



石油工业中的腐蚀与防护

中国腐蚀与防护学会 主编
卢绮敏 等编著



化学工业出版社
工业装备与信息工程出版中心

腐 蚀 与 防 护 全 书

石油工业中的腐蚀与防护

中国腐蚀与防护学会 主编

卢绮敏 等编著

化 学 工 业 出 版 社
工业装备与信息工程出版中心
·北 京·

(京)新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

石油工业中的腐蚀与防护/中国腐蚀与防护学会主编。
北京：化学工业出版社，2001.9

(腐蚀与防护全书)

ISBN 7-5025-3417-2

I . 石… II . 中… III . ①石油工程·机械设备·腐蚀
②石油工程·机械设备·防腐 IV . TE98

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2001) 第 069528 号

腐蚀与防护全书
石油工业中的腐蚀与防护
中国腐蚀与防护学会 主编

卢绮敏 等编著

责任编辑：陈志良

责任校对：陈 静

封面设计：于 兵

*
化 学 工 业 出 版 社 出 版 发 行
工 业 装 备 与 信 息 工 程 出 版 中 心
(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发 行 电 话：(010) 64918013

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销
北京市昌平振南印刷厂印刷
三河市前程装订厂装订

开本 850×1168 毫米 1/32 印张 12 插页 1 字数 319 千字

2001 年 10 月第 1 版 2001 年 10 月北京第 1 次印刷

印 数：1—4000

ISBN 7-5025-3417-2/TQ·1413

定 价：25.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者，本社发行部负责退换

序

腐蚀与防护科学是 20 世纪 30 年代发展起来的一门综合性技术科学，目前已成为一门独立的学科，并在不断发展。

腐蚀是材料在各种环境作用下发生的破坏和变质，遍及国民经济各部门，给国民经济带来巨大损失。根据工业发达国家的调查，每年因腐蚀造成的经济损失约占国民生产总值的 2% ~ 4%，我国每年因腐蚀造成的经济损失至少达二百亿元。搞好腐蚀与防护工作，已不是单纯的技术问题，而是关系到保护资源、节约能源、节省材料、保护环境、保证正常生产和人身安全、发展新技术等一系列重大的社会和经济问题。全面普及科学知识，推广近代的防护技术，以减少腐蚀造成的经济损失，延长材料和设备的使用寿命，促进城乡经济的发展和企业经济效益的提高，是当前亟待解决的问题。

为此，中国腐蚀与防护学会和化学工业出版社决定共同组织编写《腐蚀与防护全书》。《全书》分总论、腐蚀理论、环境腐蚀与防护、耐蚀材料、防蚀技术、腐蚀试验与监控等六篇数十个分册，并将陆续出版。

《全书》属于专业百科性质的大型综合性工具书，全面系统地阐述腐蚀学科的理论和应用，总结国内外的腐蚀与防护经验，反映近代的防护技术；内容广泛，兼顾知识性、教育性和实用性。主要供腐蚀与防护专业以及与该专业有关的工程技术人员阅读使用，也可供企业管理干部与大专院校有关专业师生参考。

《全书》的编写工作曾得到腐蚀领域许多专家、工程技术人员及其所在单位领导的热情协助和支持，对此，表示衷心感谢。

由于我们水平有限，缺点和错误在所难免，望读者批评指正。

《腐蚀与防护全书编委会》

前　　言

石油工业腐蚀与防护技术是一项多学科、前沿化、高科技的系统工程，在保证石油生产的安全运行、节约能源、经济效益、保护环境等方面起着重要的作用。为了普及石油腐蚀与防护科学与知识，推广先进的石油防腐蚀技术，我院承担并与中石化北京设计院，中国海洋石油研究中心，石油天然气集团公司华北、四川石油设计院，石油天然气股份有限公司管道局东北调度中心共同编写了此本书。

本书涉及了石油、石化、海洋三大领域中的石油腐蚀与防护技术。主要按石油工业的不同生产系统介绍其中的防腐蚀技术，重点突出了新技术、实际生产中的应用实例。尽量做到简明易懂、深入浅出，技术先进。

