

油温对海底输油管线阴极保护的影响

彭泽煊, 任厚珉

(中海石油(中国)有限公司 湛江分公司, 广东 湛江 524057)

摘要: **目的** 研究油温对海底输油管道阴极保护的影响。**方法** 通过模拟海水实验,参照 GB/T 17848—1999 实验方法,分析铁电极、铝电极和偶合电极在不同油温下的腐蚀电位和偶合电流的变化规律,测试 25 ℃ 和 75 ℃ 海水中牺牲阳极的工作电位,并计算阳极的电流效率,观察阳极的腐蚀形貌。**结果** 在 25 ~ 75 ℃ 范围内,铝电极随着温度升高自腐蚀电位负正移,铁电极随着温度升高自腐蚀电位负移。偶合电位正移,偶合电流显著增大。**结论** 与 25 ℃ 相比,牺牲阳极在 75 ℃ 海水中,保护电位下降,阴极保护效果降低。

关键词: 偶合电极; 保护电位; 偶合电流; 牺牲阳极

中图分类号: TG174.41 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2015)01-0136-05

Effect of Oil Temperature on the Cathodic Protection of Submarine Oil Pipeline

PENG Ze-xuan, REN Hou-min

(China National Offshore Oil Corporation China Limited Zhanjiang, Zhanjiang 524057, China)

ABSTRACT: **Objective** To study the effects of the oil temperature on cathodic protection devices of submarine oil pipeline. **Methods** Referring to the testing standard GB/T 17848—1999, the changing rules of corrosion potential and coupled current of the iron electrode, aluminum electrode and coupling electrode at different oil temperatures were analyzed through simulated seawater experiment. The working potentials of sacrificial anode at 25 ℃ and 75 ℃ were tested, and the current efficiency of anode was calculated. The corrosion morphology of anode was observed. **Results** In the range of 25 ℃ to 75 ℃, the corrosion potential of aluminum electrode increased, the corrosion potential of iron electrode decreased, the coupled potential shifted to positive value and the coupled current significantly increased with increasing temperature. **Conclusion** The protection potential and protection current efficiency of sacrificial anode decreased in 75 ℃ seawater when compared to those at 25 ℃.

KEY WORDS: coupling electrode; protection potential; coupling current; sacrificial anode

为了防止海水对海底输油钢管的腐蚀,通常实施阴极保护,牺牲阳极的阴极保护是常采用的方法^[1]。从海底采出的石油温度较高,传输过程中由于海水的

冷却等作用,温度逐步降低。例如南海某采油平台,海底输油管道的入口处油温约 75 ℃,经过海底约 30 km 的传输,出口油温约 25 ℃。由于海水温度升高会

收稿日期: 2014-09-08; 修订日期: 2014-11-17

Received: 2014-09-08; Revised: 2014-11-17

作者简介: 彭泽煊(1957—),男,广东湛江人,高级工程师,主要研究方向为海洋工程及其海底管道和海底电缆工程。

Biography: PENG Ze-xuan(1957—), Male, from Zhanjiang, Guangdong, Senior Engineer, Research focus: ocean engineering, the submarine pipeline and cable engineering.

通讯作者: 任厚珉(1953—),男,山东烟台人,高级工程师,主要研究方向为阴极保护和恒电位仪应用。

Corresponding author: REN Hou-min(1953—), Male, from Yantai, Shandong, Senior Engineer, Research focus: cathodic protection and application of potentiostat.

