

Corrosion Problems of Hydrocarbon Sewage Oil and Desulfurization Treatment

Bin Duan Qilin Hu Wanyi Liu

Ningxia Chemical Society, Yinchuan, Ningxia, 750021, China

Abstract

Hydrocarbon waste oil, with the oilfield accompanying product, belongs to the category of condensate. The nature of the hydrocarbon waste oil is different with the different origin. For the heat exchanger corrosion of the Clean Energy of Xi'an Qing Gang Limited Utilization company, the water content, salt index, density and sulfur contents of the hydrocarbon waste oil are detected and analyzed in this thesis. The paper introduces sulfur corrosion hazards, analyzes the mechanism of sulfur corrosion, and determines the H₂S-HCl-H₂O corrosion system. Considering the economic benefit and progressing technology, the activated carbon is suggested as the adsorbent for desulfuration.

Keywords

hydrocarbon sewage oil; activated carbon; adsorption desulfurization

烃类污油的腐蚀问题及脱硫处理

段斌 胡奇林 刘万毅

宁夏化学学会, 中国·宁夏 银川 750021

摘要

对乌审旗庆港洁能有限公司在烃类污油的综合利用中出现的换热器腐蚀问题, 首先采集原料, 检测含水量、含盐量、密度和硫含量等指标, 对检测指标进行物性分析, 确定换热器的腐蚀主要是硫含量高造成的。针对腐蚀位点和企业实际生产情况, 分析硫腐蚀的危害和机理, 确定换热器的腐蚀是低温型 H₂S-HCl-H₂O 腐蚀。对脱硫技术从经济效益和工艺技术方面比较, 选择活性炭物理化学吸附法进行脱硫处理。

关键词

烃类污油; 活性炭; 吸附脱硫

1 引言

乌审旗庆港洁能资源利用有限公司的生产原料为长庆油田自产的烃类污油, 是天然气开采的伴生产品, 属于凝析油的范畴。该项目以烃类污油为原料, 利用精馏技术生产各类溶剂油和(低凝、低硫)化工轻油产品。在检修过程中, 发现换热器壳程和管程腐蚀比较严重, 大量杂质和锈蚀物在换热器封头出聚集, 造成换热器堵塞, 影响换热器的换热效率, 且换热器腐蚀严重, 缩短了设备的使用寿命, 给安全生产造成隐患。烃类污油中的含硫化合物主要有硫化氢、硫醇、硫醚、噻吩和多硫化物等^[1]。其中硫化氢和硫醇属活化硫, 具有恶臭, 对金属有严重的腐蚀作用。硫醚、噻吩和多硫化物等属于非活性硫化物, 它们气味不大, 会直接腐蚀金属, 燃烧后产生硫的氧化物污染大气。因此烃类污油在加工之前, 必须经过

脱硫处理。

吸附脱硫法又较为普遍, 技术难度小, 适用范围广。吸附脱硫法可以在几乎不影响油品热功特性的前提下, 有效脱除油品中所含的硫化物如元素硫、硫化氢、硫醇、噻吩等, 而其设备投资和操作费用远远低于其它(如加氢精制、催化氧化等)脱硫技术, 尤其对轻质油品的深度脱硫显示出巨大的潜力, 综上所述, 从场地限制以及环境保护、安全方面的因素考虑, 选择物理化学吸附脱硫法对该厂所加工生产的烃类污油进行脱硫处理是较好的选择。活性炭脱硫的机理是利用活性炭和油品中含硫化合物的相互作用力, 将含硫化合物富集在吸附剂表面, 达到降低油品中含硫量的目的。吸附饱和的吸附剂可在一定的条件下脱附, 从而实现吸附剂的循环利用^[2]。

2 实验部分

2.1 原料检测项目

表1 实验原料

名称	规格参数	生产厂家
1# 活性炭	/	宁夏平罗县翔泰煤化工公司
2# 活性炭	/	宝塔石化五厂生产
3# 活性炭	/	宁夏中实活性炭厂生产
烃类油污	/	乌审旗庆港洁能资源利用有限公司

本实验中对烃类油污样品的检测包括：密度(20℃)、色度、硫含量、盐含量、运动粘度(20℃)、水分、酸度、胶质等。并对1#活性炭、2#活性炭、3#活性炭对亚甲基蓝、碘吸附值，水分，灰分，比表面积及孔隙结构进行测定，选取合适的活性炭进行脱硫。

