

油气田设 备防腐蚀

〔苏〕П.С. 萨阿基扬 А.П. 叶弗烈莫夫



石油工业出版社

内 容 提 要

本书总结了油气田设备和设施防腐蚀用腐蚀抑制剂和涂镀层的工业应用成果，指出了油气田设备腐蚀破坏特征，以及应用耐腐蚀合金和保护镀层的建议。

本书可供从事钻井设备、气体干燥和净化设备及油管防腐蚀的工程技术人员参考，也可作为石油院校教学参考用书。

Л. С. СААКИЯН А. П. ФРЕМОВ
ЗАЩИТА НЕФТЕГАЗПРОМЫСЛОВОГО
ОБОРУДОВАНИЯ ОТ КОРРОЗИИ
ИЗДАТЕЛЬСТВО «НЕДРА» МОСКВА 1982

油气田设备防腐蚀

〔苏〕Л. С. 萨阿基扬 А. П. 叶弗烈莫夫 著
周慧麟 译 衷珊堂 校

石油工业出版社出版
(北京安定门外安华里二区一号楼)
北京顺义燕华营印刷厂排版印刷
新华书店北京发行所发行

787×1092 毫米 32 开本 6⁵/₈ 印张 145 千字 印 1—3,000

1988 年 8 月北京第 1 版 1988 年 8 月北京第 1 次印刷

书号: 15037·2923 定价: 1.25 元

ISBN 7-5021-0074-1/TE·74

前 言

金属构筑物的腐蚀给国民经济各部门造成巨大损失。油气田设备腐蚀带来的损失尤为巨大，这是设备工作介质中存在的高侵蚀性组分以及设备工作的其它特点造成的。设备使用寿命和可靠性在很大程度上取决于油气开采设备结构材料的技术经济特性，所以对结构材料提出的要求特别高：它必须在较大温度范围内同时保持一定的强度和塑性、具有较高的耐腐蚀性、耐氢脆性能、耐腐蚀破裂性能等。多数油气藏分布在边远及交通闭塞地区，这就使设备运输困难；井深的增加和大型设备的安装都要求采用大功率起重机械，因而最好是采用可减轻结构质量（即重量）的结构材料。结构材料应具有加工性，并且不难获得。

采用新型结构材料，如用铝合金、钛和钛合金代替传统的碳钢，可显著提高设备的技术经济指标。采用这些新型材料和其它材料作为碳钢的金属镀层可扩大结构材料的性能范围，延长设备寿命。选择结构材料必须考虑设备使用过程中的腐蚀破坏特征。

目 录

前言

第一章 油气田设备腐蚀破坏的条件和特征	(1)
一、腐蚀的基本原理	(1)
二、在双相介质中的腐蚀	(7)
三、硫化氢腐蚀	(13)
四、二氧化碳腐蚀	(25)
第二章 提高油气田设备寿命的方法	(30)
一、耐腐蚀合金形成原理	(30)
二、不锈钢	(33)
三、铝合金	(38)
四、钛合金	(57)
五、金属保护层	(64)
六、腐蚀抑制剂	(77)
第三章 钻井液中钻井设备和工具的腐蚀和 防护	(88)
第四章 油气开采设备和管道在烃、双相介 质以及矿化水中的腐蚀与防护	(103)
一、杆式泵和离心潜式电动泵	(103)
二、抽油杆	(106)
三、油管	(114)
四、井口设备	(127)
五、原油处理装置和工艺储罐	(129)

六、管道	(140)
第五章 气体干燥和净化时设备的腐蚀	(154)
一、吸收溶液的腐蚀性质	(154)
二、气体干燥和净化装置设备的使用经验	(163)
第六章 设备和设施在海水中的腐蚀和防护	(166)
一、在海水和海上大气中的腐蚀	(166)
二、井架和栈桥的基础	(172)
三、热交换装置	(185)
四、油层加热设备	(188)
附表	(201)
参考文献	(204)

