

基础知识

石化工业中金属材料的腐蚀与防护(1)

洛阳石化工程公司设备研究所 崔思贤

1 前言

目前工业系统中金属材料仍然是构成各种结构和设备的主材料,但是金属材料在各种工作环境中发生的腐蚀又是金属材料应用中普遍存在而又难于克服的问题,这对于石化工业来说尤为突出。这里我们重点讨论一下石化工业中金属材料发生腐蚀的典型类型、特点、机理以及所采取的防护措施。

2 有关金属材料腐蚀与防护常用概念及含义

(1)金属腐蚀 金属材料在环境介质中与介质发生作用并引起损伤和破坏的现象。

(2)化学腐蚀 金属材料直接与介质(非电介质)发生化学作用而引起的损伤和破坏的过程,在此过程中没有伴随电流产生。

(3)电化学腐蚀 金属材料在电介质中发生电化学反应而引起损伤或破坏的过程,在此过程中伴随有电流产生。

(4)全面腐蚀 金属材料在介质中腐蚀分布在与介质接触的整个金属表面上,这种腐蚀称为全面腐蚀。其中各处程度和速率相同的称为均匀腐蚀;而各处腐蚀程度和速率不相同的称为非均匀性腐蚀。

(5)局部腐蚀 腐蚀主要集中发生在金属表面的某一区域,在与电介质接触的表面发生腐蚀后,一般总是阴极大于阳极,阳极发生较严重的腐蚀,而且腐蚀迅速。这是一种危

害极大的腐蚀。

(6)微电池 金属材料中不能用肉眼分辨出阴极与阳极的腐蚀电池。

(7)极化 极化作用实际上是环境的物理和化学因素对腐蚀电池反应的阻碍作用。当电流通过电极时,原电极电位发生偏离变化,就称为极化,极化对金属的腐蚀起到阻碍的作用。

(a)阳极极化 由于电流的通过,原电池的阳极电位向正的方向移动,这种现象称为阳极极化。

(b)阳极去极化 促进阳极溶解作用的过程称为去极化作用。这无疑是促进腐蚀的过程。

(c)阴极极化 由于电流的通过,原电池的阴极电位向负的方向移动,这种现象称为阴极极化。

(d)阴极去极化 消除阴极极化叫作阴极去极化,也是促进腐蚀的过程。

(8)金属材料的钝化 指金属或合金在特殊条件下失去化学活性的现象,在金属发生钝化以后其表面就形成了一层表面膜,对材料腐蚀起到了保护作用。

(9)氧化 金属材料与环境中的氧发生作用,在金属表面生成一层氧化物膜,这一过程称为金属的氧化,也是金属材料的一种腐蚀过程。但是生成的氧化膜又起到了对金属基体的保护作用,所以膜的质量确定了其对基体的保护作用的优劣。

(10)金属的硫化 金属材料与高温含硫介质发生作用,生成金属的硫化物而使金属

发生损伤和破坏的过程。

(11)冲刷腐蚀 是磨损腐蚀的一种,是由于介质高速流动直接而且不断地冲击金属表面所造成的腐蚀。

(12)选择性腐蚀 金属材料在某些环境的介质中,其中一部分被腐蚀浸出,使材料呈海绵状,此时其机械强度几乎完全丧失,这种腐蚀形态称为选择性腐蚀。

3 石化工业中典型的酸碱盐引起的腐蚀类型及所采取的保护措施

3.1 酸、碱、盐的含义

酸、碱、盐在我们生活和工作中每天都会碰到,但是要讲给它们下个确切的定义,一般人又不容易说的那么完全和确切。一般认为在水溶液中电离所生成的阳离子全部是氢离子的化合物称为酸;而在水溶液中电离生成阴离子全部是氢氧根离子的化合物称为碱;由金属离子(或铵离子)和酸根离子组成的化合物称为盐。这只是从电离现象来定义的;直到 1923 年美国的物理化学家 Lewis 才从反应的本质上对酸和碱下了确定的定义,即反应中能够接受一个电子对的物种就称为“酸”;而相反在反应中能够给出一个电子对的物种就称为“碱”。

3.2 石化工业中的几种典型酸及其引起的典型腐蚀

3.2.1 硫酸

(1)硫酸的特点

硫酸是一种强酸,是工业中极其重要的化学品,是工业生产的重要化工原料。但是它在工业生产中的副作用引起的危害也是相当严重的。

硫酸是一种非常稳定的酸,浓度低于 50%的稀硫酸属于非氧化性的酸,对金属材料引起剧烈的腐蚀,危害极大,30%~50% H₂SO₄ 对钢材的腐蚀速率最大,如图 1 所示。

