阴极保护在储罐罐底板下面的应用

王巍

（大庆石化公司　黑龙江省大庆 163711）

内容提要： 该文针对炼油厂储罐罐底板下面金属表面普遍存在腐蚀的问题，分析了腐蚀原因。采用牺牲阳极的阴极保护方法，避免了腐蚀。提高了储罐的使用寿命。

主 题 词： 储罐、罐底板下面、腐蚀、保护、

The application of cathodic protection under the soleplate of storage oil jar

Wang wei (Oil refining factory of Daqing Petroleum company　Daqing Heilongjiang province 163711)

Abstract: This paper aims at the corrosion problem existing in storage oil jar's metal surface, analyzes the reason of the corrosion. We adopt cathodic protection method, avoid corrosion. And improve the life-span of jar.

Key words: storage oil jar; under the soleplate; corrosion; effect

1. 储油罐罐底板下面腐蚀情况

1.1 概况

我厂储油罐、水罐近 400 座，有一部分是六七十年代投入使用的。由于储罐常年运行，使罐的基础边缘高于罐底板。这样在长期使用下，雨水直接顺着罐壁进入罐底板内，长期存在罐底板内，造成罐底脚腐蚀破坏。时有储罐罐底板渗漏，影响生产。

储罐底板焊接组装时，与沥青砂层结合紧密，但在装水试压及投入使用后，储罐基础通常有一定的沉降量。当储罐介质腾空时，底板与基础沥青砂接触不良，中心及边缘因其透气性不同产生氧浓差腐蚀，透气性差的中心部位成为阳极而被腐蚀。储罐在使用过程中出现罐底板渗漏。在通常的情况下，下表面腐蚀具有隐蔽性，一旦产生腐蚀则难于发现和修复。这种不合理结构亟待解决。

另外，油罐底板焊接组装时，罐底板下面由于焊接的影响，焊道的热影响区约有 50～80 毫米无法进行防腐，金属表面裸露，这样形成大阴极与小阳极的电化学腐蚀条件。

2. 腐蚀原因分析

储罐底板焊接组装前, 底板下表面涂有防腐层, 在焊道热影响区没有很好的方法进行防腐。只有裸露在使用环境中。储罐底板铺放在沥青砂防护层上，当沥青砂与底板结合紧密而无裂缝、且底板的边缘做有防渗水处理时，底板下表面会保持干燥，几乎不受腐蚀。但由于各种因素的作用，底板下表面通常不能保持良好的密封状态，大气中的水分以及地下水等腐蚀介质都容易侵入底板，形成腐蚀环境，使其受到腐蚀。

储罐底板的边缘在受到环境温度变化和储罐储存介质量变化时，在罐底角“T”型焊缝区域产生变形，罐底角边缘板与罐基础会产生缝隙。底板与基础沥青砂接触不良，中心及边缘因其透气性不同形成氧浓差电池，产生氧浓差腐蚀，透气性差的中心部位成为阳极而被腐蚀。

外部的腐蚀介质如雨水、露水等便侵入缝隙；侵入缝隙的腐蚀介质将对底板下表面产生电化学腐蚀。

在潮湿时，腐蚀速度常受到氧的补给速度所控制。由于电解液膜层的存在，在金属表面的缺陷处发生电化学腐蚀，反应如下：

阳极反应：$Fe - Fe^{2+} + 2e^-$

阴极反应：$O_2 + 2H_2O + 42e^- - 4OH^-$

总反应：$2Fe + O_2 + 2H_2O - 2Fe(OH)_2$

进一步氧化 $4Fe(OH)_2 + O_2 + 2H_2O - 4Fe(OH)_3$

氧在金属表面上同金属接触，富氧区为阴极，贫氧区为阳极受到腐蚀。当涂料受到破坏时，金属表面易受到腐蚀，产生锈瘤，形成一个类似半球形的盖罩，使盖罩下面的金属缺氧面继续受到腐蚀。因供氧程度的不同，锈瘤表层是红褐色的高价铁氧化物，内层是黑色的磁性氧化铁或灰绿色的亚铁和高铁氧化物体的混合物。当金属表面存在锈蚀层时，它就起了水和氧的储槽作用，在一定的条件下腐蚀产物会影响大气腐蚀的电极反应。Evans 认为大气腐蚀的锈蚀层处在湿润的条件下，可以作为强烈的氧化剂。

所以说，金属表面一旦形成锈蚀层，在气体干湿交替的变化下，金属表面的腐蚀将进一步加剧。

对于罐底板下焊道目前采用涂料的方法无法解决，这样这部分的金属表面曝露在腐蚀环境中。由于采用焊接的方法，焊道及焊道的热影响区金属晶粒比母材的大得多。所产生的电极电位要比母材低得多，所以这部分的腐蚀要比有防护层的金属腐蚀大得多。

