

中华人民共和国石油化工行业标准

SH/T 3129—2002

加工高硫原油重点装置主要管道 设计选材导则

Material selection guideline for design of major piping in key
units processing sour crude oil

2003-02-09 发布

2003-05-01 实施

中华人民共和国国家经济贸易委员会 发布

目 次

前言.....III

1 范围.....1

2 术语和定义.....1

3 选材规定.....1

4 重点装置主要管道选材.....4

附录 A（规范性附录）经修正的 McConomy 曲线.....10

附录 B（规范性附录）临氢作业用钢防止脱碳和微裂的操作极限.....11

附录 C（规范性附录）高温 H₂S/H₂ 腐蚀曲线.....12

用词说明.....16

附 条文说明.....17

前 言

本导则是根据中国石化(2001)建标字 088 号文的通知,由中国石化集团洛阳石油化工工程公司主编的。

本导则共分 4 章 3 个附录,其中附录 A、附录 B、附录 C 均为规范性附录。

本导则在实施过程中,如发现需要修改补充之处,请将意见和有关资料提供给主编单位(地址:河南省洛阳市中州西路 27 号,邮政编码:471003),以便今后修订时参考。本导则由主编单位负责解释。

本导则的主编单位:中国石化集团洛阳石油化工工程公司

参 加 编 制 单 位:中国石油化工股份有限公司茂名分公司

上海石化金山工程公司

主 要 起 草 人:刘洪福 陈跃双 岳进才 李苏秦 顾望平

加工高硫原油重点装置主要管道设计选材导则

1 范围

本导则规定了加工高含硫原油企业的重点装置主要管道的材料选用。

本导则适用于石油化工企业加工高硫低酸值原油和高硫高酸值原油的新建和改、扩建工程重点装置主要管道的设计选材。

2 术语和定义

2.1

高硫原油 **sour crude oil**

总硫含量大于或等于 1.0% (重量比) 的原油, 包括高硫低酸值原油和高硫高酸值原油。

2.2

高硫低酸值原油 **high sulfide and low acid content crude oil**

总硫含量大于或等于 1.0% (重量比), 酸值小于等于 0.5mgKOH/g 的原油。

2.3

高硫高酸值原油 **high sulfide and high acid content crude oil**

总硫含量大于或等于 1.0% (重量比), 酸值大于 0.5mgKOH/g 的原油。

2.4

管道元件 **piping elements**

管道系统与介质接触的各金属组成件的通称, 包括管子、弯头、三通、异径管、封头 (管帽)、法兰、阀门等。

2.5

主材 **pipe material**

管道元件中的管子材料。

3 选材规定

3.1 一般规定

3.1.1 设计选材应符合下列可靠性原则:

- 设计选材应以装置正常操作条件下原 (料) 油中的含硫量和酸值为依据, 并考虑最苛刻操作条件下可能达到的最大含硫量与最高酸值组合时对管道造成的腐蚀;
- 对于均匀腐蚀环境, 应避免出现管道元件壁厚急剧减薄的“材料—介质环境组合”, 所选材料的均匀腐蚀速率不宜大于 0.25mm/a;
- 宜避免出现严重局部腐蚀 (如: 点蚀、缝隙腐蚀、冲刷腐蚀、磨损腐蚀等) 的“材料—介质环境组合”的出现。当不可避免时, 应采取其它有效的防止措施;
- 宜避免出现应力腐蚀开裂的“材料—介质环境组合”;
- 对于有工艺氢存在的介质环境, 宜避免出现氢损伤的“材料—介质环境组合”;
- 当选用低等级材料均匀腐蚀速率较大而改选用高等级材料时, 应考虑可能出现的其它更加危险的腐蚀类型, 如: 局部腐蚀或应力腐蚀开裂;

- g) 高温环境下,应充分考虑可能出现的材料变性问题,如材料的石墨化、回火脆性、脱碳等,并避免由此可能带来的管道元件破坏;
- h) 具有同样操作条件的各管道元件应选取相同或性能相当的材料。与主管相接的分支管道、吹扫蒸汽管道等的第一道阀门及阀前管道,均应选取与主管相同或性能相当的材料,并取相同的腐蚀裕量。

3.1.2 设计选材应符合下列经济性原则:

- a) 应综合考虑不同含硫原油、不同加工工艺的腐蚀特性、管道元件的使用寿命、成本以及施工、维护费用等,做到经济合理选材;
- b) 一般情况下,应优先选用标准化、系列化的材料;
- c) 对于均匀腐蚀环境,如选用低等级材料将产生较大的腐蚀速率而改选用高等级材料时,可进行综合经济评价。

3.1.3 设计选材应考虑管道的结构设计:

- a) 应充分考虑介质的流速、流态及相变等因素对材料腐蚀的影响。当可预见发生严重的冲刷腐蚀时,应采取加大流通面积、降低流速、局部材料升级等有效的措施;
- b) 对于直接焊接的管道元件,应避免选用异种钢。在可能引起严重电偶腐蚀的环境下,不应选用异种钢。

3.1.4 设计选材应考虑管道元件的制造和供应:

- a) 应充分考虑市场的货源情况,尤其是管道元件的配套供应情况;
- b) 选用新材料、新产品时,应充分了解其适用性、可靠性、制造性能、施工(焊接)性能以及相关管道元件的配套供应、成本等方面的因素。新材料应经具有相应资格的机构评定,并有成功的工业应用经验。

3.1.5 设计选材应考虑管道元件的施工:

- a) 应考虑管道元件施工的可行性;
- b) 对于需要焊后热处理的管道,应考虑热处理对管道元件性能的影响。

3.1.6 其他规定:

- a) 本导则所涉及到的管道元件不得选用铸铁材料,所选碳钢应为镇静钢;
- b) 一般情况下,管道元件的设计寿命按 10~15 年考虑;
- c) 当下游加工过程对物料的铁离子或其它成分有特殊的要求时,应考虑适当调整设计选材。

3.2 湿酸性腐蚀环境下的选材

3.2.1 对于以湿硫化氢为主要腐蚀介质的环境,主材选用应符合下列要求:

- a) 对于有少量凝结水出现的气相介质环境,当气相硫化氢分压小于 0.000 35MPa 时,主材应选用碳钢;当气相硫化氢分压大于或等于 0.000 35MPa 时,主材宜选用碳钢,并满足抗硫化物应力腐蚀开裂(SSCC)要求;
- b) 对于液相或气液混相的介质环境,主材的选用应符合下列要求:
 - 1) 当介质中的硫化氢含量小于 50 $\mu\text{g/g}$ 时,主材可选用碳钢;
 - 2) 当介质中的硫化氢含量为 50~10 000 $\mu\text{g/g}$ 时,如果液相的 pH 值为 5.5~7.5,主材可选用碳钢;如果液相的 pH 值小于 5.5 或大于 7.5,无缝钢管宜选用碳钢,并满足抗 SSCC 要求,而钢板焊制钢管宜选用“抗氢诱导开裂(HIC)碳钢”;
 - 3) 当介质中的硫化氢含量大于 10 000 $\mu\text{g/g}$ 时,无论介质的液相呈中性、酸性或碱性,钢板焊制钢管均宜选用“HIC 碳钢”,而无缝钢管可选用碳钢,并满足抗 SSCC 要求;
 - 4) 当所选材料的均匀腐蚀速率大于 0.25mm/a 时,应考虑提高材料,或采取其它措施。

