

炼油装置在役设备的腐蚀监测

董绍平

(中石化镇海炼化机动处 宁波 315207)

摘要 介绍了我公司炼油装置在役腐蚀监测工作及提出一些设想。

关键词 炼油装备 含 S 原油 腐蚀监测

中图分类号 TGI74 文献标识码 A 文章编号 1002-6495(2002)04-0242-02

中东原油普遍含 S 较高,在高温条件下会形成硫腐蚀;中温和低温环境下会形成湿 H_2S 等腐蚀。随着我公司加工中东含硫原油数量逐年增加,设备腐蚀日益突出。国外炼油厂的检修周期多为 3 年~6 年,而国内普遍 1 年~1.5 年。一个 250 万吨/年的炼油厂一次大修费用高达 1 千万元以上。因此,迫切需要准确、实时地掌握设备及管道的基本状况:壁厚、局部腐蚀情况、应力水平、是否能平稳操作等;使静设备做到预知维修。

1 炼油装置主要腐蚀部位和类型

在实际监测中,应针对不同的腐蚀类型采取不同的监测方法。原油含 S 量提高后,硫腐蚀较为突出并主要集中在下列几个系统中:常减压蒸馏一次加工装置的“三顶”低温部位,包括挥发线等轻油部位的冷凝冷却系统,主要腐蚀环境为 $H_2S - HCl - H_2O$;腐蚀形态:碳钢为均匀减薄,Cr13 钢为点蚀,1Cr18Ni9Ti 钢为氯化物应力腐蚀开裂。催化裂化等二次加工装置冷凝冷却系统,主要腐蚀环境为 $H_2S - HCN - N_3H - H_2O$;腐蚀形态:碳钢为均匀减薄、氢鼓泡及硫化物应力腐蚀开裂,奥氏体不锈钢则为硫化物应力腐蚀开裂。加热炉转油线、塔器等高温部位,腐蚀环境为高温 $H_2S - RSH$ (硫醇)(腐蚀形态为均匀腐蚀);加氢裂化和加氢精制等精加工系统的高温部位,腐蚀环境为高温 $H_2 - H_2S$;腐蚀形态:碳钢为均匀腐蚀、氢脆及氢腐蚀,1Cr18Ni9Ti 钢管束尚有各种类型的应力腐蚀开裂。加热炉对流室,余热回收系统以及废热锅炉等设备的低温部位的烟气露点腐蚀,腐蚀环境为 $CO_2 - O_2 - SO_2 - SO_3 - H_2O$;腐蚀形态:对碳钢为应力腐蚀开裂。

2 腐蚀监测方法

根据适用于炼制高 S 原油设备在役腐蚀监测的方法^[1~4],我们具体实施监测如下:

1 在套常减压装置的常顶循环入口、常顶油气出入口、含 S 污水罐出口和冷 117-1 油气入口安装了电阻探针。定期测取一批数据,然后对数据进行分析。发现异常情况及时向生产部门通报并提出原因分析;

2 在常压塔顶部、常一中及塔底,减压塔塔顶、油水分离器和塔底挂有 10 多种材料的 200 余片挂片。通过挂片试验,了解不同材料在这些部位中的均匀腐蚀、应力腐蚀开裂、裂纹应力腐蚀扩展和材料性能是否变化等情况;

3 在重要装置关键部位实施定点测厚。根据调研和我公司的实际情况,首先在 I、II 套常减压、重油催化、延迟焦化、氨精制等五套腐蚀典型装置实施定点测厚。测厚点原则上设置在弯头部位、液位经常波动的部位、易腐蚀、冲蚀的部位、制造成型时壁厚减薄部位、使用中产生的变形部位和表面缺陷检查时有疑问的部位。依据上述原则在五套装置中共设定了近 2000 个测厚点,现场做好标记,定期测厚。运用自行编制的“剩余寿命评估程序”计算出各点的腐蚀速率以及判断出管线上的危险点;

4 在炼油装置建立旁路腐蚀试验釜,根据需要随时打开试验釜检查及测试釜内的挂片。这种方法对检查点蚀及应力腐蚀等较方便。我公司现有两个试验釜,分别安装在 I 套常减压装置的减压塔进料管和减压塔减一线上。两釜共挂拉伸试样、冲击(兼作均匀腐蚀)试样、C、U 型环以及 WOL 试样等 300 余片。对这些挂片的解剖分析既指导了安全生产又获得了许多宝贵的材料性能数据;

5 利用瞬时腐蚀速度测定仪(CMB-1510B)对套常减压的常压塔及减压塔塔顶回流罐污

水进行定期监测,根据测得的腐蚀速率结合总 Fe、 Cl^- 、pH 值判断塔顶的腐蚀状况和缓蚀剂投加情况,以便有效地控制腐蚀速率小于 0.2 mm/a.

6 利用红外热像仪定期对催化二器和加氢反应器器壁、焦化加热炉炉管等进行温度分布测试,对监测中发现的异常温度域结合工况情况进行分析判断,分析结果通报给生产部门,以利于及时调整操作或安排检修.此外,装置停工大修前对所有加热炉进行炉壁温度进行普查,以指导检修.

