

文章编号: 1000-7466(2009)增刊-0076-04

# 加工含酸、含硫原油常减压装置的腐蚀与对策

杨 欢, 康强利, 赵 敏, 崔轲龙, 马红杰

(中国石油 独山子石化公司研究院 防腐研究中心, 新疆 独山子 833600)

**摘要:** 通过对加工高硫和高酸值原油时常减压装置的腐蚀原因分析,提出了采取原油掺炼、设备合理选材、有针对性地调整“一脱三注”工艺参数以及逐渐完善腐蚀监测技术等有效控制常减压装置腐蚀的措施。

**关键词:** 常减压装置; 腐蚀; 监测

**中图分类号:** TE 986

**文献标志码:** B

## Corrosion in Sour and Acidic Crude Oil Refining of the Atmospheric and Vacuum Distillation Unit and Countermeasures

YANG Huan, KANG Qiang-li, ZHAO Min, CUI Ke-long, MA Hong-jie

(Research Institute of PetroChina Dushanzi Petrochemical Company, Dushanzi 833600, China)

**Abstract:** Through analyses of the corrosion mechanism in the process of sour crude oil and acidic crude oil refining, it was found out that though oil commixed, choosing rational steels, appropriating “One Removal Three Injection” and improving corrosion monitoring technology could control the corrosion of the atmospheric and vacuum distillation unit.

**Key words:** atmospheric and vacuum distillation unit; corrosion; monitoring

某石化公司近年来开始炼制以哈萨克斯坦原油(以下简称哈国原油)、0#原油为主的原油。其中哈国原油硫质量分数较高,而0#原油酸值(KOH的质量比)较高,相关数据见表1(表1中的数据为2008年3月的评价数据)。此外,哈国原油含盐量也较高,NaCl的质量浓度最高可达35 mg/L。因此,随着原油酸值和硫质量分数的升高,炼制原油质量劣化,炼油厂工艺设备腐蚀问题日趋严重,在炼油厂的所有工艺装置中,以常减压装置的腐蚀问题最为突出。因此,控制好常减压装置的腐蚀对保证炼油厂的正常安全生产具有十分重要的意义。

表1 几种原油的酸值及其硫质量分数

油品	酸值(KOH)/mg·g <sup>-1</sup>	硫质量分数/%
哈国原油	0.24	0.76
0#原油	0.73	0.07
混合原油	0.31	0.33
陆石原油	0.28	0.02

收稿日期: 2009-04-28

作者简介: 杨欢(1984-),男,湖北随州人,助理工程师,现从事腐蚀与防护研究工作。

## 1 腐蚀情况

加工含酸、含硫原油引起的腐蚀主要有低温H<sub>2</sub>S-HCl-H<sub>2</sub>O腐蚀、高温S腐蚀和环烷酸腐蚀。

低温H<sub>2</sub>S-HCl-H<sub>2</sub>O腐蚀主要发生在常压塔(上部5层塔盘、塔体及部分挥发线)、塔顶冷凝系统管线和设备以及减压塔部分挥发线和冷凝冷却系统设备。低温H<sub>2</sub>S-HCl-H<sub>2</sub>O腐蚀的危害主要是造成碳钢均匀减薄、坑蚀以及氯化物应力腐蚀开裂等。

对管束结垢严重的常顶汽油/原油换热器进行高压水冲洗后检查,发现大量大小不等的蚀坑群,垢下腐蚀特征明显,属于碳钢的均匀腐蚀,局部有腐蚀坑。对常顶馏出管线奥氏体不锈钢波纹管外部表面宏观检查发现有肉眼可见裂纹2处,最大的长度约350 mm,裂纹位于波峰与波面过渡处,为环向开裂裂纹,发现肉眼可见点蚀部位约40余处,是典型的

奥氏体不锈钢应力腐蚀开裂。

检查结果如下。

(1)常压塔顶第一个人孔部位塔壁及塔顶腐蚀严重,表面布满大量黑褐色锈层,厚度约 2 mm。塔盘上布满黑褐色浮锈。塔顶安全阀下管线(塔内露出部分)腐蚀严重,局部已穿孔,是比较严重的均匀腐蚀。

