

电化学防护技术在化工管道防腐中的应用

王亚敏 (宁夏工业设计院有限责任公司, 宁夏 银川 750001)

摘要: 石油化工管线在石油和天然气的运输中占有举足轻重的地位, 而石油和天然气管线的腐蚀问题却是不容忽视的。石油化工管道是目前石油天然气输送系统中的一个重要环节, 它直接关系到石油输送的安全与效率。目前, 管线腐蚀已成为影响石油、天然气运输的重要因素。电化学保护技术是一种新型的防腐蚀技术, 它在应用和经济上有着显著的优越性。目前, 电化学保护技术在国内外的应用已成为业界的一个热门课题。文章从腐蚀产生的原因出发, 对其产生的原因进行了详尽的分析, 并提出了相应的改进措施希望能够为从事石油化工管道的防腐工作者提供一定的借鉴。

关键词: 化工管道; 材料腐蚀; 腐蚀机理; 电化学防护

我国工业在经济发展过程中取得了很大的进步。其中, 在油气输送中, 化学管线起着举足轻重的作用。但是, 由于石油和天然气管线的腐蚀, 对我国的经济发展造成了很大的影响。管线的腐蚀还导致了能源的浪费。化工管道在油、气等能源输送过程中扮演着重要的角色。现阶段, 我国乃至全世界的油气能源输送都是通过管道实现的。据统计, 目前已完成的天然气和天然气管线已完成 91000 多公里, 而天然气管线的长度超过 75%。随着中国经济的持续发展, 以及工业化进程的加快, 中国石油天然气资源的分布不均, 将会出现新的天然气管道使用高峰。本文主要阐述了钢管的腐蚀状况及成因, 并对其腐蚀机制作了较为详尽的论述。根据电化学保护的理论与实际应用, 提出了降低管道腐蚀、保护管道的一些具体措施。

1 腐蚀给国民经济带来的影响

油气管线的使用为人们提供了许多方便, 但是由于腐蚀、渗漏所造成的经济损失却是无法估计的。根据数据, 全球每年都有 1t 以上的钢铁被腐蚀, 4t 钢铁在 6min 内生锈, 间接的损失要比直接的损失大得多。每年在某些国家由于腐蚀而导致的经济损失。天然气管线的输送方式比以往人们的燃气使用更加便捷, 天然气仅靠陆路运输的状况, 为人们提供了巨大的方便和经济利益。但是, 由于管线的腐蚀、石油和天然气的泄露, 也造成了大量的经济损失。由于腐蚀, 造成了钢铁的损失。由于石油泄露, 对环境的污染是难以控制的, 在经济损失的同时还会给人们的生命安全带来一定威胁。可见, 当今世界的管线腐蚀状况非常严重, 有关部门必须采取相应的措施来控制, 这样才能更好促进我国社会经济的发展^[1]。

2 常见腐蚀机理的分析

2.1 材料的腐蚀

在实际生产中, 材料的腐蚀是无处不在的。腐蚀是一种化学作用, 它可以分成几种。按其腐蚀机制, 可将其分为化学腐蚀和电化学腐蚀两类。在进行防腐处理时, 企业应区别不同的腐蚀类型, 并针对不同的腐蚀机制, 采取相应的防治措施。由环境因素造成的物质损伤或变质, 叫做“腐蚀”^[2]。

2.2 化学腐蚀的机理

化工管道在进行物质运输的过程中, 由于金属与特定的介质发生化学反应而产生化学侵蚀。金属材料在接触到水分的情况下, 会产生一种水膜。其中的活性金属会作为原电池的负极, 在此过程中会产生大量的电子, 从而产生氧化, 而在水膜中则会产生一个电子并进行还原反应。由此可见, 作为负极的金属电极会产生氧化反应, 并且会被不断地消耗, 从而导致了金属的化学腐蚀, 这会造成金属腐蚀, 管道设备受损, 造成人员财产损失。

2.3 电化学腐蚀的机理

在电解质溶液中, 由于受到外界微电的影响, 会产生极化现象, 使材料的内部产生由阴极向阳极的电荷流动, 从而引起金属的电化学腐蚀。有关人员分析了铁电势 pH 值的示意图, 从而掌握了电化学防护技术的基本原理, 并得出有关结论, 如果金属材料在腐蚀环境下, 则在外界条件改变 (阴极极化) 时, 其表面会进入非腐蚀区, 这时, 金属不会受到侵蚀, 这就是阴极防护技术的基本原理。随着材料的电势逆向增大, 其进入钝化区, 对金属进行钝化。所以, 很难进行腐蚀, 这就是阳极防护技术^[3]。

