

加工高硫重质油的常压塔塔顶腐蚀成因与对策

涂亚明¹, 程立¹, 刘琪¹, 崔明彧², 袁龙³, 王红鹰⁴

- (1. 长江大学石油工程学院, 武汉 430100;
2. 中国石化塔河炼化有限责任公司, 新疆库车 842000;
3. 中国石油大港油田公司井下作业公司, 天津 300280;
4. 吐哈油田工程技术研究院机械所, 新疆鄯善 838202)

摘要: 塔河稠油盐含量、硫含量高, 且油品性质呈逐年劣质化的趋势。新疆塔河炼化加工该类原油, 生产运行时常压塔塔顶冷凝水铁离子含量偏高, 最高达 230mg/L, 远超出炼油工艺防腐管理规定中要求的 3mg/L。停工检修期间发现, 常压塔塔顶回流入口分布管有大量深约 2.5mm 的腐蚀坑, 塔盘腐蚀减薄明显甚至破损。针对常压塔塔顶腐蚀严重的问题, 结合原料及污水的采样数据、装置的设计参数和工艺参数, 对腐蚀机理作了分析。相应地对电脱盐工艺进行了改进, 常压塔塔顶冷凝水铁离子含量逐渐恢复正常, 腐蚀情况得到控制。

关键词: 硫化氢; 重质油; 常压塔; 电脱盐; 腐蚀

中图分类号: TG174 文献标识码: A 文章编号: 1674-4969(2018)04-0381-06

引言

随着塔河油田新区的不断开发和产能的提高, 塔河稠油的品质朝着劣质化方向发展, 其盐含量、硫含量高, 密度及黏度呈逐年增加的趋势。为改变稠油的流动特性, 含有有机氯化物的助剂被大量应用于稠油开采和运输过程中, 这些油田助剂会加速炼油设备的腐蚀^[1,2]。常压分馏装置是炼油企业的龙头装置, 加工劣质稠油受到的腐蚀尤为严重, 其腐蚀情况主要为塔顶低温部位的盐酸等腐蚀与高温部位的硫化物与环烷酸等腐蚀^[3-5]。脱后原油中含盐高是造成常压塔塔顶腐蚀的根本原因, 利用电脱盐设备将原油中水解后能产生 HCl 的盐类脱除是控制腐蚀的最有效方法^[6,7]。塔河稠油盐含量高、品质逐年劣质化, 特别是沥青质含量偏高、胶质与沥青质的质量比降低、机械杂质

含量较高, 这些原油性质的变化导致其破乳困难, 极大地影响了电脱盐效果^[8]。因而导致脱后原油盐含量偏高, 不能满足炼油工艺防腐管理规定中的标准, 易引起下游常压塔等高温设备的腐蚀, 造成极大的经济损失。

1 塔河稠油的性质

塔河稠油具有密度高、盐含量大、黏度高、硫含量高等特性, 根据石油化工科学研究院提供的数据, 原油性质还有逐渐劣质化的趋势。近几年的塔河稠油成分见表 1, 塔河稠油金属含量见表 2。

可以看出, 塔河稠油为高硫中间基重质原油, 20 时密度接近于水, 原油硫含量高, 历年平均值为 2.2ω% 左右, 属高硫原油, 腐蚀达到 2d 级。金属中镍、钒含量均高, 特别是钒含量, 高达 212μg/g。加工该稠油的炼油厂普遍存在脱水不

收稿日期: 2018-05-17; 修回日期: 2018-06-26

基金项目: 国家科技重大专项 (2016ZX05056004-002)

作者简介: 涂亚明 (1990-), 男, 硕士研究生在读, 从事石油与天然气工程方面的研究。E-mail: tuyam027@hotmail.com

程立 (1986-), 女, 博士, 副教授, 从事油田化学剂方面的研究。E-mail: chengli_who@163.com

表 1 塔河稠油成分统计表

参数	年份				
	2013	2014	2015	2016	2017
密度(20)/(g·cm ⁻³)	0.948	0.949	0.954	0.955	0.952
ρ (盐)/(g·cm ⁻³)	176	352	280	288	368
API°	17.2	17.1	16.3	16.3	16.8
运动黏度(50)/(g·cm ⁻³)	571.0	673.3	897.1	942.5	702.9
硫/ω%	2.2	2.2	2.3	2.1	2.1
氯/ω%	180	256	215	156	156
残碳/ω%	15.7	15.3	16.3	15.8	16.1
沥青质/ω%	16.2	15.5	16.3	14.9	15.3