(2)减压塔顶第一个人孔部位塔壁及塔盘整体腐蚀轻微,塔壁粘附一层厚度大约 0.2 mm 的黄褐色浮锈,焊缝处无明显腐蚀。塔顶管线上粘附一层约 1 mm 厚的疏松状腐蚀产物,是明显的碳钢均匀腐蚀。

(3)减压塔底封头及筒体表面光洁,看不到腐蚀迹象,是典型的环烷酸腐蚀。

(4)常压塔底筒体环焊缝上部局部有黄褐色浮锈,环焊缝下部及塔底封头有黄褐色锈斑和黑褐色垢状物,筒体环焊缝附近局部有少量片状金属脱落层,并有少许点蚀坑,深度 0.5 mm 左右,是高温硫及环烷酸共同腐蚀结果。

高温 S、环烷酸腐蚀主要发生在加热炉炉管、加热炉炉管出口转油线管线、常压塔下部(减三线、减四线和渣油线)以及减压塔下部等高温部位。高温 S 腐蚀造成材料的均匀减薄,高温环烷酸腐蚀在管线、设备表面形成尖锐孔洞,在介质流速较高的区域有明显流线槽,对碳钢、低合金钢以及部分普通不锈钢设备能够形成连续性的腐蚀穿孔和破坏,最终酿成灾难性的事故。

## 2 腐蚀原因

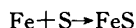
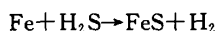
### 2.1 低温 $H_2S$ -HCl- $H_2O$ 腐蚀

在高温炼制原油的过程中,原油中的氯盐(如  $MgCl_2$  和  $CaCl_2$ )可水解形成 HCl。而  $H_2S$  则部分来源于油品本身,部分是在加热过程中非活性硫化物转化形成的。因此,在低温有水的情况下,HCl、 $H_2S$  和水就会形成湿  $H_2S$ -HCl- $H_2O$  腐蚀环境。在此环境下,HCl 与铁基体反应生成可溶的  $FeCl_2$ ,造成基体的均匀腐蚀, $H_2S$  与铁基体反应生成不溶的  $FeS$  产物膜,也造成基体的均匀腐蚀。同时,HCl 还会与不溶的  $FeS$  产物膜反应生成可溶的  $FeCl_2$ ,如此交叉反应可造成设备管道严重的均匀腐蚀。此外由于氯离子半径小,腐蚀性强,它能优先吸附在不锈钢钝化膜上,然后与钝化膜中的阳离子结合成可溶性氯化物,在不锈钢表面裸露的基底金属和原有缺陷点上形成小蚀坑,进而在应力和腐蚀介质的作用

下形成应力腐蚀裂纹。

### 2.2 高温 S 腐蚀

高温硫化物的腐蚀环境是指 240 ℃ 以上的重油部位硫、硫化氢和硫醇形成的腐蚀环境,高温硫对设备腐蚀从 240 ℃ 开始随温度升高而迅速加剧,到 480 ℃ 左右达到最高点,之后逐渐减弱,因此腐蚀发生的温度范围为 240~480 ℃。原油中的硫一部分以单质硫的形式存在,大部分则以各种有机硫化物的形式存在。依其对金属的化学作用,高温部位的硫腐蚀可分为活性硫和非活性硫腐蚀。活性硫化物的腐蚀主要是指如硫化氢、硫醇和单质硫的腐蚀,这些成分与金属发生化学反应<sup>[1]</sup>:



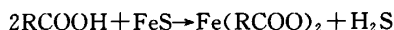
以上反应腐蚀介质与金属反应生成硫化亚铁腐蚀产物。

当原油加热到一定温度,非活性硫化物分解成一些活性的硫化物,与铁发生化学反应产生腐蚀。

高温硫腐蚀的特点是,开始时腐蚀速度大,经过一定时间后由于生成的  $FeS$  形成保护膜,腐蚀反应减慢。影响高温硫腐蚀的主要因素有温度、介质流速、材质以及环烷酸含量等。

