

quation could not fit for sorting out the isochronal testing and revising isochronal testing data while sorting out the revising isochronal testing data in north Shanxi gas field. This paper analyzes its reasons on this basis, presents a method indirectly obtaining exponential gas production equation, using isochronal testing or revising isochronal testing data.

Subject Headings: exponential equation, well testing data, open flow potential, calculation method.

Kuang Junchao, Shi Naiguang and Yang Zhengwen: Performance Rule Prediction in Gas Production by Water Withdrawal for Water Drive Gas Reservoir, NGI 12(4), 1992: 64~69

This paper introduces the performance rule prediction for water withdrawal in gas production in water drive gas reservoir, using the material balance method. Through the prediction of ten development indexes in three aspects including various recovery rates, various water withdrawal ways and various water withdrawal scales for Xu-2 gas reservoir of Zhongba gas field, the performance rules of water withdrawal in gas production in water drive gas reservoirs are revealed, providing the theory basis and investigation method for determining the plan of water withdrawal in gas production.

Subject Headings: water drive gas reservoir, material balance method, performance rule prediction, recovery rate, water withdrawal way, water withdrawal scale.

STORAGE/TRANSPORTATION/SURFACE CONSTRUCTION

Li Changjun: An Analysis of the Unstable Flow of Natural Gas in Pipeline, NGI 12(4), 1992: 69~71

When analyzing the unstably working conditions of the natural gas in pipeline by use of analytical method, a linearized coefficient is generally introduced, making the equations linearization and then solving them. But this method applied to some pipelines often brings about more considerable error. Therefore, this paper introduces a linearized function in light of the flow conditions of natural gas and obtains an analytic solution through solving nonlinear equations. An example for this calculation is presented in this paper and its relative error is less than 5%, comparing with the result of numerical method. Thereby this calculation method can be applied to the practical engineering calculation.

Subject Headings: natural gas, gathering pipeline, unstable flow, analytical method.

Chen Ji and Yao Anlin: Discussion on the Reasons Causing Corrosion of Chimney of the Stove Heated by Water Sleeve, NGI 12(4), 1992: 72~75

Through the experiment and theoretical analysis, this article inquires into the main reasons of corrosion cracking of chimney of the stove heated by water sleeve and proposes the basis for developing corrosion-resistant materials of chimney of the stove heated by water sleeve.

Subject Headings: stove heated by water sleeve, chimney, corrosion, mechanism analysis.

GAS PROCESSING AND CHEMICAL TECHNOLOGY

Sheng Binglin: Characteristics of Self-Control System of MCRC Sulfur Recovery Facility, NGI 12(4), 1992: 75~80

MCRC sulfur recovery facility imported from Delta Corporation (Canada) has high rate of sulfur recovery and advanced technology and technique. According to the characteristics of technological process, this paper evaluates and analyzes the main control system of this facility.

水套加热炉烟筒的腐蚀原因探讨

陈 集* 姚安林

(西南石油学院)

内容提要 本文通过实验及理论分析,探讨了川东地区水套加热炉烟筒遭受严重腐蚀破坏的主要原因,为水套炉烟筒防腐材料的研制工作提供了依据。

主题词 水套加热炉 烟筒 腐蚀 机理分析

水套加热炉是用于井口天然气加热的一种配套设备。由于水套炉大都依靠燃烧井口未经净化的天然气来提高经节流后的井口天然气的温度,所以未净化的天然气中的酸性气体经燃烧后产生的大量强腐蚀性物质,对水套炉的烟道部件产生了极强的腐蚀破坏作用,其中以钢烟筒受腐蚀尤为严重。据四川石油管理局川东开发公司的生产记录,川东地区的卧龙河、张家场和福成寨等气田中的大部分水套炉烟筒使用时间不到半年便受腐蚀破坏,腐蚀严重的水套炉几乎每三个月便需更换一次钢烟筒^[1]。这不仅增加了水套炉的维修费用,而且往往影响天然气的正常生产。

为了解决水套炉烟筒的防腐问题和为烟筒防腐材料的研制工作提供可靠的基础数据,本文根据对川东地区水套炉烟筒的锈蚀产物和烟筒上的腐蚀流出物的组成进行的化验分析,着重讨论了引起水套炉烟筒急剧腐蚀破坏的机理和原因。