3. 防止罐底板下面金属腐蚀的解决办法

3.1 采用储罐罐底外壁的阴极保护

对于储罐罐底外壁的阴极保护，国外已有多项技术标准，如 API RP651, NACE RP0285, BS 7361 等。国内石油行业亦制订了行业标准：SY/0088—95。标准规定：

⑴ 一般情况下，罐底对地最小保护电位相对于饱和硫酸铜参比电极应达到-0.85V。当土壤中含有硫酸盐还原菌，且硫酸根含量大于 0.5%时，保护电位应达到-0.95V 或更负；

⑵ 罐底和土壤接触的参比电极之间测得阴极极化电位差不小于 100mV。此判据可用于极化的建立过程，也可以用于极化的衰减过程。

⑶ 上述判据可根据具体情况采用其中的一项或全部。

用于储罐罐底外壁的阴极保护有牺牲阳极法和外加电流法两种方式，视现场实际情况选择。

牺牲阳极法阴极保护：对于直径小，即底面积较小的，防护涂层质量良好的储罐，在其周围土壤电阻率低时（一般低于 200Ω·m）可选用牺牲阳极法阴极保护。新建储罐时，将棒状牺牲阳极均匀水平安装于罐底板下面。对于已建好的旧罐，为安装方便起见，可将阳极布置安装在罐的四周，尽量均匀分布，以求保护电流的分布均匀。棒状牺牲阳极可采用水平式或垂直式埋设。阳极材料可选用镁阳极或锌阳极。

我厂首先选用了硫磺装置已建完的 V402、V403 两座 5000m^3 酸性水罐进行罐底板下面进行牺牲阳极的阴极保护。

3.2 保护方法设计

3.2.1 保护方法选择

根据需要被保护的 V402、V403 罐为已建完的储罐和容积的大小，及其现场环境条件的具体情况，确定选择牺牲阳极法阴极保护的技术方案。这是对于已建的、被保护面积较小的设备采用牺牲阳极阴极保护方法是安全、经济、有效的好方法。

适用于土壤中的牺牲阳极材料有镁及镁合金、锌及锌合金。应用时，对于土壤电阻率小于 15Ω·m 的可选用锌阳极，土壤电阻率小于 100Ω·m 的可选用镁阳极。由于镁阳极具有

密度小、电位负、单位重量发生电量大的特点，已被广泛地应用于地下金属构筑物的阴极保护中。

根据现场实际土壤情况（15～ 50Ω ·m）本方案设计采用镁合金牺牲阳极。为了检测阴极保护的效果，每个罐设置 2 个电位测试桩,并设置一组检查片。

3.2.2 采用牺牲阳极阴极保护设计

⑴ 确定设计参数

被保护的设备原料水罐 V402、V403 容积均为 5000m^3，规格为：Φ20.×15.m ，底板厚 9 mm。

最小保护电位: -0.85V (相对 Cu/饱和 $CuSO_4$ 电极)；当土壤中含有硫酸盐还原菌，且硫酸根含量大于 0.5 %时，保护电位应达到-0.95V 或更负；

