

Research on Corrosion Mechanism, Case Analysis and Comprehensive Protection Strategies of Petrochemical Equipment

Hongwei Wu

Lianyungang Petrochemical Co., Ltd., Lianyungang, Jiangsu, 222000, China

Abstract

Corrosion is the primary factor threatening the safety, stability and long-term operation of the petrochemical industry, causing huge economic losses and potential environmental and safety risks every year. This paper systematically expounds the common types of corrosion and their mechanisms in the petrochemical environment, with a focus on the most widely used carbon steel equipment and stainless steel equipment as representative corrosion-resistant materials. Through specific case analysis, it deeply explores the causes of uniform corrosion, local corrosion (such as pitting corrosion, under-deposit corrosion) and environmentally sensitive fracture (such as wet hydrogen sulfide damage) in carbon steel; and reveals the complexity of local corrosion such as pitting and stress corrosion cracking in stainless steel under specific conditions (such as chloride environment, polythionic acid environment). On this basis, this paper proposes a multi-level and systematic comprehensive protection strategy covering correct material selection, process optimization, corrosion monitoring, corrosion inhibitor application, surface treatment and advanced coating technology, aiming to provide theoretical basis and practical guidance for the integrity management and extended operation of petrochemical equipment.

Keywords

Petrochemical; Equipment corrosion; Carbon steel; Stainless steel; Corrosion mechanism; Protection strategy

石油化工设备腐蚀机理、案例分析及综合防护策略研究

吴宏伟

连云港石化有限公司, 中国·江苏·连云港 222000

摘要

腐蚀是威胁石油化工行业安全、稳定、长周期运行的首要因素, 每年导致巨大的经济损失与潜在的环境和安全风险。本文系统阐述了石油化工环境中常见的腐蚀类型及其机理, 重点聚焦于应用最为广泛的碳钢设备和代表耐蚀材料的不锈钢设备。通过具体案例分析, 深入探讨了碳钢由均匀腐蚀、局部腐蚀(如点蚀、垢下腐蚀)到环境敏感断裂(如湿硫化氢破坏)的成因; 同时揭示了不锈钢在特定条件下(如氯化物环境、连多硫酸环境)发生的点蚀、应力腐蚀开裂等局部腐蚀的复杂性。在此基础上, 本文提出了一套涵盖正确选材、工艺优化、腐蚀监测、缓蚀剂应用、表面处理及先进涂层技术的多层次、系统化的综合防护策略, 旨在为石油化工设备的完整性管理和延寿运行提供理论依据与实践指导。

关键词

石油化工; 设备腐蚀; 碳钢; 不锈钢; 腐蚀机理; 防护策略

1 引言

石油化工生产过程涉及高温、高压、多种易燃易爆、有毒及腐蚀性介质(如烃类、氢气、硫化氢、氯离子、有机酸、环烷酸等)的复杂环境。设备与管道长期处于此种严苛工况下, 腐蚀失效成为不可避免的严峻挑战。据国内外相关统计, 因腐蚀造成的损失约占石化行业总产值的3%-5%, 其中突发性腐蚀事故带来的停产损失、安全风险及环境危害尤为严重。因此, 深入理解不同材质设备, 特别是基础材料碳钢和主力耐蚀材料不锈钢的腐蚀行为, 并制定有效的防控措施, 对实现装置的“安、稳、长、满、优”运行具有决定性意义。

【作者简介】吴宏伟(1974-), 男, 中国辽宁海城人, 本科, 工程师, 从事化工机械设备研究。

本文将从腐蚀科学角度出发, 结合工程实际案例, 对两类设备的典型腐蚀问题进行剖析, 并构建系统性的防护体系。

2 石油化工设备常见腐蚀类型概述

石化设备的腐蚀形态多样, 主要可分为以下几类:

均匀腐蚀: 在设备整个暴露表面发生的相对均匀的材料减薄, 通常由持续的化学或电化学反应引起。虽易于预测和设计裕量补偿, 但大面积减薄仍可导致承压失效。

局部腐蚀: 危害性远大于均匀腐蚀, 包括:

点蚀: 高度局部化的腐蚀, 形成深孔, 易引发穿孔泄漏。

缝隙腐蚀: 发生在垫片、螺纹、沉积物下方等狭窄缝隙内的局部加速腐蚀。

电偶腐蚀: 两种不同电位的金属在电解质中接触, 电

位较负的金属(阳极)加速腐蚀。

晶间腐蚀:沿金属晶界发生的选择性腐蚀,导致材料强度骤降。

应力腐蚀开裂(SCC):在特定腐蚀介质和拉应力(残余应力或工作应力)共同作用下发生的脆性开裂,极具隐蔽性和灾难性。

腐蚀疲劳:在交变应力和腐蚀环境联合作用下发生的开裂。

环境敏感断裂:如湿硫化氢环境下的氢鼓包(HB)、氢致开裂(HIC)和应力导向氢致开裂(SOHIC)。

3 碳钢设备的腐蚀原因分析与案例

碳钢因其良好的力学性能、加工性能和低成本,广泛应用于温度、压力及腐蚀性相对较低的容器、管道、储罐及结构件中。其腐蚀主要源于其热力学不稳定性。

3.1 主要腐蚀原因分析

电化学腐蚀(水相腐蚀):这是碳钢最普遍的腐蚀形式。当设备表面存在电解质水膜(如冷凝水、含水工艺介质)时,形成阳极($\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$)和阴极(如 $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$)区域,构成腐蚀电池。水中溶解的氧气、二氧化碳、硫化氢等气体均会强烈促进阴极过程,加速腐蚀。

3.2 酸性介质腐蚀

- **HCl 腐蚀:**主要来源于原油中无机盐(MgCl_2 、 CaCl_2)在加热水解、或工艺过程中引入的氯。HCl在低温部位(如常减压塔顶系统)遇冷凝水形成稀盐酸,对碳钢产生剧烈的均匀 3.3 腐蚀和点蚀。

- **H₂S 腐蚀:**湿 H₂S 环境除造成均匀腐蚀外,更危险的是氢渗透进入钢中,引发氢鼓包(HB)、氢致开裂(HIC),以及在焊缝等高应力区引发应力导向氢致开裂(SOHIC)。

- **环烷酸腐蚀:**存在于某些高酸值原油中,在高温(220℃-400℃)下与铁反应生成油溶性环烷酸铁,表现为流线型的沟槽状腐蚀,特别在高速湍流区更为严重。

- **CO₂ 腐蚀:**在含水油气系统中,CO₂溶解形成碳酸,导致碳钢发生以山地形腐蚀和点蚀为特征的局部腐蚀,腐蚀速率受温度、分压、流速等因素影响。

氧腐蚀:在锅炉给水、循环水系统中,溶解氧是导致碳钢腐蚀穿孔的主要原因,形成溃疡状的腐蚀坑。

垢下腐蚀:当设备表面结垢(如锈垢、水垢、生物粘泥)后,垢层下形成缺氧的闭塞区,与周围富氧区构成浓差电池,导致垢下区域成为阳极而加速腐蚀,且常伴随碱化或酸化。

4 典型案例分析

- **案例一:**常减压装置塔顶冷凝系统碳钢管束穿孔
- **现象:**初馏塔、常压塔顶的冷凝冷却器碳钢管束,在运行数月后发生多处泄漏,管内壁可见密集的溃疡状腐蚀坑。

- **分析:**原油中的氯化盐在加热炉段水解生成 HCl,随油气馏分升至塔顶。在空气冷却器或水冷却器的低温部

位, HCl 与冷凝水结合形成低温盐酸(pH 可低至 2-4)。同时,塔顶注氨或注胺(中和剂)不当或分布不均,导致局部区域氯离子浓度高、pH 值低,引发强烈的电化学腐蚀和点蚀。此外,若注水不足或注水中和剂浓度波动,会加剧局部腐蚀。

- **腐蚀类型:**HCl 均匀腐蚀与点蚀,可能伴有垢下腐蚀。
- **案例二:**含硫污水汽提装置原料水罐底板氢鼓包开裂

- **现象:**原料水罐定期检验时,发现碳钢板内壁上有大面积鼓包,铲除鼓包处涂层后,可见鼓包表面有细微裂纹,金相检验证实为 HIC。

- **分析:**原料水中含有高浓度 H₂S、NH₃ 和 CN⁻。H₂S 在水中电离产生 H⁺,其腐蚀产物 FeS 膜会促进原子氢[H]向钢中渗透。钢中的 MnS 夹杂物等缺陷处是氢原子结合为氢分子(H₂)的聚集点,产生巨大压力导致层状分离(鼓包)和内部微裂纹(HIC)。CN⁻的存在会毒化 FeS 膜,进一步加速氢渗透。

