

碳酸盐沉积层对岩洞金属油罐 表面的保护

张赞军 焦光伟 董明荣

解放军后勤工程学院(四川省重庆市)

主题词 * [洞库] 沉积岩 * 碳酸钙 * 防腐 涂层保护 拱顶油罐 环境保护
[自然环境工程] [岩溶学]

在占我国国土面积约1/10的碳酸盐地区,有许多自然形成的岩溶洞(下称洞)。人们常把这些洞作为储存油品的场所,即人们常说的洞库。这种类型的油库在我国南方地区有数十座。由于条件的限制,洞顶和洞壁无法被覆,使得洞内非常潮湿,相对湿度高达99%,不少储油罐罐顶上方常年累月滴水甚至流水。长期处在这种环境下的金属油罐的外壁有大面积的严重腐蚀痕迹。然而,奇怪的是:油罐顶部滴水处和水流经过的地方总会留下一层(1~40mm厚)粘附牢固的浅色沉积物(碳酸盐沉积物,下称沉积层),随着滴水量或流水量的加大和时间的加长而越积越厚。据凭祥油库现场考察,当铲除掉某油罐罐顶外厚厚的沉积层后发现:罐顶外壁无任何腐蚀迹象。说明沉积物对所接触的金属表面有良好的保护作用。据此,笔者从理论的角度探索这一沉积层对所接触的金属表面的防护机理,旨在搞清规律,利用自然。

1 沉积层的自然形成过程

这里所说的沉积层在《岩溶学》中称之为化学沉积。由于它是水滴下时形成的层状

结构,故又称为石灰华层或钙板。这种沉积层是含有较高浓度的碳酸氢钙水溶液下滴时或流淌时,溶液中的二氧化碳蒸发散失,碳酸钙析出并结晶沉积的产物。它的形成是通过如图1的溶蚀和沉积两个阶段来完成的。



图1 溶蚀和沉积阶段示意图

1.1 溶蚀阶段

碳酸盐岩是一种可溶性的岩石,它的溶蚀是一个影响因素众多、复杂多变的过程,概括为:大气降雨或地表水吸收一部分空气中的二氧化碳,形成具有微弱侵蚀能力的水。这部分水进入土壤层后进一步吸收土壤中的二氧化碳(这里的二氧化碳是土壤层里亿万微生物制造的,其含量较大气圈中二氧化碳的含量高十至几十倍),形成具有一定侵蚀能力的水溶液,通过孔隙、裂缝进入可溶性岩石层中,使其岩石溶蚀。最后形成含有多离子相对稳定的饱和水溶液,即岩溶水。其化学反应为:

碳酸离解 $\text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$

碳酸盐的溶解 $\text{Ca}(\text{Mg})\text{CO}_3$
 $\rightleftharpoons \text{Ca}^{++}(\text{Mg}^{++}) + \text{CO}_3^{--}$

总化学反应为:

$\text{Ca}(\text{Mg})\text{CO}_3 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{CO}_2$
 $\rightleftharpoons \text{Ca}^{++} + \text{Mg}^{++} + 4\text{HCO}_3^-$

整个过程处于一个动态平衡状态。由于碳酸盐岩的溶解, CO_3^{--} 与 H^+ 相结合, 从而必须有更多的碳酸盐溶解来维持这个平衡关系, 碳酸盐岩的不断溶蚀, 溶蚀性水不断吸收岩石中的可溶性离子, 最后形成岩溶水。

由溶蚀而形成的岩溶水, 是一种含有多种离子的饱和水溶液, 它的化学成份与天然水、地表水以及可溶性碳酸盐岩的类型、成份等因素有关。岩溶水中所含离子目前已发现有几十种, 其中最主要的有 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{++} 、 Mg^{++} 和 Cl^- 、 SO_4^{--} 、 HCO_3^- 。各种离子的含量及化学性质各地都不尽相同, 但从化验分析中可发现, 岩溶水中 Ca^{++} 和 HCO_3^- 离子的含量最高, 其数值随季节变化而变化; 岩溶水呈弱碱性, PH值在7.4~8.6之间。下表给出了桂林某些溶洞的沉积层(钙板)的化学成分。

桂林某些溶洞钙板化学成份统计表

洞穴名称	岳山 老爷洞	省春岩 南支洞	丫古村 硝岩	西二塘 白骨洞
SiO_2	1.51	2.48	1.35	2.83
Fe_2O_3	0.31	0.43	0.44	0.15
Al_2O_3	0.64	1.10	0.87	1.21
MnO	0.004	0.032	0.003	0.000
CaO	53.91	52.90	53.72	34.06
MgO	0.14	0.14	0.52	0.86
K_2O	0.028	0.126	0.073	0.070
Mn_2O	0.022	0.018	0.014	0.130
P_2O_3	0.21	0.08	0.06	0.27
NO_3^-			0.230	0.012
H_2O^+	1.36	1.76	1.17	4.81
烧失量	43.17	42.84	43.37	31.98
总 合	101.304	101.906	101.100	96.402

