

大型原油储罐内壁底板腐蚀机理及防护措施

刘栓¹, 王娟¹, 程红红¹, 南峰¹, 郭小平², 程庆利³, 蒲吉斌¹, 王立平¹

(1.中国科学院宁波材料技术与工程研究所 中国科学院海洋新材料与应用技术重点实验室 浙江省海洋材料与防护技术重点实验室, 浙江 宁波 315201; 2.芜湖春风新材料有限公司, 安徽 芜湖 241000; 3.中国石油化工股份有限公司青岛安全工程研究院, 山东 青岛 266700)

摘要:大型原油储罐底板腐蚀是影响和决定油罐服役寿命的关键问题。原油本身并不具备强腐蚀性, 油品在开采过程中常夹杂一定水和腐蚀性介质, 在长期存储过程中“水沉油浮”, 腐蚀性沉积水在油罐底部聚集, 使罐底长期处于沉积水浸没状态。沉积水成分复杂, 含有大量氯离子、硫酸盐和厌氧微生物, 这些介质使油罐罐底处于强腐蚀环境, 对油罐底板产生持续腐蚀。同时, 浮顶油罐立柱的冲击和振动、液体紊流和原油压力会加速油罐底板腐蚀失效。详细探讨了油罐罐底的腐蚀机理和失效衍化机制, 分析罐底在沉积水环境中的腐蚀形式, 包括电化学腐蚀、冲刷腐蚀、堆积腐蚀、微生物腐蚀以及焊缝腐蚀等, 介绍了环氧类、聚氨酯类、富锌底漆类、氟碳类等重防腐涂层的发展现状, 分析了油罐防护所采用的重防腐涂料技术, 提出了油罐底板防护的未来研究方向。

关键词:原油储罐; 底板腐蚀; 沉积水; 腐蚀机理; 阴极保护; 重防腐涂料

中图分类号: TG172.7 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2017)11-0047-08

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2017.11.007

Corrosion Mechanism and Protective Measures of Inner Wall Baseplate of Large Crude Oil Storage Tank

LIU Shuan¹, WANG Juan¹, CHENG Hong-hong¹, NAN Feng¹, GUO Xiao-ping²,
CHENG Qing-li³, PU Ji-bin¹, WANG Li-ping¹

(1.Key Laboratory of Marine Materials and Related Technologies, Zhejiang Key Laboratory of Marine Materials and Protective Technologies, Ningbo Institute of Materials Technologies and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China; 2.Wuhu Spring Breeze New Material Co. Ltd, Wuhu 241000, China; 3.SINOPEC Qingdao Research Institute of Safety Engineering, Qingdao 266700, China)

ABSTRACT: Caseplate corrosion is a key issue affecting and determining service life of large-scale crude oil storage tank. Crude oil itself is noncorrosive, however, water and certain corrosive medium are usually mixed up with oils during exploitation

收稿日期: 2017-05-04; 修订日期: 2017-05-31

Received: 2017-05-04; Revised: 2017-05-31

基金项目: 国家自然科学基金 (41506098); 中国博士后基金和第九批特等资助 (2015M580528, 2016T90553); 浙江省博士后科研项目择优资助 (BSH1502160); 宁波市自然科学基金 (2016A610261)

Fund: Supported by the National Natural Science Fund of China (41506098), China Postdoctoral Fund and Ninth Batches of Special Fund (2015M580528, 2016T90553), Zhejiang Postdoctoral Scientific Research Project (BSH1502160), Ningbo Natural Science Foundation (2016A610261).

作者简介: 刘栓 (1986—), 男, 博士, 助理研究员, 研究方向为金属腐蚀与防护。

Biography: LIU Shuan (1986—), Male, Doctor, Assistant research fellow, Research focus: oil and gas storage and transportation.

通讯作者: 蒲吉斌 (1979—), 男, 博士, 研究员, 主要从事重防腐涂层研究。

Corresponding author: PU Ji-bin (1979—), Male, Ph. D., Researcher, Research focus: heavy duty coatings

process. "Water sinks and oil floats" during long-term storage, corrosive sedimentary water deposits on the bottom of oil tank, hence the tank bottom has been immersing in sedimentary water for a long term. Chemical composition of the sedimentary water is complex, which contains plenty of chloride, sulfate and anaerobic microorganisms. The mediums expose the oil tank bottom to strong corrosive environment and cause continuous corrosion to oil tank baseplate. Meanwhile, shock and vibration of the floating roof tank column, liquid turbulence and crude oil pressure will accelerate corrosion failure of oil tank baseplate. Corrosion mechanism and failure derivation mechanism of the oil tank bottom were discussed in detail; corrosion forms of tank bottom in sedimentary water environment were analyzed, including electrochemical corrosion, erosion corrosion, stack corrosion, microbial corrosion and weld corrosion; development status of heavy-duty anti-corrosive coating was introduced, including epoxy, polyurethane, zinc rich primer, fluorocarbon coatings; heavy-duty anti-corrosive coating technologies adopted by oil tank protection were analyzed; finally future research directions of oil tank baseplate protection was presented.

KEY WORDS: crude oil tank; baseplate corrosion; sedimentary water; corrosion mechanism; cathodic protection; heavy-duty anti-corrosive coating

储油罐是油田、炼油厂、油库及加油站的重要设备,油罐的安全运行备受重视^[1-3]。腐蚀不仅会减少储罐的服役寿命,而且会带来安全隐患。腐蚀事故在给国家带来重大经济损失的同时,给生态环境和人身安全也带来严重威胁,尤其一些局部腐蚀(如腐蚀穿孔或应力腐蚀开裂)常常是突发性的,极易引发安全事故。据中石化镇海炼化化工股份有限公司的调查报告显示^[4],在油罐腐蚀中,油罐底板的腐蚀最严重,约占 80%,其中罐底内外腐蚀各占 50%。一方面,由于储油量载荷的交替变化引起罐体变形,直接影响涂层与基体之间的粘结力,进而加速涂层的腐蚀失效;另一方面,罐底沉积大量腐蚀性介质,包括水溶性的酸、盐和硫化物,特别是在储存煤油、柴油、重油等较重油品的罐中,罐底含有厌氧细菌(硫酸盐还原菌)、有机物和硫酸盐等,会进一步加重罐底腐蚀。因此储罐内部底板不仅遭受沉积水引起的电化学腐蚀,还有流体紊流引起的冲刷腐蚀、焊缝腐蚀、沉积物堆积腐蚀以及厌氧微生物腐蚀,同时罐底板外部受到氧浓差腐蚀、接地电偶腐蚀和杂散电流腐蚀等多种形式的腐蚀,这些腐蚀的耦合作用导致原油储罐底板成为整个储油罐最易遭受腐蚀的部位。

