

Corrosion Mechanism and Protective Measures of the Overhead System of an Atmospheric and Vacuum Distillation Unit

Zitong Zhou

PetroChina Yunnan Petrochemical Co., Ltd., Kunming, Yunnan, 652500, China

Abstract

Atmospheric and vacuum distillation is the most important production link in refinery production, and the anti-corrosion of atmospheric and vacuum distillation unit equipment is the key work. Based on the corrosion case analysis of atmospheric tower top system of Yunnan petrochemical, this paper introduces the main types of tower top system corrosion, dew point corrosion and ammonium salt corrosion. The calculation method of multiphase equilibrium system is proposed to obtain the dew point temperature at the top of the tower, and the regularity and characteristics of dew point corrosion are deeply understood. The corrosion problems of atmospheric and vacuum distillation unit in our plant are summarized, and then the effective corrosion protection strategies of atmospheric and vacuum distillation unit are analyzed and described in detail on the basis of electric desalting of crude oil and injection of anti-corrosion additives.

Keywords

atmospheric and vacuum distillation unit; dew point corrosion; ammonium salt corrosion; multi balance system; crystallization equilibrium curve

某常减压蒸馏装置塔顶系统的腐蚀机理与防护措施

周梓桐

中石油云南石化有限公司, 中国·云南昆明 652500

摘要

在炼油厂生产中, 常减压蒸馏是最为重要的一个生产环节, 而常减压蒸馏装置设备防腐是其中关键的工作。论文根据云南石化常压塔顶系统的腐蚀案例分析, 介绍了塔顶系统腐蚀的主要类型, 露点腐蚀与铵盐腐蚀。提出了运用多相平衡体系计算方法得到了塔顶露点温度, 深入了解了露点腐蚀的规律性特点。总结本厂常减压蒸馏装置容易发生腐蚀的问题, 然后在原油电脱盐以及加注防腐助剂相关基础上, 详细分析和阐述常减压蒸馏装置腐蚀防护的有效策略。

关键词

常减压蒸馏装置; 露点腐蚀; 铵盐腐蚀; 多项平衡体系; 结晶平衡曲线

1 引言

随着中国经济的快速发展, 市场对能源的需求逐年攀升, 为此, 中国各大石化企业纷纷扩大产能, 以致中国开采和国外进口的原油供不应求。原油中存在大量高酸、高硫重油, 极易造成设备腐蚀, 这严重影响了石化装置的长周期安全运行。常减压蒸馏装置作为炼油工艺的“龙头”, 腐蚀问题尤为突出。装置中的设备一旦发生腐蚀损伤不仅影响整个企业的正常运行, 还将污染环境、危及员工人身安全。通过梳理本装置腐蚀案例, 发现常减压装置的腐蚀主要表现为常减压塔顶系统的低温腐蚀。针对此类问题, 承压设备多采用升级设备材质的方法进行防腐, 可结果只是勉强维持设备

的安全运行, 无法从根本上掌握重点部位的腐蚀情况并予以控制。因此, 探索塔顶系统的腐蚀规律和预防措施至关重要。

2 背景

原油中存在氯化物和硫化物是常减压装置塔顶系统腐蚀的根本原因。原油进入装置后经过脱盐、注剂和换热, 大部分氯化物和硫化物都将在常压单元分解, 生成 HCl 和 H₂S。因此介质中存在 HCl、H₂S 的常压塔顶部位的腐蚀问题尤为突出, 故本工作主要针对常压塔顶系统进行研究。常压塔顶系统是指由塔体顶部、塔顶挥发线、热交换器和空冷器等设备与管道组成的系统。

从塔顶到常顶油气与脱前油气换热器入口这一管线段中, 介质为气相的轻油、水蒸气、HCl 和 H₂S 等。介质降温出现水滴时 HCl、H₂S 等腐蚀性介质将溶解, 在塔顶形成 HCl—H₂S—H₂O 环境, 造成相关设备与管道的腐蚀。企业

