蚀剂的缓蚀作用已不明显（见表7）。似乎注氨以后不需要再注缓蚀剂，但从长期操作来看，单注氨易于引起设备的“垢下腐蚀”（见减压塔顶冷凝系统），而加注缓蚀剂则能减轻严重的局部腐蚀。这是因为缓蚀剂不仅有缓蚀作用，而且还有清洁作用，能清除粘附在设备内表面的金属盐和有机沉积物。

表 5

70年8月测定

注氨、注缓蚀剂情况	腐 蚀 率 毫 米/年 (电阻探针测定)				容 002 冷 凝 水		
	空冷器 进 口	空冷器 出 口	容 002 冷 凝 水	容 003 油 出 口	PH值	铁离子 毫克/升	氯离子 毫克/升
不注氨、不注缓蚀剂	—	1.36	—	不明显	5	110	170
注氨、不注缓蚀剂	—	0.02	0.07	"	10.4	0.31	149
不注氨注15PPM缓蚀剂	1.58	0.52	0.43	"	4.2	43.5	167
注氨、注20FMPR缓蚀剂	0.24	0.07	0.13	"	9.8	0.74	160

几年来实践证明，缓蚀剂和氨必须同时注入系统，不可偏废。对于现用尼凡丁—18缓蚀剂，在原油不注碱的情况下，PH值以维持9~9.5较为适宜。

注氨注缓蚀剂后，虽能收到较好的缓蚀效果，但极易造成氯化铵堵塞塔盘。常压塔堵塞部位通常在塔顶和一中段回流之间。从塔下部上升的氯化氢和从顶部回流带来的氨气化合生成固体氯化铵，并逐渐积累。原油注碱前的一年多时间里，大约相隔4~6个月就要进行一次洗塔。

催化分馏塔顶部塔盘也有类似的氯化铵堵塞情况，但催化的氨气是催化原料中的化合物热分解而来，并非注入。

从常压和催化洗塔水的化学分析结果可知，氯化铵沉积部位有较多的氯化亚铁（或氯化铁）伴同存在。这是塔盘受氯化铵的腐蚀作用（“垢下腐蚀”）而产生的。

要减轻氯化铵堵塞，一是要尽量抑制氯盐水解，二是要严格控制注氨量，不使过量。七二年六月原油开始注纯碱后，常压和催化塔堵塔情况均有好转，开工336天时间中，常压和催化各堵塔一次。

3. 原油脱盐后再注入纯碱溶液，充分抑制残余盐中氯化镁和氯化钙的水解。

钙镁的氯盐和纯碱作用生成碳酸盐和操作温度下发生水解的氯化钠。

为了使反应尽量完全，原油注碱量应大于其理论用量（见表6）。

表 6

每吨原油注纯碱量，克	0	19	27
注碱量为理论用量的倍数		1.26	1.79
常顶冷凝水氯离子浓度，毫克/升	81.4	29.4	17.0

七二年六月开始，原油正式注入纯碱溶液，注入点在电脱盐罐出口（原油脱盐后），大致按理论用量的1.5倍，每吨原油注入18~27克纯碱（配制成5%溶液）。

下面是七二年五月至七月常压系统冷凝水分析结果：

	PH 值	铁 离 子 毫克/升	氯 离 子 毫克/升
原油注碱前	9.3	0.88	114.6
原油注碱后	9.4~9.5	0.09~0.34	17.4~24.1

原油注碱后，常压冷凝水中氯离子降低79.0~84.8%，铁离子降低61.4~89.7%。

原油注碱后，常压冷凝水的PH值和铁离子浓度的关系曲线也发生了很大的变化。根据七三年二月测定（见表7），在铁离子浓度不增大的条件下，冷凝水PH值可以从注碱前的9.0~9.5降低至注碱后的7.5~8.5。

原油注碱经一个周期（336天）未发现有任何堵塞情况。

4. 将冷凝水回注常顶挥发线进一步减轻塔顶冷凝器的腐蚀。

油水混合气体从塔顶进入挥发线时，温度一般在水的露点以上（水为气相），腐蚀极为

表 7

冷凝水铁离子 毫克/升	冷 凝 水 PH 值	
	注氨、不注缓蚀剂	注氨、注10PPM尼凡丁—18
0.1	9.5	9.5
0.2	8.9	8.9
0.5	8.4	7.3
1.0	8.1	7.0
1.5	7.9	6.8
2.0	7.7	6.7

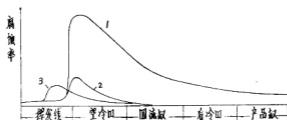
轻微。温度逐渐降低，达到露点时，水汽即开始凝结成液体水。凝结之初，少量的液滴与多量的HCl气体接触，液滴的HCl浓度很高，PH值很低，因而它的腐蚀性极为强烈。随着凝结水量的增加，液体水的HCl浓度也逐渐降低，而PH值则逐渐升高，此时腐蚀性也跟着减小。故塔顶系统腐蚀以相变部位最为严重，液相部位次之，气相部位很轻。

近几年来国外炼厂采用挥发线注入碱性水的措施颇多。挥发线注水后，露点部位从冷凝器内转移至挥发线，从而冷凝器腐蚀减轻（见示意图）使用寿命增长。

七一年九月曾一度将焦化分馏塔顶碱性冷凝水（PH~8.9）注入了常压塔挥发线。注水量为30%的常压冷凝水量，注水后冷凝水PH值~8.8。空冷器进口腐蚀率从注水前的~0.24毫米/年降至~0.08毫米/年收到良好的效果。但因生产航煤关系，未能继续注水。七三年五月开始又将本系统冷凝水回注入挥发线，实践证明能收到预期效果。短期测定结果如下：

原油日处理量	8000吨
循环水量	4吨/时（塔顶馏出总量的6.4%）
冷凝水PH值	~8
冷凝水铁离子浓度	0.35毫克/升
空冷器腐蚀率进口	0.085毫米/年
空冷器腐蚀率出口	0.041毫米/年

现将常压塔顶馏出系统采用保护措施后的一般腐蚀情况列于表 8。



- 1: 不注氨, 不注缓蚀剂
- 2: 注氨, 注缓蚀剂, 不注水,
- 3: 注氨, 注缓蚀剂, 注水,

图 2 常压塔顶馏出系统腐蚀情况示意图

表 8

	保 护 措 施	空冷器进口腐蚀率 毫米/年	冷凝水铁损失 克/日
原 油	脱 盐	2.33	5080
低处理量	脱盐、注氨 (PH~8) 注缓蚀剂20PPM	0.50	70
原 油	脱 盐	>2.00	11880
	脱盐、注氨 (PH~10) 注缓蚀剂15PPM	0.24	80
	脱盐、注氨 (PH~10) 注缓蚀剂15PPM,原油注碱	0.17	40
大处理量	脱盐、注氨 (PH~8) 注 缓蚀剂10PPM注水原油注碱	0.085	30

(三)讨 论

1. 常减压、催化和焦化四个分馏塔的塔顶冷凝系统腐蚀情况的比较。

常压、减压、催化和焦化四个分馏塔的塔顶冷凝系统,从腐蚀介质来看均属HCl—H₂S—H₂O型腐蚀,但为什么常减压腐蚀很严重而催化和焦化则腐蚀很轻呢?这是因为催化和焦化两个系统同时还含有氮化合物热分解产生的大量氨。氨本身是中和剂,氨和硫化氢作用生成的(NH₄)₂S又是缓蚀剂。试验证明,焦化和催化冷凝水具有相当高的缓蚀效率。常压冷凝水加入30%的焦化冷凝水(或催化冷凝水),对碳钢的缓蚀率达到94.4%(或88.9%)。

所以同常减压系统比较,焦化和催化两个系统PH值高而腐蚀轻(见表9)。

表 9 冷凝水分析结果(第一、二周期)

	PH 值	氯 离 子 毫克/升	硫 化 氢 毫克/升	氨 毫 克 / 升 氨 毫 克 / 升	铁 离 子 毫克/升
常 压	2.8~5.8	30.7~483	5.8~25.5	20	155
减 压	2.6~5.3	16.1~332	5.8~52.8	48	85
催 化	8.0~8.4	0.26~7.09	507~874	600	0.43
焦 化	8.2~8.7	0.43~2.27	1234~4232	1700	0.71

2. 处理量对腐蚀程度的影响

原油处理量加大后对腐蚀有明显影响:七〇年八月对常压塔顶系统腐蚀进行一次标定。结果表明:随着原油处理量的提高(为六八年的两倍),这个系统在不注氨和缓蚀剂的情况

下腐蚀比六八年大大加剧了。从冷凝水中流失的铁离子（铁损失）来看，六八年平均为5080克/日（浓度×流量=84.7克/日×60M³/日）而七〇年约为11880克/日（110克/M³×108M³/日）增加一倍以上。

腐蚀率增大的主要原因可能是：（1）进入系统的腐蚀介质（主要是氯化氢和硫化氢）量增多了；（2）流体速度加大，因而冲蚀作用增加。

同六八年比较：按铁损失计算的缓蚀率从70.8%下降至47.2%（注入20PPM的PR缓蚀剂）缓蚀率降低的原因可能是流速加大，设备表面不易形成完整的保护膜之故。

3. 判断塔顶馏出系统腐蚀程度的标准。

塔顶馏出系统铁损失究竟低于多少腐蚀可以认为“轻微”经过长期观察测定，常压、催化和焦化三个分馏塔的塔顶馏出系统的腐蚀范围实际都在空冷器出口以前，空冷器出口以后腐蚀不明显（催化和焦化）或极轻微（常压注氨和缓蚀剂后），也就是说，这些系统流失的铁主要从空冷器和挥发线腐蚀而来。根据三个周期时间的观察，催化和焦化分馏塔顶馏出系统实际腐蚀很轻，我们就按照焦化铁损失为标准拟定了各个系统允许最高铁损失的标准如下：

表10

	空冷器 台数	实际平均铁损失 克/日	管束厚度变化 毫米		允许最高铁损失 克/日
			68年11月	69年10月	
常压	7	40*	2.0~2.6	24, 25	90
催化	8	44	2.5 [△]	2.5	100
焦化	3	36	2.5 [△]	2.4	40

*注氨和缓蚀剂后。△名义厚度

七〇年11月原油处理量提高后，催化和焦化实际铁损失已超出所订标准（70年11月标定，分别为109和117克/日），但常压在七二年采取了原油注碱措施后，实际铁损失一般情况仍保持原有水平。由于工艺需要，第九周期焦化增设一台空冷器，这样也有助于减轻该系统空冷器的腐蚀。

4. 工艺操作条件的改变对常压塔顶腐蚀的影响

从常压塔顶部A3钢挂片可看出工艺参数和操作条件的改变对该部位腐蚀的影响。

生产周期 A3钢挂片腐蚀率毫米/年

1	0.3712
2	1.1177
3	0.1458
4	0.1007
6	0.4444
8	0.2222

（1）第二周期比第一周期腐蚀率增大很多，这是原为第二周期塔顶温度一般控制在~102℃或以下而第一周期为~120℃。塔顶温度接近露点腐蚀加重。

（2）第三周期腐蚀率下降得很多，是注氨注缓蚀剂的结果。缓蚀剂从回流带到塔内，塔

顶部也受到了保护。

(3)第六周期腐蚀率有所升高是因技术改造后处理量提高之故。

(4)第八周期腐蚀率又有所下降,可能同这个周期原油注碱后氯化氢量减少有关。

常压塔顶部部份水汽受顶回流的冷却作用而发生相变(冷凝),因而顶层塔盘腐蚀较重,向下逐层减轻(共4~5层)。

为了进一步减轻常压塔顶部塔盘的腐蚀,建议:

(1)使塔顶温度高于馏出物露点,并使保持一定温差。

①尽可能减低汽提蒸汽量以降低塔顶馏出物的露点。

②适当地提高塔顶回流的温度和回流比以提高塔顶温度而又不提高汽油干点。

(2)尽量降低HCl分压,实践证明,在HCl含量比较小的情况下,使用渗铝铜塔盘有较好的抗蚀效果。渗铝钢虽仍出现坑点腐蚀,但比碳钢好得多。

(3)使用水溶性缓蚀剂时,如仅从挥发线注入就不能象尼凡丁-18缓蚀剂那样随回流进入塔顶,而起到保护顶部塔盘的作用。为了要保护塔盘须另从回流注入缓蚀剂。

5. 冷凝水PH值控制问题

下表是第七生产周期中常压冷凝水PH值控制情况统计数字。

表11

部 位	分 析 总 次 数	PH 值控制在 9 以上		PH 值控制在 7 以下	
		次 数	占总次数 %	次 数	占总次数 %
容 002	227	147	64.76	80	35.24

从表中数字看出,尽管强调了氨的注入质量,大约还有三分之一以上时间里,常压系统氨注入量不够,冷凝水PH值偏低,致使设备处于比较严重的腐蚀状况,因而降低了注氨注缓蚀剂的保护效果。

冷凝水PH值所以不稳定,我们分析除操作原因外,还有如下几个原因:

(1)部分氨管线未保温,受气温影响较大。

(2)从酸碱罐区通往联合装置的氨管线上有支线通往中型装置,在中型装置用氨(间断用氨)期间,常减压冷凝水PH值随氨压变化而波动,达到无法调节的程度。

(3)有时挥发线油气窜入氨线并在管内冷凝影响氨气进入。

我们的看法,注氨水可能比注氨气易于控制PH值。

二、减压塔顶馏出系统

(一)腐蚀情况

减压塔顶馏出系统的腐蚀,同常顶系统一样属于HCl—H₂S—H₂O型腐蚀,其腐蚀严重程度,总的来说并不亚于常压系统。

这个系统共有六台管壳式抽空冷凝器。

- 一级抽空冷凝器（冷006）3台；
- 二级抽空冷凝器（冷007）2台；
- 三级抽空冷凝器（冷008）1台。

一级蒸汽喷射器从第二周期开始停用，第五周末撤除。冷006三台冷凝器投产后实际使用257天才开始注入氨和缓蚀剂，至第六周末实际使用1134天管束出现腐蚀穿孔，冷006/1堵了九根管，冷006/2堵了11根管，至第七周末共使用1406天，管束腐蚀已十分严重，以致全部更换了新的。

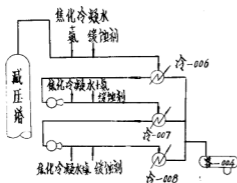


图3 减压塔顶注氨缓蚀剂示意图

冷007、008三台管壳式冷凝器，第一周期未注氨和缓蚀剂，不到一个周期（<177天）管束几乎整个长度内普遍腐蚀穿孔，表面粘附大量腐蚀产物，不得不更换新的。第二周期后期开始注氨至第三周末（未注氨80天，注氨318天）腐蚀情况仍然十分严重，同第一个周期不相上下，又更换了新的。第四周期开始同时注入氨和缓蚀剂，经过两个周期（共320天），由于技术改造需要更换了新的冷凝器。经检查管束表面较清洁，只有一台进口处有个别穿孔。换新以后经六、七、八三个周期（共836天）又进行了更换，第八周期生产过程中曾两次堵漏。管束腐蚀穿孔部位主要在壳程入口处从管束上部深入到管束横断面的中心部分。

从上述实际腐蚀情况可知，冷007、008腐蚀比冷006严重。冷006实际局部最大腐蚀率在注氨和缓蚀剂的情况下，小于0.8毫米/年，而冷007、008实际局部最大腐蚀率在不注氨和缓蚀剂情况下超过5.2毫米/年，注氨和缓蚀剂后约为1.4~2.9毫米/年。

(二)防腐措施

1. 注氨注缓蚀剂

下表是第二周期未注氨和缓蚀剂，第五周期注氨和缓蚀剂后的腐蚀情况。

表12

生产周期	腐蚀速度（毫米/年）					
	冷 0 0 6		冷 0 0 7		冷 0 0 8	
	进 口	出 口	进 口	出 口	进 口	出 口
2		0.36		0.07		0.10
5	不明显	不明显	0.09	不明显	0.03	不明显

续表12

生产周期	冷 凝 水 (铁离子单位毫克/升)					
	冷 0 0 6		冷 0 0 7		冷 0 0 8	
	PH	Fe	PH	Fe	PH	Fe
2	2.8	26.9	3.3	7.41	4.0	10.01
5	9.7	0.88	10.5	0.24	10.6	0.49

2. 注焦化冷凝水

七一年九月(第七周期)开始将焦化塔顶冷凝水注入减压塔顶馏出系统。焦化冷凝水PH较高(~9.0),并具有缓冲液的性质,因而注入减压后各冷凝器的冷凝水PH值均有大幅度上升。

表13

注入焦化 冷凝水量	各 部 位 PH 值	注 入 焦 化 冷 凝 水 后 PH 值		
		冷 0 0 6	冷 0 0 7	冷 0 0 8
50米 ³ /日		7.75	9.0	8.0
42米 ³ /日		7.6	9.15	7.6

为了进一步提高减压冷凝水PH值,从转油线加注了液氨。经标定常压注入液氨,减压注焦化水并补充少量液氨,每吨原油耗用液氨量可降低至0.0446公斤(冷凝水PH值维持10)。

下面是第八周期原油注碱,馏出线注焦化冷凝水和转油线补充注氨后腐蚀情况:

表14

腐蚀速度(挂片测定) 毫米/年			冷 凝 水					
冷 006	冷 007	冷 008	冷 006		冷 007		冷 008	
			PH	铁离子 毫克/升	PH	铁离子 毫克/升	PH	铁离子 毫克/升
进 口	进 口	进 口						
0.17	0.015	0.01	9.5	0.61	9.3	0.42	9.5	1.58

这个系统自从注氨和缓蚀剂后,总的来说,腐蚀是减轻了,但还不理想。原因如下:

(1)六台管壳式冷凝器的壳程进口处,为了减少阻力都拆除了防冲板。进口处管束局部

腐蚀相当严重，特别是冷007、008（尽管冷凝水Cl⁻浓度比冷006低得很多）蒸汽喷射器出口紧接壳程进口，冲蚀尤为剧烈。故在冷凝器进出口管上测得的腐蚀率虽然不大，实际管束冲蚀却相当严重。因此，最近一次大修更换上的新设备不再拆除防冲板。

（2）系统复杂，氨或碱性水分布不均，PH值经常发生较大幅度的波动。因此，减压系统出现“黑水”比较频繁。

所谓“黑水”，就是冷凝水有时夹带多量微小黑色固体颗粒，而使水呈黑色或灰黑色。水中黑色固体经分析证明主要成分为铁的硫化物。“黑水”期间，一般铁离子浓度升高，因此，“黑水”的发生意味着腐蚀产物增多和腐蚀加重。

催化和焦化从投产至今，从未出现过“黑水”。从冷凝水PH值来看，几年来也很稳定。七二年五月二十六日至七月二十八日催化容201，冷凝水PH值只在8.5~8.8这样很小的范围内变化。焦化容501取水样42次，PH值最大变化范围为8.4~9.0其中38次在8.6~8.8范围内。

常压容002，几年来出现过多次“黑水”，七二年五月二十六日至七月二十七日一时间内，冷凝水未出现过“黑水”，冷凝水PH值变化幅度在9.6~10.0范围内，一般为9.2~9.7，也可以说比较稳定，但七月二十八日PH值突然降至8.0，同时出现“黑水”。

减压冷006冷凝水从六月十七日至七月二十八日出现“黑水”比较频繁，情况统计如下：

表15

时 间 (72年)	PH 值 变化范围	取样次数	出现“黑水” 次 数	铁 离 子 毫克/升	氯 离 子 毫克/升
6.17~6.29	9.4~10	6	1	0.81	129.2
7.1 ~7.10	6.5~8.2	7	7	13.0	308.1
7.11~7.17	9.4~9.5	6	0	0.61	88.26
7.18~7.22	5.9~8.1	5	5	23.6	805.1
7.24~7.29	9.6~10.1	5	1	1.07	426.0

上列统计数字表明：

- （1）PH值比较稳定的情况下不会或不易出现“黑水”。
- （2）PH值在相当不稳定情况下则“黑水”频繁。
- （3）“黑水”期间铁离子浓度大幅度上升。
- （4）冷凝水PH值~8.2以下容易发生“黑水”。

至于出现“黑水”的原因，现在还没有完全搞清楚，但是PH值不稳定容易出现“黑水”这一点是比较肯定的。为了改善这一情况，第九周期开始用两台泵（原用一台泵）将焦化冷凝水分别注入冷006和冷007、008。但仍有“黑水”出现，需进一步研究改进。

3. 原油脱盐注碱对减压系统腐蚀的影响

下面是观测结果:

时 间	72年4月	72年6、7月
原油日处理量, 吨	~8100	~9500
原油脱盐后含盐 毫克/升	~30	~60
原油注纯碱量, 克/吨	27	27
注碱前容004水氯离子 毫克/升	33.09	271.04
注碱前容004水铁离子 毫克/升	0.63	34.8
注碱后容004水氯离子 毫克/升	22.72	26.63~181.45
注碱后容004水铁离子 毫克/升	0.19	1.40~14.93

从上述数据可以看出: (1)原油含盐量对这个系统的腐蚀, 同对常压系统一样, 也有严重影响。看来, 铁离子大幅度升高不仅同原油含盐量增大有关, 而且也同6、7月间减压冷凝水频繁发生“黑水”有关。

(2)原油注碱后, 减压系统氯离子和铁离子普遍降低, 但没有常压那么稳定, 变化幅度很大。我们连续观察两个多月, 发现减压容004冷凝水的氯离子浓度增大时, 则催化容201氯离子浓度降低, 反之亦然。看来, 这种现象可能是HCl随蜡油窜入催化系统时多时少所致。

三、稳定吸收系统

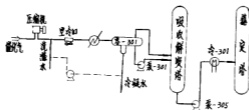


图4 稳定吸收系统水洗示意图

(一)腐蚀情况

这个系统的腐蚀有两种类型: 一是一般的均匀腐蚀和坑点腐蚀, 如吸收解吸塔(塔301)的内壁呈现均匀腐蚀而塔盘板则呈坑点腐蚀。二是应力腐蚀开裂, 它以鼓泡开裂、龟裂等形式出现。第七、八两周期十分严重, 鼓泡和鼓泡开裂一般发生在塔301解吸段的内壁塔盘、降液板支梁和塔盘联结元件等处, 容301气相区内壁也出现大量鼓泡。龟裂一般发生在塔301的凝缩油进料分配管外表, 凝缩油进口周围的塔壁。

	第七周期	第八周期
1. 塔壁鼓裂范围	8~18层之间普遍存在 13~14层间最严重。	3~18层普遍存在, 10~13层 最严重, 特别是10~11层之间 和13~14层之间。
2. 塔壁鼓泡开裂严重程度	最严重处 7 M ² 面积内达 300 余 处。鼓泡直径大约为 ϕ 120 毫 米一般在 50~80 毫米之间, 裂 缝最宽的约 2.5 毫米。	鼓泡大小普遍比第七周期小, 数量增多, 而裂缝宽度差不多。
3. 塔体钢板超声波探伤	塔体钢板中心部分有大量分层	塔体钢板距内壁 6~8 毫米处 出现大量分层
4. 凝缩油返塔管表面	布满了龟裂纹沟	龟网状裂缝的数量、长深、宽 大有加剧
5. 焊缝	无裂缝	无裂缝

历次检修这个系统的吸收解吸塔、吸收解吸塔重沸器还发现有兰色固体存在, 但未给予重视。第八周期脱乙烷汽油泵(泵305)发生堵塞。对该泵进行了解体检查, 发现泵叶轮流道为兰色固体堵塞严重。经分析, 堵塞物含铁42.4%, 由此可见, 堵塞物是腐蚀产物, 堵塞主要是由腐蚀引起。

(二) 腐蚀机理的探讨

1. 国外文献的有关记载。

在操作温度为21~65℃的气体精炼过程和天然气油厂中, 由于液态水和硫化氢的存在, 发生的新生态氢对钢的渗透曾导致钢设备的大量损坏。随着钢之韧性的暂时消失, 损坏的现象以起泡和破裂的形式表现出来。氢对钢偶然的或低速率的渗透是可以经过长时期的, 对钢的机械性能没有显著的永久影响。比较高的经常的渗透将会引起钢在主要不连续的地方(如夹渣分层)产生气泡。高速率的渗透也将会引起钢板产生裂纹。

曾经从钢板中的气泡内取出过气样, 经化学分析证明, 这气体是纯粹的氢气。曾经把仪器连接到比较大的气泡上, 量出它的压力高达 2700 磅/平方吋。理论上, 钢内能够发生非常高的压力。足以使钢发生气泡和破裂。

一般来说, 由于存在着矿渣和硫化物纤维而出现重皮的沸腾钢板, 能够预想到在比较能产生龟裂或裂缝还低的氢渗透率下, 便会生成气泡。但是常在同一容器上, 某些钢板发现有气泡, 另一些钢板发现有龟裂, 这表示该容器是曾受过很高的渗透率的。甚至极低的氢渗透率, 在蒙受长时期的渗透时, 也可以对钢材引起永久性的损坏, 这些结论是从已受损坏的设备之一般观察中推得的, 虽然它不完全正确, 但它是有可能的。已知道, 高渗透率只要在几个星期内便会引起钢设备的损坏。

已经测得，炼厂设备在具有硫化氢的情况下，氢渗透率会特别高的条件有三：1.低PH值；2.高PH值在无空气情况时；3.高PH值在含有氰化物体系中时。图1、2表明在PH值约为7.5时可获得最小的氢渗透率。

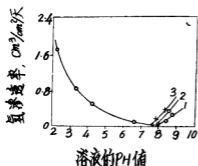


图5 在硫化氢的几个不同分压中，氢渗透率是PH值的函数

曲线1—1.0大气压的硫化氢；曲线2—1.6大气压的硫化氢；曲线3—2.5大气压的硫化氢，温度—约为80°F

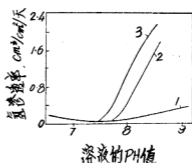


图6 由于高浓度的氰化钠而引起高度的氢渗透率

曲线1—无氰化物时；曲线2—氰化物按重量比为百分之0.03时；曲线3—氰化物按重量比为百分之0.01时；试样是氢氧化钠溶液及1大气压力下的硫化氢。温度—约100°F。

在PH值超过7.5的体系中，并在完全无氧气存在的情况下，氢渗透随着PH值的增加和硫化氢分压力的增加而增加。在PH超过约7.5的体系中，硫化氢分压力为1大气压时，氢渗透率随着在溶液中氰离子浓度的增加而增加。

当有氰化物时，腐蚀作用能在碱性环境中进行，这会导致氢的渗透。当侵蚀作用是由于氰化物促进时，其作用产物之一便是亚铁氰化物，这亚铁氰化物可以从排出的水中试验出来。事实上，在某些氰化物出现的场合中，在排出水的容器附近的地方已渲染了从亚铁氰化物而来的耀目的普鲁士兰。

2. 塔301的破坏是氢浸蚀的结果

(1) 从下列有关数据来看，塔301已具备氢浸蚀条件。

容 301 污水分析结果

表17

	1	2
PH	9.5	9.8
氨 氮 毫克/升	16660	9520
硫化物 毫克/升	13780	11040
挥发物 毫克/升	106	98
氯 根 毫克/升	85.99	20.39
氰化物 毫克/升	76.0	52.0
油 毫克/升	684.3	260.2

容 301 气体分析

比重	H ₂ S	CO ₂	H ₂	N ₂	O ₂	CH ₄
0.9016	2.69	3.55	27.8	20.43	0.5	12.63
0.9529	4.7		27	21.9		14.6

塔 301 操作条件

塔顶贫气温度	45~50℃
凝缩油进料温度	28~35℃
进换302油温度	80~83℃
换302返塔油温度	110~111.5℃
塔底汽油出口温度	106~110℃
塔顶压力 Kg/Cm ²	6~6.8
塔底压力 Kg/Cm ²	7.6~8

从上列数据可知，塔301发生氢浸蚀部位正处于50℃左右，H₂S介质存在于有氰化物的 高PH值环境中，同时该塔每小时水汽量约为1吨，腐蚀部位有冲刷有液态水。

(2)第七周期停工后，割取塔体钢板进行了各项理化试验，结果表明：鼓泡裂纹处内外层的化学成分和冲击韧性、硬度，抗拉强度、屈服强度、延伸率等机械性能均无明显差别和变化；但冷弯性能相差悬殊；向外弯曲至38°内层断裂，向内弯曲180°未发现断裂现象。这些正是氢脆腐蚀的特征之一。

(3)第八周期停工后在塔内进行从第八至十三层支承圈补焊时，发生连续爆鸣声，有如一串小鞭炮夹杂大鞭炮声。这一现象表明钢板内已渗入了氢。

(4)从脱乙烷泵兰色固体堵塞物分析结果，表明含有NH₄⁺、Fe²⁺、Fe³⁺、Cl⁻、CN⁻、Fe(CN)₆⁴⁻等离子，亚铁氰化物正是氢浸蚀由氰化物促进时的作用产物之一。

(三)防腐措施

发生浸蚀时，必须具备下列两个条件：1.在钢的表面上有一化学反应来给予氢的来源；2.有一个有利于氢渗透的表面，或有一个能限制新生态氢去结合成分子氢的表面。因此，要消除氢浸蚀，必须改变设备本身或改变其所处的环境，以消除上述一个条件或两个条件。

在国外炼厂中，抑制氢浸蚀有下列几个方法：

- 1.在可能发生腐蚀的钢表面，安装上低碳钢或不锈钢衬里。低碳钢衬里钻一透气孔以使所有透过衬里的氢气跑掉。
- 2.用大量的水去洗掉那些如有机酸和氰化氢之类的腐蚀剂和助长腐蚀的物质。
- 3.控制PH值在7.2~7.8的范围内，能减低氢渗透率至容许的限度。
- 4.用多硫化物作为氢渗透的缓蚀剂。任何在氢硫化铵溶液中生成多硫化物的物质（氧、铁离子、硫化铵或游离硫），都呈现与加进多硫化物相同的作用。

我厂在第七周期停工检修中，由于对氢浸蚀认识不足，只是将塔3017.2米长的一段塔体由原来A3钢换成了20号锅炉钢，虽事先经过普遍探伤未发现有任何夹渣分层。但事实说明，使用锅炉钢并不能避免或减缓氢浸蚀。

第八周期停工检修，塔内壁采用了如下试验性措施：

- (1) 喷铝层
- (2) 喷铝层环氧呋喃复盖。
- (3) 3 mm厚A 3 钢板衬里。
- (4) 3 mm厚上104低合金钢板。

并于第九周期开始，气压机出口注入新鲜水进行水洗。但考虑到水洗有两个缺点：①用新鲜水洗可能发生水结垢，②每天增加200吨污水。为此，现正进行利用本系统和催化塔顶冷凝水进行水洗的试验。本系统和催化冷凝水均含有多量硫化铵，与空气接触后即转变为多硫化铵，多硫化铵能同氰化物作用生成硫氰化物，从而有可能避免由氧化物促进的氢浸蚀。

四、蒸汽锅炉及加热炉烟道气系统

(一) 腐蚀情况

我厂蒸汽锅炉空气预热器腐蚀堵灰十分严重，每运行2~3个月就要停炉捅灰，约每半年左右时间管束局部更换，经一年全部更换。

炉烟在冷风入口处结露是腐蚀堵灰的根本原因。溶有二氧化硫的酸性冷凝水具有强烈的腐蚀性致使管壁严重腐蚀，同时它又促使烟灰粘附管壁。腐蚀加快了堵灰，堵灰又促使腐蚀加重。

常减压炉烟道也发生过腐蚀情况。从投产以后至69年底开始腐蚀穿孔，至70年5月由于腐蚀严重全部更换。

(二) 防腐措施

为了解决蒸汽锅炉空气预热器的腐蚀问题曾将一级预热器管内衬玻璃管，试验结果证明，效果并不见佳，管内堵灰后，在捅灰时连玻璃一起捅掉了。后又部分改用渗铝管，渗铝管虽耐蚀性能很好，但因内壁粗糙，容易堵灰，又因胀接不好，严重漏风，也没解决问题。

71年采用了提高进风温度的措施，先将鼓风机的入口伸到炉房内，这样在冬天可以提高预热器入口风温30多度。后来又在各炉预热器风入口安装冷风加热器，提高风温至50~60℃，加热器出口乏汽接到除氧器回收。

采用提高进风温度后，两年来没有再发生严重腐蚀堵灰情况。锅炉运行一年计划检修一次，每台炉预热器局部换管20~30根（每组有1088根管），清扫工作只需半天时间就可以完成。

空气预热器入口风温提高后，各炉排烟温度相应有所提高，根据记录对比，全负荷运行排烟温度提高5~10℃。看来用提高预热器入口风温的办法解决腐蚀堵塞问题，肯定会稍微降低锅炉效率，增加热损失，而且锅炉自用汽也会增加。但从延长锅炉运行周期，节省钢材，改善劳动条件这几方面对比来看，尚有可取之处。所以，在目前尚无更经济完善的办法出现以前，我们新建锅炉仍暂时采取这个措施。

常减压加热炉,70年5月拆除废热锅炉,减少了烟道阻力;同时又在烟道外壁进行温度,提高了烟道气温度。至73年4月检查,几乎看不出腐蚀的痕迹。

焦化加热炉注水管,在提高了注水管进水温度(170℃)后,每次停工检查,也看不到腐蚀的痕迹。

结 束 语

工艺性防腐在石油炼厂应用相当广泛,我厂应用工艺性防腐只能算刚刚开端。有些系统尚未使用,已使用的也很不完善,有待于改进提高。以上所介绍的,希望能起到抛砖引玉的作用,如有错误缺点请批评指正。

我厂电脱盐情况简介

玉 门 炼 油 厂

玉门炼油厂原油电脱盐脱水装置是用国外设计图纸建成的,建成后经多次改进后,仍存在着原脱盐器体积庞大、结构复杂、操作烦琐、电能消耗大等缺点。

六九年,在毛主席“**工业学大庆**”精神指引下,试验成功“管道”脱盐新工艺,使脱盐器的体积缩小了三十倍,而处理能力提高了40%,经一次脱盐后,原油含盐由4000~14000毫克/升可降到80毫克/升,含水由40~50%降低到0.5%以下。

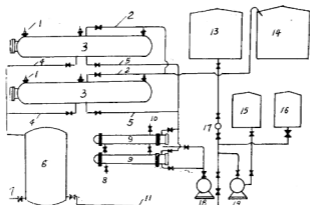
最近,我们又对原脱盐装置的电气系统进行了改进,将一套电抗器系统和开关系统,改为可控硅自动控制,实现了自动调压、自动重合闸,降低了无功损耗,方便了操作,改善了工作环境。

今后,我们尚需加倍努力,进一步改进脱盐工艺,简化操作,不断提高净化原油质量,赶上兄弟厂的先进水平,将原油含盐量降到10毫克/升以下,为炼油设备防腐工作提供良好的条件。

一、工艺流程

原油管道脱盐采用电—化学联合脱盐工艺,原油从贮罐13用泵18送至换热器9,加温至70—80℃,原油在进泵前加入10%—20%的淡水和0.07%—0.1%的脱盐剂,经混合阀12充分混合后进入管道脱盐器。

原油从喷油管出来后,经过30300伏交流电场破乳,使原油中的小水滴合并成大水滴而沉降,水及杂质从脱盐器底部排出,净化油从脱盐器顶部管排出。(工艺流程见图一)



图一 管道脱盐工艺流程图

1—引线绝缘子；2—出口管；3—管道脱盐器；4—排污管；5—进口管；
6—沉淀罐；7—污水放空；8—乏汽；9—换热器；10—蒸汽；11—污油回
水管；12—混合阀；13—原油罐；14—成品罐；15—水罐；16—脱乳剂罐；
17—过滤器；18—原油泵；19—水泵；

二、脱盐器结构

脱盐器壳体总长10000毫米，内径1500毫米。（脱盐器结构见图二）

脱盐器结构说明

(1) 悬挂电极绝缘子由原直径280毫米长2240毫米的瓷质绝缘子改为直径25毫米长200毫米的聚四氟乙烯棒，缩小了电脱盐器体积。

(2) 电极结构由过去的圆盘型电极改为栅状平板电极，电极采用 $25 \times 25 \times 4$ 毫米角钢做框架， $\#8 \sim \#10$ 铁丝构成电极平面。共两层分为三片，上层一片接一相17500伏高压交流电，下层因接近高含水区，为平稳操作并达到更好的脱盐效果，将下层电极分为两半，分别接两相17500伏高压交流电，使脱盐器内形成一个30300伏的主电场及上下左右的辅电场成为一个较大的脱水区。

(3) 脱盐器内部进出口油管都采用了与电极等长的筛孔管，使喷出的含水原油能均匀进入电场，从而保证了电场的平稳，提高了脱盐效率。

三、主要操作条件及产品质量

1. 原油性质

玉门原油含水含盐量较高，乳化性能比较强，曾被外国专家结论为是世界上最顽固的原油。最高含水量约为48%左右，含盐量达14000毫克/公斤，鸭儿峡原油乳化液水滴分散直径为2.5~10微米，水滴外膜厚度为0.8~1.5微米，其表面还粘有结晶盐和机械杂质的细小微粒，从1969年玉门原油经脱盐脱水后主要性质评定如下：

性质	比重 D ₄ ²⁰	绝对粘度 50°C厘沲	凝点 °C	胶质 %	沥青质 %	残炭 %	灰分 %	含硫量 %	含氮量 %	酸 值 mgkOH/g
实测结果	0.8695	17	16	14.48	3.03	2.19	0.029	0.123	0.385	0.2145

注：上表为老君庙油矿与鸭儿峡油矿原油按1:1混合取样分析结果。

2. 主要操作条件

换热器加热温度72~78°C，

淡水加入量10~20%

脱乳剂（氧化石蜡钠皂）加入量，0.07~0.1%

电场电压30300伏

脱盐器操作压力1.5~2.0公斤/厘米²

3. 管道脱盐效果

项 目	油 品	原 油	脱盐后净化油	经成品罐沉降后净化油
含 水 量 %		11.4~33.6	0.3~0.8	0.25~0.3
含 盐 量 毫克/公升		2029~9134	26~88	31~70

净化油要求含水1%以下，含盐100毫克/公升以下，从上表说明管道脱盐能满足生产的需要。

4. 两种脱盐器主要参数对比

项 目	体 积 (米 ³)	每具脱盐器 每小时处理量 (米 ³)	原油在脱盐器内 停留时间 (分)	排出污水 含油量 %	电极占脱盐器 有效面积 %	每具脱盐器需钢材 (吨)
管道脱盐器	15	70	15	0.3	50	4
洋脱盐器	500	50	780	未作分析	30	30

四、电气系统说明(见图三)

由中间变压器来的三相380伏电源经空气开关到可控硅装置再到升压变压器BT,经变压器BT到脱盐器三电极,由给定、脉冲同步及反馈环节组成的控制系统对可控硅起无级调压、自动稳流过流自动截止、又自动释放、继而自动送电等作用。

可控硅控制装置说明(电气线路见图四)

(1)主回路

①三相线路分别用二只200A/1000V的可控硅反并联接,置于电源侧,通过改变可控硅导通角,调节升压变压器原边电压,稳定脱盐器内部电场。

②保护:用硒堆及阻容吸收瞬时过电压(CP_1 、 CP_2 、 C_1R_1 、 C_2R_2)并用阻容吸收换相过电压(C_3R_3)。用快速熔断器及电流负反馈作过电流保护。

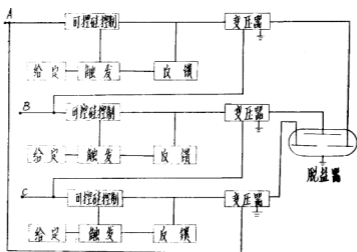
(2)控制回路

①同步及脉冲环节:取自同步变压器的电压经桥式整流、稳压形成宽幅梯形波作单结晶体管电源, BG_1 、 BG_2 为可变电阻作用单结晶体管发出脉冲。

②给定自锁环节:调节电位器R改变 BG_1 基极电位,也就改变了 BG_2 基极电位,从而改变了 BG_2 的等值电阻 TR_2 ,即改变电容C充电达到单结晶体管UJT峰点电压的时间,调节第一个脉冲相位的作用,使BT初级电压可调。

③脉冲放大整形:给定滤波电源作为放大管BG电源, B_2 的次级输出脉冲信号经 BG_3 放大整形由 B_3 脉冲变压器输出至可控硅控制极。

④电流负反馈环节:由电流互感器取出主回路电信号,经过 B_4 反馈变压器经桥式整流,滤波加入 BG_1 的发射极。正常生产时,起稳定电流作用,当主回路电流超过额定值DW导通,干簧管工作,给定环节短路而自锁,控制脉冲信号截止,可控硅也过零截止,经过若干秒,自锁释放,又自动送电。



图三 电气系统图

油罐注氨防腐试验小结

四川石油炼制研究所

胜利炼油厂

我们于72年2月开始进行油罐的腐蚀观察和防腐试验。在室内试验取得初步成果后，又于72年11月15日至30日将氨注入罐308（2000米³催化汽油罐）的气相空间。结果表明，试片缓蚀率达68.0%，实际耗氨量平均每日1.5公斤，对油品质量未发现有何不良影响。现将试验情况综述如下：

一、油罐腐蚀情况

胜炼各类油罐腐蚀的程度不一，以汽油罐最重，煤油罐次之，柴油罐较轻，至于重油罐迄今未发现显著腐蚀。就腐蚀部位而言，汽油罐罐顶和罐壁油面以上部位腐蚀最重，罐底水相部位次之，罐壁油相部位腐蚀较轻。

汽油罐使用四年后，罐顶和上部圈板减薄了1~2MM，罐底布满了坑点，深为1~2MM。每次清扫均有大量腐蚀产物，如罐205（催化汽油罐）经一个生产周期（9个月）清扫出腐蚀产物1.1米³，其中大部份来自顶部。有些罐放水管道已被堵塞，影响操作。

油罐气相空间的腐蚀，一般认为是由油罐内表面的凝结水造成的，水中含有溶解氧，有的还含有H₂S，致使金属腐蚀。油罐油面以下部位的腐蚀，是由于油中溶解水和夹带水所带进的腐蚀介质。来自装置的油进罐后逐渐冷却，于是在罐内表面形成水滴（由于水的表面张力大于油，这些水滴粘附金属表面），随着温度逐渐降低，罐壁水滴增多，腐蚀也就加重。底部水层对罐底的腐蚀，比罐壁的水滴的腐蚀要严重得多。

二、各种延长油罐使用寿命方法的比较

从油罐腐蚀部位可知，延长轻质油罐的使用寿命，主要是延长油罐顶部的使用寿命。一般有下列措施。

1. 增加罐顶及油面以上罐圈钢板厚度；
2. 内表面采用涂层防腐（如聚氨脂）；
3. 油品中加入气相缓蚀剂（如加入二乙胺）；

4. 气相空间注入氨气。

以上四种措施国外都有应用。国外炼厂认为增大罐顶钢板腐蚀裕量（汽油罐加厚 1.5 毫米）最为合算，采用缓蚀剂或注氨费用太大。

按照国内情况粗略计算，罐顶年腐蚀率在 0.17 毫米/年，注氨所需费用加上注氨后钢板腐蚀损失，同增加顶部钢板厚度费用大致相等，但只有涂层费用的一半。现以 2000 米³ 油罐为例比较如下：

措 施	保护面积 m ²	消 耗 材 料		费 用 (元)	备 注
		种 类	数 量 公斤/年		
增加钢板厚度	360	钢 板		373	按腐蚀率 0.2 毫米/年 计算
涂层（聚氨酯）	360	聚 氨 脂		580	按每平方米面积，涂层造价 3 元，使用 5 年计算。
注 氨	整个气相空间	氨	560	224	
注 缓 蚀 剂 (二乙胺)	整个气相空间	二乙胺	1650	3300	按二乙胺最低费用每公斤 2 元 注入量为油量的 5PPM 计算。

如果罐顶在 0.17 毫米/年 以下，则增加顶部钢板厚度，就会比注氨合算。

对于已投产油罐，则只能从其它几种措施中选择。注氨与涂层比较，其优点不仅在于费用较小，且可消除或减少劳动条件较差和施工期较长的涂层施工，并增长了油罐的周转期。至于二乙胺、亚硝酸二环己胺等气相缓蚀剂来源十分困难，费用较高。因此我们的试验重点主要是放到注氨这一方法上。

三、注氨抑制油罐气相空间腐蚀的试验

(一) 主要试验方法

1. 用干湿温度计测定油罐内湿度变化情况。

2. 模拟油罐气相空间腐蚀试验。

① 试验方法 1。模拟油罐（干燥器）内盛汽油样，气体空间挂试片，并通入氨气，保持一定 PH 值，测定气相空间 PH 值（广泛试纸测定）对试片腐蚀率和油品碱度的影响。试片是平放在盛水的称量瓶内，试片上保持一层薄水层，油的碱度是按 SYB, 108—59 方法测定，并用同法加甲基橙测定总碱度。

② 试验方法 2

A 试验装置：

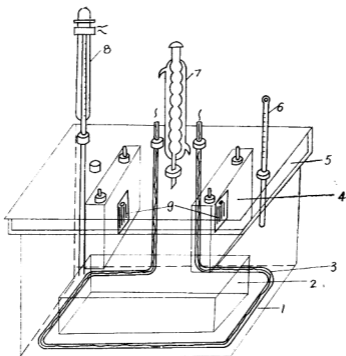
我们模拟油罐气相空间的腐蚀过程，设计了一种实验室装置（如图所示）。

试验装置是一个用有机玻璃制成的长方体容器（ $230 \times 150 \times 110$ 毫米，容积为5升）装置内部装有冷凝用的水箱，水箱上固定着金属试片，冷却水通过水箱，使试片表面的腐蚀介质不断冷却，造成容器的气态空间，容器顶部正中装有一冷凝器，使之与大气相连，在容器的底部设有水槽和油槽，分别灌注蒸馏水和汽油，用电热器加热。

B 试验条件：

试验时间：3昼夜

液相控制温度： $40 \pm 1^\circ\text{C}$ 每日6小时，其余时间为室温。气相空间温度 $< 35^\circ\text{C}$



室内试验方法2装置示意图

- 1.水槽 2.油槽 3.电加热器 4.冷却水箱 5.水封 6.气相温度计
7.冷凝器 8.液相控制温度计 9.金属试片

介 质：蒸馏水500毫升

催化汽油500毫升

试 样：20# 钢试片，尺寸为 $40 \times 25 \times 2$ 毫米。

气相空间注入氨气或将氨水加入汽油，调节气相PH值（用广泛试纸测定）。

3.油罐气相空间通入氨气，保持PH值12~13，测定耗氨量和试片腐蚀率（试片上经常保持一薄水层方法是將蒸馏水装在上端封闭，下端向上开口的玻璃管内，水从下端借棉线毛细管慢慢引出，以保持水层）。

(二) 试验结果

1. 油罐内湿度测定结果 (72年2月22日至3月24日)

注: 3月24日气温7℃

罐号	罐内气相空间温度 ℃	湿度 %
罐 205 (催化汽油)	9~35	74~87
罐 212 (航空煤油)	8~25	71~88
罐 217 (灯用煤油)	13~35	70~100

2. 室内油罐模拟试验结果:

(1) 方法1, 试验结果:

PH值与试片腐蚀率的关系:

序号	1			2				
	空白	注氨*	注氨	空白	注氨*	注氨	注氨	
条件	提高PH方法	空白	注氨*	注氨	空白	注氨*	注氨	注氨
	油品种类	催化汽油	催化汽油	催化汽油	催化汽油	催化汽油	催化汽油	催化汽油
PH值	6~8	10~14	10~13	7~8	10~13	12~13	10~12	
	(6.7)	(12.1)	(11.6)	(7.5)	(11.8)	(12.2)	(10.5)	
腐蚀率 毫米/年	0.0648	0.0078	0.0084	0.0314	0.0113	0.0076	0.0256	
缓蚀率 %		87.8	87.0		63.6	75.8	18.1	

* 油面上加塑料浮顶

(2) 方法2 试验结果:

	气相冷凝水 PH值	试片平均失重 毫克	腐蚀率 毫米/年	腐蚀率 %	试片腐蚀特征
空白	5~6	26.7	0.32		密布蚀坑
注氨	8~9	0.7	0.01	97	有个别小锈点
注氨	10~11	0	0	100	光亮如初

(3)按方法一测定腐蚀产物对缓蚀效果的影响

序号	油品种类	试验条件	试片腐蚀率 毫米/年
1	催化汽油	不注氮160小时	0.0598
2	催化汽油	不注氮40小时,注氮120小时	0.0109

(4)PH值与油品污染的关系:

碱度单位 毫克当量/升

时 期	空 白			注 氮*			注 氮			备 注
	PH 值	酚酞碱度	全碱度	PH 值	酚酞碱度	全碱度	PH 值	酚酞碱度	全碱度	
10月23日	7	0	0.74	12~13	0	1.44	12	0	1.25	
25日	7	0	0.74	13~14	0	2.02	12~13	0	1.61	
27日	6~7	0	0.67	12	0	1.45	12	0	1.37	
28日	6	0	0.68	12	0	1.44	12	0	1.39	
30日	6	0	0.67	12~13	0	1.65	12	0	1.45	
31日				14	1.22	4.39	~14	0	2.20	
11月1日				10	0	1.30	9~10	0	1.29	

*油面上加塑料浮顶

3.308罐注氮试验(容量2000米³)

时 间	10月28日~11月4日	11月15日~11月30日
油 品	催化汽油	催化汽油
PH 值	9.6	~12
腐 蚀 率 毫米/年	0.049	0.0157
缓 蚀 率 %		68
耗 氮 量 公斤/日		1.5
油 品 质 量		合 格

上述试验数据表明:

1. 室内二种油罐注氨试验方法, 因空白试验 PH 值的基准不同, 无法比较缓蚀效果, 但都表明, 注氨提高气相 PH 值, 对降低钢试片腐蚀率很有效, PH 值越高, 试片腐蚀率越低。

2. 室内试验方法 1 指出, 气相 PH 值为 ~ 12 时, 试片腐蚀率已降到很低 (0.0076 \sim 0.0078 毫米/年), 室内试验方法 2 表明, 气相 PH 值为 8 \sim 9 时, 腐蚀率只有 0.01 毫米/年, 当 PH 值提高至 10 \sim 11 时, 钢试片可免受腐蚀。

3. 油罐气相空间注氨表明, PH 值由 9.6 提高到 ~ 12 , 2000 米油罐耗氨量仅为 1.5 公斤/日, 而缓蚀率可达 70% 左右。

4. 油罐注氨试验与室内模拟试验结果比较, 可见在 PH 值相同时, 油罐注氨试验的腐蚀率要高些。

5. 气相空间注氨, 提高 PH 值后, 油品受到氨污染, 污染程度 (用碱度表示) 随着 PH 值的增高而增大。当 PH 值下降后, 污染程度又随着降低, PH 值保持在 13 以下, 油品均无水性碱。故气相空间注氨, 实际上并不降低油品质量。

6. 室内油罐试验方法 1 中采用模拟塑料浮顶对隔绝氨气进入油内未见效果。

7. 试片表面原来附着腐蚀产物时, 对注氨所起的缓蚀作用没有不良影响。

8. 从测定油罐气相空间的温度和湿度来看, 因气相温度和湿度都比较高, 大气温度较低, 油罐内表面 (气相空间) 挂水滴是比较经常的, 由此可以推论, 油罐的腐蚀冬季比夏季重一些, 夏季罐顶淋水时比不淋水时重一些。

原油的破乳和破乳剂

山东化学石油研究所

一、原油的破乳与原油的脱水和脱盐

从油田采出的含水原油绝大部分是属于油包水型 (即 W/O 型) 的原油乳状液, 此种乳状液中的水分以极细小的水滴分散于原油中, 其中油为连续相, 水为非连续相。原油乳状液通常是比较稳定的, 靠自然沉降是不容易使油、水彻底分离的。为了脱去原油中的水分, 必须首先使原油乳状液破坏 (即破乳), 然后细小的水滴才有可能逐渐聚结为较大的水滴并借油、水的比重差, 使水沉降于下层。如果仅从这一角度来衡量, 当然是粘度高和比重大的原油较难破乳, 反之, 粘度低和比重小的原油较易破乳, 但问题往往不是那样单纯, 当有其他因素干扰时也会出现异常的情况。油田上外运的原油含水量一般要求在 1—2% 以下。常用的原油破乳脱水方法有以下几种:

1. 电力破乳脱水（简称电脱水）

此种方法是在一定的温度和压力条件下，借助于在高压电场的作用下，由细小的水滴所形成的“偶极子”将包在水滴周围的乳化膜击穿，从而使细小的水滴聚结为大的水滴并沉于下层。

2. 热—化学破乳脱水（简称热—化学脱水）

这是在一一定的温度和压力条件下加入化学药剂使原油破乳并进而使油、水分离的方法。所加入的化学药剂称为破乳剂（亦称为脱乳剂或反乳化剂）。

3. 电力—化学破乳脱水（简称电—化学脱水）

这是在一一定的温度和压力条件下，利用高压电场和化学药剂（即破乳剂）的共同作用，使原油破乳脱水的方法。此法是我国和国外油田生产实践中更为常用的方法。另外也可以将破乳剂在油井出口处、或在井排集油点、或集油站加入原油中，再经油田区内的输油管线到达脱水站，经沉降放掉一部分水后再进入电脱水器中，将原油脱水至含水量在1%以下，此种脱水工艺流程可称为热—化学管道和电—化学联合破乳脱水。

此外，尚有一些属于曾经研究过或正在研究的方法，如离心破乳脱水，磁力破乳脱水，用玻璃棉的细小尖端刺破乳化膜使原油破乳脱水（即所谓玻璃毛过滤脱水）等等。

原油的破乳与脱盐的关系：原油的破乳不仅与原油的脱水有关，而且与原油的脱盐有着密切的关系，因为当用水洗去原油中的水溶性无机盐类时，由于原油中含有天然的表面活性物质，必然造成原油的乳化，因此原油脱盐时亦必须首先破乳，然后水溶性的盐类才能随水脱去。所以，炼油厂中的脱盐装置与油田上的脱水装置的结构基本上是一样的。目前国内外原油的脱盐方法主要是电—化学脱盐，因此在原油脱盐时亦需使用破乳剂。在原油的脱盐过程中，破乳剂的作用不仅限于破坏原油经水洗所形成的乳状液细小水滴外围的乳化膜，而且尚牵涉到原油中所含的固体颗粒盐的问题（923原油中固体盐粒的存在已为显微摄影所证实），即牵涉到洗盐的问题。原为固体盐粒被原油所包围，这可认为是一种油包固体盐的分散体系，此种被原油包裹起来的固体盐粒是不容易被水所润湿和溶解的。所以在洗盐时亦必须首先将固体盐粒外围的油膜破坏或剥离，以便使水更容易与固体盐粒接触。从物质的极性这一角度来衡量，水和无机盐类都属于极性物质，而油的主要成分为非极性物质，油包水和油包固体盐类的分散体系，可认为都是属于非极性物质包极性物质的分散体系，所以在破坏固体盐粒外围的油膜时，破乳剂将发挥作用。从这种意义上来看，合理的洗盐方法应当是在洗盐的水中加入破乳剂，这样就可以使破乳剂发挥洗盐和脱水的双重作用。当然也可以在用含少量破乳剂的水洗盐之后，在原油进电脱盐器之前再补加一些破乳剂（水溶液）以增强其破乳脱水和脱盐的效果。据国外报道，有些难脱盐的原油有时一次脱盐还不行，还要进行二次脱盐。

二、原油破乳剂

如前所述，在原油破乳时所加入的化学药剂称为破乳剂，由于这些药剂亦具有防止乳化的作用，故又称反乳化剂。所谓脱乳剂乃是指使原油脱离乳化状态言，它亦是破乳剂的同意语。在原油中加入具有表面活性的化学物质做为破乳剂使原油破乳的方法最早始于1914年（Barnickel），在十九世纪50年代即1940年以后由于聚氧烯基生物的出现，破乳剂的效果有了较大幅度的提高。

在使用物理方法（如电力，磁力，离心力，玻璃毛过滤等）使原油破乳时，加入适宜的破乳剂都将大大提高其破乳效能。目前，在原油的脱水和脱盐过程中，不使用破乳剂的情况是少数的，绝大部分都需用破乳剂。

关于破乳剂破乳的机理，目前尚不十分清楚，对某种原油具有较好效能的破乳剂，目前主要是靠实验室和工业生产实践筛选出来的。虽然国外也有少量文献介绍破乳剂的破乳机理，但大部分是属于假说性质的，故此不拟详细介绍。

虽然曾有人试验过诸如氯化钠之类的无机盐做为破乳剂（一般言之其效能是不够令人满意的），但从当前生产上正式采用的破乳剂来看，较好的原油破乳剂皆属非离子表面活性剂，其中以聚氧乙烯衍生物和聚氧乙烯聚氧丙烯嵌段共聚物居多，尤其是后者的效能比较突出。但此二者皆属一大类物质，尚须经过研究和评选，从中找出对某种原油具有较好效能的破乳剂。

破乳剂的评选方法：根据文献报道和我们工作中的体会，寻找对某种原油具有较好效能的破乳剂主要有下面几个途径。第一个途径是在实验室或工业生产条件下，用破乳脱水的能力为标准筛选已知的表面活性剂，从中找出较好的破乳剂，但这些表面活性剂往往不都是专为破乳而生产的，如农药乳化剂、印染工业中的润湿剂等，因此这种筛选方法有一定局限性，但可从筛选过程中得到一定的启发。第二个途径是以脱水能力为标准通过筛选详细研究某类表面活性剂的分子结构对某种原油破乳的影响，找出表面活性剂分子中亲水基团和亲油基团的结构与破乳效能之间的关系，最后从中选出效能较好的破乳剂。第三个途径是以脱水能力为标准筛选一些本来不属于表面活性剂的物质，如超高分子量的聚合物等。当然在评选较好的破乳剂时除较高的脱水能力、较低的污水带油量、较好的使用状态等条件外尚需考虑到制造破乳剂的原料（包括合成破乳剂的原料及破乳剂所使用的溶剂等）的来源及价格等问题。

在实验室中筛选破乳剂的具体方法是在250毫升的分液漏斗中称取被研究的含水原油100克，放入70℃的恒温水浴槽中约十分钟（使油温达到70℃），在中等速度（筛选条件一致即可）的电动搅拌下用移液管加入一定浓度和体积的破乳剂水溶液，持续搅拌5分钟，然后在70℃的恒温水浴槽中静置使水沉降2小时，2小时后将漏斗下部的水放出并记下水的体积，并按SYB标准方法测定脱水后的原油（油田上习惯称为净化油）的残余含水量。

由于有些原油特别是油田开发初期开采出来的原油往往不含水，它是未经油田脱水处理而直接运到炼油厂的。针对此种原油的脱盐，我们参照上述方法，拟定了类似的筛选破乳剂的方法。其法是在原油中加入适量的水（通常是80克不含水或低含水的原油加入20毫升水），

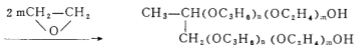
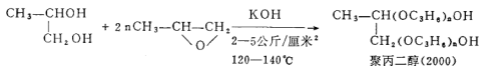
再按上述方法加入一定浓度和体积的破乳剂水溶液，静置，分水，最后再按 SYB 标准方法测定净化油中残余含水量和含盐量。经过实验室评选的破乳剂尚须到工业生产装置上进行试验。一般言之，用实验室的热化学方法筛选出来的结果与工业生产上的电—化学脱水和脱盐的效能是一致的，不过在有高压电场的情况下，破乳剂的用量比单纯的热化学脱水和脱盐的情况要低几倍甚至十几倍以上。对于原油的脱盐而言，在电化学脱盐的生产装置上当然不能象在实验室筛选破乳剂那样加入较多的水，在实验室中多加一些水是为了拉开差距，便于筛选破乳剂，如破乳剂不合用时则脱出的水较少，甚至将加入的20毫升水全部乳化到原油中去，虽然经过2小时的静置沉降，水仍脱不下来，盐亦当然不能脱下。当筛选出较好的破乳剂之后，亦可在实验室中热化学条件下，在原油中少加一些水，以衡量其脱盐效能。对于在油田经过脱水处理的原油而言，脱盐所用的破乳剂，可参照油田现场脱水所用的较好破乳剂。但情况往往不是那样单纯，在炼油厂的原油储罐中经常会把经过脱水处理的原油和未经脱水处理的另一地区的原油混在一起，这种情况往往造成脱盐的困难，甚至需要重新筛选适宜的破乳剂或者调整原先使用的破乳剂的用量。

破乳剂“2060”和“2070”是针对923原油脱水时破乳剂的用量太大这一实际问题，经过较广泛的筛选而设计和合成的，当时是用923厂102站的原油混合样为对象进行筛选的，在油田现场102站的电化学脱水试验表明，破乳剂2060和2070的用量可降到占原油的十万分之一以下，净化油的含水量达到合格（1%以下）。为了适应923厂不断开发的新的实际情况，并不断改进原有破乳剂的性能，目前我所正在使用923厂不同地区的原油，对适合于923油田的破乳剂做进一步的研究。

破乳剂“BP 169”和“SP 169”是在研究大庆原油脱水带油问题的基础上设计并合成的，现场试验表明，在电化学脱水的情况下，破乳剂的用量占原油的十万分之一以下时，净化油含水可降至0.2%以下，污水含油量可降至0.03%以下。

破乳剂的合成：由于目前正式采用的较好破乳剂皆属非离子表面活性剂，如前所述，研究破乳剂时往往需要在实验室中合成一系列的破乳剂，然后再经筛选找出较好的破乳剂，而破乳剂的种类又很多，据文献介绍，目前世界上报道过的破乳剂有数千种之多，此处不可能一一列举。下面仅以破乳剂“2070”和“BP 169”为例简要说明一下破乳剂的合成。

破乳剂2060的合成：



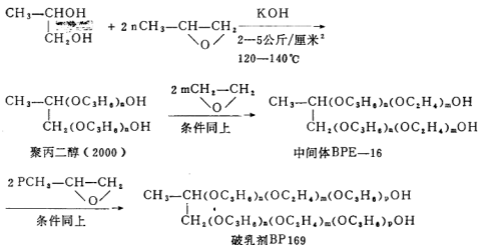
破乳剂2070

式中 $n = 17$ (实测值) $m = 53$ (计算值)

在我们实验室中，合成聚丙二醇（2000）时环氧丙烷是采用分次投料方式的，当聚合釜温到达120℃时开始投入环氧丙烷（每次投入的量以使聚合反应釜的压力到达5公斤/厘米²为

度)。起始剂(此处为丙二醇)和催化剂(KOH,其用量占最终产物的0.5%)均在合成开始时加入,而且在投入环氧丙烷之前聚合釜及有关管线中的空气均需用氮气清扫。在生产环氧丙烷聚醚(聚丙二醇的另一名称)的工厂亦可采用其原有的工艺来制造聚丙二醇(2000)。破乳剂“2070”所含的环氧乙烷为70%,即按照聚丙二醇:EO(重量比)=3:7分次投入环氧乙烷。

破乳剂“BP169”的合成



式中 $n = 17$ (实测值) $m = 136$ (计算值) $P = 156$ (计算值)

合成BP169时,聚丙二醇(2000),环氧乙烷和环氧丙烷依次投料的重量比为1:6:9。

目前国产的破乳剂有破乳剂2070和SP169。破乳剂2070适应于923厂的一部分原油(如102站的混合原油),天津助剂厂生产。破乳剂SP169适应于大庆原油和641原油的破乳,天津助剂厂生产。有关详细情况可参阅天津日化简报(1972年第2期)和山东化工(1972年第1期)。

由于我们的工作做得还很不夠,收集的资料也不多仅根据我们的体会作一简单的介绍,不当之处请同志们批评指正。

炼厂高效缓蚀剂研究试制报告

茂名石油公司

一、前 言

对炼油装置的腐蚀以及防腐的研究是一个重要课题，特别在处理高含硫原油时，这个问题更为突出。绝对地避免腐蚀是比较困难的，利用各种方法改善腐蚀状况使其在某一限度上稳定下来，以达到长期运转的目的，是可以通过努力来实现的。

解放后，在党和毛主席的英明领导下，经过广大石油工作者的共同努力，已查明我国石油资源极为丰富，大型油田相续开放，石油不但自给，而且可出口，有力地驳斥了帝、修、反诬蔑我国为贫油国家的无耻谰言。正确贯彻执行毛主席“自力更生、艰苦奋斗”的方针，使我国的石油工业高速度高水平地向前发展，在大好形势下，我们不但要多采油，同时也要多炼油炼好油，所以必须千方百计地采取各种有效措施，以达到延长设备使用寿命，减少检修次数，降低钢材消耗，延长运转周期的目的。

在各国炼油装置上，对设备腐蚀所采取的措施有许多种①如：原油脱盐，向原油中注入碱，塔顶系统注氨，注缓蚀剂和注水。向塔顶系统注入缓蚀剂是减缓设备腐蚀的有效措施之一。

过去炼制含硫较高原油所采用的缓蚀剂除极少量为国内试制生产外，大部分需要进口。一九七〇年炼化部下达了“研究试制炼厂用高效缓蚀剂”的任务以后，在公司党委的正确领导下，实行了领导、工人、技术人员“三结合”，在毛泽东思想的光辉照耀下，通过批修整风，广大革命群众认清形势，树雄心，立壮志，在“工业学大庆”群众运动中，广大工人群众，激发了社会主义革命和社会主义建设的积极性，发扬了“铁人”的敢想、敢干、敢闯、勇于攀登科学高峰的革命精神，不断探索，反复实践，克服了重重困难，经过一年多的反复试验，终于在一九七一年底，首先试制出“4501”炼厂高效缓蚀剂，经过室内及生产装置评定，取得了良好的效果，“4501”炼厂高效缓蚀剂最为突出的特点是以石油工业综合利用产物页岩油中的吡啶，石蜡氧化副产高碳醇为原料。此外，这种缓蚀剂还具有相变部位缓蚀率高，和用量少的特点（在相近缓蚀效果的情况下，它的用量为进口PR缓蚀剂的1/10）。炼厂高效缓蚀剂的试制成功，是毛泽东思想伟大胜利。但是，用毛泽东思想武装起来的广大工人群众，并没有满足于已取得的成果，同志们意气风发，按照毛主席关于“人类总得不断地总结经验，有所发现，有所发明，有所创造，有所前进。停止的论点，悲观的论点，无所作为和骄傲自满的论点都是错误的”的教导。在原有研究成果的基础上，为了进一步降低成

本，简化工艺流程，扩大原料来源，试制小组的同志们再接再励乘胜前进，又在不到一年的时间里，利用兰州炼油厂的尿素腊，来代替价格较高的高碳醇（2200元/吨），制取了“4502”炼厂高效缓蚀剂，通过室内和生产装置上的评定，其缓蚀效果与“4501”基本相同。

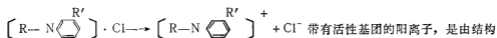
炼厂高效缓蚀剂“4501”、“4502”，是在各级党组织的关怀和支持下，以及各兄弟厂和各研究单位的大力协助下试制成功的。特别是胜利炼油厂，在我们试制过程中给予了很大的支持和帮助，有力地体现了企业间亲密无间的协作精神，从而也有力地显示社会主义社会制度的优越性。

我们的工作还存在很多不足的地方，尤其是对理论方面的探讨，如：分子结构，表面吸附性能，缓蚀机理等。因此，希望各兄弟单位和院校，在今后工作中给予协作和支持，以便寻求更合理的生产使用条件，进一步提高产品性能。

二、组成和性能

“4501”“4502”缓蚀剂为氯代烷基吡啶，分子通式为 $\left[R-N \begin{array}{c} R' \\ \text{Pyridine} \end{array} \right] \cdot Cl$ 的离子状化

合物。常温下为黑色粘稠膏状物，稍有臭味，不溶于汽油，溶于水和低碳醇，溶于水中解离为氯离子及带有活性基团的阳离子，水溶液呈微酸性。



带有活性基团的阳离子，是由结构比较大的亲油基或疏水基 R ($C_{12} \sim 20$) 和有比较强力的亲水基或疏油基 $N \begin{array}{c} R' \\ \text{Pyridine} \end{array}$ 所组成，

阳离子的不平衡结构使它具有界面活性剂的性质和作用，因此，“4501”和“4502”实际上是一种阳离子表面活性剂，而且是属于第四胺氯化物，其亲水—亲油平衡 (H.L.B) 为 HH 级②，是亲水性最强的一级。带有活性基团的阳离子，在油水界面及固液界面形成离子定向

排列层，极性的一端 ($-N \begin{array}{c} R' \\ \text{Pyridine} \end{array}$) 向着水或固体表面，非极性的一端 ($R-$) 向着非极性

溶液 (油) 或气体，界面层中分子数达到一定量，或分子与分子间距离变得足够小时，液体界面或固体表面上就出现由定向排列的分子所组成的单层分子膜，这层膜改变了液体界面性质 (如表面张力) 及固体表面性质，这层膜防止了腐蚀介质 (如氯化物、硫化物或有机酸) 的侵入，起到了防腐作用。由于极性基团的强亲水性，即使金属表面已附有一层腐蚀产物或其它污物的情况下，也可以被活性基团置换而形成定向排列的分子膜，因此，除了保护金属作用外，尚有清洗作用，可以提高设备的传热效率。

在强酸性介质中，这类缓蚀剂会被分解形成盐，分子膜消失，所以要用氨水调节介质 PH 值到中性。

“4501”、“4502”缓蚀剂与一切界面活性剂一样，有一定的临界胶束浓度（Critical micelle Concentration），其有效浓度值是限制在一定范围的，浓度过高由于胶束（micelle）效应而失效，浓度过低时不足以形成严密的界面定向分子膜，亦起不到缓蚀作用。炼厂使用试验证明。这类缓蚀剂用量为系统冷凝水的3—10PPM时，缓蚀效果最好。

以高碳醇或以尿素腊为原料制取的炼厂缓蚀剂“4501”及“4502”，从其红外光谱图来看，分子结构基本相同。

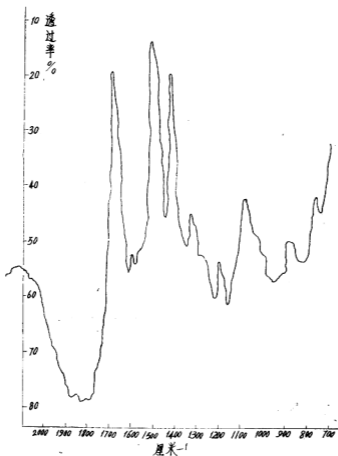


图1 “4502”红外线光谱图（合缓—126兰炼全馏分尿素腊）

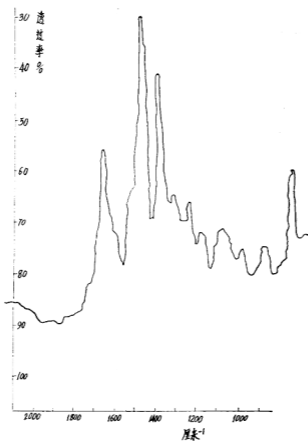


图2 “4501” 红外线光谱图 (合缓大样—1 高级醇)

三 原料的制备

(一) 吡啶类化合物的提取

原料从本公司页岩油裂化汽油精制时酸渣中提取，其工艺流程如下：

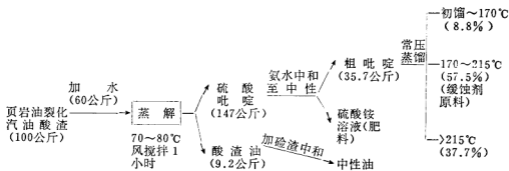


表 1

吡啶类化合物的性质

馏份	实际胶质 毫克/100毫升	比重 d_4^{20}	分子量	含氮量 %	软化点 °C	伸长度 厘米	针入度 毫米
车间粗吡啶	15900.8	—	—	6.92	—	—	—
初馏 ~ 170°C	1824.8	—	122.91	10.82	—	—	—
170 ~ 215°C	877.4	0.9438	128.90	8.94	—	—	—
>215°C	—	—	—	—	36.5	22.5	140

曾用各种方法对吡啶类馏分进行精制，如用高锰酸钾为催化剂的氧化，空气氧化，再蒸馏等以减低胶质含量，改进产品颜色和质量，结果说明170~215°C馏分吡啶胶质虽高，但不参加合成反应，且在产品精制时用汽油洗涤过程中，胶质可被洗去，不影响产品的缓蚀效果。

对170~215°C茂名页岩吡啶类化合物的详细组成没有进行研究。但根据页岩油组成文献调查③，及已知吡啶衍生物沸点可以估计“4501”或“4502”中R'的大致情况。

表 2

150~200℃沸点吡啉衍生物













名 称	结 构 式	沸 点 ℃	比 重
2-乙基吡啉		148.8	0.95
2,4-二甲基吡啉		157.1	0.9493
2-异丙基吡啉		159	0.934
3-乙基吡啉		165.3	0.945
2-丙基吡啉		165	/
4-乙基吡啉		166	0.936
2,4,6-三甲基吡啉		172	0.917
2-甲基-5-乙基吡啉		174	0.9184
4-异丙基吡啉		178	0.944
2-甲基-4-乙基吡啉		179	0.9268
2-乙基-3,5-二甲基吡啉		188	0.9338
2-丙烯基吡啉		190	0.959

表 3

从抚顺页岩油中检出的吡啶衍生物







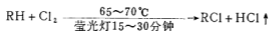
名 称	结 构 式	沸 点	比 重
2—甲基吡啶		128	0.950
3—甲基吡啶		143.5	0.9613
4—甲基吡啶		143.1	0.9571
2—乙基吡啶		148.8	0.95
2,3—二甲基吡啶		143	—
2,4—二甲基吡啶		157.1	—

表 2 和表 3 可以推断“4501”及“4502”炼厂缓蚀剂中吡啶环上的 R' 为二个以上甲基或乙基。R' 影响着第四胺极性基团的亲水程度。因此吡啶类化合物的馏程对缓蚀效率是有影响的，实践证明如采用初馏~230℃吡啶馏分合成所得产品缓蚀率下降。

(二) 氯代烷的制备

1. 利用石蜡氧化制脂肪酸工艺过程中所得第二皂化物回收的高碳醇 (C₁₂~C₂₀)，在无水氯化锌催化下，用盐酸氯化而得氯代烷，曾对氯化条件作了考察，找到其最惠条件，温度为 130℃，时间 1~2 小时，配料比高碳醇：盐酸：氯化锌 = 1 : 0.7 : 1.5，此时所得氯代烷收率（对醇）为 91~93%，含氯量 10.3~10.5%，（纯度为 75.8~77.2%。氯化锌回收后循环使用效果比新氯化锌好，此系氯化锌已盐酸饱和所致。由此法所得氯代烷与吡啶馏份合成得到的缓蚀剂称为“4501”。

2. 用炼厂尿素脂经氯气氯化制取氯代烷，这种氯代烷与吡啶馏分进一步合成而得“4502”缓蚀剂。反应式：



制备流程:

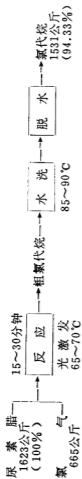


表 4

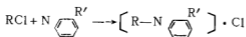
编 号	比 重 d_4^{20}	馏 程					闪 点 °C	酸 度 mgKOH/ 100毫升	芳 烃 含 量 %	凝 固 点 °C	碘 价 克/100克	运 动 粘 度 厘泊	含 脂 量 %	分 子 量	硅 胶 胶 质 %	水 份 %
		初 馏 °C	10% °C	50% °C	90% °C	95% °C										
兰蜡—1	0.8297	262	283	317	353	>360	122	4.46	5.5—1.5	1.86	V100°C 1.86	38.21	239.46	—	1.4633	痕迹
兰蜡—2	0.8372	278.1	291.8	315.4	347.6	—	—	0.018	5.5—4.4	1.22	V50°C 5.27	39.88	265.73	0.5	1.4678	0

氯化过程中气液接触时间要从产品比重来控制，我们在中型试验中控制在0.96~0.97之间，此时产品收率90%以上，氯含量为15%酸度为17.2mgKOH/100毫升。

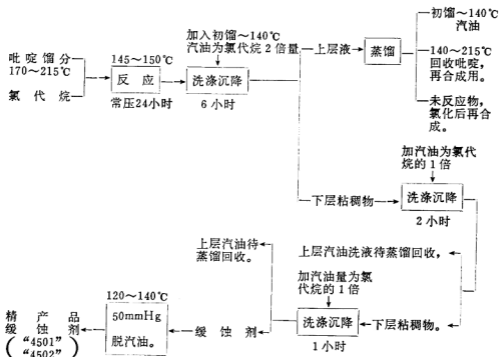
以高碳醇为原料制取氯代烷，其结构是单一的，为烃链中端位碳原子上的一氯代烷化合物。而用尿素脲氯化所得氯代烷，为一种复杂的混合物，可能有一氯代烷，也可能有多氯代烷及异构的氯代烷。这就是“4501”与“4502”间的差别。但从图1及图2的红外光谱及产品使用效果来看，其差别是不大的。

四、产品的合成

反应式：



制备流程：



曾经考察了温度、时间、配料比、氯代烷纯度对合成产品质量的影响，结果分述于后：

1 反应温度的影响

以醇制氯代烷为例，试验结果见表5。

表5 温度对缓蚀剂合成的影响

项 目 编 号	反 应 原 料		反 应 条 件		产 品		产 品 含 Cl量 %
	醇制氯代烷 C ₁₂₋₂₀	吡啶馏分 170~215℃	温 度 ℃	时 间 小时	产 量	收 率 对RC1%	
合缓—35	80克	80克	145~150	24	76	95	8.68
" —33	80克	80克	160~165	24	72	90	11.58
" —22	100克	100克	175~180	24	89	89	11.27

亦曾作过120~130℃的合成，但无产品生成，而温度为200~210℃时则所得产品稠度很大且难溶于水。由表5可看出，温度在145~150℃时收率较高，产品含氯量接近于产品的理论含氯量，且在工业上145~150℃可以用蒸汽加热的方法达到，故选145~150℃较为合适。

2. 反应时间的影响 见表6

表6

项 目 编 号	反 应 原 料 (克)		反 应 条 件		产 品		产 品 含 氯 量 %
	醇制氯代烷 C ₁₂₋₂₀	吡啶馏分 170~215℃	温 度 ℃	时 间 小时	产 量 克	收 率 对RC1%	
合缓—118	80	80	145~150	24	54	67.5	9.04
" —119	80	80	"	28	57	71.5	9.09
" —121	80	80	"	41	52	65.0	10.33
" —122	80	80	"	44	55	69.0	10.02

表6说明反应时间以24~28小时较好。曾作过6、8、12、16小时的试验，收率都较低。

3. 原料配比的影响 见表 7

表 7

项 目 编 号	反 应 原 料 (克)		反 应 条 件		产 品		产 品 含 氯 量 %
	醇制氯代烷 C _{1,2} ~ _{2,0}	吡 啶 馏 分 170~215℃	温 度 ℃	时 间 小时	产 量 (克)	收 率 对 RC1%	
合缓—36	80	100	175~180	24	67	83.8	11.20
" —22	100	100	"	"	89	89	11.27
" —30	80	60	"	"	56	70	13.45
" —74	240	60	145~150	"	64	26.67	—

表 7 说明, 在同样条件下氯代烷: 吡啶馏分(重量比) = 1 : 1, 克分子比 = 1 : 2 时收率较高。吡啶馏分用量不变, 虽大量增加氯代烷用量, 而产量并不增加。

4. 氯代烷比重对“4502”收率的影响

表 8

项 目 编 号	尿 素 脲 制 氯 代 烷			原 料 比 (克)		反 应 条 件		“4502”产 品		10PPM缓蚀率: 100℃三小时, H ₂ S 1201 PPM, HCl 900PPM
	比 重 d ₄ ²⁰	酸 度 mgKOH/ 100毫升	含 氯 量 %	吡 啶 用 量	氯 代 烷 用 量	温 度 ℃	时 间 小时	产 量 (克)	收 率 对 RC1%	
合缓—136	0.9074	—	10.9	100	100	145~ 150	24	54	54	95.42
" —137	0.9495	—	16.0	100	100	"	"	89	89	92.17
" —134	0.9718	21.28	19.0	100	100	"	"	100	100	96.71
" —135	0.9961	22.36	22.31	80	80	"	"	85	106	92.46

从尿素脲为原料所制氯代烷的比重越大, “4502”产品产率越高, 对缓蚀率无显著影响, 但产品的水溶性会变差。

综上所述, 合成缓蚀剂反应的最佳条件为: 反应温度145~150℃, 时间为24~28小时, 原料配比为氯代烷: 吡啶馏分(重量) = 1 : 1。

5. 物料平衡

①对反应过程中碱性氮的分布作了考察, 以使吡啶馏分的充分利用。

表 9

制配“4502”时碱性氮的分布

项目 编 号	入 方				出 方				未参加 反应N (%)									
	吡啶类馏分		总反应原料		上层未反应物		一次洗汽油			二次洗汽油		三次洗汽油		含氮 小计 (克)				
	用量 (克)	含氮量 (%)	用量 (克)	含氮量 (%)	重量 (克)	含氮量 (%)	重量 (克)	含氮量 (%)		重量 (克)	含氮量 (%)	重量 (克)	含氮量 (%)					
合级—140	100	7.71	2003.64	7.28	89	1.030	0.9167	106	0.03880	0.0411	58	0.01550	0.00760	9744	13.38			
合级—138	100	7.71	2003.64	7.28	94	1.571	1.4768	102	0.03880	0.0396	51	0.01550	0.0079	50	0.01550	0.00781	5310	21.03
” —139	100	7.71	2003.64	7.28	92	1.431	1.3157	106	—	—	49	—	—	49	—	—	1.3156	18.07
中型—4*	200	7.71	4003.45	13.8	178	2.334	1.474	144	0.95	1.368	116	0.59	0.6844	—	—	—	6.1998	44.93

*项内重量以公升计。

表 9 说明实验室内反应氮化合物进入合成产物的在 80% 左右。中型生产由于设备问题吡啶馏分的有效利用率较低。
 ② 总的物料平衡；

表 10

编 号	入 方			出 方			反应物损失洗汽油损失总			损 失			产品收率				
	反应原料 吡啶羧代 馏分(克)	洗汽油 小计 (克)	总 计 (克)	反 应 物 总 计 (克)	反 产 品 未 反 应 小 计 (克)	汽 油 小 计 (克)	重 量 (克)	重 量 (克)	重 量 (克)	重 量 (克)	重 量 (克)	重 量 (克)	%	%	%		
																对RCI	%
合级—104, 107	263	200	463	1024	1487	166	—	—	—	—	—	—	—	—	83.7	7.92, 9.14	
合级—106, 108	151	80	231	564	795	81	—	—	—	—	—	—	—	—	101.25	9.61, 8.84	
合级—138	100	100	200	212	412	94	186	203	389	14	7	9	4.2	14	92	14.65	
合级—139	100	100	200	216	416	100	192	204	396	8	4	12	5.5	8	1.9	100	13.57
合级—140	100	100	200	225	425	98	187	223	400	13	6.5	2	0.9	13	3.0	98	15.96
中型—5*	160	150	310	294	604	109	160	269	431	41	13.2	132	44.6	173	28.7	72.6	13.37
中型—6*	160	150	310	285	595	100	167	267	184	43	14.8	101	35.5	144	24.2	66.6	—

* 中型数据以公升计。

表10中合缓104、107、合缓106、108是以高碳醇未反应物一次循环氯化为原料制得的“4501”缓蚀剂的物料平衡，其余为以氯化尿素腊为原料的“4502”缓蚀剂合成的物料平衡。中型装置生产中因回收冷凝设备不好损失较大，尤其是汽油损失更大。

按表10的物料平衡估算每吨“4501”或“4502”缓蚀剂所需原料列于表11及12。

表11 每吨“4501”需用材料

名称	数量(吨)	备注
高碳醇	1.2	高碳醇 $C_{12}\sim_{20}$ 制取
31%盐酸	0.85	氯代烷的效率98%，
工业氯化锌	0.10	氯代烷制取“4501”
吡啶馏分 170~215℃	0.65	收率按85%计。
汽油	0.2	

表12 每吨“4502”需用材料

名称	数量(吨)	备注
尿素腊	1.6	1.单耗系按中型试制数据计算偏高。
氯气	0.7	2.氯代烷生产率按94.33%计，偏低。
吡啶馏分 170~215℃	0.4	3.氯代烷制取“4502”收率按65%计偏低。
汽油	0.5	

五、产品及原料控制指标及分析方法

1. 制取“4502”所用尿素腊物理性质见表4，根据使用情况对其中各项指标提出要求，碘价降到1克/100克以下，含腊量即正构烷烃量应高于50%，芳烃含量不大于5%。采用常规分析方法进行分析。

