

原油在常减压装置的硫分布及加工工艺设备防腐措施

杨智勇

(中国石油化工股份有限公司茂名分公司, 广东 茂名 525000)

摘要: 针对目前高硫等劣质原油在炼厂加工所占比例越来越大的趋势,介绍了原油中硫的分布规律及其危害性,含硫原油的腐蚀机理及影响硫腐蚀的各种因素。阐述近年来高硫原油的加工方法及防护措施,着重介绍了茂名分公司作为高硫原油加工基地常减压装置加工高硫原油的经验,并提出了炼厂加工高硫原油的防腐措施和建议。
关键词: 原油; 常减压装置; 硫分布; 防腐; 措施

中图分类号: TQ 050.9; TH 142

文献标识码: A

文章编号: 1009-3281(2011)05-0064-08

Influence of Sulfa in Raw Oil to Process Equipment and Anticorrosion Measures

YANG Zhi-yong

(Maoming Branch, China Petrochemical Holding Co., Ltd, Maoming 525000, China)

Abstract: It has become trend that high sulfa content raw oil occupies more and more shares in oil refinery. In this article, the corrosion mechanism of sulfa contented oil and affects influencing sulfa corrosion were introduced. The refining methods for high sulfa content oil and protection measures for the corrosion were also described. Emphatically, the experiences from processing high sulfa content oil in atmospheric and vacuum plant in Maoming were introduced. At the same times, the anticorrosion measures and proposals for processing high sulfa content oil in refineries were presented.

Keywords: raw oil; atmospheric and vacuum plan; sulfa content; anticorrosion; measure

机械、汽车、交通运输和能源等行业的突飞猛进,带动了石油化工工业的大力发展。我国的原油加工能力也不断提高,从1985年为 1.06×10^8 t, 2000年的 2.76×10^8 t, 2005年的 3.25×10^8 t, 猛增到2009年的 4.77×10^8 t。随着原油的大量开采利用,劣质原油的所占比例也越来越大,其密度、粘度及含硫也随之增大。茂名分公司地处沿海,以加工进口原油为主,加工的原油含硫值逐年增加,比重也逐年加大,其中2000年加工原油平均含硫为1.37%,平均APIO为33.78, 2008年加原油平均含硫为1.62%,平均APIO为29.6。硫存在于所有原油中,通常小于0.5%称为低硫原油,介于0.5%~1.5%称为含硫原油,大于1.5%称为高硫原油^[1]。由于含硫原油在加工过程中会对生产设备造成较大的腐蚀,对设备等级要求高,因此造成许多炼厂无法适应高硫等劣质原油的加工,高硫等劣质原油价格也相对其他低硫原油低。在原油采购成本占总成本

90%的情况下,企业适当采购高硫等劣质原油对经济效益具有较大的贡献,因此,企业如何进行高硫等劣质原油的加工就显得十分重要。

1 原油中的硫分布规律及危害性

原油中的硫含量变化范围为0.05%~14%,但大部分原油的硫含量都低于4%,硫分布在原油所有的馏分中,石脑油的硫含量最低,渣油的硫含量最高。随着原油馏分沸点的增加,硫含量也呈倍数递增的趋势,而随着相对分子质量的增大,原有馏分中每个分子中硫原子的平均数随沸点的升高迅速增大^[2-3]。典型含硫原油的总硫分布见表1。

原油中的硫化物随着在常减压蒸馏的馏分切割,以各种形态分布到瓦斯气、石脑油、煤油、柴油、

收稿日期: 2011-04-11

作者简介: 杨智勇(1979—),男,贵州省余庆人,工程师。从事设备管理工作。

蜡油和渣油中,会使一、二次加工装置的各个部位产生不同程度的腐蚀。其中瓦斯、液态烃中富含 HSS 气体,在常减压装置初常减压塔顶低温部位产生低温 $\text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{H}_2\text{S} + \text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$ 腐蚀,在 230 ℃ 以上的柴油、蜡油、渣油组分中有大量硫及硫的化合物,如单质硫、硫醇、硫醚、二硫醚、 H_2S 等,形成高温硫腐蚀环境,对设备产生严重的均匀腐蚀。

原油中的硫化物在常减压装置的危害表现在:原油的馏分越重,含硫越高,但腐蚀性不一定越大,看具体介质环境。突出腐蚀部位是:温度越高,腐蚀速率越大。高温下碳钢腐蚀速率较大。管内介质流速越大,腐蚀越严重。弯头、大小头、三通、设备进出

口接管等易产生湍流、涡流部位,腐蚀速率高。常减压装置减三、减四、减五二次换热之前的设备管线,常减压转油线,腐蚀速率高。

由表 1 可知,原油中的硫化物主要分布在重质馏分油中,常压渣油的硫含量占原油的 90% 左右,其中减压馏分油(VGO)约占 20% ~ 40%,减压渣油的硫占原油的 50% 以上。高硫值原油的硫性物质主要分布在柴油、蜡油及渣油馏分中,并以渣油硫值达到最高。因此,用高硫值原油生产的柴油组分、减压蜡油组分和减压渣油组分的硫值都较高,从而影响产品的质量。