### 2.3 高温环烷酸腐蚀

环烷酸是石油中有机酸的总称,在常温下环烷酸是优良的表面活性剂,环烷酸在低温时腐蚀不强,一旦沸腾特别是在高温无水环境中腐蚀最强。其反应式如下<sup>[1~3]</sup>:



由于  $Fe(RCOO)_2$  是一种油溶性腐蚀产物,不易在金属表面形成保护膜,因此环烷酸腐蚀的金属表面清洁、光滑无垢。另外,由于高温硫腐蚀形成的  $FeS$  保护膜同环烷酸反应而失去保护作用,从而使设备腐蚀加剧。

环烷酸腐蚀的特点,当油品温度在 270~280 ℃ 和 350~400 ℃ 时腐蚀速度最大,腐蚀部位有孔洞,介质高流速区具有明显的沟槽。影响环烷酸腐蚀的主要因素是原油的温度、流速、原油的酸值和硫质量浓度等。

## 3 防腐对策

### 3.1 原油掺炼

由于近年来炼制的 0<sup>#</sup> 原油和哈国原油分别达

到含酸原油、含硫原油水平,如果单独炼制必然会加剧装置的腐蚀,因此为了保证常减压装置的长周期安全运行,可将哈国原油、0<sup>#</sup>原油与低硫低酸的原油混合后炼制。表2是某石化公司将哈国原油、0<sup>#</sup>原油与低硫低酸的原油以不同比例掺炼后的酸值、硫质量浓度。由表2可见,掺炼后有效地降低了原油的酸值、硫质量浓度,使掺炼原油达到了低硫、低酸原油标准,可有效地降低设备的腐蚀。

表 2 掺炼原油脱前酸值、硫质量分数

掺炼比	脱后酸值 (KOH)/mg·g <sup>-1</sup>	脱后硫质量浓度 /mg·L <sup>-1</sup>
0 <sup>#</sup> 原油 30%,混合原油 70%	0.31	1 800.97
哈国原油 60%,0 <sup>#</sup> 原油 40%	0.38	1 813.65

### 3.2 逐渐完善腐蚀监检测技术

腐蚀监测是防腐蚀工作的重要环节之一。因此,做好设备的日常腐蚀监测工作,掌握装置的腐蚀

现状,建立和积累可靠的设备、管道的腐蚀档案资料,跟踪监测工艺防腐措施的调整,保证防腐蚀措施的及时性和有效性等,对于设备腐蚀防护具有十分重要的意义。

传统的腐蚀监测技术有原料油腐蚀性监测、冷凝水监测、侧线油品监测、旁路釜在线挂片监测、定期测厚监测、定期塔器腐蚀监测等,这些腐蚀监测技术都各有特点。为提高防腐监测能力,应对加工含酸、含硫原油出现的腐蚀问题,在以上已有的腐蚀监测手段基础上,在常减压装置安装了在线腐蚀监测系统,该系统通过安装在主要腐蚀部位的电感探针和 pH 探针进行监测,由现场监控仪采集腐蚀信号和 pH 值信号,在线监测的数据通过远程数据电缆传输到主机中存储,计算机软件系统自动给出监测结果,绘制相应的曲线并上传到局域网,相关技术人员可根据各自的权限浏览监测结果。

表 3 监测探针的安装部位及其相应的功能

位置	监测介质	探针类型	探针材质	监测目的
常压塔顶馏出线	常顶油气	低温电感探针	20 <sup>#</sup>	监测常压塔顶低温腐蚀
减压塔顶馏出线	减顶油气	低温电感探针	20 <sup>#</sup>	监测减压塔顶低温腐蚀
减三线	润滑油、加氢裂化原料	高温电感探针	20 <sup>#</sup>	监测减三线的高温腐蚀
减四线	润滑油、加氢裂化原料	高温电感探针	20 <sup>#</sup>	监测减四线的高温腐蚀
渣油线	减压渣油	高温电感探针	20 <sup>#</sup>	监测渣油线的高温腐蚀
拔头油	拔头油	高温电感探针	20 <sup>#</sup>	监测拔头油线的高温腐蚀
常压塔顶冷凝罐	常压塔顶冷凝液	pH 探针		监测常压塔顶回流罐 pH 值
减压塔顶冷凝罐	减压塔顶冷凝液	pH 探针		监测减压塔顶冷凝罐 pH 值