2. 产品鉴定：

表13

缓蚀剂	氯代烷			产 品					
	比重 d_4^{20}	含氯 %	酸 度 毫克KOH/ 100毫克	含氯量 %	水溶性	0.1%水溶液 PH值	0.1%水溶液 比重 d_4^{20}	缓蚀率 %	铜片 腐 蚀
4501	0.8536	10.3~ 10.5	0.2	9.10	可溶	6.0~6.2	—	>90%	合格
4502	0.9638	15.00	21.28	13.75	可溶	4.8~5.3	0.9787~0.9989	>90%	合格

表13中尿素腊氯化所得氯代烷酸值过高，可能影响产品水溶液的酸值，在水洗脱氯上应有所改进，应控制不大于2毫克KOH/g，比重控制在0.96~0.97以保证产品的水溶性，含氯量不大于15%，以免过多的多氯化物生成，影响产品缓蚀效果。

专用分析方法有：①氯代烷的氯含量测定。②产品氯离子的测定。（略）

六、缓蚀效果及对油品质量的影响

(一)缓蚀剂的室内评定

“4502”及其它缓蚀剂的高温评定

表14

试验编号	1	2	3	4	5	6	1	2	3
缓蚀剂名称	自来水	进口十六烷基吡啶	四川“7019”	四川“7019”	“4502”	“4502”	自来水	“4502”	“4502”
溶液PH值	7.55	7.5	5.96	5.90	5.25~7.55 用碱调	4.78~7.25 用碱调	8.0	4.95	4.70
溶液浓度		10000PPM	5000PPM	10000PPM	5000	10000	0	5000	10000
试片编号	1	2	3	4	5	6	7	8	9
试前试片重量(克)	2.5581	2.5415	2.5912	2.5438	2.8208	2.8033	2.4683	2.3743	2.6314
试后试片重量(克)	2.5576	2.5408	2.5905	2.5428	2.8190	2.8020	2.4622	2.3733	2.6307
试片失重(克)	0.0005	0.0007	0.0011	0.0010	0.0010	0.0009	0.0010	0.0009	0.0009
试片平均失重(克)	0.0006	0.0010	0.0014	0.0015	0.0008	0.0008	0.0009	0.0010	0.0009
腐蚀介质为水及缓蚀剂水溶液	评定温度: 100~105℃ 试片材质: 60# 碳钢 评定时间: 6小时								

表14中进口十六烷基吡啶是一种阳离子表面活性剂,四川“7019”为一种作为炼厂缓蚀剂的非离子型表面活性剂。由表14中可看出缓蚀剂水溶液的PH值对试片失重没有显著的影响,同时说明“4502”水溶液PH值虽低至4.70时,其试片失重率与自来水相近,它本身对钢材没有腐蚀。

“4502”室内高温评定

表15

缓蚀剂名称	5PPM	13PPM	18PPM	26PPM	39PPM	备	注
“4501”	95.6	96.3	97.0	97.0	97.4		腐蚀介质: H ₂ S浓度 1000±50PPM HCl浓度: 900PPM 评定温度: 99~100℃ 评定时间: 3小时 试片材质: 60# 碳钢
4502-126	89.5	98.1	97.1	98.2	98.7		
4502-4.6	88.27	10PPM91.66	20PPM94.0	30PPM95.13	—		
4502-125	85.40	94.5	96.4	96.3	96.4		

试片尺寸 = 12 × 50 × 0.6%

表15说明“4502”在用量为5PPM时效果比“4501”稍差。增到10PPM时,缓蚀效果基本相同。

表16 “4501” “4502”及其它缓蚀剂在胜利炼厂工业评定结果

缓蚀剂名称	空白	“4501”	“7019”	四川“7019”							
评定时间	71-12-10~11	71-12-18~22	72-1-1~2	71-12-16~18							
原油脱盐后含盐mg/l	67.5	60~70	60~70	60~70							
常压塔顶温度℃	103~108	103~108	96~104	103~108							
注氨	空白	×	√	×							
注缓蚀剂	“	√	√	√							
缓蚀剂用量对塔顶馏出物	/	2.0	2.0	3.6							
PPM对冷凝水	/	20	20	46							
容002冷凝水PH值	5.1	2.9	9.4	3.0							
	腐蚀速度mm/年	铁离子mg/l	腐蚀速度mm/年	铁离子mg/l	缓蚀率%	腐蚀速度mm/年	铁离子mg/l	缓蚀率%	腐蚀速度mm/年	铁离子mg/l	缓蚀率%
常压塔空冷器进口	1.97	—	0.554	—	71.8	0.0328	—	98.3	—	—	—
常压塔空冷器出口	1.093	—	0.243	—	77.8	0.0180	—	98.35	—	—	—
容002冷凝水	—	63	—	18	71.4	1.02	—	98.22	—	18	71.4

表16(续)

“4502”			空白	四川“7019”			空白	PR(尼凡丁—18)					
73-4-4~5				71-7-28~30				68-9-1~14		68-10-9~16			
31				42.5				84		63			
104~114				~104				~102		~102			
√				×				×		√			
√				√				√		√			
0.5				3.6				20		20			
5				40				—		—			
8.2~8.4				4.1				3.55		7.60			
腐蚀速度mm/年	铁离子mg/l	缓蚀率%	腐蚀速度mm/年	腐蚀速度mm/年	铁离子mg/l	缓蚀率%	腐蚀速度mm/年	腐蚀速度mm/年	铁离子mg/l	缓蚀率%	腐蚀速度mm/年	铁离子mg/l	缓蚀率%
0.0528	—	—	1.48	0.44	—	70.3	2.33	1.22	—	47.6	0.586	—	74.8
0.0085	—	—	1.12	0.166	—	85.2	1.23	0.035	—	97.1	0	—	100
—	0.23	—	—	—	13.7	83.6	—	—	24.7	70.8	—	2.43	97.1

注:腐蚀速度以电阻探针测得。

(二) 缓蚀效果在生产装置上的评定

评定试验是在胜利炼油厂蒸馏装置上进行, 结果见表16。

由现场使用试验情况和表16数据的对比可以看出:

1. “4501”、“4502”, 炼厂缓蚀剂的注入量小于4PPM时, 冷凝水不产生乳化情况。

2. 在不注氮情况下: 注2PPM“4501”缓蚀剂, 相变部位缓蚀率为71.8%, 注20PPM的PR缓蚀剂, 相变部位缓蚀率为47.6%, 注3.6PPM“7019”缓蚀剂, 相变部位缓蚀率为70.3%, 说明“4501”相变部位缓蚀率高, 用量少是其优点。

3. 在相近的缓蚀效果情况下, “4501”缓蚀剂用量是PR缓蚀剂的十分之一, 是“7019”缓蚀剂的二分之一。

4. 注氮调节冷凝水PH=9.4时, 注“4501”缓蚀剂2PPM在各个部位的缓蚀率都达98%以上, 冷凝水铁离子含量为1.12mg/l。

5. 由于对“4501”缓蚀剂工业装置评定没有作适当用量的考察, 因此在用2PPM时, 冷凝水铁离子较高。

6. 注氮调节冷凝水PH=8.2~8.4时, 注“4502”缓蚀剂0.5PPM时, 相变部位缓蚀效果显著, 冷凝水铁离子含量只有0.33毫克/升。

表17 “4502”缓蚀剂在茂名炼厂精制装置评定情况

日 期	操作条件				“4502”用量			腐 蚀 测 定 时 数 小 时	缓蚀速度及缓蚀率						容-20-1	
	油 品 名 称	处 理 量 吨/日	耗 碱 公 斤 / 吨 油	注 入 部 位	公 斤 / 日	对 塔 顶 馏 出 物 PPM	对 冷 凝 水 PPM		总液相		2组相变		14组相变		冷 凝 水 含 铁 毫 克 / 升	缓 蚀 率 %
									毫 米 / 年	%	毫 米 / 年	%	毫 米 / 年	%		
72-12-9 三班→ 12-11二班	923 裂化 汽油	503.2	1.280	挥发 线	0	0	0	47	—	2.4216	—	1.3131	—	50.76	—	
72-12-14 一班→ 12-17二班	9	485.4	1.111	9	5	6.06	42.9	64.5	0	100	0.0599	97.5	0.0401	96.9	3.57	93.0
72-10-26 二班→ 10-27二班	923 焦化 汽油	482.0	1.466	塔 顶	0	0	0	30	0.2583	—	1.022	—	1.2702	—	80.0	—
72-11-30 二班→ 12-1一班	9	630.9	0.750	9	5	4.7	33.3	24	0	100	0.0329	96.8	0.0329	87.4	1.75	97.8

表18

“4502”缓蚀剂在茂名炼厂蒸馏装置上的评定情况

原油品种	923油				阿尔巴尼亚油			
	处理量吨/日	8200~8300	8417.1			1674		
评定时间小时	54	30	32	32				
常压塔顶温度℃	125~138	131~133	114~134	122~125				
注 氨	√	√	√	√				
注 缓 蚀 剂 (对冷凝水用量PPM)	10	5	9	7				
冷 凝 水 PH 值	~9	8~9	8~9	8~9				
	腐 蚀 速 度 毫米/年	铁离子 浓度 毫克/升	腐 蚀 速 度 毫米/年	铁离子 浓度 毫克/升	腐 蚀 速 度 毫米/年	铁离子 浓度 毫克/升	腐 蚀 速 度 毫米/年	铁离子 浓度 毫克/升
总 液 相	0.0073	—	0	—	0.0342	—	0.0110	
总 气 相	0.0288	—	0.0148	—	0.0610	—	0.1277	
管壳相变部位	0.0371	—	0.0270	—	0.0094	—	0.0133	
水槽相变部位	0.0143	—	0.0147	—	0.0611	—	0.0383	
冷 凝 水 含 铁	—	0.77	—	0.62	—	1.12	—	0.61

由表17、18可看出:

1. 精制车间由于缓蚀剂用量较大, 故测得结果不太稳定, 但亦没出现乳化情况。
2. 蒸馏装置处理923油时, 用量以5PPM效果较好。炼阿尔巴尼亚原油时, 用量7PPM比9PPM效果好(对冷凝水计)。
3. 蒸馏装置评定时, 由于注缓蚀剂, 氯化铵结晶而堵塞管线, 使塔内压力增高的现象消失。
4. 在精制车间试用缓蚀剂时, 曾对缓蚀剂注入部位作了几次修改, 证明碱及缓蚀剂分别从挥发线注入效果最好。塔顶或冷凝器入口注入效果较差。

(三) “4501”、“4502”缓蚀剂对油品质量的影响

表19 不同浓度缓蚀剂水溶液对汽油馏分的影响

项 目	“4501”浓度			
	空 白	20PPM	50PPM	100PPM
馏 程:				
初馏点 °C	46.9	44.9	48.9	50.9
10% °C	61.7	65.2	64.7	66.7
50% °C	85.4	85.9	85.4	85.9
90% °C	110.3	108.3	108.3	107.3
干点 °C	128.4	128.9	128.9	128.9
含 硫 %	0.0078	0.0043	0.0083	0.0088
腐 蚀 (铜 片)	合 格	合 格	合 格	合 格
水 溶 性 酸 碱	中 性	中 性	中 性	中 性
酸 度 毫 克 gKOH/100 毫 升	无	无	无	无
水 分	无	无	无	无
机 械 杂 质 %	无	无	无	无
实 际 胶 质 毫 克 / 100 毫 升		3.0	0.4	2.6

根据工业装置要求, 汽油馏分: 水 = 11 : 1 的比例加入水量, 而水中分别加入缓蚀剂 20, 50, 100PPM。

七、结 论

1. “4501”、“4502”经评定被认为是目前较好的一种缓蚀剂, 具有用量少, (对冷凝水为5或10PPM), 缓蚀率高(在装置任何部位均达98%以上)的性能, 应大量生产推广使用。

2. “4501”“4502”缓蚀剂原料为石油工业综合利用的产品、资源丰富, 成本低廉。

3. “4501”、“4502”缓蚀剂属于阳离子类型的表面活性剂, 对设备不但起着缓蚀的作用, 同时还有清洗作用, 因而可以提高某些设备的传热效率。

4. “4501”、“4502”缓蚀剂能溶于水和醇, 不溶于汽油, 使用时可用水进行稀释。用量过多效果不好, 反而引起腐蚀作用, 当冷凝水PH值控制在 7.5~8.5 时, 用量为 0.3~1 PPM为好。(对塔顶总馏出物)

5. “4501”、“4502”还是一种很好的破乳剂。胜利炼厂曾作过焦化带油冷凝水的破乳试验, 经室内及装置试用破乳效果比较显著, 加入量为 5~10PPM。

6. “4501”、“4502”缓蚀剂是一种黑色的膏状物, 且有些臭味、但对皮肤没有什么损害, 用水稀释时浓度过大会出现分层现象, 这些有待进一步改进。

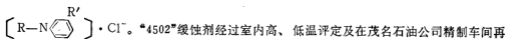
参 考 文 献

1. 日本原油常压蒸馏装置的腐蚀与防腐情况调查报告 石油学会志 1972.3
2. 界面活性剂 日堀日博者 1965年
3. 页岩焦油研究文献汇编。 大连石油化学研究所 1954年

“4502”炼厂缓蚀剂使用试验总结

胜利炼油厂、茂名石油公司

茂名石油公司研究室于1972年试制成功“4502”炼厂高效缓蚀剂。“4502”缓蚀剂跟“4501”缓蚀剂一样，是一种阳离子表面活性剂，名为氟代烷基吡啶，分子式是



蒸馏系统、蒸馏车间常压塔初步使用，效果良好，达到了“4501”缓蚀剂的水平。为了进一步鉴定“4502”缓蚀剂在工业装置上的使用效果，于1973年2月20日至4月8日在胜利炼厂进行现场使用试验，同样取得了良好效果。

一、试验概况

“4502”缓蚀剂的现场使用试验是在胜利炼厂常压塔装置进行的，在常压塔空冷器001/7及001/8进口各装有电阻探针，分别测出相变部位及液相部位的腐蚀速度，同时对容002冷凝水进行铁离子分析。试验内容如下：

1. 空白试验。（原油注碱，常压塔顶挥发线注氨）。
2. 考察“4502”缓蚀剂对装置生产1001*油质量是否有影响。
3. “4502”缓蚀剂不同用量4，2，1，0.5，0.25PPM，对塔顶总馏出物量在不同PH值情况下，跟铁离子关系曲线。在同样条件下，“4502”缓蚀剂跟尼凡丁—18作缓蚀效果比较。
4. “4502”缓蚀剂在0.5PPM注入量，PH8.2~8.4条件下测量电阻探针数据。
5. 考察“4502”缓蚀剂用量1PPM的寿命期。

二、试验情况与结果

1. 不同PH值与容002冷凝水铁离子的关系(见表1及图1)

表一-1

空	白			尼凡丁-18 10PPM			4 5 0 2 4PPM			4 5 0 2 2PPM			4 5 0 2 1PPM			4 5 0 2 0.5PPM			4 5 0 2 0.25PPM		
	PH	Fe ^m 毫克/升	Cl ⁻ 毫克/升	PH	Fe ^m 毫克/升	Cl ⁻ 毫克/升	PH	Fe ^m 毫克/升	Cl ⁻ 毫克/升	PH	Fe ^m 毫克/升	Cl ⁻ 毫克/升	PH	Fe ^m 毫克/升	Cl ⁻ 毫克/升	PH	Fe ^m 毫克/升	Cl ⁻ 毫克/升	PH	Fe ^m 毫克/升	Cl ⁻ 毫克/升
9.6	0.09	26.359.7	0.06	34.598.7	0.68	16.479.7	0.10	18.128.8	0.16	14.199.10	0.10	19.768.7	0.31	10.99							
9.5	0.11	16.479.6	0.07	26.358.7	1.04	32.949.6	0.10	16.478.7	0.07	9.10			0.18	20.31							
8.8	0.26	26.359.2	0.14	9.888.7	1.48	27.999.55	0.10	13.188.7	0.16	19.768.7	0.15	8.5	0.27	9.99							
8.6	0.19	23.069.15	0.14	21.418.65	1.16	19.769.50	0.10	13.128.2	0.43	16.478.55	0.14	14.828.5	0.29	9.99							
8.6	0.19	23.069.10	0.16	8.55	1.30	18.129.20	0.12	16.477.95	0.46	14.818.40	0.16	13.188.4	0.29	13.32							
8.7	0.18	26.359.0	0.16	16.748.55	1.07	49.418.95	0.36	19.766.90	0.63	23.067.7	0.28	12.198.1	0.41	17.32							
/	/	/	8.8	0.32	21.418.1	2.0	18.128.90	0.46	16.476.90	0.73	13.187.5	0.28	14.828.1	0.30	14.32						
8.15	0.68	9.888.8	0.33	19.768.1	2.02	23.068.65	0.51	24.706.10	2.48	13.187.3	0.48	13.188.2	0.36	11.66							
8.10	0.82	11.538.65	0.44	11.537.8	1.09	19.768.50	0.60	16.475.10	4.62	18.057.15	0.48	19.437.9	0.88	16.65							
7.8	1.6	13.8 8.35	0.44	11.53	/	/	8.40	19.765.0	5.0	13.187.05	0.6	16.477.52	1.02	3.33							
7.6	2.8	46.127.6	0.32	14.82	/	/	7.8	1.36	23.065.0	6.5	19.767.0	0.51	17.187.30	1.20	4.66						
7.4	3.4	23.067.5	0.22	13.18	/	/	7.6	1.46	23.04	/	6.5	1.02	11.536.50	1.75	23.31						
6.1	10.5	11.537.45	0.30	9.88	/	/	7.5	1.51	36.23	/	6.1	3.8	13.186.50	1.50	29.30						
5.9	15.5	19.767.25	0.42	13.18	/	/	6.75	1.80	19.76	/	4.9	5.5	18.135.5	5.0	25.97						
5.5	18.0	29.657.0	0.92	11.53	/	/	6.65	2.00	19.76	/	4.7	9.8	31.295.4	6.8	23.98						
5.4	19.5	29.656.8	1.22	23.06	/	/	6.20	2.42	21.41	/	4.6	11.0	29.655.3	6.55	23.64						
5.3	22.0	32.946.65	2.10	36.23	/	/	5.4	5.0	26.35	/	4.4	12.5	29.65	/	/						
/	/	/	6.6	2.42	28.00	/	5.0	8.0	18.12	/											
/	/	/	5.9	10.25	13.18	/	4.6	12.75	42.82	/											
/	/	/	5.5	18.0	36.23	/	/	/	/	/											

(1) 在PH值大于9时, 无论单注氨或是注氨又注缓蚀剂, 冷凝水铁离子数相差不大, 对设备都能起到抑制腐蚀效果, 但这并不能说明可以只注氨而不需注缓蚀剂, 因为缓蚀剂是一种表面活性剂, 不仅起缓蚀作用, 同时还能清洗设备沉积物, 从而防止设备局部腐蚀。从图—1中便可看出, 当PH值小于8.5时, 单注氨的PH—Fe³⁺关系曲线几乎成直线上升, 而注尼凡丁—18或是“4502”的PH—Fe³⁺关系曲线则向左移动, 曲线上升缓慢。因此要使冷凝水铁离子达到小于1mg/l允许程度, 单注氨时, PH控制下限必须>8, 而注入量10PPM尼凡丁—18和1PPM、0.5PPM“4502”, PH控制下限可以降至7, 这样耗氨是可大大减少, 符合厉行节约精神。

(2) 在相同条件下, 注入量0.5PPM“4502”比10PPM尼凡丁—18, 缓蚀效果好。因此在相同缓蚀效果下(铁离子<1毫克/升)尼凡丁—18的用量为“4502”的20倍, 说明“4502”用量比尼凡丁—18少得多。同时从实践中也发现, 在低PH值时, “4502”缓蚀效果比尼凡丁—18更为显著。

(3) 从图—1可以看出, “4502”缓蚀剂的注入量跟缓蚀效果有一定的变化规律, 当注入量为4PPM时, 对设备不但没有缓蚀效果反而有腐蚀作用。“4502”注入量减到2、1、0.5PPM时, PH—Fe³⁺关系曲线向左移动, 缓蚀效果越显著。当注入量降至0.25PPM后, 缓蚀效果反而下降。这可以说明, 要使缓蚀效果好, 并不等于缓蚀剂用量越大越好, 而是有一定的使用范围, 从这些关系中可看出, “4502”当注入量为0.5PPM时效果最好。而合适的使用浓度为0.3~1.0PPM。

(4) 氨和缓蚀剂必须同时注入冷凝系统, 虽然PH越高, 缓蚀效果越好, 但耗氨量越大, 越不经济, 只要铁离子控制在<1毫克/升, “4502”注入量为0.3—1PPM时, PH值最好控制在7.5—8.5之间。

2. 考察“4502”缓蚀剂对装置生产1001*油质量是否有影响。(每隔四小时采样分析。)
 试验地点: 常压塔。油品名称: 1001*油。

表—2

项 目	标 准	空 白 试 验 不注“4502” 1973.2/3 8:00时	注“4502”20PPM (对冷凝水)			
			² /320:00时	² /324:00时	² /34:00时	
比重 d_{4}^{20}	不小于	0.775	0.7900	0.7898	0.7906	0.7913
馏程:						
初馏点 $^{\circ}\text{C}$	大高于	150	141	141	141	142
10%馏出温度	不高于	165	154	153	154	155
50%馏出温度	不高于	195	178	177	177	178
90%馏出温度	不高于	230	211	212	213	214
98%馏出温度	不高于	250	225	225	226	227
残留量和损失量	不大于	2.0	1.5	1.3	1.5	1.2
运动粘度, 厘池						
20 $^{\circ}\text{C}$	不小于	1.25	1.326	1.327	1.369	1.359
-40 $^{\circ}\text{C}$	不大于	8.0	5.249	5.330	6.306	5.338
酸度mgkOH/100ml	不大于	0.7	0.026	0.022	0.022	无
闪点(闭口) $^{\circ}\text{C}$	不低于	28	33	33	33	33
冰点(结晶) $^{\circ}\text{C}$	不高于	-60	-65	-65	-64	-64
碘值 克碘/100克	不大于	3.5	0.49	0.42	0.46	0.49
芳香烃含量 %	不大于	20	16.8	16.67	16.78	16.73
实际胶质毫克/100毫升	不大于	5	1.2	2.0	2.4	1.6
硫含量 %	不大于	0.25	0.013	0.013	0.016	0.019
硫醇性硫含量 %	不大于	0.005	0.00038	0.00008	0.00008	0.00009
水溶性酸和碱		无	无	无	无	无
净热值(千卡/公斤)	不小于	10250	10335	10330	10344	10359
灰分 %	不大于	0.005	0.0012	0.0012	0.0008	0.0008
机械杂质		无	/	/	/	/
腐蚀		合 格	合 格	合 格	合 格	合 格
无烟火焰高度	毫米		29	29	29	29
含氮	PPM		1.26	1.47	1.50	1.30

3月2日20:00时开始用一天时间考察“4502”对装置生产1001*油质量是否有影响, 从上表可初步看出, 当装置注入2PPM“4502”缓蚀剂后, 对生产1001*油质量没有影响。

3. “4502”0.5PPM用量工业评定结果:

表—3

缓蚀剂种类		“4502”
试验时间		1973年4月4日8时~5日16时
原油处理量	吨/天	9927
原油电脱盐含盐量	毫克/升	31
常压塔顶温度	℃	104~114
注氮及注缓蚀剂情况		注氮及缓蚀剂
缓蚀剂用量 PPM	对塔顶馏出物	0.5
	对冷凝水	5
容002冷凝水PH值		8.2—8.4
常压塔空冷器	001/7进口毫米/年	0.0618
	001/7出口毫米/年	0
腐蚀速度	001/8进口毫米/年	0.0438
	001/8出口毫米/年	0.0169
容002冷凝水	Fe ⁺⁺ 毫克/升	0.23

从上表中看出,注氮同时注0.5PPM缓蚀剂,在PH值8.2—8.4范围内,“4502”缓蚀剂对常压空冷器相变部位缓蚀效果显著,001/7及001/8进口腐蚀速度分别为0.0618毫米/年和0.0438毫米/年,而液相部位001/7和001/8出口腐蚀速度分别为0和0.0169毫米/年。此时,容002铁离子数为0.23毫克/升。

4.1.PPM“4502”寿命期考察:

表—4

试验时间	小时	停注 “4502”	3	11	12	14.5	17.5	24	30
冷凝水	Fe ⁺⁺ 毫克/升		0.43	0.42	0.4	0.32	0.28	0.26	0.36
试验时间	小时	32	34	36	39	41.5	44	46	48
冷凝水	Fe ⁺⁺ 毫克/升	0.57	0.4	0.41	0.64	0.68	0.52	0.66	0.76
试验时间	小时	50	52	54.5	56.5	58.5	60.5	62.5	65
冷凝水	Fe ⁺⁺ 毫克/升	0.76	0.74	0.78	0.70	0.62	0.70	1.00	0.92

从上表中可看出,当停注1PPM“4502”缓蚀剂后,在保持PH值在7.4~7.8条件下,经过46小时这段时间内,冷凝水铁离子基本稳定在0.4~0.66毫克/升之间,46小时后,铁离

子数逐步升高，一直经过65小时，铁离子数为0.92毫克/升，仍不超过1毫克/升。由此说明“4502”缓蚀剂附着于金属表面形成的薄膜比较牢固，寿命期较长。

三、小 结

1. “4502”是一种用量少，效果好，成本低，原料来源广泛的高效缓蚀剂，也是一种水溶性的缓蚀剂，当注入量 < 4.0 PPM时冷凝水不产生乳化现象。经过生产装置使用试验，初步看出对生产1001#油质没有影响。

2. 实践证明，“4502”缓蚀剂注入量4PPM时没有缓蚀效果，注入0.5PPM时缓蚀效果最好，在PH值8.2—8.4范围内，001/7及001/8进口腐蚀速度分别为0.0618毫米/年和0.0438毫米/年，而液相部位001/7和001/8出口腐蚀速度分别为0和0.0169毫米/年，容002铁离子数为0.23毫克/升，因此在 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} < 1 毫克/升允许程度内，“4502”缓蚀剂最合适使用浓度为0.3—1.0PPM（对塔顶总馏出量，对冷凝水适合使用浓度为3—10PPM），用氨调节PH值7.5—8.5。

3. 由于时间关系，本次试验除在不同PPM注入量情况下，作出PH~ Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 关系曲线，测量电阻探针，铁离子分析外，至于“4502”缓蚀剂抗氢渗透作用等鉴定方法尚未进行，有待以后试验充实完善。

4. “4502”是一种水溶性缓蚀剂，易溶于水与醇，难溶于油，只对冷凝系统起缓蚀作用，对塔里不起缓蚀作用。能否使“4502”作一种油溶性缓蚀剂，当在回流系统注入塔内时，对塔盘塔顶也起着缓蚀作用。同时，“4502”能否作为破乳剂，起破乳作用，这些问题，今后可继续研究试验。

《7019》和《1017》缓蚀剂的合成和应用

四川石油炼制研究所

一九七〇年以来，我们根据部里下达的任务开展了炼厂原油蒸馏塔的冷凝冷却系统的缓蚀剂研究工作。在胜利炼厂和南京石油化工厂等兄弟单位大力协助下，取得了一定进展。现将有关情况介绍于下。

一、缓蚀剂的作用机理和种类

所谓缓蚀剂，就是添加到腐蚀介质中，能够显著减缓金属腐蚀速度的物质。一般分为有

机缓蚀剂和无机缓蚀剂两种。

无机类中有一部分也是中和剂，即用来提高腐蚀环境的PH值的，如氢氧化钠、碳酸钠及氨等。也可用有机低分子胺（如吗啉）来作中和剂。中和剂的用量与被中和的酸性物质的数量成比例（按化学当量）。

有机类缓蚀剂主要是成膜型缓蚀剂，它们现在被广泛用于石油炼厂及石油化工厂。这些物质是属于“半极性”或者“反润湿”的物质，具有表面活性对于这种类型的缓蚀剂，虽然它们在化学结构上各不相同，但是作为有效的缓蚀剂必须有两个标准：第一是分子中存在着极性部份，它们包括N、S、O，或者其他具有不共享电子对的原子，他们能够有效地化学吸附在活泼金属表面。可以认为被吸附的分子附着于金属表面，其具有极性的基团定位向着金属，而分子的其余部份则是定位离开金属的；对分子的第二个要求，是要分子中存在一个非极性的烃类尾巴。分子这部份的长度和结构，决定缓蚀剂在与金属接触的烃相或水相中的溶解度。尾巴的几何因素决定由吸附层构成的膜的严密性，同时决定了对腐蚀环境侵蚀基本金属的阻碍能力。

假如，与金属接触的腐蚀环境中含有烃类，则缓蚀剂的烃类尾巴吸附与它本身长度和结构类似的烃类而构成起保护作用的油膜。因此油膜的构成包括两个部分，一个是被吸附的缓蚀剂，另一个是操作流体的一部份。此油膜可由单分子或多分子吸附构成。它是排水的，因而阻止金属与腐蚀性水相的接触，所以这类缓蚀剂也称之为“反润湿”缓蚀剂。缓蚀剂成膜最简单的吸附机理，可以用图1形象的表示。

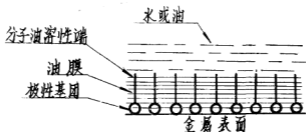


图1 缓蚀剂膜的组成

对于缓蚀剂分子吸附到金属表面上之亲和吸附力有二类（即范德华力和价力）。对于第一类类型，较早的时候称之为范德华吸附即物理吸附。它具有相当小的吸附热，因而用溶剂反复冲洗处理表面即可使其除去，以这种方式成膜的缓蚀剂的保护作用主要表现在它在金属与腐蚀环境之间起的栅栏作用。第二类类型通常称之为化学吸附，吸附的分子不仅可阻碍腐蚀介质接触金属，还可减少金属原子离开金属表面的倾向。化学吸附成膜需要较长时间，而且不容易脱附。化学吸附中之亲和力是缓蚀剂和被保护金属之间电子的共价键。因此化学吸附不像物理吸附那样随着温度的升高，吸附量降低，化学吸附的温度系数较复杂，一般不容易预计。因为吸附过程是可逆的，因此缓蚀剂膜将不断被更新。在液体不断流过金属表面时，为了维持缓蚀剂膜的作用，必须向系统连续地注入缓蚀剂。

从吸附理论上来说，为达到较好的缓蚀效果并不需要在金属表面上全部复盖缓蚀剂的分

子。因为在金属表面上紧密整齐吸附的缓蚀剂分子的烃链之间有横向作用力，它能够起到附加的保护作用。而且，过程液流中之烃类也可定向地吸附在膜上，因而提供了更完全的复盖。由于被物理和化学吸附着的分子之间的作用力，减少了其邻近的烃分子再溶解的倾向。这种横向作用力的大小与物理吸附力大致相同。

一般认为，存在于烃类流体中的极性不纯物如具有腐蚀性的硫、氯、氧等化合物可与缓蚀剂竞争金属表面的活性位置，因此，这类物质的存在和其浓度的变化均能直接影响缓蚀剂作用的效果。

成膜性缓蚀剂比中和性缓蚀剂用量少，和中和剂不同，成膜物的用量和活性腐蚀剂之间不存在一个化学的数量关系，成膜缓蚀剂的用量与被保护表面本身的大小无关，而只取决于保护表面接触的流体的总量。为了在金属上生成有效的紧密的保护膜，必须保持一个最小的缓蚀剂在流体中的浓度。如胜利炼厂400万吨/年原油处理量的装置，70年常压蒸馏塔顶注氨260吨，而注尼凡丁—18缓蚀剂仅8吨左右；如果用〈7019〉缓蚀剂则只需2吨左右。

中和剂和成膜缓蚀剂的结合使用，常常比单独使用他们中一个更加有效和经济。如注氨和注有机缓蚀剂常常同时进行，加氨使腐蚀介质的PH值上升到某一特殊点，例如国外原油蒸馏塔顶用铜合金制的冷凝冷却设备，则PH要求控制在6~7，这时，氯化氢得到充分地中和，硫化氢大约被中和了20~30%，然后再用缓蚀剂防止剩余的硫化氢腐蚀。正确地组合这两个物质可以用最小的费用，达到最大的缓蚀效果。有的资料认为，注氨同时使用缓蚀剂时，缓蚀剂主要起清洗作用，防止因氯化铵沉淀而产生的垢下腐蚀。

总之，有机酸缓蚀剂使用的效果和PH值有关。系统的PH值降低，则系统所需的有机缓蚀剂的用量就要增加。在一定的PH值下，加入恰当的缓蚀剂量，就能获得很好的缓蚀效果。当氨和缓蚀剂联合使用时，对每个系统应该有一个最佳的PH值，应该在此最佳的PH值下进行操作。

根据文献记载，如果不注氨，在酸性介质中单独使用缓蚀剂时，发现其有效浓度范围是从0.1~1%即1000~10000PPM。这比一般石油炼厂注氨时用的几个到十几，二十个PPM的缓蚀剂要多得多。

在有硫化氢存在的酸性介质中，常用于石油炼厂及石油化工厂的缓蚀剂主要有下列十类（实际上国外缓蚀剂已有几千个牌号）：

1. 直链高分子脂肪酸及其衍生物。如法国PR，胜炼尼凡丁—18。
2. 松香胺类。
3. 脂肪族酰胺化合物，如兰州化工机械研究所兰—4，南京炼油厂〈1011〉，四川石油炼制研究所〈7019〉。
4. 季胺盐，如茂名石油公司〈4501〉。
5. 咪唑啉及其衍生物，如南京石油化工厂与四川石油炼制所合作的〈1017〉及兰州炼油厂十七烯基咪唑啉。
6. 有机硫化物及硫脲类。
7. 咪唑啉类。
8. 多乙烯胺和不饱和醇的缩合物。
9. 二苯胍盐酸盐。
10. 过氧化物类。

3. 合成装置及工艺条件:

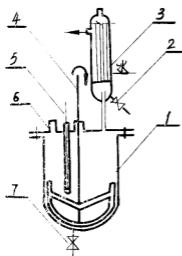


图2 合成装置示意图

1. 反应釜 2. 分水器出水口 3. 冷凝分水器 4. 机械搅拌器 5. 温度计 6. 原料入口 7. 出料口

合成反应在图2所示之电热式,带搅拌器的钢制反应釜内进行,釜与冷凝器之间设有分水器,不断分出反应之生成水。

考虑到反应温度、反应时间,原料配比,原料规格,投料方式和溶剂等对缓蚀剂产品的影响,因此逐一地进行了实验室的考查,结果认为选择如下条件进行反应是合适的。

(1)为使反应顺利进行,应从反应物中不断除去生成水。采用加入溶剂苯共沸蒸馏的方法实现之。反应生成水从冷凝分水器中分出,苯的加入量(循环回流)为原料总投料的1/15。回收苯呈酸性,色深,经水洗至中性仍可重复使用。

(2)原料配比(分子比)

蓖麻油酸:胺:冰醋酸 = 1 : 1 : 3

(3)采用两步法反应

①将蓖麻油酸、四乙烯五胺(或多乙烯多胺)和苯在反应釜内搅拌下升温,至98~99℃开始回流,在3—6小时内均匀升温至145℃,在此温度下反应3小时。

②将第一步反应物降温至100℃以下,缓慢加入冰醋酸,继续搅拌升温,至134℃开始回流,在3—6小时内均匀升温到155℃,维持反应3小时,蒸去溶剂苯,即得反应产物——(7019)缓蚀剂。

4. 质量控制指标

表2 (7019)缓蚀剂质量控制指标

序号	名称	指标	检验方法
1	缓蚀率 %	>90	按〔附录一〕方法3缓蚀剂浓度20PPM
2	铜片腐蚀试验	合格	SYB—59、缓蚀剂浓度20PPM
3	20%水溶液外观	透明、不分层、无沉淀	60℃下配制,室温下肉眼观察
4	20%水溶液PH值	7~8	PH试纸测定
5	溶解特性	与水、氨水、异丙醇以任一比例互溶	肉眼观察,不分层,无沉淀
6	乳化性能	油—水分层清晰	〔附录二〕缓蚀剂浓度20~100PPM

5. 成本估算

表 3 15公斤〈7019〉缓蚀剂原料成本

序号	原 料 名 称	单 价 元/公斤	原料消耗公斤	金 额 元
1	蓖麻油酸	2.60	7.46	19.40
2	四乙烯五胺	20.00	4.73	94.60
3	多乙烯多胺	1.80	4.50	8.10
4	冰 醋 酸	0.65	0.50	0.33
5	苯			122.43
6	每公斤缓蚀剂原料成本			8.16

三、〈1017〉缓蚀剂的合成

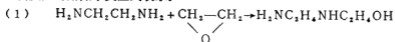
1. 原 料：如表 4 所示

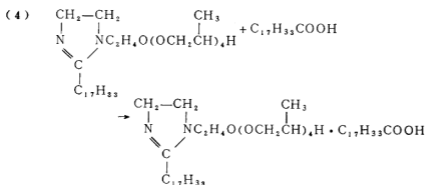
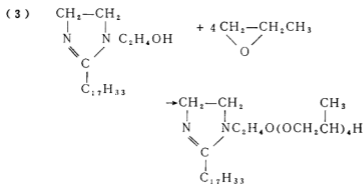
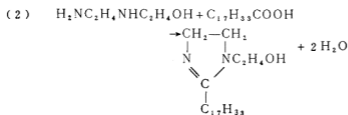
表 4 合 成 原 料

序号	名 称	规 格	生 产 厂
1	油 酸	工业品	南京油脂厂
2	乙 二 胺	工业品	南京第二制药厂
3	环氧乙烷	工业品、含量97%	钟山化工厂
4	环氧丙烷	工业品、含量95~98%	同 上
5	氢氧化钾	工业品	上海试剂厂
6	二甲苯	工业品	南京石油化工厂

2. 原 理：

主要反应可用如下反应式表示：





3. 合成装置及工艺条件

合成装置与图 2 所示基本相同，仅在加热方式上有所区别，(7019)缓蚀剂合成反应用电加热，而(1017)合成反应用夹套热油循环的方法加热。

通过条件试验考查，可采用以下的四个步骤合成和配制(1017)缓蚀剂。

(1)首先称取一定重量的乙二醇和环氧乙烷(二者分子比为 1 : 1)以及一定重量的氢氧化钾(相当于乙二醇和环氧乙烷总重量的 0.3~0.5%)。先将乙二醇和氢氧化钾加至压力釜中，然后在搅拌下升温至 100~110℃，缓慢加入环氧乙烷，当压力升至 5 个表压时停止加环氧乙烷(此时约已加入环氧乙烷应加量的 1/4—1/3)，釜内压力将继续升高至 7~8 个表压釜温将上升至 160~180℃，然后釜内压力逐渐下降为零，进行冷却使釜温降至 120℃，又按上述情况加入环氧乙烷，如此分别加入 3~4 次，即可将环氧乙烷加完，得第一步反应产物——羟乙基乙二胺。

(2) 压力釜内加入相同分子比的羟乙基乙二胺和油酸，再加入30%的二甲苯（对总进料量）进行搅拌均匀升温。至温度为130~140℃时开始回流脱水，不断从分水器中除去反应生成水，并均匀升温至180℃~190℃，维持此温度到出水量为理论出水量的85%，则认为反应完全，减压蒸去溶剂二甲苯，得第二步中间产物——羟乙基咪唑啉。

(3) 待第二步中间产品冷却至100~110℃时，采用如第一步加环氧乙烷的方式加入环氧丙烷，操作条件相同，环氧丙烷总加入量对羟乙基咪唑啉的分子比为4。所得产物为多氧烷基咪唑啉。

(4) 第三步反应完成后，即从加料口加入与多氧烷基咪唑啉相同分子比的油酸，搅拌下使其进行反应，得多氧烷基咪唑啉的油酸盐，即为最终产品——〈1017〉缓蚀剂。

4. 〈1017〉缓蚀剂质量控制指标

(1) 缓蚀率 > 90%。

按〔附录一〕方法4评定。

(2) 油性：5%汽油溶液低于-15℃时全溶透明。

5. 成本估算

表5 821* 公斤〈1017〉缓蚀剂原料成本

序号	原料名称	单价 元/公斤	原料消耗 公斤	金额 元
1	乙二胺	15.0	60.0	900.0
2	环氧乙烷	6.0	44.0	264.0
3	环氧丙烷	4.8	232.0	1113.6
4	油酸	3.0	564.0	1692.0
5	氢氧化钾	3.2	34.3	109.8
6	二甲苯**	0.9	57.9	42.1
7	合计			4121.5
8	每公斤缓蚀剂原料成本			5.0

* 实际产品收率按95%计算

** 二甲苯溶剂回收使用损耗按50%计算

四、缓蚀效能的评定

考虑到炼油设备的主要腐蚀因素，建立了四种实验室评定方法（参看〔附录一〕），并选择国内炼厂现行使用的缓蚀剂进行对比。

1. 盐酸水溶液中的腐蚀试验

按〔附录一〕方法 1、2 评定, 结果列于表 6

表 6 盐酸水溶液中的缓蚀效果

序号	缓蚀剂		试片平均失重 毫克	缓蚀率 %	试片腐蚀特征
	名称	浓度 PPM			
1	空白	—	32.84	—	试片失去光泽
2	<7019>	20	1.36	95.8	试片光亮
3*	<1017>	20		95.0	"
4	尼凡丁—18	20	1.79	94.5	"

*按〔附录一〕方法 2 评定, 其余按方法 1 评定

2. 硫化氢—盐酸水溶液中的腐蚀试验

对炼油厂腐蚀情况的调查材料表明, 在硫化氢、盐酸同时存在的水—油介质中, 设备的腐蚀速率比单纯的硫化氢或盐酸存在的水—油介质中造成的腐蚀, 要大很多倍见图 1。尤其是“氢脆”现象, 特别严重的损坏了设备。因此在硫化氢—盐酸同时存在的介质中, 评定缓蚀剂对金属的保护作用, 能较好的表明缓蚀剂抑制腐蚀的效果。

评定方法详见〔附录一〕方法 3、4 评定结果列于表 7。

表 7 硫化氢—盐酸水溶液中的缓蚀效果

序号	缓蚀剂		试片平均 失重毫克	缓蚀率 %	试片腐蚀特征
	名称	浓度 PPM			
1	空白	—	82.8	—	密集的氢鼓泡, 明显的腐蚀痕迹
2	<7019>	20	6.3	92.4	试片光亮
3	<1017>	20	9.6	88.4	"
4*	<1017>	10		91.9	"
5	尼凡丁—18	20	11.6	86.0	"
6	<7019>	4	12.2	85.3	"
7	康托尔(日) 70年以前进口	4**	12.6	84.9	"
8	康托尔(意) 70年以前进口	4**	26.1	68.5	少量的氢鼓泡, 明显的腐蚀痕迹

*按〔附录一〕方法 4 评定, 其余按方法 3 评定

**按纯缓蚀剂组分计算

由表 6、表 7 可以看出, <7019>、<1017>和尼凡丁—18等缓蚀剂均具有较高的抑制腐蚀的能力, 实验室评定结果达到和超过了“康托尔”的水平。

3. 对汽油性能的影响

在直馏汽油中加入 20P·P·M(7019)缓蚀剂后, 对汽油进行检验, 结果列于表 8。<7019>缓蚀剂能使汽油诱导期显著增长, 对其他指标未见不良影响。

表 8 <7019>缓蚀剂对汽油性能的影响

性 能 指 标		直馏汽油	直馏汽油加 20P·P·M(7019)
馏	H·K ℃	37	38
	10% ℃	63	62
	50% ℃	95	96
	90% ℃	136	123
程	K·K ℃	143	140
	总馏出量	95	95
实际胶质	毫克/100毫升	1.2	2.0
酸 度	毫克KOH/100毫升	0.117	0.059
腐 蚀	(铜片)	合 格	合 格
溴 价	克溴/100克	0.3771	0.3771
含 硫 量	%	0.012	0.005
辛 烷 值		64.6	64.4
机械杂质	%	无	无
诱 导 期	(分钟)	905	2825

未在实验室对<1017>缓蚀剂进行上述指标的考查。在胜利炼油厂和南京石油化工厂装置上实际使用缓蚀剂的结果, 分别证明<7019>和<1017>缓蚀剂对汽油质量无不良影响。

五、缓蚀剂的现场使用试验

“判定认识或理论之是否是真理, 不是依主观上觉得如何而定。……。真理的标准只能是社会的实践”因而缓蚀剂的效果最后要通过炼厂实际使用试验来确定。在胜利炼厂常压蒸

馏塔顶进行了〈7019〉缓蚀剂的使用试验，在南京石油化工厂常压蒸馏塔顶使用了〈1017〉缓蚀剂。

1. 两个厂的腐蚀情况调查如下表 9、10、11 所示。

表 9 两厂腐蚀环境

炼厂名称	处理原油的种类及量比	常压塔顶温度 ℃	常压塔处理的原油和水蒸汽量比	常压塔顶蒸汽露点 ℃
胜利炼油厂	923 原油 含硫量 0.8~1.4%	102℃~120℃ 大部份 90~102℃ 以下	0.88 : 0.32	约 85℃
南京石油化工厂	2/3 923 原油含硫量 0.5~2.6% 1/3 大庆原油含硫量 0.7%	130 ℃	1.07 : 0.13	约 76℃

表 10 常压蒸馏塔顶冷凝水中腐蚀性物质及铁离子的含量

炼厂	分析结果	P H	H ₂ S	Cl ⁻	Fe ⁺⁺	
			毫克/升	毫克/升	毫克/升	
胜利炼油厂	变化范围	3.4~6.8	1.2~8.5	190.7~321	14 ~192	炼 923 油的数据
	平均值	4.34	3.75	251.37	84.7	"
南京石油化工厂	变化范围	2 ~ 5	6.1~ 20	308~1005.1	146~1354.9	炼 923 油的数据
	平均值	3.5	10	533.7	850	"

表 11 常压蒸馏装置塔顶冷凝系统各部位腐蚀速度的测定结果（电阻探针法）

厂名	胜利炼厂			南京石油化工厂			
	空冷进口	空冷出口	容 002 油出口	冷-2(1) 进口	冷-2(1) 出口	冷-2(2) 进口	冷-2(2) 出口
测定结果 毫米/年	0.653~ 6.93	0.73~1.95	0.339	0.02~0.08	7 ~19	0.02	9 ~17

〔注〕具体测定位置见下面流程图

2. 胜利炼厂及南京石油化工厂生产流程示意图及缓蚀剂的注入位置。

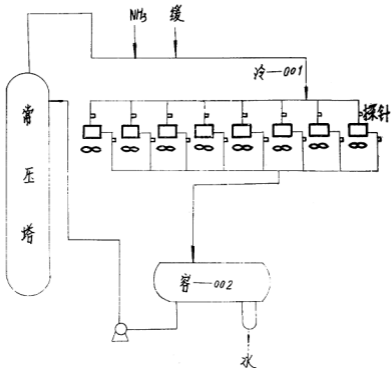


图3 胜利炼厂常压流程及注氨注缓蚀剂位置

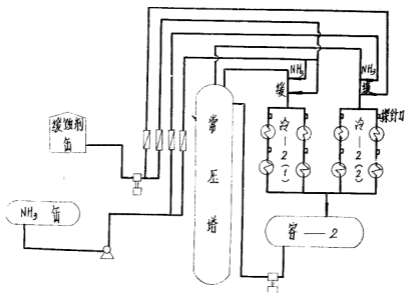


图4 南京石油化工厂常压流程及注氨注缓蚀剂位置

3. 缓蚀剂的使用技术

缓蚀剂经溶剂稀释，目的是减小其粘度易于泵送；稀释比要适合泵的量程；经稀释后可减少缓蚀剂的漏损费用。使用时，用70~80℃的工业水将〈7019〉缓蚀剂稀释成约1%的溶液，而使用〈1017〉缓蚀剂则是用常顶汽油作溶剂配成1~2%的溶液。然后用微量泵或加药泵，连续的注入塔顶挥发线，注入位置应该是在塔顶挥发线的水平管最初的30厘米处，要便于分散，可以采用多点注入。注射方向与流体方向一致，胜利炼厂采用的是鸭咀形喷嘴，南京石油化工厂采用的圆锥形喷嘴。开始的注入浓度（以塔顶总馏出物的量为基准）应该大，是为了迅速的建立缓蚀剂的保护膜，根据资料介绍，开始采用的浓度可至50或100PPM，然后逐渐降低到正常用浓度。南京石油化工厂注〈1017〉缓蚀剂开始采用30PPM，一周后降至20PPM，再一周后降到10PPM。

4. 缓蚀剂现场评定方法

- (1) 测定塔顶冷凝水注缓蚀剂前后铁离子浓度的变化比较其减少的百分率。
- (2) 用电阻探针法，测定主要腐蚀部位在注缓蚀剂前后的腐蚀率，比较其减缓的百分数。
- (3) 工业挂片法，用3*碳钢片挂入塔顶冷凝系统的主要腐蚀部位，比较注缓蚀剂前后腐蚀情况。

5. 现场评定结果

表12 〈7019〉、〈1017〉，尼凡丁—18缓蚀剂现场评定结果

项 目	炼 厂 缓 蚀 剂	胜 利 炼 厂	胜 利 炼 厂	南 京 石 油 化 工 厂
		〈7019〉	尼凡丁—18	〈1017〉
入塔原油含盐量	毫克/升	21.9~43.6	84	67~167
空白 PH 值		4.1	3.6	2~3
缓蚀剂注入浓度		5.4 PPM	20 PPM	20 PPM
汽液混相部位缓蚀率*		70.3%	47.6%	65~86%
液相部位缓蚀率*		91.9%	97.1%	/
铁离子浓度缓蚀率		83.6%	70.8%	50~72%
注氨后 PH 值		9.1	7.6	8~10**
汽液混相部位缓蚀率*		79.6%	74.8%	88.9~94%
液相部位缓蚀率*		96.2%	100%	/
铁离子浓度缓蚀率		99.3%	97.1%	96~98%

* 用电阻探针法测定结果

** 注入20%的氨水

从现场评定结果初步可看出:

(1) (7019)是用量少,在相变部位缓蚀率高的水溶性缓蚀剂,这说明注(7019)可使系统腐蚀的不均匀性降低,延长设备使用寿命。

(2) (1017)是油溶性较好在相变部位缓蚀率较高的一种缓蚀剂。

(3) 尼凡丁-18是一种既能油溶又能水溶的缓蚀剂在液相部位有比较高的缓蚀率。

六、关于炼厂使用缓蚀剂过程中,我们的几点看法

1. 缓蚀剂对装置的选择性

从比较多的资料及国内一些炼厂使用缓蚀剂的经验可以看出,缓蚀剂的实际使用效果,一般和装置加工的原油、操作条件、产品种类及设备结构等等有关。例如胜利炼厂加工923原油,采用注氨,注缓蚀剂(尼凡丁-18)后,常压塔顶冷凝冷却系统腐蚀速度明显降低。而类似的措施,在南京石油化工厂效果就不明显,在该厂常压塔顶注氨注缓蚀剂后,出现大量沉积物附着于冷凝器管束上,甚至部份管束间空隙完全被堵死。因为这两个炼厂加工的原油,操作条件和设备结构不同,所以腐蚀环境也不相同,见表9、10、11及图3、4。虽然采用了同样的缓蚀剂(尼凡丁-18),效果就有显著差别。因此我们应根据设备具体情况,选择使用缓蚀剂,而不能根据一个装置上的试验,来判断缓蚀剂的优劣。实际上,国外目前炼厂采用的缓蚀剂牌号很多,这些缓蚀剂分别在不同的装置中有效地使用着。这里面问题是复杂的,许多现象到现在还不能完全被解释。因此我们目前不仅应对现有的国产缓蚀剂,做出全面评价。而且应进一步探讨腐蚀和缓蚀机理,并针对各炼厂具体情况研究有效的新缓蚀剂。

2. 关于注氨量问题

注氨量到底多少合适?这个问题直接影响操作费用和缓蚀剂的使用效果。从国内外资料看,确定注氨量时应考虑下面三个因素:

(1) 应尽可能使塔顶系统中的氯化氢和硫化氢被中和。

(2) 塔顶注入氨后即可和硫化氢反应产生硫化铵,当后者达到一定浓度后,氢氧化铵、硫化氢和硫化铵组成了缓冲溶液。此时,随着注氨量增加,溶液PH值上升缓慢,这就意味着进一步中和同量的硫化氢时需要消耗更多的氨。特别在溶液PH为7以上时,溶液PH值每增加1个单位,需用的氨量常成倍、成十倍甚至几十倍地增加,见图5。现在国内外原油蒸馏塔顶注入的氨量是由塔顶冷凝水的PH值调节的。考虑到上面提到的 $H_2S-NH_4OH-NH_4HS$ 缓冲溶液对氨用量的影响,必须选择一个经济合理的塔顶冷凝水的PH值。

(3) 当塔顶冷凝冷却系统使用铜合金的设备时,则注氨量必须严格控制,务必使塔顶冷凝水PH值不超过7。否则,铜材会发生坑蚀以穿孔。

国内炼厂原油蒸馏塔顶冷凝冷却系统均采用碳钢设备。因而不存在碱性条件下铜腐蚀的

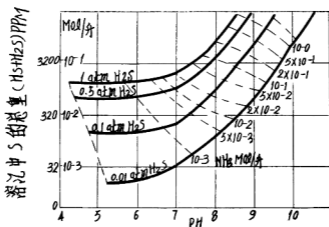


图5 注氨量与溶液PH值的关系

问题。胜利炼厂使用缓蚀剂的报告指出，不注缓蚀剂，单独注氨时（ $\text{PH} \approx 10$ ）也可达到很高的缓蚀率，但是氨用量大，而且有氯化铵沉积堵塞设备，还会产生氯化铵的垢下腐蚀。注入缓蚀剂的目的主要是为了防止氯化铵沉积。缓蚀剂在这里主要是起的清洗作用。我们认为在这种用大量氨维持塔顶冷凝水PH值至9~10左右时，可完全不必注缓蚀剂，而采用注水（注水量一般为塔顶总馏出物的2~6%）来防止氯化铵的沉积，并可使其相变部位（即水蒸汽冷凝区域）从薄壁的冷凝器管束移至有较大腐蚀裕度的塔顶管线中。

因此，采用原油注碱，塔顶注氨（维持冷凝水PH为9~10）和注“急冷水”，就可令人满意地降低塔顶冷凝冷却系统的腐蚀速度。

从国外资料看，使用缓蚀剂时，塔顶冷凝水PH值一般控制在6~7。

这时氯化氢基本上被全部中和，而硫化氢大约被中和20~30%剩余的硫化氢腐蚀是靠缓蚀剂的保护作用来控制的，这样也可同样达到降低原油蒸馏塔顶冷凝冷却系统腐蚀的目的。国外采用这种低PH下操作的原因，一方面是为了防止塔顶冷凝冷却系统中铜材的腐蚀，另一方面也是为了防止形成 $\text{H}_2\text{S}-\text{NH}_4\text{OH}-\text{NH}_4\text{HS}$ 缓冲溶液，减少氨用量，而使用的缓蚀剂相对用量是要小得多，这在经济上也是有利的。

我们认为在低PH下操作，对我们也是十分有意义的，因为氨是农业中宝贵的肥料，我们应尽量节约用氨，支援农业增产粮食。

究竟是采用原油注碱、注氨、注水在高PH下操作好呢？还是采用原油注碱、注氨、注缓蚀剂（有必要还可注水）在低PH下操作好呢？这有待进一步在实践中进行考察。现在尚无足够的资料进行比较。

国外资料和胜利炼厂的实际经验，指出原油注碱可显著地降低原油蒸馏塔顶氯化氢含量。从而可降低氨用量。原油注碱在国外炼厂中被广泛使用。这项措施，国内炼厂用的还不多，我们认为值得推广。

3. 关于测定塔顶冷凝冷却系统腐蚀速度的方法问题

文献指出原油蒸馏塔顶冷凝冷却设备的腐蚀速度,在PH值一定时,随着塔顶硫化氢分压增加而增加。但是硫化氢分压增加硫化铁溶解度则减少,因而溶液中铁离子浓度也减少,见下表。因而可能有这样一种情况,即虽然腐蚀速度增高,但是 Fe^{2+} 离子浓度却降低。

铁离子浓度与PH值和硫化氢(PH_2S)分压的关系

PH	$\log(Fe^{2+})$ Mol/l	溶液中的 Fe^{2+} 浓度	PPm
PH ₂ S = 1 atm			
2	-0.3	2800	
3	-2.3	280	
4	-4.5	2.8	
5	-6.3	2.8×10^{-2}	
6	-8.3	2.8×10^{-4}	
PH ₂ S = 0.001atm			
3	-0.3	2800	
4	-2.3	280	
5	-4.3	2.8	
6	-6.3	2.8×10^{-2}	
7	-8.3	2.8×10^{-4}	
PH ₂ S = 10^{-4} atm			
6	-4.3	2.8	
7	-6.3	2.8×10^{-2}	

由上表看出铁离子溶解度与系统的PH值也有关。PH值愈高,溶解度愈小。原油蒸馏塔顶冷凝水中铁离子浓度,不但决定于塔顶系统的腐蚀速度,更重要的是决定于硫化铁在塔顶冷凝水中的溶解度。由南京石油化工厂的实践可看出,原油蒸馏塔顶注氨,注缓蚀剂后冷凝水中PH值显著升高(9~10),铁离子浓度大幅度降低,但是在装置检修时,看到大量硫化铁及氢氧化铁沉积在塔顶冷凝设备中,腐蚀速度看来无明显降低,而铁离子只不过由于溶液PH值升高而被沉积在设备中。因此,冷凝水中的铁离子浓度不能完全说明塔顶系统的腐蚀速度。我们认为在判断塔顶系统腐蚀速度时,除测定塔顶冷凝水中铁离子浓度外,还应根据腐蚀探针及现场挂片的数据进行综合的观察和分析。

八、结 束 语

由于我们的工作还很粗糙,收集的样品种类不多,其中还有一些缺乏代表性,致使未能与某些兄弟单位研制的缓蚀剂作对比,对〈7019〉和〈1017〉缓蚀剂的反应式和分子结构仅为理论上的一般推测,没有作红外光谱的精密考查。加以我们对国内炼厂腐蚀与防腐工作情况和国内外资料调查不够,提出的一些看法肯定是很肤浅的,还可能有不少错误。关于〈7019〉和〈1017〉缓蚀剂均原有专题报告,这里仅是对在南京石油化工厂和在本所的试验工作,作一

概括的综述，并提出几个问题，供参加炼厂设备防腐学习班的同志们讨论。在我们的试验工作中，得到了南京石油化工厂和胜利炼厂的大力协助，这里一并表示感谢。并希望同志们对我们的工作提出意见和指导。

〔附录一〕缓蚀剂的实验室评定方法

一、缓蚀剂常温静态评定方法

方法一：将尺寸为 $80 \times 1.1 \times 0.1$ 毫米的20# 碳钢探针试片在室温下投入5%的工业盐酸（5.9N）水溶液内，静置48小时，以失重求算缓蚀率。

$$\text{缓蚀率} = \frac{\text{空白试片失重} - \text{加缓蚀剂试片失重}}{\text{空白试片失重}} \times 100\%$$

方法二：将尺寸为 $25 \times 30 \times 3$ mm的3# 碳钢试片在室温下挂入1000PPM的硫化氢及2000PPM的盐酸水溶液中，静置48小时，以失重求算缓蚀率（公式同上）

二、缓蚀剂加热评定方法

方法三：将尺寸为 $40 \times 25 \times 1.8$ mm的20# 钢试片挂入硫化氢浓度为1000PPM及浓度为900PPM的盐酸（12N分析盐酸）水溶液中，在温度为 $99 \sim 100^\circ\text{C}$ 下，保持3小时，从试片失重求算缓蚀率（计算公式与常温静态法相同）。

方法四：将尺寸为 $\phi 22 \times 3$ mm的20# 圆钢试片挂入硫化氢浓度为1000PPM的水溶液中，保持溶液沸腾（ $100 \sim 101^\circ\text{C}$ ）三小时。从试片失重求算缓蚀率（公式同前）。

〔附录二〕乳化性能测定

在带磨口塞之试管内，加入汽油20毫升，自来水20毫升，投入一定量的缓蚀剂20%水溶液至规定之浓度，经摇动一分钟后，放置十分钟，肉眼观察。

参 考 文 献

- [1] 《Materials Protection》Vol 9, No 11, 15 (1972) .
- [2] 《A·P·I》报告. Vol. 40 [Ⅲ] 155 (1960) .
- [3] “原油蒸馏装置塔顶腐蚀控制”《oil and gas Journal》Vol 70, No 29, P39 (1972) .
- [4] “金属缓蚀剂译文”本所编 (1965)
- [5] “缓蚀剂” I. Bregmen著 (1963) .
- [6] 《石油学会志》Vol 15, No 3, 311—316 (1972) .

用脂肪酸合成酰胺缓蚀剂

兰州炼油厂

一、前言

自从1944年有机缓蚀剂用作原油加工装置的防腐蚀以来，到六十年代左右随着有机缓蚀剂的发展，在炼厂业已普遍应用缓蚀剂作为一种有效的防腐蚀方法，特别是在原油加工蒸馏系统应用得尤为广泛。近年来，随着我国石油工业的发展，有机缓蚀剂的合成及其应用也有了很大发展，先后合成了一批效果较好的缓蚀剂用于生产。几年来的实践证明，应用有机缓蚀剂防腐是一种行之有效的方法。

酰胺类有机缓蚀剂是一种用量少、缓蚀效率高、生产简单易行的缓蚀剂。然而其主要原料之一高级脂肪酸是油酸、蓖麻油酸等由动植物油获得的产品。因此，大规模的工业生产将消耗大量动植物油。遵照毛主席“备战、备荒、为人民”以及“深挖洞，广积粮，不称霸”的伟大方针，我们用本厂价格低廉，来源方便的石蜡氧化制得的合成脂肪酸代替油酸、蓖麻油酸合成出了一种抗 $\text{HCl}-\text{H}_2\text{S}-\text{H}_2\text{O}$ 系统腐蚀的酰胺缓蚀剂。

二、缓蚀剂合成工艺

(一)原料

- 1.合成脂肪酸（下称脂肪酸）：本厂石蜡氧化制品。
- 2.多乙烯多胺：工业品，上海染化十四厂产。
- 3.冰醋酸：试剂品或者工业品，浓度 $>98\%$ 。
- 4.二甲苯：工业品，本厂自产。

(二)试验设备

- 1.实验室试验：实验室在带有搅拌器、冷凝分水器和温度计的三口瓶中进行。
- 2.中型放大试验：在带有搅拌器、冷凝分水器和温度计以及电热加热器夹套的100立升搪瓷釜中进行。

(三)合成步骤

1.原料配比(克分子比)

脂肪酸:多乙烯多胺:冰醋酸 = 1 : 1 : 5

2.合成步骤

反应分两步进行。第一步反应是将一定量的脂肪酸、多乙烯多胺以及适量的溶剂二甲苯依次加入反应器,升温至回流(140℃),在回流下脱水至理论脱水量(约4小时)。

第二步反应:将上述反应产物冷却到100℃以下,加入比例量的冰醋酸。升温至回流(135℃),在回流温度下脱水至理论脱水量(约4小时)。在中型放大试验中,因加入冰醋酸时大量放热,为防止物料冲出应将第一步反应产物冷至40℃以内,在搅拌下缓慢加入冰醋酸。

反应完成后蒸除溶剂二甲苯即得暗红色粘稠状产品。

(四)脂肪酸碳链长度对缓蚀率的影响

取三种碳链长度不同的脂肪酸,其分析数据如下:

表 1

脂 肪 酸	分 析 项 目	酸 值 mg KOH/g	碘 值 mg I ₂ /g	分 子 量
C _{10~20}	混合脂肪酸	238.7	19.56	236.4
C _{12~13}	脂肪酸	270.5	5.67	208.0
C _{6~8}	脂肪酸	403.7	7.10	138.8

将上述三种脂肪酸分别与相同配比的多乙烯多胺、冰醋酸反应,制取了三种酰胺缓蚀剂。所得缓蚀剂样品用电阻法和重量法评定其缓蚀剂,结果列于表2。

表 2

脂肪酸碳链长度对缓蚀剂效果的影响

缓蚀剂编号	脂肪酸碳链长度	电 阻 法 评 定* 缓蚀率(%)	重 量 法 评 定* 缓蚀率(%)
LI-09	C _{10~20} 混合脂肪酸	89.0	89.0
LI-17	C _{12~13}	82.9	87.3
LI-18	C _{6~8}	/	76.8

* 评定方法见下述缓蚀率评定方法,缓蚀剂用量15PPM

表1数据表明,由C₁₈₋₂₀混合脂肪酸所合成的酰胺缓蚀剂(以下简称酰胺-1缓蚀剂)缓蚀效率最高。脂肪酸碳链长度小于C₁₀时,所得酰胺缓蚀剂的缓蚀率显著下降。

(五)低分子酸的影响

用石蜡氧化合成脂肪酸的废料低级脂肪酸C₈₋₁₀脂肪酸代替冰醋酸合成的酰胺缓蚀剂,其缓蚀率用重量法评定结果为90.4%,与用冰醋酸合成的酰胺-1缓蚀剂具有相同的缓蚀率。唯其不同点是其溶于油而不溶于水,而酰胺-1溶于水而不溶于油。因此,改变低分子酸可以获得水溶或者油溶性的缓蚀剂,使该类缓蚀剂可以在更广范围应用。

(六)酰胺-1质量控制指标

表3 酰胺-1主要质量指标

序号	项 目	指 标	备 注
1	酸 值(mgKOH/g)	<100	
2	总 氮(%)	10~14	
3	缓蚀率(%)	~90	重量法评定,加入量15PPM
4	红外光谱	主要为酰胺化合物	

三、酰胺-1缓蚀剂使用条件的研究

(一)缓蚀效率评定方法

实验室缓蚀效率的评定采用电阻法和重量法两种方法。

1. 重量法评定

在5%NaCl, 500PPMH₂S存在下的油-水(重量比1:4)介质中,用40×20×3毫米低碳钢试片,在室温下静置七天(168小时)。试片经阴极去膜,用乙醇、丙酮清洗干燥后称重。

$$\text{缓蚀率}\eta\% = \frac{\text{空白单位面积失重} - \text{试样单位面积失重}}{\text{空白单位面积失重}} \times 100$$

该方法适用于油气井及炼厂用缓蚀剂的评选。

2. 电阻法评定

在1000PPMHCl, 1000PPMH₂S存在下的油-水(重量比为1:4)介质中,用氨水中和PH为5~6时,用中碳钢探针在108~110℃测定其电阻的变化。评定时间24小时。

$$\text{缓蚀率}\% = \frac{Q_{\text{空白}} - Q_{\text{试样}}}{Q_{\text{空白}}} \times 100$$

式中 $Q = \frac{\Delta R}{Rt}$ ，其中 ΔR 为电阻绝对变化值， R_t 为时间 t 时的电阻。

(二) 酰胺—1 缓蚀剂使用条件

1. 缓蚀剂用量

酰胺—1 缓蚀剂用量和缓蚀率之间的关系见图 1。用图 1 可见，酰胺—1 缓蚀剂用量 5~15PPM 缓蚀率随用量增加而迅速提高。但继续增加缓蚀剂用量，则缓蚀率几乎不变。因此，酰胺—1 缓蚀剂用量不应少于 15PPM，适当的用量范围是 15—20PPM。

2. 应用 PH 范围

缓蚀剂对金属的保护效果受介质的影响，其中尤以介质的 PH 值影响最大。每种缓蚀剂都有一定的 PH 使用范围。酰胺—1 缓蚀剂的缓蚀率及碳钢的腐蚀速度和 PH 值的关系见图 2。由图 2 可见，酰胺—1 缓蚀剂使碳钢在腐蚀介质中的腐蚀速度虽然随 PH 值的降低而提高，但在低 PH 值下却有比高 PH 值具有更高的缓蚀效率。因此，酰胺—1 缓蚀剂使碳

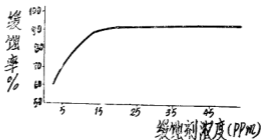


图 1 缓蚀剂使用浓度与缓蚀率的关系

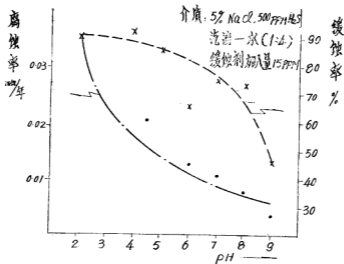


图 2 酰胺—1 缓蚀率和 PH 值的关系

钢在腐蚀介质中在很宽的PH范围内都只有很低的腐蚀速度。因此，我们预计酰胺—1缓蚀剂对炼厂空冷器相变部位（即所谓“露点”部位）的腐蚀具有良好的防腐效果。

四、酰胺—1缓蚀剂与几种缓蚀剂缓蚀率的比较

我们将酰胺—1缓蚀剂与国内几种主要的缓蚀剂兰—4A、尼凡丁、(7019)用重量法和电阻法比较其缓蚀率。结果列于表4。结果表明，酰胺—1与(7019)缓蚀效果相同，优于兰—4A和尼凡丁。

表4 几种缓蚀剂缓蚀率的比较

缓蚀剂名称	电阻法评定 缓蚀率(%)	重量法评定 缓蚀率(%)
酰胺—1*	88.3	87.7
(7019)	88.1	88.1
兰—4A	56.9	44.9
尼凡丁	39.7	57.0

*缓蚀剂用量15PPM

** (7019)四川石油管理局炼制研究所提供；兰—4A兰州化工机械研究所提供；尼凡丁天津助剂厂生产。

五、结 论

1. 用我厂生产的石蜡氧化脂肪酸代替动、植物油酸、蓖麻油酸，合成出了抗HCl—H₂S—H₂O系统腐蚀的炼厂用酰胺—1缓蚀剂。其抗腐蚀性能与(7019)相同，优于兰—4A和尼凡丁。

2. 用石蜡氧化脂肪酸废料C₁₈馏分代替冰醋酸，合成出了油溶性的酰胺类缓蚀剂。其抗腐蚀性能亦与其它同类型缓蚀剂相同。

3. 酰胺—1缓蚀剂具有加入量少，缓蚀率高，乳化倾向小，生产简便，主要原料脂肪酸价格低廉，可立足于本厂等优点。

以上仅为实验室取得的结果，工业性应用效果还有待进一步实验考察。由于我们的水平不高，工作做得不够，谬误之处请批评指正。

参 考 文 献

1. (7019)缓蚀剂，四川石油管理局炼制研究所（1971年9月）

- 2.应用电阻法测定金属腐蚀量，兰州炼油厂（1968年2月）
- 3.常压蒸馏装置的腐蚀和防腐蚀方法，兰州炼油厂（1973年3月）

兰4—A缓蚀剂的合成、性能和应用总结

兰州化工机械研究所

为了解决四川含硫气田的酸性气体（ CO_2 、 H_2S ）对开采和输送设备的腐蚀问题，我所从1966年元月到1967年10月进行了合成和评选抗硫化氢缓蚀剂的研究和缓蚀剂兰4—A在四川某气田威二井威七井的现场应用试验。1968年3月~8月在北京石油科学研究所的协助下，又进行了缓蚀剂兰4—A的成份分离和分析鉴定工作。一九七二年又在兰州炼油厂常减压系统进行了用兰4—A防止空冷器腐蚀的现场应用试验。

现将有关兰4—A缓蚀剂的合成、性能和应用情况总结如下：

一、兰4—A的合成

（一）合成路线的选定

防止含硫原油和天然气腐蚀的有效缓蚀剂根据资料介绍是一些含有极性基团的高分子有机化合物，其中以含氮的极性化合物为最重要。主要的品种有咪唑啉及其衍生物、季胺盐、硫脲衍生物以及有机羧酸和胺类的反应物等几大类。由有机羧酸（一元或二元）和多元胺类制得的咪唑啉类化合物，虽然具有优良的缓蚀性能，但目前由于多乙撑多胺、环氧乙烷等原料不能大量供应和价格较贵，因此我们当时决定采用国内能大量供应的羧酸和胺类衍生物来合成缓蚀剂。

以前我们试制过沈1—D缓蚀剂（苯胺和甲醛或乌洛托品的缩聚物）这个品种对防止钢铁在盐酸中的腐蚀有一定的效果，并且原料易得价格便宜。根据有机缓蚀剂的作用机理，一般认为有机物通过其极性基团的一端吸附到金属表面上，而非极性的另一端通常是长链则形成一层憎水层，有机缓蚀剂就是通过吸附所形成的单分子（或多分子）吸附层来保护金属。我们认为苯胺、乌洛托品可以提供含氮极性基团，如再接上必备的长链化合物，就有可能提高它的遮蔽能力（缓蚀效率），而成为一种抗硫化氢的缓蚀剂。为了反应的方便我们选择了具有烯键的油酸作为长链化合物。基于这种认识我们选用了苯胺、乌洛托品（根据试验

结果它不能用甲醛代替)和油酸合成兰4—A缓蚀剂。

(二)兰4—A的合成步骤

按比例将一定量的油酸和苯胺放入有加热装置的反应器内,在室温下混合均匀,然后加入粉状的乌洛托品,搅拌均匀,逐渐升温到120℃,(从100℃—120℃缓慢升温,一般为半小时),这时反应剧烈,保持1—1.5小时,然后再在2小时内逐渐升温到180℃±10℃,保持4小时,冷却,即得深褐色有鱼腥味的粘稠物质——兰4—A缓蚀剂。

(三)缓蚀剂性能的试验方法

为了检验所合成的缓蚀剂抗硫化氢腐蚀是否有效和选择缓蚀剂的最佳合成工艺条件等,必须通过合适的缓蚀剂性能试验来确定。我们在进行缓蚀剂性能试验时采用了以下两种方法:

(1)振动法

介 质: 180毫升煤油(无添加剂航空煤油)+180毫升含2500PPM H₂S的5% NaCl溶液。

试 件: 20号锅炉钢(5×25×25mm)。

试件位置: 用玻璃挂勾悬挂在油水界面处。

振动频率: 水平振动80次/分。

试验时间: 5昼夜。

试验温度: 40±2℃

溶液(在通H₂S前)用无氧氮气充分除氧。

(2)静置法:

试验条件与振动法相同,仅在静止状态进行。

有关试验方法的详细说明见另文。以下缓蚀剂试验结果,除另有说明外,均系指振动法的结果。

(四)合成条件试验

(1)不同原料和对比对缓蚀效率的影响

为了考查不同产地的油酸对缓蚀效率的影响,选择了南京、上海、兰州、四川等地的油酸合成兰4—A。还进行了不同对比对缓蚀效率的影响试验。结果列表1、2(缓蚀剂加入浓度100PPM)。

(2)合成温度和反应时间对缓蚀效率的影响

为了探求合成兰4—A缓蚀剂的合理工艺条件,进行了不同温度和不同时间的合成试验,这时三种原料的克分子比为1:0.6:0.6。结果列表3、4。(缓蚀剂加入量100PPM)。

表 1 各种油酸对缓蚀剂效率的影响

缓蚀剂	油酸：苯胺：乌洛托品	油酸产地和品级	合成条件	缓蚀率%
兰 4—A25	20：4：6（重量比）	兰州工业品	180±10℃ 3小时	82.6
兰 4—A26	"	上海LR级	"	86.0
兰 4—A27	"	南京工业品	"	84.4
兰 4—A36	"	四川植物油酸*	"	97.4
兰 4—A6	"	兰州C·P级	"	95.0

*重庆长江化工厂产品、工业品

表 2 原料配比对缓蚀效率的影响

缓蚀剂	克分子比	合成条件	缓蚀率%	注
	油酸：苯胺：乌洛托品			
兰 4—A10	1：1：1	180℃, 3小时	47.5 4.08	油酸系南京工业品
兰 4—A11	2：1：1	"	73.0 34.0	
兰 4—A13	1：2：1	"	86.0 82.6	
兰 4—A14	1：1：2	"	91.0 54.3	
兰 4—AE	1：0.6：0.6	"	89.2 91.4	

表 3 合成温度对缓蚀效率的影响

缓蚀剂	合成温度	缓蚀率%	平均缓蚀率%	注
兰 4—D	100℃	90.0, 81.3	85.9	油酸是四川植物油酸 反应时间均为 3 小时
兰 4—A	160℃	91.3, 92.5, 87.1	90.5	
兰 4—A	170℃	91.5, 93.5, 90.5, 95.0	92.0	
兰 4—A	180℃	85.8, 97.4	91.6	
兰 4—A	190℃	90.4, 92.0	91.2	
	200℃	92.8, 93.5, 81.7	89.3	

表 4 合成时间对缓蚀效率的影响

缓 蚀 剂	合成时间, 小时	缓 蚀 率 %	注
兰 4—A	2	84.2	油酸为上海 LR 级 反应温度 180°C ± 10°C
兰 4—A	3	85.8	
兰 4—A	4	93.9	

(3) 降低植物油酸用量和增加苯胺用量对兰 4—A 缓蚀效率的影响

结合对兰 4—A 成份分析和分离组份试验的初步结果(见成份分析部份), 我们还进行过降低兰 4—A 合成原料中油酸用量(减少原用量的 20%、10% 和 5%) 和增加苯胺用量(增加原用量的 5%) 的试验。结果列表 5。

表 5 降低油酸用量和增加苯胺用量对缓蚀效率的影响

缓 蚀 剂	植物油酸: 苯胺: 乌洛托品	合 成 条 件	缓蚀率%*
兰 4—A1	57: 12: 18 (克) (-5% 植物油酸)	180°C ± 10°C, 3小时	89
兰 4—A2	54: 12: 18 (克) (-10% 植物油酸)	"	55.0 90.6
兰 4—A3	48: 12: 18 (克) (-20% 植物油酸)	"	36.7 83.8
兰 4—A4	60: 12.6: 18 (克) (+5% 工业苯胺)	"	97.5
兰 4—A5	60: 12: 18 (兰化有机厂工业苯胺)	"	93.8

* 静止试验, 缓蚀剂加入量 100PPM, 240小时, H₂S 2620PPM。

(4) 利用其它羧酸代替油酸和利用甲醛氨水代替乌洛托品的试验结果见表 6。

表 6 代替油酸和乌洛托品的影响

缓 蚀 剂	合成原料和组成(重量)	合 成 条 件	缓蚀剂浓度 PPM	缓蚀率%
兰 4—A	油酸: 乌洛托品: 苯胺 20: 6: 4	180 ± 10°C 4小时	100	95.8
兰 19—A	油酸: 苯胺: 甲醛: 氨水 20: 4: 18: 21.5	185—190°C 3小时	100	无效
兰 15—A	环烷酸: 苯胺: 乌洛托品 20: 4: 6	180°C, 3小时	100	66
兰 32—A	硬脂酸: 苯胺: 乌洛托品 20: 4: 6	180°C, 3小时	100	59.2
兰 32—A + 十六烷基磺酸钠			100 + 50	97.6

从上述试验结果可以提出兰 4—A 缓蚀剂的最佳合成工艺条件和原料要求如下:

原料配比: 油酸: 苯胺: 乌洛托品 = 20: 4.2: 6 (重量)
= 1: 0.6: 0.6 (克分子比)

反应温度: 180±10℃ 反应时间: 4 小时

原料要求: 油酸: 植物油酸、工业品。苯胺: 工业品、乌洛托品: 工业品。

二、兰 4—A 的性能和实验室试验

(一) 兰 4—A 的物化性能和成份分析

兰 4—A 缓蚀剂外观为棕褐色膏状物, 流动性随温度变化很大, 具有鱼腥味, 能溶于油 (汽油、煤油、柴油和机油)、乙醇、丙酮中, 也能稍溶于热水中。兰 4—A 的蒸汽分压很低, 因此它的气相缓蚀效果差 (约 10~45%)。它对皮肤有一定的刺激作用, 接触后会出现红色斑点, 发痒, 但数天后消失, 因此操作人员要采取必要的防护措施。

兰 4—A 的含氮量约 7% (克氏法分析结果), 从数据分析来看, 它除含有大量的胺基、酰胺基或亚酰胺基外, 还可能含有少量 (约占总氮量的 5%) 高价氮的官能团 (如偶氮物等)。

关于兰 4—A 的成份, 曾请兰州化学物理研究所和兰州化工研究院进行过红外光谱分析。根据分析结果他们认为: 兰 4—A 是聚酰胺类化合物类似尼龙, 有明显的酰胺的 C=O

振动吸收峰和胺的—NH 振动吸收峰, 因此有 $\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{NH} \end{matrix}$ 基团。反应原料的特征吸收峰不明显, 因此可认为都参加了反应。

1968 年我们在北京石油科学研究所的协助下又进行了兰 4—A 的色层分离, 并对分离出的组份进行过红外光谱、核磁共振分析, 缓蚀效果试验。结果证实了兰 4—A 缓蚀剂是由不同分子量的聚酰胺组成。主要是油酸伯酰胺、仲酰胺, 其中芳烃含量占总氮含量的 6%。这种芳烃氢的酰胺是兰 4—A 缓蚀剂的主要组份之一, 有较高的缓蚀效果, 因此适当增加苯胺的用量可提高兰 4—A 的缓蚀性能。鉴于结构的复杂, 兰 4—A 的详细成份未能查清。有关这项工作的结果详见附件。

(二) 兰 4—A 的缓蚀性能

(1) 缓蚀剂浓度与缓蚀率的关系:

选择低浓度范围进行了试验, 结果列表 7。

表 7 浓度与缓蚀率的关系

缓 蚀 剂 浓 度 PPM	10	25	50	100
缓 蚀 率 %	59.0	71.6	94.0	95.8

由试验结果可以看出兰4-A的有效浓度是较低的,即使低至10PPM时仍有一定的保护效果。

(2) 在带锈钢表面上的缓蚀效率

缓蚀剂在应用时,常是加到已有锈蚀的设备中,因此了解它在已带锈钢的钢铁表面上的缓蚀率,有一定的意义。结果列表8。

表8 兰4-A在带锈钢表面上的缓蚀率

缓 蚀 剂	缓 蚀 率 %		
	1	2	
兰4-A 100 PPM	89.2	95.3	69.4
兰4-A + 拉开粉* 100PPM、50PPM	100		100

* 拉开粉——二异丁基苯磺酸钠

关于带锈钢表面试验方法另有报告,从以上结果可以看出兰4-A在带锈钢表面上也有良好的保护效果。

(3) 兰4-A缓蚀剂在80℃下的缓蚀率

我们利用振动法评定了兰4-A在80℃下的缓蚀效果,试验时间48小时,结果列表9。

表9 兰4-A缓蚀剂在80℃下的缓蚀率

缓 蚀 剂	加入浓度 (PPM)	缓蚀率 (%)
兰4-A	100	87.7
兰4-A + 十六烷基磺酸钠	100 + 50	96.0

可以看出,兰4-A在较高温度下仍然有良好的缓蚀效果。

(4) 兰4-A的缓蚀效率与试验时间的关系

A、振动法评定结果列表10。

表10 缓蚀率与时间的关系

试验时间 (天)	空白腐蚀率 (平均)克/米 ² ·小时	兰4-A 加入 100 PPM	
		腐蚀率(平均)克/米 ² ·小时	缓 蚀 率 %
1	0.2683	0.02375	91.1
3	0.295	0.0157	94.7
5	0.2435	0.0172	92.7
7	0.3075	0.0131	95.8

B、静止法评定结果列表11。

表11 缓蚀率与时间的关系

试验时间 (天)	空白腐蚀率 (平均) 克/米 ² ·小时	兰4—A加入100
		缓蚀率 %
10	0.178	86.1
15	0.152	97.4
20	0.152	95.6
30	0.0714	80.0

结果表明兰4—A缓蚀剂能在很短的时间内建立保护吸附层而达很高的缓蚀率，并且这种保护吸附维持很长的时间。

(5) 氧的存在对兰4—A缓蚀效率的影响

氧的存在会严重影响一些抗硫化氢缓蚀剂的性能，这时氧可引起缓蚀剂效率降低甚至无效。因此我们也试验了氧存在时兰4—A的缓蚀效率，结果见表12。

表12 氧对兰4—A缓蚀率的影响

缓蚀剂	加入浓度 PPM	脱氧情况	缓蚀率 %	注
兰4 A	100	无氧(氮脱氧)	93	静止试验 试验条件与 (6)PH值影响 试验相同
兰4 A	100	未脱氧	~20	
兰4 A	15	无氧(氮脱氧)	80	
兰4 A	15	工业氮脱氧	50	

从表中结果可以看出氧存在时缓蚀效率下降剧烈，这表明兰4—A在H₂S—O₂—NaCl溶液中低效。同时还表明氧是一个影响缓蚀剂性能的重要因素，因此在评选缓蚀剂时应针对具体腐蚀条件，考虑是否应严格控制氧的含量。关于氧的影响，有人认为是由于氧在金属表面上的化学吸附作用取代了胺的物理吸附部份的作用所引起的。

