

ELEMENTS FOR THE PREVENTING AND COMBATING CORROSION TO CYLINDRICAL METAL TANK FOR DESTINED STORAGE OF LIQUID HYDROCARBONS

ELEMENTE PENRU PREVENIREA ȘI COMBATerea COROZIUNII LA REZERVOARELE METALICE CILINDRICE DESTINATE STOCĂRII HIDROCARBURILOR LICHIDE

Valentin Paul TUDORACHE¹, Marius STAN²,
Lazăr AVRAM³, Niculai Napoleon ANTONESCU⁴

Abstract: Cathodic protection is a method for preventing corrosion on overheadground and underground metallic structures. Cathodic protection is one of the most effective methods for preventing corrosion on a metal surface. Cathodic protection is commonly used to protect numerous metal structures against corrosion, such: crude oil reservoirs, produs petroliers or liquid for reservoirs, offshore platformes, ships, subsea equipment, pipelines, tanks etc. The simplest method to apply cathodic protection is by connecting the metal to be protected with another more easily corroded metal to act as the anode. Zinc, aluminium and magnesium are the metals commonly used as anodes. Stainless steel may corrode either in active or passive state, dependent on the electrolyte conditions. In normal aerated water condition the passive metal has an oxide film that prevents further attack, while the same metal become active and exhibit a potential near 0.5 volts in low-velocity or poorly aerated water. Life prediction of steel in water is challenging for existing structures as well as new. Corrosion is a complex function of many factors such as salinity, dissolved oxygen, stray currents, pH and temperature and more, which makes it difficult to establish predicatable rates of degraation.

Corrosion rate can be defined as the speed at which any metal in a specific environment deteriorates.

¹ Valentin Paul TUDORACHE – Associate Professor PhD. Eng., Petroleum University of Ploiesti, Faculty of Petroleum and Gas Egeineering;

² Marius STAN - Professor PhD. Eng., Petroleum University of Ploiesti, Faculty of Mechanical and Electrical Engineering;

³ Lazăr AVRAM – Professor PhD. Eng., Petroleum University of Ploiesti, DEAN Faculty of Petroleum and Gas Egeineering;

⁴ Niculai Napoleon ANTONESCU – Professor PhD. Eng., Petroleum University of Ploiesti, Honorary Rector at Petroleum – Gas University of Ploiesti

Keywords: corrosion, tank, crude oil reservoir, cylindrical metal reservoir, cathodic protection, cathodic protection station, cathode, anode, concentric anode ring system.

***Rezumat:** Protecția catodică este o metodă de prevenire a coroziunii pe structuri metalice supraterane și subterane. Protecția catodică este una dintre cele mai eficiente metode de prevenire a coroziunii pe o suprafață metalică. Protecția catodică este folosită în mod obișnuit pentru a proteja numeroase structuri metalice împotriva coroziunii, precum: rezervoare pentru țiței, rezervoare pentru produse petroliere sau lichide, platforme offshore, nave, echipamente submarine, conducte, rezervoare etc. Cea mai simplă metodă de aplicare a protecției catodice este conectarea metalului care trebuie protejat cu un alt metal mai ușor corodat pentru a acționa ca anod. Zincul, aluminiul și magneziul sunt metalele utilizate în mod obișnuit ca anodi. Oțelul inoxidabil se poate coroda fie în stare activă sau pasivă, în funcție de condițiile electrolitului. În condiții normale de apă aerată, metalul pasiv are o peliculă de oxid care împiedică atacul suplimentar, în timp ce același metal devine activ și prezintă un potențial de aproape 0,5V în apă cu viteză mică sau slab aerată. Predicția de viață a oțelului în apă este dificilă pentru structurile existente, precum și pentru cele noi. Coroziunea este o funcție complexă a multor factori, cum ar fi salinitatea, oxigenul dizolvat, curenții rătăciți, pH-ul și temperatură, și, mai mult, ceea ce face dificilă stabilirea ratei de degradare predicabile.*

Rata de coroziune poate fi definită ca viteză cu care se deteriorează orice metal într-un mediu specific.

Cuvinte cheie: coroziune, rezervor, rezervor de țiței, rezervor metallic cilindric, protecție catodică, stație de protecție catodică, catod, anod, sistem de anodi cu inele concentrice.

1. Introducere

Depozitele de rezervoare metalice cilindrice destinate stocării hidrocarburilor lichide sunt constituite din mai multe rezervoare metalice, de diferite forme și dimensiuni, dispuse atât suprateran, cât și subteran, legate între ele prin conducte, deservite de stații de pompare și prevăzute cu aparate de transfer de produse, dispozitive de supraplin pentru prevenirea deversării, dispozitive de detectare a scurgerilor, instalații de prevenire și de stingere a incendiilor, instalații de protecție catodică etc.

După poziția față de nivelul solului, rezervoarele pot fi supraterane, semiîngropate sau îngropate (subterane), iar după forma pe care o au pot fi: sferice sau sub forma de "picătură", cilindrice orizontale, respectiv cilindrice verticale.

În vederea exploatarei rezervoarelor pentru produse petroliere în condiții de siguranță, cu eliminarea sau reducerea posibilităților de apariție a cauzelor generatoare de riscuri, acestea sunt prevăzute cu echipamente specializate

(echipamente concepute cu funcțiuni și destinații preconizate, cu rol bine determinat, conform standardelor).

Echipamentul rezervoarelor necesar unei exploatări cât mai sigure rezultă tocmai din efectuarea în siguranță a operațiunilor menționate, acesta fiind compus, în principal din: racorduri de încărcare-descărcare, gură de vizitare, indicator de nivel, instalație de încălzire, gură de lumină, supapă de respirație, supapă hidraulică de siguranță, opritor de flăcări.

Rezervoarele destinate stocării hidrocarburilor lichide sunt recipiente cu capacități mai mari de 3m³, de diferite forme și dimensiuni, executate dintr-o gamă variată de materiale, toate lucrând la presiunea atmosferică. De regulă, rezervoarele metalice destinate stocării produselor petroliere sunt de același tip, cu capacități egale sau diferite, pentru care este necesară respectarea normelor specifice privind măsurile ce trebuie a fi luate pentru preîntâmpinarea accidentelor, a izolării, limitării și stingerii eventualelor incendii ce pot să apară pe durata de exploatare a acestora.

Toate componentele sistemului de stocare (rezervoare, conducte) nu trebuie să prezinte scurgeri în sol sau atmosferă, deoarece prezintă un risc mare de incendiu.

