



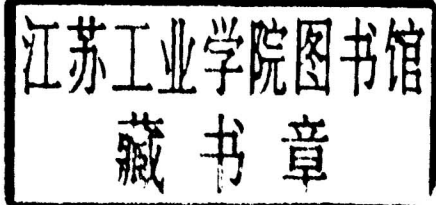
第十五届 世界石油大会文集

下 册

第十五届世界石油大会中国组委会秘书局
中国石油天然气总公司信息研究所

第十五届世界石油大会文集

下 册



第十五届世界石油大会中国组委会秘书局
中国石油天然气总公司信息研究所

技术和全球化

——引导石油工业

进入二十一世纪

热烈祝贺第十五届世界石油
大会在北京隆重召开

一九九七年八月

王德



前 言

以“技术和全球化——引导石油工业进入二十一世纪”为主题的第十五届世界石油大会将于1997年10月12~16日在北京隆重召开,预计将有80多个国家和地区的3000多名代表参加此次盛会。大会将为世界石油工业提供讨论其面临的各种问题的论坛——科学、技术、经济和管理,同时将综述世界石油工业的最新发展和未来趋势对石油勘探、开发、生产、加工、应用和环境保护等方面的影响。与会人员将包括石油公司的高级管理人员和行政人员、石油工业的科技人员、大学和研究机构的研究人员、政府部门官员、经济和金融专家……

按照世界石油大会的惯例,第十五届世界石油大会文集的出版应在大会结束半年之后进行。但是,为了使中国与会代表及石油界领导、工程技术人员和广大读者能更快、更好、更及时地了解第十五届世界石油大会的会议内容,第十五届世界石油大会中国组委会秘书局决定在大会召开前夕组织部分人员翻译,突击出版《第十五届世界石油大会文集》。文集自收到论文起,至出版历时近四个月,共计收集汇编了从伦敦世界石油大会秘书处寄来的91篇大会宣读论文(英文版)和中国代表的9篇大会宣读论文。由于寄来的大会宣读论文未经编辑润色,加之出版周期太短,所以有些论文缺图,缺参考文献,文体不统一,内容、单位、数据时有差错。有的译者编辑及时作了修订,有的限于时

间和条件等原因未能一一予以更正，所以译文不乏纰漏之处，望广大读者谅解。

文集的全面工作由第十五届世界石油大会中国组委会秘书局和中国石油天然气总公司信息研究所负责，各部分的内容由以下同志和单位负责：曾米兰和第十五届世界石油大会中国组委会秘书局负责文集翻译出版的组织、协调；高泳生、蔡建华和中国石油天然气总公司信息研究所《世界石油工业》编辑部负责分组会 4、10、21 和回顾与展望 1、5 共 20 篇论文，中国代表的 9 篇大会宣读论文和文集最终的编辑出版工作；吕万成和中国石油化工总公司石油化工科学研究院负责分组分 3、9、11、15、17、20 共 21 篇论文；姚彤和石油大学（昌平）负责分组会 14、17 和回顾与展望 2、7、9、10 共 13 篇论文；唐养吾和中国石油天然气总公司勘探开发科学研究院负责分组会 1、5、7、8、12、18 共 23 篇论文；张邦楹和中国海洋石油总公司负责分组会 2、12、13、19 和回顾与展望 8 共 14 篇论文。在整个出版过程中，关华、阎江梅、杨丽萍、李茵、段丽君等许多同志也做了大量工作，在此一并致谢。

曾米兰
一九七九年八月

目 录

第一区 勘探

分组会 1 综合研究及在盆地勘探中的应用

中国叠加复合盆地综合研究及其在油气勘探中的应用	(5)
澳大利亚西北大陆架含油气系统	(13)
古达米斯和伊利济盆地的构造演化和油气生成评述	(26)
以 ALBERTA、WILLISTON 和 LLANOS 盆地为例综合利用水动力学、地球化学与地热数据对 油气生成、运移和聚集进行研究	(45)
综合盆地分析研究计划和管理的油气系统研究	(54)

分组会 7 勘探数据管理

石油工业信息管理的道路	(69)
POSC 及新出现的勘探开发业的前景	(80)
国家石油资源数据的管理	(92)
油气勘探中综合数据系统的应用	(100)

