

油田污水管道设备污损分析

陈学政, 韩 冰

(钢铁研究总院 青岛海洋腐蚀研究所, 山东 青岛 266071)

摘要: 根据实践经验并参考近 10 年来的文献, 从工程技术角度分析了原油处理厂处理油田采出水时遇到的腐蚀和结垢问题, 从污水水质、腐蚀形态和污垢形成 3 个方面阐述了管道设备污损现状和原因, 并分别从应用耐蚀材料、阴极保护技术、改变水质和提高工程质量 4 个方面提出了应对方案。

关键词: 油田污水; 管道; 腐蚀; 污损

中图分类号: TE83

文献标识码: A

文章编号: 1000-3096(2005)07-0065-04

随着中国油田开发的推进, 诸多油井的产量不断下降, 但初采原油的含水量逐步增加, 有的甚至高达 80% 以上^[1]。含水量的增大改变了原油管道中物料的存在形态, 逐步由“水在油中”变为“油在水中”, 这加剧了原油处理输送管道设备的腐蚀。而且在原油处理过程中加入了大量化学处理药剂, 因此油田污水是包含了大量化学处理药剂的原油采出水, 这些更加重了污水处理系统的腐蚀。作者将对与此有关的几个问题展开讨论, 并提出可行解决方案。

1 原油采出水的性质

夹杂于原油中开采出来的间隙水实际是一种矿化度较高的矿化水, 与天然海水的性质有诸多相似之处, 因此在分析油田污水的腐蚀性能时可以借鉴天然海水的有关结论。表 1 是两个油田污水水样与海水的成分比较, 所有数值采用的是离子质量浓度(mg/L)与盐度的比值。污水 1 号和污水 2 号分别为 2 个原油处理厂的污水样品。盐度原本是用来衡量海水中矿物质质量浓度的一个参数, 在实际测量过程中以相对电导率来表征, 是海水中所有离子矿物质的综合反映。作者将离子质量浓度与盐度的比值作为比较对象是提供一个可比较性的参数, 以描述矿化度不同的两种介质在某些化学性质方面的相似性。

尽管油田污水成分有较大差异, 但总体来讲是一种强电解质溶液。从介质腐蚀性来看, 油田污水完全可以与海水相类比, 所不同的仅仅是腐蚀性程度即量的不同。经过多年来的研究, 对于钢铁材料在海水中的腐蚀规律已经基本掌握, 这些规律在油田污水中也是可以借鉴的。如氯离子引起的点蚀, 无机盐浓度对

腐蚀的影响规律等。油田污水中应该特别注意的是以下几点: (1) 一般海水是敞开体系, 溶解氧是饱和的, 同时海水是一种弱碱性缓冲体系, pH 为 8 左右。油田污水在部分流程中为封闭体系, 溶解氧极低, 但在敞开流程中溶解氧也是基本饱和的。而且由于溶解了大量的 CO_2 和 H_2S (随不同油田而不同), 以及添加的化学药剂等原因, 油田污水一般呈酸性, pH 在 6 左右。(2) 按照油田污水中优势离子的不同, 油田污水又可以进一步分为碳酸氢钠型、氯化钙型等等^[4]。不同类型的油田污水又呈现出自己的腐蚀污损特点。(3) 油田伴生气体 CO_2 和 H_2S 的影响。深层地层水含有大量 CO_2 , 属于有机物氧化的产物。 H_2S 存在于含硫油田, 在原油形成的过程中同时生成了这种气体。而且在缺氧情况下, 硫酸盐也容易被硫酸盐还原菌 (SRB) 还原为 H_2S 。(4) 为了原油加工储存的需要, 污水温度一般控制在 70℃ 左右。

2 几种主要腐蚀形态

2.1 均匀腐蚀

钢铁在油田污水所处的 pH、温度、含氧量等环境条件下, 难以形成稳定的钝化状态。一般来讲, 钢铁腐

收稿日期: 2005-03-21; 修回日期: 2005-05-12

作者简介: 陈学政 (1974-), 男, 山东临朐人, 工程师, 硕士, 主要从事腐蚀与防护工程技术工作, 电话: 0532-5926684, E-mail: qdchen165@163.com, xzhchen@public.qd.sd.cn

表 1 海水和污水样品中主要离子质量浓度与盐度的比值
Tab.1 The ratio of main ion and salinity in sea water and oil water

离子类型	离子质量浓度与盐度比值		
	海水	污水 1 号	污水 2 号
Cl^-	0.49	0.56	0.56
SO_4^{2-}	75.7	43.2	26.4
$\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$	4.0	34.1	6.6
Na^+	301.6	—	341.9
K^+	10.9	—	5.7
Ca^{2+}	11.4	11.6	23.6
Mg^{2+}	36.3	25.0	15.8
盐度	35	11.55	16.01

