

# PTA 氧化设备腐蚀失效分析

李明<sup>1</sup>, 李晓刚<sup>1,2</sup>, 杜翠薇<sup>1</sup>, 程学群<sup>1</sup>

1. 北京科技大学 腐蚀与防护中心 北京市腐蚀、磨蚀与表面技术开放实验室, 北京 100083;

2. 中国科学院金属研究所 腐蚀与防护国家重点实验室, 沈阳 110016

**摘要:**采用光学显微镜、扫描电镜和 EDS 等技术对 PTA 装置氧化设备腐蚀失效构件的金相组织、化学成分、腐蚀形貌和腐蚀产物进行了研究和分析. 结果表明, 氧化设备发生的腐蚀失效是由于其在醋酸、Br<sup>-</sup>、流动的汽/液腐蚀环境下发生了均匀腐蚀、点蚀、冲刷腐蚀和汽蚀以及他们的交互作用所致. 并对此提出了防护措施和建议.

**关键词:**PTA 装置; Br<sup>-</sup> 醋酸; 点蚀; 冲刷腐蚀

中图分类号: TG172.8 文献标识码: A 文章编号: 1002-6495(2005)04-0282-04

## FAILURE ANALYSIS ON CORROSION OF PTA OXIDATION EQUIPMENTS

LI Ming<sup>1</sup>, LI Xiao-gang<sup>1,2</sup>, DU Cui-wei<sup>1</sup>, CHENG Xue-qun<sup>1</sup>

1. Corrosion and Protection Center of University of Science and Technology Beijing,  
The Key Lab. of Corrosion, Erosion and Surface Technology of Beijing, Beijing 100083;

2. State Key Laboratory of Corrosion and Protection, Institute of Metal Research,  
Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016

**ABSTRACT:** In this paper, failed components of PTA oxidation equipments were examined by using optical microscopy, scanning electron microscopy and EDS analysis et al. The results showed that uniform corrosion, pitting, erosion corrosion and their interaction are the main causes of the failure of the PTA oxidation equipments in the environment containing acetic acid, Br<sup>-</sup> and fluid steam and liquid. Besides, some measures for corrosion prevention are proposed.

**KEY WORDS:** PTA equipments; Br<sup>-</sup> acetic acid; pitting; erosion corrosion

对苯二甲酸(简称为 PTA)装置接触高浓度醋酸、溴离子、对苯二甲酸、凝结水等腐蚀性介质, 在高温、高压环境下运行, 设备的使用条件极为苛刻, 在温度高于 135℃ 的场合下, 工艺设备均选用了钛材, 而在其他场合, 根据介质特性和经济合理的原则, 选用了多种牌号的不锈钢<sup>[1]</sup>. 即使这样, 在设备的运行过程中仍然会发生严重的腐蚀破坏.

某厂 2003 年 5 月对 PTA 装置进行检查时发现以 316L、317L 为材质的进料混合罐、结晶器、汽提塔、脱水塔等氧化设备均有不同程度的腐蚀, 而以钛材或衬钛的设备却腐蚀的并不严重. 现场普查发现, PTA 装置中的塔、罐器壁内表面腐蚀减薄严重, 腐蚀深度逐年加深, 液面以下腐蚀相对较重. 内部构件有不同程度的腐蚀, 折流板端面腐蚀严重并已松动, 底部固定螺栓严重腐蚀, 部分已脱落. 我们对腐蚀相对较严重的进料混合罐、第三结晶器、汽提塔蒸馏釜、溶剂汽提塔和溶剂脱水塔等设备进行了取样分析, 其操作条件见表 1.