本书在《腐蚀与防护全书》编委会的领导下，在我院副院长翁维珑为组长，梁翕章、张孝文、李绍忠、张清玉、唐明华、卢绮敏为成员的审查组的具体指导下开展了编写、审查工作。最终由卢绮敏同志完成统稿。各章节编写人员如下。

第1章 绪论 卢绮敏

第2章 钻井、采油及集输系统的腐蚀与防护 王惠敏 李菲
张志川

第3章 酸性油气田的腐蚀与防护 林雪梅

第4章 海洋及滩涂油气田的腐蚀与防护 郑国安

第5章 炼油设备的腐蚀与防护 孙家孔

第6章 管道及储罐防腐层应用技术 卢绮敏

第7章 管道及储罐电法保护技术 何悟忠

在校审工作中还得到严明、王小林同志的支持和帮助，特此表示感谢。

由于本书涉及的石油腐蚀与防护技术的面广，内容较多，加之编写人的水平有限，有不足及缺点之处请广大读者提出宝贵意见。

中国石油规划总院 编审组
二〇〇一年二月

目 录

第1章 绪论	1
1.1 石油工业在国民经济中的地位及发展	1
1.2 腐蚀的危害及防腐蚀工作的重要性	4
1.3 我国石油工业腐蚀与防护技术的发展及展望	6
参考文献	11
第2章 钻井、采油及集输系统的腐蚀与防护	12
2.1 钻井工程的腐蚀与防护	12
2.1.1 钻井过程中的腐蚀环境	12
2.1.2 钻井过程中的防腐蚀措施	17
2.1.3 钻杆腐蚀疲劳及其防护	19
2.1.4 钻杆内防腐层应用实例	22
2.2 采油及集输系统的腐蚀环境	24
2.2.1 大气腐蚀	24
2.2.2 土壤腐蚀	27
2.2.3 采出水腐蚀	29
2.3 采油及集输系统中的腐蚀	38
2.3.1 油井的腐蚀	38
2.3.2 集输系统的腐蚀	40
2.3.3 联合站设备的腐蚀	45
2.3.4 注水系统的腐蚀	49
2.4 采油及集输系统腐蚀的防护措施	52
2.4.1 材料选择	53
2.4.2 合理设计及工艺控制措施	56
2.4.3 内外防腐层及电化学保护	59
2.4.4 化学药剂防护	64
2.4.5 应用实例	69
2.5 腐蚀与防护测试、调查及综合评价	74

2.5.1 腐蚀环境的测试	75
2.5.2 保护措施有效性的测试	79
2.5.3 腐蚀与防护综合评价技术	83
参考文献	86
第3章 酸性油气田的腐蚀与防护	87
3.1 概述	87
3.2 硫化氢腐蚀与防护	88
3.2.1 硫化氢腐蚀机理	88
3.2.2 含 H ₂ S 酸性油气田腐蚀破坏类型	90
3.2.3 全面腐蚀和/或局部腐蚀及控制	90
3.2.4 硫化物应力开裂 (SSC) 及控制	100
3.2.5 氢诱发裂纹 (HIC) 及控制	117
3.2.6 应力导向氢诱发裂纹 (SOHIC) 及控制	126
3.3 二氧化碳的腐蚀与防护	126
3.3.1 CO ₂ 腐蚀机理及腐蚀破坏的特征	127
3.3.2 CO ₂ 腐蚀速率的计算	127
3.3.3 影响 CO ₂ 腐蚀的因素	128
3.3.4 防止 CO ₂ 腐蚀的措施	130
参考文献	131
第4章 海洋及滩涂油气田的腐蚀与防护	132
4.1 海洋及滩涂油气田开发设施	132
4.2 钢铁在海洋及滩涂环境中的腐蚀	135
4.2.1 海洋环境中普通碳钢的腐蚀	136
4.2.2 不锈钢在海洋环境中的腐蚀	141
4.3 海洋及滩涂石油平台的腐蚀防护	142
4.3.1 防护措施的选用原则	142
4.3.2 具体的防护措施	145
4.3.3 海洋及滩涂石油设施防腐层	146
4.3.4 海洋及滩涂阴极保护	154
4.4 钢筋混凝土设施防护	163
4.4.1 海洋环境中混凝土的腐蚀	163
4.4.2 混凝土中钢筋的腐蚀	164
4.4.3 钢筋混凝土的防护	165

