

FPSO 工艺水舱阳极快速消耗原因分析

廖宏越¹, 蔡德纯¹, 蒋满军², 王琦³, 陈亚林^{4,5}, 张伟^{4,5}, 杨朝晖^{4,5}

(1.中海石油(中国)有限公司 湛江分公司, 广东 湛江 524057; 2.上海环境工程技术分公司, 广东 湛江 524057; 3.山东省海洋生物研究院, 山东 青岛 266100; 4.青岛钢研纳克检测防护技术有限公司, 山东青岛 266071; 5.钢铁研究总院青岛海洋腐蚀研究所, 山东 青岛 266071)

摘要: **目的** 研究 FPSO 工艺水舱中铝牺牲阳极消耗过快的原因。**方法** 参照 GB 17848—1999 牺牲阳极电化学性能试验方法, 对比水舱环境与普通环境下, 在役阳极的电化学性能数据, 并模拟水舱环境, 监测阳极工作时实际的发生电流与工作电位等情况, 据此分析牺牲阳极在工艺水舱中消耗过快的原因。**结果** 在常温(25℃)、常温充空气、高温(65℃)充空气等条件下, 阳极的电化学容量分别是 2522.07、2464.29、1943.74 Ah/kg, 且高温(65℃)充空气环境下阳极的晶间腐蚀较其他两组试验严重许多, 说明温度是影响阳极电化学容量的关键因素。在模拟工艺水舱环境下, 实测的阳极发生电流最高可达 100 mA。将工艺水与海水 1:5 稀释后, 实测的保护电流密度最高达 45 mA, 说明工艺水中存在大量的去极化剂, 是造成阳极快速消耗的又一重要因素。**结论** 工艺水舱环境下, 阳极发生严重的晶间腐蚀, 严重影响了阳极的电化学容量, 使阳极寿命缩短。工艺水成分中含大量去极化剂, 使船舱所需的保护电流密度大大增加, 促使阳极发生电流加大, 亦缩短了阳极的实际服役寿命。

关键词: 工艺水舱; 牺牲阳极; 快速消耗; 去极化剂

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2019.04.024

中图分类号: TG172.5 **文献标识码:** A

文章编号: 1672-9242(2019)04-0132-04

Reasons for Rapid Consumption of Anodes in Process Water Tank of FPSO

LIAO Hong-yue¹, CAI De-chun¹, JIANG Man-jun², WANG Qi³, CHEN Ya-lin^{4,5}, ZHANG Wei^{4,5}, YANG Zhao-hui^{4,5}

(1. CNOOC China Co., Ltd. Zhanjiang branch, Zhanjiang 524057, China; 2. Shanghai Environment Project Technology Branch Company, Zhanjiang 524057, China; 3. Marine Biology Institute of Shandong Province, Qingdao 266100, China; 4. NCS Testing Technology Co., Ltd., Qingdao 266071, China; 5. CISRI Qingdao Research Institute for Marine Corrosion, Qingdao 266071, China)

ABSTRACT: Objective To research the reason for rapid consumption of sacrificial anodes in process water tank of FPSO.

Methods According to the test methods in national standard 17848-1999, through comparing water tank environment and common environment, the water tank environment was simulated based on data on electrochemical performance of anode on active service to monitor current and potential of the anode during working, to analyze the reason why the anodes in process water tank are consumed so fast. **Results** The electrochemical capacities of the anode were 2522.07, 2464.29 and 1943.74 Ah/Kg respectively in 25 degrees Celsius, 25 degrees Celsius with air inflation and 65 degrees Celsius with air inflation. Besides, the intercrystalline corrosion of anode was the most serious in 65 degrees Celsius with air inflation. It showed that the temperature was the key factor that influenced electrochemical capacity. In the simulated process water tank environment, the anode current could go to 100 mA, but in diluted process water, one liter of process water was mixed with 5 liter of seawater, it only went to 45mA. It showed the process water contained plenty of depolarizer, which was another important factor for rapid consumption of the anode. **Conclusion** In the process water tank environment, the anodes has serious inter-crystalline corrosion which greatly af-

fects the electrochemistry capacity of the anode and shortens its service life. The plenty of depolarizer in the process water increases the protection current density required by the cabin, increase the current anode and shortens the actual service life of the anode

KEY WORDS: process water tank; sacrificial anode; rapid consumption; depolarizer

湛江某油田 FPSO 油轮工艺水舱内部主要存放海上油田处理后的生产水, 油田生产水对船体具有腐蚀性。为此, 在工艺水舱内部施加了防腐措施——涂层和牺牲阳极阴极保护, 牺牲阳极设计使用寿命为 12 年, 而实际使用寿命只有 2 年。寿命的缩短给油轮带来安全隐患的同时也增加了大量的阳极更换和罐体检查方面的工作量, 为此, 需要查明牺牲阳极消耗过快的原因。

