

S²⁻浓度对含盐污水中 10[#]碳钢腐蚀性能的影响

郭霖¹, 徐秀清²

1. 西安向阳航天材料股份有限公司, 西安 710025
2. 中国石油天然气集团公司石油管工程技术研究院, 西安 710065

摘要 目前中国的炼油厂换热器多采用碳钢材质, 换热器是石化设备中失效最快、损失最严重的设备之一, 尤其是水相换热器的腐蚀更为严重。水相介质中通常含有一定量的 S²⁻、Cl⁻、Ca²⁺和 Mg²⁺, 关于碳钢在含硫介质中的腐蚀行为, 国内多数研究方向是应力情况下硫化物引起的应力腐蚀开裂问题, 无应力状态下碳钢在含硫介质中的腐蚀行为研究得比较少。本文针对兰州石化某常减压装置换热器管束(主要材质 10[#]碳钢)在使用过程中的腐蚀问题, 采用高温高压釜实验和电化学测试方法, 研究壳程介质中 S²⁻浓度对 10[#]碳钢在含盐污水中腐蚀行为的影响, 利用宏观照片和 X 射线衍射仪 XRD 表征腐蚀产物的形貌和相结构组成。实验结果表明, 在测试区间内, 随着腐蚀介质中 S²⁻含量的增加, 试样表面生成的 FeS 使得碳钢的均匀腐蚀速率逐渐降低, 当介质中 S²⁻含量升高到 250 mg/L 时, 碳钢换热器管束的腐蚀程度由严重腐蚀转变为中度腐蚀, XRD 分析结果显示腐蚀产物为 Fe₃O₄、CaCO₃和 FeS; 同时, 当腐蚀介质中 S²⁻含量小于 100 mg/L 时, 由于介质中侵蚀性 Cl⁻存在, 溶液中的 Cl⁻更容易穿过疏松的腐蚀产物膜层到达膜与基体界面处腐蚀基体, 使得碳钢表面出现明显的点蚀现象, 且介质中 S²⁻含量越低, 试样抗点蚀性能越差。

关键词 10[#]碳钢; S²⁻浓度; 含盐污水; 腐蚀速率

中图分类号 TG179

文献标志码 A

doi 10.3981/j.issn.1000-7857.2014.24.003

Influence of S²⁻ Concentration on the Corrosion Resistance of 10[#] Carbon Steel in Saline Wastewater

GUO Lin¹, XU Xiuqing²

1. Xi'an Sunward Aerospace Materials Co., Ltd., Xi'an 710025, China
2. Tubular Engineering Research Institute of China National Petroleum Corporation, Xi'an 710065, China

Abstract The corrosion of a refinery heat exchanger, especially a water-phase heat exchanger, is a serious issue. The corrosion perforation and scaling of tubes are the main causes for the heat exchanger failure due to the existence of plenty of S²⁻, Cl⁻, Ca²⁺ and Mg²⁺ in the corrosion medium. Based on the experience of corrosion of refinery heat exchanger tubes (10[#] carbon steel) in their operation processes, the corrosion behaviors of 10[#] carbon steel in saline wastewater with different S²⁻ concentrations are investigated by means of the immersion test and the electrochemical methods. The surface photographs and the compositions of corrosion products are taken and determined by digital camera and X-ray diffraction spectrometer. The experiment results indicate that the uniform corrosion rates of 10[#] steel decrease gradually with the increase of the S²⁻ concentration in the corrosion medium within the scope of the test. The corrosion degree of 10[#] carbon steel comes down to a moderate corrosion from a heavy corrosion when the S²⁻ concentration in the medium is higher than 250 mg/L. XRD results show that the main compositions of the corrosion products are Fe₃O₄, CaCO₃ and FeS. Meanwhile, Cl⁻ in the corrosion medium can penetrate the corrosion product to accumulate and produce the pit corrosion on the surface of 10[#] carbon steel because of the existence of Cl⁻ when the S²⁻ concentration in the medium was less than 100 mg/L. And the pitting corrosion resistance becomes worse with the decrease of the S²⁻ concentration.