表 1 典型高硫原油各馏分硫分布 %

编号	原油名称	原油 含硫	汽油		煤油		柴油		蜡油		减渣	
			含硫	分布	含硫	分布	含硫	分布	含硫	分布	含硫	分布
1	伊朗轻油	1.48	0.06	0.6	0.17	2.1	1.18	15.5	1.62	16.9	3.02	65.4
2	伊朗重油	1.88	0.09	0.7	0.32	3.1	1.44	9.4	1.87	13.5	3.51	73.9
3	阿曼原油	1.18	0.03	0.3	0.11	1.4	0.48	8.7	1.10	20.1	2.55	69.5
4	伊拉克油	1.95	0.02	0.2	0.41	4.4	1.12	7.6	2.42	38.2	4.56	49.6
5	卡塔尔油	1.42	0.05	0.8	0.31	3.7	1.24	10.3	2.09	33.8	3.09	51.4
6	沙特轻油	1.92	0.04	0.4	0.43	3.9	1.21	7.6	2.48	44.5	4.12	43.6
7	沙特中油	2.59	0.03	0.3	0.63	3.6	1.51	6.2	3.01	36.6	5.51	53.3
8	沙特重油	2.94	0.03	0.2	0.54	2.4	1.48	4.9	2.85	32.1	6.03	60.4
9	科威特油	2.52	0.06	0.4	0.81	4.3	1.93	8.1	3.27	41.5	5.24	45.7

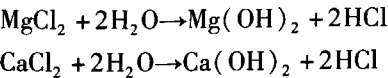
注:表中硫分布指占原油总硫含量的质量分数。

2 常减压装置腐蚀机理^[4-6]

长期以来,常减压装置的防腐蚀一直是防腐技术人员认真研究的课题,应该说常减压装置主要的腐蚀部位、机理及可行的防腐措施是比较清楚的。

2.1 低温 H_2S - HCl - H_2O 腐蚀

原油都含有不同数量的盐和水,除少数原油含有结晶盐以外,绝大多数原油中的盐分都溶解在水里形成盐水。盐的主要成分是 NaCl 、 MgCl_2 、 CaCl_2 ,其中 NaCl 约占 75%, MgCl_2 约占 15%, CaCl_2 约占 10%,在原油加工时 MgCl_2 和 CaCl_2 受热水解生成强烈的腐蚀介质 HCl ,其反应如下:



通常情况下, NaCl 是不水解的,但是当原油中含有环烷酸和某些金属元素时, NaCl 在 300 ℃ 以前就开始水解,生成 HCl 。同时存在于原油中的有机氯化物经加热分解也生成了 HCl 。原油含盐量与 HCl 生成量的关系见图 1。

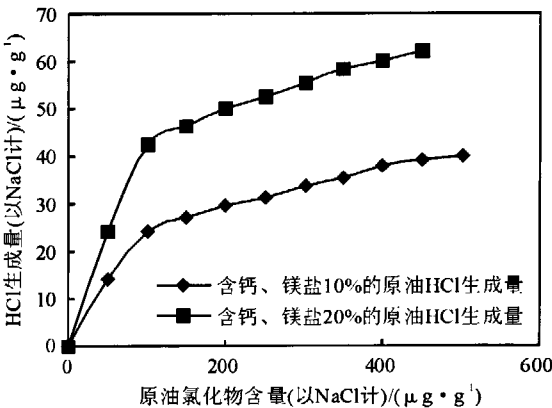
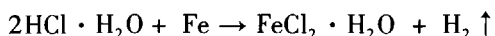


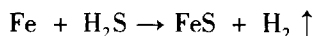
图 1 氯化氢生成量与原油含盐量之间的关系

原油加热进行蒸馏时,生成的 HCl 和 H_2S 随同轻组分一同挥发,在没有液态水时(气相状态),它们对设备腐蚀很轻,或基本无腐蚀(如常压塔顶部封头及常顶馏出线汽相部位)。但在冷凝区出现液体水以后便形成腐蚀性很强的 HCl - H_2S - H_2O 体系。其腐蚀过程可用下列反应表示:

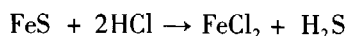
$$2\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{HCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$$



在没有水和氯化氢存在时, H_2S 与铁反应, 生成的硫化铁保护膜附着在钢铁表面。



但有 HCl 存在时, 则发生下列反应, 破坏了 FeS 保护膜。



生成的 FeCl_2 是溶解于水的, 可被水冲走。失去保护膜的金属再次被 H_2S 和 HCl 腐蚀生成 FeS 和 FeCl_2 , 而 FeS 又再次被 HCl 分解失去防护作用, 如此反复循环, 大大促进了金属的腐蚀。这表示 HCl 和 H_2S 相互促进形成一个循环腐蚀。

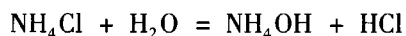
$\text{HCl-H}_2\text{S-H}_2\text{O}$ 体系腐蚀的典型部位是常减压装置的初馏塔和常压塔顶部(顶部五层塔盘及其上部)及塔顶冷凝冷却系统。