影响某些金属的自由腐蚀电位,且影响程度不一样^[2],本文使用模拟海水来代替南海海水,用模拟实验来研究温度变化对海底管道阴极保护的影响。

1 实验

因为在温度变化海水中进行测量,现有的电极不符合要求^[3],所以按照测试需要自制 Ag/AgCl 参比电极。将测量电缆焊接在制备好的 Ag/AgCl 参比电极块上,外壳使用 PP-R 管,采用抗干扰设计^[4],固定好各个部件位置,充填材料,灌装事先调好的环氧树脂,把电极块的焊接部分盖住。然后将热塑管线扎起来,整个封装好的电极放入烘干箱,70 ℃ 烘烤半小时后取出自然冷却,直至环氧树脂固化。

用 232 型甘汞参考电极和 218 型 Ag/AgCl 参比电极,校对封装好的海水 Ag/AgCl 参比电极^[5],按照 GB/T 7387—1999 进行电位标定和稳定性测试^[6]。

铁工作电极取材于南海石油现场的输油管道钢管,铝工作电极取材于南海石油现场的输油管道钢管上的镯型铝牺牲阳极,尺寸为 10 mm×10 mm×8 mm,在铝块和铁块焊上导线。用金相镶嵌机进行封装,然后在磨片机上打磨抛光,暴露出 1 cm² 电极面积,清洗干净后待用。

实验测试铝电极和铁电极在不同温度海水条件下的腐蚀电位及耦合电位。其中,耦合电位为电偶腐蚀过程中产生的电位。所谓电偶腐蚀,是指异种金属部件(包括能导电的非金属材料,如石墨)形成电接触,导致电位较低的金属(较活泼的金属)发生加速腐蚀破坏,即腐蚀速度比孤立存在时大大增加。

在腐蚀试验中,测量电极电位就是测量一个被测试电极(研究电极)和参比电极构成的原电池的电动势。用比较的方法,可以确定研究电极的相对电极电位值,通过参比电极的电位值,能够定量计算金属电极的电极电位^[7-8]。

实验介质为 3.5% (质量分数,后同) NaCl 溶液。实验使用 TD3691 型恒电位仪的高阻抗抗电位计和零阻电流表功能^[9],腐蚀电位和耦合电位由 DG-901 型高阻抗抗腐蚀电位测量仪测量。采用 HH4 恒温水浴调整电解槽的温度。实验装置如图 1 和图 2 所示。

实验进行两次,第一次采用恒定温度实验,在 25,50,75 ℃ 测量耦合电位和耦合电流。第二次采用程序升温方式,温度每 10 min 上升 1 ℃,测定 25,30,35,40,45,50,55,60,65,70,75 ℃ 时的耦合电位值和耦合电流值,每个温度下测量 3 次取平均值。

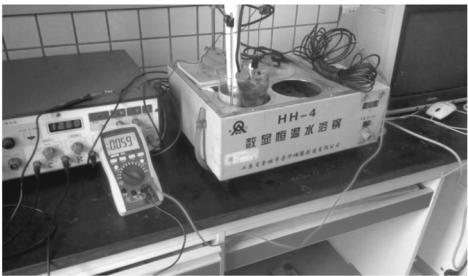


图 1 实验装置
Fig.1 Experimental device

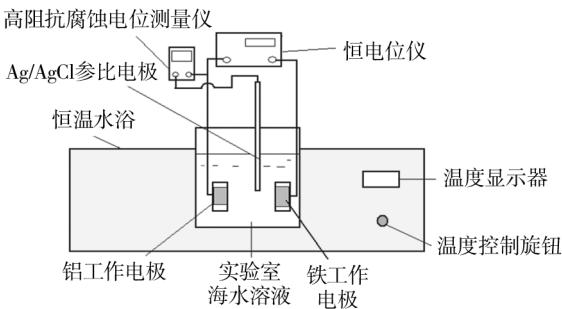


图 2 实验装置示意图
Fig.2 Experimental setup

参照 GB/T 17848—1999,于 25 ℃ 和 75 ℃ 下牺牲阳极在海水中进行电化学性能实验,时间为 240 h,电流密度恒定为 1 mA/cm²。在规定的试验周期内,对牺牲阳极试样通以恒定电流,每天测量阳极试样的工作电位^[9]。试验结束后,计算阳极试样的实际电容量和电流效率,并观测阳极试样的溶解情况。试验装置如图 3 所示。