- c) 当介质中同时有氨或胺存在时,应考虑氨或胺对材料均匀腐蚀速率的影响以及胺的应力腐蚀裂纹的影响。

3.2.2 当湿硫化氢腐蚀环境中同时含有氯化氢时,主材选用应符合下列要求:

- a) 应满足本导则 3.2.1 条要求;
- b) 对于有少量凝结水出现的气相介质环境,在无法设置“三注”或其他工艺防腐措施的部位,主材可选用双相不锈钢、蒙乃尔合金或其他材料;
- c) 对于液相或气液混相介质的腐蚀环境,在设置“三注”或其它工艺防腐措施条件下,主材可选用碳钢;对于严重腐蚀部位,主材也可选用更高级的耐蚀材料。

3.2.3 当湿硫化氢腐蚀环境中同时含有氢氰酸时,主材选用应符合下列要求:

- a) 应满足本导则 3.2.1 条要求;
- b) 对于有少量凝结水出现的气相介质环境,主材宜选用碳钢,并满足抗 SSCC 要求;
- c) 对于液相或气液混相介质环境,当液相中的氢氰酸含量小于 $20\mu\text{g/g}$ 时,主材按本导则 3.2.1 条规定选用;当液相中的氢氰酸含量大于或等于 $20\mu\text{g/g}$ 时,主材宜选用“抗 HIC 碳钢”;
- d) 对于液相或气液混相介质环境,当可预见会发生较严重的均匀腐蚀时,宜设置注氨/胺系统或/和“注水”系统,或加大管道元件的腐蚀裕量。

3.2.4 当湿硫化氢腐蚀环境中含有乙醇胺并以其作为脱硫剂时,主材选用应符合下列要求:

- a) 对于有少量凝结水出现的气相介质环境,主材宜选用碳钢,并满足抗 SSCC 要求。
- b) 对于液相介质环境,主材的选用视下列情况分别处理:
 - 1) 当介质温度小于等于 110°C 时,主材宜选用碳钢,并满足抗 SSCC 和抗碱应力腐蚀开裂 (ASCC) 要求;
 - 2) 当介质温度大于 110°C 时,主材宜选用超低碳奥氏体不锈钢。

3.2.5 当湿硫化氢腐蚀环境中同时含有二氧化碳和乙醇胺并以乙醇胺作为脱硫剂时,主材选用应符合下列要求:

- a) 对于有少量凝结水出现的气相介质环境,主材宜选用碳钢,并满足抗 SSCC 要求;
- b) 对于液相介质环境,主材选用按 3.2.4 b) 项进行,但应取较大的腐蚀裕量。尤其当介质流速大于 1m/s 时,应考虑二氧化碳对均匀腐蚀速率产生的严重影响。

3.3 高温硫、高温硫化物腐蚀环境下的选材

3.3.1 对于介质温度大于或等于 240°C 且含活性硫化物腐蚀介质的管道,均应考虑高温硫化物腐蚀对材料选用的影响。一般情况下,应以介质中的总硫含量和介质操作温度为参数,按附录 A 估算预选材料的腐蚀速率,然后按下列规定确定主材材料:

- a) 结合温度分布情况,适当将整个装置的高温油品管道划分为几个温度段,在每个温度段内选择合适的材料;
- b) 应优先选用碳钢、1Cr5Mo,必要时可选用 1Cr9Mo 材料;
- c) 对大口径管道,宜选用碳钢+不锈钢复合板卷制钢管。

3.3.2 当介质的流速大于或等于 30m/s 时,应考虑采用耐冲刷腐蚀的材料。

3.4 高温硫化物和环烷酸共同存在环境下的选材

3.4.1 对于蒸馏装置,应以介质中的总硫含量、酸值、介质流速、介质操作温度为参数,按下列规定确定主材材料:

- a) 介质温度小于 240°C 时,可选用碳钢材料;
- b) 介质温度大于或等于 240°C 时,宜根据操作条件和同类装置管道腐蚀状况,从 1Cr5Mo、1Cr9Mo 或 0Cr18Ni9、00Cr17Ni14Mo2 中选用合适的材料。当介质流速大于或等于 30m/s 时,应选

- 用 00Cr17Ni14Mo2 材料。对大口径管道，宜选用碳钢+00Cr17Ni14Mo2 复合板卷制钢管；
- c) 应关注介质的流速和流态。对于可预见有严重冲刷的部位，宜选用大曲率半径的弯头及斜接分支结构。
- 3.4.2 对于蒸馏装置以外的其它装置，应以该装置的原料来源、介质中的实际含硫含酸情况、介质的流速、介质温度等为参数，参照 3.4.1 条确定主材材料。
- 3.5 高温氢气和硫化氢共同存在腐蚀环境下的选材
- 3.5.1 对于介质温度大于或等于 200℃的含有氢气与硫化氢的管道，均应考虑高温氢损伤对材料选用的影响，一般情况下，应以介质温度加一定裕量和氢分压为参数，按附录 B 进行预选材。
- 3.5.2 在满足 3.5.1 条的基础上，对于介质温度大于或等于 260℃的氢气与硫化氢共存介质管道，还应考虑高温硫化氢和氢气共同腐蚀对材料选用的影响，一般情况下，应以介质中硫化氢的含量和介质温度为参数，并结合烃类物料的轻重类别，查附录 C 估算预选材料的腐蚀速率。
- 3.5.3 根据预选材料的腐蚀速率，按下列规定确定主材材料：
- a) 所选材料的腐蚀速率不超过 0.25mm/a；
- b) 当选用铬钼钢时，应考虑其可能发生的回火脆性问题；
- c) 当选用奥氏体不锈钢时，应选用稳定型奥氏体不锈钢。

4 重点装置主要管道选材

4.1 加工高硫低酸原油蒸馏装置主要管道推荐用材（见表 1）。

表 1 加工高硫低酸原油蒸馏装置主要管道推荐用材

管 道 位 置	管 道 名 称	推 荐 用 材	备 注
初馏塔	塔顶油气管道	碳钢	见 3.2.2
	塔底油管道	碳钢/1Cr5Mo	见 3.3.1
初馏塔顶分液罐	罐顶不凝气管道	碳钢	见 3.2.2
	罐底污水管道	碳钢	见 3.2.2 c)
常压塔、减压塔	塔顶油气管道	碳钢	见 3.2.2
常压塔、减压塔顶分液罐	罐顶不凝气管道	碳钢	见 3.2.2
	罐底污水管道	碳钢	见 3.2.2 c)
常压塔	塔底渣油管道	1Cr5Mo/1Cr9Mo	见 3.3.1
减压塔	塔底渣油管道	1Cr5Mo/1Cr9Mo	见 3.3.1
常压炉进口	$t \geq 240^{\circ}\text{C}$ 工艺管道	1Cr5Mo	见 3.3.1
减压炉进口	$t \geq 240^{\circ}\text{C}$ 工艺管道	1Cr5Mo/1Cr9Mo	见 3.3.1
常压炉出口	转油线高速段	1Cr5Mo/1Cr9Mo/0Cr18Ni9	见 3.3
	转油线低速段	1Cr5Mo/0Cr18Ni9	见 3.3
		碳钢+00Cr19Ni10 (0Cr13Al) 复合	见 3.3

表 1 (续) 加工高硫低酸原油蒸馏装置主要管道推荐用材

管 道 位 置	管 道 名 称	推 荐 用 材	备 注
减压炉出口	转油线高速段	1Cr5Mo/1Cr9Mo/0Cr18Ni9	见3.3
	转油线低速段	1Cr5Mo/0Cr18Ni9	见3.3
		碳钢+00Cr19Ni10复合	见3.3
其它	$t < 240^{\circ}\text{C}$ 含硫油品、油气管道	碳钢	见3.3
	$240 \leq t < 288^{\circ}\text{C}$ 含硫油品、油气管道	碳钢/1Cr5Mo	见3.3
	$t \geq 288^{\circ}\text{C}$ 含硫油品、油气管道	1Cr5Mo/1Cr9Mo	见3.3