(6) PH值对兰4—A缓蚀效率的影响。

评定兰4—A缓蚀剂在不同PH值下的缓蚀效果，为选取合理的使用缓蚀剂时的PH值提供参考。我们和兰州炼油厂防腐车间协作按下列条件进行了试验。

溶液：80毫升直馏粗汽油 + 620毫升蒸馏水（内含Cl⁻—500PPM、H₂S200PPM）。蒸馏水预先用焦性没食子酸的碱溶液脱氧的氮排氧后通H₂S。

温度：70 ± 2 °C

时间：72小时（静止状态）

兰4—A缓蚀剂用汽油溶解

试验结果列表13

加入浓度 缓蚀剂	溶液PH*值						
	8.45	6.40	5.25	4.30	3.25	2.50	
兰4-A 10PPM	38.6	55.1	75.4	60.9	72.8	36.6	
兰4-A 20PPM	79.3	82.2	84.3	83.7	87.2	55.0	

*PH值采用加入NaOH和HCl来调节。

三、兰4-A缓蚀剂在威远气田现场应用情况（从略）

四、兰4-A缓蚀剂在兰州炼油厂生产装置中试用结果

根据试验室结果，兰4-A缓蚀剂具有比已采用过的缓蚀剂尼凡丁（聚氧乙烯十八烷胺，天津助剂厂生产）稍为优良的效果。1972年5月开始，我所和兰州炼油厂防腐车间协作，对12单元常减压系统空冷器（C冷₁、冷₂）进行了注入兰4-A缓蚀剂的生产试验，同时进行了兰4-A和尼凡丁效果对比试验。试验时间约两个月。现将部份结果简介如下，关于这项工作的详细结果见另报告。

（1）缓蚀剂在12单元空冷系统注射部位和方法

注射流程如图1所示。

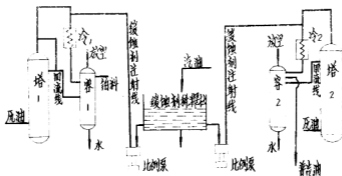


图1 12单元空冷系统缓蚀剂注入部位流程图

缓蚀剂注入方法：用汽油溶制缓蚀剂饱和溶液

在12单元塔顶馏出物总量为1800吨时，兰4—A每天加入量为16~18公斤（相当于计算浓度10PPM）。

缓蚀剂汽油溶液用比例泵注射到两塔顶馏出物管线进入空冷系统。

(2) 缓蚀剂的应用效果

评定缓蚀剂，用现场挂片和测定冷凝水中铁离子浓度的方法。现将部份结果摘录列表如下：

表14 炼混合油条件下冷凝水铁离子分析部份结果

取 样 时 间	压 油			缓 蚀 剂	客 ₁ 冷 凝 水			客 ₂ 冷 凝 水		
	酸 性 KOH 毫克/升	含 水 % 毫 克 / 升	含 盐 毫 克 / 升		PH值	铁离子 毫克/升	缓蚀率 %	PH值	铁离子 毫克/升	缓蚀率 %
72年7月18日 15:00	0.028	0.30	16	空 白	5.10	65.0	—	5.40	16.5	—
7月21日 15:00	0.028	0.30	4	兰4—A	5.25	33.0	49.3	5.80	3.3	80
7月6日 15:00	0.102	0.75	64	空 白	5.11	75.5	—	4.79	74.7	—
7月9日 16:00	0.039	0.75	32	兰4—A	5.10	38.0	49.20	4.15	29.0	61.2

表15 冷凝水中挂片结果

缓蚀剂	客 ₁ 冷 凝 水 出 口 处			客 ₂ 冷 凝 水 出 口 处		
	PH	腐蚀深度 mm/年	缓 蚀 率 %	PH	腐蚀深度 mm/年	缓 蚀 率 %
空白	5.20~4.90	0.416		3.6~5.4	0.288	
兰4A	5.0 ~5.78	0.032	92.3	一次<4.0 一次 5.32 余4—5之间	0.017	94.1
		0.026	93.8		0.013	95.5
	5.05~5.78	0.014	96.7			
		0.025	94.0			

此外还在空冷器中进行了插入棒状挂片的试验。所有试验结果均表明在常减压系统中加

入10PPM兰4-A后,缓蚀剂对设备起了相当好的保护作用,并且兰4-A往往比尼凡丁具有稍好的效果。但由于试用时间短,因此关于兰4-A作为一种炼厂缓蚀剂的效果尚需进行试验。

关于日产200公斤兰4-A的合成工艺和装置见另报告。

五、讨 论

关于兰4-A缓蚀剂的合成、性能和应用中存在的一些问题,我们提出如下几点看法:

1.关于兰4-A的合成反应

已知乌洛托品在酸性介质中在120℃会发生分解,产生有甲醛和氨,过程中也许还有别的产物形成,因此用甲醛和氨来代替乌洛托品不能成功。另外苯胺参与构成兰4-A缓蚀剂的主要有效成份,所以当增加少量苯胺时进一步改进了兰4-A的缓蚀效果并且也改进了防止局部腐蚀的效果,由于我们试验少,苯胺的用量是否已达到最佳用量尚还不能肯定。因此可以认为兰4-A还有进一步改进的可能。

2.溶剂选择的意义

溶解兰4-A时选用合适的溶剂十分重要,当兰4-A以乙醇溶解时它的缓蚀效果极低,而以油溶解时,则具有很高的缓蚀效果,这表明烃是兰4-A发挥缓蚀作用的重要条件。在这种条件下可能是油遮盖了缓蚀剂的烷基部份,从而增加了它形成保护性油膜的能力,这也表明兰4-A是属于“成膜胺”类物质,它的作用机理是服从所谓“三夹层”机理的。另外油相是油性缓蚀剂的载体,油相的存在改善了缓蚀剂在两相的分布,使得缓蚀剂和金属能产生接触,这也会导致缓蚀效率的提高。关于烃类的存在对缓蚀剂的意义的意思还可见文献〔7〕,这些作者认为对 CO_2 - H_2S 盐水系统有效的缓蚀剂,必须在金属腐蚀溶液界面上构成有效的油阻挡层,烃可以显著改善缓蚀剂的效果。

3.表面活性物质对缓蚀剂效率的影响

在兰4-A的性能试验中发现一些表面活性剂(如十六烷基硫酸钠)和兰4-A联合使用时,可以提高缓蚀效率,这在兰4-A的80℃试验和兰32-A试验中表现得尤为明显。产生这种效果的原因可能有几种:

(1)通过影响缓蚀剂的乳化转变点,改变了缓蚀剂的相分配状态而提高了缓蚀剂效果。
(2)产生了“协同作用”的效果,由于混合使用,增加了吸附膜的强度和特性吸附,但是关于“协同作用”的详细机理目前尚不清楚。实际上现在国外应用的许多商品缓蚀剂常是一些表面活性物质的合理混合物,这种混合物具有更高的缓蚀效果和更好的性能,从而可以降低缓蚀剂的用量。因此研究缓蚀剂和表面活性物质的合理混合及应用是一项有意义的工作。一

些地方还有泥状物存在，并且将泥去掉下面即是蚀点或蚀斑。由于即使存在上述完全不适于缓蚀剂发挥作用的情况，兰4A缓蚀剂仍对井下油管起到了一定保护作用，并且所出现的局部腐蚀仍比无缓蚀剂时少而轻。因此我们认为造成挂片和井下腐蚀不同的原因是由于井下的客观条件所引起的，而不能作出兰4-A不能克服局部腐蚀甚至可能造成局部的腐蚀的结论来。

4. H₂S浓度的影响

从实验室和现场使用的结果可以看出兰4-A缓蚀剂在含不同量H₂S的油-水介质中均具有良好的缓蚀效果。已用的条件H₂S是从几百PPM到1.5%。由于存在 $H_2S + O_2 \rightarrow S + H_2O$ 反应，因此可以认为在一个连续系统中可能带到系统中的微量氧可以被消除，这将有利于兰4A在含H₂S的连续系统中发挥效能。一些研究者的工作证明，胺型缓蚀剂在H₂S的介质中的作用机理是：金属首先和H₂S作用形成硫化物层然后缓蚀剂即吸附在硫化物层上而发生缓蚀作用。因此在评定抗硫化氢缓蚀剂时，H₂S应该包括在介质中。

六、结 语

根据对兰4A缓蚀剂的研究结果，可以总结以下几点：

1. 以植物油酸、苯胺、乌洛托品为原料进行缩聚反应，获得了缓蚀剂兰4-A，它是一种具有不同分子量的聚酰胺类物质。通过实验室试验和生产试用，表明兰4-A是一种抗硫化氢腐蚀的优良缓蚀剂。

2. 确定了兰4-A合成的配料比，反应温度、反应时间等工艺条件。按规定的工艺条件已在兰州炼油厂进行了较大的合成生产。

3. 根据试验结果，兰4-A的使用条件为：

腐蚀介质：含酸性气体（H₂S，CO₂）的盐水-烃系统（不含氧）

温 度：在80℃仍具有良好的缓蚀效果。

缓蚀剂最佳浓度：20—100PPM

使用方法：溶于油中，加入腐蚀环境。加入表面活性剂（如16烷基磺酸钠）可以提高缓蚀效率。

4. 兰4-A缓蚀剂的优、缺点

优点：（1）合成工艺简单，容易控制。

（2）原料易得，价格比较便宜（约3元/公斤）

缺点：（1）抗氧能力低，对H₂S—O₂系统低效。

（2）在低浓度下的缓蚀效果不及某些咪唑啉类化合物。

综上所述，兰4-A缓蚀剂在经过了一段时间的现场试用之后，已取得初步效果，特别是在不含氧的H₂S介质中效果比较明显。今后尚需在有关采油、炼制等含H₂S介质的环境中进一步试用，使缓蚀剂得以不断地充实和完善。

参 考 文 献

1. 化工技术资料防腐蚀专业分册 № 2 P23. 1966
2. 化工机械研究所 含硫气井缓蚀剂缓蚀性能筛选评定试验 1967年6月
3. 石油部四川石油设计院防腐队
兰4—A缓蚀剂现场试验阶段总结 1966年10月30日
4. 石油部四川石油设计院防腐队
某二井油管腐蚀鉴定 1967年11月
5. 兰州炼油厂修建总队、兰化化工机械研究所
兰4—A缓蚀剂在兰州炼油厂试用小结 1972年10月
6. 日产200公斤兰4—A缓蚀剂的合成工艺 1972年10月
7. «Corrosion», 19, 1, 1~8 (1963)

附 录

一、兰4—A的色层分离方法

1. 吸附剂和它的用量

选用了碱性氧化铝(100—200目)作吸附剂, 兰4 A和吸附剂的用量比为1:20。

2. 层析用的冲洗剂

①顺序: 已烷预湿→苯→乙醚→乙酸乙酯→乙醇。

②冲洗剂加入量: 已烷用量以能润湿吸附剂为原则, 苯乙醚、乙酸乙酯用量各为300毫升。乙醇加入量由冲洗效果决定。

3. 操作步骤:

①把活化过的吸附剂(Al_2O_3 活化4~5小时), 加入吸附柱内, 并马上加已烷润湿。

②用冲洗剂顺序冲洗, 柱下用称量过的样瓶接受馏份, 每瓶约100毫升, 特殊色带不受此量限制。

③对各馏份在水浴中进行冲洗剂回收并干燥。

④把在水浴中干燥过的馏份进行真空干燥(40℃, 350mmHg柱)至恒重。

⑤将吸附剂进行萃取处理。

二、兰4—A分离成份的红外光谱鉴定和缓蚀效率评定

(所用的兰4—A缓蚀剂按1:0.6:0.6在180℃±10℃下反应3小时合成)。

溶剂名称	瓶号	馏份重量 (克)	红外光谱鉴定	缓蚀效率 %	注
已烷	介32	0			兰4-A样重
已烷	介281	0			13克上面加萃
苯	介331	0			
苯	介108	0			上面加乙醚
苯	介72	0			
乙醚	介84	0			
乙醚	介164	0.0380	酯		上面加乙酸乙酯
乙醚	介326	0			
乙酸乙酯	介47	0			
乙酸乙酯	介203	1.2768	酰胺	7	上面加乙醇
乙酸乙酯	017	1.6262	酰胺(浅黄)	24	
乙醇	介383	0.7503	酰胺(深黄)	72	
乙醇	介50	0.2317		83.5	
乙醇	介257	5.661	酰胺(深棕色)	96	
乙醇	介363	0.5352	酰胺		
乙醇	介42	0.2306	酰胺	95.5	
乙醇	介184	0.1151	酰胺		
乙醇	介255	0.0562	酰胺		
乙醇	介116	0.0040	酰胺	75; 98	
乙醇萃取	介86	0.415	酰胺		萃取1/3吸附剂的部分收率

*缓蚀效率是用静止法, 40℃, 240小时试验。缓蚀剂浓度100PPm。

三、核磁共振对一些分离成份的鉴定

017, 介86 主要组份是油酸酰胺, 无芳烃。

介257 主要组份是油酸酰胺, 芳烃氢占总氢量的6%。

从上述结果可以看出:

①合成兰-4 A 缓蚀剂的三种原料均完全参加了反应分离物中无游离原料存在。

②兰-4 A 缓蚀剂是由结构不详的不同分子量的酰胺组成, 其中含芳烃的酰胺是兰-4 A 的主要成份。

③对同类酰胺而言, 缓蚀效率随酰胺的极性递增而增大(采用硅胶和酸性氧化铝的结果均如此)。

④从017和介257可以看出芳烃酰胺要比低分子的油酸酰胺缓蚀率高, 因此适量增加苯胺用量可改善缓蚀效果。

这项工作由于时间短促, 关于改变合成工艺条件时各组份的变化情况的分离工作未做。

缓蚀剂的使用和工业评定

胜利炼油厂

我厂现用缓蚀剂为聚环氧乙烷十八烷胺，由一分子十八烷胺和七分子环氧乙烷聚合而成，其示性式为 $C_{18}H_{37}N \left(\begin{array}{l} (CH_2 CH_2O) 3 H \\ (CH_2 CH_2O) 4 H \end{array} \right)$ 。在常温下为粘稠的半固体，分解温度320℃，因此不能用于高温部位。

为了便于现场使用，通常在缓蚀剂中加入一定量的溶剂使之成为液态。进口的PR缓蚀剂含缓蚀组分70%，异丙醇30%，凝固点-9℃，易溶于水和烃。我们现用的“尼凡丁—18”是天津助剂厂合成的，未加任何溶剂，可在现场加汽油或水稀释使用。

此类缓蚀剂吸附在金属表面形成抗水性保护膜，防止矿物盐和酸的腐蚀作用以及氢渗透。而且这种缓蚀剂表面活性很强，因此又是一种清洁剂，能除去粘结在设备上的金属盐和有机沉积物。

几年来，我们在常减压装置使用的结果证明缓蚀剂对减缓轻油部位的腐蚀较有成效。

为了寻找效率更高的缓蚀剂，我们又对两种水溶性缓蚀剂“4502”和“7019”进行了工业试验，证明均有较好的效果，尤其是“4502”是一种用量少、效率高、价格低的缓蚀剂。

上面将我们在缓蚀剂使用方面的点滴经验综述如下：

一、缓蚀剂的使用

1. 注缓蚀剂的设施（一套）见表1

表1

名 称	规 格	数 量
1. 微量泵	BLB 21—1型双缸柱塞式排量0~36升/时	1
2. 稀释罐	有效容量460升	1
3. 玻璃管液面计及标尺		1
4. 管线及阀	Dg15	
5. 手摇泵		1 (几套合用)

2. 注缓蚀剂工艺流程

目前,我厂注缓蚀剂共用三套设备,常压一套设备,用一台泵注一个点,减压二套设备用一台泵注一个点,用另一台泵注两个点,工艺流程见图1。从实际使用情况来看,最好一台泵注一个点,否则分配不均匀或无法调节和计量,影响缓蚀剂效果。另外,注缓蚀剂的泵采用柱塞式泵比离心泵稳定,易控制。

3. 操作要点及注意事项

1. 缓蚀剂的稀释:

尼凡丁—18缓蚀剂用粗汽油或水稀释均可,浓度越稀越好,一般为5~20%。用水作稀释剂时管线要伴热。

2. 缓蚀剂注入系统:

(1)缓蚀剂注入点和注氨点一样,均在塔顶馏出口之后、空冷器进口之前的水平直管段上(常压)、各级抽空冷凝冷却器之前(减压),注氨点在前,注缓蚀剂点在后。

(2)缓蚀剂注入点用Dg15管子弯成直角,管口打扁,安装在主管(水平直管段)的中心,方向与主管流向一致。

(3)缓蚀剂注入系统采用连续注入法。重配缓蚀剂时,停注时间不长,不致于影响缓蚀效果。

(4)缓蚀剂正常注入量尼凡丁—18为10—15 PPM(71年试验)。对于一个比较干净的装置开始用缓蚀剂时,头几天可加大注入量,使缓蚀剂较快地完全浸润设备表面,以形成一层完整的保护膜。10~15天后再降至正常用量。装置停工前也要加大注入量,以减少停工期间设备腐蚀。

3. 调节流量

当稀释罐出口阀打开时,玻璃管内液面与稀释罐液面同在一个水平面上,此时玻璃管作液面计用。当要测定泵的排量时,可将稀释罐出口阀关死,此时进入泵的液体完全来自玻璃管内。玻璃管上刻有几条红线,相邻两红线间管内容积为20毫升。当玻璃管内液面降至第一(或第二、三)条红线时开始计算时间,至管内液面降至下一红线时停止计时,并立即打出口阀以免泵抽空。从两红线间玻璃管的容积和标定时间,即可计算出泵的排量。如排量大小不符合要求,可旋转泵上手柄,重新调节泵的冲程,然后再按前法标定流量,如此反复若干次,直至流量符合要求为止。

4. 注缓蚀剂同时注氨

缓蚀剂使用时欲达较高的缓蚀率,必须同时注氨以提高系统的PH值。冷凝水PH值以保持7.5~8.5较为适宜。

4. 缓蚀剂的实际效果

常压塔顶挥发线自68年8月注入缓蚀剂后,各部位的腐蚀速度和冷凝水铁离子浓度均有

大幅度下降，特别是注氮提高了冷凝水的PH值后，效果更佳。现将结果列于表2。

表2

时间(68年)	7月5日~27日	9月1日~14日	10月9日~16日	10月17日~24日							
原油脱盐后 含盐量 毫克/ 升(平均)		84	63	73							
常顶温度 °C	~90	~102	~102	~102							
注氮注缓 蚀剂情况	空 白	不 注 氮 注20PPM PR	注 氮 注20PPM PR	注氮 注20PPM 尼凡丁—18							
冷凝水PH值 (平均)	4.35	3.55	7.60	8.10							
	腐蚀速度 毫米/年	铁离子 毫克/升	腐蚀速度 毫米/年	铁离子 毫克/升	缓蚀率 %	腐蚀速度 毫米/年	铁离子 毫克/升	缓蚀率 %	腐蚀速度 毫米/年	铁离子 毫克/年	缓蚀率 %
常顶空冷 器进口	2.33		1.22		47.6	0.586		74.8	0.50		78.5
常顶空冷 器出口	1.23		0.0352		97.1	0		100	0		100
常顶产品 罐出口	0.168		0		100	0		100	0		100
常顶回流 罐冷凝水		84.7		24.7	70.8		2.43	97.1		1.16	98.6

表(3)为70年加大处理量后(为68年的两倍)常顶馏出系统腐蚀情况。

表3

注氮、注缓蚀剂 情 况	空冷器腐蚀率 毫米/年		常顶回流罐冷凝水		备 注
	进 口	出 口	PH值	铁离子 毫克/升	
不注氮、注20PPM PR缓蚀剂	2.05	—	3.5	58	原油脱盐后含盐量 平均48毫克/升
注氮、注20PPM PR缓蚀剂	0.24	0.07	9.8	0.74	

5. 缓蚀剂使用中的一些问题

1. 冷凝水PH值

注缓蚀剂后第一个问题就是冷凝水PH值控制多高最为合适的问题。PR缓蚀剂说明书中说，PR缓蚀剂在全部酸性PH值范围内都可以得到显著的保护效果。因此，在使用时可以不加氨或碱，但当PH值保持6~7时，可以得到最大的保护效果。(国外塔顶冷凝器一般用

海军铜或蒙乃尔合金制造，故一般PH值不大于7)。事实上PH值控制在6~7时，常顶冷凝水铁离子浓度高达3.67毫克/升(68年测定)，与催化和焦化分馏塔顶冷凝水相比大得很多，冷凝系统相变部位的腐蚀率也是比较高的。如果不注氨，PH值在4以下，腐蚀就更为严重。后来，将冷凝水PH值逐步提高，腐蚀速度和铁离子浓度都随着PH值的提高而越来越低。冷凝水PH值最高时，控制在9.5~10，在这一阶段内，腐蚀率是比较小的。

随PH值增高出现了两个新的问题：一是氨的用量增大，二是塔盘被铵盐堵塞。第八周期(72.5~73.4)常压塔顶就曾出现一次堵塔现象。本周期常顶冷凝水PH值控制在7.5~8.5之间，不仅氨用量降低，同时铵盐堵塞的现象也会相应好转。

5. 缓蚀剂注入量

缓蚀剂的注入量是用好缓蚀剂的关键问题。开始我们错误的认为，缓蚀剂的注入量一般以大为好，因为浓度大成膜快，保护作用好。而且国内外资料都谈到在设备开工初期和停工前夕要加大注入量为正常的2倍或者更多。长期的使用和工业评定中，我们发现：缓蚀剂的用量大不仅出现乳化问题，而且还会出现黑水问题。(黑水时铁离子浓度大)尤其是“4502”用量范围很窄，只在0.3~1PPM，且以0.5PPM最好，到4PPM就有黑水出现。

缓蚀剂的正确注入量要根据工艺条件的改变以及缓蚀剂质量的变化来定。如“尼凡丁-18”我们在装置未注碱单注氨时以10~15PPM为好。可是前阶段我们又进行了一次评定，(又注氨又注碱)10PPM虽缓蚀效果很好，但乳化现象经常发生，15PPM就更严重了。所以许多问题我们还没有完全认识到它的规律性，有待于进一步试验。

3. 缓蚀剂溶液发生凝胶状沉淀

“尼凡丁-18”缓蚀剂的汽油溶液使用初期曾一度在稀释罐内产生凝胶状沉淀，以致堵塞缓蚀剂泵和管线，有时在用汽油配制溶液时也出现沉淀。起初认为是缓蚀剂变质所致后来查明，缓蚀剂实际并未变质，而是由于稀释罐和贮桶置于室外进入雨水所引起。因为“尼凡丁-18”遇油以后再遇水或遇水以后再遇油都会发生这种现象，特别是在汽温较低的情况下。

4. 水溶性不好

近来我们用的“尼凡丁-18”水溶性不太好，温度略微下降就会出现凝胶体沉淀，造成泵和输送管线的堵塞。可能是“尼凡丁-18”组成的变化(环氧乙烷量减少)所造成的影响。而且缓蚀剂亲油亲水性能的变化究竟对缓蚀效率有何影响也待考察。

二、缓蚀剂的工业评定

在几年缓蚀剂的使用中，我们在常压塔顶系统分别对PR缓蚀剂“尼凡丁-18”“4501”“4502”和“7019”等做了工业评定，发现了许多问题，从而加深了认识，并且逐步掌握了工业评定的一些规律，分别叙述如下：

(一)工业评定方法

1. 第一次评定方法：

每天两次取冷凝水样分析铁离子浓度，两次用电阻探针测定常顶空冷器进出口腐蚀速度。

评定的条件：（1）测定不注氨不注缓蚀剂的腐蚀率。

（2）不注氨注缓蚀剂（变动注入量）缓蚀率。

（3）注氨注缓蚀剂（变动注入量）缓蚀率。

从上可以看出第一次评定只考虑了缓蚀剂注入量的影响，及注氨和不注氨的影响。

2. 第二次评定方法：

进一步细致的评定了“4501”“复合缓蚀剂”等缓蚀剂注入量的大小，并初步做了同是注氨条件下不同PH值对缓蚀率的影响。

3. 第三次评定方法：

（1）采样分析冷凝水铁离子的浓度，做出空白（只注氨、注碱）。“尼凡丁—18”“4502”几种缓蚀剂及其不同注入量下，PH值对铁离子浓度的关系曲线图。

（2）用电阻探针测定空冷器相变部位的腐蚀速度。

（3）评定抗氢渗透（这项未做完）

（4）寿命试验，即测定停注缓蚀剂后到冷凝水铁离子浓度升高到最大允许限度时的时间。

（5）考察缓蚀剂对油品质量的影响

（二）工业评定结果

（1）PH与铁离子浓度的关系（见图2）

图（2）中可以看出PH值 >7.5 ，10PPM的“尼凡丁—18”和10.5PPM的“4502”缓蚀效果差不多，以0.5PPM“4502”为好。

“4502”注入量范围为0.3~1 PPM，以0.5PPM为最好。

使用“4502”、“尼凡丁—18”PH值可控制在7.5~8.5之间。

（2）“4502”缓蚀剂在最佳PH值和注入量时的缓蚀效果（见表4）。

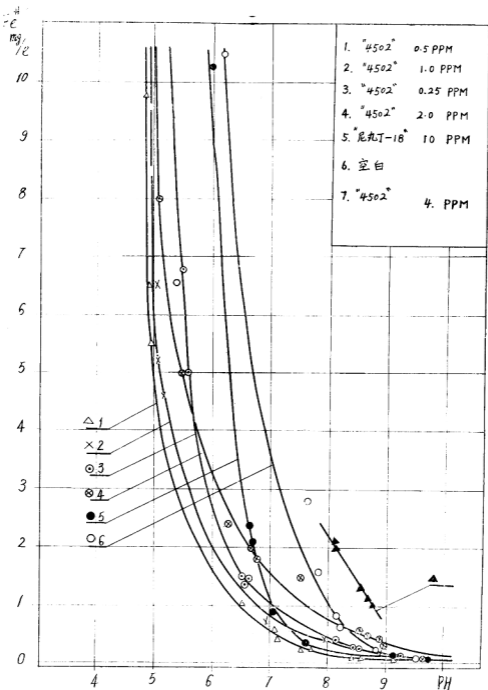


图2 PH与Fe关系图

表 4

缓蚀剂种类		"4502"
试验时间		73年4月4日 8:00~5日16:00
原油处理量 吨/天		9927
原油电脱盐后含盐量 毫克/升		31
常压塔顶温度 °C		104~114
注氨注缓蚀剂情况		注氨及0.5PPM "4502"
常顶回流罐冷凝水PH值		8.2~8.4
常顶空冷器腐蚀速度, 毫米/年 (电阻探针测定)	001/7进口 毫米	0.0618
	001/7出口 毫米	0
	001/8进口 毫米	0.0438
	001/8出口 毫米	0.0169
常顶回流罐冷凝水铁离子浓度 毫克/升		0.23

(3) 1 PPM "4502" 的寿命期 (见表 5)

表 5

试验时间 (小时)	停注 4502	3	11	12	14.5	17.5	24	30
冷凝水铁离子 毫克/升		0.43	0.42	0.4	0.32	0.28	0.26	0.36
试验时间 (小时)	32	34	36	39	41.5	44	46	48
冷凝水铁离子 毫克/升	0.57	0.4	0.41	0.64	0.68	0.52	0.66	0.76
试验时间 (小时)	50.0	52	54.5	56.5	58.5	60.5	62.5	65
冷凝水铁离子 毫克/升	0.76	0.74	0.78	0.7	0.62	0.70	1.00	0.92

(4) "尼凡丁-18" 对油品质量指标的影响 (见表 6)

表 6

	直馏汽油(空白)	直馏汽油加 30PPM 缓蚀剂
酸 度	0.132	0.154
实际胶质 毫克/升	无	无
腐 蚀	合 格	合 格
诱导期, 分	2780	4520
溴 价	0.251	0.251
含硫量%	0.02385	0.0235
辛 烷 值	68	66
馏程 °C		
初 馏 点	47	41
10%	74	66
50%	101	98
90%	126	124
干 点 °C	145	146
机械杂质	无	无

(三)有关问题的探讨

1. 缓蚀剂的缓蚀、破乳、乳化和去垢的性能

缓蚀剂也是表面活性剂, 因此它不仅具有缓蚀能力, 同时还具有破乳乳化和洗净的性能。

缓蚀剂的缓蚀机理到目前为止还没有定论。一般认为在 $H_2S-HCl-H_2O$ 型腐蚀环境中, 缓蚀剂吸附在硫化铁膜上, 硫化铁膜虽是质脆有穿透性和缺乏粘结力的, 但当它粘附在金属表面时多少能起一点作为防止进一步侵蚀的保护膜的作用。当硫化铁膜有缓蚀剂吸附在它的上面时, 就会使它粘附在金属表面的寿命增长(厚度增加)因而金属得到比单独缓蚀剂膜更有效的保护。

由于缓蚀剂的去垢能力, 使系统内的 NH_4Cl 和 NH_4HS 等盐类从金属表面除去, 这样得以产生一层硫化铁膜, 而使缓蚀剂膜吸附在它的上面。

在某种情况下, 缓蚀剂也能引起冷凝水严重乳化, 甚至还会使系统腐蚀增加。从我们使用的三种缓蚀剂来看, 乳化都发生在冷凝水 PH 值较高和注入量较大的情况下。71年12月我们分别做了“7019”“4501”和“PR缓蚀剂”的乳化试验, 得出“7019”大于 77 PPM(对

冷凝水而言)或6.4PPM(对总馏出物而言),“4501”大于40PPM(对冷凝水而言)或3.5PPM(对总馏出物而言)以及“PR”大于45PPM(对总馏出物而言)均可引起乳化。七二年五月原油注碱后,发现乳化程度加剧尤其当PH值较高的情况下,具体数据还未考察测定。

缓蚀剂的去垢性能以“4502”为例,“4502”用量以0.5PPM时效果最好,4PPM时不仅没有缓蚀效果,反而加速腐蚀(冷凝水带黑色固体硫化铁)。我们的看法:可能是强烈的清洗作用,使硫化膜迅速脱落之故。

考虑同样原因,我们在工业评定中发现:当系统中新换一种缓蚀剂时,也出现这种清洗作用,亦即冷凝水带黑色固体硫化铁,过一段时间稳定后才消失。

2. 水溶性与油性:

炼厂缓蚀剂有油溶性的,水溶性的,也有油水皆溶或油溶性水分散性的。究竟使用那一类的缓蚀剂效果较好,目前还没有一致的看法。

从我们使用的缓蚀剂来看,水溶性的缓蚀剂用量都较小,“4502”用量为0.3~1PPM“7019”为3~5PPM,而“PR”则为10PPM左右。PR说明书指出,PR总注入量的60~70%是进入石油馏份中,30~40%是被冷凝水带走,也就是说实际进入水相的只有3~4PPM。

缓蚀剂的亲油、亲水平衡值的改变或是加进某种分散剂后对用量和缓蚀效率究竟有什么样的影响?为提高缓蚀效率,减低用量,对此作进一步探索是很有必要的。

3. 系统内腐蚀产物的累积

测定冷凝水铁离子浓度是长期以来用以判断腐蚀程度的一种方法。但是,也有人认为这个方法不可靠,理由是在有固体腐蚀产物的区域,在一定的PH值下,腐蚀速度随硫化氢分压的增加而增加,同时硫化铁的溶解度则是下降的,这样就会出现一种假象,即表面上铁离子浓度很低,而实际腐蚀率却很高。

我们认为,除非系统内的固体硫化铁长时间持续的进行积累,否则它的产生和流失总会达到量的平衡。事实表明:常压、催化和焦化三个分馏塔顶馏出系统并未出现过硫化铁固体大量积累的情况,铁离子浓度变化同电阻探针测得的腐蚀率的变化也基本一致。至于减压塔顶抽空冷凝冷却器,虽曾出现过严重的腐蚀产物沉积情况,但自从注入缓蚀剂后未再发生过。

在系统内腐蚀产物并不持续进行累积的情况下,铁离子浓度应能表示系统的腐蚀程度,当然取冷凝水样时必须摇动取样瓶,使水样中固体物同液体一并取出分析。根据观察,系统内腐蚀产物短时间的积累现象是存在的,尤其在系统不太稳定的情况下更是如此。所以短时间的测定或少数几个数据不一定能作为判断腐蚀程度的依据。但工艺条件稳定的时间长一点,测定的时间长一点,取得的数据多一点,是能够说明实际腐蚀情况的。

4. 工业评定与室内评定结果的对比见表7

从表可看出“4501”、“复合缓蚀剂”室内评定和工业评定的结果正好相反。我们认为,室内腐蚀介质是在强化的条件下,反映不出真实腐蚀情况,关系如何有待摸索。目前我们评定缓蚀剂的好坏基本上是根据工业评定的结果。

5. 高PH值下缓蚀剂的作用:

从评定的三种缓蚀剂来看,在高PH值(>9.0)环境中,它们的缓蚀剂效果都不明显(见图2),故使用于高PH值环境中并无缓蚀率高低之分。但它们仍起到清除设备内表面

金属盐及有机沉积物作用，从而避免了“垢下腐蚀”。

我们认为效率高的缓蚀剂应是在较低的PH值环境中具有较高的缓蚀效率，而且用量和费用较低。

表 7

时 间 (72、12)	室 内 评 定		工 业 评 定			
缓 蚀 剂 名 称	“4501”	“复合缓蚀剂”	“4501”		“复合缓蚀剂”	
浓 度 (PPM对冷凝水)	20	20	20		20	
条 件	HCl 900PPM	HCl 900PPM	注氨 注碱		注氨 注碱	
PH 值	2~3	2~3		8.5	7.5	8.5 7.5
缓 蚀 率	82.50%	94.42%	铁离子 浓 度	0.45	1.12	0.55 1.54

注：复合缓蚀剂成份为“尼凡丁—18”：“7019”：“4501”=5：10：5

6. 缓蚀剂注入系统有两种方式：一是连续注入，二是间断注入。PR说明书推荐在所有情况下，连续注入总是比不连续注入要好。但也有人认为间断注入更为有效，因为后者可在不提高总用量的条件下，加大注入量，使之易形成完整的保护膜。

究竟采用那一种注入方式较好，我们认为，最好根据所使用缓蚀剂的性能来决定。如果缓蚀剂的用量范围较宽，可以考虑用间断注入法，如用量范围很窄（如“4502”）则以采用连续注入法为宜。采用间断注入法应先通过试验测定形成保护膜需要的时间和保护膜的寿命。

三、关于如何用好缓蚀剂的几点看法

1. 加强工业评定工作

在几次工业评定的过程中发现了许多问题，如室内评定和工业评定的差距，PH值对缓蚀率的影响，及缓蚀剂注入量大时反而引起的腐蚀加剧等等，都说明我们当前工作和实际情况有出入，从而给我们的工作不断提出新的方向和任务。

要想真正用好缓蚀剂就必须经常进行工业评定工作，把使用缓蚀剂的过程作为工业评定的过程，尤其是在工艺条件改变时做一次新的工业评定，以便使缓蚀剂的注入适应新的情况。

2. 尽快地通过试验建立一套比较完整的工业评定方法。

评定方法的完善与否关系到评定工作的质量和进度。完善的工业评定方法，使我们的工作避免走弯路，能够稳、准、快地摸清缓蚀剂最佳使用条件，从而使它发挥最大的保护效果。

3. 找出室内评定和工业评定之间的关系，使室内评定真正起到“参谋”作用，为工业评定指路导航。

钢材渗铝及使用情况的简介

兰州石油机械研究所

为了使钢管供货立足于国内，一九六九年上海钢管厂试制成功渗铝钢管，以钢管渗铝来延长碳钢管的使用寿命，并部份代替耐热、耐蚀不锈钢管。

遵照伟大领袖毛主席关于“**鼓足干劲，力争上游，多快好省地建设社会主义**”的教导，发扬“**独立自主，自力更生**”的精神，提出用渗铝钢管制造管壳式换热器的革命倡议，为促进这项工作有效地进行，于一九七一年六月上海钢管厂、上海炼油厂、上海化工机修总厂及兰州石油机械研究所共同协商，组成了“试制渗铝管壳式换热器的协调小组”进行该项工作，于一九七二年三月已试制成功一台“有缝渗铝管换热器”及一台“无缝渗铝管换热器”目前已安装在上海炼油厂使用，使用情况良好。

去年年初，我所参加了由“上海化学工业设计院石油化工设备设计建设组”组织的“渗铝钢使用调查组”调查，以及通过一年来对渗铝钢管各种性能试验，二台换热器的试制，初步可认为：一般碳钢管进行表面渗铝后，可大大提高钢管的耐热抗氧化性，耐磨性及对某些介质的耐腐蚀性。由于渗铝钢管的生产工艺简单，易于上马，供货问题比较容易解决，所以在石油、化工、冶金、一机部有关部门推广使用是很有前途。由于取材容易，可自力更生解决特种用钢问题，这对发展地方工业，遍地开花更是具有强大的生命力。因此大力发展钢管渗铝，使用渗铝钢管，代替部份不锈钢管，延长碳钢管的使用寿命是符合我国国情，多快好省解决耐热、耐蚀用钢的有效途径之一。

一、钢管的渗铝工艺及其一般性能

钢材进行渗铝的方法有很多，如母材先喷铝后经扩散退火进行渗铝，母材先电泳镀铬后经扩散退火进行渗铝；母材直接进行固体渗铝及这次重点介绍上海钢管厂进行的液体渗铝。液体渗铝方法，比其它渗铝方法：工艺简单、生产效率高、经济等优点，但也有一定缺点，如对大而复杂的设备就不宜采用液体渗铝，对表面光滑度要求高的也不宜采用液体渗铝，所以液体渗铝也有一定局限性。对钢管采用液体渗铝我们认为是较合适的。

(一)钢管的液体渗铝工艺

钢材渗铝，是化学热处理中渗金属的一种方法。液体渗铝（也称热浸法）是将经过表面

处理的钢材，浸入熔融的液铝中，保温一定的时间，然后取出空冷，再经高温扩散退火处理等过程。

1. 钢管渗铝前的处理

钢管渗铝前的处理，直接影响到钢管的渗铝质量。在渗铝前须将钢管内、外表面的油污及氧化铁皮除尽，使熔融的铝液能直接吸附在基体金属上，让钢管内、外表面附上一层高浓度的铝——铁化合物和纯铝，成为高温扩散退火时活性铝原子的来源。钢管渗铝前的具体处理方法如下：

(1) 除油：将钢管表面的油污或油漆用烘烧的方法把它去掉。烘烧温度控制在 $350 \sim 450^{\circ}\text{C}$ 。

(2) 酸洗：酸洗是去除钢管表面氧化铁皮比较简单而有效的方法。上海钢管厂是采用 $12 \sim 15\%$ 的硫酸，在 $55 \sim 60^{\circ}\text{C}$ 的温度下进行热酸洗。酸洗的时间根据钢管表面氧化铁皮的厚度、酸液的浓度和温度而定。

(3) 冲洗：钢管酸洗后即用水 $8 \sim 10$ 公斤/厘米² 的高压水进行冲洗。把钢管内、外表面的脏物冲去。

(4) 稀盐酸酸洗：钢管经硫酸酸洗后，表面可能有残留的硫酸盐不能被水冲净，故加用 $8 \sim 10\%$ 稀盐酸酸洗。使硫酸盐变成氯化物而易于被水冲净，达到进一步去除氧化铁皮的目的。

(5) 助镀：使酸洗后的钢管内、外表面钝化后附上一层薄膜起到保护作用，使钢管较长时间搁置在空气中，不易进一步生锈以及使新生的钢管表面极易吸附铝原子。

助镀液的配制：过去上海钢管厂采用的助镀液是将锌块加入 33% 的工业盐酸中即成。每吨盐酸中约加入 $4 \sim 5$ 公斤的锌块。当钢管浸入助镀槽时， ZnCl_2 、 ZnCl_4 即在钢管表面析出，经干燥后显现出发亮的 ZnCl_2 、 ZnCl_4 结晶，防止酸洗后钢管的进一步黄生锈。另 ZnCl_2 、 ZnCl_4 附在钢管表面进入铝槽，而后受热分解、挥发，使新生的钢管表面极易吸附铝原子。从而达到助镀的目的。采用氯化锌为钝化剂助镀存在钢管局部未渗上的缺陷，原因是氯化锌在高温液铝中受热分解产生氯气及大量的灰（氧化锌）附在钢管表面。在灰附着的地方，造成局部渗不上之缺陷。去年十月在上海钢管厂成立了由上钢三厂、兰石所等参加的“渗铝钢生产工艺试验小组”，在原上钢三厂中试室小试验的基础上。经过了三个月的十五次试验。对 500 多个试样进行分析。初步摸索了一套用 0.3% 铬酐水溶液代替氯化锌作钝化剂的工艺规程，小试验的实践证明，铬酐水溶液代替氯化锌作钝化剂有以下几个特点：

① 被渗钢管经铬酐水溶液钝化后，浸入高温铝液，没有灰渣等附在钢管表面。这就在一定程度上减少了被渗钢管因表面附有灰渣渗不上之缺陷，提高了质量。

② 没有挥发性有害烟气。大大改善了操作环境。

③ 被渗工件经铬酐水溶液钝化后，可较长时间的搁置在空气中，钝化膜不破坏。

④ 热浸时间也比原来的减少一半，一定程度上降低了成本。

助镀时间：将冲洗干净的管子放入助镀槽中 $4 \sim 6$ 分钟。

(6) 烘干：助镀完毕后即进行烘干，其目的是为了防止将水分带入熔融的铝液中发生溅爆事故。以及产生大量的水汽，增加气泡，影响质量。烘干温度在 250°C 左右。一般烘至钢管两头白烟减少即可。但要严格防止烘焦。

2. 热 浸：

将处理的管子浸入熔融的铝液中，使钢管表面覆上一层高浓度的铝，因这个过程是在熔融的铝液中进行，所以有一部份活动铝原子扩散到钢的基体中去，由于铝液温度和浸入时间的关系，因此仅渗入很薄的一层（只有几丝）而要达到一定厚度的渗铝层尚需经过高温扩散退火来完成。

热浸温度和时间的选择：纯铝的熔点为660℃，选择的热浸温度，在铝熔点以上。实践证明：低碳钢渗铝的热浸温度选用770~780℃较好。热浸时间根据钢管壁厚，确定浸入时间，在一定温度条件下，钢管浸入液铝中的时间越长，渗铝层越厚。上海钢管厂低碳钢管热浸入液铝的时间如表1所示。

表 1

钢 号	钢管壁厚（毫米）	液铝温度（℃）	热浸时间（分）	备 注
10* 钢 或	1.5~2	780	10分以下	对于薄壁管热浸时间还可以缩短，目前受设备限制不能实现。
	2.5~3.5	770~780	10	
	4~5	770~780	15	
20* 钢	5毫米以上	770~780	20	

考虑到铝液的活性，在铝液槽中渗铝工件单位面积上需要一定的铝液量，以保证工件表面与铝液充分接触，要求控制在250~400公斤/米²之间，才能保证铝液有一定的活性。

3. 扩散退火：

扩散退火的温度和时间对渗铝层厚度的影响：在一定时间内，温度越高，扩散速度越快，但使晶粒迅速长大，导致机械性能下降。而在一定温度下，时间越长，渗铝层越厚，但表面浓度降低得越多。所以为了保证工件表面有一定的铝浓度和一定的渗铝层厚度必须严格控制扩散退火温度和时间。

渗铝厚度和表面浓度的关系，钢管表面渗进一定数量的铝以后，碳钢的质就会发生变化，从而具有较高的抗高温氧化和抗某些介质腐蚀的性能，但是，当表面铝浓度降低到一定程度（8%以下）则又会产生质的变化，丧失抗氧化性和抗腐蚀性。所以选用的扩散退火的工艺是否合理，是直接关系到渗铝钢的质量好坏。上海钢管厂对一般低碳钢扩散退火工艺参数如表2。

扩散退火工艺参数

表 2

钢 号	钢管壁厚（毫米）	温 度（℃）	时 间（小时）
10* 钢 或	1.5~2	930~940	3
	2.5~4	940~950	4~5
20* 钢	7.5	950±10	5~8

对于一般壁厚在 3 毫米以上的低碳钢管渗铝采用如图 1 的扩散退火工艺较好，不仅形成了部份 σ 固溶体，而且表面具有较高的浓度。

钢管经渗铝后，如有变形，则进行机械矫直。

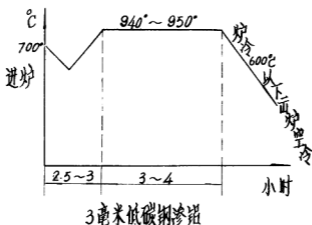


图 1 扩散退火工艺

(二) 渗铝钢管的一般性能

1. 渗铝层：钢管经渗铝后改变了表面化学成份，根据渗入铝的含量不同，铝与铁将形成各种形式的金属间化合物及铝的 σ 固溶体。从金相组织可见到（图 2），渗铝层分以下几层，最外有一层极薄的三氧化二铝层，第二层是易剥落的铝—铁化合物，第三层是真正的渗铝层是由铝—铁化合物与 σ 固溶体组成。目前钢管厂生产的渗铝管，渗铝层厚度为 0.2~0.4mm 左右。

渗铝层的显微硬度：铝的加入与铁形成了各种形式的化合物或固溶体，使硬度大大提高。硬度的变化是随铝的含量增加而增大。渗铝钢表面硬度高达 H_v780 左右，相当于一般淬火钢的硬度，在整个渗铝层厚度的中部 H_v 亦达 300~400 左右，因此渗铝钢表面有很高的耐磨性能。据国外资料介绍，常温下的耐磨性为硬质镀铬的 2 倍，在高温下的耐磨性能也很好。

浓度：上海钢管厂的渗铝工艺生产，在 0.3 毫米内铝含量在 30% 以上。

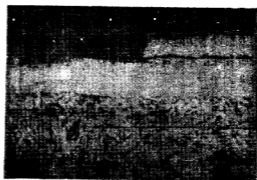


图 2 10# 渗铝钢管金相组织

2. 机械性能：钢管渗铝后，由于经过高温扩散退火，抗拉强度略有降低，其它机械性能变化不大，（见表3）

钢管渗铝前、后机械性能的比较

表 3

项 目	抗拉强度	屈服极限	延 伸 率	压扁	扩口
	σ_b 公斤/毫米 ²	σ_s 公斤/毫米 ²	δ_5 %	4 ₀	8 %
YB231—64保证的20* 钢机械性能	不小于42	不小于25	不小于25	合格	合格
20* 钢有缝管实测的机械性能	46.7~45.7	32.8~33.3	34.7~36	"	"
	46.2	33.05	35.35		
20* 钢有缝渗铝管实测的机械性能	38.1~38.7	32.3~32.8	27.1~32	"	"
	38.4	32.55	29.55		
DIN 1629/1961 保证的St35 无缝钢管机械性能	不小于34	不小于21	不小于24	"	"
St35 无缝钢管实测的机械性能	35.5~47.5	24~41.5	36~43	"	"
	41.9	31.6	40		
St35 无缝钢管渗铝后实测的机械性能	33.9~38.1	28.9~35.1	27.1~32	"	"
	36	32	29.55		

从钢管渗铝前、后的爆破试验结果可知，渗铝后钢管的爆破压在 900 公斤/厘米²以上，比未渗铝前降低20~24%左右。

二、渗铝钢管的加工工艺性能

(一)冷作加工：钢材经渗铝后，表面的氧化铝层硬而脆，铁—铝合金层虽有一定的延伸性能，但也有限，因而很难进行冷作加工。要求渗铝管弯管时，一般都是采用在未渗铝前。进行弯管，然后再进行渗铝。国外有资料报导渗铝管需弯管时，其弯曲半径要大于 8 倍的管子直径。

(二)机械切割：渗铝钢不能用一般氧—乙炔焰气切割方法切割。因为表面渗铝层熔点高、性粘，因此氧—乙炔切割后的切割口如锯齿形，很不平整。因此渗铝钢管只能采用机械切割的方式切割。由于渗铝钢管的铁—铝合金层很硬，因此开始切割时，容易发生滑刀，但由于渗铝层很薄，所以还是可以进行机械切割，用旧的高速钢锯条锯或砂轮切割机切割都可以，但切割速度要比切割碳钢管稍慢一点。

(三)焊接：渗铝钢的焊接问题，可分成二个方面，第一是各种接头形式的可焊性，焊接

工艺及其焊接接头的坡口准备；第二是焊接接头的耐热、耐蚀性能与渗铝钢母材配套的问题。

1. 渗铝钢的可焊性及其焊接工艺：实践证明，对渗铝钢采取一定措施是可焊的。渗铝钢管的表面具有一层渗铝层，是用来提高抗中、高温氧化和抗蚀性能的，因此焊接这种渗铝钢管的焊条不宜采用氧化性较强的药皮。现选用碱性低氢型涂料的焊条。（上海电焊条厂为渗铝钢焊接试制了一种低合金碱性低氢焊条——抗腐“03”焊条）。焊条要求在施焊前于250~300℃下焙烘2小时左右，采用直流反接法，焊接电流在70~100A之间。经实践使用证明，使用抗腐“03”焊条焊接渗铝钢管。焊缝成形良好，脱渣容易，可焊性较好。渗铝钢管在焊接前一定要将表面氧化层去掉，只留真正的渗铝层，才能保证其焊接质量。

“抗腐03”焊条焊缝的化学成份及全熔质的机械性能，焊接接头的机械性能见表4、表5、表6。

“抗腐03”焊条焊缝的化学成份(%)

表4

C	Mn	Si	Mo	V	Cr	Be
0.07	0.4	0.4	0.8	0.15	0.35	0.01

焊缝全熔质的机械性能

表5

抗拉强度 σ_b , 公斤/毫米 ²	延伸率 δ_5 , %	断面收缩率 ψ , %
$\frac{60\sim61}{60.5}$	$\frac{21.3\sim26.7}{24}$	$\frac{73\sim75}{74}$

焊接接头的机械性能

表6

抗拉强度 σ_b , 公斤/毫米 ²	焊接冲击韧性 a_k , 公斤-米/厘米 ²	冷弯 d=5t	备注
$\frac{35.2\sim36}{35.6}$	$\frac{12.6\sim13.4}{13.2}$	180° 不裂	拉伸试样断于管材

注：机械性能试样—— $\phi 60 \times 4$ 毫米渗铝管对接焊

拉伸取15毫米宽的接头拉伸试样（焊缝加强部份车去）

冲击取10×3毫米试样，冷弯取15毫米宽的试样。

2. 焊接接头的使用性能：渗铝钢的使用范围较广，有耐热、耐腐蚀各方面。尤其是腐蚀，包括介质种类很多。因此渗铝钢焊接接头的使用性能要根据各种不同用途来考虑。要根据介质、结构形式、焊肉、热影响区、熔合线的情况来选用。目前这方面工作做得还很肤浅，“抗腐03”焊条一般只解决了可焊性，对耐热、耐腐蚀性能还未作深入工作。所以一般设备使用温度在500℃以下可选用“抗腐03”焊条，这个问题不大。使用于要求较高腐蚀严重的场合，都应选用奥氏体不锈钢焊条如18—8，25—13，25—20等。

(四)胀接：因渗铝管表面H_v硬度高达780左右，性又脆，所以开始我们很担心不能胀

接，后我们进行了单管及小管板胀接试验，认为在采取一定相应的胀接工艺，如在胀接时胀接速度放慢一些，采用水冷却，管板孔略小一点，渗铝管是可以胀紧的，但对耐蚀性能，还需进一步考核。

小管板试验的结果，共42个胀口，只有一个胀口经过二次补胀，21个管口经过一次补胀后，全部胀口在升压至128公斤/厘米²时仍能保证严密不漏，继续加压至154公斤/厘米²时，仅发现个别胀口出现渗漏现象。

单管胀接试验数据如下

表7

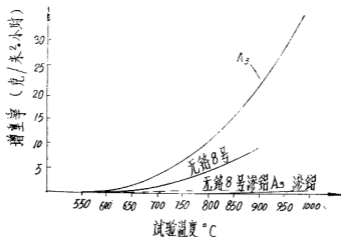
试验钢管	管板开孔尺寸 (毫米)	胀度 %	拉脱力 公斤	耐压力 公斤/厘米 ²	其它情况
φ 25×25 渗铝管	φ 25.4+0.2	3~6	5500~6900	470~760	耐压试验一般都是 钢管压扁而渗漏。

从上可知，渗铝管胀紧到一定程度是能保证胀口严密性，由于影响胀接质量的因素很多，因此目前合适的胀度范围还不能确定，另外胀口的耐蚀性能还需经长期考核才能看其效果。在这方面今后还需进一步试验研究。

三、渗铝钢的使用及其特性

(一)抗高温氧化性能

渗铝钢表面具有一定浓度的铝，铝具有与氧强烈结合的倾向。在高温下，铝与氧结合成三氧化二铝，从电子显微镜进行观察，三氧化二铝是一层连续、致密无孔而坚硬的薄膜，由



上海第三钢厂中试室马费炉内进行的氧化试验。
图3 加热温度与由于氧化使重量相应增加之关系图。

于这一层薄膜的存在,阻止了氧进一步向基体铁中扩散,从而起到了渗铝钢抗氧化作用,另铝-铁合金层本身具有很好的抗高温性能。渗铝不仅能提高一般低碳钢的耐热、耐蚀能力,即使对原来就是耐热、耐蚀较好的钢材,经渗铝后,能更进一步提高其对耐热耐蚀性能,据有关资料介绍,18—8及Cr₂₅Ni₂₀经渗铝后使用温度均在原有基础上提高100~300℃。低碳钢、铸铁、低合金钢经渗铝后可在原来基础上提高300~400℃,使用寿命比原母材提高几十倍至几百倍。

(A₃, A₅渗铝钢的试验时间为100小时,无铬8号,无铬8号渗铝钢试验时间为300小时)。

实际使用情况

表 8

使用厂	钢号	设备名称	使用温度 ℃	使用效果及意义
上钢三厂	黑铁管渗铝	吹氧管	1500~1600	比原来黑铁管延长使用寿命十倍以上,缩短冶炼时间,提高产量。
天津五金线材厂	20* 渗铝	管状退火炉	900以上	代替不锈钢,提高生产效率,降低电耗,产品质量稳定
上海自行车链条厂	20* 渗铝	振底或连续氧化炉	860~900	代 1Cr ₁₈ Ni ₉ Ti 在CO, H ₂ , N ₂ 混合气体作用下有强烈振动,使用满意。
上海冷轧带钢厂	低碳钢渗铝	带钢退火包子		使用良好,延长寿命几十倍。
上钢三厂	低碳钢渗铝	薄板退火炉内罩	800~900	代用18~8 不锈钢内罩,使用效果良好,每年节约不锈钢数十吨。
北京化工四厂	18—8 喷铝后再进行扩散	反应精馏塔	820	在未渗铝前,不到一年18—8 塔壁外壁氧化剥落2毫米后采取渗铝措施后用了一年多,表面未发现氧化剥落,所以抗高温氧化性良好。

目前我国已有些厂用渗铝钢管代替18—8, Cr₂₅Ni₂₀炉管用于石油裂解炉作炉管,例如:上海塑料制品一厂、南京长江炼油厂、苏州碳黑厂及红卫洗涤剂厂等单位均试用碳钢或低合金钢渗铝钢管代用Cr₂₅Ni₂₀建造裂解炉,都有一定良好效果,但因运转时间都比较短,优越性还不足以完全体现。

对于渗铝钢长期使用中,铝的扩散问题,扩散速度与温度、合金元素影响等因素;表面氧化铝层对耐高温使用的作用,渗铝质量等等尚需进一步研究解决。

(二)抗腐蚀性能

防止腐蚀的方法，基本上在于创造一层保护膜，由于保护膜的存在，使金属与腐蚀介质隔离，从而使金属能够减少或完全防止腐蚀。

铝与腐蚀介质接触时，在表面生成一层三氧化二铝薄膜，这层薄膜起到了保护膜的作用，使腐蚀介质与基体金属隔开，这就使渗铝钢具有了较好的抗腐蚀性能。

铝和盐酸与硫酸都要起化学作用，生成的化合物，不能起保护膜作用，所以渗铝钢对抗硫酸、盐酸的腐蚀性能都很差。

从实际使用中证明，渗铝钢对硝酸、 H_2S 、 CO_2 、 SO_2 、 SO_3 ，碳酸氢氨以及各种混合气体，如煤气、炉气、水蒸汽等，都具有较好的抗腐蚀性能，特别是对高温 H_2S 的抗腐蚀作用更为显著。

1. 渗铝钢在炼油生产中的耐蚀性能：

含硫原油炼制中的腐蚀大致可分为低温轻油部位的 H_2S — HCl —冷凝水的腐蚀，在冷凝器等部位又受水质的影响很大。高温重油部位受 H_2S ， S ，硫醇等腐蚀。炼厂的加热炉、锅炉受高温氧化， V_2O_5 高温 S 腐蚀。在其烟道部份又受烟气中 SO_2 的冷凝物的腐蚀，下面分类述之：

(1) 高温重油部位：渗铝钢于高温重油部位的耐蚀性是比较肯定的。国内许多含铝低合金钢如上104(12MoAlV)。15Al₃MoWTi在胜利炼油厂、茂名石油公司及南京炼油厂的挂片及实物运转结果均比碳钢有显著的耐腐蚀性渗铝钢的表面铝含量远大于1%，3%达30%左右。在上海焦化厂煤焦油精馏塔及二次蒸发器中作了A₃，上104及渗铝钢挂片发现在高温部位(330~360℃)A₃腐蚀率0.93~0.65毫米/年，上104有所提高为0.4~0.16毫米/年，



图4 经400℃，48小时正戊硫醇腐蚀试验后的管子腐蚀情况。

而渗铝钢于各部位挂片称重无变化。兰州化机所及兰石所对渗铝钢高温抗硫化氢都作过试验，都取得了较好效果。图4，是兰石所对渗铝钢管、碳钢管作高温正戊硫醇，在400℃，经48小时腐蚀试验后的腐蚀情况，碳钢管已大面积破坏，但渗铝管基本与原来表面一样。

国外也曾作过高温 H_2S 的腐蚀试验。数据如下：

表 9

材 料	腐 蚀 率 (克/米 ² 小时)		提高倍数	腐 蚀 条 件
	母 材	渗 铝 后		
低 碳 钢	0.425	0.0155	29倍	6% H ₂ S
Cr5Mo	0.27	0.05	5倍	480℃
18—8	0.12	0.015	8倍	24小时
低 碳 钢	74	0.25	290倍	100% H ₂ S
Cr2.5Mo	51.7	0.208	248倍	650℃
Cr5Mo	73	0.54	133倍	24小时
18—8	15	0.0416	365倍	

国外对渗铝钢材用于炼厂设备防止硫化氢的高温腐蚀,如铂重整装置加热炉炉管和转油线以降低H₂S腐蚀,加氢精制装置耐含水H₂S和蒸汽冷凝液的腐蚀,焦化蒸馏及裂化炉内抗高温H₂S的腐蚀,对渗铝防止高温环烷酸腐蚀均有所报导。

去年由上海钢管厂、上海化工机修总厂、上海炼油厂及兰石所共同组成的协调小组,试制成的2台渗铝管换热器,于一九七二年六月一台130米²,16公斤/厘米²的有缝渗铝管换热器安装于催化装置石油气体换热器上使用,操作条件为管程走蒸汽,温度为240℃,压力10公斤/厘米²,壳程走石油裂解气体(其中含戊烷值达10%)进料为气液相混合物。出口温度为130~150℃,压力为18公斤/厘米²下减压使用。目前使用良好,今年一月装置检修时,拆开检查,渗铝管表面未发现腐蚀,表面与原来基本上一样,但目前使用时间还较短,仅有半年,还不能看出最终效果。另一台130米²,16公斤/厘米²,无缝渗铝管换热器于一九七二年七月安装于热裂化汽提塔底柴油冷却器上,使用条件,管程介质为柴油,温度为240℃,压力为8公斤/厘米²,壳程介质为黄浦江水,出口温度为40~50℃,压力为3公斤/厘米²,将来准备把它换到热裂化塔底换热器上使用,使用温度为350℃,由于上炼热裂化装置缺少原料,当时未开工使用,直到去年十二月底才开始使用,现已使用三个月,尚待进一步观察。

(3) 加热炉:炼厂加热炉除承受高温氧化外,还由于燃料油中含有硫及钒,在高温燃烧时生成V₂O₅及单质硫在高温情况下对钢材的腐蚀以及在低温烟道内由CO₂, SO₂冷凝生成亚硫酸与碳酸的腐蚀都是较为严重。渗铝钢耐高温氧化及高温硫的腐蚀这前已述,是比较肯定的。对于V₂O₅的腐蚀问题国内反映不大,国外资料曾报导过渗铝钢在V₂O₅及V₂O₅+Na₂SO₄气氛下的高温(600~800℃)腐蚀数据,表明如Cr13, 18—8, 25—20之类铬钢及铬—镍钢经渗铝后在上述情况下耐蚀性能有5~10倍的提高。

胜利炼厂于一九七一年试用了一台渗铝管的废热锅炉,抗低温烟道内亚硫酸等的腐蚀。使用时间还比较短,抗腐蚀效果还不能作结论。

兰石所还打算,进行用渗铝浮阀代用炼厂不锈钢浮阀的工作。

2. 渗铝钢在化肥生产中的耐蚀性能:渗铝钢管在化肥生产中的使用面比较广泛,如煤气

管线, 变换热交换器, 三段水冷器, 碳化水箱, 氨水管线及其冷凝排管、尿素生产的后道工序以及联碱生产等均有单位试用过渗铝钢, 凡较长周期使用者, 都表现出良好的耐蚀性。见表10。

表10

使用厂	设备名称	使用温度 (°C)	使用介质	使用情况及与其它材料比较情况
江苏省昆山化肥厂	煤气管线	400	半水煤气, H ₂ SO ₂ , 及煤渣的冲刷磨损	6毫米壁厚的低碳钢, 使用了六个月完全腐蚀。6毫米厚的上104, 使用了16个月完全腐蚀。4毫米的渗铝管, 使用了16个月, 表面渗铝层仍完好, 继续使用。
上海吴淞化肥厂	碳化水箱及管线		NH ₃ -CO ₂ -H ₂ O及碳酸氨结晶磨损。	φ25×3的20*碳钢使用3个月开始漏至半年全部报废; φ50.5×8的铸铁管, 使用了2~3年报废; φ25×2.5纯铝管, 使用了2年半被磨穿; φ38×3的渗铝管, 使用至今已近3年未漏, 在使用一年半左右后取出观察, 在氧化铝层上有斑点, 但铁铝合金仍完整无腐蚀。
上海浦东化肥厂	母液吸氨管道		NH ₄ Cl氨水母液及结晶颗粒的磨损。	φ108×4~5, 20*钢管使用一年左右即损坏, 渗铝管自七〇年开始用, 到现在已三年多, 除焊缝外, 渗铝管未发现有腐蚀穿孔现象。
上海炼原化工厂	碱液输送管道	100~130	30% NaOH 腐蚀及颗粒磨损。	七二年去调查时已使用一年半, 无腐蚀, 使用良好, 继续使用。
上海吴泾化工厂	三段水冷器	管内: 常温 管外: 130°C	管外变换气成份: CO ₂ : 29.3~32% CO: 2~3% H ₂ : 63~43.6% O ₂ : 0.1% N ₂ +Ar: 15~17% 管内: 水	10*, 18-8 (Cr-Mo-Al-Ti, Al-Mo-Ti) 低合金钢同时试用, 使用了17.5个月。 10*钢已腐蚀穿孔, 有很厚的锈蚀产物, 阻塞管间。低合金钢的内壁有斑点腐蚀, 深度都小于1毫米。18-8不锈钢表面光滑; 渗铝钢, 还保持完整的铁-铝合金层。

表11

使用厂	设备名称	使用温度(°C)	使用介质	使用情况
上海蓄电池厂	熔铅锅内的电加热元件——电热管	700°C	熔融的铅锡合金	原用10# 钢管, 表面一层层剥落以致穿孔。最多用3个月就报废。表面有许多凹坑。用18—8也只能使用一年左右。采用渗铝钢管, 使用了13个月拆下检查, 由于其它原因, 电热管在升温时由于冷热不均而涨裂30%, 使用后表面仍很光滑, 用户很满意, 继续使用。
上海第四冷轧带钢厂	碱液光亮退火槽	700	100% NaOH	广州第三轧钢厂的带钢光亮退火中的碳钢碱锅, 用外加热方式, 仅能使用半个月左右。在同一条件下, 渗铝钢有良好的抗碱性能, 在气液相交界面处无须凹产生, 而18—8不锈钢在气液相交界面处有严重的颈凹。渗铝钢与Ni80Cr20, 1Cr18Ni9Ti, A ₃ , Cu—Ni合金相比, 在400°C; 500°C; 600°C; 650°C的100% NaOH腐蚀试验后, 腐蚀率都是最低的。
上海助剂厂	熔盐裂解炉提升反应器	设备内800° 设备外800~850	NaCl:Na ₂ CO ₃ = 1:1	铸成的提升反应器, 使用三个月后器壁已全部脆化, 发黑, 在一次爆炸中破裂。16Mn制成一只提升反应器, 开车一次(10余天)氧化皮很厚而不用。渗铝的提升反应器, 测温管, 挡板用了一次, 结果时间约60天, 从母材看来渗铝层仍完好, 无腐蚀及氧化迹象(金相观察渗铝层仍完好无损)但有些部位(尤其在焊缝上)渗铝层有点状发黑的腐蚀, 估计是渗铝质量不好。
上海五一电机厂	防腐蚀电机外壳	常温	浓硝酸	曾在红旗化工厂浓硝酸车间试用过, 现场安装一年左右外壳无腐蚀, 使用满意。
上海第五化纤厂	氧化塔	200	冰醋酸、混二甲苯、醋酸钴、醋酸锰等	用渗铝钢代替衬钛。衬玻璃及18—8, 一般用18—8不锈钢有腐蚀。而在氧化塔上部, 接了一节渗铝管作塔体, 其在上述条件下, 操作了十批料(每批反应时间4小时左右)拆下看, 未发现有明显腐蚀迹象。
上海化工设计院	渗铝钢挂片	常温	大气	在大气中挂片一年, 渗铝钢表面不锈, 抗大气腐蚀能力可望有数倍至数十倍的提高。

除表上举例外, 还有些厂使用渗铝钢效果比较好的, 如: 上海红旗化工厂试用过一台渗铝管制作的常压变换换热器, 抗H₂S, CO₂溶解而形成弱酸的腐蚀, 南京化肥厂七一年在原聚系统中用渗铝管制作了一段蒸发的塔顶表面冷凝器, 抗NH₃, CO₂、水蒸汽腐蚀, 均有较好

效果，但因使用时期较短在此不一一举例。

3. 渗铝钢的其它耐蚀耐磨性能：

渗铝钢对高温熔融铝锡合金，熔融固碱，熔融盐（ NaCl ， NaCO_3 ， KCl ）都有较好的耐蚀性能。另对硝酸、冰醋酸都具有良好的耐蚀性能。渗铝还有较好的抗大气及淡水海水的腐蚀性能。

从上述几点使用方面来讲，渗铝钢的使用范围还是比较广的，用量也是相当大的，由于我们调查了解的面还是有限，不够深入，很可能还有更多的适用场合。目前我国化工、炼油厂的腐蚀问题都较大，耗用大量钢材在维修上，单拿炼厂的换热器，化肥厂的变换热交换器，碳化水箱几个设备来讲，大厂每年有上百吨钢管报废，中、小厂每年也要耗用十余吨钢管。从全国来讲，那这数量是相当可观的了。因此深入开展渗铝钢的生产，试验研究，提高渗铝质量及推广使用工作是有十分重大意义的。

综上所述，渗铝钢使用范围较广，在抗高温氧化，抗高温 H_2S 等介质的腐蚀，极好的耐磨性能等方面都是可肯定的，但由于渗铝钢在我国使用时间还比较短，生产时间也不长，在各方面还存在一定问题，需我们继续努力去进行试验研究的。目前我们认为还存在以下主要方面的问题：

〈1〉渗铝钢管的外观质量如何，目前只能用肉眼观察，看一下外表有否氧化皮，起壳等现象，钢管内壁也无法检查，而内壁往往是容易产生缺陷的部位，今后应研究一种检查渗铝质量的方法。制定出检验验收技术标准。

〈2〉渗铝质量需进一步提高，对现在钢管的渗铝工艺应进一步改进，降低耗铝量，从而降低成本。作为换热器用的管子外表面的铝—铁合金氧化层必须清除，有缝渗铝管的焊缝内毛刺也必须刮平。

〈3〉渗铝管的胀接，需进一步摸索其规律，胀接过程中所需工具如胀管器，管端抛光及胀接时的冷却方法等也需继续研究改进。

〈4〉目前渗铝钢的焊接仅初步解决了可焊性问题，上海电焊条厂配制的抗腐“03”焊条对渗铝钢耐蚀的适用范围尚未进行深入细致工作，今后尚待进一步试验解决，并要组织生产。

〈5〉全面考核渗铝钢的抗腐、耐热、传热、高温强度性能，在炼厂、化工厂的使用范围，这方面工作做得还很不够，今后仍需继续进行工作。

〈6〉渗铝钢用在高温部位控制铝层继续扩散，延长渗铝钢使用寿命等方面工作，仍需继续进行试验研究工作。

尽管目前在生产、质量、制造及试验研究中不同程度存在一些问题，但我们相信，只要我们冶金、一机部、燃化部门共同努力，改进工艺深入进行试验研究工作，问题都将逐一解决，使国产的渗铝钢材满足要求，在社会主义建设中发挥更大的作用。

以上所谈，是我们这一年多来，所了解到的一些情况，有不足或错误之处，请读者批评指正。

新钢种工业挂片试验总结

南京石油化工厂

一、前言

我厂原设计炼制大庆原油年处理量 100 万吨，各装置设备除热裂化反应塔外均为碳钢。自 65 年投产以来，随着石油工业大好形势发展的需要，原油性质及处理量均有很大的变化。现炼量为原设计的 276%，923 含硫原油由 69 年的 19.4% 上升到 61.2%。

炼制高含硫原油是目前我厂生产上比较突出的问题，它不仅影响油品质量，而且对设备也带来严重的腐蚀。经检查：对低温轻油部位、高温重油部位及烟气系统的腐蚀均显著增加。例如，低温轻油部位的常顶冷凝器 $\phi 25 \times 2.5$ 管束 60 天穿孔，150 天不能用。高温重油部位的裂化分馏塔底，6 毫米筛板使用 210 天仅余下边缘。烟气部位的锅炉空气预热器管 $\phi 45 \times 1.5$ ，60 天穿孔，不到一年不能用。随着高含硫原油不断增加（从 70 年以后，我厂加工 923 原油量达 1/3 以上，今年又上升到 2/3 以上）我厂原按大庆油方案设计的碳钢设备、构件、工艺管线必然造成严重的威胁。为适应抗硫要求，国外都用含铬、镍合金钢。由于我国铬、镍资源不多，冶金部门遵照毛主席关于“独立自主，自力更生”的教导，进行了结合我国资源的低合金钢研究。几年来我厂与冶金部门共同协作下，从 66 年开始，先后在我厂裂化、焦化、常减压等装置各腐蚀部位进行了大量工业挂片试验。先后对 120 个钢种挂片 1954 片。在大量工业挂片的筛选基础上，我们从 68 年起在几个车间的 25 个部位上，进行了 13 种低合金新钢种工业性使用试验，获得了比较满意的结果和科学试验数据，其中以 15Al3MoWTi 耐蚀性能最好，它们分别应用于炉管、高温重油部位塔的构件、管线及锅炉空气预热器上，为了交流经验，推广使用，现将我厂焦化和减压加热炉使用 15Al3MoWTi 炉管工业挂片及工业性试验情况总结如下：

二、焦化加热炉的操作条件和 15Al3MoWTi

炉管的使用试验

1. 操作条件：490~500℃（油温）、32 公斤/厘米²。
2. 15Al3MoWTi 炉管在焦化加热炉上使用试验：

68年10月在焦化加热炉上使用了第一根 $15\text{Al}3\text{Mo}W\text{Ti}$ 炉管新材料,为进行比较,在同一个回弯头上同时换用新的 $\text{Cr}5\text{Mo}$ 炉管,这两根炉管是位于炉膛强辐射区范围。经 650 天 (5600小时) 生产使用考验,于70年10月两根炉管同时取下鉴定, $15\text{Al}3\text{Mo}W\text{Ti}$ 炉管的抗氧化性与 $\text{Cr}5\text{Mo}$ 相似,氧化皮比 $\text{Cr}5\text{Mo}$ 致密牢固,胀口经 8 次开停工未松脱和渗漏。炉管壁由10毫米减到9.5毫米, $\text{Cr}5\text{Mo}$ 由9.5毫米减到7.4毫米。为进一步考验抗硫和高温燃气的氧化,69年10月又使用 6 根至今未换。

三、减压加热炉的结构及操作条件

1. 减压加热炉示意图

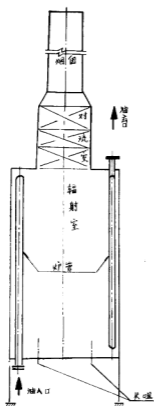


图1 采用 $15\text{Al}3\text{Mo}W\text{Ti}$ 炉管减压加热炉示意图

操作条件:

热负荷1800万仟卡/小时

油品平均温度: 420°C

管壁平均温度: 470°C

管内平均压力: 10公斤/厘米²

烟气出辐射平均温度: $\sim 750^{\circ}\text{C}$

2. 减压加热炉操作条件

炉管内油品温度	420°C
炉管壁平均温度	470°C

炉管内油品压力

10Kg/Cm²

(1)减压炉燃气成份(低压瓦斯):

气体组成	含量%	气体组成	含量%
H ₂	7.1	C ₂ H ₆	15.5
O ₂	0.5	C ₃ H ₈	4.6
N ₂	1.2	C ₄ H ₁₀	8.6
NH ₃	1.2	C ₄ H ₈	3.3
酸性气体	3.8	C ₄ H ₁₂	3.7
CH ₄	43.1	C ₅ H ₁₂	5.7
C ₂ H ₄	5.64		

〔注〕酸性气体中, H₂S的含量占1.06%

(2)减压渣油成份

馏程	> 500℃
比重 D ₄ ²⁰	0.9838
粘度 80℃	4759 (厘泊)
100℃	1314 (厘泊)
残炭	16.3 %
含硫	1.22 %
含氮	0.98 %

四、15Al₃MoWTi 炉管性能

15Al₃MoWTi 钢炉管由本溪钢厂炼钢、供胚, 鞍钢无缝钢管厂轧成钢管。使用规格为 φ 152 × 8 × 15000毫米, 数量40吨。

1. 化学成份:

炉号	C	Si	Mn	Mo	W	Ti	Al	S	P
10488	0.16	0.35	1.82	0.51	0.53	0.31	2.62	0.005	0.025
10494	0.16	0.31	1.84	0.54	0.49	0.31	2.54	0.009	0.016
10495	0.16	0.28	1.73	0.53	0.55	0.34	2.52	0.009	0.016
10511	0.17	0.32	1.81	0.49	0.51	0.29	2.33	0.008	0.019

2. 机械性能:

炉号	热处理状态	σ_s	σ_b	δ_5	ψ	H_B	a_k 公斤·米/厘米 ²
		公斤/毫米 ²	公斤/毫米 ²	%	%		
10488	750°C 2.5小时室冷	64.0	43.0	26.5	41.5	187	
		64.5	44.0	23.0	43.5		
10494	"	58.0	43.0	29.5	57.5	"	
		55.0	42.0	24.0	56.0		
10495	"	63.5	44.5	24.0	48.0	"	
		55.5	40.0	25.5	50.0		
10511	"	58.5	47.0	24.5	53.0	207	
		57.5	43.0	25.5	52.5		

五、15Al₃MoWTi 炉管焊接工艺及焊后检验

1. 焊接工艺

钢管坡口: 60~70度; 钝边高度: 不大于2毫米; 对口间隙: 3毫米; 焊接电流(直流反极)(ϕ 3.2毫米焊条)第一道80~90安, 第二道90~100安, 第三道100~110安; 层间冷却温度及时间: 60~70°C, 约20~30分钟; 焊前无需预热。

2. 焊后机械性能

焊条	a_k (公斤·米/厘米 ²)				σ_b (公斤/厘米 ²)
	熔合线		熔合线外2毫米		
Cr25Ni13	6.75	10.75	5.25	7.5	60.0, 60.0
4Mn22Al ₃ Si ₂ Mo	3.00	8.75	6.0	7.25	60.0, 61.2

(注): (1) 拉伸全部断在母材。

(2) 冲击试样尺寸为7×8×55毫米。

(3) 冷弯角均为180度。

3. 15Al₃MoWTi与Cr25Ni13焊条焊接接头性能试验。

接头在现场焦化炉内经5600小时生产使用的考验。性能见下表:

(ϕ 3×38微型拉伸试样)

焊接形式	试验温度 (°C)	σ_b 公斤/毫米 ²	σ_s 公斤/毫米 ²	δ_5 %	ψ %	备 注
15Al3MoWTi~Cr5Mo	室温	59.2	37.1	25.9	78.2	~断于Cr5Mo
		60.2	39.7	20.0	60.8	~断于Al ₃
15Al3MoWTi~Cr5Mo	550	34.4	21.1	17.6	77.0	均断 Cr5Mo
		31.1	21.6	17.6	78.9	

5 × 10 × 55 (表面开槽):

熔合线开槽 位 置	室 温 a_k (公斤~米/厘米 ²)		550 °C a_k (公斤~米/厘米 ²)	备 注
	熔 合 线	焊 缝		
15Al3MoWTi侧	2.0, 1.3	5.0, 5.3	8.3, 8.5	缺口开在试样 表面
	8.3, 4.3			
Cr5Mo—侧	9.8, 15.8		16.4	同上

(注): 焊后未开槽室温冲击值: 16.4 (未断)

4. 水锤试验及爆破试验

为考核炉管在开、停工中产生水锤现象的抗冲击能力, 采用不同焊条 (Cr25Ni13, Fe—Al—Mn, Cr2Mo, 碳钢) 焊接异种炉管 (15Al3MoWTi, Cr5Mo, 10[#] 钢) 成蛇形管路, 经 40~60 公斤/厘米² 水压试验无渗漏现象后, 放出部分水再通高压蒸汽, 造成水锤现象。反复多次, 均无渗漏现象。

为考核炉管强度, 实际使用下强度的可靠性, 焊接过热区因素的影响, Fe—Al—Mn 焊条焊后接头的强度及观察炉管的破坏情况。进行了常温爆破试验。

以 Fe—Al—Mn 焊条焊接 $\phi 152 \times 8$ 毫米的 Al3 管, 总长 3590 毫米, 升压至 585 公斤/厘米² 爆破, 根据“压力—进水量”曲线的拐点确定屈服压力为 510 公斤/厘米²。起爆点在母材, 其破坏特点基本上属于塑性破坏。虽然材料的韧性较低, 缺口敏感性较强, 但炉管及焊缝接头的性能尚能满足目前生产使用要求。

六、减压加热炉试验情况及常压炉“Fe—Al—Mn”

焊条试验情况

1. 减压加热炉 15Al3MoWTi 炉管试验情况

8 根进出油管 ($\phi 219 \times 11$) 为 Cr5Mo。全部加热炉管为 15Al3MoWTi ($\phi 152 \times 8$)。

共用64根。

减压加热炉自70年10月建成投产，15Al3MoWTi炉管长15米，每根炉管上有3个对口焊缝，全部用Cr25Ni13焊条焊接。71年10月、72年10月、73年5月三次停炉检修时，应用超声波测量管壁厚度没什么减薄，炉管外观表面情况良好。对炉管焊口（下端与弯头对接部位）进行X光透视拍照4~5处，均发现底片上有一条直线显影，可能是管壁厚度与弯头不均而形成错缝，另一处可能是未焊透。

测厚情况如下：

炉管编号	钢种	测 厚 时 间		
		70年10月	71年10月	72年10月
17*	15Al3MoWTi	8.5, 8.6	8.8, 8.9	9.0, 9.0
24*	"	9.2	9.0	8.5, 8.0
32*	"	9.4	9.2	9.0, 9.0
34*	Cr5Mo	11.6	10.7	11.4, 11.0

[注] 厚度单位，皆为毫米。

2. 常压加热炉15Al3MoWTi炉管试验情况

70年10月在常压炉底两侧各安装一根15Al3MoWTi炉管（ $\phi 152 \times 8 \times 12000$ ）。每根炉管有对口焊缝2条，采用Fe—Al—Mn焊条与Cr5Mo（约1.1米长）焊接。

71年10月，72年10月，73年5月停炉检修时，应用超声波测量管壁厚度，情况良好，厚度无明显减薄。并对南侧一根焊口用超声波探伤和X光透视拍片，发现焊缝有3处夹渣（直径2.5~3.0毫米，最大长度约为8毫米）。

常压加热炉15Al3MoWTi炉管应用Fe—Al—Mn焊条焊接的外观情况，

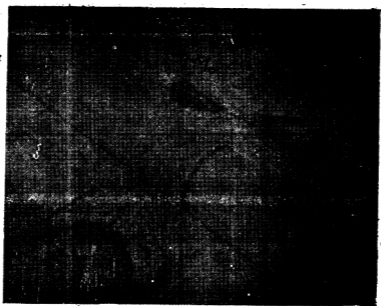


图2 常压加热炉炉管焊接外观

结 语

15Al3MoWTi 钢新炉管经过二年半的生产使用考验，情况良好，厚度无明显的减薄，并无弯曲变形等异常现象，因此，我们认为：15Al3MoWTi 炉管是立足国内，适合备战，符合我国资源的新材料，它是实行科研、生产、使用部门三结合，领导干部、工人、技术人员三结合的结果，它可以取代 Cr5Mo 炉管在炼油加热炉上使用，同时还可以应用于高温重油部位塔内构件上。遵照毛主席“一分为二”的教导，我们认为今后应进行下列工作：

1. 为满足使用和施工的要求，15Al3MoWTi 炉管在生产上还需进一步改善钢材性能（提高冲击韧性，减少夹渣，焊接性能，制造性能）及稳定质量（应无裂纹、重皮等现象。）

2. 为扩大使用范围，应能够大量生产和继续在抗氢、铸造、锻造、煨弯、冲压等加工工艺做更多的工作，并取得长期使用经验。不断完善炼油加热炉，重油管线使用配套工作。

3. 炉管在今后大量使用中，尚需进一步改进 Fe—Al—Mn 焊条的焊接工艺（特别是仰焊工艺）降低焊缝硅碳含量，保证质量。

4. 为使 15Al3MoWTi 这个符合国情的低合金钢正常发展下去，科研、生产、使用部门仍需继续密切配合开展此项工作。

新钢种工业性试验及效果

表—2

序号	钢种	规格	使用部位	使用条件		效果
				温度 °C	介质	
1	15Al3MoWTi	$\phi 102 \times 10 \times 12000$	焦化1#加热炉西边辐射管	油—500	管内—渣油 管外—燃气	68年10月, 在焦化炉西边热强度较高的第16根试验, 70年10月取下鉴定其抗氧化性与Cr5Mo相似, 氧化皮比Cr5Mo致密牢固, 胀口径8次开停工未松脱和渗漏, 护管壁由10毫米减到9.5毫米Cr5Mo由9.5毫米减到7.4毫米。69年10月又使用6根, 现在未换。 腐蚀率 $\begin{cases} \text{Cr5Mo} & 2.8 \sim 10 \text{毫米/年} \\ 15\text{Al}_3\text{MoWTi} & 0.7 \sim 2.8 \text{毫米/年} \end{cases}$
2	15Al3MoWTi	$\phi 108 \times 8$	焦化分馏塔底循环管线	油—400	重循环油	Cr5Mo平均腐蚀率为0.2~0.27毫米/年。 15Al3MoWTi平均腐蚀率为0.2~0.5毫米/年。
3	15Al3MoWTi	$\delta = 6$ 毫米	焦化分馏塔底舌型塔盘	油—400	重循环油	684天使用后情况良好, 碳钢腐蚀率为3毫米/年。
4	上103、104、105、09MnCu	$\phi 57 \times 4.5 \times 12000$	焦化1#加热炉注水管	270/320	水/燃气	150余天腐蚀穿孔
5	12AlMoV	$\delta = 6$ 毫米	焦化分馏塔底舌型塔盘支承梁	400	重循环油	73年6月开始使用
6	12AlMoV	$\delta = 6$ 毫米	焦化分馏塔底过滤器内滤网支架	"	"	73年6月开始使用
7	Al5Mn14Ti	$\delta = 2$ 毫米	焦化分馏塔底	"	"	73年6月开始使用
8	15Al3MoWTi	$\delta = 6$ 毫米	裂化分馏塔底筛板	410	重油	使用5年情况良好, 碳钢腐蚀率为9.7毫米/年。
9	上103、104Cr3Al	$\delta = 10$ 毫米 $\delta = 6$ 毫米	"	"	"	66年10月~68年4月表面有轻微的坑点。
10	15Al3MoWTi	$\delta = 6$ 毫米	"	"	"	71年3月~73年5月情况良好, 碳钢腐蚀率为3毫米/年。
11	15Al3MoWTi	$\delta = 6$ 毫米	裂化分馏塔底抽出口过滤器	"	"	70年4月~73年5月仅减薄0.5毫米, 碳钢腐蚀率为3毫米/年。
12	Al3Mn14Ti	$\delta = 2$ 毫米	裂化分馏塔底贴衬2块	"	"	73年6月开始使用。

