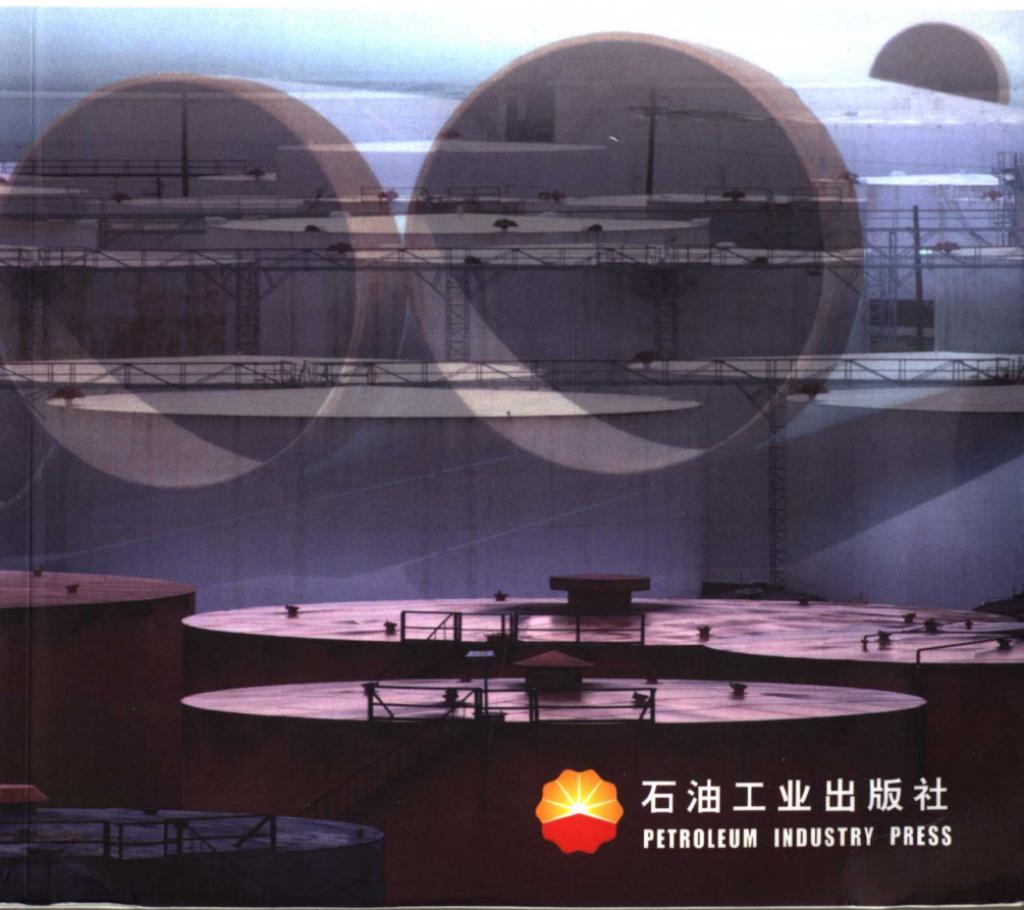


石油管道、储罐的 腐蚀及其防护技术

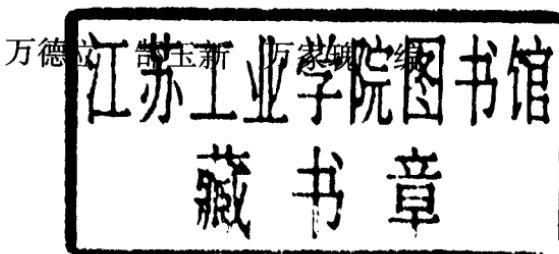
第二版

万德立 鄢玉新 万家瑰 编



石油工业出版社
PETROLEUM INDUSTRY PRESS

石油管道、储罐的腐蚀 及其防护技术 (第二版)



石油工业出版社

内 容 提 要

本书在介绍油田管道和储罐腐蚀的严重性、危害性、影响腐蚀的各种因素的基础上，详细阐述了国内外对油田管道、储罐常用的防腐蚀技术，其中包括防腐蚀施工前的表面处理技术，管道的粉末喷涂技术，水泥砂浆衬里技术，管道外防腐技术，电化学保护技术，管材和装备的失效分析及预测预防技术等内容。

