

加工高酸原油管道设备的腐蚀分析与改进

赵振国 (胜利石油化工总厂, 山东 东营 257000)

摘要: 随着加工原油性质重质和劣质化的加剧, 加上原料预处理减粘装置长期处于低负荷运行, 高酸重质船燃原油与轻质高硫原油切换频繁, 对管道及装置防腐提出较高的要求。引入先进的管理理念, 从工艺防腐入手, 提高设备的预防预知性维修水平, 进一步提高设备的安全性、可靠性运行水平, 达到管道设备安全长周期运行的目的。

关键词: 高酸原油; 高硫原油; 管道设备防腐; 管道设备; 安全长周期运行

1 前言

某公司原料预处理减粘装置由原料预处理单元和减粘裂化单元组成, 原料预处理单元设计加工混合原油, 主要由换热、脱盐、闪蒸、常压蒸馏和减压蒸馏等部分组成; 减粘裂化部分以原料预处理单元来的减压渣油为原料, 主要由原料加热、反应和减粘分馏等部分组成。

为满足低硫船燃的生产需要, 管道装置采用减压渣油直接调和工艺, 流程短、成本低, 同时具有市场和地域资源的优势。但由于低硫原料的区块特点, 原料属于高酸原油, 且油品性质偏重, 加上管道设备长期处于低负荷运行, 高酸重质船燃原油与轻质高硫原油切换频繁, 对管道设备防腐提出了更高的要求。

2 现状调查

长期以来, 随着加工原油的重质化、劣质化的加剧, 原油脱后含盐量偏高且不稳定, 成为管道装置生产的难题。

管道及装置的腐蚀类型主要有三种: 盐类腐蚀、环烷酸腐蚀、硫腐蚀。三种腐蚀类型的机理不同, 腐蚀区域不同, 防护方法亦不同。

2.1 盐类腐蚀

盐类腐蚀机理主要有两种: ①原油中无机盐和硫化物分解形成 HCl 和 H₂S, 同其他塔顶馏出物一起挥发进入塔顶低温系统形成 HCl-H₂S-H₂O 腐蚀环境, 造成设备严重的酸腐蚀, 在露点区域尤为突出; ② HCl 和 H₂S 与物料中的无机氨和有机胺反应生成氯化铵 (NH₄Cl) 盐和硫化铵盐 (NH₄HS) 固体晶体沉积在管道设备表面。铵盐沉积在金属表面之后, 由于极强的吸湿性, 铵盐能够吸收气相中含有的水蒸气, 在沉积的管壁处局部形成了高浓度的铵盐水溶液, 从而造成垢下腐蚀。

这种腐蚀主要发生在闪蒸塔、常压塔和减压塔

≤ 150℃的顶循环以上的塔板塔壁、塔顶油气线和冷却系统中的管道低温部位。

2.2 环烷酸腐蚀

环烷酸是存在于石油中的含饱和环状结构的有机酸。在石油加工过程中, 环烷酸随石油一起被加热、蒸馏, 并随之与沸点相同的油品冷凝, 且溶于其中, 从而造成馏分对管道材料的腐蚀。现场经验表明, 环烷酸腐蚀通常发生在酸值 > 0.5mgKOH/g, 温度在 250~280℃、350~400℃之间高流速的工艺介质之中。环烷酸腐蚀无需水相存在, 它与金属表面或 FeS 保护膜可直接发生反应生成环烷酸铁, 并在工艺物流中立刻溶解, 使金属表面不断暴露并受到腐蚀, 所以腐蚀后形成边缘轮廓清晰的蚀坑, 表面无腐蚀产物或积垢, 内部保留流线状的槽纹。

有研究表明: 在含环烷酸介质中, 腐蚀初期, 渗 Al 碳钢显示出较好的抗蚀性能。但随时间延长, 其抗蚀性能显著恶化, 渗 Al 层会以台阶方式逐层剥落。渗 Al 碳钢表面氧化膜及 Fe-Al 合金层在含环烷酸介质中的不稳定性是导致涂层抗蚀性能恶化的主要原因。

环烷酸腐蚀主要发生在常压塔和减压塔塔盘、塔壁、塔板的下部泡帽和转油线等部位; 阀门的闸板、阀杆也是极易遭受环烷酸腐蚀的部位, 造成穿孔、泄漏; 涉及常压柴油到减压蜡油高温管道, 当 260~400℃馏分油的酸值高于原油酸值时腐蚀尤为严重。

2.3 高温硫腐蚀

原油中很少有游离的硫, 石油馏分中的硫和硫化氢多是其他硫化化合物的分解产物, 常温下硫不活泼, 无腐蚀性, 但是当温度在 350~400℃时硫很活泼, 很容易和普通钢反应生成 FeS (硫化亚铁), 形成一种金属表面的保护膜, 但其结构较松散, 受高速流体冲击之后, 腐蚀层状破坏脱落, 新的金属表面又暴露在腐蚀介质中继续腐蚀。

