

试验研究

碳钢在高温高盐矿井水中 腐蚀与缓蚀性能的试验研究

符志琰¹, 单绍磊¹, 郭中权², 乔大磊²

(1. 山东能源新汶矿业集团有限责任公司, 新泰 272000;

2. 煤炭科学研究总院杭州环保研究院, 杭州 311021)

摘要:为了解决高温高盐矿井水对碳钢管道和设备腐蚀问题,进行了缓蚀挂片试验,研究适应该类水质的缓蚀剂种类和最佳投加量。试验结果表明:软化剂氢氧化钙和碳酸钠对碳钢均有一定缓蚀效果,其平均缓蚀率分别为 17.33%、57.46%,因此药剂软化过程同时达到防腐效果有限;单独投加缓蚀剂 HEDP 的缓蚀效果明显,其静态缓蚀率 82.46% 以上,动态缓蚀率 76.45%;复合配方缓蚀剂的缓蚀效果最好,最佳配方为“有机膦酸-聚环氧琥珀酸-锌盐”或“有机膦酸-磺酸基团多元共聚物-锌盐”,在投加量 80 mg/L 时动态缓蚀率接近 90%。

关键词:高温高盐;矿井水;缓蚀剂;挂片试验

中图分类号:X703

文献标识码:A

文章编号:1006-8759(2011)06-0024-03

EXPERIMENTAL STUDY ON CORROSION AND INHIBITING PERFORMANCE FOR CARBON STEEL IN MINE DRAINAGE WITH HIGH TEMPERATURE AND HIGH SALINITY

FU Zhi-yan¹, SHAN Shao-lei¹, GUO Zhong-quan², QIAO Da-lei²

(1. *Xinwen Mining Group Co., Ltd., Shandong Energy, Xintai 272000, China*; 2. *Hangzhou Institute for Environmental Protection, China Coal Research Institute, Hangzhou 311201, China*)

Abstract: To solve the problem of corrosion for steel pipeline and equipments in the mine drainage with high temperature and high salinity, inhibitor type and optimal dosage for the mine drainage was analyzed by specimen test. The results show that lime and sodium carbonate as softening agent have certain corrosion inhibiting performance for carbon steel; its average corrosion rate is 17.33% and 57.46%. So the anti-corrosion effect is limited in the softening process. The inhibiting performance of HEDP is obviously, and its static inhibition rate is 82.46%, but dynamic inhibition rate is 76.45%. The inhibiting performance of compound formula composite inhibitor is best. The optimum formula is composed of ORGANIC PHOSPHONIC ACID- POLYEPOXYSULFOSUCCINIC- ZINC SALT or ORGANIC PHOSPHONIC ACID- SULFONIC GROUP TRIADIC COPOLYMER - ZINC SALT. The dynamic inhibition rate of the optimum formula is almost 90% at the dosage of 80 mg/L.

Keywords: high temperature and high salinity; mine drainage; inhibitor; specimen test

高温高盐矿井水对碳钢管道和设备的腐蚀问题较为普遍。以山东某矿高温高盐矿井原水为介质,投加不同的缓蚀剂,进行缓蚀挂片静态和动态试验,研究适应该矿矿井水处理系统碳钢管道及设备的缓蚀剂种类和投加量,对煤矿解决矿井水的腐蚀问题有一定的指导意义。

1 试验装置与方法

1.1 试验材料与装置

(1) 试验水质

本次试验用水取自山东某矿高温高盐矿井水原水,其水质特征如表 1。

表 1 试验原水水质一览表

水温/℃	浊度 NTU	电导率 $\mu\text{S}/\text{cm}$	pH 值	总硬度 mg/L	硫酸根 mg/L
49	487	5 230	7.7	918.76	1227.7

(2) 试验器材

恒温箱:控温精度为 $\pm 1\text{ }^\circ\text{C}$;分析天平:质量量程精确到 0.1 mg ;游标卡尺:精度为 0.02 mm ;腐蚀试片:A3 钢腐蚀试片和铸铁试片,尺寸 $50\text{ mm}\times 25\text{ mm}\times 2\text{ mm}$,同批试验目的的试片形状及规格相同;

(3) 动态旋转挂片试验装置采用 RCC 系列型旋转挂片腐蚀试验仪

温控范围:室温 $\sim 80\text{ }^\circ\text{C}\pm 0.5\text{ }^\circ\text{C}$;转速: $40\text{ 转}/\text{分}\sim 150\text{ 转}/\text{分}\pm 2\text{ 转}/\text{分}$

1.2 试验方法与步骤

(1) 酸清洗液的配制

硫酸(分析纯) 100 mL ,有机缓蚀剂 $5\sim 25\text{ g}$,加水到 $1\ 000\text{ mL}$ 。酸清洗液应能全部除去试片上的腐蚀产物沉积物。既能迅速、顺利地去除试片上的沉积物,又能基本上不侵蚀金属本体。