续表—2

序号	钢种	规格	使用部位	使用条件		效 果
				温度 °C	介 质	
13	上103、104、105 09MnV	φ 57 × 4.5	裂化分馏塔顶水箱冷却器(冷—6)	180	油气/水	67年5月~67年9月严重的坑点腐蚀。
14	12MoVA1Ti	φ 108 × 4.5	减压三线膨胀弯	320/ 333	蜡油	67年5月~69年3月, 腐蚀率0.5毫米/年。
15	12MoVA1Ti	φ 89 × 6	常压二线~冷—4出入口线	180/ 200	柴油	67年5月~69年3月, 腐蚀率0.5毫米/年, 碳钢腐蚀率为0.8毫米/年。
16	15Al3Ti	δ = 3毫米	常压塔顶塔盘	120/ 130	H ₂ S— HCl— H ₂ O— 油气	70年3月~71年9月呈严重的沟槽状腐蚀。
17	15Al3MoCuSn	δ = 6毫米	"	"	"	72年10月~73年5月边缘有密集的小麻点。
18	15Al3MoWTi	φ 152 × 8 × 15000	减压3*加热炉	420	管内—重油 外—燃气	70年10月~73年5月情况良好。
19	12AlMoV	φ 500 × 12(由 12毫米钢板卷 焊)	减压塔进料线	"	重油	70年10月~73年5月, 腐蚀率为0.58~1.32毫米/年, 碳钢为0.24~1.52毫米/年。
20	15Al3MoWTi 钢研11*	φ 25 × 2.5 × 6000	常顶冷凝器(冷—2)	90/120	H ₂ S— HCl— H ₂ O— 油气	70年3月~70年6月(共100天)腐蚀穿孔19根。
21	MoAlSnV	φ 25 × 2.5 × 6000	常顶冷凝器(冷—2)	"	"	70年12月~71年2月腐蚀穿孔3根, 与碳钢相近。
22	15Al3MoWTi	φ 152 × 8 × 12000	常压炉炉管	380		70年10月~73年5月情况良好, 焊条为Fe—Al—Mn。
23	15Al3Ti	δ = 6毫米	减压塔进料防冲板	420	重油	73年6月开始使用。
24	09 Cu	φ 45 × 1.5	3*炉空气预热器	311/ 195	烟气/ 空气	70年12月~73年4月开始穿孔(腐蚀率为0.62毫米/年)到73年6月穿孔率达20%左右, 碳钢最严重3个月穿孔(腐蚀率为3.8毫米/年)5个月穿孔率达20%, 一般不到一年报废。
25	09 CuWSn	φ 45 × 1.5 (有缝管)	1*炉空气预热器		"	72年6~8月共运转63天腐蚀穿孔, 穿孔部位均在焊缝处, 其主要原因: ①焊肉不饱满, 有沟槽。②个别管子肉眼可看到焊缝处有未熔合的微裂纹。③焊缝热影响区出现魏氏组织与马氏体组织。④焊缝母材不齐有错位。⑤建议采用无缝管。

低合金钢在炼厂中工业挂片试验小结

鞍钢钢铁研究所

为了贯彻毛主席“**备战、备荒、为人民**”的伟大战略方针，不断地满足石油用钢的需要，几年来，我所根据含硫原油炼制需要，在0.5吨电弧炉试炼了几十个普通低合金新钢种，在胜利炼油厂的大力支持下，先后进行了七次挂片试验，试片总数达1000片以上。通过挂片证明，研制出适用于含硫原油炼制需要的耐腐蚀低合金钢，是有可能的。

现将几年来在胜利炼油厂的挂片结果整理如下。

一、钢种设计原则

钢种设计过程中，主要考虑了下列原则：

1. 立足国内资源；主要利用Mo, Ti, Si, Al, V, P等元素。
2. 立足于大型平炉或转炉生产，故合金元素不宜太高。
3. 考虑设备制造过程中冷热加工及焊接等项工艺要求，故含碳量不宜过高。

二、试验方法简介

1. 试片准备：试验钢是在0.5吨电弧炉内用氧化法熔炼（个别钢号选用正常生产钢板），铸成68公斤钢锭，在400轧机上热轧成8mm厚板材。热轧板经机械加工成 $4 \times 30 \times 70$ mm腐蚀试片，试片两端钻 $\phi 8$ mm孔各一个，两孔中心距为50mm，试片表面光洁度一般达 $\nabla\nabla\nabla$ 。试验钢的化学成份及机械性能（热轧状态）见附表。

2. 腐蚀前试片的处理和组装：

机械加工出的试片，用砂纸打去毛刺，用酒精洗净并干燥之，然后用万分之一天秤称重，并用游标卡尺测量其厚度和长宽尺寸。

处理好的试片，用3mm不锈钢丝按要求的排列顺序将其两端穿连起来。为了防止产生电化学腐蚀，试片与不锈钢丝及试片间均用瓷环绝缘。每个钢种在每个部位挂3片试片。

试片组装好后，不锈钢丝两端连于角钢上，然后按要求固定于生产设备中。

三、挂片结果

几年来，我所在胜利炼油厂先后共挂了七次试片，钢种数目几十个试片总数达1000片以上，现将比较有代表性的数据整理于表2中。

表 1

试验钢在各部位挂片结果 (毫米/年)

钢种	工艺条件	部位	常压塔顶		减压塔底(液相)		减压塔底(气相)		焦化塔底		焦化集油箱		催化塔底	
			(一)	(二)	(三)	(四)	(五)	(六)	(七)	(八)	(九)	(十)	(十一)	(十二)
序	号	挂片时间(天)	温度: 100~120°C 压力: 15公斤/厘米 ² 介质: 汽油	温度: 390°C 介质: 渣油	温度: 390°C 介质: 渣油	温度: 390~400°C 压力: 3公斤/厘米 ² 介质: 重油	温度: 280°C 压力: 3公斤/厘米 ² 介质: 腊油 (含S0.46~0.61%)	温度: 390°C 压力: 15公斤/厘米 ² 介质: 油浆	温度: 390~400°C 压力: 3公斤/厘米 ² 介质: 重油	温度: 280°C 压力: 3公斤/厘米 ² 介质: 腊油 (含S0.46~0.61%)	温度: 390°C 压力: 15公斤/厘米 ² 介质: 油浆			
1	08V		(0.17)											
2	10SiTi		0.27	(0.47)										0.046
3	08SiTi2		(0.47)	(0.22)					0.75			(0.23)		
4	08SiTi2AlV					(0.050) 0.63								
5	08SiTi3Al2V		0.31	(0.15)					0.60		0.12	0.11		
6	08Ti		(0.47)	(0.29)			0.20					0.080		0.038
7	08MoTi								1.36					
8	05TiB		0.21											0.061
9	05VB		0.25											0.057
10	10Mo1V		0.26	0.18	0.12				0.75			(0.23)		0.046
11	08Mφ1.5VA1		0.59		0.13									0.034
12	08Mo2.5Nb		0.56	0.67	0.15									0.060 0.18

钢种序号	部位 工艺条件 钢种 片 周 时 (元)	常压塔顶			减压塔底(液相)			减压塔底(气相)			焦化塔底			焦化集油箱			催化塔底		
		(一)	(二)	(三)五	(四)	(五)七	(六)	(七)	(八)	(九)	(十)	(十一)	(十二)	(十三)	(十四)	(十五)	(十六)	(十七)	(十八)
25	05MoVAIS			(236) 227	171	(227) 333		236	171	244 (170)	218	333		218	333				
26	08Si					0.39					1.56								
27	15Si					1.02													
28	15SiAIS					1.14													
29	15SiV					1.08													
30	15SiTi					1.11													
31	15Al					1.36													
32	15AlTi					1.28													
33	15SiAl					1.14													
34	15SiAlV					1.11													
35	15SiAlTi					1.06													
36	10SiAlP																		

续表 1

钢种序号	钢种	部位		常压塔顶		减压塔底(液相)		减压塔底(气相)		焦化塔底			焦化集油箱			焦化塔底		
		工艺条件	周期(小时)	温度, 100~120°C 压力, 15公斤/厘米 ² 介质, 汽油	(一)二 (三)五 (236) 227	温度, 390°C 压力, 0.033公斤/厘米 ² 介质, 渣油	(一)二 四 171	(五)七 (227) 333	不 清 楚	温度, 390~400°C 压力, 3公斤/厘米 ² 介质, 重油	(三)四 244 (170)	五 218	七 333	温度, 280°C 压力, 3公斤/厘米 ² 介质, 腊油 (含S0.46~0.61%)	(三)四 218	五 333	七 333	温度, 390°C 压力, 15公斤/厘米 ² 介质, 油浆
37	10SiAlPnB					1.01												
38	14MoWVTi																	
39	2 ¹ / ₄ CrMo					(0.093)					1.46	0.54		0.32	0.15			
40	15Al3MoWTi			1.78		0.41					0.65	0.066		0.12	0.49			0.092
41	Cr5Mo			0.61						0.38								0.46 (0.03)
42	OCr13			0.16														0.10
43	A 3					(0.97) 1.31	0.28	0.19	>3.00 (1.88)		1.39	0.67		0.92	0.77	1.00		0.032 0.054
						1.36												(0.074) 0.92

注: 括号中的数据为某周期中数据

四、试验结果的分析

1. 挂片数据的可靠性

挂片结果能否反映该部位设备真实腐蚀情况，这是必须首先判明的。为了判明此问题，将A₃钢挂片结果与胜利炼油厂对设备（材质为A₃或A₃F）的实测腐蚀数据作对比如下（表2）：

表2 A₃挂片结果与设备实测腐蚀结果对比情况

部 位		常压塔顶		减 压 塔			焦 化 塔 底			催 化 塔		
		塔 盘 板	头 盖	防 涡 板	塔 出 顶 口 泵 管	塔 入 顶 口 泵 管	循 入 环 口 泵 管	循 出 环 口 泵 管	循 直 环 泵 管	头 盖	筒 体	一 层 塔 盘
实 测 腐 蚀 率 毫米/年		150~ 170	0.47	0.6~ 1.0	1.24	2.10	1.64	1.24	3.70	1.2	0	2.4
A ₃ 挂 片 腐 蚀 率 毫 米 / 年	挂 片 批 次	1	0.37		0.73		1.22				/	
		2	1.12		1.42		1.90			0.95		
		3	0.15		3.0		>3.0				—	
		4	/		1.36		1.38				0.074	
		5	0.45		0.97		1.39				0.92	
		6	/		1.03		/				/	
		7	/		1.31		0.67				/	

从上表可见，A₃挂片结果基本上与设备实测腐蚀数据相近。这间接证明，低合金钢挂片数据有一定程度的可靠性。

2. 合金元素在各个不同部位的作用：

试验过程中，力图找出各元素在不同部位的作用。由于种种原因，各次挂片钢种变化较大，造成多数钢种数据缺乏必要的重复性与系统性，因而目前得不出肯定的结论，只能就挂片结果，分析出某些可能趋势。

1) 常压塔顶：常压塔顶一、二批挂片是在塔顶未注缓蚀剂前试验的。从挂片结果中可看出，Cr、Mo、B、V有好的作用，Mo不宜太高，Al似乎有害。注缓蚀剂后（四、五批），试验钢均不如A₃钢，且A₃钢腐蚀率也已很低，故今后此部位试验意义已不大。

2) 减压塔底：Cr、Mo、Si、Al、V、P、Ti表现出某些提高耐腐蚀的作用，特别是在它们中某些元素复合作用情况下，如：12SiMoVNbAl、15MoVAl、15SiMoVAl、0.5SiMoVAl、0.8SiTi₂AlV、2¹/₄CrMo等。Al在含量较低且无其他元素复合作用的情况，作用似乎不大。

3) 焦化塔底: Cr、Mo、Ti的作用,与减压塔类似。P、Si、Al在单独存在时,表现为有害或作用不大。在Mo、Si、Ti、Al、V复合的情况下,作用较好,如05SiMoVAl、08SiTi2AlV、08SiTi3Al2V、10SiTi2等。

4) 焦化集油箱: 历次挂片中,各试验钢均很好, Si、Ti、Mo、Al、Cr、P等元素均有效。但从各试验钢相比较, Si~Ti~Al~V、Si—Mo—V—Al复合作用更为良好。从生产简单、便于推广使用角度看, 08Si、15Si、15Al等钢种比较合适。

5) 催化塔底: 从试验结果看,所有试验钢均比A₃钢提高很多倍。由于试验钢腐蚀率都极低,已失去相互比较意义。如数据可靠,今后此部位选取钢种时,应选取元素易得、单一、价格便宜并便于生产的钢种,如05TiB、05VB、10PNbTi等。

3. 钢种筛选:

挂片是为了初步选出有希望的钢种,以便为研制新钢种提供必要数据。根据挂片结果,并考虑到元素的合理使用,生产的难易,机械性能及使用要求等因素,可以初步确定某些钢种为有苗头或有一定希望的钢种。这些钢中的相对腐蚀率(A₃腐蚀率/试验钢腐蚀率)列于表3中。

从表3中可见,12SiMoVNbAl、15MoVAl、15SiMoVAl、05SiMoVAl、08SiTi2AlV、13MoV、10Mo1V等钢种在各个部位的适应性较好,其耐蚀性已接近或超过 $2\frac{1}{4}$ CrMo、Cr5Mo及15Al3MoWTi等。故今后对上述钢种继续挂片外,最好能尽快制造设备进行半工业或工业性试验,以确定其是否有推广使用价值。

胜利炼油厂常压塔顶现已采用注缓蚀剂的方法解决了塔顶腐蚀问题。但在初期未采用缓蚀剂时,08V、05TiB、05VB、10Mo1V等钢种挂片表现了较好的耐蚀性能(基本上接近了OCr13),而这几个钢种合金很少,便于生产,这是应当引起我们重视的。但因只有一次挂片数据,其可靠性有待今后进一步通过试验确定。

五、几点看法

1. 挂片数据具有一定的可靠性。

2. 含硫含盐原油炼制过程中,设备腐蚀是较为严重的。立足国内资源,研制出普通低合金钢,代替原用碳钢,以减轻设备腐蚀,是有可能的。

3. 12SiMoVNbAl、15MoVAl、05SiMoVAl、10PNbTi、08SiTi2AlV、13MoV、10Mo1V等钢种,从挂片结果看,在主要部位耐蚀性已接近或赶上 $2\frac{1}{4}$ CrMo、Cr5Mo、15Al3MoWTi等含Cr、Al较高的钢种。这些钢种今后应抓紧进行工业性试验,以确定其使用价值。

4. 08V、05TiB、05VB、10Mo1V等钢种在常压塔顶(不注缓蚀剂的情况下)和催化塔底,08Si在减压塔底、焦化集油箱均表现了较好苗头,而这些钢种合金含量少,便于推广使用。因此,今后有必要对这些钢种进行重复性大量挂片,以确定其在各相应部位的耐蚀性能。

5. 试验钢在焦化集油箱、催化塔底均表现了良好的耐蚀性。因此,该部位在采用低合金钢时,应选用合金元素少的钢种,如08Si、15Si、15Al、05TiB、05VB、10PNbTi等。

表 3

某些较好钢种对A₃钢相对腐蚀率

钢种序号	钢种	相对腐蚀率 (A ₃ 腐蚀率/试验钢腐蚀率)					
		常压塔顶	减底(液相)	减底(气相)	焦化塔底	焦化集油箱	焦化塔底
1	08V	6.6	/	0.8	/	/	/
2	10SiTi	4.15	1.66	/	/	/	20.7
3	10SiTi ₂	/	/	/	≥4.0	4.91	/
4	08SiTi ₂ AlV	/	19.4 2.08	/	2.32	6.42 9.09	/
8	05TiB	5.33	/	/	/	/	15.57
9	05VB	4.48	/	/	/	/	16.67
10	10Mo ₁ V	4.31	11.83	/	≥4.0	4.91	20.65
13	13MoV	/	2.55 1.64	/	1.03	1.67 4.08	5.11
14	12SiMoVN ₈ Al	3.86	18.93 16.05 31.7	6.15	1.36	4.84 3.49 4.17	2.06 22.42
15	15MoVAI	/	11.67	7.31	11.0	3.54 2.33	2.24 9.2
19	15SiMoVAI	/	25.53 1.27	/	1.63 1.39	3.61 5.26	14.3
20	05SiMoVAI	/	38.8 2.38	/	2.2 6.7	4.1 5.3	17.4
22	10PN ₈ Ti	/	2 1.16	3.3	0.73	3.2 2.4	2.5
26	08Si	/	3.4	/	0.76	2.6	/
39	2 1/4CrMo	/	10.4	/	2.1 10.3	6.4 2.0	17.0
40	15Al3MoWTi	0.62	3.3	/	1.6	7.1	2.1 2.5
41	Cr ₈ Mo	2	/	/	≥7.9	/	9.5
42	OCr13	7	/	/	—	/	29.7

注：常压塔顶为不注缓蚀剂数据。

附表 1 试验钢化学成分及机械性能

钢种 序号	钢种	化 学 成 份 %											拉 力 性 能			冲 击 (Kg-M /Cm ²) -40 °C 常温			
		C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	W	V	Ti	N _b	Al	B	σ_s Kg/mm ²		σ_b Kg/mm ²	δ_5 %	
1	08V	0.07	0.27	0.69	0.012	0.006			0.50						31.1	30.585.5	24.2		
2	10SiTi	0.11	0.90	0.62	0.013	0.005				0.354					45.5	59.5	23.5	71.6 6.9 0.5	
3	10SiTi2	0.10	1.41	0.70	0.022	0.005				1.63					33.0	49.0	13.0	14.5 0.5	
4	08SiTi2AlV	0.07	0.97	0.515	0.013			0.39	1.51		0.733				31.5	48.5	42.5	74.5 0.6 0.4	
5	08SiTi3Al2V	0.09	0.825	0.715	0.0165			0.30	3.29		1.55				49.0	57.0	4.0	6.0 0.2 0.1	
6	08Ti	0.11	0.38	0.79	0.016	0.015				0.27					32.0	49.0	25.0	8.0	
7	08MoTi	0.11	0.40	0.86	0.018	0.015	0.45		1.02						26.5	41.0	37.0	1.6 0.5	
8	05TiB	0.05	0.38	0.38	0.009	0.019				0.15					0.00162	27.0	35.0	14.5	40.0 10.9 5.3
9	05VB	0.05	0.25	0.82	0.004	0.025			0.11						0.0012	29.5	42.0	27.0	75.0 28.3 18.5
10	10Mo1V	0.1190	0.265	0.53	0.015	0.011	0.93		0.612						47.5	60.5	29.5	81.0 25.5	
11	08Mo1.5VAl	0.07	0.26	0.69	0.004	0.021	1.40		0.46		0.347				71.5	86.0	10.5	40.0 9.1 0.7	
12	08Mo2.5VB	0.071	0.308	0.433	0.004	0.026	2.70				0.335				49.0	58.5	22.5	60.5 6.0 0.5	
13	13MoV	0.1340	0.238	0.66	0.022		0.90		0.253						64.5	84.5	17.5	58.0 1.5	
14	12SiMoVN _{0.1} Al	0.13	0.76	0.48	0.020		1.19		0.43		0.024	0.30			46.0	58.0	26.0	70 17.0 5.1	
15	15MoVAl	0.12	0.43	0.47	0.010		0.47		0.38		0.34				41.0	59.5	26.0	75.0 7.6 4.9	

续附表 1

钢种 序号	钢种	化 学 成 份											拉 力 性 能				冲 击 (Kg-M /Cm ²)			
		C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	W	V	Ti	N _b	Al	B	$\frac{\sigma_s}{\text{Kg/mm}^2}$	$\frac{\sigma_b}{\text{Kg/mm}^2}$		δ_5 %	φ %	常温 -40 °C
16	15MoVA1Ti	0.17	0.50	0.43	0.020		0.52		0.275	0.29		0.255			48.5	62.5	23.5	68.0	15.7	1.4
17	15MoVA1TiRe	0.13	0.465	0.46	0.015		0.48		0.31	0.25		0.185		Re 0.012	49.5	68.5	24.0	75.0	21.6	0.9
18	12SiMoAl		0.125	1.01	0.57	0.015	0.50					0.176			33.0	54.0	34.5	66.5	17.6	2.0
19	15SiMoVA1	0.17	0.986	0.45			0.625		0.535		0.281				48.0	74.0	22.5	50.0	2.0	0.5
20	05SiMoVA1	0.051	1.07	0.45	0.008		0.62		0.55		0.20				36.0	51.0	32.0	69.5	18.8	0.7
21	10SiMoVA1	0.12	0.66	1.11			0.91		0.38		0.31				62.0	87.5	18.5	55.0	3.4	
22	10PNbTi	0.09	0.276	0.38	0.097					0.050	0.041				39.5	52.5	29.0	72.0	10.5	0.5
23	10MoPN _b	0.13	0.35	0.43	0.099		0.55				0.042				34.0	51.0	32.5	64.0	14.4	2.0
24	15MoVA1S	0.17	0.437	0.50	0.0135	0.052	0.61		0.47		0.147				34.5	53.0	27.0	60.0	18.2	5.5
25	05MoVA1S	0.09	0.41	0.44	0.013	0.05	0.60		0.48		0.23				47.5	66.5	20.5	52.5	3.5	0.5
26	08Si	0.09	0.555	0.50	0.008										30.0	44.0	36.0	74.0	27.3	16.9
27	15Si	0.135	0.79	0.61	0.0105										33.0	50.5	30.0	68.0	15.1	10.9
28	15SiAlS	0.13	0.97	0.415	0.017	0.062					0.274				31.0	48.0	29.0	61.5	7.9	6.3
29	15SiV	0.13	0.84	0.435	0.0105				0.10						37.0	51.5	29.0	66.5	17.7	11.5
30	15SiTi	0.155	0.905	0.49	0.014					0.12					35.5	51.0	31.0	68.0	14.9	10.3

续附表 1

钢种 序号	钢种	化 学 成 份											拉 力 性 能			冲 击 (Kg-M /Cm ²)					
		C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	W	V	Ti	N _b	Al	B	Kg/ mm ²		σ_b mm ²	δ_5 %	φ %	常 温 -40 °C	
31	15Al	0.20	0.415	0.35	0.016										30.0	48.0	30.0	66.5	13.8	9.0	
32	15AlTi	0.16	0.35	0.45	0.018					0.115					45.0	61.5	22.5	61.0	0.9	0.5	
33	15SiAl	0.14	0.96	0.42	0.016										33.0	50.5	30.0	65.5	17.4	5.0	
34	15SiAlV	0.115	113	0.38	0.015						0.103				34.5	52.0	22.5	66.5	15.0	3.4	
35	15SiAlTi	0.138	0.994	0.42	0.013										33.5	50.0	20.0	70.0	14.4	9.0	
36	10SiAlP	0.09	0.90	0.40	0.103										36.5	52.5	33.0	66.5	14.8	2.0	
37	10SiAlPN _b	0.10	0.85	0.40	0.101										40.0	55.0	31.5	68.5	15.0	1.7	
38	14MoWVTi	0.14	0.34	0.51	0.015				0.93	0.55	0.465	0.13			63.5	81.0	21.0	63.0	0.5		
39	2 1/4CrMo	0.13	0.314	0.68	0.020				2.24	1.02					84.5			66.5	13.0		
40	15AlMoWTi																				
41	Cr5Mo																				
42	OCr13																				
43	A 3																				

结 语

几年来,为探索含S含盐原油炼制过程中的腐蚀问题,在胜利炼油厂大力支持与合作下,我所进行了几次挂片试验,得出了一批数据,对今后的新钢种研制工作具有一定意义。目前,根据挂片结果,某些钢种的工业性试验设备,正在陆续安排制作。

由于我们工作做得粗糙,本材料可能存在很多错误的地方,希望胜利炼油厂及其他单位同志指正。

低合金钢及渗铝钢的试验与应用小结

胜 利 炼 油 厂

随着国民经济第四个五年计划的开展,我国冶金、燃化、一机、轻工等部门都正以飞速的步伐向前迈进。由于生产的发展,各行各业的耐热、耐蚀用钢方面都提出了越来越广泛的要求,迫切需要冶金部门提供更多、更好符合国家资源情况的耐热耐蚀钢。据国外生产的惯例,一般都选用18~8(1Cr18Ni9Ti)或镍—铬含量更高的奥氏体不锈钢,作为工业生产中耐热及耐蚀用钢。我国工业部门过去受反革命修正主义建设路线的干扰,镍—铬奥氏体不锈钢广泛地被采用为上述用途的用钢,这显然是不符合国情的。我国冶金工业战线上的工人阶级、革命干部和革命技术人员高举“鞍钢宪法”的光辉旗帜,遵照伟大领袖毛主席关于“中国人民有志气,有能力,一定要在不远的将来,赶上和超过世界先进水平”的教导,坚持“独立自主,自力更生”的伟大方针,成功地利用我国丰富的矿物资源,建立了具有自己独特风格的普通低合金钢体系。

采用一般低碳钢材进行表面渗铝或热浸镀锌,可大大提高钢材的耐热抗氧化性,对某些介质的耐腐蚀性。因此推广使用渗铝钢材代用部分不锈钢材,延长碳钢使用寿命是符合我国国情,多、快、好、省解决耐热、耐蚀用钢的有效途径之一。是适合于遍地开花、自力更生,尤其是地方工业因地制宜解决特种用钢问题,便于广泛推广使用。

通过试验,低合金钢和渗铝钢为解决我厂高温重油部位的腐蚀方面均收到一定效果。现将我厂重油高温部位低合金钢和渗铝钢的试验,使用分述如下。

一、低合金钢试验和应用

自1966年开始,冶金部门的有关单位先后在茂名石油公司、南京石油化工厂及我厂作了

大量的低合金钢工业挂片试验，筛选出了十余种较好的低合金钢，之后，又在此三个单位投入了工业试验。在含硫较高而且腐蚀较重的高温重油部位均收到较好的效果。

(一)低合金钢工业挂片试验

为了摸清胜利油田原油在炼制过程中对设备的腐蚀规律，为了筛选耐腐蚀的低合金钢材，给新建厂打下基础。在重庆钢铁研究所，北京钢铁研究院、上海钢铁研究所、上海第二、第三钢铁厂、鞍山钢铁研究所、武汉钢铁研究所、上海电焊条厂、原石油部北京设计院等兄弟单位的协助下，截止七三年四月止，我们共做了七次计297种低合金钢，包括A₃钢和重复试验在内计五千二百零二片，工业挂片试验先后共筛选出六十余种较好的低合金钢。（如上105，15Al₃MoWTi，15Al₂CrWTi 12SiMoVN₈，上104，上102等等）。

(二)低合金钢使用

自1968年开始至73年4月止，先后在我厂联合装置，酸减渣，丙稀腈等装置上用低合金钢上102，上103，上104，上105，15Al₃MoWTi，09Cu，12SiMoVN₈等近110余吨，七三年四月检查情况综述如下：

1.低合金钢的抗腐蚀机理：

用于高温重油部位的低合金钢含有少量的铝、钼、钒等元素，其所以在石油工业中，特别是在高温硫化氢介质中具有较高的抗腐蚀性能，主要是由于铝、钼、钒的综合作用，而这些作用主要还在于钝化效用，使之在腐蚀介质中产生结构较严密的保护膜，从而达到减缓腐蚀作用的。

2.低合金钢机械性能及化学成份：

表 1

钢 种 名 称	σ_0 公斤/毫米	σ_1 公斤/毫米	$\sigma_5\%$	产 地
上102	≥ 35	≥ 50	21	上海第三钢铁厂
上104	30	45	21	上海第三钢铁厂
上105	30	45	21	"
15Al ₃ MoWTi	≥ 45	≥ 65	≥ 15	鞍钢、重钢
09Cu	≥ 30	≥ 50	≥ 22	武汉钢铁公司
12SiMoVN ₈	54.0		20.0	鞍山钢铁公司

3.低合金钢所用焊条：

焊接低合金钢必须用专门为此配制的焊条，或用含铬、镍元素的焊条如上焊56等。

低合金钢化学成分

表2

钢种名称	C	Mn	Si	Cr	Mo	Al	V	S	P	W	Ti	Cu	N _s
上102 (12Cr2AlMoV)	≤ 0.15	0.3/ 0.5	0.2/ 0.4	2.0/ 4.0	0.3/ 0.4	0.4/ 0.8	0.07/ 0.17	≤ 0.045	0.054				
上104 (12AlMoV)	0.09/ 0.15	0.3/ 0.5	0.5/ 0.8	/	0.3/ 0.4	0.7/ 1.2	0.05/ 0.10	≤ 0.045	0.045				
上105 (12CrAlMoV)	0.09/ 0.15	0.3/ 0.5	0.5/ 0.8	0.4/ 0.7	0.3/ 0.4	0.7/ 1.2	0.03/ 0.10	≤ 0.045	0.045				
15Al3MoWTi	0.15/ 0.20	1.5/ 2.0	≤ 0.5	/	0.4/ 0.6	2.2/ 2.8				04/ 0.6	02/ 0.4		
09Cu	≤ 0.12	0.35/ 0.65	0.17/ 0.37									02/ 0.5	
12SiMoVN _s	0.12	0.43	0.74		0.62	0.16	0.44	0.011	0.019				

表3

钢种名称	所用焊条	生产厂
上102	“抗腐23”	上海电焊条厂
上104	“抗腐02”	“
上105	“抗腐02”	“
15Al3MoWTi	“抗腐21”	“
09Cu	“抗腐01”	“
12SiMoVN _s	专用焊条	保定八一电焊条厂、天津电焊条厂。

4. 低合金应用:

①催化分馏塔第一层舌形塔盘: $t = 340^{\circ}\text{C}$, 介质油浆, 使用情况见下表:

表4

钢种	A ₃ F	15Al3MoWTi(6mm)上104(5mm)
使用天数(天)	288	534
使用情况对比	六九年十月检查发现塔盘板因腐蚀磨损之故减薄了1.2毫米, 腐蚀率为1.5毫米/年	15Al3MoWTi一块, 上104三块, 六九年十一月~七一年六月检查外表光滑如初, 厚度未减, 因塔内着火变形, 已去掉。

②焦化分馏塔1~3层塔盘: 温度 $< 380^{\circ}\text{C}$, 介质循环油。

七〇年十月联合装置技术改造时, 把原A₃+O Cr13槽形塔盘改为浮伐塔盘, 用上102低合金钢制作。使用至七三年四月计832天检查, 外表光滑如初, 厚度未有减薄。其中1层塔盘板厚5.2毫米, 2层塔盘板厚5.4毫米, 3层塔盘板厚5.5毫米。可是原塔盘构件支梁(碳钢)七二年五月及七三年四月大检修因穿孔或减薄至2毫米左右(原厚5~6毫米)分别更换了

两次。塔盘山形螺栓、长短椭圆垫片每300天左右就得更换一次。

③**焦化加热炉对流管（炉501/1）**：介质：减压渣油，温度：300℃；因腐蚀较重，自六七年十月至七〇十月，经检查炉管厚为4.2、4.5毫米（原为 $\phi 127 \times 10 \times 12000$ ），腐蚀规律为自上而下逐渐加重，为此对流管已全部更换。用 $\phi 127 \times 10 \sim 12$ 15Al3MoWTi低合金钢管46根，由于该管长度不一，硬度较大（HB=255），时间紧迫，来不及退火，故在需要胀接部位（北侧）焊了一段Cr5Mo管。15Al3MoWTi管焊接时用日本“309”（Cr25Ni13）焊条，使用至七三年四月计使用832天后抽查厚度为10.8、10.1、10.6、11.5毫米等，和新安装时所测厚度基本上相同，无有减薄。

④**焦化分馏塔7~13层浮伐塔盘**：12层塔盘温度250℃，含硫1.04%，介质柴油。六八年十月装置改造时，该部位七层槽形塔盘改为浮伐塔盘用上103、上104、上105钢制作，使用至七三年四月共1423天检查如下：

7层：塔盘板厚5.0毫米，9层塔盘板厚4.5毫米，10层塔盘板厚5.5毫米，11层塔盘板厚5.0毫米，12层塔盘板厚5.8毫米，13层塔盘板厚5.0毫米。塔盘板表面仍光滑，厚度未减。但由于浮伐孔径增大，（一因加工时由摇臂钻一次同时加工5~7块，有误差。二是经常磨损之故）。8层于七二年四月更换为碳钢4毫米厚。9层于七三年四月更换西侧北数第二块（上104）。10层于七三年四月更换。西侧北数第2块、3块，东侧北数第3块（均为上104）。11层于七三年四月更换东侧北数第五块（上104）。12层于七一年七月更换东侧北数第2块、第4块，西侧第七块（碳钢）13层于七一年七月更换东侧北数第4块，西侧北数第4块（碳钢）。

⑤**催化分馏塔人字挡板**：温度380~390℃，介质油浆，原10层人字挡板为A3F钢4.5毫米厚，使用597天（小、中处理量）由原厚4.5毫米减薄至10层为1毫米，9~7层为2毫米，为此已于七〇年十月用上105钢制作3层换上。经733天后，未换7层人字挡板已大部分穿孔。最厚之处仅为1.5毫米~2毫米，于七一年六月更换为上104、上105板制人字挡板七层。使用至七三年四月计604天后检查如下：板面光滑，厚度未减。

1层板厚5.5毫米，	2层板厚5.4毫米，	3层板厚5.0毫米
4层板厚5.0毫米，	5层板厚5.7毫米，	6层板厚5.7毫米
7层板厚5.2毫米，	8层板厚5.3毫米，	9层板厚5.6毫米
10层板厚5.8毫米。		

人字挡板与塔壁联结螺栓的螺母已蚀坏，径向厚仅0.6~1.5毫米。

⑥**其余部位使用情况见下表：**

序号	钢种	应用部位	规格及数量	温度℃	介绍	使用情况简述
1	上103	精制反应器一、二级旋分器	5毫米 2台	60	Na_2SO_4	七二年四月安装,开工后长期不用。
2	上104	酸碱渣抽风机外壳	5毫米 1台		酸	七一年六月至七三年四月检查,厚为4.6毫米,基本上未减薄(内涂7110漆)
3	上105	电精制酸雾吸收塔	5毫米 1台	40		过去用A3F钢时,下部多次穿孔于七〇年五月用上105钢作至七三年四月检查,上部厚4.0毫米,下部厚660毫米,长范围内因穿孔补焊钢板,现已换掉。
4	上104	催化分馏塔一、二层	5毫米降液板			七一年六月至七三年四月检查,1层塔盘降液板上部厚5.1毫米,下部厚4.9毫米,2层塔盘降液板上部厚5.7毫米,下部厚5毫米,厚度无变化。
5	15Al3MoWTi	电精制→酸碱渣酸渣线	$\phi 89 \times 6 \sim 7$ 10吨	50~50	40~60%酸液	因原管穿孔于七一年六月使用至七三年四月检查厚度未变,管厚6.1毫米,弯头7.1毫米。
6	"	精制反应器外溢流管	8毫米9.5吨	560~580	催化剂	于七一年六月至七三年四月检查厚度未变,为8.4毫米。
7	上105	常减压炉烟道(引风机出口)	5毫米	210	烟道汽	因穿孔于六九年十二月用上105板补焊上使用至七三年四月检查厚度为5.3毫米未减薄。
8	上102	再吸收塔塔盘	5毫米 15层	30~40		原塔15层用“S”型塔盘,因腐蚀致使塔盘,用上102制15层浮伐塔盘,从六九年十月~七三年四月检查厚度未减薄。15层四块塔盘板有较均匀坑点腐蚀,坑深0.1~0.6毫米,板厚为6.3毫米。9层四块浮伐塔盘板原钢板表面氧化皮有40%左右存在,20%面积上有坑点腐蚀,坑深0.1~0.3毫米左右,板厚5.4毫米。4层四块浮伐塔盘原钢板表面氧化皮有45%存在,15%面积上有坑点腐蚀,深约0.1~0.3毫米。

序号	钢种	应用部位	规格及数量	温度℃	介质	使用情况简述
9	上102	常压三线汽提塔塔盘	5毫米 6层	300~310	重柴油	七〇年十月~七三年四月板面光滑, 厚度未减, 厚5.3毫米。
10	15A13MoWTi	减压炉, 老常压炉对流管	φ152×12 38根		重油	七〇年十月老常压炉用18根, 减压炉用20根, 焊条用日本“309”, 使用至七三年四月厚度未变, 为12.0、11.8、12.4毫米。
11	09Cu	丙烯腈氨中和塔釜液罐	8毫米 2台	130	2~3% 稀硫酸	七二年元月安装, 内部已衬铅板, 使用仅一个月左右。
12	上102	常减压炉引风机外壳	5毫米 4台		烟道汽	尚未使用(因原外壳采取保温, 提高烟气温度高于“露点”腐蚀不重)。
13	09Cu	酸碱渣容302前混和器	8毫米 2台	120	强酸碱	七一年六月用至七一年十二月, 由原厚7.3毫米减薄到4.3毫米, 已于七二年四月蚀坏, (此罐连内衬铅的都不行, 使用仅8个月左右)。
14	上105	酸碱渣酸雾吸收塔	5毫米 1台			尚未使用。
15	12SiMoVN ₆	硫磺回收液硫贮罐	8毫米 1台			尚未使用。

(三) 七三年四月大修新用低合金钢

1. 焦化分馏塔：1~3层塔盘降液板，使用832天后，大部份已蚀光，现用12SiMoVN₆低合金钢：一层降液板厚8.6~8.1毫米，2层降液板厚8.1、7.7、8.0毫米，3层降液板厚8.1、8.5、8.7毫米，焊条用12SiMoVN₆专用焊条。

2. 减压塔切向进料：因倾斜段钢板已蚀光（从六七年十月~七三年四月），并把塔壁冲成一条沟槽，最薄塔壁只有11.6毫米（原厚20毫米）用12SiMoVN₆12毫米厚板8块，测厚为11.7~12.4毫米。

3. 催化分馏塔：

①第一层塔盘板：因腐蚀，冲蚀较重，于七〇年十月更换为A3F 5毫米厚一层，因七一年六月塔内着火造成塔盘变形严重，又更换了A3F，6毫米厚塔盘板17块，至七三年四月测厚大部份减薄到0~2.5毫米（七二年五月测为3.8~4.5毫米）。更换15A13MoWTi 6毫米厚塔盘板24块。

②第二层塔盘板：因腐蚀，冲蚀重，于七〇年十月更换为A F 5毫米塔盘板一层，使用至七三年四月计824天后减薄到0~2.5毫米（使用491天后厚为4.5~4.9毫米），更换15A13MoWTi 6毫米厚塔盘20块。

③三层集油箱：底板大面积腐蚀穿孔（七二年五月测为4.0~5.0毫米）已全部更换，用上104、6毫米板制作。

④降液板：由于腐蚀、冲刷重致使降液板减薄到1.5~2.0毫米（从开工六七年十月~七三年四月）下述部位全部更换新的降液板。

3层（集油箱）降液板：	12SiMoVN ₆	厚7.7、8.0、9.0毫米
4层	"	厚8.0、8.0毫米
5层	"	厚7.7、7.9毫米
6层	"	厚8.0毫米
7层	"	厚8.0、8.2毫米
8层	"	厚7.9毫米
9层	"	厚7.9毫米
10层	"	厚7.8、7.9毫米
11层	"	厚8.0、8.0毫米
12层	"	厚7.8、8.0毫米
13层	"	厚7.6、8.0毫米
14层	"	厚8.2、8.7毫米

二、渗铝钢试验和应用

根据国内化工、石油、化肥、冶金等方面的使用证明：普通碳钢渗铝后对抗高温氧化和硫化氢、二氧化硫、二氧化碳、碳酸、液氨、水煤气等方面的氧化和腐蚀均有良好的效果，

特别是抗硫化氢的腐蚀能力更为显著。现将渗铝钢性能、试验、使用综述如下：

(一) 渗铝钢性能

①**机械性能**：本身渗铝层对母材常温机械强度影响不大，但由于母材在高温（950℃）长期保温扩散退火处理后，致使常温机械强度有所降低。以10~20# 钢管为例，渗铝后下降约为4~5 Kg/mm²，但蠕变强度值提高较多。

②**耐磨性**：渗铝钢表面硬度高达HV700，在整个渗铝层厚度中P亦有HV300~400左右，因此渗铝钢表面有很高的耐磨性能。据国外资料介绍常温下的耐磨性为硬质镀铬的2倍，在高温下的耐磨性能亦很好。

③**渗铝层情况**：经扩散退火后表面为一层青铅色氧化铝层，其下为铁—铝合金层。铁—铝合金层中有一部份为基体金属结合很牢固，即为渗铝层，有一部份与基体渗铝层有明显分界面（金相观察），易于在冷变形中与表面氧化铝层一起剥落。一般称渗铝钢的渗铝层仅指内部与基体金属结合牢固的那一层铁—铝合金层。渗铝层厚度为0.2~0.4毫米左右，而外表易剥落的氧化铝及铁—铝合金层有0.5~1毫米左右。渗铝层与母材为原子间的扩散与结合，因此很牢固。氧化铝及外表铁铝合金层与渗铝层结合程度与操作工艺有很大关系，有的松、脆、易剥落，控制得很好，外壁这层越薄，结合力越高，即使用锤击也不脱落。

④**耐热抗氧化**：一般碳素钢使用温度上限为500℃，铬—钼钢如Cr5Mo为650℃，1Cr18Ni9Ti为800~850℃。钢材经渗铝后可大大提高耐热抗氧化性能，一般较未渗铝的母材，在800℃、900℃、1000℃的温度下，有成百倍的提高。与铬锰钒不锈钢（A4）相比，能达到甚至超过不锈钢的耐热抗氧化性。

(二) 渗铝钢试验：

为考验渗铝钢对炼焦厂高温硫化氢的腐蚀推广渗铝钢使用范围，在上海钢管厂大力协助下曾在下述部位作了试验。

①**焦化分馏塔塔底**：温度为395℃，含硫1.22~1.4%，介质重油。

七一年七月在焦化分馏塔底挂了三段渗铝管，使用至七二年四月计270天检查，除两段渗铝管已脱落外，剩下一段无变化，如同挂前一样。而在此部位的A₃3毫米厚挂片却腐蚀无有了。后又于七二年四月又在该部位挂了三段渗铝管，使用至七三年四月计333天检查，无变化，如同挂前一样，而A₃挂片腐蚀率为1.2342毫米/年，1~3层塔盘的支梁由6~7毫米减薄到1~3毫米，已全部更换（同样使用333天）。

②**焦化分馏塔集油箱**：温度280℃，含硫1.23~1.4%介质蜡油，三段渗铝管试验333天后无有变化，如同挂前一样，而在此部位A3钢挂片年腐蚀率为0.4527毫米/年。四层塔盘降液板联结螺栓短扁圆垫片80%已腐蚀光，残存的厚仅有0.5~1毫米左右。

③**催化分馏塔10层人字挡板处**：温度340℃，含硫1.1%，介质油浆。三段渗铝管无有变化，如同挂前一样。而在此部位的A₃钢年腐蚀率为0.7210毫米/年。A3F厚4.5毫米人字挡板使用733天后，已大部份穿孔。

(三) 渗铝钢使用

在试验的同时也开始现场使用。

1. 常压塔47层塔盘：温度：100℃，介质汽油。

试验了一块塔盘板，原厚为6.3、6.8、6.8毫米，现测厚6.7、6.6、6.6毫米，均在测厚仪误差范围内未减薄。外表呈灰黑色氧化铝。浮伐只掉了一个。脱落后阀孔为 $\phi 39.5$ （原 $\phi 39 \pm 0.1$ 毫米）但在塔盘板南、北、东方向边缘（指现48层位置）有较多的均匀坑点腐蚀，其余地方有少许坑点腐蚀（腐蚀深度在铝-铁合金层以上）。靠近渗铝塔盘板的A3F，6毫米厚塔盘减薄到4.5毫米，浮伐脱落49个，脱落后阀孔为 $\phi 41 \sim 42$ 毫米（原为 $\phi 39 \pm 0.1$ 毫米）。现已把此块塔盘板已移至48层南侧东数第五块，继续使用。

2. 减压塔第五层塔盘：试验了17块渗铝塔盘板、板面光滑，无有坑点。共测厚了17个数据，厚度多在测厚仪的误差范围之内，无有减薄，铁-铝合金层均在。（仅有两块塔盘板减薄了1.2毫米，但铁-铝合金层均在，多为上次测量误差）。在此部位的七二年四月更换的A3F，6毫米厚塔盘已减薄到4.1、4.2毫米（同使用336天）。今年大检修17块塔盘板继续使用。

3. 今年大检修又在下述部位应用了 $\phi 219 \times 1110^{\circ}$ 渗铝管。

①38°线（减渣油去缶区）阀前阀后：

原管外径219毫米，经测厚减薄到5.4毫米（原厚10毫米）已更换为渗铝管，弯头为Cr5Mo，焊条用T507，共10米。

②减压塔底泵—→减渣油与原油换热器入口一段三通伐前后，管为渗铝管，弯头为Cr5Mo，焊条用T507，长8米。原管外径为 $\phi 219$ ，经测厚减薄至5.4毫米（原厚10毫米）。

③焦化原料泵出口—→焦化加热炉控制阀左右：

原管径为 $\phi 219$ ，经测厚管壁减薄到5.5毫米，（原厚10毫米）弯头为5.0毫米，现已更换，由于原计划用Cr5Mo管，但由于发料之误，误用10°钢，后改用渗铝管，弯头为Cr5Mo，焊条用T507，管长约70米。

④渗铝浮阀应用：兰石所用渗铝浮阀代用炼厂大量采用的OCr13浮阀，今年四月在下述部位安装了渗铝浮阀，效果如何，以待检查。

常压塔顶48层塔盘板中一块塔盘均用渗铝浮阀。

焦化分馏塔1层塔盘板一块塔盘均用渗铝浮阀。

焦化分馏塔2层塔盘板一块塔盘均用渗铝浮阀。

焦化分馏塔3层塔盘板一块塔盘均用渗铝浮阀。

(四) 喷铝塔盘板支梁应用

在焦化分馏塔1~3层塔盘板支梁用普通钢喷铝，以待检查其效果。

1层塔盘：有11根支梁为喷铝的，其中有2根是预热喷的。

2层塔盘：有3根支梁为喷铝的，其中有1根是预热喷的。

3层塔盘：有4根支梁为喷铝的，其中有1根是预热喷的。

综上所述，解决炼制含硫较高的原油在高温重油部位所引起的严重腐蚀，国外曾以原油加氢脱硫（如日本采用减压渣油脱硫）及用铬、镍不锈钢如18—8均得到满意的解决。据我厂自六七年十月开工至七三年四月止，设备、机泵使用证明，用含有铬、镍元素的合金钢基本上可以抑制住腐蚀。如焦化分馏塔材质为A3+O Cr13复合钢板的，使用至今塔内壁光滑、厚度未减薄，看不出腐蚀的痕迹（O Cr13挂片在焦化分馏塔底的腐蚀率为0.0059毫米/年，Cr 5 Mo为0.375毫米/年）。又如焦化加热炉进料泵和减压塔底渣油泵的叶轮于七〇年十月大检修时已换为Cr17Ni2使用至七三年四月检查，看不出腐蚀的痕迹来。高温重油部位的管线多已换为Cr 5 Mo管，但也得540~730天左右就得更换。总之用含铬13%的合金钢可以解决重油高温部位的腐蚀。

鉴于目前我国缺乏铬、镍元素，大量的使用不符合多、快、好省地建设社会主义总路线精神，也是不现实的。冶金部门的有关单位先后研制成功了不少种立足国内资源的普通低合金钢，用于炼厂有成效的约有六~七个钢种（上101、上102、上104、上105、15Al3MoWTi、15MoVA1、13SiMoVN_b），由于低合金钢的有关焊接，加工尚存在一些问题，目前尚不能大批生产，供不应求。

由上看来，应用渗铝钢是今后解决高温重油部位腐蚀的主要途径。虽目前渗铝钢在生产、质量、品种、制造加工及试验研究中存在一些问题，但只要通过努力，改进工艺，深入进行试验研究工作，必将逐一克服。使国产的渗铝钢材在我国国民经济建设中发挥更大的作用。

解决高温重油部位腐蚀的措施综合如下：

- ①高温重油管线可采用渗铝碳钢管。
- ②加热炉管可采用Cr 5 Mo管或用15Al3MoWTi管，渗铝管。
- ③换热器管束使用渗铝碳钢管。
- ④高温热油泵的关键部件采用含13%以上的镍、铬合金钢。
- ⑤塔盘及塔内构件采用低合金钢或渗铝钢，螺栓等紧固件可采用不锈钢。
- ⑥塔体腐蚀严重部位衬O Cr13钢板，有些部位可以试验喷铝。

今年三月在我厂召开“炼制含硫原油加工技术座谈会”订的並得到燃化部批准的我厂新建900毫米²，1000吨/年渗铝设施为我厂和茂名、南京、荆门等兄弟炼厂服务，让我们携手并进，为渗铝钢在炼厂开花、结果做出更大贡献。

由于我们做的工作不多，经验不足，缺乏严肃的科学态度，文中定有许多不妥或错误，恳望各兄弟单位给予批评指正。

15Al3MoWTi无铬抗硫耐蚀钢

钢铁研究院

一、前言

15Al3MoWTi是我国创造的无铬抗硫耐蚀钢。它在石油炼厂高温重油部位，具有良好的抗硫、抗氧化性能，可取代Cr5Mo钢用于加热炉管材料，亦可作为塔内构件及塔体材料。

对该钢进行了使用签定，并建成了全部采用15Al3MoWTi炉管、年处理量300万吨原油的减压加热炉。在炼油工业上，我国首次使用了铝钢炉管，打破了加热炉管一直沿用Cr5Mo钢的局面。

几年来，该钢生产了近千吨板材、管材、列入YB237—70炉管部颁试行标准。

该钢研制成功投产使用，是我国冶金、石油战线工人阶级、革命干部和技术人员认真学习贯彻《鞍钢宪法》，坚决落实毛主席“备战、备荒、为人民”战略方针的伟大胜利；为我国石油工业发展起了促进作用；这是对叛徒、内奸、工贼刘少奇一类骗子所贩卖的“爬行主义”、“洋奴哲学”的有力批判，这是无产阶级文化大革命的又一成果，是毛泽东思想的伟大胜利。

二、化学成分设计

毛主席教导我们：“分析的方法就是辩证的方法。所谓分析，就是分析事物的矛盾。不熟悉生活，对于所论的矛盾不真正了解，就不可能有中肯的分析。”钢的化学成分是根据炼厂工艺条件并通过反复实践而逐步确定的。

炼厂设备腐蚀主要是由硫化氢、活性硫及氯化氢在高温条件下引起的。原油经处理后，氯化氢腐蚀作用大为降低，因而对钢来说首要解决的是汽硫—硫化氢腐蚀以及氧化的问题。

为了解决这一问题，帝、修国家走的是铬钢和铬镍钢的道路，确定了Cr5Mo钢是加热炉管的理想材料，OCr13及18—8不锈钢成了塔器构件的典型材料。

为了贯彻毛主席“独立自主、自力更生”的战略方针，要发展炼油工业，就必须把设备所需材料，建立在自己资源基础上，研制具有我国风格的新钢种。

众所周知，除铬以外，铝对提高钢的抗硫、抗氧化性具有突出的优越性。然而在铁铝合金中，当铝 $>1\%$ 已使钢的奥氏体区封闭，钢的晶粒也因铝含量增高而显著粗大，钢的脆性转变温度也急剧提高。虽然国外早想用铁铝合金作为耐蚀结构材料，但至今仍未解决。例如法国的APS系统抗硫钢种，为避免脆化，铝均控制在 $0.5\sim 1.4\%$ 以下，钢的耐蚀性仍靠加入 $2\sim 6\%$ 的铬来提高。

遵照毛主席的教导，“在战略上我们要藐视一切敌人，在战术上我们要重视一切敌人。”所以，我们首先应当批判“铝钢无用”的概念，但还要认真分析铝使钢脆化的特定条件。

为确定适应耐蚀要求的铝含量，首先在炼厂典型部位上，比较了铝钢及铬钢的耐蚀性。实践表明，钢中含 $\sim 3\%$ 铝已具有较好的耐蚀性（见表1）同时也反映了钢的冲击韧性太低，已影响了使用（见表2）。

表 1

试验钢种	试验部位	腐蚀率,毫米/年
A13Mo	常压塔进料	0.0167
A15Mo	"	0.0066
Cr5Mo	"	0.0455
G-3 碳钢	热裂化分馏塔底	> 3
A13Mo	"	0.143
A15Mo	"	0.0965

表 2

试验钢种	处理制度	σ_n 公斤/毫米 ²	δ_5 %	ψ %	σ_K 公斤·米/厘米 ²
A13Mo	800°C 1小时	55.6	22.0	69.8	0.6
	空冷	54.9	25.0	71.8	1.0
A15Mo	850°C 1小时	62.2	26.6	65.2	0.6
	空冷	62.7	28.1	69.3	0.6

因此，矛盾就集中在如何改善 $\sim 3\%$ Al钢的脆性上。

在分析铁铝合金脆性问题时，有的文献提到含 2% Al已使钢脆性转变温度迅速提高，Al超过 3% 的合金在室温均是脆的；还有的文献认为在 $3\sim 4\%$ Al钢中C、N和S若以游离状态存在时，则能同铝形成复化合物，这是脆性的原因。用一分为二的观点分析这些结论，这仅反映了单一铁素体的条件下，铁、铝以及铝和碳、硫、氮相互作用的结果，但决不能认为在组织状态改变的条件下，也会得出同样结论。

因此，不改变 3% Al钢单一铁素体的组织状态，看来改善钢的脆性是困难的。所以使钢除铁素体组织外，还生成部份珠光体—索氏体组织，并细化铁素体晶粒，这样就可能提高钢耐冲击变形的能力，改善单一铁素体组织的不利状态。为此在原拟A13Mo钢的基础上，

提高碳含量，使钢在碳锰作用下，在高温时形成部分奥氏体，这样不仅抑制了高温时铁素体晶粒长大，而且由于奥氏体分解产物一珠光体—索氏体的存在，也就改变了单一铁素体的晶界状态。考虑钛是碳、氮化物强烈形成元素，形成碳（氮）化物可细化晶粒能进一步改善韧性，并防止石墨化，所以在钢中加入了0.2~0.4%Ti。

为使钢具有一定热强性，分别加入0.5%钨及钼，以发挥钨钼提高热强性的复合作用。

因此，拟定了改善Al3Mo钢脆性的化学成分（表3），并进一步考验了有关性能数据。

化 学 成 分（%）

表 3

试 验 钢 种	C	Si	Mn	Al	Mo	W	Ti	P,S
15Al3MoWTi	0.13~0.18	≤0.5	1.5~2.0	3	0.5	0.5	0.2~0.4	≤0.035
Al3Mo	0.05	0.03	1~1.5	3	0.5			

表 4

试 验 钢 种	处 理 制 度	σ_b 公斤/毫米 ²	σ_s 公斤/毫米 ²	δ %	ψ %	a_k 公斤·米/厘米 ²
15Al3MoWTi	850℃ 1 小时	56.9	—	30.1	50.9	3.5
	空 冷	56.4	—	30.9	58.4	4.1

从表4可以看出，调整了新成分，使钢获得了铁素体—索氏体双相组织。钢的冲击韧性较Al3Mo有了明显提高。为确定铝含量的合理区间，还对比了Al含量对钢冲击韧性及耐腐蚀性的影响（见表5、图1）。

试验表明，2.2~2.8%Al钢具有较好综合性能。如表6所示，加入钨钼对提高钢的高温强度有着良好作用。

表 5

钢 种	焦化分馏塔底腐蚀率 毫米/年
15Al2.7MoWTi	0.349
15Al2.2MoWTi	0.467
15Al1.7MoWTi	0.609
Cr5Mo	0.316

同时研究了碳含量的影响。碳含量过高（>0.2%）对钢的塑性及焊后冷弯不利。碳含量过低（<0.1%），则会对钢脆性改善带来影响。并考虑冶炼工艺可能性。将碳含量定为0.13~0.18%是合适的。试验还表

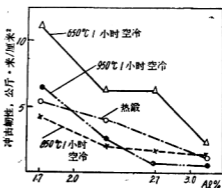


图 1 不同铝含量的钢的冲击韧性

明，配合必要的Mn含量对改善钢的脆性十分重要（如表7图2、3所示）。

表6

钢种	试验温度 °C	σ 公斤/毫米 ²	$\sigma_{0.2}$ 公斤/毫米 ²	δ %	ψ %
15Al3MoWTi	650	38.0 38.4	35.4 35.6	25 26	64.5 67.5
15Al3Ti	v	31.0	29.0	35	86

表7

编号	C	Si	Mn	Mo	W	Ti	Al	公斤·米/厘米 ²
S ₁	0.18	0.11	1.63	0.49	0.45	0.36	2.75	14.5~15.9
S ₂	0.18	0.11	0.58	0.44	0.48	0.32	2.43	2.0~11.3



图2 S1 (高Mn) 状态, ×500



图3 S2 (低Mn) 状态, ×500

根据反复实践，确定了15Al3MoWTi钢的化学成分，见表8。

表8

C	Si	Mn	Mo	W	Al	Ti	P, S
0.13~0.18	≤0.5	1.5~2.0	0.4~0.6	0.4~0.6	2.2~2.8	0.2~0.4	≤0.035

三、钢的主要性能

1. 热处理制度选择及成品机械性能：15Al3MoWTi钢在高温时具有铁素体加奥氏体两相组织。冷却时奥氏体则发生转变，转变产物之显微硬度高于基体（如图4所示）。钢经750°C回火后，其组织为铁素体加索氏体（图5）。

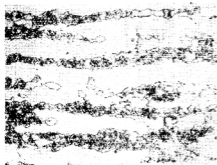


图4 $\phi 152 \times 8$ 毫米管材1100°C水冷， $\times 500$ 显微硬度：基体262公斤/毫米²，转变产物593公斤/毫米²



图5 $\phi 152 \times 8$ 毫米管材热后750°C $\times 3$ 小时空冷， $\times 500$

如图6所示，钢在750°C左右处理具有较好的冲击韧性。

保温时间对钢的塑性十分重要。对较薄板材，保温30~40分即可（表9）。但对厚板来说，为使组织均匀，保温时间须延长为2~3小时。对于要求冷胀接的加热炉管而言，保温时间非常关键，时间太短对炉管冷变形十分不利（表10）。虽然冷加工管材组织破碎程度较大，但为消除应力均匀组织，使钢具有较好塑性，保温时间以2小时左右为宜（图7）

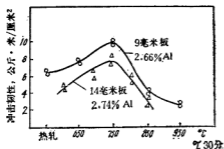


图6 处理温度对15Al₃MoWTi冲击韧性的影响

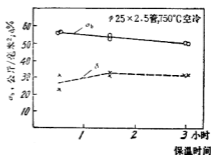


图7 保温时间对性能的影响

表9

状 态	σ_b , 公斤/毫米 ²		σ_s , 公斤/毫米 ²		δ , %	
	热 轧	69	69	55	53.5	19
750°C 10分空冷	67.5	69.5	48.5	49.5	23.5	22.0
750°C 40分空冷	66.5	66.5	48.5	48.5	26	25.5

注：材料为9毫米板材，炉号6—534。

表10

炉号	处理制度	σ_b , 公斤/毫米 ²		σ_s , 公斤/毫米 ²		δ_5 , %	ψ , %	压扁	扩口
45154 ($\phi 159 \times 8$) 管 材	750°C	71.5	55.5	14.5	31	不合格	不合格		
	40分空冷	71.5	53.5	15.5	28	"	"		
	750°C 2.5小时	58.5	47.0	22.0	50.5	合格	合格		
	空 冷	59.5	47.0	24.0	54.5	"	"		

15A13MoWTi钢成品机械性能列举如表11所示。钢种还具有较好的低温韧性(图8)及高温力学性能(图9、10、11)。而且在高温时效后,钢亦未出现石墨化及明显脆化现象(表12)。

表11

炉号	成品尺寸 毫米	σ_b , 公斤/毫米 ²		δ , %		a_k , 公斤·米/厘米 ²		冷弯 d = 2a	扩口
		纵向	横向	纵向	横向	纵向	横向		
6-534	6×860×1600	—	71	—	13.0	—	6.6	/	
			68		15.0		8.8		
6-534	"	64.5	69	20.5	15.0	11.5	10.0	180°C 不裂	
		65.0	68	19.5	16.0	10.5	12.5		
6-573	"	69.0	69	15.5	14.5	10.0	10.0	"	
		68.5	73	17.0	14.5	9.4			
3-889	"	67.0	70	19.0	15.5	7.8	6.4	"	
		65.5	71.5	22.5	14.5	7.6	7.2		
4-946	5×1600×4600	63.5	66.5	24.5	17.0	7.3	8.3	"	
		64.0	64.5	26.5	20.0	7.0	7.5		
45153	$\phi 102 \times 10$	57.5	—	27.0	—	—	—	—	合格
		55.0		23.0					
45154	"	61.5	—	28.0	—	—	—	—	"
		58.5		30.0					
10500	$\phi 152 \times 8$	60.0	—	26.0	—	—	—	—	合格
		59.0		29.5					
10501	"	58.0	—	26.5	—	—	—	—	"
		56.5		29.5					

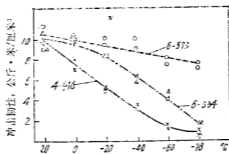


图 8 15Al₃MoWTi 低温转变曲线

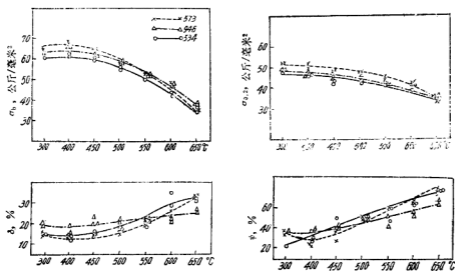


图 9 15Al₃MoWTi 高温机械性能

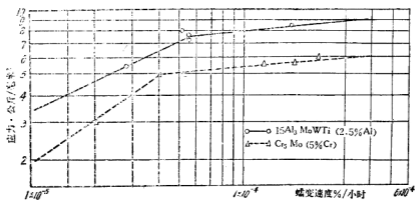


图 10 15Al₃MoWTi 和 Cr₃Mo 在 540°C 时的蠕变性能

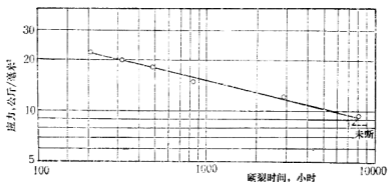


图11 15Al3MoWTi持久强度 (550°C, 含Al2.66%)

15Al3MoWTi, 866小时时效后的冲击韧性(公斤·米/厘米²)

表12

炉号	时效温度					
	450°C		550°C		650°C	
6-534	9.0	9.0	7.3	8.1	10.4	10.2
6-573	9.0	8.0	8.2	8.9	9.7	9.5
4-946	7.5	7.1	7.4	7.2	10.2	9.7

2. 耐蚀性能及抗氧化性能: 该钢在炼厂高温重油及低温S-H₂S腐蚀部位具有良好耐蚀性。在高温含硫介质中, 其耐蚀能力则更为突出。挂片试验证明, 其耐蚀性比碳钢好10~52倍(表13)。

试验结果还表明, 15Al3MoWTi钢较Cr₅Mo钢的抗氧化性能相近或为高(表14)。

表13

油品硫、盐含量	裂化分馏塔底		焦化分馏塔底		常压蒸馏塔顶			注
	G-3	15Al3 MoWTi	G-3	15Al3 MoWTi	0Cr13	G-3	15Al3 MoWTi	
50.6~0.8%	>3.087	0.0568	1.5239	0.2970	—	—	—	
含盐222~	>2.705	0.0555	1.1253	0.2925	—	—	—	
1080毫克/升	>2.710	0.0565	1.2235	0.3099	—	—	—	
54.8~5.8%	4.95	0.462	—	—	0.48	0.286	0.225	0Cr13为设备实际腐蚀率
含盐282~430毫克/升	—	—	—	—	1.57	2.55	0.225	此为未脱盐条件下之腐蚀率

试验时间100小时, 氧化增重率(克/米².小时)

表14

钢 种	炉 号	600℃	700℃	主 要 元 素					
				C	Al	Mo	W	Ti	Cr
15Al3MoWTi	4—946	0.229	0.745	0.16	2.9	0.54	0.48	0.32	—
		0.221	0.847						
		0.224	0.794						
"	6—543	0.345	0.828	0.16	2.66	0.49	0.51	0.28	—
		0.279	1.313						
15Al3MoWTi	45153	0.346	1.239	0.19	2.65	0.50	0.53	0.30	—
		0.307	1.172						
		0.342	1.287						
Cr5Mo		0.2093	1.711	0.1	—	0.5	—	—	5.0
		0.0899	1.675						
		0.0827	1.574						
"	进 口 (日本)	0.0109	1.628						
		0.00634	1.356						
		0.00362	1.600						

3. 焊接性能: 焊接试验及设备制造实践证明, 15Al3MoWTi钢的焊接接头性能完全可以满足生产需要。

用于焦化加热炉的15Al3MoWTi炉管, 采用25—13铬镍焊条焊接, 经两年生产使用, 各项性能良好。

板材以“结506”焊条焊接, 制成了减压汽提塔, 已投产使用一年多, 现仍正常使用。

此外, ××炼油厂的减压加热炉的15Al3MoWTi炉管均采用了25—13铬镍焊条, 常压炉出口采用“Fe-Al-Mn”焊条(上海焊条厂生产, 其成分为(%): C 0.14, Si 0.31, Mn 22.98, Al 14.17, S 0.009, P 0.014), 投产已一年多, 至今情况良好。

当前, 15Al3MoWTi炉管焊接主要采用25—13型(奥302或307)焊条和“Fe-Al-Mn”焊条。焊后不需进行热处理。为节约Cr、Ni, 应积极采用Fe-Al-Mn焊条。

在条件允许时, 可采用Cr-Mo焊条(抗腐—21)。为提高接头塑性, 焊后务须热处理(650~750℃炉冷)才能基本适应压力容器的要求。

各种焊条焊后的机械性能列于表15、16、17。

φ152×8 管材

表15

焊 条	焊 后			焊后650℃, 3小时, 炉冷		
	熔 合 线 a_k (公斤·米/厘米 ²)	σ_b (公斤/毫米 ²)	冷弯	熔 合 线 a_k (公斤·米/厘米 ²)	σ_b (公斤/毫米 ²)	冷弯
Cr2Mo	2.5	60.0	96°	3.0	60.2	180°
	2.25	61.2	96°	6.0	57.4	180°
25—13	6.75	60.0	180°	6.5	57.1	180°
	10.75	60.0	180° 96°	2.0	57.1	180°
2FeAlMn	3.0	56.1	180°	6.5	56.1	52℃ (焊缝有缺陷)
	4.75	60.0		2.5	57.1	
4FeAlMn	3.0	60.0	180°	7.0	56.1	180°
	8.75	61.2	180°	5.0	56.1	

φ152×8 管材焊后时效处理

表16

焊 条	焊后650℃, 3小时炉冷+550℃, 100小时炉冷				焊后750℃, 3小时炉冷+550℃, 100小时炉冷			
	室 温 a_k (公斤·米/厘米 ²)		550℃ a_k (公斤·米/厘米 ²)		室 温 a_k (公斤·米/厘米 ²)		550℃ a_k (公斤·米/厘米 ²)	
	焊 缝	熔合线	焊 缝	熔合线	焊 缝	熔合线	焊 缝	熔合线
Cr5Mo	7.75	2.5	5.75	5.5	13.0	2.25	6.75	6.5
	8.5	2.25	6.25	7.0	13.0	2.5	7.5	7.5
	9.0	3.75	7.0	7.25	14.5	7.0	9.0	8.5
25—13	7.75	3.0	7.25	5.5	8.0	6.5	6.5	4.25
	8.0	5.75	7.5	7.0	9.5	9.75	6.5	5.5
	8.5	7.25	7.5	9.25	10.0	10.0	7.0	6.0
2FeAlMn	—	—	—	—	5.0	2.0	6.75	5.5
					6.5	2.5	10.0	5.5
					11.0	3.5	10.5	5.75
4FeAlMn	5.0	2.25	7.5	4.0				
	8.0	2.5	8.75	5.75				
	8.0	3.0	11.75	6.0				

14毫米板材焊后力学性能

表17

焊条	σ_n 公斤/毫米 ²		熔合线冲击韧性, a_k 公斤·米/厘米 ²			焊缝冲击韧性, a_1 公斤·米/厘米 ²			冷弯
Tu—55J	60.1	60.1	5.9	6.17	6.3	19.6	19.4	20.7	180°
#	61.0	61.0	5.42	5.57	3.08	17.9	18.8	19.0	#

注: 焊接电流为135~145安培。

为防止过热, 焊接时应采用直流反极, 焊接电流不宜过大, 层间温度为室温。

4. 物理性能: 铜的物理性能列于表18、19、20。

导 热 系 数

表18

试验温度, °C	100	200	300	400	500	600	700
导热系数 卡/厘米·秒·度	0.038	0.050	0.056	0.059	0.060	0.060	0.058

线 膨 胀 系 数 $\alpha \times 10^6$ (毫米/毫米·°C)

表19

温度, °C	<100	200	300	350	400	450	500	550	600	700
$\alpha \times 10^6$	12.0	12.9	13.3	13.5	13.7	13.9	14.0	14.1	14.1	14.1

弹 性 模 量

表20

温 度 °C	10	100	200	300	400	500	600	700
$E \times 10^3$ (公斤/毫米 ²)	22.88	21.68	19.54	18.60	17.62	16.19	15.86	15.19
$G \times 10^3$ (公斤/毫米 ²)	8.88	8.46	7.86	7.54	7.31	7.02	6.57	6.18
μ	0.29	0.28	0.24	0.23	0.21	0.20	0.21	0.23

E——弹性模量($\times 10^3$ 公斤/毫米²)。G——切变模量($\times 10^3$ 公斤/毫米²)。 μ ——泊桑比。

四、钢种推广及使用

15Al3MoWTi钢具有良好的冷作、热作、切割、卷筒、焊接、冷冲、冷胀接等工艺性能, 可以制造塔器及构件。

用15Al3MoWTi制成的塔器、构件, 使用情况亦较良好。如某炼厂裂化分馏塔塔底塔板, 过去使用碳钢腐蚀率 > 3 毫米/年, 使用一周期(半年)就需更换。而改用15Al3MoWTi塔板后, 已应用近三年, 至今几乎未受腐蚀。该钢还建成了一座减压汽提塔(1.8 \times 24.46米), 投产已近三年, 经三次检查均未发现问题, 情况一直良好(如图12)。

某炼油厂及某石油化工厂的裂化、焦化加热炉中也相继试用了15Al3MoWTi炉管。使用结果说明在耐蚀及热强性方面均比苏修进口的Cr5Mo为好(如图13所示)。金相观察发现Cr5Mo的氧化是沿晶间进行的,而15Al3MoWTi则为均匀氧化,所以Cr5Mo的氧化皮较易剥落(如图14、15)。使用两年后,两种炉管的弯曲度亦有较大差别。在3米跨距内Cr₅Mo炉管下垂20毫米,15Al3MoWTi仅为8毫米。15Al3MoWTi亦具有较好的胀管性能。炉管经750℃ 2.5小时处理后胀管率达10%,超过了一般胀管率4~8%的要求。



图 12 低压汽提塔外观



图13 a: 苏联X5M管, 使用2年壁厚减薄3毫米
b: 15Al3MoWTi管, 使用2年壁厚减薄1.4毫米

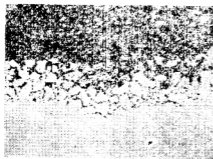


图 14 苏联Cr₅Mo炉管管外表面组织



图 15 15Al₃MoWTi炉管管外表面组织

五、问题讨论

毛主席教导我们说：“我们看事情必须要看它的实质，而把它的现象只看作入门的向

导，一进了门就要抓住它的实质，这才是可靠的科学的分析方法。”

通过15Al3MoWTi钢的研究试用实践，说明了用铝作为耐蚀耐热结构钢种的主要元素，在一定条件下，不仅可行而且胜过了铬钢，关键是铝钢有其内在的特点，看我们如何在实践中加以运用；实践也告诉我们，钢种虽然研试成功，但还有许多不完善的地方，所以对于本质问题的了解，还要靠不断总结不断实践，才可能有较深入的了解。这里仅将所碰到较为突出的几个问题，进行分析比较，以作为深入实践的入门向导。

1.关于15Al3MoWTi钢脆性转变的因素分析：众所周知，当钢中含Al超过1%，随铝含量提高，钢的室温脆性亦显著增加。试验钢种表明，含Al3、5%的钢种冲击韧性还不到1公斤·米/厘米²，5%Al钢种制成的钢板在冷剪时，就出现了崩裂现象。钢种经过电渣重熔及电子轰击炉重熔，钢的脆性亦未转变，冲击韧性仍在1公斤·米/厘米²以下。实践说明不适当改变钢的组织状态而仅从提高钢的纯度来改变脆性是不够的。

实践证实钢中存在有~3%Al的条件下，改变单一粗大铁素体的组织状态为双相组织，对改善钢的脆性显示了有利影响。

为了分析改善钢种脆性的各种因素的影响，又对钢的元素作用及工艺条件作了比较。

为此测定了钢中元素的分布情况。微区分析结果表明，元素在铁素体基体以及析出相中的分布是不一样的；Ti主要分布晶粒边界形成了TiC相，W基本上熔入了基体，而在析出相中仅有少量，Mo较大量地分布于基体而有部分在析出相，Al、Mn则分布比较均匀，基体和析出相含量基本接近。经鉴定钢中除TiC外，还有M₂₃C₆及Mo₂C碳化物相，M₂₃C₆则为W、Mo、Fe、C的复合碳化物。从Ti、W、Mo与C结合能力及碳化物类型分析，看来Ti的作用更为突出，对细化组织、转变脆性可能具有一定有利影响。有的文献也叙述了Ti对改善铝钢脆性有利作用的看法。而W、Mo的作用可能在高温强度方面更为主要。

为了比较TiC与高温奥氏体分解产物对改善脆性的影响，在钢中去掉W、Mo情况下，比较高、低Mn含量对改善脆性的影响（表21）。

由此可见，钢中不含W、Mo对 a_k 值影响不大，而Mn含量对钢的脆性改善是有更显著的影响。由于TiC较W、Mo碳化物高温时更为稳定，可能在抑制钢种高温过热敏感性有一定有利作用。



图16 采用15Al3MoWTi炉管减压加热炉外貌(直径9.6米,高45米)

表21

钢 种	C	Si	Mn	Al	Ti	状 态	冲击韧性
15Al3Ti	0.19	0.47	1.98	3.00	0.37	750°C	18.64
						0.5°正火	18.65
15Al3Ti	0.18	0.41	0.53	3.50	0.35	750°C	1.35
						0.5°正火	1.04

在形成高温奥氏体方面，碳的作用也十分重要，从试验钢种Al3Mo的成分也可看出，尽管钢中含Mn量为1.4%，但于钢中碳含量仅为0.045%，影响了高温奥氏体生成，钢种仍为单一的铁素体相， a_k 值仍在1公斤·米/厘米²以下。

实践也证实钢中Al、Mn、C含量对钢的脆性转变有着相互影响，在Al较高(5.15%)时，尽管碳含量为0.3%、Mn含量为3.21%，仍然扭转不了Al对脆性的不利影响，只有在组织中形成大量稳定的奥氏体的情况下，才扭转Al对脆性的不利影响(见表22)。

表22

钢 种	C	Si	Mn	Al	Mo	W	Ti	状态	a_k
30Al3MoWTi	0.3	0.33	2.96	3.48	0.57	0.50	0.27	650°C 正火	11.0 6.6
30Al4MoWTi	0.3	0.36	3.21	5.15	0.62	0.61	0.33	"	0.63 0.63
Al5Mn14Ti	0.46	0.78	14.8	5.79	—	—	0.35	1100°C 水淬	19.4 22.2

除了元素对双相生成有影响以外，加工条件和热处理状态也对钢转变脆性、提高韧性、塑性十分关键。基本的规律是加工程度愈大，组织破碎的愈均匀、愈细，在充分消除加工应力条件下，则可充分发挥双相组织对转变脆性的优越作用。实践证明：大生产条件下之冲击韧性均大大超过了试验室条件下所得结果；由钢锭开坯方式不同，对钢锭组织破碎、分布有所差异，所以直接轧制开坯的钢板则优于锻造开坯钢板的冲击韧性；热轧钢管则较钢板加工应力为大，所以在同样热处理温度下，钢管则须要充分的保温时间，可以保证钢管的室温塑性。

2.关于提高15Al3MoWTi钢纯度及钢锭表面质量的因素分析，从生产和使用的实践中，使我们看到钢的纯度和表面质量对钢材质量、设备制造影响很大；钢锭表面质量不良则在钢材表面上出现了结疤和裂纹，在容器制造中就发现了钢板由于夹杂造成的分层现象；在钢管冷胀接时，夹杂也易于出现表面开裂现象，所以不认真解决钢的纯度及表面问题，就会给生产及使用带来困难。

为了分析各种因素对钢纯度的影响，以三炉钢的冶炼工艺及一些分析数据进行比较。

首先比较了三炉脱氧情况，分析结果说明三炉脱氧情况均较好，渣中FeO含量均低于0.4%，脱氧程度也基本一致。从铝钛烧损来看三炉的差别较大，铝的烧损分别为7%、15%和11%，钛的烧损仅铝烧损最大的那一炉比较突出，为11%，另两炉均没烧损。为了进一步弄清夹杂总量与铝、钛烧损的关系，又分析了钢的夹杂总含量，结果表明：铝钛烧损率

并不一定和钢的夹杂量成正比，铝钎烧损最大的那一炉反而钢中夹杂量最少。因此，在这看来是矛盾的现象中，又分析了三炉氧化沸腾情况，终于发现了问题的关键：夹杂最少的那炉钢正是脱碳量最大，脱碳速度最高、出钢温度最高且钢水粘度最小的那一炉。所以从上述情况告诉我们：铝钎烧损大固然对钢的纯度有所影响，而提高钢的纯度的关键，还是钢的温度，正是由于氧化期脱碳沸腾好，所以为钢水高温提供了前提条件，在高温下虽然铝钎烧损有所增加，但由于铝钎烧损又进一步提高了钢水温度，对钢的流动性带来了有利影响，利于夹杂上浮，故使钢的纯度相应提高、钢锭表面也有所改善（见表23）。

表23

炉号	脱碳沸腾情况			加Al前 渣中Feo %	烧损情况		出钢温度 ℃	钢中夹杂 总量%
	脱碳量 %	沸腾时间 分	脱碳速度 %/分		Al, %	Ti, %		
6—534	0.595	24	0.0245	0.37	7	—	1574 (包中)	0.019
6—573	0.638	15	0.0425	0.40	15	11%	1575 (扒还原渣前)	0.010
3—889	0.299	18	0.0158	0.40	11	—		0.030

从改善钢锭表面的因素来看，保持钢水高温也是非常重要。钢水温度高，钢的流动性就会相应提高，这样在熔渣温度高、锭模温度高的条件下，为提高注速创造了条件，这样就大大缩短了钢水与空气接触的时间，减少了钢水二次氧化与翻皮的危害性，改善了钢锭表面质量。

3.关于铝钢的可焊性问题，关于铝钢的可焊性在实践中还是一个新问题。正是由于铝钢具有很大的晶粒长大倾向，所以对焊后热影响区的组织及机械性能影响很大。国内实践经验证明：即便是含铝 $> 1\%$ 的铝钢，经焊接以后其接头熔合线附近的组织发生了较大的变化，在母材一侧，沿熔合线附近形成了程度不同的晶粒粗大的铁素体带，在铁素体晶内和晶界处，还分布有细小的脆性相，反映在性能上，使熔合线处的塑性及韧性降低；对含Al $\sim 3\%$ 的钢种来说这问题也更为突出。

从母材熔合线组织分析来看，除铁素体晶粒已显著长大外，熔合线上碳化物已趋聚集、消失，铁素体晶界上析出了少量针状碳化物，经显微硬度测定铁素体基体的硬度为HV206，而碳化物的硬度则为HV366，因此可以认为脆性相的产生及粗大铁素体组织的形成，是近焊区塑性韧性降低的重要原因。

由于碳是强烈的奥氏体形成元素，钛又是形成TiC并细化铁素体组织的重要元素，为了验证近焊区组织变化与碳、钛成分变化的关系，对近焊区母材的碳、钛含量进行了分析。

从表24数据可以看出：母材在熔合线附近很小的距离内碳含量已显著降低，而焊接电流愈大则碳含量降低梯度及深度愈大。看来，母材双相组织的消失，可能与碳含量降低有关；从焊缝金属及母材含碳量分析，正是由于焊缝金属碳含量低于母材，在焊接高温作用下，由于高温奥氏体的溶解以及TiC的消失，因而使碳朝较低碳的焊缝金属扩散并随着铁素体的晶粒长大，部份碳则重新聚集在铁素体晶粒边界，形成了高硬度的脆性相。因此，可以看出在

表24

焊接制度	分析部位	C, %	Ti, %
电流110 A	焊缝金属	0.088	0.14
"	距熔线 0.3毫米处	0.117	0.20
"	" 0.6毫米处	0.140	0.32
"	" 0.9毫米处	0.148	0.32
"	" 1.2毫米处	0.160	0.30
电流140 A	焊缝金属	0.078	0.10
"	距熔合线0.6毫米处	0.092	0.16
"	" 0.9毫米处	0.112	0.18
"	" 1.2毫米处	0.132	0.26
"	" 1.5毫米处	0.148	0.32
母材成分		0.18	0.32

保证焊缝熔合良好的前提下,降低热的影响对焊接接头的韧性及塑性有较好影响。不同单位能焊后的冲击韧性也说明这一点。在较低的热作用下,就获得了更高的焊后冲击韧性(表25)。

表25

开槽部位	不同单位能对焊后冲击韧性的影响			
	2220卡/厘米	3720卡/厘米	4580卡/厘米	6000卡/厘米
熔合线	10.0	7.5	4.5	7.3
	11.5公斤·米/厘米 ²	6.5 公斤·米/厘米 ²	8.0 公斤·米/厘米 ²	5.5 公斤·米/厘米 ²
熔合线外1毫米	11.0	8.25	7.5	6.5
	11.8公斤·米/厘米 ²	8.0 公斤·米/厘米 ²	8.0 公斤·米/厘米 ²	6.0 公斤·米/厘米 ²
熔合线外2毫米	11.2	7.3	8.0	9.0
	11.5公斤·米/厘米 ²	7.85公斤·米/厘米 ²	7.5 公斤·米/厘米 ²	7.85公斤·米/厘米 ²
熔合线外3毫米	12.0	9.5	7.5	8.5
	12.0公斤·米/厘米 ²	8.8 公斤·米/厘米 ²	8.0 公斤·米/厘米 ²	8.25公斤·米/厘米 ²

除了降低热作用以外,如果适当增加双相组织中奥氏体分解产物含量是否会抑制热作用的不利影响呢?这方面又比较了含碳较高的铝钢对焊后冲击韧性所带来的影响。试验结果表明:将C含量提高到0.3%,组织中奥氏体分解产物有所增长,热影响区的冲击韧性亦有所改善,熔合线附近的粗大铁素体区也趋减轻。唯钢的塑性也相应降低,看来与奥氏体分解产物有所增加,提高了变形阻力所致。所以提高碳含钒对焊后冲击有些好的作用,但给钢的焊

后冷弯变形带来不利影响。

在实际塔器制造过程中,对该钢来说焊后冷弯变形对制造工艺更为关键。所以解决焊接接头力学性能问题,不仅要改善母材的塑性韧性,还要注意改善焊缝金属的塑性及韧性。实践表明:采用Cr-Ni奥氏体—铁素体、Fe-Al-Mn奥氏体—铁素体焊条,或是Cr-Mo焊条焊后经过回火处理均可使焊后冷弯角度达到 180° ,可以满足使用要求。从压力容器制造规范要求考虑,对于含合金元素较多,强度较高的合金钢来说,焊后进行消除应力的热处理也是必不可少的,所以也没有给生产带来新的困难。

