

油 罐 腐 蚀 及 防 腐

倪 怀 英

(泸州天然气研究所)

无论是储存原油和其他油品，都存在油罐腐蚀问题。现将油罐内腐蚀部位、原因和防腐措施作一介绍。

一、罐内腐蚀的部位和情况

金属油罐内部腐蚀的部位和程度取决于所盛油品的性质。通常有罐顶部（罐顶和罐身上层罐圈内表面）的气体腐蚀；与罐底水（盐）层相接触的罐底（罐底和罐身下层罐圈内表面）腐蚀；与液体产品相接触的罐壁内表面腐蚀。

1. 罐壁腐蚀

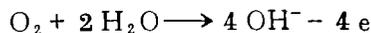
常见于储存溶剂油和汽油的储罐中。其腐蚀速率一般在 0.005~0.2毫米/年〔1〕，受腐蚀表面常覆盖着一层薄锈。

罐壁腐蚀主要是由于罐壁上的水和储存油中溶解氧浓度分布不同而造成的。在紧靠烃液相限下面的液层中，溶解氧浓度高，而离气液界面较远一点的液层中氧浓度要低得多，从而形成氧浓差电池。紧靠气液界面处的罐壁为阴极，接触缺氧区油品的罐壁成为阳极。在电化学作用下金属将受到腐蚀溶解（见图 1），其腐蚀反应如下〔2〕：

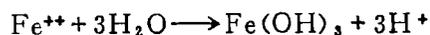
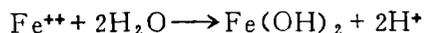
阳极反映：



阴极反映：



二级反映：



油罐的呼吸作用使湿气进入罐内，不断补充腐蚀性水分和氧气，促进了液面附近的腐蚀。

罐壁腐蚀因为油罐建址的不同，罐的类型、所装石油品种及装罐次数等因素的不同而有很大的差异。

氧在溶剂油和汽油中的溶解度高，而且

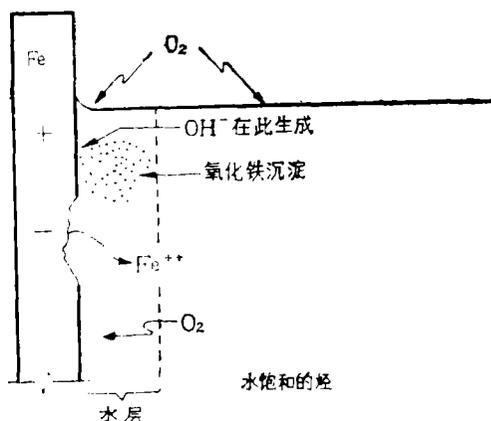


图 1 罐壁腐蚀机理〔2〕

这类油品对罐壁上的保护性油膜溶解度又大,因而储存这类油品的油罐罐壁腐蚀较为明显。在煤油和重油(包括原油)中,氧溶解度相当低(见表1),而且钢面通常覆盖一薄层氧化铁或储存液油膜,所以储存这类油品的油罐罐壁腐蚀一般很小。

在沿海地区,空气中水分和盐的含量都较高。油罐呼吸时,潮湿空气进入油罐,氯化物和硫酸盐聚集在冷凝水中,罐壁腐蚀显然加剧。在同一地区,对给定的油品来说,密封良好的浮顶罐通过罐呼吸进入罐内的空气较固定顶盖油罐要少,所以罐壁腐蚀亦较之为轻。

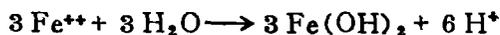
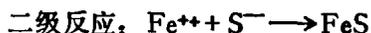
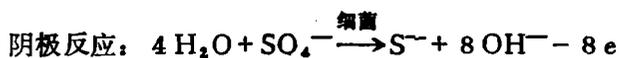
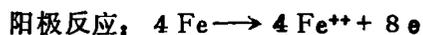
油罐装卸油品的次数和速度对罐壁腐蚀也有明显影响。如果装卸频繁,速度又快,液面升降剧烈,油罐呼吸也随之加剧,而油罐内壁不断交替地暴露在油品和空气之中,干湿条件不断循环,这就使得罐壁腐蚀愈加严重。