表3是在线监测探针的类型、探针材质、安装部位、监测介质以及监测目的。由表3可以看出,常减压装置主要易腐蚀位都设有监测点,在减三线、减四线、拔头油线、渣油线安装高温电感探针,用以监测常减压装置的高温硫和环烷酸腐蚀。在常压塔顶馏出线、减压塔顶馏出线安装低温电感探针,监测低温 H<sub>2</sub>S-HCl-H<sub>2</sub>O 腐蚀。同时在常压塔、减压塔顶冷凝罐设置 pH 探针,监测塔顶冷凝水的 pH 值,从而能够对塔顶注剂效果进行监控,以便对工艺防腐效果进行跟踪评价。

### 3.3 调整“一脱三注”工艺

“一脱三注”是蒸馏装置主要的工艺防腐措施,包括原油脱盐脱水、注缓蚀剂、注中和剂、注水。注水的目的是控制和调节塔顶馏出系统的露点腐蚀部位,使腐蚀部位前移,如挥发线注水可使冷凝冷却器的露点外移而保护它。注中和剂的目的是中和常减压塔顶馏出系统的 H<sub>2</sub>S 和 HCl,生成腐蚀性较小的盐类,同时调节塔顶馏出线的 pH 值,将其控制在 7~9。缓释剂是表面活性剂,其分子内部均含有硫、

氮、氧等强极性基团,其强极性基团吸附在金属基体上,另一端烃类基团在金属基体与介质之间形成一道屏障,注缓释剂的目的就是利用这道屏障保护金属基体不被腐蚀。

(1)破乳剂和缓蚀剂 针对加工油品的具体情况,利用实验室内大量试验进行了破乳剂和缓蚀剂的筛选评定工艺防腐措施研究工作,采用失重法和电化学法分别进行了缓蚀剂筛选,推荐 EC1020、BH913、KG9302B 这 3 种缓蚀剂作为工业试验备选药剂。利用静态电脱盐 and 全分析试验方法,筛选并确定出破乳剂 SH992、GT922 及其最优的电脱盐工艺条件。利用动态电脱盐装置进行实验室内验证,脱盐效果良好。采用 SH992、GT922 破乳剂和 EC1020、KG9302B 缓蚀剂在常减压装置进行工业放大试验。

(2)注水 塔顶系统的注水由以前的单塔气体水改注无盐水,同时将注水量提高到 7~8 t/h。

(3)调整效果图 1 可以看出,常压塔顶低温部位和减压塔顶低温部位冷凝水中铁离子质量浓度均控

制在 2 mg/L 以内,在控制指标 3 mg/L 以下。图 2 是经优化的电脱盐工艺处理后的盐质量浓度变化情况,由图 2 发现,脱盐后的盐质量浓度在 2 mg/L 上下波动,最大不超过 3 mg/L;根据常压塔顶、减压塔顶在线电感探针(探针材质为 20 钢)监测的腐蚀曲线数据,常顶腐蚀速率 0.054 mm/a,减顶的腐蚀速率在 0.043 mm/a,腐蚀速率较小。另据常压塔顶汽油回流罐、减压塔顶凝缩油罐在线 pH 探针检测到的 pH 值,常压塔顶汽油回流罐 pH 值控制在 7.3~8.4,减压塔顶凝缩油罐 pH 值控制在 6.7~7.1 左右,整体控制较平稳。