În prezent, ritmul de dezvoltare a tehnicii și a tehnologiilor de fabricație este unul deosebit de alert. Astfel, rezervoarele metalice supraterane trebuie să fie echipate cu:

- ✓ sistem automat de măsurare a volumului și temperaturii;
- ✓ sistem automat de protecție pentru supra-alimentare;
- ✓ sistem fix de stingere a incendiilor;
- ✓ sistem automat de detecție a scurgerilor și fisurilor;
- ✓ instalație pentru descărcarea/încărcarea produselor din/în autocisterne și controlul acesteia prin sisteme automatizate;
- ✓ sistem de recuperare a vaporilor pentru a minimiza emisiile de hidrocarburi;
- ✓ sistem de colectare a apei uzate;
- ✓ sistem de protecție împotriva incendiilor prevăzut cu dispozitive automate de alarmare și avertizare în caz de incendiu;
- ✓ sistem de control automat și administrare a procesului tehnologic și a întregii activități din depozit.

Totodată, întregul sistem de stocare a hidrocarburilor lichide se protejează contra coroziunii prin acoperire și prin stație de protecție catodică (SPC).

În acest context, protecția catodică a fiecărui rezervor metalic se verifică permanent cu ajutorul unui electrod de referință, iar în cazul folosirii stației de protecție catodică, alimentarea anozilor auxiliari pentru rezervoare se face separat de alte componente protejate catodic.

Stația de protecție catodică (SPC) este prevăzută cu un sistem de avertizare acustică și vizuală în caz de întrerupere, și, respectiv cu un înregistrator pentru curentul injectat și pentru durata de întrerupere.

Pe durata neutilizării rezervorului, protecția catodică se menține în funcțiune, iar aerul din interior se înlocuiește cu azot (N) cu o presiune cu 5 - 10% mai mare decât presiunea atmosferică.

Rezervoarele destinate stocării/depozitării produselor petroliere lichide se execută din oțeluri carbon sau slab aliate. În general, rezervoarele de stocare sunt proiectate și construite conform specificației API-650, iar protecția catodică a rezervoarelor supraterane și racordurilor—acestora se realizează și verifică în conformitate cu API RP 651-*"Protecția catodică a rezervoarelor de depozitare a petrolului de la suprafață"*; (API=American Petroleum Institute). De asemenea, protecția prin acoperire și protecția catodică a rezervoarelor subterane este realizată conform *NACE Internațional*.

Pentru rezervoarele nou construite, tablele corespund normelor tehnice indicate în standardul SR EN 10029:2011-*"Table de oțel laminate la cald"*.

În cazul stocării/depozitării produselor petroliere ce conțin sulf (S) sau hidrogen sulfurat (H₂S) se recomandă oțeluri Cr-Mo, caracterizate prin limită de curgere ridicată și rezistență la atacul prin hidrogen (H).

De ani de zile, coroziunea rezervoarelor de stocare a hidrocarburilor lichide a fost, este și rămâne o problemă semnificativă în rândul industriei petroliere.

În cele ce urmează se vor trata în principal aspectele legate de coroziunea și protecția contra coroziunii rezervoarelor cilindrice din oțel carbon sau slab aliat, destinate stocării produselor petroliere corozive (țiței brut) și a produselor petroliere rafinate (benzine; motorine; kerosen; uleiuri lubrifiante din petrol și din minerale bituminoase; alte fracțiuni ușoare, mijlocii și grele brute de păcură cu conținut de sulf).

2. Aspecte referitoare la zonele de manifestare a coroziunii rezervoarelor metalice cilindrice supraterane

Prin definiție, coroziunea prezintă acțiunea comună sau separată a factorilor de natură chimică, galvanică, electrodinamică sau microorganică ce provoacă degradarea (distrugerea) în timp a structurilor metalice, în cazul de față a rezervoarelor metalice cilindrice supraterane.

La interior, coroziunea rezervoarelor metalice cilindrice supraterane este generată de diferiți agenți agresivi. În cazul cel mai general, deasupra lichidului depozitat acționează vaporii și condensul, în zona imersată coroziunea este provocată de lichidul propriu-zis, la fundul rezervorului se găsesc electrolitul – apa - separat din produsul depozitat și impuritățile decantate.

Din punctul de vedere al mediului de lucru, respectiv al materialului din care este confecționat rezervorul metalic cilindric suprateran destinat stocării hidrocarburilor lichide, spre exemplu țigieiului, în *Figura 1* se prezintă cele patru zone caracteristice coroziunii:

- ✓ **zona I** – reprezintă partea superioară a peretelui (se observă absența contactului oțelului cu țigieiul, dar intervine contactul oțelului cu vaporii și condensul de la suprafața țigieiului);
- ✓ **zona II** - reprezintă partea inferioară a peretelui (se observă contactul constant al oțelului cu țigieiul);
- ✓ **zona III** - reprezintă zona unde peretele rezervorului este mai aproape de partea de jos (contactul oțelului este constant cu emulsia t/a sau apa reziduală);
- ✓ **zona IV** - reprezintă fundul rezervorului (contactul oțelului este constant cu apa decantată).

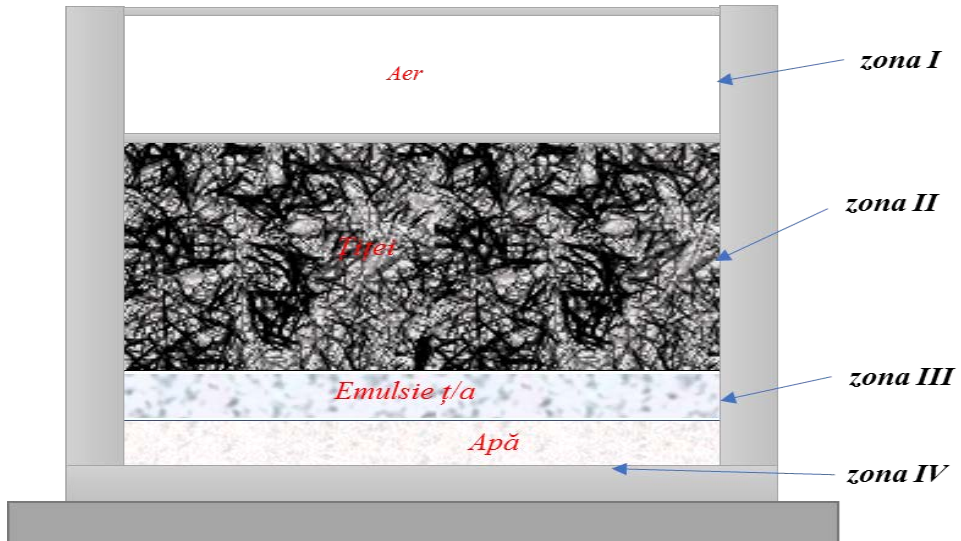


Figura 1 Zonele de manifestare a coroziunii rezervoarelor metalice cilindrice supraterane

Apa aflată la fundul rezervorului, spre exemplu în cazul rezervorului cu capac flotant pentru stocare Țiței (v. Figura 2), provine din aerul aspirat la golire și din precipitații (prin neetanșeitățile capacului), dar și, din când în când, din decantarea lichidului depozitat.



