

高硫原油加工设备的硫腐蚀与防护技术发展趋势

袁本岩 (江苏新海石化有限公司, 江苏 连云港 222113)

摘要: 近几年, 我国高硫原油的处理比重不断增加, 而硫化物在处理原油时对设备造成的腐蚀一直是需要迫切解决的问题。本文有针对性的阐述炼油设备在炼油过程中发生的主要腐蚀类型、腐蚀部位和腐蚀机理, 深入探究高硫原油加工设备的硫腐蚀与防护技术应用, 其中包括原油预处理技术、油脱金属工艺、生物脱硫技术、设备防护技术、材料表面改性技术、缓蚀剂技术等。最后, 展望今后高硫原油生产设备的防护技术发展趋势。

关键词: 高硫原油; 加工设备; 硫腐蚀; 防护技术; 发展趋势

0 引言

原油中都含有一定程度的硫化物(含有机硫、无机硫)。原油按其含硫量可划分为低硫原油、含硫原油以及高硫原油。通常将含硫含量小于0.5%的原油称作低硫原油, 含硫含量在0.5%~1%之间的叫做含硫原油, 而硫含量超过1%的叫做高硫原油。中国原油公司更多采用的是进口原油, 而其在掺炼过程中必然会导致处理后的原油含硫量增加, 从而使设备受到硫化物的侵蚀加重。原油中的硫化物对设备的腐蚀这是一个不可忽视的问题, 因此, 对高硫原油加工设备的硫腐蚀采取防护措施将是一个迫切需要解决的问题, 可以延长设备使用年限, 降低企业设备更换成本, 从整体上提升企业发展质量和效益。

1 高硫原油加工设备的硫腐蚀防护技术应用

在高硫原油加工设备的防护中, 如果仅从设备防护角度考虑, 将难以有效延缓其腐蚀速率, 并且无法实现高效防腐蚀的目标, 因此将需要从原油预处理和设备防护两个方面着手进行优化, 以下将对其展开分析说明:

1.1 原油预处理方面

1.1.1 电脱盐技术提高产能

为了更好地适应大型炼厂的发展需要, 本文提出一种利用高速电脱盐技术提高电除盐设备生产能力的办法。通过对原物料的改造, 采用油相原料取代水相原料, 从而大幅度地减少原油在储罐中的滞留时间。同时, 工艺具有处理能力强、体积小、占地面积小等特点, 可用于处理轻质原油, 由此将能够使其更好地达到产品质量要求。该方法在处理重质原油和多种复杂原油时往往难以取得良好的应用效果。

采用双进油双电场的电脱盐工艺, 在保证罐体体积不变的情况下, 可以通过在电脱盐槽的上下空间中设置两个单独的电场, 并将两个电场的进油管线分别

分离, 期间当原油进入到管道之后, 将能够同时添加破乳剂和洗涤水, 而后再通过两条管线进行再分配。通过这种方法, 可以实现对原油的处理能力的调整, 同时也能够更好地去除重原油中的盐, 进一步提升原油的处理效率以及降低原油脱盐率。

超声波电脱盐破乳技术是通过超声波的机械振动和热效应, 在不添加或添加一定数量的破乳剂的情况下, 将油水界面的硬度和粘度降至最低, 从而实现油水分离的最终目标。此工艺还可以大幅度提高原油脱水、脱盐率, 同时还具备降低乳化剂用量、节约能源和环境防护等优点。

微波脱盐技术是利用微波的物理效应, 使其产生快速改变的电磁场, 其中的水“粒子”也将随着磁场的改变而旋转, 不同质量的“粒子”会产生不同的旋转速度, 从而产生粘连反应, 体积和质量也将会随之增加, 最终沉淀和分离, 进一步落实原油的脱盐和脱水流程。