2.2 静态吸附

通过静态吸附试验进一步了解使用活性炭进行吸附的相关参数，包括最佳吸附时间，最佳固液比等。

2.2.1 固液比对吸附效果的影响

用电子天平准确称量活性炭，按照1:10, 1:30, 1:50, 1:100, 1:150, 1:200的固液比例分别移入250mL锥形瓶中，用移液管分别加入50ml均质化处理后的油样摇匀，进行编号；将按比例配好的样品放入恒温水浴振荡器中进行吸附；待吸附结束后取出样品，依次过滤；对过滤后油样的硫含量进行检测，从而确定油样与活性炭的最佳配比关系。

2.2.2 吸附时间对吸附效果的影响

用电子天平准确称量在最佳配比下的活性炭的质量，分别置于6个250mL锥形瓶中，并用移液管分别加入50ml均质化处理后的油样摇匀；设定6个锥形瓶的吸附时间分别为1h, 2h, 3h, 4h, 5h, 6h，放入30℃的恒温振荡器中进行吸附；待吸附结束后取出样品，依次对样品进行过滤；将过滤后的油样的硫含量进行检测，从而确定最佳吸附时间。

2.3 动态吸附

流速与处理量的关系用电子天平称取50g的活性炭，采用湿法填料将其装入尺寸为Φ32mm×55.5cm的小管吸附柱中，装入后炭柱高为20cm，用恒流泵将均质化处理后的烃类油污样品打入吸附柱中进行自然过滤，并且使吸附柱保持一定的持液量。在吸附柱的出口处接一个小烧杯，每隔100mL更换一次小烧杯，测定不同的流速下滤液中的硫含量(如图1所示)。

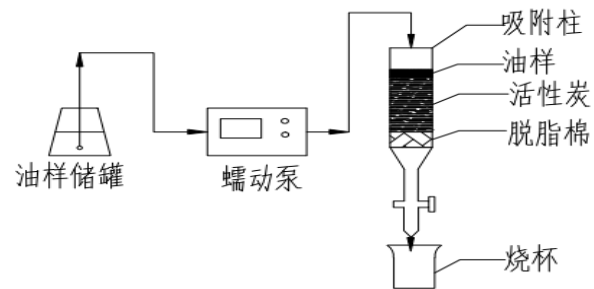


图1 动态试验装置图

2. 金属腐蚀实验

将一块已磨光好的规定尺寸和形状的铜片浸渍在一定量的测试样中，使油品中腐蚀性介质与金属铜片接触，并在规定的温度下维持一段时间，使试样中腐蚀活性组分与金属铜片发生化学或电化学反应，试验结束后再取出铜片，根据洗涤后铜片表面颜色变化的深浅及腐蚀迹象，确定该油品对铜片的腐蚀情况。试验过程中铜片表面受待测试样的侵蚀程度，取决于试样中含有的腐蚀活性组分的多少，由此预测石油产品在使用环境下对金属设备及构件的腐蚀倾向。

3 实验结果及讨论

3.1 烃类油污的物性分析

表2 原料样品油检测单

项目	密度(20℃) kg/m ³	色度号	盐含量 mgNaCl/ L	硫含量 mg/kg	水分 (m/m)%	运动粘度 (20℃) mm ² / s
采气三厂第二天然气处理厂	760.7	2.5	< 1	172.6	0.02	1.156
三处	739.8	3.5	< 1	140.9	0.04	0.786
四厂	791.6	1.5	1.0	133.0	0.02	1.398
第一项目部	755.4	0.5	< 1	34.8	0.02	1.086
四处	785.4	4.0	1.0	153.9	0.04	1.325
采气五厂作业二区25站	776.0	3.0	< 1	119.2	0.6	1.265
五处	779.5	3.0	< 1	127.2	0.05	1.285
采气一厂作业九区苏东39站	783.4	0.5	1.0	55.9	0.02	1.305
采气一厂作业八区苏东34站	792.6	0.5	1.0	48.5	0.025	1.474
采气一厂作业八区乌8站	804.2	0.5	1.0	40.0	0.03	1.667

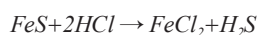
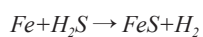
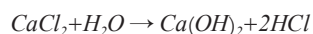
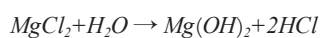
采气五厂作业一区苏东2站	772.2	0.5	1.0	27.3	0.04	1.245
采气五厂作业三区苏东8站	758.5	0.5	1.0	21.3	0.02	1.106
厂区原料混合区	749.2	3.5	< 1	155.2	1.30	0.986
厂区产品混合样	731.6	0.5	< 1	39.4	0.02	0.736
第三项目部	791.5	1.5	1.0	37.4	0.05	1.425
一处	782.4	3.5	1.0	267.1	0.025	1.285