分组会 13 油田或区域详探的新方法

荷兰东北部 ROTLIEGEND 气区勘探史例	(113)
印度尼西亚马哈坎 (Mahakam) 三角洲地区油气勘探技术及效率	(120)
多学科方法在建立西西伯利亚 East-Tarasovskoe 油田详细地质模型中的应用	(131)
波斯湾的勘探前景——地层圈闭	(138)
塔里木盆地北部的高精度地震勘探	(147)

回顾与展望 1 21 世纪的勘探概念	(160)
--------------------	-------

第二区 开发及钻采

分组会 2 钻井及完井工艺新进展,其中包括设备、数据采集、钻井液和工具及训练曲线处理等

新兴技术不断为加拿大西部沉积盆地提供油气远景储量	(175)
Troll 油田开发:先进的油井技术增加了 10 亿 bbl 原油储量	(182)
委内瑞拉老井改造	(196)
无干扰油藏管理完井新技术	(199)

分组会 5 常规油提高采收率

石油相关的岩石力学对开采砂岩储层常规石油的影响	(209)
未来油藏的优选方法	(218)
微生物提高采收率方法在西西伯利亚 Vyngapour 油田先导性试验区的应用	(227)
中国陆上石油工业提高采收率技术的成就与面临的挑战	(240)
巴西国家石油公司提高采收率工程方案 (PRAVAP)	(251)

分组会 8 重油油藏的开发和提高采收率

世界重油资源	(263)
重油生产中的油藏机理	(281)
复合井结构, 提高原油采收率和重油	(294)
委内瑞拉石油工业的高粘油输送方法	(304)

分组会 12 现有油田降低成本并最大限度地提高现有油田产量的方法及其评价标准

南中国海钻井及完井综合服务合同的成功实施	(317)
西西伯利亚 NEFTEYUGANSK 区中后期阶段石油储量开采的经验	(327)
挪威海上 Oseberg 油田成本降低与提高采收率	(334)
科威特石油公司所属各油田优化成本和最大限度提高产量的方法	(346)
回顾与展望 3 油藏数据采集及其在动态一体化油藏模型建造和更新中的作用	(357)
回顾与展望 6 排流面积和油藏动态评价新技术	(367)
回顾与展望 8 深水和恶劣环境中海上钻井和安装技术的新进展	(380)

第三区 下游与加工技术

分组会 3 新的及改进的燃料、润滑油和精细化工产品

现代的汽车发动机燃料——欧洲的观点	(397)
清洁燃料汽油的性能标准和技术指标	(408)
打破柴油发动机 NO _x 和颗粒排放间的联系——燃料和废气后处理措施的潜力	(419)
21 世纪的润滑油	(431)

分组会 9 催化炼油技术的进步, 为更好地管理石油产品的分布铺平道路

石油炼制催化材料的新进展	(443)
迎接柴油深度脱硫的挑战	(450)
催化重整和烷烃异构化的发展趋势	(462)
重油转化催化剂技术的进展和趋势	(471)

分组会 11 石油化工

沙特石油化学工业概况	(487)
石化工业催化工艺现在与未来的挑战	(494)
在石油化学催化反应器中使用复合膜可突破热力学制约	(501)
催化剂设计中的神经网络: 一种转化为科学的艺术	(512)

分组会 15 21 世纪广泛利用腐蚀性原油的新技术准备

关于石油工业用生物杀伤剂的选择综述及腐蚀实验室评价	(523)
用于评估腐蚀性原油对炼油设备损害的风险性预测	(539)
原油的微生物脱硫 (编注: 本文未收到)	
全息干涉法在腐蚀中的应用	(554)
选择性脱除石油和气体凝析油中低分子硫醇和硫化氢	(560)

分组会 17 非催化炼油技术的进步, 为更好地管理石油产品铺平道路

石油燃料的生物催化脱硫	(569)
-------------------	-------

热转化——一种有效的重油加工途径	(576)
沙特阿拉伯一个共生型炼厂的布局和经济评价	(584)
加氢转化和溶剂脱蜡联合生产润滑油基础油	(593)

分组会 20 炼油操作技术的最新及未来进展

企业全面管理——未来炼厂的信息系统	(603)
应用先进控制技术,提高中国石化总公司生产过程控制水平	(612)
以工艺组合优化炼厂能源利用的经验	(618)
催化剂全过程管理	(624)