4.2 加工高硫高酸原油蒸馏装置主要管道推荐用材 (见表2)。

表 2 加工高硫高酸原油蒸馏装置主要管道推荐用材

管 道 位 置	管 道 名 称	推 荐 用 材	备 注
初馏塔	塔顶油气管道	碳钢	见3.2.2
	塔底油管道	碳钢/1Cr5Mo	见3.4.1
初馏塔顶分液罐	罐顶不凝气管道	碳钢	见3.2.2
	罐底污水管道	碳钢	见3.2.2 c)
常压塔、减压塔	塔顶油气管道	碳钢	见3.2.2
常压塔、减压塔顶分液罐	罐顶不凝气管道	碳钢	见3.2.2
	罐底污水管道	碳钢	见3.2.2 c)
常压塔	塔底渣油管道	1Cr5Mo/1Cr9Mo/0Cr18Ni9/ 00Cr17Ni14Mo2	见3.4.1
减压塔	塔底渣油管道	1Cr5Mo/1Cr9Mo/0Cr18Ni9/ 00Cr17Ni14Mo2	见3.4
常压炉进口	$t \geq 240^{\circ}\text{C}$ 工艺管道	1Cr5Mo/1Cr9Mo/0Cr18Ni9/ 00Cr17Ni14Mo2	见3.4.1
减压炉进口	$t \geq 240^{\circ}\text{C}$ 工艺管道	1Cr5Mo/1Cr9Mo/0Cr18Ni9/ 00Cr17Ni14Mo2	见3.4.1
常压炉出口	转油线高速段	00Cr17Ni14Mo2	见3.4.1
	转油线低速段	00Cr17Ni14Mo2	见3.4.1
		碳钢+00Cr17Ni14Mo2复合	见3.4.1

表 2（续） 加工高硫高酸原油蒸馏装置主要管道推荐用材

管 道 位 置	管 道 名 称	推 荐 用 材	备 注
减压炉出口	转油线高速段	00Cr17Ni14Mo2	见3.4.1
	转油线低速段	00Cr17Ni14Mo2	见3.4.1
		碳钢+00Cr17Ni14Mo2复合	见3.4.1
其它	$t < 240^{\circ}\text{C}$ 含硫含酸油管道	碳钢	见3.4.1
	$t \geq 240^{\circ}\text{C}$ 含硫含酸油管道	1Cr5Mo/1Cr9Mo/0Cr18Ni9/ 00Cr17Ni14Mo2	见3.4.1

4.3 流化催化裂化装置主要管道推荐用材（见表 3）。

表 3 流化催化裂化装置主要管道推荐用材

管 道 位 置	管 道 名 称		推 荐 用 材	备 注
原料系统	进料管道		碳钢	见3.3、3.4.2
反应器	冷壁壳体油气管道		碳钢+隔热衬里	特殊确定
	热壁壳体油气管道		15CrMo	特殊确定
再生器	冷壁壳体烟气管道		碳钢+隔热衬里 ^a	特殊确定
	热壁壳体烟气管道	$t \leq 650^{\circ}\text{C}$	0Cr18Ni9 ^b （304H）	特殊确定
		$t > 650^{\circ}\text{C}$	0Cr18Ni9 ^b （304H）或 0Cr17Ni12Mo2 ^b （316H）	特殊确定
	波纹管膨胀节		Incoloy800/FN2/B315	特殊确定
分馏塔	塔顶油气管道		碳钢	见3.2.3
	塔侧回炼油管道		碳钢/1Cr5Mo	见3.3
	油浆管道（至反应器）		1Cr5Mo	见3.3
	循环油浆线	蒸汽发生器前	1Cr5Mo	见3.3
		蒸汽发生器后	碳钢/1Cr5Mo	见3.3
吸收稳定各塔	塔顶冷凝管道		碳钢	见3.2.3
富气压缩机	进出口管道		碳钢	见3.2.3

表 3（续） 流化催化裂化装置主要管道推荐用材

管道位置	管道名称	推荐用材	备注
其它	$t < 288^{\circ}\text{C}$ 含硫油品、油气管道	碳钢	见3.3
	$288 \leq t < 340^{\circ}\text{C}$ 含硫油品、油气管道	碳钢/1Cr5Mo	见3.3
	$t \geq 340^{\circ}\text{C}$ 含硫油品、油气管道	1Cr5Mo	见3.3
a 在重油催化装置再生烟气管道系统中，应考虑应力腐蚀开裂的防范措施。 b 奥氏体不锈钢的碳含量应不小于0.04%。括弧中材料为ASTM材料代号。			

4.4 延迟焦化装置主要管道推荐用材（见表4）。

表 4 延迟焦化装置主要管道推荐用材

管道位置	管道名称	推荐用材	备注
分馏塔	塔顶油气管道	碳钢	见3.2.1
分馏塔底	重油至加热炉管道	1Cr5Mo/1Cr9Mo	见3.3
	循环油管道	1Cr5Mo/1Cr9Mo	见3.3
焦炭塔	塔底高温进料管道	1Cr5Mo/1Cr9Mo	见3.3
	塔顶高温油气管道	1Cr5Mo	见3.3
加热炉	进口管道	碳钢/1Cr5Mo	见3.3
	出口管道	1Cr5Mo/1Cr9Mo	见3.3
分馏塔顶油气分液罐	罐顶冷凝管道	碳钢	见3.2.1
吸收稳定各塔	塔顶冷凝管道	碳钢	见3.2.1
其它	$t < 240^{\circ}\text{C}$ 含硫油品、油气管道	碳钢	见3.3
	$t \geq 240^{\circ}\text{C}$ 含硫油品、油气管道	1Cr5Mo/1Cr9Mo	见3.3

4.5 加氢精制装置主要管道推荐用材（见表5）。

表 5 加氢精制装置主要管道推荐用材

管 道 位 置	管 道 名 称	推 荐 用 材	备 注
原料线 ^a	$t \geq 240^{\circ}\text{C}$ 的原料油管道	碳钢/1Cr5Mo	见3.3、3.4
	$t \geq 200^{\circ}\text{C}$ 的循环氢管道	碳钢/1Cr-0.5Mo/1.25Cr-0.5Mo ^b / 2.25Cr-1Mo/0Cr18Ni10Ti	见3.5
	混氢管道	1Cr-0.5Mo/1.25Cr-0.5Mo ^b / 2.25Cr-1Mo/0Cr18Ni10Ti	见3.5
加氢反应器	进料管道	0Cr18Ni10Ti	见3.5
	反应流出物管道	碳钢/1Cr-0.5Mo/1.25Cr-0.5Mo ^b / 2.25Cr-1Mo/0Cr18Ni10Ti	见3.5
热高压分离器罐顶	换热器至热高分管道	碳钢/1.25Cr-0.5Mo ^b	见3.5
	空冷器后至冷高分管道	碳钢	见3.2.1
脱硫气提塔顶空冷器	冷凝管道	碳钢	见3.2
脱硫气提塔顶回流罐	罐顶冷凝管道	碳钢/00Cr19Ni10/00Cr17Ni14Mo2	见3.2.1
	罐底循环管道	碳钢	见3.2.1
<p>a 装置的原料应包括原料油和氢气（循环氢）两种。根据工艺的不同，应注意原料加热系统有炉前混氢和炉后混氢之分。</p> <p>b 1Cr-0.5Mo、1.25Cr-0.5Mo、2.25Cr-1Mo为ASTM材料。</p>			