重防腐涂层技术是原油储罐首选的防腐措施,其次是重防腐涂层加阴极保护联合保护^[5-6]。其中,重防腐涂料是指在严酷腐蚀工程环境下使用,并具有长效防腐寿命的一种特殊涂料,一般采用底漆、中间漆和面漆配套涂覆,每道漆膜发挥不同的功能特性^[7-8]。阴极保护是一种电化学保护技术,分为牺牲阳极保护和外加电流保护。原油储罐底板的防腐是油罐防腐工作的重中之重,越来越多的腐蚀工作者投入到罐底腐蚀机理和腐蚀行为的研究之中^[9-11]。中国石油大学吴愿华^[12]采用现场检查、超声波测厚和漏磁检测技术,对两个 938 m³ 的柴油储罐进行腐蚀调查,结果表明柴油储罐底板腐蚀最严重,尤其是边缘板、焊缝附近以及

罐底沉积水存在部位,罐底沉积水中的氯离子和硫酸根离子对 Q235A 碳钢腐蚀的影响最大。沉积水中的氯离子一方面促进金属罐底原电池的形成,加速原油储罐底板的阳极溶解;另一方面能穿透涂层在金属基体上诱发点蚀,影响原油储罐底板的阴极行为^[13]。在油罐长期服役过程中,底部聚集的原油污泥会形成氧浓差电池,造成污泥垢下油罐底板的电化学腐蚀^[14-16]。朱世文现场采集煤油储油罐沉积液(pH 值为 4.76),在实验室模拟加载并调整沉积液酸度,采用电化学测试技术研究 Q235 钢罐体材料在沉积液的腐蚀行为,发现应力超过 96 N/mm² 时, Q235 钢的腐蚀速度明显加快, Q235 钢的腐蚀速率随沉积液 pH 值的减小而增大^[17]。

2016 年 3 月,课题组与中石化青岛安全工程研究院对大榭岛某油库基地进行腐蚀调研,发现服役超过 5 年的原油油罐,其油罐顶部和底部均发生不同程度的腐蚀。图 1 为宁波市大榭岛某油罐内部的腐蚀形貌照片。宁波大榭岛处于海洋大气腐蚀环境,油罐顶部外壁涂层有明显的腐蚀剥落,打磨除去涂层后,油罐顶部已发生腐蚀(图 1a)。油罐底部采用重防腐涂层和牺牲阳极块进行联合防护,锌合金阳极块在沉积水环境中优先腐蚀,表面腐蚀坑深度约为 3~8 mm,说明阳极块在沉积水中的腐蚀速率较大,对油罐底板起到一定的防护作用(图 1b)。油罐底板上发现多处较明显的腐蚀坑,腐蚀坑的平均深度为 3~5 mm,直径约为 5~7 mm,在涂层和牺牲阳极的联合防护下,油罐底板仍遭受沉积水腐蚀(图 1c)。

1 油罐底板腐蚀机理和失效演化机制

1.1 电化学腐蚀

进入储罐的原油本身含有一定水分,另外气相水蒸气凝结后下沉,沉积在储罐底部,加上受液体流动的粘滞性及罐底板不平等因素的影响,水分不断在罐



a 油罐顶部的腐蚀形貌



b 油罐底部牺牲阳极块的腐蚀形貌



c 油罐底板的腐蚀坑

图 1 宁波市大榭岛某油罐服役 5 a 后内部的腐蚀形貌照片
Fig.1 Corrosion morphology images of oil tank in Daxie Island, Ningbo having been serving for 5 years: (a) corrosion morphology at the top of the tank; (b) corrosion morphology of sacrificial anode at the bottom of oil tank; (c) corrosion pit of oil tank baseplate

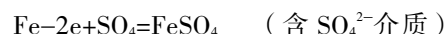
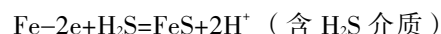
底积聚。虽然原油储罐设有排水管,但排水管的中心线一般比罐底高(约 300 mm),因此罐底至少始终有 200~300 mm 深的水。原油储罐底板均会采用涂层进行防护,完好的涂层体系将沉积水、原油与钢制底板物理隔绝,底板不会发生腐蚀。但油罐在长期服役和运行过程中,沉积水会逐渐向涂层内部渗透,使涂层与油罐底板的附着力降低,加速涂层的腐蚀失效^[18-20]。一旦沉积水与钢制底板接触,具有强离子导电性的沉积水是油罐底板发生电化学腐蚀的主要原因。

沉积水的水质因开采地区、开采周期、回注水处理工艺(特别是通过注入海水来开采原油)以及原油的中转方式不同而存在差异,一般呈中性或弱酸性,通常含有 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 CO_3^{2-} 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 等腐蚀离子,油罐底板长期处于溶解与沉积的动态平衡状态。当沉积水中含有氯离子时,氯离子半径小、活性大、穿透性强,容易破坏金属表面已形成的氧化膜,使得底板氧化膜薄弱的微区溶解速度大于沉积速度,从而导致点蚀^[21-23]。一般油罐沉积水的成分比较复杂,除含有