其中ω%为质量分数。

表 2 塔河原油金属含量

项目	铁	镍	铜	钒	铅	钙	镁	钠
含量/(μg/g)	3.1	26	<0.1	212	<0.1	2.2	0.1	8.2

脱盐、脱盐率低等问题，脱后原油盐质量浓度严重时甚至超过 15mg/L，这给后续加工装置尤其是常压塔塔顶低温部位带来严重的腐蚀隐患^[9]。

2 常压塔塔顶腐蚀情况

2.1 停工检查

塔河炼化常压焦化车间主要加工塔河高硫重质油，根据今年 4 月大检修期间的检查情况，常压塔塔顶腐蚀与结盐情况十分严重。该常压塔规格为 Φ4200mm×49517mm，顶部封头及五层塔盘以上筒体的材质为 Q245R+NCu30，下部筒体和底封头材质为 Q245R+0Cr13，塔盘材质为 0Cr13；顶部操作温度为 129℃，操作压力 0.08MPa。顶回流入入口分布管有大量腐蚀坑，坑深约 2.5mm，如图 1 所示。上数第 1 入孔到第 3 入孔之间的塔盘腐蚀减薄明显，部分塔盘已经破损，如图 2 所示。

2.2 采样化验分析

通过进一步对检修前的生产数据进行分析，脱后原油盐含量时有超标，如图 3 所示。

从图 3 数据可以看出，脱后原油盐含量多数情况低于 3mg/L。但由于塔河稠油黏度大、盐含量高、硫含量高、胶质和沥青质含量高，且油品



图 1 顶回流入入口分布管有大量腐蚀麻坑



图 2 顶部塔盘腐蚀破损严重

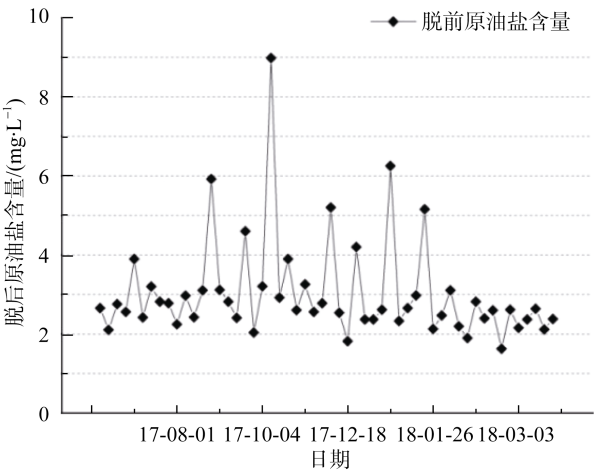


图 3 脱后原油盐含量分布

性质逐年恶化，这些变化导致稠油破乳难度加大，影响电脱盐效果，脱后原油盐含量时有偏高。如果脱后原油盐含量的质量分数大于 3mg/L，就很容易引起常压塔塔顶的严重腐蚀^[10-12]。

通过对常压塔塔顶冷凝水进行采样分析，其中的铁离子含量偏高，不同时间分布也有一定波动，如图 4 所示。

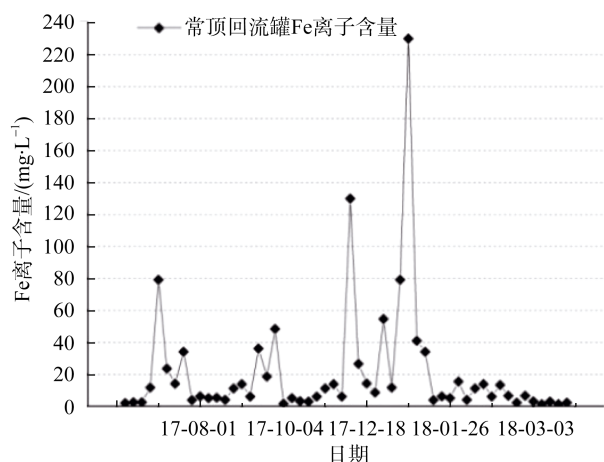


图4 常顶冷凝水铁离子含量分布

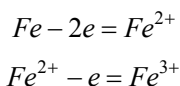
从图4可知,常顶冷凝水铁离子含量波动较大,且时有超标现象,最高达230mg/L,远高于正常标准含量。由于塔顶金属材料腐蚀, Fe^{3+} 游离至常顶回流罐污水中, Fe^{3+} 含量超高说明常压塔塔顶受到严重腐蚀。