4.6 加氢裂化装置主要管道推荐用材（见表6）。

表 6 加氢裂化装置主要管道推荐用材

管 道 位 置	管道名称或类别	推 荐 用 材	备 注
原料线 ^a	$t \geq 240^{\circ}\text{C}$ 的原料油管道	碳钢/1Cr5Mo	见3.3、3.4
	$t \geq 200^{\circ}\text{C}$ 的循环氢管道	碳钢/1Cr-0.5Mo/1.25Cr-0.5Mo ^b / 2.25Cr-1Mo/0Cr18Ni10Ti	见3.5
	混氢管道	1Cr-0.5Mo/1.25Cr-0.5Mo ^b / 2.25Cr-1Mo/0Cr18Ni10Ti	见3.5
加氢反应器	进料管道	0Cr18Ni10Ti	见3.5
	反应流出物管道	碳钢/1Cr-0.5Mo/1.25Cr-0.5Mo ^b / 2.25Cr-1Mo/0Cr18Ni10Ti	见3.5
空冷器至高分罐	进料管道	碳钢	见3.2
脱乙烷、丁烷塔	塔顶油气管道	碳钢	见3.2
脱乙烷、丁烷、分馏塔	塔底循环油管道	碳钢/1Cr5Mo	见3.3
<p>a 系指原料油经过原料泵、混氢后经换热器一直到加热炉进口之前的管道系统。</p> <p>b 1Cr-0.5Mo、1.25Cr-0.5Mo、2.25Cr-1Mo为ASTM材料。</p>			

4.7 气体脱硫装置主要管道推荐用材（见表7）。

表7 气体脱硫装置主要管道推荐用材

管 道 位 置	管 道 名 称	推 荐 用 材	备 注
再生塔重沸器	进出口管道	00Cr19Ni10/00Cr17Ni14Mo2	见3.2.4、3.2.5
再生塔顶	塔顶冷凝前管道	碳钢/00Cr19Ni10/00Cr17Ni14Mo2	见3.2.4、3.2.5
	冷凝后管道	碳钢	见3.2
酸性气分液罐罐顶	酸性气管道	碳钢	见3.2
吸收塔	进口贫液管道	碳钢	见3.2.4、3.2.5
	出口富液管道	碳钢	见3.2.4、3.2.5

附录 A
(规范性附录)
经修正的 McConomy 曲线

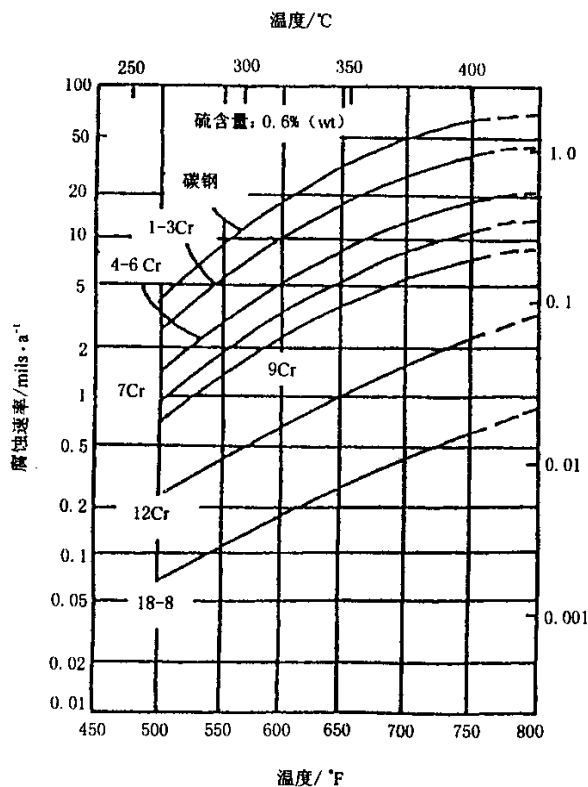


图 A-1 经过修正的 McConomy 曲线，它表示温度与各种钢高温硫腐蚀的关系（硫含量：0.6% (wt)）

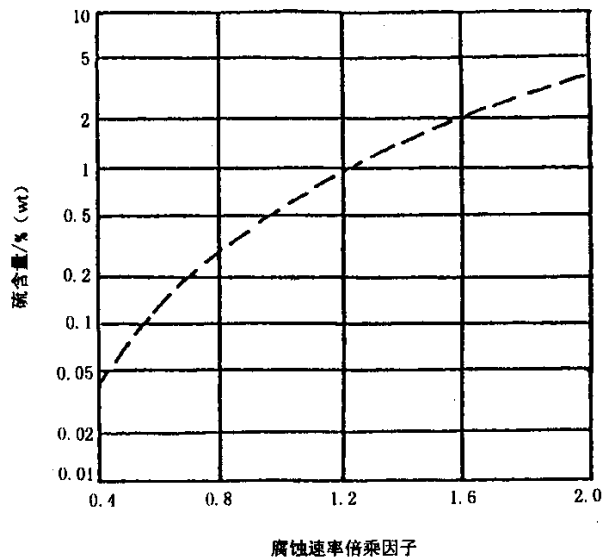
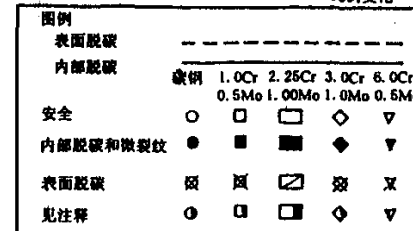


图 A-2 在 290℃~400℃ 区间，硫含量与根据 McConomy 曲线所预测的腐蚀速率的关系

临氢作业用钢防止脱碳和微裂的操作极限



注 6: 本图摘自 API941-1997。

图 B 临氢作业用钢防止脱碳和微裂的操作极限

附录 C
(规范性附录)
高温 $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ 腐蚀曲线

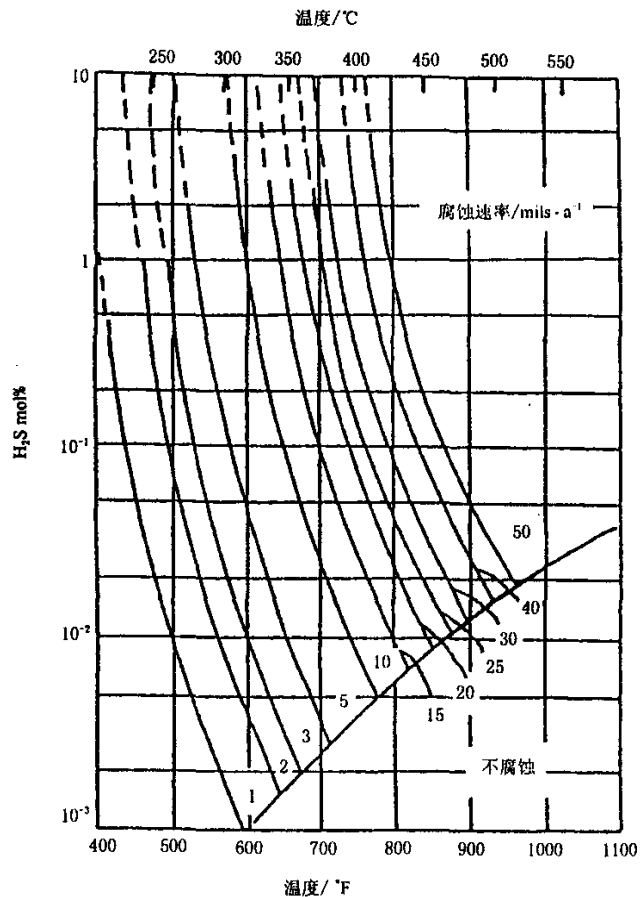


图 C-1 温度和 H_2S 含量与碳钢 (轻油脱硫) 高温 $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ 腐蚀速率的关系