一般汽相部位腐蚀轻微, 液相部位腐蚀严重, 特别是在汽液相转变部位, 即露点部位最为严重。

腐蚀形态主要为均匀腐蚀和坑蚀, 对 $1\text{Cr}18\text{Ni}9\text{Ti}$ 钢则可能发生氯化物应力腐蚀开裂。

对 $\text{HCl-H}_2\text{S-H}_2\text{O}$ 的防腐以工艺防腐为主, 材料防腐为辅。工艺防腐采用“一脱三注”, 即电脱盐、注缓蚀剂、注氨(中和剂)和注水。

塔顶注氨(中和剂)的目的是中和馏出物中仍还残存的 HCl , 并调节系统中冷凝水的 pH 值。但注氨后在水露点以上生成的 NH_4Cl 结晶不溶于烃类, 容易结垢、沉淀和堵塞设备。当有 H_2S 存在时, 又发生如下反应:



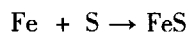
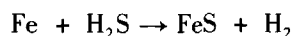
二次放出 HCl , 造成 HCl 的连续腐蚀。另外, 氨比水易挥发, 在高浓度 HCl 的水汽初凝区中, 氨基本处于气相。因此氨对水汽初凝区中的 HCl 的中和效率很低。同时, 塔顶注氨难以准确控制冷凝水的 pH 值。由于注氨有以上的一些不足, 因此, 国外有采用油溶性的有机胺来代替氨。但有机氨所带来的问题是, 有机胺在油相, 而腐蚀性介质在水相, 中和时必须经过相交换, 因而也使冷凝区得不到有效保护。

目前认为, 将注氨和注水相结合是一个不错的方法。一方面水的注入使 HCl 被稀释, 提高了 pH 值, 减缓腐蚀。另一方面, 增大水量也就增大了 NH_4Cl 的溶解量, 避免了因 NH_4Cl 沉积而造成的垢下腐蚀。

2.2 高温硫腐蚀

原油中的硫, 一部分作为单体存在, 大部分则与烃类结合以不同类型的有机硫化物的形式存在的。

硫化氢的发生量除与原油中活性硫含量有关外, 还随温度的不同而发生变化。其硫化的反应式为:



生成的 FeS 膜具有防止进一步腐蚀的作用, 但有酸存在时(HCl 和环烷酸), 酸和 FeS 反应破坏了保护膜, 使腐蚀进一步发生, 强化了硫化物的腐蚀。

2.3 硫酸露点腐蚀

加热炉以含硫重油或瓦斯为燃料, 硫燃烧后全部生成 SO_2 , 大约有 1% ~ 2% 的 SO_2 受烟灰和金属氧化物等的作用, 生成 SO_3 。温度较低时, 遇过冷的金属壁, SO_2 、 SO_3 便与水形成亚硫酸、硫酸, 引起设备的腐蚀。

3 常减压装置加工高硫原油的防腐措施^[7-11]

常减压装置加工高硫原油, 要根据使用经验和实验数据、曲线, 选择耐高温硫腐蚀的合金钢, 对装置部分设备管线进行材质升级。加强腐蚀状态监测, 开展定点测厚、抽样监控、安装高温腐蚀探针等腐蚀状态监测工作, 掌握设备腐蚀状态, 做到心中有数。加强施工管理, 杜绝用错材质现象。对现有设备管线开展材质鉴定, 尽快消除材质不符的部位。对高温硫腐蚀的机理进行更深入的研究, 建立各种高含硫原油及相应的石油馏分的腐蚀数据库, 为设计选材和设备的使用、维护管理提供更科学的依据^[7-8]。

茂名分公司目前共有四套常减压装置, 其中一号常减压装置是最早建设的, 是一套燃料油型装置, 主要加工含酸原油为主; 二号常减压装置是润滑油型装置, 主要为生产润滑油原料设计, 主要加工低硫原油为主; 三号、四号常减压装置是专门针对加工进口轻质原油设计的, 主要加工高硫原油为主, 四号常减压装置处理能力最大, 年处理能力超过 5×10^6 t。下面主要以四号常减压装置为例阐述茂名分公司加工高硫原油的防腐经验。

3.1 茂名分公司加工的高硫原油主要性质

茂名分公司加工的原油种类繁多, 截至目前已达 119 种, 近年来公司经常加工的原油性质见表 2。

从表 2 可知, 茂名分公司加工的含硫最高的原油的是索鲁士原油, 含硫达到 3.22%; 加工的含硫原油除了阿曼外, 其余一般都是低酸高硫原油。加工这些原油时因为含硫较高, 对设备腐蚀较为严重, 也影响了产品的质量。