在化工生产过程中，金属的腐蚀主要与硫含量和盐含量有着密切的关系。上述结果分析中，原料样品的盐含量较小，且含量差异不大；对硫含量分析中，由于其含量波动较大，且和采样地点有很大的关系，初步判断硫含量可能对换热器的腐蚀起到了主导型的作用。

3. 2 腐蚀类型的分析

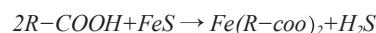
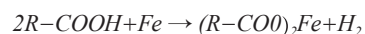
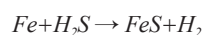
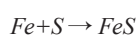
在油品炼制过程中，含硫化物受热分解成 H_2S 等活性化合物，对金属设备造成腐蚀^[3,4]；含有的 $MgCl_2$ 、 $CaCl_2$ 等盐类物质，水解生成 HCl ，产生盐酸腐蚀。由分析结果可知，检测样品中硫含量较大，但盐含量很小，初步判断硫含量可能与换热器的腐蚀有关。2.2.1 低温型腐蚀

温度一般低于 $200^\circ C$ ，腐蚀主要由 $H_2S-HCl-H_2O$ 体系造成^[5]。在炼制过程中，含硫化物将受热分解生成大量的 H_2S ，对金属设备造成严重腐蚀。油中含有的 $MgCl_2$ 、 $CaCl_2$ 等物质，水解生成 HCl ，破坏金属表面上具有保护作用的 FeS 膜，使金属表面裸露，产生新的腐蚀。如果油品中不仅含硫还含盐，对金属设备的腐蚀将更为严重^[6,11]。其具体反应如下：



该类腐蚀主要发生在常减压装置塔顶冷凝系统，即塔顶、油气挥发线、换热器及回流罐部位^[11]。

高温型腐蚀主要有高温硫化物腐蚀、 H_2S /环烷酸腐蚀。在 $200 \sim 300^\circ C$ 时，环烷酸与金属表面的铁反应生成环烷酸铁，环烷酸铁易溶于油中，从而使更多的金属表面暴露出来； $330 \sim 400^\circ C$ 时，环烷酸铁可继续与硫化氢反应，生成硫化铁和环烷酸，使腐蚀循环下去^[7,8,11]。具体反应如下：



该类腐蚀存在的部位有：常、减压转油线，常、减压炉出口、常、减压塔进料段塔壁等^[11]。高温硫腐蚀的特点是在大约 $240 \sim 420^\circ C$ 范围内对金属表面的腐蚀^[9]。高温硫化物腐蚀生成的 FeS 膜可防止进一步腐蚀，但有酸存在时如 HCl 和环烷酸，酸和 FeS 反应破坏 FeS ，强化了硫化物的腐蚀。该类腐蚀主要存在的部位有：加热炉炉管、加热炉出口管线、减压塔底渣油管线等^[10,11]。

该厂烃类油污精馏加工技术生产过程中，在常压蒸馏段 $120^\circ C$ 左右工段处，换热器出现了严重的腐蚀，从不同的产地送来的样品烃类油污样品物性分析后，硫含量较高，且采集到的烃类油污样品都有不同程度的恶臭。根据腐蚀点的特征以及硫含量的分析，可以判断出换热器的腐蚀为低温型 $H_2S-HCl-H_2O$ 体系腐蚀。

3. 3 吸附脱硫

烃类油污均质化，就是采用一定的工艺措施，降低物料成分的波动振幅，使不同来源的烃类油污经过不同的调配比例，使黏度、密度、含硫量等性质处于一致，以便操作控制，减小原料工艺参数的波动。本文的研究过程中前期已经使用 SPSS 软件对烃类油污样品进行聚类分析，结合 LINDO 软件对烃类油污样品进行配比，在此不做赘述，故所用脱硫的样品全部是均质化的样品。