Table 1 Operating conditions of failed equipments

名称	材质	操作条件
进料混合罐 (折流板下部)	316L	温度: 86℃; 压力: 0.003MPa; 介质: 醋酸 73.84%, 对二甲苯 19.41%、水 5.16%, 少量四溴乙烷和醋酸锰、醋酸钴.
第三结晶器 (折流板下部尖角处)	317L	温度: 108℃; 压力: 0.003 MPa; 介质: 醋酸 57.48%, 粗对苯二甲酸 39.76%, 少量杂质(含 Br <sup>-</sup> ).
汽提塔蒸馏釜 (折流板下部尖角处)	316L	温度: 133-145℃; 压力: 0.085 MPa; 介质: 醋酸 53.49%, 粗对苯二甲酸 42.48% 水 4.03% (含 Br <sup>-</sup> ).
溶剂汽提塔 (塔内部件)	316L	温度: 125-133℃; 压力: 0.085 MPa; 介质: 底部醋酸 87.4%、水 13.6%, 少量 Br <sup>-</sup> ; 顶部醋酸 81.42%、水 18.58%, 少量 Br <sup>-</sup> .
溶剂脱水塔 (塔内部件)	317L	温度: 102/129℃; 压力: 0.074 MPa; 介质: 底部醋酸 94.62%、水 5.38%; 顶部醋酸 4.35%、水 95.65%.

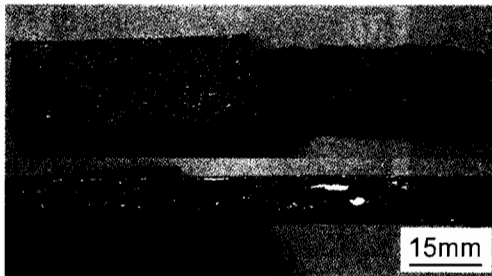
收稿日期: 2003-11-27 初稿; 2004-03-26 修改稿

作者简介: 李明(1975-), 男, 博士研究生. 研究方向为金属腐蚀与防护技术.

Tel: 010-62333931 E-mail: liming268@sohu.com

**Table 2 Chemical compositions of failed components (mass%)**

	C	Si	Mn	S	P	Cr	Ni	Mo
failed 316L	0.014	0.60	0.80	0.0073	0.013	17.14	12.58	2.28
SUS 316L	≤0.030	≤1.00	≤2.00	≤0.045	≤0.03	16~18	10~14	2~3
failed 317L	0.030	0.42	1.65	0.0086	0.014	18.75	14.60	3.31
SUS 317L	≤0.025	≤0.5	≤1.75	≤0.045	≤0.03	18~19	13~14	3~3.5

**Fig. 1** Surface morphology of failed components

## 1 分析结果

### 1.1 宏观形貌

进料混合罐内部件表面可观察到大面积白斑及小蚀坑,其中部分蚀坑与蚀坑已连成一起,坑的直径最大约 5 mm,深度最大约 1 mm,侧面蚀坑相对较少,但深度大;第三结晶器和汽提塔蒸馏釜的折流板上、下表面呈均匀腐蚀,没有观察到明显的点蚀特征,腐蚀是均匀的活化型腐蚀,表面的腐蚀产物厚度小于 0.1 mm;板的边缘及侧面腐蚀严重,呈蜂窝、疏松状,有明显的沟槽,深度约 2 mm~5 mm,宽度最大达 4 mm,具有明显的点蚀和冲刷腐蚀特征.图 1 为自溶剂汽提塔内部件和第三结晶器折流板试样的腐蚀形貌.溶剂汽提塔内部件表面可观察到非常密集的蚀坑,直径最大约 2 mm,深度最大约 1 mm,蚀坑多数呈椭圆状,整个试样以点蚀为主,试样边缘处明显减薄,发生了均匀腐蚀;溶剂脱水塔内部件腐蚀较严重,试样上、下表面除了可观察到均匀腐蚀,而且还有许多细小的蚀孔,具有点蚀的形态,试样侧面腐蚀严重,有冲刷腐蚀痕迹.

### 1.2 化学成分

在失效件上具有典型腐蚀特征的部位取样进行化学成

分分析,其结果如表 2 所示,除 317L 的 C 和 Ni 含量稍偏高外,其他元素含量均符合有关对 316L、317L 成分的规定要求. C 会增加不锈钢的点蚀敏感性,这是因为 C 含量的增加,易在晶界产生析出,增加了点蚀的起源位置,而 Ni 则会降低不锈钢点蚀敏感性<sup>[2]</sup>.