大量氯离子外,还含有 SO_4^{2-} 、 H_2S 和少量溶解氧等,都会加速底板的电化学腐蚀过程^[24-26]。

研究表明^[27],碳钢在中性沉积水条件下易发生钝化, SO_4^{2-} 与 Cl^- 同时存在时, SO_4^{2-} 与阳离子结合生成部分沉淀物覆盖在碳钢表面,间接促进电极钝化(盐化钝化), SO_4^{2-} 可减缓 Cl^- 对碳钢的腐蚀。 Mg^{2+} 可以通过调控钙质沉积物在油罐底板的生成速率和致密度,进而影响油罐底板在沉积水中的腐蚀速率^[28]。

油罐底板在沉积盐水中的电化学腐蚀反应如下:



课题组从中石化镇海炼化公司原油储罐中取样沉积水,在实验室通过电化学工作站测试研究碳钢 Q235、管线钢 X65 和 X80、不锈钢 316L 三种钢材在原油储罐沉积水中的电化学腐蚀行为,发现 316L 钢的极化曲线上有明显的钝化区, Q235 钢 ($3.462 \mu\text{A}/\text{cm}^2$)、X65 钢 ($4.122 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) 和 X80 钢 ($5.848 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) 在原油沉积水中的自腐蚀电流密度远大于 316L ($0.118 \mu\text{A}/\text{cm}^2$),极化曲线见图 2。除 316L 外,其他三种钢材在浸泡 24 d 后,表面都生成了疏松的腐蚀产物,并存在细微的裂缝和孔洞,这些腐蚀产物对钢基体并没有起到保护作用,而且极易脱落。腐蚀裂缝的存在造成腐蚀性离子吸附并滞留在产物膜中,增大金属腐蚀速率。

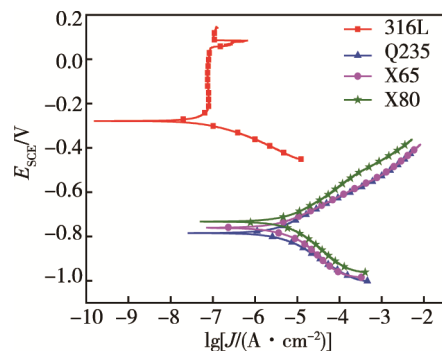


图 2 不同钢材在沉积水中浸泡 24 d 的动电位极化曲线
Fig.2 Potentiodynamic polarization curves of 316L, Q235, X65 and X80 steels being immersed in sediment water for 24 d

1.2 冲刷和堆积腐蚀

冲刷腐蚀主要是流体冲刷金属表面,破坏钝化膜,使腐蚀性介质与金属接触而发生电化学反应,是一种危害性较大的局部腐蚀^[29-30]。原油储罐是原油存储和加工的主要场所,储罐基本处于进油和出油交替状态,导致底部沉积水和液态油会有大幅度流动,油罐底部的流体会出现紊流现象。特别是在进油阶段,原油会对罐底产生持续冲刷,金属离子和保护性的腐

蚀产物膜因受腐蚀流体冲刷从金属材料表面脱落,新裸露的金属表面与油品直接接触,从而加速腐蚀过程。若有较硬的固体颗粒悬浮在原油中,则将加速罐底板的损坏。一般说来,油品的流速愈高,流体中悬浮的固体颗粒愈多、愈硬,罐底的冲刷腐蚀速度愈快。

堆积腐蚀是指原油中有砂粒、污泥及罐底腐蚀产生的沉积物沉积于罐底,沉积物堆积后,电解质和溶解氧扩散受到限制,导致沉积物界面上下环境存在差异(溶解氧量、pH值、电位等),从而形成腐蚀电池,产生电化学腐蚀。

1.3 微生物腐蚀

微生物腐蚀是由微生物或受微生物影响所引起的一种电化学腐蚀,微生物可通过繁衍和新陈代谢改变与之相接触的界面的某些理化性质,其新陈代谢的中间产物和/或最终产物的分泌物以及外毒素都能够引起材料失效^[31-33]。在油罐底部沉积水厌氧环境中,硫酸盐还原菌(SRB)是沉积水最具有破坏性的有机物。当SRB在钢制底板吸附形成生物膜后,一方面,SRB在生物膜内生长繁殖,SRB的有氧呼吸速率要大于生物膜内氧扩散速率,导致生物膜内形成厌氧环境,生物膜覆盖的区域成为阳极,而周围区域为阴极,形成氧浓差电池(见图3)^[34];另一方面,SRB的代谢产物参与或者加速腐蚀的电化学过程,SRB在成长、繁殖周期中会产生腐蚀性的代谢产物,如腐殖酸、碱、硫化物等,增强了沉积水的腐蚀性能,加速沉积水对油罐底部钢板的侵蚀^[35-36]。目前大家普遍接受的是SRB代谢导致阴极去极化理论^[37],腐蚀加速反应如下:

阳极的反应 $4\text{Fe} \rightarrow 4\text{Fe}^{2+} + 8\text{e}^-$

水的离解 $8\text{H}_2\text{O} \rightarrow 8\text{H}^+ + 8\text{OH}^-$

阴极反应 $8\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightarrow 8\text{H}$

阴极去极化 $\text{SO}_4^{2-} + 8\text{H} \rightarrow \text{S}^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$ (在SRB作用下)

腐蚀产物 $\text{Fe}^{2+} + \text{S}^{2-} \rightarrow \text{FeS}$

$3\text{Fe}^{2+} + 6\text{OH}^- \rightarrow 3\text{Fe}(\text{OH})_2$

总反应 $4\text{Fe} + \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{FeS} + 2\text{OH}^-$

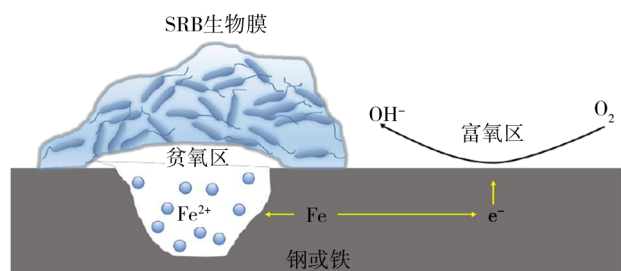


图3 SRB在底板吸附产生的氧浓差电池模型

Fig.3 Model of oxygen concentration cell generated by SRB adsorption on baseplate

