



第十五届 世界石油大会论文集

第十五届世界石油大会中国组委会秘书局
中国石油天然气集团公司石油经济和信息研究中心

中国石化出版社

内 容 提 要

本论文集共收集第十五届世界石油大会宣读论文 102 篇,以及各分组会主席亲自撰写的 18 篇各分组会讨论的总结。其内容包括勘探、开发及钻采、下游与加工技术、天然气、储量、环境和安全、商业与管理、研究、运输等方面。全书内容丰富、资料翔实、充分展示了世界石油工业各领域的研究成果和进展。

本书对于石油工业各个领域的管理人员、专家、学者、工程技术人员,了解世界石油工业的发展状况和趋势有较高参考价值。

图书在版编目(CIP)数据

第十五届世界石油大会论文集 / 第十五届世界石油大会中国组委会秘书局, 中国石油天然气集团公司石油经济和信息研究中心编. - 北京: 中国石化出版社, 2000

ISBN 7-80043-852-X/TE · 125

I.第... II.①第...②中... III.石油工程-国际学术会议-文集
IV.TE-53

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2000) 第 05035 号

中国石化出版社出版发行
北京市东城区安定门外大街 58 号
邮编: 100011 电话: (010)84271859
<http://press.sinopec.com.cn>
廊坊市印刷厂排版
廊坊市印刷厂印刷
新华书店北京发行所经销

787 × 1092 毫米 16 开本 70 印张 1766 千字 印 1-1000
2000 年 4 月第 1 版 2000 年 4 月第 1 次印刷
定价: 240.00 元 (上、下册)

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	(12)
古达米斯和伊利济盆地的构造演化和油气生成评述	(24)
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	(37)
综合盆地分析研究计划和管理的油气系统研究	(48)
讨论:综合研究及其在盆地勘探中的应用	(59)

分组会 7 勘探数据管理

石油工业信息管理的道路	(63)
石油技术公用软件公司(POSC)及新兴勘探开发工作的前景	(73)
国家石油资源数据的管理	(85)
油气勘探中综合数据系统的应用	(93)
关于勘探数据管理的讨论	(103)

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	(107)
印度尼西亚马哈坎(Mahakam)三角洲地区油气勘探技术及效率	(113)
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	(128)
波斯湾的勘探前景——地层圈闭	(137)
塔里木盆地北部的高精度地震勘探	(146)
讨论:油气田和区域勘探的新方法	(155)

回顾与展望 21 世纪的勘探概念	(157)
------------------------	-------

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	(171)
Troll 油田的开发:先进的油井技术增加了 10×10^8 bbl 原油储量	(181)
委内瑞拉老井重钻及完井	(193)
无干扰油藏管理的完井新技术	(197)
讨论:钻井和完井技术的进展	(204)

分组会 5 提高常规油采收率

石油相关岩石力学对开采砂岩储层常规石油的影响	(213)
未来的油藏优化模拟方法	(221)

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	(229)
中国陆上石油工业提高采收率技术的成就与面临的挑战	(241)
巴西国家石油公司提高采收率项目(PRAVAP)	(251)
讨论:“提高常规油采收率”讨论总结	(261)
分组会 8 重油油藏的开发和提高采收率	
世界重油资源	(267)
重油生产中的油藏机理	(285)
复合井结构,提高原油采收率和重油	(297)
委内瑞拉石油工业的高粘度输送方法	(307)
讨论	(315)
分组会 12 现有油田降低成本并最大限度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	(321)
西西伯利亚 NEFTEYUGANSK 区中后期阶段石油储量开采的经验	(332)
挪威海上 Oseberg 油田降低成本与提高采收率	(339)
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	(350)
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	(361)
回顾与展望 6 评价排泄面积和油藏动态的新技术	(371)
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	(384)

第三区 下游与加工技术

分组会 3 新的及改进的燃料、润滑油和专用产品

现代的汽车发动机燃料——欧洲的观点	(401)
清洁燃烧的汽油:性能标准和技术规格	(412)
打破柴油发动机 NO _x 和颗粒排放间的联系——燃料和尾气后处理措施的潜力	(421)
21 世纪的润滑油	(432)
讨论:新的和改进的燃料、润滑油和专用产品	(442)