第一章 油气田设备腐蚀破坏 的条件和特征

一、腐蚀的基本原理

金属腐蚀是金属与腐蚀性介质的化学或电化学反应所引起的金属表面破坏。如果系统的自由能因腐蚀过程而降低，即 $\Delta F = F_2 - F_1 < 0$ ，式中 ΔF ——自由能变化量； F_1 ——参加反应的物质的自由能级； F_2 ——反应产物的自由能级；那么，从热力学观点来看，就可能发生金属腐蚀。自由能变化量负值越大，说明金属腐蚀的倾向性越大，腐蚀产物的热力学稳定性也越高。自由能变化量为正值时，则不可能发生腐蚀过程，而是可能发生其逆反应，即反应产物还原到初始状态。

从热力学观点看，是否可能发生电化学腐蚀，可根据金属的标准电极电位近似地加以判断。

腐蚀元素的电动势与腐蚀过程中系统自由能的降低成正比。若 $E_{x, \text{ocp}} - E_{2, \text{ocp}} > 0$ ，即 $E_{x, \text{ocp}} > E_{2, \text{ocp}}$ ，则从热力学观点来看电化学腐蚀是可能发生的。这可由关系式 $\Delta F =$

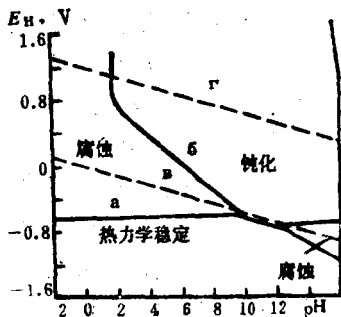


图1-1 25°C时铁-H₂O系统的普尔贝简图（电位-pH关系曲线）

— nEF 得出结论, 式中 ΔF ——自由能变化量; n ——参加反应的电子数; F ——法拉第常数; $E = E_{x, \text{ocp}} - E_{a, \text{ocp}}$, 为腐蚀元素的电动势; $E_{x, \text{ocp}}$ ——阴极过程平衡电位; $E_{a, \text{ocp}}$ ——阳极过程平衡电位。

系统的热力学稳定性不仅取决于金属的性质, 而且还取决于腐蚀介质的组成。在一种介质中热力学稳定的金属, 在另一种介质中则可能不稳定。因此, 以金属电位和介质 pH 值为坐标轴的普尔贝 (Пурбэ) 图可更充分地表示出金属在各种介质和条件下热力学稳定性的特性曲线。在铁的普尔贝图上 (图1-1) 每一条线都对应于某一平衡过程, 而且水平线对应于只有电子参加的转变过程, 斜线则对应于有电子和离子参加的平衡转变过程。

放出氢和氧的反应决定于 pH 值, 并且是在电子的参加下进行的, 这就是图1-1上的 B 和 Г 两条线, 而 $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2e$ 的反应为 a 线。图线限定的区域决定着金属在不同的溶液 pH 值和金属电极电位下的热力学稳定性或不稳定性。

例如, 在对应于 a 线以下区域的条件下, 铁处于热力学稳定状态, 不会遭到腐蚀。在 a 线与 б 线之间的区域, 铁腐蚀生成二价和三价铁离子; 而在腐蚀区域, 当高 pH 值时, 铁腐蚀生成铁酸 (HFeO_2) 盐类。钝化区域 (б 线右侧) 对应于生成水合或非水合铁氧化物的条件。在这一区域, 铁处于热力学不稳定状态, 但由于生成不溶性 (严格说是微溶性) 腐蚀产物而不会溶解, 似乎是处于钝化状态。