本书可供石油、石油化工等部门从事腐蚀与防护工作的工程技术人员、研究设计人员以及大专院校有关专业师生参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

石油管道、储罐的腐蚀及其防护技术/万德立等编. 二
版. —北京：石油工业出版社，2006. 4

ISBN 7-5021-5347-0

I. 石…

II. 万…

III. ①石油管道 - 腐蚀

②储罐 - 防腐

IV. TE988

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2005) 第 143820 号

石油管道、储罐的腐蚀及其防护技术 (第二版)

万德立 郜玉新 万家瑰 编

出版发行：石油工业出版社

(北京安定门外安华里 2 区 1 号楼 100011)

网 址：www.petropub.com.cn

总 机：(010) 64262233 发行部：(010) 64210392

经 销：全国新华书店

印 刷：石油工业出版社印刷厂

2006 年 4 月第 2 版 2006 年 4 月第 2 次印刷

850×1168 毫米 开本：1/32 印张：8.625

字数：230 千字 印数：601—2100 册

定价：35.00 元

(如出现印装质量问题，我社发行部负责调换)

版权所有，翻印必究

前　　言

随着中国油田开发进入中后期，作为油田主要设施的管道、储罐的腐蚀问题便日益突出起来。管道和储罐的腐蚀不仅给油气工业带来巨大的经济损失，而且会造成重大人身伤亡事故和严重的环境污染。2004年9月对中国第二大油田胜利油田的调查发现，11个采油厂8000余口井，井管总长度 1583×10^4 m，平均腐蚀速度达1.5mm/a，平均穿孔率达2.4次/a，在部分严重区域，管线更换周期不足3年，最短的仅3~4个月，所报废的井管中有90%以上是因腐蚀而造成的，直接经济损失达 3×10^8 元，由于更换管线影响作业，影响生产，导致间接经济损失达 10×10^8 元左右。而全国各大油田的管线到2001年底，总长度超过 10×10^8 m，由腐蚀而造成的直接经济损失和间接经济损失更高达 100×10^8 元和 1000×10^8 元之多。中原油田生产系统遭腐蚀，每年穿孔8300余次，更换管道数量8.7km/a，直接和间接经济损失达 2×10^8 余元。中原油田胡状油田1988年11月投产至1993年2月间穿孔780余次，跑油超过 1×10^4 t，被迫停井50多次，影响产量约4000t，腐蚀严重地制约了油田的发展，降低了经济效益。腐蚀除造成上述严重后果之外，还往往造成地下水资源破坏、生态环境破坏，以及天然资源浪费等严重的环境污染。

据2005年相关资料显示，国际上一些国家的腐蚀损失一般占该国国民生产总值(GDP)的2.5%~4%，中国每年30%的钢材因腐蚀而损失，因腐蚀所损失的钢材相当于中国首钢集团一年的钢产量。此外，因腐蚀产物引起结垢，每年多消耗 1750×10^4 t标准煤。但同时这些损失又是可防可控的，只要采取现代防腐蚀技术、材料和设施，至少可以减少20%~30%腐蚀损失，

也就是说腐蚀控制对 GDP 的贡献率约为 1% 左右。

为了普及管道和储罐的防腐知识，让更多的油气科技工作者、生产技术管理者和实际操作者了解腐蚀的危害和防腐技术，减少腐蚀所造成的损失，编者查阅、收集了大量国内外资料，总结了多年来从事教学、科研和生产的经验，遵循科学性、先进性和实用性的原则，编写了这本书。

金属管道和储罐的防腐蚀方法非常多，防腐蚀技术日新月异。由于作者水平有限，不能对所有防腐蚀技术一一加以介绍。本书仅围绕涂敷耐蚀保护层加阴极保护这条线索，就国内外应用较为广泛、发展较为成熟的技术加以介绍，并侧重于技术的性能特点、工艺过程、施工过程及其实际应用。

