

石油化工过程中硫化物的腐蚀与防护

李 宁*

东营市绿洲环境工程股份有限公司 山东 东营 257447

摘要:含硫原油的腐蚀过程是非常复杂的,与其他的腐蚀类型相比硫腐蚀会贯彻炼油的全部过程,原油当中的总含硫量不能与硫腐蚀的程度产生一定的对应关系,含硫原油的腐蚀程度主要是与原油当中所含硫类型、含量和稳定性具有极其密切的关系,文章首先讲述的是石油加工过程中硫化物的腐蚀特点,其次讲述了硫化物对原油加工的影响,再次讲述了硫化物腐蚀的主要类型分析,最后讲述了硫化物腐蚀防护的具体对策,以此来供相关人士参考与交流。

关键词:石油加工;硫化物;腐蚀;防护

DOI: <https://doi.org/10.37155/2717-557X-0302-23>

引言:石油化工设备在石油加工过程中扮演着极其重要的角色,人们对石油的需求越来越高,为了能够更好的满足不断增长的石油需求就需要提高石油加工的进度,但是由于原油加工的数量提高导致原油加工过程中所包含硫化物的总量提高,导致全面腐蚀和点腐蚀现象的出现,给石油加工设备带来极大的损害^[1]。

一、常见硫化物的腐蚀的特点分析

1. 含硫原油的腐蚀源

通常在原油当中,硫含量为0.5%的称之为低硫原油,高于2.0%的硫含量称之为原油,含硫量在0.5%—2.0%的称之为含硫原油。在原油当中硫元素的主要存在形式为:H₂S、S、硫醇噻吩等,在汽油当中含有比较高的硫醇。煤油、柴油当中硫醚和噻吩的含量相对比较更高,在液化石油油当中的硫氧化物含量比较高。在这些硫化物当中,能对石油加工设备产生腐蚀的主要有硫化氢、硫元素以及硫醇等,也称之为这些硫化物为腐蚀源。在原油加工过程当中,硫化物分解之后产生的具有较强活性的H₂S,这种物质对钢铁具有非常强的腐蚀性。

2. 腐蚀程度分析

经过调查可以发现在原油中硫化物的含量比较高,主要是以硫化物的形式存在,含硫化物以性质进行划分能够分成三大类,第一大类便是由硫化氢和硫醇元素组成的酸性硫化物,硫化氢和硫醇元素在原油当中所占含量比较低,大部分的硫化氢和硫醇都是原油加工过程中硫化物的分解产物,硫化氢和硫醇多存在于低沸点馏分中,这些硫化物会对石油加工设备产生一定的腐蚀性,对此为了减少腐蚀危害便需要在进行油品精制的过程中采取适当的方法除掉酸性硫化物。第二种类型是中性硫化物。中性硫化物主要包括硫醚和二硫化物^[2],硫醚在原油所占比例比较高,同时硫醚和馏分沸点具有相关性,馏分沸点会影响硫醚在原油当中的分布状况,作为一种中性液体,硫醚的热稳定性比较高,难以与金属发生作用。第三大类是热稳定性较高的硫化物。

二、石油化工中硫化物不当可能造成的严重危害

在石油加工过程中,由于硫化物可能会对加工设备造成腐蚀、对生态环境造成污染等造成不利影响。一般而言,石油加工中硫化物处理不当可能造成的危害主要包括如下几个方面:

1. 影响生产人员的身体健康

在石油加工环节,硫磺粉尘、SO₂、H₂S等物质或许给人们或者环境造成重大污染。其中,H₂S有很强的生物毒性,在一般空气压状况下呈现为散发臭鸡蛋气味、没有颜色的气体形态,和空气相比,其密度更大,能够在低点集聚,燃点低,其或许由石油本身含有、加工期间其他含硫化物分解产生。浓度较低的H₂S能够刺激人们的粘膜,让人眼角膜受损,出现胸闷、呕吐等不良反应。