表 2 茂名分公司近年来经常加工原油的主要性质

原油名称	密度/ ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	粘度/ ($\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	含盐 (NaCl)/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	含水, %	含硫, %	酸值 (KOH)/ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	K 值	APIO
润洲	0.842	8.34	60	<0.025	0.11	0.22	12.4	35.7
西江	0.889	31.32	9.3	0.14	0.09	0.42	12.05	26.9
阿曼	0.861	10.26	14	0	1.18	0.47	12.2	32.2
伊轻	0.854	4.79	16.5	0	1.48	0.16	12	34
伊重	0.873	7.65	25.2	0	1.88	0.14	11.8	30.0
索鲁士	0.938	118.6	75.8	0.45	3.22	0.24	11.8	18.8
沙轻	0.853	4.29	10.8	0	1.92	0.08	11.9	33.7
沙中	0.867	8.99	9.49	0	2.59	0.26	12	31.1
沙重	0.885	13.42	11.6	0	2.94	0.25	11.8	27.7
达混	0.899	196.8	34.5	0.72	0.23	3.62	12.3	25.3
阿尔巴克拉	0.919	83.22	116.9	0.5	0.47	2.56	11.8	21.9
容卡多	0.942	102.4	87.8	0.24	0.73	2.32	11.52	18.2
达连	0.911	25.46	7.6	<0.025	0.53	1.64	11.7	23.2
斯泰拜若	0.904	9.41	9.38	<0.025	0.12	0.63	11.0	24.4

注:表中数据采自原油评价报告数据。

3.2 茂名分公司加工高硫原油存在的主要问题

四号常减压装置是茂名分公司处理能力最大的一次加工装置,以加工进口高硫原油为主,从 2001 年 12 月大修后运行至 2005 年 3 月份,进行装置大修,期间进行了腐蚀调查。

3.2.1 冷换设备腐蚀

四号常减压装置使用冷换设备共 120 台,装置设计时针对不同的工况选用不同的材质做管束来提高防腐效果,经统计,1998 年投产至本次大修,因腐蚀更换的冷换设备大约有 87 台,其中主要腐蚀更换的为塔顶挥发线系统用冷却器,期间试用过 10# 镀搪瓷管材质,效果不理想。大修前采用 0Cr18Ni9Ti 材料作管束的有 40 台,其中在温度接近或大于 300 ℃ 的部位换热器有 9 台,冷却器有 31 台,采用 08Cr2AlMo 材料作管束的冷却器有 7 台,用 12CrAlMoV 材料作管束的冷却器有一台。大修对 113 台冷换设备进行的抽芯,经检查认为 23 台冷换设备腐蚀情况比较严重,其中管束进行材质升级或防腐处理的有 8 台,换新管束的有 5 台。

3.2.1.1 换热器的腐蚀情况

大修检查发现 E115/3AB、E113/4、E114/2、E114/4、E106 和 E116 腐蚀比较严重,其中 E115/3AB 管束在抽芯后发生硫化铁自燃。说明该设备在使用期间受腐蚀生成了大量的硫化亚铁,与未受腐蚀的螺纹管表面对比情况见图 2 和图 3。

