

雪佛龙瑞奇蒙德炼油厂常减压装置火灾事故给我们的启示

唐彬¹ 天津市居安企业管理咨询有限公司

何琛² 上海于睿商务咨询有限公司

关键词: 高温硫化腐蚀、常减压装置、破钢管道、硅含量、火灾、爆炸、美国化学品安全与危害调查委员会(CSB)

摘要

本文结合美国化学品安全与危害调查委员会对美国雪佛龙瑞奇蒙德炼油厂常减压装置火灾事故的分析，从防腐管道选材和防腐监测方面深刻分析产生火灾事故的原因，提出了预防措施。

1. 介绍

随着我国炼制进口高含硫原油逐年增多，设备和管道腐蚀问题日益严重，因此造成的损失巨大。腐蚀严重的设备则不能再使用，如果不能及时的提供有效的补救措施，可能造成更为严重的事故，直接威胁着企业的安全生产。炼油厂的高温硫化腐蚀，通常是指温度在260℃以上的由各种形态的硫化物引起的腐蚀，常常发生在常减压蒸馏装置的重质柴油流出的直管和弯头部位。腐蚀作用与时间和温度有一定的关系，与原油和设备材料也有很大的关系。本文根据美国化学品安全与危害调查委员会(CSB- Chemical Safety Board)对雪佛龙瑞奇蒙德炼油厂常减压装置火灾事故的调查研究，从设计阶段防腐选材和生产过程防腐监测等方面进行分析，希望藉此提高防腐蚀的管理水平，避免管道和设备腐蚀失效。

2. 雪佛龙瑞奇蒙德炼油厂常减压装置火灾事故经过

2012年8月6日，在美国加利福尼亚州的雪佛龙公司瑞奇蒙德炼油厂（下称“雪佛龙炼油厂”）4号常减压装置，发生了灾难性的管道破裂。它发生在常减压装置常四线的8英寸管线上，在泄露发生时，这段管线内的重质柴油流量约为10800桶每天。

2.1 雪佛龙瑞奇蒙德炼油厂背景

雪佛龙 (CHEVRON) 公司始建于 1879 年，按营业额计算，位列世界十大石油公司之一。公司总部设在美国加州旧金山，经营范围包括石油和化学工业的各个方面，业务涉及约 90 个国家，雪佛龙在全球的员工超过三万九千人。

雪佛龙瑞奇蒙德炼油厂位于加利福尼亚州，瑞奇蒙德市。炼油装置最早是由太平洋海岸石油公司建于 1902 年。瑞奇蒙德炼油厂占地约 2900 英亩 (约 11.7km^2)，每天处理 25 万桶原油 (约 39750m^3)，大约有 1200 名员工。

2.2 常减压装置简介

雪佛龙炼油厂第四常减压车间在整个炼油工艺中，属于初步处理工段。原料油从储罐用泵送到原常减压装置。经脱盐设备去除腐蚀性盐类，固体和水；再经预热后进入常压塔，温度为 357.2°C 。常压塔根据不同沸点通过蒸馏分离出各种烃组分，包括塔顶气，航空燃油，柴油，重质柴油和塔底重油等组分，见图 1。每个组分在炼油厂中的后续装置中进一步加工、提炼。