*作者简介:李宁,男,汉族,山东东营,东营市绿洲环境工程股份有限公司,257447,技术总监,硕士,研究方向:石油天然气加工和污水处理,邮箱:511389142@qq.com

2. 严重腐蚀设备

在高温之下原油加工会导致硫化物产生化学反应，硫化物在高温之下会分解自身的元素，高温影响分解硫元素生成 H_2S ， H_2S 与水的共同作用对金属带来腐蚀性，破坏金属设备，受但是如果原油当中存在含硫并且又含盐的元素，会对金属设备代带来更高的腐蚀性。

3. 影响石油产品的品质

在石油加工过程中硫化物产生以及其腐蚀问题等都会严重影响油料的储存安定性，加速成品油氧化变质，生产粘稠沉淀物。同时，硫化物还会使石油炼制工艺中的重整装置和车辆尾气净化装置中的催化剂中毒而失去活性。总之，在石油加工过程中^[3]，必须要针对硫化物的腐蚀问题，采取科学有效的防护措施，从而才能够确保石油加工的效率和质量。

4. 容易造成空气污染。在进行原油加工的过程中会产生 H_2S 及低分子硫醇等恶臭，会对环境带来一定的污染，除此之外汽油含有过高含量硫化物，反应生成物质会造成大气污染。

三、硫化物腐蚀的主要类型

1. 中性硫化物腐蚀

主要包括二硫化物与硫醚，在原油中，硫醚占比很高并且在原油中的含量伴随馏分沸点的提升而提升，大多存在于柴油与煤油的馏分中。硫醚属于中性液态物质，具有较强的热稳定性，不会对金属产生腐蚀，同时二硫化物也不会和金属产生反应，然而其抗热性能低，当达到一定热度后便能够分解为对金属有腐蚀作用的硫醇、硫化氢等。

2. 高温硫~硫化氢腐蚀

在石油炼制过程中产生的分离系统经常发生腐蚀性，在进行石油加工的每一个环节当中都会存在一定含量的成分，在高温条件下原油硫化物会受热分解出硫化氢为主的活性硫化物，当形成硫化物之后便会与钢铁进行互相的反应。

3. 热稳定性较高的硫化物腐蚀

在石油加工中，这种常见的硫化物主要是四氢化噻与噻吩。噻吩散发出一种芳香气味，其化学物理性质和苯等物质十分近似，热稳定性极强，较易溶解在硫酸中。这种硫化物在原油存在较多。总之，在石油加工过程存在着多种不同的硫化物，其共同点在于都会对设备造成腐蚀^[4]，会影响石油产品的质量，也会在一定程度上对环境造成影响。

4. H_2S -HCN- H_2O 腐蚀

不仅硫化物和盐类等有害物质影响了原油腐蚀，氮化物成分与硫化物腐蚀也具有一定相关性，比较复杂的硫化物在裂解温度下分解成为 H_2S 和元素硫等比较简单的硫化物质，由于氮化物的存在容易在石油加工中产生热分解现象。在原油当中含有10%—15%的氮化物和1%—2%氰化物，在石油设备中会出现 H_2S -HCN- H_2O 腐蚀现象。

四、硫化物的腐蚀防护

1. 减压系统设备的防腐蚀防护

从石油加工过程方面来看，选择出科学合理的施工工艺与生产参数，可以降低设备的腐蚀性，在加工过程当中采用的是电脱盐为核心的“一脱四注”的防腐蚀方式，选用耐硫腐蚀的设备材料，运用适量的防腐蚀内衬材料，选择和设计合理的结构方式，对其中产生的流速与必要的腐蚀量进行计算，并且还可以采用阴极与阳极保护的方式，防止设备内部形成电子定向移动^[5]，形成设备腐蚀问题口。