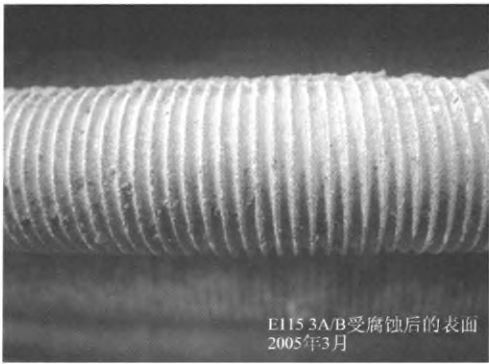


图 2 E115/3AB 螺纹管受腐蚀后外表面

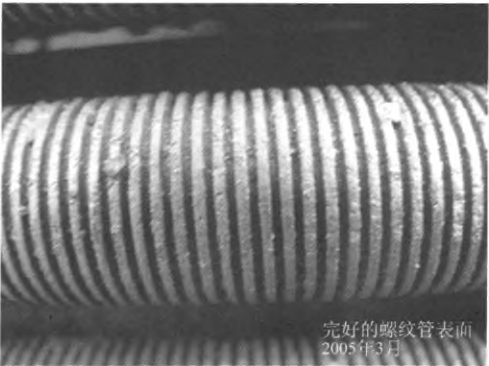


图 3 未受腐蚀的螺纹管外表面

3.2.1.2 冷却器的腐蚀情况

装置共有水冷器 48 台左右,其中初顶和减顶各 8 台,减顶三级共 15 台,侧线、轻烃回收等水冷器 17 台,大修所有水冷器均抽芯检修、清洗或更换。初顶

水冷器和减顶水冷器管束和封头内积垢比较严重,许多水冷器管口被垢物或杂物堵塞,并且有严重的垢下腐蚀,具体情况见图 4 和图 5。

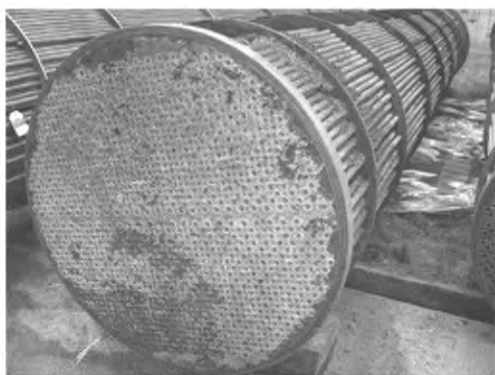


图 4 初顶冷凝器

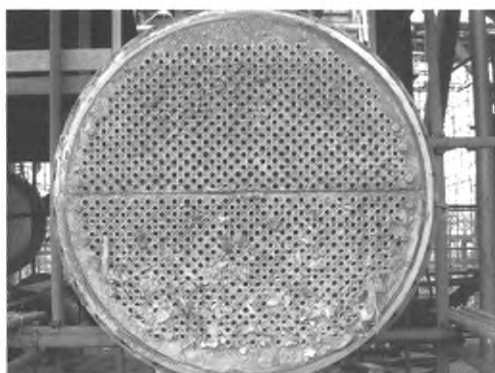


图 5 常顶冷凝器

经检查两台双相钢管束水冷器使用效果尚好,其中 1 台有 2 根管子出现象 18-8 管子在该部位的腐蚀外观,经设备中心现场光谱检查该 2 根管子的 Cr、Ni 含量与其他管子相近;定距管使用了 18-8 管子;折流板为双相钢,但同样出现象 18-8 材料在该部位的腐蚀外观。检修更换了 6 台管束,其中碳钢 2 台,碳钢 NI-P 镀 2 台,不锈钢管子修复 2 台。大修后初顶冷凝器和常顶冷凝器使用材质为:L101CG、L102GH 为旧碳钢管束,L102AC 使用双相钢管束,L101A、L102E 使用碳钢 NI-P 管束,L102BD 使用新碳钢管束,L101BDEFH 和 L102F 使用原不锈钢管束。减顶一级水冷器为 2004 年抢修时更换的管束,整体较干净,基本没有垢物,可见金属本色,部分有少许杂物;二、三级水冷器有少许垢物和杂物,未见有明显的腐蚀现象。减顶一级水冷器腐蚀情况见图 6。

侧线水冷器和轻烃回收水冷器腐蚀也较严重。初常顶油气冷却器 L115 管束焊口脱焊等。管束腐蚀、更换情况为:常一线油冷却器 L104 不锈钢管束焊口脱焊,使用旧不锈钢修复管束;减二线油冷却器

L105 碳钢管束内壁腐蚀严重,使用旧不锈钢修复管束;常三线油冷却器 L106 碳钢管束外壁坑蚀严重,使用不锈钢修复管束;减二线油冷却器 L109 碳钢管束外壁坑蚀严重,使用旧不锈钢修复管束;汽包污水冷却器 L113 碳钢管束内壁腐蚀严重,使用碳钢管束;电脱盐排水冷却器 L114 碳钢管束外壁坑蚀严重,使用碳钢管束;初常顶油气冷却器 L115 不锈钢管束焊口脱焊,使用旧不锈钢修复管束。初常顶油气冷却器腐蚀情况见图 7。

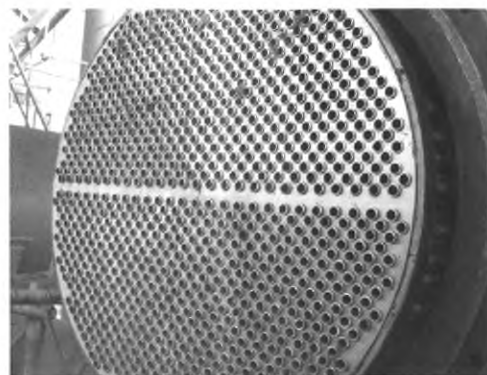


图 6 减顶一级冷凝器

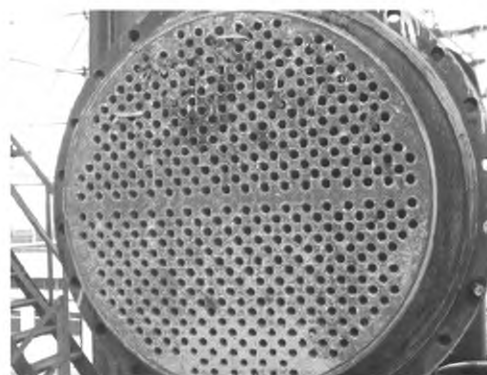


图 7 初常顶油气冷却器

3.2.1.3 水冷器结垢和腐蚀原因

水冷器结垢严重主要有两方面原因:第一,用水装置泄漏较多,并且有时是渣油等重质馏分泄漏,泄漏物质附着于管线或水冷设备的封头和管束,造成细菌大量繁殖,粘泥增加。第二,初顶水冷器和减顶水冷器介质温度在 100 ℃ 左右,温度偏高,若循环水流速较慢,造成部分药剂分解和粘泥沉积,从而造成设备的垢下腐蚀。

水冷设备的腐蚀主要是由物料侧严重腐蚀造成的,主要因素是原油中的盐类(特别是氯化钙、氯化镁等介质)水解生成 HCl 引起的,腐蚀类型为低温 $\text{HCl} + \text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O}$ 型腐蚀。当“一脱三注”处理效果欠佳或注入量达不到要求时,物料中的 H_2S 和 HCl

就会对管束造成严重的腐蚀。

3.2.1.4 水冷器结垢和防腐处理的建议

加强巡检,发现设备泄漏及时切出处理,避免或减少泄漏对循环水的冲击。严格执行工业水管理规定,保证水冷器中水的流速不低于 0.5 m/s,减少垢物沉积和水处理药剂的分解。使用氯化物脱除剂,在原油预处理过程中,将其中的氯化物脱除,可以大大降低塔顶构件和三顶水冷器的腐蚀。根据原油性质的不同,选择适宜的破乳脱盐剂,使脱盐效果达到最佳。