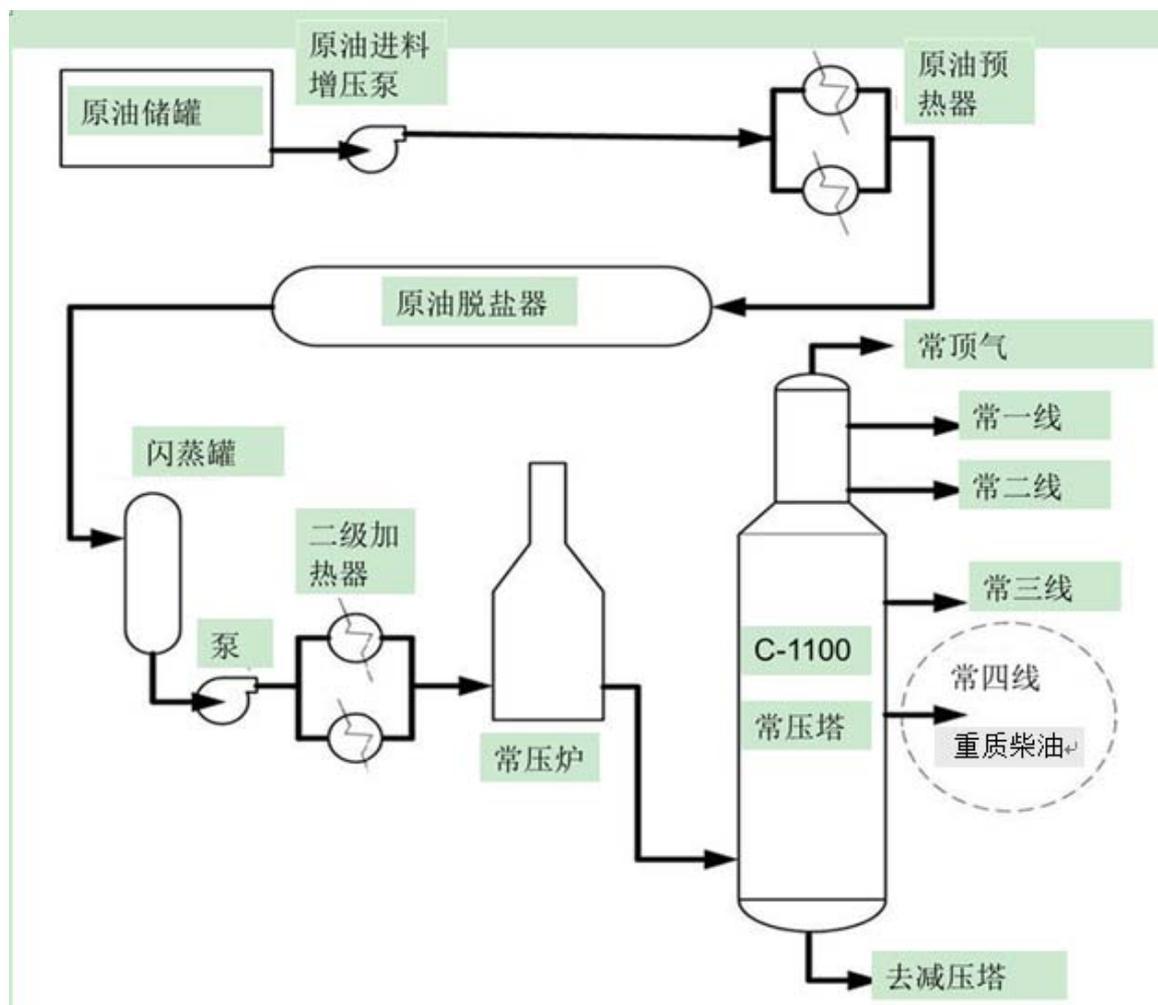


图 1：常减压蒸馏及预处理工艺简图

事故发生在常压塔第四分馏线（简称常四线），见图 2。常四线抽出口经过喷嘴分为两条管线，一条 12 英寸，一条 8 英寸。破裂的管道属于 8 英寸管线，这条管线长 1.32m。这条管线的操作温度为 337.8℃，操作压力约为 0.38Mpa（G）。

