

天然气加热炉清洗与缓蚀阻垢技术研究(I)

——清洗与钝化

杨志刚¹ 张宁生² 吴新民² 王新强²

(1.西安交通大学 2.西安石油大学)

杨志刚等.天然气加热炉清洗与缓蚀阻垢技术研究(I)——清洗与钝化.天然气工业,2005;25(4):160~163

摘要 长庆气田基于天然气净化及输气的目的,需要对天然气进行加热节流处理,而加热炉的安全使用和热传递效率则直接影响着天然气的安全平稳生产。目前集气站没有采取任何防腐防垢措施,致使加热炉运行过程中腐蚀、结垢严重,造成热效率下降、能源大量浪费。要解决上述问题,延长加热炉的使用寿命,确保天然气的安全平稳生产,就需要对加热炉进行清洗和缓蚀阻垢处理。为此,对加热炉的清洗、钝化及药剂配方、实施方案进行了研究。研究结果表明,由清洗剂 WT-325(30%~40%)和缓蚀剂 WT-907(3%~5%)组成的清洗液对长庆气田加热炉垢具有很好的清洗效果,清洗液对加热炉的腐蚀速率小于 $3.27 \text{ g/m}^2 \cdot \text{h}$ (国家标准为低于 $8.0 \text{ g/m}^2 \cdot \text{h}$);钝化剂 WT-405 形成的钝化膜耐蚀性好,用液氨调节 pH 值可实现一步完成漂洗及钝化处理,操作简单。

关键词 长庆气田 天然气 加热炉 腐蚀 结垢 清洗 钝化

长庆气田天然气的集输采用高压集气,多井同时加热、节流降压后进行处理。加热炉采用北京超拓科技发展公司生产的多井式天然气加热炉(见图1),该加热炉以天然气为燃料、以水为载体(水浴)对待节流的天然气进行加热。在加热炉中天然气走管程、水装在炉壳内,1台加热炉设4组加热盘管,可同时对4口井的采出天然气进行加热和节流。

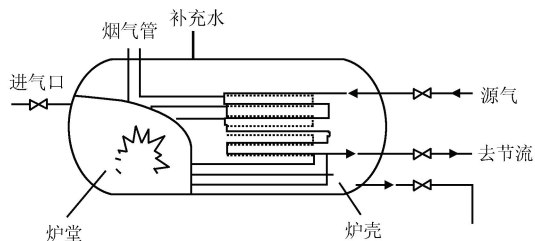


图1 加热炉示意图

加热炉工艺参数(以中13集气站为例)如下。额定负荷:400 kW;炉管程压力:25 MPa;热效率:82%;工作压力:常压;主要材质:碳钢;炉壳容积:约 8.5 m^3 ;工作温度:90℃;补水量:约 $17.0 \text{ m}^3/\text{a}$;浓缩倍数:2.0~3.0(估算);天然气进站温度:0~60

℃,年平均30℃;天然气加热后温度:节流前大于等于50℃;节流后介于15~25℃。

加热炉的安全使用和热传递效率直接影响天然气的安全平稳生产。但现场调查发现,目前集气站加热炉没有采取任何防腐防垢措施,而且加热炉用水(靖边基地的生活用水)均未经处理,其中含有腐蚀离子、成垢离子、溶解氧及 CO_2 等,在高温下运行,极易形成硫酸钙、碳酸钙等垢质并加剧设备的腐蚀^[1],结垢物沉积在加热炉的内表面或盘管外壁,使加热炉的热传递效率降低,严重时还会引起事故^[2]。对加热炉的腐蚀情况进行调查发现,加热炉的腐蚀主要表现为均匀腐蚀、溃疡状腐蚀和斑点状腐蚀等。其中溃疡状腐蚀对金属表面的损坏较深,疮面较大;斑点腐蚀使金属表面形成深浅不一、疏密不等的圆形蚀坑。这2种腐蚀都属于局部腐蚀范畴,对设备的损坏及危害程度远远大于均匀腐蚀,而从现场的腐蚀情况来看,恰恰是这2种腐蚀形态占多数。

为了解决长庆气田天然气加热炉在运行过程中存在的腐蚀、结垢问题,延长加热炉的使用寿命,在对其现场使用工况条件、运行现状调查的基础上,通

* 本文系长庆油田分公司资助项目“加热炉系统清洗与缓蚀阻垢工艺技术研究”(CQC-2001-113)的部分研究成果。

作者简介: 杨志刚,1973年生,2001年原西安石油学院硕士毕业,现为西安交通大学在读博士研究生;从事油气田环境保护研究工作。地址:(710049)西安交通大学1396信箱。电话:13072931766。E-mail: zgyang1031@163.com