轻油: 是指石脑油、汽油、煤油、轻柴油

$1\text{mil}/\text{a}=0.025\text{mm}/\text{a}$

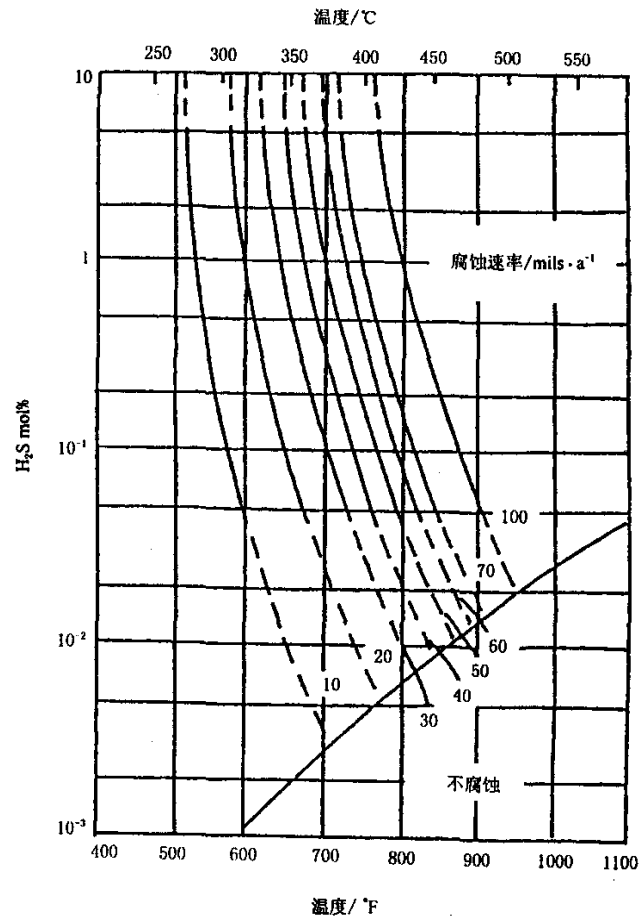


图 C-2 温度和 H_2S 含量与碳钢 (重油脱硫) 高温 $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ 腐蚀速率的关系

重油: 是指重柴油或更重的油

$1\text{mil}/\text{a}=0.025\text{mm}/\text{a}$

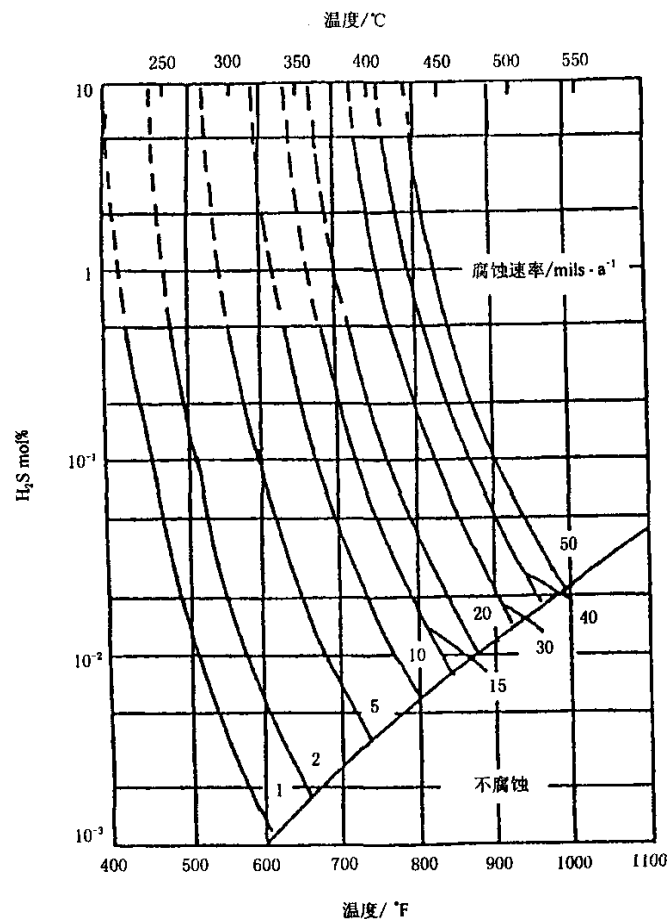


图 C-3 温度和 H_2S 含量与 5Cr-0.5Mo (轻油脱硫)
高温 H_2S/H_2 腐蚀速率的关系
 $1\text{mil}/a=0.025\text{mm}/a$

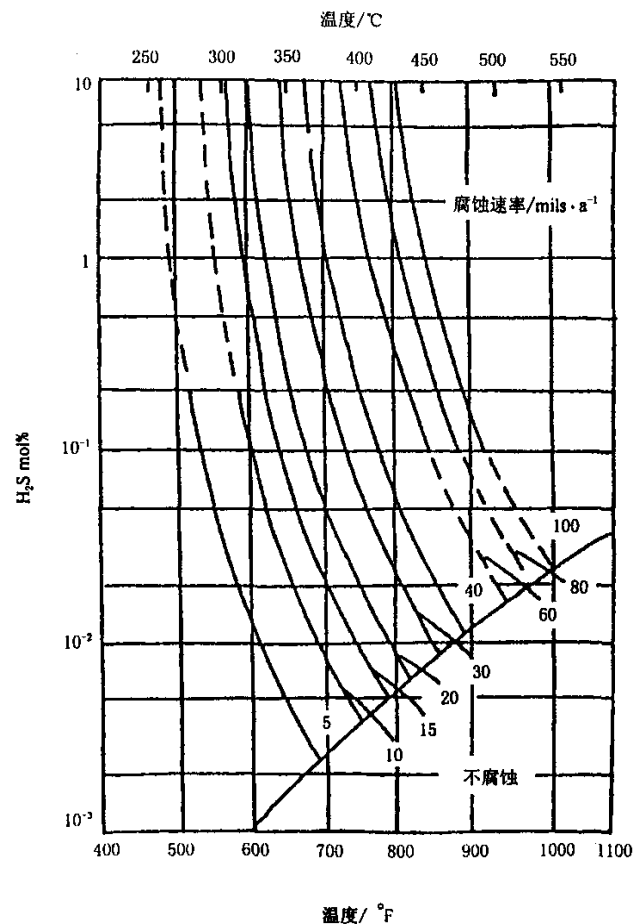


图 C-4 温度和 H_2S 含量与 5Cr-0.5Mo (重油脱硫)
高温 H_2S/H_2 腐蚀速率的关系
 $1\text{mil}/a=0.025\text{mm}/a$