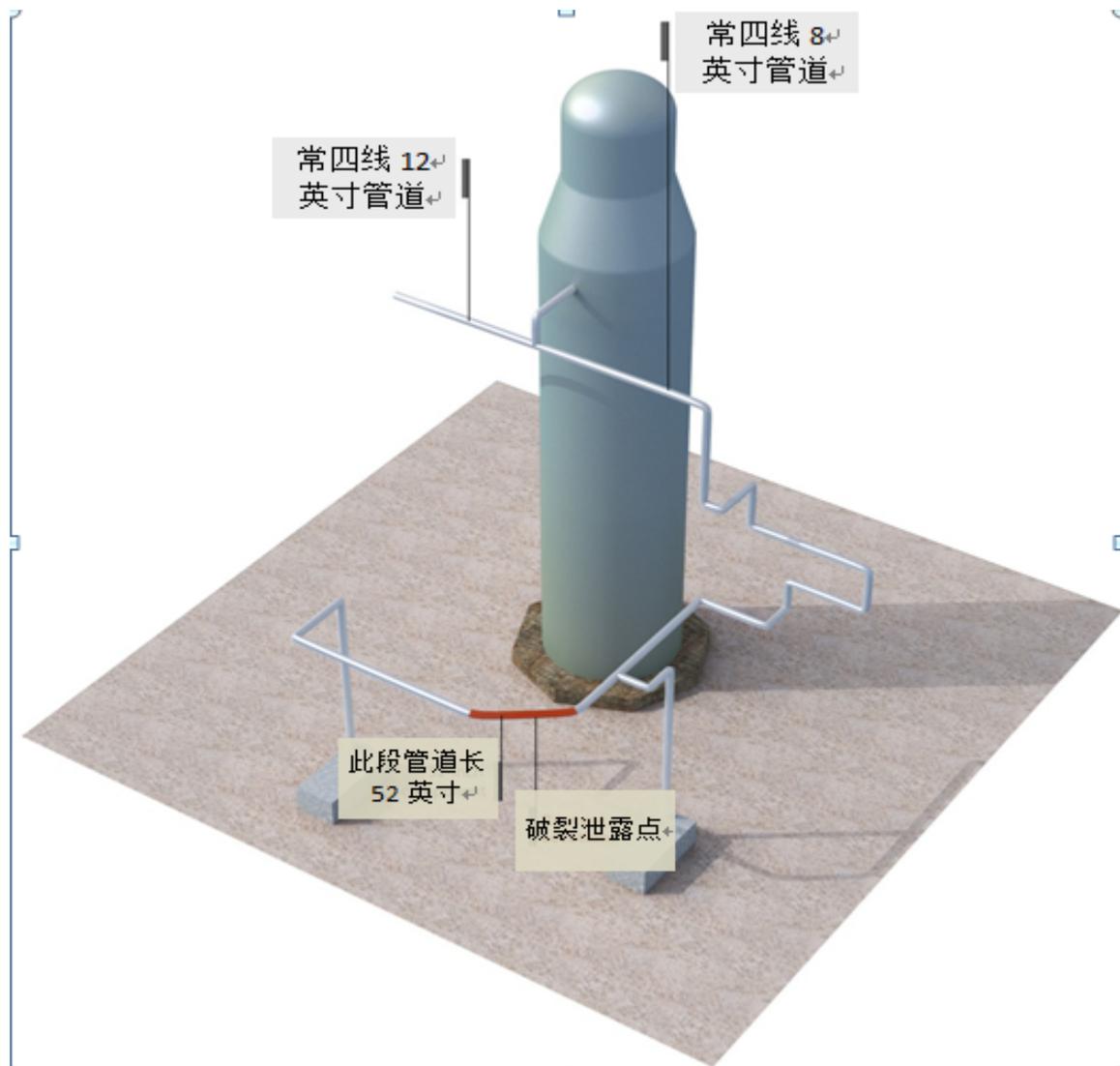


图 2：常四线泄漏点

2.3 事故发生过程

2.3.1 发现泄漏

2012年8月6日下午3:50分，外操在例行检查时发现，在装置混凝土地坪上有一些类似柴油的物质。检查后发现泄漏是从一个离地4.3m高的管道保温层下部滴落，经过识别这条泄漏管道是常四线管线的一部分（见图3）。经目测，操作工认为该管道不能被从装置中隔离开。

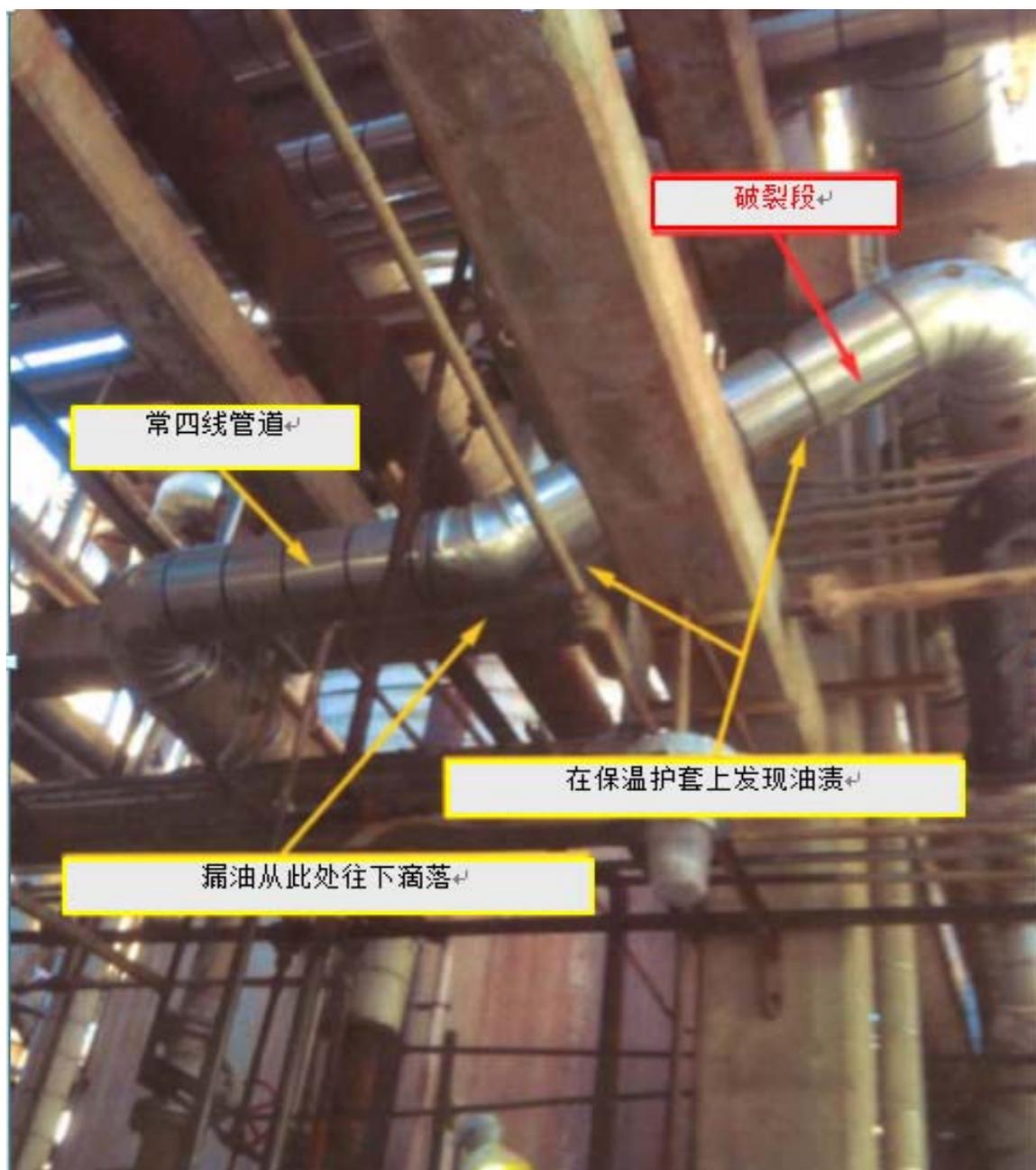


图 3：常四线泄漏位置

2.3.2 事故响应

主管和班组长先后赶到了泄漏位置。他们观察到泄漏速率约每分钟 40 滴，管道设有保温，所以他们无法确定泄漏的精确位置。他们的结论是，泄漏量不是很大，不用装置停车，但仍然是一个较严重的情况。下午四点以后，他们按照惯例叫来了雪佛龙消防部门。消防队员围绕泄露区域用警戒线划定了 6m 乘 6m 的危险区域。

