

处理后的油田污水对热采锅炉 20G 腐蚀性的研究

温建萍¹ 李文戈¹ 李海¹ 张乃峰² 温涛²

(1. 石油大学(华东)机电系 山东东营 257061)

(2. 胜利石油管理局 山东东营 257000)

摘要 通过现场挂片试验,应用光学显微镜、扫描电镜、X射线能谱分析方法研究了 20G 材料在油田污水中的腐蚀性.结果表明,处理后的污水对高温高压锅炉材料的腐蚀严重,不能用于热采锅炉.

关键词 污水处理 锅炉 点蚀

中图分类号 TG172.82 **文献标识码** A **文章编号** 1002-6495(2001)03-0182-03

CORROSIVITY OF TREATED WASTEWATER ON STEEL 20G OF BOILER FOR THERMAL PRODUCTION WELL IN OIL FIELD

WEN Jianping¹, LI Wenge¹, LI Hai¹, ZHANG Naifeng², WEN Tao²

(1. University of Petroleum, Dongying 257061)

(2. Shengli Petroleum Administration Bureau, Dongying 257000)

ABSTRACT The corrosion behavior of steel 20G in wastewater treatment system has been investigated by means of the weight loss test combining with optical microscope, SEM and XPS etc. . The results show that the corrosion of boiler steel 20G in wastewater, which has been treated, is serious with obvious feature of pitting corrosion. Therefore, the treated wastewater should be excluded from further use for boiler for thermal production well in oil field.

KEY WORDS wastewater treatment, boiler, pitting

热采锅炉又称湿蒸汽发生器,是油田采油的一种专用设备.用它产生的高温高压蒸汽注入千米以下油层,以降低原油粘度,便于开采.

为了充分利用水资源,胜利油田引进了污水处理装置,将原油开采后分离出的水经处理后循环使用,这不仅有良好的经济效益,而且有显著的社会效益.但是,由于油水分离后水的成分复杂,氯化物和硫化物等杂质含量高,对锅炉材料有严重的腐蚀性.因此,进行污水处理,并研究处理后的水质对锅炉材料的腐蚀类型、腐蚀原因,从而对污水处理提供可靠的数据,对污水处理项目的实施意义重大.

热采锅炉的工作参数:材质为 20G,炉管规格为:Φ89 mm × 12 mm,工作压力 17.2 MPa,工作温度 353℃,蒸汽干度 80% (20%的水份用于携带盐份和杂质).

1 试验方法

现场挂片试验选自热采锅炉常用材料 20G(材料的化学成分见表 1),将现场用管子加工成 30 mm × 45 mm × 3 mm 的试片,在试片中心加工出 Φ5.2 mm 的小孔.

精加工后试片的 6 个试验面用金相砂纸磨到 03#,打上标记,再用千分尺精确测量各试片的尺寸,用丙酮脱脂去污,干燥 24 h 后,用电光分析天平称重(精确到 ±0.1 mg)后备用.

由于现场条件的高温高压及试片之间的绝缘要求,确定用陶瓷管作绝缘材料,套在试样中心 Φ5.2 mm 的孔内,再用约 Φ2.5 mm 的铁丝串好,在管子内直径方向焊上两个短螺钉,将串有试样的铁丝固定在螺钉上.

Table 1 Chemical composition of test material(mass%)

Element	C	Mn	Si	S	p
Content	0.20	0.60	0.26	0.026	0.006

收到初稿:2000-08-07;收到修改稿:2000-10-24

作者简介:温建萍,女,1956年生,学士,副教授.

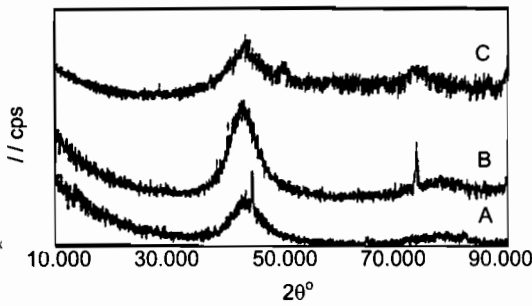


Fig.1 XRD patterns of coatings from different baths

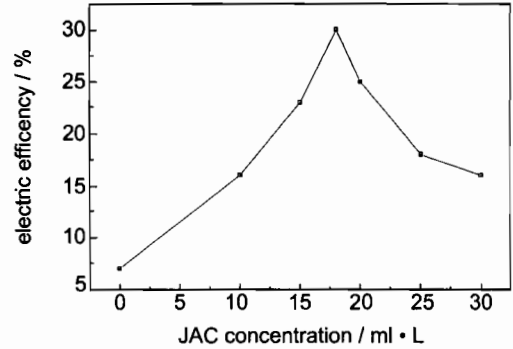


Fig.2 Electric efficiency versus JAC concentration

学当量(0.324 g/A · h)