1.1.2 脱金属技术保护装置和管道

由于重油成分复杂, 粘度高, API度也相对较低, 由此将直接增大对原油的处理难度。在处理原油时, 会直接或间接地产生钙、镁、铁、钠、钒等元素, 由此加快对设备的腐蚀速度。采用油脱金属技术处理高含硫原油和馏分油, 能有效地提高原油中金属的去除率, 从而达到保护装置和管道的目的。催化加氢技术是利用加氢的原理, 在氢和催化剂的作用下, 对原油中的非金属元素进行脱氢。但加氢脱金属的反应产物会在催化剂的孔道中积聚, 造成孔道阻塞, 并逐步形成沉淀, 最终导致催化剂的毒性和活性降低, 由此其使用的副作用往往相对较大, 并且也会加剧设备腐蚀的情况。

脱金属配位分离是当前作为流行的方式之一, 其主要是将配位剂与重油中的油溶性金属化合物相互融

合, 以此使其发生化学反应, 并使其形成一种可溶于水的配合物, 再采用静置、水洗、离心等工艺来去除金属中的杂质, 进一步降低化学元素对设备产生腐蚀的概率。

1.1.3 生物脱硫技术提高原油利用率

目前, 国内对原油硫的脱除主要有多级分离脱硫、负压闪蒸脱硫、气提脱硫技术。但是, 由于硫含量的增加, 这些方法已难以满足实际应用需求, 而现如今, 生物脱硫技术在原油脱硫过程中得到了较为广泛应用。生物脱硫技术是在常温、常压条件下, 通过微生物的作用, 去除原油中的硫。与化学加氢脱硫工艺比较, 本工艺对杂环硫化物具有良好的祛除效果, 同时还能够实现硫化物 C-S 键的特异断裂, 在保持原油燃烧价值的同时, 进一步提高原油的利用率。

利用高硫原油污染的施氏假单胞菌 UP-1, 侯影飞通过模拟原油系统的脱硫试验, 发现施氏假单胞菌 UP-1 的脱硫率达到 62.02%, 通过传质助剂吐温 80 可以明显地改善其脱硫效果。酶是一种新型的生物脱硫剂, 其具有经济环保的作用特点, 并且基于酶法脱硫时, 也有利于对原油中的有机硫成分进行一系列的酶解, 进一步降低硫化物对原油加工设备的腐蚀。

1.2 设备和管道的防护方面

1.2.1 专用防腐蚀涂料

现如今, 处于经济便捷性的要求, 防腐蚀涂料在原油化工设备和管道防腐中得到广泛的应用。由于不同的结构, 不同的氟化物涂料, 其应用环境和耐腐蚀介质也不同, 而且其成本也比较高。所以, 在实际应用中, 应结合不同的防腐要求, 选用科学的涂料设计和施工工艺。期间可以通过采用化学还原剂的方式, 将原油中的金属离子经催化活化后, 还原沉淀在装置的表面, 从而形成一种致密的保护膜, 从而达到防腐的目的。Patterson 等采用化学气相沉积方法, 开发硅-氧-碳基碳氢化合物氧化硅涂料, 并对其在酸性、耐磨、化学惰性等方面与其他常用涂料进行对比。实验证明, 该涂料具有较好的耐腐蚀性和化学性能。

1.2.2 设备材料表面改性作用

通过对设备的表面处理, 可以有效地改善设备的防腐性能。渗铝材料的耐热和耐蚀性都相对较好, 其主要是利用特殊的工艺条件, 在一定的温度下, 将铝原子扩散到基体中, 而后在基体表面形成一层致密的铁铝氧化物薄膜。同时, 在防腐方面, 金属烧结技术也得到了较为广泛的应用。崔定明等研制出一种新型