### 1.3 金相组织

金相组织观察发现取自第三结晶器和汽提塔蒸馏釜的试样晶粒粗大,晶粒度可达 4 级,其他试样晶粒度为 7~8 级,所有试样显微组织均为正常的孪晶奥氏体,没有发现异常组织.从金相照片还可以看到有一定量的夹杂物存在,用 EDS 对这些夹杂物作进一步分析发现有元素 Si、Al、Ti、Mn、S,可见这些夹杂物主要为 MnS、TiN 以及 Al 和 Si 的氧化物.图 2 为部分试样的金相组织.

### 1.4 腐蚀形貌 SEM 观察与腐蚀产物 EDS 分析

图 3 给出了各试样表面的腐蚀形貌,从图中可以发现混合罐内部件有大面积的白斑和腐蚀坑,具有点蚀特征;第三结晶器折流板试样表面可见到均匀腐蚀产物膜的存在,但是这层膜已发生龟裂,并已发生了点蚀,由于完好的钝化膜和裸露出来了金属基体形成大阳极和小阴极而使蚀坑向着深度不断发展.汽提塔蒸馏釜折流板试样腐蚀比较严重,试样表面粗糙、疏松,呈冲蚀的坑状,这是其由于长期受到含 Br<sup>-</sup>醋酸冲刷腐蚀引起的;溶剂汽提塔内部件试样取自液面以下,表面主要呈均匀腐蚀和点蚀特征;溶剂脱水塔内部件试样腐蚀最严重,表面呈蜂窝状,微观上可以发现腐蚀沟槽,具有冲蚀、汽蚀特征.

用 EDS 对各试样表面及蚀坑内进行分析可以发现主要有 O、C、S、Fe、Cr、Ni、Br 等元素,说明腐蚀产物主要为 Fe、Cr、Ni 的氧化物及其硫化物,而且蚀坑内的 Br 含量明显比试样表面的 Br 含量高,见表 3.

## 2 失效原因与腐蚀机理讨论

间二甲苯经氧化生成对苯二甲酸,这是一个高温、高压、高酸度和高溴离子浓度的强腐蚀性反应系统.对苯二甲酸在水中的溶解度随温度升高而增大.在 280℃ 下的对苯二甲酸溶液呈还原性,对不锈钢有不大的腐蚀性,腐蚀率约 0.02 mm/a~0.07 mm/a<sup>[1]</sup>.在 PTA 氧化单元中,最常见的腐蚀类型有均匀腐蚀、点蚀和冲刷等.

**Fig. 2** Optical micrograph of failed components. (a) baffle plate of the third crystallizer; (b) baffle plate of stripper-distillation column; (c) component of solvent stripper