Figura 2 Rezervor cu capac flotant

Cantitatea de apă din aerul pătruns în rezervor crește odată cu temperatura, așa cum se observă din *tabelul 1*. Prin răcire, vaporii de apă condensează pe pereți și picăturile formate se scurg în produsul din rezervor.

Tabelul 1 - Conținutul în apă a aerului la diferite temperaturi

Temperatura aerului, [°C]	-10	0	+5	+10	+15	+20	+30
Cantitatea maximă de apă în aer, [g/m ³]	2	5	7	9	13	17	30

Capacitatea de dizolvare a apei de către produsele petroliere este dependentă de natura lor și de temperatură. Astfel, combustibilul destinat arderii (de ex.: păcura) poate dizolva la 15°C o cantitate de apă de până la 0,1% în greutate sau de 0,1 ml/m³, iar prin răcirea la +5°C, din apa de saturație se separă minimum 25%. Benzina la temperatura de 20°C dizolvă 0,005% apă în greutate, iar prin răcirea la 0°C se separă între 25% și 30% din această apă, rezultând 25 ÷ 30ml apă/m³.

Apa pătrunsă prin neetanșeitățile capacului și cea provenită din vaporii condensați se depune la fundul rezervorului și întreține coroziunea. La interior, atât la nivelul pereților verticali cât și al fundului rezervorului, forma principală de coroziune este cea în puncte, de tip cavernă, care continuă până la perforarea peretelui (v. *Figura 3*).



Figura 3 Coroziune în puncte, de tip cavernă (coroziune până la perforarea peretelui)

Dacă la rezervorul cilindric vertical suprateran, scăpările la nivelul virolelor sunt ușor de observat, cele care au loc pe la fundul acestuia sunt greu de depistat în timp util.

La baza fundului rezervoarelor cilindrice supraterane (v. *Figura 4*), coroziunea în puncte este depistată când se evidențiază pierderi de produse petroliere sau cu ocazia efectuării inspecției interioare - operație inclusă în planul

de mentenanță preventiv-planificată. Fundul rezervorului se consideră a fi un element critic.

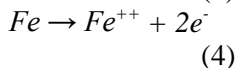
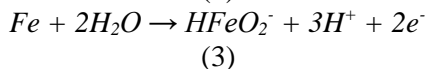
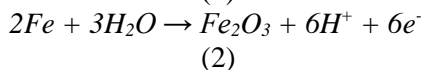
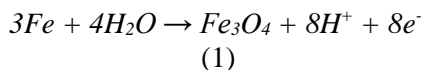


Figura 4 Coroziune în puncte la baza fundului rezervoarelor cilindrice

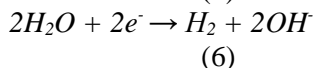
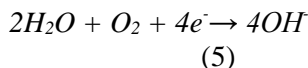
De menționat este faptul că, izolația pasivă aplicată pe partea exterioară a tablelor se distruge cel puțin parțial la sudarea tablelor. Tocmai, pe de-o parte, îmbinările sudate sunt cele mai sensibile la coroziune. Pe de altă parte, materialele organice de izolație pe care se așează fundul rezervorului suferă un proces natural de îmbătrânire ce face ca după un timp (≤ 5 ani) de la instalare proprietățile protectoare să se reducă la jumătate.

Ca elemente de bază ale coroziunii oțelului, mai jos, sunt evidențiate atât reacțiile de oxidare (anodice) cât și reacțiile de reducere (catodice), astfel:

a) reacții anodice:

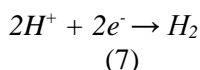


b) reacții catodice:



Reacția de oxidare provoacă pierderea reală a metalului, iar reacția de reducere trebuie să fie prezentă pentru a consuma electronii eliberați de reacția de oxidare, astfel, menținând neutralitatea sarcinii. În caz contrar, o sarcină mare negativă se poate dezvolta repede între metal și electrolit, iar procesul de coroziune ar înceta.

În funcție de natura mediului electrolitic, – în medii acide –, în cazul coroziunii fierului, procesul de depolarizare se realizează prin reducerea ionilor de hidrogen, astfel:



În *Figura 5* sunt reprezentate schematic curbele parțiale de polarizație (liniile întrerupte) pentru procesele parțiale anodice și catodice.

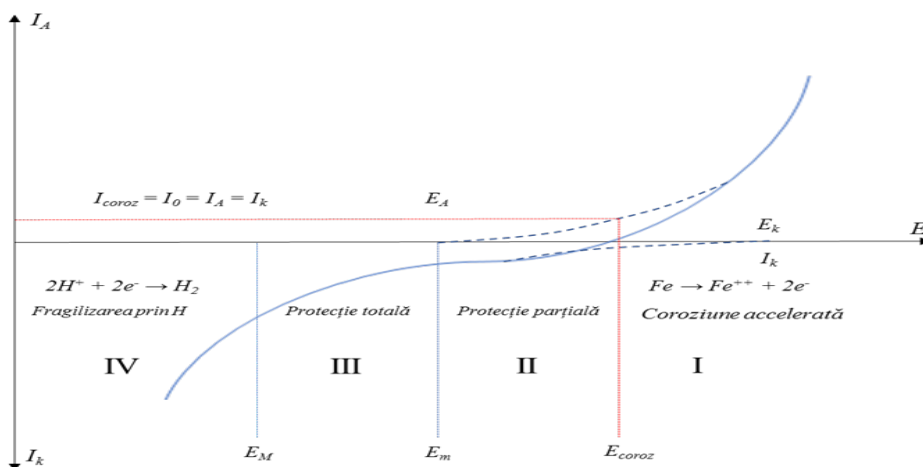


Figura 5 Curba de polarizație tipică pentru sistemul oțel/electrolit

Analizând *Figura 5*, se pot evidenția patru domenii caracteristice coroziunii:

- I. *domeniul de coroziune accelerată*, situat la potențiale mai pozitive decât potențialul mixt de coroziune (E_0), domeniu în care predomină reacția (4);
- II. *domeniul de protecție parțială*, cuprins între potențialul mixt de coroziune $E_0 = E_{coroz}$ și potențialul de echilibru a sistemului depolarizant (E_A);

- III. *domeniul de protecție totală*, în care coroziunea este termodinamic imposibilă, care este cuprins între potențialul minim de protecție (E_m) și potențialul de fragilizare a hidrogenului (potențialul maxim de protecție (E_M);
- IV. *domeniul de fragilizare a hidrogenului*, în care termodinamic coroziunea este imposibilă, dar în care se degajă masiv hidrogen, domeniu în care predomină reacția (7) – care duce la o serie de procese secundare cum ar fi degradarea prin saponificare a straturilor organice de protecție (vopsele, diverse tipuri de izolație de bază etc.) și/sau absorbția hidrogenului în metal (ceea ce duce la fragilitatea structurii metalice prin așa-zisa "fragilizarea de hidrogen").