的 80Ni-R200 涂料, 其硬度约为 HRC20, 具有良好的断裂韧性, 既能够满足高硫高酸环境下的耐蚀性, 同时也能确保金属涂料与基材粘接的牢固性。

1.2.3 缓蚀剂应用的经济性

缓蚀剂是一种具有一定浓度或形态的化学物质, 其具有良好抑制或减缓腐蚀的效果, 其整体的应用效率较广, 并且操作较为简单, 由此将能够更好地减少企业机械设备出现损害的概率, 进一步减少企业的成本支出, 进而为提升企业的经济效益奠定良好基础。期间按不同溶解度的不同, 可以将其分成水溶型、油溶型和油溶水分散型。原油对缓蚀剂缓蚀效果的抑制作用按照油溶型、油溶水分散型、水溶型的顺序逐渐减弱。

1.2.3.1 缓蚀剂工艺介绍

常用的缓蚀方法主要有氧化铝基阻蚀剂、高聚物或其他阻蚀剂等。传统防侵蚀方法为化学药剂喷涂、渗透涂覆等, 但该方法存在操作复杂, 产品性能不稳定、成本高等问题; 对于高硫原油而言, 由于温度高和粘度大, 设备易堵塞导致工艺参数不稳定, 使得产品质量差甚至报废; 而且原油在生产过程中要添加很多化学药剂导致设备和管道腐蚀; 目前主要使用聚合物为聚氯乙烯基橡胶树脂或改性橡胶 (PU)。传统的阻蚀剂如 PBS、NaOH、聚乙烯醇或聚苯乙烯等均属于高聚物基团, 其难以与金属盐反应形成网状结构以阻止其附着在设备表面, 从而影响设备的耐腐蚀性能, 同时产品还会产生一些副产物产生及有害成分积累导致设备腐蚀或者其他问题, 因此有必要开发出具有高效缓蚀剂。

1.2.3.2 氨基酸缓蚀剂

氨基酸缓蚀剂是一种无毒以及具有生物降解功能的新型缓蚀剂。根据氨基酸所含的羧基和氨基的数目, 可分为三种类型: 酸性、中性和碱性。氨基酸之所以能延迟金属的腐蚀, 是因为其含有的 N、O 等杂原子能为金属提供孤对电子, 从而与金属形成配合物。期间利用 X 射线光电子能谱、扫描电子显微镜、能色散 X-射线光谱等手段也能够进一步证明, 该聚合物在碳酸介质中形成一种具有较强耐腐蚀能力的保护膜。

1.2.3.3 咪唑啉缓蚀剂

咪唑啉缓蚀剂对合金、碳钢具有良好的缓蚀性能, 特别是在有硫化氢、CO₂ 的酸性环境下, 其整体的缓蚀性能相对良好。韩帅豪等在 80℃, 2.5MPa CO₂ 下, 对原油和高压 CO₂ 共存的咪唑啉缓蚀剂进行缓蚀性试

验,发现两者之间存在着很好的协同效应,可以提高其疏水性和缓蚀膜的完整性,并能明显地改善缓蚀率。

1.2.3.4 植物萃取液

天然植物中含有丰富的杂原子,其种类繁多,并且对环境无害,由此使其具有较高的开发利用价值。植物萃取液是一种很好的天然缓蚀剂。赵雪靖等以油茶饼粕为主要原料,与淀粉、壳聚糖混合,在一定温度下进行搅拌、摇动,制备出一种具有天然、无毒性的环境友好型缓蚀剂,其缓释效果达94.7%,试验结果表明,其缓蚀性能优于无机缓蚀剂。

1.2.4 强化对高硫化物的有效管理

石油加工操作人员应当加强对高硫油类货物的管理,杜绝有害物质流入管道系统,如造成设备密封不严、物料泄漏或其他损坏。高硫油类货物在储运时,常常会被杂质堵塞,导致泄漏。因此将需要采用特殊的防漏措施,对于高硫油类原材料而言一般采用活性炭或聚丙烯酸钠作为抗氧防锈涂料。根据防腐蚀方法不同,活性炭的作用也不同,其中最常见的作用是吸附硫化物物质;聚丙烯酸钠和聚乙烯乳液用于防腐蚀时效果最好;而硝基乙胺则由于具有更强的腐蚀性和渗透性,在某些情况下也被用作防腐蚀性涂料。