2. 罐底部的腐蚀

储油罐的下层罐圈和罐底直接与油罐水(盐)层相接触,也是遭受腐蚀的危险部位。油罐底部的腐蚀速率一般为0.2~0.3毫米/年^[3]。罐底水通常含有矿物质,侵蚀性的酸、盐和溶解的H₂S、CO₂等气体以及硫酸盐还原菌。这些酸、盐和气体能够产生局部电解过程,与之接触的金属势必遭到其强烈腐蚀。

在汽油和其他轻质油储罐中,一般不存在酸性杂质(如H₂S、CO₂),因而无酸腐蚀。不过由于氧在轻油中的溶解度很高,一部分溶解氧可以进入罐底水中,所以在罐底仍然存在较小的(0.025~0.05毫米/年)均匀腐蚀。

在储存煤油和较重的油品(包括原油)时,罐底水中含有厌氧菌(即硫酸盐还原菌)、有机物和硫酸盐以及H₂S、CO₂,而且由于氧在这些油品中的溶解度低,罐底水经常处于缺氧状态。硫酸盐和有机物的存在有利于硫酸盐还原菌的生长,因而这些重油储罐罐底内面腐蚀是以酸腐蚀和硫酸盐还原菌引起的坑蚀两种形式存在的。硫酸盐还原菌引起的坑蚀机理如下:



H₂S或其他酸性成分如CO₂引起的一般腐蚀或靠近焊缝处的局部腐蚀可能是相当严重的。沉淀的存在会加剧腐蚀并使腐蚀局部化。

3. 气相区腐蚀

罐顶和罐身上层罐圈内表面的腐蚀是储罐内遇到的另一种腐蚀形式。这类腐蚀主要出现在酸性原油罐及含有游离H₂S的油品罐中。当储罐呼吸时,潮湿空气进入罐内,在金属构件上凝缩成一层水膜,并且同空气、油品中的H₂S一起构成了电化腐蚀的条件。

在罐顶气相区不存在空气和H₂S时,罐顶和罐身上层罐圈内表面的腐蚀可以忽略。但当

氧在原油和一些油品中的溶解度⁽²⁾表1

氧分压 (毫米汞柱)	氧溶解度(ppm)			
	戊烷 (24.5°C)	煤油 (18.3°C)	粗柴油 (24.5°C)	润滑油 (24.5°C)
100	76	20.9	20	15
400	304	83.7	81	60
760	576	159	154	114

气相中同时存在 H_2S 和空气时, 腐蚀相当明显(见图2), 而且当气相区的空气中含有0.5~40% H_2S 时, 腐蚀性特别强。据资料报道〔2〕, 酸性原油罐罐顶腐蚀率一般是0.5~3毫米/年, 使用寿命为2~12年。

罐结构的类型对罐顶下面的气相区腐蚀有明显的影晌。一般浮顶罐罐顶遭到的腐蚀较固定顶盖储罐低得多。这是由于浮顶油罐的罐顶是浮在油罐的油品上, 限制了蒸发空间的缘故。

二、油罐防腐蚀方法

为解决罐内腐蚀问题, 人们曾采用过许多方法。目前采用的主要有以下几种。

1. 除去腐蚀性成分

从以上讨论可以看出, 水和氧是引起油罐内腐蚀的主要因素。如果能够除去水和氧, 就可以大大减轻罐内腐蚀。然而水是难于排除的。只有氧可以通过使用压力罐、惰性气体覆盖、保持浮顶罐顶密封等办法尽量减少。