Keywords 10[#] carbon steel; S²⁻ concentration; saline wastewater; corrosion rate

收稿日期: 2014-04-15; 修回日期: 2014-07-10

作者简介: 郭霖, 高级工程师, 研究方向为金属材料的腐蚀与防护, 电子信箱: guolin@aeromat.cn

引用格式: 郭霖, 徐秀清. S²⁻浓度对含盐污水中 10[#]碳钢腐蚀性能的影响[J]. 科技导报, 2014, 32(24): 31-34.

近年来,随着原油的劣质化导致炼化换热器的腐蚀问题越来越严重^[1,2],换热器管束的腐蚀穿孔和结垢是引起设备失效的主要原因^[3-6]。目前,炼厂换热器大多采用碳钢材料,由于碳钢材料耐蚀性低,在水相介质中更易发生电化学腐蚀尤其是点蚀,水相换热器成为石化设备中失效最快、损失最严重的设备之一^[7-10],这些水相介质中通常含有一定量的 S^{2-} 、 Cl^- 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 。国外在20世纪40—50年代就开始研究硫对碳钢的腐蚀影响,国内这方面的起步较晚,近10年的研究较多,但多数研究方向是应力情况下硫化物引起的应力腐蚀开裂问题,主要侧重于研究 H_2S 环境下CrMo钢及不锈钢的应力腐蚀开裂。也有部分学者利用电化学方法研究无应力状态下碳钢在含硫介质中的极化行为^[11,12],探讨电位、温度和 S^{2-} 含量对碳钢腐蚀性的影响;亦有学者认为介质中 S^{2-} 的存在能够形成溃疡状腐蚀坑,是促使基体发生点蚀的重要原因^[13]。为

了弄清炼化过程中 S^{2-} 对碳钢换热器腐蚀的影响规律,本文以10#碳钢为基材,兰州石化某常减压装置换热器E502壳程介质为腐蚀溶液,模拟换热器管束服役条件,利用高温高压釜和电化学方法探讨 S^{2-} 含量变化对换热器管束腐蚀的影响规律,并对其原因进行分析。

1 实验部分

1.1 试验材料和腐蚀介质

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

本实验选用的腐蚀介质化学成分和含量见表2,介质温度设定为90℃。

表1 10#碳钢的化学成分

Table 1 Chemical compositions of 10# carbon steel

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

表2 换热器E502壳程水质分析

Table 2 Contents of the corrosion medium of refinery exchanger E502

壳程介质/(mg·L ⁻¹)	Cl ⁻	CO ₃ ²⁻	Ca ²⁺	SO ₄ ²⁻	Mg ²⁺	HCO ₃ ⁻	pH值
含盐污水	242.66	19.25	112.3	240.24	200.15	435.5	8.16

1.2 实验方法

将前处理后的试样精密称重后,放入高温高压釜中,腐蚀介质为90℃时含 S^{2-} 含量分别为50、100、150、200、250 mg/L的壳程介质(S^{2-} 以 Na_2S 溶液形式配制),实验时间为7天。实验结束后,一组试样用去无水乙醇冲洗,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重,用于计算腐蚀速率。腐蚀速率 v (mm/a)为^[14]

$$v = \frac{8.76(m_0 - m_1)}{S \rho t} \quad (1)$$

式中, m_0 和 m_1 分别为试样测试前和测试后的重量,g; S 为试样表面积,m²; t 为腐蚀测试时间,h; ρ 为材料密度,g/cm³。

采用数码相机照片观察试样表面腐蚀产物的表面形貌。使用X射线衍射仪(XRD-6000)对试样表面腐蚀产物的相结构进行分析。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 S^{2-} 的介质溶液。工作电极为待测试样,有效暴露面积为1 cm²,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} ~ 10^5 Hz,Tafel极化曲线的扫描电位范围为开路电位±0.3 V,扫描速度为5 mV/s。

2 结果与讨论

2.1 壳程硫离子浓度对换热器管束腐蚀的影响

图1为 S^{2-} 含量对换热器管束腐蚀速率的影响。可以看出,随着腐蚀介质中 S^{2-} 含量的增加,10#碳钢的腐蚀速率逐渐降低。根据表3中美国腐蚀工程师协会(NACE)标准RP-0775—2005对腐蚀程度的规定,得出介质中 S^{2-} 含量小于200 mg/L时,换热器管束的腐蚀属于严重腐蚀,而当 S^{2-} 含量增加到250 mg/L时,管束的腐蚀状况有所改善,为中度腐蚀。