【作者简介】周梓桐(1984-), 男, 中国四川内江人, 本科, 工程师, 从事工程类研究。

为了缓和塔顶系统的酸性腐蚀,常在塔顶管线处注入缓蚀剂,中和剂中多含无机氨。 NH_3 将与 HCL 、 H_2S 反应生成铵盐,铵盐沉积之后也将会对设备、管线产生腐蚀。本常压塔顶系统出现过这两类腐蚀。本厂常减压装置于2019年7月建成投产,年产能1300万吨、原油硫含量2.3%(质量分数)、酸值小于0.5mgKOH/g,主要产品为石脑油、航煤、柴油、蜡等。2018年底至2020年初,E-0102检修时发现常压塔顶油气与脱前原油换热器封头—筒体部分及出口管线,内壁出现大量蚀坑,管线也出现严重壁厚减薄,并已更换^[1]。

具体腐蚀情况如图1、图2、图3所示。



图1 E-0102管箱隔板腐蚀图

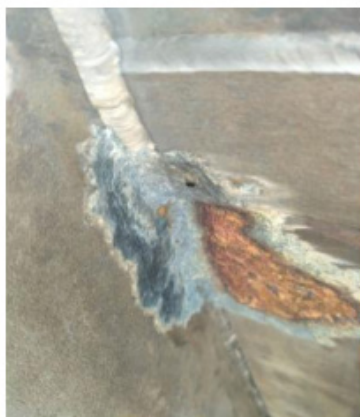


图2 管箱腐蚀图

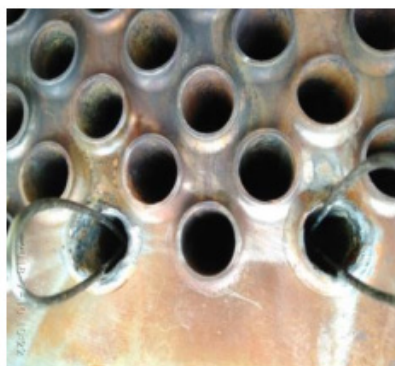


图3 管束腐蚀图

常顶油气换热器 E-0102 管管箱和管束都出现了结垢和腐蚀。发生腐蚀的常压塔顶部压力为 0.12Mpa 操作温度为 $130^{\circ}\text{C} \sim 140^{\circ}\text{C}$, 可使油气中的水汽充分冷凝, 溶解 HCL 、 H_2S 等腐蚀性气体形成 $\text{HCL} - \text{H}_2\text{S} - \text{H}_2\text{O}$ 腐蚀环境。

E-0102 为复合钛材换热器, 出口为碳钢管根据 API1508—2016《Risk-Based Inspection》和 APIBP—2016《Risk-Based Inspection Technology》标准中对相关腐蚀机理的描述, 碳钢与低合金钢通常发生均匀腐蚀, 并可发展为穿透性蚀孔; 铁素体不锈钢则表现为点状蚀坑。2020年02月07日, E-0102管程出口测厚第一个 90° 弯头测厚最薄处 6.8mm, 设计 13mm, 如图4所示。



图4 弯头腐蚀图

常顶换热器和空冷器等部位, 上游管线中注入的氨会与介质中的 HCL 、 H_2S 反应生成铵盐, 铵盐多呈白色沉淀, 容易吸潮造成局部腐蚀。

3 腐蚀机理

3.1 露点腐蚀

导致露点腐蚀的主要因素是原油中的氯化物和硫化物。氯化物主要以无机盐的形式存在, 在蒸馏过程中会生成具有强腐蚀性的 HCL 气体。二硫化物、硫醚等硫化物则会在原油加工过程中生成 H_2S 气体。油气经过冷换设备逐步降温, 水蒸气开始结露, 其中的 HCL 和 H_2S 气体可溶解为盐酸和氢硫酸, 形成 $\text{HCL} - \text{H}_2\text{S} - \text{H}_2\text{O}$ 环境, 造成塔顶系统设备、管道发生腐蚀损伤。水汽结露的温度称为露点, 因此类腐蚀在“露点”时最为严重, 故称为露点腐蚀。其中, 盐酸在腐蚀过程中居主导地位, HCL 含量越高则腐蚀越严重, 氢硫酸的存在则加速腐^[1]。若原油脱盐效果不好, 将存在大量氯盐残留, 塔顶系统就会出现严重腐蚀。研究证明, 加工高酸原油会使电脱盐困难, 脱后原油中的氯盐和水含量容易超标, 更易造成塔顶系统腐蚀^[2-3]。塔顶系统严重腐蚀也在情理之中。塔顶系统中的 HCL 和 H_2S 等腐蚀性杂质的含量无法在塔顶挥发管线位置直接测定, 但在工艺流程中, 参与反映的腐蚀性杂质一直存在, 最终可通过回流罐分离出来。因此, 实践中多通过监测回流罐排放污水的氯离子含量和 PH 等参量来研判腐蚀情况。