回顾与展望 4 炼油和石油化工厂的一体化——发电、合成气、渣油气化 (编注: 本文未收到)

第四区 天然气

分组会 4 21 世纪天然气潜力与展望——天然气的最终应用

以压缩天然气 (CNG) 作为环保运输燃料的试验报告	(635)
中国近海天然气的利用和展望	(642)
跨入 21 世纪天然气的最终使用 (编注: 本文未收到)	
天然气: 今后 10 年的挑战	(649)
液化天然气 (LNG) 技术的新进展	(656)

分组会 10 21 世纪天然气潜力与展望——供应与运输

天然气在全球能源供应和需求中现在与未来所占的比例	(665)
21 世纪合理利用中东天然气资源的几个选择	(679)
俄罗斯的天然气工业: 21 世纪的潜力和远景	(690)
世界天然气市场: 前景与挑战	(701)
液化天然气在 21 世纪能源结构中的潜在份额	(710)

第五区 储量

分组会 21 供应与需求

新炼厂的选址及影响炼厂、油库和销售网点发展的障碍	(721)
东欧一体化进入全球石油事务	(729)
世界石油供需前景分析和中国石油工业发展趋势	(736)
拉丁美洲能源前景: 开放门户	(740)
来自国际组织的远景展望 (编注: 本文未收到)	

回顾与展望 5 石油储量的分类

第六区 环境与安全

分组会 14 石油工业对环境的全球性义务——成果与挑战

石油工业对环境的全球性义务——成就与挑战	(759)
环境与非经济合作与发展组织国家	(768)
石油工业环境管理趋势	(773)

空气净化新方法——欧洲车用油计划通用模型	(779)
充满信心地面对未来	(785)
分组会 19 勘探开发环保技术	
西江原油溢出问题的处理方案——就地燃烧	(797)
挪威在恶劣深海环境下安全有效钻井及维护环境方面所作的努力	(805)
“油田停产”的全球展望	(809)
油田报废的生态和经济	(816)
回顾与展望 2 现场污染治理技术的进展	(825)
回顾与展望 7 全球气候变化——科学基础	(834)
回顾与展望 9 设备监测及质量保证体系	(847)
回顾与展望 10 不断发展具有更高环保性能的石油产品	(860)

第七区 商业与管理

分组会 16 影响未来石油工业发展的资金、税收及其它关键性商业问题	
阿尔及利亚能源产品定价政策概述	(881)
中东欧各国在发展市场经济过程中石油下游业面临的挑战	(884)
解除管制将使日本石油工业在亚洲市场上变得更加有力	(894)
西班牙石油部门解除垄断取消管制及改组建设	(905)
全球能源市场的历史及目前趋势以及这些趋势的战略及金融意义 (编注: 本文未收到)	

第八区 研究

分组会 18 21 世纪的研究管理	
欧洲石油工业的研究与发展如何面对新的挑战	(917)
壳牌集团研究与发展和商业结合的回顾	(931)
油气工业中研究与发展管理方法	(938)
面对未来挑战的研究与开发活动的管理	(946)
俄罗斯研究工作管理的现状、问题和展望	(951)

第九区 运输

分组会 6 船运及管道运输	
油轮贸易方式的变迁和油轮舰队老化——油轮船主和租赁商们必须面对的挑战	(967)
澳大利亚海上溢油反应: 一个政府与企业联合行动的典范	(978)
计算机辅助技术降低原油和成品油管线运输成本	(984)
TRANSNEFT 公司跨越 21 世纪时的经济策略	(990)
加拿大油气管线的应力腐蚀开裂问题	(1001)

关于石油工业用生物杀伤剂的选择综述 及腐蚀实验室评价

Dr. Jamal Alhajji & Dr. Manikam Valliappan, Corrosion and
Materials Laboratory (CML) College of Engineering & Petroleum Mechanical
Engineering Department Kuwait University