(2) 空白试验

取三片材质、状态、尺寸等均与腐蚀试验相同的试片,按与被腐蚀试验的试片完全相同的程序(表面处理、清洗、称量等)处理后,在未受腐蚀的状态下,用酸清洗液进行化学清洗 5 min 。将清洗后的试片洗净、干燥、称量,计算出三片试片的平均质量损失。

(3) 常压静态腐蚀速率及缓蚀率测定方法

1) 方法提要

将已称量的金属试片分别挂入已加和未加缓蚀剂的试验介质中,在规定条件下浸泡到一定的

时间,然后取出试片,经清洗干燥处理后称量,根据试片的质量损失分别计算出平均腐蚀速率和缓蚀率。

2) 试验条件

试验温度模拟现场实际温度确定,选择 $48\sim 50\text{ }^\circ\text{C}$;试验时间按 2 d 为一周期;试验介质为现场取得矿井水。

(4) 室内动态腐蚀速率及缓蚀率测定方法采用《水处理剂缓蚀性能的测定(旋转挂片法)GB/T 18175-2000》

2 试验结果与分析

2.1 单一缓蚀剂静态挂片试验

为了能起到一定的软化作用,单一缓蚀剂静态挂片试验探讨了投加氢氧化钙、碳酸钠的缓蚀效果,并与投加有机膦酸缓蚀剂(羟基亚乙基二膦酸, HEDP)进行比较,药剂投加量为理论结合相关资料确定,试验结果如表 2 所示。

表 2 氢氧化钙、碳酸钠、HEDP 缓蚀静态试验结果

组编号	1			2		
试片编号	86	68	63	90	94	45
药剂投量	原水空白			加氢氧化钙 $100\text{ mg}/\text{L}$		
材质	A3 钢	A3 钢	铸铁	A3 钢	A3 钢	铸铁
试片减量/ mg	0.0203	0.0253	0.0313	0.0116	0.0078	0.0117
A ₃ 钢年腐蚀率/ mm	0.3367	0.4196	/	0.1924	0.1294	/
铸铁年腐蚀率/ mm	/	/	0.5628	/	/	0.2104
缓蚀率/ $\%$	/	/	/	49.12	65.79	62.62

续表 2 氢氧化钙、碳酸钠、HEDP 缓蚀静态试验结果

组编号	3			4		
试片编号	24	59	14	47	36	71
药剂投量	加碳酸钠 $300\text{ mg}/\text{L}$			加 HEDP 缓蚀剂 $80\text{ mg}/\text{L}$		
材质	A3 钢	A3 钢	铸铁	A3 钢	A3 钢	铸铁
试片减量/ mg	0.0194	0.0183	0.0368	0.0043	0.0037	0.0228
A ₃ 钢年腐蚀率/ mm	0.3217	0.3035	/	0.0713	0.0614	/
铸铁年腐蚀率/ mm	/	/	0.4589	/	/	0.1099
缓蚀率/ $\%$	14.91	19.74	18.46	81.14	83.77	80.47

从表 2 可知,投加氢氧化钙、碳酸钠有一定的缓蚀效果。碳酸钠平均缓蚀率为 17.33% ,石灰平均缓蚀率 57.46% 。因此利用药剂软化过程同时达到防腐的要求,在实践上较难。投加 HEDP 缓蚀剂,具有明显的缓蚀效果,缓蚀率达到了 82.46% 。

2.2 复合缓蚀剂配方及试验

将有机膦酸、聚环氧琥珀酸、磺酸基团多元共聚物、聚磷酸盐、钼酸盐、锌盐、葡萄糖酸盐等按照不同成分和比例复合配成 8 组不同的配方,药剂投加质量为 $100\text{ mg}/\text{L}$,其对碳钢挂片的缓蚀率见表 3。

表 3 不同配方下碳钢挂片缓蚀效果

配方编号	缓蚀剂主要配比(%)							缓蚀率 (%)
	HEDP	聚环氧琥珀酸	磺酸基团多元共聚物	聚磷酸盐	葡萄糖酸钠	钼酸钠	锌盐	
1	30	30	-	-	-	-	10	95.4
2	30	-	30	-	-	-	10	94.1
3	30	-	-	30	-	-	10	91.5
4	30	-	-	-	30	-	10	89.6
5	-	30	30	-	-	-	10	93.7
6	-	30	30	-	-	10	-	94.2
7	-	30	-	30	-	-	10	90.5
8	-	-	30	-	30	10	-	92.6

从表 3 可以看出, 各种配方都较单独投加 HEDP 缓蚀效果好, 本次试验各试片表面光滑, 无点蚀和腐蚀现象, 说明锌盐及共聚物对 HEDP 的缓蚀增效效果明显, 其中配方 1 缓蚀效果最好, 达到 95.4%, 在这 8 种配方中配方 6 和配方 8 属于无磷无锌的环保配方, 但价格要明显高于其它配方。