4.5 防腐蚀工程实例	167
4.5.1 渤海某石油平台防腐层保护	167
4.5.2 海上平台阴极保护	168
4.6 检测与评价	171
参考文献	173
第5章 炼油设备的腐蚀与防护	175
5.1 概述	175
5.2 原油中的腐蚀介质	175
5.2.1 硫化物的腐蚀	175
5.2.2 无机盐的腐蚀	177
5.2.3 环烷酸的腐蚀	177
5.2.4 氮化物的腐蚀	178
5.2.5 国内外原油所含腐蚀介质	178
5.3 炼油厂的腐蚀环境	180
5.3.1 含硫、高酸值腐蚀环境	180
5.3.2 其他腐蚀环境	180
5.4 HCl-H ₂ S-H ₂ O 的腐蚀与防护	183
5.4.1 HCl-H ₂ S-H ₂ O 的腐蚀部位及形态	183
5.4.2 腐蚀反应	184
5.4.3 腐蚀影响因素	185
5.4.4 防护措施及材料选用	185
5.5 H ₂ S-H ₂ O 的腐蚀与防护	186
5.5.1 腐蚀部位及形态	186
5.5.2 腐蚀反应	186
5.5.3 腐蚀影响因素	188
5.5.4 防护措施及材料选用	191
5.6 HCN-H ₂ S-H ₂ O 的腐蚀与防护	193
5.6.1 HCN-H ₂ S-H ₂ O 的腐蚀与形态	193
5.6.2 腐蚀反应	194
5.6.3 腐蚀影响因素	195
5.6.4 防护措施及材料选用	195
5.7 CO ₂ -H ₂ S-H ₂ O 的腐蚀与防护	195
5.7.1 腐蚀部位及形态	195

5.7.2	腐蚀反应及防护	196
5.8	RNH ₂ (乙醇胺)-CO ₂ -H ₂ S-H ₂ O 的腐蚀与防护	196
5.8.1	腐蚀部位及形态	196
5.8.2	腐蚀反应	196
5.8.3	腐蚀影响因素	197
5.8.4	防护措施及材料选用	198
5.9	S-H ₂ S-RSH 的腐蚀与防护	198
5.9.1	腐蚀部位及形态	198
5.9.2	腐蚀反应	199
5.9.3	腐蚀影响因素	200
5.9.4	防护措施及材料选用	201
5.10	S-H ₂ S-RCOOH 的腐蚀与防护	201
5.10.1	腐蚀部位及形态	201
5.10.2	腐蚀反应	202
5.10.3	腐蚀影响因素	202
5.10.4	防护措施及材料选用	204
5.11	高温 H ₂ 的腐蚀与防护	204
5.11.1	腐蚀部位及形态	204
5.11.2	腐蚀反应	204
5.11.3	腐蚀影响因素	205
5.11.4	材料选择	206
5.12	高温 H ₂ -H ₂ S 的腐蚀与防护	209
5.12.1	腐蚀部位及形态	209
5.12.2	腐蚀反应	209
5.12.3	腐蚀影响因素	209
5.12.4	防护措施及材料选用	210
5.13	连多硫酸的腐蚀与防护	212
5.13.1	腐蚀部位及形态	212
5.13.2	腐蚀反应	212
5.13.3	腐蚀影响因素	212
5.13.4	防护措施及材料选用	213
5.14	氢氟酸的腐蚀与防护	214
5.14.1	腐蚀部位及形态	214