3 腐蚀类型及成因

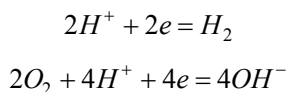
3.1 电化学腐蚀

由于电脱盐不能将原油中的盐完全清除,原油中的盐类溶于水产生水解反应,电离出 H^+ , H_2S 也会水解产生 H^+ ,之后发生如下电极反应:

阴极:



阳极:



由于生产装置中氧化物的存在,将加快电化学腐蚀过程,导致常压塔设备表面形成均匀腐蚀、减薄的情况。

3.2 硫+环烷酸腐蚀

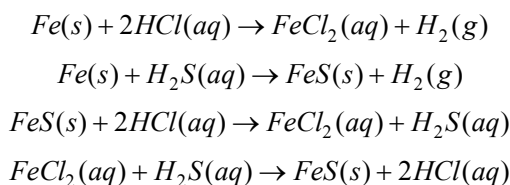
碳钢在温度大于204℃时,介质中的活性硫和环烷酸与金属发生反应,使金属发生腐蚀。高温硫的腐蚀发生在装置中各直接接触的部位,而高

温环烷酸造成的腐蚀发生在液相之中,如果在常压塔塔顶部位没有凝析液产生,则腐蚀程度小,但在气液混相区,或是高流速冲刷及产生涡流的部位造成的腐蚀更加严重。高温硫与环烷酸腐蚀主要发生在高温部位,此类腐蚀在本装置中主要发生在常压塔底及高温侧线等部位。

3.3 $\text{HCl-H}_2\text{S-H}_2\text{O}$ 腐蚀

无机盐(如 MgCl_2 、 CaCl_2)被加热到120℃以上遇水发生水解,产生氯化氢气体。原油中溶有少量的硫化氢,另外在260℃以上原油中的硫化物开始大量分解出硫化氢。这样,在炼油装置工艺管线、冷换设备和回流罐等塔顶冷凝冷却系统中形成 $\text{HCl-H}_2\text{S-H}_2\text{O}$ 腐蚀。一般在气相部位发生的腐蚀较轻微,在液相部位发生的腐蚀严重,尤以常压塔塔顶100~120℃气液两相转变的“露点”区间最为严重。腐蚀形态为碳钢和低合金钢部件的均匀减薄、局部腐蚀或垢下腐蚀,铁素体钢以及奥氏体不锈钢表面的点蚀和氯化物应力腐蚀开裂^[13-15]。

由 HCl 和 H_2S 相互促进构成的循环腐蚀是冷凝系统产生腐蚀的主要原因, HCl 起腐蚀的主导作用,而 H_2S 起促进腐蚀的作用。 HCl 不仅与材料中的 Fe 元素发生化学反应,使腐蚀表面减薄并产生点蚀坑,而且能把腐蚀产物膜中的 FeS 溶解,使 H_2S 腐蚀加速进行,其反应方程式如下^[16]:



$\text{HCl-H}_2\text{S-H}_2\text{O}$ 腐蚀在常压塔上部五层塔盘、塔体及挥发线及常压塔顶冷凝系统中十分常见。通常与气相接触的部位腐蚀较轻,与液相接触的部位腐蚀较重,尤以气液两相转变的部位腐蚀最为严重,以露点腐蚀为主。腐蚀形态主要为碳钢的均匀腐蚀、0Cr13合金钢的点蚀以及奥氏体不锈钢的应力腐蚀开裂^[15]。

4 应对措施

“一脱三注”，即脱盐、注氨水、注缓蚀剂、注碱，是原油加工过程中的防腐工艺。加强优化电脱盐工艺，提高原油脱后含盐达标率，能有效地降低腐蚀环境中的 HCl 浓度，减缓常顶系统的腐蚀速率，是解决常压塔塔顶腐蚀问题的最直接有效的手段^[17]。

加工塔河原油炼厂的原油三级电脱盐工艺流

程如图 5 所示，其中 V102B、V102C 两个电脱盐罐并联，与 V102A、V102D 构成三级电脱盐。在混合器流出的原油与注水、注破乳剂充分混合后，自下而上均匀地沿水平截面经过电脱盐罐的电场空间。原油中的水滴在高压电场下聚集变大，逐渐沉降至电脱盐罐底部，从罐底排出口流出，净化过的原油从顶部管线排出进入下一级电脱盐罐。二级、三级电脱盐切水回注到一级可以降低注水的消耗。