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	(447)
迎接柴油深度脱硫的挑战	(454)
催化重整和烷烃异构化的发展趋势	(466)
重油转化催化剂技术的进展和趋势	(476)
讨论:催化炼制技术的进展	(488)

分组会 11 石油化工

沙特石油化学工业概况	(495)
石化工业催化工艺现在与未来的挑战	(502)
在石油化学催化反应器中使用复合膜可突破热力学制约	(509)
催化剂设计中的神经网络:一种转化为科学的艺术	(517)
讨论:石油化学品	(525)

分组会 15 21 世纪广泛适用腐蚀性原油的新技术准备

石油工业用杀菌剂的选择——综述及腐蚀实验室评价	(537)
用于评估腐蚀性原油对炼油设备损害的风险性预测	(552)
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	(563)
选择性脱除原油和天然气凝析油中的轻质硫醇和硫化氢	(569)
讨论:21 世纪广泛适用加工腐蚀性原油的新技术	(574)

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

化石燃料的生物催化脱硫	(579)
热转化——一种有效的重油加工途径	(586)
沙特阿拉伯一个联产型炼厂的配置和经济评价	(593)
加氢转化和溶剂脱蜡组合生产润滑油	(601)
讨论:非催化技术进展	(608)

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	(621)
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	(628)
使用工艺集成优化炼厂能源利用的经验	(634)
催化剂全过程管理	(639)
讨论:炼油厂生产管理技术的最新及未来进展	(647)

回顾与展望 4 炼油/石油化工企业一体化的协同效益

讨论:炼油/石油化工厂一体化——电力、合成气、渣油气化的协同效益	(656)
--	-------

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	(663)
中国近海天然气的利用和展望	(670)
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	(676)
液化天然气(LNG)技术的新进展	(683)
讨论:二十一世纪天然气的潜力和展望——废除使用限制	(688)

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	(695)
21 世纪合理利用中东天然气资源的几个选择	(709)
俄罗斯的天然气工业:21 世纪的潜力和远景	(719)
世界天然气市场:前景与挑战	(731)
液化天然气在 21 世纪能源结构中的潜在份额	(740)

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	(753)
东欧融入全球石油事务	(761)
世界石油供需前景分析和中国石油工业发展趋势	(768)
拉丁美洲能源前景:开放门户	(772)
天然气的长期供需展望	(778)
来自国际组织的远景展望(编注:本文未收到)	
讨论:供应及需求	(785)
回顾与展望 石油储量的分类	(790)
附录:石油储量定义	(797)

第六区 环境和安全

分组会 14 石油工业对环境的全球性义务——成就与挑战

石油工业对环境的全球性义务——成就与挑战	(807)
环境与非经济合作与发展组织国家	(816)
石油工业环境管理趋势	(821)
空气净化新方法:欧洲车用油计划——可用于全球的模型	(827)
充满信心地面对未来	(834)
讨论:石油工业对环境的全球性义务	(843)

分组会 19 勘探开发环境保护技术

西江原油溢出问题的处理方案——就地燃烧	(855)
挪威致力于深海钻井的安全性、环保性和有效性	(862)
海上油田设施拆除管理办法的现状 & 展望	(866)
油田报废的生态学和经济学	(873)
回顾与展望 2 现场污染治理技术的进展	(885)
回顾与展望 7 全球气候变化——科学基础	(895)
讨论:全球气候变化——科学基础	(908)
回顾与展望 9 设备检测及质量保证体系	(910)
回顾与展望 10 不断开发环保性能好的石油产品	(920)

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	(941)
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	(945)
解除管制将使日本石油工业在亚洲市场上变得更加有力	(954)
西班牙石油部门解除垄断取消管制及改组建设	(963)

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)

讨论:未来的投资、税收和其它主要商业问题 (972)

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 (979)

壳牌集团研究与发展和商业结合的回顾 (993)

油气工业中研究与发展管理方法 (1001)

面对未来挑战的研究与开发活动的管理 (1009)

俄罗斯研究工作管理的现状、问题和展望 (1015)

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 (1031)

澳大利亚海上溢油反应:一个政府与企业联合行动的典范 (1040)

计算机辅助技术降低原油和成品油管线运输成本 (1046)

TRANSNEFT 公司跨越 21 世纪时的经济策略 (1051)

加拿大油气管线的应力腐蚀开裂问题 (1062)