工艺水舱特有的高温环境, 最高可达 65 °C, 环境温度较稳定。即便如此, 所用阳极并未特殊制造, 而是与其他舱室的阳极配方一致, 并将工艺舱内溶液视为海水, 为后期阳极服役埋下了隐患。

1 试验

1.1 电化学容量测试

参照 GB 17848—1999 牺牲阳极电化学性能试验方法。由于工艺水进舱前要经过气浮装置, 因此 3 组平行样中, 1#烧杯放在 65 °C 恒温水浴中, 并充空气, 充气流量约 1 L/min; 2#烧杯放在 25 °C 室温下, 并充空气; 3#烧杯放在 25 °C 室温下, 不充气。试验均使用工艺舱取样的工艺水, 牺牲阳极试样由在役阳极切割制得。

1.2 模拟工艺水舱环境牺牲阳极腐蚀试验

用 500 mm×500 mm×8 mm 尺寸的 Q235 碳钢板与 50 mm×50 mm×20 mm 尺寸的在役阳极试样在 65 °C 工艺水中短路链接。阳极位于距钢板中心点 8 cm 处, 试验期间测量钢板中心点、中心点上方 25 cm、中心点上方 50 cm 处三个点的电位, 钢板被保护电位取 3 点平均值。同时测量阳极与钢板间流过的阳极发生电流。试验共设 2 组平行样, 试验周期为 14 天。

试验完成后, 更换新的阳极试样, 打磨被保护钢板表面, 并将原溶液抽出, 配置 $V_{\text{工艺水}}:V_{\text{海水}}=1:5$ 的稀释工艺水, 重复上述试验。

2 结果及分析

2.1 电化学容量测试结果

图 1 为牺牲阳极电化学容量测试后的表面形貌照片。阳极在常规环境中本身就存在局部腐蚀, 充气环境能明显改善其局部腐蚀, 但在高温情况下, 即使充气也会明显加重阳极的局部腐蚀。郝小军等运用金像显微分析、XRD、扫面电镜等微观分析手段研究了

在高温海水环境下的阳极性能。陈秀玲等研究了油田油水井环境下的阳极性能。此外, 中国船舶重工集团公司第七二五研究所青岛分部在研制耐高温阳极时, 也对阳极在高温海水环境下电化学容量锐减的机理进行了探究。结果均发现, 铝阳极在高温海水、高温油污海水中极易发生严重的局部腐蚀。经微观分析发现, 此局部腐蚀是由晶间腐蚀造成的, 即阳极杂质富集的地方铝原子易失电子, 而杂质贫瘠区域的铝反应活性较低, 如此阳极腐蚀就会沿杂质富集的晶界展开。晶界腐蚀致使反应低活性的铝还未参与电化学反应就呈片状剥离, 这也被认为是导致阳极电流效率低的主要原因。本研究中的工艺水主体是含少量油污的高温海水, 铝阳极在工艺水环境中的局部腐蚀机理沿用上述研究中的结论, 不再对此进行探究。



图 1 牺牲阳极电化学容量测试后表面形貌

电极电位可以表征阳极的反应活性, 电位越负, 反应活性越高。表 1 为电化学容量测试过程中各试样的开、闭路电位。3#试样处于常规环境, 当对电极施加阳极极化时, 其极化电位负于开路电位, 说明阳极的自活化性能并不出色。在三种环境中, 充气环境的阳极开路电位最低, 说明其反应活性最高, 这是由于

表 1 牺牲阳极电位数据

极化时间/h	电流密度/ (mA·cm ⁻²)	阳极电位(vs. SCE)/mV		
		1#	2#	3#
0	0	-1059	-1093	-1066
0~24	1.5	-1031	-1084	-1074
24~48	0.4	-1041	-1090	-1076
48~72	4	-981	-986	-988
72~96	1.5	-1050	-1098	-1076

充气加速了阳极的氧去极化反应。在高温环境下,即使充气也无法阻止阳极反应活性降低。在4天的极化期内,除电流密度为 4 mA/cm^2 时,其他时间的电极电位1#电极最低,这说明高温环境可以显著降低阳极的反应活性。

表2是牺牲阳极的电化学容量结果。从试验结果来看,高温环境显著降低了阳极的电化学容量,而充气环境对阳极电化学容量的影响较小。综合上述阳极表面形态和电极电位的结果,可总结出高温环境下阳极电化学容量降低的原因在于:高温致使阳极活性降低,活性降低会加重阳极的晶间腐蚀,即肉眼所看到的局部腐蚀,进而导致阳极电化学容量下降。

表2 牺牲阳极电化学容量结果

	牺牲阳极质 量损失/g	阴极铜片质 量增量/g	电化学容量 /(Ah·kg ⁻¹)
1#	1.217	2.824	1956.84
2#	0.960	2.824	2480.71
3#	0.938	2.824	2538.89