2. 用铝代替钢板做罐顶和某些顶盖支承件, 以减轻气相腐蚀。

3. 防腐蚀涂料

采用防腐涂料保护油罐有着悠久的历史, 涂料或衬里一直成功地用于常压储罐内防腐。目前有许多可供油罐防腐用的定型产品, 大致类型见表2。

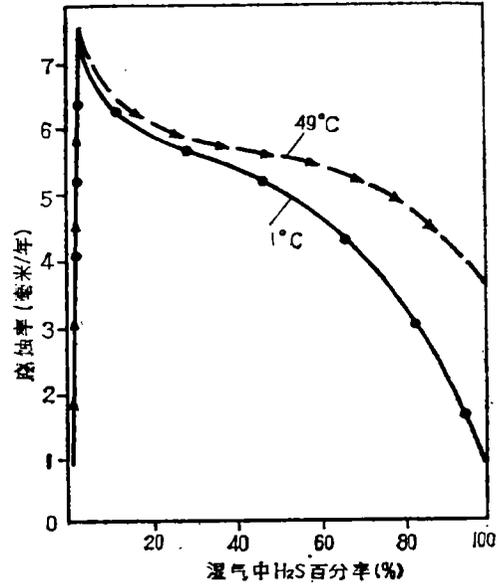


图2 含 H_2S 湿气中钢的腐蚀速率〔2〕

油罐防腐蚀涂料类别及特征〔1〕

表2

防腐涂料	长效防腐涂料	鳞片衬里	衬里
油性防锈漆 油改性合成树脂防锈漆 合成树脂防锈漆	溶剂型涂料(环氧 聚氨酯、乙烯树脂)	环氧树脂系鳞片衬里	FRP 衬里 •
	高固体份溶剂型涂料(焦油环氧、高固体份环氧等)	不饱和聚酯系鳞片衬里	薄片状衬里
	水性防锈涂料(无机富锌涂料等)	乙烯脂类如环氧丙烯酸脂鳞片衬里	树脂灰泥衬里

• 即玻璃纤维增强的衬里。

长效防腐涂料具有优异的防腐性能。在条件苛刻的情况下, 用它涂装石油罐能确保十年毋须改装维护。所以尽管使用长效防腐涂料初期涂装费用高, 但总的经济效果是较好的。通常采用的有焦油环氧树脂、环氧树脂、富锌涂料等。

鳞片衬里是用鳞片状微细玻璃碎片进行增强的一类长效防腐涂料。这类涂料中约含有20~40%的微细玻璃片。在使用时,涂层厚度一般在0.5~2.0毫米之间。鳞片衬里与其它防腐涂料的效果比较见表3。

涂漆钢柱的腐蚀〔4〕

表3

涂料分类	平均 腐蚀速度	各部分的平均腐蚀速度 (微米/年)			
		埋地部分 0~460厘米*	浸蚀部分 460~640厘米*	水浸部分 460~880厘米*	大气暴露部分 880~1070厘米*
聚酯型鳞片衬里	<2.54	<2.54	<2.54	<2.54	<2.54
酚系树脂	3.56	2.79	2.79	3.81	5.33
焦油环氧系(1)	13.5	4.32	5.33	6.86	53.3
焦油环氧系(2)	14.0	3.30	1.78	1.78	68.6
焦油环氧系(3)	20.3	6.86	18.3	11.7	73.3
氯化聚乙烯	61.0	20.6	124	91.4	88.9
无涂料保护	124	22.9	226	170	267
无涂料保护	236	45.7	246	201	310

*至钢柱底部的距离。

鳞片衬里具有以下优良特性:

- (1) 在强腐蚀环境中可长期使用。如在70℃的海水中可使用十年以上;
- (2) 耐冲击性能良好;
- (3) 有优良的耐候性;
- (4) 施工方便,可用滚压、压缩空气或高压无空气喷涂进行涂装,速度快、工期短;
- (5) 不含有溶剂,层间附着力强,一次涂料即可形成厚层涂膜,节省人力、物力,降低成本;
- (6) 容易修补。