分 组 会 15

21 世纪广泛适用腐蚀性 原油的新技术准备

石油工业用杀菌剂的选择 ——综述及腐蚀实验室评价

Dr. Jamal Alhajji and Dr. Manikam Valliappan, Corrosion and Materials Laboratory
(CML), College of Engineering & Petroleum, Mechanical Engineering Department, Kuwait
University, P.O.Box 5969, Safat 13060, Kuwait

王振宇 译 武显亮 校

摘 要

微生物引起的腐蚀 (MIC) 是油田水系统中金属材料遭到破坏的重要原因。通常采用化学杀菌剂对腐蚀性细菌的活性进行控制。由于在使用前对杀菌剂的性能缺乏全面了解, 所以有许多误用杀菌剂的情况发生。本文综述了各种杀菌剂的处理规范和选择标准, 目的是使油田工作人员, 尤其是非生物专业的人员, 意识到杀菌剂应用过程中可能出现的问题, 即使是所选用的药剂已被生物学家证实对微生物或上面提到的微生物有效。关于杀菌剂选择的这些观点被实验室的腐蚀性评价所证实, 杀菌剂能够影响或延缓常用金属材料如碳钢及不锈钢等的腐蚀。本文研究工作采用电化学技术筛选杀菌剂。

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显著影响。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。

一些研究工作集中于碳钢和含 2% ~ 3% Mo (钼) 的合金钢的微生物腐蚀 (MIC)^[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 一般都要使用化学杀菌剂。在包含水环境的流程中, 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。有关油田和发电系统所用的杀菌剂对金属材料电化行为的影响方面的研究很少。大部分的研究^[14,15]都集中在化学药剂的杀菌性能, 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。

杀菌剂可以分为氧化型和非氧化型。选择和使用合适的杀菌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杀菌剂。在处理新鲜水的系统中通常采用氯化处理法, 氯气是工业上使用最广泛的氧化型杀菌剂。氯化铵是一

种氧化型化学品，通常用于原位产生作为氧化型杀菌剂的氯胺。

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，作为非氧化型杀菌剂的戊二醛影响碳钢和 316L 型不锈钢腐蚀的电化学特性。这些实验在缺氧条件下进行，模拟硫酸盐还原菌（SRB）产生的硫化物对腐蚀的影响。SRB 是报道最多的能够造成 MIC 的有害微生物。同样，在模拟 SRB 生成的硫化物的环境中，考察了作为氧化型化学药剂的氯胺。

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环境中。水中的微生物倾向于在结构材料表面粘附生长，并导致形成生物膜，这层膜能够影响金属腐蚀。

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 到 5 μm 以上，宽度可达 3 μm 。细菌群落能够忍受的温度范围从 -10 $^{\circ}\text{C}$ 到高于 100 $^{\circ}\text{C}$ ，pH 值从 0~10.5，溶解氧浓度从 0 到饱和，压力从真空到超过 31MPa，其耐盐性从 10 $^{-9}$ 级到 30 % (m)。在这些参数中，不同物种的微生物对氧气的需求量差别很大，可分为如下三类：

- (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可简单地称作聚合物或粘泥。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。粘泥膜通过捕捉或络合靠近表面的重金属离子，或改变金属/溶液界面区域的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）硫酸盐还原菌

②*Desulfotomaculum* 或芽孢梭菌

(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

⑥*P. 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。

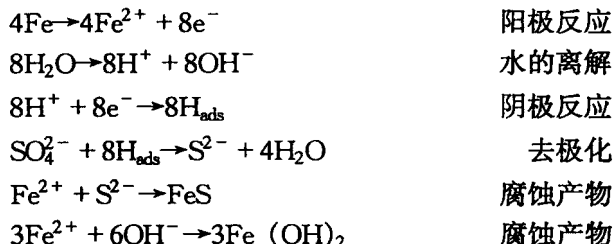
对于上面三种机理，本文主要讨论生成硫化物的机理。这些硫化物是 SRB（硫酸盐还原菌）的代谢产物。SRB 是石油工业中最常见的细菌类型。

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) 厌氧硫化物的生成 有关这种腐蚀的经典理论认为^[16]：细菌通过氢化酶将金属表面的氢原子转移，并利用氢原子将硫酸盐还原成硫化物。