- **腐蚀类型:**湿 H₂S 环境下的氢鼓包(HB)和氢致开裂(HIC)。

5 不锈钢设备的腐蚀原因分析与案例

不锈钢(以奥氏体 304/316L 为代表)依靠表面形成的致密 Cr₂O₃ 钝化膜获得耐蚀性。其腐蚀往往发生在钝化膜局部破坏或处于不稳定状态时。

5.1 主要腐蚀原因分析

氯化物应力腐蚀开裂(CI-SCC):这是奥氏体不锈钢最具威胁的失效模式之一。在含有氯离子(即使浓度很低,如 ppm 级)的水溶液中,处于拉应力状态(残余应力、工作应力)和特定温度范围(通常 >60℃)的不锈钢设备,极易发生 CI-SCC。裂纹通常为穿晶、树枝状或混合型,发展迅速。

点蚀与缝隙腐蚀:氯离子、溴离子等卤素离子能局部破坏钝化膜,在设备表面缺陷、夹杂物或沉积物下引发点蚀。缝隙处由于滞流、缺氧和离子浓缩,更易发生自催化加速的缝隙腐蚀。

连多硫酸(H₂S_xO₆, x=3-6)应力腐蚀开裂(PTA-SCC):发生在停工期间。当设备在含 H₂S 环境中运行后,表面生成硫化铁锈垢。停工开盖时,空气中的氧和水蒸气与硫化铁反应生成连多硫酸。在敏化态(碳化物在晶界析出导致晶界贫铬)的不锈钢设备上,连多硫酸与拉应力共同作用,引发沿晶型应力腐蚀开裂。

酸腐蚀:不锈钢的钝化膜在强还原性酸(如盐酸、稀硫酸)或强氧化性酸(如高温浓硫酸)中可能不稳定,导致全面腐蚀。在含有 F⁻、Cl⁻ 的酸中,腐蚀更为剧烈。

晶间腐蚀:奥氏体不锈钢在 450-850℃ 温度区间(如焊接热影响区)敏化后,晶界贫铬,在特定介质(如氧化性酸)中发生晶间腐蚀。超低碳(如 304L、316L)或稳定化钢种(321、347)可有效避免。

5.2 典型案例分析

- **案例三:**加氢装置流出物空冷器(REAC)管箱

开裂

· 现象: 316L 不锈钢制造的 REAC 管箱在运行数年后, 于焊缝热影响区发现网状裂纹, 导致泄漏。

· 分析: 反应流出物经冷却后, 在空冷器入口处存在气液两相, 水相中浓缩了 NH_4Cl 、 NH_4HS 等盐类及溶解的 H_2S 。 NH_4Cl 结晶温度较高, 易在管箱壁沉积, 吸水潮解后形成高浓度 Cl^- 的液膜。管箱焊接残余应力高, 壁温通常在 Cl^- -SCC 敏感区间。 Cl^- 在拉应力和温度共同作用下, 引发氯化物应力腐蚀开裂。

· 腐蚀类型: Cl^- -SCC。

· 案例四: 催化裂化装置不锈钢波纹管膨胀节开裂

· 现象: 装置停工检修期间, 304 材质烟气管道膨胀节在打开后不久, 于波峰处发现大量沿晶裂纹。

· 分析: 烟气中含 SO_x , 运行中在波纹管表面形成含硫化铁的垢层。停工开盖后, 空气进入, 硫化铁与氧、水反应生成连多硫酸。波纹管在冷加工和安装过程中存在高残余应力, 且 304 不锈钢在焊接或冷加工后可能处于敏化态, 从而满足了 PTA-SCC 发生的所有条件 (敏化态、拉应力、连多硫酸介质)。

· 腐蚀类型: 连多硫酸应力腐蚀开裂 (PTA-SCC)。

6 综合防护策略与解决方案

针对上述腐蚀问题, 必须采取“预防为主、监测为辅、多措并举”的综合治理方针。

6.1 设计与选材优化

碳钢设备: 根据腐蚀环境严格计算腐蚀裕量。在湿 H_2S 环境, 选用抗 HIC 钢板 (控制 P、S 含量, 采用 Ca 处理改善夹杂物形态等)。对于 HCl 环境, 可考虑升级为蒙乃尔合金 (Monel 400) 内衬或整体钛材。