对油气工业有实用意义的是 $\text{FeS}-\text{H}_2\text{O}$ 图 (图1-2)。

普尔贝图能给出在不同金属电极电位和不同水溶液 pH 值下, 金属、溶液中的金属离子或不溶性反应产物之间的热力学平衡条件, 但不能给出腐蚀过程进行的实际速度。对腐

蚀速度和腐蚀控制因素，可以按极化曲线分析所得数据加以判断。电化学腐蚀速度 S 可用下式表示

$$S = K \frac{E_{x, \text{об}p} - E_{a, \text{об}p}}{P_x + P_a}$$

式中 $E_{x, \text{об}p}$ 和 $E_{a, \text{об}p}$ ——阴极过程和阳极过程平衡电位； P_x 和 P_a ——阴极和阳极的极化率，具有抑制阴极过程和阳极过程的特性。由公式看出，电化学腐蚀速度不仅取决于系统的热力学不稳定程度（公式的分子部分），而且还取决于电极反应受抑制的程度或极化率（公式的分母部分）。

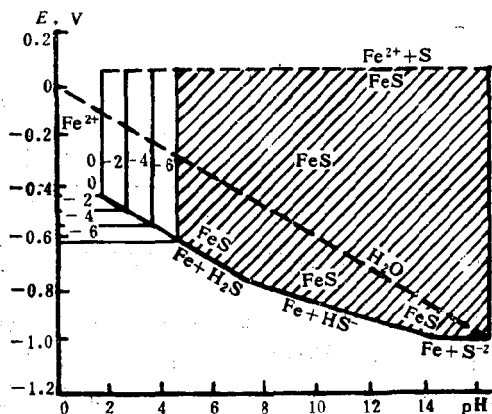


图1-2 FeS-H₂O系统普尔贝图（电位-pH关系曲线）

电极过程的极化率可以建立在动力学控制或扩散控制的基础上，也可能是扩散-动力学联合控制。基本控制因素视阳极过程和阴极过程动力学特性比值的不同可以有很大变化。图1-3是控制电化学腐蚀的典型情况的极化图，图内阴极过程以曲线 E_2PQMN 表示。在曲线 E_1Q 所表示的阳极过程中， $\Delta E_{x1} \gg \Delta E_{a1}$ ，腐蚀过程主要是阴极控制，同时，

阴极过程的动力学控制随之加大。在这种情况下，氧（或其它氧化去极化剂）的电离过电位是主要控制因素。

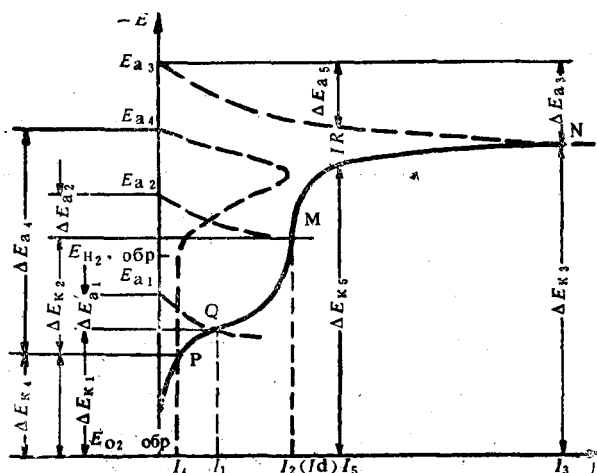


图1-3 控制电化学腐蚀的典型情况的极化图

在阳极过程 $E_{a2}M$ 中， $\Delta E_{a2} \gg \Delta E_{a1}$ ，仍保持阴极控制，但氧的扩散逐渐成为控制因素。腐蚀速度几乎完全取决于氧化去极化剂的供给速度，即取决于氧的极限扩散电流值。

在曲线 $E_{a3}N$ 表示的阳极过程中，腐蚀随着氢的去极化而进行，因为它是在比标准氢电位更低的电位 $E_{H_2} \cdot \Delta E_{a3} \gg \Delta E_{a1}$ 下进行的，也即出现阴极控制。当合金中含有可提高氢的过电位的杂质时，腐蚀速度可以降低。