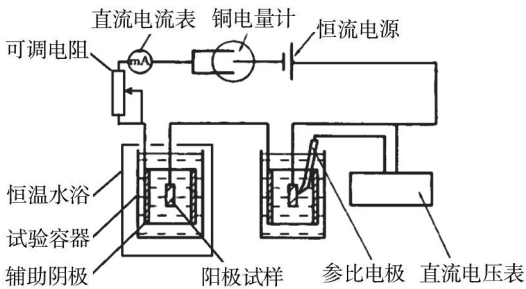


图 3 电化学性能实验装置示意
Fig.3 Experimental setup of electrochemical properties experiment

2 结果与分析

2.1 不同温度下铁、铝电极的腐蚀电位

测试了所制备铁和铝电极在不同温度下的腐蚀

电位值,得到自腐蚀电位随着温度变化的曲线,如图 4 所示。

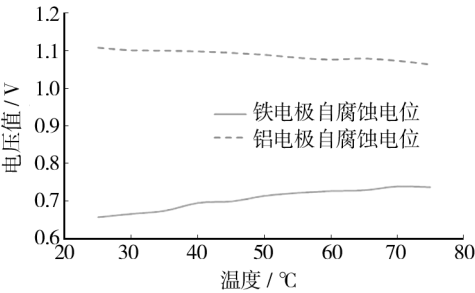


图 4 铁、铝电极腐蚀电压随温度的变化

Fig.4 Change of corrosion voltage of iron and aluminum electrode with temperature

由图 4 可知,铝电极在海水中自腐蚀电位随温度升高逐渐正移,而铁电极相反,在海水中自腐蚀电位随温度升高负移。

2.2 铁、铝偶合电极保护电位及偶合电流对腐蚀的影响

用恒电位仪作为高阻抗的电位计测试不同温度下铁、铝偶合电极在模拟海水中的耦合电位及耦合电流^[10],得到铁、铝偶合电极在不同温度下耦合电位和耦合电流特性曲线,如图 5 和图 6 所示。

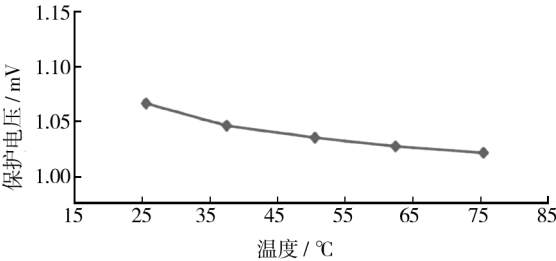


图 5 铁、铝偶合电极在不同温度下耦合电位特性曲线
Fig.5 Characteristic curves for coupled potential of iron and aluminum coupling electrode at different temperatures

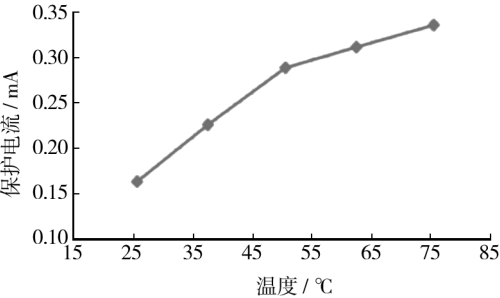


图 6 铁、铝偶合电极在不同温度下耦合电流特性曲线
Fig.6 Characteristic curves for coupled current of iron and aluminum coupling electrode at different temperatures

2.3 牺牲阳极在海水中的电化学性能测试

牺牲阳极试样在 25 °C 和 75 °C 海水中工作电位的测试结果见表 1。

表 1 牺牲阳极试样在 25 °C 和 75 °C 海水中工作电位
Tab.1 Working potential of sacrificial anodes at 25 °C and 75 °C in seawater mV

