

# 黄岛原油码头管道腐蚀的原因分析

邹中坚 张连生 朱相荣 周玲玲

(冶金工业部钢铁研究总院青岛海洋腐蚀研究所)

收稿日期: 1989年7月7日

关键词 黄岛原油码头, 管道腐蚀原因, 管内衬水泥

**提要** 本文对青岛黄岛原油码头污水管道造成严重腐蚀的原因, 从水质分析、管道材料的金相分析、污水中硫酸盐还原菌检查, 以及动电位极化曲线测试等方面进行了试验研究, 认为污水中所含硫化物和充足的氧共同加速了管道的均匀腐蚀, 而管道中沉积的泥沙和原油造成了“闭塞电池”的局部腐蚀, 致使管道局部腐蚀穿孔。文中提出了管内衬水泥是解决管道腐蚀既经济又有效的办法。

油轮在卸完原油之后, 都要装些海水压舱, 待油轮再装油, 这些压舱水要排放并经过污水管排到污水场进行处理。

黄岛油码头有两条污水管, 由普通 A<sub>3</sub> 钢板螺旋焊接而成。每条管长约 1,200m、内径 528mm、壁厚 8mm。该设备于 1976 年投产, 1982 年发现泄漏, 1983 年因漏处太多, 无法修补而更换一条, 1984 年将另一条水管也更新, 每条污水管费用约 50 多万元。

A<sub>3</sub> 钢实海间浸挂片均匀腐蚀速度为 0.16mm/a, 最大坑蚀速度为 0.42mm/a, 依次计算, 污水管可用 19a, 可实际上只用 6a 就穿孔了, 原因何在? 我们受青岛港务局委托, 承担了这项研究任务, 现把调查研究的结果报道如下。

## I. 现场调查

污水管从码头到污水处理池分为码头、栈桥、陆地三段。陆地部分地势最高、平时不积水、腐蚀轻微, 栈桥段次之, 码头段最低, 腐蚀最严重。在拆下的旧管子中, 可清楚地看到: 腐蚀集中在管子下半部, 沿积水线呈明显带状, 管内腐蚀宽度随积水多少而异, 穿孔处多在此带

状区, 管内存有少量泥沙和原油。

污水管道旁伴有蒸汽加热管, 两管用保温材料包在污水管处。每次排完船中污水后, 管理人员用压缩空气“扫线”, 以清除管内污水, 但实际上管内污水是除不净的。

## II. 实验及分析

### II.1 水质分析

鉴于污水管内油水长期共存的污染海水无法取出, 只好取污水池中的海水和污油罐中分离出的海水来分析, 分析结果列于表 1。

表 1 污水中含盐量、含硫量及 pH 值  
Tab. 1 pH, Salinity and sulphur content in sewage

| 样品    | pH   | 含硫量<br>(mg/L) | 盐度    | 氯度    |
|-------|------|---------------|-------|-------|
| 天然海水  | 8.1  | 0             | 31.8  | 17.6  |
| 污水池海水 | 8.32 | 0.12          | 21.86 | 12.10 |
| 污油罐海水 | 8.37 | 0.23          | 15.63 | 8.65  |