2.3 动态挂片试验

(1) 单一缓蚀剂动态挂片试验

在静态试验基础上进行了动态试验, 动态试验旋转机转速为 100 r/min。第一组试验药剂和条件同前静态试验, 结果如表 4 所示。

表 4 氢氧化钙、碳酸钠、HEDP 缓蚀动态试验结果

组编号	1			2		
试片编号	86	68	63	90	94	45
药剂投量	原水空白			加氢氧化钙 120mg/L		
材质	A3 钢	A3 钢	铸铁	A3 钢	A3 钢	铸铁
试片减量/mg	0.0358	0.0328	0.0478	0.0163	0.0174	0.0249
A ₃ 钢年腐蚀率/mm	0.5937	0.5439	/	0.2703	0.2886	/
铸铁年腐蚀率/mm	/	/	0.8595	/	/	0.4478
缓蚀率/%	/	/	/	45.2	48.5	47.9

续表 4 氢氧化钙、碳酸钠、HEDP 缓蚀动态试验结果

组编号	3			3		
试片编号	24	59	14	47	36	71
药剂投量	加碳酸钠 300mg/L			加 HEDP 缓蚀剂 100mg/L		
材质	A3 钢	A3 钢	铸铁	A3 钢	A3 钢	铸铁
试片减量/mg	0.0281	0.0290	0.0404	0.0073	0.0086	0.0096
A ₃ 钢年腐蚀率/mm	0.4660	0.4810	/	0.1211	0.1429	/
铸铁年腐蚀率/mm	/	/	0.7262	/	/	0.1736
缓蚀率/%	16.8	14.2	15.5	78.4	74.5	79.8

从表 4 可以看出, 动态试验结果与静态试验结果比较, 缓蚀率稍有下降, 单独投加 HEDP, 缓蚀率降至 76.45%。

(2) 不同配方碳钢挂片动态缓蚀试验

考虑技术和经济两方面原因, 用静态试验最佳配方 1、2、5 进行动态试验, 试验结果如表 5 所示。

表 5 不同配方下碳钢挂片动态缓蚀效果

配方编号	1	2	5	1	2	5	空白
药剂投量(mg/L)	100	100	100	80	80	80	0
试片减量/mg	0.0023	0.0025	0.0032	0.0039	0.0035	0.0045	0.0338
A3 钢年腐蚀率/mm	0.0381	0.0415	0.0531	0.0647	0.0581	0.0746	0.0478
缓蚀率(%)	93.1	92.5	90.4	88.6	89.5	86.8	-

从表 5 可以看出, 动态条件下, 配方 1、2、5 在投加量 100 mg/L 时缓蚀率均可达到 90% 以上, 其中配方 1 仍然效果最好。降低投加量, 缓蚀率下降, 80 mg/L 时缓蚀率降到 90% 以下, 但仍在 80% 以上。为此确定最佳配方为: “有机膦酸-聚环氧琥珀酸-锌盐” 或者 “有机膦酸-磺酸基团多元共聚物-锌盐”。

3 结论

(1) 投加软化剂氢氧化钙、碳酸钠有一定的缓蚀效果, 碳酸钠效果较差, A3 钢平均缓蚀率 17.33%, 氢氧化钙缓蚀率 57.46%, 利用药剂软化的同时达到良好防腐效果在实践上难以达到。单独投加 HEDP 缓蚀剂, 具有明显的缓蚀效果, 静态缓蚀率 82.46%, 但动态缓蚀率降为 76.45%。

(2) 复合配方都较单独投加 HEDP 缓蚀效果好, 本次试验各试片表面光滑, 无点蚀、腐蚀现象, 说明锌盐及共聚物对 HEDP 的缓蚀增效效果明显, 在 8 种配方中无磷无锌环保配方, 但价格偏高。

(3) 动态条件下, 配方 1、2、5 在投加量 100 mg/L 时缓蚀率均可达到 90% 以上, 其中配方 1、2 效果最好, 确定最佳配方为 “有机膦酸-聚环氧琥珀酸-锌盐” 或 “有机膦酸-磺酸基团多元共聚物-锌盐”。

参考文献

[1] 许立铭, 黄金营等. 王一站污水腐蚀因素探讨及缓蚀剂评选[J]. 四川化工与腐蚀控制, 2003, 6(2): 19~23.
 [2] 陈德胜, 龙媛媛等. 胜利油田孤六联合站污水腐蚀与防护措施[J]. 腐蚀与防护, 2010, 31(10): 800~802.
 [3] 韩法昌, 刘旭亚等. 管道防腐蚀技术在城镇污水处理厂的应用[J]. 生产实践, 2010, 24(7): 45~47.
 [4] SY/T 5273-2000 油田采出水用缓蚀剂性能评价方法[S].