而浓度高于 50%的硫酸属于氧化性的酸,是强氧化剂,极易吸水,对 Fe 来说可以形成一层较稳定的钝化膜,特别是 85%~100%的浓硫酸对于铸铁就不发生腐蚀。

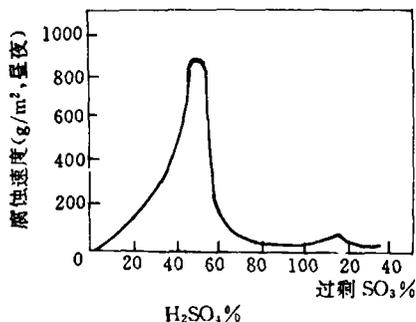
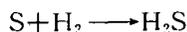
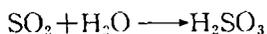
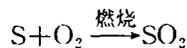


图 1 不同浓度的 H₂SO₄ 对铁的腐蚀速率的影响 (2)引起的腐蚀及材料选择

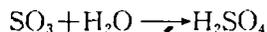
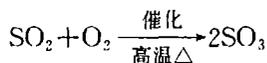
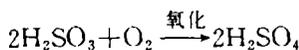
石化工业中硫酸引起的腐蚀应先从“S”说起,因为原油中含有“S”是不可避免的,由于“S”的存在而引起了一系列的腐蚀问题如:



由于 H₂S 的存在,在较高的温度和压力下最易引起设备的氢腐蚀、氢脆、氢鼓泡……。本文后面专门进行讨论。



H₂SO₃ 属于中强酸,有腐蚀性,但不稳定,易于分解和氧化。



H₂SO₄ 是属于稳定的强酸,引起的腐蚀危害很大。而且它所生成的盐对与之接触的金属材料发生作用会引起多种类型的电化学腐蚀,造成的危害极其严重。

对于硫酸环境中工作的金属材料腐蚀,前人已经做了大量的研究工作,积累了很多

经验和资料,这里不一一作介绍,只推荐其中一种在硫酸平衡图的不同区域中金属材料选用的图和表,为材料的腐蚀与防护工作提供参考。图 2 为硫酸的平衡状态图的区域划分,表 1 为平衡图中不同区域里推荐选用的材料。

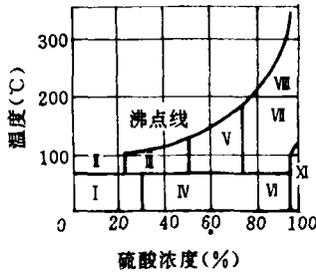


图 2 硫酸平衡状态图

表 1 对应图 2 中各区域里推荐选用的材料

对应图 1 的区域	推荐选用的材料
I	合金铸铁 (16%~18%Ni, 3%~35%Cu), 铝、硅铸铁, 抗氯合金*, 铅、铜、蒙乃尔合金, 哈氏合金 B、C、镍, 耐蚀合金涂层。
II	铅、铜、蒙乃尔合金, 哈氏合金 B、C, 硅铸铁, 抗氯合金*, 耐蚀合金涂层。
III	铅, 铸造合金 (Ni65, Mo30), 哈氏合金, 抗氯合金*, 耐蚀合金涂层。
IV	铜、铅、硅铸铁, 铸造合金 (Ni65, Mo30), 哈氏合金, 抗氯合金*, 耐蚀合金涂层。
V	硅铸铁, 抗氯合金*, 铅 (到 80°C), 耐蚀合金涂层。
VI	铸铁、碳钢。
VII	钽、铂。
VIII	钽。
K	0Cr21Ni5Ti, Cr18Ni9Ti, 钽, 耐蚀合金涂层。

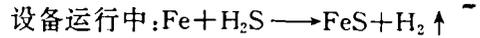
*注: 抗氯合金 (0.5%~0.6% C), 15%~16% Si, 3.5%~4.0% Mo, 0.3%~0.5% Mn, 0.06% S) 的含钼高硅铸铁。

3.2.2 连多硫酸

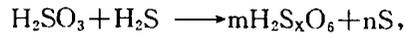
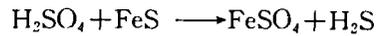
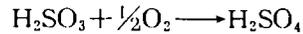
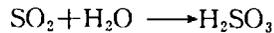
(1) 连多硫酸的产生

连多硫酸的通式为 $H_2S_xO_6$, 其中 x 可以为 3、4、5。石化工业中, 连多硫酸是由于停车时设备中的腐蚀产物 FeS 与空气中的氧和水分反应生成的, 对设备的腐蚀损害很大。具

体反应式如下:



设备停车时易产生以下反应:



(2) 连多硫酸引起的腐蚀 连多硫酸最易引起应力腐蚀破裂, 特别对于奥氏体不锈钢尤为突出, 所引起的应力腐蚀破裂大多出现在高温高压氢环境下的反应塔、冷凝系统、热交换器、管线和加热炉炉管等设备的焊缝热影响区。

对于 18-8 不锈钢来说发生应力腐蚀破裂一般在 pH 小于、等于 5 的范围内, 而且 18-8 不锈钢也最容易引起晶间腐蚀破坏。引起应力腐蚀的裂纹可能是晶间型的也可能是晶间型与穿晶型共存的。