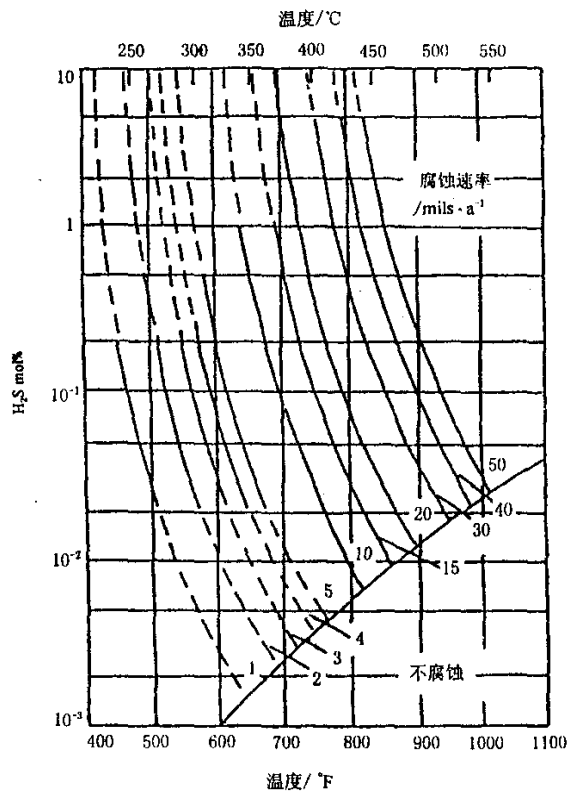


图 C-5 温度和 H_2S 含量与 9Cr-1Mo (轻油脱硫)
高温 $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ 腐蚀速率的关系
 $1\text{mil/a}=0.025\text{mm/a}$

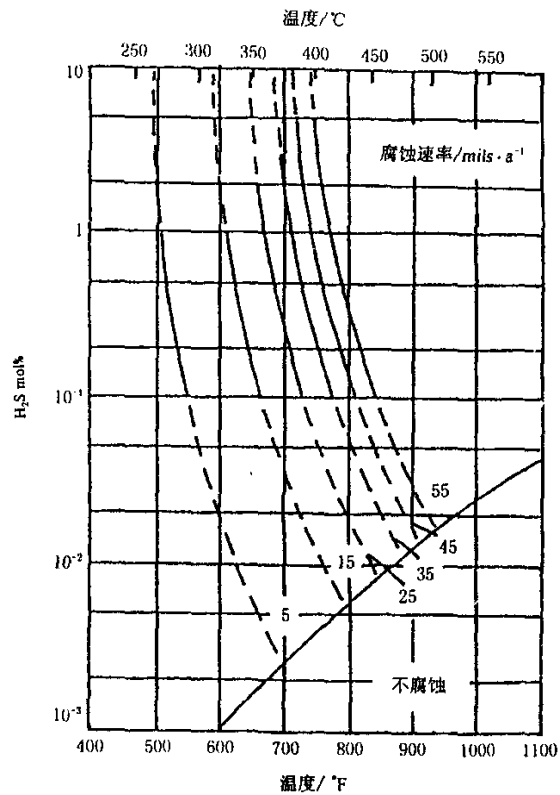


图 C-6 温度和 H_2S 含量与 9Cr-1Mo (重油脱硫)
高温 $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ 腐蚀速率的关系
 $1\text{mil/a}=0.025\text{mm/a}$

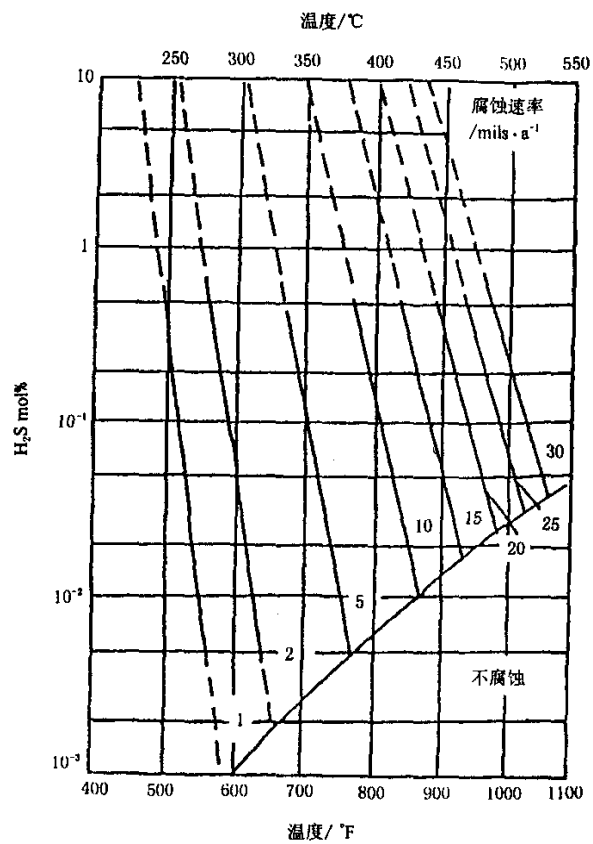


图 C-7 温度和 H_2S 含量与 12Cr 不锈钢
高温 H_2S/H_2 腐蚀速率的关系
 $1\text{mil/a}=0.025\text{mm/a}$

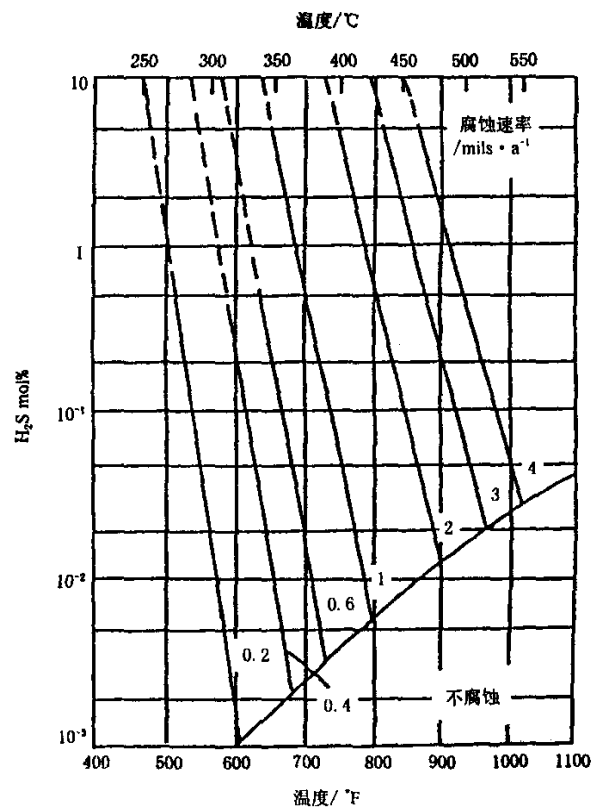


图 C-8 温度和 H_2S 含量与 18Cr-8Ni 奥氏体不锈钢
高温 H_2S/H_2 腐蚀速率的关系
 $1\text{mil/a}=0.025\text{mm/a}$

用 词 说 明

对本导则条文中要求执行严格程度不同的用词，说明如下：

（一）表示很严格，非这样做不可的用词

正面词采用“必须”；

反面词采用“严禁”。

（二）表示严格，在正常情况下应这样做的用词

正面词采用“应”；

反面词采用“不应”或“不得”。

（三）表示允许稍有选择，在条件许可时，首先应这样做的用词

正面词采用“宜”；

反面词采用“不宜”。

表示有选择，在一定条件下可以这样做，采用“可”。

中华人民共和国石油化工有限公司标准

加工高硫原油重点装置主要管道 设计选材导则

SH/T 3129—2002

条 文 说 明

2 0 0 3 北 京

目 次

1 范围.....21

3 选材规定.....21

4 重点装置主要管道选材.....23

加工高硫原油重点装置主要管道设计选材导则

1 范围

本导则给出了以高含硫原油为原料的重点炼油装置的主要管道设计选材的指导性要求。鉴于原油中腐蚀介质的活性组分、操作工艺、介质的温度、压力、流速、流态等的多变性，很难给出其选材依据的精确数据，故只能给出指导性的规定。

