

埭岛海区钢铁阴极保护参数研究*

张经磊 马士德 侯保荣

韩敬愚 刘希斌 王春生

(中国科学院海洋研究所, 青岛 266071)

(石油天然气总公司胜利设计院, 东营 257026)

提要 于 1989 年 9 月开始, 在山东省胜利油田胜利设计院化学研究室, 对 A₃ 钢的保护参数进行研究。实验介质为现场采集的黄河入海口附近的含悬浮泥沙的新鲜海水。实验在动水 (1.5 m/s), 静水和动静水交替三种模拟状态下进行。控制保护电位为 -800, -900, -1 000 mV(Ag/AgCl), 研究在上述状态下和不同电位下的保护度, 最大冲击保护电流密度及稳定的保护电流密度。结果表明, 在三种保护电位下, A₃ 钢的保护度都在 90% 以上, 可以达到防腐目的。在不同的模拟状态下, 保护电流密度变化较大, 其稳定值在动水状态下为 2 000—2 500 mA/m², 在静水状态下为 85—120 mA/m², 在动静水交替下为 70—400 mA/m²。最大冲击保护电流密度(动水状态, 保护电位为 -1 000 mV) 接近 30 A/m²。

关键词 阴极保护 保护参数 泥沙海水

利用阴极极化方法消除钢铁表面的电化学位差来防止钢铁腐蚀是一种行之有效的防腐方法, 并在海洋工程中得到了广泛的应用(交通部一航局研究所, 1979; 张经磊, 1987, 1989; 侯保荣, 1987; Diamk, 1987; Laque, 1975)。但是由于中国海疆辽阔, 海域状况千差万别, 各地的保护参数有很大差异。埭岛海区位于渤海南部黄河入海口附近, 海底下含有丰富的石油, 开发工作已起步发展, 海上石油平台和各种钢铁设施不断增加。该海区海水的特点是流速较大, 最大流速 1.5 m/s 以上, 悬浮泥沙含量高, 表层最大为 0.9 kg/m³, 底层最高达 1.24 kg/m³(史宝群等)¹⁾。夹杂泥沙的高流速海水极易引起钢铁的腐蚀, 导致钢铁设施的过早损坏。在这种条件下, 做为一种行之有效的防腐措施的阴极保护系统的设计参数与常规设计参数有无不同, 或有多大不同, 尚无人研究, 为了配合埭岛海区油田的开发, 确保各种钢铁设施, 例如石油平台、人工岛、栈桥码头钢桩、海底管线等的防腐工程的合理设计施工, 本工作从现场取的新鲜海水, 在不同模拟流速条件下, 对钢铁的保护参数进行研究。

1 实验方法

实验在内衬玻璃钢的圆形钢质试验槽中进行, 其装置如图 1 所示。槽内海水是从埭岛海区取来的含悬浮泥沙的新鲜海水。用马达带动搅拌叶片, 使海水流经试片处的速度为 1.5 m/s, 用来模拟埭岛海区的海水的最大流速。试片为 A₃ 钢, 尺寸为 6 × 10 ×

* 中国科学院“八五”重大、重点资助, 项目 KY85-11-5, 胜利油田资助项目。张经磊, 男, 出生于 1940 年 12 月, 研究员。收稿日期: 1993 年 10 月 25 日, 接受日期: 1994 年 6 月 17 日。

1) 史宝群, 王志豪, 1991, 埭北地区海洋环境资料审查会成果汇编, 胜利油田管理处。

表 1 不同状态、不同电位下的失重及保护度

Tab. 1 The weight loss and protection rate under different conditions and potentials