1.4 焊缝腐蚀

焊缝腐蚀是沿焊缝金属晶界发生的腐蚀破坏现象^[38-39]。在油罐底板腐蚀调研中,发现底板优先在焊缝处发生腐蚀,且在焊缝处的腐蚀最严重。主要原因是:高温焊接时,导致金属底板晶间产生热敏感性,在沉积水作用下发生晶间腐蚀;焊缝材料与油罐底板材质不同,存在电位差,在沉积水中形成电偶腐蚀。

2 油罐底板防护技术

2.1 重防腐涂料

涂层防腐是减缓金属腐蚀最常用的措施,常规防腐涂料强度低,防护寿命有限。目前,国内外普遍采用重防腐涂层体系对油罐底板进行有效防护。鉴于油罐底板特殊的服役环境,要求涂料不仅具有良好的耐蚀性、机械性能,还应兼具良好的导电性能,因为油品属于非极性介质,在流动、加注过程中会因摩擦产生静电荷,静电积累往往会引发着火和爆炸^[40-41]。导电涂料是一种能够传导电流,消除积累电荷的功能性涂料,有添加型(亦称掺杂型)和本征型两大类^[42]。在油罐底板防腐配套中,一般采用环氧底漆+导电面漆体系^[43-44]。

2.1.1 环氧类重防腐涂料

环氧树脂涂料固化后的漆膜硬度高,附着力强,耐化学品性优异,全球大概有40%以上的环氧树脂用于生产防腐涂料,广泛应用于钢结构的防腐领域。目前国内外已开发出众多性能优异的环氧类防腐涂料:环氧煤沥青、熔结环氧粉末、环氧玻璃鳞片、环氧云铁、环氧铝粉和环氧聚硅氧烷重防腐涂料等。

由于纯环氧树脂固化物的交联结构高,质脆,耐开裂性能、抗冲击性能低,不能满足防腐领域对高性能材料的要求,为此需要对环氧树脂进行改性以增强其韧性、热稳定性及防腐性能。高磊等^[45]以黏度小、粘结强度高、固化收缩率低、耐蚀性好的环氧618作为成膜树脂,选用改性脂环胺为固化剂,并加以云母氧化铁灰和磷酸锌等颜填料进行复配,开发出一种环境友好型无溶剂环氧重防腐涂料,该涂层的黏度低,单道涂装干膜厚度可达600 μm以上不流挂,采用刷涂、辊涂或高压无气喷涂施工,无需采用双组分喷涂装置,防腐性能优异且无污染,目前已成功用于海洋环境钢结构设施的重防腐。

2.1.2 聚氨酯防腐涂料

聚氨酯树脂分子结构中存在活性氰酸根基团,使其具备许多优异特性:良好的柔韧性、强粘结力、优异的耐磨性和机械性能。聚氨酯涂料是开始研究较晚但发展势头强劲的一类涂料。聚氨酯的主要原料是异

氰酸酯, 异氰酸酯能与羟基树脂结合并能与底材中的羟基结合, 形成牢固的化学键和氢键, 可使涂料与底材之间形成很强的粘附力。周小勇等^[46]以高弹性聚氨酯和环氧树脂为基料, 制备了弹性强、低温施工性能好, 耐候、耐骤冷骤热、耐水、耐酸碱、耐化学药品性能优异的新型涂料, 可应用于金属油罐内外壁防腐。

2.1.3 氟碳涂料

氟碳树脂中 C—F 键的键能高达 486 kJ/mol, 使得该树脂分子结构稳定, 耐紫外线老化, 耐热, 耐化学品侵蚀。美国杜邦公司首先开发出氟碳化合物——聚四氟乙烯, 可高温烧结形成不粘涂料, 目前已得到广泛应用^[47]。晏高翔等^[48]以水性氟碳乳液为主要成膜物质, 通过对配方和工艺的研究, 研制出无毒环保、性价比高、综合性能优异且具有极高防腐性能的新型水性氟碳防腐涂料, 涂层对钢结构重防腐具有突出的防腐性能和耐老化性能, 满足了苛刻腐蚀环境下对钢结构防腐保护的需求, 对氟碳类重防腐涂料在金属油罐防腐中的应用有一定指导意义。

2.1.4 富锌重防腐涂料

作为现代重防腐涂料体系中常见的底漆之一, 在腐蚀环境中, 富锌涂料利用牺牲锌粉使涂层导电的方式, 来达到保护金属基材的效果。富锌涂料可以分为有机富锌涂料和无机富锌涂料两类。目前常用的有机富锌涂料主要以环氧树脂为基料, 由于其施工时对金属表面的处理要求低、附着力强等特点, 所以广泛应用在各个防腐领域。无机富锌涂料一般选用硅酸烷基酯和碱性硅酸盐作为基料, 与有机富锌涂料相比, 无机富锌涂料有极好的涂膜性能, 而且在耐溶剂性、耐热性、防锈性等方面都远优于有机富锌涂料, 应用范围更广^[49]。

涂料防腐在金属油罐防腐中的应用最普遍, 随着技术的发展, 重防腐涂料必将得到长远进步, 向多功能、长寿命和全面防腐的方向发展, 取得更加广泛的应用。

2.2 防腐涂料与阴极保护联合保护

目前, 国外对贮油罐的防护大多采用防腐涂料与阴极保护联合保护的方法, 当涂层的某一部位破损时, 裸露金属可以受到牺牲阳极的保护。油罐中产生的静电也可通过牺牲阳极传到罐体深入到大地, 对防静电起到一定效果^[50-52]。

实现阴极保护必须具备两点: 首先, 要求腐蚀介质能导电, 而且被保护的金属设备要有足够的表面积; 其次, 被保护的金属设备结构简单。因此原油罐可以采用阴极保护, 因为沉积水经常浸没原油罐底部且能导电。在使用牺牲阳极阴极保护系统时, 若阳极表面生成一层不导电的硬壳, 会限制阳极的电流输出^[53]。因此设计牺牲阳极阴极保护系统时, 除了严格控制阳极成