采取向已失效的镀液中补加镀液组成中各成份,然后在此镀液中进行电镀实验并通过观察镀层外观质量的方法研究添加剂对镀液稳定性的影响。

2 结果与讨论

2.1 添加剂对镀层结构的影响

图 1 为镀层的 X-射线衍射谱图,其中 A 为在表 1 条件下所得镀层,B 为不含 LSC 而其它条件与表 1 完全相同条件下所得镀层,C 为不含 H_2SO_4 其它条件与表 1 完全相同条件下所得镀层。可看出,3 种组成条件下所得镀层均具有非晶态结构特征,从组成的变化看出,添加剂 JAC 是镀层形成非晶态结构的决定因素。形成非晶态 Cr-C 合金结构的原因一方面是由于 Cr 完全是由 Cr^{6+} 还原沉积而成^[5,6],并且有机添加剂 JAC 在一定电势范围内在电极表面吸附,使 Cr^{6+} 必须穿过吸附层到达电极表面,在穿过吸附层时, Cr^{6+} 与部分有机分子发生氧化还原反应,使有机物氧化而生成 C 单质,C 分子由范德华力吸附在电极表面,最终被大量沉积的 Cr 包埋在镀层内,实现 Cr-C 的共沉积。同时,JAC 在电极表面的吸附抑制了晶体的长大,有利于晶核的形成,使结晶微细化,促进了非晶态的形成。另一方面,由于 C 原子进入 Cr 镀层内,打乱了 Cr 原子的长程有序排列,使 Cr 晶格发生畸变,Cr 和 C 原子形成了长程无序、短程有序的非晶态结构。

2.2 添加剂对电流效率的影响

图 2 为添加剂 JAC 含量对电流效率的影响曲线,从图 2 可以看出,JAC 含量在 0~18 ml/L 时,电流效率随 JAC 含量的增加而提高,在 18 ml/L 时电流效率达到最大值 30%,当 JAC 含量增加到 18 ml/L 以上后,电流效率随 JAC 含量的升高而降低。从以上结果可看出,适量添加剂可提高 Cr 沉积的电流效率。

2.3 添加剂对镀液稳定性的影响

向 Cr^{3+} 含量达 8.4 g/L 已经失效的镀液加入 JAC 20 ml/L 进行电镀实验 10 min,获得光亮镀层。再取另一试样在此镀液中电镀 10 min,所得镀层表面发白无光泽。

向 Cr^{3+} 含量达 8.0 g/L 已经失效的镀液加入 CrO_3 80 g/L,进行电镀实验 10 min,所得镀层表面发乌无光泽。

向 Cr^{3+} 含量达 10.2 g/L 已经失效的镀液加入 CrO_3 80 g/L, JAC 20 ml/L 进行电镀实验 30 min,所得镀层光亮均匀。再取另一试样在此镀液中电镀 30 min,所得镀层表面发白且无光泽。再向此镀液中加入 CrO_3 80 g/L, JAC 20 ml/L 进行电镀实验 30 min,所得镀层光亮均匀。

可见,镀液中 JAC 的含量直接影响镀层质量,即明显地影响镀液稳定性。

3 结论

(1)在镀液组成中有机添加剂 JAC 是促使形成非晶态镀层的决定性组成,即它具有促使镀层形成非晶态的作用。

(2)添加剂 JAC 的含量在 18 ml/L 以下时,电流效率随 JAC 含量的增加而升高。

(3)添加剂 JAC 对镀液稳定性有明显影响。

参考文献:

- [1]渡边敏著,于维平,李狄译.非晶态电镀方法及应用.北京:北京航空航天大学出版社,1992.96
- [2]高元成,姚素薇,小若正伦.表面技术,1989,(6):4
- [3]降久屋,长古川直,见崎吉成等.金属表面技术,1981,32(12):637
- [4]森河务,江口晴一郎.金属表面技术第 70 回讲演大会,1985:4
- [5]Pamfilov A. V., Lapushankaya A. I., Ukr. kim. J. 1960 26:46. Chem. Abstr., 1961, 55, 8916h
- [6]Vagranagan A. T., Usachev D. N. Chem. Abstr., 52, 1958. 7905h