王振宇 译

李永存 校

摘 要

微生物引起的腐蚀(MIC)是石油工业水系统中金属材料遭到破坏的重要原因。对腐蚀性细菌活动的控制,一般采用化学杀生剂。之所以有许多滥用生物杀伤剂的情况发生,是因为在使用前没有考虑生物杀伤剂的特性。这篇文章综述了微生物引起的腐蚀(MIC)情况,和有关选择不同生物杀伤剂来控制微生物的方法,以使油田工人,特别是非生物学者,认识到有关生物杀伤剂应用的问题。人们所持的有关选择生物杀伤剂的一般观点,通过腐蚀实验室对生物杀伤剂的评价结果得到了证实,即那些生物杀伤剂能够影响或阻止普通金属材料(如碳钢和不锈钢)的腐蚀。本研究工作集中在油田中一般使用的生物杀伤剂的电化学评估方面。考察了在硫化物污染的含盐溶液中使用氧化型和非氧化型生物杀伤剂的情况。戊二醛被选作非氧化型生物杀伤剂;氯化铵被选作氧化型生物杀伤剂,它是一种主要地用于就地生成氯胺类物质的化学品。人们用脱氧状态下含硫化物海水的化学环境,来模拟在生物过程中发生的状况。据发现,在这样的环境中所研究的生物杀伤剂能改变碳钢的腐蚀倾向性和 316L 型不锈钢的点蚀倾向性。

前 言

通常所用各种工程材料,特别是碳钢,都容易遭受某种形式的微生物腐蚀,这种腐蚀往往是由种类繁多的微生物的活动引起的。有关微生物引起腐蚀的大量文献^[1~8]已经阐述了微生物对水溶液环境中金属材料的腐蚀行为的深刻影响。这些生物影响可分为如下三大类^[3]:(1)形成氧或化学物质浓差电池;(2)产生代谢副产物有机酸和无机酸;(3)在缺氧(厌氧)条件下生成硫化物。一些研究集中于对碳钢和含 2%~3% Mo(钼)的合金钢的微生物腐蚀(MIC)的考察^[10~12]。虽然,经过多方面的努力,人们已经认识到细菌的有害影响,但细菌在系统中的存在并不一定产生问题。因此,有必要对有害的微生物以及有关微生物产生腐蚀的因素进行分类。控制 MIC 的方法,一般包括使用化学杀生剂,在包括水环境在内的应用过程中,由于缺乏对问题实质的了解,人们有时错误地理解和使用这些化学药剂,大家很少努力去研究油田和发电系统所用的生物杀伤剂对金属材料电化学行为的影响,大部分的研究^[14,15]都关注于化学药剂的杀生性能,即用以对抗微生物产生腐蚀的问题,而不是这些化学药剂的电化学性质。

生物杀伤剂可以被分为氧化型和非氧化型毒化剂。选择和使用合适的生物杀伤剂处理方案取决于其广谱活性、PH 值、经济性以及与其它化学药剂的配伍性,从腐蚀观点来看,最重要的是对结构材料的适用性。戊二醛(1,5-戊二醛)是一种在油田中广泛使用的非氧化型生物杀伤剂,人们在新鲜水处理系统通常采用氯化处理法。氯气是最广泛使用的工业氧化型生物杀伤剂。氯化铵是一种氧化型化学品,通常用于就地产生作为氧化型生物杀伤剂的氯化胺。

本文中的腐蚀实验室评价,主要是研究在含硫化物的缺氧合成海水介质中,作为非氧化型化学药剂的戊二醛对碳钢和 316L 型不锈钢腐蚀的影响的电化学特性。这些实验在缺氧条件下进行,模拟硫酸盐还原菌(SRB)产生的生物性硫化物对腐蚀的影响。SRB 是一种经大量报道证实的属于 MIC 的最有害的微生物。同时,在模拟 SRB 生成的生物性硫化物的类似环境中,考察了作为氧化型化学药剂的氯化铵。

1. 微生物的一般特性

微生物实际上存在于自然界的所有水系统中。水中的微生物倾向于在结构材料表面上粘附生长,并导致形成生物膜,这层膜具有影响金属腐蚀的能力。

2. 物理特性

许多微生物都处于移动状态,如自由飘浮。微生物的长度从 $0.1 \sim 5\mu\text{m}$ 以上,宽度可达 $3\mu\text{m}$ 。其中细菌群落能够忍受 -10°C 到 $>100^{\circ}\text{C}$ 的温度,pH 从 $0 \sim 10.5$,溶解氧浓度从 0 到饱和,压力从真空到 $>31\text{MPa}$,容盐度从 ppb 级到 $30\text{w}\%$ (盐)。在这些参数中,不同物种的微生物对氧气的需求是差别很大的,可将其分为如下三类:

- (1)专性需氧微生物——必须在有氧条件下生长;
- (2)兼性需氧微生物——可以在有氧或无氧条件下生长;
- (3)专性厌氧微生物——仅在完全缺氧条件下生长。

3. 代谢特性

大部分微生物能形成超细胞物质或简单地称作聚合物或粘泥的物质。微生物的代谢产物能够影响电化学反应。首先,粘泥帮助微生物粘附于金属表面,帮助捕捉和富集营养物质作为食物,并经常保护微生物在所处环境中不受化学药剂毒害。粘泥膜通过捕捉或包容靠近表面的重金属离子,或改变金属/溶液界面的区域溶液化学性质来影响金属的腐蚀。

4. 腐蚀性微生物的类型

下面列出了通常碰到的对工程材料有腐蚀作用的微生物的类型。

(1)厌氧型

①脱硫弧菌,desulfuricans(众所周知的如 SRB)

②Desulfotoaculam 或芽孢梭菌

③Desulfomnas

(2)需氧型

①噬硫杆菌 硫氧化剂

②噬硫杆菌 铁氧化剂

③嘉利翁氏菌

④球衣菌

⑤假单胞菌

⑥P. Aeruginosa

5. 微生物影响腐蚀的一般机理

- (1) 形成氧或化学物质浓差电池。
- (2) 生成作为代谢副产物的有机酸或无机酸。
- (3) 在缺氧条件下生成硫化物。

对于上面三种机理,本文主要讨论生成硫化物的机理。这些硫化物是 SRB(硫酸盐还原菌)的代谢产物。SRB 是石油工业中最常见的细菌类型。

6. SRB 引起的腐蚀

人们提出各种不同的机理来解释硫酸盐还原菌存在下加速腐蚀的现象。其中,厌氧硫化物生成机理详述如下。

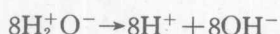
(1) 厌氧硫化物生成

起先对这种腐蚀提出的经典理论是^[16]:细菌通过氢解酶从金属表面放出氢原子,并帮助氢原子将硫酸盐还原成硫化物。

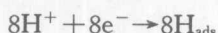
(2) 阴极去极化理论



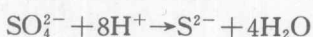
阳极反应



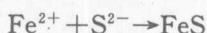
水的解离



阴极反应



去极化



腐蚀产物



腐蚀产物

(3) 总反应



我们知道,连续而完整的 FeS 膜能起到保护作用,但如果有缺陷则引起膜下面裸露的铁发生电流腐蚀。

7. 油田中存在 SRB 问题的区域^[17]

- (1) 流路中的滞流点。
- (2) 在低流速的流路、洗罐、原油储罐、储水罐和活水喷射器中的垢沉积和残渣的下面。
- (3) 软泥下面或在底坑的泥浆中。
- (4) 滤器,特别是沙或砾石滤器。
- (5) 采油和注射井、装填器周围、泥土和钻头泥浆空穴中。
- (6) 活水喷射器、热处理器和储油罐的油水界面处。
- (7) 埋藏管线的外围填土。
- (8) 岸边平台上的仓库支架或死区。

8. 微生物腐蚀的控制

控制 MIC(微生物腐蚀)的方法包括:(1)使用生物杀伤剂的化学处理法;(2)阴极保护;(3)抗垢涂层;(4)选择更耐腐蚀的材料。这些方法中,广泛使用的是投加生物杀伤剂。

9. 生物杀伤剂的作用方式

可以分成四大类:

- (1) 渗透冲击或电解破裂;
- (2) 阻止代谢或毒化;
- (3) 氧化或与关键细胞组份络合;

(4)以上三者的综合。

10. 生物杀伤剂分类

生物杀伤剂可以分成两大类:

(1)氧化型生物杀伤剂;

(2)非氧化型生物杀伤剂。

对新鲜水系统使用氧化型生物杀伤剂会受到限制,仅仅因为它们的活性会迅速被有机物消耗掉。非氧化型生物杀伤剂由于其广谱活性而在油田中广泛使用。

(1)氧化型生物杀伤剂包括:

① Cl_2 :氯气

② ClO_2 :二氧化氯

③氯胺

④ Br_2 :溴

(2)非氧化型生物杀伤剂包括:

①甲醛

②戊二醛

③丙烯醛

④季铵盐化合物

⑤可可二胺

⑥溴硝丙二醇

⑦异噻唑啉酮

⑧氨基甲酸酯

⑨2-甲基-5-硝基-1-咪唑基-乙醇

⑩季磷盐

11. 筛选生物杀伤剂的准则

(1)杀菌性能

杀菌性能包括能够控制/杀灭浮游细菌、控制/杀灭固着细菌、最小的投加浓度和控制时间。我们也知道细菌能够产生对某种特定生物杀伤剂的抗药性,而且所用生物杀伤剂的类型和所需处理方法互相依赖,因而两者应该同时考虑。

(2)经济性

处理需要的费用。

(3)安全性

对健康的危害,中性并可释放到环境中。

(4)与其它处理药剂的相容性

既然任何一种控制微生物活动的方案都是将化学药剂加入到微生物生长的复杂环境中,那么就有可能产生药剂间的不相容性,这会引起生物杀伤剂与其它水处理药剂(如缓蚀剂、阻垢剂、除氧剂、澄清剂、聚合物、钻井液和灌浆流体)的反应。

(5)与结构材料的配伍性

生物杀伤剂不能腐蚀结构材料。

12. 与选择生物杀伤剂有关的问题

油田水系统的腐蚀控制包括在一个复杂自然环境中使用各种化学药剂。这些药剂,例如控

制 MIC(微生物腐蚀)的生物杀伤剂,或配成水处理浓缩液,或以单独的方式加入到系统水中以达到各自预期的效果。因此,投加的药剂不应该影响同一系统中其它药剂的作用,而且不应该加速腐蚀。在确定处理方案前,另一个经常被忽视的重要因素,特别对于生物杀伤剂,即是与结构材料的配伍性问题。人们一般错误认为,用生物杀伤剂来控制微生物腐蚀,同样应该起到减小电化学腐蚀的作用。实际情况并不是这样,当使用生物杀生剂配方时,有可能引起电化学腐蚀加剧。

13. 本研究的背景

正如本文前言中所讨论的,由于缺乏对问题实质的了解,故使生物杀伤剂被错误地理解和使用。人们很少努力去研究生物杀伤剂与结构材料的配伍性,所有有必要确定生物杀伤剂的电化学性质,而且本研究应用这种观点来评价生物杀伤剂对碳钢(UNSG10200)和不锈钢(US S316003)的腐蚀行为,所用的环境是硫化物污染的人工合成的缺氧海水,用来模拟有关 SRB(硫酸盐还原菌)生物作用后的状态。

实验方法

使用的金属材料是暴露面积为 1cm^2 的碳钢(UNSG10200)和 316L 型不锈钢(UNS316003),工作电极用金钢砂纸抛光至 600 抛光度。抛光的样品连续用分析纯丙酮和二次蒸馏水冲洗,然后吹干。腐蚀测量实验用标准海水,标准海水用蒸馏水与标准海盐配制而成。使用标准海盐(Marinemix + Bio - Elements from wiegandt GMBH Sr Co. F. R. Germany)是为了减少与在真实海水中测量产生的误差。实验在硫化物污染的海水中进行,硫化物是研究实验级的硫化钠(Na_2S)。海水中硫化物的含量由碘量法测定。配制的海水溶液用纯净氮气来置换空气。作为硫化物的 Na_2S 浓度从 1~10ppm,作为非氧化型生物杀伤剂的戊二醛浓度为 10、50、100ppm;作为氧化型生物杀伤剂的 NH_4Cl 浓度范围为 1、5、10ppm。用线性极化法、Tafel 外推法、动电位极化法和交流阻抗技术来进行的电化学测量过程是在装有三电极的电池(EG 8r G)中进行的。参比电极使用饱和甘汞电极(SCE),它装在一个装有石英玻璃料的玻璃管内,由密封的圆柱状铂计数管电极来完成电化学回路。

