

管道及其设备的 腐蚀与防蚀

石油工业出版社

管道及其设备的 腐蚀与防蚀

〔日本〕

星野九平 著
山室富士雄

张宴 译

石油工业出版社

内 容 提 要

这本小册子是由日本《配管と装置》1974~1975年各期中的技术讲座内容汇集翻译而成，内容主要介绍油气管道腐蚀机理的基本概念以及防蚀方法等。着重介绍了电法保护法，并且结合实际例子介绍了地下管道、海底管道、各种机械设备及贮罐的电法保护法及其所采取的各项措施。

本书内容比较通俗易懂，适合现场油气集输工人及管道系统施工及维护工人阅读。

管道及其设备的腐蚀与防蚀

张宴 译

*

石油工业出版社出版

（北京和平里七区十六号楼）

化学工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

*

开本787×1092¹/₃₂印张3¹/₄插页1 字数69千字印数1—12,270

1979年12月北京第1版 1979年12月北京第1次印刷

书号15037·2072 定价0.26元

目 录

1. 前言	1
2. 腐蚀、防蚀的基本概念	2
2-1 金属腐蚀的概念	2
2-2 自然腐蚀的机理	4
2-3 水溶液中的腐蚀	6
2-4 土壤腐蚀	8
2-5 电蚀	16
3. 电法保护	18
3-1 保护方法	18
3-2 电法保护的原理及其机理	18
3-3 防蚀标准	20
3-4 需要的防蚀电流密度	22
3-5 过防蚀	24
3-6 电法保护的方式	25
3-7 牺牲阳极方式	26
3-8 外接电源方式	33
4. 地下管道的防蚀——电法保护	36
4-1 防蚀的必要性	36
4-2 电的绝缘	36
4-3 防蚀涂层	37
4-4 判断电法保护的标准	39
4-5 求防蚀电流的方法	39
4-6 各种电法保护方式	40
4-7 电法保护的保养管理	52
5. 机械设备的防蚀	53

5-1 海水换热器	53
5-2 透平用表面复水器	55
5-3 过滤器	61
5-4 海水泵	63
5-5 海水输送管	63
5-6 煤气冷却器	65
5-7 盐水冷却器	66
5-8 其他	66
6. 露天贮罐及其附属地下管道的防蚀	68
6-1 新建罐采用牺牲阳极法电法保护的施工例子	69
6-2 已建油库、油罐及管道的电法保护施工例	70
6-3 新建罐采用外接电源方式电法保护之例	73
6-4 已建油库、油罐及管道选择排流方式施工例	75
6-5 地下罐电法保护施工例	76
6-6 露天油罐锌接地极施工例	78
7. 防蚀措施的有关法规	79
8. 海底管道的电法保护	87
8-1 总论	87
8-2 电法保护施工法	88
8-3 电位分布计算	90
9. 管形电缆的电法保护	92
9-1 总论	92
9-2 安全接地与相应的电法保护	92
10. 高压输电线路对管道的影响及其保护对策	95
10-1 总论	95
10-2 抑制高电位的对策	95
10-3 交流电对金属的腐蚀	96

1. 前 言

在人口集中于大城市，和工业现代化发展的今天，人们对水、电、气、石油等的需要量日益增多。对这些物质的供应，多采用管道输送和贮罐贮存。

近代化的管道多选用优质钢材，随着焊接技术的进步，无损检验方法的确立，以及安全接头的发展，管道已成一种可靠的输送手段。但若忽视了防蚀，在一个时期之后，由于管壁内外腐蚀，特别是埋在地下的部分，因金属表面腐蚀，而造成穿孔事故。这不单是经济上的损失，也造成对环境的污染，在安全上是极端危险的，会引起重大的公害问题。因此对气体和石油类的管道及贮罐更要采取充分的防蚀措施。

关于管道的防蚀，美国和日本在法律上都有详细的规定。其内容包括避雷设备——安全接地；地下管道的表面防蚀措施——防蚀涂层及电法保护；室外贮罐地板的表面防蚀措施等。由于防蚀的重要性，目前有关产业部门对管道和贮罐的防腐措施非常重视。

2. 腐蚀、防蚀的基本概念

2-1 金属腐蚀的概念

金属腐蚀，是金属体在所处环境，因化学或电化学反应，引起金属表面耗损现象的总称。根据所处环境，依据不同作用机理和发生的形态可分为各种类型，其分类的例子如图1。大致分为干蚀与湿蚀。前者主要是气体所产生的化学反应，后者是在水存在的条件下，金属发生离子化的现象。