分析实验及结果

1. 样品采集和处理

在川东地区的成24井水套炉烟筒上采集到烟筒锈蚀产物和腐蚀流出物各约250g,分别研细、过筛、混匀、缩分,烘除湿存水,各

保留100g作为分析样品。

2. 分析锈蚀产物

锈蚀产物为黑褐色的疏松、易碎的小块。

A. 定性分析^[2]。取分析样0.5g,加10ml纯水浸泡,无变化;加热至沸,仍无变化;用pH试纸测得冷却的浸泡液 $\text{pH}=6\sim7$ 。说明锈蚀产物难溶。取此液二滴,加一滴10% $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (铁氰化钾),未显色,说明无可溶性二价铁盐;取此液二滴,加1%KSCN(硫氰酸钾),未显色,说明无可溶性三价铁盐。

取分析样0.3g,加入4ml2M盐酸,无气泡产生,无明显溶解;加热至沸,逐渐溶解,溶液由无色变为棕绿色,下部有极少黑色细粒。取此液二滴,加一滴10%铁氰化钾,显示浅绿蓝色,说明溶液中有少量亚铁离子(Fe^{2+})存在。取此液二滴,加一滴1%KSCN,显示深血水色,说明溶液中有较多的铁离子(Fe^{3+})。

取上液2ml,加1ml10% BaCl_2 ,无白色沉淀产生,说明溶液中不存在 SO_4^{2-} 。

B. 定量分析。将分析样用盐酸溶解,用重铬酸钾法测定铁含量^[3]。结果是 $\text{Fe}(\text{II})$ 含量为1.1%, $\text{Fe}(\text{III})$ 含量为66.1%。

由以上分析可知,烟筒锈蚀产物为铁锈,主要是难溶的铁的氧化物(Fe_2O_3 、 FeO 、 Fe_3O_4)和少量的其它杂质。

3. 分析腐蚀流出物

流出物为浅黄色的结构疏松、质碎的块状物。

A. 定性分析^[2]。取分析样 0.3g 放入试管中,加热,无颜色变化,无气体产生,试管上部无硫冷凝,仅有少许水珠凝聚。直接取分析样少许在强火中灼烧,有白色烟气产生,带 SO_2 刺激味,样品变为黑褐色。说明样品中可能有硫酸盐。

取 0.5g 分析样,加入 10ml 纯水,摇匀,得橙黄色浑浊液,放置一天,上部为无色清液,下部沉淀的上层为橙黄色细粒,下层夹少许黑色细粒。取清液二滴,加一滴铁氰化钾液,显蓝色,说明有可溶性亚铁盐。取清液二滴,加一滴 KSCN 液,显血红色,说明有可溶性铁盐。用 pH 试纸测此清液,得 $\text{pH}=3\sim 4$,说明溶液中有强酸弱碱盐水解,使溶液呈酸性。

取清液 2ml,加入数滴 2M 硝酸,再加 0.1M AgNO_3 溶液数滴,无黑色沉淀生成,说明无 S^{2-} 存在;有少许微黄白色沉淀产生,说明有少量 SO_3^{2-} 存在。

取清液 2ml,加入数滴 10% BaCl_2 溶液,立即有明显白色沉淀产生,说明有 SO_4^{2-} 存在。

将分析样水溶后的沉淀物分离出来,用纯水洗涤数次后,转移至小烧杯中,加入 5ml 1:1HCl,加热,无 H_2S 或 CO_2 气泡产生,说明不存在酸溶性硫化物和碳酸盐;沉淀逐渐溶解,溶液呈红棕色;用纯水稀释数倍,得黄绿色溶液,下部有极少黑色细粒。取此液二滴,加一滴铁氰化钾液,显深蓝色,说明有较多的 Fe^{2+} ;取此液二滴,加一滴 KSCN 液,显深血红色,说明有较多 Fe^{3+} ;取此液 2ml,加入 BaCl_2 溶液数滴,产生白色沉淀,说明有 SO_4^{2-} 存

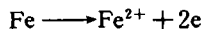
在。

B. 定量分析。将分析样用盐酸溶解,用重铬酸钾法^[3]测得腐蚀流出物中含铁 39.1%。

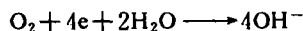
以上分析表明,腐蚀流出物为碱式硫酸铁($x\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot y\text{SO}_3 \cdot z\text{H}_2\text{O}$)、碱式亚硫酸铁($x\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot y\text{SO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$)、硫酸铁($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$)、硫酸亚铁(FeSO_4)和少量其它杂质的混合物^[4]。