2 高硫原油加工设备的硫腐蚀与防护技术应用效果

根据设备的硫化腐蚀防护的工作原理,利用硫化剂保护设备表面,从而达到防止硫化物泄漏的目的。通常,在正常情况下,在腐蚀条件下,金属表面与介质之间有足够的隔离,形成有效的保护膜,在很大程度上避免硫化物和有机化合物对设备产生危害。通过在设备表面上涂硫化物涂层以保护腐蚀介质免受腐蚀性气体、蒸汽和其他有机蒸汽对设备系统造成损坏的方法。但当腐蚀介质进入设备时,硫化物会引起设备腐蚀,从而降低设备能力,增加企业运营成本。从经济角度来看,应根据设备材质、腐蚀情况等因素确定设备防护等级,并在设备上设置相应规格型号防护装置。对于不同材质的设备,将会产生不同程度的成本,由此根据实际情况确定防护等级,如:碳钢防护等级应达到4级;合金钢防护等级应达到IP68;玻璃钢(聚乙烯)防腐层厚度 $\geq 4\text{mm}$;金属防腐涂料可采用热熔涂、高压气焊、热喷涂等方法进行加工腐蚀防护层层保护。若在防护材料市场中能找到硫化物保护膜,则成本可以降低50%以上,进而更好地提升企业的运行效果。

3 高硫原油加工设备的硫腐蚀防护技术的发展趋势

新工艺的应用,既能降低高硫原油的工艺腐蚀概率,又能提高企业的经济效益。但是,现有的保护技术大都还面临着许多问题,比如对生物脱硫的机理的研究还处于实验室阶段;单一的改性涂料已难以适应不断提高了的腐蚀强度;目前国内外对缓蚀剂的缓蚀机理的研究还相对较少,而缓蚀剂中使用的主要是有机溶剂,在保护原油加工设备的同时也会造成二次污染。因此未来高硫原油加工设备的防护技术可聚焦于以下几个方面:①探索微生物去除高硫原油中硫及硫化物的机制,开发更加清洁高效的脱硫工艺,并将其与加氢脱硫技术有机地结合起来,实现生物脱硫的产业化;②对自愈机理进行探讨,并对自愈膜的制备工艺进行优化;③开发一种具有环保、经济、高效的缓蚀剂的天然缓蚀剂。

4 结束语

原油中含硫物所引起的设备腐蚀原因主要是高温和低温,对高温部位的腐蚀控制应着重于材料的更新,选择耐蚀材料改善设备的耐腐蚀性。低温部位的腐蚀控制主要是工艺和表面涂料。由于原油加工设备的硫化主要是由含活性硫引起的,因此,其腐蚀性不能作为一个绝对的指标,而应该根据其中活性硫和非活性硫的分解能力进行判断。原油中的硫化物种类繁多,其组成十分复杂,各种原油产品对设备的硫化程度也各不相同,其腐蚀的种类、形态也各不相同,因此需要加强对其进行定期的监测和研究,以增强其防腐蚀的能力。

参考文献:

- [1] 欧阳毅磊. 南美高硫原油常减压加工设备腐蚀防护措施研究[J]. 化工管理, 2015(26):24.
- [2] 任立华, 王凯歌. 加工高酸高硫原油常减压设备工艺设备的腐蚀与防护[J]. 原油化工设备技术, 2008(02):50-52+55+23.
- [3] 薛光亭, 毕延进. 加工陆上混合原油及进口高硫原油设备的腐蚀与防护技术[J]. 齐鲁原油化工, 2006(02):139-145+86.
- [4] 林彩虹, 潘军. 加工高硫原油设备的腐蚀与防护[J]. 石化技术与应用, 2004(06):444-447+404.
- [5] 蒋国珍. 加工高硫原油设备腐蚀与防护对策[J]. 机械制造与自动化, 2003(02):38-42.