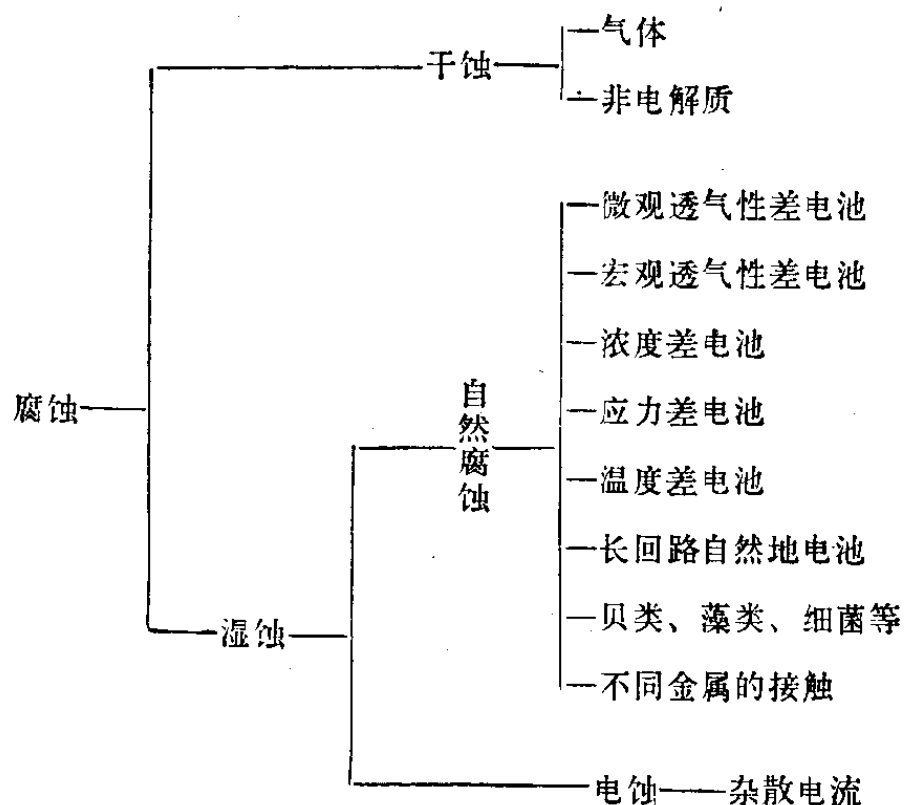


图 1 腐蚀分类

湿蚀，虽有自然腐蚀与电蚀之分，但在土壤中的腐蚀，是土壤含有的水分，作用于金属而引起的现象，基本上和在水中的腐蚀是一样的。

再从发生的形态来看，腐蚀则大致分为全面腐蚀与局部腐蚀。局部腐蚀则又分为点蚀、孔蚀、沟蚀、间隙腐蚀、晶间腐蚀、应力腐蚀等等。

湿蚀的另一个原因，是由于微观透气性差电池、宏观透气性差电池、浓度差电池、应力差电池、温度差电池、长回路自然地电池、生物（贝类、藻类、细菌等）的作用、不同种金属的接触、杂散电流等各种各样的电蚀。

电蚀主要是由于从电车钢轨流向大地的电流而产生的现象。流入大地中的杂散电流一旦流入埋设金属体，又从离此若干距离的地点再流向大地，则产生激烈的电蚀。电力铁道一向是采用直流电，关于防止电蚀，以前都作了详细的规定。