Față de cele prezentate mai sus, se constată aspectul că, pentru a asigura o protecție anticorozivă eficientă a structurilor metalice ce funcționează în mediile agresive caracteristice rezervoarelor metalice cilindrice, trebuie ca potențialul impus metalului să fie cuprins între potențialul minim (E_m) și maxim (E_M) de protecție,

În concluzie, la exteriorul rezervorului intervine coroziunea atmosferică, iar sub rezervor, coroziunea produsă de sol.

3. Protecția catodică exterioară a rezervoarelor metalice cilindrice verticale

Exteriorul rezervorului, ce vine în contact cu atmosfera, este supus unei coroziuni atmosferice generalizate (v. *Figura 6*).



Figura 6 Coroziune la exterior a unui rezervor cilindric vertical suprateran

Coroziunea atmosferică afectează întreaga suprafață exterioară a componentelor și echipamentelor utilajului tehnologic situat deasupra solului.

Procesul coroziv poate fi de natură chimică sau electrochimică fiind întreținut de apă și oxigen, respectiv fiind intensificat în atmosfere umede. Viteza de coroziune este mare când suprafața metalului este expusă succesiv aerului uscat și umed (când suprafața peretelui metalic este acoperită cu o peliculă de apă intens oxigenată) sau când în aerul atmosferic se găsesc compuși cu sulf sau clor, care în contact cu umiditatea generează produși puternic corozivi - în cazul atmosferei industriale.

Protecția catodică exterioară a rezervoarelor metalice destinate stocării de hidrocarburi lichide se poate face folosind anodi activi sau o sursă exterioară de curent.

În ceea ce privește protecția cu sursă exterioară de curent, aceasta se aplică atunci când rezistivitatea solului depășește $1500 \Omega/\text{cm}$ și când curentul necesar protecției este mare, așa cum este cazul protecției unui întreg parc de rezervoare. Totodată, protecția cu sursă exterioară de curent este exclusă la rezervoarele plasate într-o atmosferă explozivă. Modul cum se realizează protecția exterioară se diferențiază în funcție de amplasarea rezervoarelor. La rezervoarele îngropate, în primul rând se va determina potențialul propriu sau de repaos folosind electrodul Cu/CuSO_4 .

Indiferent de destinația rezervorului, fundul plat aflat pe sol este supus unei puternice coroziuni exterioare ca urmare a aerării diferențiate. Pentru a reduce această formă de coroziune, fundația pe care se așează rezervorul are o ușoară pantă spre exterior, de 1 - 2 % , pentru a ușura drenarea apei și eventual a produselor pierdute prin neetanșeitățile fundului.

Pentru rezervoare ce depozitează produse petroliere (v. *Figura 7*), fundația rezervorului este acoperită cu un strat hidrofug ce asigură și o oarecare etanșare în caz de pierderi. Stratul hidrofug cu grosimea de $10 \div 20\text{mm}$ este realizat dintr-un amestec de nisip și 10% (în volum) gudron de cărbune.

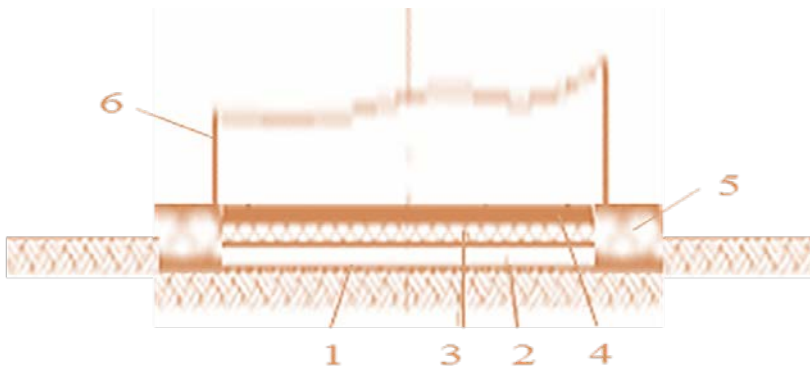


Figura 7 Construcția fundației rezervorului cilindric vertical
(1-umplutură de pământ, 2-strat de nisip, 3-izolație hidrofugă,
4-strat protector de nisip uscat, 5-inel de beton, 6-rezervor)

Patul pe care se așează fundul rezervorului se poate considera ca fiind relativ omogen (compoziție, structură, permeabilitate), dar nu se poate accepta că pe direcție radială gradul lui de aerare rămâne constant. Concentrația minimă în oxigen se află în zona centrală a fundului rezervorului. Aici oțelul capătă un pronunțat caracter anodic în raport cu zona periferică. Efectul corosiv al macropilei formate prin diferența de concentrație în oxigen crește odată cu mărirea diametrului rezervorului. Asupra intensității macropilei galvanice acționează direct și abaterile de la planeitate, suprafața de așezare nefiind perfect netedă, iar tablele ce formează fundul nu sunt sau nu rămân plane după sudare.

Pentru a prelungi durata de exploatare se impune aplicarea protecției catodice a fundului rezervorului.

Înainte de conectarea protecției catodice, conductele tehnologice aferente rezervorului se izolează față de rezervor folosind îmbinări electroizolante de tip flanșă cu o rezistență electrică mai mare de $1\text{M}\Omega$. Acestea se montează la o înălțime de aproximativ 1m deasupra solului, izolate la exterior cu benzi adezive aplicate la rece.

Construcțiile metalice exterioare (scări, estacade) se izolează față de rezervor și fundație folosind plăci de textolit precum și bucși și rondele electroizolante pentru șuruburi.

Pentru măsurarea potențialului fundului se folosesc două tipuri de electrozi Cu/CuSO_4 . Cei exteriori se plasează pe sol și au o construcție clasică. Cei din centrul rezervorului, plasați în patul rezervorului încă de la construcție, au o construcție mai deosebită. Electrozii centrali în număr de $2 \div 9$ se prezintă sub formă de spirală din cupru înconjurată de un strat gros de sulfat de cupru cristalizat

(v. *Figura 8*). În exteriorul sacului care susține sulfatul de cupru se află un alt sac cu un material pulverulent higroscopic (gips, creta).