1.2 沉积阶段

以含 Ca^{++} 、 HCO_3^- 离子为主体的岩溶水, 在地下封闭的水系当中是相对稳定且饱和的。一旦这种相对饱和的水溶液流出封闭系统, 便会因环境条件的变化, 动态平衡受到破坏, 溶液中的 CO_2 蒸发散失, 就会发生 CaCO_3 结晶沉积, 形成石灰华沉积, 即碳酸盐沉积层, 其沉积反应过程为溶蚀反应的逆反应过程。

2 沉积层的防腐蚀机理

究竟为什么在相对湿度高达99%的潮湿环境中, 覆盖有碳酸盐沉积层的金属油罐外表面丝毫没有发现锈蚀痕迹, 而无沉积层形成(覆盖)的油罐壁板外表面却腐蚀得十分严重呢? 就其原理, 主要有以下三方面。

2.1 隔离作用

沉积层将金属基体与腐蚀介质相互隔离, 一方面能有效地阻止腐蚀性介质对金属油罐的化学腐蚀, 另一方面也可以有效地抑制电子的流动, 使阳极区的金属不能变成离子进入介质, 阴极区的金属电子不能被吸收, 从而破坏了电化学腐蚀的条件, 致使电化学腐蚀过程中断。这种沉积层的隔离效果是一般涂料无法比拟的。在显微镜下观察: 碳酸盐沉积层是一种层状结构, 层与层之间的间隙较大, 但单层的致密度却相当高。这种多层的碳酸钙层体就会有更高的致密度, 从而有效地隔离腐蚀介质的侵入, 达到良好的保护效果。

2.2 附加电阻作用

根据电化学腐蚀原理, 腐蚀速度与金属的腐蚀量成正比, 与时间和腐蚀界面的面积成反比, 而金属的腐蚀量又取决于腐蚀电池的电流强度。当油罐外壁上覆盖一层碳酸盐沉积物时, 不仅能极大地延缓介质与金属的接触时间, 降低腐蚀速度, 更重要的是: 沉积层相当于在腐蚀电流回路上串入一高电阻, 抑制了电流强度, 降低了腐蚀速度。据实际

测试,厚度为2 mm的碳酸盐沉积层表面电阻和体积电阻可达到 $1 \times 10^7 \Omega$ 以上。

2.3 高PH值钝化作用

具有碱性性质的岩溶水,在下滴时所形成的沉积层,除了起到隔离和附加电阻作用以外,还有一个更重要的作用是:沉积层与金属表面之间形成一个高PH值钝化区(PH值理论上可达到13以上),此钝化区可以将透过沉积层的腐蚀性介质碱性化。换句话说,即使腐蚀性介质透过了沉积层,也不会使金属表面产生腐蚀锈垢。工程上,用水泥砂浆作输水管道的内壁防腐层后,可使防腐寿命达50a之久;预埋在混凝土中的钢铁配件几乎不被腐蚀,也说明了这个道理。

另外有关文献报道,钙质覆盖层还能有效地提高金属的抗疲劳性能,使金属表面得以强化,抑制疲劳裂纹的扩散,阻止应力腐蚀、疲劳腐蚀和缝隙腐蚀等。

综上所述,碳酸盐沉积层覆盖在金属油罐外壁上不但无害,而且还能很好地保护金属表面,其保护效果是一般涂料无法达到的。特别是在腐蚀环境恶劣的潮湿空间,更能显示其优越性,碳酸盐沉积层用于防腐,不仅防腐效果好,而且环境污染小,金属表面处理要求低、经济、节约等。因此,大力开发类似于这种沉积层防护效果的防腐技术,具有十分重要的意义。

3 岩洞金属油罐外壁人为形成碳酸盐保护层方法的探讨

3.1 可行性分析

根据笔者对碳酸盐沉积层自然形成过程的研究,认为可以通过人为的办法,利用岩洞的自然条件,在岩洞金属油罐外表面上形成具有良好保护效果的碳酸盐沉积层。其依据是:

1. 岩洞山体具有丰富的水资源。据有关资料报道,南方岩溶地区一般钻孔漏水量为 $10 \sim 20 \text{L/s}$,最大时可达 $30 \sim 40 \text{L/s}$,即