烟筒腐蚀的机理

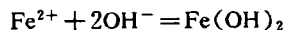
钢烟筒的腐蚀属电化学腐蚀类中的湿大气腐蚀。在烟筒使用过程交变温差下,有水蒸汽凝析在钢筒表面上形成电解质溶液,有电流产生。它是由在烟筒表面形成的许多腐蚀微电池来进行的。制造烟筒的钢铁的组织结构的非均一性,以及其表面对水的凝聚而形成的电解液膜,是形成微电池的基础。在钢烟筒的焊接处,这种非均一性和对水的吸附凝聚性尤为突出。在腐蚀微电池中,铁是阳极,阳极过程为铁的氧化作用:



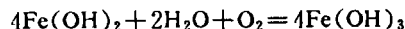
阴极过程主要为氧的去极化作用:



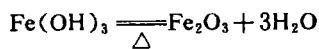
阴极可以是钢铁中的某些杂质,也可以是因液膜中氧的浓度分布差异而引起的钢铁局部电位较正的微小区域。两种反应产生的 Fe^{2+} 和 OH^- ,进一步结合为氢氧化亚铁^[5]。



在潮湿的空气中,反应可进一步发生



在加热的情况下,这些氢氧化物会失水而变成相应的氧化物

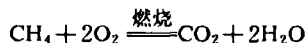


因此烟筒上的锈蚀产物的主要成分为

Fe_2O_3 、 FeO 、 Fe_3O_4 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 和 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 。

烟筒腐蚀的主要环境因素是空气的湿度、温度、有害物质的种类及含量。

在使用天然气作燃料的同时,还会产生大量的水蒸汽

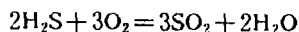


它们会在烟筒上部冷凝。同时,高湿度的空气、雨水、雾等,都使得烟筒表面易形成液膜。实验表明,当空气的相对湿度超过铁的腐蚀临界湿度(约为 70%)时,腐蚀速度会突然显著增加,当相对湿度从 90%升到 95%时,腐蚀速度约增加 4.5 倍,当相对湿度上升至 100%时,腐蚀速度增大约 20 倍^[6]。这是由于铁表面的吸附水膜随相对湿度增加而变厚,阳极极化率降低的缘故。因此,燃烧天然气生成的大量水蒸汽使烟筒的腐蚀速度大大超过在一般大气中的腐蚀速度。

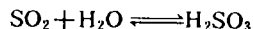
当水套炉工作时,钢烟筒温度明显高于周围环境温度。升温能促进铁的电化学反应,在高湿高温的条件下,烟筒的锈蚀很快。如果水套炉继续工作,烟筒交替冷热变化,锈膜随之热胀冷缩,变得疏松、多孔,更易吸附凝聚水分,也容易剥落,使腐蚀向纵深发展。

燃烧产生的有害气体和灰尘也会加速腐蚀,其中 SO_2 的影响是决定性的因素。

用未净化的天然气加热水套炉时,天然气中的硫化物会燃烧生成大量的 SO_2

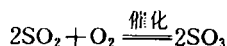


SO_2 的溶解度比氧大 1000 倍以上,它极易进入铁表面的水膜,生成亚硫酸

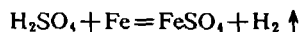


从而使水膜变成了酸性电解液,加剧了钢烟筒的腐蚀。

在金属或灰尘表面的接触催化作用下, SO_2 能被氧化为 SO_3 ,进而生成腐蚀性极强的硫酸



生成的稀硫酸能直接与金属铁反应生成硫酸亚铁

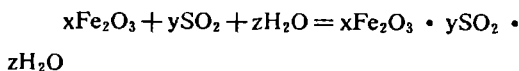
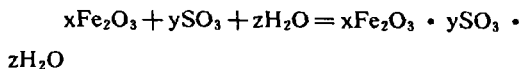