本书第一章到第四章由万德立编写，第五章到第七章由郜玉新编写，第八章到第十一章由万家瑰编写。

由于编写人员水平有限，问题和缺点在所难免，请广大读者提出宝贵意见。

编者

2005 年 3 月 6 日

目 录

第一章 油田管道、储罐腐蚀的严重性及影响腐蚀的因素	1
第一节 油田管道、储罐腐蚀的严重性.....	1
第二节 影响管道、储罐腐蚀的各种因素.....	5
参考文献	27
第二章 表面处理技术	28
第一节 表面处理的必要性	28
第二节 管内喷砂除锈工艺和实例	35
第三节 管道、容器表面的化学处理方法	40
第四节 金属表面处理有关标准介绍	48
参考文献	52
第三章 粉末涂敷技术	53
第一节 管道环氧粉末涂敷技术	53
第二节 钢管聚乙烯粉末衬里	67
参考文献	71
第四章 水泥砂浆内衬技术	72
第一节 概述	72
第二节 国外管道水泥砂浆衬里施工方法及设备	73
第三节 国外水泥砂浆衬里施工工艺	86
第四节 国外各种改性水泥砂浆衬里	91
第五节 国外水泥砂浆衬里在管线维修方面的应用	96
第六节 国内水泥砂浆衬里技术的发展.....	100
参考文献.....	111
第五章 管道和储罐的衬里技术.....	112
第一节 橡胶衬里.....	112
第二节 玻璃钢衬里.....	119

第三节 玻璃鳞片衬里.....	126
参考文献.....	135
第六章 埋地管线的整体修复及内防腐技术.....	136
第一节 管内贴合穿插高密度聚乙烯（HDPE）防腐技术.....	136
第二节 翻转内衬法修复技术.....	142
第三节 管道内壁的挤涂技术.....	145
参考文献.....	150
第七章 管道外防腐技术.....	151
第一节 管道外防腐材料.....	151
第二节 涂敷工艺、补口技术及技术与经济分析.....	156
第三节 挤出聚乙烯泡沫夹克保温管.....	161
第四节 三层复合覆盖层系统.....	166
第五节 金属骨架塑料复合管.....	171
第六节 铁基形状记忆合金连接管道技术.....	176
参考文献.....	179
第八章 油田管道和储罐的电化学保护技术.....	181
第一节 阴极保护方法.....	182
第二节 阳极保护方法.....	208
第三节 气相环境阴极保护技术.....	215
参考文献.....	224
第九章 石油管材和装备的失效分析及预测预防技术.....	225
第一节 石油管材和装备的失效分析及预测预防的意义.....	225
第二节 石油管道失效分析及预测预防的主要内容与技术路线.....	226
第三节 腐蚀管道防腐层失效判据及寿命预测.....	229
第四节 腐蚀管道的剩余强度分析.....	232
第五节 腐蚀管线剩余寿命的评价方法.....	238
第六节 管线的风险性评估方法.....	244

参考文献.....	246
第十章 管道、储罐的表面镀覆技术.....	247
第一节 钢管的热镀锌技术.....	247
第二节 化学镀镍—磷非晶态合金技术.....	253
第三节 热喷镀锌和铝技术.....	258
参考文献.....	266

第一章 油田管道、储罐腐蚀的严重性及影响腐蚀的因素

第一节 油田管道、储罐腐蚀的严重性

从热力学观点看，金属腐蚀是一种自由能降低的自发过程，而且到处可见。例如金属构件在大气中因腐蚀而生锈；埋于地下的金属管道因腐蚀而穿孔；钢铁在轧制过程中因高温下与空气中的氧作用而产生大量的氧化皮；裸露的碳钢输水管线，在含饱和空气的水中，当水的流速为 1m/s 的情况下，腐蚀速率大约为 6mm/a，其使用寿命仅为 1~1.5a。腐蚀现象在现代工业中是普遍存在的，而且所造成的危害十分巨大。

油田设施由于长期与强腐蚀介质接触，其中有许多是在高温、高压和高流速等条件下服役，其腐蚀问题显得更为突出和严重。随着世界油气工业的迅猛发展，腐蚀的危害日趋明显。腐蚀不仅造成管道、储罐、钻杆、深井泵等设施的破坏和原油泄漏等直接经济损失，而且还会引起火灾、爆炸等灾难性事故，以及环境污染、停工停产等严重后果，极大地影响了油气工业的安全生产和经济效益。