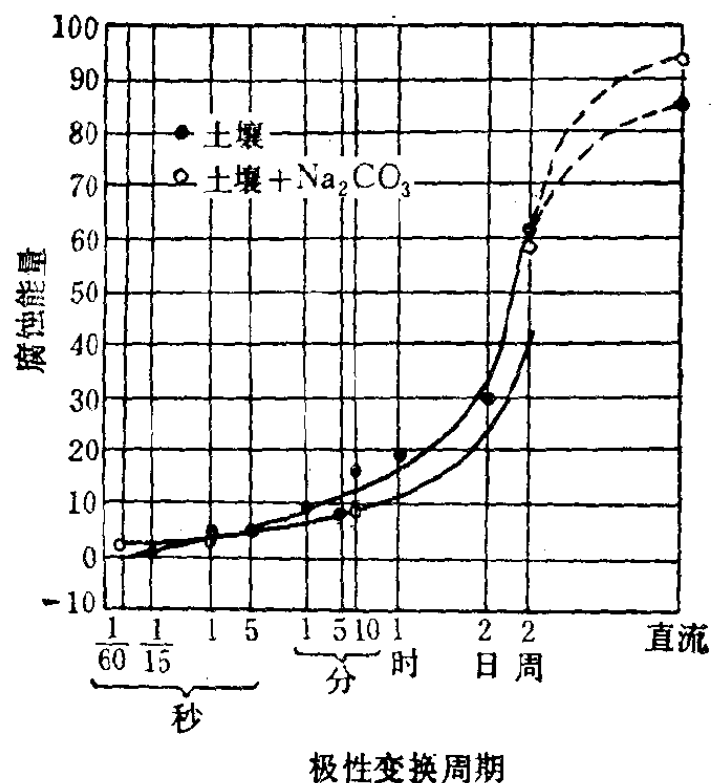


图 2 交流电的腐蚀率（对铁）

其次的就是50赫兹或60赫兹的交流电的腐蚀，因其对铁、铜、铅、不超过同量的直流电腐蚀的1%，实际上是不成为问题的（参照图2）。

2-2 自然腐蚀的机理

引起金属的腐蚀，是存在于金属与溶液界面的电位差。在25℃，1大气压下，某种金属与含有其金属离子1克离子的溶液的平衡电位，称为标准电极电位，若以标准氢电极为基准其数值示于表1。

表1 金属标准电极电位(E_H)
(标准氢基准电极，25℃)

金 属	电 化 学 反 应	$E_H(V)$
金	$Au^{2+} + 2e \rightleftharpoons Au$	+1.7
(水)	$\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2O$	+1.23
铂	$Pt^{2+} + 2e \rightleftharpoons Pt$	+1.2
汞	$Hg^{2+} + 2e \rightleftharpoons Hg$	+0.85
银	$Ag^{2+} + 2e \rightleftharpoons Ag$	+0.80
铜	$Cu^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cu$	+0.34
(氢)	$2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2$	0.00
铅	$Pb^{2+} + 2e \rightleftharpoons Pb$	-0.13
镍	$Ni^{2+} + 2e \rightleftharpoons Ni$	-0.25
镉	$Cd^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cd$	-0.40
铁	$Fe^{2+} + 2e \rightleftharpoons Fe$	-0.44
铬	$Cr^{2+} + 3e \rightleftharpoons Cr$	-0.70
锌	$Zn^{2+} + 2e \rightleftharpoons Zn$	-0.76
钛	$Ti^{2+} + 2e \rightleftharpoons Ti$	-1.63
铝	$Al^{3+} + 3e \rightleftharpoons Al$	-1.66
镁	$Mg^{2+} + 2e \rightleftharpoons Mg$	-2.38

金属腐蚀的倾向：在表1上部所示之良好电位时不易腐

蚀，下部所示之电位容易腐蚀。即使是相同的金属，若环境改变电位亦随之变化。若在金属表面形成保护膜，则向良好电位方向转化，实际金属的电极电位，与表 1 所列值不一定一致。

在水中，铁的腐蚀如图 3 所示。首先在阳极部分按式 (1) 反应，形成铁离子溶解在溶液中。阴极部分发生式 (2) 或式 (3) 的反应。这就是微电池腐蚀的第一阶段。

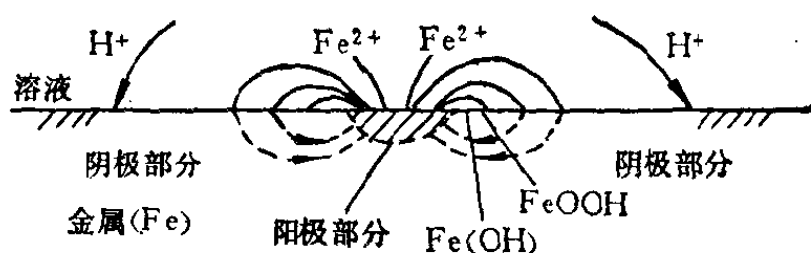
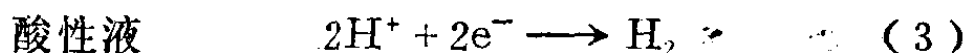
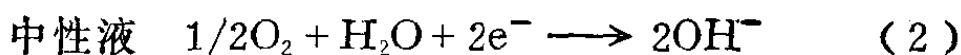
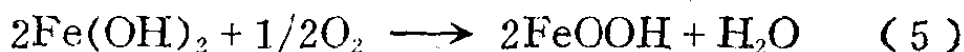
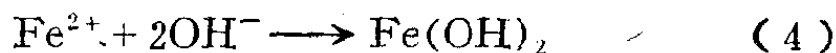