分外, 一定要选择土壤电阻率低的阳极床位置。对于保护大型或处于高土壤电阻率土壤中的金属结构(如大型油罐罐群等), 可采用外加电流阴极保护^[54]。

需要强调的是, 对油罐底板进行防腐涂料与阴极保护联合保护时, 要求在长期服役过程中, 防腐涂料具有良好的耐阴极剥离性能, 因为阴极保护过程中产生的电流, 对涂料的附着力和防腐性能会产生不利影响。

2.3 课题组对油罐底板防护的研究工作

王立平课题组在油罐防护领域已开展大量的基础研究工作^[55-56], 重点研发出油罐用石墨烯基重防腐涂料涂层防护体系, 配套涂层体系已通过国家涂料质量监督检验中心的三方测试。课题组首先开发出石墨烯高效物理分散技术^[57-61], 实现了石墨烯浆料和粉体在水溶液和常用有机溶剂的均匀分散, 最大分散浓度为 5 mg/L。在解决石墨烯分散难题后, 利用石墨烯二维层状结构、优异的导电和疏水性能, 通过调整和优化涂料配方, 开发出一系列石墨烯底漆、石墨烯强阻隔静电面漆和无溶剂高固含石墨烯封闭漆。在石墨烯底漆中, 利用石墨烯优异的导电性能, 将传统富锌底漆的锌含量降低到 55% 左右, 其附着力、致密性和防腐性能均优于市售富锌底漆。

图 4 是自制石墨烯底漆和市售环氧富锌底漆在 3.5%NaCl 溶液中浸泡 45 d 后的交流阻抗谱, 发现石墨烯底漆的阻抗模值从 $10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ 降低到 $10^{9.5} \Omega \cdot \text{cm}$

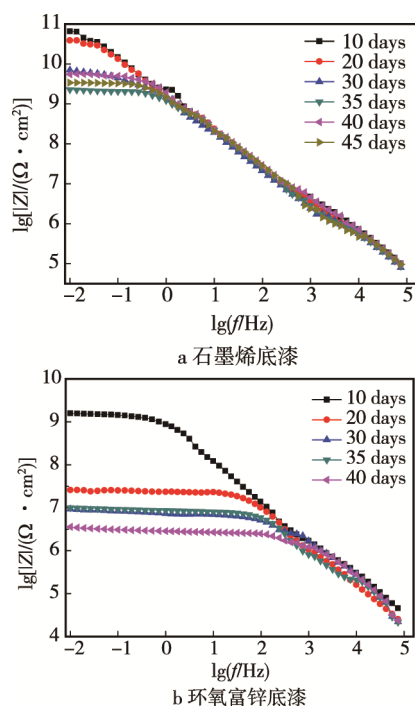


图 4 石墨烯底漆和环氧富锌底漆在 60 °C、3.5%NaCl 溶液中浸泡不同时间后的 Bode 图 (涂层厚度为 60 μm)^[61]
Fig.4 Bode plots of graphene primer and zinc rich epoxy primer being immersed in 3.5%NaCl at 60 °C for different duration (coating thickness as 60 μm)^[61]

左右,而环氧富锌底漆的阻抗模值从 $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ 迅速降低到 $10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ 左右,说明石墨烯底漆的防护性能明显优于富锌底漆。在石墨烯强阻隔静电面漆中,均匀分散的石墨烯可以延长水分子在涂层中的扩散路径,添加 0.5% 的石墨烯可将水分子在纯环氧中的扩散系数从 $2.25 \times 10^{-12} \text{cm}^2/\text{s}$ 降低到 $6.19 \times 10^{-13} \text{cm}^2/\text{s}$,同时,涂层的表面电阻率可以调控在 $10^7 \sim 10^{11} \Omega$ 之间,完全符合规定(GB 6950—2001《轻质油品安全静止电导率》)的要求^[62]。对于油罐边缘和焊缝等容易发生电偶腐蚀的区域,开发出无溶剂高固含石墨烯封闭漆,具有附着力好、封闭性能佳、致密度高等优点,涂料体系已经用在浙江天禄能源有限公司轻质柴油油罐(油罐编号 JT G207)的防腐实践中。

3 展望

随着我国原油加工量的逐年增加,油罐负荷日益加重,加之原油劣质化以及向高硫高氯高酸的方向发展,油罐沉积水对罐底底板腐蚀进一步加剧。原油储罐底板腐蚀是影响和决定油罐服役寿命的关键问题,为了进一步提高油罐底板在沉积水环境中的耐蚀性能,延长油罐的服役寿命,未来需要在以下几个方面开展深入研究工作:

1) 合理选材,降低底板焊缝腐蚀。合理选材是提高底板耐蚀性能的关键,优先选择防腐性能好、柔韧性佳的钢材。对于减小焊缝腐蚀,除提高焊接工艺外,需要选择致密性好、防腐性能佳的涂料进行密封。

2) 优化油罐防腐方案,采用联合防腐技术。应根据油品的性质、储油温度、存放时间和腐蚀环境确定最优防腐方案,对于腐蚀严重的储油罐,可采用涂料与牺牲阳极相结合的联合保护方法。

3) 注重涂层施工质量,提高涂层致密性和附着力。油罐前期喷砂和除锈一定要彻底,注意涂装天气状况。

4) 定期维护和保养,发现腐蚀,立即修复。油罐腐蚀是缓慢的电化学过程,可采用无损检测方式对罐体和底板进行定期维护。

参考文献:

- [1] KASAI N, MAEDA T, TAMURA K, et al. Application of Risk Curve for Statistical Analysis of Backside Corrosion in the Bottom Floors of Oil Storage Tanks [J]. International Journal of Pressure Vessels and Piping, 2016, 141(10): 19-25.
- [2] TOKUTAKE K, NISHI h, ITO D, et al. Constant Phase Element Characteristics Caused by Resistivity Distribution in High Performance Anti-corrosion Organic Coating Applied to Oil Storage Tank[J]. Meeting Abstracts, 2015, 2(11): 620-625.
- [3] 李超, 贾思洋, 张波. 储罐钢 08MnNiVR 和 SPV490Q

在石油沉积水中腐蚀性能对比[J]. 装备环境工程, 2013,10(5):81-84.

