

Cl⁻ 浓度对含盐污水中 10[#] 碳钢腐蚀行为的影响

徐秀清^{1,2}, 魏丹^{3,4}, 俞莹滢⁵, 白真权¹, 冯耀荣¹, 马秋荣¹, 赵文轸²

(1. 中国石油天然气集团公司 石油管工程技术研究院, 西安 710065;

2. 西安交通大学 材料科学与工程学院, 西安 710065; 3. 中国石油大学 材料科学与工程系, 北京 102249;

4. 中国科学技术协会, 北京 100081; 5. 塔里木油田分公司, 库尔勒 841000)

[摘要] 针对兰州石化某常减压装置换热器管束(主要材质为 10[#]碳钢)在使用过程中发生腐蚀的问题, 通过浸泡试验和电化学测试, 研究了壳程介质中的 Cl⁻ 浓度对 10[#]碳钢在含盐污水中腐蚀行为的影响。结果表明: 弱碱性溶液中的 OH⁻ 与 Cl⁻ 竞争吸附, 使得 Cl⁻ 浓度的变化对碳钢的腐蚀速率基本没有影响, 其腐蚀速率在 0.145 ~ 0.185 mm/a 之间。

[关键词] 10[#]碳钢; Cl⁻ 浓度; 含盐污水; 腐蚀速率

[中图分类号] TG172.5

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2013)04-0059-03

Influence of Cl⁻ Concentration on the Corrosion Behavior of 10[#] Carbon Steel in Saline Wastewater

XU Xiu-qing^{1,2}, WEI Dan^{3,4}, YU Ying-ying⁵, BAI Zhen-quan¹, FENG Yao-rong¹, MA Qiu-rong¹, ZHAO Wen-zhen²

(1. Tubular Goods Research Institute of China National Petroleum Corporation, Xi'an 710065, China;

2. Schools of Material Science and Technology, Xi'an Jiao Tong University, Xi'an 710065, China;

3. Department of Materials Science and Engineering, University of Petroleum, Beijing 102249, China;

4. China Association for Science and Technology, Beijing 100081, China;

5. Petro China Tarim Oilfield Company, Korla 841000, China)

[Abstract] Based on the corrosion problem of refinery heat exchanger tubes (10[#] carbon steel) in the course of using, the corrosion behaviors of 10[#] carbon steel in saline wastewater with different Cl⁻ concentration were investigated by means of immersion test and electrochemical methods, respectively. The experiments results indicated that the competitive adsorption of OH⁻ and Cl⁻ in the weak basic solution made the corrosion rates of 10[#] steel had little change in different Cl⁻ concentration corrosion medium. The range of corrosion rate was between 0.145 ~ 0.185 mm/a.

[Key words] 10[#] carbon steel; Cl⁻ concentration; saline wastewater; corrosion rate

近年来,随着待加工原油品质的多样化和劣质化日趋严重,炼油化工装置的腐蚀问题越来越突出^[1-2], 其中炼化换热器管束及其相连管道的腐蚀失效已经成为制约装置安全、稳定、长周期运行的最突出问题, 一直是人们关注的焦点^[3-6]。炼厂换热器大多采用碳钢材料, 由于碳钢材料耐蚀性低, 在介质中更易发生电化学腐蚀, 尤其是点蚀, 因而水相换热器成为石化设备中失效最快、损失最为严重的设备之一^[7-10]。众所周知, Cl⁻ 由于半径较小, 很容易穿过基体的缺陷部位, 是促使基体发生点蚀的主要原因, 但在炼厂及输油管道的使用过程中发现, Cl⁻ 含量的变化对碳钢基体腐蚀的影响并不严重。文中以 10[#]碳钢为基材, 以兰州石化

500 万吨常减压装置腐蚀最严重的水-水换热器 E502 壳程介质(含盐污水)为腐蚀溶液, 探讨 Cl⁻ 含量变化对设备的腐蚀有无较大影响, 并分析原因。

1 实验

1.1 实验材料及腐蚀介质

基材为 10[#]碳钢挂片, 尺寸为 50 mm × 10 mm × 1 mm, 具体化学成分见表 1。试样的前处理工艺为: 打磨 → 除油 → 水洗 → 无水乙醇清洗 → 吹干。