大约下午 4:15 开始，更多人员被召集到泄漏现场协助泄漏分析。

大约在下午 5:00，班组长离开泄漏现场，到控制室下令减少常四线的流量。现场小组随后决定拆开管道保温，以寻找泄漏的原因。这个过程将有助于决定是带压堵漏，还是停车检修。

现场人员搭建了脚手架，准备人工剪开保温层。两名消防队员爬上了脚手架，拆除铝皮及保温层。在消防员拆去常四线保温铝皮时，白色烃蒸气从刚刚暴露的保温材料内喷出，但消防员继续拆除保温层。这时，浸泡过常四线物料的保温层接触氧气后发生自燃；着火点离消防队员仅 0.3m。其它消防队员立刻扑灭了火源，上面的两个消防队员迅速从脚手架下来。

2.3.3 火灾发生

虽然消防队员拆下了大部分的保温层，但是泄漏的位置仍然被保温层掩盖。经操作人员指导，消防人员使用消防水带对着保温层喷射，企图打掉保温层；然而保温层掉下后，他们发现管道泄漏已相当严重；这时重质柴油从管道中喷出来。生产经理决定停车，但这个进程需要几个小时来完成。同时泄露的蒸气云迅速开始累积；消防队用消防水喷洒，试图控制蒸气云。但是蒸汽云突然扩大，吞没了站在危险区内和隔离区之外的 19 名消防员和操作工。由于蒸气云稠密而且温度高，陷入蒸气云中的人看不到他们周围的任何东西。每个人挣扎着寻找出路。一些消防队员趴下来，顺着消防软管，摸索着爬了出来。

大约在下午 6:30，大型蒸汽云形成两分钟后，突然引燃。18 名员工在起爆前安全地逃出蒸汽云；另一名员工，是雪佛龙炼油厂消防队员，当漏油爆燃时，他还在消防车里，整个消防车被火球笼罩。因为他穿着全身式消防防护装备，他能够穿过火焰抵达安全地点。6 名雪佛龙炼油厂员工在这起事故和随后的紧急救援工作中受了轻伤。就连在隔离区之外距离泄露位置 19.8m 的消防车，也被焚毁（见图 4）。

这次可燃烃类泄露，引爆和后续燃烧导致了大量的蒸气、颗粒和黑色烟雾；并弥漫到周围区域（见图 5）。这起事故引发了社区报警系统（CWS）3 级警报，瑞奇蒙德市在下午 6 点 38 分发出了就地避难建议。直到当天晚上 11 点 12 分，大火被扑灭后，烟雾才消散。在随后数周里，来自周边社区约 15000 人寻求医疗救助，包括呼吸困难，胸痛，咽喉痛和头痛。大约有 20 人被送往当地医院进行住院治疗。

3.雪佛龙炼油厂常减压装置火灾事故原因分析

3.1 直接原因

事故发生后，美国化学品事故调查委员会(CSB)委托了专业的材料工程和检测公司，对常四线管道进行检测，结果发现管道破裂是由于硫化腐蚀引起的壁厚减薄导致。

3.2 碳钢管道硫化腐蚀

硫化腐蚀，也被称为硫化物腐蚀，是指“钢铁材料在高温下与含硫介质(硫，硫化氢等)作用，生成硫化物而损坏的过程”，也称“高温硫化”，反应如下： $Fe+S=FeS$ ； $Fe+H_2S=FeS+H_2$ 。高温硫化反应一般在钢铁材料表面的晶界发生，逐步沿晶界向内部扩展，高温硫化后的管道组成件，机械强度显著下降，以至整个管件报废。硫化腐蚀在原油蒸馏过程很普遍，因为原油进料中存在有天然硫和硫化合物，如硫化氢，可与钢管道和设备发生反应。影响腐蚀速率的过程变量包括：总硫含量，含硫物质，流动条件，以及温度。几乎所有的原料油都含有硫化合物；因此，硫化腐蚀破坏机理，存在于每个炼油厂的原油加工工段。如果没有适当的监测和控制，硫化腐蚀可能导致管道壁厚减薄，发生损坏。

硫化腐蚀碳钢比其他材料速度更快，比如具有高含量铬的钢。而雪佛龙炼油厂常四线就使用了碳钢，管材为 ASTM A53B 标准的碳钢，在 240°C 以上时，硫成分会对碳钢造成高温硫腐蚀，温度以及硫含量对碳钢的腐蚀曲线见图 6，摘自 API RP939-C 中修正后的 McConomy 曲线。