(2) 阴极去极化理论：



(3) 总反应：



连续而完整的 FeS 膜能起到保护作用，但如果有缺陷则会引起膜下面裸露的铁发生电偶腐蚀。

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) 使用杀菌剂的化学处理法；
- (2) 阴极保护；
- (3) 防污涂层；
- (4) 选择更耐腐蚀的材料。这些方法中，广泛使用的是投加杀菌剂。

9. 杀菌剂的作用方式

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分络合；
- (4) 以上三者的综合。

10. 杀菌剂分类

杀菌剂可以分成两大类：

- (1) 氧化型杀菌剂；

(2) 非氧化型杀菌剂。

在处理新鲜水的系统中使用氧化型杀菌剂会受到限制，因为它们的活性将迅速被有机物消耗掉。非氧化型杀菌剂由于其广谱活性而在油田中广泛使用。

(1) 氧化型杀菌剂包括：

- ①Cl₂ (氯气)
- ②ClO₂ (二氧化氯)
- ③氯胺
- ④Br₂ (溴)

(2) 非氧化型杀菌剂包括：

- 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. 筛选杀菌剂的准则

(1) 杀菌性能 杀菌性能包括控制/杀灭浮游细菌的能力、控制/杀灭固着细菌的能力、最小的投加浓度和控制时间。细菌能够产生对某种特定杀菌剂的抗药性。杀菌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，中和的条件，向环境中的排放。

(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，这会引起杀菌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 杀菌剂不能腐蚀结构材料。

12. 与选择杀菌剂有关的问题

油田水系统的腐蚀控制要涉及到在一个具有复杂性质的环境中使用的各种化学药剂。这些药剂，例如控制 MIC（微生物腐蚀）的杀菌剂，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。这就要求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。在确定水处理方案前，另一个经常被忽视的重要因素，特别对于杀菌剂，就是与结构材料的配伍性问题。人们一般错误认为，用来控制微生物腐蚀的杀菌剂，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，当使用杀菌剂配方时，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，使得杀菌剂被错误地理解和应用于含有溶液环境的流程中。人们很少努力去研究杀菌剂与结构材料的配伍性。因此确定杀

菌剂的电化学性质是非常必要的。本研究就是应用这种观点来评价杀菌剂对碳钢 (UNS G10200) 和不锈钢 (UNS S316003) 腐蚀行为的影响。所用的环境是人工模拟的硫化物污染的缺氧海水, 用来模仿 SRB (硫酸盐还原菌) 生命活动过程中的环境条件。

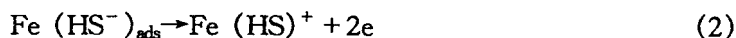
实验方法

实验使用的金属材料是暴露面积为 1cm^2 的碳钢 (UNS G10200) 和 316L 型不锈钢 (UNS 316003), 工作电极用金钢砂纸抛光至 600 号。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。腐蚀测量实验用的标准海水, 由蒸馏水与标准海盐 (Marinemix + Bio - Elements from wiegandt GMBH Sr Co.F.R.Germany) 配制而成, 以减少与在真实海水中测量值之间的偏差。同时在硫化物污染的海水中进行实验, 硫化物采用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。配制好的海水溶液用纯净氮气除氧。硫化物污染海水中的 Na_2S 浓度为 1×10^{-6} 及 10×10^{-6} 。非氧化型杀菌剂选用戊二醛, 浓度为 10×10^{-6} , 50×10^{-6} , 100×10^{-6} ; 氧化型杀菌剂选用 NH_4Cl , 浓度为 1×10^{-6} , 5×10^{-6} , 10×10^{-6} 。用线性极化法、Tafel 外推法、动电位极化法和交流阻抗技术进行电化学测量。实验采用三电极电解池 (EG&G), 参比电极使用饱和甘汞电极 (SCE), 辅助电极为圆柱状铂电极。

用线性极化法在工作电极表面施加由 $E_{\text{corr}} - 20\text{mV}$ 到 $E_{\text{corr}} + 20\text{mV}$ 的电压来测定极化电阻值 (R_p)。在电极表面施加由 $E_{\text{corr}} - 250\text{mV}$ 到 $E_{\text{corr}} + 250\text{mV}$ 的电压进行 Tafel 极化研究。极化实验采用 EG&G 273A 型恒电位仪, 测量从阴极扫起, 扫描频率 0.5mV/s 。交流阻抗测试的频率范围由 10^5Hz 到 10mHz , 正弦交流信号的幅值为 5mV 。阻抗数据通过计算机控制的频率响应分析器 (Schlumberger SI 1255 型) 得到。所有的电化学测量都是在静态、室温 ($19 \pm 1^\circ\text{C}$) 条件下进行的。