| 保护电位 (mV, Ag/AgCl) | 动水状态 (1.5m/s) | | | | 静水状态 | |
|-----------------------|---------------|--------------|-----------|------------------|-------------|--------------|
| | 原始重量 (g) | 实验后重量 (g) | 失重 (g) | 保护度 (%) | 原始重量 (g) | 实验后重量 (g) |
| -800 | 114.8914 | 114.8542 | 0.0372 | 98.9 | 114.6994 | 114.6639 |
| | 115.0385 | 115.0042 | 0.0343 | | 112.3887 | 112.3620 |
| | 114.6710 | 114.6435 | 0.0275 | | 115.2095 | 115.1751 |
| -900 | 115.8384 | 115.8103 | 0.0281 | 99.1 | 115.5044 | 115.4806 |
| | 115.9647 | 115.9442 | 0.0205 | | 117.6151 | 117.5847 |
| | 115.3700 | 115.3423 | 0.0277 | | 111.8630 | 111.8421 |
| -1000 | 114.7913 | 114.7715 | 0.0198 | 99.2 | 116.9564 | 116.9306 |
| | 114.5150 | 114.4870 | 0.0280 | | 114.9119 | 114.8918 |
| | 112.8648 | 112.8423 | 0.025 | | 112.0179 | 111.7977 |
| 未保护 | 114.9676 | 112.0474 | 2.9202 | 腐蚀速度 0.82mm/a | 112.6745 | 112.4000 |
| | 115.9676 | 112.1421 | 3.0463 | | 116.0189 | 115.7600 |
| | 115.5876 | 112.6725 | 2.9150 | | 112.3319 | 112.0700 |

| 保护电位 (mV, Ag/AgCl) | 静水状态 | | 动 (1.5m/s) 静水交替状态 | | | |
|-----------------------|-----------|-------------------|-------------------|--------------|-----------|------------------|
| | 失重 (g) | 保护度 (%) | 原始重量 (g) | 实验后重量 (g) | 失重 (g) | 保护度 (%) |
| -800 | 0.0355 | 87.9 | 115.5427 | 115.5009 | 0.0418 | 98.5 |
| | 0.0267 | | 111.8349 | 111.8025 | 0.0324 | |
| | 0.0344 | | 112.7301 | 112.7062 | 0.0239 | |
| -900 | 0.0238 | 90.6 | 112.40000 | 112.3686 | 0.0314 | 98.8 |
| | 0.0304 | | 115.7600 | 115.7406 | 0.0194 | |
| | 0.0209 | | 112.0700 | 112.0445 | 0.0255 | |
| -1000 | 0.0258 | 91.6 | 113.9766 | 113.9515 | 0.0251 | 98.9 |
| | 0.0201 | | 112.4814 | 112.4578 | 0.0236 | |
| | 0.0212 | | 112.9232 | 112.9023 | 0.0209 | |
| 未保护 | 0.2754 | 腐蚀速度 0.057mm/a | 115.2900 | 113.3285 | 1.9615 | 腐蚀速度 0.33mm/a |
| | 0.2589 | | 115.1200 | 112.8822 | 2.2378 | |
| | 0.2619 | | 115.4300 | 113.0238 | 2.4062 | |

0.2 cm。试片, 辅助阳极和参比电极分别用螺栓和塑料带固定于 $1 \times 6 \times 80$ cm 的塑料条板上, 并用导线连接于恒电位仪的相应接线柱上。塑料板条用螺栓固定于试验槽壁上。试验分三种状态进行。(1) 全动水状态: 试验自始至终, 马达一直运行, 试样一直处于 1.5 m/s 的流动海水冲刷下, 用来测定最大保护电流密度。试验周期为 14 d。(2) 静水状态: 在试验期间, 马达停止转动, 海水不搅拌, 完全处于静止状态, 用来测定最小保护电流密度。试验周期为 18 d。(3) 动静水交替: 每天 8:00 至下午 17:30 开动马达搅拌海水, 使处于动水状态。从下午 17:30 至次日早 8:00, 停止马达, 使海水处于静止状态, 用来测定中等保护电流密度。试验周期共 26 d。各种状态下试验周期的长短以保护电流达到基本稳定来确定。每种状态下, 试片分四组, 其中三组的保护电位分别控制在 -800 mV,