总之,含Al钢的焊接及组织、性能变化,在实践中还是个新问题,不少问题还待进一步探讨改善。

4.关于铝钢的耐蚀性:通过这段研试工作,对于铝钢耐蚀性的认识还是很不够,尤其涉及一些本质问题的分析还有待进一步探讨。

在炼油工业方面,铝对于提高钢的抗硫、抗氧化性有着比较有利的影响,尤其是在高温重油部位则铝的作用更为突出。从铝的含量来说,我们工作和其他兄弟单位能得到相似结果:Al<3%时,随Al含量增加耐蚀率提高较快,但>3%到5%Al钢的耐蚀能力并未显著增加。但是钢中又加入钼、钨、钛等元素以后,3%Al钢的耐蚀性又有所增加,看来铝、钼、钨、钛的综合作用,更有利于钢的阳极相转入钝态,形成较致密的腐蚀产物,从而提高了钢在高温重油部位抗硫腐蚀的有力作用。但是在低温 H_2S-H_2O-HCl 系统腐蚀部位,仅仅依靠Al的作用还是不够。而在该钢中添加Mo、Cu、Sn元素则显示了好的影响(表26)。

表26

部 位	15Al3MoWTi	15Al3MoCuSn
常压塔顶腐蚀率毫米/年	0.627	0.3172

看来,由于这些元素加入对控制阴极反应,形成致密的保护膜产生了有利作用。

在筛选钢种中也看到这样现象:铁素体组织的Al3Mo钢和Al5Mo钢相比,在高温部位钢的耐蚀能力比较接近,但钢中Al含量不变,提高了碳、锰含量,成为奥氏体钢时,钢的耐蚀能力又有增加。从这一现象可以看出,对于钢的耐蚀性的提高不仅要注意元素的影响,而组织的影响也十分重要(见表27)。对于这种现象的机理虽然我们认识还很不够,但是在影响钢的不锈钢也发现了有类似现象。看来耐蚀能力所以提高,可能是与铁素体比奥氏体组织中原子扩散速度较快以及奥氏体比铁素体对碳、氮等元素溶解度大、应力状态不同等因素有关。

表27

试 验 钢 种	裂化分馏塔底腐蚀率,毫米/年
Al3Mo	0.620
Al5Mo	0.462
Al5Mn14Ti	0.1526

关于铝与铬对抗硫抗氧化能力的影响,从炉管使用实践证明,铝的作用更为有利。从金相上观察分析看来,铝钢是均匀腐蚀,而铬钢则是沿晶界侵蚀成块剥落,这可能是铝与铬对抑制氧、硫原子扩散能力不同,且铝形成碳化物倾向较小等因素有关,因而表现在耐蚀能力及腐蚀方式上有所差别。

六、结 语

五年来工作实践证明,15Al3MoWTi钢所以能从无到有,从研制到成千吨钢材的生产,以及成套设备的制造、使用,这是由于正确贯彻执行毛主席革命路线的结果,是不断与修正主义科研路线及种种错误思想斗争的结果。

首先我们根据石油工业发展的迫切需要,把结合国情资源,立足于国内作为新钢种研制的基本出发点,从而为新钢种的推广使用创造了有利条件。

在研制过程中,我们遵照毛主席的哲学思想,正确认识主客观的因素,大胆破除“洋人”解决抗硫材料的“铬钢定型论”和“铝钢无用论”,用“一分为二”的观点发挥铝钢抗蚀的有利因素,克服铝钢脆性的弱点,从而研制出这一经济适用、性能良好的新钢种。

在《鞍钢宪法》精神的指引下,新钢种研试一开始,我们就注意了科研、生产、使用相结合。组成以工人为主体,有革命技术人员、革命领导干部参加的三结合的研究力量,大搞群众运动,充分调动一切积极因素,狠抓大工业生产及使用实践,不断克服困难,从而保证了新钢种研试和大量生产的顺利进行,使之为我国石油工业的发展作出了一定的贡献。

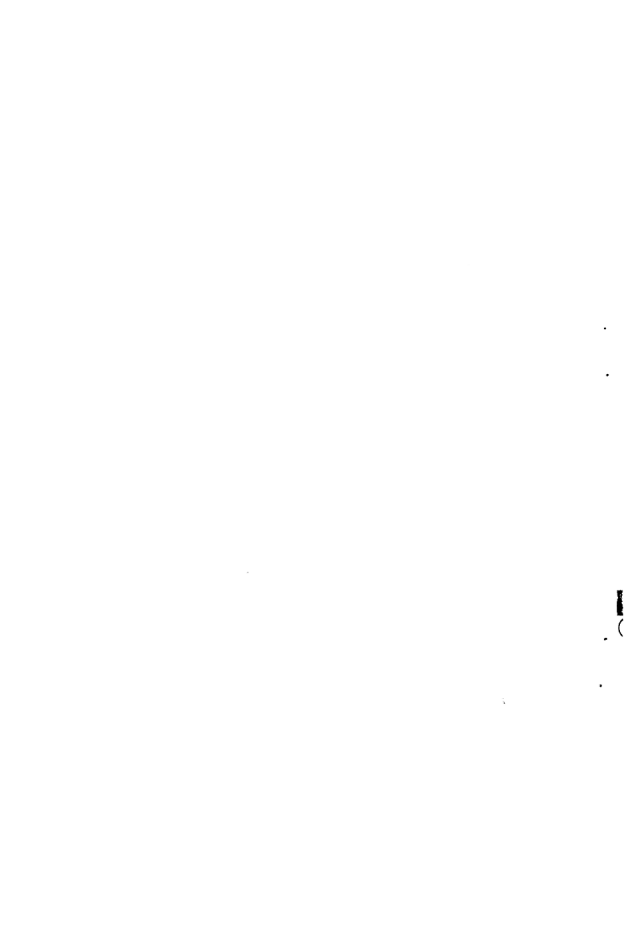
通过几年来的研试工作,对于15Al3MoWTi钢可得出以下结论:

1. 15Al3MoWTi钢在石油炼厂高温重油部位具有良好的耐蚀性;钢种还有较好的机械性能,因而在一定部位可取代铬钢和铬镍钢。

2. 新钢种工艺性能良好,能承受冷剪、冷冲、冷弯、热作、冷胀接、卷筒、焊接等工艺。可取代Cr5Mo钢制造石油炼厂加热炉炉管;亦可用于塔内构件;在一定条件下可用以制造塔体。

3. 15Al3MoWTi钢可以投入工业化大生产,能供应 $\phi 25 \times 2.5 \sim \phi 377 \times 14$ 毫米管材、1.75~14毫米厚板材及型材。

这项工作虽然取得了一定成绩,但很多工作做得还很深入,远远不能满足我国工业飞速发展的需要。钢种虽然已经研试成功,但还有不少弱点有待今后在实践中去完善。



腐 蚀 观 测 方 法

山东胜利炼油厂

为摸清炼制九二三含硫原油的腐蚀规律，几年来，我们做了一些腐蚀观测工作。采用的方法有：外观检查，工业挂片，塔顶冷凝水分析，电阻探针，超声波测厚和即将采用的探氢针。现分述如下：

一、外观检查的方法

外观检查应能直观地反映设备腐蚀的轻重程度，它可以判断设备的使用寿命，确定腐蚀的重点部位和类型，从而为采取各种防腐措施和制定检修计划提供依据。

在检查时，主要通过尺寸变化的测量，腐蚀产物的观察，用手锤普查管线等等方法，其中以尺寸变化的测量为主。同时也必须有其他方法相配合。如超声波测厚，无损探伤，腐蚀产物分析等。对于腐蚀严重的部位或部件应拍摄照片。

外观检查应引为重视的：一是经验的积累。二是检查记录的整理、综合乃至建立档案。

二、用工业挂片观测腐蚀率的方法

把试片挂入各装置设备内部的各部位，计量前后重量的变化，能较真实地反映设备各部位的腐蚀速度。利用此方法还可以筛选耐腐蚀钢种。

(一)观测各部位的腐蚀率

最初我们在联合装置的各单元计二十二个部位进行了一次较为全面的挂片试验。由于许多部位腐蚀率较低，以后试验部位逐渐减少。自六九年开始挂片试验就集中在常压塔顶、减压塔底、焦化分馏塔集油箱和塔底、催化分馏塔一层塔盘等腐蚀较重的部位。至七二年五月止，取得了281个碳钢在各部位腐蚀率的数据。这些数据对摸清各部位的腐蚀情况是很有价值的。

(二)配合冶金部门筛选钢种

几年来,我们配合鞍钢、上钢、重钢、武钢等四个钢铁研究所、北京钢研院、上海一、三钢铁厂和上海电焊条厂等单位在我厂先后进行八次低合金钢挂片试验,试验了二百余种钢种,取得了五千多个试验数据。对筛选出来比较好的钢种,业已相继多次进行了工业性试验,有的已开始逐步扩大使用范围,如上104、15Al3MoWTi等。

(三)挂片探针的应用

由于挂片试验的时间较长(一个生产周期),为了不受生产周期长短的限制,我们制作了可伸缩挂片探针。不但低温部位可使用,而且在高温部位也可使用。为使试片腐蚀率趋于实际,我们试验时间一般在7~30天左右。

(四)挂片的处理

1. 试验前的处理步骤如下: 编号→打磨→丙酮或无水乙醇清洗→干燥→尺寸测量→称重→组装。

打磨作用为除去毛刺、修正平面,去掉一层表面,以消除各试片间表面原始状态的差异。打磨后的试片用丙酮、乙醇等溶剂清洗并在空气中干燥。若试片不马上称重,应放入干燥瓶中干燥。称重后试片立即组装。

组装时挂片间绝缘用 ϕ 外9.5/ ϕ 内4.5 \times 12(长)瓷环,挂片与 ϕ 2.8~ ϕ 3不锈钢丝绝缘用 ϕ 外6.5/ ϕ 内3 \times 7.5(长)瓷环,两端用角钢固定于设备内部。

2. 试验后的处理

取出挂片后,应除去其表面腐蚀产物,方法有机械法、化学法、电解法。

机械法包括擦、刮、刷等方法。

化学法最常用的是5%的盐酸水溶液清洗。一般要加入一定量的缓蚀剂。有时亦可视需要加热清洗,时间视腐蚀产物的附着程度而定。

我们采用电解法,效果较好。

溶液——5% H_2SO_4

阳极——碳棒

阴极——试片

电流密度——200毫安/厘米²

缓蚀剂——硫脲或二邻甲苯硫脲0.8克/升

时间——3分钟

温度——常温

(暴露在溶液中的导线和夹子等都涂漆)

实践证明,单一的处理方法不一定获得较好的效果。我们常常更多地采用机械法和化学法相结合的处理方法。

(五)挂片腐蚀率的计算

$$\text{腐蚀率} = \frac{24 \times 365}{1000} \times \frac{K_w}{r} \times 8.76 \times \frac{K_w}{r} \quad [\text{毫米/年}]$$

K_w ……腐蚀率〔克/米²·小时〕； r ……金属之重量〔克/厘米³〕

用上式计算腐蚀率，系假定全部腐蚀都是均匀的，而不存在局部腐蚀。

(六)关于如何提高实验精度的讨论

尽管挂片试验比较趋于实际，但仍存在一定的误差。其中有：试验仪器造成的误差，处理挂片损失少量完好金属而造成的误差，实验条件改变（如工艺条件改变）所造成的误差，材料间差异所造成的误差等等。

一般说来，重复试验次数愈多，结果愈可靠。

我们目前试验的结果常常分散性较大。如第五周期碳钢挂片的两组数据：

腐 蚀 率 毫 米 / 年	编 号	1	2	3	4	平 均
部 位						
常 压 塔 顶		0.5032	0.5014	0.4290	0.3440	0.4444
减 压 塔 底		0.5896	≈ 2.4	0.9730	1.620	0.9082

为了提高实验精度。我们有这样的几点看法：

- (1)每一钢种平行试验的数量最好有所增加。
- (2)挂片的尺寸最好适当加大。

(3)试验后挂片处理时，必然带走一定量的金属。用同样方法做“空白”试验，以校正试验结果。

(4)注意选择所指定部位最合适的位置，因各次位置的不同将造成很大误差。如常压分馏塔顶回流管下塔盘，七二年五月以前，南侧腐蚀率较高，北侧较低。

(七)推荐两种表示平均值可靠程度的方法

两种方法参见曹楚南编著的“腐蚀试验统计分析方法”一书和美国“烃加工”杂志1970年10月刊。两种方法除计算结果的平均值外，还要通过比较简单的计算程序来确定其真值的范围。

另外，挂片除均匀腐蚀外，尚有各种形式的局部腐蚀和内部腐蚀。对这类腐蚀应做文字说明

三、冷凝水分析

分馏塔顶冷凝水中含有某些腐蚀产物和腐蚀介质，对这些腐蚀产物和腐蚀介质进行定量分析，可以帮助我们判断该系统的腐蚀机理和腐蚀程度，因而它是腐蚀观测的一个极为重要的手段。

如分析常压塔顶冷凝水铁离子浓度，可以衡量常压塔顶系统的腐蚀程度(不是绝对的)。六八年七月两次冷凝水分析和电阻探针测定结果如下表：

日期	部位 项目 结果	常 顶 回 流 罐				常顶空冷器
		PH值	铁离子 毫克/升	氯离子 毫克/升	硫化氢 毫克/升	腐 蚀 率 MM/年
7月17日		4.1	11.6	236.62	2.94	1.12
7月29日		4.15	4.05	182.97	1.615	0.584

同时，冷凝水分析对于工艺性防腐措施的控制和效果测定，更是一个很好的手段。如测定PH值以控制注氨；测定氯离子浓度及铁离子浓度变化，可以判断原油脱盐和注碱的效果。

四、电阻探针测定腐蚀率

电阻探针是利用金属试片在腐蚀过程中截面积减小而电阻增大的基本原理制成的一种测定仪器。我厂开工初期，在兰州炼油厂同志的协助下，开始把它应用于生产装置。

电阻探针的特点在于测量时不必清除试片表面的腐蚀产物，也不必把试片从介质中取出来，因而可以在生产过程中直接地连续测定指定部位的腐蚀率和由于某些操作条件改变而引起的腐蚀变化。另一特点是它具有比较高的灵敏度，我们用QJ2型电桥改装的测定仪，它的灵敏度较高，即在0.1毫米/年的腐蚀率情况下，理论上经五个小时即可测出结果。

电阻探针测定的腐蚀率和实际腐蚀率是比较接近的。如六八年七月我们测常压塔顶空冷器腐蚀率为0.736~1.95毫米/年；检修时对空冷器钻孔检查，管束厚度用2.5毫米减至1.76~2.35毫米，腐蚀率为1—1.85毫米/年。

电阻探针与冷凝水分析一起是摸清低温轻油部位腐蚀和搞好工艺性防腐措施的不可缺少的观察手段。

我们在装置上共设了二十九个探针口，以备测定。

五、探 氢 针

在某些腐蚀介质和某些环境影响下,氢可作为原子进入金属,并在晶粒边界及晶格处必能有的缺陷中聚集成分子氢,产生内压力以致造成钢材的气泡和脆裂。探氢针就是一种利用薄壁金属测量氢渗透程度的仪器,薄壁金属一面接触腐蚀介质,一面贮存氢分子并计量其体积。

由于在我厂催化裂化稳定吸收系统已深受氢腐蚀的危害。某些系统如减压二级抽空冷凝冷却器在不注碱性水的情况下,也有氢腐蚀的迹象。因此,探氢针将和电阻探针一样成为腐蚀观测的重要手段。

为了防止氢浸蚀的危害。我们开始注水以洗去氧化物阻止渗透。国外有采用注空气措施或注蚀缓剂而比较有效地防止氢腐蚀。检验目前正在采用和即将采用的防腐措施,也需要探氢针的配合。

探氢针我们只在试验室内做了很短一段时间试验。为摸索探氢针在现场应用打下基础,腐蚀介质为氢渗透率较高的、不断被硫化氢饱和的0.5%醋酸水溶液。探头是一个厚为0.65毫米直径10毫米的碳钢管,中间插进金属圆棒,使试管和圆棒间有一很小的间隙,以利于集聚氢分子。试管后端用细管连接玻璃管液体压力计或压力表。试验证明,将这种结构的探针应用于现场是可行的。

六、超 声 波 测 厚

测量生产设备、管线等厚度变化,可以掌握设备、管线的实际腐蚀速度。

在检修开始时,对工艺管线、设备以及设备构件的测厚是一件大量而细致的工作。工艺管线的厚度测量是决定每次管线检修更换数量和制定下次检修管线更换数量的主要依据。因此,测量记录的整理,测量档案的建立也同样是一重要的工作。

开工前夕,我们搞了定点测厚工作。这对测定腐蚀率是有益的,但由于没有坚持继续进行此工作,给掌握设备、工艺管线的腐蚀率造成一定的损失,是应引以为戒的。

超声波测厚仪使用极其方便,但要想测厚数字准确,少出误差,少出故障,一旦出了故障能及时排除,就需要熟悉其原理和结构,使得测厚工作搞好,提供数字准确可靠。

测厚仪的使用温度为60℃,必须装置停工方可测量。由于我厂高温重油部位的腐蚀严重,故对高温测厚(装置不停工即可测量)要求较为迫切。一九七〇年,我们曾求助中国科学院和我厂电车间有关同志作过这方面的工作,但没有成功。问题的关键是压电晶体使用温度的限制。国外早就有用超声延迟线,固定水层冷却等方法来解决高温测厚问题。现有些国家如美国已有几种高温测厚的商品仪器,使用温度可达500℃以上。

七、今后的工作

在腐蚀观测方面,由于我们这几年没有组织专人负责,因而工作做的不多,成效不大。

随生产的日益发展，我们的工作必须在现有的水平上提高一步，必须向生产的深度和广度进军。

我们目前的腐蚀观测工作主要是围绕联合装置。特别是常减压系统。对于其它装置的腐蚀观测工作，还应立即开展，为采取相应的防腐措施打下基础。

现我们的几种腐蚀观测方法，有的还不成熟，有的较为陈旧，必须逐步改进，逐步摸索，使之在腐蚀观测工作方面更前进一步。

电阻腐蚀探针及其应用

兰州炼油厂

前 言

利用电阻的变化来测定金属腐蚀率的方法，不少国家的防腐工作者经过了几十年的研究，于1955年基本上解决了温度补偿的问题，制造了腐蚀探针，并且首先在炼油工业和某些实验室得到了应用，经过不断的改进，在六十年代已基本定型。除了在炼油工业继续得到广泛的应用之外，在其它工业部门也有不少应用，并在微生物腐蚀、应力腐蚀、晶间腐蚀、混凝土中钢筋腐蚀、有机填料的腐蚀、涂层下金属腐蚀等的研究中显示了独特的作用。

我国在六十年代中期，首先在炼油工业也开始研制及应用电阻腐蚀探针，这方面胜利炼油厂和南京石油化工厂做了不少的工作，积累了不少的经验，有关的几篇专题报导也已发表〔1、2、3〕。

电阻腐蚀探针是一种快速、灵敏、方便、可连续的测定腐蚀量的工具。其测定的腐蚀量一般说来只具有相对的意义。它的主要用途时：（1）在实验室和现场评定和检查缓蚀剂、中和剂及改变其它工艺因素的防腐效果；（2）评定各种金属材料在同一腐蚀环境中的耐蚀性；（3）各种特殊腐蚀环境的研究。由于炼厂防腐的主要手段是注缓蚀剂、注中和剂、脱盐、脱硫等改善环境的方法，因而电阻腐蚀探针首先在炼厂得到应用并直到现在在国内外炼厂中仍广泛应用着。

一、电阻腐蚀探针基本原理

金属试样在腐蚀过程中，因截面积减少而电阻增加（腐蚀产物的电导率趋向于零）。电阻腐蚀探针就是根据这一物理现象研制而成的。

金属试样腐蚀量与电阻变化的基本公式：

$$\frac{\Delta R}{R_0} = \frac{\Delta S}{S_0} = \frac{\Delta M}{M_0} \dots\dots\dots (1)$$

式中： $\Delta R = R_t - R_0$ $\Delta S = S_t - S_0$ $\Delta M = M_t - M_0$
 R_0 、 S_0 、 M_0 分别为金属试样的原始阻值，原始截面积及原始重量。
 R_t 、 S_t 、 M_t 分别为金属试样在某一测定时间的阻值、截面积及重量。
 金属试样腐蚀率的计算公式。（按均匀腐蚀的情况推导而出）

对线状试片：

$$C_{r1} = \frac{r_0}{t} \left(1 - \sqrt{1 - \frac{\Delta R}{R_0}} \right) \times 8760 \text{ (毫米/年)} \dots\dots\dots (2)$$

$$C_{G1} = \frac{r_0 \gamma}{t} \left(1 - \sqrt{1 - \frac{\Delta R}{R_0}} \right) \times 500 \text{ (克/米}^2\text{、小时)} \dots\dots\dots (3)$$

当 $\Delta R \ll r_0$ 时

$$C_{r1} = \frac{r_0 \Delta R}{R_0 t} \times 4380 \text{ (毫米/年)} \dots\dots\dots (4)$$

$$C_{G1} = \frac{r_0 \Delta R \gamma}{R_0 t} \times 500 \text{ (克/米}^2\text{、小时)} \dots\dots\dots (5)$$

式中：r 为金属丝原始半径（毫米）
 γ 为金属重度（克/厘米³）
 t 为腐蚀时间（小时）

对条状试片：（ $b \ll a$ ）

$$C_{r2} = \frac{b}{t} \cdot \frac{\Delta R}{R_0} \times 4380 \text{ (毫米/年)} \dots\dots\dots (6)$$

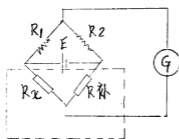
$$C_{G2} = \frac{b}{t} \cdot \frac{\Delta R}{R_0} \gamma \times 500 \text{ (克/米}^2\text{、小时)} \dots\dots\dots (7)$$

式中：a、b为试片原始宽，厚（毫米）
 γ 为金属重度（克/厘米³）
 t 为腐蚀时间（小时）

在不均匀腐蚀的情况下（如点蚀、晶间腐蚀等），应用上述公式会产生一定的误差。其中线状试片对点蚀较敏感，而条状与管状试片基本上可避免点蚀的影响。对晶间腐蚀线状、条状及管状试片都较敏感。测值高于均匀腐蚀的数值反应了晶间腐蚀的程度。当采用失重法测不均匀腐蚀时，实际上也不能很好的反映实际腐蚀情况，因此有人把失重法与电阻法联合使用，较合理地反映了不均匀腐蚀的情况〔4〕。

但是该方法主要是用作相对评定，所以不论什么腐蚀情况，在实用上一般来说完全可采用按均匀腐蚀所推导的计算公式。

电阻腐蚀探针由测定仪和探针两部分组成。测量的基本原理线路如图 1 所示：



虚线方框内为探针部分，其余为测定仪部分。

图—1

这是最普通的单臂电桥线路，E为电源，G为检流计， R_x 为被测试片， $R_{补}$ 为补偿试片（上有防腐涂料）。电桥平衡公式（检流计指零时）为：

$$\frac{R_{补}}{R_x} = \frac{R_1}{R_2} \dots\dots\dots (8)$$

测量的原理：在试样还未受腐蚀时线路按上式平衡。当 R_x 增加到 R_t 时，电桥的平衡被破坏，通过对不平衡电势或平衡点位移的测量，可以测得 $R_x/R_{补}$ 的数值。

按温度补偿原理：

$$(R_x)_t = (R_x)_0 (1 + \alpha_{腐}) (1 + \alpha_T T_x) \dots\dots\dots (9)$$

$$(R_{补})_t = (R_{补})_0 (1 + \alpha_T T_x) \dots\dots\dots (10)$$

式中： $(R_x)_0$ 、 $(R_{补})_0$ 为原始阻值

$(R_x)_t$ 为经腐蚀和温度波动后的阻值

$(R_{补})_t$ 为受温度波动后的阻值

$\alpha_{腐}$ 为腐蚀系数

α_T 为温度系数

T_x 为温度波动

由于 R_x 与 $R_{补}$ 在同一环境中，所以经温度波动后：

$$\begin{aligned} \frac{(R_x)_t}{(R_{补})_t} &= \frac{(R_x)_0 (1 + \alpha_{腐}) (1 + \alpha_T T_x)}{(R_{补})_0 (1 + \alpha_T T_x)} \\ &= \frac{(R_x)_0}{(R_{补})_0} (1 + \alpha_{腐}) \dots\dots\dots (11) \end{aligned}$$

由(11)可见温度波动的影响已消除，也即温度得到了补偿。所以温度补偿的条件只有两个：(1) α_T 相同，即 R_x 与 $R_{补}$ 材料相同；(2) T_x 相等，即 R_x 与 $R_{补}$ 受到同样的温度。温度补偿与 R_x 和 $R_{补}$ 的尺寸和形状基本无关。

$\Delta R/R_0$ 的计算：从公式(2)到(7)腐蚀率计算公式可知， $\Delta R/R$ 是我们测量应取得最

重要数据, $\Delta R/R_t$ 的计算公式为:

$$\frac{\Delta R}{R_t} = \frac{\frac{(R_x)_t}{(R_{补})_t} - \frac{(R_x)_0}{(R_{补})_0}}{\frac{(R_x)_t}{(R_{补})_t}} \dots\dots (12)$$

把(11)式代入(12)式得到:

$$\frac{\Delta R}{R_t} = \frac{(R_x)'_t - (R_x)_0}{(R_x)'_t} \dots\dots (13)$$

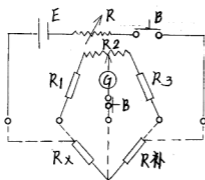
式中 $(R_x)'_t$ 为消除了温度影响的腐蚀试片纯因腐蚀而变化的阻值。

把获得的 $\Delta R/R$ 的数值代入相应的高蚀率计算公式, 这样我们就可计算出金属试片的腐蚀率。

二、测定仪表

测定仪表分为便携式和固定式两种。便携式主要用于现场测定, 固定式主要用于实验室测定, 但也可用于现场测定。

目前胜利炼油厂、南京石油化工厂和我厂所用的便携式测定仪表都是用单臂电桥或双臂电桥改装而成, 其基本线路仍为一惠斯顿单臂电桥。如图 2 就是我厂用凯尔文电桥改装测定线路:



图—2

图中: E 干电池 (1.5V)

R 可变电阻

B 开关

R_1, R_3 为比例电阻

R_2 为滑线电阻

R_2 的阻值一般为 0.1 左右, R_1, R_3 的阻值由下式确定:

$$\left. \begin{aligned} \frac{R_1 + r_{\text{滑}}}{R_2 + R_3 + r_{\text{滑}}} &= 1 \\ \frac{R_1 + R_2 + r_{\text{滑}}}{2R + r_{\text{滑}}} &= 3 \sim 5 \end{aligned} \right\} \dots\dots (14)$$

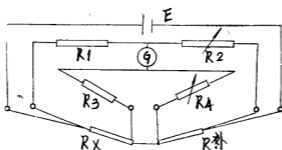
式中 r^* 为导线电阻

线路中加入比例电阻 R_1 与 R_2 的目的是为了有效的利用滑线刻度盘以提高其灵敏度。

在仪表上采用五个接头的目的是为了把连接导线都归入仪表线路内以提高其测量精度。

固定式仪表，我们在实验室中直接采用标准电阻外接的凯尔文电桥，其线路图如图3所示，

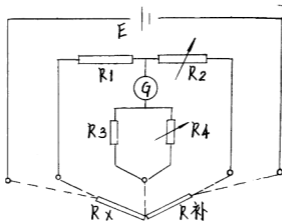
示，



图—3

该仪表的特点是测量的精度和灵敏度均较高。采用6个接点的线路可充分发挥凯尔文电桥测定小电阻的优越性。当上述线路采用5点接法，实质上又变成惠斯顿电桥，如图4所示，

示，



图—4

图4中 R_3 与 R_4 只不过变成检流计的附加电阻而已，没有起到双臂电桥的一个桥臂作用。

上述惠斯顿电桥和凯尔文电桥都不能作自动测量，最近我们在这方面作了一些工作，其线路如图5所示，

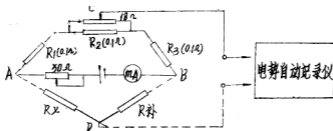


图5 线路图

图一线路实质上为一个不平衡单臂电桥。当 R_x 发生变化时，所产生的不平衡电势经电势自动记录仪放大和记录，记录按 $R_x/R_{补}$ 从1到3的量程进行刻度。由于电势作为腐蚀测量的函数，所以在自动测量的整个过程中必须保持桥路电流的恒定。其腐蚀率测量的灵敏度取决于：①不平衡电桥四个桥臂的阻值，当四个阻值相等其灵敏度最高；②桥路电流越大灵敏度越高，但电流过大会引起 R_x 与 $R_{补}$ 发热，反而造成误差或记录很不稳定的现象；③电势自动记录仪的灵敏度越高测量灵敏度也越高。

电势自动记录仪我们用XWP—003型自动平衡调节仪改装，主要是将原温度测量用的温度补偿电阻取消，改为不平衡电桥的调零之用，而原刻度范围电阻直接改做比例调节之用，以及重新标定刻度就成。用09表亦可改装，除了同003表一样改装外，还应去掉其中的稳压电源（因稳压电源并不稳定），改为1.5V干电池供电，并不用其标定机构，仪器内桥路电调调整由外桥路来调试，仪器必须接地以消除其干扰。

腐蚀自动测定仪的工作还只是开始，因此有待于进一步试验研究。

三、探针的构造

探针的构造根据使用条件的不同而有各种型式，基本上可分为实验室型和现场用型两种。结构上分为探头、连接导线及固定构件三部份。

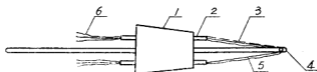


图6 试验用探针示意图

1.木塞 2.玻璃管 3.补偿试片 4.玻璃棒 5.试片 6.导线

现场用可伸缩电阻腐蚀探针构造参见资料〔3〕

探头是探针上最重要的部分，是由 R_x 、 $R_{补}$ 、导线引出头及防腐密封涂料三部分组成。 R_x 的材料尽可能与现场装置的材料一致，但往往不能达到。在作为相对评定的时候，只要

同一类型的材料就可以取用，如装置设备的材料是低碳钢，而探针材料采用中碳钢也能说明问题，因为含碳量的高低对碳钢的耐腐蚀性能并没有根本的影响。 R_X 的形状可分为片状、丝状、管状等种类，其灵敏度与他们的厚度（或直径）有关。若三种的厚度（或直径）是同样，则灵敏度是相似的。片状试片可加工得很薄，又能保证一定的机械强度，同时也较易得到，所以这是目前应用最广的一种。当它十分薄的时候，为了增加其机械强度，可采用类似印刷电路的技术。丝状试片主要用于应力腐蚀试验及不锈钢的晶间腐蚀试验等方面。管状试片在其壁厚很薄的情况下可保持最好的刚度，但加工比较困难。

R_{R_1} 试片只要材质同 R_X 一样就行，实用上一般能采用与 R_X 同样的形状和尺寸。 R_{R_1} 试片在现场使用的探针中一般能放在不锈钢的拉杆里以延长使用寿命。 R_X 与 R_{R_1} 要求尺寸精确，表面光滑无缺陷，使用前不能用手接触。

防腐密封涂料的作用主要是：①保护 R_{R_1} 试片不受腐蚀；②防止各焊接点及导线遭受腐蚀并保持良好的绝缘；③保证固定构件有良好的密封。涂料可以采用冷固环氧树脂，热固环氧树脂，耐酸水泥，聚三氟氯乙烯，玻璃，陶瓷等，在高温下国外一般用玻璃、陶瓷比较多。涂料的选用是根据具体情况而定，但有几个基本要求：①足够的耐蚀性能；②足够的粘接强度；③良好的电绝缘性能；④较方便的施工工艺；⑤适当的热膨胀系数和导热性。

导线引出头的焊接点要求焊接良好，严防虚焊。焊接点不宜太大并且应保证良好的绝缘。导线引出头在一般探头中的另一个作用是起到固定试片的作用。

探针构造并不复杂，但电阻腐蚀探针的失效主要是在探针的问题上。其中防腐密封涂料的损坏是最常见的导致探针失效的原因，因为绝缘的破坏不仅使 R_{R_1} 遭到腐蚀，而且根本上破坏了电桥的线路。因此，我们应十分重视探针结构的设计及制作工作，认真仔细的做好试片的处理、焊接，涂料保护、检查等工作。保护涂料的质量一般可用电火花检漏计检查，但是绝缘情况往往检查不出，并且有的失效是在使用过程中产生。因此在制作中必须检查各导线的绝缘情况，在失效后再检查各导线的绝缘情况。

总结探针制作的工艺过程是：制作固定物件及导线——用涂料密封套管及把导线绝缘和固定——检查并记录导线的绝缘电阻——焊接 R_X 与 R_{R_1} （焊后必须清除焊药等污染）——用涂料保护 R_{R_1} 及各焊接点（注意：在 R_X 上涂料保护区域不宜很大）——按工艺要求让涂料硬化（如环氧涂料最好给以适当热处理）——用电火花检查涂料保护质量——放入干燥器——使用前用化学法清洗 R_X 表面，直到表面出现大量气泡止——用水及无水乙醇清洗探针——使用——失效后检查导线间的绝缘及其它破坏情况并分析其原因。

四、电阻腐蚀探针在炼厂的应用情况

在炼厂实验室中电阻腐蚀探针用于：（1）原油的腐蚀性试验，即Indiana法；（2）评定和筛选炼厂各种缓蚀剂和中和剂；（3）评定油品添加剂的腐蚀或防锈性能；（4）评定阴极保护效果等等方面。

在炼厂设备中电阻腐蚀探针用于：（1）评定缓蚀剂或中和剂的实际效果，调整注入量，选择最优用量；（2）评定其它工艺上的防腐措施所起到的防腐效果；（3）检查操作条件和油品等流体成份的变化对设备的腐蚀影响；（4）检查设备内有无突然增加的腐蚀性物质；（5）

用于短期内评定适用的耐蚀材料等等。

胜利炼厂和南京炼厂在实际应用方面经验丰富，参见资料〔2、3〕。我厂在实验室中曾对缓蚀剂和添加剂作过一些评定工作，详见资料〔1〕。表(1)是我厂最近对八种缓蚀剂的评定结果，并附有失重法的数据。数据表明电阻腐蚀探针是快速可靠的评定方法。

表 1

缓 蚀 剂 编 号	电 阻 法 电 蚀 率 (%)	静 态 失 重 法 电 蚀 率 (%)
兰 - 4 A	56.9	44.9
尼 凡 丁	39.7	57.0
7019	88.1	88.1
LI-1-09	85.0	87.7
LI-1-15	91.5	91.3
备 注 (试验时间)	24小时	7天

最近我厂在常压装置空冷器进出口部位装了八个“可伸缩电阻腐蚀探针”，以确定注缓蚀剂和注碱对空冷器的防腐效果。

我国电阻腐蚀探针在实验室和现场所采用的电桥线路都是直流法。直流法的最大的缺点是：①当探头与仪表的温差越大，附加的热电势越大，造成的误差也越大；②探头在电解质中有杂散电流的干扰（如地下管道受杂散电流作用相似）。我们在实验室中对于缓蚀剂作评定时，由于腐蚀程度有的很小，所以灵敏度和精确度要求较高，因此我们采用电流换向测定的方法，把二次测定的数值取其算术平均值，这样就消除了热电势的影响。当不采用电流换向测定时，探头在常温下所测得的数据与较高温度时所测得的数据不相等，也就是没有达到温度补偿的目的。在消除了热电势的影响后，温度补偿的作用才很好的发挥，在温度变化的情况下所测定的数据就有了可比性。因为热电势的大小在探针材料固定时主要取决于在试验容器中探头与放在大气中仪器之间的温差，这个温差的波动将影响热电势的波动。因此，我们在现场实际测量时必须注意这个问题。

电阻腐蚀探针在使用中数据不稳定或失效的原因初步分析有以下几点：

1. 补偿试片受腐蚀，使测值下降。
2. 导线及各接头绝缘破坏或脱线，使电桥线路失灵，造成测定值的反常。
3. 温度波动过大，特别在气相部分，因 R_{H_2} 的温度滞后于 R_x 使测值有较大的波动。
4. 设备内与室外温差的波动引起热电势的波动，使测值波动。
5. R_x 上可能附有导电物质。
6. 仪表失灵等等。

以上诸因素轻则造成误差，重则导致失效，尤其对于轻微腐蚀的场合更是如此。在实际使用中我们认为探针出问题最主要原因是第1、2点，在温度波动过大的情况下第3、4点

可能是主要原因。总之除了第3、5点外，只要我们认真负责，电阻腐蚀探针能够可靠的工作。

五、今后的方向

(1)研究制造直流、交流(克服直流法缺点)型的便携式和固定式的腐蚀量直读仪表及自动测量仪表(包括探针)，并能逐步加以定型。

(2)解决各种类型的试片加工问题，逐步实现标准化。

(3)设计并制造耐高温高压的可伸缩腐蚀探针。

(4)进一步研究实际应用中出现的各种问题，不断的有所前进。

参 考 文 献

(1)“应用电阻法测定金属腐蚀量”兰炼研究所1966年

(2)“可伸缩电阻腐蚀探针的现场应用小结”胜利炼油厂1967年12月

(3)“炼制含硫原油设备的腐蚀与防腐工作小结附录二：可伸缩电阻腐蚀探针”胜利炼油厂1972年

(4)“薄片状及丝状不锈钢晶间腐蚀深度电阻法定量测定的研究”上海冶金局钢铁研究所1964年6月

电阻腐蚀探针在我厂的应用

山东胜利炼油厂

我厂开工初期，在兰州炼油厂同志的协助之下，开始将电阻探针用于生产装置。由于电阻探针在测量时可不取出试片，更不必清除试片的腐蚀产物，因而可以在生产过程中进行连续的测定。它可以用来测定指定部位的腐蚀率和由于某些操作条件改变而引起的腐蚀变化。这篇材料是介绍电阻探针在我厂生产装置使用中的若干问题。

一、电阻探针的结构特点

整个电阻探针包括探针和测定仪两个部分，两者结成一个单臂电桥，其线路如图一所示。

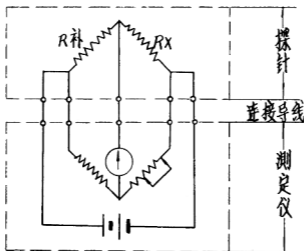


图 一

电阻探针的基本特点有二：

1. 探针头有两个桥臂，一是测量试片，另一是温度补偿试片。后者表面涂有环氧树脂防腐，同置于腐蚀介质中。

一定的测量试片和补偿试片的各自的电阻值是随温度改变的，但两者（同一材料或电阻温度系数相同的不同材料）在同温度下，电阻的值则为定值，不因环境温度的改变而改变。

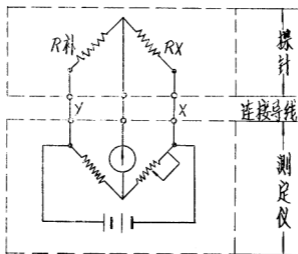
为了不受介质温度变化的影响，在测量时，并不直接测定测量试片的实际电阻值，而是测定两试片电阻的比值（ $R_x/R_{补}$ ）

2. 探头的测量试片和补偿试片不用三根导线引出而用五根导线引出。用三根导线引出的结果（见图二）相当于在测量试片 R_x 上串联一个导线电阻 X ，在补偿试片 $R_{补}$ 上串联一个导线电阻 Y ，此时测量比值为：

$$\frac{R_x + X}{R_{补} + Y}$$

而真实比值是： $\frac{R_x}{R_{补}}$

两者之差： $\frac{R_x + X}{R_{补} + Y} - \frac{R_x}{R_{补}}$



图二

在现场应用中，探针引出导线和外部连接导线均较长，电阻值约为 0.01Ω 。而一般试片电阻值约为 0.2Ω 。因此，造成的测量误差是相当大的。采用五根引出线时（见图一），则相当于把导线电阻 X 和 Y 分别串联到测定仪的两个桥臂上，在测量试片和补偿试片上没有附加导线电阻，因此，测量比值即是真实比值。导线电阻虽串联到测定仪内的两个桥臂上，但由于这两个桥臂的电阻值很大（ $\geq 1000\Omega$ ），只要引出导线及连接导线的电阻值不大于 0.4Ω ，两桥臂比值的误差很小，可以忽略不计。

二、探针的制作和仪器的改进

探针本体的设计应在保证强度和密封的基础上，结构尽可能紧凑，长度尽可能短。这当然首先要现场探针口阀与设备相连接的短接尽可能短。我厂使用的探针要求阀体+短接+设备厚度，不得超过140毫米。传动丝杆最好采用双头或多头梯形或方牙螺纹，以使其装卸灵活。参见图五。

探针的不锈钢管内穿五根导线，四根直径 ~ 1.68 毫米漆包线（实际是两根对折起来，对折点伸出管端部分刮去绝缘漆，其余部分外套塑料管）和一根直径 2.73 毫米铜线（管内部分套塑料管绝缘），管端 15 毫米深度内用环氧树脂灌实。浇灌前后用万用表检查应无短路情况。试压 24 公斤/厘米²合格后使用。

试片要焊牢，表面圆滑无尖锐的毛刺，界限分明。试片要绷紧。焊好以后，将补偿试片、焊接点及作支架的导线用丙酮擦洗干净，然后涂上环氧树脂。涂层硬化后用万用表测试应无漏涂之处。条状试片棱边最易露底，这种形状的试片最好涂成椭圆形断面，看来比较不易开裂。

暂时不用的探针，试片上涂以机油防止在空气中腐蚀。

我们使用的测定仪，六八年前是用401型凯尔文双臂电桥改装的测定仪，六九年开始使用QJ2型便携式单臂电桥改装的测定仪。

(一)用401型电桥改装的测定仪利用原电桥中的主要元件滑盘和检流计。改装后的仪器如图三所示。

图中： r_{x1} 、 r_{x2} 分别为测定仪内滑盘两端的接头的导线电阻。

r_{x1} 、 r_{x2} 分别为探针内测量试片和补偿试片引出导线的电阻。

r_{y1} 、 r_{y2} 分别为探针内测量试片和补偿试片引出导线接头至测定仪接头的连接导线（软线）电阻。

实际使用中，对厚度为0.1毫米的条状试片， $R_x/R_{补}$ 的测量范围在1~5以内。为了利用整个滑盘（而不是其中的一段）以提高灵敏度，我们在滑端各串联一个锰铜线电阻（包括在 r_{x1} 、 r_{x2} 内）使 $X (= r_{x1} + r_{x2} + r_{x3})$ 与 $Y (= r_{y1} + r_{y2} + r_{y3})$ 值满足：

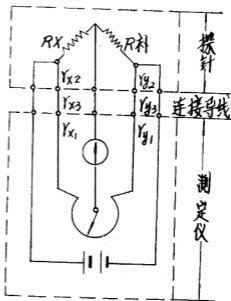


图 3

$$\frac{R_x}{R_{补}} = 1 \text{ 时 } \quad \text{滑盘电阻 } a = 0$$

$$\frac{R_x}{R_{补}} = 5 \text{ 时 } \quad \text{滑盘电阻 } a = 0.1$$

$$\text{由联立式: } \begin{cases} \frac{X}{Y+0.1} = 1 \\ \frac{X+0.1}{Y} = 5 \end{cases}$$

$$\text{得 } X = 0.15\Omega, Y = 0.05\Omega$$

此时， $\frac{R_x}{R_{补}}$ 的测量范围为1~5，利用了整个滑盘。

$$\text{实际改制结果: } \frac{R_x}{R_{补}} = 1 \text{ 时, } a = 0.017; \quad \frac{R_x}{R_{补}} = 5 \text{ 时, } a = 0.0995$$

$$\text{此时, } \frac{R_x}{R_{补}} = \frac{a + 0.10675}{0.14075 - a}$$

由于滑盘刻度起点为0.01，终点为0.11

$$\text{故 } \frac{R_x}{R_{\text{补}}} = \frac{a + 0.09675}{0.15075 - a} = \frac{100a + 9.675}{15.075 - 100a}$$

此时， $\frac{R_x}{R_{\text{补}}}$ 的测量范围为 0.758 ~ 5.07

此测定仪对 0.1 毫米厚，1.15 毫米宽的条状试片可测出 0.07 微米的厚度变化。

(二) 用 QJ2 型便携式惠斯登单臂电桥改装的测定仪：

原电桥中的比臂电阻改为一固定电阻，其值为 1000Ω。具有四组旋钥式电阻箱的较比电阻，照旧不变，电阻值从 0 ~ 9999Ω (R_较)。其余只做线路上的修改。

测定时 $R_x/R_{\text{补}} = R_{\text{较}}/1000$ ，如 R_较 为 1235Ω，则 $R_x/R_{\text{补}} = 1235/1000 = 1.235$ ，可直接读出。

改装后线路如图四所示：

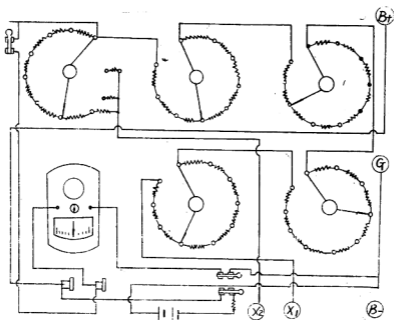


图 四

QJ2 测定仪的优点是：(1) 测定仪中两个电桥臂具有较大的电阻值。因此，制作探针时对导线电阻没有严格要求。

(2) 不会发生象前一种测定仪中滑盘上锰铜线磨损情况，因此不需经常校正。

(3) 可以直接读出 $R_x/R_{\text{补}}$ ，减少一步计算。

在室内测定，我们用一台 10000Ω 的标准电阻箱，一台 0 ~ 100000Ω 的六个旋钥电阻箱 (Z × 17 - 1 型) 和一台 AC9/1 直流复射式检流计，按图四联接，就成为一台测定仪。它具有较高的灵敏变。

三、电阻探针的操作和腐蚀率的计算

探针安装到测定点之前，试片用汽油或丙酮清洗干净，然后退转丝杆将探头缩至短丝内。再用软导线将探针和测定仪接通在室温下测定 R_x/R_0 值。

将探针安装到测定点时，先将探针端部的短丝拧紧在闸阀上，然后开足阀门，转动手轮将探针送进设备或管线内，过15~20分钟使试片温度稳定后，再测一次 R_x/R_0 值。要求尽量测得准，因为以后每次计算都要用到这个数据。一般情况，此数值应同室温下的 R_x/R_0 值接近。以后按需要每隔一定时间测一次，取得读数。

在均匀腐蚀情况下，腐蚀深度 (Δh) 可按下式计算：

对于条状试片

$$\Delta h = \frac{1}{4} \left[(a+b) - \sqrt{(a+b)^2 - 4ab(R_x - R_0)/R_x} \right] \dots (1)$$

式中：a、b试片的原始宽度和厚度（毫米）。

对于丝状试片：

$$\Delta h = r_0 \left(1 - \sqrt{R/R_x} \right) \dots (2)$$

式中： r_0 试片原始半径

因为我们采用的试片规格为宽1.15毫米，厚0.1毫米，代入(1)式并简化得：

$$\Delta h = \frac{1}{4} \left[1.25 - \sqrt{1.5625 - 0.46(R_x - R_0)/R_x} \right]$$

再从腐蚀深度计算腐蚀率 (C)

$$C = \frac{\Delta h \times 8760}{t} \text{毫米/年} \dots (3)$$

式中：t=腐蚀时间（小时），8760——一年的小时数

电 阻 探 针 测 量 记 录

探 针 号	23	原 始 读 数	0.930	插 入 部 位	常压空冷器进口(6*)	插 入 日 期	70.11.10
时 间	R_x/R_0	$(R - R_0)/R_0$	腐 蚀 深 度 毫 米	累 计 时 数	平 均 腐 蚀 速 度 毫 米 / 年	阶 段 腐 蚀 速 度 毫 米 / 年	备 注
11.10 9:30	0.930		0	0			
11.13 15:30	0.971	0.042	0.00194	78	0.22		
11.16 8:45	1.020	0.088	0.00407	14325	0.25	0.29	

电阻探针用来测定腐蚀较重介质的腐蚀率几小时后即可获得结果。从理论上讲，可以测出最小腐蚀深度0.05微米，即相当于腐蚀率为0.1毫米/年时，5小时即可测出。测定较低腐蚀率在实际中一般需要一、二天的时间。然而，短期内测量的结果可靠程度是较差的，因此，测定的时间尽可能长。

四、测量结果的讨论

电阻探针用来测定相对的腐蚀率是很有价值的。至于它和实际腐蚀率的关系我们没有做过科学的统计。检验其可靠程度的最佳办法是和失重法同时进行测定，这方面我们仅做过为数不多的试验。我们衡量其测量结果的可靠程度一般都依据设备的实际腐蚀程度。如六八年七月我们测常压塔顶空冷器腐蚀率为0.736~1.95毫米/年；检修时对空冷器钻孔检查，管束厚度由2.5毫米减至1.76~2.35毫米，腐蚀率为1—1.85毫米/年。

它还可以用来观测采取工艺性防腐措施后设备腐蚀率的变化，和冷凝水分析一起，可以提供可靠的数据。

通过几年的实践，我们对条状试样比较感兴趣，因为我们觉得其比较接近实际并接近于失重法测定的腐蚀率。丝状试片我们只试验了很短一段时间，认为其测定的腐蚀率往往低于实际的腐蚀率。

用电阻探针测定腐蚀率，一般开始的腐蚀率偏低，有时后期的腐蚀率偏高。还有的时候，读数有变小的反常现象。分析原因，可能有如下诸因素：

(1) 试片表面状态和设备材料的明显区别所造成的误差。试片的表面光洁度很高可能是造成测试初期腐蚀率偏低的主要原因。

(2) 仪器的灵敏度的限制所造成的误差。

(3) 在现场测量中，由于设备振动使仪器测量不稳定而产生的误差。

(4) 介质温度的波动和环境温度的变化所引起的误差。

(5) 由于某种原因（例如试片表面的某种缺陷或由于焊接、安装不慎造成小小的伤痕）而使试片产生局部腐蚀而引起电阻骤升高。

(6) 补偿片涂层局部破坏而引起腐蚀所造成的误差。这可能是读数变小反常现象的原因之一。

(7) 在某些情况下，试片会粘附导电性高的腐蚀产物而部分地抵消金属断面缩小电阻的升高，以使测量的结果偏低。

除此之外，还可能有什么因素的影响，如试片的腐蚀类型等等，都是需要我们作进一步研究探索。

五、使用中应注意的问题

1. 试片的焊接应避免“虚焊”现象。因为“虚焊”将使接点电阻增大或开裂而造成断路。试片要绷紧并防止扭曲，因试片绷的不紧，则在流体中晃动而导致涂层的破坏；试片的

扭曲折皱则使金属组织发生改变。

2. 在焊接和安装时, 要注意不要损伤试片。即使一个微小的刻痕, 都将成为加快局部腐蚀的根源。

3. 探针引线接线柱, 外接导线接头要记号分明, 防止因大意而将线路接错。接线柱、接头要经常用砂纸除去锈层, 以防止接点电阻升高甚至断路。

4. 仪器要经常拆开擦净各电位器上的油污、灰尘。

5. 测量前仪器要经常校正零点, 特别是环境温度较高时。

6. 测量时间不要很长, 因测量电流产生的热量, 会使试片和补偿片温度发生变化而造成测量上的误差。若时间较长没有调准, 应将电路断开, 隔一段时间再测。

7. 仪器对电池电压的变化比较灵敏, 应保证电压波动在士 1 伏。

8. 提高测量结果可靠程度的关键是试片。我们有这样的想法: 一是和加工单位磋商, 使加工的试片均匀性有所提高, 试片的材料、性能诸方面能比较接近设备的材料。二是考虑采取某种方法部分地消除其表面状态所造成的差异, 如国外有经过酸洗处理试片方能使用。

电阻探针虽然在我厂生产装置使用几年的时间, 但有些问题还需进一步摸索, 工作还需进一步改进。

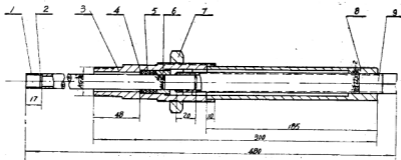


图 5 电阻探针结构图

技术要求

1. 本探针连接 Z11H-40—20 闸阀使用, 闸与设备相连用的短管尽可能短。此探针要求闸到短接(包括设备厚度)长度不得超过 140 毫米。

2. 探针焊接时要求套管对密封管的不同轴度, 它们之间的不同轴度 ≤ 0.1 毫米。

9	丝杆	$\phi 2.5 \times 5.5$ 无缝管	1	
8	套管	A ₃ 平方牙 22×8/2-2	1	
7	螺母	A ₃ BM36×1.5	1	
6	压盖	A ₃	1	
5	石棉盘根	方 5×5		
4	挡圈	A ₃	1	
3	密封管	A ₃ 圆钢	1	
2	塑料挡圈	聚四氟乙烯	1	
1	导气管	1Cr18Ni9Ti $\phi 14 \times 2$	1	
件号名称			数量	备注
胜 利 炼 油 厂				
设计				
校对				
审核				
描图				
比例	1:1			
日期	加工台数	档案号		
电阻探针结构图				

氢渗透率的测定试验

抚顺石油三厂

我们厂是一个高温高压加氢厂，许多设备在氢含量很高的气体下工作，（除氢气之外还有少量的硫化氢以及其他气体）有一些设备如加氢反应器、热交换器是在高温高压下长期工作。由于氢气、硫化氢等气体的作用引起钢制容器的氢腐蚀和氢脆最后导致脆裂，这在我厂生产过程中是有过教训的。认识氢气在金属中的作用，逐渐掌握其规律，对于搞好设备管理，保证生产的安全运转是有重要意义的。

在我们进行抗氢新钢种试验的同时对氢在金属中的渗透现象进行了初步研究。其目的是为了了解不同钢材上渗氢量与它们对抗氢腐蚀、氢脆裂，到底有无关系，有什么关系。据某些资料介绍测定渗氢率可以了解钢材产生氢脆、硫化物腐蚀破裂的倾向。

氢气所以容易侵入金属是由于它的原子体积非常小，原子氢的半径只有 0.78\AA 。在高温高压下它的能量增大，一部分氢分子分解成氢原子（或在参加反应中生成氢原子、氢离子）向钢材中扩散。在常温常压下化学反应中形成的活性氢非常活跃，也能够侵入金属。根据这些认识分两种情况进行了试验。

（一）首先结合生产情况。进行了高温高压下的渗氢试验。采用了如下装置图（1）。试验介质为： H_2 77.6%、 N_2 17.9%、 H_2S 0.03% CH_4 4.0%及少量的 CO_2 、 CO 压力为110公斤/厘米²，温度为500℃。

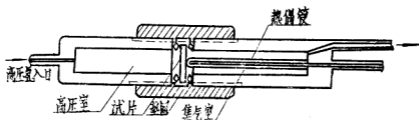


图1 渗氢试验装置

试验过程中对设备、方法进行了多方面的试验和摸索，对同一试片进行了多次反复试验，得出了一些钢种渗氢率的数值。

下面为Cr5M钢和碳钢的渗氢值，均换算为标准状态下干燥气体的体积。

在没有升温给气时的室温 t_1 时刻由水封闭在集气室、管线。量气管中的气体体积为 V_1 ，并

查明温度在 t_1 时的饱和蒸气压。渗氢结束之后,系统充分冷却到室温 t_2 时的总体积为 V_2 ,亦查出 t_2 温度时的饱和蒸气压。根据理想气压状态方程式 $\frac{PV}{T} = R$ 求出渗氢前后在标准状态下的干燥气体体积,它们之差就是在这段时间内的渗氢量。

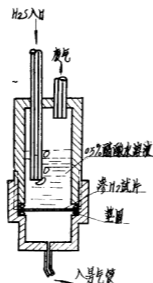


图2 渗氢装置示意图

表1 两种材质在110公斤/厘米²压力500℃时的渗氢结果

材 质	厚 度 (厘米)	面 积 (厘米 ²)	渗 氢 率 (毫 升/分)
Cr5Mo	5.68~5.66	14.5	0.0791
碳 钢	5.68~5.66	14.6	0.0908

对高温高压装置中渗出的氢气量,我们曾用压力表的压力指示来计量。由于试验过程中加热温度变化,室温的波动对指示都有影响,记录的数据只有参考价值。但这种方法运用到现场是有意义的。

(二)用 H_2S 气体不断饱和的含0.5%醋酸水溶液,产生活性氢进行渗氢试验能够在实验室方便地进行。使实验数据趋于精确。醋酸水溶液产生活性氢进行渗氢的装置见图(2)。试验的部份结果见图(3)。

这种试验的结果与高温高压所反映各种不同材质的渗氢率,有无一个确定的比率,这一工作还正在摸索中。

用醋酸水溶液进行氢渗透试验的方法应该注意;

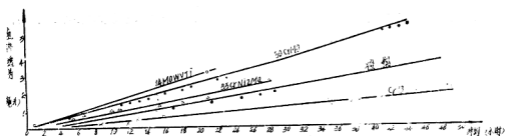


图 3 25°C用H₂S气体饱和的0.5%醋酸水溶液试验的渗透值

①对渗氢片的化学组成,热处理状况,金相组织应弄清楚。试片的加工精度、表面光度应有统一要求。②醋酸水溶液最好一次配成够用一个循环,可以减小相对误差。

(三)关于如何进一步结合生产实际,更好的开展氢渗工作将是很有意义的。炼厂中高温高压容器的复合板层或内衬高合金板层渗氢率的高低对容器使用寿命有多大影响;受压容器与含硫的腐蚀性介质接触,由于氢渗透的作用金属中氢含量增高后可能导致容器的破坏,这个破坏的极限是多少等等,都需要进一步研究。

真空加热定氢法

抚顺石油三厂

生产装置中的氢气和硫化氢气体当有压力、温度和其他条件相互作用下将对其某些金属材料产生不同程度的氢腐蚀或者氢脆现象,导致金属材料机械性能的下降以至破裂。正确分析金属中氢的含量对搞好生产管理很重要。

国内外分析金属中氢的含量仪器型式较多。其中真空加热定氢法就是一例。而且应用的比较广泛。

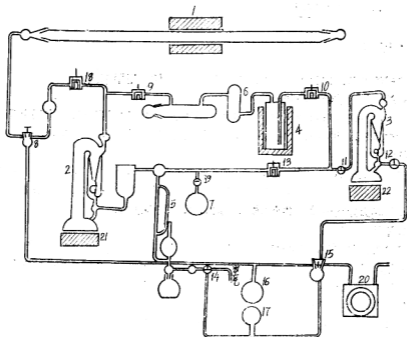
我厂的真空加热定氢仪,采用了两台三级水银扩散泵,真空度可达 1×10^{-4} 毫米汞柱。抽取金属中的氢气要在很低的压力条件下(即气相中压力趋于零时)才能有氢气逸出。

仪器的结构

- ①去气部分:加热炉和加热炉管(石英管带磨口)。
- ②集气和测量部分:由三级水银扩散泵,氧化铜等组成。

③排气部分：由一个三级水银扩散泵与机械泵组成。

示意图如下：



图：真空加热定氮法示意图

1、21、22，加热炉，2、3水银扩散泵，4、氧化铜炉，5、真空计，6、陷井，7、扩大球，8、活塞（特殊），9、10、13、18水银开关，11、12、19，三通，14、三通，15，活塞（特殊），20机械泵。

固定容积的校对

①关14使15—7接通，开机械泵抽至2毫米汞柱以下。

②关8，打开所有活塞，抽真空至0.009毫米汞柱以上，关所有活塞之后测一个压力设为 P_1 。

③水银扩散泵送水送电，起作用后关18，开9、19、11、13、12抽至 $1-5 \times 10^{-5}$ 毫米汞柱。然后关9、13、11，测一压力为 $P_{扩大}$ 。

用通用气体方程求固定容积：

$$P_1 \cdot V_1 = P_{扩大} \cdot (V_1 + V_2)$$

解：
$$V_1 = \frac{P_{扩大} \cdot V_2}{P_1 - P_{扩大}}$$

P_1 —固定容积内三压力。

$P_{\text{大}}$ —固定容积和扩大球连接时压力。

V_1 —所求固定容积

V_2 —大球之容积

操作程序

1. ①试样的准备，取 $\phi 12 \times 20$ 毫米圆柱试样表面除锈，用甲苯或丙酮洗净吹干。

②绝对活塞使用前除旧油脂，换新油。

2. ①检漏：使15接通17抽真空。主要是在系统抽真空后控制真空中水银上升。

②开所有活塞，抽真空，并用火花发生器检查各部密封情况。在玻璃部分容易发现，主要是磨口部分。

③完成上述工作后，水银扩散泵，加热炉，氧化铜炉送水送电。关所有活塞和机械泵水银扩散泵控制温度在产生水银蒸汽为准。加热炉 600°C 氧化铜 450°C 水银扩散泵起作用之后，开机械泵，抽尽大球内气体使整个系统达到 1×10^{-4} 毫米汞柱

3. 测仪器的空白值：

①仪器本身的抽空白：在 600°C 的炉温下，使系统的真空度到 1×10^{-4} 毫米汞柱开活塞8和系统连接，开18、19、13。关闭其它活塞，收集5分钟测一个压力即是空白值。

②氧化铜：在 1×10^{-4} 毫米汞柱， 450°C 时，关18开9、10、5分钟后关闭13，测一个压力。即氧化铜的空白值压力。

4. 将试样送至加热炉中心关9和13，使8和系统连接。收集试样逸出的气体（要几次才能完成）。每次收集先测一个压力为 P_1 ，然后关18，开13、10。7分钟后关13再测一个压力为 P_2 ，两次的压力之差即为 P_{H_2} （氢的压力）。

结果计算：

$$\text{以公式：} \frac{P_0 \cdot V_0}{T_0} = \frac{P_1 \cdot V_1}{T_1}$$

式中， $P_0 \cdot V_1 \cdot T_0$ 为常数， T_1 随室温而变化。

$$\text{故令：} \frac{V_1 \cdot T_0}{P_0 \cdot T_1} = X$$

所以 $V_{\text{H}_2} = P_{\text{H}_2} \cdot X$

通常都以每100克试样中含氢量表示：

$$\text{即 } V_{\text{H}_2} = \frac{P_{\text{H}_2} \cdot X}{G} \times 100$$

以重量百分含量计：

$$\% = 0.00009 \times V_{\text{H}_2}$$

5. 在工作中主要是要严格的控制水银泵和加热炉，氧化铜炉的电流，否则易产生误差。

冷凝水的分析方法

山东胜利炼油厂

分馏塔顶冷凝水中含有某些腐蚀产物和腐蚀介质，对这些腐蚀产物和腐蚀介质进行定量分析，可以帮助我们判断该系统的腐蚀机理和腐蚀程度，因而它是腐蚀观测的一个极为重要的手段。

一、铁的测定

1. 试剂：浓盐酸、浓硝酸、浓硫酸、1:1硝酸、20%硫氰化钾。

铁盐标准溶液0.8636克铁铵矾溶于蒸馏水，加10毫升比重1.84硫酸，稀释至1升，取100毫升再稀释至1升。此液1毫升含有0.01毫克铁。

2. 测定步骤：摇动水样，使其中的固体如FeS、Fe₂O₃等呈均匀分布状态，立刻将100毫升的样品倒入400毫升的烧杯中，加10毫升浓硫酸，将烧杯放在电炉上煮沸到剩下大约10~15毫升的样品，冷却后，小心地加入5毫升浓硝酸再放电炉上蒸发至干（加硝酸后溶液放出N₂O₃黄烟，N₂O放完后，继续加热，放出大量SO₂白烟，这些操作应在通风橱内进行）。

向冷却的干样品中加5毫升浓盐酸，并回荡之，使样品完全潮湿。每次用10~15毫升水几次将样品冲洗到100毫升的容量瓶中并稀释到100毫升。

取两个100毫升纳氏比色管（其中一个作为空白）内各加20毫升蒸馏水，5毫升1:1硫酸，10毫升20%硫氰化钾溶液。

用移液管从容量瓶中吸取适量样品（以铁含量多少而定），放入一纳氏比色管内，有铁存在时呈淡红色，用蒸馏水稀释至刻线，并摇匀。

用铁盐标准溶液滴定空白，直到其颜色和试样颜色一致。

3. 计算：

$$\text{总铁 (毫克/升)} = \frac{\text{标准液用量 (毫升)} \times 0.01 \times 100 \times 1000}{\text{试样体积 (毫升)} \times V_1}$$

V₁——从容量瓶中取出的样品体积（毫升）。

4. 注意事项：用本法测定铁时，溶液显色应立即比色，不宜放置。因为生成的红色络合物不稳定，Fe³⁺会被CNS⁻还原而使红色变浅，在光的照射下红色更容易褪去。

二、氯离子的测定

1. **试剂**: 0.05N硝酸银溶液、1%酚酞指示剂、30%过氧化氢溶液、5%铬酸钾指示剂、2%硫酸、2%氢氧化钠溶液。

2. **测定步骤**: 取50毫升水样置于250毫升锥形瓶或带柄蒸发皿中, 加2~3滴酚酞指示剂, 若呈无色可加氢氧化钠中和至呈粉红色, 再加10~20滴双氧水, 煮沸到大约剩下10~20毫升时, 冷却过滤。

将滤液用硫酸或氢氧化钠调节PH值为7~8, 加1毫升铬酸钾指示剂。用标准硝酸银溶液滴定, 使水样由黄色变为桔黄色即为终点, 记录消耗量。

$$3. \text{计算: } \text{Cl}^- (\text{毫克/升}) = \frac{V_1 \times N \times 35.5 \times 1000}{V}$$

式中: V—水样体积毫升数。

V_1 —硫酸银标准液消耗量毫升数。

N—硝酸银标准液当量浓度。

4. 注意事项:

(1) 当水样中干扰物质较多或色深影响滴定时可用硫酸铝凝聚或再用活性炭去色。

(2) 滴定时PH值要在7~8之间, 酸度高会生成酸性铬酸离子, 降低生成铬酸银的灵敏度, 同时铬酸银也会溶解, 使结果偏高; 碱度高会生成氢氧化银沉淀。

(3) 铬酸银的溶解度与温度成正比, 故温度越高终点越不明显。

(4) 据含量适量取样。

三、硫化氢的测定

1. **试剂**: 0.025N硫代硫酸钠溶液、0.025N碘液、10%醋酸镉溶液(称取10克醋酸镉溶于90毫升蒸馏水中)、1:3硫酸、淀粉指示剂。

2. **测定步骤**: 在250毫升的锥形瓶内加入10毫升10%的醋酸镉溶液(必须过量)使硫化物沉淀完全。用移液管吸取一定量水样, 使其中含5~20毫克的硫化物置于250毫升锥形瓶内, 摇匀过滤, 弃去滤液。

把滤纸连同沉淀置于原锥形瓶内, 用玻璃棒捣碎滤纸, 依次加入0.025N碘液(保证碘过量), 蒸馏水50毫升, 1:3硫酸5毫升, 盖好瓶塞, 摇动一分钟放阴处静置10~30分钟。

待硫化镉全部溶解后用0.025N硫代硫酸钠溶液滴至淡黄色, 加入淀粉指示剂1毫升, 继续滴至兰色消失, 记录用量。

3. 计算:

$$\text{硫化物} (\text{H}_2\text{S} \text{毫克/升}) = \frac{(V_1 N_1 - V_2 N_2) \times 17.04 \times 1000}{V}$$

式中： N_1 、 N_2 —碘溶液和硫代硫酸钠溶液的当量浓度。
 V_1 、 V_2 —消耗的碘溶液和硫代硫酸钠溶液的毫升数。
 V —水样体积毫升数。

4. 注意事项：

- (1) 水中硫化物极不稳定，取样后应立即测定或在采样时用醋酸镉固定。
- (2) 如在污水中不含有其它耗碘的物质，即可表示硫化物。

四、pH值的测定

- (1) 仪器：29型酸度计或25型酸度计；
- (2) 测定步骤（从略）。

冷凝水中铁离子和氯离子含量的测定

南京石油化工厂

1971年以来我厂先后用了几种分析方法测定常压塔顶馏出物水相中铁离子和氯离子含量。现将几种方法分述如下：

(一) EDTA滴定 Fe^{3+} 的方法

1. 仪器和试剂

- (1) 250毫升三角瓶 2个
- (2) 25~50毫升无色酸式滴定管
- (3) 10毫升或20毫升吸液管一支
- (4) 用标准铁试液标定过的EDTA 0.01M的操作溶液
- (5) 5%过氧化氢溶液
- (6) 10%磺基水杨酸钠溶液作指示剂
- (7) 1N盐酸溶液
- (8) 1:1氨水

2. 分析步骤

- (1) 用移液管取水样10毫升（或20毫升）于250毫升三角瓶中
- (2) 用1毫升1N盐酸溶液酸化样品使之生成 $FeCl_3$

- (3) 加入 1~2 毫升 5% H_2O_2 溶液使 Fe^{2+} 氧化成 Fe^{3+}
- (4) 再注入 1:1 的 NH_4OH 溶液调节 PH 使到 2—2.8
- (5) 加入少量 0.5 毫升磺基水杨酸钠溶液此时溶液呈紫红色
- (6) 用 EDTA 进行滴定到溶液紫红色消失达到终点

3. 计算方法:

$$Fe = \text{毫克/升} = \frac{M \times 55.8 \times V_0}{V_1} \times 1000$$

M—EDTA 溶液克分子浓度
 V_0 —EDTA 消耗的体积毫升
 V_1 —水样体积毫升

讨论:

- (1) 本方法仅实用于 Fe^{3+} 浓度较高的情况;
- (2) 平行试验所加入 H_2O_2 量 1—2 毫升应取量相等;
- (3) PH 2—2.8 有到干磺基水杨酸铁的生成为了得到正确结果 PH 必须严格控制;
- (4) 此反应较慢最好在 30—40℃ 时滴定为宜。

后来由于采用缓蚀剂和注氨等措施, 常压塔顶馏出水相中的铁离子浓度大幅度降低, 原来的 EDTA 法不能作出水中少量铁离子, 因而我们先后选用了两种比色方法:

(二) $Fe(CNS)_3$ 目视比色法

试剂: 浓 HCl CP
 浓 HNO_3 CP
 浓 H_2SO_4 CP
 $KMnO_4$ 标准溶液
 KCNS 20% 溶液

标准铁溶液: 0.020 克的标准铁丝 (含铁量不低于 99.9%) 溶解在稀盐酸中, 至稀释到 1 升, 每 1 毫升中应含有 0.00002 克的铁。

仪器: 400 毫升烧杯
 100 毫升量筒
 100 毫升奈斯勒比色管
 50 毫升滴定管

试样的配备: 因为各种炼制操作中取的水样大多数含有多硫化物和硫醇等物质, 对分析有妨碍, 必须按如下方法配制试样。

很好地摇动水样, 保证其中的固体如 FeS , Fe_2O_3 等呈均匀的分配状态, 立刻用 100 毫升量筒取 100 毫升的样品倒入 400 毫升的烧杯中, 加 10 毫升 CP 浓 H_2SO_4 将烧杯放在加热板上煮沸到剩下大约 10~15 毫升的样品, 冷却后小心地加入 5 毫升的 CP 浓 HNO_3 再放到加热板上, 蒸发至干 (注加 HNO_3 后将从溶液中放出 N_2O_3 黄烟, N_2O_3 放完后, 进一步继续加热

放出大量的 SO_3 白烟)。为防止 N_2O 和 SO_3 散发室内，这些操作应在试验室通风橱内进行并小心操作。

向冷却的干样品中加5毫升盐酸，并回荡之，使样品完全潮湿每次用10—15毫升的水，分几次将样品冲洗到100毫升的容量瓶中，并稀释到100毫升。

手续：用吸液管吸取10毫升的样品放入100毫升的奈斯勒比色管内，加10毫升的蒸馏水，在另一个100毫升的奈斯勒比色管内加5毫升的 $\text{CP H}_2\text{SO}_4$ 和20毫升的蒸馏水做为空白，向试样和空白加10—15滴液 CP 盐酸。

向每个奈斯勒比色管中加饱和的 KMnO_4 溶液直到呈现浅桃红色

向试样和空白中加10毫升的20% KCNS ，有铁存在时呈淡红色加蒸馏水到刻度线。

用标准铁溶液滴定空白直到其颜色和试样颜色一致。

计算：

$$\text{PPM Fe} = \frac{(\text{标准铁溶液毫升数}) \times \text{铁克/毫升} \times 10^6}{\text{试样重量}}$$

注(1)根据含铁量决定取样的数量；(2)由于水的比重近似1故计算时按重量计。

(三)邻菲洛林全铁测定法

1. 原理

邻菲洛林在 $\text{PH} 2-9$ 范围内与 Fe^{2+} 作用呈桔红色，而颜色的深浅与 Fe^{2+} 的浓度成一定的关系。用盐酸羟胺还原水中的 Fe^{3+} 为 Fe^{2+} 进行全铁测定。72型分光光度计进行比色，测定光密度(所选的光为所显色的补光)在标准曲线(已知 Fe^{2+} 量与光密度之间的关系曲线)上查找，按公式计算即可得出 Fe^{2+} 的浓度(即全铁浓度)。

2. 标准曲线的测定：

在13个50毫升容量瓶中分别准确地加入0.00、1.00、2.00、3.00、4.00、……12.00毫升的含有0.01 Fe^{2+} 毫克/毫升的标准铁样，然后分别加入5毫升测铁混合液，用蒸馏水稀释至刻度，显色1小时后在光波长510毫微米下测定光密度，将结果绘成标准曲线图。

3. 操作步骤

根据水样含铁情况，选择适当的水样的毫升数，将所取水样 V (如水样含铁1.2毫克/升则取10毫升，含铁1200毫克/升则取0.1毫升即容量瓶中所取水样的绝对含铁量不超过0.12毫克)装入50毫升容量瓶中，加入5毫升测铁混合液用蒸馏水稀释至刻度，显色1小时后测光密度。

使用72型分光计，按以下操作：测定前15分钟先将稳压器打开，使电源稳定。测定时打开分光光度计和检流计，将光波长调到510 $\text{m}\mu$ 。在无光透过时，用检流计上的零点调节刻度在光密度 ∞ (即透光度0)。打开光闸使光透过空白溶液(5毫升混合液稀释到50毫升显色1小时后的溶液)，用光度调节旋钮，调节到光密度为0(即透光率100%)，此时即可测定未知样(测定时光度旋钮可不动)。根据所得光密度在标准曲线中找出所对应的铁量 m 按以下公式计算：

$$\text{水样Fe浓度} = \frac{m \times 1000}{V} \text{毫克/升}$$

4. 测铁混合液的配制

醋酸钠 40.8克溶于500毫升蒸馏水

冰乙酸 72克溶于500毫升蒸馏水

盐酸羟胺 50克溶于500毫升蒸馏水

邻菲洛林 1克溶于500毫升蒸馏水

以上四种溶液混合即为测铁混合液，四种试剂纯度均需CP以上。

两种比色方法测铁比较如下表：

分析项目 取样部位	邻菲洛林法 Fe毫克/升			硫氰酸钾法 Fe毫克/升		
8米进	0.13	0.13	0.14	0.15	0.15	0.14
8米出	1.27	1.27	1.27	1.20	1.1	1.15
容—5	10.0	10.5	10.5	9.7	9.3	9.5

由上表看出，结果误差不大，但在操作过程中，目视比色误差大，特别在两个水样铁离子浓度相近时，目视很难准确判定。仪器测定就弥补了这一缺点。因此我厂一直采用邻菲洛林法。

讨论：①由于注氨注缓蚀剂，经常使采取的水样颜色发黑发灰，若不经过处理，影响测定，我厂目前是加1:1的盐酸将水样煮沸脱色。

②所加邻菲洛林可视全铁含量多少而定。0.1毫克Fe需0.1%试液2毫升，必须过量。

③混合液中0.2%邻菲洛林量1.25毫升，因此所取水样的绝对含铁量最好不要超过0.12毫克。

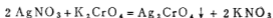
④作置时间与颜色有关。必须有足够的时间让邻菲洛林与二价铁生成的络合物显色，否则引起较大的误差。

④水样PH值过高，或者过低，需用盐酸或者氨调节，使PH至刚果红试纸变色，再加混合液。

(四) AgNO_3 滴定氯离子法

1. 原理：硝酸银与氯化物生成氯化银沉淀。用铬酸钾作为指示剂时，当水样中所含氯化物全部与硝酸银生成氯化银沉淀后，则多加入的硝酸银在此时即与铬酸钾生成红色的铬酸银。





水样要用碱或酸调节至中性，如含有较多的有机物时，应预先用高锰酸钾去氧化有机物，然后测定。

2. 试剂：

硫酸：0.05N

氢氧化钠：0.05N

硝酸银标准溶液：0.05N

铬酸钾指示剂：10%

3. 测定步骤：

(1) 取适当水样（10~100毫升）用0.05N硫酸或用0.05N氢氧化钠中和。

(2) 如水中含有有机物，可在中和后的水样中加入数小粒高锰酸钾晶体，煮沸水样半小时，并保持红色，如在半小时内红色褪去，应再加高锰酸钾。

(3) 逐滴加入乙醇，并煮沸，使红色褪去。

(4) 将水样过滤，除去二氧化锰沉淀并用热蒸馏水洗涤滤纸及容器，至无氯离子，用硝酸调节水样至微酸性，并稀释至一定体积。

(5) 在处理后的水样中加入1毫升铬酸钾指示剂。

(6) 用硝酸银标准溶液，滴定至淡桔红色为止记录用量。

4. 计算：

$$\text{氯化物 (Cl}^- \text{毫克/升)} = \frac{N \times A \times 35.46 \times 1000}{V}$$

式中：N—硝酸银的当量浓度

A—滴定时所用硝酸银体积（毫升）

V—水样体积（毫升）

讨论：

(1) 干扰本法的离子如碘溴、 S^{2-} 、 CN^- 、 PO_4^{3-} ，必须预先除去。

(2) 高锰酸钾氧化水中的有机物，必须严格控制煮沸半小时内红色不褪去。

(3) 氧化剂可用过氧化氢。但加入量不易观察，只有根据经常分析的水样，在实践中探索。

(4) 水样量过少，用大量蒸馏水稀释，如不计量，引起较大的误差。

两种氧化剂处理水样比较如下:

取 样 部 位	氧化剂 分析项目 取样数	KMnO ₄				H ₂ O ₂			
		C ₁ ⁻ 毫克/升				C ₁ ⁻ 毫克/升			
		10		50		10		50	
		8 米 进	127.73	124.18	126.29	127.00	127.73	127.73	136.93
8 米 出	106.10	106.10	105.10	106.32	102.89	102.89	115.65	113.52	
容 — 5	60.85	60.90	61.75	61.75	60.32	60.32	66.93	66.93	

从上表结果看出两种氧化剂误差不大,可根据本厂水样情况酌情选取一种,用 H₂O₂ 氧化,比较简单。

循环冷却水水质稳定试验小结

山东胜利炼油厂

我厂生产装置冷却水结垢是投产以来长期存在的问题。七〇年我们进行了防止水结垢的试验工作，并于八月在1*凉水塔循环水内开始投入硫酸。循环水加酸后，水结垢有所好转，但很不理想，为进一步提高水质的稳定性，七一年又继续进行了试验，同年六月开始在1*凉水塔循环水内加硫酸的同时又投入了磷酸三钠。初步观察，效果比较好。硫酸和磷酸三钠实际消耗量都比估计为低。现将试验工作汇报如下：

一、生产装置水冷却器结垢情况

生产装置由于水结垢，引起了一系列不良后果：

1. 冷却器传热效率大大降低，因而冷却水用量大增，不仅供水造成紧张，且浪费大量电力。
2. 有些冷却器的进水阀虽已完全打开，油温仍降不下来，不得不在外壳淋水助冷，给正常生产造成极大困难。
3. 管束结垢以后需要进行酸洗，结垢严重的，管束大部或全部堵死，连酸洗都有困难，不得不更换管束。投产以来历次检修（至七〇年第五次大检修止）共更换管束达十五台，耗费了大量人力和物力。
4. 在油泵的冷却水套内结垢，造成端面密封泄漏并使其寿命缩短，结垢严重的，结果水套被堵死。例如六九年十月大检修时“180”泵前大盖冷却水套被水垢结死，无法流通，被迫更换新的。

二、各种水质稳定方法的比较

解决水的结垢问题时必须同时考虑水的腐蚀问题。这是因为水中含有溶解氧（特别是循环水含氧更多），同水接触的钢铁表面无任何保护膜时，就会发生严重的氧腐蚀，经实测，1*凉水塔循环水加硫酸后，水温50℃、60℃和70℃时，对碳钢的腐蚀率分别为1.25，1.59和2.61毫米/年。

目前国内外稳定循环水水质的方法大致有如下几种：

1. 先经软化, 再加多量缓蚀剂。
2. 深度酸化后再加多量缓蚀剂。
3. 酸化
4. 磷化
5. 碳化

前两法用缓蚀剂抑制腐蚀, 防止结垢比较彻底, 但药剂消耗量极大, 处理费用十分昂贵。我们试验将新鲜水软化后, 虽在接近100℃温度也不致于明显结垢, 但对钢铁的腐蚀极为严重。为此不得不加入大量缓蚀剂抑制氧腐蚀。采用多种缓蚀剂试验的结果表明, 效果较好, 费用较小的是400PPM水玻璃。国外也有将循环水深度酸化 (PH值降至6.0~6.5) 后, 加入60PPM六偏磷酸钠或40PPM聚磷酸盐和20PPM铬酸盐以抑制腐蚀的。

后三法是借水本身产生的薄层水垢抑制腐蚀。方法本身就决定了它的防垢的不彻底性。但它的优点是药剂用量和处理费用都较低, 为此我们试验的重点主要是放在后面三种方法上。

三、室内小试验

试验目的, 一是搞清水温对新鲜水和循环水结垢的影响, 有无从改进工艺设备和操作以减轻结垢的可能性。二是搞清各种稳定水质方法的最高温度, 以便选择经济有效的防止结垢措施。

试验主要方法:

(1) 将水样置烧杯内加热至一定温度, 恒温一小时。分析加热前后水样碳酸盐硬度变化情况, 并观察杯壁结垢与否。

(2) 将水样在一定温度下通过碳酸钙滤层, 测定过滤前后总碱度的变化, 找出安定度和水温的关系。安定度测定方法是在火力发电厂水汽试验方法S~31安定度的测定法的基础上, 将原来只能测常温下安定度指数修改为可测各个温度的安定度指数。(见附录1)

(一) 水的结垢试验

试验结果

碳酸盐硬度和水温的关系。

(1) 新鲜水样: 总硬度3.47毫克当量/升, 非碳酸盐硬度1.01毫克当量/升, 碳酸盐硬度2.46毫克当量/升, PH值8.0。

(2) 新鲜水样: 总硬度3.42毫克当量/升, 非碳酸盐硬度1.90毫克当量/升, 碳酸盐硬度1.52毫克当量/升, PH值8.1。

(3) 循环水样: 总硬度3.14毫克当量/升, 总碱度2.8毫克当量/升, 非碳酸盐硬度1.98毫克当量/升, 碳酸盐硬度1.16毫克当量/升, PH值8.7。

安定度和水温的关系:

(1) 新鲜水样: 总碱度2.8毫克当量/升, PH值8.0。

- (2) 1* 凉水塔循环水(上水)样, 总碱度2.43毫克当量/升, PH值8.6。
 (3) 2* 凉水塔循环水(上水)样, 总碱度2.913毫克当量/升, PH值8.5。
 从试验结果和实际观察, 大致可以看出:

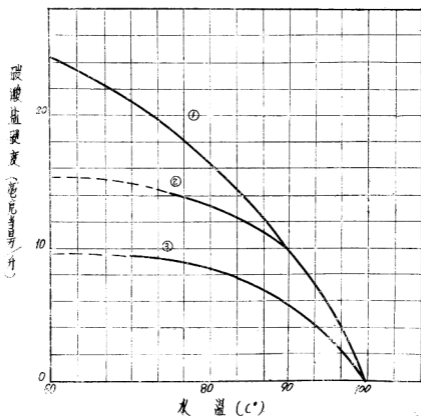


图1 碳酸盐硬度与水温关系

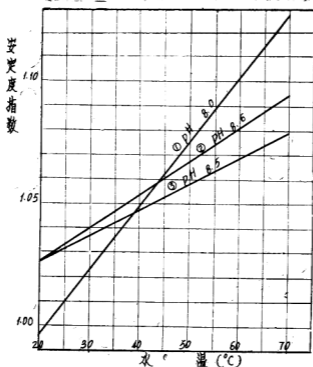


图2 安定度与水温关系

1. 新鲜水和循环水在60℃~70℃以上结垢的速度可以说是很快的。
2. 新鲜水和循环水即使在常温也会结垢，事实确实是如此。但从检查结果可知水温在30℃以下结垢的速度则比较缓慢。