本导则所指的重点炼油装置是指以高含硫原油为原料的一次加工装置和以一次加工装置富含硫化物的产品（或馏出物）为主要原料的二次加工装置、深度加工装置及其辅助生产装置，包括蒸馏、流化催化裂化、延迟焦化、加氢精制、加氢裂化、气体脱硫等装置。

本导则所确定的设计选材原则，是建立在合理选用工艺防腐措施（如一脱三注等）、生产操作达到规定的工艺技术指标并加强现场监测和生产管理基础上的。根据国内外的装置运行经验，装置操作的安全性除与选材有关外，还与工艺防腐、生产管理、操作水平、现场腐蚀监测水平等有直接关系，本导则强调了这些方面的要求。

3 选材规定

3.2 湿酸性腐蚀环境下的选材

湿酸性腐蚀环境是指以硫化氢为主要腐蚀介质、同时含有氯化氢或/和氢氰酸、二氧化碳、氨、胺、缓蚀剂等其它介质的电化学腐蚀环境。在这样的腐蚀环境中，由于介质组合的多样性及各介质的含量不同、环境的温度变化等因素，使得这样的湿酸性腐蚀环境对金属材料产生的腐蚀性也各不相同，因此构成了设计选材的复杂性。本导则结合给定的几套装置，提出了几种典型的湿酸性腐蚀环境，它基本上涵盖了常见的一些湿酸性腐蚀环境。

3.2.1 “ $\text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O}$ ”腐蚀环境

a) 腐蚀特点：

- 1) 腐蚀形态：对碳钢主要表现为均匀腐蚀、氢鼓包（HB）、硫化物应力腐蚀开裂（SSCC）、氢致开裂（HIC）或/和应力诱导氢致开裂（SOHIC）。
- 2) 影响因素：①液相中 H_2S 的浓度。较高的硫化氢浓度或分压，会产生较大的均匀腐蚀速率，同时增加氢通量，从而增加 HB、HIC 或/和 SOHIC 的敏感性，也增加 SSCC 的敏感性；②溶液的 pH 值。溶液呈中性时，均匀腐蚀速率最低，HB、SSCC、HIC 或/和 SOHIC 的敏感性也较低；溶液呈酸性时，均匀腐蚀最大，SSCC、HB、HIC、SOHIC 的敏感性也较高；溶液呈碱性时，均匀腐蚀速率相对于中性时为高，但相对于酸性情况为低，而此时 SSCC、HB、HIC、SOHIC 的敏感性则随碱性介质的不同而变化，甚至发生腐蚀类型的变化；③介质的温度。温度升高，均匀腐蚀速率升高，HB、HIC 或/和 SOHIC 的敏感性也增加，但 SSCC 的敏感性下降。SSCC 发生在常温下的几率最大，而在 65°C 以上则较少发生；④材料的硬度及焊后热处理。如果材料的硬度尤其是焊缝及其热影响区的硬度较高，或焊后不进行热处理，易引起 SSCC 发生；⑤管道组成件的表面质量。管道组成件表面如果存在尖锐的不连续缺陷，会成为裂纹源，从而增加 SSCC 的危险性；⑥材料的强度。材料的强度及碳当量越高，越容易产生 SSCC、HIC 或/和 SOHIC；⑦材料本身的 P、S 含量。材料中的含硫、含磷量越高，越容易产生 HIC 或/和 SOHIC。

- b) 本条内容中有关 H_2S 分压的界定条件参见《压力容器安全监察规程》中的条文说明。
- c) 碳钢抗 SSCC 要求：
 - 1) 钢材的标准抗拉强度下限不大于 540MPa，碳当量不大于 0.42；
 - 2) 一般情况下，焊缝及其热影响区的硬度不宜超过 200HB，且不宜超过母材硬度值的 120%；必要时，或者环境条件苛刻时，应进行焊后消除应力热处理；
 - 3) 母材和焊缝表面不得有深度大于 0.5mm 的尖锐缺陷存在。
- d) “抗 HIC 碳钢”的特点：

其特点是钢中的硫、磷含量较低，或使钢中偏析的硫化物呈球状；控制钢中的碳当量；钢管或钢板经抗 HIC 腐蚀试验评定。

一般情况下，国外比较认同的抗 HIC 碳钢应达到下列指标：

- 1) 母材中杂质硫的含量应不大于 0.002% (wt)；
- 2) 母材中杂质磷的含量应不大于 0.01% (wt)；
- 3) 符合 NACE TM0284 “压力容器及管道钢抗氢致开裂的评定”准则规定的裂纹率要求；
- 4) 钢材的标准抗拉强度下限不大于 540MPa，碳当量应不大于 0.42；
- 5) 应以正火组织状态供货，焊后应进行消除应力热处理；
- 6) 母材、焊缝及其热影响区的硬度不宜超过 200HB。

3.2.2 “ $H_2S+HCl+H_2O$ ”腐蚀环境

当湿硫化氢腐蚀环境中同时含有氯化氢时，对碳钢主要呈全面腐蚀，有时也伴随着 HB、SSCC、HIC 或/和 SOHIC 发生，这主要取决于溶液中氯化氢和硫化氢的相对含量及加注缓蚀剂的影响。当硫化氢含量较高而氯化氢含量较低时，其腐蚀机理基本上同 H_2S-H_2O 型，只不过此时的均匀腐蚀速率较大。当氯化氢含量较高而硫化氢含量较低时，较大的均匀腐蚀速率成为主要腐蚀破坏形式，而此时 HB、SSCC、HIC 或/和 SOHIC 则成为非主要矛盾。为解决 $H_2S-HCl-H_2O$ 型腐蚀环境的高腐蚀速率问题，往往会加注缓蚀剂。缓蚀剂尤其是成膜缓蚀剂会减少进入金属的氢通量，故实际生产中较少发生 HB、SSCC、HIC 或/和 SOHIC。

3.2.2 b) 该腐蚀环境常见于常减压蒸馏装置三塔塔顶冷凝器之前的管道，有时也出现在加氢、重整分馏塔塔顶管道。“三注”之后管道可选用碳钢，“三注”之前气相段有可能出现凝液，此处管道可考虑高材质。但有时往往因为这些部位的温度较高，流速较大，因此实际的腐蚀较轻，工程上也常常采用一般碳钢材料，而不一定非得采用高材质。

3.2.2 c) 该腐蚀环境常见于常减压蒸馏装置三塔塔顶挥发线冷凝之后的管道系统等。在有氯化氢存在的环境下，尤其是当氯化氢浓度大于 $60\mu\text{g/g}$ 时，将表现出较强的均匀腐蚀，为此工程上常常采用一些工艺防腐措施（尤其是防腐剂的应用），这些措施可有效的防止 SSCC/HIC 的发生，因此，可不再按 3.2.1 条根据湿硫化氢的含量去选择抗 SSCC 钢或抗 HIC 钢，而是选用一般碳钢或直接选用高等级的耐蚀材料。但当介质中的氯化氢浓度较低且不采取其他工艺防腐措施时应按本标准 3.2.2 a) 项选材。