使取水利用,也不会影响和破坏山体水系的循环和平衡。

2. 岩溶水的化学性质和洞内的温度、湿度、压力、空气稳定程度等符合碳酸盐结晶沉积条件。笔者现场考察的情况和采集的样品足以说明,沉积层是在一定的时间内形成的。

3.2 沉积层形成方案

本方案的主导思想是:创造条件、模拟自然。具体作法有以下几条。

3.2.1 钻孔储水

在岩洞的顶或壁处钻孔引水,并将各孔引出的水通过管道汇集至密闭的储水池内。储水池上部应设置结晶核生长剂供料口。

3.2.2 均匀喷水

将储水池内的水引至各油罐罐顶,在每个油罐的罐顶上设置一旋转喷射装置,该装置负责把岩溶水均匀地喷淋在罐顶上,使之从罐顶经罐壁流至罐底形成一均匀的水膜。

3.2.3 汇集排水

将各油罐的基础加固,使沿罐周流淌的水汇集并排出洞外。

整个系统在喷射装置之前处于密闭状态。沉积层人为形成方案详见图2。

3.3 实施过程中应注意的问题

1. 控制沉积层的厚度在 $0.5 \sim 1 \text{mm}$ 左右。厚度过大的沉积层与罐壁粘接强度和自身的延伸性变差,在季节发生变化即洞内湿度大幅度变化时,易龟裂。据现场考察,厚度在 1mm 以下时,沉积层四季不龟裂。

2. 结晶沉积以岩溶水流淌形式为最佳。这就要求喷射距离愈近愈好。因为流淌结晶沉积与下滴结晶沉积相比,前者比后者具有更好的致密度和粘接性。

3. 采用理化方法增加沉积速率。岩溶水自然结晶沉积速度是很慢的,故必须采用一些物理、化学方法提高沉积速率,如加结晶核生长剂等。

综上所述, 利用岩洞的自然条件在油罐外壁上人为形成碳酸盐保护层的方案是可行的, 它具有设备简单、投资少、见效快等优点。

如果能在我国南方岩溶地区沉积效果较强的自然岩洞油库油罐中使用, 其经济价值是相当可观的。

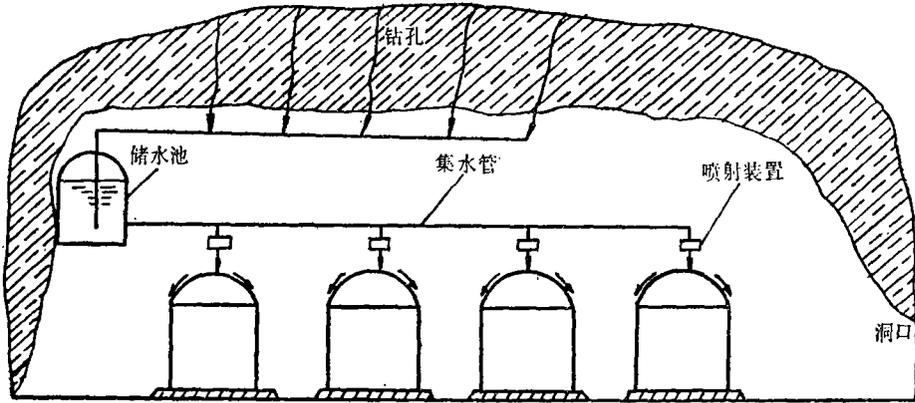


图2 沉积层人为形成方案示意图

4 结论

碳酸盐沉积层对岩洞金属油罐具有良好的保护效果已既成事实。笔者在此也首次研究解释了它的天然防护机理。故建议, 油罐上覆盖有碳酸盐沉积层的岩洞油罐, 应注意很好地保护这一沉积层。如果能通过人为的办法在大型金属设备上形成碳酸盐保护层, 那么它将会具有投资少、寿命长、施工方便等优点; 如果能把这项技术应用到环境工程中, 模拟大自然的奇观, 美化生活环境, 那么也将是很有意义的。我们相信, 大自然的这一杰作一定能够随着时间的推移, 科学技术的发展, 造福于人类。

参考文献

- [1] S.L. Wolfson and W.H. Hartt. Corrosion, 1981, 37(2): 70~76
- [2] O.E. Gachelet. Material, Perform, 1980, 18(5): 49~51
- [3] 马秀让. 地下混凝土钢衬里油罐钢板外表面的防腐. 油气储运, 1983, 2(1): 28~29
- [4] 袁道先, 蔡桂鸿. 岩溶环境学. 重庆: 重庆出版社, 1988

- [5] 李 昇. 钙质复盖层对海洋工程结构保护. 无机盐工业, 1988, (1)

(收稿日期: 1991-12-29)

会 讯

1992年2月25~28日, 石油工业标准化技术委员会(下称标委会)在西安石油勘探仪器总厂召开二届二次会议。中国石油天然气总公司李虞庚同志(标委会主任)、中国海洋石油总公司张振国同志(标委会副主任)出席并主持会议。参加单位有能源部总工办、总公司有关局及所属的局、厂、院校。参加会议的代表有秦同洛、史久光、江士昂等专家、权威人士共58人。与会代表就以下内容进行了认真的研究和讨论: ①二届一次会议以来的工作总结; ②石油天然气行业标准的清理整顿结果; ③石油工业采用国际标准和国外先进标准的工作计划; ④加快标准的制定, 提高标准的水平及贯彻实施标准的措施; ⑤调整和补充部分委员并完善组织机构的决定。会上还向标委会的顾问颁发了聘书。

本刊通讯员 朱美琪