在阳极实际服役过程中,铝阳极在与阴极偶合后,会发生两种反应,一种是自腐蚀反应,另一种是阴极保护的电化学反应,其中电化学反应的比例占绝大部分。由于铝阳极中存在大量杂质,晶型不均匀,因此两种反应都倾向于腐蚀杂质富集区域周围的铝,即产生晶间腐蚀。随着温度升高,铝活性下降,两种反应更集中于杂质富集区域。这就加重了晶间腐蚀过程,造成大量的铝还未来得及参加反应就剥离、脱落下来。因此,阳极电化学容量下降的原因有两个,即阳极自腐蚀和晶间腐蚀。从上述试验来看,高温环境下,晶间腐蚀的影响程度要远大于阳极自腐蚀,其原因如下所述。

1) 自然条件下,铝浸泡于卤水中所发生的腐蚀即自腐蚀,是一种化学反应。当铝阳极与碳钢耦合后,电极电位发生偏移,与自腐蚀电位间形成过电位,此时铝表面发生的腐蚀反应(即阳极反应)是一种电化学反应。由于过电位会使反应活化能降低,从而提高反应速率,因此牺牲阳极主要参与的是与阴极耦合的电化学反应,自腐蚀反应占比较小。

2) 2#电极与3#电极相比,电化学容量略有下降,由于2#电极表面腐蚀较均匀,可把2#电极电化学容量下降的原因归为自腐蚀速率加快。由此可见,单纯加快自腐蚀速率而不产生晶间腐蚀时,并不能明显降低阳极的电化学容量。此外,反应活性增加,有助于抑制阳极的晶间腐蚀,这在一定程度上也有益于提高电化学容量。原因在于杂质贫瘠区附近的铝原子,其反应速率会随着反应活性增加而显著加快,进而缩小了与杂质富集区附近铝原子的反应速率差,使晶体更接近均匀腐蚀。如图1中2#电极展现的那样,其反应活性最大,表面腐蚀形态也最均匀。

3) 对于相同阳极在不同环境下的开路电位,可表征阳极在不同环境下的反应活性,电位越负则活性越大。此外,在相同极化电流下,从阳极的极化电位偏离开路电位的程度,也可看出阳极反应活性,偏离越小,则极化电阻越小,即认为反应容易发生。由表1可见,1#试样的开路电位较2#略正,且在极化的前48 h,1#试样的电极电位较开路电位的偏离程度明显大于2#试样。1#与2#电极所处实验环境仅温度有差别,其中1#电极所处的水浴温度最高(65℃),说明高温环境降低了阳极的反应活性。由于高温环境致使阳极活性下降,因此阳极的化学反应(自腐蚀)速率不会很快。综合上述实验结果,1#电极反应活性最低,最易发生晶间腐蚀,其电化学容量也是最低的,因此电化学容量下降的主因是晶间腐蚀而非自腐蚀。

综上所述,高温环境下,解决晶间腐蚀是提高阳极电化学容量的关键,但成倍提高阳极实际服役寿命,却不能单靠抑制阳极晶间腐蚀。上述试验中,处于高温环境的1#试样与处于常温环境的2#、3#试样相比,电化学容量降低了约20%,这不足以使阳极实际服役寿命为设计值的1/6,因此还有其他因素导致了阳极寿命骤降。

2.2 牺牲阳极腐蚀试验结果

图2为模拟工艺水舱环境下监测到的牺牲阳极工作电位与发生电流的变化情况。受相同阳极保护的情况下,1#钢板在工艺水与稀释工艺水中的极化电位差极值约40 mV,2#钢板的极化电位差极值不足30 mV,因此两组钢板在工艺水与稀释工艺水中的被保护状态近似一致。阳极试样的发生电流在工艺水与稀释工艺水中却有明显差别,工艺水中,两个阳极试样的发生电流由100 mA下降并逐渐稳定于60 mA左右,而在稀释的工艺水中,两个试样的发生电流由40 mA下降并逐渐稳定于25 mA左右。据此推测,工艺水中含有大量的去极化剂。海水中的去极化剂被认为是溶解氧,工艺水是海水倒灌采油岩层所形成的,在进入工艺舱室前,还加入了缓蚀剂、阻垢剂等大量添加剂,因此除了溶解氧,工艺水中还可能存在硫化氢等其他形式的去极化剂。由于铝阳极与碳钢间存在电势差,阳极失去的电子流向碳钢,使其阴极极化,与此同时,去极化剂会在碳钢表面发生还原反应,即去阴极极化。去极化剂含量越大,还原反应越迅速,而被还原的电子均来自阳极腐蚀,因此去极化剂的含量会影响阳极腐蚀速率。在阴保设计时,工艺舱的保护电流密度及阳极发生电流均参考海水环境,但与海水相比,工艺水的去极化能力明显更强,工艺舱所需的保护电流密度远大于设计值,即阳极实际发生电流远高于设计值。由此可知,即使没有晶间腐蚀的影响,阳极实际寿命也要远低于设计值。此外,在工艺水中阳极发生电流在75 h后趋于平稳,而在稀释的工艺水中此