金属与电解质在接触到湿润的土壤或含大量酸

的电解质时，会借助外界的微电作用而生成一个电解池。这时，由于微量的电流，金属会丧失电子，从而发生氧化，同时，电解质中的某些离子或物质会产生一个电子，从而实现还原。这种金属受到外界微电流的侵蚀叫做电化学侵蚀。电化学腐蚀产生的化学反应：一种是阳极反应，一种是金属价态被氧化。自由电子从阳极中排出，流到阴极；阴极反应是指在电解质溶液中的一种物质或离子（也称为去极剂），通过吸收电子而形成一种还原反应。这三个作用是相互独立、联系在一起的，形成了电化学腐蚀。

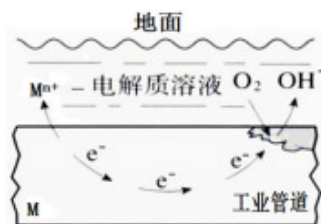


图1 电化学腐蚀示意图

2.4 其他腐蚀的机理土壤腐蚀

在埋地管线中，其工作环境以土壤为主要介质，而土壤是由气体、液体和固体三种物质构成的胶态物质。在接触到土壤中后，由于其本身的结构缺陷，例如内部残余应力、杂质、焊接缺陷、晶格缺陷等，会使金属表面发生电化反应，从而导致土壤侵蚀。土壤侵蚀的原因有：土壤性质，含水量，pH，含盐量，杂散电流，微生物，温度等。介质腐蚀：有水侵蚀和介质侵蚀两种类型。这两类腐蚀是因为在输送介质中存在的自由水和某些化学成分（以 SO_2 ， CO_2 ， H_2S 及其他气体）与金属发生化学反应。综上所述，管线的腐蚀实质上是由金属的腐蚀和化学作用引起的。预防管线腐蚀就是要避免发生化学反应。了解其腐蚀机制，有助于进行防腐工作^[4]。

3 电化学防护技术的理论

在一定的电解液中，金属与一定的电解液相接触，再加上微量的电流，会使金属发生极化，从而使金属材料丧失电子，引起金属的腐蚀。只要阻止这些电子流动，就能阻止这种电化学反应。

3.1 阴极保护法

在日常使用中，发现在电化学作用下，阳极会被侵蚀，而阴极不会受到破坏。由此可以看到，在发生电化学反应的情况下，阴极是需要被保护的。所以，我们可以把金属材料的负极用作电极，而把金属废料用作阳极。阴极保护有两种类型：一种是牺牲式的，另一种是强迫式的。牺牲阳极保护工艺

是将附加的金属（一般包括锌，镁，铝等）与受保护金属相连，金属被腐蚀成牺牲阳极，而管道材料则起到阴极的作用。牺牲阳极保护是把某些活性金属与金属物质（也就是容易丧失电子的金属）相结合，使其成为阳极，以保护阴极。强迫电流法，又称为附加电流阴极保护，它把一个直流电源的正电极和一个辅助电极（典型地是一种废弃的金属）相连，一个负极连接到一个被保护的管子上。是把直流电源的正电极和某些废弃的金属相连接，把负极和被保护的管子连接起来，从而实现了对于管子的阴极和保护。这样，被保护的管子就成为了阴极，连接着辅助阳极的废钢成为了阳极，而阳极则成为了被侵蚀的一面，并且在阴极的保护下，被不断的氧化。

根据电化学腐蚀的机制，发现阳电极在腐蚀电流的作用下受到了潜在的侵蚀，而阴极仍处于良好状态。这样，可以使用外部条件使得金属材料对外界接触环境有负电势，从而保护阴极，而与电源相连的另一端则被氧化并腐蚀。这是一种保护措施，即阴极保护。通常采用牺牲阳极和强迫电流的方式进行阴极保护^[5]。

3.2 阳极保护法

一般情况下，在管内施加的电流会使金属阳极钝化，使其加速腐蚀。但是，在金属钝化过程中，随着阳极电流的增大，会使金属表面钝化，从而使金属的腐蚀速度下降，这是金属的阳极钝化。阳极保护主要是利用外界环境来改善金属的混浊程度，以改善其耐腐蚀性能。采用四种方式来实施阴极保护：①采用外力对金属表面进行钝化。对金属进行正极钝化，使其由腐蚀活化态过渡到稳定态；②将某些易于钝化的合金元素添加到金属中，以增强其钝化性能。为了改善材料的钝化性能，可以将容易钝化的合金元素或阴极元素（Cu，mu，Ni 等）加入到金属中；③在主电池组的阴极上加入一种保护装置。在保护金属和保护装置相连的情况下，保护材料作为原电池的负极，其电流可以提高保护材料的去极化速度；④将钝化剂添加到所述接触介质以增强所述化学钝化。这种工艺能对金属材料起到很好的防护作用。近年来，在这方面的研究有了长足的进步，人们也找到了很多可以用于金属防护的手段。通过将钝化剂添加到接触介质中，可以增强其抗氧化性和强化化学钝化作用。近年来，硫酸工业中采用不锈钢管壳浓硫酸冷却器、不锈钢浓硫酸分离器、浓硫酸管道等工艺，是硫酸工业中应用最广