图 3 局部电池作用说明图



随之 Fe^{2+} 与 OH^- 按式 (4) 所示结合，再为式 (5) 所示的溶解氧化形成锈。



因其回路微小，直接测定微电池的腐蚀电流较为困难。在实际钢铁构筑物中，由于各种原因，阳极部分和阴极部分存在相当的距离，其腐蚀电流，可以用与电蚀的情况下同样的方法测得。自然腐蚀在广义上说也是电蚀，在这种情况下，基本上可使用法拉弟的电解法测定。即电流 $i(\text{A})$ 在 t 秒时间所电解的质量 $M(\text{g})$ ，以下式表示。

$$M = Zit$$

其中 Z 为 $it=1$, 即 1 库伦 (c) 的电量所电解的物质的量, 即电化学当量。表 2 是各种金属的电化学当量及实用换算值。

表 2 金属电化学当量

金 属	原子价	化学当量	电 化 学 当 量		1 毫安在一年中所电解的量 (克)
			(毫克/库伦)	(克/安时)	
铜	1	63.54	0.6585	2.371	20.8
铜	2	31.77	0.3293	1.185	10.4
铅	2	103.6	1.0737	3.865	33.9
铈	3	40.58	0.4206	1.514	13.3
锡	2	59.35	0.6151	2.142	18.7
锡	4	29.67	0.3075	1.107	9.7
镍	2	29.36	0.3043	1.095	9.6
镍	3	19.57	0.2028	0.730	6.4
镉	2	56.20	0.5825	2.097	18.4
铁	2	27.92	0.2894	1.042	9.1
铁	3	18.62	0.1929	0.695	6.1
铬	3	17.33	0.1796	0.647	5.7
锌	2	32.69	0.3388	1.220	10.7
铝	3	8.99	0.0932	0.336	2.9
镁	2	12.16	0.1260	0.454	4.0

2-3 水溶液中的腐蚀

在酸性及碱性水溶液中, 钢的腐蚀速度对 pH 值作图时, 如图 4 所示。即 pH 在 4~10 的范围, 腐蚀速度大致一定。pH 在 4 以下的酸性范围内, 为氢发生型的溶解, 腐蚀速度显著增高, pH 在 10 以上的碱性范围内, 腐蚀生成物很难溶解在溶液中, 故腐蚀速度降低。若水温提高, 腐蚀速度直线上升, 但在敞口容器中, 温度在 80℃ 以上时, 溶解氧减少, 腐蚀速

度降低，达到沸点 100°C 时，腐蚀速率非常小。

中性天然水的流速与铁的腐蚀速度之间的关系，一般地为图5所示的倾向。即流速增加，氧扩散容易，因而促进腐蚀，这是人所共知的。然达某种程度流速再增大，氧的供应更充分时，使铁的表面钝化，腐蚀则有所减少。

但速度再提高时，水引起紊流，由于空穴作用，使铁的表面因机械作用形成粗糙面，如划口、穿孔、或成海绵状。这称之为空穴冲蚀。在不发生钝化的情况下，上述中间腐蚀抑制区则消失。

在海水中因含有大量的钠、镁、钙、钾等氯化物和硫酸盐、重碳酸盐、溴化物等，因为

电阻降低，所以腐蚀性增强。通常钢铁在海水中每年平均侵蚀度为 $0.06\sim 0.17$ 毫米，在污染海域则达 $0.4\sim 0.6$ 毫米/年。而局部孔蚀则超过以上值的几倍甚至十几倍。

