

石油管道、储罐的腐蚀 及其防护技术

万德立 朱殿瑞 董家梅 编

石油工业出版社

石油管道、储罐的腐蚀 及其防护技术

万德立

江苏工业学院图书馆
藏书章

石油工业出版社

内 容 提 要

本书介绍了国内外油田管道和储罐常用的一些防腐蚀技术,其中包括防腐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;鳞片涂料衬里、橡胶衬里及管线整体涂敷技术;内涂层检测与防爆技术;管道外防腐技术;电化学保护技术和管材及装备失效分析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, 朱殿瑞, 董家梅编. - 北京: 石油工业出版社, 2000.8

ISBN 7-5021-3031-4

I. 石…

II. ①万…②朱…③董…

III. ①石油管道-防腐②储油设备-防腐

IV. TE 988

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2000) 第 63847 号

石油工业出版社出版

(100011 北京安定门外安华里二区一号楼)

河北省徐水县印刷厂排版印刷

新华书店北京发行所发行

*

850×1168 毫米 32 开本 8.875 印张 230 千字 印 1—600

2000 年 8 月北京第 1 版 2000 年 8 月河北第 1 次印刷

ISBN 7-5021-3031-4/TE·2338

定价: 17.50 元

前 言

随着我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，对于有的油田甚至成了困扰和制约产能生产的一大因素。管道和储罐的腐蚀不仅给油气工业带来巨大的经济损失，而且会造成重大伤亡事故和严重的环境污染。据1987年中国石油天然气总公司对国内9个油田进行调查，每年因腐蚀所造成的直接经济损失竟高达3895万元。据胜利油田的资料表明，1982—1988年全油田集输系统因腐蚀穿孔而更换管道1533次，少产原油 $12.5 \times 10^4 \text{t}$ （平均每天49.2t）；1988年仅注水管道泄漏202次，减少注水量 $71.488 \times 10^4 \text{m}^3$ ；7年中因腐蚀而报废的污水站有6座。大庆油田的资料表明，1986年全油田管道腐蚀穿孔高达11150次，平均0.57次/(km·a)，更换管道262km，造成巨大的经济损失。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经济损失达4亿元，其中油管、套管、抽油杆、泵等井下设施的更换，每年约2.5亿元，地面管线、联合站等地面设施的维修费用约1.5亿元。

不难看出，对油田管道、储罐等设施采取有效的、多种形式的防腐措施是非常必要和迫切的。

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。期望本书能对石油行业广大从事腐蚀与防护工程的科技人员、管理人员以及大专院校师生提供一些资料和参考。

本书第一章到第七章和第九章由万德立、朱殿瑞编写，第八章由董家梅编写。

在编写过程中，难免有不当之处，请提出批评和指正。

编者

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)
第二章 表面处理技术	(29)
第一节 表面处理的必要性	(29)
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)
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)
第四章 水泥砂浆内衬技术	(71)
第一节 概述	(71)
第二节 国外管道水泥砂浆衬里施工方法及其设备	(72)
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.....	(101)
第五章 鳞片涂料衬里、橡胶衬里及管线整体涂敷技术	(113)
第一节 玻璃鳞片防腐涂料及其施工方法.....	(113)
第二节 管道、容器的橡胶衬里.....	(122)
第三节 管线整体涂敷工艺.....	(131)

第六章 内涂层检测与防爆技术	(141)
第一节 外观检查.....	(141)
第二节 内涂层测厚.....	(143)
第三节 内涂层检漏.....	(148)
第四节 防爆技术.....	(156)
第七章 管道外防腐技术	(164)
第一节 管道外防腐材料.....	(164)
第二节 涂敷工艺、补口技术及技术与经济分析.....	(169)
第三节 挤出聚乙烯泡沫夹克保温管.....	(174)
第四节 三层复合覆盖层系统.....	(179)
第五节 金属骨架塑料复合管.....	(184)
第六节 铁基形状记忆合金连接管道技术.....	(189)
第八章 油田管道和储罐的电化学保护技术	(193)
第一节 阴极保护方法.....	(194)
第二节 阳极保护方法.....	(221)
第三节 气相环境阴极保护技术.....	(228)
第九章 石油管材及装备失效分析预测预防技术	(238)
第一节 石油管材及装备失效分析预测预防的意义 及国内外概况.....	(238)
第二节 石油管道失效分析预测预防的主要内容与 技术路线.....	(240)
第三节 腐蚀管道防腐层失效判据及寿命预测.....	(242)
第四节 腐蚀管道的剩余强度分析.....	(246)
第五节 腐蚀管线剩余寿命的评价方法.....	(252)
第六节 管线的风险性评估方法.....	(259)
附录 国内外有关金属管道水泥砂浆衬里的技术标准	(262)
附录 I 美国给水工程协会标准 (美国国家标准) AWWA C104/A21.4—80 输水用可锻铸铁 管与管件上的水泥砂浆衬里标准.....	(262)