腐蚀介质的化学组分及含量见表 2, 介质温度设定为 90 °C。

表 1 10[#]碳钢的化学成分Tab.1 The chemical composition of 10[#] carbon steel

元素	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Cu
质量分数/%	0.09 ~ 0.12	0.20 ~ 0.26	0.44	≤0.02	≤0.01	≤0.05	≤0.01	≤0.01	≤0.025

表 2 兰州石化换热器 E502 壳程水质分析

Tab.2 The content of the shell-side medium for refinery exchanger E502

组分	Cl ⁻	CO ₃ ²⁻	Ca ²⁺	SO ₄ ²⁻	Mg ²⁺	HCO ₃ ⁻	pH
含量/(mg·L ⁻¹)	242.66	19.25	112.3	240.24	200.15	435.5	8.16

1.2 实验方法及表征

精确称取前处理后的试样的质量,再将其垂直悬挂在 90 °C 的壳程腐蚀介质中,密封放置 7 天。壳程腐蚀介质中的 Cl⁻ 含量分别为 100, 200, 300, 400 mg/L, 每种 Cl⁻ 含量的介质中同时进行两组实验。实验结束后,一组试样经无水乙醇冲洗,用于表面分析测试;另一组试样采用除膜剂去除腐蚀产物,并依次用去离子水和酒精冲洗,自然干燥后再次精密称量,用于计算腐蚀速率。腐蚀速率 v 的计算公式为^[11]:

$$v = \frac{m_0 - m_1}{S \rho t} \quad (1)$$

式中: m_0 和 m_1 分别为试样实验前、后的质量; S 为试样的表面积; t 为腐蚀时间; ρ 为材料的密度。

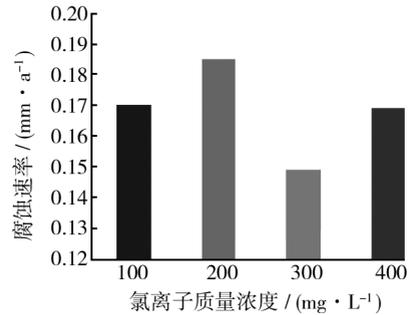
用 INCA-350 扫描电子显微镜(SEM)观察试样表面的腐蚀形貌。用 XRD-6000 型 X 射线衍射仪(XRD)分析表面腐蚀产物的相结构,测试条件如下:所用射线为 Cu 靶 K α 线($\lambda=0.154\ 06\ \text{nm}$),管电压为 40 kV,管电流为 40 mA,扫描速率为 6 (°)/min,采用连续扫描的方法。

采用 CS370 型电化学工作站测试试样在不同条件下的交流阻抗及 Tafel 极化曲线,腐蚀溶液为含不同浓度 Cl⁻ 的壳程介质,工作电极为有效暴露面积 1 cm² 的待测试样,辅助电极为石墨电极,参比电极为饱和甘汞电极。交流阻抗扫描频率为 10⁻³ ~ 10⁵ Hz; Tafel 极化曲线的扫描电位范围为开路电位 $\pm 0.3\ \text{V}$,扫描速度为 5 mV/s。

2 结果与讨论

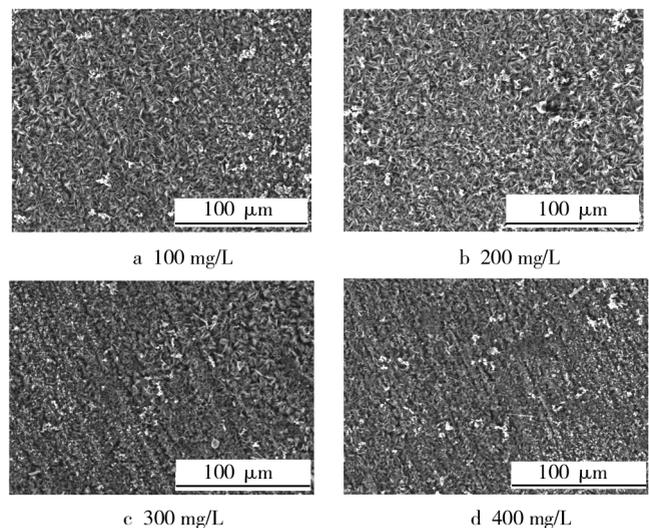
2.1 Cl⁻浓度对 10[#]碳钢腐蚀的影响

图 1 给出了 Cl⁻ 含量不同时 10[#]碳钢的腐蚀速率。由图 1 可以看出,当介质中的 Cl⁻ 含量在 100 ~ 400 mg/L 之间时,腐蚀速率变化不大,在 0.145 ~ 0.185 mm/a 范围内。根据表 3 中 NACE(美国腐蚀工程师协会)标准 RP-0775-2005 对腐蚀程度的规定,在 90 °C 的壳程腐蚀介质中,换热器管束的腐蚀均属于严重腐蚀。