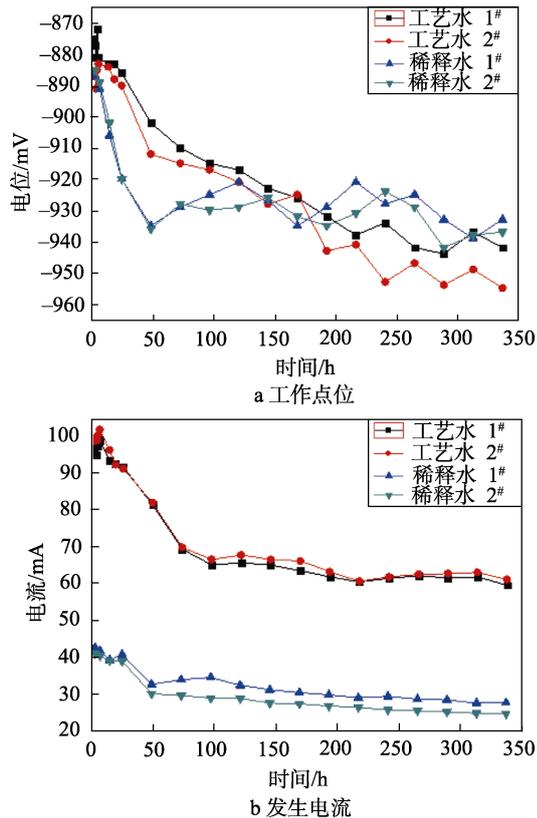


图 2 模拟工艺水舱环境牺牲阳极工作电位和发生电流变化情况

时间点为 50 h。这可能是工艺水中的钙、镁离子比海水中少, 较晚形成钙镁沉积层所致, 这对降低阳极消耗速率也是不利的。

从上述分析可以看出, 除了阳极晶间腐蚀, 工艺水极强的去极化性是导致阳极消耗过快的主要原因。究其原因, 还是在阴极保护设计时忽略了工艺水舱的特殊环境, 导致设计值与实际存在较大误差, 阳极消耗过快也在情理之中。

3 结论

1) 工艺水舱的高温环境致使阳极晶间腐蚀加重, 降低了阳极的电化学容量, 进而导致阳极消耗过快。

2) 工艺水中含有大量的去极化剂, 与海水相比, 其去极化性极强, 导致舱室保护电流密度和阳极发生电流增加, 降低了阳极的服役寿命。

3) 上述两个因素均导致了阳极消耗过快, 其中工艺水的强去极化性是导致阳极实际服役寿命成倍缩减的主要原因。归根结底是阴极保护设计时选取了错误的设计参数, 如保护电流密度、阳极发生电流等, 导致阳极设计寿命与实际服役寿命存在较大误差。

参考文献:

- [1] 陈秀玲, 关建庆, 尹依娜, 等. 油田油水井高温牺牲阳极保护技术[J]. 腐蚀与防护, 2005, 26(12): 524-526.
- [2] 廖海星, 齐公台, 喻克雄. 含稀土高温铝合金牺牲阳极的研究与应用[J]. 石油化工腐蚀与防护, 2004, 21(4): 19-20.
- [3] 杨武. 金属的局部腐蚀[M]. 北京: 化学工业出版社, 1994.
- [4] 郝小军, 蒲志强, 李异. 耐高温、抗油污海水铝合金牺牲阳极的研究[J]. 材料开发与应用, 2000, 15(6): 22-27.
- [5] 武江, 刘贵甫, 张洁. 耐高温锌基合金牺牲阳极的研制[J]. 有色矿冶, 2007, 23(3): 34-36.
- [6] GB/T 17848—1999, 牺牲阳极电化学性能试验方法[S].
- [7] 郝小军. 在特殊介质中应用的牺牲阳极的研究[D]. 广州: 华南理工大学, 1999.
- [8] 王海涛, 郝少丽, 刘光洲. 铝合金和锌合金牺牲阳极在高温海水中电化学性能研究[C]// 第七届海峡两岸材料腐蚀与防护研讨会论文集. 昆明, 2010.
- [9] 齐公台, 郭稚弧. 高温 Al-Zn-In 系合金牺牲阳极研究[J]. 油气田地面工程, 1997(1): 37-38.
- [10] 郭志刚, 邱焕勇, 魏兆成, 等. 高温铝牺牲阳极在油田污水中的性能测试[J]. 石油化工建设, 2000(4): 42.