-900 mV, -1 000 mV (相对于 Ag/AgCl 参比电极, 下同), 一组为未保护的对照组。四组试样均匀分布于试验槽四周。每组平行试片三块。实验前试片表面光洁度经磨床加工至 $\nabla 6$, 然后, 除油脱脂, 热风吹干, 置于干燥器中。24 h 后用分析天平准确称取原始重

量。实验结束后, 照相, 酸洗除锈, 脱脂, 热风吹干, 置于干燥器中, 24 h 后用分析天平称重。保护试片均用 HDV-7 型恒电位仪控制保护电位, 在实验期间, 定期记录保护电流值。

2 结果与讨论

2.1 钢铁的腐蚀速度和保护度

在动水、静水、动静水交替的三种实验状态条件下, 试片在不同保护电位时的失重及保护度列于表 1, 由表 1 可以看出, 在三种试验条件下, 钢试片的自由腐蚀速度相差较大。动水条件下, 钢试片的腐蚀速度最大, 为 0.82 mm/a。静水条件下最小, 为 0.057 mm/a。动静水交替条件下腐蚀速度值居中, 为 0.33 mm/a。动水条件下腐蚀速度为静水条件下腐蚀速度的 14 倍多。这主要是由于海水流速大, 且夹

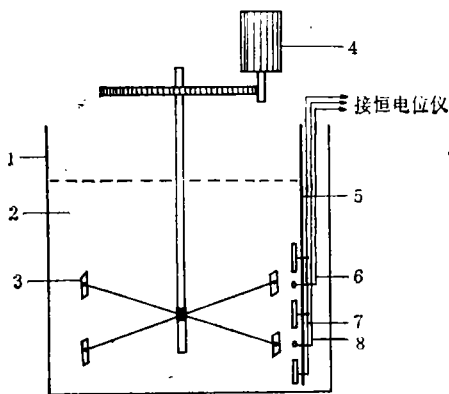


图 1 试验装置示意图

Fig. 1 Test device

- 1. 试验槽; 2. 海水(现场采集); 3. 搅拌器;
- 4. 马达; 5. 固定架; 6. 辅助阳极 7. 试片;
- 8. 参比电极。

杂有较多的泥沙悬浮体, 在试样表面形成很强的冲刷作用(见图版 1), 使试样表面锈层遭到破坏, 脱落, 露出新鲜的金属表面而进一步遭到腐蚀引起的。同时, 由于海水流速大, 使氧交换更易进行, 加速氧去极化的作用, 因而也加速腐蚀。这些结果说明除静水条件外埭岛海域的钢铁腐蚀速度均大于一般的海域的钢铁腐蚀速度 (0.1mm/a), 必须加强防腐工作。由表 1 还可看出, 在三种实验状态下和三种保护电位下试片的保护度大都在 90% 以上, 说明在埭岛地区, 阴极保护电位控制在 -800 至 -1000mV 之间都能达到理想的保护结果。在动水状态下, 三种保护电位下的保护度平均值为 99.1%, 在静水状态下平均保护度为 90%, 在动静水状态下的平均保护度为 98.7%。在静水状态下保护度小的原因是由试片的自由腐蚀速度小造成的。

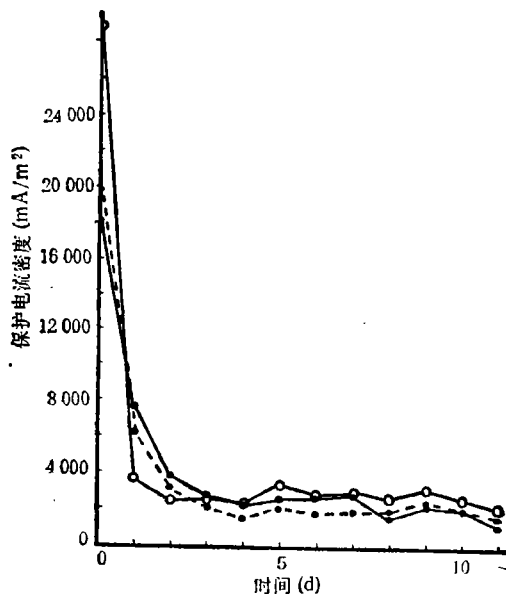


图 2 流动水 (1.5m/s) 条件下保护电流密度随时间的变化

Fig. 2 Change of protection current density with time in stir seawater (1.5m/s)

- 800mV; ●...●—900mV; ○—○—1 000mV.