泛之一。硫酸工业中,阴极保护技术正朝着智能化、信息化方向发展。

4 腐蚀防护措施的改进

电化学防护技术在硫酸、海水、酸碱等环境中都能起到很好的防护作用。另外,由于它的使用方式比较简单,便于实现和掌握,因此在埋地钢管防腐中得到了广泛的应用。但是,在一些特定的场合,只采用阴极保护技术来进行金属管线的防护,这就要求采用大电流的装置,并且会对周围的建筑物造成影响。因此,在不影响电化学腐蚀性能的前提下,通过添加某些物质,将其与电化学方法相结合,可以获得较好的防腐蚀效果。尽管近年来在金属材料的防腐蚀上已有了长足的进步,但也有一定的缺陷。这种办法并不普遍,使用费用很高,而且在保存的过程中,不值得投入,也不能广泛应用。为使金属材料得到更好的防护,现有的防腐蚀方法还有待提高^[6]。

4.1 阴极保护与涂层联合保护

阴极防护技术在一定程度上可以有效的解决阴极保护中的孔隙、空洞、漆膜丢失等问题,从而极大地减少了阴极保护的保护电流。所以,采用某些防护涂料是最好的防腐蚀方法,可以用于阴极保护的特定有机涂料的所测定的电阻值。该工艺具有阴极保护功能,能有效地补偿涂料在使用中出现的空洞。同时,镀层也能减少阴极保护的保护电流,达到相互配合、相互影响的效果,这是一种很好的保护。

4.2 缓蚀与防锈封存技术

缓蚀、防锈、贮存的作用机制是将外物与金属表面相结合,使其与外界环境隔离,从而避免发生电极反应。目前,国内外已广泛使用的缓蚀剂有:水溶性缓蚀剂、酸洗或清洁缓蚀剂、油溶性缓蚀剂、溶剂缓蚀剂、挥发性缓蚀剂等。其中,重庆建筑大学曹登祥教授带领的科研人员对缓蚀剂与表面活性剂的复合应用进行了大量的探索,并取得了重要的进展^[7]。

4.3 腐蚀监测技术

在管线被腐蚀前,必须对管道进行技术防护。对腐蚀后的设备进行精确的监测和监测,能使其处于最佳的工作状态,从而为设备和操作人员提供了可靠的保障。常用的方法有:①物理力学方法:主要有实地观测、挂膜法、警示孔法等;②非破坏性技术:超声、涡流探测;漏磁(取决于磁导率);射线探测与红外探测技术;声发射探测技术;③电

化学法:电位探测探针及电流探测器;直线极化法;电化学阻抗;电化学噪音技术;④化学分析法:以氢气探头为主,介质分析为主;⑤其他技术:现场成像、光纤腐蚀检测、膜激活等。

4.4 加强腐蚀监测力度

加强腐蚀监测力度目的在于有效、有针对性地进行金属材料的防腐蚀。在对金属构件进行腐蚀时,加强对管线运行状况的监控,能有效预防和减少工程造价。

除了以上几种防腐蚀技术之外,还有一种以有机材料为主的新型防腐蚀材料,尤其是在西部大开发、城市管线建设等方面,中国的防腐蚀技术也得到了进一步的发展和应用^[8]。

5 小结

化工管道对中国的经济发展起着非常重要的作用。石油和天然气管线的腐蚀问题却是不容忽视的,因此有关部门应重视管道腐蚀这项问题,并积极采取措施,电化学保护技术是一种新型的防腐蚀技术,它在应用和经济上有着显著的优越性。目前,电化学保护技术在国内外的应用非常广泛。有关部门应勇于创新,不断探索各种防腐蚀方法,以达到预防和控制腐蚀、减少事故、降低环境污染、降低经济损失的目的。

参考文献:

- [1] 毛东旭,李成林,王昭等.电化学防护技术在化工管道防腐中的应用[J].广东化工,2015,42(8):5-6,19.
- [2] 闫志远,李晓坤,孙浩哲等浅谈长输油气管道腐蚀防护技术[J].中国石油和化工标准与质量,2014(14):168-168.
- [3] 车俊铁,姬忠礼,冯春艳等海水输送管道内焊缝防腐对策概述[J].世界科技研究与发展,2009,31(1):26-28.
- [4] 化学工业部化工机械研究院.腐蚀与防护手册[M].北京:化学工业出版社,1990.
- [5] 徐瞰家,郑建国.阳极保护技术在硫酸工业中的应用[J].硫酸工业,2001(5):35-37.
- [6] 曹登祥,臧子璇.油气管道腐蚀缓蚀剂的研究[J].煤气与热力,2000,20(6):406-409.
- [7] 唐恂.长输天然气管道的管理及相应的腐蚀监测技术[J].中国石油和化工标准与质量,2013,33(23):86-87.
- [8] 闫康平,陈匡明.过程装备腐蚀与防护[M].北京:化学工业出版社,2010.