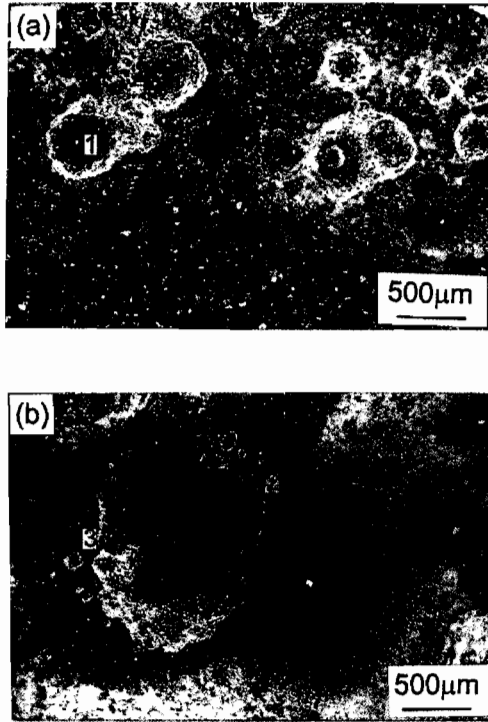


Fig. 1 SEM Features of pit

2 试验结果与分析

从炉管内取出挂了 3 个月的试片,宏观上观察,表面呈黑氧化色,不光滑,试片边角部位有许多不均匀的小针孔,直径约 $\Phi 0.2 \sim 1$ mm,个别部位腐蚀坑约 $\Phi 2$ mm.局部点蚀特征明显.扫描电镜观察,腐蚀坑形貌如图 1.

2.1 腐蚀坑 X 射线能谱微区成分分析(XPS)

从扫描电镜观察的腐蚀坑中取 3 个点(图 1 所示)作微区元素分析,各点元素原子的百分含量(at.%)如表 2.试片腐蚀坑表面 X 射线能谱分析主要有 Fe、Si、Cl、C、O 5 种元素.

有以上微区成分分析表明,腐蚀坑内 C、O 元素含量高,并且有危害性较大的 Cl 及 S 元素.

2.2 试片平均腐蚀速度计算^[1]

将作完扫描电镜与腐蚀坑微区成分分析的试片经过机械清理、化学清理后用水冲洗干净,吹干后放入干燥器,24 h 后称重,用腐蚀前后试样的重量差计算平均腐蚀速度(失重法).

Table 2 Element analysis of pit (at.%)

Element	C	O	Na	Mg	Si	Cl	Fe	S
1 spot	22.32	62.50			1.56		13.31	0.31
2 spot	21.77	64.71			0.45	0.23	12.84	
3 spot	30.00	58.25	2.18	1.39	0.97	0.23	6.97	

Table 3 average corrosion rate of test sample

No.	1#	2#	3#
$V(\text{g}/\text{m}^2\text{h})$	1.38	1.21	1.55
$B(\text{mm}/\text{a})$	1.54	1.36	1.74

$$v_w = \frac{W_0 - W_2 - W_3}{At} (\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{h})$$

式中: A 为试样的表面积, t 为试验时间, W_0 为试样原始重量, W_2 为清除腐蚀产物后试样的重量, W_3 为清除腐蚀产物时同样尺寸同种材料的空白试样校正失重(材料、尺寸、加工处理方法与腐蚀试片相同的空白试样,在清除腐蚀产物的化学清理时,与腐蚀试样一同放入清洗液,以校正清洗液对金属基体的腐蚀).

各试片的平均腐蚀速度见表 3.表 3 中 V 是按重量计的腐蚀速度, B 是按深度计的腐蚀速度.各试片的平均值:

$$V = 1.38 \text{ g}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$$

$$B = 1.54 \text{ mm}/\text{a}$$

2.3 最大点蚀深度和点蚀系数评定^[1]

按 Champion 标准样图判定,腐蚀严重部位,点蚀密度为 4 级(中等),10 个/ cm^2 .蚀孔直径 1 级(微小)每个小孔平均面积 0.0006 cm^2 .用金相法测出最大点蚀深度 p 为 0.68 mm (按最大点蚀深度计算,平均腐蚀速度为 $2.64 \text{ mm}/\text{a}$),平均侵蚀深度 d 为 0.055 mm ,点蚀系数 $= p/d = 12.36$.数值越大,表明点蚀的程度越严重,全面均匀腐蚀情况下,点蚀系数为 1.