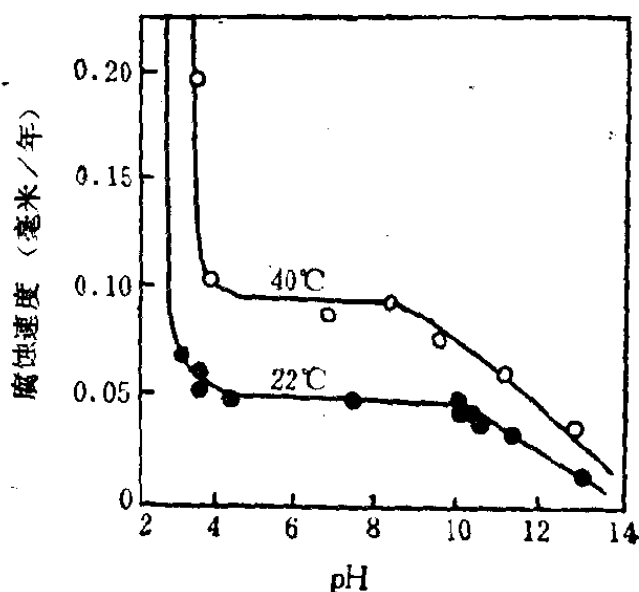


图4 软钢的腐蚀和水的pH(HCl—NaOH)

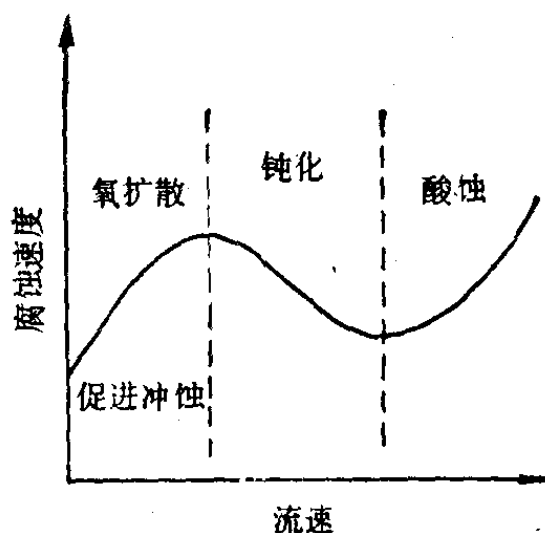


图5 流速与腐蚀的关系

在广泛的pH值水溶液中，铁的标准电极电位 E_H 与腐蚀状态的关系，以Pourbaix平衡图表示，则为图6。此图系基于热力学的平衡论，可得到对腐蚀、防蚀有关的基本概念。例如，×号一点表示在pH值为7左右的中性水溶液中，-0.3伏的铁片的腐蚀状态，对其防蚀的办法有(1)用阴极保护，使铁的电位向不活泼区移动；(2)用阳极保护，使电位向钝化区移动；(3)添加缓冲剂使溶液的pH值向钝化区转移等三种方法。