实验天数	25 °C 海水	75 °C 海水
1	-1039	-1010
2	-1056	-1025
3	-1078	-1037
4	-1081	-1041
5	-1085	-1039
6	-1087	1039
7	-1085	-1039
8	-1084	-1041
9	-1081	-1043
10	-1079	-1047

由表 1 可知,温度升高,牺牲阳极的工作电位正移。

按式(1)^[11]计算牺牲阳极试样的电流效率:

$$\eta = (Q/Q_0) \times 100\%$$
 (1)

式中: η 为电流效率,% ; Q 为牺牲阳极试样实际电容量, $A \cdot h/kg$; Q_0 为牺牲阳极的理论电容量, $A \cdot h/kg$ 。

阳极试样的实际电容量按式(2)计算:

$$Q = k(M_2 - M_1)/(m_2 - m_1)$$
 (2)

式中: k 为系数, $843.3 A \cdot h/kg$; M_1 为试验前铜电量计阴极铜片质量, g ; M_2 为试验后铜电量计阴极铜片质量, g ; m_1 为试验前阳极试样质量, g ; m_2 为试验后阳极试样质量, g 。

阳极的理论电容量按式(3) 计算:

$$Q_0 = A \cdot X + B \cdot Y + C \cdot Z$$
 (3)

式中: A, B, C 分别为合金成分质量分数,% ; X, Y, Z 分别为合金成分的理论电容量, $A \cdot h/kg$ 。

表 2 为铝合金牺牲阳极的成分和理论电容量值。根据表 2 数据,按式(3)算得试验阳极的理论电容量为 $2842.90 A \cdot h/kg$ 。

表 3 为试样腐蚀前后质量的变化值。根据式(2)计算阳极试样的实际电容量,根据式(1)计算牺牲阳极的电流效率,结果见表 4。

对牺牲阳极形貌进行观察^[12—13],图 7 为牺牲阳

表 2 铝合金牺牲阳极的成分和理论电容量值
Tab.2 The composition and theoretical capacitance of a-luminum alloy sacrificial anode

牺牲阳极材料	质量分数/%	金属理论电容量/(A·h·kg ⁻¹)
Zn	6.25	820
In	0.030	700
Si	0.125	3818
Fe	0.065	960
Cu	0.005	844
Al	93.5	2980

表 3 试样腐蚀前后的质量
Tab.3 Mass of samples before and after the corrosion testing

材料	实验前 质量/g	实验后 质量/g	质量变 化/g
铜片	2.2307	6.1043	3.8736
铝棒 标志蓝 25℃	26.7817	25.4283	-1.3564
铝棒 标志红 75℃	26.8456	25.3629	-1.4827

表 4 牺牲阳极实际电容量和电流效率计算结果
Tab.4 The actual capacitance and current efficiency of sacrificial anodes

温度/℃	实际电容量/(A·h·kg ⁻¹)	电流效率/%
25	2417.46	85.03
75	2208.12	77.67

极试验前后的形貌照片^[14]。可以看到,与 25℃相比,牺牲阳极在 75℃海水中的腐蚀严重^[15],而且溶解不均匀。电化学效率由 25℃时的 85.03%降低到 77.67%。

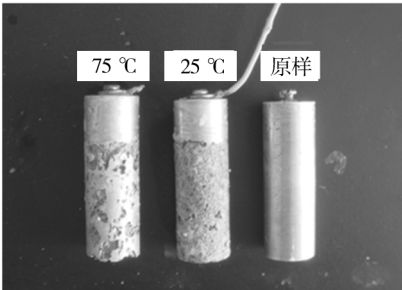


图 7 实验前后试件不同形态

Fig.7 Different morphology of specimen before and after the testing

系统,会因为温度高,牺牲阳极保护电位下降,电流效率降低,结果导致输油管的输入端的铝阳极消耗增加,阴极保护效果变差。

3 结论

- 1) 在 25~75℃范围内,随着温度升高铝电极的自腐蚀电位正移,铁电极的自腐蚀电位负移;铝铁偶合电极的偶合电位正移,偶合电流显著增大。
- 2) 与 25℃相比,牺牲阳极在 75℃海水中,阴极保护电位下降,电流效率降低,导致输油管的温度高处的铝阳极消耗增加,阴极保护效果降低。

参考文献

[1] 胡士信. 阴极保护工程手册[M]. 北京:化学工业出版社,2003.
HU Shi-xin. Cathodic Protection Engineering Manuals[M]. Beijing:Chemical Industry Press,2003.