一、腐蚀给油气工业带来巨大的经济损失

腐蚀给人类造成的损失是惊人的，全球每年腐蚀经济损失约 10000×10^8 美元，占各国国民生产总值的 2%~4%，腐蚀损失为综合自然灾害，即地震、台风、水灾等损失总和的 6 倍。据有关部门 2005 年最新统计，中国腐蚀经济损失高达 2800×10^8 人民币，约占国民生产总值的 4%，每年约有 30% 的钢铁因腐蚀而报废。美国、英国、前联邦德国等国家的统计数字表明，因腐蚀而造成的年经济损失约为每年国民经济总产值的 2%~4%：美

国于 1999 年开展了第二次全国范围内的腐蚀损失调查，其结论是腐蚀造成的直接经济损失超过 1500×10^8 美元，达到了全国 GDP 的 3.5% 左右，这个数字已大大超过由于火灾、水灾、风灾及地震等自然灾害所造成的损失。

石油天然气工业是受腐蚀危害最严重的部门之一。据美国国家标准局调查，1975 年油气工业因腐蚀造成的年度花费就达 90×10^8 美元。中国油气田大多数分布在盐碱沼泽地带，属中、强，甚至特强腐蚀性土壤，对各类管道、埋地设施的腐蚀很严重：再加上中国多数油气田已进入中、高含水期，采出液的含水率一般在 70%~90% 以上，对各种设施的腐蚀也十分严重，腐蚀速度高达 $1.5\sim3\text{mm/a}$ 。据中原油田一份报告分析，腐蚀每年给中原油田造成的直接损失就有 4×10^8 元，其中油管、抽油杆、泵等井下设施的更换，每年约 2.5×10^8 元，地面管线、联合站等地面设施的维修费用约 1.5×10^8 元。这里尚未包括停工停产、人员伤亡等间接损失。表 1-1 中列出了中国部分油田油井管柱、地面管线腐蚀危害所造成的经济损失，从表中可以看出，油气田腐蚀损失非常巨大。

表 1-1 中国部分油田油井管柱、地面管线腐蚀危害数据统计

设施	统计对象	统计年份	腐蚀破坏概况	经济损失， 10^8 元
油管	套管	胜利油田 2004 年	因套管腐蚀而报废油井 256 口	2.0
	长庆油田	1986 年	因套管腐蚀而报废油井 195 口	0.6
	江汉油田	1990 年	报废油井 137 口	0.34
	中原油田	1993 年	报废油井 137 口，每年因腐蚀报废油管达 $176 \times 10^4\text{m}$	0.7
管线	四川气田	1994 年	58 口井的油管因腐蚀断落井下	0.58
	全国油气田	2005 年	以上油气管线报放心 5.6%，平均穿率 2.44 次 / ($\text{km} \cdot \text{a}$)	10

二、腐蚀给油气田造成重大事故

在石油天然气工业中，腐蚀事故所占的比例相当高。表 1-

2列出了石油管材失效事故的统计结果，从表中可以看出，腐蚀是管材发生失效事故的主要原因。另据统计，1988年全国油气田事故248起，其中由于腐蚀导致的事故占到202起。

表1-2 石油管材失效事故的统计结果

事故原因	事故发生次数，次				所占比例，%			
	1989年	1990年	1991年	1992年	1989年	1990年	1991年	1992年
脆性断裂	12	9	21	5	26.1	22.5	25.6	13.2
腐蚀	16	8	20	14	35.8	20.0	24.2	36.9
疲劳	9	9	7	11	19.6	22.5	20.7	28.9
机械损伤	2	4	5	1	4.3	10.1	6.1	2.6

腐蚀失效事故举不胜举。1988年英国油田的阿尔法平台因腐蚀引发突然爆炸起火，死亡166人，油田减产12%，造成惨重损失。1990年3月27日，北海石油钻探平台AlexanderKeiland号完全倾覆，据分析是连接5条立柱的水平横梁发生腐蚀疲劳所致。1991年1月25日，川东油田H₂S腐蚀造成井喷，死亡2人，伤7人。1994年华北油田因腐蚀造成井喷，死亡7人。