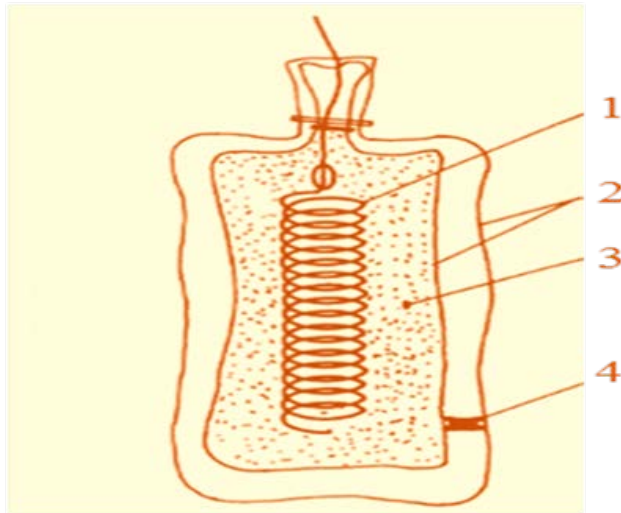


Figura 8 Schema electrozidului Cu/CuSO₄ de sub rezervor
(1-spirală cupru, 2- saci de iută, 3-cristale de sulfat de cupru, 4-material higroscopic)

În afara rezervorului, cablurile de legătură sunt protejate mecanic cu țevi din oțel îngropate, iar priza de potențial este amplasată în afara zonei de risc de explozie sau incendiu.

La efectuarea măsurătorilor de potențial se pot produce scântei electrice, ca în cazul:

- ✓ folosirii punții în curent alternativ pentru măsurarea legării la pământ;
- ✓ deconectării legării la pământ sau a grupurilor de anodi de protecție;
- ✓ deconectării cablului catodic.

În toate aceste cazuri este necesar ca deconectarea și conectarea să se facă folosind întrerupătoare antiex.

În foarte multe situații de mentenanță (reparare capitală) a rezervoarelor se procedează la realizarea unui nou fund cu păstrarea celui vechi. Adaosul de coroziune pentru noul fund este de cel puțin 4mm. Experiența arată că fundul nou

se corodează de două ori mai repede decât cel vechi datorită menținerii umezelii în spațiul închis format de cele două funduri. Dacă distanța dintre cele două funduri este suficient de mare (300 ÷ 600mm) și se umple cu ciment sau nisip, umezirea se asigură prin defectele fundului vechi și se întreține o puternică macropilă galvanică prin diferența de concentrație în oxigen. Din acest motiv trebuie ca și fundul defect să fie etanșat și să se aplice protecția catodică ambelor funduri.

Protecția catodică a fundului rezervorului se poate face folosind anodi galvanici sau o sursă exterioară de curent. Protecția cu sursă de curent trebuie bine analizată la rezervoarele plasate într-o atmosferă explozivă.

Pentru protecția exterioară a fundului rezervoarelor metalice cilindrice supraterane se folosesc anodi din Zn (v. *Figura 9*) plasați simetric în jurul fundației rezervorului, la o distanță de 1000 ÷ 2000mm față de conturul fundului și la o adâncime de 1500 ÷ 2500mm (v. *Figura 10*).

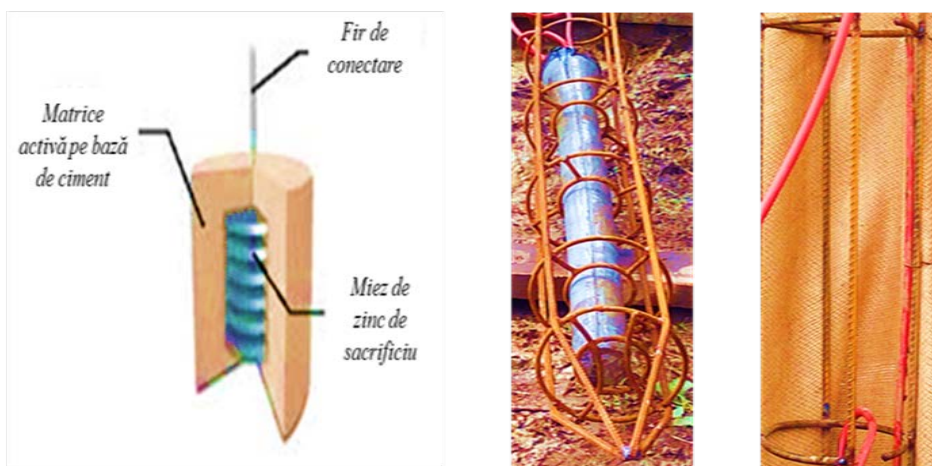


Figura 9 Imagine de ansamblu a unui anod de zinc

În *Figura 9* este reprezentată schema de protecție catodică a unui rezervor metalic cilindric vertical destinat stocării hidrocarburilor lichide.

Elements for the preventing and combating corrosion to cylindrical metal tank for destined storage of liquid hydrocarbons

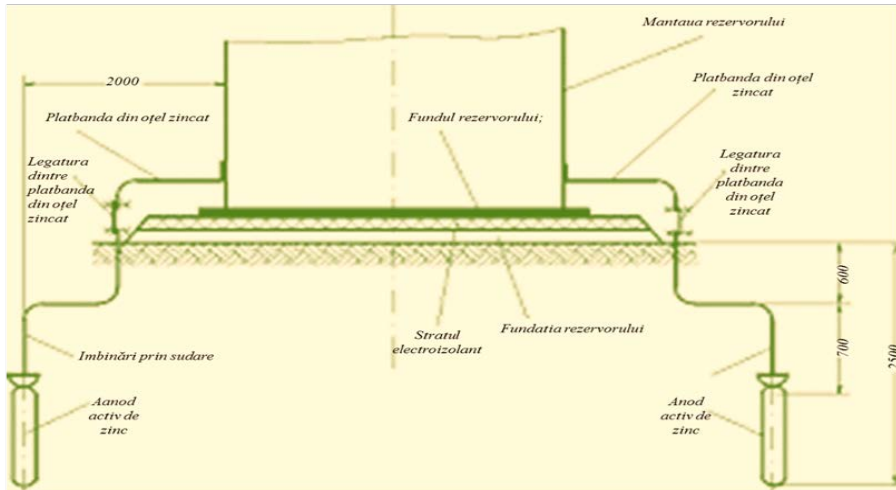


Figura 10 Schema de protecție catodică a unui rezervor metalic cilindric vertical

Densitatea de curent necesară la fundurile fără strat protector este de $10 \div 50 \text{ mA/m}^2$, pe când la cele cu un strat din gudron de cărbune este necesară o densitate de $2 \div 5 \text{ mA/m}^2$.

Experimental s-a stabilit că pentru a obține potențialul de protecție de $-0,85 \text{ V}$ în zona centrală a fundului, pe întreaga periferie potențialul trebuie adus și menținut la valoarea de $-0,95 \text{ V}$.