阳极曲线 $\Delta E_{a4}P$ 在转为钝态时有一特殊的环。比值 $\Delta E_{a4} / \Delta E_{a1} \bullet < 1$ ，表明阳极过程占优势而具有明显的钝化特征。

● 原书误为 $\Delta E_{a4} / E_{a1}$ 。——译者注

这时腐蚀速度低，但是在活性离子存在时腐蚀速度显著提高。

如果与阴极抑制因素 ΔE_{c5} 和阳极抑制因素 ΔE_{a5} 存在的同时，阴极区和阳极区之间的回路中产生一定的欧姆电压降 IR （当电解质存在不可忽略的电阻时会发生这种情况），那么，也可能是阴极-阳极-欧姆混合控制。

要视控制因素的不同选择金属防腐蚀方法。在综合性防腐蚀中，必须使各种方法的作用效果一致。同时采用几种对电化学腐蚀的不同控制阶段起作用的方法，势必降低防护效果。例如，采用抑制阳极过程的方法（在钢中添加元素铬，在溶液中添加氧化剂或阳极抑制剂）来限制金属腐蚀，就不宜同时又采用抑制阴极过程的方法（去除合金中的阴极杂质，减少溶液充气或加入阴极抑制剂）。采用能降低系统的热力学不稳定性的防护方法，都或多或少有助于降低腐蚀速度。

多数金属遭到的是局部腐蚀破坏，如晶间腐蚀、点蚀、选择性腐蚀、腐蚀破裂或腐蚀疲劳等。据认为，腐蚀破坏的特征与腐蚀过程中阳极区和阴极区的相互位置有关。当阳极区和阴极区位置不变时，腐蚀破坏具有明显的局部性。

例如，阳极区在点蚀过程中集中在保护膜内的孔底，在晶间腐蚀过程中集中在晶界上，在腐蚀破裂过程中集中在裂纹顶端，等等。

均匀腐蚀是由于金属的亚微观不均匀性，即存在位错、基体金属晶格内存在异种原子、金属原子的热运动等引起阳极区和阴极区不断转移的结果。阳极区和阴极区位置不变的局部腐蚀及腐蚀位置连续改变的均匀腐蚀实例见图1-4。

因为全面腐蚀是金属整个表面与腐蚀介质接触而受破坏，所以可导致金属显著损耗。如果腐蚀破坏产生的金属溶

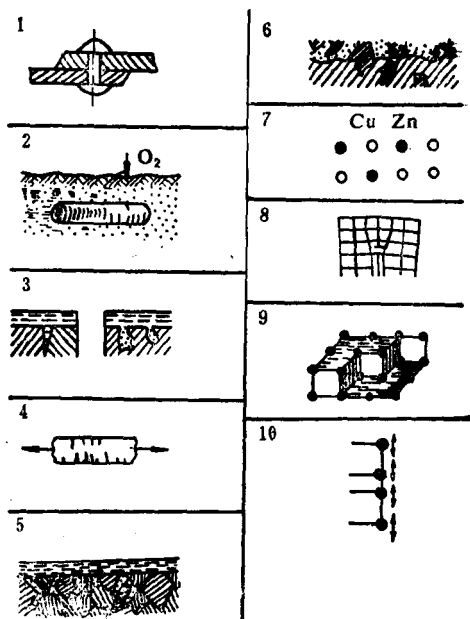


图1-4 腐蚀中金属表面的电化学不均匀性主要类型

1—异种金属接触；2—差异充气；3—点蚀、缝隙腐蚀；4—腐蚀破裂或腐蚀疲劳；5—晶间腐蚀；6—组织选择性腐蚀；7—固溶体型合金的组元选择性腐蚀；8—结晶点阵中存在位错；9—原子分布差异；10—金属原子和溶剂分子的热运动

解速度不超过设备工作条件所规定的标准，那么，全面腐蚀也是危险性最小的腐蚀种类之一。当金属厚度够大时，若应力（拉伸力、压缩力）沿金属结构断面均匀分布，则金属腐蚀对结构机械强度的降低影响不大。但是，当金属受扭力或弯曲力作用时，因为金属最大负荷层被腐蚀破坏，这时全面腐蚀就可能是危险的。