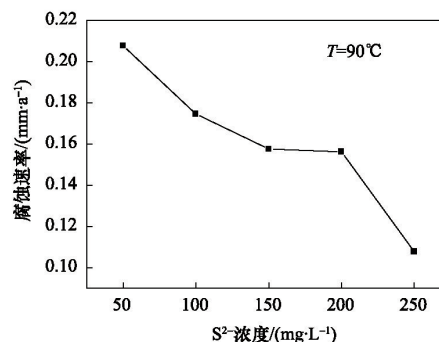


图1 壳程腐蚀介质中 S^{2-} 含量对管材腐蚀速率的影响
Fig. 1 Corrosion rates of 10# carbon steel at different S^{2-} concentration

表3 NACE标准(RP-0775—2005)对腐蚀程度的规定
Table 3 Qualitative classification of corrosion rates in NACE 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90℃时10[#]碳钢在不同S²⁻含量壳程介质中放置7天后的表面腐蚀产物形貌。可以看出,试样表面生成一层黑色油泥状硫化物腐蚀产物膜。这层腐蚀产物膜阻碍了碳钢基体的进一步腐蚀,起到了一定的保护作用。但这层腐蚀产物膜的附着力很差,容易脱落。对试样表面的腐蚀产物的XRD分析(图3)表明,腐蚀产物主要由Fe₃O₄、CaCO₃和FeS组成。

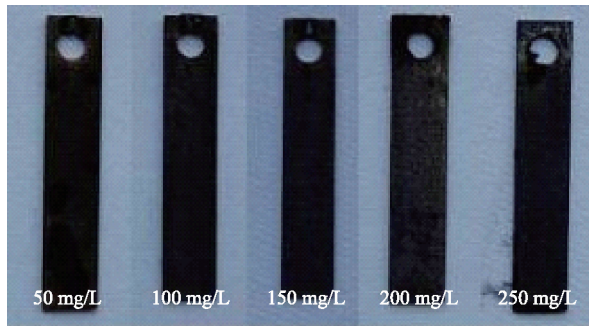


图2 10[#]碳钢在不同S²⁻含量壳程介质中的表面形貌
Fig. 2 Surface images of 10[#] carbon steel at different S²⁻ concentration

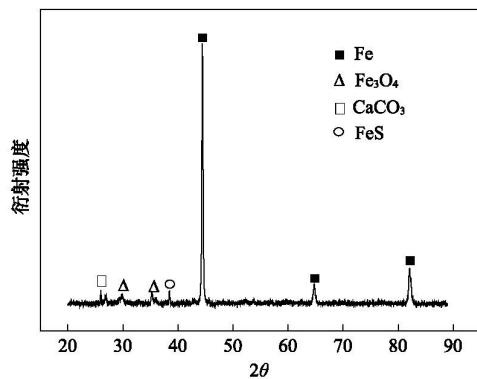


图3 腐蚀产物XRD图谱

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

将腐蚀产物膜去除(图4),观察试样表面,发现在S²⁻含量为50和100 mg/L的腐蚀介质中实验7天,试样表面有明显的点蚀坑,且数目较多,尤其是在50 mg/L的腐蚀介质中;而腐蚀介质中S²⁻含量大于100 mg/L时,试样表面未发现明显的点蚀现象。这是由于在低S²⁻含量的腐蚀介质中,试样表面生成的腐蚀产物膜较薄,溶液中的Cl⁻更容易穿过疏松的腐蚀产物

膜层,到达膜与基体界面处腐蚀基体,形成可溶性化合物并不断发生溶解(即氯化铁的溶解),最终形成蚀孔。

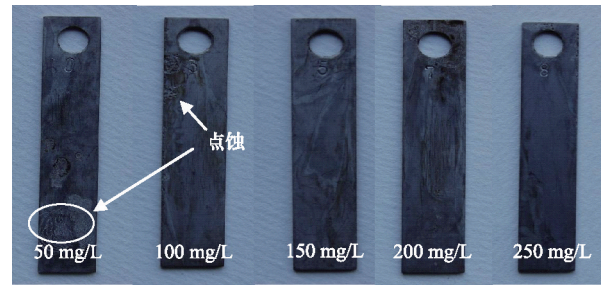


图4 去除腐蚀产物膜后10[#]钢的宏观形貌

Fig. 4 Surface images of 10[#] carbon steel with the film of the corrosion products removed