附录 II	中华人民共和国石油工业部部颁标准 钢制 管道及储罐防腐蚀工程设计规范 管道和储 罐的水泥砂浆衬里 SYJ 7—84	(269)
参考文献	(272)

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；裸露的碳钢输水管道，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 $1\sim 1.5\text{a}$ 。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，腐蚀的危害暴露得日趋明显。腐蚀不仅造成管道、储罐、钻杆、深井油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

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 $1\% \sim 3.5\%$ 。美国在 90 年代每年因腐蚀而造成的直接经济损失超过 1500×10^8 美元，达到国民生产总值的 4% ，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。目前我国每年

因腐蚀所造成的经济损失约 $(1000 \sim 1500) \times 10^8$ 元。

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。我国油气田大多数分布在盐碱沼泽地带, 属中、强, 甚至特强腐蚀土壤, 对各类管道、埋地设施的腐蚀很严重。再加上我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%, 对各种设施的腐蚀也十分严重, 腐蚀速度高达 1.5~3mm/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 中列出了我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, 油气田腐蚀损失之巨大。

表 1-1 我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	统计年代	腐蚀破坏概况	经济损失 10^8 元
钻杆	全国油气田	1988 年	腐蚀失效事故 2 起	0.2
套管	胜利油田	1987 年	因套管腐蚀而报废油井 173 口	2.4
	长庆油田	1986 年	因套管腐蚀而报废油井 195 口	6.0
	江汉油田	1990 年	报废油井 137 口	3.4
油管	中原油田		每年因腐蚀报废油管达 100×10^4 m	1.0
	四川气田	1994 年	58 口井的油管因腐蚀断落井下	0.58
管线	全国油气田	1985—1987 年	以上油气管线报废 5.6%, 平均穿孔率 0.66 次 / (km·a)	3

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 1989—1992 年石油管材失效事故及原因统计结果

事故原因	事故发生次数, 次				所占比例, %			
	1989	1990	1991	1992	1989	1990	1991	1992
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 Alexander Keil-land 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 H_2S 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 $4 \times 10^4 km$ 的速度铺设,我国到 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 H_2S 、 CO_2 、 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,其中一次竟死亡 800 余人。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 万桶，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。我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，其中的一起威一成管线爆炸、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

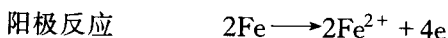
油、气管道、储罐一旦发生腐蚀事故，轻者天然气和原油泄漏，重者燃烧、爆炸，不仅造成严重的经济损失，而且带来环境污染。1994 年 10 月 26 日，中央电视台国际新闻报道：俄罗斯北部 Usinsk 多处地下管道腐蚀破裂，大量原油外泄，用水坝都拦不住，造成严重的环境污染。在我国，1994 年长春站（东北输油局）出口，因腐蚀开裂，造成原油漏失，不仅经济损失巨大，而且严重损害了生态环境。据中原胡状油田统计，从 1991—1993 年，漏失原油 20000 余吨，被迫停井 750 井次，减少原油产量 9600t，直接经济损失 1651×10^4 元，赔偿污染费 318×10^4 元。

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。我国油气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

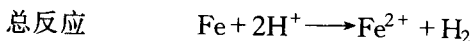
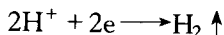
究规模小，方向少，而且基础理论研究偏多，工程应用偏少，建议今后在加强腐蚀理论研究的同时，更应注重油气结构腐蚀剩余强度评估技术、腐蚀寿命和残余寿命预测以及先进的腐蚀监测技术等工程问题的研究，从而减少或避免油气田腐蚀事故的发生，把腐蚀损失降低到最低程度。

第二节 影响管道、储罐腐蚀的各种因素

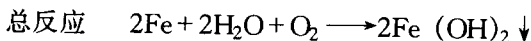
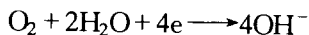
油田管道中，腐蚀最为严重的是“三水一热”管，即掺水管、注水管、回水管以及拌热管。另外，油井管、套管、油、气输送管的腐蚀也很严重。在储罐当中，以污水罐、高含水油罐、注水罐、沉降罐、压力滤罐等腐蚀最为严重，原油罐、成品油罐的腐蚀程度次之。一般地讲，管道和储罐的腐蚀过程属于电化学腐蚀，其腐蚀反应可表示为：