这种腐蚀多发生于常压塔底、减压塔底、加热炉管、转油线、重油管道、重油机泵的叶轮等部位。

以上腐蚀问题仍然是装置运行中困扰我们的主要问题，具有一定的安全潜在风险。

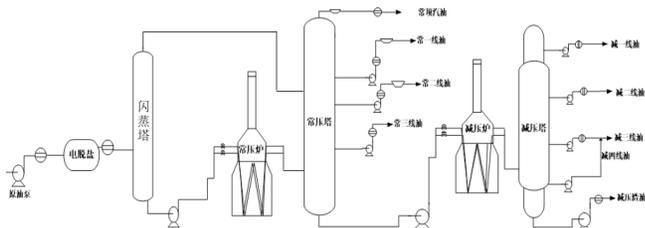


图1 原料预处理管道装置流程简图

3 影响管道设备腐蚀速率因素的分析

经过现场调查后，查找实际操作中影响设备腐蚀速率的各种因素，共同进行分析。

3.1 脱盐效果

3.1.1 原油含泥沙等杂质

高酸重质船燃原油泥沙含量较高，进管道装置后易造成原油泵过滤器堵塞，入罐后进入水层在重力作用下落入罐底形成堆积，大大降低脱盐效果及影响平稳运行。

3.1.2 原油性质的变化

管道装置低负荷加工、高酸重质船燃原油与轻质高硫原油切换频繁带来温度、流量、压差、混合强度、药剂注入等变化对脱盐效果造成较大影响。

3.1.3 电脱盐分离效果差

破乳剂应用效果较差；电场强度低；来油含水高，造成电脱盐电流波动；现场界位控制偏低，乳化层未达到强电场区；界位低分离时间短等，均影响油水分离效果。

3.2 盐类腐蚀

塔顶温度控制较低、塔顶挥发线注水量和水质、塔顶注氨压力及调节、缓蚀剂前期育膜、后期调整等多因素影响低温段露点腐蚀。

3.3 高温硫、环烷酸腐蚀

与原料油硫含量、酸值直接相关，硫-酸分布直接影响高温设备和管道腐蚀速率。

3.4 人员操作与管理水平

除了对工艺、设备优化选择、维护以外，加强管道设备管理，提高操作人员操作技能水平和责任意识，尤其是是否控制好控制塔顶温度、电脱盐油水界位、脱盐罐温度、各药剂的注入量，影响较大。

4 增强管道设备防腐的措施

4.1 改进工艺防腐，优化脱盐效果

4.1.1 更换破乳剂

由于装置脱盐合格率和脱后含盐远高于中石化其他炼厂平均值（99.28% 和 2.43mg/L）。影响较大，经技术交流与市场比对后，试用金浦新材料油溶性破乳剂（型号：NS-803），以求进一步降低原油脱后盐含量。

4.1.2 改造破乳剂注入点

破乳剂通过破坏原油乳化液中油与水间的液膜达到作用，破乳剂不仅影响脱盐率，而且还影响脱盐排水中的含油量，破乳剂的注入点、注入量、选择性均直接影响脱盐效果的好坏。本装置一级罐注入位置在A罐混合阀前，A罐原油与破乳剂接触时间短，影响A罐的破乳效果，故申请改造将破乳剂注入点改为原油泵入口管道处。



图2 破乳剂管道注入点位置

在此基础上同时增加罐区位置低温破乳剂加注点，增加该注入位置后，进装置原油含水显著下降，电脱盐罐运行电流区域稳定且有明显下降，装置损失也同步下降，取得了较好的优化效果。

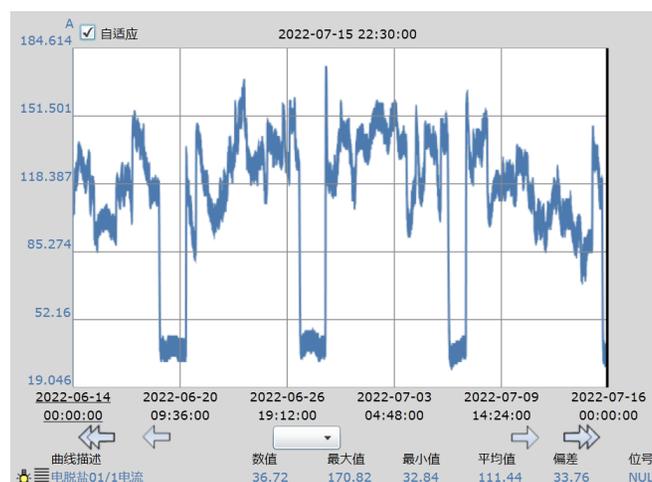


图3 电脱盐A罐电流变化

4.1.3 优化调整电脱盐罐反冲洗方案

高酸重质船燃原油泥沙含量较高，入罐后进入水层在重力作用下落入罐底形成堆积。大大降低脱盐效果，通过调整冲洗方案，由原来每周一次冲洗改为二次，注水流量调至 15t/h，冲洗时间由 A、B、C 每个罐 30-40 分钟，增加至 A-C 各冲洗一个小时，方案调整后，达到彻底冲洗罐底油泥沙的作用，效果显著。