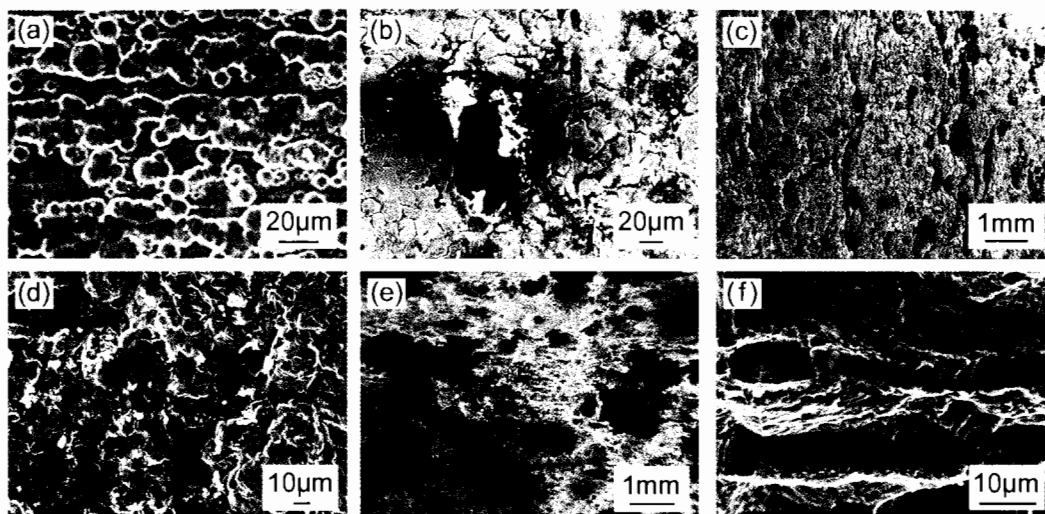


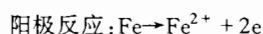
Fig.3 SEM micrograph of failed components. (a)component of mix pot;(b)baffle plate of the third crystallizer;(c)baffle plate of stripper-distillation column;(d)component of solvent stripper (e)、(f)component of solvent dehydration tower

Table 3 EDS analysis result of failed mix pot's component

elements	outside of pitting		inside of pitting	
	mass %	at. %	mass %	at. %
Al	0.24	0.49	0.49	0.98
Si	0.68	1.3	0.92	1.78
S	1.86	3.15	0.22	0.34
Cr	16.99	17.71	20.37	20.05
Mn	1.93	1.9	2.92	2.72
Fe	65.81	62.33	65.02	63.59
Ni	12.08	11.16	8.34	7.27
Br	0.16	0.08	0.56	0.34

### 2.1 不含 Br<sup>-</sup> 醋酸的均匀腐蚀

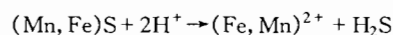
醋酸对铁及碳钢具有腐蚀作用,在较高的温度条件下,任何浓度的醋酸溶液,均对铸铁及碳钢产生剧烈的腐蚀作用,在高温时尤为剧烈.故在工业生产时,多数不选用铁及碳钢作为醋酸的生产及储存设备的材质.醋酸的腐蚀性与其浓度、温度、流速以及存在于醋酸中的杂质有关.纯醋酸溶液虽然有一定的腐蚀性,不过对含钼不锈钢的腐蚀并不严重.在低温醋酸溶液中,几乎所有的不锈钢均具有较好的耐腐蚀性能,特别是当醋酸溶液中含有少量氧化性物质时,耐腐蚀性能更为优异.但醋酸浓度增加,温度升高接近沸腾或沸腾时,特别是当醋酸溶液中含有还原性物质时,不锈钢的腐蚀变得加剧<sup>[3]</sup>.在PTA氧化单元中,醋酸浓度和温度都比较高,不锈钢在此环境中发生了均匀溶解腐蚀,其反应为:



### 2.2 Br<sup>-</sup> 引起的点蚀

点蚀是一种特殊的比较严重的局部腐蚀,相对于均匀腐蚀,具有更大的危害性,与阴极区比较,阳极区比较小.因此,在一定的条件下,设备会很快锈蚀穿透.在PTA氧化单元中,不锈钢的点蚀是最难解决的问题.奥氏体不锈钢的表面有一层氧化膜(Cr、Ni、Fe或Mo的氧化物),但这层薄膜会因为其周围环境的改变而发生变化,如卤离子(Br<sup>-</sup>和Cl<sup>-</sup>)、碱和流体的存在会使这层薄膜破坏.这层薄膜的破裂会产生电流,其中基体金属为阳极,腐蚀产生的卤化物为阴极,这时表现出来的小阳极、大阴极就是典型的点蚀特征.

Br<sup>-</sup>离子可以使不锈钢遭受点蚀.当溶液中含有溴离子时,尤其是在高温下,对设备具有强烈的腐蚀性,而四溴乙烷作为促进剂对PTA装置是必不可少的.Br<sup>-</sup>有着较强的活性,对腐蚀影响很大,它能强烈地吸附在钢表面,破坏钢表面钝化膜,使设备形成点蚀.在氧化单元物料中含Br<sup>-</sup>,侵蚀性很强,首先把钢表面的夹杂物,如MnS蚀去,使氧化膜破坏,产生大蚀孔.在蚀孔内Br<sup>-</sup>进一步浓缩,点蚀就会向深处发展.而且含溴醋酸不仅会产生点蚀,同时在醋酸环境下也加速了均匀腐蚀的发生,因而危害性很大.316L、317L钢的含Mn量为≤2.0%,且有S≤0.03%,在表面会形成MnS夹杂,夹杂处最易成为点蚀的起点.刘国强等人<sup>[4]</sup>用极化法对254SMO不锈钢点蚀行为研究发现点蚀萌生处有元素O、S和Si,点蚀形成处有元素O和Si,没有发现S元素,说明夹杂物主要是硫化物为点蚀的敏感部位.在点蚀的开始阶段,硫化物发生反应:



S以H<sub>2</sub>S的形式溶于溶液中,(Fe, Mn)<sup>2+</sup>也溶于溶液中,导致点蚀的产生.同时, H<sub>2</sub>S进行电离,生成H<sup>+</sup>,使溶液的pH值进一步降低,加速了材料基体的溶解,促进点蚀的形成.

点蚀一旦形成,金属在蚀孔的溶解就成为一种自催化过

程. 铁在蚀孔内溶解, 生成亚铁离子  $\text{Fe}^{2+}$ , 引起蚀孔内产生过量的正电荷, 结果使卤族离子 ( $\text{X}^-$ ) 迁移到蚀孔中以维持蚀孔内溶液的电中性. 因此, 蚀孔内会有高浓度的  $\text{FeX}_2$ .  $\text{FeX}_2$  水解产生高浓度  $\text{H}^+$  和  $\text{X}^-$ , pH 值也会随之降低,  $\text{X}^-$  和  $\text{H}^+$  能促进多数金属和合金的溶解, 且整个过程随时间而加速. 而溶解氧的阴极还原过程是在蚀孔附近的表面上进行的, 故这部分表面成为腐蚀电池的阴极区而不受腐蚀.

### 2.3 冲刷腐蚀和汽蚀

不锈钢在静止的含溴离子的醋酸介质中主要发生均匀腐蚀和点蚀. 而 PTA 生产装置体系中, 介质的出入口、近封头处壳体、折流板以及搅拌桨叶处于高速冲刷作用下, 流动的介质破坏了钢表面的锈层或腐蚀产物层, 从而使新基体露出表面, 又被腐蚀, 这种周而复始的冲刷作用加速了腐蚀, 因此冲刷作用加剧了腐蚀的发生. 多数情况下, 流速的增加, 到达金属表面的反应物质增加, 同时也使反应产物离开金属表面的速度增加, 金属的均匀腐蚀速率增加. 当流速继续增加时, 高流液体击穿了紧贴金属表面、几乎静止的边界层, 并对金属产生切应力. 这种切应力可以使保护膜或表面腐蚀产物开裂和剥落, 使腐蚀增加. 剥除掉腐蚀产物或保护膜还会使金属表面裸露出来, 从而使裸区与腐蚀产物区或膜区构成电偶腐蚀, 使裸区发生严重的腐蚀. 汽提塔蒸馏釜折流板和溶剂脱水塔内部件侧面均发现有很多腐蚀沟槽, 产生的腐蚀主要就是冲刷腐蚀, 由于汽液由下向上沿折流板缺口呈蛇形流动, 汽液通过折流板处时, 流动方向发生变化, 流速加快, 剧烈地冲刷折流板, 从而在折流板处冲刷腐蚀出沟槽, 此外, 汽、液中的部分气泡发生破裂也会产生一定的破坏作用, 前面提到的点蚀而产生的蚀坑也会使得流经此处的汽液流受阻, 局部产生湍流, 加快材料的腐蚀.

事实上, 在 PTA 氧化单元中并不是简单的只发生一种或两种类型的腐蚀, 冲刷腐蚀、点蚀、均匀腐蚀以及其他腐蚀类型往往是共同存在、交互作用、相互促进的, 增加了对设备的腐蚀破坏作用.

根据上述分析得出如下结论:

1. PTA 氧化设备 316L 钢化学成分符合 SUS 316L 的规定, 而 317L 钢的 C 和 Ni 含量稍偏高, C 含量偏高会增加不锈钢的点蚀敏感性. 两种材料的金相组织为正常孪晶奥氏体, 并含有一定量的点状夹杂物存在, 主要为  $\text{MnS}$ 、 $\text{TiN}$  以及 Al 和 Si 的氧化物.