①张丽、纪云岭,油田腐蚀与防护技术,中原石油勘探局防腐中心,1994。

过大量试验,确定出加热炉清洗、钝化、预膜及缓蚀阻垢处理方案,筛选出了性能优良的清洗剂、清洗缓蚀剂、钝化剂、预膜剂和缓蚀阻垢剂,并对加热炉的清洗、钝化及药剂配方、实施方案进行了研究。

一、加热炉用水水质及垢样分析

大庆气田加热炉源水为靖边基地的生活用水(地下水)。加热炉源水及加热炉运行一段时间后的水样(炉水)分析检测结果见表 1。

表 1 加热炉水质分析结果表

项 目	水源水	中 12 炉 水
Ca ²⁺ (mg/L)	19.83	1.04
Mg ²⁺ (mg/L)	9.74	2.49
Cl (mg/L)	21.22	6.19
电导率(μs/cm)	295	265
pH 值	8.44	9.53
SiO ₂ (mg/L)	18.79	15.43
HCO ₃ ⁻ (mg/L)	111.7	4.15
SO ₄ ²⁻ (mg/L)	9.69	194.5

注:中 12 炉水为该炉运行两年后所取水样。

利用饱和指数(L.S.I)及稳定指数(R.S.I)对源水和炉水在工作温度下(90℃)的稳定性进行判断,计算结果见表 2。

表 2 饱和指数及稳定指数表

取样点	L.S.I		R.S.I	
源水	1.47	结垢	5.50	结垢
中 12 炉水	1.80	结垢	5.93	结垢
K=2.0	3.80	结垢	2.4	结垢
K=3.0	4.13	结垢	1.74	结垢

注:浓缩倍数 K=2.0、K=3.0 的数据为根据源水浓缩 2.0 及 3.0 倍后的计算数据。

由表 2 可知:无论是源水还是炉水在 90℃时均存在严重的结垢倾向,随着浓缩倍数的升高,结垢倾向大大增加。试验表明,靖边基地 1 m³ 生活水经蒸发浓缩到 3 倍时,就有 24.22 g 的垢质生成,主要结垢物有硫酸钙、碳酸钙等,而且集气站加热炉水为不断补加方式,在水挥发时,水中的成垢离子却仍留在加热炉内,经过长时间的运行,炉水的离子浓度发生变化,逐步形成垢质。取中 132[#] 炉垢样进行分析,结果见表 3。

由表 3 可以看出:在加热炉水侧存在着严重的结垢和腐蚀现象。

表 3 垢样分析结果表 (%重量分数)

CaSO ₄	CaCO ₃	MgCO ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	酸不溶物
19.21	12.24	6.27	49.2	3.51	9.93

二、清洗剂的确定

根据加热炉垢样分析结果,宜采用酸洗和络合清洗对其进行处理^[3]。将各种清洗剂加入相应助剂配成清洗液进行除锈和溶垢试验。

1.清洗液除锈试验

将 20[#] 碳钢在潮湿的环境中锈蚀 10 d 后烘干并去掉浮锈,然后将其浸入清洗液中进行静态清洗 6 h,计算除锈率,试验结果见表 4。

表 4 清洗液除锈试验结果表

清洗液	HCl	H ₂ SO ₄	H ₃ ClT	EDTA	WT-325
温度	室温	室温	90℃	98℃	室温
浓度	8%	8%	4%	20%	30%
pH 值			3.8	9.0	
除锈率	90%	85%	52%	32%	100%

2.清洗液溶垢试验

从现场取得垢样并将其烘干称重,然后用 1 L 清洗液浸泡 6 h 后,取出用蒸馏水冲洗后再次烘干并称重,以垢前后的失重来计算溶垢速率,试验结果见表 5。

表 5 清洗液溶垢试验结果表

清洗液	HCl	H ₂ SO ₄	H ₃ ClT	EDTA	WT-325
温度	室温	室温	90℃	98℃	室温
浓度	8%	8%	4%	20%	30%
pH 值			3.8	9.0	
现象	大量气泡		少量气泡	无气泡	大量气泡
溶垢速率(g/h)	3.65	5.53	3.41	2.26	6.51