保护度计算公式为 (自由腐蚀失重 - 保护后失重) / 自由腐蚀失重。由公式可知, 保护后失重相同时, 自由腐蚀失重越大则保护度越大, 反之则越低。三种条件下保护试样的失重 (同一电位下) 虽然有些差别 (静水条件下保护试样失重最低, 动水条件下最高), 但相差不大, 而自由腐蚀速度则相差很大, 所以计算的保护度有明显地差别。在设计阴极保护和计算设计寿命时, 必须注意到这一点, 不能单纯从保护度考虑, 就是说, 保护度大的, 钢铁保护后的实际腐蚀速度不一定小, 还必须同时考虑到具体工程海域的自由腐蚀速度及保护后钢铁的实际腐蚀速度。

2.2 保护电流密度 在流动水、静止水和动静水交替实验条件下, 不同保护电位时, 裸钢试样的保护电流密度随时间变化分别示于图 2, 3 和 4。5 天后的稳定电流密度值 (平均值) 列于表 2 中。其中动静水交替状态条件下, 是将动水周期和静水周期的保护电流密度

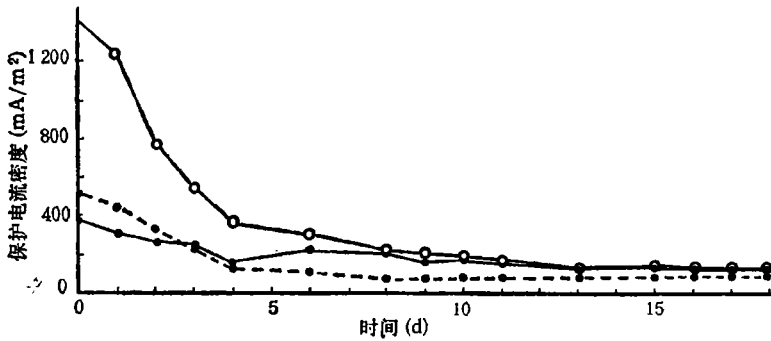


图 3 静止海水中裸钢保护电流密度随时间的变化

Fig. 3 Change of protection current density with time in stirless seawater

● —● —800mV; ●...● —900mV; ○—○ —1000mV.

分别取值进行计算。由图 2—图 4 和表 2 可以看出, 在本实验条件下, 水的流动速度对保护电流密度影响很大。在流动水状态下 (1.5 m/s) 的保护电流密度 (2 000—2 500 mA/m²) 为静止海水状态下的 20 倍以上, 这主要是流速大、氧的交换充分、去极化作用强, 同时水中含有较多的泥沙悬浮物, 对试样有较强的冲刷作用, 使钢铁表面不易生成石灰质膜等造成的。在动静水交替状态下, 在动水周期测定的保护电流密度值比全动水状态条件下测定值大大降低, 这主要是由于在静止周期钢铁表面生成的保护膜起到了一定的保护作用造成的。从图版 I 可以看出被保护试样表面都生成了一层石灰质膜, 只是厚度和质密度有所不同, 这是保护电流逐渐变小的主要原因 (图 2—图 4)。在埕岛地区对钢铁结构进行阴极保护时, 必须考虑到该海区最大流速持续的时间, 如果持续时间长, 能冲刷掉钢结构表面所生成的石灰质膜, 要想在各种情况下, 使钢结构都能得到保护, 必须按最大保护电流设计牺牲阳极的块数及大小或设计外加电流保护用恒电位仪的最大输出容量。如果海水流速持续时间不长, 多数时间海水比较平稳, 保护电流密度可按通常的规定设计, 在这种条件下, 钢铁表面的保护性石灰质膜会逐渐变厚和变质密, 使保护电流密度大大降低。