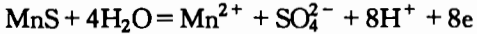
2.4 试片金相组织观察

试片除去腐蚀产物称重后,取样磨制、抛光,观察其组织看出,平行于轧制方向的长条状硫化夹杂物较多,见图 2.用 4% 硝酸酒精溶液浸蚀后,组织为块状铁素体和珠光体.



Fig. 2 Sulfide inclusions of the 20G steel (corrode)

显微组织对点蚀的敏感性有很大的影响,如硫化物可使钢的抗点蚀性降低.非金属夹杂物 MnS 可成为点蚀的起源点,在硫化物表面或硫化物与基体的界面上的钝化膜受到破坏,按以下反应发生点蚀:



文献[2]也证实了硫化物夹杂处的腐蚀速度明显高于钢基体,并且指出:不同类型的硫化物夹杂对低碳钢孔蚀扩展的影响不同.平行于轧向的长条状硫化物其相界面面积远大于土豆状、雪茄状硫化夹杂物,因而对蚀孔扩展的促进作用显著增大.这一结论与腐蚀严重部位试片的金相组织(图2)观察结果相吻合.

2.5 水质分析

表4是锅炉生产厂家对水质的要求及污水处理水质检测参数.

Table 4 Parameters of water

名称	单位	锅炉生产厂要求参数	污水处理后参数
悬浮物	mg/L	<5	0~0.3497
总硬度	MN/L	<0.005	0
pH		8~9	8.3~11.7
含油量	mg/L	<1	2.09~2.92
溶解氧	mg/L	<0.01	0
Fe	μg/L	0	0
Cu	μg/L	<5	未检
SiO ₂	μg/L	<20	37.5~850
Na	μg/L	<10	未检
Cl	mg/L	<1	2964~3744
碱度	mg/L		8.64~20
重碳酸根	mg/L		0~630
碳酸根	mg/L		0~793

从污水处理的检测参数看,氯离子、含油量超标,含盐量也很高.

实践中,很多设备的点蚀多半是由于含氯离子介质引起.对 Fe 而言,氯离子的侵蚀性高于溴离子和碘离子.从水质分析看出,处理后的水氯离子含量很高,是发生点蚀的主要原因之一.

实践证明,Fe 和钢的点蚀不仅可发生与卤素离子相接触的介质中,而且也可在含有其它离子的介质中发生.碳钢在含氧 $1\sim 8\times 10^{-6}$ 且温度低于 $100\sim 175^\circ\text{C}$ 的水中已观察到有点蚀发生^[3].且氧含量增加时,蚀孔也增多^[4].所以,试片的点蚀与介质的含氧量关系密切.由于生产中除氧设备的完好程度等原因,处理后的水质含氧量不稳定,也是发生点蚀的主要原因.

3 结论

(1)在污水处理后的介质中挂片试样的表面局部点蚀特征明显.

(2)所发生的腐蚀主要为氧腐蚀,其次为氯腐蚀和硫腐蚀.

(3)用失重法测量计算平均腐蚀速度为 $1.38\text{ g}/\text{m}^2\cdot\text{h}$ (相当于年腐蚀速度为 $1.54\text{ mm}/\text{a}$).因此,这种处理后的污水不能用于热采锅炉.

(4)用金相法测量腐蚀坑的最大点蚀深度为 0.68 mm (按此计算,平均腐蚀速度为 $2.64\text{ mm}/\text{a}$),得出试片的点蚀系数为 12.36.

参考文献:

- [1]吴荫顺.金属腐蚀研究方法.北京:冶金工业出版社,1993.
- [2]孙学群,孔小东,杨思成等.中国腐蚀与防护学报,2000,12(2):65
- [3]杨武,张云柯,杨鸿根等.金属的局部腐蚀.北京:化学工业出版社,1995.
- [4]杨武,顾清祥,黎樵桑等.腐蚀科学与防护技术,1992,4(4):236