可见针对加工含酸原油、含硫原油采取的工艺措施能够有效控制常减压装置塔顶系统的低温  $H_2S-HCl-H_2O$  腐蚀。

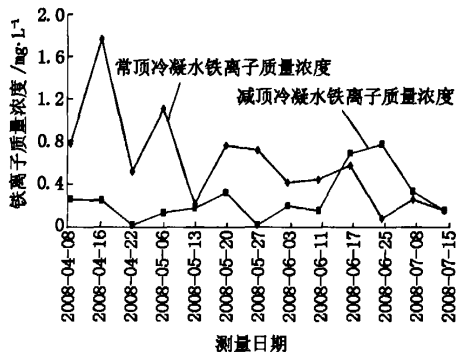


图1 常压塔顶冷凝水及减顶铁离子质量浓度变化

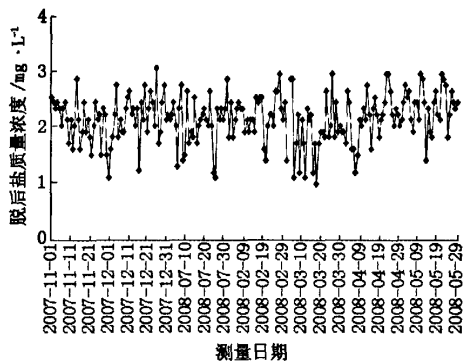


图2 电脱盐处理后盐质量浓度变化

### 3.4 设备选材

对于高温硫及环烷酸腐蚀,主要通过采用合适的材料达到控制腐蚀的目的。

对于蒸馏装置的高温(温度不小于 240 ℃)硫化物腐蚀部位,采用  $w(Cr) \geq 5\%$  以上的合金钢材料,能有效地减缓硫腐蚀,但是含铬钢不耐环烷酸腐蚀,耐环烷酸腐蚀必须用奥氏体不锈钢,建议低流速工况用 304、304L、321 或 347,高流速工况用含钼

316 或 317 奥氏体不锈钢。所有塔内构件建议选用 18-8 不锈钢。转油线选用 20g+18-8 不锈钢复合板、316 或 317 奥氏体不锈钢。管程介质为渣油、壳程介质为原油的换热器,壳体及管箱材质建议用碳钢+0Cr13AL,接管材质建议用 0Cr18Ni10Ti 或者 Cr5Mo。塔底泵材料、壳体及叶轮材料建议用 ZG1Cr13Ni,壳体密封环用 ZG1Cr13Mn,叶轮密封环用 3Cr13(淬硬)。炉管材质升级,建议常压转油线弯管部位及减压转油线与减压炉出口管连接处附近全部用 18-8 不锈钢,辐射管用 Cr5Mo 或 Cr9Mo,对流管用碳钢,出口管用 18-8 不锈钢。

### 3.5 安装

对于处于环烷酸腐蚀环境的设备和管线,在设计时应尽可能避免形成高流速、旋涡和冲击的结构。安装时应将焊缝处磨平,防止产生涡流,尽可能减少环烷酸的冲刷腐蚀。

对于处于有应力腐蚀趋势的碳钢设备和管线,合理地进行焊缝热处理是行之有效的防腐措施。进行适当的消应力退火热处理,控制焊缝及热影响区材料的表面硬度小于 22HRC,能有效控制应力腐蚀。

## 4 结论

(1)加工含硫原油、含酸原油过程中,由于原油含硫量、酸值以及含盐量较高,会加重常减压装置的腐蚀趋势。腐蚀主要是低温  $H_2S-HCl-H_2O$  腐蚀、高温硫腐蚀及环烷酸腐蚀。

(2)通过完善腐蚀监测技术,对各种监测数据的综合分析,能够掌握装置腐蚀现状,同时能够指导防腐措施的改进与调整,保证防腐措施的适用性。

(3)对高温硫腐蚀、环烷酸腐蚀,应在设备选材时充分考虑介质温度、流速以及各类材质的实际应用情况,合理选材。

(4)对加工油品产生的低温  $H_2S-HCl-H_2O$  腐蚀,通过不同品质原油的合理掺炼,选择合适的破乳剂、缓释剂及其最佳组合,选择最佳电脱盐工艺及改注无盐水等措施,可取得显著的腐蚀控制效果。

### 参考文献:

- [1] 孙家孔. 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,1996:64-100.
- [2] 郭志军,陈东风,李亚军,等. 油气田高  $H_2S$ 、 $CO_2$  和  $Cl^-$  环境下压力容器腐蚀机理研究进展[J]. 石油化工设备,2008,37(5):53-58.
- [3] 姚 艾. 石油化工设备在硫化氢环境中的腐蚀与防护[J]. 石油化工设备,2008,37(5):96-97.

(杜编)