2.2 壳程硫离子浓度对10[#]钢电化学行为的影响

图5为90℃时10[#]碳钢在不同S²⁻含量壳程介质中的Tafel极化曲线。采用最小二乘法拟合,将相应的腐蚀电位E_{corr}、腐蚀电流密度i_{corr}及腐蚀速率v_{corr}值列于表4。由图5和表4可以看出,随着S²⁻含量的增加,10[#]碳钢的自腐蚀电位逐渐变正,而腐蚀电流变化比较明显。当换热器壳程腐蚀介质中的S²⁻含量在50~200 mg/L时,基材的腐蚀电流也为同一数量级;当溶液中S²⁻含量增大到250 mg/L时,10[#]碳钢的腐蚀电流降低了2个数量级,说明此时10[#]碳钢的耐腐蚀性能大大增强。经CorrTest软件计算得出的10[#]碳钢在不同S²⁻含量介质中的腐蚀速率(表4),其基本趋势与图1结果一致。

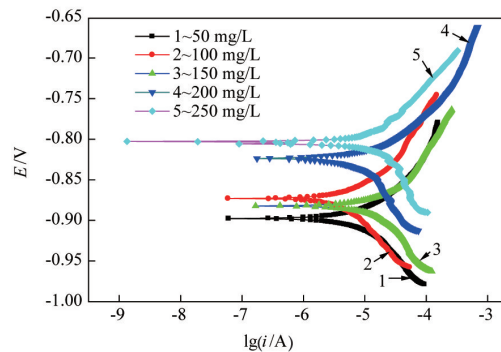


图5 10[#]钢在不同S²⁻含量壳程介质中的极化曲线
Fig. 5 Tafel polarization curves of 10[#] steel at different S²⁻ concentration

表4 10[#]碳钢在不同S²⁻含量壳程介质中极化曲线的电化学参数
Table 4 Electrochemical parameters of polarization behavior for 10[#] steel at different S²⁻ concentration

S ²⁻ 含量/(mg·L ⁻¹)	E _{corr} /V	i _{corr} /(A·cm ⁻²)	v _{corr} /(mm·a ⁻¹)
50	-0.898	7.09×10 ⁻⁵	0.834
100	-0.873	3.80×10 ⁻⁵	0.447
150	-0.882	1.82×10 ⁻⁵	0.214
200	-0.824	2.37×10 ⁻⁵	0.279

图6为10#碳钢在不同 S^{2-} 含量壳程介质中的交流阻抗谱。可以看出,随着 S^{2-} 含量的增加,10#碳钢的容抗弧半径逐渐变大,说明基材的耐腐蚀性能逐渐增强。由于溶液中 S^{2-} 的存在,基体表面易生成FeS膜层,阻碍了腐蚀介质的侵蚀。同时,水中溶有的 $Ca(HCO_3)_2$ 和 $Mg(HCO_3)_2$ 可以转化为 $CaCO_3$ 和 $MgCO_3$ 垢层,也能在一定程度上保护了基体,提高了基体的耐腐蚀性能。

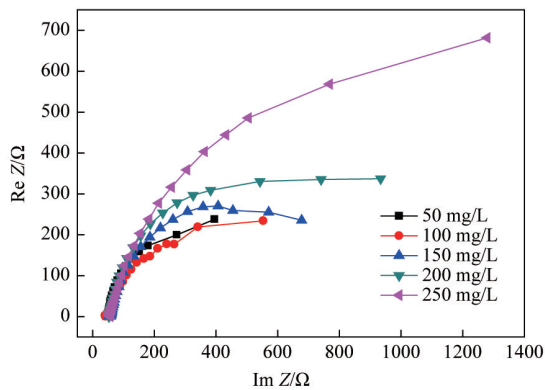


图6 10#碳钢在不同 S^{2-} 含量壳程介质中的交流阻抗谱
Fig. 6 Nyquist diagrams of 10# steel at different S^{2-} concentration