目前,这种涂料的应用除石油储罐外,已开始用于其它各个工业领域。

4. 缓蚀剂保护

油罐用缓蚀剂分三个系统〔2, 5〕。

(1) 水溶性缓蚀剂 用以防止由罐底水引起的腐蚀。一般使用无机系缓蚀剂,如亚硝酸钠。另外,亚硝酸钠和硼酸钠的混合物(亚硝酸钠:硼酸钠=7:3)具有杀菌和抑制腐蚀的双重作用。罐底水中加入2%粉剂的这种混合物,能够完全抑制罐底腐蚀〔6〕。

(2) 油溶性有机缓蚀剂 用以防止与油层接触的罐壁的腐蚀。通常使用胺类、咪唑啉类等。

(3) 挥发性缓蚀剂 用以防止罐上部与空气接触的的金属部位发生的腐蚀。无水氨、碳酸铵和环己胺氮化物是典型的挥发性防腐剂。Gardner、Clothier和Coryell的报告指出〔7〕,含H₂S原油罐气相空间注氨,可得到99%的保护效果。但氨法费用较高,容积为55000桶的含硫原油罐,若每天注入5.4公斤氨,一年费用就需372美元。如果腐蚀问题很严重,采用这种方法可能还是合适的。

(下转40页)

运行安全,设计工作者在设计中要注意收集有关河段的地形图、航测照片、河道演变历史、水文和地质资料等,用水文学、水力学、地质学和河流学的知识,对上述资料进行仔细地分析研究和进行实地查勘,从而确定适当的穿越位置和管道在河床中的埋深,并推荐切实可行的施工方案。

(注:本文所用插图均取自参考文献〔7〕)

参 考 文 献

- 〔1〕 Hugh W. O'Donnell, Considerations for Pipeline Crossings of Rivers, *Transportation Engineering Journal of ASCE*, Vol.104, № TE 4, 1978, July
- 〔2〕 黄河水利委员会刊印,《黄河流域水文特征值统计》第八册,1919~1970
- 〔3〕 麦乔威、赵业安、潘贤弟,黄河下游河床演变与河道治理的研究综述,1981, 10
- 〔4〕 Lloyd W. Miller, Critique on Design of pipeline Crossings, *Transportation Engineering Journal of ASCE*, Vol. 104, № TE 4, 1978, July
- 〔5〕 Donald Steven Graham, Pipeline River Crossings: A Design Method, *Transportation Engineering Journal of ASCE*, Vol. 106, № TE 2, 1980, March
- 〔6〕 Darid R. Townsend and Donald W. Farley, Design Criteria For Submarine Pipeline Crossings, *Journal of the Hydraulics Division of ASCE*, Vol. 99, №HY10, 1973, Oct
- 〔7〕 武汉水电学院,《河流动水学》,1962

(上接33页)

三

油罐内腐蚀问题比较复杂,在决定防腐措施之前,应考虑油罐内腐蚀的各种因素,收集油品腐蚀性资料,使之更为合理。

参 考 文 献

- 〔1〕 城子立夫,石油タンク
- 〔2〕 Z.A.Foroulis, Causes, mechanisms and prevention of internal corrosion in storage tanks for crude oil and distillates, 《ANTI-CORROSION》, 1981, Vol. 28, №9, P4
- 〔3〕 亀井浅道,石油タンクの腐蝕の傾向と問題点,《シカル エンジニヤリソグ》,1980年,Vol. 25, №3, P9
- 〔4〕 小杉几孝,石油タンク底板内面の新レハ防食工法《石油と石油化学》,1981年,Vol. 25, №4, P70.
- 〔5〕 铃木隆,腐蚀抑制剂,《材料》1974年,Vol. 23 № 254, P16
- 〔6〕 L. Schon and P. Atterby, Microbial corrosion hazard in fuel storage tanks in the Presence of corrosion iahibitors, 《Brit. corr. l.》, 1973, Vol. 8, № 1, P38
- 〔7〕 C. C. Nathan, Inhibition of Tanks and Other Structures Handing Crude Petroleum, 《Corrosio inhibitor》, 1973, P98