LI Chao, JIA Si-yang, ZHANG Bo. Corrosion Performance Comparison of 08MnNiVR and SPV490Q Storage Tank Steel in Petroleum Sedimentary Water[J]. Equipment Environmental Engineering, 2013, 10(5): 81-84.

- [4] 高琳萍. 油罐底部边缘板的腐蚀与防护[J]. 石油化工腐蚀与防护, 2000, 17(1): 50-53
GAO Lin-ping. Corrosion and Protection of the Bottom Plate of Oil Tank [J]. Petrochemical Corrosion and Protection, 2000, 17(1): 50-53.
- [5] TOKUTAKE K, NISHI H, ITO S, et al. Relationship between Degradation Characteristics of Organic Coating on Internal Bottom Plate of Oil Storage Tank and Constant-phase Element Parameter Values [J]. Progress in Organic Coatings, 2015, 87: 69-74.
- [6] FRIDRIHSONE-GIRONE A, STIRNA U, MISANE M, et al. Spray-Applied 100% Volatile Organic Compounds Free Two Component Polyurethane Coatings Based on Rapeseed Oil Polyols[J]. Progress in Organic Coatings, 2016, 94: 90-97.
- [7] LUCIANA T D, EVANO M S, JOSE RT B, et al. Production and Characterization of Thermally Sprayed Polyethylene Terephthalate Coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2004, 182(2/3): 261-267.
- [8] SGEN W N, FENG L J, LIU X, et al. Multiwall Carbon Nanotubes-reinforced Epoxy Hybrid Coatings with High Electrical Conductivity and Corrosion Resistance Prepared Viaelectrostatic Spraying [J]. Progress in Organic Coatings, 2016, 90: 139-146.
- [9] JIANG J J, LIU J P, LIN H Q, et al. Growth of Thin Carbon Nanotubes by Catalytic Decomposition of Methane Over Co-Mo/MgO Catalyst and Their Transparent Conducting Electrostatic Properties[J]. Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures, 2015, 23(12): 1086-1090.
- [10] PARVEEN S, VEENA C. Improved Microwave Absorption and Electrostatic Charge Dissipation Efficiencies of Conducting Polymer Grafted Fabrics Prepared via in Situ Polymerization [J]. Chemical Physics, 2012, 23(3): 343-349.
- [11] LIU W M, ZHOU Q J, LI L S, et al. Effect of Alloy Element on Corrosion Behavior of the Huge Crude Oil Storage Tank Steel in Seawater[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2014, 598: 198-204.
- [12] 吴愿华. 大榭油库柴油罐腐蚀现状分析与防护措施研究[D]. 青岛: 中国石油大学, 2014.
WU Yuan-hua. Analysis of Current Corrosion Situation and Study on Protective Measures of the Diesel Tank in Daxie Oil Depot[D]. Qingdao: China University of Petroleum, 2014.
- [13] 黄世海. Cl⁻对原油罐底板腐蚀分析与防护[M]. 兰州: 兰州理工大学, 2006.
HUANG Shi-hai. The Corrosion Resulted from the Chlorine Ion and Protection of the Crude Oil Bottom Plate[M]. Lanzhou: Lanzhou University of Technology, 2006.