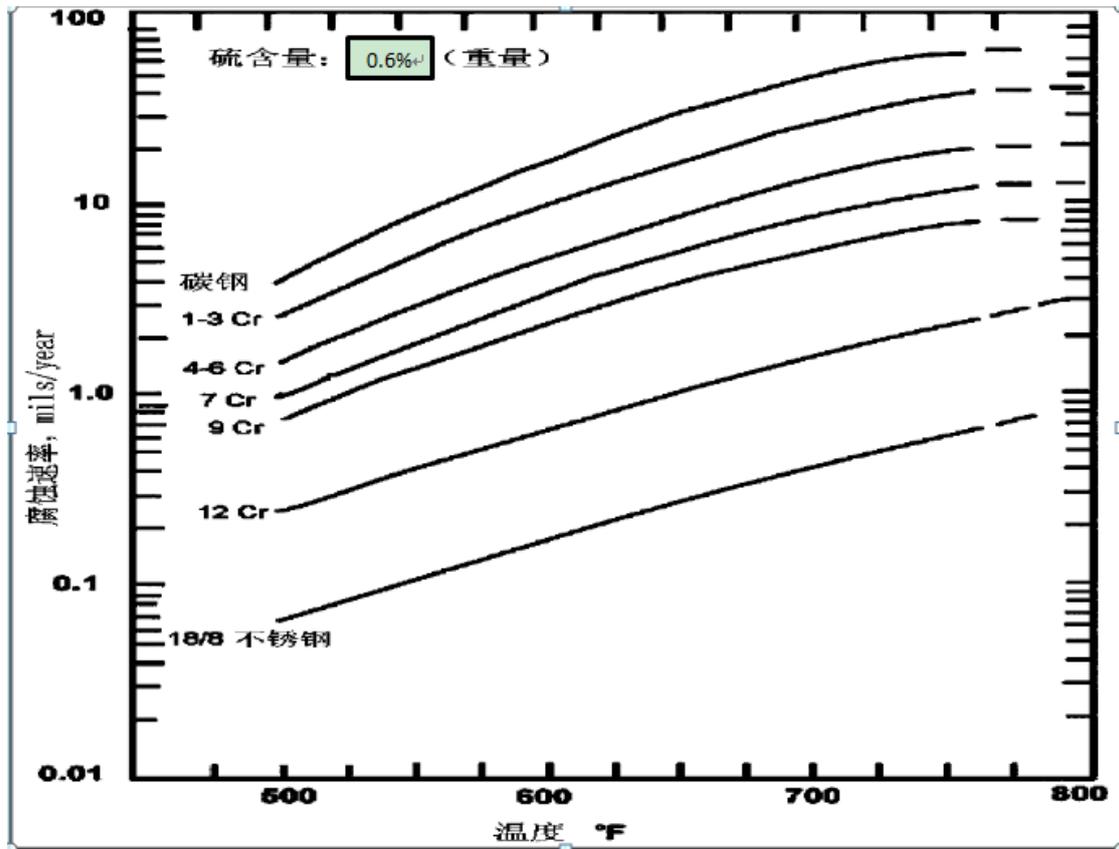


图 6：修正后的 McConomy 硫化腐蚀曲线

3.3 碳钢硅含量过低加速硫化腐蚀

经事故后对常四线材质采样分析，其中的硅含量差别很大，在 0.01%~0.2%之间变化。两个相连的 12 英寸管道和 8 英寸管道，12 个样品中一半样品的硅含量低于 0.10%。而当天破裂的 52 英寸管道的硅含量仅为 0.01%，和它相连上游弯头硅含量为 0.16%，破裂点壁厚减薄量远大于弯头处。（见图 7）