图 5 为 2018 年 11 月—2020 年 5 月间塔顶回流罐冷凝污水的采样数据，可以看出污水中铁离子质量浓度为 0.12~9.85mg/L、氯离子质量浓度为 10~152mg/L、PH 则长期高于 7，最高达 8.11，都符合常减压装置“三顶”冷凝水的氯离子质量浓度应低于 30mg/l，铁离子质量浓度应低于 2mg/L，PH 应为 6~7.5 的规定^[4]，但设备及管线还是发生了严重腐蚀。

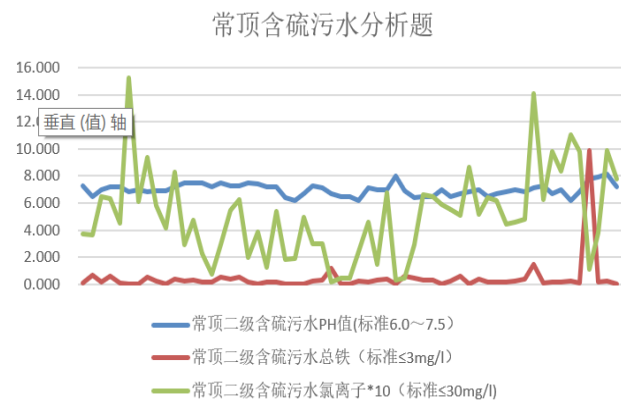


图 5 塔顶含硫污水分析图

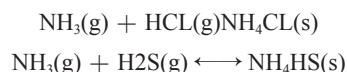
如前所述，盐酸在油气温度刚好降至露点时最具腐蚀性，故应着重分析塔顶系统露点的形陈规律。露点腐蚀是复杂相变环境中的反应过程，介质含量、各组分分压、PH 及温度等因素均会对其产生影响，其中温度的作用至关重要。从腐蚀部位的介质环境和运行条件出发，确定塔顶系统的露点温度是全面了解露点腐蚀规律的关键。为得到精确的露点温度，本工作采用理论计算方法。塔顶系统中介质主要包含油气、水汽及少量腐蚀性杂质。考虑到塔顶介质组分的复杂性以及操作条件的波动性，为了准确算出露点温度，须进行一定简化，并且假设塔顶系统的压力、温度稳定。

计算出露点温度，塔顶系统在此温度条件下的腐蚀最为严重。继续降低温度，塔顶系统仍会持续腐蚀。为缓解这一情况，通常在塔顶挥发管线注中和剂、缓蚀剂和水。注中和剂可以中和液相介质中的酸，注缓蚀剂可在金属表面形成保护膜，注水则可吸收酸性气体。由于酸性气体溶解时会产生热量，注水也相当于进行了一次换热，可使露点温度升高。但注水过量会造成冲刷腐蚀，并降低系统的热利用率。因此，必须合理控制注入量方可有效控制腐蚀^[2]。

3.2 铵盐腐蚀

塔顶系统中注入中和剂可以缓解露点腐蚀。若温度较高，则介质中携带的 HCL、H₂S 与注入的 NH₃，将以气相共存；若温度降低到某一临界点，则 HCL、H₂S 与 NH₃ 气体将会反应生成铵盐，并沉积结垢。铵盐具有极高的吸潮性，易吸收塔顶油气中的水汽生成溶液，并在溶液中水解，造成腐蚀。这类腐蚀多发于铵盐结垢层下的位置，又被称作垢下腐蚀。其中，铵盐结晶过程是腐蚀机理的关键。铵

盐结晶的反应式，即：



高温条件下，不会产生铵盐结晶，只有温度下降到一定程度，才会使得气体分压乘积超过平衡常数产生结晶。结晶后，铵盐颗粒容易在冷换设备管束等部位沉淀并降低介质温度和流速，同时，随着温度和流速的下降，铵盐结晶又会加剧。