### II.2. 金相分析

污水管系一般 A<sub>3</sub> 钢板卷焊而成, 金相组织

主要是铁素体加珠光体,晶粒度 8 级以下,带状组织 3 级,钢板中心有分层现象(抛光后肉眼可见),夹杂物较少而弥散,属正常钢材。

### II.3. 污水中硫酸盐还原菌的检查

经取污水作细菌培养,每 100mL 海水中只找到 30 个硫酸盐还原菌,和在清洁海水中还原菌数量差不多。

### II.4. 动电位极化曲线测试

II.4.1. 材料 现场取来的 A<sub>3</sub> 钢,磨光至  $\nabla_{70}$

II.4.2. 介质 天然海水、污染海水、人造污染海水,含硫量  $0.30 \times 10^{-6}$ 。

II.4.3. 仪器 GH-1 型恒电位仪,参考电极用饱和甘汞电极;电磁搅拌器。

II.4.4. 测试条件 介质恒温 35°C,电磁搅拌器强烈搅拌。

### II.5. 试验步骤

II.5.1. 试样放入电解槽,用电磁搅拌器搅拌。自腐蚀电位起,以 20mV/min 的扫描速度动电位扫描,做阴阳极极化曲线,结果示于图 1。

II.5.2. 通高纯氮除去溶液中的氧,再放入试样,继续通氮除氧并搅拌溶液,按上述方法做阴阳极极化曲线,结果示于图 2。

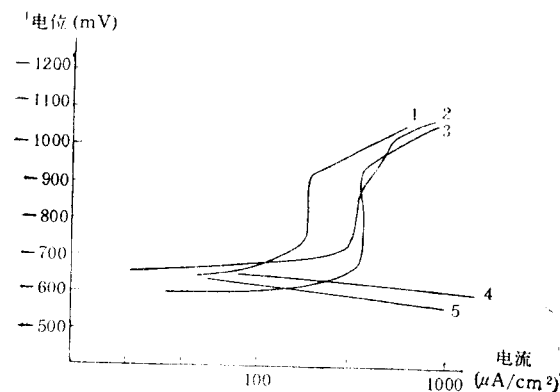


图 1 充空气(搅拌)条件下的极化曲线  
1. 清洁海水; 2. 污染海水; 3. 人造污染海水; 4. 污染海水阳极极化曲线; 5. 清洁海水阳极极化曲线  
Fig. 1. Polarization curve under aerated condition  
1. Clean sea-water; 2. Polluted sea-water; 3. Synthetic polluted sea-water; 4. Polluted sea-water anode polarization curve; 5. Clean sea water anode polarization curve

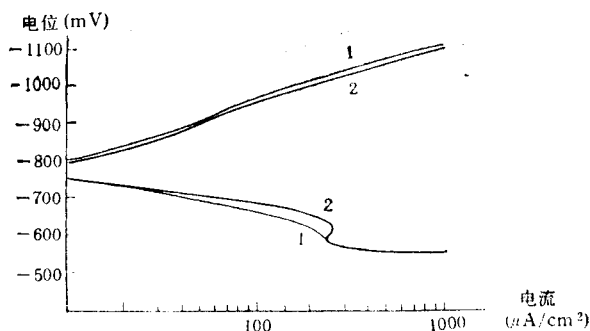


图 2 除氧条件下的极化曲线  
1. 清洁海水; 2. 人造污染海水  
Fig. 2 Polarization curve under deoxygen condition  
1. Clean sea-water; 2. Synthetic polluted sea-water

## III. 结果与讨论

含油污水的腐蚀机理是个复杂的问题,它与材质水中各种离子的含量、溶解气体的种类及含量、pH 值、温度等因素都有关系。调查和试验结果作以下分析讨论。

III.1. 污水管材质为一般 A<sub>3</sub> 碳钢管,金相观察结果没有发现异常,材质是合格的。但 A<sub>3</sub> 钢并没有良好的抗海水腐蚀性,它最大的年局部腐蚀深度可达 0.42mm/a,使用这种材质又不加保护,效果是不理想的。

III.2. 在管道腐蚀中,厌氧的硫酸盐还原菌起着很坏的影响,它可以把硫酸盐还原成 H<sub>2</sub>S, H<sub>2</sub>S 对钢的腐蚀是极有害的。经检测,在我们所取的水样中硫酸盐还原菌不多,看来很难说是硫酸盐还原菌的作用。

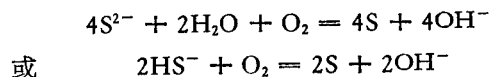
III.3. 海水中的金属腐蚀主要是靠氧去极化进行的。按操作工艺要求,船中的污水排完后用压缩空气“扫线”(即吹出管中污水)。这样做,非但污水不能全吹出,反而使剩余污水中溶解氧更充分。氧供应充分时, A<sub>3</sub> 钢在海水中的极化曲线示于图 1 中的曲线 1 和 5,阳极极化曲线 5 平坦,阳极过程阻力很小。而阴极极化曲线,有明显的扩散控制区,在 -900mV 时扩散电流为 180μA/cm<sup>2</sup>。图 2 中曲线,是清洁海水除氧后的阴极极化曲线,在 -900mV 时电流

只有  $60\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。

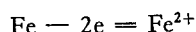
污染海水和人造污染海水在氧充分供应时的极化曲线示于图 1 中的 2, 3, 4 曲线。阳极极化曲线 4 平坦, 金属溶解的阳极过程阻力很小。同样, 腐蚀还是受阴极过程控制(曲线 2, 3), 比清洁海水中的扩散电流要大 1 倍, 在  $-900\text{mV}$  时污染海水是  $320\mu\text{A}/\text{cm}^2$ , 人造污染海水是  $350\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。如把溶液中的氧除去, 不论清洁海水或是污染海水; 极化曲线基本一样, 都表现出较大的极化阻力(图 2)。