3 腐蚀监测设想

1 扩大监测范围.各装置都要设置定点测厚点,并按照测厚点设置原则扩至重要设备及管道;对关键部位安装电阻探针或磁阻探针,进行在线实施监测;高温高硫部位增设旁路釜,挂入不同材质的各类挂片,以利于摸清腐蚀机理;探索性地开展奥氏体不锈钢硫化物应力腐蚀破裂(SSCC)监控等工作.

2 介质参数的间接监测与腐蚀速率的直接监测相结合.材料的腐蚀是在一定的环境下进行的,介

质变化是原因,腐蚀速率变化是结果.只有对两者进行有效、协调的监测,才能找出引起腐蚀的原因,从而使腐蚀得到控制.

3 要有专门人员从事装置运行期间的腐蚀监测工作以及停工期间的腐蚀调查工作.便于积累监测经验和提高监测水平;有利于对监测数据的综合处理;有利于对异常情况作出准确的判断.

4 规范设备腐蚀与防护管理,建立公司统一的设备腐蚀数据库.数据库的内容应包括:工艺数据、设备数据、腐蚀监测等数据.利用这个数据库对设备的腐蚀状况作一正确评价,预测腐蚀的发展趋势,为检修提供依据.

参考文献:

- (1) 化学工业部化工机械研究院.腐蚀与防护手册——腐蚀理论试验及监测.北京:化学工业出版社,1993.501
- (2) 著,陈文造译.石油炼制译丛,1986,9:37
- (3) 中国石油化工设备管理协会设备防腐专业组.石油化工装置设备腐蚀与防护手册.北京:中国石化出版社,1996.78
- (4) 董绍平,严伟丽.中国设备管理,1999,2:31

(上接第 238 页)

配方: $\text{C}_6\text{H}_{18}\text{O}_{24}\text{P}_6$ 3 g/L, $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2\text{Na}$ 7.5 g/L, $\text{NH}_2(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$ 适量, H_2O 余量, pH 值 > 7. 将铝片放在含有上述防腐剂 50×10^{-6} 水溶液中浸泡 7 天,金属表面光泽,无腐蚀孔洞.

1.5 金属表面磷化膜漂洗剂

Zn 系磷化膜漂洗剂,可有效地提高磷化膜与漆层的抗腐蚀能力,且改善磷化膜与漆层的粘接性能,阻止喷涂漆膜颜色的变化,本配方以植酸替代铬酸盐,有效地改善了环境污染.

配方: $\text{C}_6\text{H}_{18}\text{O}_{24}\text{P}_6$ 0.5 g/L, NaOH 适量, pH 值 3.0, H_2O 余量.将已磷化处理过的金属件,在按上述配方配制的漂洗液中浸泡 10 s,处理后用去离子水冲洗干净晾干,然后用电泳涂漆工艺将金属件涂上一层 20 μs 厚的水溶性树脂膜,最后在 170 温度下烘烤 30 min. 经过对比实验,表面综合性能均优于铬酸盐处理法.

1.6 Al 及其合金钝化处理

将 Al 及其合金放入含 Ti、Zr、Fe 离子二种或二种以上、pH 值 = 9 的碱性水溶液中进行处理后水洗干燥,再用含植酸的酸性水溶液处理.特点是防腐性好,涂膜致密,外观优良.

碱性金属水溶液配方及工艺条件:

H_2TiF_6 0.2 g/L, ZrSO_4 0.2 g/L, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 0.2 g/L, $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ 0.2 g/L, $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_7$ 1 g/L, NaOH 适量; pH 值 11.5 ~ 13.8, 温度 70 . 将 Al 或其合金材料在上述碱性水溶液中浸渍 6 s,用水洗净后,放入含植酸 20 g/L 的水溶液中 (pH = 3.5), 60 浸渍 6 s, 用去离子水清洗干净,干燥即可.

2 结语

植酸以其独特的理化性能,可在金属表层形成坚固致密的单分子保护膜,抑制金属的氧化腐蚀,可广泛地应用于金属防护处理中,虽然我们在植酸生产与应用方面做了一些工作,并取得了较大的成绩,但与目前国外发达国家相比,还有相当的差距.据有关资料报道,世界上许多国家植酸除用于金属缓蚀外,同时广泛用于电镀行业,例如:植酸可替代 NaCN 进行无氰电镀;植酸替代苯磺酸钠净化镀液,净化镀液中的三价铁及其它有害金属离子;镀件施镀前用 0.1% ~ 1% 的植酸处理,镀层的结合力将明显提高.总之,植酸在金属防护处理中的广泛应用,能大幅度提高产品质量,降低生产成本,减少环境污染,对提高经济效益和社会效益有着不可估量的价值.

参考文献:

- (1) 雷得漾,伍先云.化工小商品生产法.湖南:科学技术出版社,1992.4