3.3.1 活性炭的选择

(1) 活性炭亚甲基蓝吸附值的测定结果

表 3 活性炭亚甲基蓝吸附值的测定结果

名称	活性炭亚甲基蓝吸附值 /mg/g
1# 活性炭	265
2# 活性炭	259
3# 活性炭	198

(2) 活性炭碘吸附值的测定结果

表 4 活性炭碘吸附值的测定结果

名称	活性炭碘吸附值 /mg/g
1# 活性炭	950
2# 活性炭	953
3# 活性炭	863

(3) 比表面积及空隙结构的测定结果

表 5 BET 比表面积、孔容及平均孔径

名称	比表面积	微孔面积	外表面积	微孔容	平均孔径
1# 活性炭	921.4258	423.2843	498.1415	0.2089	4.8316
2# 活性炭	742.9696	560.9389	182.0306	0.2813	3.3438
3# 活性炭	339.1979	213.8360	125.3619	0.1073	1.8516

由表以上三个表可知, 1# 活性炭的 BET 比表面积为 921.4258 m²/g, 微孔容为 0.208781 cm³/g, 具有较大的比表面积, 表明该活性炭具有较高的吸附能力, 综合考虑, 选用 1# 活性炭为本实验吸附脱硫所用活性炭。

3.3.2 静态吸附

(1) 固液比对吸附效果的影响

表 6 固液比实验结果

固液比	硫含量 (mg/kg)
1:10	33.6
1:30	48.8
1:50	52.2
1:100	61.8
1:150	61.6
1:200	61.2

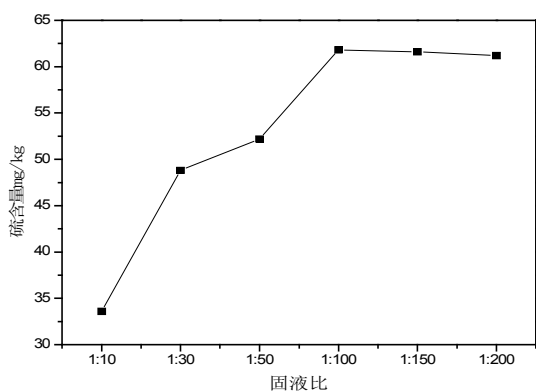


图 2 固液比与硫含量关系图

对实验数据作图分析, 如下图 2 所示: 由固液比和硫含量关系曲线可知, 硫含量随着固液比的加大而增加, 当固液比增大到 1:100 以后, 随着固液比的增加, 硫含量基本趋于平衡, 固液比为 1:50 时, 硫含量由 73.7mg/kg 降至 52.2mg/

kg, 综合考虑, 选取 1:50 为最佳固液比。

(2) 吸附时间对吸附效果的影响

表 7 吸附时间实验数据

吸附时间	硫含量 (mg/kg)
0h	73.7
1h	59.7
2h	58.0
3h	53.1
4h	56.8
5h	57.9

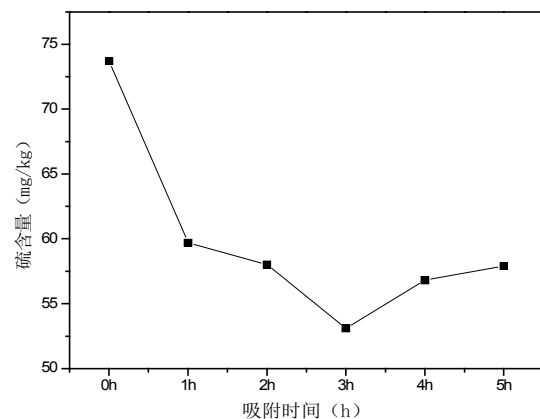


图 3 吸附时间与硫含量关系图

对上述结果作图, 如下图 3 所示: 由吸附时间与硫含量关系曲线可知, 1-3h 随吸附时间增加, 硫含量呈下降趋势, 吸附时间为 3h 时, 硫含量由 73.7mg/kg 降至 53.1mg/kg, 综合考虑, 选取 3h 为最佳吸附时间。

3.3.3 动态吸附

当样品油进入吸附柱后, 期初和最上层的吸附剂接触, 使烃类油污样品中的硫含量下降。样品烃类油污紧接着流入到下层的吸附剂, 又深一层的降低了样品烃类油污中硫含量的浓度, 顺次流下直到流出。伴随吸附时间的改变, 上层样品烃类油污中硫的浓度渐渐加大, 达到一定实时间就会出现饱和现象, 因此丧失了吸附性能。当整体的吸附层达到饱和时, 流出的样品烃类油污中硫的含量接近于原来样品烃类油污中流的含量, 吸附柱内的所有吸附剂失去了吸附能力, 吸附柱应该结束运行, 需要对吸附剂进行更换或者再生。活性炭再生由于实验条件限制, 尚未进行研究, 参考相关资料, 活性炭再生可采用高温水蒸气进行活化再生^[12], 本项目设计活性