Cu ajutorul instalației de foraj (v. *Figura 11*), se efectuează operația de săpare a găurii pentru a fi lansat anodul. Înainte de lansarea anodului, pereții găurii forate se îmbibă cu apă. Operația de udare se repetă și după lansare.



Figura 11 Instalația de foraj

Dacă se folosesc anodi din Zn 99,99, se admite reducerea rezistivității solului prin adăugarea de NaCl în apa de umezire a pereților găurii.

Notă: Pentru rezervoarele cu suprafața fundului mare, se recomandă folosirea de anodi din magneziu, mai scumpi, dar mai eficienți din punctul de vedere al durabilității protecției (spre exemplu: un anod din magneziu cu greutatea de 1kg poate furniza 1080Ah, față de 740Ah în cazul zincului, iar consumul anozilor din magneziu este de $7 \div 9\text{kg/A.an}$, pe când al celor din zinc de $12 \div 13\text{kg/A.an}$).

De menționat este faptul că, protecția catodică cu sursă exterioară de curent se aplică atunci când rezistivitatea solului depășește $1500\Omega/\text{cm}$ și, evident, când curentul necesar protecției fundului este mare - în cazul protecției unui întreg depozit de rezervoare. Tensiunea maximă a sursei de curent nu trebuie să fie mai mare de 10V. Prin această metodă nu trebuie să se ajungă la modificarea potențialelor celorlalte construcții metalice subterane cu mai mult de $70 \div 100\text{mV}$.

În caz contrar se impune mărirea adâncimii de amplasare a anozilor auxiliari ai stației.

Stația de protecție catodică (SPC) se amplasează în afara zonei cu pericol de explozie și este prevăzută cu pod izolator pentru protecția personalului de deservire.

SPC-ul și toate părțile metalice susceptibile de a căpăta accidental tensiune se leagă la pământ, rezistența de dispersie a prizei fiind de max. 4Ω .

În cazul rezervoarelor cilindrice verticale, principalul neajuns la protejarea catodică a fundului constă în repartizarea inegală a curentului de protecție. Zona centrală a fundului prezintă un potențial mai puțin electronegativ decât periferia acestuia. Dacă diferența de potențial dintre centru și periferia fundului este mai mare de $30 \div 50\text{mV}$ macropila galvanică se consideră ca fiind puternică.

Pentru înlăturarea acestui neajuns, încă de la execuție, se plasează sub fundul rezervorului un anod flexibil ce asigură o distribuție uniformă a curentului de protecție (v. *Figura 12*).

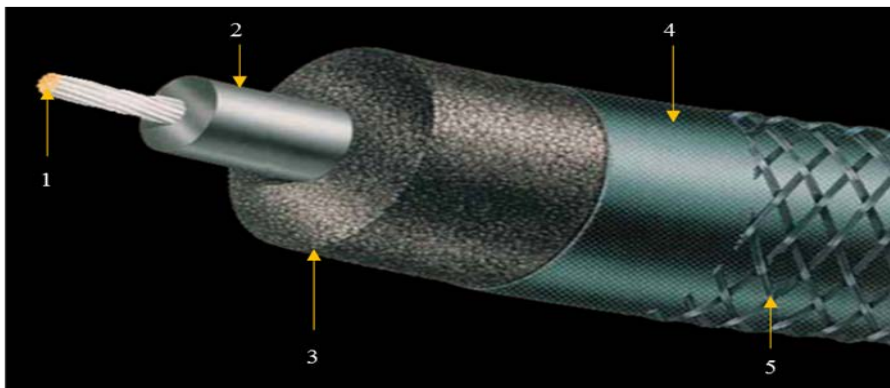


Figura 12 Construcția anodului flexibil

Conductorul central multifilar (1) este executat din cupru și are un diametru de ordinul a 6mm. În jurul cablului se află un polimer conductiv (2) cu o grosime de aproximativ 4mm, ce are rolul de a proteja conductorul, dar și de trecere a curentului electric. Polimerul conductiv este înconjurat cu cocs de petrol fin mărunțit (3), ce constituie amestecul regulator al anodului. Menținerea cocsului în jurul polimerului conductiv se asigură de un înveliș din material textil (4), respectiv de o țesătura din fibre sintetice rezistente în medii agresive, adică de o fibră protectoare (5). La instalare, raza de îndoire a anodului trebuie să fie mai mare de 20 diametre exterioare, iar anodul flexibil modelat sub formă de zig-zag se plasează sub fundul rezervorului la o adâncime de aproximativ 0,5m. În consecință, utilizarea acestui tip de anod flexibil manifestă următoarele avantaje: 1) *elimină interferența cu celelalte structuri metalice din vecinătatea rezervorului, nefiind necesare stațiile de drenare a curenților de dispersie*; 2) *reduce riscul producerii*

desprinderii catodice a izolației datorată supra-protecției; 3) curentul necesar de protecție are o valoare redusă.

La folosirea stației de protecție catodică, borna negativă se conectează la rezervor, iar borna pozitivă, la priza anodică aflată în sol în imediata apropiere a rezervorului și unde ajung cele două capete ale anodului flexibil. Îmbinarea capetelor anodului flexibil se realizează cu ajutorul unor bucuși metalice strânse prin deformare plastică locală. Peste zona îmbinată se înfășoară benzi termocontractabile.

4. Protecția catodică interioară a rezervoarelor metalice cilindrice verticale

La rezervoarele pentru produse petroliere protecția interioară cu anodi din magneziu trebuie bine analizată, iar cea prin injecție de curent trebuie evitată, deoarece pe durata exploatării se produc cca. 4m^3 H, respectiv. 5m^3 Cl pentru 1 A.an. Hidrogenul -H reduce punctul de aprindere al amestecului gazos de sub capac, iar clorul - Cl declanșează o coroziune severă a capacului și este toxic pentru mediu. Prin urmare, aplicarea protecției catodice nu trebuie să conducă la degajarea în interiorul rezervorului a oxigenului și produșilor corozivi la anod și a hidrogenului la catod.

Reducerea potențialului se poate asigura folosind anodi galvanici, mai rar prin injecție de curent. Diferența de potențial E_M dintre materialul rezervorului și electrodul de referință este dată de relația:

$$E_M = E_H - E_R \quad (8)$$

unde:

E_H este potențialul de protecție în raport cu electrodul standard de hidrogen al materialului, în [mV] (tabelul 2),

E_R – diferența de potențial între electrodul de referință și electrodul standard de hidrogen (tabelul 3).