最大保护电位: -1.5 V (相对 Cu/饱和 $CuSO_4$ 电极)；

保护电流密度: 7 mA/m^2；

牺牲阳极设计使用寿命: >20a ；

土壤电阻率：20Ω ·m。

3.2.3. 工艺计算

⑴保护面积计算

$$S=\pi r^2$$

罐 V402、V403 的直径均为 20.0m：

V402、V403 单座罐的保护面积各为 S = 314.16 ㎡

⑵保护电流计算

$$I=iS$$

式中 I— 保护电流，mA；

i—保护电流密度，取 7 mA/m^2；

则每个罐所需保护电流 I= 2199 mA。

⑶牺牲阳极数目计算

设镁阳极单只重量为 14.5 Kg，阳极接地电阻 R_a 为 8Ω 。则单只镁阳极的发生电流为：

$$I_f= \triangle E/R_a$$

= 650/8 = 80 mA

式中： I_f—单只阳极发生电流，mA；

△E—有效电位差，mV，镁合金阳极为 650 mV；

R_a—单只阳极接地电阻，Ω 。

所需镁阳极数目 N 为：

$$N= f \cdot I/ I_f$$

其中 f 为备用系数，一般取 2～3，这里取 2.0。

将参数代入式中可得：N= 56 只，考虑到与罐体相连的管道处，如不加绝缘接头，可增设 2 只牺牲阳极，则共需镁阳极 58 只。2 个罐共计 116 只镁阳极。

⑷牺牲阳极使用寿命

$$T=0.85\ W/gI_f'$$

式中:T—牺牲阳极使用寿命，a；

W—牺牲阳极重量，Kg；

g—牺牲阳极消耗率，Kg/A·a；镁阳极消耗率为 7.92 Kg/A·a；

I_f'—牺牲阳极平均发生电流，mA。

将前面数据代入式中可得：T=24.3 a

显而易见,单只重 14.5 Kg 的镁阳极使用寿命可大于 20a。则确定镁阳极单只重量为 14.5

Kg。

3.2.4 牺牲阳极阴极保护系统施工技术要点

⑴ 现场勘测定位

牺牲阳极距罐壁的距离确定为 2.5 m,且采取阳极在罐周均布垂直埋设方式。每个原料水罐 58 支镁阳极(单重 14.5Kg),平均分成 6 组（9 只/组）与罐体相连接，阳极平均间距为 1.5 m。在原料水罐进出管道两侧的阳极组为 11 只阳极。按此原则将阳极埋设点测量定位。

⑵镁阳极材料质量要求

镁阳极的化学成分和电化学性能列于表 1、表 2：

表 1　　镁合金阳极化学成分

合　金　元　素（%）				杂　质　不　大　于（%）			
Al	Zn	Mn	Mg	Fe	Ni	Cu	Si
5.3～6.7	2.5～3.5	0.15～0.6	余量	0.005	0.003	0.02	0.1

表 2　　镁合金阳极电化学性能

序号	项　目	单　位	指　标	测 试 方 法
1	开路电位	-V	≥1.50	($Cu/CuSO_4$) SY/T 0023-97
2	理论电容量	A·h/kg	2210	按化学成分计算
3	电流效率	%	≥50	GB4948-85 附录 C

要求镁阳极表面清洁、平滑，无明显铸造缺陷，检测报告的各项指标应符合表 1 和表 2 的要求。

4、效果

2005 年 4 月 23 日对硫磺车间 V402、V403 原料水罐的罐底板外壁进行牺牲阳极保护施工，竣工时间为 2005 年 5 月 22 日。通过施工中质量控制，质量达到了设计和相关标准规范的技术要求。牺牲阳极阴极保护系统投入运行后，达到了阴极保护的技术标准。具体情况见表 3 与表 4：

表 3　　V402、V403 罐电化学参数测量结果

罐号	自腐蚀电位 V (vs.$Cu/CuSO_4$)	接地电阻 Ω	土壤电阻率（深 2.5m） Ω·m
V402	-0.451	0.18	15.7
V403	-0.433	0.19	19.8

备注：表中自腐蚀电位为牺牲阳极安装前 05 年 5 月 5 日测量结果；土壤电阻率为 05 年 5 月 22 日测量结果。

表 4　　V402、V403 储罐底板下面外壁阴极保护罐周保护电位测量记录

测量点 / 测量日期	V402		V403	
	测 1#（南）	测 2#（东）	测 3#（西）	测 4#（东）
2005 年 5 月 12 日	－0.978	(尚未安装)	－0.845	－1.007
2005 年 5 月 14 日	－1.007	－0.879	－1.114	－1.114
2005 年 5 月 19 日	－1.047	－0.973	－1.178	－1.140
2005 年 5 月 22 日	－1.059	－0.978	－1.189	－1.146

备注:表中所有电位值均相对于.Cu/饱和 $CuSO_4$ 电极

在今后的管理中对罐底板下则须尽量保持底板的密封干燥。首先，在油罐基础施工时，要尽量提高沥青砂防护层的施工质量。其次，油罐安装完毕后，要对边缘板做防渗水处理，以避免大气或腐蚀介质侵入罐底。在使用过程中，还要经常检查、维护。

5 结论

对罐底板下面进行的牺牲阳极的阴极保护方法，通过按《钢制储罐罐底外壁阴极保护技术规范》SY/T0088－1995 检测，罐底对地最小保护电位相对于饱和硫酸铜参比电极达到-0.85V 以下。检测结果表明均在金属的保护电位均在所需要的保护电位上，避免了罐底板下面的金属腐蚀。

采用电化学牺牲阳极的保护方法，可以避免罐底板下面的金属表面腐蚀,特别是避免了罐底板下面焊道的腐蚀。

参考在料

1、南京化工学院等合编。金属腐蚀理论及应用。北京：化学工业出版社，1984，P197；

2、王巍，储油罐罐底角腐蚀与对策，《腐蚀与防护》，2000 年第 21 卷(第 1 期),P29。