3.2.3 “ $H_2S+HCN+H_2O$ ”腐蚀环境

氢氰酸是易引起 SSCC 和 HIC 的腐蚀介质，故湿硫化氢酸性环境下有氢氰酸存在时，碳钢材料如果不进行焊后热处理，均属易发生 SSCC 工况，API581 和《压力容器安全技术监察规程》均给出了这样的结论。一般情况下，氢氰根离子的存在有两个作用：其一是它能溶解硫化氢反应生成的 FeS 保护膜，从而加速硫化氢的腐蚀，且产生有利于氢原子向钢中渗透的表面，从而增加氢通量，即增加 HB、SSCC、HIC 或/和 SOHIC 的敏感性；其二是它能除掉某些溶液中的缓蚀剂，从而进一步加剧腐蚀。总的来说，随着氢氰根离子的增加，均匀腐蚀、局部腐蚀和应力腐蚀的敏感

性都将增加。API581 同时给出，只有钢材的硫含量小于 0.002% 时，才是 HIC 的低敏感条件，故实际上当氢氰酸含量较大时（大于 $20\mu\text{g/g}$ 时），抗 HIC 材料的选择就成为必然和唯一。

3.2.3 d) 这样的腐蚀环境往往出现在催化装置的分馏塔顶。由于采用原料的多样性，该腐蚀环境表现出来的腐蚀性差别较大，因此工程上常采用“注氨/胺”或/和“注水”的方法来减少腐蚀。

3.2.4 “ $\text{H}_2\text{S} + \text{RNH}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ”腐蚀环境

3.2.4 a) 当湿硫化氢腐蚀环境中同时含有乙醇胺并以乙醇胺为脱硫剂时，乙醇胺对缓解均匀腐蚀及 HB、SSCC、HIC 或/和 SOHIC 的发生均比较有利，因为这样可以减少硫化氢（和二氧化碳）的游离量。但胺的存在增加了 ASCC 的敏感性。

3.2.4 b) 此环境下，3.2.1 b) 项的规定已不适用，因为此时介质中的大部分硫化氢已被乙醇胺所吸附，只有一些游离的硫化氢产生腐蚀作用，因此介质中总硫化氢含量不宜再作为判断腐蚀苛刻程度的参数。

3.2.5 “ $\text{H}_2\text{S} + \text{CO}_2 + \text{RNH}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ”腐蚀环境

3.2.4 和 3.2.5 条规定基本上都是针对脱硫装置而提出的，但前者适用于加氢等装置的脱硫，而后者适用于全厂性的脱硫装置，即介质中含有二氧化碳。二氧化碳的存在常增加对金属材料的均匀腐蚀，尤其在温度较高、流速较大的情况下，会显著增加材料的均匀腐蚀速率。不同的全厂性脱硫装置，其原料中的硫化氢和二氧化碳含量各不相同。当介质中的硫化氢较高时（如大于 1.5%，并称之为脱硫型脱硫装置，反之称为脱二氧化碳装置），硫化氢会对二氧化碳的腐蚀起抑制作用。本导则是针对高含硫原油进行规定的，故这里仅对脱硫型脱硫装置的情况进行规定。

3.3 高温硫、高温硫化物环境下的选材

3.3.1 在选用碳钢—奥氏体不锈钢复合材料时，应对下列问题进行确认：

- a) 应有良好的复合工艺和可靠的复合质量；
- b) 应有完善可靠的焊接规范；
- c) 应有完全配套且与管子具有同等质量的其它管道元件（如弯头、三通、异径管、法兰等）的供应能力；
- d) 应确认仪表管嘴、放空排凝等细微结构处能得到完善的处理，使其不低于主材的抗腐蚀能力。

3.3.2 例如常减压蒸馏装置转油线高速段，因考虑冲蚀等方面的因素，常选用 00Cr17Ni14Mo2 等耐冲刷腐蚀材质。

3.4 高温硫化物和环烷酸共同存在环境下的选材

3.4.1~3.4.2 由于没有公开发表的权威性的高温硫化物/环烷酸腐蚀速率数据及图表可查，本导则仅根据国内外有关炼油装置的实际选材经验给出了指导性规定。在此环境下，由于环烷酸与金属发生反应而生成的腐蚀产物能溶于油品中，因此金属的腐蚀界面上不易形成保护膜，而流动的介质会不断形成更新鲜的腐蚀界面，使得腐蚀速率增加。因此，流速较大的部位或涡流区，其腐蚀速率明显增加。设计选材时应关注该腐蚀环境的这个特点。

3.5 高温氢气和硫化氢共同存在环境下的选材

3.5.3 当选用奥氏体不锈钢时，应选用稳定型奥氏体不锈钢，必要时还应设置充氮保护设施或设置碱洗系统。

4 重点装置主要管道选材

对于推荐用材栏中列出两种及两种以上材料的情况，当选用低材质腐蚀速率大于 0.25mm/a 时，可根据具体的操作条件，通过综合经济核算比较，考虑是否选用其中的高等级材料。

不同的加工工艺流程，其典型管道腐蚀情况也可能发生变化，因此，在装置选材设计时，应以实

际流程为准，并比照本导则的有关规定进行。

4.1 加工高硫低酸原油蒸馏装置主要管道推荐用材

当可预见转油线高速段弯头冲刷腐蚀比较严重时，弯头材质可选用0Cr18Ni9（304）材料，但此时应注意异种钢焊接带来的其它问题。

4.2 加工高硫高酸原油蒸馏装置主要管道推荐用材

加工高硫高酸原油常减压装置的管道选材应充分考虑介质流速与温度的组合对腐蚀速率的影响。

4.3 流化催化裂化装置主要管道推荐用材

- a) 原料油进装置之前，有的进行了部分脱硫，有的不进行脱硫，有的进行完全脱硫。而完全脱硫已超出本导则的适用范围，所以这里只讨论不脱硫和部分脱硫工艺对管道选材的影响。
- b) 本装置原料系统材料选用系指低温进料工艺的推荐选材，即原料油不经过加热炉加热而是通过换热器提高温度后直接进料，介质温度一般不会超过250℃，所以一般不考虑高温条件对原料油管线的影响。

4.4 延迟焦化装置主要管道推荐用材

一般情况下，该装置进料为减压渣油，其含硫量较高，一些不易分解的硫化物（如噻吩等）在高温下可部分分解为活性硫，作为温度较高的二次加工装置，其设备、管道的硫腐蚀更为严重。另外，由于延迟焦化装置自身生产特点，进出焦炭塔的部分管道将承受交变载荷，这样的载荷虽然不直接影响管道材质的选用，但对管道元件的型式及壁厚等将会产生影响。

4.5 加氢精制装置主要管道推荐用材

- a) 采用炉前混氢工艺的此类装置，混氢前温度一般较低，可选用碳钢材质。混氢后经换热温度逐渐升高，此时可根据实际的操作条件、氢分压、硫化氢含量等，依据附录C分别选用1Cr-0.5Mo、1.25Cr-0.5Mo、2.25Cr-1Mo、0Cr18Ni10Ti材质。
- b) 反应流出物在换热过程中，温度会逐渐降低。设计选材时，可根据实际的操作条件、氢分压、硫化氢含量等，依据附录C分别选用0Cr18Ni10Ti、2.25Cr-1Mo、1.25Cr-0.5Mo或碳钢材质。

4.6 加氢裂化装置主要管道推荐用材

参见本标准4.5条条文说明。

4.7 气体脱硫装置主要管道推荐用材

根据原料气中所含硫化氢和二氧化碳的比例不同，气体脱硫装置常分为脱硫型和脱二氧化碳型两种类型。这里给出的选材规定是针对脱硫型气体脱硫装置提出的。一般界定脱硫型气体脱硫装置的CO₂含量小于15%（V）。