2.3 试样外观 在动水、静水二种状态下, 试验结束后试片的外观示于图版 I。动静水交替状态下的试片外观处于二者之间, 故略去。由图版 I 和表 1 可以看出, 在本实验所选

的 -800 mV 至 $-1\ 000\text{ mV}$ 的三种保护电位, 处在动水, 静水和动静水交替的三种状态下

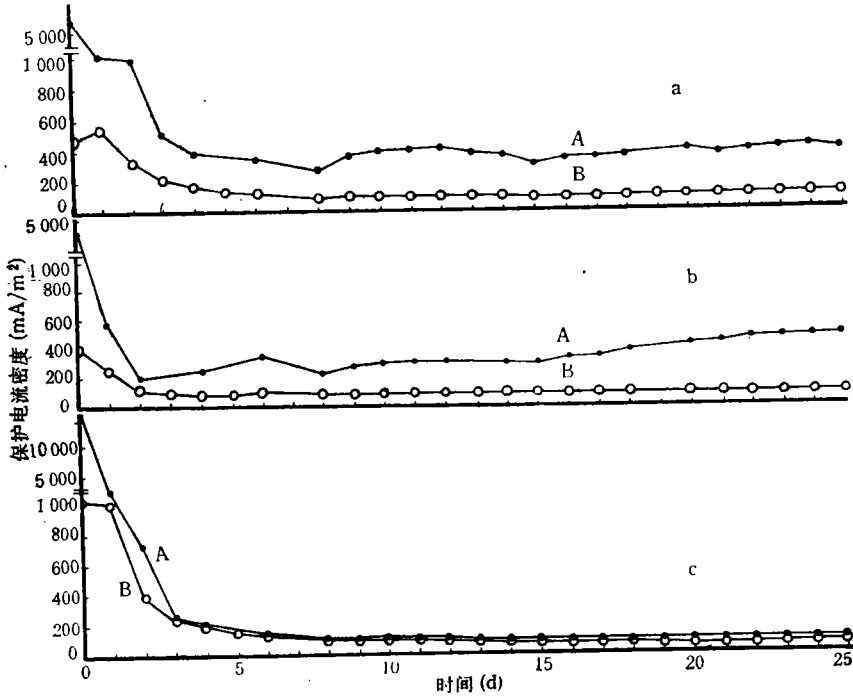


图 4 在动静水交替状态下, -800 mV (a), -900 mV (b), $-1\ 000\text{ mV}$ (c) 保护电位时, 保护电流密度随时间的变化

Fig. 4 Change of protection current density with time under stir-stirless alternate condition at -800 mV (a), -900 mV (b), $-1\ 000\text{ mV}$ (c)
 A. 动水时期测定的保护电流密度; B. 静水时期测定的保护电流密度。

表 2 不同状态、不同保护电位时的稳定保护电流密度

Tab. 2 Stable protection current densities under different condition and potentials

| 实验条件 | 保护电位 (mV, vs. Ag/AgCl) | 稳定的保护电流密度 (mA/m²) | 最大冲击保护电流密度 (mA/m²) |
|-------|------------------------|-------------------|--------------------|
| 动水 | -800 | 2 000 | 18 333 |
| | -900 | 2 000 | 20 833 |
| | -1 000 | 2 500 | 29 167 |
| 静水 | -800 | 120 | 375 |
| | -900 | 85 | 517 |
| | -1 000 | 120 | 1 417 |
| 动静水交替 | -800 | (动水周期) | 400 |
| | -800 | (静水周期) | 100 |
| | -900 | (动水周期) | 400 |
| | -900 | (静水周期) | 80 |
| | -1 000 | (动水周期) | 90 |
| | -1 000 | (静水周期) | 70 |