由表 4、表 5 试验结果可以看出:含有 WT-325 的清洗液对加热炉锈及垢的清洗能力很强,优于其他清洗液,故选择 WT-325 作为加热炉主选清洗剂。

三、酸洗缓蚀剂的选择及性能评价

在进行化学清洗时,清洗液在溶解垢等附着物的同时,对基体金属也会产生严重的腐蚀,因此必须加入合适的缓蚀剂,以抑制金属在酸洗液中的腐蚀,保证金属构件不被破坏^[4]。

1. 酸洗缓蚀剂的缓蚀试验

利用在清洗液 WT-325 中加入初步优选的 IS-129、IS-156、若丁、IMC-5 及 WT-907 这 5 种缓蚀剂进行了缓蚀性能评价试验。在温度 50℃±1℃下将 20[#] 碳钢浸泡在含 3%~5% 缓蚀剂的 WT-325 清洗液中 72 h,测 20[#] 碳钢静态腐蚀速率和缓蚀率,试验结果见表 6。

表 6 酸洗缓蚀剂缓蚀性能评价表					
缓 蚀 剂	IS-129	IS-156	若 丁	IMC-5	WT-907
腐蚀速率(g/m ² ·h)	1.32	0.95	1.56	1.47	0.55
缓蚀率(%)	94.2	95.75	93.03	93.43	99.01

2. 酸洗缓蚀剂的抗氧化性离子腐蚀试验

首先将 WT-325 清洗液中加入 3%~5% 缓蚀剂,再加入不同浓度的 Fe³⁺,在 50℃±1℃下,测定 20[#] 碳钢浸泡 72 h 的腐蚀速率,试验结果见表 7。

表 7 Fe ³⁺ 对酸洗缓蚀剂缓蚀性能的影响表					
Fe ³⁺ 浓度(mg/L)	腐蚀速率(g/m ² ·h)				
	IS-129	IS-156	若 丁	IMC-5	WT-907
0	1.32	0.95	1.56	1.47	0.22
100	2.39	2.39	1.88	4.41	0.51
300	4.17	4.56	4.12	6.93	0.95
500	5.80	6.64	6.56	10.40	1.21
1000	10.19	9.88	10.36	15.76	3.27
出现点蚀时 Fe ³⁺ 浓度(mg/L)	1000	1200	1000	900	1500

由表 6、7 可以看出:用清洗剂 WT-325 进行清洗,WT-907 缓蚀效果良好,具有很好的抗氧化性离子 Fe³⁺ 腐蚀的能力,其缓蚀效果明显优于其他几种常用的缓蚀剂。

综合以上试验结果,得出清洗液的配方为:清洗剂 WT-325:30%~40%、复合缓蚀剂 WT-907:3%~5%;其中 WT-325 清洗剂包含有垢溶解促进剂、润湿剂及渗透剂;WT-907 复合缓蚀剂包含有点蚀抑制剂、还原剂及氢脆抑制剂。试验表明,此清洗液在室温条件下对碳钢设备的腐蚀速率可控制在不超过 3.27 g/m²·h,远小于酸洗国家标准(碳钢腐蚀速率不超过 8.0 g/m²·h)。

四、漂洗与钝化药剂选择

加热炉清洗后必须将清洗液排出,并用水冲洗掉加热炉中残留的清洗液。在排放及重新注水过程

中,活泼金属表面容易发生返锈而影响清洗效果^[5]。因此在清洗后必须加入漂洗剂,除去清洗过程中产生的浮锈,同时进行钝化,在金属表面产生一层钝化膜,钝化膜质量的好坏直接影响整个化学清洗及正常运行后的处理效果,本文评价钝化膜质量的好坏采用湿热箱观察法及极化阻抗法来进行检验。

1. 湿热箱观察法

在湿度为 90%±2%,温度为 90℃±1℃条件下,观察 A3 钢出现锈蚀点的时间,出现蚀点越晚耐蚀时间越长,钝化膜性能越好。试验结果见表 8。

表 8 钝化膜性能比较表					
钝化剂	浓度	pH	钝化时间	耐蚀时间	R _p (kΩ/cm ²)
WT-405 (%)	0.1	9.8	3 h	24 h	4.770
	0.5	9.6	3 h	37 h	10.091
	1.0	9.5	2 h	45 h	13.154
	2.0	9.3	2 h	46 h	12.682
	3.0	9.4	2 h	45 h	12.475
N ₂ H ₄ (mg/L)	50	9.7	24 h	24 h	5.011
	100	9.6		27 h	5.634
	300	9.1		27 h	5.778
NaNO ₂ (%)	0.5	10.5	4 h	140 h	22.222
	1.0			168 h	33.015
	2.0			168 h	36.191
Na ₃ PO ₄ (%)	2.0	11.8	12 h	27 h	2.951