3.2.2 塔器

四号常减压装置针对高硫腐蚀问题,在设备选材时已考虑高硫防腐蚀,对主要的塔在其易腐蚀部位及内构件选用了耐腐蚀材料,具体情况见表 3。

表 3 四号常减压装置塔的主要选材

塔名称	部位及材质
初馏塔	筒体:Q345R; 顶头盖:Q345R + 0Cr13; 塔盘:0Cr13; 主支梁:碳钢。
常压塔	筒体:20R + 0Cr13; 塔盘、主支梁:0Cr18Ni9Ti。
常压汽提塔	筒体:20R + 0Cr13; 塔盘、主支梁:0Cr18Ni9Ti。
减压塔	筒体:20R + 0Cr13; 塔盘:0Cr18Ni9Ti; 主支梁:1Cr18Ni9Ti; 填料:减二中、减三段 316L, 其余 SUS405。
减压汽提塔	筒体:20R + 0Cr13; 塔盘:0Cr18Ni9。

装置投产至今,总体上看塔内部受腐蚀情况不严重,主要腐蚀发生在常压塔顶的不锈钢构件因氯离子腐蚀的开裂,在前次大修检查发现塔顶 5 层塔盘、浮阀开裂脱落,更换了 5 层,材质为 00Cr13。本次大修检查同样发现相同的腐蚀状况,但腐蚀面更广,且前次更换的 5 层塔盘也因腐蚀减薄浮阀大量脱落,因此共更换了塔顶的 15 层塔盘,新换材质为对氯离子应力腐蚀不太敏感的铁素体型不锈钢 0Cr13。

3.2.3 加热炉

为了防止高硫腐蚀及露点腐蚀,四号常减压装置两台加热炉在设计时就选用了耐蚀性的材料,加热炉选用材质具体情况见表 4。

表 4 常减压加热炉主要部件选用的材质

名称	部位及材料
常压炉	辐射管:Cr9Mo; 对流管:ND 钢/10#钢/ Cr5Mo
减压炉	辐射管:Cr9Mo; 对流管:ND 钢/10#钢/ Cr5Mo

装置投产至今,加热炉受腐蚀的情况比较严重,主要表现在冷进料对流管和软化水管的露点腐蚀,本次大修两炉管件部位进行切除或更换,更换情况见表 5。

表 5 常减压加热炉管件维修变更情况

名称	维修变更情况
常压炉	软化水管全部切除;冷进料对流管更换 80 根,顶上两排共 16 根切除;更换全部过热蒸汽对流管共 8 根;金相检查发现,第三路第五根辐射管因局部过热造成晶粒变粗,从下弯头起更换了一个弯头及 12 m 管;软化水回水管割除。
减压炉	软化水管全部切除;冷进料对流管更换顶上两排共 16 根;常底油入口第 159#弯头 (Cr5Mo) 硬度检测其母材硬度为 HB264,严重超标,热处理恢复为 HB189;软化水管割除。

本次大修发现辐射顶板和部分炉壁钢板因腐蚀损坏严重,具体如下:炉 101 北炉壁板第三层平台,由东往西数第三格,穿孔四个,孔径约为 1 cm。三层顶部炉壁板,由东往西数六格均有穿孔,三层第 2 看火窗腐蚀严重。炉 1 北炉北面的炉墙顶砖墙脱落,炉壁板腐蚀减薄穿孔,更换上圈壁板,炉墙上部 1 m 左右砖墙打掉用轻质浇注料修复。剩下的部分、南面及南炉的砖墙每格用交叉的不锈钢条加固。炉 101 北顶炉火墙严重爆裂,炉 101 北三层东顶的腐蚀也比较严重。对于因炉内衬里脱落造成炉顶、炉壁钢构件腐蚀损坏,认为是衬里材料选择不合理,采用陶纤料,含硫烟气渗入,造成保温钉根部腐蚀,使保温层极易脱落,因而蒸馏类加热炉壁板较易穿,所以,这次更换壁板时,保温衬里均采用浇注料。炉 101 北顶炉火墙腐蚀情况见图 8,炉 101 北三层东顶腐蚀情况见图 9。