Tabelul 2 - Valorile indicative ale potențialului de protecție în raport cu electrodul standard de hidrogen

Material	Mediul de lucru	Potențialul de protecție, E_H (V)
Oțel carbon	Apă neutră	- 0,55
Oțel slab aliat	Apă caldă (*), apă acidă	- 0,65
(*) Apă caldă specifică rezervoarelor cu serpentină de încălzire		

Calitatea protecției catodice interioare este dependentă de natura anodului, de raportul ariilor anod - rezervor și de rezistivitatea electrică a produsului

depozitat. În funcție de acestea, numai o cantitate mică de curent se consumă pentru protecție.

Tabelul 3 - Potențialul unor electrozi de referință în raport cu potențialul standard de hidrogen

Tipul electrodului	Soluția electrolică	Potențialul de electrod, E_R (V)	Mediul în care este utilizat
Cu / CuSO ₄	Sulfat de cupru concentrat	+ 0,32	Sol
Ag / AgCl	Clorură de potasiu saturată	+ 0,20	Apă de mare Apă dulce
	Apă de mare [Cl ⁻] = 18,9 g/l	+ 0,25	Apă de mare
	Apă cu cloruri: [Cl ⁻] = 50 mg/l [Cl ⁻] = 250 mg/l [Cl ⁻] = 2500 mg/l	+0,39 + 0,35 +0,29	Apă ce conține cloruri
Zinc / apă de mare	Apă de mare	≈ - 0,77	Apă de mare

Potențialul de protecție pentru oțelurile slab aliate în raport cu electrodul Ag/AgCl pentru diferite calități de apă sunt prezentate în *tabelul 4*.

Tabelul 4 - Potențialul maxim de protecție pentru oțelurile slab aliate în raport cu electrodul Ag/AgCl

Mediul electrolic	Potențialul E_H (V)	Conținutul în ioni de clor (mg/l)			
		50	250	2500	18900 (apă de mare)
Apă rece, neutră	< - 0,55	< - 0,94	< - 0,90	< - 0,84	< - 0,79
Apă caldă, apă acidă	< - 0,55	< - 1,04	< - 1,00	< - 0,94	-

Necesarul de curent este de cca. 80 mA/m² dacă lipsește acoperirea și de 5 ÷ 30mA/m² dacă interiorul este acoperit cu un strat protector fără defecte.

Compatibilitatea anodului în raport cu mediul electrolic se referă la posibilitatea alterării produsului depozitat prin mărirea concentrației în ioni metalici ca urmare a reacțiilor electrochimice care intervin. Prin consumarea oxigenului la catod se pot crea condițiile favorabile dezvoltării bacteriilor anaerobe sulfat-reducătoare.

Măsurarea curentului de protecție se face cu un ampermetru montat în serie în circuitul ce are o mică rezistență electrică. În cazul protecției cu stație de curent, trebuie măsurat curentul de alimentare a fiecărui anod.

Rezistența specifică a stratului de izolație se stabilește cu relația:

$$r_{si} = \frac{\Delta E}{\Delta I} = \frac{E_1 - E_2}{I_1 - I_2} \quad (9)$$

unde:

r_{si} reprezintă rezistența specifică a stratului de izolație, [Ω];

ΔE – diferența de potențial, [V];

ΔI – diferența de intensitate, [A]

E_1 și I_1 – potențialul și curentul măsurate imediat după întreruperea curentului, în [V], respectiv în [A];

E_2 și I_2 – potențialul și curentul măsurate după stabilizarea ce intervine după o durată suficientă de timp după întreruperea curentului, minim 24 ore, în [V], respectiv în [A].

Diferența de potențial între metalul protejat și soluția electrolică se măsoară cu un electrod de referință și un voltmetru de curent continuu ce are o rezistență interioară mai mare de $10M\Omega$. Electrocul de referință se plasează sub nivelul minim al stratului de electrolit de la fundul rezervorului. Măsurarea rezistenței de izolație se impune în cazul injecției de curent pentru materialele de izolație ale cablurilor ce trec prin manta. Se consideră corespunzătoare o rezistență de izolație mai mare de $100k\Omega$ pentru o tensiune din cablu de $500V$ în absența soluției electrolice.

Notă: Toate rezultatele măsurătorilor, obținute de către personalul specializat, se trec în fișa de control periodic a fiecărui rezervor, iar după punerea în funcțiune a sistemului de protecție catodică (SPC) în primul an măsurătorile se execută lunar, apoi anual.

5. Sistemul de protecție catodică a rezervoarelor metalice cilindrice cu inel concentric

În prezent, specialiștii din domeniul industriei petroliere, la nivel mondial, au experimentat și practicat cu succes un nou sistem de protecție catodică a

rezervoarelor metalice cilindrice destinate stocării hidrocarburilor lichide, și anume *sistemul cu inele de anozii concentrice*.

În Figura 13 se prezintă sistemul cu inele de anozii concentrice (schema, respectiv imaginea de ansamblu).



Figura 13 Schema și imaginea de ansamblu a unui sistem cu inele de anozii concentrice

Pentru prevenirea coroziunii rezervoarelor metalice cilindrice, condiția necesară operației de construcție a unui astfel de SPC cu inele de anozii concentrice este ca așternutul de nisip să conțină nisip curat, fără cloruri și, evident, acesta să fie aplicat ca umplutură direct sub rezervor. Totodată, trebuie evitată utilizarea nisipului bituminos, a pietrei zdrobite, a asfaltului sau a altor materiale direct sub fundul rezervorului, deoarece acestea împiedică o protecție catodică eficientă.

Inelele de anozii concentrice oferă creșterea duratei normale de bună funcționare în exploatare a rezervoarelor metalice cilindrice pentru stocarea de hidrocarburi lichide, respectiv costuri reduse și flexibilitate în proiectare, ceea ce face ca acest tip de sistem să fie o alegere bună pentru organizațiile din industria petrolieră, dar și pentru proiectanții de sisteme de protecție catodică.

În consecință, avantajul unui astfel de SPC - *sistem de anozii cu inele concentrice* - este dat de faptul că nu se efectuează, la operațiunea de instalare în teren, lucrări de tăiere sau sudare - inelele anodice sunt pregătite din fabrică (asamblate, testate etc.) pentru a fi montate direct pe poziția necesară construirii noului rezervor. Acest lucru reduce considerabil timpul de instalare a SPC-ului și, implicit, timpul de construcție a noului rezervor metalic cilindric.

În concluzie, sistemul de anozii cu inele concentrice ajută la creșterea duratei de viață lungă și fiabilă, dar și la o bună exploatare a rezervoarelor metalice cilindrice destinate stocării de hidrocarburi lichide.