(3) 连多硫酸腐蚀的防护措施 连多硫酸的产生与腐蚀主要是由于停工期间管理不当引起的, 所以停工期间对设备应采取严格的维护。美国腐蚀工程师协会 (NACE) 为了解决这一问题, 专门制订了 NACE 标准——RP-01-70。对停工期间设备的维护作了具体规定, 其中有关的要点摘录如下:

(a) 停工时如果打开设备, 必须事先用中和溶液冲洗。

(b) 停工时如果不打开设备, 应尽量防止空气进入, 而且温度最好保持在露点以上。

(c) 冲洗 一般建议采用:

I 1%~5% (多数 1%~2%) 的 Na_2CO_3 溶液冲洗。

II 1.5%~2% NaOH 溶液冲洗, 但冲洗后必须再用软水冲净 NaOH, 防止引起“碱脆”。

(d)一般为了防止氯化物引起的应力腐蚀破裂,在冲洗溶液中往往加入0.5%硝酸钠效果较好,但使用一定不能过量。

(e)在停工期间如果采用注氨中和,一般控制系统中氨的浓度在500ppm范围内,从产品分离器排出的水一般应该pH大于、等于9。

3.2.3 盐酸(HCl)

盐酸本身也是强酸,与金属发生强烈的腐蚀,是典型的非氧化性的酸。由于其极易挥发,所以对于石化工业的塔顶冷凝系统会造成严重的腐蚀。盐酸及其生成的盐类和硫酸一样,对金属材料都会造成极其严重的腐蚀。实践中已经证实了由Cl⁻引起的应力腐蚀破裂非常严重,只要有Cl⁻存在就可能发生应力腐蚀破坏。

盐酸平衡图中的不同区域应该选用不同的金属材料,图3和表2为实践中推荐的其中之一选材图表。

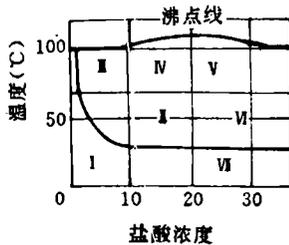


图3 盐酸平衡图的区域划分

3.2.4 氢氟酸

氢氟酸在溶液中只有部分(约8%)发生电离,所以它属于弱酸类,但是对玻璃能发生强烈的腐蚀。对于碳钢来说,低浓度时发生迅速的腐蚀;而高浓度时碳钢具有良好的耐蚀性。石化工业中氢氟酸腐蚀主要发生在烷基化系统中。一些有机材料象聚四氟乙烯、聚乙烯在较低温度下都具有较好的耐蚀能力,金属材料中蒙乃尔合金对氢氟酸的耐蚀性最好。

表2 对应图3各区的推荐选用材料

对应图2的区域	推荐选用的材料
I	硅铸铁,抗氟合金,银,蒙乃尔合金,哈氏合金B、C,铅,钛,镍。
II	硅铸铁,抗氟合金,银,哈氏合金B,铅。
III	抗氟合金,哈氏合金B。
IV	抗氟合金。
V	抗氟合金。
VI	硅铸铁,抗氟合金,哈氏合金B,铅。
VI	抗氟合金,哈氏合金B、C,银。

图4和表3为实践中推荐使用的选材图表之一。

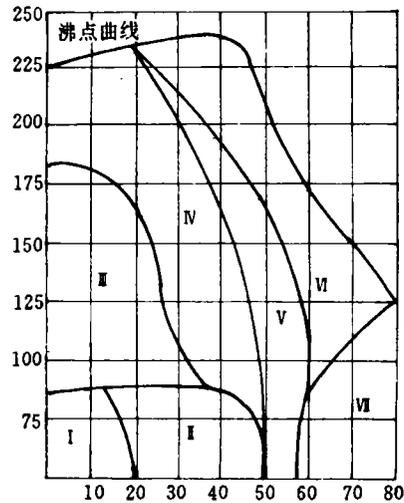


图4 氢氟酸的选材图

表3 对应图4各区中的氢氟酸推荐使用的选材表

对应图3的区域	推荐选用的材料
I	蒙乃尔合金*,铜,70Cu30Ni(白铜)*,铅,镍*,20号合金,铂,含镍耐蚀铸铁,哈氏合金C,银,金,25Cr-20Ni钢。
II	蒙乃尔合金*70Cu-30Ni*,铜*,铅,镍*,20号合金,哈氏合金C,铂,银,金。
III	蒙乃尔合金*,20Cu-30Ni*,铅,哈氏合金C,铂,银,金。
IV	蒙乃尔合金*,20Cu-30Ni*,铜,铅,哈氏合金C,铂,银,金。
V	蒙乃尔合金*,20Cu-30Ni*,铅,哈氏合金C,铂,银,金。
VI	蒙乃尔合金*,哈氏合金C,铂,银,金。
VI	碳钢,蒙乃尔合金*,哈氏合金C,铂,银,金。

*注:为无空气条件。

(待续)