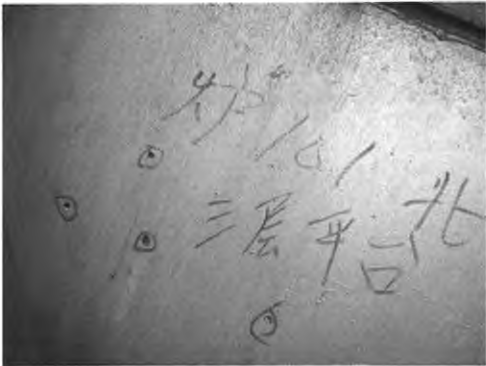


图 8 炉 101 北顶炉火墙

3.2.4 容器

本次大修,对装置内 34 个容器进行了常规检查

并进行了测厚,发现容器腐蚀情况不严重,初、常顶汽油罐实施罐内喷铝防腐,防腐效果良好。

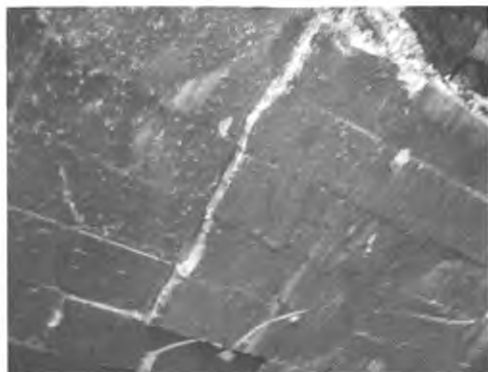


图 9 炉 101 北三层东顶

3.2.5 管线

本次装置管线测厚多达一万多个点左右,从测厚结果来看。绝大部分管线都处于均匀腐蚀状态。此次大修因腐蚀减薄更换的管线约为 8 m,为减五线油,温度 320 ℃,压力 1.0 MPa。更换弯头 31 个,主要是减顶、减五线。

3.3 加工高硫原油的对策

茂名分公司作为中石化高硫原油加工基地,在如何加工高硫等劣质原油方面积累了丰富的经验。加工高硫原油常减压装置的防腐措施总结如下。

3.3.1 采用混炼加工技术

混炼是防止高硫腐蚀的有效而且是低成本的方法,它不需要额外的支出或投资,只需要对计划和运行进行合理安排。对混合原油硫值进行有目的的调整,做到合理、均衡地安排进入装置的混合原油硫值低于装置设防值,可以有效地控制硫腐蚀,并且还可以降低重油系统的硫含量。

3.3.2 设备选材及材质升级

对于腐蚀比较严重的部位就考虑到防止硫腐蚀问题,从即可达到防腐效果又可节省投资的角度考虑,对一些部位进行了合理的选材。如对于介质流速低的部位,如塔体及内构件和容器,采用了 0Cr13 (相当于 SUS405) 复合板,对于初、常顶汽油罐实施罐内喷铝防腐,对于易受环烷酸腐蚀的部位,如转油线采用 20g+18-8 不锈钢复合板及炉出口管全部采用 18-8 不锈钢,减压等系统温度在 240 ℃ 的管线应换成耐高温硫腐蚀的材质,如 Cr5Mo 等,所配属的法兰、阀门也相应的须为合金材质。

3.3.3 重视脱盐罐的操作

原油脱盐不仅是原油蒸馏装置塔顶系统工艺防

腐蚀的关键环节,而且是对重油催化裂化和加氢等后续加工有重要作用的原油预处理工艺。提高脱盐脱水效果,一方面可以减轻装置腐蚀和结垢,另一方面通过电脱盐装置脱水脱盐后,有效地减少原油中的金属离子、氯离子,去除杂质成分,优化常减压蒸馏装置产品质量。开发筛选普遍适用于高硫值劣质原油的高效破乳剂,优化高硫值劣质原油脱盐条件(如脱盐温度、注水量、混合强度等),采用合理的电场梯度等是提高电脱盐效果的有力手段。

3.3.4 改进“一脱三注”工艺防腐措施

加强操作控制,从此次检查情况来看氨水与中和剂并注工艺没有很好地解决挥发线冷却器腐蚀及积垢的问题,可考虑只注中和剂的方式。塔顶挥发线系统用材多样,奥氏体不锈钢材质存在开裂的隐患,Ni-P 镀的管束如果镀层致密质量好可以耐腐蚀,如果有针孔就会形成大阴极小阳极加速碳钢管的腐蚀。如果考虑到塔内构件的防腐,可选用油溶性缓蚀剂并注,油溶性缓蚀剂可以通塔顶回流进入塔内对塔内构件起保护。

3.3.5 加强防腐蚀监测

在腐蚀突出的部位设置固定的监测点,定期进行壁厚监测。当腐蚀速度变化较大或腐蚀环境变化大(如原油腐蚀性很强、油种变化时)则增加监测频次。目前四号常减压装置共布的 414 个定点测厚部位,其中在塔顶挥发线系统上布了 29 个点,其他为温度大于 250 ℃ 的布点,经一年的检测,发现常顶系统有一点减薄,高温线的 8 点减薄,但因检测点为弯头或大小头,管线壁厚有不均匀情况,所以需根据今后检测情况再进行评估是否确实减薄。

3.3.6 监测物料的硫值

各种原油的硫值不相同,甚至同一品种不同批次其硫值也会不同,掌握常减压装置高温部位各部位硫值对于监控高温部位设备管线的腐蚀是十分必要的。监测物料的硫值,可以监测装置高温部位的腐蚀动态,可以通过监测物料的含硫量摸索确定含硫量之间关系与设备腐蚀的关联性,研究高硫原油的腐蚀机理,指导设备防腐蚀工作。

4 结论

(1) 随着能源行业的迅猛发展,原油的需求量大大提高,原油资源也日渐紧缺,原油性质逐渐劣质化,包括常减压蒸馏在内的炼厂装置防腐遇到了许多新的问题和困难,如何做好装置的防腐工作必须