5.14.2 腐蚀反应	214
5.14.3 腐蚀影响因素	215
5.14.4 防护措施及材料选用	216
5.15 氢氧化钠的腐蚀与防护	217
5.15.1 腐蚀形态及部位	217
5.15.2 腐蚀反应	217
5.15.3 腐蚀影响因素	218
5.15.4 防护措施及材料选用	218
5.16 液氨的腐蚀与防护	218
5.16.1 腐蚀部位及形态	218
5.16.2 腐蚀反应	219
5.16.3 腐蚀影响因素	220
5.16.4 防护措施	220
5.17 硫酸露点腐蚀与防护	221
5.17.1 腐蚀部位及形态	221
5.17.2 腐蚀反应	221
5.17.3 腐蚀影响因素	222
5.17.4 防护措施及材料选用	224
5.18 炼油设备脆变的起因及解决办法	224
5.19 炼油设备腐蚀事例	224
5.19.1 高温硫及环烷酸的腐蚀	224
5.19.2 催化裂化装置吸收解吸塔的硫化物应力开裂	232
5.19.3 气体脱硫装置的硫化物应力开裂	233
5.19.4 硝酸盐水溶液导致的催化裂化装置再生系统碳钢设备的 应力腐蚀开裂	235
5.19.5 硫酸露点的腐蚀	238
5.19.6 氢鼓泡腐蚀	239
5.19.7 液化石油气储罐的硫化物应力开裂	240
5.19.8 碳钢设备的氢氧化钠应力腐蚀开裂	243
5.19.9 液氨球罐的应力腐蚀开裂	244
5.19.10 柴油加氢装置中奥氏体不锈钢的连多硫酸应力腐蚀开裂	244
5.19.11 常压加热炉辐射炉管 1Cr18Ni9Ti 的氯化物应力腐蚀开裂	245
5.19.12 重油催化裂化装置奥氏体不锈钢波纹管膨胀节的腐蚀穿孔	

和应力腐蚀开裂	245
5.19.13 加氢装置奥氏体不锈钢换热器管束的应力腐蚀开裂	247
参考文献	248
第6章 管道及储罐防腐层应用技术	250
6.1 概述	250
6.1.1 防腐层的保护作用及影响防腐层保护效果的因素	250
6.1.2 管道及储罐防腐层的基本性能要求	251
6.1.3 环境腐蚀性	251
6.1.4 选用防腐层主要考虑的因素及防腐层系统的评价	251
6.1.5 防腐层与阴极保护	252
6.2 埋地钢质管道外防腐层	253
6.2.1 种类及使用条件	253
6.2.2 埋地管道外防腐层的性能指标及评价	256
6.2.3 施工要求及补口	263
6.2.4 应用情况及实例	268
6.3 管道及储罐内防腐层	269
6.3.1 防腐层种类及使用环境	269
6.3.2 内防腐层的性能指标及施工技术要求	270
6.3.3 管道内防腐层补口技术	284
6.3.4 应用情况及实例	286
6.4 架空管道及储罐外防腐层	287
6.4.1 聚氨酯防腐涂料	287
6.4.2 高氯化聚乙烯防腐层 (HCPE)	289
6.4.3 氯化橡胶防腐涂料	291
6.4.4 热喷涂锌、铝及其合金覆盖层	292
6.4.5 氯磺化聚乙烯防腐层	293
6.4.6 应用实例	294
6.5 管道防腐层修复技术	295
6.5.1 修复原则、检测及评价	296
6.5.2 管道外防腐层修复	299
6.5.3 管道内防腐层修复	301
6.5.4 应用实例	304
参考文献	305

第7章 管道及储罐电法保护技术	307
7.1 概述	307
7.1.1 阴极保护原理	307
7.1.2 电法保护的类型	308
7.1.3 电法保护的准则	309
7.1.4 电法保护技术配合使用中的问题	311
7.2 外加电流阴极保护	313
7.2.1 设计概要	313
7.2.2 施工要点	328
7.2.3 管理要求	331
7.2.4 应用实例	336
7.3 牺牲阳极保护	337
7.3.1 牺牲阳极的适用范围	337
7.3.2 镁、锌、铝合金阳极性能比较	337
7.3.3 牺牲阳极种类及规格	339
7.3.4 设计	342
7.3.5 施工	345
7.3.6 生产管理要求	346
7.3.7 应用实例	347
7.4 排流保护	348
7.4.1 直流排流	348
7.4.2 交流排流	358
参考文献	366

第1章 絮 论

1.1 石油工业在国民经济中的地位及发展

石油是地下天然存在的气态、液态和固态的多种烃类混合物。原油和天然气均是石油的主要类型。原油是石油的液态或半固态的采出物质，天然气是石油的气态烃类的采出物质。天然气分为伴生气和非伴生气两种，与原油同时被采出的油田气叫伴生气，非伴生气包括纯气田天然气和凝析气田天然气两种。石油是一种不可再生的能源。