炭再生为专业厂家进行再生处理，本文不做研究。

表 8 转速与硫含量检测数据

体积 (mL)	15r/min (硫含量 mg/kg)	20r/min (硫含量 mg/kg)	25r/min (硫含量 mg/kg)
100	33.7	25.4	26.9
200	40.8	35.7	40.4
300	43.8	43.6	46
400	50.6	46.4	48.5
500	51.1	50.6	54.4
600	53.9	50.9	54.7
700	56.1	56.2	55.8
800	58.2	57.7	57.7
900	59.3	58.6	57.4
1000	60.1	59.2	60.6

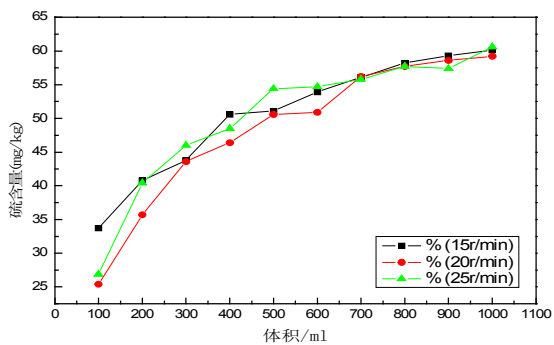


图 4 转速与硫含量的关系

对上述检测结果作图，结果如图 4 所示。由转速与硫含量关系曲线可知，随转速增加，硫含量呈上升趋势，转速为 20r/min 与 25r/min 时，达到饱和吸附量时变化，综合考虑，选取 20r/min 为最佳转速，此时处理量为 0.36L/h。

3. 4 金属腐蚀实验验证

3.4.1 金属腐蚀

表 9 金属腐蚀实验结果

	紫铜片			钢片		
	腐蚀前 g	腐蚀后 g	差值 g	腐蚀前 g	腐蚀后 g	差值 g
低硫	25.7900	25.7867	0.0033	19.8025	19.8085	-0.006
中硫	24.9231	24.9133	0.0098	20.6167	20.6005	0.0162
高硫	25.8589	25.8390	0.0199	19.7627	19.7634	-0.0007
脱硫 I	23.3872	23.6701	-0.2829	21.1771	21.1371	0.04
均质化	25.5087	25.5012	0.0075	20.4468	20.4452	0.0016
脱硫 II	24.1767	24.1764	0.0003	19.7233	19.7231	0.0002