4 腐蚀原因

本装置虽然塔顶温度控制在露点温度以上，但脱前原油温度约为 25℃，常顶油气与脱前原油换热，常顶油气急速冷却，使得塔底吹气冷却至液相，HCL—H₂S—H₂O 环境，造成塔顶系统设备、管道发生腐蚀损伤。高温条件下，不会产生铵盐结晶，但常顶油气与脱前原油换热，常顶油气急速冷却，温度下降，使得气体分压乘积超过平衡常数产生结晶。结晶后，铵盐颗粒容易在冷换设备管束等部位沉淀并降低介质温度和流速，同时，随着温度和流速的下降，铵盐结晶又会加剧。铵盐具有极高的吸潮性，易吸收塔顶油气中的水汽生成溶液，并在溶液中水解，造成垢下腐蚀。

由于常顶一级石脑油储罐没有分水设施，塔顶无法注水，导致 HCL—H₂S—H₂O 微水环境，腐蚀加剧。塔顶系统中注入中和剂可以缓解露点腐蚀。但介质中携带的 HCL、H₂S 与注入的 NH₃，将以气相共存；若温度降低到某一临界点，则 HCL、H₂S 与 NH₃ 气体将会反应生成铵盐，不注水铵盐结晶严重，产生严重的垢下腐蚀^[1]。

5 防护措施

5.1 原油的调控

针对加工多种原油，并且性质差异大的蒸馏装置，可以经过调整原油掺炼比控制装置腐蚀程度，这是常常被使用到的方式。部分炼油厂炼制的多种原油分别实现了高酸和高硫原油的水平。为了保障长时间安全运行，可以用不同比例掺炼之后加工，从而控制对设备的腐蚀问题。此外，加工高含酸原油时，为了预防环烷酸腐蚀，还可以使用电脱盐之后的原油管线上注碱的方式，以此来防护和控制腐蚀问题。

5.2 原油电脱盐

电脱盐是原油加工的第一工序，同时也是设备工艺防腐关键。企业在实际工作中开展了电脱盐动态模拟实验，以此对电脱盐工艺参数进行优化，并且评定筛选破乳剂，保障电脱盐效率。此外，综合原油性质，合理加入添加助剂。

5.3 加注防腐助剂

这其中的防腐助剂，为了有效控制装置腐蚀性而加入的中和剂、缓蚀剂以及水等。当前使用比较多，并且效果比较强的是在蒸馏装置低温位置经过中和剂、缓蚀剂的添加和适量加水，能够有效控制低温位置的腐蚀情况。除了要选用合适的助剂类型和注入量之外，注水水质和输水量都需要满

足相关要求,并且要实现缓解塔顶腐蚀与冲洗污垢,让塔顶组分露点位置前移^[4]。

5.4 流程完善

其中,需要对塔顶注剂工艺做优化和完善。在实际工作中,需要在常顶一级回流罐增加相关的排水流程,并且要中和剂和缓蚀剂慢慢注入其中。在冷水器入口,改善和优化成为塔顶的挥发线上。

6 结语

炼油厂在生产运行时,最为重要的设备为常减压蒸馏装置。此装置在运行工作中,因为相关原因会出现腐蚀现象,从而影响到设备的运行。所以,需要分析腐蚀的原因,做好

原油的调控、原油电脱盐等相关的腐蚀防护工作,在此基础上延长常减压蒸馏装置寿命,保障炼油厂的稳定发展。

参考文献

- [1] 高俊峰,梁春雷,艾志斌,等.加工含硫高酸原油装置的腐蚀监测[J].石油化工高等学校学报,2013,26(5):60-63.
- [2] 梁春雷,孙丽丽,张立金,等.加工高酸原油常减压装置的腐蚀与防护[J].石油化工腐蚀与防护,2013,30(4):26-29.
- [3] 吴祥,程四祥,陆秀群,等.某蒸馏装置常顶冷凝系统腐蚀分析与控制建议[J].化工机械,2015,42(4):563-566.
- [4] 赵杰.常减压蒸馏装置腐蚀的防护措施[J].化工管理,2019(8):40-41.