[2] 侯保荣. 海洋腐蚀环境理论及其应用[M]. 北京:科学出版社,1999.
HOU Bao-rong. The theory and application of Marine corrosion environment[M]. Beijing:Science Press,1999.

[3] 黄钰,程西云,彭美华,等. Zn-Al 伪合金涂层的耐蚀性能研究[J]. 表面技术, 2014,43(1):35—39.
HUANG Yu, CHENG Xi-yun, PENG Mei-hua, et al. Corrosion Resistance Properties of Arc Sprayed Zn-Al Pseudo-alloy Coating[J]. Surface Technology, 2014, 43(1): 35—39.

[4] 大连理工大学. 抗干扰型铜/硫酸铜参比电极: 中国, 200720013287. 7[P]. 2008-07-09.
Dalian University of Technology. Anti-interference Type Copper/Copper Sulfate Reference Electrode: China, ZL200720013287. 7[P]. 2008-07-09.

[5] 王吉会. 腐蚀科学与工程实验教程[M]. 北京:北京大学出版社,2013.
WANG Ji-hui. Corrosion Science and Engineering Experiment Tutorial[M]. Beijing:Peking University Press,2013.

[6] GB/T 7387—1999,船用参比电极技术条件[S]. 北京:中国标准出版社,2000.
GB/T 7387—1999, Technical Requirements for Marine Reference Electrode[S]. Beijing:Standards Press of China,2000.

[7] 贝克曼. 阴极保护手册电化学保护的理论与实践[M]. 北京:化学工业出版社,2005.
BECKMAN. Cathodic Protection Manual Theory and Practice of Electrochemical Protection[M]. Beijing: Chemical