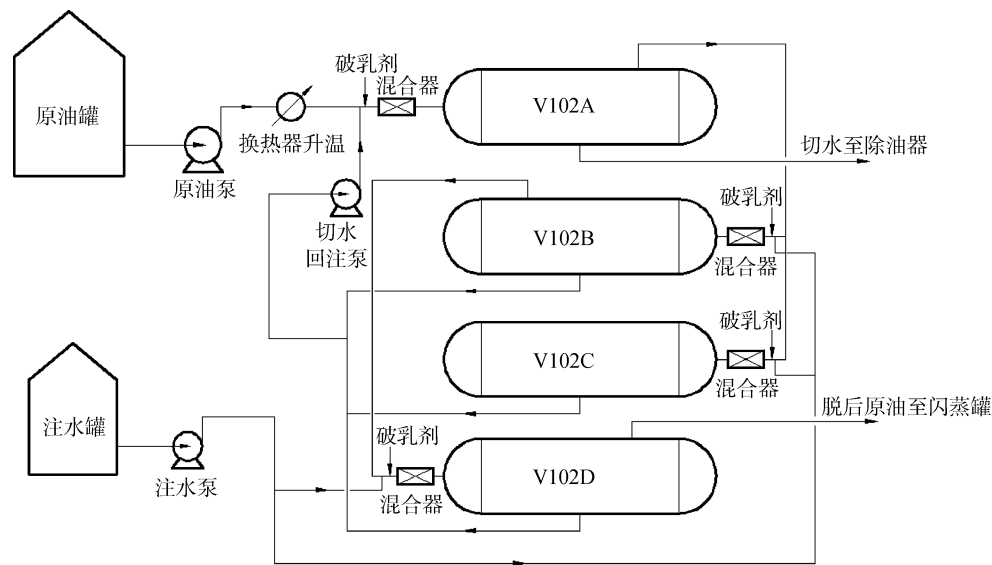


图 5 原油三级电脱盐工艺流程

对电脱盐罐 V102B、V102C 的油水界位进行调整，使油水界位由 68%逐渐上升至 70%，期间电脱盐罐电流逐渐有所上升。因为此前曾有电脱盐罐操作电流过高烧坏变压器的事故，在调控油水界位上升时严格控制各级电流处于正常值，电脱盐油水界位调整前后盐含量对比如表 3 所示。

由上表可以看出，结合操作经验对电脱盐罐的油水界位进行调整，脱后原油含盐率降至 3 mg/L 以下，达到炼油工艺防腐蚀管理规定中的要求。这也说明在加工高硫重质油的提炼工艺中，控制较高的电脱盐油水界位有利于减缓常压塔塔顶的腐蚀。

5 结论

针对加工塔河稠油的常压塔塔顶腐蚀程度严重的问题，通过对塔河稠油的特性、现场实际生产工况进行分析，采取相应的工艺调整并取得了较好成效。

(1) 由于塔河稠油黏度大、盐含量高、硫含

表 3 电脱盐油水界位调整对比

项目	调整前含盐 mg/L	调整后含盐 mg/L
脱前原油	326	338
V102A	52.6	58.6
V102B	20.4	14.8
V102C	18.0	13.9
V102D	7.9	2.6

量高、胶质和沥青质含量高,且油品性质逐年劣质化,造成电脱盐设备运行不稳定,脱后原油盐含量波动较大。原油电脱盐效果不佳直接导致下游装置造成腐蚀、结盐等问题,极大地影响下游装置的生产运行。

(2) 当前原油电脱盐技术国内与国外总体水平差距不大,应进一步改善原油电脱盐的工艺细节,如调整电脱盐罐注水量、控制油水界位等,并结合电脱盐设备运行实际情况,制定出最为适宜的原电脱盐操作方案。