不锈钢设备: 针对 Cl^- -SCC 风险, 优先选用双相不锈钢 (如 2205), 其抗 Cl^- -SCC 和点蚀能力远优于 316L。对于高温高酸环境, 可选用高合金奥氏体不锈钢 (如 904L) 或镍基合金 (如 Inconel 625, Hastelloy C276)。避免不锈钢在敏化温度区间长期使用, 焊接后进行固溶处理或使用低碳/稳定化钢种。

6.2 工艺防腐

中和与缓蚀: 对于塔顶系统, 优化“三注” (注水、注中和剂、注缓蚀剂)。注水稀释腐蚀介质; 注氨或有机胺精确控制 pH 值; 注成膜型缓蚀剂在金属表面形成保护膜。对于循环水系统, 采用缓蚀阻垢剂、杀菌剂综合处理。

工艺控制: 优化操作参数, 避免设备在露点温度以下运行, 防止 HCl 等冷凝。控制流速, 避免冲刷腐蚀和沉积。在停工期间, 对不锈钢设备进行碱洗中和 (如采用碳酸钠溶液) 以预防 PTA-SCC。

6.3 表面处理与涂层

内壁涂层/衬里: 碳钢设备内壁应用高性能防腐涂料 (如环氧酚醛、玻璃鳞片涂料) 或橡胶衬里、玻璃钢衬里。储罐

底板可采用牺牲阳极 + 环氧涂层联合保护。

外壁保温层下腐蚀 (CUI) 防护: 对不锈钢和碳钢设备, 在保温层下施加耐高温防腐涂层, 并做好保温层的防水密封, 定期检查。

6.4 电化学保护

阴极保护: 广泛应用于埋地管道、储罐外底板、海水冷却器等。通过外加电流或牺牲阳极 (如锌、铝阳极), 使被保护金属成为阴极, 抑制其腐蚀。

阳极保护: 适用于在浓硫酸等钝化性介质中的不锈钢或碳钢设备, 通过施加阳极电流维持钝化膜稳定。

6.5 在线监测与完整性管理

腐蚀探针: 安装电阻探针、电感探针或电化学探针, 实时监测腐蚀速率。

在线测厚: 定点定时进行超声波在线测厚, 监控设备减薄趋势。

失效分析与 RBI: 对腐蚀失效件进行深入分析, 根除原因。实施基于风险的检验 (RBI), 优化检修周期和检验重点, 将资源集中于高风险设备。

7 结语

石油化工设备的腐蚀是一个涉及材料、环境、力学和电化学的复杂系统性问题。碳钢的腐蚀主要表现为以水为媒介的电化学腐蚀和酸性介质下的均匀/局部腐蚀, 其防护重点在于“隔离”和“中和”。而不锈钢的腐蚀则更具隐蔽性和突发性, 集中于钝化膜局部破坏引发的点蚀、缝隙腐蚀及各类应力腐蚀开裂, 其防护核心在于“选对材料”和“控制敏感条件”。

实践表明, 单一措施难以应对复杂的腐蚀挑战。必须建立从设计选材、工艺控制、防护技术到在线监测和完整性管理的全生命周期腐蚀控制体系。未来, 随着新材料 (如非晶合金涂层、超级双相钢)、新监测技术 (如光纤传感、无线传感网络) 和人工智能预测模型的发展, 石油化工设备的腐蚀防护将朝着更精准、更智能、更主动的方向演进, 为行业的安全绿色可持续发展提供坚实保障。

参考文献

- [1] 中国腐蚀与防护学会. 石油工业中的腐蚀与防护[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001.
- [2] API RP 571 - Damage Mechanisms Affecting Fixed Equipment in the Refining Industry[S]. 2020.
- [3] 李晓刚, 等. 材料腐蚀与防护概论[M]. 北京: 机械工业出版社, 2018.
- [4] Fontana M G. Corrosion Engineering[M]. 3rd ed. New York: McGraw-Hill, 1986.
- [5] NACE SP0170-2017 - Protection of Austenitic Stainless Steels and Other Austenitic Alloys from Polythionic Acid Stress Corrosion Cracking During Shutdown of Refinery Equipment[S].
- [6] 徐春明, 杨朝合. 石油炼制工程[M]. 第五版. 北京: 石油工业出版社, 2022.