3 结论

研究了10#碳钢在不同 S^{2-} 浓度含盐污水中的腐蚀行为。实验结果表明,由于溶液中 S^{2-} 的存在,使得基体表面易生成FeS膜层,阻碍了腐蚀介质的侵蚀,因此随着腐蚀介质中 S^{2-} 含量的增加,10#碳钢的均匀腐蚀速率逐渐降低,试样表面腐蚀产物主要成分为 Fe_3O_4 、 $CaCO_3$ 和FeS。同时,由于腐蚀介质中存在侵蚀性Cl⁻,当腐蚀介质中 S^{2-} 含量小于100 mg/L时,Cl⁻更容易穿过较薄的腐蚀产物膜层侵蚀基体,使得碳钢表面出现明显点蚀现象,且介质中 S^{2-} 含量越低,试样表面的点蚀现象越严重。

参考文献 (References)

[1] 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.
Zeng Yong. Material selection for the heat exchange equipment of 160, 000 BPSD atmospheric-vacuum distillation unit[J]. Corrosion & Protection in Petrochemical Industry, 2006, 23(4): 57-60.

[2] 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.
Gu Qifa, Li Wenge. Diagram of refinery equipment corrosion and protection[M]. Beijing: China Petrochemical Press, 2000.

[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.

Li Qifeng. Corrosion of atmospheric-vacuum distillation unit's overhead heat exchanger tube bundles and material selection[J]. Corrosion & Protection in Petrochemical Industry, 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] 刘建华. 高硫高酸原油常减压装置的腐蚀与防护[J]. 石油化工腐蚀与防护, 2007, 24(3): 36-39.
Liu Jianhua. Corrosion of atmospheric-vacuum distillation unit processing high-sulfur high-acidity crude oils and protection[J]. Corrosion & Protection in Petrochemical Industry, 2007, 24(3): 36-39.

[6] 宋义全, 武俊伟, 李晓刚, 等. 常压塔顶316L不锈钢换热器管束的腐蚀失效分析[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2004, 16(5): 334-336.
Song Yiquan, Wu Junwei, Li Xiaogang, et al. Corrosion of heat exchanger pipe bundle of 316L stainless steel for distillation tower overhead[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2004, 16(5): 334-336.

[7] Polley G T, Wilson D I, Yeap B L, et al. Use of crude oil fouling threshold data in heat exchanger design[J]. Applied Thermal Engineering, 2002, 22(7): 763-776.

[8] 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.
Cui Zhengdan. Corrosion and anti-corrosion of carbon steel of the aqueous phase heat-exchanger in refineries [D]. Changsha: Hunan University, 2009.

[9] Starosvetskya D, Armonb R, Yahaloma J, et al. Pitting corrosion of carbon steel caused by iron bacteria[J]. International Biodeterioration & Biodegradation, 2001, 47(2): 79-87.

[10] 徐秀清, 魏丹, 俞莹滢, 等. Cl⁻浓度对含盐污水中10#碳钢腐蚀性能的影响[J]. 表面技术, 2013, 42(4): 59-61.
Xu Xiuqing, Wei Dan, Yu Yingying, et al. The influence of Cl⁻ concentration on the corrosion resistance of refinery heat exchanger tubes[J]. Surface Technology, 2013, 42(4): 59-61.

[11] 曹华珍, 张九渊, 郑国渠, 等. 碳钢在含硫介质中的极化行为[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2002, 23(10): 427-429.
Cao Huazhen, Zhang Jiuyuan, Zheng Guoqu, et al. Polarization behavior of carbon steel in sulfur-bearing solution[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2002, 23(10): 427-429.

[12] 冯拉俊, 马小菊, 雷阿利. 硫离子对碳钢腐蚀性的影响[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2006, 18(3): 180-182.
Feng Lajun, Ma Xiaojun, Lei Ali. Influence of sulfide on corrosion of carbon steel[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2006, 18(3): 180-182.

[13] 朱锦伟. 钢制油管防腐涂层[J]. 上海涂料施工与应用, 2000(4): 32-35.
Zhu Jinwei. Steel pipe anticorrosion coating[J]. Shanghai Coating Construction and Application, 2000(4): 32-35.

[14] 刘永辉, 张佩芬. 金属腐蚀学原理[M]. 北京: 航空工业出版社, 1993.
Liu Yonghui, Zhang Peifen. Principles of metal erosion[M]. Beijing: Aviation Industry Press, 1993.

(责任编辑 朱宇)