局部腐蚀则相反，金属微小的损耗都可能使强度剧烈降低（图1-5）。设备，如管道、容器等的穿透性破坏会使产品流失，造成环境污染，还可能因产品有爆炸危险和火焰危险而产生事故苗头。

全面腐蚀比局部腐蚀更容易防护。为了保护设备不受全面腐蚀的破坏，有时只要加大裕量来补偿金属损耗就可以了。局部腐蚀的防护则不仅要求对腐蚀过程的控制因素施加影响，以降低腐蚀速度，而且还要采取一定措施以消除腐蚀破坏位置的固定化。

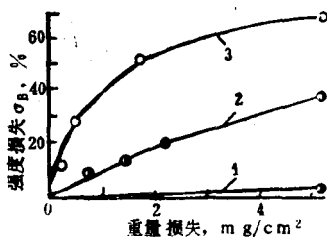


图1-5 各种腐蚀破坏时金属机械性能的变化

1—全面腐蚀；2—溃烂腐蚀；3—晶间腐蚀

二、在双相介质中的腐蚀

油气田设备腐蚀破坏的条件是很特殊的，这与从油气井中采出产品的多相性有关。产品中烃相与水相的比例可能是不同的。当井流流速大、可保证两相强烈混合时，可形成水包油型或油包水型乳液系统。沉淀时，两不溶混相即分离。在任何情况下水总是腐蚀介质。烃相不具有腐蚀性质，这是因为石油含有天然表面活性剂——环烷酸、含氮有机碱等物质，具有抑制腐蚀的能力，并在金属表面形成防护薄膜。已知石油的润湿能力与很多因素有关：它在石油中含有硫化氢时降低，并随温度的升高而降低；而当水包油含量增加、水质硬度高、油滴聚结速度大、油的活性提高以及介质运动速

度低时，石油的润湿能力则提高。腐蚀过程进行的机理和动力学与烃相和水相的比例有关。

1. 铜在双相乳液系统中的腐蚀

介质的腐蚀性取决于系统烃相部分和水相部分的物理化学性质及其组成和含量比、有无溶解气体（硫化氢、二氧化碳、氧），并在很大程度上与油气藏开发和生产条件、井的类型、开采方法、温度、压力、介质流速等有关。各种因素组合对腐蚀强度有不同的影响。在其它条件相同时，对介质腐蚀性起决定性作用的是硫化氢。因而一般都把油气井分为含硫化氢的和不含硫化氢的两类。

但是，硫化氢以及溶解在双相介质中的其它气体的腐蚀性，仅在油气井含水时才表现出来。例如，凝析气井中凝析区以下的油管，虽然管内压力和温度达到最高值，但几乎不发生腐蚀。

油气藏的地层水是高矿化度的盐类溶液^[12]，主要是含有氯化钠、氯化钙，但当其中不含硫化氢、二氧化碳或氧时，通常对油气井钢制设备只有微弱的腐蚀性。但是，当水中存在硫化氢、二氧化碳或氧时，水的腐蚀活性便急剧增加。

在含有各种气体的硬水和碱性水中碳钢（含碳0.3%）的腐蚀速度列于表1-1。

表1-1

水质	化学组成, %				腐蚀速度, g/(m ² ·h)			
	Cl ⁻	HCO ₃ ⁻	Ca ²⁺	Mg ²⁺	无O ₂	O ₂	O ₂ +CO ₂	O ₂ +H ₂ S
硬水	7.588	0.048	0.404	0.193	0.071	0.191	0.483	0.66~2.63
碱性水	0.523	0.164	0.0007	0.0158	0.027	0.086	0.358	1.46~6.66