的试验钢片都能得到很好的保护。从图版 I 的照片中,还可看到在动水状态下,未保护试样的表面除有一般腐蚀的特征外,还有冲刷腐蚀的水流条纹。而在保护试片上则几乎见不到水流冲刷状腐蚀,这说明阴极保护对于抑止含泥沙海水引起的冲刷腐蚀也是很有效的。

3 结语

3.1 用埕岛海区现场含泥沙的海水,在模拟不同流速的实验中,钢试片的腐蚀速度:在动水(1.5m/s)状态下为 0.82 mm/a;在动静水交替状态下为 0.33 mm/a;在静水状态下为 0.057 mm/a。而一般海水中钢铁腐蚀为 0.1 mm/a 左右。可见在动水及动静水交替状态下,钢试片的腐蚀速度均大于一般海水中的腐蚀速度,只有静止海水状态下钢试片腐蚀速度小于一般海水中钢铁腐蚀速度。

3.2 在保护电位位于 -800 mV 至 $-1\ 000\text{ mV}(\text{Ag}/\text{AgCl})$ 之间时,均能达到较好的保护效果,保护度几乎都在 90% 以上。

3.3 本实验条件下,海水流速为 1.5 m/s 时保护电流密度为 $2\ 000\text{—}2\ 500\text{ mA}/\text{m}^2$;在静水状态下为 $85\text{—}120\text{ mA}/\text{m}^2$;动静水交替的条件下保护电流密度处于二者之间,为 $70\text{—}400\text{ mA}/\text{m}^2$ 。

3.4 在石油开发工程建设中,必须根据现场测得的实际流速及其持续时间,选择合适的保护电流密度,以便合理设计牺牲阳极用量或外加电流保护时的恒电仪的容量。如果按一般规范设计,可能会造成保护不足现象。

参 考 文 献

- 交通部一航局科研所、中国科学院海洋所,1979,黄岛钢桩码头外加电流阴极保护,金属腐蚀与防护,1979(3): 57—61。
- 张经磊、孙可良等,1987,遥测浮标牺牲阳极保护,海洋与湖沼,18(6): 590—595。
- 张经磊、孙可良、郭公玉等,1988,钢制浮筏牺牲阳极保护,海洋与湖沼,19(5): 457—462。
- 侯保荣 1978,海洋钢铁设施的腐蚀与防护,金属腐蚀与防护,1978(1): 49—58。
- Dismuk, T. D., Coburu, S. K., Mirsch, C. M., 1981, Handbook of Corrosion Protection for Steel Pipeline Structures in Marine Environments, ed. by Thomas D. et al., American Iron and Steel Institute (Washington, D. C), pp. 68—96。
- Laque, F. L., 1975, Marine Corrosion, ed. by Foley, R. T. et al., A Wiley-Interscience Publication (New York, London, Sydney, Toronto), pp. 201—214。

STUDIES ON CATHODIC PROTECTION PARAMETER IN CHENGDAO SEA

Zhang Jinglei, Ma Shide, Hou Baorong

(*Institute of Oceanology, Academia Sinica, Qingdao 266071*)