蚀后产生的阴极、阳极产物会在基体表面形成一层不同价态的氧化铁锈层,虽然这层腐蚀产物不如钝化膜那样完整致密,但在一定程度上也阻滞了氧的进一步扩散速度,降低腐蚀速率。但在油田污水中溶解氧和 CO_2 的协同作用下,甚至难以形成腐蚀产物层。因此,在此条件下钢铁遭受均匀腐蚀为主。

现有文献表明,在以 CO_2 或 H_2S 与氧协同作用下的腐蚀速率远大于 CO_2 或 H_2S 单独存在时的腐蚀速率^[4,5]。常温下盐度为 16 的油田污水在敞开体系中溶解氧的饱和质量浓度为 7mg/L 左右,温度 70℃ 情况下的实测数据缺乏,但根据推算不会超过 3mg/L。在油田污水处理系统中,封闭体系和敞开体系均有,所以实际情况是氧、碳酸盐和硫离子协同腐蚀,只是在不同流程时主要因素有所不同。根据我们现场测试的结果,均匀腐蚀的速率在 0.03~0.8mm/a。

2.2 坑蚀

坑蚀是指在钢铁表面发生的肉眼可见的具有一定面积和深度的局部腐蚀,面积一般在几个平方毫米到几个平方厘米,深度一般在 1mm 以上甚至穿孔。钢铁表面锈层遭受破坏或锈层紧密程度不同,就会在暴露的活化表面形成局部阳极区而发生集中腐蚀破坏。在氯离子作用下可能出现孔蚀,蚀孔一旦产生,就会因为局部应力集中和自催化作用而迅速发展,且难以阻止,危害极大。

孔蚀也称点腐蚀,是典型而重要的局部腐蚀之一。其形态复杂多样,分布疏密不同,孔径深度各异。蚀坑的大小、深度和密集程度都是评价点(坑)蚀的重要参数。金属材料内部组织和表面状态的不均匀性,

如表面缺陷、组织偏析与夹杂、膜层破裂和涂层损伤等,是产生点蚀的根本原因。油田污水环境中, Cl^- 浓度比较高,管道内壁沉积、磨损等则是诱发小孔腐蚀的外因。在现场我们发现坑蚀与垢层的形成密切相关,这可能与垢层的疏密程度有关。

2.3 缝隙腐蚀

缝隙腐蚀是腐蚀性介质中金属材料的缝隙和其它隐蔽部位经常发生的严重局部腐蚀之一。当金属之间或与非金属之间存在缝隙时,缝隙内外的氧浓度和电解质溶液组成常有差异,并且伴有自催化作用。由此形成活化—钝化电池或氧浓差电池后更加剧缝隙内部(阳极区)的腐蚀。

金属管道与设备表面由于盐垢、吸水或降水,使缝隙内形成电解质液膜,会发生缝隙腐蚀。由于管道一般外敷保温拌热层,温度较高,湿度较大,缝隙腐蚀更加严重。而且在管道设备的连接处若有污水渗出,如水泵、阀门、法兰盘和盘根等结合部位,更是缝隙腐蚀的严重部位。一般缝隙内呈蚀点状,并在缝隙口处生锈。我们在现场经常发现多数阀门法兰盘内环密封区域有较大蚀坑,呈长条形,为典型的缝隙腐蚀。

2.4 接触腐蚀(电偶腐蚀)

接触腐蚀泛指不同材质间相接触并处于电解质溶液中所发生的电化学腐蚀。接触材料中包括金属和非金属材料,其中不同金属或相同金属不同状态之间的接触腐蚀又称为电偶腐蚀。电偶腐蚀中作为阳极的金属部分发生氧化而遭受腐蚀,而作为阴极的金属部分则往往得到不同程度的保护。许多机械设备是用不同金属材料制造的,污水介质或含盐液膜都是导电性良好的电解质溶液,因此电偶腐蚀也是常见的局部腐蚀。

电偶腐蚀与不同金属材料在所处介质中的自然电势差(特别是极化电势差)、阴极与阳极之间的相对距离、接触电阻和面积之比,以及介质电阻等因素有关。一般情况下,极化电势差越大,阴极与阳极之间的距离越小,接触电阻越小,面积比越大,介质电阻越小,则阳极腐蚀情况越严重。

实际生产中可以发现,接触腐蚀或电偶腐蚀与缝隙腐蚀是联系在一起的。另外,某些非金属材料确实容易诱发接触腐蚀,其中石棉盘根对铜、铝、碳钢、不锈钢都能造成接触腐蚀,以碳黑或石墨作填充料的橡胶垫片也可因其阴极性作用而引发金属接触表面的