图 4 电脱盐反冲洗操作指南

表 1 1-4 月份含盐数据

时间	脱前含盐 mgNaCl/L	一脱含盐 mgNaCl/L	二脱含盐 mgNaCl/L	脱后含盐 mgNaCl/L	脱盐率 %
1 月	43.96	19.52	10.31	5.35	87.90
2 月	43.07	21.95	9.78	4.72	89.04
3 月	42.01	27.3	11.48	4.62	88.93
4 月	40.01	19.8	10.15	4.61	89.01

脱后含盐平均值连续 3 月实现了 $\geq 5.0\text{mgNaCl/L}$ ，3 月份脱后含盐平均数 4.40mgNaCl/L ，最大值 5.7mgNaCl/L ，最小值 3.4mgNaCl/L ，脱后含盐 $\geq 5.0\text{mgNaCl/L}$ 的合格率达到 96.6%。电脱盐运行可保持较好的油水分离效果，切水分析数据石油类平均值为 60.2mg/L ，排放达标率实现了 100%。

4.2 核算高温管道设备腐蚀速率，升级设备材质

以目前工况（原料油硫含量 0.393wt%，酸值 1.49mgKOH/g ）的硫-酸分布推算数据为核算基准，对装置操作温度 $\geq 220^\circ\text{C}$ 的设备和管道，依据考虑环烷酸影响的 McConomy 曲线和 API581 标准计算理论腐蚀速率。

核算结果显示，装置没有理论腐蚀速率超过 0.38mm/a 的高温管道；腐蚀风险较高，理论腐蚀速率超过 0.38mm/a 的高温管道设备见表 2。

表 2 目前工况下高腐蚀风险设备

序号	位号	设备名称	部位	材质	理论腐蚀速率 (mm)
1	E-114	闪底油-常二中油换热器	换热管	10# (渗钼)	0.64

结论是装置选材合理，整体能满足要求。保障管道长周期安全运行，加强运行监护及检修检测，择机将 E-114 管束材质升级为 316L。

4.3 加强人员培训，提高操作水平

人员的因素，仍为措施管控中的主要影响因素，如人员操作不当、人员误操作导致的控制指标偏差，做好操作人员的管理、培训也是保障安全平稳运行的重要手段，是实现降低管道设备腐蚀速率的保障。

4.3.1 做好日常技能培训

使职工操作水平整体提升，在操作波动时，对各参数做出及时调整。

4.3.2 加强平稳操作要求，严格考核制度、加强考核力度，从严管理和精细化管理

现场工艺管理和操作人员要严格遵守工艺纪律，严格按照工艺卡片认真操作。包括控制好塔顶温度和炉温，按时检测塔顶冷凝水 pH 值，及时调整药剂等注入量，严格执行反冲洗规程，提高操作平稳率等。

4.3.3 做好应急培训和演练

运行部要定期组织班组操作人员学习、严格执行“手指口述”，加强重点设备认知，做好事故处置应急预案及演练等。



图 5 重点管道设备现场手指口述图

4.4 加强腐蚀检测, 做好预防预知性维修

按照设备完整性管理体系要求, 针对性的开展装置测厚, 对于薄弱部位加强重点监控, 做好设备的预知性维修。

针对当前原料预处理减粘装置加工高酸原油偶尔超设防值的现状, 结合《原料预处理减粘装置加工高酸原油腐蚀控制方案》及装置腐蚀机理和发生概率, 将以下三类介质管道作为重点检测范围: ①酸值较高的高温硫/环烷酸腐蚀管道, 包括常二线油、减三线及三中油、过汽化油、减压渣油、减粘油、减粘渣油等; ②高温硫/环烷酸腐蚀管道, 包括闪底油、常压渣油、减二线及二中油等; ③低温盐类腐蚀管道, 包括常压塔顶油、气, 减压塔顶油气, 减粘分馏塔顶油、气等。

同时结合《中国石化炼化企业静设备预防性工作策略(2023版)》修订中炼油装置脉冲涡流扫查重点部位, 及时补充完善了减压侧线, 包括减顶油、减一线油等工艺介质管道。

针对往年涡流扫查发现的问题, 将脱前原油、脱

后原油、封油、常一线油等部分介质管道同步补充至检测计划。

通过涡流扫查等方式来实现对管道的精确检测, 排查隐患。并进一步通过同样的人、同样的设备、同样的检测方法, 校核以往检测数据, 从而准确计算出减薄速率, 计算剩余寿命, 做好预防预知性维修。

5 结论

随着加工原油性质重质和劣质化的加剧, 对管道装置的设备防腐提出较高的要求。通过引入先进的管理理念, 从工艺防腐入手, 提高管道设备本质抗腐蚀水平, 提高人员操作水平, 提高管道设备的预防预知性维修水平, 从而进一步提高管道设备安全性、可靠性运行水平, 达到设备安全长周期运行的目的。

参考文献:

- [1] 唐孟海. 常减压蒸馏装置技术问答 [M]. 北京: 中国石化出版社, 2015.
- [2] 李铭, 张忠富. 高酸原油加工装置高温离心泵有关问题的探讨 [J]. 炼油技术与工程, 2022(09):22-24.