III.4. 关于污染海水中含硫化物对碳钢腐蚀的影响, 尚未见到专题报道, 有人做过小氮肥生产中硫化氢对碳钢表面的作用<sup>[1]</sup>, 发现溶液中氧对腐蚀影响很大, 在  $0.4\text{m/s}$  的流速下(相当于搅拌, 使氧供应充分)腐蚀速度比静止状态大 5 倍。胜利油田的工作<sup>[2]</sup>也证明, 当硫化物和氧同时存在时, 腐蚀速度会明显增加。

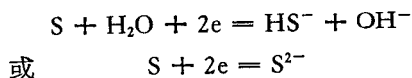
氧和硫化物同时存在时加速碳钢腐蚀的机理, 目前还没有令人信服的试验根据, 我们认为可能是在污水中的硫化物以  $\text{S}^{2-}$  或  $\text{HS}^-$  存在, 它们和溶液中的氧作用



这种新生态的硫具有强烈的去极化作用, 它们把铁氧化



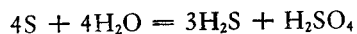
自己又还原成硫离子



这样周而复始就促进了管道腐蚀。

可能硫化物被氧化成多硫离子  $\text{S}_n^{2-}$  ( $n=2-5$ ) 象过氧离子一样, 多硫离子也是一种强氧化剂, 起阴极去极化作用, 加速碳钢的腐蚀。

另外, 窦桂荣等, 对胜利油田含油污水防腐试验进行总结, 发现元素硫(硫离子被氧化后的产物)在水中会发生“歧化反应”<sup>[2]</sup>



由于酸的产生, 使 pH 降低而腐蚀速度增加, 硫化物加速腐蚀的机理是比较复杂的, 它与硫化物的含量、氧含量、溶液的 pH 值等因素有关, 在一定的条件下, 硫化物还可起缓蚀作用<sup>[1]</sup>。

III.5. 污水管内存有少量泥沙和原油, 在原油和泥沙堆积的地方, 容易形成充气不均匀型“闭塞腐蚀电池”, 沉淀物下较闭塞, 氧气长期供应不足, 电位负移而成为阳极区。沉淀物外部供氧充分时, 电位较正成为阴极区。这样, 氧的浓差组成的腐蚀电池一旦形成, 又会导致闭塞区内 pH 的降低和氯离子浓度升高等一系列自催化过程, 因此沉淀物下的腐蚀速度将一直保持比外表面腐蚀更大的速度。对整个管道来说, 闭塞区是很小的, 这样的小阳极, 大阴极充气不均匀的电池阳极电流密度很高, 可使局部腐蚀速度增加 5—10 倍。在海水中, 这种类型的腐蚀是常见的。

## IV. 结 语

IV.1. 管道内残存的污染海水中含有硫化物和充足的氧, 它们共同加速了管道的均匀腐蚀。

IV.2. 管内沉积有少量泥沙和原油, 形成了“闭塞”区内的局部腐蚀, 致使管壁穿孔。

IV.3. 考虑到管道的耐蚀性, 技术上可行性及经济性, 我们认为碳钢管内衬水泥比较好。秦皇岛油码头 1984 年曾采用管道内衬水泥方案, 管道至今一直很好。

## 参 考 文 献

- [1] 吴润林等, 1983. 硫化氢对碳钢表面的作用. 腐蚀与防护(4): 2。
- [2] Maldonado, S. B., P. J. Boden, 1981. Proceeding 8th international Congress on metallic 1: 338.

## ANALYSIS OF THE SEWAGE PIPE CORROSION IN HUANGDAO OIL TERMINAL

Zou Zhongjian, Zhang Liansheng,

Zhu Xiangrong and Zhou Lingling

*(Qingdao Institute of Marine Corrosion Metallurgical Industry Ministry)*

**Received:** July 7, 1989

**Key Words:** Huangdao oil terminal, Reason of the sewage pipe corrosion

### Abstract

Polluted seawater by the petroleum has a violent corrosivity on sewage tube (thickness 8mm) welded by mild steel. The steel sewage tube lasted only six years as a result of the corrosion perforation.

Spot investigation, water quality analysis, culture of bacteria, metallographic test and electrochemical measurement etc. show that cause for corrosion is the higher sulphur content of the oil, which becomes a depolarizer, thus accelerates corrosion. Meanwhile the mud, sand, or oil sediments form a "occluded zone", which also promotes localized corrosion in steel pipes.