在诸多油气设施中尤以油气管线腐蚀事故最为触目惊心。目前全世界范围内管线正以每年 4×10^4 km的速度铺设，中国到1995年底已累计铺设油气输送管线16920km。如此大量的管线埋设地下，外部长期受到土壤介质、杂散电流的腐蚀以及各种微生物的侵蚀，内部受到含有H₂S，CO₂，Cl⁻等油、气、水的腐蚀，经常发生穿孔、泄漏和开裂。尤其是在高压下工作的管线一旦破裂，很容易引起火灾、爆炸等灾难性事故。前苏联1989年的统计资料表明，管线腐蚀事故占停气事故的30%，天然气管道腐蚀事故累积超过2000次，其中1989年俄国乌拉尔山隧道附近，由于天然气输送管道泄漏，列车通过时引起大爆炸，烧毁了两列火车，死亡300多人，重伤800多人，震惊了全世界。美国阿拉斯加一条长1287km，管径1219.3mm的半埋地原油输送

管线，每天输油 200×10^4 bbl^①，造价 80×10^8 美元，由于对腐蚀研究不充分，采取的防腐措施不完善，12a 后发生腐蚀穿孔 826 处，仅修复费用一项就耗资 15×10^8 美元。中国油气管线的腐蚀事故也时有发生。四川输气网 1971—1976 年，因腐蚀导致爆炸、燃烧事故 103 起，平均每年 17 起，其中的一起威—成管线爆炸、燃烧事故，直接经济损失达 7000×10^4 元，伤亡 24 人，社会经济损失更难以估量。辽河油田的欢喜岭和曙光地区，管道投产 1~7a 全线穿孔，不到 10a 就全线更换，造成巨大经济损失；1995 年 4 月 24 日中朝输油管线丹东某段发生爆裂漏油事故，导致全线停输 3 天 3 夜。

三、腐蚀造成严重的环境污染

油气管道、储罐一旦发生腐蚀事故，轻者天然气和原油泄漏，重者燃烧、爆炸，不仅造成严重的经济损失，而且带来环境污染。1994 年 10 月 26 日，中央电视台国际新闻报道：俄罗斯北部 Usinsk 多处地下管道腐蚀破裂，大量原油外泄，用水坝都拦不住，造成严重的环境污染。在中国，1994 年长春站（东北输油局）出口，因腐蚀开裂，造成原油漏失，不仅经济损失巨大，而且严重损害了生态环境。据中原胡状油田统计，从 1991—1993 年，漏失原油超过 20000t，被迫停井 750 井次，减少原油产量 9600t，直接经济损失 1651×10^4 元，赔偿污染费 318×10^4 元。

从以上列举的大量事实中不难看出，日益严重的腐蚀问题，已对油田的正常生产构成了巨大的威胁，严重地影响或制约着油田的发展。国际上对腐蚀及其控制技术普遍重视，一些发达国家集中了材料科学、腐蚀科学、固体力学及计算机科学等多学科的优秀人才开展该领域的研究工作，而且从研究与应用、标准与规范，直到立法与管理等方面都有完整配套的办法。尤其在美国，石油天然气腐蚀工程服务已成为一种新兴的行业。中国油田腐蚀与防护研究方面虽也开展了很多工作，但与国际情况相比，研

① 1 bbl = 0.158987m³

究规模小，方向少，而且基础理论研究偏多，工程应用偏少。今后应在加强腐蚀理论研究的同时，更应注重油气结构腐蚀剩余强度评估技术、腐蚀寿命和残余寿命预测以及先进的腐蚀监测技术等工程问题的研究，从而减少或避免油气田腐蚀事故的发生，把腐蚀损失降低到最低程度。

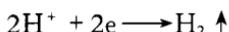
第二节 影响管道、储罐腐蚀的各种因素

油田管道中，腐蚀最为严重的是“三水一热”管，即掺水管、注水管、回水管以及伴热管。另外，油井管、套管、油气输送管的腐蚀也很严重。在储罐当中，以污水罐、高含水油罐、注水罐、沉降罐、压力滤罐等腐蚀最为严重，原油罐、成品油罐的腐蚀程度次之。一般地讲，管道和储罐的腐蚀过程属于电化学腐蚀，其腐蚀反应可表示为：

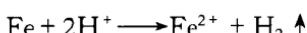
阳极反应



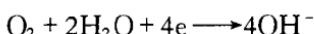
在酸性溶液中，阴极反应



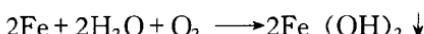
总反应



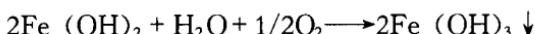
在中性溶液中，阴极反应



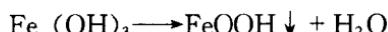
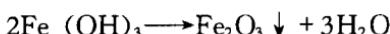
总反应