检查部位	新鲜水或循环水	水温℃	使用时间	结垢情况	备注
化验室内新鲜水管	新鲜水	~20	3.5年	垢厚~0.1毫米	
2* 凉水塔循环水泵出口管	循环水	25~30	1年	垢厚~0.3毫米	
2* 凉水塔回水管	循环水	25~35	1年	垢厚~0.5毫米	
1* 凉水塔回水管	循环水	25~35	3.5年	垢厚~0.8毫米	其中8个月时间注了酸
1* 凉水塔循环水泵出口管(试验装置进口管)	循环水	25~30	8月	腐蚀	加酸后
1* 凉水塔循环水泵出口管(试验小装置后)	循环水	经常50~60 有时70~80	8月	垢厚~0.7毫米	加酸后

(二) 水质稳定试验

试验结果:

新鲜水样通过二氧化碳调节PH值或同时加入 3 PPM六偏磷酸钠后的安定度指数和温度的关系。

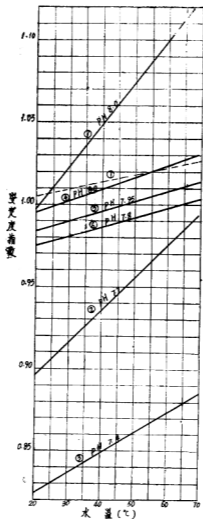


图 3 安定度指数与温度关系

- (1) 新鲜水样, 总碱度 2.80 毫克当量/升, PH 值 8.0。
 (2) 新鲜水加 CO_2 后, 总碱度 2.83 毫克当量/升, PH 值 7.7。

- (3) 新鲜水加 CO_2 后, 总碱度2.825毫克当量/升, PH值7.4。
 (4) 新鲜水加 CO_2 和 $(\text{NaPO}_3)_6$ 后, 总碱度2.87毫克当量/升, PH值8.0。
 (5) 新鲜水加 CO_2 和 $(\text{NaPO}_3)_6$ 后, 总碱度2.84毫克当量/升, PH值7.95。
 (6) 新鲜水加 CO_2 和 $(\text{NaPO}_3)_6$ 后, 总碱度2.883毫克当量/升, PH值7.8。
 (7) 新鲜水加6 PPM Na_3PO_4 、 $12\text{H}_2\text{O}$ 后, 总碱度以原来新鲜水的2.86毫克当量/升增高至2.88毫克当量/升。PH值以8.0升高至8.1。

2* 凉水塔循环水样加入硫酸调节PH值或同时加入6 PPM磷酸三钠后的安定度指数和温度的关系。

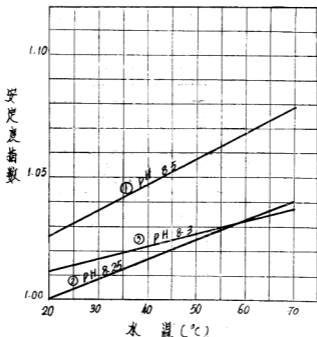


图4 安定度指数与温度关系

- (1) 循环水样: 总碱度2.915毫克当量/升, PH值8.5。
 (2) 循环水样加硫酸后: 总碱度2.79毫克当量/升, PH值8.25。
 (3) 循环水样加硫酸和磷酸三钠后, 总碱度2.72毫克当量/升, PH值8.3。

试验结果表明:

1. 新鲜水或循环水中加入硫酸或二氧化碳后, 水的安定度指数—温度曲线的位置随着PH值的下降而降低, 药剂加入适量, 可使曲线位置落于横坐标安定度指数1.0上下, 温度变化范围较小时, 对稳定水质应有一定效果; 但水温变化过大, 效果就不好。因为如控制较低水温时结薄层水垢, 则较高水温时就会发生严重结垢。反之, 控制较高水温时结薄层水垢, 则较低水温时就会发生严重的腐蚀。

2. 新鲜水或循环水中加入极少量的磷酸三钠(4~6 PPM)或六偏磷酸钠(2~3 PPM)后, 水的安定度指数——温度曲线同原来曲线相比较, 位置没有全部下移, 斜率则有较大程度的降低。曲线斜率降低, 意味着减小了温度对结垢的影响。

3. 新鲜水或循环水中加入适量硫酸(或二氧化碳)和磷酸三钠(或六偏磷酸钠), 可使水的安定度指数——温度的曲线落于安定度指数1.0附近, 同时又具有较小的斜率。这样比加入单一药剂时各个水温下的安定度要好得多。

四、几点建议

1. 在稳定水质方面, 以采用硫酸和磷酸三钠(或六偏磷酸钠)并用的方法比较经济有效。磷酸钠能助长水生植物, 因此水中还需加入液氯, 杀灭水生植物。

循环水控制指标: PO_4^{3-} 含量1.0~1.2毫克/升, 50℃安定度指数1.0, PH值按安定度确定, 活性氯0.2~0.3毫克/升。

2. 在控制稳定水质的操作方面, 要把排污和新鲜水的补充纳入控制范围内, 严格控制循环水的浓缩倍数。避免水质波动幅度过大而增大药剂消耗量和降低稳定水质的效果。

3. 在生产装置的设备和操作方面, 要充分利用热油与冷油换热再用水冷却以减少温差。操作中尽量不关闭冷却器前面的换热器, 减少管壳式冷却器的管程数, 传热面积不够的要适当加大, 使出水温度普遍而又经常地稳定在60℃~70℃以下, 特别要避免冷却水汽化现象的发生, 以充分发挥加药稳定水质的作用。

五、药剂年消耗量

(按1、2*凉水塔补充水1万米³/日估计)

药剂名称	消耗量、吨	单价, 元/吨	总价, 元	备注
磷酸三钠	40	950	38000	纯度 95 %
或六偏磷酸钠	18	3500	63000	纯度 60 %
工业硫酸	100	170	17000	浓度 98 %
液氯				

六、实际效果的观察

我厂1*、2*凉水塔投入硫酸和磷酸三钠已有两个生产周期(第七、八两周期)。生产实践表明: 生产过程中需要酸洗冷却器和在外壳淋水助冷的被动局面已基本改变。同时也

证明，操作控制严，效果就好，操作控制不好，效果就差。

第七周期（9个月）* 1凉水塔大部分时间按照安定度控制。这个系统的冷却器结垢较少，也没有腐蚀，检修时只有少数设备需要酸洗除垢；2*凉水塔控制不好，甚至有两个多月时间因故未投药，这个系统的冷却器结垢较重。检修时需要酸洗的冷却器占的比重就大。

第八周期（11个月）两个凉水塔控制尚好，2*凉水塔系统的冷却器情况较好，但是1*凉水塔系统因冷却器长期漏油，致使循环水带油很多（呈乳白色），生产过程中就有三台冷却器管程堵塞，打开检查，堵塞物为油泥状物，用高压水即可冲去。化学分析表明，堵塞物含油类等可燃物均在85%以上，可见冷却器堵塞并非水垢引起。

为了进一步提高水质，第九周期循环水注入了氯以抑止藻类生长。

结 束 语

我厂冷却水结垢问题，在循环水投药后得到了很大程度的缓和，但是按安定度控制投药量的方法还需要在生产实践中进一步验证，同时投药后水质也有待进一步提高。为此，我们的试验还在继续进行。不妥之处希兄弟单位提出宝贵意见。

附录一 安定度的测定（S--31）

一、概 要

1. 本法利用水样在通过碳酸钙过滤器前后的碱度变化来说明水样的安定性，并以安定度指数 C_A 表示之。

2. 本方法适用于生水、循环水及经过石灰处理后的清水。

二、仪 器

1. 碳酸钙过滤装置，如图5所示；

2. 微量滴定管，5毫升（滴咀应细长，使每滴体积约为0.02~0.05毫升）。

三、试 剂

1. 甲基橙指示剂1%（重/容）

2. 硫酸0.05N标准溶液

四、测 定 手 续

1. 将过滤装置直接联接在取样管上，使水样进入下口瓶1，并使溢流管8保持轻微溢

1. 下口瓶，3000毫升
2. 碳酸钙过滤器：过滤器内径为14.5毫米，长650毫米。碳酸钙颗粒直径为0.5~1毫米，其填充高度为500毫米。
3. 玻璃棉过滤器
4. 过滤水样接管瓶
6. 装有碱面灰的气体过滤器
6. 螺丝夹
7. 未经过滤水样的取样管
8. 溢流管
9. 水样入口，与采样管直接连接

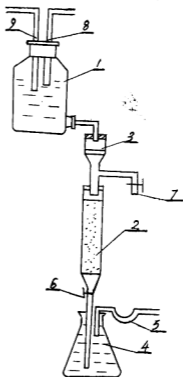


图 5

1. 流，调整螺丝夹，使水样进入过滤器 2，将开始溢出的500毫升水样弃去。
2. 然后使水样以每分钟 6~8 毫升的流速不断地通过过滤器 2。
3. 打开未过滤水样的取样管 7，接取水样100毫升，然后用接受瓶 4 接过滤器 2 出口的水样100毫升（此水样的采取，应在采取未过滤水样后15~18分钟才开始）。
4. 分别测定过滤器前后两份水样的全碱度。

五、计 算

水样安定性的判断可按下式计算：

$$C_A = \frac{C_{\lambda}}{C_{\text{出}}}$$

式中： C_A — 安定度指数

C_{λ} — 碳酸钙过滤器入口水样的碱度，毫克当量/升

$C_{\text{出}}$ — 碳酸钙过滤器出口水样的碱度，毫克当量/升

当 ① $C_A = 1$ 时，说明水样是安定的

② $C_A > 1$ 时, 说明水样不安定, 有析出 CaCO_3 的倾向

③ $C_A < 1$ 时, 说明水样不安定, 有腐蚀性

一般认为: 通过碳酸钙过滤器后, 碱度变化在0.03毫克当量/升范围内的水样是安定的。

六、注意 事 项

1. 在测定过程中, 两个水样的温度应一致。

2. 碳酸钙过滤器在使用前后, 应用蒸馏水冲洗干净。

3. 水样也可以采后带至试验室内进行测定。

4. 测定开始时, 过滤速度可适当加快些, 以排去过滤器内积水部分的500毫升水样, 然后再调整为每分钟6~8毫升的流速。

注: 我们测定安定度指数方法的不同点如下:

1. 过滤器外加水套, 形如一冷凝器。水套外从下到上2/3长度内绕一600W电热丝、石棉绳保温。用电子继电器(6402型)触点温度计和调压变压器控制水温。触点温度计插入水套顶端开口处。

2. 下口瓶放在水槽内, 通入流动的自来水使水样保持一定温度($\sim 20^\circ\text{C}$)。

附录二: 利用废磷酸催化剂制取磷酸三钠的小结

解决水结垢的试验结果表明: 硫酸和磷酸三钠并用对稳定循环水水质比较经济有效。稳定水质每年需用磷酸三钠30吨以上, 考虑到适合反应器排除废磷酸催化剂每年30吨以上, 如磷酸催化剂中一半 P_2O_5 能回收利用, 则完全可以满足循环水处理需要。为此我们又进行了用废磷酸催化剂制取磷酸三钠的试验。我们先进行了室内试验, 结果表明: 废磷酸催化剂和催化柴油碱渣制得的磷酸三钠完全可以代替商品磷酸三钠作为水的软化剂之用。我们又用废催化剂100公斤, 催化柴油碱渣150升, 制成了粗磷酸三钠约140公斤, 于七一年十月二十二日至二十六日内试投于1*凉水塔。经取循环水水样分析鉴定, 水质相当稳定。同加商品磷酸三钠比较并无明显差别。

试验结果如下:

一、萃取废磷酸催化剂中 P_2O_5 的试验

新鲜磷酸催化剂含 P_2O_5 约60%, 用过的废催化剂经分析含 P_2O_5 只有30%, 且出焦后用水泡过的同出焦前未经水泡过的 P_2O_5 含量有时相差不多。

分析结果如下:

	总磷量% P_2O_5
新鲜催化剂	59.5
废催化剂(未泡过水的)	30.5
废催化剂(泡过水的)	31.4

各种从废磷酸催化剂中萃取 P_2O_5 方法的比较:

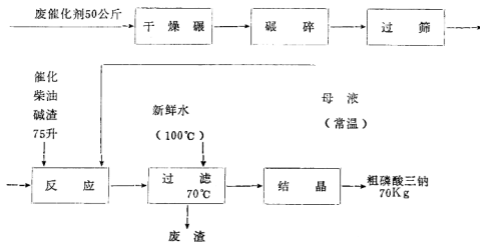
萃 取 方 法	萃取后废渣内 P_2O_5 含量%	萃取 P_2O_5 %
1.未泡过水的废催化剂粉末加水浸泡7天。	21.5	
2.未泡过水的废催化剂干粉末加水煮2小时。		14.7
3.泡过水的废催化剂干粉末加水煮2小时。		16.1
4.未泡过水的废催化剂粉末加过量烧碱溶液煮沸2小时。		30.5
5.泡过水的废催化剂干粉末加过量烧碱溶液煮沸2小时。		31.4
6.泡过水的废催化剂加计算量的催化剂柴油碱渣煮沸2小时。	3.07	28.6

(计算)

从上述几种萃取方法比较,废催化剂在常温下加水萃取回收最低,加水煮沸萃取回收率也不高,加烧碱液煮沸回收率最高, P_2O_5 基本上可以全部取出。

二、从废催化剂制取磷酸三钠的过程和设备

工艺流程:



制备程序:

- 原料预处理,废催化剂从装置运来后摊放在水泥地面上晾干或晒干然后用铁滚碾压成粉末,再用20目筛过筛,过筛后堆放在干燥处备用,并取得分析 P_2O_5 含量。
- 萃取反应釜内倾入75升催化柴油碱渣(氢氧化钠浓度53.6克/100毫升)加热至70~80℃,用铜丝网工具捞去油层,然后分批倾入50Kg废催化剂粉末及适量的母液继续加热至

5~100℃，并保持2.5~3小时，在加热过程中要不时用木棍搅拌。

3. 过滤：趁热倒入焦滤罐内过滤，滤渣用适量的沸水洗涤一、二次。滤液流出滤罐时温度不使低于70℃。滤液盛在敞口的小铁桶内任其自然冷却结晶。结晶后敲出母液。带有母液的结晶即为粗磷酸三钠。

主要设备：

1. 反应釜：200公斤铁桶，加水套或置于大缸内，水套或缸内放水，水内通蒸汽加热。

2. 过滤罐：过滤罐为外加水套的大铁桶，内装一假底，上铺铁丝网，网上铺粒径1~1.5厘米硬焦块，厚40~50厘米。

三、稳定水质的效果

循环水的安定度指数……水温关系曲线如下：

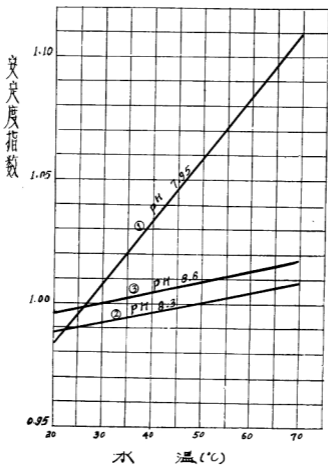
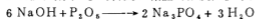


图6 循环水的安定度指数与水温关系

- (1) 2* 凉水塔循环水(未加药)
 (2) 1* 凉水塔循环水(加商品磷酸三钠, PO_4^{3-} 浓度 1 PPM)
 (3) 1* 凉水塔循环水(加粗制磷酸三钠, PO_4^{3-} 浓度 1 PPM)

四、试生产中发生的问题及其解决方法

1. 原料配比: 有时发生产品结晶量降低情况、主要原因是原料配比不合适。准确的配比应根据废催化剂中 P_2O_5 含量和碱渣的浓度, 按下列反应式计算其配比。



同时还要调整水量, 使生成的磷酸三钠的浓度在 $15.7 \text{克Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}/100 \text{克水}$ (70°C 溶解度)左右, 这样在 70°C 以上温度时生成的磷酸三钠的全部成溶解状态, 过滤后滤液冷却下来(20°C 溶解度为 $25.8 \text{克Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}/100 \text{克水}$)则大部分从溶液中结晶出来, 可得到大量的固体结晶和最小量的母液, 碱渣过浓(即水分过少了), 将有部分结晶留在滤渣内。碱渣过稀(即水分多了)则结晶减少, 母液增多。根据计算, 当废催化剂含 $30\% \text{P}_2\text{O}_5$ 和碱渣含 $\text{NaOH} 336 \text{克/升}$ 时, 两者配比为 $50 \text{公斤}: 75 \text{升}$, 另外尚须补充水 20公斤 , $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 理论生成量为 80公斤 (包括固体结晶和母液内所含磷酸三钠)。

2. 碱渣带油: 碱渣往往带油, 造成过滤困难和产品带油, 因此在反应前应将碱渣内所含的油分离出去, 分油的方法是将碱渣加热到 $60^\circ\text{C} \sim 70^\circ\text{C}$ 静置分层。

3. 冒罐: 原料倒入反应釜应先加碱渣, 后加废催化剂, 顺序倒置易产生固体结底, 致使反应不完全, 加废催化剂要少量多次, 否则产生大量中和热会使水分迅速沸腾造成冒罐。

4. 过滤速度太慢或滤液带渣: 废催化剂和碱渣反应完后趁热进行过滤。滤浆含多量滤渣, 最初采用砂层过滤, 滤速很低, 因砂层表面即使截留极薄一层滤渣, 滤液就很难通过了, 故需经常搅动, 才能完成过滤。其后试用焦块做过滤介质, 过滤速度比砂层快得多。用焦块过滤时, 滤渣粘附焦块表面, 滤液则通过焦层流入盛器。但有时发生滤液带渣或滤速过慢情况。其原因与滤浆稠度有关, 对于一定稠度的滤浆、焦块粒度过大滤液易于带渣、粒度过小, 滤液易于堵塞。对于一定粒度的焦块, 必须有一相应的最适量的滤浆稠度, 稠度太小则滤液带渣, 稠度太大则滤速缓慢。要保持滤浆具有一定的稠度, 首先要使原料稳定, 方法是: 废催化剂一次预处理好半个月或一个月用量, 混合均匀, 取样分析 P_2O_5 含量, 存放棚内保持干燥, 备随时取用。碱渣也要用较大的罐贮存半月或一个月用量, 这样既便于分油, 也便于一次调整浓度。此外, 焦层薄度不宜太薄, 否则, 也容易漏渣。

5. 废渣清除: 过滤完毕, 用热水(蒸汽加水)反冲清除焦块粘附的滤渣, 开初用的是平底焦罐, 反冲后底部沉积滤渣, 同时焦层中部也不能完全冲洗干净。后来焦罐改为锥形, 并在焦层中部增加冲洗管, 先反冲再顺冲, 这样全部焦块即可以全部冲洗干净。

6. 自清除适合反应器废催化剂改用干法后, 废催化剂的 P_2O_5 平均含量提高了、且绝大部分成粉末状态, 因而, 干燥、粉碎和过筛等原料预处理工序可全部省去, 大大简化了操作。

水 全 分 析 汇 总

石油工业部胜利炼油厂

项 目	单 位	业 工 水 68、2、23	工 业 水 69、6、21	73.6	过热蒸汽	饱和蒸汽
颜 色			无色			
透 明 度			透明			
嗅 味						
全 固 形 物	毫克/升	195	202.5			
悬 浮 物	"	4	4.5			
溶 解 固 形 物	"	191	198.5			
灼 烧 减 量	"	68.5	92.5			
二 氧 化 硅	"	0	7.5			
铁 铝 氧 化 物	"	0				
硅 酸 根	"		15			
磷 酸 根	"	0	/	0.15		
钙 离 子	"	42.084	50.02	53.0		
镁 离 子	"	14.592	15.589	14.5		
硫 酸 根	"	7.9008	28.1877	30.0		
氯 离 子	毫克/升	9.0	10	16.0		
碱 度	毫克当量/升	3.0	3.05	3.0		
硬 度	毫克当量/升	3.39	3.264	3.80		
二 氧 化 碳	毫克/升		/			
氨 离 子	"		/			
耗 氧 量	"	10.4	0.24	0.15		
铜 离 子	"	2	11.5			
铁 离 子	"	0	0.175	0		
PH 值	"	8.0	7.87	7.9		
硝 酸 根	毫克/升		/	2.5		
重 碳 酸 根	"	183	183	200		

防止循环水腐蚀的试验总结

大庆石油化工总厂

在加工原油过程中油对设备的腐蚀是比较严重的，使各种炼制设备都不同程度的存在着腐蚀现象。但相对之下我厂水的腐蚀（特别是循环水）更为严重。如我厂第一循环水场担负着，一、二套常减压，催化，热裂化，铂重整……等八套炼油装置的冷却水供应任务，其中循环水腐蚀是相当严重的。循环水腐蚀的结果，不仅吃掉了钢材，带走油品，降低冷却效果，减少油品的收率，而且造成频繁检修，浪费人力，物力和财力。严重的威胁着我厂生产和今后的发展。循环水质的腐蚀带来了五多，即：

钢材损耗多；油品漏损多；停工降量多；检修堵漏多；设备更换多。

我厂从71年4月到72年8月的一年多中就因水质腐蚀更换冷却器达56台，约损失钢材120吨，有的冷却器使用不到半年就腐蚀穿孔，不到一年就腐蚀得不能再用了。腐蚀率达到5毫米/年，腐蚀渗漏给生产造成严重威胁，如催化装置从71年10月到72年6月200天中就被迫局部停工4次，降量7次，有一次因一台冷却器腐蚀把汽油漏入循环水中约2000吨，损失120余万元，循环水场成了循环油场。检修人员忙于堵漏和制造冷却器。

过去，对水质的腐蚀问题，曾做了一些科研工作，但在刘少奇一类政治骗子反革命修正主义路线干扰下，科研工作断断续续，有始无终，对循环水腐蚀原因根本没有搞清。没有采取有效措施。甚至连在冷却水箱上搞的阴极保护试验也中断了。有的单位把大量含硫酸废水排入循环水中，进一步加速了冷却设备的腐蚀。从以上情况看来腐蚀的问题，不单纯是个生产管理问题，而是一个社会问题，是一个按着什么路线办企业的大问题。

一年多来，我厂党委以批修整风为纲，狠抓了路线教育，狠批了刘少奇一类政治骗子破坏社会主义建设总路线，破坏科研工作的滔天罪行，提高了广大职工的路线斗争觉悟。同时狠抓了各项无产阶级政策和科研工作的落实工作，调动了广大干部、工人、和技术人员的积极性。并于71年12月底成立了水质调查试验小组，三个月就基本摸清了循环水水质的情况。于72年4月初又组织了炼研、理化、化验室、锅炉水处理水分析室和水质调查试验组等单位的分析人员，车间干部，技术人员参加的三结合攻关组，开展了对水质防腐蚀的大会战。经历三个月的现场调查及各种试验，初步掌握了腐蚀规律和原因，并确定了加碱，添加缓蚀剂的改善水质方案，于72年7月初就投入了工业性试验，经一年来的实践，已初步取得了成效。

现将我们的工作情况介绍如下：

一、循环水水质腐蚀概况

(一)循环水水质情况

我厂使用的工业水（新鲜水）和循环水均为深井地下水，水质分析数据见表，水质特点如下：

1. **碱度大**：工业水PH值高达9.1~9.2，含有大量的重碳酸盐（4.30~4.40毫克当量/升）和少量碳酸盐（0.6~0.8毫克当量/升）、第一循环水场PH值也达8.5~9.2，重碳酸盐和碳酸盐含量分别为5.0~7.10毫克当量/升和0.20~0.70毫克当量/升。

2. **硬度低**：工业水的全硬度为0.077毫克当量/升，循环水的硬度为0.320毫克当量/升，均为暂硬，而无永硬。

3. **含盐量高**：工业水中的可溶性固形物为302.3毫克/升，而循环水中高达1037.6毫克/升，其中大部分是碳酸氢钠。

4. **供氧充足**：在循环水冷却过程中，水从凉水塔淋下吸收大量空气中的 O_2 ，水中溶解氧含量达4.30—6.50毫克/升，循环水系统敞开部位多，泥砂、灰尘等杂物大量引进，又因油品大量渗漏，所以循环水中的悬浮物和含油量相当高，分别为329.4毫克/升和238—1171毫克/升。

综上所述，我厂工业水、循环水是属于碱度大，硬度低，含盐量高，碳酸氢钠型水质。循环水还具有供氧充足的特点。

(二)冷却器腐蚀的现场调查情况

冷却器是怎样腐蚀的呢？伟大领袖毛主席教导我们：“一切结论产生于调查情况的末尾，而不是在它的先头。”去年夏季在铂重整、催化裂化、二套常减压等装置检修之际，我们进行了现场调查，冷却器腐蚀情况归纳如下几点：

1. **水浸式（箱式）冷却器**：此种冷却器管里走油，管外走水，水进口在水箱的下部，水通过对角线运动，由水箱上部溢出。管上常见有大的量蘑菇状或蜂窝状的鼓泡，去掉腐蚀产物见有斑状腐蚀坑，坑最大面积为2—3厘米²，坑最深达4毫米（腐蚀穿孔）。一般情况是箱底比箱上部的管子腐蚀厉害，每根管子腐蚀集中在管子的上侧或下侧。

2. **浮头（列管）式冷却器**：此冷却器管内走水，壳程走油。腐蚀情况不易观察，通过试压一般高温区域的管程比低温区域渗漏的根数多。解剖渗漏管子，可见腐蚀孔呈漏斗状，大口朝管里，由此可证实是水由里往外腐蚀管子。

3. 有些浮头式冷却器是胀口部位腐蚀严重，例如：二套常减压冷6上一台，见胀口部位被腐蚀得参差不齐，管板中间部位尤其厉害。

表 1 水质分析报告表

序号	分析项目	符 号	单 位	工 业 水 一 循 充 水	循 环 水 (一 循)
1	外 观			无色透明	黄色混浊, 上有一层浮油
2	PH 值			9.1—9.2*	8.5—9.2*
3	全 固 形 物		毫克/升	304.7	1367.2
4	溶解固形物		"	302.3	1037.6
5	悬 浮 物		"	0.4	329.4
6	溶 解 氧	O ₂	"		3.02—5.50
7	耗 氧 量	O	"	0.48	101.4
8	全 硬 度		毫克当量/升	0.077	0.320
9	永 久 硬 度		"	0	0
10	暂 时 硬 度		"	0.077	0.320
11	负 硬 度		"	4.92—5.02	4.88—7.48
12	全 碱 度		"	5.00—5.10	5.20—7.80
13	氢 氧 根	OH ⁻	"	0	0
14	碳 酸 根	CO ₃ ²⁻	"	0.60—0.80	0.20—0.70
15	重 碳 酸 根	HCO ₃ ⁻	"	4.30—4.40	5.00—7.10
16	钙 离 子	Ca ⁺⁺	毫克/升	0.88	4.64
17	镁 离 子	Mg ⁺⁺	"	0.196	1.08
18	总 铁	Fe ⁺⁺ Fe ⁺⁺⁺	"	0.05	0.17—0.77
19	氯 根	Cl ⁻	"	3.00—3.75	6.48—10.0
20	硫 酸 根	SO ₄ ²⁻	"	12.0—16.0	191.8—358.0** 35.8—37.2
21	硫 化 物	S=	"	—	1.36—3.20
22	含 油 量		"	—	238—1171

*同一项中有两个数据系一个阶段中多次分析的变化范围。

**一循循环水中硫酸根含量高达3百多毫克/升, 是由于锅炉水处理, 洗罐的水直接排入循环水系统所致, 将其改线后, 硫酸根显著下降。

(三) 腐蚀原因的分析:

伟大领袖毛主席指出: “世界上的事情是复杂的, 是由各方面的因素决定的。看问题要从各方面去看, 不能只从单方面看。” 循环水对冷却器的腐蚀情况是复杂的影响因素很多, 主要地要从冷却器(钢材)的状况, 水质情况及操作条件来分析, 从现场调查的情况看, 大量存在的是坑点腐蚀——不均匀腐蚀。从不均匀性分析只能用电化学腐蚀理论来解释。

把一台冷却器看成是个原电池（实际上还存在无数的微型电池）如图1所示。高温区域是阳极性区，低温区域是阴极性区。在阳极性区是金属的腐蚀（溶解），即 $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2e^{-}$ ，电子通过冷却器本身送到阴极性区，因而在阴极性区产生了 O_2 、硫酸盐还原菌等的去极化。产生腐蚀的因素如下：

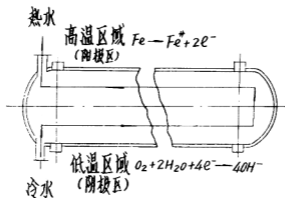


图1 冷却器电化学腐蚀原理示意图

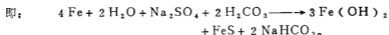
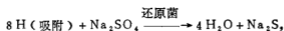
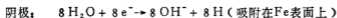
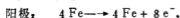
表2 一循环水系统溶解氧变化情况

日期	溶解氧 毫克/升	采样点				
		一循环塔5 下水池	一循环 冷水泵	一循环 热水泵	装置 总回水	催化冷 303入口
72.1.25	4.50	4.20	1.60	3.05	—	—
72.1.28	4.30	3.85	1.50	2.46	3.90	0.40
72.1.31	—	—	—	—	4.74	2.06
72.2.1	4.70	3.02	1.24	2.72	—	—
72.2.2	4.02	3.52	1.64	2.50	4.10	0.62
72.2.4	6.50	4.84	1.16	3.60	5.80	1.42
72.2.7	4.70	3.70	1.50	2.70	3.66	0.09
72.2.9	5.85	5.50	3.89	3.75	5.08	3.67
72.2.11	4.94	4.67	4.06	3.53	7.09	0.24
72.2.13	4.75	4.06	0.964	2.46	—	0.274

1. **溶解氧的作用:** 循环水供氧充足, 使得阴极区有不断的、充足氧气起去极化作用, $O_2 + 2H_2O + 4e^- = 4OH^-$, 使腐蚀持续进行。从循环水系统各个部位溶解氧的分析数据(见表2)可看出:(1)从热水泵经凉水塔喷淋过程溶解氧由0.964~4.06毫克/升增加到4.2~6.50毫克/升, 每升平均吸收2~3毫克的氧。(2)从进装置的冷水与出装置的热水比较, 溶解氧由3.02~5.30毫克/升降低到0.96~4.06毫克/升, 平均被吸收1.5~2.0毫克/升,(3)从催化冷303为例, 溶解氧大量被冷却器吸收, 每升含水量下降了2.5~4.0毫克, 根据电化学腐蚀规律, 一定量的溶解氧去极化必然有等当量的铁的腐蚀, 从冷却器对溶解氧的吸收情况, 可见溶解氧对水质腐蚀影响极大。

2. **硫酸盐还原菌的作用:** 循环水中含有大量的油污和悬浮物, 当其粘污了金属表面(水流的静区最容易粘上油污, 箱式冷却器管子上下两侧正是静水区, 特别是上侧,)限制了溶解氧的渗入, 有利于嫌气菌——硫酸盐还原菌的繁殖。从六五年分析结果为 2.5×10^6 个/升。硫酸盐还原菌适宜繁殖的PH值是5.5~8.5, 我厂水质PH值基本上在此范围。细菌借助于铁的表面, 在氢存在的条件下把硫酸盐还原成硫化物, 这些氢是原先吸附在金属表面上的, 由放电生成的氢原子。消耗了每一当量的氢原子, 就有一个当量的铁被腐蚀, 生成铁锈和 FeS , 可见硫酸盐还原菌的主要作用是作为去极化剂。

反应过程如下:



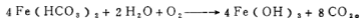
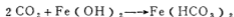
3. 油污中 H_2S 对腐蚀的作用:

从现场挂片和腐蚀调查证明, 凡是有油污粘着的金属表面, 均有腐蚀坑点, 把腐蚀率产物放进浓盐酸中有大量浓 H_2S 气体跑出。这可以认为硫化物对引起水质腐蚀也是其中之一。



4. 水中重碳酸盐对腐蚀的作用:

循环水中含有大量的重碳酸盐, 它在较高温度下, ($50 \sim 100^\circ C$) 分解放出大量 CO_2 , 即 $2HCO_3^- \xrightarrow{\Delta} CO_3^{2-} + H_2O + CO_2 \uparrow$ 产生“喘流”现象, 破坏锈蚀保护层, 加快了腐蚀。游离碳酸与铁腐蚀生成物 $Fe(OH)_2$ 作用, 生成可溶性的 $Fe(HCO_3)_2$, 在氧存在条件下又生成 $Fe(OH)_3$ 并析出 CO_2 , 重新参加金属腐蚀过程, 使腐蚀不断的进行。其反应式为:



5. 水中含盐量对腐蚀的影响:

循环水中的含盐量高, 电阻小, 有利于电荷传递和电化学腐蚀反应的进行。

6. 水的硬度对腐蚀的影响:

循环水中硬度低，不能形成不溶性的碳酸钙的保护膜，也是腐蚀严重的原因之一。

7. 机械损伤对腐蚀的影响

冷却器胀口部位（由于机械损伤和内应力作用），管子内表面的不均匀性和夹杂物，均能形成局部的阳极性区域，而形成点蚀和坑蚀。

此外，影响水腐蚀的条件也很重要。如水温，压力，流速随着这些条件的变化，也会加速腐蚀的作用。

“任何过程如果有多数矛盾存在的话，其中必定有一种是主要的，起着领导的、决定的作用，其它则处于次要和服从的地位”。通过现场调查分析，冷却器腐蚀大量存在的，危险性最大的是局部坑点腐蚀，造成的主要原因是供氧充足和重碳酸盐热分解产生“喘流”的结果。

二、腐蚀规律性的摸索及缓蚀剂的评定

（一）水质腐蚀规律性的摸索

在对水质腐蚀情况有了初步认识的基础上，为了进一步摸清规律，确定防腐措施，我们对影响水腐蚀的主要因素进行多次反复试验，找到了以下规律。

1. 酸碱度（PH值）对腐蚀的影响：

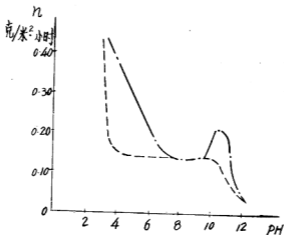


图2 一循环水 η -PH关系曲线（ $T = 50^{\circ}\text{C}$ ）

循环水的PH值在8.5左右，实验中用NaOH和HCl来调节使溶液达到所要求的PH值。图2中表示 50°C 下，水质的酸碱度对腐蚀的影响。为了便于说明，图中同时绘出在蒸馏水中水腐蚀的典型 η -PH关系曲线（图中虚线所示）予以比较。

在典型的 η -PH关系曲线上，有三个不同的PH范围：（1）PH值大约在4~10范围

内，腐蚀速度与PH值无关，仅取决于溶解氧扩散到金属表面的速度，金属表面有不断更新的氧化亚铁水合物，它能大大地阻碍氧的扩散。在此范围内，不管水中PH值如何，金属表面总是保持与氧化亚铁饱和溶液接触，此液的PH值大约为9.5。（2）在酸性（ $\text{PH} < 4$ ）中，金属表面PH值下降，氧化亚铁膜被溶解，金属或多或少直接与水中介质接触，腐蚀速度的加快是由大量的氢放出和氧的去极化共同控制的。（3）PH值在10以上，随着溶液碱性增加，金属表面的PH值提高，在碱和溶解氧的作用下，金属表面由于氧化铁保护膜的生成和趋于完整而呈现钝性，腐蚀速度就急剧降低。

我厂循环水水质的 η -PH关系曲线，与典型关系曲线比较，有两个显著特点。首先伴随氢的放出，氧化膜开始溶解的PH值提高到7.0~7.5（蒸馏水中氧化膜开始溶解的PH值为4.0）。这可解释为：水中含有大量的碳酸盐和重碳酸盐（300~450毫克/升），PH值在7.0以下，可视为弱酸。在一定PH值它比强酸有较高的全酸度或中和能力。也就是说，在一定PH值它比强酸能提供较多的 H^+ 参加使氧化膜溶解的反应。其次PH值在9.0~11.0范围内，出现一个腐蚀峰，腐蚀峰最高点在PH值等于10.5左右，达0.225克/米²小时，比单纯溶解氧扩散控制的腐蚀率0.150克/米²·小时，增大0.075克/米²·小时，（即增大50%）。对产生腐蚀峰的原因，本来我们指望从水中存在大量的 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 来解释，但做了几次用酸化法把大部分 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 除掉的腐蚀试验，腐蚀峰并没有被明显的去除，所以继续对腐蚀峰的由来探讨是今后的试验课题。

从水质的 η -PH关系曲线可见，在有充足溶解氧存在下，（由于循环水冷却过程大量吸氧，除氧是十分困难的），只有把水质碱化到PH值在12（即 $[\text{OH}^-] > 10$ 毫克当量/升）以上，才有显著的防腐效果，这就是加碱改善水质的初步实验基础。

2. 温度对腐蚀的影响：

为了了解温度对腐蚀的影响，我们做了循环水在敞开情况下腐蚀速度与温度的关系曲线和温度对 η -PH关系曲线影响的试验。实验结果如图3、图4所示。

图3中，腐蚀速度首先随温度的升高而增大，65℃左右达到极大值，当温度超过临界温

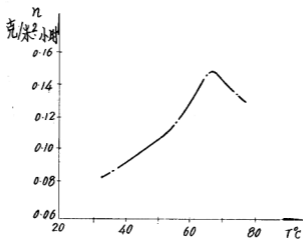


图3 一循循环水 η -T关系曲线（敞开系统）

度(65℃), 腐蚀速度反而随温度的升高而急剧下降, (沸腾情况下趋于零)。这可解释为: 在敞开系统中, 溶解氧可以随意逸出, 在65℃以上, 溶解氧在水中溶解度下降(随温度升高)使腐蚀速度减小的效应大于温度升高溶解氧扩散速度加快, 促使腐蚀速度增大的效应。温度在65℃以下, 情况则相反。

在图4中, 温度由28℃升高到50℃, 腐蚀速度可相应提高2~3倍。这是因为温度升高氧的去极化及生成物 Fe^{2+} 的扩散速度加快, 腐蚀速度就随之上升。

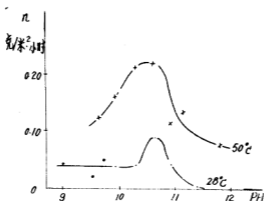


图4 不同温度, 循环水 η -PH关系曲线

3. 硫酸盐对腐蚀的影响: 一循循环水场水原含有很高的硫酸盐, 通过调查是锅炉车间水处理废酸排入循环水中所致。一方面, 把锅炉水处理的废酸水直接改线排入下水道, 另一方面, 为了确定硫酸盐对水质腐蚀的影响程度, 做了“改线”前、后 η -PH关系曲线的对比, 如图5所示。改线前水中硫酸盐的含量(为200~350毫克/升)大约是改线后(36~37毫克/升的)6~9倍。改线后, 腐蚀速度均有下降, 特别是PH值在11以上更加显著。实验表

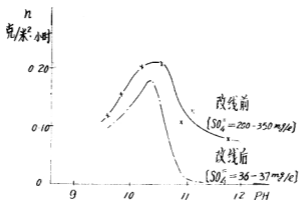


图5 硫酸根含量对 η -PH关系曲线的影响(T=50℃)

明, 碱化防止水质腐蚀, 严格控制硫酸盐含量是很重要的。如果把水中的硫酸盐控制在40毫克/升以下, 把水质碱化到PH值大于11(即 $[\text{OH}^-]$ 在1毫克当量/升以上)就有明显的防腐蚀效果。

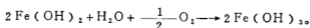
4. 碱化防腐蚀的机能:

通过实验分析, 我们认为加碱防止水腐蚀的机能主要有以下四个方面:

(1) 消除“喘流”现象: 加碱使水质的碱度不断提高, 这样水中的重碳酸盐就不断转化为碳酸盐, 即 $\text{HCO}_3^- + \text{OH}^- \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_3^{2-}$, 重碳酸消失后, “喘流”现象也就不能发生, 使金属表面的保护膜易于生成。

(2) 锈蚀保护膜的生成: 加碱使水质的PH值提高到11以上, 在金属表面能生成一种氧化亚铁水合物的保护膜, 即 $\text{Fe}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2$ 阻止腐蚀的继续进行, 使金属处于钝化状态。

(3) 促进溶解氧的作用转化: 在原水中, 溶解氧的去极化作用, 能使金属的腐蚀持续不断的进行。但在碱化的水质中, 溶解氧能使金属表面的氧化亚铁水合物转变成保护性能更好的氧化铁水合物。即:



(4) 抑制硫酸盐还原菌的繁殖: 硫酸盐还原菌的适宜PH值是5.5~8.5, 把水质碱化到较高的PH值(11以上), 硫酸盐还原菌就无法生殖。

(二) 缓蚀剂的评定:

根据我厂循环水冷却系统的特点和水质腐蚀的一般规律, 初步确定了加碱的防腐措施。其后, 我们又试图添加缓蚀剂来提高水质的防腐效率。从一九七二年五月上旬开始, 对磷酸三钠、硅酸钠, 亚硝酸钠, 重铬酸钾, 磷酸氢二钠, 硫酸锌……等八种无机缓蚀剂作了各种条件的缓蚀试验, 并对其性能、效果及最佳条件进行了探索。在试验中, 我们把八种无机缓蚀剂分别进行了单一的和混合的缓蚀试验, 混合组份最多达四种以上。通过一个月时间的多次试验(试验结果列于表3), 筛选出了四种比较理想的复合缓蚀剂。试验条件是: 碱化使 (OH^-) 浓度在1~10毫克当量/升, 温度50℃, 结果是:

(1) 磷酸三钠、亚硝酸钠、硫酸锌复合缓蚀剂: 水中维持 PO_4^{3-} 和 NO_2^- 含量为15~20P·P·M, 维持 Z_n^{++} 为15P·P·M, 缓蚀率达到98.2%。

(2) 磷酸三钠, 亚硝酸钠的复合缓蚀剂, 水中维持 PO_4^{3-} 和 NO_2^- 含量为15P·P·M~20P·P·M, 缓蚀率达95.5%。

(3) 亚硝酸钠, 硫酸锌复合缓蚀剂, 水中维持的含量 NO_2^- 为20P·P·M, Z_n^{++} 为15P·P·M, 缓蚀率达100%。

(4) 磷酸三钠, 硫酸锌复合缓蚀剂, 水中维持 PO_4^{3-} , Z_n^{++} 各为20P·P·M, 缓蚀率达97.3%。

缓蚀剂评定试验用水均是一循环水, 水质分析数据见第一部分表—1, 实验在带有回流冷凝器的烧瓶中进行, 实验中不补充水。

根据我厂的存货情况，考虑到生产安全和操作方便等因素，我们选择了磷酸三钠，亚硝酸钠这种复合缓蚀剂。确定了加碱、添加缓蚀剂的工业性试验方案，工业性试验的控制指标参见表4。

缓蚀作用的分析认为：加入氢氧化钠（NaOH）使水质的PH值提高到11以上，金属表面就形成一层难溶的氢氧化铁保护膜。加入磷酸三钠、磷酸根能与腐蚀产物在金属表面生成难溶的磷酸铁，使保护层更加完整。而亚硝酸钠具有较高的氧化性，它能使金属表面钝化，减缓腐蚀进行。值得注意的是亚硝酸钠是阳极性缓蚀剂，具有用量少，效果高的特点，但需要加足量，否则保护不完全，反而会产生严重危害的局部（坑点）腐蚀。

表4 工业性试验控制指标

项 目	原 定	实 际
OH ⁻ 浓度	5~10毫克当量/升	1—5毫克当量/升
PO ₄ ³⁻ 、NO ₂ ⁻ 浓度	各10~20P·P·M	各10~15PPM
循环水含油量	<500毫克/升	300毫克/升
补充新鲜水量	2000—3000吨/天	2300—4400吨/天
循环水量		6000—6500吨/时

表3 不同条件下, 添加缓蚀剂对照表

序号	条 件			缓 蚀 剂		实验 时间 (小时)	(腐蚀率) 克/米 ² · 小时	缓 蚀 率 %	
	温度	PH值	(OH) 毫克当 量/升	处理 水样	名 称				浓 度 (PPM)
1	50℃	8.5 左右		原水			"	0.111	
2	"			原水	Cr ₂ O ₇ ⁻ + Zn ⁺⁺	5 + 5	144	0.142	-27.9
3	"	7.3		酸化	Cr ₂ O ₇ ⁻ + Zn ⁺⁺	5 + 5	"	0.142	"
4	"	6.4		酸化	Cr ₂ O ₇ ⁻ + Zn ⁺⁺	5 + 5	"	0.170	-54
5	"			原水	NO ₂ ⁻ + PO ₄ ⁼	20+20	"	0.0516	54.9
6	"			原水	Cr ₂ O ₇ ⁻ + Zn ⁺⁺ + PO ₄ ⁼ + SiO ₃ ⁼	5 + 5 + 20+100	"	0.0356	68.0
7	"	7.0		酸化	Cr ₂ O ₇ ⁻ + Zn ⁺⁺ + PO ₄ ⁼ + SiO ₃ ⁼	5 + 5 + 20+100	"	0.142	-27.9
8	"			原水	NO ₂ ⁻ + PO ₄ ⁼ + Zn ⁺⁺	20+20 +15	"	0.018	84
9	65℃	8.5		原水			"	0.149	
10	"			原水	PO ₄ ⁼	20	72	0.142 0.120	11.4 19.5
11	"	10.6		碱化	PO ₄ ⁼	20	"	0.047 0.027	69 82
12	"	11.4		加氨	NH ₃	20	"	0.104 0.110	33.6 20.2
13	50℃	11	1—10	碱化			186	0.0382	66
14	"	11	1—10	"	PO ₄ ⁼	20	100	0.047 0.0492	58 55.7
15	"	11	1—10	"	SiO ₃ ⁼ (水玻璃)	100	100	0.0891 0.0572	28.8 48.4
16	"	11	1—10	"	NO ₂ ⁻ + PO ₄ ⁼	各15—20	186	0.0047	95.5
17	"	11	1—10	"	NO ₂ ⁻ + PO ₄ ⁼ + Zn ⁺⁺	各15	"	0.002	98.2
18	"	11	1—10	"	PO ₄ ⁼ + Zn ⁺⁺	各20	"	0.0029	97.3
19	"	11	1—10	"	NO ₂ ⁻ + Zn ⁺⁺	20 + 15	"	0.0003	100

三、工业性试验的初步结果

(一) 工业性试验概况

去年在实验室试验的基础上,于七月上旬开始了对第一循环水场的碱化,添加磷酸三钠,亚硝酸钠复合缓蚀剂的工业性试验。试验前,第一循环水场全体职工以“一不怕苦”,“二不怕死”的革命精神,为试验做了大量的准备工作,更换了所有凉水塔和油水分离池的循环水,清扫了十八间凉水塔和六个油水分离池,同时加强了收油工作,大大改善了过去油多,悬浮物多的恶劣状况。各生产装置对用水也加强了管理,提高了检修质量,减少漏油、跑水现象。所有这些都为搞好工业性试验创造了良好的条件。工业性试验于七月五日下午四时开始加碱,七月八日下午开始加入缓蚀剂,至今已有十一个月了,从去年七月五日到今年六月一日止共经历了330天,(投加NaOH量为118917吨,平均每天加入量为3.61吨,投加磷酸三钠量为78.3吨,平均每天加入量为0.237吨,投加亚硝酸钠量为49.1吨,平均每天加入量为0.147吨)。从整个工业性试验过程中基本上维持了所要求的各项控制指标(见表4)。为了鉴定工业性试验的防腐效果,我们一方面在现场进行了挂片试验,另一方面,在今年五月底到六月初的装置停工大检修中进行了全面的现场腐蚀调查,其结果在(二)、(三)两部分详述。

(二) 工业性现场挂片试验的结果

为了相对地鉴定加碱、加缓蚀剂的效果,我们在第一循环水系统的重要部位进行了现场挂片试验。

1. 箱式冷却器加碱前后现场挂片腐蚀情况对比:

为了鉴定缓蚀剂效果,加碱前后,我们在一些箱式冷却器和一循油水分离池进行挂片试验,挂片位置在设备的高温区域,挂片时间二十天。为了使挂片较接近实际情况,用规格为 $\phi 25$ 毫米 $\times 5$ 毫米,长度为10毫米的10# 钢钢环(即冷却器所用的钢管),表面不采用特殊光亮抛光处理,而是用酸洗除锈,用碱中和、酒精脱脂的一般除锈法。挂片情况见表5。从表5可看出大部情况加碱和缓蚀剂都有较高的缓蚀效果。催化冷207加碱前腐蚀相当严重,腐蚀率达 $1.28\sim 1.84$ 克/米²·小时,加碱后腐蚀率仅为 $0.0128\sim 0.0408$ 克/米²·小时,缓蚀率达到97.7~99.2%。一循油水分离池,加碱前腐蚀率为 $0.0427\sim 0.0479$ 克/米²·小时,加碱后为 $0.0027\sim 0.0234$ 克/米²·小时,缓蚀率为51.1~93.6%;热裂化冷1加碱前腐蚀率为 $0.0524\sim 0.0477$ 克/米²·小时,加碱后腐蚀率为0。缓蚀率为100%。可见缓蚀效果是显著的,对一套常减压冷—3缓蚀效果不大显著,有待于查找原因。比较不同温度条件下的腐蚀情况,可以得到与实验室实验的类似规律,即在70℃左右(催化冷207),腐蚀速度达到相当大的数值;温度在40~45℃(油水分离池)和100℃(裂化冷1)情况下,腐蚀速度却不太大。

表5 循环水系统箱式冷却器加碱前后现场挂片腐蚀情况对照表:

挂片地点	水质情况	现场温度 (°C)	试验时间 (天)	腐蚀率 (克/米 ² · 小时)	缓蚀率 %	备注
一循环水场	加碱前	40—50°C	20	0.0427		缓蚀效率 的计算是 以加碱前 后相比 较。大的 与大的 比、小 的与小的 比。
				0.0479		
油水分离池	加碱后	"	20	0.0027 0.0234	93.6—51.10	
催化、裂化	加碱前	70	20	1.28		
				1.84		
冷207	加碱后	"	20	0.0128	99.2	
				0.0408	97.7	
一套常减压	加碱前	46	20	0.176		
				0.215		
冷—3	加碱后	"	20	0.168	0.5—18.6	
				0.175		
裂化	加碱前	沸腾100	20	0.0477		
				0.0524		
冷—1	加碱后	100	20	增重	100 100	

2. 浮头式冷却器现场挂片情况:

由于我们没有取得浮头式冷却器在原水中现场挂片的腐蚀数据,所以无法计算在工业性试验中的缓蚀率,只能列出各周期的腐蚀率变化来探讨腐蚀率与时间、试验条件的关系。二套常减压冷4、7、催化冷304现场挂片腐蚀情况见表6,周期平均腐蚀率随时间变化图示见图6。从表6可看出,现场挂片开始几天的腐蚀率都比较高,达0.0669—0.332克/米²·小时,随着时间的增加,腐蚀速度不断下降,第五周期(接近一个月),下降到极小的数值为0.006~0.018克/米²·小时。这可解释为,开头几天金属保护膜未形成,所以腐蚀速度较大,随着氧化保护膜的逐步形成(即金属的逐步趋于钝性),腐蚀速度就不断降低,最后至一稳定值(平衡值)。观察现场挂片的表面情况,金属失去光泽,而呈现灰绿色,我们推断有氧化铁水合物的保护膜生成。但是也发现在机械损伤如油污粘结处,产生了局部腐蚀现象。

从图6就更加直观地看出腐蚀率随着时间变化的规律。在第五周期腐蚀速度下降到一个很小数值,在第六周期反而急剧上升,腐蚀速度分别增加到第五周期的5~28倍,达0.054—0.168克/米²·小时。这是为什么呢?通过分析调查,原来是由于生产管理不严所造成的。在第六周期的十几天中,第一循环水系统有三处严重的漏水跑水,造成补充水量大大增加,由每天2500吨增加5000多吨,加上送碱、加碱的不及时,系统中时常出现重碳酸根(即没有OH⁻浓度)和磷酸根、亚硝酸根不足,这样就使现场挂片腐蚀率显著增大。当我们加强了生产管理、堵了漏、减少了新鲜水补充量、均恒了加碱、缓蚀剂的用量,第七周期的腐蚀率又有了明显的下降,第八周期下降到与第五周期相近的数值——稳定值。在第九周期中,由于

碱液冻凝，液体碱送不过来，添加固体碱又不能达到指标要求，现场挂片的腐蚀速度又提高到0.0668~0.100克/米²·小时。这就从反面说明碱化和缓蚀剂确实有明显的防腐蚀效果，也证明了在加碱下，磷酸三钠和亚硝酸钠，这种缓蚀剂的特点，即用量少，效果大，但必须按要求加足量，否则会产生保护不足，形成活化-钝化电池，而加速了腐蚀—深坑腐蚀。实践使我们深刻认识到生产管理与科学实验的辩证关系，科学实验可以提高生产管理水平，搞好科学实验又要用严格的生产管理来保证。

（三）在生产实际和检修中的效果

一年来的工业性试验在实际生产中起到良好效果，一是冷却器腐蚀情况显著好转，从今年五月底到六月初二套常减压、催化裂化等装置检修情况看，冷却器的更换台数和堵漏管束根数都大大降低。特别明显的如二套常减压冷7（重柴油）冷却器，71年新上的芯子，因水质腐蚀性严重到72年检修时就渗漏67根管子，被迫更换新芯子。自去年七月至今年六月改善水质的一年中，冷7经试压一根管子也不漏。二是：冷却效率有了明显的提高。如催化装置冷304是液态烃冷却器，在加碱前因水质脏，管子大量堵塞，而两组轮换使用，有时并联使用以加大换热面积，冷后温度仍在60℃以上，经过改善水质的一年来只有一组运行，冷后温度仅为30℃左右，效率提高一倍。此车间改善水质前，轻油收率由38%降到33%；但水质改善后，轻柴、重柴、汽油都按厂的生产计划完成任务。如二套常减压冷5，在加碱前油温冷达70℃，加碱后，油温降到45℃左右，冷却效率有了显著提高。而且没有发生因水质不良造成停工降量的情况。又如铂重整装置的换308/2及热裂化冷5/1，在水质改善前，油温常常冷却不下来，要用新鲜水在冷却器上边喷淋助冷，既不文明，又浪费了新鲜水。改善水质后，冷却效果很好，达到了设计要求。在提高冷却器效率的同时，又节约了循环水的用量，如：二套常减压由原来1800吨/时降到1600吨/时。从检修方面：过去清扫一台冷却器要4—5人吹扫两天，才能进行检修，而这次大检修中，二套、催化等装置冷却器只要用蒸气一吹就行了，连吹扫到检修只要一天就行了。提高了功效，缩短了检修时间。在加碱前，检修时冷却器内部都堵满了油污、石头及粘乎乎的夹杂物，这次大检修时，

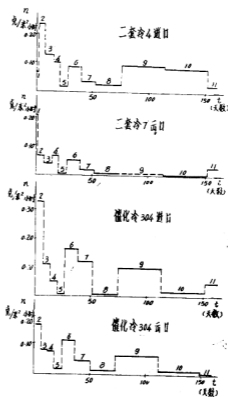


图6 现场挂片平均腐蚀率随时间变化图示

表6 一循循环水浮头式冷却器现场挂片腐蚀情况汇总表

序号	挂片地点	挂片号码	水质温度	第一周期 (28小时)		第二周期 (144小时)		第三周期 (184小时)	
				η (克/米 ² ·小时)	平均 η	η (克/米 ² ·小时)	平均 η	η (克/米 ² ·小时)	平均 η
1	二套冷4进口	环1环0	26—30℃	0.12 0.02	0.07	0.265 0.217	0.241	0.155 0.111	0.133
2	二套冷7出口	环7环8	50—55℃	0.17 0.242	0.21	0.0610 0.0728	0.0669	0.0326 0.0438	0.0382
3	催化冷304进口	环9环11	26—30℃			0.265 0.398	0.332	0.0537 0.172	0.113
4	催化冷304出口	环10环12	38—42℃			0.188 0.164	0.176	0.106 0.0644	0.035

序号	第四周期 (113小时)		第五周期 (168小时)		第六周期 (288小时)		第七周期 (312小时)	
	η (克/米 ² ·小时)	平均 η	η (克/米 ² ·小时)	平均 η	η (克/米 ² ·小时)	平均 η	η (克/米 ² ·小时)	平均 η
1	0.0894 0.118	0.104	0.017 0.018	0.018	0.114 0.0578	0.086	0.0277 0.0452	0.0365
2	0.031 0.105	0.068	0.003 0.0080	0.006	0.014 0.0927	0.054	0.0081 0.0271	0.0176
3	0.0537 0.040	0.047	0.011 0.001	0.006	0.138 0.197	0.168	0.0947 0.140	0.118
4	0.123 0.036	0.080	0.022 0.011	0.017	0.134 0.111	0.123	0.0656 0.0233	0.0445

序号	第八周期 (576小时)		第九周期 (122小时)		第十周期 (840小时)		第十一周期 (1704小时)	
	η (克/米 ² ·小时)	平均 η	η (克/米 ² ·小时)	平均 η	η (克/米 ² ·小时)	平均 η	η (克/米 ² ·小时)	平均 η
1	0.0342 0.0228	0.0285	0.0986 0.0838	0.0912	0.0965 0.0636	0.0801	0.0453 0.0095	0.0274
2	0.0123 0.0082	0.0103			0 0	0	0.0298	0.0298
3	0.0055 0.0051	0.0053	0.0842 0.115	0.100	0.0156 0.0160	0.0158	0.0574 0.0331	0.0453
4	0.0152 0.0096	0.0124	0.0691 0.0644	0.0668	0.0117 0.0118	0.0118	0.0016 0.0031	0.0024

冷却器根管子都很干净，可以从管子这头看到那头。水质改善后，对装置检修的卫生规格化也大有改观。

总之：改善水质，大大提高了检修功效，缩短了检修时间，提高冷却效率，增加油品收率；有利于安全长周期生产，有利于规格化，有利于平稳操作，有利于增产节约。由于水质的显著改善，扭转了几年来生产和检修被动局面。

（四）结束语

毛主席教导我们：“我们必须学会全面地看问题，不但要看到事物的正面，也要看到它的反面。”加碱、缓蚀剂改善水质，防止冷却器腐蚀取得了一定成效，但是事物总是一分为二的，在我们面前还有不少尚未被认识的东西，还存在着不少问题，需要我们在今后的实践中不断认识，实践再认识。主要问题有如下几个方面：

1. 坑点腐蚀的危害仍是我们今后研究的主要课题，因它对冷却器危害性最大。因为一根管子，只要有一个腐蚀孔，就得堵上，堵的管子根数超过一定比例（一般不超过10%）整个冷却器就报废。加碱、加磷酸三钠和亚硝酸钠缓蚀剂可抑制腐蚀，但不能完全消除坑点腐蚀现象，在现场挂片中，仍然发现在有油污粘上的部位（或机械损伤）均有大小不同深浅不一的腐蚀坑。如何有效地防止坑点腐蚀，有待在实践中探讨，加以解决。

2. 降低成本闯出新路。改善水质主要使用的药剂是氢氧化钠（烧碱），它是国家工业生产急需的供应较紧张的重要物资，加上耗量大、费用高，不是长久之计。就目前第一循环水场的用量计算每年要消耗烧碱达1200吨，每吨500元计价值高达60万元。最近我们已取得了使用铬酸盐基缓蚀剂改善循环水水质实验室试验的初步成果，正准备进行工业性的试验。但铬酸盐基缓蚀剂的最大弱点是毒性大，可能产生污染。今后要在此基础上，向无毒、高效、低成本的方向发展，寻找多快好省改善循环水水质的新方法。

3. 通过一年来工业性试验防腐蚀的效果是肯定的，但也发现有些不良的苗头。如：在一循环水系统的不同部位有不同程度的沉渣和局部结垢现象，碱化水对水塔中的木材钢筋混凝土主要构件和风机风叶有一定的腐蚀，等等。对此应引起注意，采取相应的保护措施。

4. “矛盾的主要和非主要的方面互相转化着，事物的性质也就随着变化。”在水质腐蚀有所缓和的条件下，油品腐蚀就开始突出了。例如在对催化冷304（液态烃）和二套常减压冷4（汽油）的检查中，就发现液态烃汽油对冷却器管束有严重的腐蚀，这种情况也值得注意。对轻油腐蚀应采取相应的防护措施。

毛主席教导我们说：“在生产斗争和科学实验范围内，人类总是不断发展的，自然界也总是不断发展的，永远不会停止在一个水平上。因此，人类总得不断地总结经验，有所发现、有所发明、有所创造、有所前进。”我们决心认真读马列的书，读毛主席的书，在今后的阶级斗争、生产斗争和科学实验三大革命运动中，不断认识水质腐蚀客观规律，掌握改善水质的主动权，为社会主义建设做出贡献。

国外炼厂防腐情况

茂名石油公司 兰州炼油厂 兰州化工机械研究所

国外腐蚀是一个很普遍、很严重的问题，每年都造成很大的损失。据介绍美国每年因腐蚀而损失的钢达4000万吨，苏联损失占钢总产量的三分之一。鉴于腐蚀严重性，国外均投入了大量的人力和物力加强防腐工作。美国每年投资三十亿美元，占总设备投资的十分之一；英国投资一点九五英镑，占设备总投资的五分之一。估计全世界每年防腐费用可达150亿美元，可见国外对防腐工作也是十分重视的。

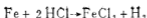
在原油加工过程中存在着一系列的腐蚀问题，它直接影响着安全生产和运转周期。由于腐蚀，造成装置被迫停工，使经济受到很大损失，因此，炼厂的腐蚀也是一个很大的问题。国外对原油加工系统产生的腐蚀原因，所采取的防腐方法等问题进行了多方面的研究，发表了很多的文章〔1~3〕目前常减压蒸馏装置防腐工作已取得了不少进展，积累了不少颇有成效的防腐蚀经验。

一、常减压系统的腐蚀原因

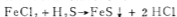
在原油加工过程中，对设备产生腐蚀的物质有：硫的化合物，无机盐，环烷酸，氢，空气，水，细菌等。原油中的腐蚀性物质主要是硫的化合物、无机盐以及环烷酸。这些腐蚀性物质是造成原油加工一系列腐蚀的重要原因，也是常压蒸馏装置腐蚀的主要原因。

（一）无机盐的腐蚀

石油从地层下采出时，伴随原油一起采出的还有一些地下的泥水，这些地下的泥水和原油形成乳浊液一起从地下采出。原油采出以后混入原油中的大部分泥水都静止分离出去，但是仍然有少量水份包含在原油中，这些水份中含有类似于海水组成的盐。其主要成分是氯化物（氯化钠、氯化镁、氯化钙），此外还有少量硫酸盐。在原油加工时，氯化物尤其是氯化镁、氯化钙受热水解成具有强烈腐蚀性的物质HCl，由于HCl是挥发性的酸，所以在蒸馏过程中HCl随同原油中的轻组分以及水分一同挥发，一同冷凝。因此它的腐蚀主要发生在轻油活动区的气相、液相，尤以气液两相的转换部位即所谓“露点”的部位更为严重。对于常压蒸馏装置来说，HCl的腐蚀主要发生在塔顶系统、空冷器、塔顶热交换器等冷凝系统。其腐蚀按下述反应进行：



在 H_2S 的存在下，在酸度较小时由于下述反应：



的促进，使得 HCl 的腐蚀更加强烈。 HCl 和 H_2S 对常压蒸馏塔顶系统及冷凝系统的腐蚀相比较，则以 HCl 最为严重，特别是在 PH 值低于5.5时更是如此。英国非利浦帝国石油公司在炼制含硫量0.3%的低硫原油时，经过二年运转情况表明塔顶冷凝系统的腐蚀受氯离子的影响最大。当氯离子浓度150—250PPm时，腐蚀探针测得的腐蚀速度为1.75毫米/年。采取注碱措施后，氯离子浓度下降到50PPm左右，腐蚀速度立即降到小于0.1毫米/年。而 H_2S 量的变化对冷凝系统的腐蚀速度几乎没有多少变化，证明常压蒸馏装置塔顶确系 HCl 为主引起的腐蚀。试验室的研究也证明塔顶冷凝系统的腐蚀是以 HCl 为主的〔2~3〕。在冷凝系统腐蚀最严重的初凝部位（即“露点”部位） HCl 的浓度约为 HCl 平均浓度的6—10倍，而 H_2S 却很少吸收，认为 H_2S 的影响小，此外很多试验及经验都表明常压蒸馏塔顶系统及冷凝系统的腐蚀 HCl 是主要因素〔3~4〕。就闪蒸塔和常压塔来说，常压塔顶系统的腐蚀远远大于闪蒸塔顶系统的腐蚀。据实际测定，常压塔顶系统排出的氯离子约为原油中总氯离子的50%左右；闪蒸塔顶系统排出的氯离子仅为原油中总氯离子不到10%〔5〕。这也说明 HCl 多的地方腐蚀性显著增大。

对于低硫原油常常因 H_2S 浓度低不能生成牢固的硫化铁保护膜使 HCl 腐蚀加重。

加工原油时， HCl 的发生量主要取决于下述三个因素：

（1）原油中无机盐的含量，即盐含量。原油中盐含量越高产生的 HCl 就越多（见图1）。但是 HCl 的发生量不是和原油中盐含量成直线关系，而是随盐含量降低盐的水解率

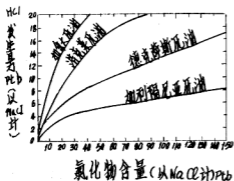


图1 蒸馏时原油盐含量和 HCl 发生量的关系

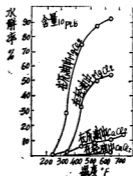


图2 蒸馏时氯化镁、氯化钙的水解率

（即 HCl 的发生率）增高。当原油中盐含量只有几个PPm时，几乎全部盐都水解成 HCl ，菲塞尔等认为除氯化镁和氯化钙发生水解外，在这种情况下氯化钠和原油中酸性物质反应产生 HCl 所引起的〔4、6〕。

（2）原油盐中钙镁离子的相对含量。原油中盐以氯化物为主，其中氯化钠约占70%，其余为氯化钙、氯化镁等。氯化钠加热时几乎不水解成 HCl ，所以腐蚀性不大。氯化镁和氯化钙则不一样，在高温下极易水解成 HCl ，所以能引起强烈的腐蚀（见图2）。由图2可

见，氯化镁、氯化钙约在120℃开始水解成HCl，随温度升高水解率急骤增加。在约350℃的蒸馏温度下，氯化镁约水解90%左右，氯化钙约水解10%左右。因此同样盐含量的原油，氯化镁和氯化钙的相对数量较多，HCl的发生量就越多。从图1可以看到，同样盐含量的不同产地的原油HCl的发生量相差很多。加尼福尼亚原油盐水中约10%是钙镁盐，所以盐的水解率比较低。而德克萨斯原油中钙镁约占总盐的20%，所以盐的水解率比较高。

(3) 原油中盐水的酸碱度以及酸性物质、杂质的影响。在图2中可以看到，氯化镁氯化钙在非酸性轻油中的分解率比较低，而在原油中（大多数原油含有显著促进氯化物水解的酸性物质，如环烷酸。）水解率显著增高。因此同样盐含量和同样钙镁离子量的原油，酸性原油所发生的HCl量要多一些。此外，原油中某些微量的重金属化合物（如铁镍、钒等）对盐的水解有促进作用。由于这些原因，根据原油中盐含量和钙镁的含量只能大致推测HCl的发生量及原油的腐蚀性。通常为了确定原油的HCl发生量需在模拟装置上进行实际测定。

(二) 硫化物的腐蚀

原油中或多或少地都含有一些硫化物，其含量相差很大，有含硫量高达7%以上的原油，也有含硫量低至万分之几的原油。通常把硫含量低于0.1%的原油叫做超低硫原油，硫含量0.1~0.5%的原油叫做低硫原油，硫含量大于0.5%的原油一般叫做高硫原油。原油中的硫化物主要是硫醇（R-SH），硫醚（R-S-R），多硫化物（R_mS_n），以及环状的硫化物

（ $S \begin{pmatrix} CH_2 \\ | \\ (CH_2)_n \end{pmatrix}$ ），还有一些硫化氢和游离的硫。

在原油加工中，低沸点的硫化物（H₂S，R-SH，R-S-R'，CH₃-S-S-CH₃，SO₂）对金属有腐蚀性。其中以H₂S和SO₂（在烟道气中）的腐蚀性最大，硫醇类和多硫化物次之〔1〕。就常压蒸馏装置的硫腐蚀问题来说，主要是H₂S，其次是低级硫醇和多硫化物的腐蚀。一般是以H₂S的腐蚀来判断。

原油加工时，H₂S（包括低级硫化物）的发生量由温度和原油的硫含量决定。

图3是加热温度和H₂S发生量的关系。从图3可见，H₂S大约在250℃左右发生，随温

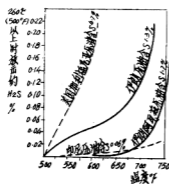


图3 原油放出的H₂S量和温度的关系

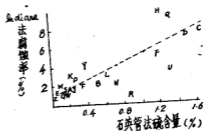


图4 原油腐蚀性与含硫量关系

度提高, H_2S 的发生量迅速增加。从图 3 还可以看出, 不同的原油, 随着温度的提高, H_2S 的发生量有不同的上升曲线。而且 H_2S 的发生量并不与原油中硫的总含量成正比。这是由于各种原油中易分解成 H_2S 的硫化物的量不同的缘故。

一般说来含硫量高的原油腐蚀性大, (见图 4) 但也有不少例外情况。产生这种情况的原因正如同上述是由于原油中硫的腐蚀实质上是 H_2S (包括低级硫化物) 的腐蚀。在同一温度下, H_2S 发生量多的原油, 其腐蚀性也就强。因此, 原油中硫的含量只表示原油大致的腐蚀性, 更重要的是参与腐蚀反应的有效硫化物 (H_2S , 低级硫醇) 的含量和易分解成 H_2S 的硫化物的量, 这些硫化物的量愈高腐蚀性也就越强。为了预测某种原油的腐蚀性, 应当作出原油加热温度和 H_2S 发生量关系的曲线。

H_2S 对设备的腐蚀由两个因素决定: ① 温度; ② H_2S 的量。图 5 是温度、 H_2S 量和腐蚀的关系。从图 5 可见, H_2S 的腐蚀从 204°C 开始。在 H_2S 浓度偏高时温度是主要因素。而在 H_2S 浓度较低时, H_2S 的浓度比温度的影响更有意义一些。在 H_2S 浓度比较低的区域当温度升高到一定的时候 (450°C 左右) 就没有显著腐蚀了。

由以上讨论可以看出, 常压蒸馏装置硫化物的腐蚀以加热炉和转油线的腐蚀最严重, 其次是常压塔的进料部位和柴油区。对常压塔顶系统和冷凝器系统来说, 硫化物的腐蚀不是决定因素。

低温硫化物腐蚀的另一种形式是硫化氢应力腐蚀破裂 [29]。常出现温度低于 204~232°C 的区域而又含有足够水的烃类介质中, 并且发生在被液体浸泡的金属表面。主要是侵蚀碳钢及低合金钢, 例如加氢脱硫装置的停工期间, 奥氏体不锈钢也会受到应力腐蚀开裂的作用。

产生原因是硫化氢与金属表面反应生成新生原子氢或过程反应生成的新生原子氢向金属内部扩散。表现形式一是暂时内应力脆变, 二是起泡及局部变形。当原子氢渗入金属的晶格中时, 只是金属的强度下降。一旦扩散的氢原子从金属中跑掉了, 金属的延性即行恢复。当扩散的氢原子在金属内部的分层、夹渣、缩孔、双层管上的复合环形空间、复合钢板、塑料或陶瓷衬里, 焊缝气孔及焊缝表层下裂缝等处积聚时, 两个原子氢结合成一个分子氢。这时材料就会发生永久性的脆变 [30]。

此外加氢脱硫高温生成的硫化铁在停工冷却时, 吸潮加水分解生成连多硫酸使 PH 值降得很低, 所以必然发生开裂。但是连多硫酸的浓度和开裂之间的关系还不清楚。

因硫化氢而造成的氢脆或开裂常出现的地方必须有三个条件: 1. 氢鼓泡的地方必须有水; 2. 流体中必须有硫化氢; 3. 氢鼓泡可在很大的 PH 值范围内发生, 甚至在碱性溶液中也发生。因此, 气体脱硫的吸收解吸过程, 而以气体压缩系统的贮罐最易鼓泡。稳定塔上段, 吸收分馏段的冷凝器系统也易受到损坏。有的工厂有污水汽提脱硫化氢系统。它的汽提塔顶也有严重腐蚀。有均匀腐蚀、点蚀或氢鼓泡, 或者兼而有之 [12]。

硫化氢 (包括低级硫化物如低级硫醇) 对金属设备的腐蚀, 除了前面提到的蒸馏塔顶系

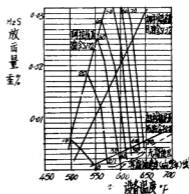
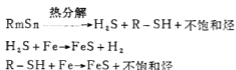
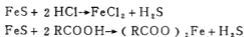


图 5 温度, H_2S 量与腐蚀的关系

统HCl的腐蚀具有促进作用及低温H₂S的氢脆腐蚀外，其本身在高温下（204℃以上）对金属具有腐蚀作用。腐蚀按下述反应进行：



生成的FeS膜具有防止金属进一步腐蚀的作用，但在酸的存在下（如HCl，环烷酸），酸和腐蚀产物FeS反应：



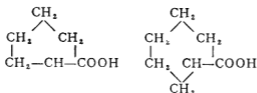
（式中R是环烷基），破坏了形成的FeS保护膜，使得腐蚀进一步发生，强化了硫化物的腐蚀。另外，设备内流体的冲击也促进了硫化铁膜的破裂，加速了硫化物的点腐蚀。

高温硫的腐蚀，常发生在减压蒸馏、热裂化，催化裂化延迟焦化，以及这些装置的产品分离系统中温度高于200—230℃的地方。

通常复杂硫化物在115—120℃开始分解成H₂S，120—210℃相当强烈，在350—400℃达到最强烈的程度。原来硫在200—250℃也与烃类反应生成H₂S在310℃—370℃硫醇和H₂S的含量随温度增加而增加。

（三）环烷酸的腐蚀

环烷酸主要成份是饱和的环状结构的酸及其同系物。



还含有少量芳香族酸等。其分子量从高到低分布很广，但主要是在柴油和轻润滑油馏份中。原油中环烷酸的含量通常以酸值的大小来判断。第仑斯认为原油的酸值在0.5以上即能引起显著的环境酸的腐蚀。环烷酸的腐蚀和其它腐蚀外观不同，具有鲜明的特征。腐蚀的部位有尖锐的孔洞或者在高流速的地方有流线槽的痕迹。凡是环烷酸的腐蚀部位都出现这些特征，然而有类似这种腐蚀外观的地方不一定是环烷酸的腐蚀。

环烷酸的腐蚀程度受温度的影响。220℃以下环烷酸不发生腐蚀，以后随温度上升腐蚀逐渐增加，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，这可能是和硫的腐蚀互相促进作用的结果。400℃以上就没有腐蚀了。第仑斯认为，环烷酸在这样高的温度下分解了。由上述讨论可以看出，环烷酸的腐蚀是有特定的温度的。

影响环烷酸腐蚀速度的另一个重要因素是流速，环烷酸腐蚀的部位都是在高流速的地方，因此环烷酸的腐蚀可以认为是“冲蚀”。同一种原油在温度相同的两个不同流速的部

位，流速大的地方显然要大得多。例如在加热炉管的回弯头部分的腐蚀速度要比其它部分大得多。因此，在加热炉管以及转油线的回弯头加热炉的出口，塔的进料口附近可能产生环烷酸的腐蚀。其原因是环烷酸与金属作用的产物—环烷酸铁易溶在油中，随同油一起流走，使流速大的地方腐蚀加剧。

对常压蒸馏装置来说低温部位环烷酸腐蚀一般不很显著，往往在高温部位和硫化物的腐蚀一起发生。

二、国外“一脱四注”应用情况

目前常压蒸馏装置的防腐蚀措施分为两个方面。一是针对腐蚀性物质HCl而采取工艺性防腐蚀方法，例如原油脱盐，常压塔顶注中和剂，注缓蚀剂等，主要是为了减轻HCl对塔顶系统的腐蚀。二是选择适当的耐腐蚀材料。

清除或者减少常压塔顶腐蚀物质对碳钢设备腐蚀的最有成效方法是①原油脱盐②塔顶系统注氨③注水④注缓蚀剂⑤原油注碱，现分叙如下。

(一) 深度脱盐

现在的电脱盐装置通常可以使原油中的盐含量降低60~90%。一般说来，由于原油中盐含量降低致使HCl的发生量降低（见图1），因此塔顶系统及冷凝器系统的腐蚀有所减轻。特别是高含盐量的原油，脱盐以后原油中盐含量的绝对数量大幅度下降，所以塔顶系统及冷凝器系统的腐蚀明显降低。图6是炼制美国中部原油时，原油经过脱盐后盐含量从570PPm降低到22.8PPm，由电阻法测得塔顶气相的腐蚀速度。由图6可见，脱盐后塔顶腐蚀减轻。据调查脱盐可降低常压塔顶系统的腐蚀25~90%〔4〕。因此脱盐是减轻塔顶系统及冷凝器系统腐蚀的根本手段，特别是含盐量高的原油，脱盐是必不可少的更应予以足够的重视。

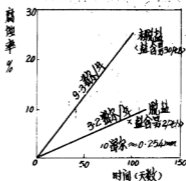


图6 脱盐前后塔顶腐蚀率

原油脱盐除可以减轻塔顶系统及冷凝器系统的腐蚀外，还有以下好处：

- (1) 减轻换热器的结垢，提高换热效率，延长运转周期。
- (2) 由于脱盐中除去了原油中50~75%的固体物，因此相应降低固体物的磨蚀。
- (3) 减轻氯化物对催化裂化催化剂的毒害，降低催化剂的消耗。脱盐还除去含砷原油中部分砷，因此减少了砷对铂重整催化剂的中毒，延长铂催化剂的寿命。
- (4) 降低重油组份的灰分及其后加工的腐蚀，减轻产品的污染，提高产品的质量。
- (5) 减少化学试剂（如中和剂氨、氢氧化钠）的消耗。

现在的脱盐装置一般不能把盐含量从150PPm降到15PPm以下。盐含量在15PPm左右几乎全部水解成HCl [4、7]。在多数情况下,这样数量的盐含量就能引起足够严重的腐蚀。图7表示脱盐原油中的盐含量和HCl生成量的关系。从图7可以看到,原油中的盐含量从175PPm脱到15PPm, HCl的生成量相差不多。产生这种情况的原因是脱盐过程中较好地洗去了不水解成HCl的氯化钠,而留下了容易水解成HCl的氯化镁和氯化钙,所以HCl的生成量变化不大。原油经过二次脱盐,继续降低原油中的盐含量,情况就不一样了。这时原油中的氯化镁和氯化钙逐渐降低,所以HCl的发生量也就随着降低,腐蚀也就显著减轻。下表是原油脱盐前后Mg⁺⁺、Ca⁺⁺、Na⁺量的变化。

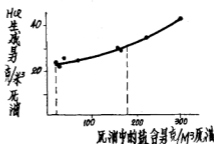


图7 原油中的盐含量和HCl生成量的关系

	未脱盐原油	一次脱盐原油	二次脱盐原油
盐含量(按NaCl计)	56	25	7
Mg ⁺⁺ (毫克/升)	1.3	1.3	0.8
Ca ⁺⁺ (毫克/升)	2.7	2.1	1.3
Na ⁺ (毫克/升)	20.7	8.6	3.4

上表是原油脱盐与Mg⁺⁺、Ca⁺⁺、Na⁺量的关系(伊郎原油)

从上表可以看出,经过一次脱盐原油中的总盐含量从56PPm降到25PPm,最容易水解成HCl的氯化镁含量没有降低,氯化钙含量减少很少,主要是降低了氯化钠的含量。图9是脱盐情况和HCl生成量的关系。从图9中可以看出,在各种温度下原油经过一次脱盐后HCl的生成量较之未脱盐的原油相差很少,仅稍有下降的趋势。

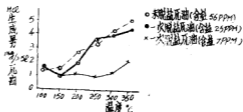


图8 各种含盐量原油的HCl生成量和温度的关系

图9是脱盐程度和腐蚀的关系。从图9可以看出,一次脱盐原油的腐蚀较之未脱盐的原油没有下降。原油经过二次脱盐把原油的盐含量降到7PPm情况就不一样了。容易水解成HCl的氯化镁、氯化钙的数量显著降低,在各加热温度下HCl的生成量显著减少,腐蚀也明显下降了。

由此可见,低含盐量的原油经过脱盐把盐含量降到15PPm左右并不显著地降低腐蚀。因此多数人主张增加一套脱盐装置,对原油进行二次脱盐进一步降低盐含量。美国曾对原油二次脱盐进行了经济上的核算[4]。认为,二次脱盐在经济上是合算的。

原油脱盐特别是二次脱盐降低原油中的盐含量,可以减轻塔顶系统及冷凝器系统的腐蚀

是当前一致的结论。但卡勃指出，对于含硫原油（不管是高硫原油还是低硫原油）盐含量降到很低程度。（例如1PPm左右），加热炉管硫的腐蚀加重了。卡勃等认为〔8.9〕，原油中的氯化物是 H_2S 和硫化物高温腐蚀的抑制剂。1961年美国一个炼厂炼制含硫量为0.23%（不含有环烷酸）、经过二次脱盐的原油时，运转18个月从预热器到常压

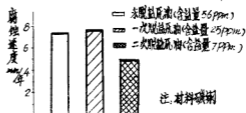


图9 脱盐程度和腐蚀的关系

塔的进料口的碳钢管发生破裂，并且发现腐蚀严重。而用一次脱盐的同一原油运转六年半之久，经检查腐蚀是很轻微的。卡勃最近在中间装置中用几种不同的原油进行试验的结果，证明二次脱盐原油对加热炉管的腐蚀确是加重了。脱盐到什么程度会引起加速高温硫的腐蚀，现在还缺乏充分的数据，但据估计在1PtB (2.85PPm)以下硫的高温腐蚀就会加速。

目前美、加、西欧都规定进厂原油含水不大于0.5%，含盐不大于50毫克/升。中东给日本的原油含盐只有10~24毫克/升左右。苏联早在一九六二年也规定进厂原油含水不得大于0.2%，含盐不得大于40毫克/升。

为了加深脱盐深度，许多炼厂（例如西欧）采用两级脱盐设备，有许多炼厂（例如苏联）希望有自动脱水装置，高效破乳剂和量程为0~10毫克/升的自动测盐器。

（二）塔顶系统注氨（注水）

由于引起常压塔顶系统腐蚀的主要原因是原油在蒸馏过程中产生HCl等酸性物质所造成的，因此人们很自然想到在塔顶系统注入碱来中和腐蚀性物质HCl等，三十年代在塔顶系统注入NaOH溶液，但是不久发现，一方面氢氧化钠在塔顶系统分布不均匀防腐蚀效果很差，而且容易发生碱脆等问题；另一方面发现塔顶系统和冷凝器系统结垢严重，所以很快就用注氨来代替注氢氧化钠溶液了。

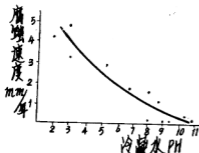


图10 冷凝水PH和碳钢腐蚀速度的关系

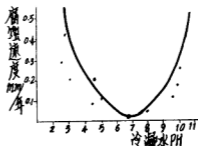


图11 冷凝水PH和黄铜腐蚀速度关系

在不注氨的情况下，塔顶冷凝排水PH值一般在3~4，有的甚至PH值低到2以下。在这样低的PH值下碳钢腐蚀速度极快。

图10表示冷凝排水PH值和碳钢腐蚀速度的关系。图11表示冷凝排水PH值和铜腐蚀速度的关系。从图10可以看出，冷凝排水PH值在3~4时碳钢腐蚀速度高达3~4毫米/年，注氨以后，随着冷凝排水PH值提高，碳钢腐蚀速度显著下降。经研究指出〔5〕注氨中和HCl可以降低塔顶系统腐蚀90%，是一种有效的防腐蚀措施。

图12是塔顶系统注氨工艺简图。氨的注入位置在塔顶馏出油管线或者在塔顶馏出油回流管线。注氨以后 NH_3 和HCl反应生成 NH_4Cl ，降低了HCl的腐蚀性。注氨量一般以控制冷