局部腐蚀。为控制减小接触腐蚀和电偶腐蚀,在设计施工中尽量避免或消除形成原电池的可能因素;避免使用不同金属材料直接连接,特别是自然电势相差较大的材料互相接触;或者在使用不同金属材料时应保持良好的绝缘。设计工作中应考虑绝缘密封材料对金属表面的接触腐蚀作用。

3 污垢的形成

从污垢分析成分来看,污垢由无定型和晶体矿物组成,前者在 10% 左右,后者在 90% 左右^[3],与作者现场调查的结果基本一致。无定型污垢主要是原油中的高分子量有机物如芳香族类和长链脂肪烃类等,类似沥青质、蜡质等等。它们是在原油处理过程中局部过热(换热器、电加热器等)引起的炭化造成的。晶体矿物类主要是各种晶型的碳酸钙(如文石和方解石)、菱铁矿石、磁铁矿石和石英砂等,石英砂属于油田产出液的夹杂物,碳酸钙是污水处理过程中沉淀出来的,至于菱铁矿石和磁铁矿石可以认为是一种腐蚀产物。

实际上,污垢一般是分层沉积的,类似于树木的年轮。层与层之间质地、成分存在差异,这与油田采出水成分时间变化导致的性质变化有关,同时也与垢层的沉积时间长短有关。一般来讲,靠近钢基体的污垢致密,而与污水接触的污垢疏松。菱铁矿石和磁铁矿石在靠近管道内壁的地方被发现,是垢层与钢基体的过渡部分,在现场从外观形态上是难以区分究竟是属于垢层还是属于钢基体,它与钢基体的结合是非常紧密的。

关于结垢速率,我们实际测量的数据为 0~14mm/a,与文献[3]基本一致。

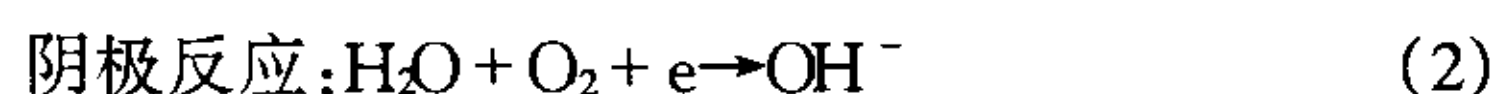
4 污损原因

在所有的腐蚀电化学反应中,其阳极反应是相同的:



不同的腐蚀电化学阴极反应如下:

(1) 氧腐蚀

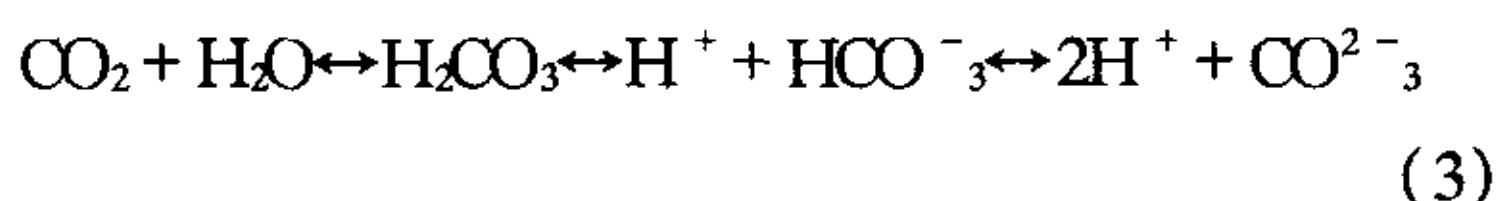


阳极反应产物和阴极反应产物可以进一步反应:

反应生成的氧化铁构成腐蚀产物铁锈,铁锈中铁的价态不是一个简单的整数,一般在 0 到 +3 之间。氧腐蚀可以形成磁铁矿石产物(主要成分为 Fe_3O_4)。

(2) CO_2 腐蚀

由于 CO_2 在水中存在如下平衡反应:



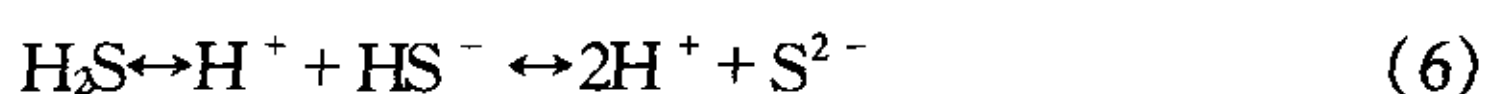
反应(4)的进行促使平衡反应(3)向右进行,阳极反应产物在溶液中可以进一步反应:



所以 CO_2 腐蚀可以形成菱铁矿石产物。

(3) H_2S 腐蚀

H_2S 腐蚀的阴极反应同样为式(4), H_2S 在水中存在如下平衡反应:



阳极反应产物进一步反应:



H_2S 腐蚀可以产生 FeS 黑色颗粒物,这种颗粒细小不宜成块、成层,一般混于污水中形成黑水。所以在金属基体表面难以形成腐蚀产物覆盖层,腐蚀速率维持在一个较高的水平。

而氧腐蚀和 CO_2 腐蚀产生的腐蚀产物氧化铁和碳酸铁可以覆盖在金属基体表面形成覆盖层,降低腐蚀速率。

实际上,腐蚀产物与污水中的结垢物质会协同作用,所以单方面考虑腐蚀或结垢问题是不合适的^[2,6,7]。

在垢层晶体中主要成分是碳酸钙,少量为腐蚀产物,腐蚀产物仅在靠近金属基体附近发现。在污水中碳酸钙存在以下平衡:



在压力温度发生变化时,过饱和的 Ca^{2+} , HCO_3^- 和 CO_3^{2-} 会使平衡反应向右进行,所以导致碳酸钙沉淀的析出。

5 解决方案

5.1 采用新型防蚀材料

近年来材料发展日新月异,各种防蚀材料如玻璃鳞片、玻璃钢、塑料复合管大量涌现,并在工程应用中表现出了良好的效果^[1,8~10]。应用这些材料,虽然初期投资增大,但综合考虑日常维修、使用寿命等其它因素,还是可取的。因此,只要能够在强度、性能方面满足生产要求,新型防蚀材料可以部分取代钢铁材料。

5.2 采用阴极保护技术

采用牺牲阳极对污水系统进行保护是一种成熟的工艺技术,并已经取得了满意的效果^[11~13]。

5.3 改变污水的化学性质

如调节污水 pH、添加阻垢剂、缓蚀剂等^[3],这也是各原油处理厂现在通常采用的方法,但此种方法运行成本较高。

5.4 设备安装应确保工程施工质量

做好防腐处理,减小缝隙腐蚀。杜绝跑、漏、滴等现象。严重点蚀、坑蚀区域以及由于管材质量和焊缝腐蚀等造成的砂眼、穿孔可采用金属修补技术填补修复。

参考文献:

- [1] 刘鹤霞,刘学勤,李勃,等.耐油田污水腐蚀的 HF 涂料[J].材料保护,1996,29(6):25-26.
- [2] 许立铭,罗逸,董泽华,等.钙离子对碳钢在油田污水中腐蚀的影响[J].油田化学,1996,13(2):161-164.
- [3] 马青庄,温淑新,杨建平,等.前大油田腐蚀结垢的原因及对策[J].腐蚀科学与防护技术,2002,14(5):299-301.
- [4] 油气田腐蚀与防护技术手册编委会.油气田腐蚀与防护技术手册[M].北京:石油工业出版社,1999.45-48.
- [5] 陆柱,郑士忠.油田水处理技术[M].北京:石油工业出版社,1992.57-62.
- [6] 赵景茂,左禹,熊金平,等.pH 值对低碳钢在高含盐污水中的腐蚀影响[J].材料保护,2001,34(7):8-9.
- [7] 汤天遵,关建庆,石伟,等.含油污水处理在中原油田防腐中的作用[J].油田化学,2003,20(4):335-344.
- [8] 张磊.玻璃鳞片涂料在含硫污水罐中的应用[J].石油化工腐蚀与防护,1999,16(3):36-37.
- [9] 武斌,荣若忠.钢骨架塑料复合管的应用[J].工业用水与废水,2000,31(4):41-42.
- [10] 石仁委,石广臣.钢制储罐的玻璃钢修复技术[J].石油工程建设,2004,30(2):29-31.
- [11] 王芷芳.牺牲阳极在油田污水中的应用[J].石油化工腐蚀与防护,1995,12(3):24-26.
- [12] 王宗昌.污水管道的腐蚀与防护[J].石油化工腐蚀与防护,1994,4:18-20.
- [13] 郝小军,蒲志强,李异.耐高温、抗油污海水铝合金牺牲阳极的研究[J].材料开发与应用,2000,15(6):22-24.

Corrosion and fouling of oilfield pipelines for wastewater discharging

CHEN Xue-zheng, HAN Bing

(Qingdao Marine Corrosion Institute, Central Iron & Steel Research Institute, Qingdao 266071, China)

Received: Mar., 21, 2005

Key words: oilfield wastewater; pipeline; corrosion; dirt fouling

Abstract: The corrosion and fouling of pipelines for oilfield wastewater were studied on wastewater quality, corrosion type and fouling build-up. Counter measures were suggested.

本文编辑:刘珊珊)