从表中看出，在静止条件下，钢在硬水中的腐蚀速度比在碱性水中的大。在充气条件下腐蚀速度增大，但腐蚀速度之间差值较小，加入二氧化碳气后，在硬水和碱性水中的腐蚀速度几乎相等。当加入硫化氢后，在碱性水中的腐蚀速度而变得大于在硬水中的腐蚀速度。所列酸性气体巨大影响的数据表明，可根据井底水介质的pH值来推测井内腐蚀速度。

当井底 $\text{pH} \leq 5.5$ ，碳钢腐蚀速度通常是大的，与含水量（1%以内）无关；当 $\text{pH} > 6.6$ ，腐蚀速度很小，甚至含水量为95%也罢。在含有不同量的烃和电解质的介质中，有硫化氢和无硫化氢时的腐蚀速度 $[\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})]$ 如下：

石油+3%NaCl	1:1	1:8	1:15	3%NaCl
有硫化氢	2.10	2.14	2.20	3.88
无硫化氢	0.08	0.37	0.75	3.15

从上列数据看出，无硫化氢时，腐蚀速度随着水相含量的增多而大大增加。当存在硫化氢时，两相的比例（在所研究的范围内即1:1~1:15的范围内）对腐蚀速度几乎无影响。只是在NaCl溶液中，腐蚀速度才增大50%以上。

在生产井的实际条件下，烃-电解液双相介质以油包水型或水包油型乳液的形式存在。在弱浸润型井中，通常为油包水型乳液，在强浸润型井中则为水包油型乳液，乳液类型是通过测定它的电导率来判定。油包水型乳液的电导率非常小，所以，如果溶液电导率小到不易测出，则乳液属于油包水型。与乳液类型无关，水相始终是一种腐蚀剂。对每个具体的油藏，其油水系统变成不稳定系统时的水油比值可用作评定和预测油田中腐蚀情况的特性参数^[12]。

碳氢化合物不具有侵蚀性，它们由于可在金属表面形成保护膜而往往可抑制腐蚀过程。但是，非极性相及其中所含

表面活性物质的组成和性质却对水油混合物总体的侵蚀性产生很大影响。研究钢在庚—3%NaCl溶液双相介质(两相含量比为1:8)中的腐蚀速度时,在一组试验中采用了莫斯科石油加工厂的石油,在另一组试验中采用了罗马什金石油^[40]。在无硫化氢时,采用罗马什金石油者,钢的腐蚀速度为 $1.17 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,大大高于采用莫斯科石油加工厂石油时的 $0.37 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 的腐蚀速度。当存在硫化氢时,两者的腐蚀速度相差很小,分别为 $2.4 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 和 $2.2 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。

对试验所用石油的分析表明,两种石油中的沥青质含量大致相同,分别为4.16%和4.4%,罗马什金石油中的环烷酸含量为莫斯科石油加工厂石油中环烷酸含量的1/10(两者的环烷酸含量分别为0.22%和2.2%)。采用上述两种石油时油水系统的腐蚀性不同是与该两种石油中表面活性物质(主要是环烷酸)的含量不同有关,在表面活性物质作用下,油对钢的润湿性得到改善,腐蚀受到抑制。这一点已在一组使用加有天然腐蚀抑制剂——沥青质或环烷酸的单一烃作为烃相的试验中得到证实。钢C_T.3在庚烷—3%NaCl介质(两相比例为1:8,含有天然腐蚀抑制剂)中的腐蚀速度如下:

腐蚀抑制剂	无腐蚀抑制剂	环烷酸		沥 青 质			
含量, %	0	0.3	2.0	0.01	0.1	0.2	0.5
腐蚀速度, $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$	2.9	0.25	0.10	2.58	1.94	0.78	0.05

试验结果表明,在往单一烃庚烷中添加环烷酸或沥青质的条件下,腐蚀速度大大降低。

单一烃的性质明显地影响腐蚀速度,增大分子量有助于更大地减缓钢的腐蚀速度。

烃相性质对钢在0.5mol/L NaCl-烃(15:1)乳液系统中的腐蚀速度影响如下:

烃	腐蚀速度, g/(m ² ·h)		烃	腐蚀速度, g/(m ² ·h)	
	无H ₂ S	含H ₂ S800 mg/L		无H ₂ S	含H ₂ S800mg/L
0.5mol/L NaCl	3.0	4.5	辛 烷	2.2	4.7
己 烷	2.4	4.6	乙 苯	2.7	4.8
苯	2.6	4.9	十六烷	1.5	3.5
环 己 烷	2.1	4.3	二十二烷 ^①	0.5	—

①原书为十二烷, 可能有误。——译者注

不同的单一烃对减缓钢在0.5mol/L NaCl溶液-烃(15:1)中的腐蚀速度的效果可按大小顺序排列如下: 二十二烷>十六烷>环己烷>辛烷>己烷^[36]。单一烃抑制腐蚀的能力与其表面活性直接有关。脂肪族烃的分子量增大, 促使相界面上的表面张力降低, 这样就容易形成油包水型乳液, 使金属不容易遭到腐蚀。

2. 钢在双相不混溶系统中的腐蚀

油气田设备的强烈腐蚀常发生在烃—电解液两种不溶混相的交界面上。迅速受腐蚀破坏的有贮存石油和石油产品的容器底部、油气管道、石油破乳装置等。

钢在双相不溶混介质中的腐蚀速度大大高于单独在水相或烃相中的腐蚀速度。

钢在电解液-烃双相系统中的腐蚀速度大大高于钢完全浸没在电解液中的腐蚀速度(图1-6)^[36]。当存在硫化氢时, 这一差值更大; 这时, 钢在双相系统中的腐蚀速度比单独在水相或烃相中的腐蚀速度要高出一个数量级。

在烃—电解液双相系统中, 由于钢表面上已有的亲水性

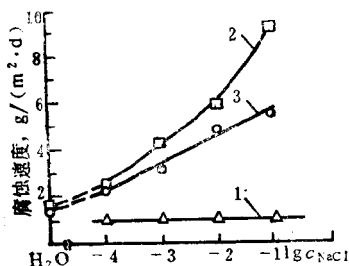


图1-6 Cr. 3钢的腐蚀速度与NaCl溶液浓度(c —mol/L)对数的关系

1—完全浸没；2—电解液—空气系统；
3—电解液—烃系统

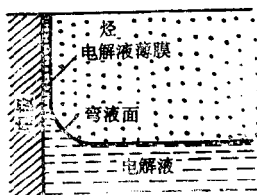


图1-7 金属—电解液—烃三相界面图

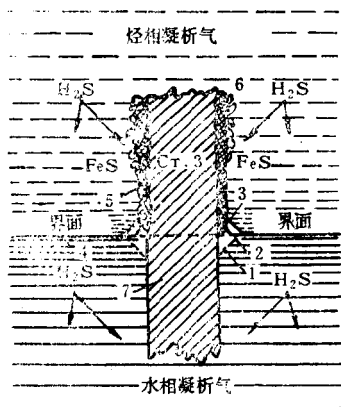


图1-8 碳钢在两种不溶混液体中的硫化氢腐蚀过程示意图

1, 2, 3—两种不溶混液体在与金属交界面上形成的弯液面随时间变化的情况；
4—两相分界面；5—硫化铁沉淀；6—腐蚀产物表面上的水珠；7—钢试件

氧化膜的作用，电解液对金属进行选择性润湿，并在金属和烃相之间形成电解液薄膜而呈凹陷弯液面状。烃相中电解液薄膜平均厚度约为 3×10^{-4} cm。金属—电解液—烃三相界面形成图见图 1-7。由于烃相对气体的可溶性比水大得多，所以在电解液薄膜下面腐蚀速度剧烈增加，在相界面上形成局部腐蚀破坏。

图1-8是碳钢在有硫化氢存在时在两种不溶混