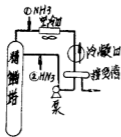


图12 注氨工艺简图

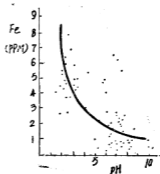


图13 塔顶冷凝排水PH值和铁离子含量的关系

凝排水PH值在7左右比较合适。PH值较低时，尽管采用其它防腐蚀措施（如注缓蚀剂）腐蚀仍然是严重的。图13表示氨和缓蚀剂联用时塔顶冷凝排水PH值和铁离子含量的关系。从图13可见PH值较低时铁离子含量大大增加，而且如果缓蚀剂没有充分的分散到系统的所有部分形成保护膜，容易导致严重的局部腐蚀。但PH值过高也是不合适的，由图11、13可见，PH值过高冷凝排水中铁含量降低很少，而对于含铜设备的腐蚀急剧增高。此外，由于生成的 NH_4Cl 易溶于水，而实际上不溶于汽油，因此太多的注氨容易造成 NH_4Cl 析出堵塞管线以及 NH_4Cl 的垢下腐蚀。另外在注氨时，在塔顶系统会形成 $[\text{H}_2\text{S}-\text{NH}_4\text{OH}-\text{NH}_4\text{HS}]$ 的缓冲体系，应避免选用的PH值进入缓冲区。否则注氨很多而PH值上升极慢。为了减轻 NH_4Cl 的腐蚀，推荐了下述两种方法：

（1）用有机胺代替，例如MEA（乙醇胺），DEA（二乙醇胺）或者用吗啉等。这些胺类不仅可以避免 NH_4Cl 的腐蚀，而且可以提高初冷凝部位（这是腐蚀最激烈的部位）的PH值。但遗憾的是这些物质较之氨来说显得太昂贵了，因此至今没有在工业上应用。

（1）塔顶注水

塔顶注水分两种形式。一种是间断式。主要目的是为了冲洗掉设备内的氯化铵沉积物，另一种是连续式。主要目的是为了给出塔油气等进行急冷，把露点移出冷凝冷却器之外，并且把最初凝结出来的腐蚀性很强的冷凝液进行稀释。有的厂还注入碱性水以中和酸性冷凝

水。

连续式注水是注在塔顶挥发线上。注入量是塔顶馏出物（产品加回流）的10%（重）左右。并且还要加上10%水量的安全系数〔6〕。这些水可以循环使用，但必须防止水的PH值下降。

（三）原油注碱

原油注碱是一种行之有效的防腐方法。以加工中东原油为主的日本多数炼厂都采用这个措施〔12〕。其中92%的炼厂注的是氢氧化钠水溶液。浓度为3~13%，而以采用8%浓度以下的占大多数。少数炼厂注的是碳酸钠水溶液，注入浓度为10~12%。

碱的注入量根据原油的HCl发生量而定，通常加入中和HCl所需NaOH理论量的150%。氢氧化钠的注入量不宜过大，太多的氢氧化钠并不降低塔顶系统HCl的数量而却是增加了重油的灰分。

原油中注碱流程如图14所示。起初是在原油换热器之前用喷咀直接注入碱溶液（图中①的位置）。不久发现注碱以后热交换器结垢严重。随后把注碱位置改在热交换器和加热炉之间或者加热炉和常压塔之间（如图14所示②和③的位置），取得了较好的效果。但发现碱溶液注入热油有下述两个缺点：

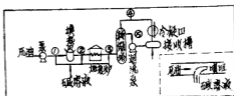


图14 注碱工艺流程

（1）碱溶液进入热油时喷咀部位由于水分闪蒸使喷咀容易堵塞。

（2）注碱喷咀及附近管线有碱脆。

因为这些缺点的存在认为不够理想。对此，现在有两种方法解决：

（1）注射喷咀采用蒙乃尔合金或者18—8钢以避免喷咀的碱脆。如注射点附近发生碱脆可以把注射点移向温度较低的部位。

（2）最好的办法是从①的位置把冷原油分流1%。在分流管中注入碱，再引进②或者③的位置。注射喷咀应和原油流动方向一致，这样碱在原油中分布均匀，和原油中易分解的氯化镁、氯化钙反应充分，和盐分解放出的HCl中和完全。据称〔5〕这种方法可以减少塔顶系统95%以上的HCl，效果十分良好。日本某炼厂使用十几年没有发现因注碱而产生的碱脆和加热炉结焦、蒸馏塔结垢等弊病。在常压塔顶系统及冷凝器系统的防腐蚀方面起到了良好的效果。

注碱以后除减少了HCl的生成量之外，还中和了原油中部分酸性物质，如环烷酸、硫化氢等。因此硫化物及环烷酸在加热炉管系统的腐蚀有所减轻〔9〕。注碱后塔顶系统少量的HCl和部分H₂S通过在塔顶系统注入少量氨进一步中和HCl即可有效地防止塔顶系统和冷凝器系统的腐蚀。

注碱方法的工艺目前已基本成熟，是值得重视并推广应用的方法。

(四) 塔顶系统注缓蚀剂

在采取上述防腐蚀措施以后,一般说来可以提供90%以上的保护(即降低腐蚀速度90%以上)。这是由于塔顶系统的主要腐蚀性物质HCl的腐蚀被抑制了。但是仍有约10%的腐蚀是由H₂S的腐蚀引起的,氨对抑制H₂S的腐蚀几乎没有作用〔5〕。因此为了进一步降低设备的腐蚀,在塔顶系统注入缓蚀剂是必要的。目前在国外注缓蚀剂是各炼厂普遍采用的防腐蚀措施。在常压蒸馏装置所使用的缓蚀剂几乎全部是大分子有机胺类,主要是胺、酰胺、氨基酸、咪唑啉及其衍生物等化合物〔10〕。

缓蚀剂对金属的保护作用是有有机胺类的极性基团优先在金属表面上吸附,在金属表面形成吸附层(形成保护膜)(见图15),碳氢基遮蔽了腐蚀性介质和金属表面的接触,从而保护了金属表面不受腐蚀性物质的腐蚀。从理论上说,缓蚀剂必须有一个和金属吸附的极性基团和一个遮蔽腐蚀性物质和金属接触的碳氢基团两部分组成。凡是具有这两部分基团的表面活性物质都具有一定的抑制腐蚀的作用。极性基团和金属表面吸附能力越强,碳氢基团的遮蔽效果越好。现在一般认为,缓蚀剂在金属表面的吸附主要是化学吸附,此外还有部分物理吸附。因此缓蚀剂分子在金属表面上吸附兼有化学吸附和物理吸附的特征。下面简述介质、用量、温度等因素对缓蚀剂效果的影响。

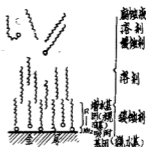


图15 缓蚀剂的作用机理

介质的影响。

众所周知,缓蚀剂分子在金属表面吸附成膜受介质的影响是很强烈的,其中尤以介质的PH值的影响最为严重。霍奇逊根据缓蚀剂使用的氧化还原电位把缓蚀剂分为三类:〔9〕

(1)低PH值强氧化条件下使用的称为“酸缓蚀剂”。

(2)低PH值中等氧化条件下使用的称为“锈缓蚀剂”。

(3)中等PH值(例如4~9)还原条件下(如硫化氢)使用的称为“薄膜缓蚀剂”或者“成膜性缓蚀剂”。

几乎没有一种缓蚀剂在上述三个条件下都具有优秀的抑制腐蚀的效果。绝大多数缓蚀剂都是在一种条件下具有良好的效果。在炼厂常压蒸馏装置使用的是属于“薄膜缓蚀剂”。这类缓蚀剂在低PH值下,缓蚀剂的吸附基团和介质

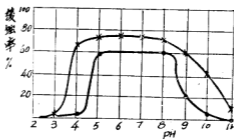


图16 PH值对缓蚀剂效果的影响

中的氢离子成盐失去吸附性能,所以抑制腐蚀的效果十分低劣。在中等PH值范围内(大约4~9)具有优异的性能。霍奇逊控制溶液一定的氧化还原电势改变其PH值作了几种缓蚀

剂的缓蚀率的变化,结果如图16所示。从图16可见,缓蚀剂的有效PH范围不一致,通常在PH值4~9的范围内具有良好的效果。PH值再提高时,缓蚀剂的效果又下降。因此对于每一种缓蚀剂都应当确定其适用的PH值使用范围。实际使用缓蚀剂时,有时PH值提高到9以上金属的腐蚀速度才被降到允许范围之内。霍奇逊等认为:这主要是氢离子的活动能力降低,氢氧根离子在金属表面吸附以及铁对硫化物的侵蚀纯化所致,而不是缓蚀剂在金属表面吸附的保护。在过高的PH值下容易引起一些付作用(如 NH_4Cl 的堵塞和腐蚀、碱脆等)。因此正确地使用缓蚀剂应当避免过低或者过高的PH值这两个极端。

缓蚀剂的效果还显著的受汽油中硫含量的影响。图17是试验室中用两种不同含硫量的汽油对缓蚀剂效果的试验结果。由图17可以看出,同一缓蚀剂浓度下,含硫量高的汽油缓蚀率显然下降不少。而且对于不同的缓蚀剂影响也不相同。因此,缓蚀剂的加入量应当随汽油中的硫含量的改变而有所改变。同时一种缓蚀剂对于某一装置是适用的,对于另一装置可能就不适用。

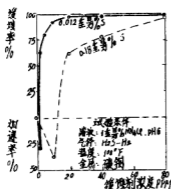


图17 汽油对缓蚀剂效率的影响

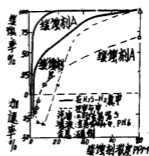


图18 空气对缓蚀剂的影响

缓蚀剂的效果还显然受空气中氧的影响。各种缓蚀剂受氧的影响程度相差很大。如图18所示,缓蚀剂A受氧的影响显然比缓蚀剂B大得多。还有一些缓蚀剂在有氧存在下完全失去作用。指出这一点是重要的,因为在原油加工中脱盐设备的加入水和塔顶洗涤水或者塔的汽提蒸汽中都可以把氧气引进系统。此外回流罐空气也可以串进系统。因此应当选用那些对氧比较不敏感的缓蚀剂。

缓蚀剂用量的影响

吸附在金属表面的缓蚀剂分子和溶液中的缓蚀剂分子处于吸附和解吸附平衡之中。因此加入的缓蚀剂的数量足够平衡时,在金属表面就形成完整的保护膜。经研究指出,一些缓蚀剂的效果随用量增加而增加;一些缓蚀剂在某一用量之前几乎没有效果,而达到某一用量以后就显得非常有效。还有大约70%的缓蚀剂在极低的浓度下具有加速腐蚀的作用(如图19所示)。通常认为这是由于不完整的缓蚀剂保护膜稳定阳极区和增大点腐蚀所造成的。所以缓蚀剂的用量必须足够。

太多的缓蚀剂用量也是不适当的。一方面过多的缓蚀剂用量并不增加对金属的保护程度。另一方面缓蚀剂本身都是一种表面活性剂,在太多用量的情况能导致油水乳化,降低成品

收率或者提高产品含水量降低产品质量。还有一些缓蚀剂在浓的情况下具有腐蚀性。因此，缓蚀剂必须确定适宜的用量范围。

温度的影响

缓蚀剂一般规定在150℃以下的金属表面上使用。大多数缓蚀剂可以在200℃以下的温度使用。温度再提高缓蚀剂的效果急剧下降，这是因为缓蚀剂分子在金属表面急剧地解吸附所致。图20是一种商品缓蚀剂的热天平减量曲线。由图20可见，该缓蚀剂在200℃以后急剧减量，经分析证明是缓蚀剂分子在金属表面热振动解吸附，而不是缓蚀剂分子的热分解。曾试图合成出高温缓蚀剂，但到目前为止未能成功。

缓蚀剂使用方法对缓蚀效果也有一定影响。

的运用缓蚀剂可以得到良好的效果，缓蚀剂使用不当就不能起到缓蚀剂应有的保护效果，甚至会引起一些副作用，这是应当引起注意的问题。

缓蚀剂注入闪蒸塔和常压塔塔顶馏出物管线蒸馏塔顶系统可以得到良好的保护，经试验证明缓蚀剂加入这个部位比加入其它部位要好。注射缓蚀剂的喷嘴应当是顺流方向，这样有利于缓蚀剂在系统中良好分散。

注缓蚀剂应当按照一定的程序进行。开始几天为了使整个腐蚀的部分形成保护膜需要注入较多量的缓蚀剂。一旦形成了保护膜以后就只需加入少量的缓蚀剂，保持形成的保护膜就可以了。经验证明，这种方法不仅可以得到良好的保护，而且可以降低缓蚀剂的费用，下面是碳氢物公司注康托尔（Kontol），缓蚀剂注入量的程序：

第一周30PPm（1加仑/1000桶塔顶馏出油）

第二周15PPm（0.5加仑/1000桶塔顶馏出油）

以后根据冷凝排水中金属含量增减，缓蚀剂的用量应当严格地控制在适当的范围之内。为了保证缓蚀剂保护膜经常处于完整的状态，应当连续不间断地注入缓蚀剂溶液。

在实际应用缓蚀剂时要求缓蚀剂能够有良好的溶解性或分散性，但是大多数缓蚀剂的溶解性或者分散性都较差，这是因为分散性能好的缓蚀剂分子在金属表面形成的吸附层容易解吸附。因此使缓蚀剂在油和水中具有适当的溶解性（或者分散性）是必要的。增加缓蚀剂在水中的溶解（或者分散）性的方法是增加缓蚀剂分子中性基团的数目。例如C₁₈H₃₇NH₂溶于油而不溶于水，C₁₈H₃₇NH（CH₂）₂NH₂就比较容易分散在水中。另一种方法是在油溶性的缓蚀剂里加入水分散剂如醇醚、多元醇、油酸等改善其在水中的分散性。这些分散剂

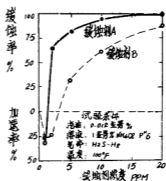
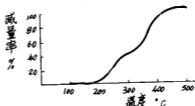


图19 缓蚀剂的用量和缓蚀率的关系



(试料300毫克，N₂气中、温度上升2℃/分)
图20 N公司缓蚀剂热天平减量曲线

本身虽然没有缓蚀作用，但是认为分散剂能粘附在缓蚀剂保护膜上，并且从保护膜上排斥去水从而提高缓蚀剂的效果。对于水溶性的缓蚀剂可以加入一些油分散剂，增加其在油中的分散性。这种复合不仅可以提高缓蚀剂的效果，而且可以避免缓蚀剂在注射点附近遇到油水由于溶解（或者分散）性不好，形成局部过浓而产生的腐蚀。大部分缓蚀剂都是在油或者水相中某一相分散较好，而在另一相中分散性差。因此太多的缓蚀剂用量往往因在注射点附近不易分散造成缓蚀剂的腐蚀。发生这种事情的先例是不不少的〔9〕。这是值得注意的问题。

缓蚀剂应当用溶剂把它稀释后再注入，在工艺上不推荐用太浓的缓蚀剂溶液。一方面浓的缓蚀剂溶液在冬天注射比较困难，机泵设备的滴漏浪费太大以及由于注射量太小需要价值昂贵的精密小泵等。另一方面，更重要的原因是太浓的缓蚀剂在注入部位不容易均匀分散，保护效果往往不好。而且有的缓蚀剂在太浓的情况下有腐蚀，这样的缓蚀剂容易造成注射点附近积累引起麻烦的缓蚀剂腐蚀。对于这类缓蚀剂有时为了预防注射点附近的腐蚀甚至需要加入缓蚀剂的腐蚀抑制剂。

在塔顶系统注入缓蚀剂可以减轻设备的腐蚀延长设备特别是冷凝器的使用期限。图21所示为某一炼油厂常压蒸馏塔注缓蚀剂的效果。可以看出，注缓蚀剂以后铁离子的含量大大降低，冷凝排水的PH值也变得容易控制了。此外，缓蚀剂对设备还有“清净”作用。设备上的锈层因注缓蚀剂而剥离随油水流出，从而提高了换热设备（冷凝器）的热交换性能〔4〕。但要注意的是，在开始注缓蚀剂的头几天会由于大量铁锈从系统排出会引起堵塞管线的问题，因此要密切注意。

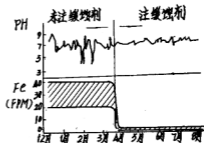


图21 注缓蚀剂的效果

目前对注缓蚀剂的效果看法还不一致，〔9〕有的认为效果显著，有的认为效果不明显，但总的说来认为常压塔顶注缓蚀剂对减轻设备的腐蚀延长设备的使用期限有好处。因此，近来在常压蒸馏装置塔顶系统注缓蚀剂仍然是多数炼厂采取的防腐蚀方法。

在注缓蚀剂中除曾发生塔顶注射点附近缓蚀剂的腐蚀外，还发生过蒸馏产品有难闻的气味，也曾出现过真空塔由加水试验不合格的情况。据试验证明，选用合适的缓蚀剂不会产生上述弊病。注缓蚀剂未见对石油后加工装置有影响。

防腐蚀的目的不是为了完全消除腐蚀，而是保证设备在最经济、最安全的条件下运转，着重消除腐蚀最重和最不安全的因素。上述几种防腐蚀方法是用以减轻常压蒸馏装置腐蚀最严重的塔顶系统及冷凝器系统的腐蚀。

以上几种防腐蚀方法各有利弊，表1简列出方法的优缺点。因为变化的因素极其复杂，各炼厂应当根据自己的实际情况确定控制腐蚀的决定因素，选择最经济的方法。

表 1

常压蒸馏装置几种防蚀方法的比较

方 法	优 点	缺 点
脱 盐	1. 减少HCl的发生量 2. 除去固体杂质	除去了硫化物的腐蚀抑制剂
注 氨	1. 中和HCl, 降低腐蚀 2. 减少缓蚀剂用量	1. 引起NH ₄ Cl沉积和腐蚀 2. 破坏铜合金
注 水	1. 除去NH ₄ Cl的沉积 2. 稀释腐蚀液	1. 能形成高腐蚀性的NH ₄ Cl溶液 2. 系统中引进氧
原油中注碱	减少HCl的发生量	1. 引起结垢, 碱脆 2. 系统中引进氧
注缓蚀剂	实际上消除腐蚀	1. 低浓度加速腐蚀; 高浓度乳化 2. 注射点腐蚀

三、炼油生产使用的缓蚀剂品种及评选方法

(1) 一般情况

缓蚀剂在国外炼厂中的使用, 日趋普遍, 已逐渐成为防止碳钢腐蚀的主要手段, 据美国石油学会对美国石油公司的大约五十个炼厂的调查, 有29种商品缓蚀剂已被采用, 注入部位主要是塔顶系统, 他们用的主要缓蚀剂名称如下:

康托尔K—118

康托尔K—121

康托尔K—400

康托尔K—47

康托尔—122

康托尔—149

康托尔—123

纳尔科—161

纳尔科—1619

纳尔科—160

上述缓蚀剂有的是油溶性的, 有的是水溶性的, 关于他们的配方迄今尚未公开报导。

目前, 国外所采用缓蚀剂名称很多, 大致可分为无机缓蚀剂和有机缓蚀剂两大类。

1. 无机缓蚀剂

在防止钢铁的水腐蚀方面多采用无机缓蚀剂, 主要是水溶性磷酸盐、铬酸盐和钼酸盐。偏磷酸盐是常用的缓蚀剂。美国在冷却器中使用偏磷酸钙, 不但可以防止水垢的生成, 而且还可

以防止钢铁的腐蚀。日本炼厂曾用 NaH_2PO_4 来防止钢铁的海水腐蚀,用量为25~100PPM效果良好。美国专利介绍用六偏铬酸盐作缓蚀剂,其组成为:50~98%的水溶性铬酸盐和2~5%的可溶解六偏铬酸盐,加入量为0.1%以下,效果良好。美国还有用多磷酸钠玻璃和磷酸二铵作缓蚀剂,前者用量1%,后者用量0.1~0.4%,效果都很好。对常压塔顶的腐蚀,日本专利介绍用铜氨络合物作缓蚀剂,配方如下:

$\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$	34份
水	70份
CO_2	10份
NH_3	24份

量为原油的1~5%,使常压塔腐蚀率降至0.0006吋/年(0.015毫米/年),比只用氨时的效率高3倍。

2. 有机缓蚀剂

可用于烃——水系统的防腐,有机缓蚀剂多半是含氮、硫或磷的半极性化合物。

在有机缓蚀剂中,炼厂用得最多的是咪唑啉化合物或其衍生物。松香胺和磺酸盐用得也比较多。也有用直链高分子胺及其衍生物作为缓蚀剂的。

英国专利介绍用脂肪族二胺的油溶性脂肪胺,如乙烯二胺的油酸一酰胺可做缓蚀剂,日本专利介绍用甲叉丁二酸和十二烷胺的溶化产物,以制取1—十二烷基—5—羟基—3吡咯烷羧酸。苏联介绍减压粗柴油氮碱、十八烷基胺,羟乙烯基十七烯基咪唑、中基硬脂酰胺和煤焦沥青馏份油氮碱都是钢在1% HCl 溶液中的良好缓蚀剂,加入量为0.1%,保护率在95%以上。石油氮碱对常减压装置冷凝冷却设备有良好的保护作用。

(二) 应用实例

1. 缓蚀剂在常减压装置中的应用

据苏联资料介绍,在常减压装置中,最容易遭受腐蚀的地方,是常压塔的冷凝—冷却系统。据试验,碳钢被腐蚀的速度每年为0.2~1.6毫米,而黄铜为每年0.03~0.09毫米。

为了防止金属的腐蚀,除了常用的原油脱盐和加氢等方法外,苏联巴什基利亚石油科学研究所试验了许多金属缓蚀剂。使用这些缓蚀剂后,黑色金属腐蚀速度可以降低70~95%,黄铜可降低50~60%,其中值得注意的有两种,即页岩焦油的碳酸钠盐和石油中的含氮化合物。还用不同的石油馏分中分离出来的碱性氮化物作了试验,效果良好。

现场应用试验表明,如果在使用上述缓蚀剂的同时加入氨,其用量只要能够维持介质的PH值为7~9,就能使缓蚀剂的用量减少90%~95%。

据报导苏联曾用石油碱性氮化物(ИКВ—1)进行了现场应用实验。试验方法是用比例泵连续将浓度为15%的ИКВ—1二甲苯溶液和氨水一起注入常减压塔的一组油气冷凝器冷却器内。用量为汽油的0.005%。试片放在冷凝器管子里,效果较好。

表 2

材 料	项 目	腐蚀速度, 克/米 ² ·小时		缓 蚀 率 %		
		空 白	加 缓 蚀 物 质		加 氨	加氨和HKB-1
			加 氨	加氨和HKB-1		
3号钢		3161	2090	790	34	75
铸铁		2146	1545	300	28	86
X15M钢		1210	845	263	30	70
1X18H9T钢		893	562	214	37	76
黄铜		280	237	139	18	32
铝		1623	1440	16	13	99

据苏联《石油与油品的储运》资料介绍采用缓蚀剂后较有效的保护常压装置冷凝冷却设备中间装置结果如下:

(1) 中间装置试验

中间装置接在常减压装置顶线的旁通线上。因此中间装置的试验条件(介质、流速和温度)可与常减压装置冷凝冷却系统完全相同。中间装置的流程见图22。

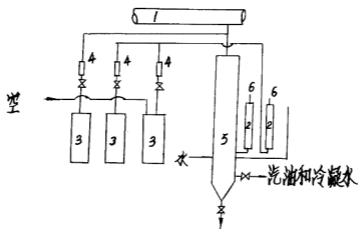


图22 中间装置试验流程图

- | | |
|--------------|-------------|
| 1—常压塔顶线; | 2—装有试样的玻璃管; |
| 3—汽罐和缓蚀剂罐; | 4—转子流量计; |
| 5—汽油和冷凝水分离罐; | 6—温度计。 |

试验温度保持在60~80℃,汽油和水连续通入容器中,汽油流量为25升/时。待玻璃管内建立起适当的试验条件后,将6片试样放入玻璃管中。试样尺寸:100×10×2毫米,分别用碳钢、锡黄铜和铝制成。试样事先经过磨光、去油和称重,彼此隔绝地挂在塑料架上。介质由下而上地与试样接触。每次试验时间为三昼夜。在此时间内每2小时采油和水样,分析H₂S含量,水的PH值和氯化物含量。试验条件如温度,各种流量和原油含盐量每小时记录一次。

试验完毕后,将试样取出,用橡皮擦净。必要时可用棉花加有缓蚀剂的稀盐酸将硫化铁擦去,然后称重,并把失重换算成腐蚀率。

在实验室试验中,对位于常减压冷凝水和稀盐酸与H₂S溶液中的碳钢具有80~90%保护率的缓蚀剂有:

- (1) 从减压柴油中抽提出来的石油氮碱;
- (2) 卡什皮尔页岩干馏厂页岩焦油的磺酸钠盐;
- (3) 卡唑英—0;
- (4) 聚乙氧基胺;
- (5) 苯胺胺。

为了进行比较,在工业试验中还用同样方法研究了下列四种缓蚀剂:①诺鲁斯特(法国);②山托林—C(英国);③杜奥明—TDO(美国ARMOUR公司);④阿尔明—C(美国ARMOUR公司)。

试验是在处理含硫石油的常减压装置上进行的。原油含盐量在60~2000毫克/升之间,平均约200毫克/升,原油经过预碱洗。汽油分离器的冷凝水PH值=5~9。介质中腐蚀物质含量如下表:

表 3

汽油中H ₂ S含量, %重	冷 凝 水		
	H ₂ S, %重	Cl, %重	PH
0.003~0.013平均0.010	0.003~0.032 平均0.019	0.001~0.16 平均0.034	5.1~9.0平均7.7

在试验中,往汽油和冷凝水中注入0.0005~0.01%的缓蚀剂,试验结果见表3。

从表中数据可以看出,在不加缓蚀剂时,常减压冷凝冷却系统中碳钢的腐蚀率为0.06~1.32毫米/年(平均0.75毫米/年),而锡黄铜的腐蚀率为0.06~0.16毫米/年(平均0.11毫米/年)。加入0.001~0.005%氨之后,腐蚀率减少了一半。在试验中,注氨对黄铜并未发生有害的影响,这是因为注氨仅仅是为了使介质的PH值升到8~9。

在试验的缓蚀剂中,效果最差的是苯胺胺,它对锡黄铜甚至有相反的效果。其余几种缓蚀剂对碳钢的保护平均在80~90%以上。最好的缓蚀剂是卡唑英—0。当加入0.005%时,对碳钢的保护率即达98%;如果同时注氨,则注入0.0005%卡唑英即可达到95%的保护率。

(2) 工业装置试验

在常减压装置上进行了两次标定:第一次只注氨,第二次注入氨和缓蚀剂的混合物。这样可以清楚地看出缓蚀剂的效果。

为了防止氨对冷凝器黄铜产生有害的影响，选择了冷凝器管束是用钢和铸铁制成的并以新开发炼厂常减压装置作为试验对象，试验结果证明注氨后不但没有坏的影响，相反地还有稍稍降低其腐蚀率。

由于现有缓蚀剂量不多。试验只在一组冷凝器中进行，石油气氨碱和氨水溶液用小型比例泵打入冷凝器，注氨流程如下：

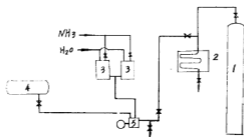


图23 常减压注氨和注缓蚀剂流程图

- 1—常压塔； 2—冷凝冷却器；
3—液氨罐； 4—缓蚀剂溶液罐；
5—比例泵。

氨和石油气氨碱在注入量均为汽油的0.005%，为了观察缓蚀剂的效果，在冷凝器管内安设了各种金属试片。结果见下表。

表 4

试片材质	只注入0.005% NH ₃ 时的保护率，%	注入0.005% NH ₃ 和0.005%石油气氨碱时的保护率，%
铝	13	99
黄铜	18	52
CT ₃	34	75
铸铁	28	86
X 5 M钢	30	70
1 X18H 9 T	37	76

据初步的经济核算说明，采用缓蚀剂可以降低冷凝冷却设备的操作费用。目前每生产一吨汽油时黄铜管冷凝冷却设备的折旧和修理费约为15戈比。对铸铁管冷凝冷却设备，不用缓蚀剂时为21戈比，采用缓蚀剂后可降低为6戈比。

通过实验室和中间试验表明，加入0.005~0.001%卡啉英—0，聚乙氧基胺，石油气氨碱、页岩油磺酸钠盐时，碳钢腐蚀率可降低80~95%。尤其石油气氨碱工业试验表明，它对降低腐蚀率是有效的，因此可以推广采用。

缓蚀剂试验结果

表5

缓蚀剂	加入量 %重		CT·3			黄铜		
	缓蚀剂	氨	腐蚀率 毫米/年		保护率%	腐蚀率 毫米/年		保护率%
			不加缓蚀剂	加有缓蚀剂		不加缓蚀剂	加有缓蚀剂	
氨		0.005	0.988	0.464	50	0.1260	0.066	48
氨		0.010	0.720	0.380	47	0.130	0.10	23
减压柴油氨碱	0.005	0.005	0.720	0.05	93	0.130	0.050	61
同上	0.002	0.005	1.310	0.111	92	0.135	0.047	65
同上	0.001	0.005	0.749	0.099	87	0.113	0.051	55
页岩油磷酸钠	0.005	0.005	0.720	0.050	93	0.130	0.090	31
卡啉英—0	0.005		0.720	0.012	98	0.130	0.052	60
同上	0.001		0.749	0.045	94	0.113	0.050	48
同上	0.0005		0.760	0.303	60	0.107	0.275	
同上	0.0005	0.005	0.765	0.036	95	0.104	0.047	54
聚乙烯基胺	0.005		0.765	0.072	88	0.104	0.056	45
同上	0.001		0.765	0.172	78	0.104	0.052	50
同上	0.001	0.005	0.765	0.011	98	0.104	0.039	62
苯酸铵	0.005		0.940	3.01		0.140	0.142	
同上	0.01		1.32	0.81	38	0.064	0.091	
诺鲁斯特	0.001		0.585	0.092	84	0.072	0.048	33
同上	0.005		0.510	0.067	86	0.094	0.060	35
山托林	0.001		0.863	0.44	49	0.105	0.071	32
杜奥明—TDO	0.001		0.363	0.023	71	0.080	0.049	39
同上	0.005		0.541	0.0145	97	0.152	0.090	47
同上	0.001	0.005	0.765	0.036	95	0.104	0.059	76
同上	0.001		0.765	0.123	84	0.104	0.237	
阿尔明—C	0.01		0.441	0.0336	92	0.163	0.033	79
同上	0.005		1.19	0.059	95	0.104	0.072	31
同上	0.001		0.978	0.355	64	0.104	0.159	
同上	0.001	0.005	0.765	0.251	67	0.104	0.062	40

2. 用缓蚀剂保护炼厂冷却系统

据苏联70年“金属保护”第三期介绍,在炼厂的ABT循环用工业水系统中进行了许多缓蚀剂的性能试验。试验持续时间为15昼夜,温度由20~80℃周期变化(每周期6~12小时)。水的组成:氯化物500~600毫克/升;溶于醚中物质800~900毫克/升;总硬度5毫克/升;钙含量4.5毫克/升;总碱度为1.8~2.0毫克/升,PH为7.8~8.1。试验结果如下:

某些缓蚀剂在炼厂工业循环水中的保护作用

表 6

缓蚀剂	浓度, 重量 %	保护率 %	缓蚀剂	浓度, 重量 %	保护率 %
二环己胺亚硝酸盐 (HDA)	0.001	11	二环己胺亚硝酸盐 + 亚硝酸钠 (1 : 1)	0.001	- 11
	0.010	15		0.010	6
	0.100	81		0.100	30
环己胺铬酸盐 (XIIA)	0.001	14	二环己胺亚硝酸盐 + 铬酸氢钾 (1 : 1)	0.001	90
	0.010	17		0.010	93
	0.100	96		0.100	99
亚硝酸钠	0.001	- 46	环己胺铬酸盐 + 亚 硝酸钠 (1 : 1)	0.001	10
	0.010	10		0.010	60
	0.100	95		0.100	100
铬酸氢钾	0.001	16	环己胺铬酸盐 + 铬酸氢钾 (1 : 1)	0.001	91
	0.010	21		0.010	92
	0.100	100		0.100	100

从表中数据显然可以看出, 试验的最低浓度为0.001%, 并且铬酸氢钾与著名的大气缓蚀剂二环己胺亚硝酸盐或环己胺铬酸盐的混合比值为1 : 1时是最有效的。而单独铬酸氢钾在浓度大于0.1%时才有效。

(三) 应用中的几个问题

1. 缓蚀剂的用量

据美国石油学会的调查结果, 缓蚀剂的用量在用于原油塔顶时为3~30PPm, 但多半为6~12PPm, 用于轻质粗汽油时为5~25PPm。在开始注入阶段, 缓蚀剂随同塔内腐蚀产物一道流出系统的机会较多, 因此开始阶段的用量要相当于塔顶油总量的几十个PPm。经过一两周后, 用量就可减少, 只要能弥补损坏了的缓蚀剂保护膜即可。

在用于塔顶系统时, 康托尔的典型用量如下: ①头7天用量为24PPm或1加仑/1000桶塔顶总馏出物; ②第二个7天为12PPm或0.5加仑/1000桶; 以后可根据分析数据决定是否再进一步降低用量。

2. PH值的控制: 用氨系缓蚀剂时, 冷凝水的PH值过低, 将会形成胺盐而流出系统, 在经济上不合算。因此需要控制PH值。一般都用氨将PH值控制在大约为7。

3. 缓蚀剂的稀释: 将缓蚀剂注射到塔顶出来的油气中时, 需要用适当的液体来稀释, 以便有足够的容积来分散在所有内部金属表面上。一般是把它溶于重汽油或煤油中, 溶剂油的用量大约相当于缓蚀剂的几倍。此外, 由回流泵的出口到塔顶管线的注射点接一根直径管线, 作为缓蚀剂的输送线, 缓蚀剂按比例地泵入输送线, 也可以达到稀释目的。

4. 注射部位: 用于保护塔顶系统时, 缓蚀剂必须直接加到塔顶油气管, 而且注射点要远离换热器和冷凝器的入口。最好的注射部位是在塔顶油气管水平级的最初1呎内, 氨和缓蚀

剂不应混合，应分别注入。并保持足够用量。

5. **温度极限**：有机缓蚀剂的缓蚀作用和去垢与使用温度有关。关于使用温度极限问题，目前尚无定论。一般是在较低温度下的效果比较好。据美国50家炼厂的经验，用于介质温度为0~200°F的缓蚀剂，在所有使用实践中有91.2%认为满意的。用于200~300°F时有64%，而用于400°F或更高温度时只有18.5%认为满意的。大多数有机缓蚀剂约在450~700°F就开始分解。因此，在缓蚀剂浓度极低的情况下，在给定温度下的停留时间是非常主要的。用于高温装置时，停留时间一般只有几分钟。

四、耐腐蚀材料的应用

原油加工过程中随着温度的升高，设备耐腐蚀性质有极大的变化，有机缓蚀剂的保护作用迅速下降。国外防腐工作者企图合成一种高温缓蚀剂进行工艺性防腐。1963年以来有关高温缓蚀剂的专利和报导不断出现，但目前为止未看到在炼厂应用成功的报导。因此西方国家大都采用耐腐蚀合金钢作为防止高温硫腐蚀的主要手段。

由于铬钢表面比碳钢表面催化性能差得多，而且生成的硫化膜又较致密。所以合金钢中含铬量不同，其腐蚀率就有显著的不同差别。各种含铬不同的材料在311°C的含硫为1.5%的原油中腐蚀率如下：

(原油含硫1.5%，温度371°C)

蚀速(毫米/年)

钢种	
碳钢	3.3
Cr 5%—Mo	1.95
Cr 9%—Mo	0.6
Cr 18%—Ni	0.1

由表—3中可见18~8铬镍不锈钢在这个部位是很耐蚀的。但是富镍合金具有镍—硫化镍的低共熔点，影响了高温抗硫化氢作用。而铁铝合金在高温下形成的硫化物层则具有高的抗硫化氢作用。因此钢材渗铝就是目前对付高温硫腐蚀的最有效手段。

铝是强烈的自纯化金属，它在氧化介质中能自发地生成牢固的氧化膜，保护着材料不被继续氧化。如若将铝作为合金元素加入钢中，能强烈地促使钢转入纯化状态。当钢中铝含量相当多的时候，钢为纯铁素体组织，在1200°C仍有良好的耐热性。

由于铝的作用，渗铝钢能耐激烈的硫化氢腐蚀。在处理高温含硫气体的装置里，腐蚀很严重。而渗铝钢可适用上述情况。

渗铝钢在日本主要用于耐热用途。在美国渗铝钢材料较贵，而耐热钢价格便宜。但美国也广泛使用渗铝钢用于重油精制等方面，以防止硫的作用。因为除渗铝材料外，还找不到更好的抗硫腐蚀的材料〔34〕。不过渗铝材料必须用于水的露点以上部位，通常不低于230°C，下面是几条渗铝钢材的使用实例〔35〕。

一个石脑油脱硫装置的加热炉管，原为Cr 9%~Mo 1%钢的。往往每两年就被迫更换一次。换上内壁渗有一层铝的Cr 2.25%~Mo 1%的管子后，用了7年。现在(1972年)还

在使用。

有一座脱丁烷装置重沸器炉管因受环烷酸局部腐蚀而损坏。换上里外渗铝的碳钢辐射管，使用三年后，最近（1972年）检查说：没有可测的腐蚀。

在一座处理中间馏分的加氢脱硫装置中，Cr18%~Ni9%不锈钢管因应力腐蚀而断裂。换上渗过铝的碳钢和低合金钢管以后，免除了应力腐蚀问题。

得克萨斯某厂脱丁烷塔重沸器的换热器中用了Cr5%的管束每年还得更换一次，壳程介质是177~196℃的含硫0.065%的汽油。换上外面渗铝的碳钢管，四年之后，只发现有轻微的点蚀。

延迟焦化加热炉管表面受到高温氧化作用，里面则受到高温渗碳作用。虽然用的是Cr7%和Cr9%的炉管。经常3~6个月就得停工清焦。1967年开始试用里外渗铝的Cr9%炉管，至今（1972）还在使用。而且只需18~24个月清焦一次。大大延长了开工周期。这是炉管渗铝后它的抗氧化性能和抗渗碳性能提高的缘故。下表是Cr9%炉管渗铝前后抗硫化氢侵蚀的惊人差距：

Cr9%—Mo1%炉管渗铝前后抗H₂S侵蚀失重表，

温度℃	渗铝前失重	渗铝后失重	比率
371	0.7673	0.0213	36比1
482	2.3658	0.0152	156比1

渗铝钢材在800℃以下可以长期使用。最高使用温度视渗铝母材材质而异〔34〕。例如：渗铝低碳钢最大可用到1000℃；铸铁—900℃；含Cr1.5%铸铁—950℃；含Cr13%钢—1150℃；Cr18—Ni18钢—1250℃；Cr25—Ni20钢—1300℃。在上述温度时，各种渗铝钢材可使用数百小时。若要求使用寿命在1000小时以上，则使用温度应下降10~15%。若要求使用寿命在5000小时以上。则上述温度上限应下降15~20%。这是因为在900℃以上，渗铝层中的铝逐渐向母材内部扩散，而使表层铝含量逐渐降低。当其含量低于7%时，不能生成氧化铝保护膜，就失去了抗氧化能力。

固体渗铝是最主要的渗铝方法。大致程序是〔35〕将工件彻底清理并干燥后，与渗铝混合剂一起密封在炉子里。混合剂的成分是铝粉或铁铝合金粉，铝矾土和1—5%的氯化铝。升温后在800~950℃下保持2—24小时。开始生成的渗铝层原厚度为25~150微米，表层含铝量高达50~60%，多孔易脆。在815~980℃下热处理12~48小时，使渗铝层扩散到0.6—1毫米厚。表层铝含量降低到25—35%，同时延性有了增加。

铝镀层的施工方法还有多种〔39〕：如：喷铝、热浸镀、挂铝、电镀铝和蒸汽沉积铝。除渗铝和热浸镀两法外，铝和钢材都是机械的结合。为了增加结合能力，也需作热扩散处理。方法是在惰性和还原性气体中，将表面涂有水玻璃和石灰的混合物，或涂了沥青的铝镀层加热到900℃，保持4小时，使生成铁铝合金。也有用含镉0.7%的铝喷镀。在热扩散时，镉被蒸发而使铝得到保护。

由于渗铝层的延展性差，硬度高，渗铝管材成型加工时需较大的曲率半径。胀管时，胀管部位必须限定在管板厚度之内，而且要防止过胀。焊接时要将焊口上的渗铝层打磨掉，以防铝溶入焊缝中。开始用耐蚀焊条打底，而后用与母材配套的焊条施焊。

五、高温氢—硫化氢腐蚀及防腐

高温氢—硫化氢腐蚀部位包括气体脱硫、催化重整、加氢裂化以及一切能放出或消耗游离氢的加工过程〔29〕。腐蚀类型是氢脆和高温氢浸蚀。

硫化物在有氢与无氢时的腐蚀性能是大不相同的〔29〕。首先在无氢时，硫化物很难完全分解；而有氢时，油品通过催化剂床层，所含硫化物往往能完全分解。其次，在无氢时，含铬不太高的钢材就具有良好的抗腐蚀能力，而有氢时，含铬9%的钢抗腐蚀能力比碳钢也好不了多少。甚至有的说：含铬低于9~12%的钢在一定的硫化物浓度下，腐蚀速度可能比碳钢快。因此一般都需要使用Cr18—Ni8的钢。

这里气体的侵蚀性随着总压力和 H_2 及 H_2S 的浓度增加而增加，不过更新的论据是〔39〕：

1. 系统压力只对腐蚀率起着微弱的影响；
2. 腐蚀率取决于氢和硫化氢的分子浓度比。
3. 硫化氢在氢中的浓度未超过1%（体）时，腐蚀率有引人注目的增加；超过1%时，腐蚀率又相对地稳定了下来。
4. 在195~482℃的范围内，温度是决定腐蚀率的最重要参数。
5. 某些气体—金属硫化物作用的反应率与时间或分数的函数关系。
6. 短期实验数据往往比生产装置中的实际腐蚀率高出很多。往往是起始的浸蚀率很高，尤其在高温之下为甚。300~400小时后才能达到恒定的金属失重率。

目前为大家所广泛承认的氢脆理论是氢原子扩散学说。即当金属表面没有氧化膜或钝化膜保护时，氢原子能沿金属的晶格扩散。原子氢在金属处于高倍显微镜下才能看到的晶格缺损处聚集。结合成分子氢。随之而来的是在氢聚集处产生达数千大气压的压力，造成结构破坏和氢鼓泡。

根据另一个理论说：因为金属原子晶格上有缺损，使氢渗入。也有可能是被吸附在显微裂纹上，造成晶格能量下降。所以在不高的负荷下就能使裂纹发展。

高温氢浸蚀理论是：在25大气压以下，高于200℃时，氢开始对钢产生腐蚀作用。温度越高，开始发生氢浸蚀的压力也越低，产生氢浸蚀的原因是金属脱碳生成甲烷。

炼厂高温和常温氢浸蚀的常见型式，产生原因及防治方法列于表7〔37〕。

在高温氢—硫化氢腐蚀部位中，加氢脱硫装置的操作条件很苛刻。而在加氢脱硫装置中，又以常底渣油直接加氢脱硫受腐蚀最烈。所以下面着重加以叙述。

原料和氢气的混合物在加热炉内加热。进入反应塔后，原料油中的硫转化成硫化氢。依次经过高温和低温分离，硫化氢气体被脱除，脱硫油再进入分馏塔，被分割成石脑油和低硫重油产品。腐蚀环境可分三类。

A 高温氢—硫化氢腐蚀环境。包括加热炉、反应塔、高温高压和高温低压分离器，温度280—450℃；压力10~160公斤/厘米²，硫化氢浓度5~10%（体）。

B 低温氢—硫化氢腐蚀环境。包括低温低压和低温高压分离器。温度270℃以下；压力10—160公斤/厘米²，硫化氢浓度10—20%（体）。

高温常温水氢浸蚀的产生及防治

脆变形式	温度范围	脆变征兆	典型部位、所涉设备及构件	敏感钢种	脆变主要原因	一般防治措施
无铬钢	温度、压力有连带关系	任意分层区发生鼓包状的晶间开裂，延性强度下降。	加氢、脱氢及合成装置	碳钢 珠光钢 磷锰钢 磷铝钢	钢被氢脆，造成晶间开裂并发展了分层处鼓泡。	根据纳尔逊曲线用C ₂ -Mo钢。低温区用低碳钢或低碳钢。
铬钢	同上	冲击韧性降低	同上	含Cr 1—6%的铬铝钢用在磷锰钢的曲线处。	钢自操作温度冷下来使氢被困在晶格中。	遵循纳尔逊曲线，容器降温要缓慢，减少晶格内氢含量到安全限度。
1. 氢鼓泡	沸点处	钢材表面出现许多大小不等的气泡，小气泡上出现裂缝。	气体装置、酸性水线、酸性水线、酸洗过程、任何用氨、NH ₃ 、HS ₂ 处。	洛氏硬度在C2.2的沸腾钢，留冒口的钢及半脱氧钢。	原子氢从钢的反应表面进入晶格，聚成小分子氢，局部压力增高。	从系统中脱水，用全脱氧钢或磷化剂或抗氢铸件。如有可能就衬里。中和酸性水。
2. 软钢上的硫化氢浸蚀	沸点处	鼓泡及点蚀，点蚀助长了疲劳腐蚀。	任何有水并有硫化氢的设备。	任何洛氏硬度为C2.2的全钢或半脱氧钢的起包。	由于硫化物的存在，使氢和硫化物的扩散是总的来源。	保持洛氏硬度在C2.2以下，和高PH值。使用缓蚀剂，有可能时除去原子氢，但不能消除鼓泡。
3. 洛氏硬度上的硫化氢浸蚀（脆化、力破裂）	常温至66°C (150°F)	在动、静应力下发生脆性破裂。	管线以及任何有水、油、气、水、蒸汽、H ₂ S、H ₂ 、S ₂ 的设备。只要在66°C以上，硫化力破裂就显著下降。	任何碳钢、低合金钢、不锈钢，凡洛氏硬度在C2.2以上，都受影响。	原子氢扩散进入晶格，结构的机进晶格不清晰。硫化氢的吸收，对原子氢的吸收。	保持洛氏硬度尽量在C2.2以下，使用缓蚀剂或开温用抗氢渗透剂，但已结成分子的氢去不掉。

高温氢浸蚀

常温水氢浸蚀

加氢脱硫装置用材料表A) 高温氢——硫化氢腐蚀环境

表—8

名称	形式	主要构成材质	损伤原因	备注
高压容器(反 应塔分离器)	热壁单体形	母材: 正火Cr—Mo钢 衬里: Cr—18—Ni8—N ₁ 堆焊	衬里受硫化物应力腐蚀开裂, 氢 渗、脱碳, 热疲劳开裂, 母材受 氢脆。	使用的多, 可靠性大, 但 费用大, 大型化有困难。
70~160 公斤/厘米 ²	冷壁多层形	圆板: 60—70公斤级的高强度钢 内壁: Cr—Mo钢 衬里: 混凝土衬里。	衬里损伤, 内壁出现露点腐蚀。	造价低。但混凝土衬里的 可靠性有问题。用于260 ℃以下。
低压容器(分 离器20公斤/厘 米 ² 以下)。	热壁型	圆板: 60—80公斤级的高强度钢 内壁: Cr—2.25%—Mo1%钢 衬里: Cr18—Ni8—N ₁ 堆焊 母材: 含Mo碳钢 衬里: Cr18—Ni—N ₁ 被复	衬里层应力腐蚀开裂与脱层, 热疲劳开裂。	无使用实例, 有前途, 造 价低。
配管	管子及管件	Cr—Mo钢, Cr17—Ni12—Ti, 扩散渗 铝	衬里层受硫化物应力腐蚀开裂与 脱层	材料上无问题。
加热炉	炉管	Cr19—Ni9 铸钢, Cr25—Ni9 改良铸钢 Cr17Ni12—Ti, 扩散渗铝材料。 Cr19—Ni9 铸钢, Cr25—Ni9 改良铸钢	奥氏体不锈钢硫化物应力腐蚀开 裂, 氯化物应力腐蚀开裂, 异 性材料接合处热疲劳开裂。	防止奥氏体不锈钢硫化物 应力腐蚀开裂可改用渗铝 材料, 铬镍铸钢, 或在停 工时注碱。
换热器	壳体	母材: Cr—Mo钢 衬里: Cr13钢被复	结露部位腐蚀开裂, 溃蚀, 奥氏 体不锈钢硫化物应力腐蚀开裂, 焊接热。	同上
	折流板	母材: Cr—Mo钢 衬里: Cr18—Ni8—N ₁ 被复	奥氏体不锈钢及碳钢、低合金钢 硫化物应力腐蚀开裂。	同上
	管束	Cr17Ni12Ti, 扩散渗铝材料 Cr13钢。	氯化物应力腐蚀开裂、孔蚀、衬 里层脱层。	同上
			腐蚀产物堵塞管道、溃蚀。	同上

C 高温硫化氢腐蚀环境。包括分馏塔及其进料加热炉。温度：400℃以下；压力5公斤/厘米²以下。硫化氢浓度5~10%（体）。现将上述三类腐蚀环境中主要设备、使用材料，着重防止的损伤原因列表介绍如下〔40〕：

B 低温氢—硫化氢腐蚀环境

续表—3

名 称	形 式	主 要 构 成 材 料	备 注
高压容器 90~160公斤/厘米 ² 以下。	多层型	内壁：碳钢； 圈板：60—70公斤高强度钢； 衬里：混凝土	应用实例多，可靠性高，碳钢和低合金钢部分有硫化物应力腐蚀开裂。
低压容器 20公斤/厘米 ² 以下	单体型	母材：碳钢 衬里：混凝土	材料问题不大；低温低压分离器气相部分是含50%硫化氢的腐蚀环境。
配 管	管子及管线	Cr—Mo钢、碳钢。	碳钢及低合金钢有硫化物应力腐蚀开裂、孔蚀、露点腐蚀、溃蚀。
换 热 器	壳体	碳钢	同 上
	折流板	含钼0.5%碳钢	
	管束	含钼0.5%碳钢	

C 高温硫化氢腐蚀环境

续表—8

名 称	形 式	主 要 构 成 材 料	备 注
配管及部件	管子	Cr ₁₇ Ni ₁₂ Ti扩散渗铝， Cr ₁₉ Ni ₉ 铸钢 Cr ₂₈ Ni ₉ 改良型铸钢	奥氏体不锈钢部分有硫化物应力腐蚀开裂，停工期间必须碱洗。
加 热 炉	炉管	同 上	同 上
分 馏 塔	单体型	母材：碳钢 衬里： Cr ₁₃ Al不锈钢衬塔顶及塔底	选材与常减压塔底基本相同，碳钢、低合金钢有硫化物应力腐蚀开裂，孔蚀，塔顶油水分离器是含H ₂ S50%左右的高H ₂ S腐蚀环境。

由表—8可见，加氢脱硫装置最通常遇到的问题还是奥氏体不锈钢、碳钢、低合金钢的硫化物应力腐蚀开裂的问题。

奥氏体不锈钢硫化物应力腐蚀开裂也叫作多硫酸应力腐蚀开裂。在本文前面已介绍过，是高温生成的硫化铁在停工冷却时吸潮加水分解生成连多硫酸引起。

与氯化物腐蚀开裂相似之点是：开裂的地方发生在高强度部位而且必须有水。凡焊接热影响区域弯曲部位硬度高的地方，变形残余应力大的地方都容易发生开裂。

不同之点在于不锈钢较易受硫化物穿晶开裂影响。含镍高的不锈钢更易发生。不过氯化物的腐蚀难防，而硫化物的腐蚀却有许多防治办法。

1. 选用稳定型的不锈钢 $Cr_{17}-Ni_{12}-Ti$ 和 $Cr_{18}-Ni_{10}-Ni$ 就是稳定型的不锈钢。过去国外常用的铬镍钢，用在反应器、加热炉和换热器中。多至八年，少至三天就要发生开裂。现已纷纷将其换成稳定型的不锈钢了。但开裂还不能完全避免。

又有趣而又弄不明白的是无镍 Cr_{17} 不锈钢（美国430型）却也能抗高温穿晶腐蚀〔41〕。

用奥氏体加15%铁素体的两相不锈钢，可防硫化物或氯化物的应力腐蚀开裂。选用铁素体作表面复合材料也行。

2. 停工时用碱洗，或注惰性气体封存，或停工期间适当加热不使产生潮气等法也可防治。

低合金钢硫化物应力腐蚀开裂已屡见发生，都认为是氢脆引起的。严格遵循纳尔逊的选材曲线。可以避免这种危险。一种材料当它的操作温度和所处的氢分压座落在该合金的曲线上，曲线下方或曲线左方，则此合金材料是不会受到氢浸蚀的。经热作成型或焊接的碳钢，其安全范围要适当缩小〔38〕。

硫化物应力腐蚀实际上是一种最危险的低温腐蚀。好些文献都要求限制高强度钢的使用〔30〕。一般在石油工业上高强度低合金钢只用到60公斤级。硫化氢浓度越高，有氢共存且气氛潮湿之处，使用强度还应进一步降低。4—Mo钢也不例外。根据环境变化改在50公斤级下使用或焊接后进行退火处理。材料硬度建议用到布氏硬度225单位以下。

炼厂设备推荐使用的钢材及设计腐蚀寿命分别列于表—9或表—10中。

炼厂设备推荐使用的钢材(38)表—9

钢 种	一 般 适 用 部 位	
碳 钢	各炼厂低于260—290℃(500—550°F)所有设备。	
低 铬 钢	含钼0.5%的钢材 反应器和容器的壳、座钢板, 管线和换热器管, 用于制氢, 加氢精制及催化重整。	
	铬1.3钼0.5 催化重整的反应器、容器的壳体和管线。所有装置的加热器用对流管。	
	铬2.25—钼2 加氢裂化和加氢精制的有衬里的反应器, 容器的底层板、催化重整的加热器用管。	
	铬5—钼0.5 所有装置的加热器用管, 换热器管, 常减压炉的出口转油线。	
	铬9—钼1 同上, 但用于腐蚀率和温度都更为高的地方。	
不 锈 钢	马氏体410型 旋转设备、阀门零件, 塔盘以及一切允许材料以硬化状态存在的某些地方。	
	铁素体450型 所有装置的热油容器和换热器衬里。适用于退火状态, 操作温度高达379~510℃(715~950°F)处, 此处如用其他材料易发生脆变。	
	铁素体430型 换热器管及管线。与铬18镍8钢交叉使用, 能很满意。因为两者都有使用限制范围。	
	铬18—镍8钢 (稳定的奥氏体钢304型)	
	铬18—镍10钢 (稳定的奥氏体钢347、321型)	用于易受H ₂ —H ₂ S腐蚀的设备, 用在制作和再生时易受高温敏化的地方。例如加热器与换热器管, 反应器与容器衬里。加氢裂化与加氢精制反应段进料及馏出段的管子与管件。

设计腐蚀寿命表

表—10

部 位	介 质	最低设计寿命(年)
加热器类	反应器进料加热炉	10年(蛇管)
反应器类	反应器	20年(壳体) 10年(内部构件)
塔 类	闪蒸塔	20年(塔体) 10年(内部构件)
容 器 类	热闪蒸鼓	10年
	冷闪蒸鼓	10年
	循环压缩机中间气包	10年
	闪蒸塔重沸器	10年
	热循环加热器	5年
换热器类	反应器进料/馏出换热器	10年
	冷循环氢加热器	5年
	闪蒸塔进料过热器	5年
	馏出物空冷器	5年
	馏出物平衡冷却器	5年
	进料/闪蒸塔底换热器	5年
管 线	碳钢及低铬钢管线	5年
	不锈钢管线	10年

参 考 文 献

- 1.《别册化学工业》，16，13，219—24(1972)
- 2.《石油学会志》，9，5，338—45(1966)
- 3.《石油学会志》，13，7，534(1970)
- 4.《Materials Protection》，1，5，8—17(1962)
- 5.《石油学会志》，8，5，353—74(1965)
- 6.《石油学会志》，9，5，374—7(1966)
- 7.《Защита Металлов》，4，8，461—4(1972)
- 8.《Corrosion》)18，8，291—8(1962)
- 9.《石油学会志》，15，3，311—6(1972)
- 10.《别册化学工业》，16，13，201—7(1972)
- 11.《别册化学工业》，16，13，208—12(1972)

12. 《石油学会志》，15，3，311—316（1972）
13. 赴伊朗石油考察专题资料，1966年版第三分册
14. 《石油学会志》，8，5，535—365（1965）
15. 《石油学会志》，8，5，322（1965）
16. 《炼制含硫原油设备的腐蚀与防腐工作总结》，胜利炼油厂，1973年
17. 《Corrosion》，12，617—622（1965）
18. 《Oil and Gas Journal》，70，29，92—98（1972）
19. 《Hydrocarbon Processing》，51，5，108—113（1972）
20. 《含硫原油和含硫油品的加工》，（苏联）第三卷
21. 《石油与煤炭、天然气、石油化学及燃料化学》，（德国），25，3，123—130（1972）
22. 《Hydrocarbon Processing》，49，10，117—122（1970）
23. 《Oil and Gas Journal》，59，47，114（1961）
24. 《Materials Protection and Performance》，9，6，29（1971）
25. 美国专利 3437583，（1969）
26. 《Oil and Gas Journal》，66，15，63—65（1968）
27. 《石油学会志》，8，11，24（1965）
28. 《石油学会志》，6，5（1963）
29. 《Hydrocarbon Processing》，51，5，123—126（1972）
30. 《Hydrocarbon Processing》，51，8，69—71（1972）
31. 《石油学会志》，12，6，450—456（1969）
32. 《Oil and Gas Journal》，69，47，49—53（1971）
33. 上104钢试验研究资料汇编，上钢三厂，1969年
34. 《渗铝钢的使用》，（日本）上海化工设计院译，1972年
35. 《Hydrocarbon Processing》，51，6，127—128（1972）
36. 《印度化学时代》，（英文），23，5，368—372（1972）
37. 《Hydrocarbon Processing》，51，8，65—68（1972）
38. 《Hydrocarbon Processing》，49，12，85—92（1970）
39. 《Hydrocarbon Processing》，49，6，116—120（1970）
40. 《石油学会志》，12，6，28—34（1969）
41. 《Chemical Engineering》，1972年3月6日，113页。

循环冷却水与一次冷却水的水质稳定

山东胜利炼油厂

一、冷却水由于下列几个原因而需要进行处理：

(一) 防止冷却面上结垢：

1. 借外部处理除去形成结垢的成分。
 - ① 石灰苏打软化法；
 - ② 离子交换软化法；
2. 借内部处理使形成结垢的成分保持溶解状态；
 - ① 加酸降低PH值；
 - ② 加螯合剂增溶。

(二) 防止与冷却水接触的金属面腐蚀：

1. 控制结垢；
2. 加缓蚀剂；
3. 阴极保护。

(三) 防止冷却面和凉水塔本身积污：

1. 抑制藻类生长；
2. 滑流过滤；
3. 加分散剂。

(四) 防止凉水塔木结构腐烂

1. 木材经化学处理；
2. 水经化学处理；
3. 采用非木质材料。

一、循环冷却水

(一) 防止结垢

结垢：垢是循环水中从溶解状态析出沉积在传热面上的固体物。钙盐和镁盐最易沉淀，这是因为它们在热水中的溶解度小于冷水中之故。

与传热表面接触的水膜中所含成垢盐类的浓度是比总体水为大。因此，成垢盐类首先在

水膜中超过了它的溶解度。尽管整个冷却水中成垢盐类还没有超过它的溶解度。但在水和传热面的界面上产生垢的结晶。

氧化硅，由于循环水的蒸发损失，如果浓度超过它的溶解度也会从水中沉淀出来。铝盐通常是同控制腐蚀的磷酸盐作用而产生沉淀。

水垢的防止：显然，防止结垢的一个方法是在补充水送入凉水塔前将产生沉淀的物质除去。这可用石灰软化或离子交换。水能否得到经济的预处理，要看个别的应用。一般通例是，如补充水总硬度超过100PPM和送到凉水塔的水的价格超过每1000加仑5分（指美国情况）则应考虑预处理。

防止结垢的第二法是处理水使成垢盐类保持溶解状态。

凉水塔运行中，除冷却面温度外，还有两个影响成垢盐类超过它的溶解度的因素。

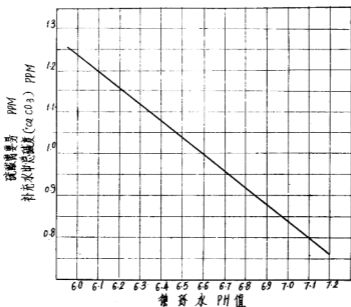


图1 补充水中总碱度与PH值关系

第一个因素是蒸发。在凉水塔运行中随时有水蒸发掉，而盐类则遗留在循环水中。这样，循环水中溶解的固体含量逐步升高。如运行无限进行，则所有溶解的盐类都将超过它们的溶解度极限而开始沉淀。

为了防止这一情况的发生，就需要连续地或间断地排去一部分循环水。补充水量与排水量之比称为浓缩率。这是一重要的概念。补充水中溶解固体量乘以浓缩率等于循环水中溶解固体量。

PH值的控制：第二个因素是PH值。多数天然水的PH值决定于溶解二氧化碳和碳酸盐含量。在凉水塔中，水受空气的物理作用脱去溶解二氧化碳，并使部分重碳酸根转变为碳酸根。在典型的凉水塔操作中，PH值倾向于达到约8.3至8.6的平衡值。

通常存在于冷却水中的成垢盐类的溶解度常随PH值的升高而降低。因此，降低PH值就定防止结垢。降低PH值的最经济方法是加硫酸。需要酸量按补充水的碱度和需要的PH值而定。图1可作估计之用。

必须指出，有些情况，当低的补充水量又受空气中酸性气体的污染时会有相反的结果。平衡PH值是下降而不是上升。遇到这种情况建议加入重碳酸钠提高PH值。不推荐采用烧碱和纯碱，因为它们会使溶解的盐类沉淀。

硬度：实际应用中，排污控制和加酸是同时并用的。多数冷却水处理含有磷酸盐，磷酸钙是更为不溶盐类之一。如凉水塔操作的PH已确定，从图2可以读出磷酸钙开始析出时的硬度。为了保险起见，循环水的硬度不应超过此值的70%。

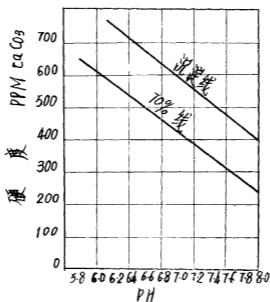


图2 硬度与PH值关系

最大硬度（譬如说PH值6.5时为550PPM）除以补充水的硬度得出凉水塔必须控制的浓缩率。

增溶：1945年以前，有机物质如丹宁类和木质素等类加于冷却水中。应用的理论是这些有机物能破坏析出的结晶使不致粘附传热面上。这种方法不太成功。

许多助溶剂，增溶剂或螯合剂提出来了，有枸橼酸（柠檬酸）、EDTA等等。大概这些药剂的功绩是没有从它们的费用来考虑的。

去年（1969年）以来市场出售若干有机磷酸盐。它们似乎保有较高的声誉。但它们的使用时间不长，尚难给予准确评价。

(二)防止腐蚀

腐蚀：结垢和腐蚀两个问题是密切联系在一起的，以至很难把它们分开讨论。这是因为一切水不是有结垢趋势就是有腐蚀趋势。在循环水的蒸发冷却过程中，由于水同空气密切接触而为氧气所饱和。含氧的水腐蚀性是很强的，与金属接触则金属发生腐蚀。

为防止这种接触，水与金属间必须有保护膜隔开。早在1936年，国外已研究出调节PH值，碱度、硬度和总溶解固体使在金属表面生成薄层硬垢的必要条件。薄层硬垢保护金属免受腐蚀。唯一的障碍是温度的影响，如若一系统通过调整来保护较低温度部位，则较高温度部位将发生严重结垢。如若保护较高温度部位，则较低温度部位又将腐蚀。

晚近的途径是调节PH值使整个系统发生腐蚀，然后加入缓蚀剂。图3表示温度和PH值对钢腐蚀的影响。

这并不是一个全新的概念。

三十年代，有些操作人员加足量的酸保持循环水PH为一定值，再加多量铬酸盐保持500 PPM 或更大残余铬酸根。这不过是内燃机冷却水处理方法的发展而已。这种处理方法费用十分高昂。

缓蚀剂：在应用聚磷酸盐方面已做了一些工作。它们包括三聚磷酸盐、四磷酸盐、六磷酸盐和它们的混合物。

第一个成功的处理方法称之为低PH值高磷酸盐处理法，所以称为低PH值是因为控制的PH值是6.0~6.5，较前任何一种处理方法都要低。所谓高磷酸盐是因为采用30~50PPM残余磷酸根含量，较入口处理法的3~5 PPM 要高得多。这个名称现已失去它的意义。

聚磷酸盐与铁氰化物结合使用是商品缓蚀剂的秘诀。复合剂的防腐能力远高于它们各个能力的总和。为了这个理由，这些处理法称之为协合法。

此后不久，找到用40PPM聚磷酸盐加上20PPM铬酸盐是优越的处理方法。

再后，发现2~4 PPM硫酸锌加到上述任一复合剂中能进一步改进它的防腐性能，特别是抑制坑点腐蚀。钼酸盐加于铬酸盐或聚磷酸盐也是有利的。

市场上有一系列缓蚀剂称之为非磷酸盐缓蚀剂和非铬酸盐缓蚀剂的已有一些应用。它们是咪唑啉物质和锌的复合剂。同其它商品缓蚀剂相比，价高而功效差。

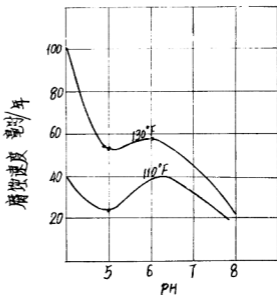


图3 未处理循环冷却水对低碳钢的腐蚀与PH值的关系

许多其它复合剂实验室内已研究过，但只有六种得到广泛应用：

聚磷酸盐—铬酸盐，
聚磷酸盐—铬酸盐—锌
聚磷酸盐—铁氰化物
聚磷酸盐—铁氰化物—锌
铬酸盐—钼酸盐—锌
有机锌

处理方法的选择根据若干因素。最好对每个缓蚀剂用优缺点来表明，

含锌或不含锌的聚磷酸盐—铬酸盐混合物，大概不论在高速或低速部位都是最好的缓蚀剂。它们大概也是最经济的。另一方面，某些还原剂如硫化氢漏入循环水中将急剧降低它们的功效。再者，凉水塔排污的处置会出现困难问题。

含锌或不含锌的聚磷酸盐—铁氰化物混合物，在通常水流速度（2~8呎/秒）有好的防腐效果。在低速时，保护膜的破坏比修补要快，因而产生坑蚀。在高速流时，保护膜能被水流冲刷掉，因而腐蚀加快。它们不受通常发生的污染所影响。排污的处置没有问题或问题不大。

有机锌和铬酸盐—钼酸盐—锌处理法用于发生积污问题之处。将在后面讨论。

其它市场出售的处理药剂有一定用途的有：

有机铬酸盐
聚磷酸盐—锌
硅酸盐
聚磷酸盐—硅酸盐
有机聚磷酸盐
金属磷酸盐
聚磷酸盐—钼酸盐

这些缓蚀剂虽专用于钢铁，但它们也能保护能钝化的铜锌合金。如若用于非钝化合金加1~2 PPM缓蚀剂证明是有效的。但这是昂贵的，且会受氯的作用而被破坏。

锌和铬酸盐两者用于防护铝是有效的。如PH值保持在8.0以上也可用硅酸盐。但聚磷酸盐不是有效的。

有时，缓蚀剂配方中含有氟化物。如遇循环水中含有铝盐，氟离子能抑制磷酸铝沉淀的形成。

（三）防止积污

积污关闭冷换设备主要原因之一是传热系数降低至不经济值。在1948年以前，传热系数的降低决定于水流一边的水结垢速度。业已指出，结垢问题实际上已经解决，于是传热系数的降低又决定于产品一边比较缓慢的积污。约自1955年由于产品应用了缓蚀剂和洗净剂而大大地减少了积污。控制因素又再次回到水流一边的积污上来了。

积污，与结垢相反，是原来悬浮在循环水中的固体沉积在冷却面上。减少积污大概是现

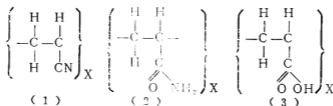
今凉水塔运行中遇到的主要问题。

这些悬浮固体可以存在于补充水中，也可能是当空气流穿过凉水塔时为水洗下来的灰尘等物，它们是在循环水中由于沉淀物、腐蚀产物、木材的纤维、产品沾污、苔藻类生物所形成。

有些固体物借循环水的流动而悬浮在水中，在冷却水循环系统中，几乎任何形式的冷却器都有扩大部分。在这些部位由于流速降低悬浮固体就沉积下来，在冷却面上造成最大的害处。这种固体可用滑流过滤加以有效地控制。但绝大部分悬浮固体是成胶体的。它们的沉降机理是有所不同的（下略）。

目前，这个问题唯一的解决办法是加入阳离子型高分子电介质。带阴电的胶体粒子吸附在高分子电介质的表面，像吸引在钢铁表面上一样。这些聚集物变大至足够程度而沉降。它们可用滑流过滤而除去。那些沉积在冷却面上的影响热传导不象沉积的胶状物那样大，且不是借静电吸附在表面，因此较易除去。

有些丹宁类起这样的作用，但多数防污剂是：①聚丙烯腈②聚丙烯酰胺，或③聚丙烯酸（及它们的盐类）。



加入量只需要 2 ~ 3 PPM。

生物的生长 这里所说的生物包括藻类、细菌和菌类。藻类有叶绿素的有机体，需依靠日光生长。它们可以从凉水塔建筑物中得到。如允许其生长而不加控制，则将大量产生，其重量能危及结构，并妨碍空气和水的流动。即使生长量不大也会因脱落而被循环水所带，造成积污。

细菌生长不依赖日光，但从水中取得食物。能形成粘质物的细菌，附钢表面限制了热传导。在极端情况下，它们也能限制水流。沉积也能组成浓差电池而引起腐蚀。

硫酸盐还原菌在它们新陈代谢过程中使硫酸盐还原为硫化物而蚀金属。有硫酸盐还原沉积之处金属呈现被腐蚀的同心浅环。

控制这些有机体的唯一方法是加入有毒物质。这些杀菌剂加入速率应使微生物不能开始生长。

比较便宜的杀菌剂是氯。当加入的速率维持在 0.1 ~ 0.2 PPM 残余氯，循环水系统就可保持无菌状态。最好每天一次提高氯量至 0.5 ~ 1.0 PPM 保持 2 小时。

氯会腐蚀凉水塔木料，特别是 PH 值在 7.5 以上时。也会被入系统的硫化氢破坏或被在凉水塔上风的加热炉燃烧高硫燃料时的炉烟中二氧化硫所破坏。

遇不能使用氯时，有若干非氧化性杀菌剂可采用。这些包括：

氯代苯酚钠

三丁基锡

季铵类

双硫氰酸甲撑酯

丙烯醛

因为微生物对杀菌剂会产生抗药性。有些杀菌剂，特别是氯代苯酚钠和三丁基锡是交替使用的。季铵类很少单独用，但同其它杀菌剂之一配合使用。双硫氰酸甲撑酯和丙烯醛是优良的杀菌剂，但需一重金属，如铬才能有效。它们不能用于非铬酸盐处理。

应用的方法和剂量最好在试用中摸索确定。

当微生物已生成，它们具有胶膜保护自己。遇这种情况就需要加入分散剂和净洗剂使杀菌剂发生作用。这些药剂通常已掺入商品杀菌剂中。

有一有趣的事实：在阴极保护区硫酸盐还原菌是不会生长的。

循环水处理方法综述：控制腐蚀和积污的最好的也是最贵的处理是铬—铝—锌缓蚀剂加 2~5 PPM 阳离子型高分子电解质。

最经济的处理法是用铬酸盐—磷酸盐—锌处理。不能使用铬之处最好用磷酸盐—铁氰化物—锌缓蚀剂。

杀灭生物处理，最好和最经济的药剂是氯，连续投注。不能使用氯之处，以连续的或间断的使用丙烯醛或双硫氰酸甲撑酯较好。

如连续处理不便，则可交替加氯代苯酚钠和三丁基锡。

二、一次冷却水

直流水冷却系统与循环水系统相反，直流水系统的冷却水只用一次就排到下水道去了。所用的水通常是盐水或海水。

这些水往往含有生成积污的淤泥（胶体物质）。直流水也常是饱和氧的，因此是有腐蚀性的。直流水含有生物生长所需的一切成分。不仅细菌是一个问题，而且海生植物和甲壳类也能生长，以致妨碍水流。

主要问题是生物生长。最好的处理是连续加足够的氯使出水保持残氯，任何前述其它杀菌剂可以应用。但通常它们的价钱是非常昂贵的。

其次，淤泥积污可加 1~2 PPM 高分子电解质。

当积污被控制好以后，就需要很好地开始控制腐蚀。为此，可加 2~5 PPM 聚磷酸盐或硅酸钠。

译自《H·P》，49，3，138~143（1970）

海水冷却槽阴极保护工作报告

大连石油七厂

一、引言

在石油化工设备中，有许多冷凝、冷却设备，如冷凝器、冷却器、冷却槽等。我厂位于海滨，使用的冷却介质绝大部分为海水，故冷却设备因受海水腐蚀而破坏也是比较严重的。例如我厂西蒸馏车间C₂冷却槽中的隔板，两侧的腐蚀速度达1.6毫米/年（水温70—78℃），特别是在设备上呈现了针孔腐蚀的破坏形式，就更加缩短了设备的使用年限。例如我厂糠醛冷却器头盖内隔板，厚为6毫米，仅使用一年即穿孔。在1965年我厂几个主要装置使用的海水冷却槽共有31个，冷却面积达10000米²以上，冷却水温为40~100℃。由于设备受海水腐蚀的结果，消耗了大量的钢材，造成了大量人力、物力的浪费。

为了解决上述严重的腐蚀问题，我们在1965年开始进行了阴极保护的室内试验，选合装置2[#]冷却槽的实物试验，取得了一些经验。随后在热裂化车间3[#]汽油冷却槽上装了阴极保护设备，实验结果表明，保护效果显著。因此从1967年以来，已先后在东西蒸馏车间的海水冷却槽安装了9台阴极保护装置，均取得了一定的效果。现正准备将其用于催化裂化车间的冷却槽上。

二、阴极保护的简单原理

阴极保护方法可分为牺牲阳极保护和外加电流保护两种，后者是将被保护物和外部直流电源的负极联接，并在被保护物周围的电介质中放置若干辅助阳极，且与直流电源的正极联接。然后通以一定值的电流，以使被保护物阴极极化，从而可大大减少或完全抑制了腐蚀作用的进行，以达到保护设备的目的。

为了获得最好的保护效果，必须使保护电流达到一定的数值，以使被保护金属中的微阴极足够极化，并达到被保护金属中微阳极的平衡电位值。此时，腐蚀电流将等于零，金属即得到了完全的保护。这时所需的最小电流密度称作最小保护电流密度，与此相应的被保护金属的电位称为最小保护电位。一般在阴极保护中选择最小保护电位作为控制参数较为适宜。因为最小保护电流密度受到外界因素影响常有变动，而最小保护电流则变动很小，有文献指出，当管内温度从10℃增高到90℃时，最小保护电流密度从0.33安/米²增大至0.79安/米²，即约增大了一倍半，而最小保护电位仍然为-0.550伏（相对于标准氢电极）。

实际工作中保护参数的选择，通常应经实验测试才确定之。

三、实验情况

结合我厂具体情况，我们于1965年在室内和选合2[#]冷却槽上用失重法和阴极极化曲线法测定了最小保护电流密度和保护电位，由于我们当时技术水平和实验条件的限制，这些数据

是比较粗略的。

(一) 失重法测定保护电流密度与保护度的关系

室内试验：1000毫升烧杯，水温70~75℃，水不搅动，时间48小时。挂片：80×40×5，A₂钢，阳极两个悬于挂片两侧，恒电流法。

迭合2*冷却槽，保护面积14米²，阳极面积为阴极的1/20，水温20~30℃，水流动，流速约0.5米/秒，用挂片考察保护度，挂片用卡子卡紧在冷却管上。时间41~144小时。

海水成分见表一 结果见表二、表三。

表一 海水主要成分表

项目	总硬度,毫克当量/升	Ca ⁺⁺ 毫克/升	Mg ⁺⁺ 毫克/升	CO ₃ ⁼ 毫克/升	Cl ⁻ 毫克/升	含氧量 毫克/升	PH值
数值	128.5	336	1,360	147	17.4	6.37	8.0

表二 保护度和电流密度的关系

水温t = 70~75℃，水不搅动，室内烧杯

电流密度,毫安/米 ²	45	110	135	180	200	270	360	450
保护度, Z%	24.0	29.2	34.3	57.6	57.3	71.4	83.8	83.3

表三 保护度和电流密度的关系

水温t = 20~30℃，水流动，迭合2*冷却槽

电流密度 毫安/米	87.5	155	235	250	300	400
保护度 Z%	81.6	73.8	93.2	93.6	89.8	74.7

$$\text{保护度} Z = \frac{K_0 - K}{K_0} 100\%$$

其中K₀—自由腐蚀率，克/米²·小时

K—通电保护后的腐蚀率，单位同上。

表二、表三结果绘于图1。

(二) 阴极极化曲线的测定

室内烧杯，条件同前，但是有两个水温。即t = 20~25℃，和t = 70~75℃。

迭合2*冷却槽；条件同前。

测定结果绘于图2。

(三) 结果分析

将以上结果综合比较如下：

表四

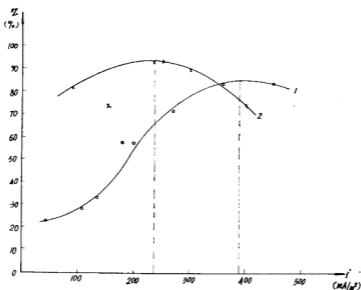
条 件	方 法	最小保护电流密度 毫安/米 ²	保护电位, 伏
烧杯, $t = 70 \sim 75^{\circ}\text{C}$ 水不搅动	失重法	390	
烧杯, $t = 70 \sim 75^{\circ}\text{C}$ 水不搅动	极化曲线法	390	-0.91
烧杯, $t = 20 \sim 30^{\circ}\text{C}$ 水不搅动	极化曲线法	175	-0.89
迭合2*槽, $t = 20 \sim 30^{\circ}\text{C}$ 水流动	失重法	240	
迭合2*槽, $t = 20 \sim 30^{\circ}\text{C}$ 水流动	极化曲线法	245	-0.91

* 该电位是相对于饱和硫酸铜电极。

从表四看出, 当 $t = 20 \sim 25^{\circ}\text{C}$, 水不搅动情况下, 最小保护电流密度为175毫安/米², 而当水流动时, 则显著上升, 达240毫安/米²以上。若水温增高到70~75℃, 则保护电流密度高达390毫安/米²。

最小保护电位, 在-0.89~-0.91伏之间。

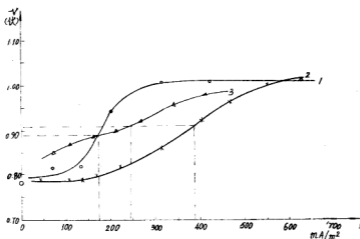
四、热裂化3*汽油冷却槽阴极保护情况



1— $t = 70 \sim 75^{\circ}\text{C}$, 不搅动, 室内烧杯

2— $t = 20 \sim 30^{\circ}\text{C}$, 水流动, 迭合2*冷却槽

图1 保护度和电流密度的关系



- 1— $t = 20 \sim 25^{\circ}\text{C}$, 水不搅动, 室内烧杯
 2— $t = 70 \sim 75^{\circ}\text{C}$, 水不搅动, 室内烧杯
 3— $t = 20 \sim 30^{\circ}\text{C}$, 水流动, 适合2*冷却槽

图2 几种条件下, 钢在海水中的阴极极化曲线

热裂化车间3*冷却槽, 冷却介质为海水, 水温较高, 达 $70 \sim 80^{\circ}\text{C}$, 腐蚀速度较大, 是该车间腐蚀最重的一个冷却槽。故选定它作为重点。我们于1965年12月在该槽装上了阴极保护装置, 并于1966年3月正式通电使用, 至今已近七年。由于该槽为旧槽, 在安装之前, 已受到严重腐蚀, 因而从外观很难判断保护效果。我们测量了保护电位, 进行了两次挂片考查, 也观察了实体, 以便总结经验, 发现问题, 为其他冷却槽阴极保护的设计与安装提供资料。

(一) 设计与安装:

关于阴极保护装置的设计与计算, 许多专著都有介绍。我们仅根据我们的工作, 就几个问题, 加以说明, 以供参考。

1. 冷却槽概况

槽体: 8000 (长) \times 4400 (宽) \times 3700 (高)

A₃钢厚10毫米, (但在安装阴极保护时因腐蚀而只剩了7毫米)

冷却管: $\phi 114$ (外径) \times 6600 (长) 88根

$\phi 112$ (外径) \times 6600 (长) 44根均为20*钢。

总计被保护面积 450米^2 , 平均水温 76.8°C (65年8月至12月) 冷却槽及阳极布置平面图见图3。

2. 阳极及其安装:

在设计阳极时, 要考虑材料以及阳极间距和布置。

在材料方面, 当然是不溶性阳极, 如石墨, 高硅铸铁以及铅银合金甚至铅、银、铂合金最好, 但结合其来源, 还是废旧钢管较多, 较易取得, 当时就用废钢管来做阳极。但几年的实

践，也使我们得到了一些教训，即废钢管虽有上述优点，但因其消耗量大，通电100安培，每年损耗910公斤，接近一吨。随着阳极保护装置的增多，废钢管量越来越不能满足需要。何况，阳极铁锈沉入槽底，必须定期清扫，否则将使底部积层很厚，影响保护效果和设备使用。结合我厂情况，作了一些工作，如用废电缆铅皮和旧石墨管作为阳极，有的还在使用，也出现一些问题。目前正在加工铅银合金阳极。尚未投入使用。

阳极距离，原则上应使离阳极最远的被保护物处于保护电位以下，而又使离阳极最近的阴极部分保护电位不能太负，致使氢析出。这个距离与介质电阻、阳极形状、阳极与阴极的最近距离，阳极布置，被保护物的形状等因素有关。最好应作一些试验。我们参考了一些资料，在阳极与阴极最近距离大于150毫米的情况下，阳极间距定为1.2~1.6米。阳极为 $\phi 89$ （外径） $\times 3200$ （长）的旧钢管，20根，面积 18米^2 ，为阴极的 $1/25$ 。阳极布置见图3。

阳极安装以及与阴极绝缘见图4。

3. 最小保护电流密度和保护电位

根据实验，在水温 $70\sim 75^\circ\text{C}$ 的条件下，初始电流密度应达 $390\text{毫安}/\text{米}^2$ 左右。但由于整流器输出电流的限制，初始电流密度仅达 $220\text{毫安}/\text{米}^2$ 。在通过程中，电流下降。实际上长期使用的电流密度只有 $30\text{毫安}/\text{米}^2$ 。

保护电位，定为 -0.90 伏以下。（相对于饱和硫酸铜电极）

4. 遮蔽效应和阴极与外界绝缘问题

一般地，为防止遮蔽现象，应当进行电位分布测定，但因冷却槽形状简单我们没有作。由于该冷却槽为旧槽，设计该槽时，未考虑安装阴极保护，冷却管之间距离小，不能安放阳极，所以中间冷却管不可避免地要受到一些影响。

又因为海水电阻率很小，电回路主要在水内形成，所以，阴极未与外界绝缘。实践证明，这是可以的。

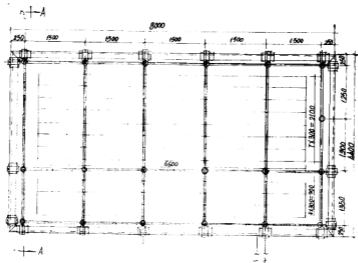


图3 冷却槽及阳极布置平面图

5. 电源功率的确定和整流器的选定

当保护电流密度确定后, 电路总电流也就确定了。电路总电阻, 分为阳极过渡电阻, 介质电阻, 阴极过渡电阻以及导线电阻, 后面两项可忽略。介质电阻也很小, 加上阳极有几十根并联, 所以电路总电阻也很小, 一般地仅有百分之几欧姆。对于海水冷却槽, 主要考虑整流器的输出电流, 若输出电流够了, 输出电压一般不会超过整流器的额定值。