石油涉及到国家经济、政治、军事和人民生活的方方面面。对任何国家来说都是一条生命线，归纳起来石油主要有以下几方面的作用。

(1) 能源及环保 石油是一次能源，由原油炼制而得的汽油、煤油、柴油等产品是工、农业生产的动力燃料，可作汽车、锅炉、飞机以至导弹等的燃料。它促进了现代交通工具的普及，推动了钢铁、汽车、造船等工业的发展。天然气是目前世界上产量增长最快的能源，其特点是优质、高效、清洁，燃烧性能好、污染小、成本低。如 100 亿立方米天然气代替煤炭供应民用，可节煤 3000 万吨，少排放导致酸雨的 SO₂ 36 万吨，烟尘 30 吨。

目前中国天然气主要用于化肥化工、工业燃料、城市民用和发电。随着环保要求日益严格和消费者环保意识的增强，天然气的地位日益上升。据中国石油天然气统计年鉴 1998 年的统计，原油和天然气在世界一次能源消费总量中的比重占 63.7%（其中原油占 39.9%，天然气占 23.8%）。而中国原油和天然气占一次能源消费总量中的比例仅为 21.9%（其中原油占 19.8%，天然气占 2.1%）。目前我国石油在一次能源的使用比例正在逐步提高，与煤炭相比，

其热值高，加工、转换、储存和使用方便，效率高，成本低。而煤炭在我国目前易采煤层减少，开采条件恶化、污染不易控制，使生产成本提高。因此逐步调整我国能源结构，对社会经济发展具有十分重要意义，它带来的经济效益，环保效益及社会效益均是巨大的。

(2) 化工及其他原料 石油是优质的化工原料，利用石油可生产化肥、合成纤维、塑料、合成橡胶、合成洗涤剂、农药、医药、染料、炸药等生产和生活用品。一套年产 8 万吨合成橡胶装置的产品相当于 145 万亩橡胶园一年所得的橡胶产量。一座年产万吨的合成纤维装置的产品相当于 30 万亩一年生产的棉花或 250 万头羊一年剪下的羊毛。目前我国不少化工产品（如乙烯、合成氨，塑料，合成纤维，合成橡胶等）大多是以油气为原料。

同时，石油中还能提炼石蜡、沥青、石油焦等各种重要产品。石蜡在电子工业、食品工业，医药工业、航空和航天工业上都有广泛的用途。以石油焦为原料制造的高功率电极比普通电极优越，每炼 1 吨钢可节电 150 度，冶炼时间可缩短 60%。

(3) 润滑剂 所有的机器都需要润滑油和润滑脂，才能减少摩擦和磨损，以便正常运行，上述产品均从石油中提炼出来。

(4) 国防物资 现代战争的特点之一是广泛的机械化和高度的机动化。因此对石油的需求是很大的。如目前美国 F-15 战斗机每分钟耗油 908 升，航空母舰每天耗油 158.9 万升，全世界航空油品 42% 供军用。

由于石油是创造社会财富的关键因素，涉及到工业、农业、科技、军事等各领域，所以石油是一种重要的战略物资，在各国对外政策和经济战略中占有主导地位。从军事角度看，它已成为一个全球性的战略要素。

总之，石油是国家经济和社会发展的重要物质基础。对提高人民生活质量方面起着重要的作用。

石油工业是由石油勘探，钻井，开发，采油，油气集输，油气处理，油气储存、运输、石油炼制等环节组成的。原油产出后输送

至炼油厂，经多种装置的加工、生产出多品种的汽油、煤油、柴油、航空煤油以及润滑油等。建国以来我国石油工业一直作为我国国民经济的支柱性产业在不断发展之中。1949年的年产量为12万吨（其中天然油7万吨，人造油5万吨）。经过50~60年代的艰苦创业，特别是正确地实行了战略东移的方针，发现并开发了松辽、渤海湾油田后，我国石油工业进入了一个高速发展时期。70年代至今，我国原油年产量由1970年3065万吨上升到1998年的1.6052亿吨，天然气年产量从1988年139.1亿立方米上升到1998年222.8亿立方米。1988~1998年的10年中原油和天然气连续增产，年产量名次由1949年的世界第29位上升到第5位。我国在世界上已成为重要的产油大国之一。1950~1995年石油工业向国家的财政上缴是国家投资的3.96倍。1950~1995年原油及成品油进出口净创汇504.8亿美元。目前年产商品油1.42亿吨，按每吨118.8美元（1995年）计算，总计168.7亿美元，合1403亿元人民币。