即在腐蚀时，铁生成 Fe(OH)_2 从溶液中沉淀出来。可是，这种亚铁化合物是不稳定的，它将进一步氧化生成 Fe(OH)_3 ：



之后， Fe(OH)_3 脱水，生成 FeOOH ：



由于管道和储罐所处的工作环境、介质条件、材料品种各不相同，受到的腐蚀程度也不一样，所以，对腐蚀的原因不能一概而论，只能对影响腐蚀的各种因素进行一些分析。

一、化学因素

1. 溶解氧

在中性或微酸性溶液中，溶解氧是促进腐蚀的有害成分，即使是在氧浓度很低的情况下，也能引起严重的腐蚀。不论是清水中还是污水中，随着溶解氧量的增加，腐蚀速度加快。当溶解氧量由 0.02mg/L 增加到 0.065mg/L 时，金属的腐蚀速度将增加5倍；含氧量增加到 1mg/L 时，腐蚀速度将增加20倍。

油田污水中含氧量与腐蚀速度的关系如图1-1所示。溶解氧增加，腐蚀速度加快。

在中性介质中，金属被腐蚀时，氧起着阴极去极化剂的作用，参与腐蚀电化学的阴极过程。应该注意，当氧浓度分布不均时，将会导致氧浓差电池腐蚀，富氧区为阴极，缺氧区为阳极，这样就会造成比较严重的局部腐蚀。比如在污水储罐的液位线处，很容易形成氧浓差电池，所以该处腐蚀比液位线下要严重得多。

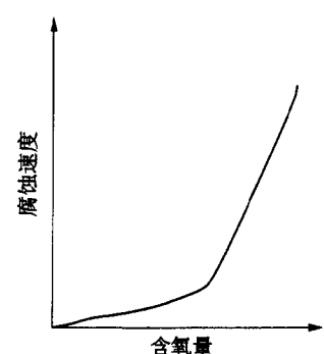
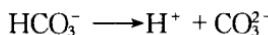
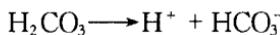
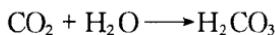


图1-1 油田污水中含氧量与腐蚀速度的关系

2. 二氧化碳(CO_2)

在一定温度下，水中 CO_2 、 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 之间存在着一定的平衡关系：

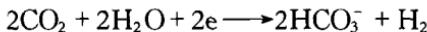


因此，水中 CO_2 的含量增加时，将导致水的pH值下降，使水的腐蚀性增强。

CO_2 的腐蚀性不如溶解氧那么强，在 60°C 时，同样含有 4mg/L 的氧和 CO_2 的水溶液，前者的腐蚀速度比后者大7倍。但是在有微量氧存在时，就能使 CO_2

的腐蚀性大大提高。例如，钢铁在含 10mg/L 二氧化碳的水溶液中的腐蚀速度为 8mm/a，当引入 0.67mg/L 氧时，其腐蚀速度就增加到 17mm/a。

此外，CO₂ 在金属的腐蚀过程中也能直接参加电化学反应的阴极过程：



由于氧的扩散比 CO₂ 快，因此，在中性介质中，CO₂ 的去极化作用不如氧强。

值得注意的是，溶有 CO₂ 的污水，除了具有腐蚀性外，还往往会产生结垢，造成管道堵塞或者垢下腐蚀。

3. 硫化氢 (H₂S)

在油气田中，硫化氢是普遍存在的，对油气设施的腐蚀很严重。通常在水中发现有悬浮的黑色微粒和闻到硫化氢特有的臭味，就意味着该水质腐蚀性较强，同时也可能存在大量的硫酸盐还原菌。

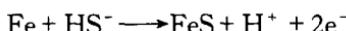
硫化氢对金属的腐蚀表现在两个方面：

(1) 引起硫化物应力腐蚀开裂 (Sulfide Stress Corrosion Cracking, 简称 SSCC)。这种腐蚀多发生于油井井管、套管、液化石油气储罐等设施，所出现的腐蚀裂纹多数与应力方向垂直，并垂直于构件表面的切平面。据统计；这种腐蚀开裂多发生于高强度钢，而且是在使用后短时间内就发生。