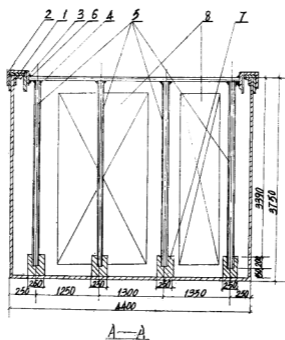


图 4 阳极安装及与阴极绝缘图

材 料 表

编号	名 称	规 格 及 材 料	数 量		重 量 (公 斤)		备 注
			单 位	数 量	单 重	总 重	
1	槽体角钢						原有
2	角 钢	120×120×10	块	16			
3	钢 板	180×100×10, A ₃	块	16			
4	阳极连线	元钢φ16, A ₃ F	米	50			
5	阳 极 管	φ89×3200, 碳钢	根	20			
6	橡 皮 板	厚5, 600×250	块	16			
7	混 凝 土 块	250×250×350	根	20			
8	冷 却 管	φ114×6600	根	88			原有

关于整流器，我们开始用硅整流片，以后采用定型的硒整流器，如200安培，12伏的即可。

6. 运行的控制

如前所述，由于当时水平和条件所限，采用手控，定时检查、记录、调正电流，（以保护电流作为控制参数）。而目前国外多采用自动控制的恒电位仪控制，国内也开始采用。我们于七三年三月购买了四套FS-3型恒电位仪并有二套用在热裂化1*2*设备上，运转正常详情待考。

（二）保护效果考查

1. 挂片结果

从1966年3月至1967年8月，热裂化停工两次，槽子无水。借此机会，放了两次挂片。第一次，1966年9月10日至1967年4月7日计210天。第二次，从1967年4月13日至8月31日，计140天。挂片规格75×40×5，A₃钢，放在水下一米深处，分布在槽子不同部位及不同部件上，挂片距离阳极250~1000毫米左右。

第一次，挂片部位见图5。

1) 挂片外观

空白腐蚀挂片311、312：腐蚀产物厚2毫米以上，分两层，表面附有大量棕黄色，粉状铁锈，第二层为黑褐色粉状铁锈，很松软，易除去。除锈后，表面无金属光泽，腐蚀类型为大面积的凹坑腐蚀。

被保护挂片：303、304；及310与槽壁连接，表面都有一层硬质白膜，厚约0.3毫米，比较完整。

307、308：与钢管连接，表面也有一层白膜，稍薄，但比另外的膜坚硬，最不容易除去。

所有这些白膜放在柠檬酸铵溶液中均不易溶解。除去白膜后，下面露出金属本体，平坦、光滑，某些地方还有一些金属光泽。用来固定挂片的小螺帽表面也结有白膜，除去后光滑如新。这些白膜也就是一般所说的阴极产物，石灰质膜。

2) 挂片保护度：列表如下

表五 第一次挂片保护度

挂片号	连接物	腐蚀率，克/米 ² ·小时	保护度(%)
311	空白腐蚀	0.153	平均0.162
312	空白腐蚀	0.171	
303	槽壁	0.0504	68.7
304	槽壁	0.0502	68.9
309	槽壁	0.0767	52.3
310	槽壁	0.0680	57.7
306	弯头	0.0793	50.7
307	管子	0.0705	56.3
308	管子	0.0487	69.7

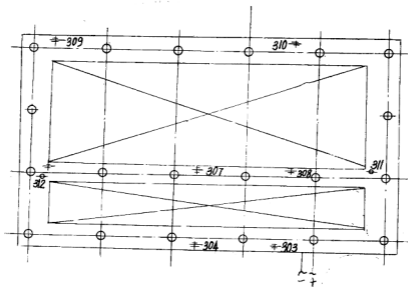


图 5 第一次挂片位置图

⊕—阳极 ⊕—保护挂片 ⊙—自由腐蚀挂片

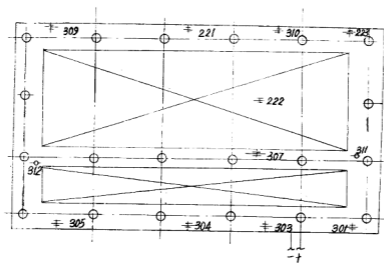


图 6 第二次挂片位置图

⊕—阳极 ⊕—保护挂片 ⊙—自由腐蚀挂片

第二次，挂片部位见图6。

1) 外观

空白腐蚀挂片311, 312; 与第一情形类似。

被保护挂片, 情形亦同第一次。但发现, 靠近汇流点附近的挂片, 如301, 303等膜较厚, 较脆, 与表面结合不太紧密, 较易除去。离汇流点较远的挂片, 如223, 309等, 膜较薄, 但与表面结合牢固, 不易除去。除去膜后, 表面平滑光亮。见图7。

2) 挂片保护度

这次电流密度为170毫安/米²左右, 同时, 在挂片取出前, 由于电源停电, 挂片有半个月未得到保护, 但效果仍然很好。

*222挂片, 于1967年4月13日放水通电, 在7月初停工检修时被碰落, 该数据为试验90天之值。该挂片离最近的阳极距离达一米, 仍然得到了很好的保护, 值得注意。

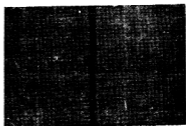


图7 挂片表现照片

左—自由腐蚀挂片

右—被保护挂片

表6 第二次挂片的保护度

挂片号	连接物	腐蚀率克/米 ² ·小时	保护度%
311	空白腐蚀	0.292	平均0.335
312	空白腐蚀	0.378	
301	槽壁	0.0160	95.2
303	槽壁	0.0097	97.1
304	槽壁	0.0109	96.7
305	槽壁	0.0136	95.9
307	管架(槽钢)	0.0102	96.9
222	管架(槽钢)	0.0160*	95.2
309	槽壁	0.0177	94.7
310	槽壁	0.0125	96.3
221	槽壁	0.0147	95.6
223	槽壁	0.0089	97.3

2. 保护电位的测量

因为冷却槽放水后水温较高，槽面上水蒸汽很大，我们预先未引出测量线，所以，不能进行普遍测量，只是测几个点，作为参考。

第一次挂片通电后，槽体对水电位未达到预定值 -0.90 伏。直到四个星期后才达到预定值。这次保持的电流密度为 150 毫安/米²。显然，该值较小，不能保证被保护物很快达到保护电位。与此相适应的，试片保护度较低，平均为 60% 左右。

第二次挂片，开始测量也未达到保护电位，当时保持电流密度为 170 毫安/米²，经过四天，就超过了预定值。与此相对应，挂片保护度平均超过 96% ，说明保护效果较好。

3. 实物观察

由于裂化冷却槽是旧的，槽壁及四周角钢已遭受严重腐蚀，这也给外观考察增加了困难。该槽在1966年3月正式通电，经过一年多的运行，发现在槽壁、管架、冷却管、法兰、螺丝等部件上均结有一层硬质保护膜，绝大部分比较完整。膜的外表有一层黄褐色纤维状铁锈附着，估计为阳极溶解后沉积上去的铁锈。这些膜层的厚薄牢固程度均不一样，以槽壁上最厚，管子上膜层最薄。附在槽壁上的膜层不太坚硬，不太牢固，较易除去，除去后下面有一层黑色氧化物。管子上原来的水垢已剥落，新的保护膜与管壁结合紧密，需用力敲打，才能除去，除去后，看不出腐蚀痕迹。槽钢制管架因在通电前已使用了一年多，故表面有麻点。角钢表面膜层打去后，金属光泽如新。法兰上的螺丝扣基本完好，可继续使用。

该车间的2°冷却槽与3°冷却槽均为1964年9月制作使用，但因水温较3°槽低，为 $40\sim 50^{\circ}\text{C}$ ，所以，原来它比3°冷却槽腐蚀轻。但3°槽经过一年多的阴极保护，腐蚀基本停止。而2°槽仍继续腐蚀，其槽钢管架表面锈层厚达 $2\sim 3$ 毫米，金属表面为大面积凹坑腐蚀，最大深度 $1\sim 1.3$ 毫米，密度很大，螺丝扣已完全损坏，螺栓直径已缩小到原来的 $1/2$ 。

(三) 经济效果分析

1. 一次投资：

设备费（包括安装费）：

整流器，1400元

电缆，约300元

$\phi 16$ 元钢，约40元

再加上橡皮板以及阳极安装等杂费，总计约2000元。

2. 运行及维护费

运行费，主要是电费，按5伏，30安培，效率 80% 计，则消耗电功率： $5 \times 30 / 0.80 = 0.19\text{KW}$ 。

以每度电 0.05 元，七年共用电费 574 元。

维护费，主要是更换阳极，阳极 $\phi 89 \times 3200$ ，20根，计 0.785 吨。

按 90 安培电流，则一年消耗 273 公斤，故阳极可使用2年10个月，即需要更换，七年共须换三次，计 2.35 吨， 235 元。再考虑安装费，约 700 元左右。

总计七年运行及维护费用 3250 元，消耗旧钢材 2.35 吨，消耗电力 1.15 万度。

3. 若不安装阴极保护，七年中需要更换2次冷却管。（2°槽就是如此）则需：

无缝钢管 37.6 吨， 37,600元

平焊法兰3.77吨, 8,712元
回头4.62吨 10,560元

总计耗用新钢材46吨, 价值56.870元, 所耗的人力不计在内。总括起来, 安装阴极保护的七年中, 已给国家节约了43吨钢材, 五万多元, 只是耗费了1万多度电, 经济上是很有价值的。

(四) 结论

从裂化3*槽的结果可以初步得出一些结论

1. 海水冷却槽安装阴极保护, 效果是显著的。在保护电流合适的情况下, 槽子各个部分保护度可达95%以上。特别应该指出, 第一次挂片中间有一次停工检修, 第二次挂片, 除了一次停工检修外, 在取出前还停电半个月, 仍然达到较高的保护度, 说明阴极产物保护膜起了保护作用。

2. 对海水冷却槽, 阴极电位应保持在-0.90伏以下。(相对于饱和硫酸铜电极) 对于废钢管阳极间距以1.2~1.5米左右为宜, 且离阴极的最小距离应在100毫米以上。阳极与阴极面积比为1:20~1:25。

3. 海水冷却槽形状简单, 遮蔽作用不大, 可以不必进行排流试验, 阴极也无需和外界绝缘。

4. 经济上合理, 一次投资不大, 消耗电力不多, 但却成几倍地延长设备使用寿命, 减少了检修次数, 节约了大量钢材、资金和人力。

5. 因此, 海水冷却槽采用阴极保护是行之有效的防腐措施, 应大力推广。

五、今后的工作

从1967年以来, 我们先后在东、西蒸馏车间的海水冷却槽上装上了九台阴极保护装置, 保护面积达7785米², 收到了一定的效果。

但在推广使用的过程中, 出现了一些问题。如管理不周, 效果考查做的不够, 维护与检修抓的不紧等, 尤其是阳极材料, 越来越不能满足需要。虽然关于阳极材料, 国内外已有了许多成熟的经验, 但是有些材料不易得到, 需要继续做一些试验。结合我厂具体情况, 我们虽然作了一些工作, 还远远不够, 还有待于作更多的工作, 特别是学习兄弟单位的先进经验, 使阴极保护得到更广泛的使用, 取得更好的效果。

钛镀铂工艺的研究

福建省催化电化研究所

钛是一种抗腐蚀性很好的金属。但是采用金属钛直接作阳极材料时, 钛表面形成一层高电阻氧化膜。在某些介质中钛的阳极过程也发生了严重腐蚀。

如果在钛表面镀铂就可以得到一种很好的阳极材料，它可作化工设备、舰船阴极保护和电解工业中的辅助阳极，此种电极材料具有机械加工性能好、排流量大和高稳定性等特点。

我国钛多铂少，采用钛—铂电极代替铂电极，是一种具有特殊价值的材料。随着钛冶炼生产水平提高，工业纯钛价格下降，在工业上采用钛镀铂电极有着更加现实的意义。

我们采用电镀方法在钛上镀铂，并将钛—铂电极作为船舶阴极保护的辅助阳极已有一年多现场使用的效果。

电 镀 工 艺 条 件

一、钛金属的表面处理

采用工业纯钛棒（含钛99.5%）制成 $\phi 20 \times 30$ mm圆柱形电极，面积为25厘米²，用0/2°和0/4°砂纸磨光，丙酮脱脂，蒸馏水洗净，浸置在80℃80% H₂SO₄中酸洗10分钟，取出用水洗净后立即进行电镀。

二、电镀液制备方法

将6克K₂PtCl₆（二级）悬浮于50毫升蒸馏水中，煮沸三小时，将8.8克KNO₃的水溶液逐次加入，保持液量恒定，待悬浮液变成透明淡黄色溶液，用定量滤纸过滤，待冷却后析出无色针状结晶。将结晶溶于160毫升蒸馏水中，煮沸并逐次加入0.2NHCl60毫升和1N-H₂SO₄2毫升的混合液，保持溶液恒量，再加入1NH₂SO₄4毫升，以蒸馏水稀释至总量为220毫升。用1NH₂SO₄调节镀液PH值为1.2—1.4镀液即配制成。以上镀液得到亚硝基铂铬盐溶液包括K₂Pt(NO₂)₂Cl₂和K₂Pt(NO₂)₂SO₄络合物。

三、电镀操作条件

电极表面光洁度对镀层的质量和电镀时间有很大关系，光洁度不同，电镀时间差异很大。

电镀过程主要影响因素是电流密度，电镀液浓度和镀液的PH值。沉积时间过长和电流密度太大，都将引起镀层龟裂，因此必需控制合适的电流密度和电镀时间，一般采用电流密度为3—6 mA/cm²，电镀4—7小时，便可得到光亮铂镀层。

当镀液浓度太稀或PH ≥ 2 时，得到的是黑色粉末状的镀层，如果镀液PH ≤ 1 时，则降低氢放出过电位，电极表面大量放氢，降低电流效率，所以严格调节镀液PH值在1.2—1.4是很重要的。镀液温度没有严格要求，一般调节40℃为宜，在常温（25℃）条件下也能得到满意的镀层，但电镀时间较长且镀液易发生沉淀。

镀液稳定可以长期放置。在电镀过程中，随着铂的不断沉积，镀液由淡黄色渐渐变成橙红色并形成沉淀，随着沉淀物的增加，镀液浓度变稀到一定程度，镀层呈黑色。在此情况下应更换新镀液，将旧镀液过滤，收集沉淀物，滤液进行浓缩，待冷后滤出黄色结晶，把它和收集的沉淀一起与KNO₃水溶液共煮后，析出无色针状结晶K₂Pt(NO₂)₂，再与0.2N HCl共煮后，作新镀液使用。

四、镀件疾病现象及纠正方法

疾病现象	可能原因	纠正方法
1. 镀层脱落	1. 钛金属纯度太低 2. 电极表面不净。 3. 镀件酸洗时间不足。	钛纯度99%以上 洗净油污 重新置 H_2SO_4 浸渍10分钟
2. 镀层龟裂	1. 电流密度太大, 电镀时间太长 2. 电极棱角太锐	降低电流密度为 $3\text{ mA}/\text{Cm}^2$ 磨去边角, 使边缘圆滑。
3. 镀层发黑	1. 镀液浓度太稀 2. $\text{PH} \geq 2$	更换镀液, 旧镀液回收。 用 $1\text{ NH}_2\text{SO}_4$ 调节

实 验 结 果

采用以盐酸二亚硝基铂盐和硫酸二亚硝基铂盐的酸性络合物电镀液, 能得到厚的、附着力好的光亮镀铂层, 镀层平均厚度可达 $6.5 \times 10^{-4}\text{cm}$, 阴极电流效率可达38%。对镀铂经济成本而言, 使用6克 K_2PtCl_6 与8.8克 KNO_3 , 镀铂厚度为 $6.5 \times 10^{-4}\text{cm}$ 可得镀铂面积 25cm^2 , 即镀铂1厘米²约需1元左右。

钛镀铂电极在海水介质中作阳极, 采取高电流密度($2\text{ A}/\text{cm}^2$)连续使用16个月, 除边角有极少部分脱铂外, 其余镀层完整无损, 保持原来光泽。钛—铂电极电流密度150—200毫安/厘米², 槽压6—8伏比较合适, 如槽压过高(10伏以上), 镀铂层有剥落的危险。采用圆柱形或蘑菇形电极, 消除边角效应, 可以减少或避免脱铂的现象。

以上仅对电镀工艺条件进行一些试验, 对于电沉积过程的机理及钛—铂电极阳极过程有待于进一步研究。

移动式筛砂喷砂机

大连石油七厂

石油七厂是天然石油加工厂, 在生产过程中需要各种塔、釜、油罐及各种容器等, 不易搬动, 给防腐蚀除锈工作造成很大困难。过去, 全部用人力筛砂和装砂, 进行喷砂除锈, 劳动强度大, 效率低, 各种筛、罐、梯子、漏斗、桶……等用具一大堆, 搬动很不方便。

自七〇年, 我厂防腐工人, 在厂党委和车间党支部领导下, 为解决大型设备喷砂除锈问

题，组织了以工人为主体的工人、干部、技术人员三结合的技术革新小组，认真学习毛主席的哲学著作，通过实践，抓住关键，认真总结经验，并虚心学习兄弟单位先进经验，经过多次试验，改进，终于在七二年制成了一台比较轻便、效率较高的移动式筛砂喷砂机。现将其构造、性能、操作方法及应用情况介绍如下：

一、设备构造

设备由一台四轮车架，一台转筒式筛砂机（见图一），两台斗式提升机，和一台上有加料斗下设两个喷砂口的喷砂罐组合而成（见图二）。

筛砂机及斗式提升机，是由一台4.2KW的减速电动机（120转/分）通过三角皮带传动而运转的。

设备高度：3.5米（因用旧罐，否则高度还可降低）。

长度：4.7米（不包括牵引杆），移动时将斗式提升机折迭起来为3.7米；

宽度：1.96米。

二、设备性能

装、筛一加料斗砂子（约 $0.7M^3$ ）；5~8分钟；由加料斗装一罐砂子（约 $0.7M^3$ ）；2~3分钟；两个喷砂咀同时喷砂，可喷17~18分钟；操作人员：2人（不包括喷砂员）。

三、操作方法

1.1*斗式提升机在搬运中，可折迭起来，以固定环（30）固定之，工作时将料斗（28）放下，按地势情况通过斗式机调距孔（26）将料斗口调整到较低位置，料斗口距地面高度可调距离为180、220、285、360mm四个位置，距离调好后，以皮带涨紧杆（27）将皮带涨紧，即可操作使用。

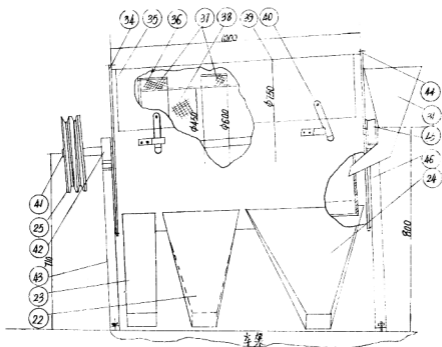
2.将电门推上使设备运转后，将砂子装进1*斗式提升机加料斗（28）内，由1*提升机将砂子送入转筒式筛砂机进料斗（31）内，砂子随着筛网的转动，细砂面及大砂粒分别从筛砂机外侧出料口（23）（24）排出，合适的砂子（粒度2~5毫米），从内侧出料口（22）进入2*斗式提升机料斗（19）内，由2*提升机送入喷砂罐加料斗内，待砂子装满料斗时，即停车。

3.待喷砂罐的砂子用完后，将罐内压缩空气排净，利用砂子的自身重量，将料斗下部的锥形塞（9）打开，砂子即流入罐内，待砂子全部流入罐内后，锥形塞由外部重锤的重力自动关闭，然后关闭排空阀（10），开启砂罐入口风阀（11），再依次开启喷砂咀的风阀（14）和砂阀（15），砂子即由喷射送砂管（16）通过耐压胶管送到喷砂咀进行喷砂。

四、应用情况

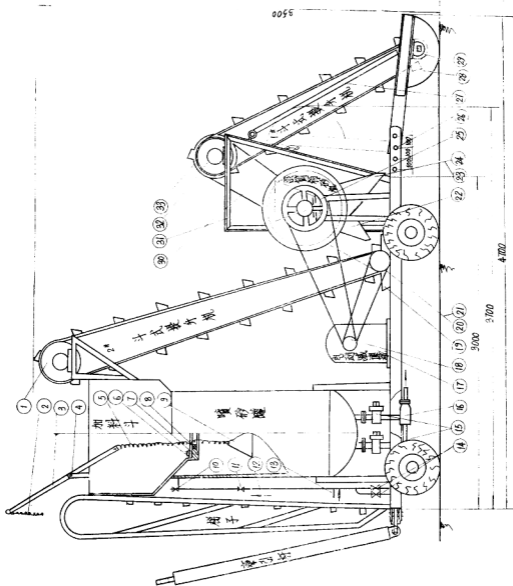
1.设备组织紧凑，搬运方便，可以随时挂在汽车上，拉到现场，进行喷砂除锈。

2. 节省人力，过去筛、装一罐砂用12~13个人需要30~50分钟；现在筛、装一罐砂只需2~3个人，8—9分钟（不占用喷砂时间）。不但减轻了劳动强度，大大地节省了人力，同时还提高了工作效率十几倍。



图一 滚筒式筛砂机

22合适砂出料口 23粗砂出口 24细砂粉出口 25三角皮带轮 31加料斗 34封盖
35筛砂机外壳 36网架 37细筛网 38粗筛网 39检修活门 40活门开关 41机轴
42轴承座 43支架 44封盖 45轴承座 46支架



图二 移动式喷砂机

- 1 皮带滚 2 重锤吊链 3 杠杆 4 支架 5 吊链 6 螺钉螺帽 7 垫圈压盖
 8 橡胶垫圈 9 锥形塞 10 排空阀 11 进气阀 12 砂罐进气管 13 总进气管
 14 喷嘴气阀 15 旋塞阀 16 喷射送砂管 17 电动减速机 18 三角皮带轮 19 料斗
 20 三角皮带轮 21 皮带滚 22 筛砂机出料口 23 粗砂出料口 24 细砂出料口
 25 三角皮带轮 26 提升机调距孔 27 皮带胀紧杆 28 料斗 29 皮带滚
 30 斗式机固定钩 31 筛砂机进料斗 32 皮带滚 33 三角皮带轮

SF—2型 恒 电 位 仪

上海东风电容器厂

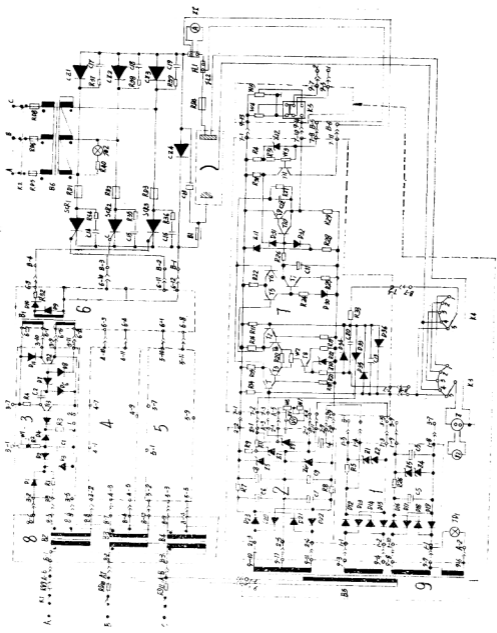
一、概 述

恒电位仪是一种自动改变电介质中被控制对象(例如各种金属)的电流密度,使之恒处于某一最佳控制电位的自动装置。被广泛用于地下、水下金属管道、通讯电缆、金属构件以及水闸、钢铁码头、舰船等外加电流防腐中作极化电源,此外,尚可用于电化学理论研究、电化分析以及电解、电镀等方面。我们在72年研制成功后用于石油七厂海水冷却槽的阴极保护系统中,运行至今已有三个多月,取得了一定的效果。

主要技术性能

- | | |
|--------------|----------------------------|
| 1. 电源: | 三相三线380V $\pm 10\%$ |
| 2. 频率: | 50Hz |
| 3. 输出电流: | 0 ~ 100 A |
| 4. 输出电压: | 0 ~ 12 V |
| 5. 给定电位可调范围: | 0 ~ 2 V |
| 6. 电位控制误差: | $< \pm 20\text{mV}$ (暂停) |
| 7. 流经参比电极电流: | $< 10\mu\text{A}$ |

SF——三相恒电位仪线路结构原理图见340页



二、工作原理

仪器的给定电位三级稳压后，与参比信号同输入比较放大器进行比较，放大后输出，用以控制带正反馈的锯齿波移相触发器，调节移相角，使之能在 $0-180^\circ$ 范围内变化，以改变可控硅输出电流，从而维持被控制对象恒处于给定电位。

为了保证输出较低的脉动系数，仪器采用三相全波半控桥式整流，并装有T型平滑滤波器。

针对仪器长期处于无人管理、自动运行状态，仪器装有自动限流保护装置，以使在过载情况下，仍能维持额定电流于被控对象，而不至断电和损坏仪器。

系统方框图如下：

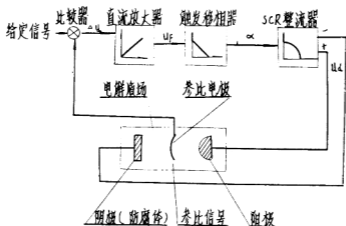


图2 线路结构原理图

元 件 表

编 号	名 称	型 号	编 号	名 称	型 号	编 号	名 称	型 号	编 号	名 称	型 号
JD ₁ ~JD ₂	指示灯	XDX1-H	R14, R17	电 阻	500K	D ₁₁ ~D ₁₀	二 极 管	2 CP12			
K ₁ ~K ₂	电源开关	HZ1-10	R15, R16	"	5.1K	D ₁₀ ~D ₁₀	"	2 CP21			
BL	电抗器		R18, R19	"	1 M	D ₉ ~D ₂₃	"	2 CP12			
B ₆	主变压器		R20	"	47Ω	D ₈₀ ~D ₃₂	"	2 CP12			
B ₁ ~B ₄	同步变压器		R21, R26	"	510Ω	D ₃₃ ~D ₃₄	"	2 CP14			
B ₆	电源变压器		R22, R23	"	3 K	W ₁	电 位 器	10K			
SCR ₁ ~SCR ₃	可控硅整流器	3 CT	R24, R25	"	5.1K	W ₂	"	100Ω			
CZ ₁ ~CZ ₄	二极管	2 CZ	R27	"	470K	W ₅	"	3.3K			
RD ₁ ~RD ₃	快速熔断器		R28, R29	"	3.9K	Z ₁ ~Z ₂	稳 压 管	2 CW21M			
RD ₄	"		R30	"	10K	Z ₃ ~Z ₄	"	2 CW21D			
RD ₆ ~RD ₁₁	熔断器	BCF	R31	"	560Ω	Z ₆ ~Z ₆	"	2 CW21G			
Z1	电流表	44C ₂	R33	"	2 K	Z ₇ ~Z ₈	"	2 DW7 C			
ZV	电压表	44C ₂	R34~R39	"		Z ₉	"	2 CW10			
B ₁	脉冲变压器		C ₁	电 容	4 μF	Z ₁₀	"	2 DW7 B			
R ₁	电 阻	2 K	C ₂	"	0.047μF	Z ₁₁	"	2 CW11			
R ₂	"	20K	C ₃ C ₄	"	100μF	Z ₁₂	"	2 CW10			
R ₃	"	20K	C ₆	"	50μF	T ₁ ~T ₄	三 极 管	5 G921			
R ₄	"	2 K	C ₆ C ₇	"	100μF	T ₆ , T ₆ , T ₆	"	3 CG14			
R ₅	"	2.5K	C ₈ C ₉	"	50μF	T ₇ , T ₈ , T ₁₀ , T ₁₁	"	3 DG6			
R ₆	"	180Ω	C ₁₁	"	50μF	T ₁₂	"	3 AX61			
R ₇ ~R ₈	"	310Ω	C ₁₂	"	0.47μF	T ₁₃	"	3 AX31			
R ₉ ~R ₁₁	"	150Ω	C ₁₃	"	0.047μF	K ₃ , K ₄	波 段 开 关	KCK			
R ₁₀	"	240Ω	C ₁₄ , C ₁₉	"	CZ1X	Z	测 量 端				
R ₁₂	"	560Ω	D ₁ ~D ₁₁	二 极 管	2 CP14	K ₆	拨 动 开 关	2 × 2			

炼厂设备防腐学习班技术总结

燃化部炼厂设备防腐学习班

根据部一九七二年南京设备维护现场会议要求的精神，为提高炼厂设备完好率，保证安全生产，实行长周期运转及促进炼厂设备防腐工作的开展。燃化部于1973年6月20日在山东胜利石油化工总厂炼油厂举办了全国炼油厂设备防腐学习班。

学习班以路线斗争为纲，畅谈了国内外大好形势及石油工业的飞跃发展，代表们受到了很大的鼓舞。通过总结过去开展防腐工作的经验和教训，使代表们充分认识到：搞好炼厂设备防腐工作不仅具有重要的经济意义，而且具有重大的政治意义；它不仅是技术问题，而且是关系到贯彻执行鼓足干劲，力争上游，多快好省地建设社会主义总路线的原则问题。

这次学习班由于部里的重视及胜利炼厂的大力支持和参加单位的共同努力，学习班是办得比较成功的。在学习班上认真贯彻了“生产、科研、设计”及“干部、工人、技术人员”三结合的方针，比较全面的总结交流了炼厂设备防腐工作的经验，讨论了设备防腐工作中存在的问题和解决的办法；研究了设备腐蚀的规律和原因；还组织了现场参观和实物、图片展览。最后在充分讨论、提高认识的基础上结合炼厂现实情况总结了一套炼厂设备腐蚀的规律和防腐措施。

一、原油加工过程中低温轻油部位 介质对设备的腐蚀及防护措施

我国目前加工炼制的原油主要有大庆油、923油、641油、新疆油、57油、玉门油等。由于各种原油的性质及含硫、含盐量均有很大的不同，因而在加工过程中对设备发生了不同程度的腐蚀。

我国有长达几十年的炼厂，也有新建了6~7年的炼厂。在生产实践中，尤其是在设备检修中各个炼厂对设备的腐蚀情况进行了观察和测定，对上述原油的腐蚀基本规律有了一些初步的认识。现分述如下：

（一）加工各种原油时，介质对低温轻油部位设备的腐蚀情况

在原油一次加工和二次加工的轻油部位介质对蒸馏塔顶及其冷凝冷却系统均存在着比较

严重的腐蚀，现将各种原油对设备的腐蚀情况列于表1中。表1中九二三油及五七油是经过油田一次脱水脱盐及各炼厂二次脱盐后腐蚀情况，大庆油是只经过油田一次脱水脱盐而各炼厂没有再进行二次脱盐的腐蚀情况。并按表1中部份数据绘制了图1。

从表1及图1上可以看出上述四种原油在低温轻油部位腐蚀的初步规律。

(1) 经过二次脱盐的923油、玉门油与经过一次脱盐的大庆油，在低温轻油部位对常压蒸馏装置从常压塔顶塔盘到冷凝冷却系统对设备的腐蚀规律基本上是一致的。特别需要指出的是只经过一次脱盐的大庆油在低温轻油部位的腐蚀也是相当严重的。其平均腐蚀速度与经过二次脱盐的923油相差不多。

(2) 常压蒸馏塔顶及其馏出系统中腐蚀最严重部位是塔顶冷凝冷却器，空气冷凝器的最大局部腐蚀穿孔速度可达5毫米/年以上，管壳式冷凝器的最大局部穿孔腐蚀速度可达10~20毫米/年。

(3) 常压塔顶塔盘的腐蚀速度也是比较大的。从1.5~2毫米/年。

(4) 减压蒸馏装置大庆油与923油的腐蚀规律及腐蚀速度也基本上是相似的。腐蚀最严重部位是在塔顶冷凝器等部位，最大的局部穿孔腐蚀速度可达5毫米/年以上。

(5) 热裂化蒸馏装置；热裂化分馏塔顶轻油部位923油腐蚀较重，而大庆油比较轻一些。

(6) 催化裂化装置的吸收稳定装置，923油对这个部位的设备有严重的鼓包开裂及龟网状裂纹腐蚀，即典型的氢脆腐蚀，五七油与923油情况类似，加工大庆油的大多数炼厂到目前为止，在这个部位还没有发现严重的腐蚀情况，但个别炼厂如东方红炼厂发现在稳定塔顶塔盘有大量腐蚀产物堆积及较严重的腐蚀穿孔。因此要求加工大庆油的各炼厂仔细检查测定该部位的腐蚀情况。以备及时有效的采取防腐措施。

(7) 923油在二次加工轻油部位的焦化及催化裂化分馏塔顶及其冷凝冷却系统腐蚀均比较轻微。五·七油在该部位腐蚀比较严重，最大腐蚀速度为6.8毫米/年以上。

(二) 原油一次加工过程在低温轻油部位腐蚀原因的分析

表2 我国加工的几种原油中有害杂质的含量

原油名称	含硫量	含盐量 毫克/升		含氮量	酸 值
	% (重)	油田一次脱盐后含盐量	炼厂二次脱盐后含盐量	% (重)	毫克K时/克
923	0.60~1.1	180~200	50~70	0.63	0.510
大庆	0.15	3~80	/	0.17	0.10
5.7	1.50~1.80	269~2470		0.36	
玉门	0.10~0.21	1000	100		0.215

由于原油中含有硫化物、氯化物、无机盐、水、氧等有害杂质在原油一次加工过程中因受热放出或分解产生 H_2S 、 HCl 、 H_2O 腐蚀性物质，在加工条件下它们都以气体状态与轻

质油品的油气和塔内的汽提水汽一块挥发进入了蒸馏塔顶冷凝冷却系统而形成了腐蚀性很强的 $H_2S-HCl-H_2O$ 介质，这就是造成一次加工轻油部位腐蚀的根本原因，因此，原油加工过程中设备的腐蚀情况与原油中有害杂质的含量有关。

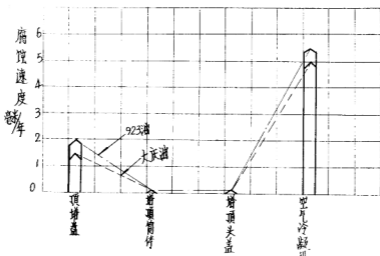
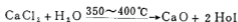
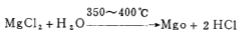


图1 923油和大庆油在常压塔顶及其冷凝冷却系统中的腐蚀速度

从上表可以看出923油和5.7油是属于高硫原油；大庆油、玉门油是属于低硫原油。原油中含的硫化物种类很多，其热稳定性也很不一样，因此在低温轻油部位的腐蚀情况只与在该部位分解产生的 H_2S 量有关而与总硫含量无关。原油中的总硫含量只表示原油的大致腐蚀性，主要还是反应高温部位的腐蚀情况。

原油中的无机盐一般含有75~85% $NaCl$ ，15~25% $MgCl_2$ 和 $CaCl_2$ 。在原油加热的过程中除了 $NaCl$ 在 $800^\circ C$ 以下不发生水解而 $MgCl_2$ 和 $CaCl_2$ 均按下式水解。



$MgCl_2$ 和 $CaCl_2$ 的水解率见283页图2所示。

从图上可以看出在 $350 \sim 400^\circ C$ 时 $MgCl_2$ 已经水解了90以上，而 $CaCl_2$ 仅分解了10%左右，因此在一次加工轻油部位蒸馏塔顶中的 HCl 主要来源于氯化镁的水解产物，因而低温轻油部位的腐蚀情况主要与镁盐含量有关，镁盐量越高，则腐蚀性就愈强。所以电脱盐的设备中要注意镁盐的脱除率。

因此，原油的低温轻油部位一即常减压蒸馏塔顶的腐蚀主要是与原油中含的 H_2S 和易分解成 H_2S 的硫化物含量和原油中主要是镁盐其次是钙盐含量直接有关，一般来说它们的含量越高则腐蚀性就越大。（因此还需要进一步测定大庆油和923油钙、镁盐的含量）。就可以说明大庆油与923油在低温轻油部位的腐蚀情况。

表1 各种原油在低温轻油部位的腐蚀情况

装置名称	设备名称	主要操作条件	腐蚀特征及年腐蚀速度K(毫米/年)				备注
			923油	大庆油	玉门油	五七油	
常压蒸馏装置	(1)塔顶塔盘	塔顶 $t = 95 \sim 130^\circ\text{C}$	均匀腐蚀及抗蚀 $K = 1.7 \sim 2.0$	穿层应力腐蚀裂纹均匀腐蚀 $K = 1.5$		均匀腐蚀及抗蚀 $K = 1.2$	①塔内构件腐蚀速度按单面计算
	(2)塔顶筒体	$t = 95 \sim 130^\circ\text{C}$	均匀腐蚀及轻微抗蚀 $K \sim 0.1$	均匀腐蚀及轻微抗蚀 $K \sim 0.1$			②未注明
	(3)塔顶头盖		均匀腐蚀 $K \sim 0.1$	均匀腐蚀 $K \sim 0.1$		1寸0Cr13普遍龟裂	材质的设备均匀碳钢
	(4)空冷器		均匀腐蚀及抗蚀局部穿孔速度 $K = 1.5$ 平均腐蚀速度 $K = 1.7$	均匀腐蚀及局部穿孔速度 $K = 5$ 平均腐蚀速度 $K = 1.5 \sim 1.7$			③五七油开工周期仅44天,大气腐蚀严重,数据参考
	(5)管壳式冷凝器	$t = 95 \sim 102^\circ\text{C}$	均匀腐蚀及抗蚀、局部穿孔速度 $K = 15$ 平均腐蚀速度 $2.5 \sim 5$		均匀腐蚀及环状抗蚀、局部穿孔速度 $K = 10.0$	均匀腐蚀及抗蚀、局部穿孔速度 2.0	
减压蒸馏装置	(1)减压塔筒体	$t = 95 \sim 100^\circ\text{C}$	均匀腐蚀 $K \sim 0.1$	均匀腐蚀 $K \sim 0.1$			④腐蚀速度是按测厚数据和实际使用的情况计算的。
	(2)塔顶头盖	$t = 95 \sim 100^\circ\text{C}$	$K < 0.1$	$K < 0.1$			
	(3)管壳式冷凝器		均匀腐蚀及抗蚀局部穿孔速度 $K > 5.2$			均匀腐蚀及抗蚀、局部穿孔速度 $K = 15$	
	(4)大气脚			均匀腐蚀及抗蚀穿孔速度 $K = 3 \sim 4$			
	(5)水封槽		均匀腐蚀及抗蚀 $K = 6.9$				
热裂化装置	(1)分馏塔顶塔盘	塔顶 $t = 180^\circ\text{C}$	均匀腐蚀及抗蚀 $K = 2.3$	$K = 0.5 \sim 1.0$			
延迟焦化装置	(1)分馏塔顶筒体	塔顶 $t = 90 \sim 110^\circ\text{C}$	不明显			均匀腐蚀及大量针孔腐蚀	
	(2)空冷器		不明显			均匀腐蚀及抗蚀、局部穿孔速度 $K = 5.4$	

续表 1

装置名称	设备名称	主要操作条件	腐蚀特征及年腐蚀速度K(毫米/年)				备 注
			923油	大庆油	玉门油	五七油	
	(3)管壳式 冷凝器		不明显			均匀腐蚀及 坑蚀、局部 穿孔速度K = 6.8	
催化裂化 装 置	(1)分馏塔 顶塔盘	塔 顶 t = 120℃	不明显			均匀腐蚀、 坑蚀龟裂、 局部腐蚀速 度K = 20	
	(2)分馏塔 顶塔壁		不明显			严重均匀腐 蚀	
	(3)稳定吸 收塔顶 塔盘	t = 40℃ ℃	坑点腐蚀、 鼓泡开裂龟 裂。	一般炼厂现 未发现严重 腐蚀现象个 别炼厂发现 有严重腐蚀 产物堆积和 坑蚀穿孔。		与923油类 似	
	(4)稳定吸 收塔内 壁及塔 内结构	t = 40~115 ℃	均匀腐蚀及 严重鼓泡开 裂、龟网状 裂纹。	同上		与923油类 似	
	(5)稳定吸 收塔进 料泵	t = 20 ~30℃	有兰色固 体、含铁化 合物堵塞现 象	/	/	/	
液态烃脱 硫 装 置	(1)溶剂再 生塔重 沸器	t = 130℃ 介质乙醇胺	均匀腐蚀及 坑蚀局部穿 孔K = 10.3	/		/	
	(2)溶剂再 生塔顶 冷却器	t = 40℃	坑蚀、局部 穿孔速度K = 8.3			/	
气体脱硫 装 置	(1)溶剂重 沸器	t = 130℃ 介质乙醇胺	均匀腐蚀及 坑蚀局部穿 孔K = 10.5			/	
	(2)酸气冷 凝冷却 器		严重均匀腐 蚀及坑蚀			/	

低温轻油部位的腐蚀介质 $H_2S-HCl-H_2O$ 在温度高于水汽露点以上时，它们在蒸馏塔内只进行化学腐蚀。

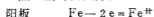


生成的 $FeCl_2$ 和 FeS 腐蚀产物有一定的保护作用，一般来说 FeS 比 $FeCl_2$ 保护性能要好一些。

总的来说，在低温轻油部位温度比较低，化学反应的速度比较慢，因此化学腐蚀速度也比较低。

但是在塔顶的回流段和馏出冷凝系统中出现了水的露点以后，水层凝聚在金属表面，溶于水的 HCl 是强电解质，电离成离子，形成了电化学腐蚀。

显然在水蒸汽冷凝区由于大量 HCl 溶于少量的水而形成了相当浓的盐酸溶液，在这里进行了强烈的氢去极化腐蚀。



因此在水蒸汽冷凝区 $HCl-H_2S-H_2O$ 介质的电化学腐蚀达到了最高速度，同时溶液中的 H_2S 将在阳极发生下列反应



结果使 Fe^{2+} 浓度降低，促进阳极过程，同时提供了 H^+ ，促进阴极过程。所以可以把 H_2S 看成盐酸电化学腐蚀的促进剂。

在 PH 较高的条件下 H_2S 和 Fe^{2+} 作用生成 FeS 保护层，促进阳极极化，降低腐蚀速度。

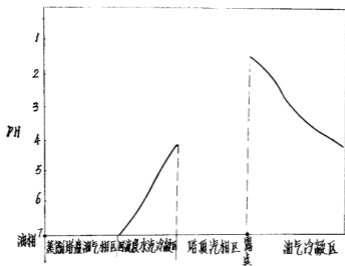


图2 常减压蒸馏塔顶及其冷凝冷却系统中介质的PH变化曲线

最新的研究指出:钢的腐蚀速度,在有硫化氢存在时,它决定于硫化铁膜的厚度,而氯化物含量和硫化氢浓度,PH和硫化氢的分压是两对相互有关的变数。高的硫化氢浓度可以允许在低的PH下操作,而低的硫化氢浓度就需要更完全的脱除氯化物。在实际操作中,不含硫及低硫原油就需要更完全的脱盐。大庆原油是属于低硫原油就应该更完全的脱盐。

在常减压蒸馏塔顶及其冷凝冷却系统中的HCl—H₂S—H₂O腐蚀介质,在水蒸汽冷凝区中PH降到了最低,电化学腐蚀速度达到了最大,随着汽油及水汽的不断凝聚而介质的PH不断升高则腐蚀速度也就逐渐减小,在回流段由于温度较低的回流油与塔内上升的油蒸汽接触造成水汽部份冷凝,也形成了HCl—H₂S—H₂O电化学腐蚀。图2表示常减压蒸馏塔顶及其冷凝冷却系统中PH的变化曲线。

比较图2和图1一次加工轻质油部位的腐蚀速度,就可以看出两个图上的曲线形状基本上是一致的,也就是说常减压蒸馏塔顶的腐蚀速度的大小主要是决定于该部位介质的PH值。随着PH值的降低,腐蚀速度增加。因此要防止该部位的腐蚀就必须尽量减少塔顶HCl的含量,就应该采取原油脱盐和原油注碱以减少或抑制2MgCl₂,CaCl₂的分解。同时也可以提高塔顶的PH值,如采取注氨均是有效的措施。

表3 “一脱四注”的作用及控制指标

序号	名称	作用	指标	备注
1.	原油电脱盐	脱去原油中所含氯化镁氯化钙等腐蚀介质至最低含量	>10毫克/升	
2.	原油注碱	使原油脱盐后残余氯化镁和氯化钙转化为不易水解的氯化钠。	常顶冷凝水Cl ⁻ 浓度低于20毫克/升	纯碱注入量不大于30克/吨原油。
3.	挥发线注氨	中和HCl、H ₂ S等酸性物质。	PH值7.5~8.5	
4.	挥发线注缓蚀剂	使缓蚀剂吸附在设备内表面形成抗水性保护膜,防止矿物盐和酸的腐蚀作用及氢浸蚀而且对设备有清洗作用,可以防止铵盐沉积。	10PPM(尼凡丁-18)	按塔顶总馏出量计算。
5.	挥发线注水	1.使露点部位前移至挥发线,减轻空冷器腐蚀 2.稀释腐蚀介质的浓度,减轻腐蚀。 3.洗去铵盐避免垢下腐蚀。	不小于塔顶总馏出量的5%	以回流罐冷凝水不乳化为准。

(三) 原油一次加工低温轻油部位的防腐措施

针对常减压蒸馏轻油部位设备的上述腐蚀情况,胜利炼油厂几年来通过了大量的科学试

验及生产实践总结出了一套工艺性的综合防腐措施。

(1) 常压塔顶及其馏出系统的工艺性综合保护措施为原油电脱盐、注碱，挥发线注氨、注缓蚀剂、注水。(简称“一脱四注”)

①工艺流程：见53页图1

②综合防护措施作用及控制指标(见表3)

一脱四注工艺性综合防腐措施主要是用来控制常减压蒸馏装置(低温轻油部位)塔顶冷凝冷却系统的 $\text{HCl}-\text{H}_2\text{S}-\text{H}_2\text{O}$ 电化学腐蚀，因此原油脱盐及注碱都是为了减少塔顶盐酸的含量使塔顶冷凝水的PH值增高。即使在这种情况下原油中氨盐的水解还不可能被完全抑制住。塔顶注氨是进一步来控制塔顶的残余盐酸腐蚀，对于含盐量高的原油，如果不脱盐，只注碱，则注碱量太大，可能造成炉管结焦及渣油含盐量较高。因此应该同时进行脱盐和注碱。但是对于含盐量较低的原油，如部份大庆油则可以考虑直接注碱，这样也可以达到减少塔顶HCl的含量。注缓蚀剂的作用是当塔顶冷凝水PH值7~8时用来防止没有完全被氨中和掉的 H_2S 的腐蚀。这样氨用量可以减少，经济上比较合理。塔顶冷凝水循环除进一步减轻塔顶冷凝器的腐蚀外还可节约氨及缓蚀剂(水溶性)的用量。

③综合防腐措施的效果：通过电阻探针测定腐蚀速度和塔顶冷凝水、铁离子流失量的分析结果来确定防腐效果。测定结果见下表4及58页图。

表4 采取各种防腐蚀措施的空冷器腐蚀率和冷凝水铁流失量的比较

防 腐 措 施	空冷器进口腐蚀率毫米/年	冷凝水中铁流失量，克/日
脱盐	>2.33	11880
脱盐、注氨(PH~10) 注缓蚀剂15PPM。	0.24	80
脱盐、注氨(PH~10) 注缓蚀剂15PPM，原油注碱。	0.17	40
脱盐、注氨(PH~8)注缓蚀剂 10PPM，注水，原油注碱	0.09	30

从上表可以清楚的看到采取一脱四注的工艺性防腐措施后常压塔顶冷凝冷却系统的腐蚀速度降低了十倍以上，在过去没有采取“四注”的防腐措施以前空冷器的使用最长时间仅为1年半，采取“四注”措施以后，空冷器已经使用了4年零7个月到今年检修时检查空冷器管壁还无明显减薄，如果能够按一脱四注的指标平稳操作，预计空冷器的使用寿命可以延长到十年以上。

(2) 减压塔顶抽空系统防腐措施为塔顶系统注氨，注缓蚀剂、注水。

①工艺流程见图3。

②注氨、注缓蚀剂效果：电阻探针测定腐蚀速度和塔顶冷凝水分析结果。(第六周期开始改在转油线注氨)

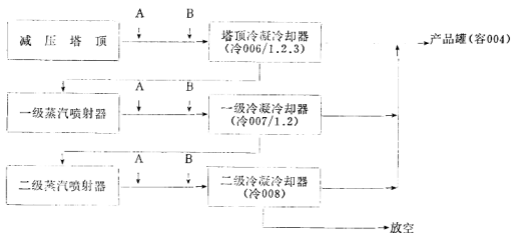


图3 胜利炼厂减压装置注氮注缓蚀剂的位置

注：A~注氮点，B~注缓蚀剂点

表5 减压装置冷凝器腐蚀率的测定和塔顶冷凝水分析结果

防腐措施	腐蚀速度(毫米/年)					
	冷006		冷007		冷008	
	进口	出口	进口	出口	进口	出口
不注氮和缓蚀剂		0.36		0.07		0.10
注氮和缓蚀剂	不明显	不明显	0.09	不明显	0.03	不明显
	冷凝水(铁离子单位毫克/升)					
	冷006		冷007		冷008	
	PH	Fe	PH	Fe	PH	Fe
不注氮和缓蚀剂	2.8	26.9	3.3	7.41	4.0	10.01
注氮和缓蚀剂	9.7	0.88	10.5	0.24	10.6	0.49

③注焦化冷凝水

七一年九月(第七周期)开始将焦化塔顶冷凝水注入减压塔顶馏出系统。焦化冷凝水PH较高(~9.0),并具有缓冲液性质,因而注入减压后各冷凝水PH值均有大幅度上升,见表6。

表6 减压塔顶注焦化水后冷凝水PH值的变化

焦化水注入量米 /日	减压塔顶冷凝水的PH值		
	冷006	冷007	冷008
50	7.75	9.00	8.00
42	7.60	9.15	7.60

为了进一步提高减压冷凝水PH值,从转油线加注了液氨。经标定常压注入液氨,减压注焦化水并补充少量液氨,每吨原油耗用液氨量可降低至0.0446公斤(冷凝水PH值维持10)。

下面是原油注碱,馏出线注焦化冷凝水和转油线补充注氨后腐蚀情况:见表7

表7 减压塔顶腐蚀率的测定和冷凝水的分析结果

腐蚀速度(挂片测定)毫米/年			冷 凝 水					
冷006 进 口	冷007 进 口	冷008 进 口	冷006		冷007		冷008	
			PH	铁离子 毫克/升	PH	铁离子 毫克/升	PH	铁离子 毫克/升
0.17	0.015	0.01	9.5	0.61	9.3	0.42	9.5	1.58

该系统挂片测定的部位不是腐蚀速度最大的部位,因此测定的腐蚀率比设备的实际腐蚀率低,因而测定结果仅供比较缓蚀效果用。

这个系统自从注氨和注缓蚀剂后,总的来说,腐蚀是减轻了,冷007/1、2、冷008由每运转170天左右更换一次管束改为每运转500天左右更换管束,但还不理想。原因如下:

①六台管壳式冷凝器的壳程进口处,为了减少阻力都拆除了防冲板。进口处管束局部腐蚀相当严重,特别是冷007、008(尽管冷凝水Cl⁻浓度比冷006低得很多)蒸汽喷射器出口紧接壳程进口,冲蚀尤为剧烈。故在冷凝器进出口管上测得的腐蚀率虽然不大,实际管束冲蚀却相当严重。因此,最近一次大修更换上的新设备不再拆除防冲板。

②系统复杂,氨或碱性水分布不均,PH值经常发生较大幅度的波动。因此,减压系统出现“黑水”比较频繁。

所谓“黑水”,就是冷凝水有时夹带多量微小黑色固体颗粒,而使水呈黑色或灰黑色。水中黑色固体经分析证明主要成分为铁的硫化物。“黑水”期间,一般铁离子浓度升高,因此,“黑水”的发生意味着腐蚀产物增多和腐蚀加重。

采取工艺性的防腐措施来改变蒸馏塔顶及其冷凝冷却系统的腐蚀环境,可不用大量的投资,只需少量的操作费用,并且随着工艺流程,操作参数,腐蚀污染等不同而不同,因而灵活性和适应性较大。因此一脱四注是当前减缓常减压蒸馏塔顶系统腐蚀比较有效和现实的措施。

南京石油化工厂及茂名炼厂也分别采取了脱盐、注氨、注缓蚀剂的措施并取得了一定的效果。

目前国内使用的和已经在生产装置上取得有数据的炼厂缓蚀剂品种有胜利炼厂使用的尼凡丁—18、茂名炼厂的4502，南京炼厂与四川石油炼制所合作的1017以及四川石油炼制研究所的7019。兰州化工机械研究所试制的气井缓蚀剂兰4—A也将在炼厂进行使用试验。

(四) 二次加工轻油部位腐蚀的原因分析及防腐措施

在原油二次加工中除了硫化物进一步分解，部份生成 H_2S 外，原油中的氯化物大量的分解产生氨及氰化物，构成了二次加工轻油部位的 $H_2S-HCN-NH_4OH-H_2O$ 腐蚀介质。

这种腐蚀介质，除了电化学腐蚀外，还存在着另一种类型的 H_2S 应力腐蚀开裂。这种腐蚀的过程是 H_2S 与金属反应生成 $[H]$ 向金属内部扩散，表现形式是内应力脆变及起泡，局部变形。 $[H]$ 进入晶格，金属强度下降。当 $[H]$ 跑掉后金属的延性即行恢复。但当 (H) 在金属内部分层，夹渣缩孔双层管的复合环形空间，焊缝气孔及焊缝表层下裂缝处，氢原子结合成氢分子，便发生非常高的压力，使钢发生气泡和破裂。 H_2S 造成开裂出现的地方必须有三个条件：

①氢鼓泡的地方必须有水②流体中必须有 H_2S ③氢鼓泡可以在很大的PH值范围内发生。

特别需要指出的是氰化物大大加速了氢侵蚀过程。一般来说常减压蒸馏塔顶也具备氢脆腐蚀的三个条件，但氰化物含量极低，所以实际上氢脆现象并不明显，而二次加工轻油中氰化物含量较高，胜利炼厂气压机出口油气分离器污水中氰化物含量为70~130毫克/升，因而加速了催化裂化吸收稳定轻油部位的氢脆腐蚀。

胜利炼厂对该部位的腐蚀已采用了涂层及衬里，但考虑仍以工艺性防腐为主，采用该部位的冷凝水与空气充分接触氧化后使冷凝水中 $(NH_4)_2S$ 氧化成 $(NH_4)_2SO_4$ 用以抑制氰化物加速的氢脆腐蚀，目前正在进行试验。

二、原油加工过程中高温重油部位介质对设备的 腐蚀及防护措施

高温重油部位的腐蚀情况是普遍存在的，尤其是对高硫原油，腐蚀也是比较严重的，由于这个部位的设备处于高温，而且还保持了一定的压力，因此设备腐蚀损坏造成的后果就十分严重，直接影响了安全生产。各炼厂必须要掌握该部位的腐蚀情况采取有效措施。

(一) 各种原油在高温重油部位对设备的腐蚀情况

主要以高硫原油923油的数据为例说明该部位的腐蚀情况，各种原油的高温重油部位对设备的腐蚀情况列于表8中，由表8的数据绘制成图4。

从表8及图4上可以看出：

①923油和57油在高温重油部位的腐蚀是比较严重的。腐蚀速度最大的是延迟焦化装置，其次的次序是热裂化，减压，催化裂化。最大的腐蚀率可达16.2毫米/年。

②高温重油对设备的腐蚀是普遍的，在一定条件下，凡是高温重油流经的塔、容器等设备及管线均有较为严重的腐蚀。

③高温重油腐蚀的温度范围在260~500℃以内，在此温度范围以外腐蚀速度很快降低。

④大庆原油的高温重油的腐蚀情况要比923油轻微很多。

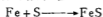
⑤在高温重油部位还存在着一个结垢及垢下腐蚀问题，它降低了设备换热效率，增加了炉子热负荷，缩短了生产周期，应该引起足够的重视。

(二) 高温重油部位腐蚀原因分析

由于原油中含硫，它存在的形式有单质硫、硫化氢、硫醇、硫醚、二硫醚、环硫醚、噻吩等。根据硫和硫化物对金属的化学作用，又分为活性含硫化物和非活性含硫化物，同时原油中含有环烷酸，因此高温重油腐蚀分为三个方面。

①活性含硫化物包括 H_2S 、 $R-SH$ （硫醇）和 S 等。它们构成 $S-H_2S-RSH$ 的腐蚀介质。这种腐蚀介质能够和金属直接发生化学作用。

在低温时，对金属的腐蚀是很微弱的，但是在高温下，它的腐蚀很强烈。特别是单质硫的腐蚀更突出。例如，在350~400时硫和铁可直接作用生成硫化亚铁。



H_2S 也可和铁作用

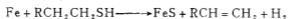


在350℃以上时 H_2S 分解

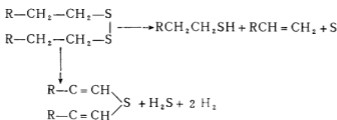


产生的活性硫具有很强的腐蚀作用。

硫醇和铁的作用如下



②非活性硫化物，包括，硫醚、二硫醚、环硫醚、噻吩等，它们不能和金属作用。但在高温下，它们能够分解，生成 S 和 H_2S 等活性硫化物，也造成腐蚀。例如，热稳定性低的二硫醚有两种分解方式：



由此看来，加工含硫原油（无论硫以什么形式存在）在高温时都能形成 $S-H_2S-RSH$ 腐蚀介质。这种介质的腐蚀作用和温度有关。在一定的温度范围内，随着温度的升高，腐蚀作用增加加工含硫1.5%的原油时，在不同温度下对碳钢的腐蚀率（见图5）。

表 8 各种原油在高温重油部位的腐蚀情况

装置名称	设备名称	主要操作条件	腐蚀特征及腐蚀速度, 毫米/年		备注	
			923油	大庆油[五·七油]		
减压蒸馏装置	(1)塔底塔盘	t = 380°C	均匀腐蚀K = 2.0		同表一上的四点	
	(2)塔底筒体	t = 380°C	均匀腐蚀、坑蚀K = 1.1			
	(3)塔底头盖	t = 380°C	均匀腐蚀、坑蚀K = 1.6			
	(4)塔底渣油管线	t = 370°C	均匀腐蚀K = 4.6			
	(5)渣油泵		使用寿命120天			
	(6)原油—渣油换热器	t = 300°C	垢下腐蚀K = 1.4			
热裂化装置	(1)高压蒸发塔壁	t = 400~500°C	均匀腐蚀K = 1~1.5			与923油类似腐蚀较严重 腐蚀比923油轻微
	(2)高压蒸发塔顶馏出线	t = 450°C	均匀腐蚀K = 2.3			
	(3)高压蒸发塔底管线	t = 400°C	均匀腐蚀K = 2.0			
	(4)裂化分馏塔底塔壁	t = 410°C	均匀腐蚀K = 3.0			
	(5)裂化分馏塔筛板		均匀腐蚀K = 9.7			
	(6)裂化分馏塔底重油管线		均匀腐蚀K = 3.1			
	(7)低压蒸发塔壁	t = 430°C	均匀腐蚀K = 1.5			
	(8)低压蒸发塔底过滤器		均匀腐蚀K = 3.1			
	(9)低压蒸发塔底渣油线		均匀腐蚀K = 3.5			
延迟焦化装置	(1)焦化分馏塔集油箱构件		均匀腐蚀K = 7.3		使用寿命26天	
	(2)焦化分馏塔底塔盘	t < 380°C	均匀腐蚀K = 4.4			
	(3)焦化分馏塔构件	t = 360°C	均匀腐蚀K = 7.7			
	(4)焦化分馏塔底管线		均匀腐蚀K = 6.0			
	(5)焦化分馏塔过滤器	t = 360°C	均匀腐蚀K = 16.2			
	(6)焦化加热炉进料泵及塔底循环油泵	t = 375~395°C	使用寿命150~180天			
催化裂化装置	(1)分馏塔底塔壁	t = 380°C	均匀腐蚀K = 3.0			
	(2)人字挡板	t < 400°C	均匀腐蚀K = 4.2			
	(3)分馏塔底头盖		均匀腐蚀K = 0.1			
	(4)油泵泵	t < 380°C	运转一年多叶轮失重1.8公斤			

从图上可看到从300~450℃之间高温硫腐蚀速度达到了最高值。当温度进一步增高时，由于达到了硫的升华温度，腐蚀速度反而下降了，在高温重油部位由于温度高，原油中含的硫化物基本上都要分解成S—H₂S—RSH而在300~450℃的温度范围内与钢铁发生剧烈化学反应，形成了严重的腐蚀情况，因此，原油在高温重油部位腐蚀的速度的大小直接决定于原油的硫含量。一般来说原油含硫量越大，则高温重油腐蚀速度愈大，因此，低硫原油如大庆油在高温部位腐蚀的速度就比高硫原油923油小很多。

③环烷酸的腐蚀。在220℃以下，它不发生腐蚀，在它的沸点附近即开始腐蚀作用，在232~280℃的范围内腐蚀最大。温度再升高，腐蚀又下降，到350℃腐蚀又急剧增加。有人认为，这种急剧增加是和硫的腐蚀

互相促进的结果。高于400℃，可能由于环烷酸分解而没有腐蚀了。一般来说，原油酸值大于0.5时就应考虑在高温部位存在环烷酸腐蚀，加工923油的炼厂要注意环烷酸腐蚀。环烷酸腐蚀速度的大小也直接决定于原油中环烷酸的含量，含量越高则环烷酸腐蚀越严重。

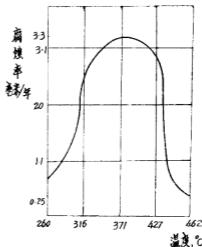
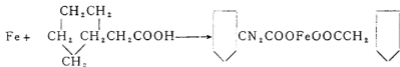


图5 加工含硫1.5%的原油时，在不同温度下对钢的腐蚀率



由于环烷酸铁是油溶性的，因此环烷酸的腐蚀特征是呈沟槽状及刀刃状的腐蚀。

(三) 高温重油部位的防腐蚀(常减压、热裂化、催化裂化，延迟焦化装置)

解决高温重油部位的腐蚀，一般从材料上考虑，即用铬钢或铬镍不锈钢、低合金钢、渗铝钢来解决。

鉴于目前我国资源情况，大量的使用铬、镍钢是不符合多快好省地建设社会主义总路线精神，也是不现实的。冶金部门的有关单位先后研制成功了不少种立足国内资源的普通低合金钢，用于炼厂有成效的有15Al₃MoWTi、上104等，但低合金钢冶炼、焊接、加工等方面尚存在一定问题，需逐步完善。渗铝钢取材容易，虽目前渗铝钢在生产工艺、产品质量方面存在一定问题，只要深入进行试验研究工作，必将逐一克服，使国产的渗铝钢材在我国国民经济建设中发挥更大的作用。

1. 含铬13%以上的合金钢，用于下列装置的关键部位能够有效的防止高温硫腐蚀。

①关键泵：热裂化的120泵，减压塔底渣油泵、延迟焦化加热炉进料泵等。

②塔衬里：热裂化分馏塔底部液相部位，减压塔底部液相部位，延迟焦化分馏塔底部液相部位、集油箱液相部位塔壁 $O\text{Cr}_{13}$ 衬里。

③塔内腐蚀严重部位塔盘板联接件（山形螺栓、螺母、降液板联接螺栓、螺母等）。

2. 用低合金钢、渗铝钢，（见下表）

表9 渗铝钢及低合金钢在常减压及延迟焦化的使用情况

	常 减 压				延 迟 焦 化			
	部 位	钢 种	年腐蚀率 毫米/年	碳钢腐蚀 率 毫米/年	部 位	钢 种	腐 蚀 率 毫米/年	碳钢腐蚀 率 毫米/年
胜利 炼油 厂	减压塔五 层塔盘	渗铝钢	用366天 后厚度未 减薄	2.5	分馏塔 1—3层 塔盘	上102.5 毫米厚	用832天 厚度未减 薄	4
					分馏塔塔 底	渗铝管 试样	用270天 无变化	> 3
南京石 油化工 厂	减压加热 炉炉管	$15\text{Al}_3\text{Mo}$ — WTi	70年10月 ~73年5 月情况良 好		分馏塔底 塔盘	$15\text{Al}_3\text{Mo}$ WTi	用684天 后情况良 好	3
					焦化加热 炉辐射管	同上	0.7~2.8	Cr_2Mo 2.8~10

表10 低合金钢和渗铝钢在热裂化及催化裂化的使用情况

	热 裂 化				催 化 裂 化			
	部 位	钢 种	腐 蚀 率 毫米/年	碳钢腐蚀 率 毫米/年	部 位	钢 种	腐 蚀 率 毫米/年	碳钢腐蚀 率 毫米/年
南京石 油化工 厂	分馏塔底 筛板	$15\text{Al}_3\text{Mo}$ — WTi	使用5年 情况良好	9.7				
	分馏塔底 抽出口过 滤器	$15\text{Al}_3\text{Mo}$ — WTi	70年4月 ~73年5 月仅减薄 0.5MM	3				
胜利 炼油 厂					分馏塔一 层塔盘	$15\text{Al}_3\text{Mo}$ WTi	使用534 天厚度未 减薄	1.5
					分馏塔人 字挡板	先下后上 上104、 105	使用604 天厚度未 减薄	2.0
					分馏塔10 层人字挡 板	渗铝管试 样	使用333 天无变化	0.721

注：上表仅列出南京石油化工厂，胜利炼油厂使用低合金钢，渗铝钢一部分具有代表性的例子，实际上这两个单位使用的低合金钢，渗铝钢部位，品种还很多。

从表 9、10 的数据看到渗铝钢和低合金钢 15Al-Mo-WTi 在生产装置上使用的结果，抗高温硫腐蚀都是比较有效的。同时 15Al-Mo-WTi 制成的加热炉管在抗高温氧化方面也很有成效，因此从南京炼厂及胜利炼厂低合金钢的试验使用情况来看，是可以采用渗铝钢及 15Al-Mo-WTi 来部分的代替铬镍钢，用于高温重油部位，抗高温硫腐蚀。

三、金属油罐的腐蚀情况及防腐措施

(一) 金属油罐的腐蚀情况

(1) 923 原油的轻质油罐，罐顶及罐壁腐蚀较重，罐顶最大腐蚀速度为 0.5~1.7 毫米/年，大庆油的轻质油罐，罐顶腐蚀速度较小，最大为 0.5~0.6 毫米/年。

(2) 一般油品对油罐的腐蚀规律是轻质油比重质油为重；二次加工的焦化、裂化、催化裂化的汽油比直馏汽油为重；中间罐比成品罐为重。

(3) 从油罐的腐蚀部位来看罐顶和罐壁油面以上部位最重，罐底水相部位次之，罐壁油相部位稍轻。

(二) 油罐腐蚀原因分析

在轻质油品的贮罐中：一般认为存在着两种类型的腐蚀，一种是油品中存在的腐蚀性物质（如 H_2S ）；另一种是由于附着油罐内侧露出表面的大气中的冷凝物。在轻质油罐中，这两种类型的腐蚀都有，而在装润滑油，原油和柴油馏份的罐中，主要是大气腐蚀。一般发生在罐顶和罐壁上部。

油罐油面以上油气空间的腐蚀，一般认为是由金属表面的凝结水造成的，水中含有溶解氧和腐蚀物质（如 H_2S ），使金属氧化，油罐浸没部份的腐蚀，是由于油中溶解水和夹带水所带进的腐蚀物质。从装置中出来的油，在罐中逐渐冷却，于是在金属表面形成水滴。由于水的表面张力大于油，这些水滴粘着在金属上。水在油中的溶解度随温度的变化而变化，因而环境温度的降低，将造成罐壁附着的冷凝水滴增多，产生的腐蚀也较高，底部水层对罐的腐蚀比罐壁水滴的腐蚀要严重得多。

(三) 油罐防腐措施

(1) 内表面采用涂层防腐（如聚氨酯，大漆），但由于造价高，施工条件差，因而不能推广，一般工厂只少数航煤罐采用。

(2) 目前胜利炼厂与科研单位协作采用工艺性的防腐措施注氨，提高罐壁附着水滴的 PH 值至 11~12 消除了氧的去极化腐蚀作用，在金属表面形成氧化铁保护膜。防止轻质油罐的腐蚀，现正在装置上进行使用试验。

四、燃料油的腐蚀及其防腐措施

(一) 燃料油的腐蚀情况

(1) 923油炼制的燃料含硫1.3%，因此造成常减压炉烟道的严重腐蚀，腐蚀穿孔速度可达2毫米/年。

(2) 含硫燃料油对蒸汽锅炉空气予热器的腐蚀也较为严重，最大腐蚀速度为3毫米/年。

(3) 大庆油炼制的燃料油腐蚀比较小。

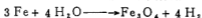
(二) 燃料油腐蚀原因分析

当燃料油的烃类燃烧时形成 $\text{CO}-\text{CO}_2-\text{O}_2-\text{H}_2\text{O}$ 腐蚀介质对含S原油(923油及大庆油)炼制的燃料油燃烧时则形成 $\text{CO}-\text{CO}_2-\text{O}_2-\text{SO}_2-\text{H}_2\text{O}$ 腐蚀性介质。在水的露点以上它们属于化学腐蚀，它的腐蚀性大小主要决定于温度和各组分的相对含量。

在高温下，金属和氧直接作用



当温度在500℃以上时，铁也能和水汽作用

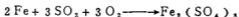


由于存在下列反应



因此，CO含量增加，能够阻止铁的氧化腐蚀。CO含量增加，意味着燃烧不完全，这是不经济的。适当控制空气量，降低烟道中氧的含量，能减轻这种介质对炉管的腐蚀。

在水汽存在下 SO_2 和铁直接作用，使金属遭到破坏

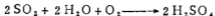


SO_2 和 Fe_2O_3 作用： $2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{SO}_2 + 3\text{O}_2 \longrightarrow 2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ，使氧化膜遭到破坏，加速金属的腐蚀

因此，随着燃料中硫含量的增加，介质中 SO_2 含量也就增加了，介质的腐蚀性也就加大了。因而923油的燃料油要比大庆油的燃料油的腐蚀要严重。

当温度不太高时，介质的腐蚀作用也不太强，因此，常压加热炉管也可采用碳钢管。

在烟道系统中，当温度降到水的露点以下时， SO_2 和 H_2O 、 O_2 作用生成了 H_2SO_4 。



H_2SO_4 溶液是很强的腐蚀介质，构成了电化学腐蚀，由于 H^+ 浓度较大，进行了强烈的氢去极化腐蚀。因此加强烟道系统的保温，避免出现露点，是防止这种电化学腐蚀的较好措施。

一般的含S燃料油中还含有重金属钒，在烟气中就会生成 V_2O_5 ，它将成倍的加速了烟气腐蚀。

(三) 防腐措施

(1) 对于炉管的高温部位的抗氧、抗硫腐蚀, 一般采用合金钢材来解决, 如表 9, 10 用渗铝钢管及 15Al₂MoWTi 来制加热炉管外壁能够抗高温氧及 SO₂ 的腐蚀, 内壁又能抗高温硫腐蚀。

(3) 烟气露点以下的低温电化学腐蚀采取工艺性防腐措施。

胜利炼油厂为了解决蒸汽锅炉空气预热器的腐蚀, 采取提高进风温度的措施, 先将鼓风机入口管线伸到加热炉内, 这样在冬天可以提高预热器入口风温 30℃, 又在各预热器风入口安装冷风加热器, 提高风温至 50~60℃, 加热器出口乏汽接到除氧器回收。这样就避免了加热炉的烟气, 在空气预热器的管束上出现露点, 而发生严重的电化学腐蚀, 结果使得空气预热器的管束寿命延长很多。

胜利炼厂为了解决常减压加热炉烟道的腐蚀, 拆除了废热锅炉, (配合工艺上的要求) 减少烟道阻力, 同时又在烟道外壁进行保温, 提高烟道气温度, 防止烟气的露点出现, 防止烟气的电化学腐蚀, 因此使得过去烟道使用寿命只有半年, 延长到三年以上还没有明显腐蚀痕迹。

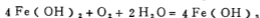
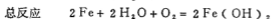
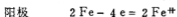
五、冷却用水的腐蚀, 结垢问题及有关措施

(一) 冷却水的腐蚀及结垢情况

一般冷却水分为腐蚀型和结垢型两种, 腐蚀型的冷却水对冷却设备造成严重的腐蚀如大庆炼厂冷却水的最大腐蚀穿孔速度可达 5 毫米/年以上。由于炼厂冷却水流量大量的冷却设备及机泵的冷却水套等, 因此, 被腐蚀的设备也是为数很多的, 给生产造成的危害也特别大。结垢型的冷却水, 如胜利炼厂的冷却水, 它主要是造成冷却设备大量结垢而降低了传热效率。最严重的情况造成了冷却器管束或机泵水套的全部堵死而被迫更换。

(二) 冷却水腐蚀和结垢的原因

由于冷却水可以来源于地面水, 地下水及海水。这些水长期和空气接触而溶解了大量的氧, 同时它们本身又含有一些可溶性的无机盐, 这就形成了 O₂-盐-H₂O 的电化学腐蚀介质。由于氧的存在而发生了氧的去极化腐蚀。



在 O₂-盐-H₂O 腐蚀介质中随着 O₂ 含量的增加而腐蚀速度增加。同时随水温增加电化学腐蚀速度加快, 但水温超过 60℃ 以后则随着水温升高 O₂ 溶解度减小而腐蚀速度降低 (指

敞开体系)。冷却水中盐含量越高则腐蚀速度也愈大,但盐的浓度增加到一定程度后,氧的溶解度将下降。这时随盐浓度的增加而腐蚀速度下降。冷却水的结垢,主要是由于水中含有较多的 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 、 $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ 。水温升高,水的碳酸盐硬度超过极限碳酸盐硬度, $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 和 $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ 便分解产生 CaCO_3 和 MgCO_3 的沉淀,附着于管壁形成了结垢。

(三) 冷却水的防腐措施

(1) 大庆炼油厂对于该厂腐蚀型的冷却水采取加碱及加磷酸三钠,亚硝酸钠复合缓蚀剂的措施取得了良好的效果。

加碱防止冷却水腐蚀的作用是:

① 消除“喘流”现象:加碱使水质的碱度不断提高,这样水中的重碳酸盐就不断转化为碳酸盐,即 $\text{HCO}_3^- + \text{OH}^- \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_3^{2-}$,重碳酸盐消失后,“喘流”现象也就不能发生,使金属表面的保护膜易生成。

② 锈蚀保护膜的生成:加碱使水质的PH值提高到11以上,在金属表面能生成一种氧化亚铁水合物的保护膜,即 $\text{Fe}^{2+} + 2\text{OH}^- \longrightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2$,阻止腐蚀的继续进行,使金属处于钝化状态。

③ 促进溶解氧的作用转化:在原水中,溶解氧的去极化作用,能使金属的腐蚀持续不断地进行。但在碱化的水质中,溶解氧能使金属表面的氧化亚铁水合物转变成保护性能更好的氧化铁水合物。即: $2\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O} + 1/2\text{O}_2 \longrightarrow 2\text{Fe}(\text{OH})_3$ 。

④ 抑制硫酸盐还原菌的繁殖:硫酸盐还原菌的适宜PH值是5.5—8.5,把水质碱化到较高的PH值(11以上),硫酸还原菌就无法生殖。

缓蚀作用:加入氢氧化钠(NaOH)使水质的PH值提高到11以上,金属表面就形成一层难溶的氢氧化铁保护膜。加入磷酸三钠,磷酸根能与腐蚀产物在金属表面生成难溶的磷酸铁,使保护层更加完整。而亚硝酸钠具有较高的氧化性,它能使表面钝化,减缓腐蚀。值得注意的是亚硝酸钠是阳极性缓蚀剂,具有用量少,效果高的特点,但需要加足量,否则保护不完全,反而会产生严重危害的局部(坑点)腐蚀。

大庆炼厂由于采取上述措施后,冷却器的腐蚀情况大大好转了,延长了冷却器的寿命,提高了冷却效率。

胜利炼厂采用加硫酸和磷酸三钠的方法改善了水质,避免了严重的结垢,提高了冷却效率。

大连石油七厂使用海水作为直流冷却水源,冷却面积达10000米²以上要进行化学处理,费用太大,很不经济,他们采用了外加电流的阴极保护。就是将冷却槽和外部直流电源的负极联接,并在冷却槽周围的电介质中放置若干辅助阳极与直流电源正极联接,然后通以一定值的电流,以使被保护物阴极极化,从而可大大减少或完全抑制了腐蚀的进行,以达到保护设备的目的。该厂采用阴极保护取得了良好的效果,目前,对冷却槽的保护率可达95%以上。

各个炼厂在设备的防腐蚀措施方面都取得了一定的经验,目前看来对于原油加工中低温轻油部位,有胜利炼厂的一脱四注工艺性防腐措施;高温重油部位,南京炼厂在低合金钢的使用上取得了初步的成效;稳定冷却水质方面,有大庆炼厂碱化添加缓蚀剂的初步方法。以

及石油七厂防止海水腐蚀采用阴极保护。

通过学习班的交流，各炼厂应该根据本厂情况学习有关的经验，把炼厂防腐工作大大向前推进，为实现提高设备完好率，保证安全生产及实现长周期运转而努力，为迅速发展我国的石油工业创造更多的条件，作出更大的贡献。

炼油厂设备防腐学习班情况简报

燃化部炼油化工生产组

为了搞好设备防腐，加强设备技术管理，达到炼油厂生产装置长周期运转的目的，我们委托山东胜利石油化工总厂炼油厂于一九七三年六月二十日至七月四日，举办了炼油厂设备防腐学习班。参加这次学习班的有：全国各个炼油厂、科研、设计、院校等四十五个单位、共九十七名代表。这是一次厂、院、校三结合，工人、技术人员、干部三结合的学习班。代表们在全国计划会议精神的鼓舞下，畅谈了全国大好形势，认真总结和交换了设备防腐经验，制定了设备防腐工作规划和科研、攻关计划。学习班办得生动活泼，效果较好。通过学习，代表们普遍认为：搞好设备防腐工作是革命的需要，是社会主义建设总路线的需要，它不仅有重大的经济意义，而且有深刻的政治意义。

一、炼油厂设备腐蚀简况

通过大庆、胜利、玉门、独山子、上海等炼油厂介绍说明当前炼油厂的油、水对设备的腐蚀是十分严重的。目前，不仅含硫较高的九二三原油对设备腐蚀严重，就是含硫很低的大庆原油对设备也有严重腐蚀（特别是轻油部分）。

大庆原油含硫仅为0.10%，但对设备腐蚀也是严重的。如：东方红炼油厂常减压装置常压塔顶的空冷器，仅在两年半的时间里，因腐蚀就更新了十六台；大庆石油化工总厂在一九七一年四月到一九七二年八月间，因水腐蚀而更新冷却器五十六台，耗用钢材一百二十吨。

五七原油含硫量1.8%，含盐269~2740毫克/升。其对设备腐蚀更为突出。常减压装置，常压塔顶冷凝冷却器管束，仅运转二十一天就被腐蚀穿孔，一次报废六台，耗费钢材二十一吨。焦化装置120泵一至八级叶轮（铬5钼），只运行二十六天就全部报废。

九二三原油含硫量1.0%，含盐180~200毫克/升。胜利炼油厂开始加工时腐蚀是严重的。常压塔顶空冷器第一周期运转一百七十七天就有四台腐蚀报废；减压塔底泵的25#铸钢叶轮，运行一百二十天已被蚀烂，泵壳运行九百四十天也需更新，等等。

从各厂交流的情况说明，炼油厂的设备腐蚀是十分严重的，这不仅耗费了大量的钢材、

人力，造成了不少事故，而且也直接影响了设备的运转周期和生产能力的发挥。

二、搞好设备防腐的几项有效措施

经过学习班广泛的交流讨论，代表们认为下列经验比较成熟，是搞好设备防腐的有效措施：

1. 工艺性防腐是解决低温轻油部位腐蚀的好办法：

胜利炼油厂在兄弟单位协助下，通过调查研究、科学试验和生产实践，在常减压低温轻油系统采用了“一脱四注”（一脱：脱盐；四注：注碱、注氨、注缓蚀剂、注水）的工艺性防腐措施，取得了显著效果。这个厂的常减压装置，开工周期，已由一百三十二天逐步延长到三百三十六天；常压塔顶空冷器的腐蚀率由2.33毫米/年降到0.2毫米/年，过去一台空冷器仅能使用一年到一年半，现在使用三年仍然完好运行，预计可以使用十年以上。这次学习班对低温轻油部位腐蚀规律和机理进行了讨论，大家一致认为：上述方法对炼制大庆原油或其它原油也是完全适用的。电脱盐是除去氯化镁、氯化钙等腐蚀介质，要求达到10毫克/升以下；注碱是使残余的氯化镁、氯化钙转化为不易水解的氯化钠；注氨是中和氯化氢和硫化氢，使冷凝水酸度（PH值）控制在7.5~8.5；注缓蚀剂主要是形成保护膜，防止设备腐蚀；注水主要是洗去铵盐，避免垢下腐蚀。一脱四注防腐措施是相互联系、相互影响的，只要认真掌握操作，就能得到预计效果。

2. 低合金新钢种和渗铝钢是解决高温重油部位腐蚀的好材料。

南京石油化工厂在冶金部门大力协助下，开展了耐蚀新钢种的挂片及工业试验，对于减缓设备腐蚀已取得了初步效果。如北京钢铁研究院试制的15铝3钼钨钛新钢种，在焦化炉辐射炉管上经六百五十天试用证明，抗腐性能比铬5钼还好。此外，上102、104、105，12硅钼钒铈等新钢种，在一些部位试用也取得了初步效果。胜利炼油厂用普通钢板渗铝的塔盘板，已在减压塔中试用，初步看来腐蚀很小，渗铝钢在抗高温硫化氢腐蚀方面是有发展前途的。

3. 改善水质解决水腐蚀和结垢。

大庆石油化工总厂，从一九七二年七月采取了加碱、加缓蚀剂（磷酸钠、亚硝酸钠）措施，经过一年工业性试验，冷却器腐蚀情况大大好转。一九七二年七月至一九七三年六月的一年中，二套常减压重柴油冷却器一根管也不漏，冷却效率显著提高。催化液态烃冷却器，冷却效率提高一倍。在未采取措施前，仅从一九七一年四月至一九七二年八月间，由于水腐蚀就更新冷却器五十六台，耗用钢材一百二十吨。

石油七厂共有六十余台海水冷却器，冷却面积达两万五千多平方米。过去由于海水腐蚀，每年造成大量钢材浪费。自一九六七年以来，先后有二十余台、七千七百八十平方米冷却槽，安装了阴极保护装置，收到了良好的保护作用。

4. 摸索了一套防腐测试的仪器设备。

经过几年的摸索，初步掌握了挂片、测厚、冷凝水分析，以及腐蚀探针、氢探针等仪器设备，这给防腐的测试提供了手段。

5. 在生产及科研单位的密切配合下，目前已研究和评选出多种高效缓蚀剂（如“4502”、“7019”、“1017”、“尼凡丁-18”，“兰-4A”等）。从评定结果来看，茂名石油公

司生产的“4502”缓蚀效果最好，它的用量少，价格低，原料易得，值得推广。

炼油厂设备防腐工作，虽然取得了一些成绩，但是各单位的发展是不平衡的。少数炼油厂领导对设备防腐工作不够重视，防腐组织不落实，对设备腐蚀情况胸中无数，防腐科研工作还跟不上生产发展的需要，低温轻油部位的腐蚀尚未完全解决，高温重油部位以及水的腐蚀也很严重，等等。这些都有待于我们加倍努力进行解决。

三、加强炼油厂设备防腐工作的几点意见

1. 各企业领导必须将搞好设备防腐提高到执行总路线的高度来认识，加强领导。厂内应设有关职能部门、并有专人来抓这项工作。防腐人员要相对稳定。

2. 加强设备防腐管理工作。要抓紧对设备腐蚀的观测、普查工作，在最近的检修中都建立起设备腐蚀履历卡片，逐步健全设备腐蚀档案。

3. 开展防腐的科研和攻关工作。这次学习班已作了安排（详见纪要）。

4. 经常总结交流经验，加强防腐的情报工作。

5. 将成熟的科研成果和生产经验立即落实到生产和新厂建设中去，不断提高炼油厂设备防腐的技术水平。

学习班结束后，不少单位已积极行动起来，有的准备开会贯彻，有的已动手上一脱四注措施。我们准备在四季度初作一次检查。