6. Concluzii

- 1) Protecția catodică constă în modificarea potențialului de coroziune al sistemului metalic de protejat spre valori atât de negative, astfel încât coroziunea să nu mai poată avea loc.
- 2) Protecția catodică cu anozii de sacrificiu este o metodă electrochimică împotriva coroziunii ce se aplică rezervoarelor metalice cilindrice, și nu numai, în contact cu solul, cu mediul marin sau cu atmosfera.
- 3) Proiectarea protecției catodice interioare pornește de la planul structurilor metalice din interiorul rezervorului, caracteristicile de calitate ale stratului protector, compoziția chimică a mediului electrolic și a produsului depozitat, condițiile de lucru (stabilitatea înălțimii mediului electrolic, temperatura, presiunea).
- 4) Anozii folosiți cu precădere sunt cei din magneziu - *Mg*, zinc - *Zn* și aluminiu - *Al*. Zincul nu în toate cazurile este recomandat, deoarece impune ca mediul electrolic să aibă o conductivitate electrică ridicată, iar la creșterea temperaturii (valori de ordinul $60 \div 80^{\circ}\text{C}$) își modifică mult potențialul, când peretele rezervorului poate să devină anodic și să crească mult viteza de coroziune.
- 5) Dacă rezervorul prezintă construcții metalice interioare (scări, stâlpi de susținere, serpentine de încălzire etc), se impune folosirea de anozii multipli. La amplasarea acestora trebuie să se țină seama de faptul că densitatea de curent pe catod variază invers proporțional cu pătratul distanței față de anodul activ.
- 6) Numărul de anozii galvanici se stabilește în funcție de aria pe care o poate proteja un singur anod cu o anumită masă de metal activ.
- 7) La rezervoarele în care se depozitează țigări la temperatura mediului ambiant, pe construcțiile interioare trebuie asigurată o densitate de curent de 15 - 25 mA/m².
- 8) La rezervoarele pentru depozitarea produselor petroliere rafinate, electrolitul în care trebuie plasată anozii este apa. Dacă aceste produse conțin puțină apă, sub formă de picături dispersate, efectul protecției catodice este practic nul, deoarece anodul nu-și poate îndeplini funcția din lipsă de continuitate electrică.
- 9) Eficacitatea sistemului de protecție catodică se stabilește prin măsurători de curent de protecție, potențial, rezistență specifică de izolație a stratului protector și prin plasarea de probe martor de coroziune.
- 10) Măsurătorile de potențial se execută cu și fără protecția catodică în funcțiune. În momentul întreruperii curentului de protecție, potențialul metalului se modifică mai lent și valoarea măsurată imediat după întrerupere constituie potențialul de electrod corect.

- 11) Viteza cu care diferența de potențial descrește după întreruperea curentului dă o indicație asupra validității potențialului măsurat imediat după întrerupere. O valoare corectă a potențialului de electrod presupune ca depolarizarea să fie lentă.
- 12) Anual se examinează probele martor de coroziune, starea anozilor și consumul acestora.
- 13) Protecția cu injecție de curent impune efectuarea unui control anual al stației de curent și al cablajelor. Astfel, se verifică tensiunea și curentul de ieșire, potențialul de electrod corespunzător densității specifice de curent, precum și depolarizarea ce intervine la întreruperea alimentării. Dacă se constată modificări semnificative a parametrilor de protecție, se impune reglarea curentului de alimentare a anozilor pentru a se menține potențialul între limitele stabilite.
- 14) O stare mai sigură a protecției catodice se obține prevăzând rezervorul cu o stație automată, ce permite reglarea curentului de alimentare a anozilor în funcție de semnalul dat de electrodul de referință a cărei caracteristică rămâne constantă timp îndelungat.
- 15) Protecția împotriva coroziunii nu este limitată la reducerea vitezei reacției la interfața metal/mediu, în sine, și alți factori importanți trebuie luați în considerare, cum ar fi: proprietățile fizice și mecanice, aspectul, durata de viață a echipamentului, costul investiției, costul mentenanței, disponibilitatea și ușurința de fabricație a materialului.
- 16) Neîntreținerea corespunzătoare a rezervoarelor metalice cilindrice destinate stocării de hidrocarburi lichide, neglijența și lipsa unui program de *management al coroziunii* suplimentează costuri ridicate.
- 17) Studiile efectuate la rezervoarelor metalice cilindrice, arată că valoarea costurilor de înlocuire a materialului defect, ca urmare a coroziunii, sunt cu mult mai mari decât costurile legate de un bun management al coroziunii.

REFERENCES

- [1] *Antonescu, N.N., Ulmanu, V.* „Fabricarea, repararea și întreținerea utilajului chimic și petrochimic”, Edit. Didactică și Tehnică, București, 1981;
- [2] *Antonescu, N.N., ș.a.* „Fabricarea, exploatarea, mentenanța și asigurarea calității echipamentelor petroliere”, Editura Universității din Ploiești, 2004;
- [3] *Avram, L.* „Elements of drilling management”, Editura Universității din Ploiești, 2011;
- [4] *Rașeev, D., ș.a.* „Tehnologia fabricării și reparării utilajului tehnologic”, Edit. Didactică și Tehnică, București, 1983;
- [5] *Șchiopescu, A.* „Chimie generală: sisteme disperse; chimia petrolului”, I.P.G.-Centrul de multiplicare, Ploiești, 1988;
- [6] *Tudorache, V. P.* „Research on optimization of the National System of Pipeline Crude Oil Transportation in Romania”, Thesis of Doctorate, UPG PLOIESTI, 2014;
- [7] *Tudorache, V.P.* „Aspecte generale privind exploatările offshore și coroziunea platformelor & navelor în mediul marin”; Monitorul de Petrol și Gaze S.I.P.G., ISSN 1583-0322, Nr. 1, ianuarie – 2017.
- [8] *Tudorache, V.P.* „ Aspecte referitoare la protecția catodică a rezervoarelor metalice destinate stocării hidrocarburilor lichide (Partea a I-a)”; Monitorul de Petrol și Gaze S.I.P.G., ISSN 1583-0322, Nr. 1 / 2020 – ianuarie.
- [9] *Tudorache, V.P.* „ Aspecte referitoare la protecția catodică a rezervoarelor metalice destinate stocării hidrocarburilor lichide (Partea a II-a)”; Monitorul de Petrol și Gaze S.I.P.G., ISSN 1583-0322, Nr. 2 / 2020 – februarie.
- [10] *Vlad, I.* „Mașini si utilaj petrolier pentru foraj și extracție”, Institutul de Petrol și Gaze, Ploiești, vol. I, 1981, vol. II, partea I, 1981, partea a II-a, 1984, partea a III-a, 1984;
- [11] *** API 650, Welded Steel Tanks for Oil Storage, februarie – 2012;
- [12] *** API 651, Cathodic Protection of Aboveground Petroleum Storage Tanks, november – 1997;
- [13] *** SR EN 13509-2004, Tehnici de masurare aplicabile in conditiile protectiei catodice;
- [14] *** www.academia.edu;
- [15] *** www.google.