2. 构建完善的腐蚀问题监控系统

在石油加工期间，结合其出现的硫腐蚀的实际情况，构建完善的腐蚀问题监控系统，腐蚀监控的内容具体包含：测量最高点温度和最低点温度、测量冷凝水铁离子的含量、测量测厚点，在经过全面的准确的测量以后能够剖析出硫腐蚀的情况，能够对其中蕴含的规律加以归纳，还能够发现腐蚀程度严重的位置，便于及时采取措施对其进行处理，防止严重腐蚀问题的产生。监控冷凝水中铁离子的含量，有利于全面掌握腐蚀问题形成的原因^[6]。通过对现实的监测情况进行剖析可知，电脱盐操作出现变化的情况下，常压塔内的减压冷凝液中的铁离子会大幅增多，该种状况会出现较为显著的腐蚀现象，给石油加工设备造成重大损害。

3. 提升加氢裂化防护

要不断的降低氢循环中硫化物的实际浓度。使用一些不含有铬或者是含有一少部分铬的抗硫化氢的设备材料，同时还采用保护性刚表面的工艺类型，运用保温与降低防腐速度的方式，来有效的防止氢腐蚀的速率。同时还需要防止连多硫酸的腐蚀问题，尽可能的降低开关设备次数，在石油生产设备装置停止工作的时候，依照不同的部位，采取不同的方式来防止氮气封闭，造成连多硫酸的产生，同时采用含有0.5%的碳酸钠1.55%~2%浓度的碳酸钠熔岩^[7]，在其中进行清洗工作，保证被硫化物腐蚀的速率降到最侧。

4. 连多硫酸的腐蚀防护

尽量的减少施工开停的次数，在进行装置停工的过程中需要及时派遣专业的工作人员对设备进行问题排查，应该根据设备的不同部位选用适合的涂层防腐进行氮气封闭以此来防止多硫酸的形成。

5. 常减压系统设备的腐蚀防护

立足于石油加工环节维度而言，选用恰当的加工工艺和加工参数，能够减小设备的腐蚀程度，在加工时运用电脱盐为主的“一脱四注”的防腐加工工艺^[8]，选用抗腐蚀性能突出的设备材料，应用恰当数量的防腐内衬材料，选用科学的架构模式，对腐蚀程度与流动速度加以核算，而且还能够运用阴阳极进行保护的方法，避免机械设备内电子形成定向移动模式，进而腐蚀加工设备。

结束语：通过对石油加工过程中硫化物腐蚀与防护工作的分析与探讨，可以总结出，在石油加工过程当中，经常会产生硫化物对加工装置和设备的腐蚀，在石油加工过程当中产生这种问题的时候，不但严重影响到了石油质量与性能，同时还降低了石油加工的整体效率，对石油加工企业的经济成本形成了比较大的影响，因此，相关的石油加工企业必须要对这一问题进行有效的解决，通过对硫化物性质的分析和研究，找出正确防腐方式，这对工业生产的整体性能有着重要意义。

参考文献：

- [1]龙领军,徐伟.炼制高含硫原油时污水硫化物浓度对生化处理的影响[J].中国石油和化工标准与质量,2020,39(23):180-181.
- [2]韩蓓.油田污水中硫及硫化物的危害与处理方法比较[J].化工管理,2018(21):195.
- [3]张楠.石油化工设备硫化物腐蚀及防护措施研究[J].石化技术,2020,25(05):86.
- [4]夏伟.浅析石油加工过程中硫化物的腐蚀与防护[J].中国石油和化工标准与质量,2020,33(20):272.
- [5]唐丽丽.高硫原油加工过程硫化物转化及风险控制技术研究[J].中国石油大学(华东),2020,(8)201-202
- [6]郭利民.刍议石油加工过程中硫化物的腐蚀与防护[J].民营科技,2020(1):101-102.
- [7]刘艳,屈定荣.碳钢在湿硫化氢环境中的腐蚀行为研究[J].石油化工腐蚀与防护,2020(3):102-103
- [8]王佳佳,熊仁艳,王世兴,低温脱硝催化材料的制备方法探讨[J].石油化工腐蚀与防护,2020(1):121-126.