- [14] 黄世海, 郭勇. 浅谈原油储罐底的腐蚀与防护[J]. 腐蚀与防护, 2005, 26(10): 55-56.
HUANG Shi-hai, GUO Yong. Corrosion and Protection of Crude Oil Tank Bottom[J]. Corrosion and Protection, 2005, 26(10): 55-56.
- [15] ZHANG W D, SONG Z N, SONG J R, et al. A Systematic Laboratory Study on an Anticorrosive Cool Coating of Oil Storage Tanks for Evaporation Loss Control and Energy Conservation[J]. Energy, 2013, 58: 617-627.
- [16] HUANG Y, LI J P, ZHANG Y H, et al. High-speed Particle Rotation for Coating Oil Removal by Hydrocyclone[J]. Separation and Purification Technology, 2017, 177: 263-271.
- [17] 朱世文, 王燕, 徐永春. 储油罐沉积液中 Q235 钢的电化学腐蚀研究[J]. 材料保护, 2001, 34(2): 8-10.
ZHU Shi-wen, WANG Yan, XU Yong-chun. Electrochemical Corrosion Behavior of Q235 Steel in Oil Storage Tank[J]. Material Protection, 2001, 34(2): 8-10.
- [18] ZHOU P, LIANG J M, ZHANF F, et al. Influence of Chromium on Corrosion Behavior of Low-alloy Steel in Cargo Oil Tank O_2 - CO_2 - SO_2 - H_2S Wet Gas Environment[J]. Journal of Iron and Steel Research, International, 2015, 22(7): 630-637.
- [19] KIM J S, AN D H, LEE S Y, et al. A Failure Analysis of Fillet Joint Cracking in an Oil Storage Tank[J]. Journal of Loss Prevention in the Process Industries, 2009, 22(6): 845-849.
- [20] NAOYA K, YASUHIRO F, KAZUYOSHI S, et al. Evaluation of Back-side Flaws of the Bottom Plates of an Oil-storage Tank by the RFECT[J]. NDT & E International, 2008, 41(7): 525-529.
- [21] 刘栓, 周开河, 方云辉, 等. 环境因素对纯 Zn 在饱和 $Zn(OH)_2$ 溶液中腐蚀行为的影响[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2016, 36(6): 522-528.
LIU Shuan, ZHOU Kai-he, FANG Yun-hui, et al. Effect of Environmental Factors on Corrosion Behavior of Zn in Saturated $Zn(OH)_2$ Solution[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection[J]. 2016, 36(6): 522-528.
- [22] LIU S, SUN H Y, SUN L J, et al. Effects of pH and Cl^- Concentration on Corrosion Behavior of the Galvanized Steel in Simulated Rust Layer Solution[J]. Corrosion Science, 2012, 65: 520-527.
- [23] 孙虎元, 刘栓, 孙立娟. 镀锌钢在含氯离子锈层中的腐蚀行为[J]. 材料保护, 2013, 46(11): 24-28.
SUN Hu-yuan, LIU Shuan, SUN Li-juan. The Corrosion Behavior of Galvanized Steel in Chloride in the Rust Layer [J]. Material Protection, 2013, 46(11): 24-28.
- [24] SU H, LUO X B, YANG C F, et al. Effects of Cu on Corrosion Resistance of Low Alloyed Steels in Acid Chloride Media[J]. Journal of Iron and Steel Research, International, 2014, 21(6): 619-624.
- [25] AGRAWAL A, VANBROEKHOVEN K, LAL B. Diversity of Culturable Sulfidogenic Bacteria in Two Oil-water Separation Tanks in the North-eastern Oil Fields of India[J]. Anaerobe, 2010, 16(1): 12-18.
- [26] ELMAEGOUD H A, ELSHIKHI T M, KHALIL S A, et al. Modeling of Hydrogen Sulfide Removal from Petroleum Production Facilities Using H_2S Scavenger[J]. Egyptian Journal of Petroleum, 2015, 24(2): 131-137.
- [27] 汪文强, 曾为民, 马玉录. 碳钢在原油储罐沉积水中的电化学行为[J]. 腐蚀与防护, 2014, 35(4): 373-377.
WANG Wen-qiang, ZENG Wei-min, MA Yu-lu. Electrochemical Behavior of Carbon Steel in Sedimentary Water from Crude Oil Storage Tank[J]. Corrosion and Protection, 2014, 35(4): 373-377.
- [28] HARTT W H, CULBERSON C H, SMITH S W. Calcareous Deposits on Metal Surfaces in Seawater a Critical Review[J]. Corros Sci, 1984, 40: 609.
- [29] YANG Y, CHENG Y F. Parametric Effects on the Erosion-Corrosion Rate and Mechanism of Carbon Steel Pipes in Oil Sands Slurry[J]. Wear, 2012, 276-277: 141-148.
- [30] MARTINEZ D, GONZALEZ R, MONTEMAYOR K, et al. Amine Type Inhibitor Effect on Corrosion-Erosion Wear in Oil Gas Pipes[J]. Wear, 2009, 267(1-4): 255-258.
- [31] MUTHUKUMAR N, MOHANAN S, MARUTHAMUTHU S, et al. Role of Brucella sp. and Gallionella sp. in Oil Degradation and Corrosion[J]. Electrochemistry Communications, 2003, 5(5): 421-425.
- [32] HARDYJ A, BOWN J L. The Corrosion of Mild Steel by Biogenic Sulfide Films Exposed to Air[J]. Corrosion, 1984, 40(12): 650-654.
- [33] ANYONY P J, RAMAN R K S, MOHANRAM R, et al. Influence of Thermal Aging on Sulfate-reducing Bacteria (SRB)-influenced Corrosion Behaviour of 2205 Duplex Stainless Steel[J]. Corrosion Science, 2008, 50(7): 1858-1864.
- [34] 陈士强. 微生物所致典型海洋工程金属材料局部腐蚀机理研究[D]. 青岛: 中国科学院海洋研究所, 2015.
CHEN Shi-qiang. Study on Local Corrosion Mechanism of Typical Marine Engineering Metal Materials Induced by Microorganisms[D]. Qingdao: Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, 2015.
- [35] BAUTISTA L F, VARGAS C, GONZÁLEZ N, et al. Assessment of Biocides and Ultrasound Treatment to Avoid Bacterial Growth in Diesel Fuel[J]. Fuel Processing Technology, 2016, 152: 56-63.
- [36] LI P, LI J D, ZHAO S L, et al. Research on the Danger of Fires in Oil Tanks with Sulfur [J]. Fire Safety Journal, 2005, 40(4): 331-338.
- [37] SHERRA B W A, KEECH P G, SHOESMITH D W. The Effect of Sulfide on the Aerobic Corrosion of Carbon Steel in Near-neutral pH Saline Solutions[J]. Corrosion Science, 2013, 66: 256-262.
- [38] WEI J S, QI Y C, TIAN Z L, et al. Corrosion Behavior of Welded Joints for Cargo Oil Tanks of Crude Oil Carrier[J]. Journal of Iron and Steel Research, International, 2016, 23(9): 955-962.
- [39] KASAI N, MAEDA T, TAMURA K, et al. Application of Risk Curve for Statistical Analysis of Backside Corrosion in the Bottom Floors of Oil Storage Tanks [J]. International Journal of Pressure Vessels and Pip-