用在工作电极表面两端加上用 $E_{\text{corr}} - 20\text{mv}$ 到 $E_{\text{corr}} + 20\text{mv}$ 电压的线性极化方法来测定极化阻抗值(R_p)。用在电极表面上 $E_{\text{corr}} - 250\text{mv}$ 到 $E_{\text{corr}} + 250\text{mv}$ 电压进行 Tafel 极化研究。阳极极化实验通过恒势器(EG 8r G)型 273A)产生扫描频率 0.5mv/s 的电压来进行。作为频率交流阻抗值($10^5\text{Hz} \sim 10\text{MHz}$)函数的,通过在界面加一个 5mv 的正弦电压信号来得到。综合阻抗数据通过一台计算机控制的频率响应分析器(Schlumberger SI 1255 型)来得到。所有的电化学测量是在静态室温($19 \pm 1^\circ\text{C}$)条件下进行的。

结果与讨论

在海水和硫化物污染的系统及缺氧条件下碳钢的 Tafel 极化曲线绘于图 1(a),可以看出,硫化物浓度增加,引起电势向活性方向偏移,而且增加硫化物浓度也显著地改变了 β_a 和 β_c 值。同时,高浓度的硫化物(如 10ppm)引起腐蚀速率增加。很显然,硫化物的存在对阴阳极反应的速率产生了显著影响。对比两种硫化物浓度,可以发现硫化物浓度增加导致 β_c 值增加, β_c 值增加指出表面发生了扩散控制的反应。很显然,这是暴露于较高浓度的硫化物离子的结果。

高浓度的硫化物离子产生的氧化层膜充当了扩散阻碍。因此,腐蚀反应可能是处于综合控制之下的。在图 1(a)的极化曲线阴极分支上,可以找到扩散控制电流。这和 Iofa^[18]的结论是一致的,即硫化物直接参与了阴极反应,它反作为一种催化剂加速离子释放。人们提出各种机理来解释由于 H₂S 的存在而增加腐蚀速率这一事实^[18~22]。其中之一是 Panasenکو^[20]提出的机理,即:



很明显,硫化物作为催化剂促进了铁离子产生。这将引起界面附近铁离子浓度增加。表面吸附的 HS⁻ 产生了负电荷,通过同时发生的另一个阴极反应加速了氢的放出^[19]。



在溶液的 pH 条件下(9.7—9.75),S²⁻ 是不稳定的,随之发生如下反应,生成 OH⁻ 离子并增加 pH 值。



但是,由于界面附近的高浓度的铁离子,另一个生成固体硫化物沉积物的反应成为(4)的竞争反应:



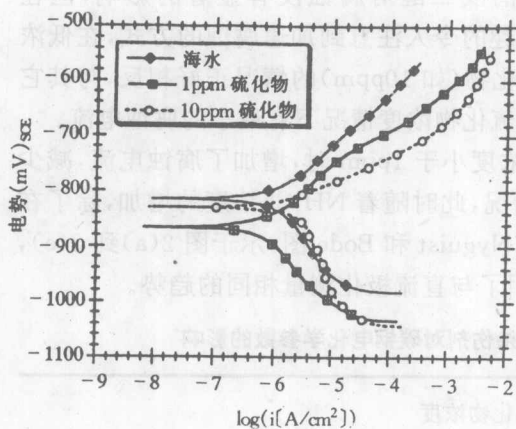
在这种情况下,测到的钢的腐蚀电流显著增加,这是由于在低浓度硫化物存在下,生成的腐蚀产物成了腐蚀反应的物理障碍。但是,阳极极化曲线(见图 1(a))表明对于添加硫化物的系统,阳极溶解到溶液中的量增多。

为了了解氧化型生物杀伤剂在碳钢-硫化物污染海水系统中的作用,将戊二醛和 NH₄Cl 加入到系统中。在低碳钢-硫化物污染的缺氧海水中,加入不同浓度的戊二醛和 NH₄Cl 的 Tafel 极化曲线示于图 1(b)到图 1(e),从线性极化法或 Tafel 外推法得到的参数列于表 1 和表 2。可以看出,硫化物的加入增加了低碳钢的腐蚀速率,特别是高浓度的硫化物,不仅影响到 R_p,而且影响到 i_{corr}。