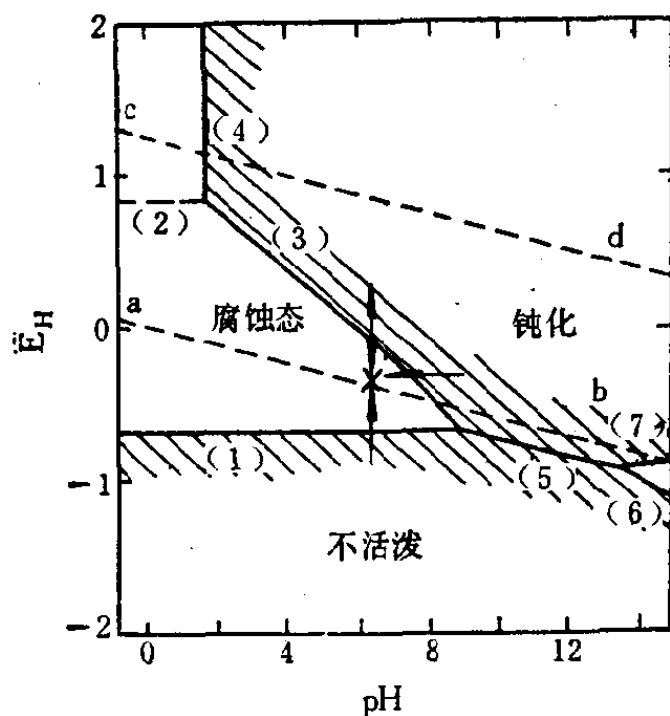


图6 对Fe—H₂O的 E_H —pH图

2-4 土壤腐蚀

2-4-1 微电池腐蚀

金属在地下的腐蚀主要基于电化学作用，其腐蚀速度，主要为左右阳极反应和阴极反应的各主要因素所支配。这些因素中有土壤的成分、含盐的种类和量、pH值、含水率、

电阻率、透气性、温度、细菌等。在任何地区其性质和构造，都是互相依存、关连的。

一般地说，含盐量大、或 pH 值低，电阻率小，腐蚀性大。特别如很多人指出，电阻率是有很影响的。表 3 是具有代表性的土壤腐蚀性与电阻率的关系。电阻率在 1000 欧姆以下土壤腐蚀性大，这个意见是一致的。对 1000 欧姆以上的土壤，意见有些分歧。挪威的罗森奎斯塔以电阻率和复极率联合判断，所得出的结果，列于表 4。

表 3 土壤的腐蚀性 with 电阻率的关系

腐 蚀 性		电 阻 率 (欧·厘米)			
编号	程 度	F.O.Waters	L.M.Applegate	V.A.Pritula	E.R. Shepard
5	激 烈	0~900	0~1000	0~500	0~500
4	稍激烈	900~2300	1000~5000	500~1000	500~1000
3	中	2300~5000	5000~10000	1000~2000	} 难定
2	小	5000~10000	10000~100000	2000~10000	
1	最 小	>10000	>100000	>10000	

表 4 土壤腐蚀性 with 电阻率、复极率的关系

电 阻 率 (欧·厘米)	复极率 (%)			
	0~40	40~60	60~80	>80
0~50	2	3~4	4	5
50~250	2	3	4	5
250~1250	2	2~3	4	4
1250~6250	1	2	3	3~4
>6250	1	1	2	2~3

注：1. 腐蚀性同表 3 的腐蚀性编号。

2. 复极率为在土壤中计算的镁点所发生的电流与电阻值的乘积与在海水中计算的电流与电阻的乘积的百分比。

Stratfull 对加利福尼亚地区高速公路很多钢制涵洞的腐蚀情况进行了调查, 是将当地土壤中加水测定的最小电阻率与 pH 值进行的, 其涵洞腐蚀速度如图 7 所示。

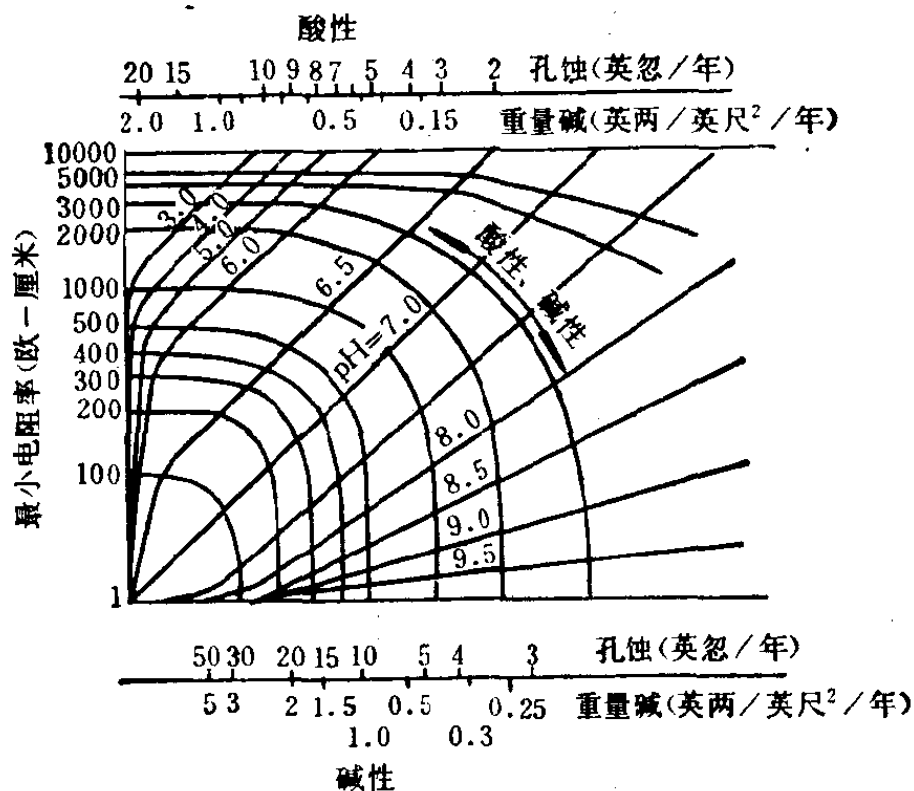


图 7 钢管在土壤中的腐蚀率

据此得知, 在酸性土壤中, pH 值影响腐蚀度很大。电阻率小对腐蚀度影响虽然比较小, 电阻率若大, 腐蚀将稍小些。

碱性土壤的腐蚀度, 在最小电阻率为 3000 欧姆以下时, 与 pH 几乎无关, 电阻率越小, 这种倾向越明显, 电阻率在 3000 欧姆以上时, pH 也影响腐蚀度, pH 值小, 则腐蚀度稍大。