- ing, 2016, 141: 19-25.
- [40] AZIM S S, SATHEESH A, RAMU K K, et al. Studies on Graphite Based Conductive Paint Coatings[J]. Progress in Organic Coatings, 2006(55): 1-4.
- [41] 苏雅丽, 彭毛来, 杨名亮, 等. 油罐导静电涂料研究进展[J]. 上海涂料, 2013, 51(11): 31-34.
SU Ya-li, PENG Mao-lai, YANG Ming-liang, et al. Research and Application of Pure Polyurea for Antiskid of Building Ground [J]. Shanghai Coatings, 2013, 51(11): 31-34.
- [42] 刘成楼, 隗功祥. 浅色水性环氧导静电防腐涂料的研制[J]. 上海涂料, 2011, 49(3): 10-13.
LIU Cheng-lou, KUI Gong-xiang. Development of Light Waterborne Epoxy Antistatic Anticorrosive Coatings[J]. Shanghai Coatings, 2011, 49(3): 10-13.
- [43] 魏兆成, 张奎志, 韩冰. 重油油罐的防腐新技术应用研究[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2001, 13: 531-533.
WEI Z C, ZHANG K Z, HAN B. Application of New Anti-corrosion Technology for Heavy Oil Tank[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2001, 13: 531-533.
- [44] WANG Y Q, LIU S, LIU Z P, et al. Water Isolation and Protective Performance of Waterborne Graphene-doped Epoxy Coating[J]. Electroplating & Finishing, 2015, 34(6): 314-320.
- [45] 高磊, 王靖. 环境友好型无溶剂环氧重防腐涂料的研制[J]. 中国涂料, 2016, 31(5): 34-37.
GAO Lei, WANG Jing. Preparation of Solvent-free Epoxy Heavy-duty Coatings[J]. China Coatings, 2016, 31(5): 34-37.
- [46] 周小勇, 樊君凤. 高弹性环氧-聚氨酯防腐涂料的研制[J]. 现代涂料与涂装, 2005, 5(5): 11-13.
ZHOU Xiao-yong, PAN Jun-feng. Development of Epoxy-Polyurethane Heavy-duty Coatings with High Elasticity[J]. Modern Paint and Finishing, 2005, 5(5): 11-13.
- [47] 王军. 钢结构重防腐氟碳涂料配套体系的研究[D]. 大连: 大连海事大学, 2009.
WANG Jun. Study on the System of Heavy Duty Fluorocarbon Coatings for Steel Structure[D]. Dalian: Dalian Maritime University, 2009.
- [48] 晏高翔. 新型水性氟碳防腐涂料的性能研究[J]. 化学工程与装备, 2013(6): 37-41.
YAN Gao-xiang. Study on the Performance of a New Waterborne Fluorocarbon Anticorrosion Coating[J]. Chemical Engineering & Equipment, 2013(6): 37-41.
- [49] 于晓辉, 朱晓云, 郭忠诚, 等. 鳞片状锌基环氧富锌重防腐涂料的研制[J]. 表面技术, 2005, 34(1): 53-55.
YU Xiao-hui, ZHU Xiao-yun, GUO Zhong-cheng, et al. Development of Amicable Flake Zinc Based Heavy Duty Anticorrosive Epoxy Coating[J]. Surface Technology, 2005, 34(1): 53-55.
- [50] 步凌云. 油罐底板腐蚀与牺牲阳极阴极保护研究[D]. 西安: 西安石油大学, 2014.
BU Ling-yun. Tank Floor Corrosion and Sacrificial Anode Cathodic Protection Research[D]. Xi'an: Xi'an Shiyou University, 2014.
- [51] FENG Y C, CHENG Y F. An Intelligent Coating Doped with Inhibitor-encapsulated Nanocontainers for Corrosion Protection of Pipeline Steel[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 315: 537-551.
- [52] TORO R G, CALANDRA P, CORTESE B, et al. Argon and Hydrogen Plasma Influence on the Protective Properties of Diamond-like Carbon Films as Barrier Coating[J]. Surfaces and Interfaces, 2017, 6: 60-71.
- [53] MA J L, WEN J B. Corrosion Analysis of Al-Zn-In-Mg-Ti-Mn Sacrificial Anode Alloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2010, 496(1/2): 110-115.
- [54] MOHAMMAD R S, AHMAD K. Optimization of Manganese and Magnesium Contents in As-cast Aluminum-Zinc-Indium Alloy as Sacrificial Anode[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2011, 27(9): 785-792.
- [55] 王立平, 刘栓, 赵海超, 等. 一种石墨烯/丙烯酸导静电涂料及其制备方法: 中国, 201610353311.5[P]. 2016-11-05.
WANG Li-ping, LIU Shuan, ZHAO Hai-chao, et al. A Graphene/Acrylic Conductive Coating and Preparation Method: China, 201610353311.5[P]. 2016-11-05.
- [56] 王立平, 刘栓, 赵海超, 等. 一种油罐车防腐导电涂料及其制备方法: 中国, 201610327785.2[P]. 2016-05-02.
WANG Li-ping, LIU Shuan, ZHAO Hai-chao, et al. Patent Name: Anticorrosive Conductive Coating for Oil Tank Car and Preparation: China, 201610327785.2[P]. 2016-05-02.
- [57] LIU S, GU L, ZHAO H C, et al. Corrosion Resistance of Graphene Reinforced Waterborne Epoxy Coatings [J]. Journal of Materials Science & Technology, 2016, 32: 425-431.
- [58] GU L, LIU S, ZHAO H C, et al. Facile Preparation of Water Dispersible Graphene Sheets Stabilized by Carboxylated Oligoanilines and Their Anticorrosion Coatings[J]. ACS Applied Materials and Interfaces, 2015, 7: 17641-17648.
- [59] 刘栓, 姜欣, 赵海超, 等. 石墨烯环氧涂层的耐磨耐蚀性能研究[J]. 摩擦学学报, 2015, 35(5): 598-605.
LIU Shuan, JIANG Xin, ZHAO Hai-chao, et al. Corrosion Resistance and Wear Property of Graphene-Epoxy Coatings[J]. Tribology, 2015, 35(5): 598-605.
- [60] LIU S. Corrosion Resistance and Tribological Properties of Epoxy Coatings Reinforced with Well Dispersed Graphene [M]. New York: Advances in Carbon Nanostructures, 2016: 211-223.
- [61] 刘栓, 赵海超, 顾林, 等. 有机涂层/金属腐蚀无损检测技术研究进展[J]. 电镀与涂饰, 2014, 33(22): 993-997.
LIU Shuan, ZHAO Hai-chao, GU Lin, et al. Research Advances of Nondestructive Measurement Technology for Organic Coating/Metal Corrosion System[J]. Electroplating & Finishing, 2014, 33(22): 993-997.
- [62] 王玉琼, 刘栓, 刘兆平, 等. 石墨烯掺杂水性环氧树脂的隔水和防护性能[J]. 电镀与涂饰, 2015, 34(6): 314-320.
WANG Yu-qiong, LIU Shuan, LIU Zhao-ping, et al. Research on Water Isolating and Protective Performance of Waterborne Graphene-epoxy Coatings[J]. Electroplating & Finishing, 2015, 34(6): 314-320.