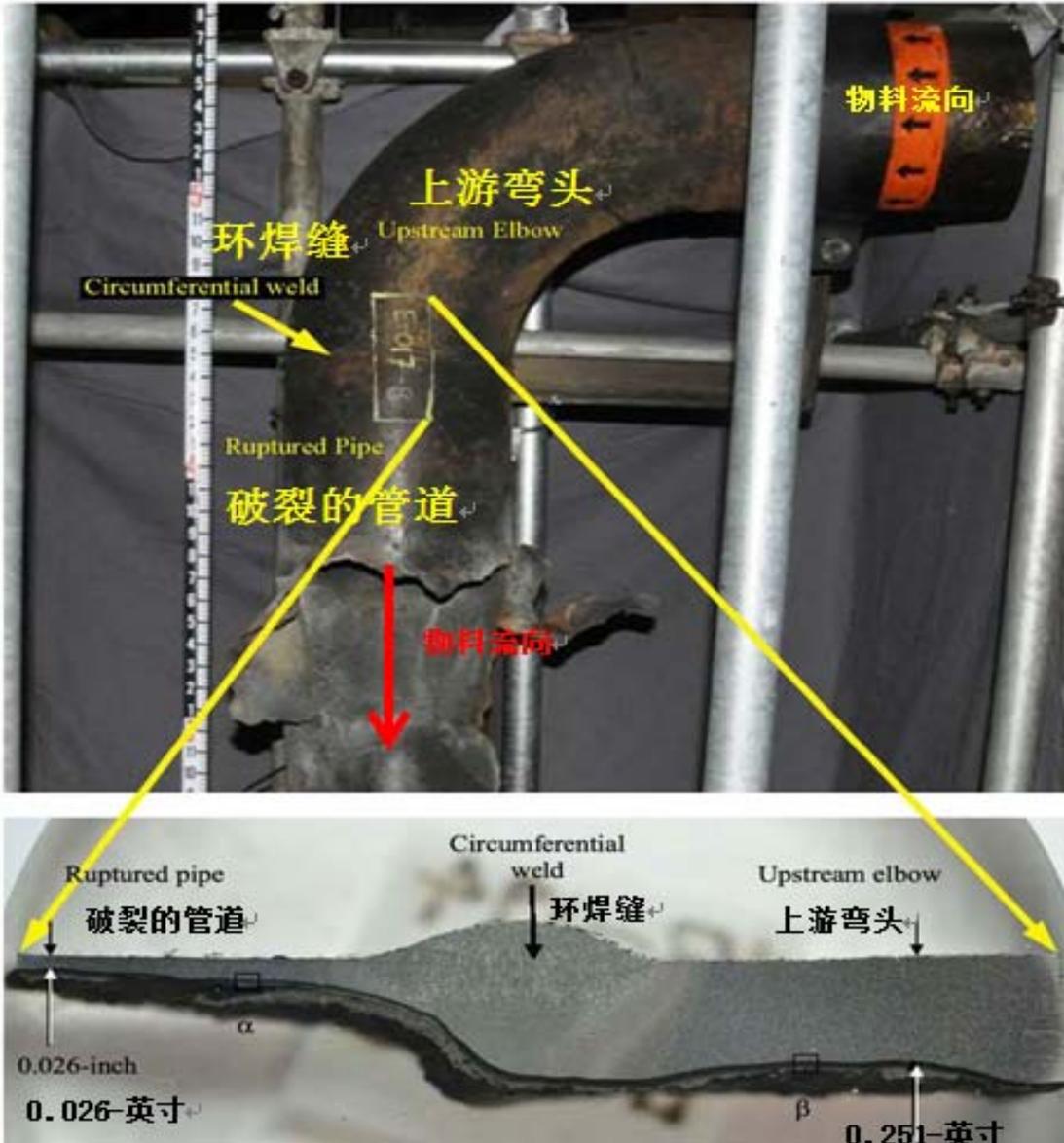


图 7：碳钢硅含量过低使破裂点壁厚严重减薄

根据《炼油厂避免硫腐蚀指南》（API RP 939-C）碳素钢除了硫化腐蚀时比铬钢速率更快，根据硅含量的变化，其腐蚀速率也显著变化。碳钢管道硅含量小于 0.10%（质量分数，下同）时会加速腐蚀速率，比含硅量高的碳钢管道高出 16 倍（见图 8）。