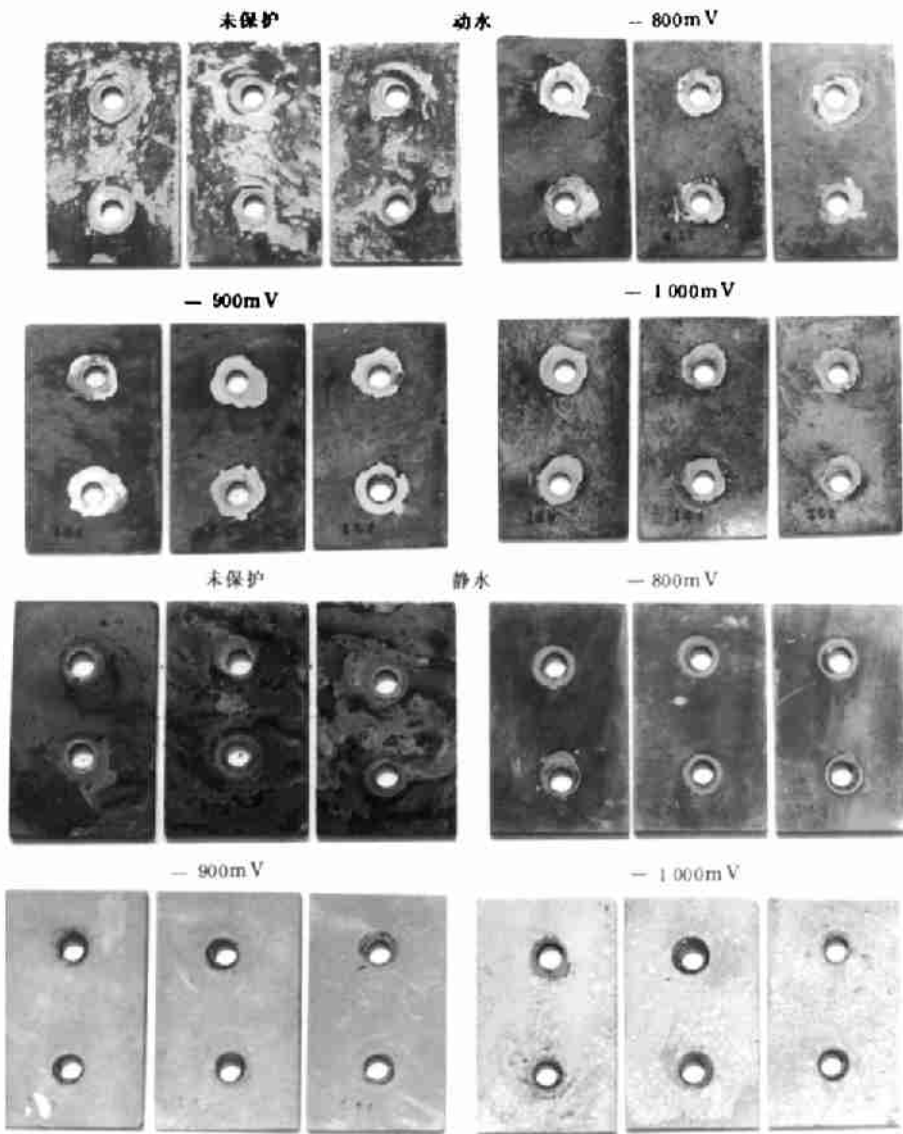
Han Jingyu, Liu Xibin, Wang Chunsheng

(*Shengli Design Institute, CNPC, Dongying 257026*)

ABSTRACT

The Chengdao Sea zone located near the Huanghe River Mouth is characterized by high current velocity (max. 1.5m/s) and high silt content (max. 0.93kg/m³ in the surfacial water, 1.24kg/m³ in the bottom water). The cathodic protection design parameter under these conditions may be different from that used in common practice. To design a cathodic protection system for marine oil platform, wharf steel pile, steel pipeline etc. in this sea zone, the cathodic protection current density was studied under stir, stirless, and alternate stir-stirless conditions and three potentials; -800, -900, -1 000mV (Ag/AgCl) in laboratory with fresh silt seawater taken from the sea zone. The results show that the protection rates are all over 90% under the above three conditions and potentials, good enough for anti-corrosion. In different condition, the protection current densities varied considerably, being 2000—2500mA/m², 85—120mA/m², and 70—400mA/m² under stir, stirless, and alternate stir-stirless conditions when potential were between -800 and -1 000mV.

Key words Cathodic protection Protection parameter Silt seawater



图版 I 在不同状态，不同电位下试验后试样表面状态

Plate I Appearance of samples after test under stir-stainless alternate condition and different protection potential