SO_3 与 FeSO_4 都有很强的吸湿性,能降低铁的临界湿度。并且 SO_2 有较强的阴极去极化作用,因此会显著促进电化学腐蚀的进行^[6]。

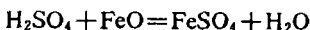
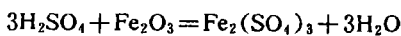
SO_2 和氧气还能将亚铁盐氧化为铁盐



在有水存在时, SO_3 及 SO_2 都能和铁锈 Fe_2O_3 反应,生成难溶于水的黄色粉状的碱式硫酸铁和碱式亚硫酸铁



稀硫酸也能和铁锈反应,生成硫酸铁和硫酸亚铁



因此,烟筒上的流出物主要是碱式硫酸铁、碱式亚硫酸铁、硫酸铁和硫酸亚铁等的混合物。

烟筒的腐蚀原因

通过前面对烟筒锈蚀产物和腐蚀流出物的化验分析和腐蚀机理的讨论不难看出,川东地区使用的水套炉烟筒之所以受腐蚀严重,其原因可归纳为如下几个因素。

1. 设计因素

在水套炉的本体设计上没有考虑到湿大气腐蚀与燃烧产物的强腐蚀性,未能选用耐腐蚀的材料来制造烟筒。某些设计参数与实际情况不符,如烟筒设计出口排烟温度为 230°C ,但实际测得烟筒底部的温度一般只有 $83 \sim 103^\circ\text{C}$ ^[1],最高不超过 156°C 。事实上烟筒出口的排烟温度还会更低,这就使得烟气中的大量水蒸汽在烟筒上部冷凝,为湿大气



MCRC 硫磺回收装置 自控系统特点

盛炳林*

(四川石油管理局设计院)

内容提要 由加拿大 Delta 公司引进的 MCRC 硫磺回收装置,硫收率高,工艺技术先进。本文根据工艺过程的特点,对该装置的主要控制系统进行了评价和剖析。

主题词 低温克劳斯 硫磺回收 转化器 硫收率 反馈控制 比率 程序

四川石油管理局川西北矿区天然气净化厂三床 MCRC 硫磺回收装置是由加拿大 Delta 公司成套引进的一套装置,该装置运用低温吸附技术,在一台常规克劳斯转化器之后,设置了二台 MCRC 转化器,采用周期切换操作,使末级转化器内过程气在硫蒸汽露点下进行反应,从而达到接近理论计算的转

化率,保证了该装置总硫收率达到 99%,是一种将硫磺回收和尾气处理合并为一体的先进工艺。如果说,先进的工艺方法、相应的工艺流程和高活性催化剂是该装置高硫磺收率的基本条件,那么,一套完善的控制系统和适应该装置工艺特点的控制方式则是获取高收率的保证。

腐蚀提供了充分的电解液条件。

2. 施工因素

川东地区已使用的全部水套炉,设计、安装时均未采取任何防腐保温措施。钢铁的高导热率,使得烟筒的温度随高度的上升而较快下降,其上部容易使水汽冷凝成水。

由薄钢板卷制的钢烟筒需靠焊接而成,因此钢烟筒的局部组织结构和表面均存在严重差异。一般来说,在焊接部位对水的吸附、凝聚和滞留能力比光滑均匀部位强得多,更易形成腐蚀微电池,因而加快了烟筒的锈蚀。

3. 燃料气因素

川东地区的天然气中含有大量的 H_2S 和水,在它燃烧放出热量的同时也产生了大量的 SO_2 、水蒸汽和尘粒。 SO_2 能被催化氧化为 SO_3 ,它们溶于水后生成亚硫酸和硫酸,使烟

筒内表面长期浸在稀酸液中。若用酸化后混有残酸雾的天然气作燃料气时,钢烟筒的腐蚀将会更加严重。

参 考 文 献

- 1 鄂忠国等. 水套加热炉防腐途径探讨, 钻采工艺, 1990, 13(4)
- 2 韩葆玄. 快速定性分析. 北京: 高等教育出版社, 1982
- 3 成都科大分化组等编. 分析化学实验. 北京: 高等教育出版社, 1984
- 4 甘肃师大化学系编. 简明化学手册. 甘肃: 甘肃人民出版社, 1980
- 5 傅献彩等. 物理化学. 北京: 高等教育出版社, 1986
- 6 郑 言. 金属产品防锈. 北京: 中国商业出版社, 1982

(本文收稿 1991-09-16)