综上所述,在温度高的情况下,原有的阴极保护

- Industry Press, 2005.
- [8] 王强. 电化学保护简明手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2012: 617—618.
- WANG Qiang. Concise Manual Electrochemical Protection [M]. Beijing: Chemical industry Press, 2012.
- [9] 李淑英. 高效铝合金阳极的研制及其活性溶解机理初探[D]. 大连: 大连理工大学, 1990.
- LI Shu-ying. Study on Preparation and Dissolution Mechanism of High Performance Aluminum Alloyanode [D]. Dalian: Dalian University of Technology, 1990.
- [10] 冯业铭, 朱成栋. 恒电位仪电路原理及其应用[M]. 徐州: 中国矿业大学出版社, 1995.
- FENG Ye-ming, ZHU Cheng-dong. The Potentiostat Circuit Principle and Its Application[M]. Xuzhou: China University of Mining and Technology Press, 1995.
- [11] GB/T 17848—1999, 牺牲阳极电化学性能试验方法[S]. GB/T 17848—1999, Test Methods for Electrochemical Properties of Sacrificial Anodes [S].
- [12] 李敏娅, 王海人, 屈钧娥, 等. 430 不锈钢表面 PFDS 硅烷膜的自组装及缓蚀性能研究[J]. 表面技术, 2013, 42 (5): 66—69.
- LI Min-ya, WANG Hai-ren, QU Jun-e, et al. Self-assembling of PFDS on the Surface of 430 Stainless Steel and Its Corrosion Inhibition Performance[J]. Surface Technology, 2013, 42 (5): 66—69.
- [13] 曹宏涛, 李雪亭. 基于海洋环境的紧固件腐蚀防护要求及采取措施[J]. 表面技术, 2013, 42 (1): 105—108.
- CAO Hong-tao, LI Xue-ting. Based Fastener Corrosion Protection Requirements and Technical [J]. Measures of the Marine Environment, Surface Technology, 2013, 42 (1): 105—108.
- [14] 尹作升, 裴和中, 张国亮, 等. 阳极极化处理对 2024 铝合金电偶腐蚀行为的影响[J]. 表面技术, 2011, 40 (2): 36—37.
- YIN Zuo-sheng, PEI He-zhong, ZHANG Guo-liang, et al. Effect of Anodic Treatment on Galvanic Corrosion of 2024 AL Alloy [J]. Surface Technology, 2011, 40 (2): 36—37.
- [15] 中国腐蚀与防护学会. 腐蚀试验方法与防腐蚀检测技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 1996: 16—17.
- Chinese Society of Corrosion and Protection. Test Method for Corrosion and Corrosion Detection Technology [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1996: 16—17.
-
- (上接第 135 页)
- [9] 魏永庆, 张立新. 地下输水管道阴极保护实验分析[J]. 水利水电技术, 2010, 41 (11): 34—37.
- WEI Yong-qing, ZHANG Li-xin. Analysis on Experiment of Cathodic Protection for Underground Water Conveyance Pipeline [J]. Water Resources and Hydropower Engineering, 2010, 41 (11): 34—37.
- [10] 赵密锋, 李养池, 谢俊峰, 等. 复杂环境下 P110 套管阴极保护参数电化学测试确定研究[J]. 材料热处理技术, 2012, 41 (22): 120—124.
- ZHAO Mi-feng, LI Yang-chi, XIE Jun-feng, et al. Electrochemical Determination of Cathodic Protection Parameters for P110 Well Casings Under Harsh Surrounding [J]. Material & Heat Treatment, 2012, 41 (22): 120—124.
- [11] SHIRO N, ATSUSHI K A. Mixed Layer Depth Front and Subduction of Low Potential Vorticity Water in an Idealized Ocean GCM [J]. Journal of Oceanography, 2007 (63): 125—134.
- [12] FABRIKANTV I. Resultant Forces and Moments in Mixed Problems of the Theory of Elasticity [J]. Math, 1999 (50): 948—971.
- [13] 邱于兵, 王昊, 郭稚孤. 油井套管方波脉冲电流阴极保护模拟研究[J]. 油气田地面工程, 2000, 19 (6): 35—37.
- QIU Yu-bing, WANG Hao, GUO Zhi-hu. Well Casing Simulation of Square Wave Pulsed Current on Cathodic Protection [J]. Oil Gasfield Surface Engineering, 2000, 19 (6): 35—37.
- [14] 杨赫, 刘彦礼. 近年我国油气管道防腐技术的应用[J]. 化学工程师, 2008 (2): 28—31.
- YANG He, LIU Yan-li. Applications of Corrosion Prevention Techniques on Pipeline of Oil and Natural Gas in China in Recent Years [J]. Chemical Engineer, 2008 (2): 28—31.
- [15] 郭军科, 于金山, 卢立秋, 等. 镀锌钢在土壤环境中的阴极保护效果评价[J]. 内蒙古电力技术, 2013, 31 (4): 42—46.
- GUO Jun-ke, YU Jin-shan, LU Li-qiu. Evaluation on Effect of Cathode Protection for Galvanized Steel in Soil Environment [J]. Inner Mongolia Electric Power, 2013, 31 (4): 42—46.
- [16] 陶嘉楠, 黄新敬, 陈世利, 等. 利用集磁环检测管道阴极保护电流方法研究[J]. 传感技术学报, 2013, 26 (10): 1374—1378.
- TAO Jia-nan, HUANG Xin-jing, CHEN Shi-li, et al. Research on the Method of Measuring Cathodic Protection Current in Pipelines using Magnetic Collecting Ring [J]. Chinese Journal of Sensors and Actuators, 2013, 26 (10): 1374—1378.