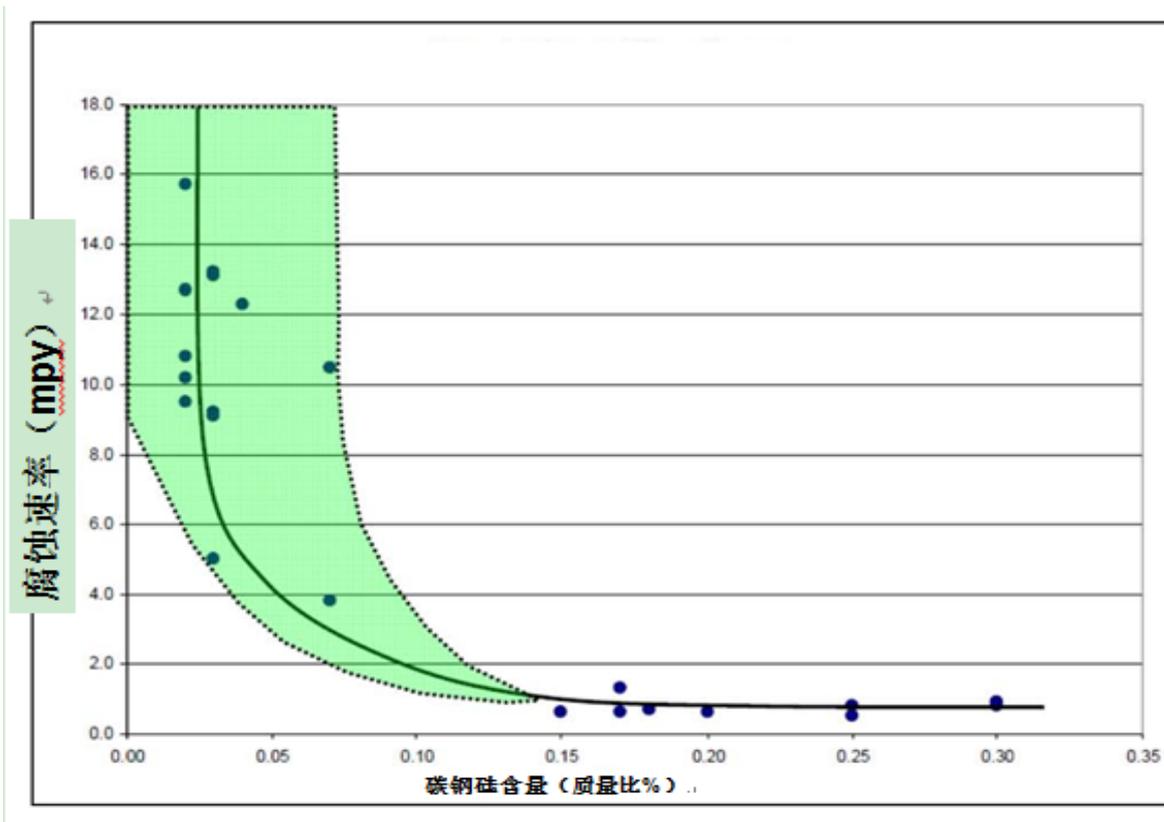


图 8：碳钢腐蚀速率跟硅含量的关系

3.4 管道腐蚀监测不到位

在常四线这条碳钢管道中，每个管段具有不同的硅含量，使管道硫化腐蚀速率明显不同。为了测量管道厚度，雪佛龙炼油厂采用腐蚀电流检测，通过沿着管道分布的永久的状态监测点（CML）来进行。这些状态监测点经常布置在弯头和管件上，因为在这些区域物料冲刷严重，通常导致最快的金属损失。然而，由于制造工艺的要求，碳钢弯头和管件通常含有相对高的硅含量。在常四线的 8 英寸管道和管件上，共有 19 个检查点。历史上，大多数的腐蚀速率测量点布置在高硅含量的管件上。这就无法辨识含硅量低的直管段发生的高腐蚀速率。

3.5 对管壁厚度最小值判断失误

雪佛龙炼油厂给出了两种最小管壁厚度的定义：

1. “最小警报壁厚”——达到此壁厚时，要求确定最小需求值和评估剩余一半寿命。

2. “最小需求壁厚”——管道能够承受现有的压力和结构应力的最小壁厚。管道在接近最小需求壁厚前必须进行更换。

在 API RP 574《管道组成件检查实例》中给出了最小警报壁厚和最小需求壁厚的具体指导。该标准提供了对于介质温度在 204℃以下的管道最小壁厚值指导。对于介质温度在 204℃以上的管道，可以估计最小壁厚值比这些值更大。此标准中列出，直径为 6 至 18 英寸的管道最小警报壁厚为 3.3mm，直径 8 英寸的管道最小需求壁厚为 2.79mm，管道原始壁厚 8.18mm（见图 9）。

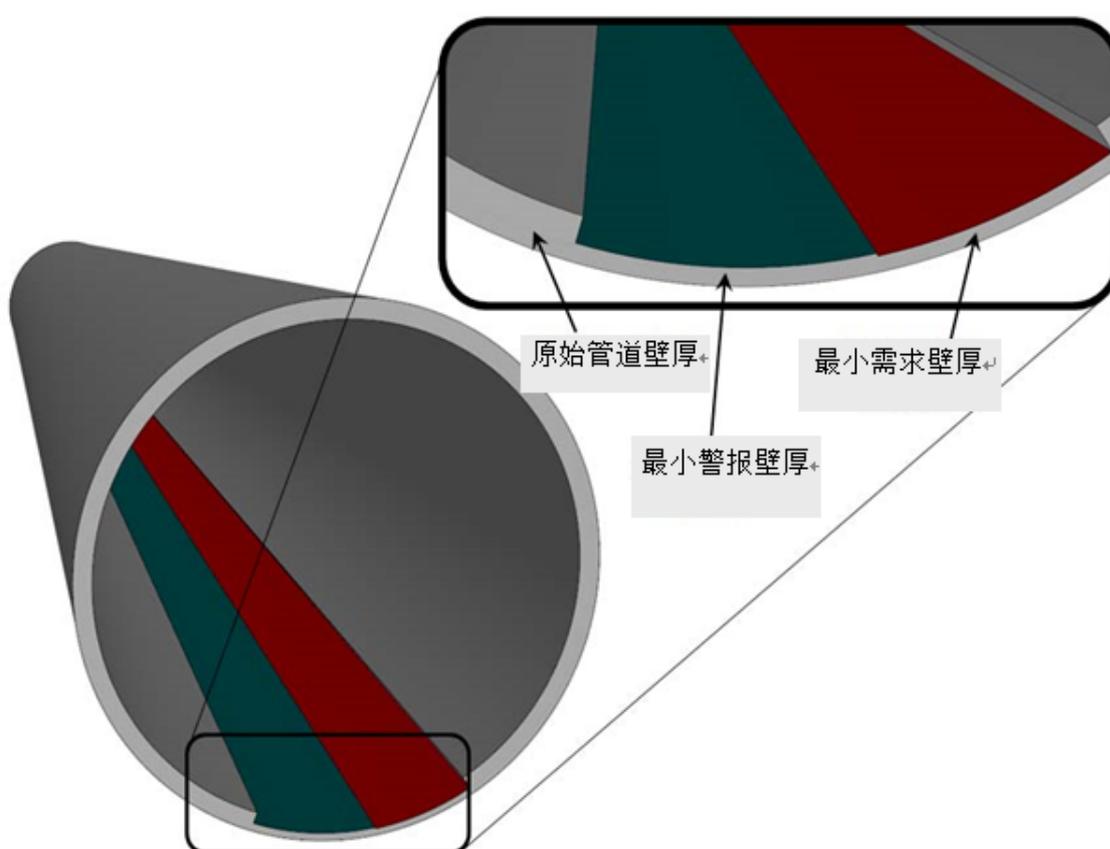


图 9：常四线管道壁厚比例示意图

而在雪佛龙炼油厂大修时，检查组人员根据管道设计人员的意见，认为管道最小需求壁厚为 0.91mm；管道壁厚满足要求，不需要更换；而对破裂的管道进行取样分析后，发现破裂处的管道壁厚仅有 0.91mm（见上图 7）。如果在大检修时，更换了这条管道，那么 2012 年的事故就可能会避免。