图 1 壳程腐蚀介质中 Cl⁻ 含量对 10[#]碳钢腐蚀速率的影响Fig. 1 The corrosion rate of 10[#] carbon steel in different Cl⁻ concentration corrosion medium表 3 NACE 标准 RP-0775-2005 对腐蚀程度的规定
Tab.3 The regulation of corrosion degree of NACE standard RP-0775-2005

分类	均匀腐蚀速率/(mm·a ⁻¹)	点蚀速率/(mm·a ⁻¹)
轻度腐蚀	<0.025	<0.127
中度腐蚀	0.025 ~ 0.125	0.127 ~ 0.201
严重腐蚀	0.126 ~ 0.254	0.202 ~ 0.381
极严重腐蚀	>0.254	>0.381

图 2 为 10[#]碳钢在不同 Cl⁻ 含量的壳程介质中浸泡 7 天后的表面腐蚀产物形貌。由图 2 可以看出,基体

图 2 10[#]碳钢的腐蚀形貌Fig. 2 Surface images of 10[#] carbon steel

表面均覆盖了一层细小的针叶状腐蚀产物,并且介质中 Cl^- 含量的变化对基材的腐蚀形貌没有显著影响。对试样表面的腐蚀产物进行成分分析,如图 3 所示,得知该腐蚀产物主要成分是 Fe_3O_4 。

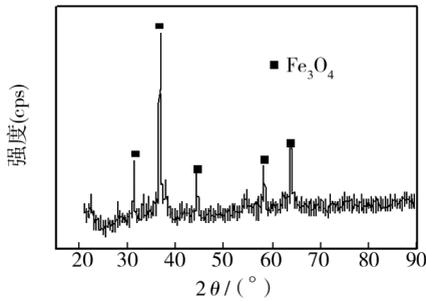


图 3 腐蚀产物的 XRD 图谱

Fig. 3 X-ray diffraction patterns for the corrosion products

2.2 Cl^- 浓度对 10[#] 碳钢电化学行为的影响

图 4 为 10[#] 碳钢在不同 Cl^- 含量的壳程介质中的 Tafel 极化曲线。采用最小二乘法进行拟合,相应的腐蚀电位 E_{corr} 和腐蚀电流密度 J_{corr} 见表 4,通过 Corr Test 软件计算腐蚀速率 v_{corr} ,一并列于表 4。由图 4 和表 4 可以看出,当换热器壳程腐蚀介质中的 Cl^- 含量在 100 ~ 400 mg/L 时,极化曲线基本重合,基材的腐蚀电位基本一致,腐蚀电流密度也为同一数量级,说明 Cl^- 含量的变化对 10[#] 碳钢的电化学性能影响不大。 v_{corr} 随 Cl^- 含量的变化趋势基本与图 1 中的一致,均属于极严重腐蚀。

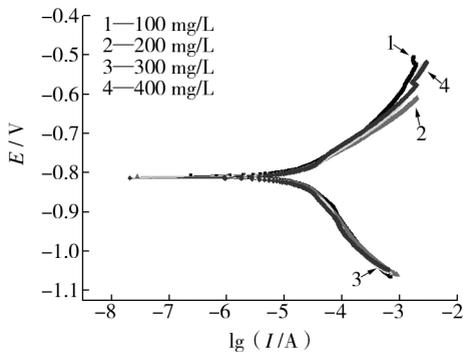


图 4 10[#] 碳钢在不同 Cl^- 含量壳程介质中的极化曲线

Fig. 4 Tafel polarization curves of 10[#] steel in different Cl^- concentration medium