另外, Stratfull 为标号 16 涵洞的寿命 (穿孔年限) 得出了以下的计算式。

pH 值大于 7.3 时

$$Y = R^{0.41}$$

(6)

pH值小于7.3时

$$Y = 17.24 [\log_{10} R - \log_{10} (2.160 - 2.490 \log_{10} \text{pH})] \quad (7)$$

式中 Y = 涵洞寿命 (穿孔年限)

R = 土壤最小电阻率 (欧·厘米)

对标号不同的涵洞的寿命, 表 5 为所求得的倍率。

表 5 涵洞寿命倍率

标 号	16	14	12	10	8	6	2	0
倍 率	1	1.3	1.8	2.3	2.8	3.3	4.3	5.0

土壤腐蚀性程度如表 6, 穿孔年限与平均腐蚀速度也采用此式计算

表 6 土壤腐蚀性与腐蚀速度

腐 蚀 性		Pritula	Kosenqvist
编 号	程 度	穿孔年限(年)	腐蚀速度(毫米/年)
5	激 烈	1~3	>0.125
4	稍激烈	3~5	0.04~0.125
3	中	5~10	0.01~0.04
2	小	10~25	0.0025~0.01
1	最 小	>25	<0.0025

对于管道的腐蚀, 穿孔是很重要的。用NBS将裸体钢材埋设在美国各地土壤中, 经过12年, 所测腐蚀度的结果示于表 7。试样较少, 该结果可归纳如下。

(1) 土壤的电阻率在 62 - 17,800 欧·厘米的范围或在 1,000欧·厘米以下的土壤中, 面腐蚀度大。

(2) 在电阻率高的土壤中, 面腐蚀一般虽小, 但最大

孔蚀度不一定小。

(3) pH值在 2.6~9.4 的范围内, 对腐蚀的影响不明显。

(4) 面腐蚀 0.019~0.37 毫米/年, 平均为 0.065 毫米/年。

(5) 最大孔蚀度 0.13~1.75 毫米/年, 平均为 0.43 毫米/年。

(6) 最大孔蚀度/面腐蚀度, 即孔蚀率, 最小为 2.7, 最大 39, 平均为 6.7。

以上主要是受到地中微电池的腐蚀。

表 7 在美国各地土壤中裸钢材的腐蚀度 (NBS)

土质 编号	土 质	电 阻 (欧·厘米)	透 气 性	pH	面腐蚀 度 A (毫米/ 年)	最大孔 蚀度 A (毫米/ 年)	B/A
53	Cecil肥泥质粘土	17,800	良	4.8	0.016	0.62	39
55	Hagerstown肥泥	5,210	良	5.8	0.019	0.26	13.7
62	Susquehanna粘土	6,920	可	4.5	0.028	0.16	5.7
65	Chino沉泥质肥泥	148	良	8.0	0.029	0.20	6.9
66	Mohave肥泥	232	可	8.0	0.085	1.75	21.0
51	Acadia粘土	190	不良	6.2	0.031	0.13	4.2
64	Docus粘土	62	可	7.5	0.070	0.24	3.4
56	Loke charles粘土	406	不良	7.1	0.114	0.75	6.6
70	Merced沉泥质粘土	278	可	9.4	0.163	0.66	4.1
59	Carlisle黑泥炭	1,660	极不良	5.6	0.045	0.18	4.0
60	Ritle泥炭土	218	不良	2.6	0.072	0.25	3.5
63	Tidal沼地	84	极不良	6.9	0.086	0.23	2.7
58	黑泥炭	712	不良	4.8	0.057	0.25	4.4
61	Sherkey粘土	943	不良	6.8	0.100	0.36	3.6
67	Cinders	455	极不良	7.6	0.37	1.75	4.7
平 均					0.065	0.43	6.7