据1998年中国石油天然气统计年鉴的数据，1997年钻井进尺1749.9万米，完成井口数10908口。全国共有采油井86169口，采气井2275口，注水井30011口，共计118455口。至1997年末全国输原油管线8372km，输天然气管线11099km，输成品油管线996km，成品油罐容量 $746 \times 10^4 m^3$ ，全国原油总罐容量约 $1123 \times 10^4 m^3$ ，半成品油罐容量 $476 \times 10^4 m^3$ ，海上平台70余座。从以上统计数据可看出石油工业的各个环节均与钢铁紧密相关，石油开采采用的钻具、钻杆、套管、油管，加工炼制用的炼油塔、加热器等各类装置，储运系统的各类储罐，及各类集输管线、干线均是“钢铁铸成”。石油工业是耗用钢铁的大户并非虚传。这些钢铁构筑物大都处于复杂、恶劣的工作环境，有的还长期处于高温、高压的条件下运行。海上采油、采气作业的设备、管线、海上平台还会遭受海浪、海雾的侵袭。一些混凝土构筑物也遭受了空气或海水中氯离子的侵蚀。石油设备遭受的腐蚀损失是相当严重的。有的造成了重大事故，有的管线因腐蚀全线报废。为了保证石油工业的顺利发展，石油行业的防腐蚀工作者为解决腐蚀的危害进行了几十年的不懈的

努力，起到了重要的保障作用，获得了巨大的经济效益。

1.2 腐蚀的危害及防腐蚀工作的重要性

腐蚀是材料与环境反应引起的材料破坏与变质，它存在于各行各业，引起经济损失也是引人注目的。工业发达国家由于腐蚀造成的损失约占国民生产总值的 2% ~ 4%。仅在美国 1975 年腐蚀的经济损失达 700 亿美元。而美国全年由于水灾、火灾、地震和飓风造成的损失据估算不过 123 亿美元。可见腐蚀造成的经济损失遥遥领先其他类自然灾害。最近美国腐蚀工程师国际协会（NACE International）介绍目前美国每年的腐蚀经济损失已高达 3000 亿美元，平均每人每年腐蚀损失费超过 1100 美元。同样，腐蚀是造成石油工业中金属设施破坏的主要原因之一。它加剧了设备及管道的损坏和人员伤亡，造成了石油生产中停工、停产，跑、冒、滴、漏等事故；且污染环境，危害人民健康；产品流失，增加了石油生产的成本，有的已影响正常的石油生产。据统计，在我国的管道事故中，腐蚀造成的破坏约占 30%。1987 年的有关资料表明东部几个油田的容器腐蚀报废率为 4.93%，容器平均穿孔率 0.14 次/(台·年)，管线因腐蚀穿孔达 2 万次/年，更换管线数量达 400km/年。特别近几年不少油田生产开发进入后期，原油含水量增高，设备老化，腐蚀问题越来越严重。1993 年仅中原油田金属设施的腐蚀速率高达 1.5 ~ 3.0mm/a，一年内油田地面生产系统腐蚀穿孔达 8345 次。全油田有 400 多口油井因深井泵腐蚀穿孔而停止作业；100 多口注水井套管腐蚀穿孔，其中 30 多口井因此报废；注水井油管的平均使用寿命为 1 年，最短 4 个月，年更换油管 50 多万米。1993 年油井井口管线穿孔 1945 次，更换 40.49km，集输管线穿孔 1393 次，更换 13.2km。注水管穿孔 4067 次，更换 35km，回水管网穿孔 3775 次，更换 22.78km。频繁腐蚀穿孔，造成大量原油泄漏，农田污染。仅中原油田胡状油田由 1991 ~ 1993 年被迫停产 750 井次，影响原油产量 9600 吨，损失 1651 万元，污染赔偿费 318 万元。1993 年中原油田生产系统因腐蚀造成的经济损失达 1.6 亿元。我国石化