2. 分析研究表明: 进料混合罐内部件、蒸馏釜和汽提塔及内部件在液面以下部分主要发生了均匀腐蚀和点蚀; 液面以上塔罐、折流板等部件主要发生了冲刷腐蚀和汽蚀.

3. 失效构件腐蚀产物膜主要为 Fe、Cr、Ni 的氧化物和硫化物, 产物膜有龟裂, 对基体的保护性较差.

4. PTA 氧化设备发生腐蚀失效是因为不锈钢在醋酸环境下发生了均匀的活性溶解腐蚀,  $\text{Br}^-$  引起的点蚀、流动的汽/液环境下的冲刷腐蚀和汽蚀以及他们之间的协同作用.

## 3 措施和建议

1. 材料升级. 300 系列不锈钢在纯醋酸中的使用温度通常低于  $135^\circ\text{C}$ . 在含溴醋酸中, 316L 的最高使用温度不应高于  $110^\circ\text{C}$ . 在有晶间腐蚀的部位, 应选用超低碳不锈钢. 在易发生点蚀和缝隙腐蚀的部位应选用含钼不锈钢, 但尽量选用 Mo 含量低的不锈钢, 以防 Mo 对产品产生不良影响. 在有应力腐蚀的部位, 应选用双相不锈钢. 同时为了保证产品质量, 在腐蚀性不强的场合下, 与工艺物料接触的部位 (如工艺水、精制物料系统) 通常选用 304/304L. 根据耐腐蚀性能的要求, 一般按 304、304L、316、316L、317、317L、SAF2205、904L、254SMo、钛材、镍基合金由低到高依次考虑.

2. 材料的改性和表面处理. 不锈钢表面施镀 Ni-P 合金技术已比较成熟, Ni-P 合金镀层的存在, 一方面可减缓设备的腐蚀, 另一方面即使镀层被破坏, 由于镀层电位比不锈钢要高, 因此还可作为阳极保护不锈钢设备本体. 另外, 不锈钢表面衬钛层亦不失为一个好方法. 对待已经腐蚀的设备, 表面喷涂的方法是值得推荐的一种修复方法, 采用超高速喷涂的方法, 在原有基材材质上喷涂相同的或级别更高的材质, 不仅可以修复已有的腐蚀缺陷, 防止腐蚀的继续发生和发展, 同时可以有有效的延长设备的使用寿命.

3. 改进和严格控制工艺. 在不影响生产的前提下, 改变折流板与壳壁、折流板之间的距离, 以减少汽液对折流板处的冲刷; 控制  $\text{Br}^-$ /金属的比例和操作温度. 温度对含溴醋酸腐蚀影响很大, 实际证明<sup>[5]</sup>, 常温下含  $\text{Br}^-$  醋酸溶液会使 316L 管子在几个月烂穿, 而  $100^\circ\text{C}$  以上的含  $\text{Br}^-$  醋酸腐蚀更为严重, 对不锈钢不仅产生严重点蚀, 而且显著加速均匀腐蚀. 随温度、 $\text{Br}^-$  浓度与醋酸浓度增大, 则设备所选材料级别也应越高, 对不锈钢则所含的 Mo 量也应越高.

## 参考文献:

- [1] 中国石油化工设备管理协会设备防腐专业组. 石油化工装置设备腐蚀与防护手册[M]. 北京: 中国石化出版社, 1996. 465.
- [2] 朱日彰, 杨德均, 沈卓身, 等. 金属腐蚀学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1989. 108.
- [3] 黄魁元. 醋酸的腐蚀特性及缓蚀剂[J]. 应用化工, 2001, 30(2): 1.
- [4] 刘国强, 朱自勇, 柯伟, 等. 不锈钢在含有溴离子的醋酸溶液中的腐蚀[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2001, 21(3): 167.
- [5] 余存焯. PTA 装置的选材、腐蚀与防护[J]. 石油化工腐蚀与防护, 2001, 18(1): 8.