上述实验结果中出现质量增加现象为形成氧化产物导致的质量增加。脱硫 I 为静态试验，脱硫 II 为动态试验，两次实验充分说明动态吸附脱硫效果好于静态吸附。

3.4.2 金属表面电镜

(1) 低硫

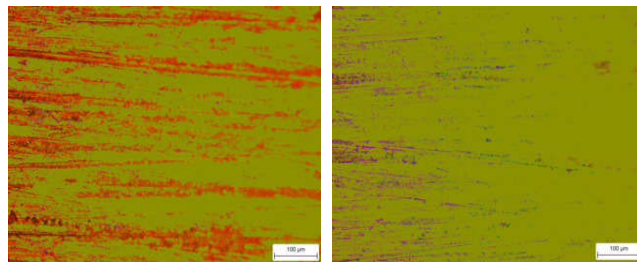


图 5 铜片

钢片

(2) 中硫

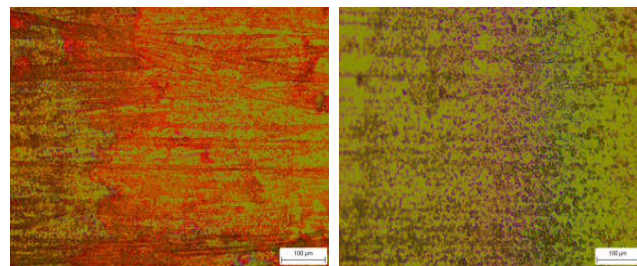


图 6 铜片

钢片

(3) 高硫

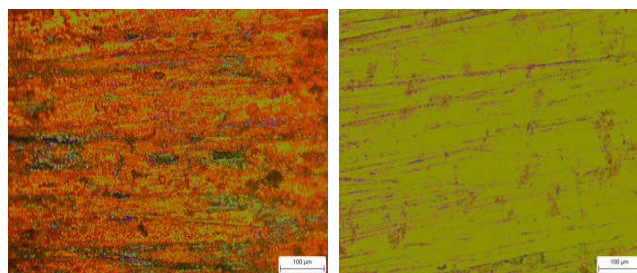


图 7 铜片

钢片

(4) 均质化

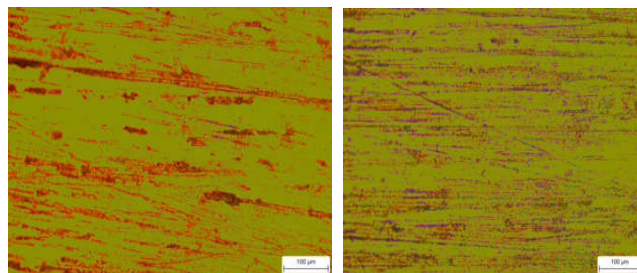


图 8 铜片

钢片

(5) 脱硫后

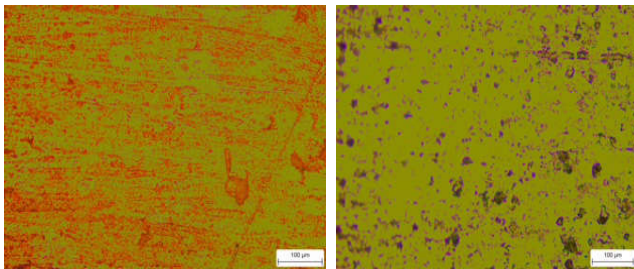


图9 铜片 钢片

由电镜照片的结果可以看出,高硫烃类污油的试片表面腐蚀最严重,均质化和脱硫处理后腐蚀程度明显降低。

4 结语

(1) 通过对烃类污油原料的物性分析,检测样品中硫含量较大,但盐含量很小,初步判断硫含量可能与换热器的腐蚀有关。

(2) 根据工厂腐蚀点的特征以及硫含量的分析,可以判断出换热器的腐蚀为低温型 $H_2S-HCl-H_2O$ 体系腐蚀。

(3) 采用物理吸附的方法对均质化后的烃类污油原料进行了吸附脱硫处理,综合分析后选取了1#活性炭为本实验吸附脱硫所用活性炭。

(4) 分别采用静态吸附和动态吸附对样品进行吸附脱硫。静态吸附试验考察了吸附固液比,吸附时间试验参数,最终得到最佳固液比为1:50,最佳吸附时间为3h;动态吸附试验确定了最佳转速为20r/min。

(5) 根据金属腐蚀实验验证结果可得,动态吸附效果较好。

参考文献

- [1] 车春玲. Method for preparing gasoline desulfurization adsorbent: CN, CN 102031141 B. 2013.
- [2] 王广建, 仙保震, 刘影, 等. 吸附法脱除柴油中噻吩类含硫化合物的研究进展. 化工进展, 2014(10):2764-2770.
- [3] 林彩虹, 潘军, 等. 加工高硫原油设备的腐蚀与防护. 石化技术与应用, 2004, 22(6):444-447.
- [4] 崔新安, 宁朝辉, 等. 石油加工中的硫腐蚀与防护. 炼油设计, 1999, 29(8):61-67.
- [5] 刘娜娜. 高酸高硫原油的腐蚀性研究:[研究生论文]. 中国石油大学, 2011.
- [6] 叶荣. 原油加工过程中氯化物腐蚀防治探讨. 广东化工, 2006, 33(4):9-12.
- [7] 欧阳跃军. 石油炼制设备湿硫化氢腐蚀监测技术与现场应用研究:[博士学位论文]. 湖南大学, 2007.
- [8] 尹代益, 钟志良, 谢明, 等. 含硫烃类污油脱硫研究. 石油与天然气化工, 1993(4):233-236.
- [9] 佟琦宇, 崔玉冲. 原油硫含量测定的意义. 当代化工, 2013(7):1017-1018.
- [10] 颜炳琳, 刘贵昌. Fe_2O_3 高温硫腐蚀产物自燃倾向影响因素研究. 化工安全与环境, 2008:14-16.
- [11] 唐应彪. 乌石化常减压蒸馏装置腐蚀调查及分析. 科技资讯, 2013(27):60-63.
- [12] 刘晓海, 马祥元, 彭金辉, 等. 微波加热水蒸气活化再生乙酸乙烯用废活性炭的研究. Chemistry & Bioengineering, 2006, 23(1):48-50.