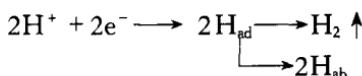
产生 SSCC 的原因，一般认为，水溶液中所含的 H₂S 通常离解为：



其阳极反应为



阴极反应为



式中 H₂——氢气；

H_{ad} ——吸附氢；

H_{ab} ——吸收氢。

一方面在 H_2S 环境中，金属发生阳极溶解；另一方面侵入金属内部的氢引起脆性破坏而造成微小裂纹，裂纹尖端处的应力集中和氢在裂纹尖端的积蓄又加速了裂纹的扩展。由于这种裂纹扩展的长时间积累，最终导致构件的破坏。 H_2S 的浓度越高，开裂的敏感性越强。

(2) 引起氢致开裂。碳钢及低合金钢暴露在硫化氢环境中时，由于氢侵入钢中，并在钢材内部局部聚集，致使在钢表面的切平面方向上发生台阶状开裂的现象，称为氢致开裂 (Hydrogen induce cracking，简称 HIC)。这种腐蚀往往在金属内部发生台阶状开裂，而在金属表面产生鼓泡，称为氢鼓泡 (Hydrogen blistering)。

产生氢致开裂的原因，一般认为，碳钢与低合金钢在 H_2S 环境中将发生以下电化学反应：

阳极反应



阴极反应



扩散到钢中的氢开始是以原子状态进入的，到达非金属夹杂物的界面上或 Mn、P 的局部偏析区，变成了分子态，由于聚集的氢越来越多，其压力可达到 10^4 MPa。因而在金属表面形成氢鼓泡，而在金属内部形成台阶状开裂 (如图 1-2 所示)。石油天然气设施的氢致开裂的敏感性随环境 H_2S 浓度的增加而增大，储罐试验结果表明， H_2S 浓度超过 $1000mL/m^3$ 时就会发生 HIC。

一般情况下，在含硫石油气或含硫原油中，硫化氢与二氧化碳总是共存的。二氧化碳的存在，使钢材的吸氢量增大，从而提高了氢致开裂的敏感性。

值得注意的是，在油田污水中通常出现硫化氢、二氧化碳和溶解氧共存的情况，所造成的腐蚀则更为严重。如果水中有硫酸

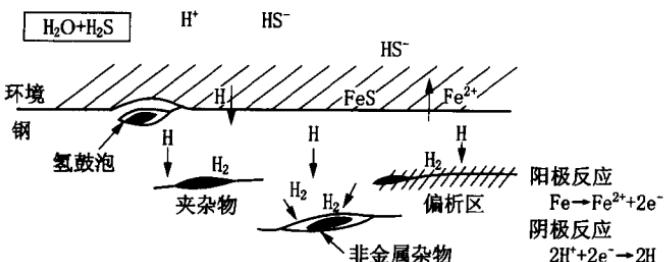


图 1-2 氢致开裂示意图

盐还原菌大量繁殖时，硫化氢含量就会剧增，不仅会加速金属上述两个方面的腐蚀，而且 S^{2-} 与污水中的金属离子生成硫化物沉淀，很容易形成垢层，造成管线堵塞。

4. 氯离子 (Cl^-)

氯离子对油气设施的腐蚀也相当严重。华北油田二连公司某地掺水集油管，水中的氯离子含量高达 26000mg/L ，一条 200m 长的管线，使用不到一年就穿孔 159 处，足见氯离子危害之严重。由于氯离子的极化度高，半径小，因此，具有很高的极性和穿透性，易优先吸附于金属表面，特别是在金属表面成膜有缺陷或薄弱处，或者在有缝隙的地方及应力集中的小孔处富集，造成孔蚀、垢下腐蚀和缝隙腐蚀。

氯离子产生点蚀的原因可用图 1-3 来说明。当氯离子穿透金属表面膜形成蚀孔后，蚀孔内的金属发生溶解，即



而阴极则为吸氧反应，使孔内氧浓度下降，而孔外富氧，形成氧浓差电池。孔内金属离子不断增加，为保持电中性，孔外氯离子将向孔内迁移，孔内氯离子浓度升高。再由于孔内金属离子浓度升高并发生水解：



使孔内氢离子浓度升高，pH 值降低，孔内金属处于 HCl 介质之中，即处于活化溶解状态；而蚀孔外溶液仍然是富氧，介质