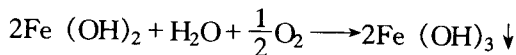
在酸性溶液中，阴极反应



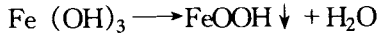
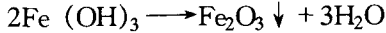
在中性溶液中，阴极反应



即在腐蚀时，铁生成氢氧化亚铁从溶液中沉淀出来。可是，这种亚铁化合物是不稳定的，它将进一步氧化生成氢氧化铁：



之后，氢氧化铁脱水，生成铁锈：



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。

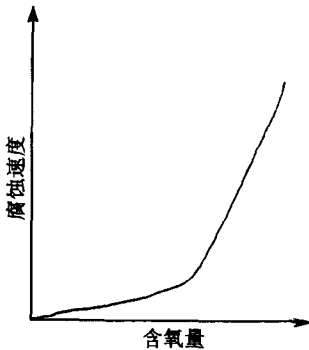


图 1-1 油田污水中含氧量与腐蚀速度的关系

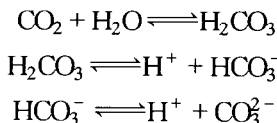
油田污水中含氧量与腐蚀速度的关系如图 1-1 所示。溶解氧增加，腐蚀速度加快。

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。

我国绝大多数油田产出液的含水率在 60% 以上，个别地区高达 90% 以上，在产出液中出现游离水，在集油管中流动状态为层流，一般上部为气相，底部为水相，由于水中的溶解氧量比较高，所以，往往集油管底部的腐蚀比上部更严重。污水管腐蚀比较严重的原因之一，也是因为污水中溶解氧含量较高。

2. 二氧化碳

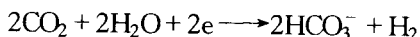
在一定温度下，水中二氧化碳、碳酸氢根、碳酸根之间存在着一定的平衡关系：



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。

二氧化碳的腐蚀性不如溶解氧那么强，在 60°C 时，同样含有 4mg/L 的氧和二氧化碳的水溶液，前者的腐蚀速度比后者大 7 倍。但是在有微量氧存在时，就能使二氧化碳的腐蚀性大大提高。例如，钢铁在含 10mg/L 二氧化碳时的腐蚀速度为 8m/a ，当引入 0.67mg/L 氧时，其腐蚀速度就增加到 17m/a 。

此外，二氧化碳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：



由于氧的扩散比二氧化碳快，因此，在中性介质中，二氧化碳的去极化作用不如氧强。

值得注意的是，溶有二氧化碳的污水，除了具有腐蚀性外，还往往会带来结垢，造成管道堵塞或者垢下腐蚀。

3. 硫化氢

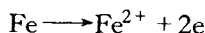
在油气田中，硫化氢是普遍存在的，对油气设施的腐蚀很严重。通常在水中发现有悬浮的黑色微粒和闻到硫化氢特有的臭味，就意味着该水质腐蚀性较强，同时也可能存在着大量的硫酸盐还原菌。

硫化氢对金属的腐蚀表现在两个方面：

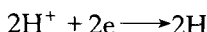
(1) 引起硫化物应力腐蚀开裂 (Sulfide stress corrosion

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 10^4MPa 。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 $1000\text{ml}/\text{m}^3$ 时就会发生 HIC。

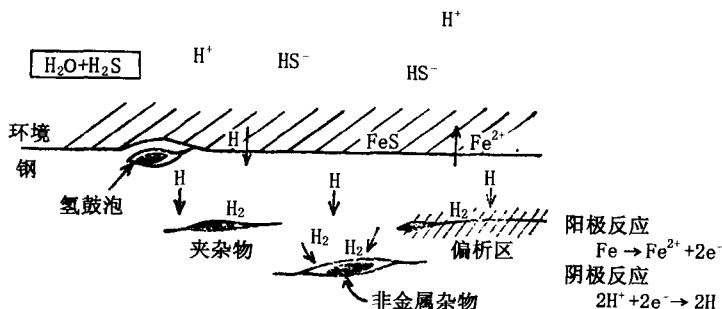


图 1-2 氢致开裂示意图

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