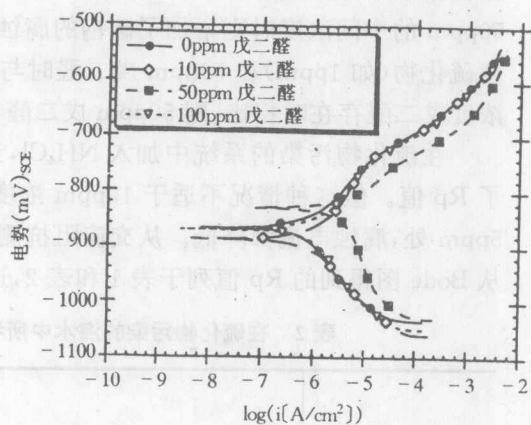
表 1 碳钢和不锈钢在未污染海水中的电化学参数

合 金	参 数	测量值
碳 钢	OCP mv 对 SCE	-776
	R _p (LP)kRcm ²	12.38
	i _{corr} μA/cm ²	0.508
	R _p (IMP) kRcm ²	6.87
不 锈 钢	Epit mv 对 SCE	64
	Ipit μA/cm ²	2.69
	R _p (LP) kRcm ²	236.3

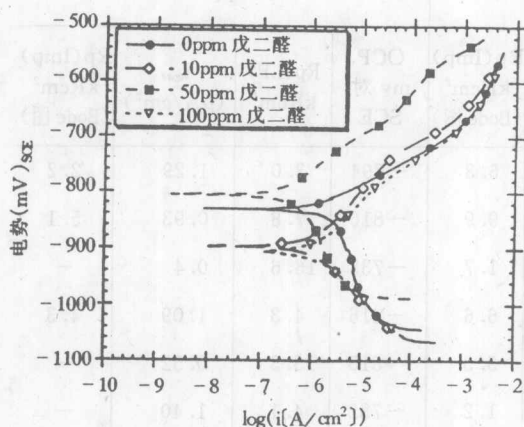
虽然本实验所用条件是模拟生物过程中的化学环境建立起来的,但碳钢在硫化物污染的缺氧水系统中的行为与在厌氧的硫酸盐还原菌环境中的行为相类似。硫化物离子在缺氧的含氯系统中侵蚀低碳钢而生成的硫化铁在金属表面上不具备抗腐蚀性或保持完整性,因而也就不能避免进一步腐蚀破坏。但是,如表 1 和表 2 所示,加入戊二醛和 NH₄Cl 改变了腐蚀趋势。



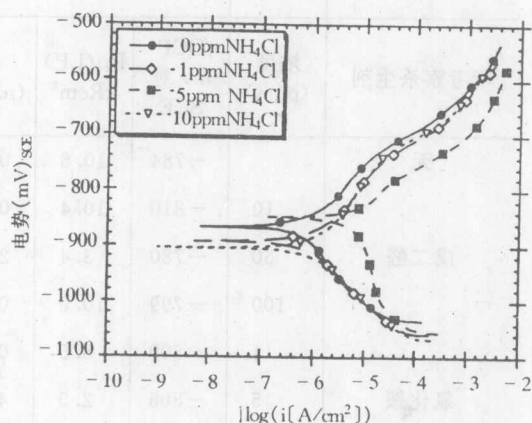
(a)



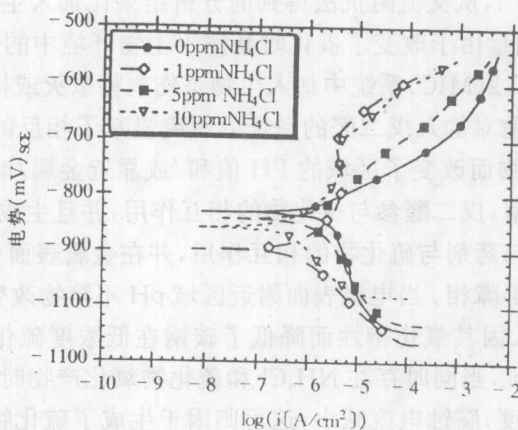
(b)



(c)



(d)



(e)

图1 碳钢在海水中极化图

(a)无生物杀伤剂;(b)戊二醛和 1ppm 硫化物;(c)戊二醛和 10ppm 硫化物;
(d)NH₄Cl 和 1ppm 硫化物;(e)NH₄Cl 和 10ppm 硫化物