4.雪佛龙炼油厂常减压装置火灾事故给我们的启示

4.1 从设计阶段预防硫化腐蚀

设备和管道材料应根据设备和管道的操作温度、操作压力、介质特性等条件，以及材料的加工工艺性能、焊接性能等因素进行选用。设计选材应以装置正常操作条件下介质中的含硫量为依据，并应考虑最苛刻操作条件下可能达到的最大含硫量对设备和管道的腐蚀所产生的影响。

4.1.1 高温硫、高温硫化物腐蚀环境下的选材

对于介质温度大于或者等于 240°C 且含活性硫化物腐蚀介质的管道，均应考虑高温硫化物腐蚀对材料选用的影响。一般情况下，应以介质中的总硫含量和介质操作温度为参数，按图 6 修正后的 McConomy 硫化腐蚀曲线来估算预选材料的腐蚀速率，然后按下列规定确定主材材料：

- a) 结合温度分布情况，适当将整个装置的高温油品管道划分为几个温度段，在每个温度段内选择合适的材料；
- b) 应优先选用碳钢、1Cr5Mo，必要时可选用 1Cr9Mo 材料；
- c) 对大口径管道，宜选用碳钢+不锈钢复合板卷制钢管。
- d) 当介质的流速大于或等于 30m/s 时，应考虑采用耐冲刷腐蚀的材料。

4.1.2 常减压装置选材

对于常压塔（顶封头和顶部筒体除外）和减压塔的塔体，当介质温度小于 240°C 且腐蚀不严重时可采用碳钢。常压塔、减压塔的塔底渣油管道宜选用 1Cr5Mo 或者 1Cr9Mo 材料；对于常压炉进口大于 240°C 的工艺管道，宜选用 1Cr5Mo 材料。

4.1.3 考虑安装问题

同时在设计选材时应应对下列问题进行确认：

- 应有良好的复合工艺和可靠的复合质量；
- 应有完善可靠的焊接规范；

- 应有完全配套且与管道具有同等质量的其它管道元件（如弯头、三通、异径管、法兰等）的供应能力；
- 应确认仪表管嘴、放空排凝等细微结构处得到完善的处理，使其不低于主材的抗腐蚀能力。

4.2 利用硅含量来降低硫化腐蚀的影响

从上图 8 中可以看出，添加少量的硅可以显著降低硫化速率；在 ASTM 标准 A106 中要求管道硅含量最少为 0.1%，而 ASTM A53 对管道硅含量没有要求；所以需要统一标准，要求碳钢管道硅含量不得低于 0.1%。

4.3 最小管壁厚度监测

雪佛龙炼油厂常四线使用 19 个 CML 检查点采集的数据，没有发现低硅含量管道的快速腐蚀速率。这说明布置有限数量的 CML 检查点，可能不能准确地识别在整个碳钢管道中最快的硫化腐蚀速率。API RP939 的提出，对于容易受硫化腐蚀的高温碳钢管道要执行 100% 的壁厚腐蚀检查。

所以我们建议：对于 260°C 以上的碳钢管道，全面检查一次所有管道组成件，确认他们的腐蚀速率相同；在这之后，可以只定期检测少量组成件。

5. 结论

炼油厂硫化腐蚀极有可能会造成管道破裂或者灾难性的故障。发生这种情况是因为腐蚀以比较均匀的速度在一片区域发生，使管道逐渐变薄，直到它破裂开，而不是形成小孔或者局部变薄。此外，由于炼油厂物料工艺要求通常高于其自燃温度；一旦发生硫化腐蚀泄漏，将导致大火。所以预防硫化腐蚀必将成为炼油化工企业保障安全生产、减少环境污染及提高经济效益的重要手段。

6. 参考文件

- [1] CSB INVESTIGATION REPORT , Chevron_Final_Investigation_Report_2015-01-28
- [2]API RP 574: Inspection Practices for Piping System Components (3rd edition)
- [3] API RP 939-C: Guidelines for Avoiding Sulfidation (Sulfidic) Corrosion Failures in Oil Refineries
- [4] API 570: Piping Inspection Code: In-Service Inspection, Rating, Repair, and Alteration of Piping Systems
- [5]炼油厂常减压蒸馏装置腐蚀防护现状[J]赵敏, 康强利, 马红杰, 张郡 - 腐蚀科学与防护技术, 2012
- [6] 翁永基卢绮敏:腐蚀管道最小壁厚测量和安全评价方法,油气储运,2003,22(12)40~43
- [7] 炼化装置腐蚀监测技术应用及进展郑丽群, 万泽贵, 高楠, 张承峰 - 石油化工腐蚀与防护。