结果与讨论

在缺氧条件下, 碳钢在海水和硫化物污染的系统中的 Tafel 极化曲线如图 1 (a) 所示, 可以看出, 硫化物浓度增加, 引起电势向正方向偏移, 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 10×10^{-6}) 引起腐蚀速率增加。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, 这说明表面发生了扩散控制的反应。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膜层充当了扩散阻碍。因此, 腐蚀反应可能是处于综合控制之下。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, 它仅作为一种催化剂加速氢离子放电。人们提出各种机理来解释由于 H_2S 的存在腐蚀速率增加这一事实^[18-22]。其中之一是 Panasenko^[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^- 产生一个负电荷, 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值条件下(9.7~9.75), S^{2-} 是不稳定的, 随之发生如下反应, 生成 OH^- 并使

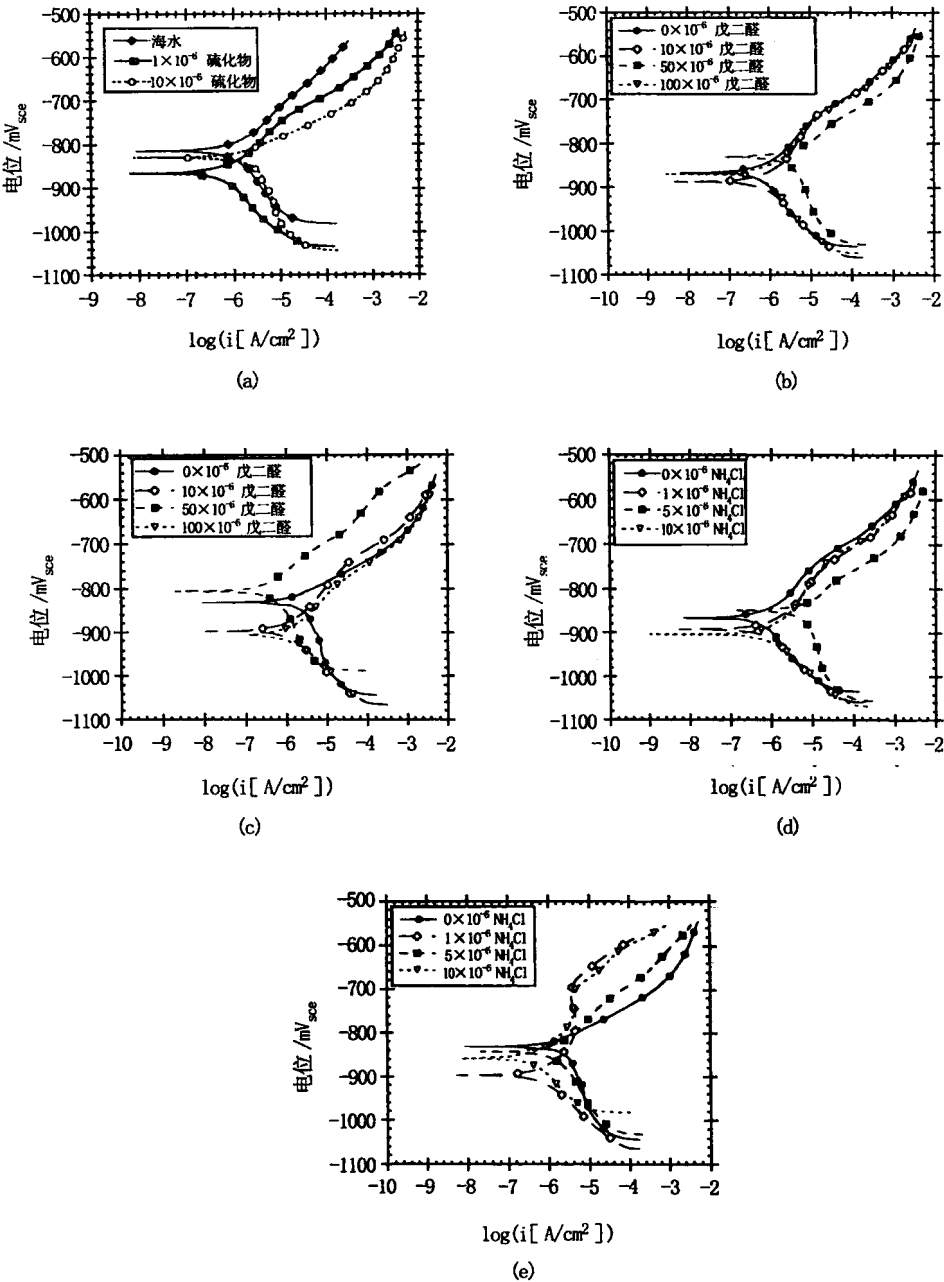


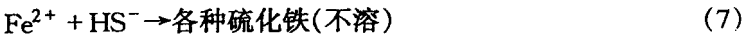
图 1 碳钢在海水中的极化图

(a) 无杀菌剂; (b) 戊二醛和 1×10^{-6} 硫化物; (c) 戊二醛和 10×10^{-6} 硫化物;
(d) NH_4Cl 和 1×10^{-6} 硫化物; (e) NH_4Cl 和 10×10^{-6} 硫化物

溶液 pH 值升高。



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淀的反应成为(4)的竞争反应:



在这种情况下,由于腐蚀产物的形成,降低了硫化物的浓度,测得钢的腐蚀电流显著增加生成的腐蚀产物能够成为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,阳极溶解速率增加。

为了了解氧化型杀菌剂在碳钢-硫化物污染海水系统中的作用,将戊二醛和 NH_4Cl 加入到系统中。低碳钢在加入不同浓度戊二醛和 NH_4Cl 的含硫化物污染的缺氧海水中的 Tafel 极化曲线示于图 1(b)到图 1(e),由线性极化法及 Tafel 外推法得到的参数列于表 1 和表 2。由 R_p 及 i_{corr} 的值可以看出,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。

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) / $\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$	12.38
	i_{corr} / ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	0.508