表 4 极化曲线相关的电化学参数

Tab. 4 Electrochemical parameters of Tafel polarization curves

Cl^- 含量 /($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	E_{corr} /V	J_{corr} /($\times 10^{-5} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$)	v_{corr} /($\text{mm} \cdot \text{a}^{-1}$)
100	-0.81	2.80	0.329
200	-0.81	3.18	0.374
300	-0.81	2.39	0.281
400	-0.81	3.13	0.369

图 5 为 10[#] 碳钢在不同 Cl^- 含量的壳程介质中的交流阻抗谱。由图 5 可以看出,当 Cl^- 含量为 100 mg/L 和 200 mg/L 时,容抗弧半径接近,阻抗谱基本相同,说明基材在该条件下的耐腐蚀性能相当。 Cl^- 含量增至 300 mg/L 和 400 mg/L 时,容抗弧半径稍微增大,并且两者的阻抗谱相似,这说明在该 Cl^- 浓度下,10[#] 碳钢的耐腐蚀性能略微增强。分析认为,在弱碱性溶液中, OH^- 与 Cl^- 在材料表面发生竞争吸附,从而抑制了 Cl^- 对材料表面的侵蚀。结合静态腐蚀和电化学极化实验结果,可以得知在兰州石化 500 万吨常减压装置换热器 E502 壳程介质的腐蚀环境下,腐蚀介质中的 Cl^- 含量对换热器管束的腐蚀影响不大。

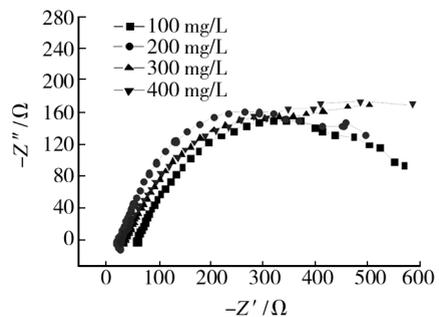


图 5 10[#] 碳钢在不同 Cl^- 含量壳程介质中的交流阻抗谱

Fig. 5 Nyquist diagrams of 10[#] steel in different Cl^- concentration medium

3 结论

由于弱碱性溶液中 OH^- 的介入,使得 Cl^- 浓度的变化对 10[#] 碳钢在含盐污水中的腐蚀速率基本没有影响,其腐蚀速率在 0.145 ~ 0.185 mm/a 之间,表面生成的腐蚀产物主要成分为 Fe_3O_4 。

[参 考 文 献]

- [1] 谷其发,李文戈. 炼油厂设备腐蚀与防护图解[M]. 北京: 中国石化出版社,2000:10—19.
- [2] 中国石化集团技术考察组. 加工中东高硫原油访日、韩技术考察报告[J]. 石油化工腐蚀与防护,2001(6):1—18.
- [3] 李奇峰. 常减压装置塔顶换热器管束腐蚀及选材[J]. 石油化工腐蚀与防护,2009,26(3):41—42.
- [4] TURISSINI R L, BRUNO T V, DAHLBERG E P, et al. Prevent Corrosion Failures in Plate Heat Exchangers[J]. Chemical Engineering Progress, 1997, 93(9):44—50.
- [5] 偶国富. 加氢裂化空冷器管束多相流模拟与冲蚀破坏预测研究[D]. 杭州:浙江大学,2004.
- [6] 曾勇. 8Mt/a 常减压蒸馏装置冷换设备选材分析[J]. 石油化工腐蚀与防护,2006,23(4):57—60.

较宽的电流密度范围内获得光亮镀层。

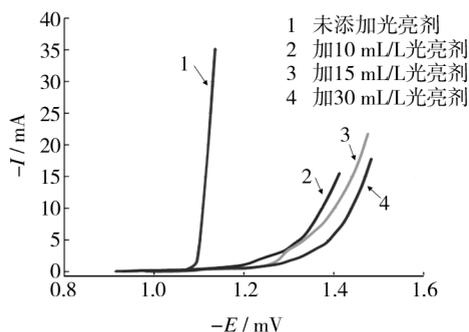


图7 镀液的阴极极化曲线

Fig. 7 After adding brightener bath cathodic polarization curves

3 结论

1) 硫酸盐镀锌中,文中制备的光亮剂的加入量最佳范围是24~26 mL/L。比较优异的电镀液配方及施镀工艺参数为:硫酸锌180 g/L,硫酸钠40 g/L,硫酸亚铁10 g/L,柠檬酸三钠15 g/L,硼酸30 g/L,光亮剂25

mL/L,抗坏血酸0.5 g/L;温度15~30℃,pH值2.5~4.5, $J_k=3 \text{ A/dm}^2$ 。

2) 文中制备的光亮剂能较大程度地增大极化,使金属的析出电位负移,从而结晶细致,因此可以明显提高硫酸盐镀锌试样表层的光亮性、整平性与致密性。

[参 考 文 献]