引起技术人员的高度重视。

(2) 防止高硫腐蚀的有效措施较多,其中混输兑炼是防止高硫腐蚀的最有效而且是低成本的方法,它不需要额外的支出或投资,只需要对计划和输送运行进行合理安排,把混合原油含硫值降低到小于加工装置的含硫设防值,就可以有效地控制硫腐蚀。

(3) 低温腐蚀应以“一脱三注”的工艺防腐为主,设备选材防腐为辅。合适的破乳剂、缓蚀剂筛选对“一脱三注”效果作用明显。注氨、注水、注缓蚀剂应考虑均匀、多点、可调节,根据三塔顶总铁含量调整注入量。经过“一脱三注”后控制的工艺指标建议为:原油脱盐后含盐量小于 3 mg/L,无深加工装置的炼厂可小于 5 mg/L,冷凝水 Fe^{2+} 含量小于 1 mg/L,冷凝水氯离子含量小于 20 mg/L, pH 值为 7.5~8.5,必须认真贯彻关于“一脱三注”的管理规定并在实际工作中落实各项指标的要求。

(4) 高温腐蚀应以设备选材防腐为主,工艺防腐为辅。选材时要严格遵照 SH/T 3096—2001《加工高硫原油重点装置主要设备设计选材导则》,根据装置加工高硫原油的具体情况必要时可考虑在高温部位注入高温缓蚀剂,进行工艺辅助防腐。

(5) 加强防腐的监测。在腐蚀突出的部位设置固定的监测点,定期进行壁厚监测。当腐蚀速度变化较大或腐蚀环境变化大则增加监测频次。加工高硫原油的炼厂,常减压装置的高温部位腐蚀比较

严重,主要发生在高温部位的设备和管线,如常压炉、减压炉的炉出口管弯头,炉出口阀门,转油线高速段和低速段、常压塔和减压塔的进料蒸发段、塔壁、塔盘、主梁、支梁等部位。

参考文献

- [1] 林世雄. 石油炼制工程[M]. 北京:石油工业出版社. 174-175.
- [2] 汤海涛,凌琰,王龙延. 含硫原油加工过程中的硫转化规律[J]. 炼油设计,1999,29(8):9-15.
- [3] 祝馨怡,田松柏. 高硫原油的加工方法研究进展[J]. 石油化工腐蚀与防护,2005,22(1):7.
- [4] 周培荣. 加工高硫原油与高酸原油的防腐技术[J]. 全面腐蚀控制,2003,17(3):4-5.
- [5] 张勇. 加工高硫高酸原油设备的腐蚀分析与防腐措施[J]. 清洗世界,2005,21(7):25-26.
- [6] 娄世松. 加工高硫高酸原油防腐成套技术[J]. 石油化工腐蚀与防护,2002,19(2):8-9.
- [7] 武文广. 试论我厂加工高硫原油的技术措施[J]. 化工设备与管道,2003,40(3):53-54.
- [8] 刘小辉. 抓好防腐技术工作延长装置开工周期[J]. 石油化工腐蚀与防护,2000,17(4):1-3.
- [9] 熊迪佳,李卫平. 激光测氧气体分析仪在硫酸装置的应用[J]. 石油化工自动化,2010,46(1):70-71.
- [10] 冯欣. 汽油中硫含量的测定方法及在生产中的应用[J]. 石油化工自动化,2010,46(6):6-13.
- [11] 余存焯. 相变关系到化工设备材料的合理设计与应用[J]. 化工设备与管道,2011,48(1):54-59.

· 广告索引 ·

封面:大连海密梯克泵业有限公司
封二:合肥新沪屏蔽泵股份有限公司
封三:斯派莎克工程(中国)有限公司
封底:无锡化工装备有限公司

前插一:杭州中能汽轮动力有限公司
前插二:倍缔纳士机械有限公司
前插三:埃梯梯中国
前插四、五:西安陕鼓汽轮机有限公司
前插六:汉胜工业设备(上海)有限公司
前插七:江苏武进不锈钢管厂集团有限公司
前插八:上海日机装屏蔽泵有限公司
前插九:伊格尔·博格曼中国
前插十:广东中泽重工有限公司

前插十一:青岛捷能汽轮机集团股份有限公司
前插十二:凯士比中国
前插十三:中航工业成都发动机(集团)有限公司
前插十四:西安华新金属制品有限公司
前插十五:浙江久立特材科技股份有限公司
前插十六、十七:杭州大路实业有限公司
前插十八:广东省佛山水泵厂有限公司
后插一:上海森松化工成套装备有限公司
后插二:苏尔寿泵业
后插三:福斯中国
后插四:大连里瓦泵业有限公司

后插五:上海众山特殊钢有限公司
后插六:江苏海狮泵业制造有限公司
后插七:宁波乐惠食品设备制造有限公司
后插八:西安泵阀总厂有限公司
后插九:山东恒通膨胀节制造有限公司
后插十:烟台阳光泵业有限公司
后插十一:天津辰创环境工程科技有限责任公司
后插十二:上海亚达发搅拌设备有限公司
后插十三:上海尔华杰机电装备制造有限公司
后插十四:上海金申德粉体工程有限公司
后插十五:《通用机械》杂志社
后插十六:丹东克隆集团有限责任公司