	R_p (Imp) / ($\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$)	6.87
不 锈 钢	E_{pit} / (mV 对 SCE)	64
	I_{pit} / ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	2.69
	R_p (LP) / $\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$	236.3

表 2 在硫化物污染的海水中所考察的杀菌剂对碳钢电化学参数的影响

所考察 杀菌剂	硫化物浓度								
	1×10^{-6}					10×10^{-6}			
	浓度 /($\times 10^{-6}$)	OCP mV 对 SCE	$R_p(\text{LP})$ / $\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$	i_{corr} / $(\mu\text{A}/\text{cm}^2)$	$R_p(\text{Imp})$ / $\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ (Bode 图)	OCP mV 对 SCE	$R_p(\text{LP})$ / $\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$	i_{corr} / $(\mu\text{A}/\text{cm}^2)$	$R_p(\text{Imp})$ / $\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ (Bode 图)
无		-784	10.6	0.49	6.3	-794	3.0	1.29	2.2
戊二醛	10	-810	10.4	0.54	9.9	-816	7.8	0.93	5.1
	50	-780	3.4	2.12	1.7	-738	16.6	0.4	-
	100	-799	10.9	0.62	6.6	-816	4.3	1.09	4.3
氯化铵	1	-809	8.5	0.58	5.3	-815	13.3	0.52	-
	5	-806	2.0	4.44	1.2	-782	4.1	1.40	-
	10	-818	2.8	0.70	7.2	-732	18.8	0.37	-

由于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,因此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对低碳钢具有侵蚀性,腐蚀反应生成的硫化铁在金属表面上不能形成完整的保护性膜层,因而也就不能阻止进一步腐蚀破坏。但是,如表 1 和表 2 所示,加入戊二醛和 NH_4Cl 改变了腐蚀趋势。在低浓度硫化物(如 1×10^{-6})情况下,加入浓度 10×10^{-6} 和

100×10^{-6} 的戊二醛对腐蚀没有显著的影响,但在 50×10^{-6} 的中间浓度时则增加了碳钢的腐蚀速率。值得注意的是腐蚀加速的方式在含高浓度硫化物(如 10×10^{-6}) 的体系中的情况与此正好相反, 50×10^{-6} 戊二醛在 10×10^{-6} 硫化物浓度情况下有最小的腐蚀电流。