2. 极化阻抗法

利用小幅度循环伏安法测定钝化膜的极化阻抗 R_p,R_p 越大表示钝化膜质量越好。试验电极 S=1.5 cm² CS,试验结果见表 8。由表 8 试验结果可以看出:钝化剂 WT-405 的性能比 N₂H₄、Na₃PO₄ 好,稍差于 NaNO₂。但 WT-405 要求条件较低,在室温下即可操作、工期短(2~3 h),且无毒、对环保压力较小、所形成的钝化膜膜质好(呈金属本色)。使用该钝化剂可通过调节 pH 值来完成漂洗及钝化处理,此工艺介于一步法与分步法之间,可称为半步法,即用清洗剂 WT-325 对加热炉清洗后即可注入新鲜水,加入钝化剂 WT-405,进行漂洗,然后通过调节 pH 值进行钝化处理。

五、加热炉清洗方案

1. 清洗药剂种类、浓度及用量

清洗处理药剂种类、浓度及用量见表 9。

2. 清洗方案

清洗前做好相关准备工作,关闭排水阀门、去掉

表 9 清洗处理药剂种类、浓度及用量表

药 剂	浓 度	用量(t)
WT-325	35%~40%	2.97~3.40
WT-907	3%~5%	0.255~0.425

与清洗液接触的各种仪表。将清洗液 WT-325 用水稀释后加入缓蚀剂 WT-907,注入加热炉中,在室温条件下浸泡或用耐酸泵接临时旁路进行循环,通过监测清洗液中铁离子浓度及清洗液的酸度来考察清洗的进展情况。总铁浓度不再升高或酸度不再下降时即认为清洗完成。

3. 分析项目及频率

清洗过程中分析项目为酸度和总铁含量,频率为 2 h 一次。

六、冲洗、漂洗及钝化处理方案

1. 钝化药剂、浓度及用量

钝化处理所用药剂、使用浓度及用量见表 10。

表 10 钝化处理所用药剂、使用浓度及用量表

药 剂	浓 度	用 量
WT-405	1%~2%	85~170 kg
液氨	调节 pH 值到 8.0~10.0	若干

2. 漂洗及钝化方案

分批次将钝化剂 WT-405 溶于水中配制成钝化液,并用液氨调节 pH 值到 8.0~9.0(试纸测试即可),用泵打入加热炉中,循环运行 1 h;然后再用液氨调节 pH 值介于 9.0~10.0 继续循环 2 h 后结束。

七、结 论

(1)加热炉给水(靖边基地的生活用水)中含有

腐蚀离子、成垢离子、溶解 O₂ 及 CO₂ 等,在高温下运行,极易形成硫酸钙、碳酸钙等垢质并加剧设备的腐蚀,因此加热炉用水进炉前建议进行预处理:①对加热炉给水进行彻底除氧或使用除氧剂,并降除二氧化碳;②对加热炉给水进行缓蚀阻垢处理,加入缓蚀阻垢剂;③控制炉水的 pH 值和碱度,防止腐蚀产物混入加热炉。

(2)用 WT-325 作为清洗剂、WT-907 作为缓蚀剂组成的清洗液(清洗液的最佳配方为:WT-325 为 30%~40%、WT-907 为 3%~5%)对长庆气田加热炉具有很好的清洗效果,清洗液对加热炉的腐蚀速率小于 3.27 g/m²·h(国家标准不超过 8.0 g/m²·h 或小于 0.001 mm/h)。

(3)在加热炉钝化处理过程中,用 WT-405 作为钝化剂,并利用 WT-405 在不同 pH 值条件下的特性,用液氨调节 pH 值可实现一步完成漂洗及钝化处理,而且形成的钝化膜耐蚀性好,钝化操作简单。

参 考 文 献

1 朱义吾,赵作滋等.油田开发中的结垢机理及其防治技术.陕西西安:陕西科学技术出版社,1995
2 詹世平.锅炉的化学清洗.化学清洗,1999;15(4)
3 罗艺,陈岳宁等.工业锅炉水垢类型及化学清洗对策.化学清洗,1996;12(4)
4 陆柱,蔡兰坤等.水处理药剂.北京:化学工业出版社,2002
5 窦照英.化学清洗与缓蚀、钝化成膜技术.化学清洗,1995;11(3)

(修改回稿日期 2005-02-16 编辑 居维清)