参考文献

- [1] S. Kapusta, F. Berg, R. Daane. The Impact of Oil Field Chemicals on Refinery Corrosion Problems[R]. NACE Corrosion 2003. San Diego: NACE International, 2003: 1-11.
- [2] Joerg Gutzeit. Effect of Organic Chloride Contamination of Crude Oil on Refinery Corrosion[R]. NACE Corrosion 2000. Florida: NACE International, 2000: 1-14.
- [3] 周 杨, 吕运容, 程四祥, 等. 国内某大型炼油企业常压塔顶腐蚀分析及控制建议[J]. 腐蚀与防护, 2014, 35(07): 734-736.
- [4] 陈金晖. 掺炼俄罗斯原油对常减压装置设备腐蚀及防护措施[D]. 大庆石油学院, 2005.
- [5] B. S. Huang, W. F. Yin, D. H. Sang, et al. Synergy effect of naphthenic acid corrosion and sulfur corrosion in crude oil distillation unit[J]. Applied Surface Science, 2012, 259: 664-670.
- [6] 赵 敏, 康强利, 马红杰, 等. 炼油厂常减压蒸馏装置腐蚀防护现状[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2012, 24(05): 430-432.
- [7] 涂亚明, 崔明贱. 原油电脱盐效果的影响因素分析[J]. 中国石油和化工标准与质量, 2018, 38(02): 91-93.
- [8] 王振宇, 张金河, 姜 辉, 等. 塔河原油破乳困难原因分析与对策[J]. 石油炼制与化工, 2017, 48(01): 6-10.
- [9] 赵 茅, 崔新安, 卢春喜. 塔河原油电脱盐助剂筛选及工艺条件优化[J]. 炼油技术与工程, 2014, 44(08): 57-60.
- [10] 崔 蕊, 于焕良, 钟广文, 等. 常压塔塔顶循环管线结垢腐蚀的原因分析及解决措施[J]. 石油炼制与化工, 2015, 46(06): 89-94.
- [11] 樊秀菊, 朱建华. 原油中氯化物的来源分布及脱除技术研究进展[J]. 炼油与化工, 2009, 20(01): 8-11.
- [12] 宋海峰, 朱建华, 樊秀菊, 等. 炼油加工过程中氯化物的腐蚀与防治[C]. 2009 年全国石油和化学工业腐蚀与防护技术论坛论文集. 洛阳: 中国石化集团洛阳石油化工工程公司, 2009, 256-261.
- [13] S. A. Jahromi, A. Janghorban. Assessment of Corrosion in low carbon steel tubes of shiraz refinery air coolers[J]. Engineering Failure Analysis, 2004, 12: 569-577.
- [14] 于晓鹏, 王登恕. 常压塔腐蚀与防护[J]. 石油化工腐蚀与防护, 2007(05): 23-25.
- [15] 史玉颖, 杨剑锋, 刘文彬, 等. 常减压装置腐蚀及防护分析[J]. 化学工程师, 2013, 27(08): 59-62, 71.
- [16] 梁春雷, 王建军, 高俊峰, 等. 监测研究高酸原油加工中的腐蚀规律[C]. 压力容器先进技术——第七届全国压力容器学术会议论文集. 安徽: 中国机械工程学会压力容器分会, 2009: 248-254.
- [17] 董 华. 常压塔塔顶腐蚀及防护[J]. 腐蚀与防护, 2002(05): 217-219, 221.

Causes and Countermeasures of the Corrosion of the Top of Atmospheric Tower for Processing High Sulfur Heavy Oil

Tu Yaming¹, Cheng Li¹, Liu Qi¹, Cui Mingyu², Yuan Long³, Wang Hongying⁴

(1. *Petroleum Engineering College, Yangtze University, Wuhan 430100, China;*

2. *SINOPEC Tahe Refining & Chemical Co., Ltd, Kuche, Xinjiang 842000, China;*

3. *Downhole operation company, PetroChina Dagang Oilfield Company, Tianjin 300280, China;*

4. *Mechanism Institute, Tuha Oilfield Research and Development Center, Shanshan, Xinjiang 838202, China)*

Abstract: The Tahe Refining Plant of Xinjiang province utilizes the Tahe heavy oil for production. This oil is characterized as with high salt and sulfur content, along with quality reducing by time. In production activities, residual condensate water generated in atmospheric tower has high iron ion content (up to 230 mg/l), which is far beyond the anti-corrosion management requirement of 3mg/l. During shutdown inspection, a large number of corrosion pits with depth about 2.5mm in the top reflow inlet distribution tube of the atmospheric tower were found, and the plate corrosion thinning and even damage occurred obviously. To resolve the corrosion problems in the atmospheric tower, sampled oil and sewage data, design parameters, process parameters of the equipment as well as the corrosion mechanism are analyzed. The results are used to optimize the electric desalting process. By using the improved process, the iron ion content of the top atmospheric tower condensate water is gradually reduced to normal (3 mg/l) and the corrosion condition has been controlled.

Keywords: H₂S; heavy oil; atmospheric tower; electric desalting; corrosion