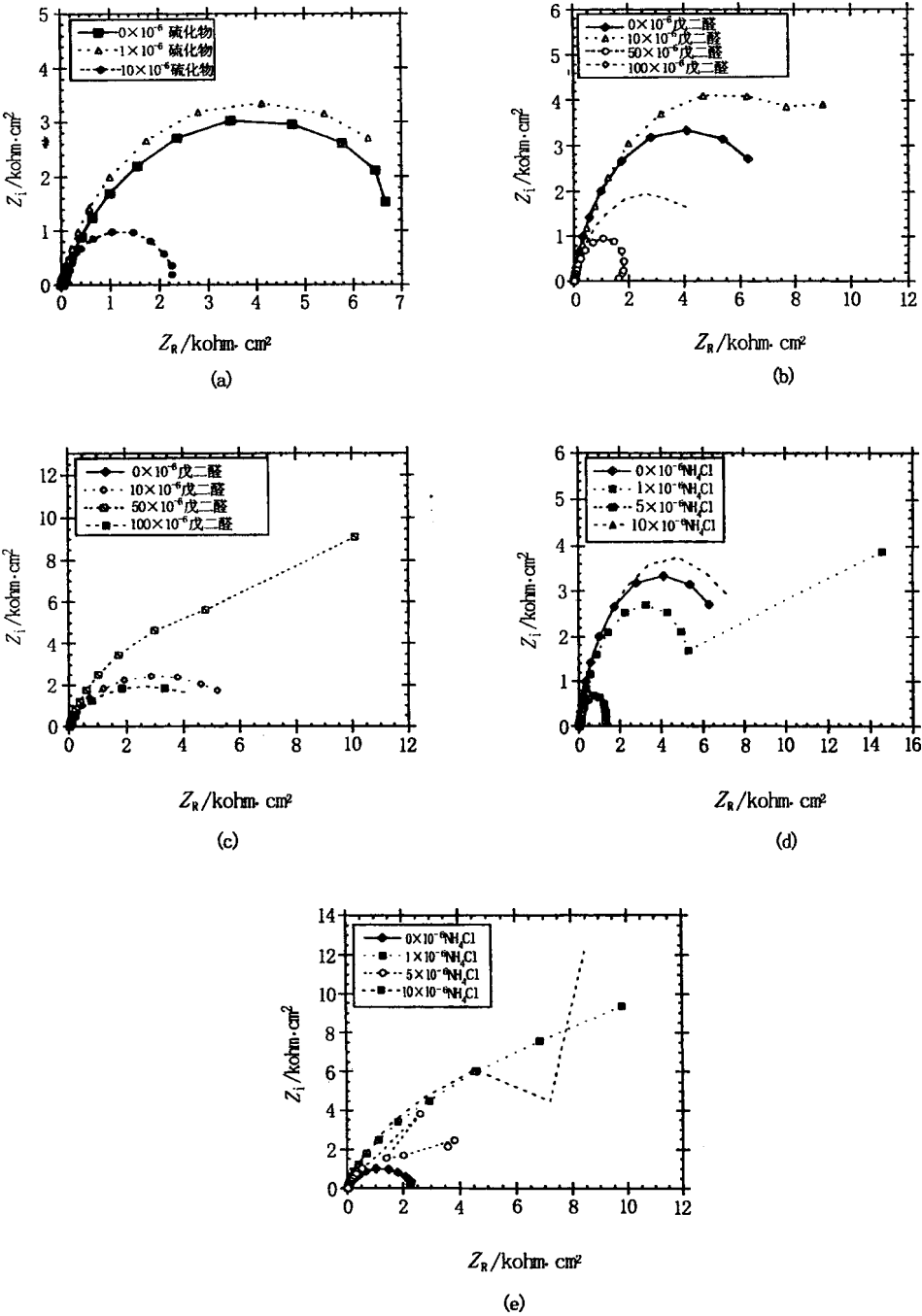


图2 碳钢在海水中的 Nyquist 图

(a) 无杀菌剂; (b) 戊二醛和 1×10^{-6} 硫化物; (c) 戊二醛和 10×10^{-6} 硫化物;
(d) NH_4Cl 和 1×10^{-6} 硫化物; (e) NH_4Cl 和 10×10^{-6} 硫化物