- [1] 王鸿建. 电镀工艺学[M]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学出版社,1995:154.
- [2] 石磊,刘科高,孙浩森. 一种锌及锌合金光亮剂:中国,ZL 201110290891.1[P]. 2012-07-25.
- [3] 吴以南. 电镀锌合金的发展[J]. 电镀与精饰,2002,24(5):4—8.
- [4] 张忠诚,刘灿强,韩雪梅. 氯化钾镀锌光亮剂的制备[J]. 腐蚀科学与防护技术,2006,18(1):61—62.
- [5] 王鸿建. 电镀工艺学[M]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学出版社,1995:154.
- [6] SRIVASTAVA M, BALARAJU J N, RAVISANKAR B, et al. High Temperature Oxidation and Corrosion Behaviour of Ni/Ni-Co-Al Composite Coatings[J]. Applied Surface Science, 2012, 263(15):597—607.
- [7] ZHOU Yue-bo, DING Yuan-zhu. Oxidation Resistance of Co-deposited Ni-SiC Nanocomposite Coating[J]. Transactions of Nonferrous Metal Society of China, 2007, 17(5):925—928.
- [8] CHEN Li, WANG Li-ping, ZENG Zhi-xiang, et al. Influence of Pulse Frequency on the Microstructure and Wear Resistance of Electrodeposited Ni-Al₂O₃ Composite Coatings[J]. Surface & Coatings Technology, 2006, 201(3/4):599—604.
- [9] XIA Yan-qiu, SHINYA Sasaki, TAKASHI Murakami, et al. Ionic Liquid Lubrication of Electrodeposited Nickel-Si₃N₄ Composite Coatings[J]. Wear, 2007, 262(7/8):765—771.
- [10] LARI BAGHAL S M, HEYDARZADEH SOHI M, AMADEH A. A Functionally Gradient Nano-Ni-Co/SiC Composite Coating on Aluminum and Its Tribological Properties[J]. Surface & Coatings Technology, 2012, 206(19/20):4032—4039.
- [11] CHANG L M, AN M Z, GUO H F, et al. Microstructure and Properties of Ni-Co/Nano-Al₂O₃ Composite Coatings by Pulse Reversal Current Electrodeposition[J]. Applied Surface Science, 2006, 253(4):2132—2137.
- [12] HOU K H, CHEN Y C. Preparation and Wear Resistance of Pulse Electrodeposited Ni-W/Al₂O₃ Composite Coatings[J]. Applied Surface Science, 2011, 257(15):6340—6346.
- [13] JIANG Xu, LIU Wen-jin, DONG Shi-yun, et al. High Temperature Tribology Behaviors of Brush Plated Ni-W-Co/SiC Composite Coating [J]. Surface & Coatings Technology, 2005, 194(1):10—15.
- [14] 董允,林晓婷. Ni-W-Co/Al₂O₃ 复合电刷镀研究[J]. 表面技术, 1997, 26(6):14—16.
- [15] 向国朴. 脉冲电镀的理论与应用[M]. 天津:天津科学技术出版社, 1989:12—21.

(上接第58页)

- [6] POLLEY G T. Use of Crude Oil Fouling Threshold Data in Heat Exchanger Design[J]. Applied Thermal Engineering, 2002, 22(7):763—776.
- [7] 崔正丹. 炼油厂水相换热器碳钢材料的腐蚀与防护措施研究[D]. 长沙:湖南大学, 2009.
- [8] David S, Robert A, Josef Y, et al. Pitting Corrosion of Carbon

Steel Caused by Iron Bacteria[J]. International Biodeterioration & Biodegradation, 2001, 47(2):79—87.

- [9] 师红旗,丁毅,马立群. 化学镀镍换热器管束腐蚀破裂失效分析[J]. 表面技术, 2009, 38(5):93—95.
- [10] 刘永辉,张佩芬. 金属腐蚀学原理[M]. 北京:航空工业出版社, 1993.