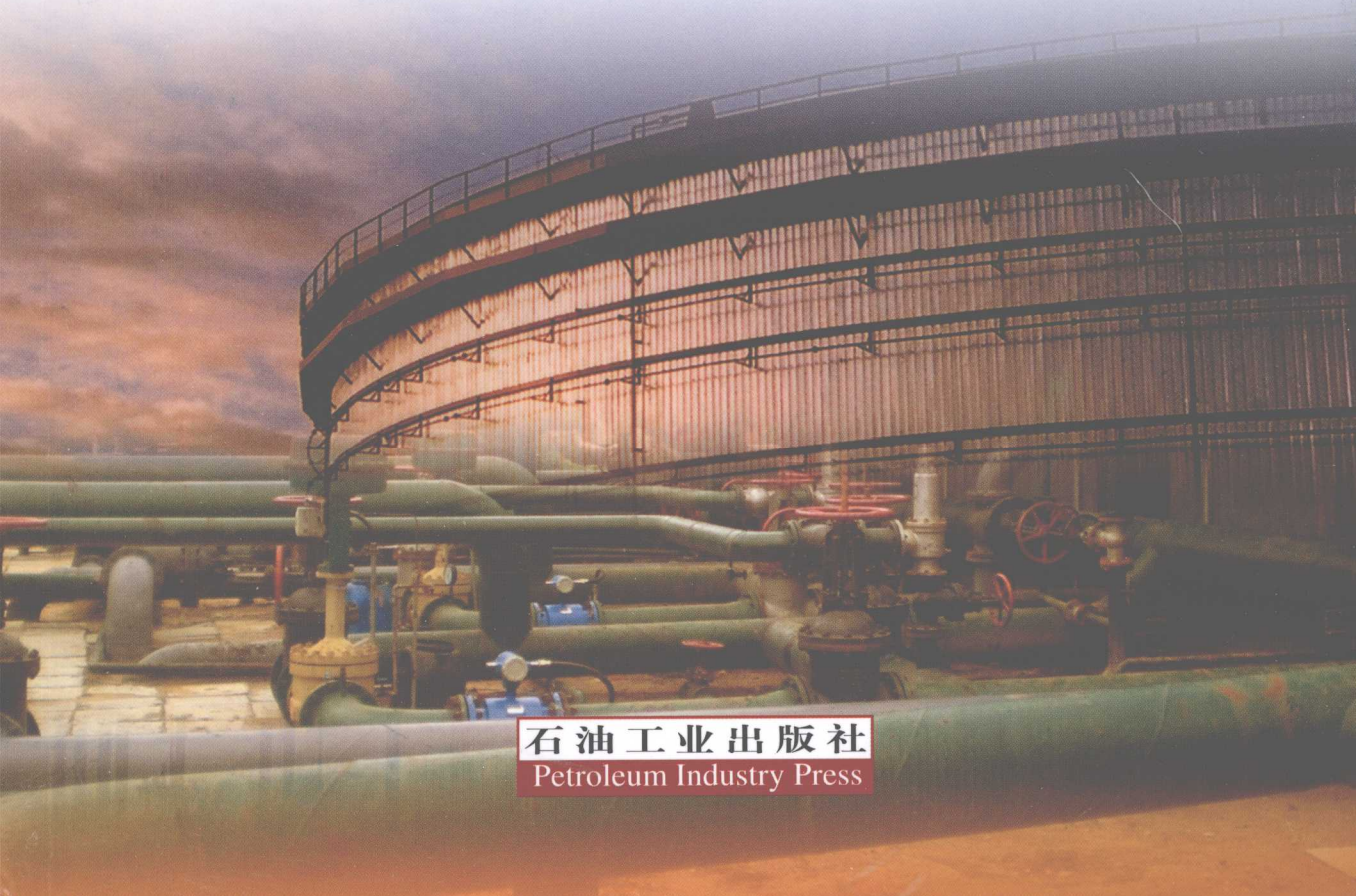




高等院校石油天然气类规划教材

油气储运设施腐蚀与防护

崔之健 史秀敏 李又绿 编著



石油工业出版社
Petroleum Industry Press

高等院校石油天然气类规划教材

油气储运设施腐蚀与防护

崔之健 史秀敏 李又绿 编著

石油工业出版社

内 容 提 要

本书介绍了油气储运设施的腐蚀机理及所处的腐蚀环境,对各种腐蚀环境下的油气储运设施防护技术进行了探讨,从而使读者既能对整体油气储运设施的腐蚀与防护有所了解,又能为研究某个专题提供思路。全书共十章,主要内容包括腐蚀原理,腐蚀环境,腐蚀控制,长输管道的腐蚀与防护,金属油罐的腐蚀与防护,集输系统的腐蚀与防护,海上油气田的腐蚀与防护,城市配气管网的腐蚀与防护,以及腐蚀实验与腐蚀评价等技术。

本书体系完整、层次清楚,深度、广度适宜,可作为普通高校油气储运专业的教学用书,也可供从事油气储运设施腐蚀防护工作的工程技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

油气储运设施腐蚀与防护/崔之健,史秀敏,李又绿编著.

北京:石油工业出版社,2009.8

高等院校石油天然气类规划教材

ISBN 978-7-5021-6828-5

I. 油…

II. ①崔…②史…③李…

III. 石油与天然气储运-设施-防腐

IV. TE97

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2009)第 122547 号

出版发行:石油工业出版社

(北京安定门外安华里二区一号楼 100011)

网 址: www.petropub.com.cn

编辑部: (010) 64523612 发行部: (010) 64523620

经 销: 全国新华书店

印 刷: 中国石油报社印刷厂

2009 年 8 月第 1 版 2009 年 8 月第 1 次印刷

787×1092 毫米 开本: 1/16 印张: 13.5

字数: 344 千字

定价: 21.00 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

近些年来,我国油气储运工程防腐蚀技术有了很大的发展,在设计、施工和管理各个领域内的技术都日趋成熟,并在科研与生产应用上取得了比较大的成果。

《油气储运设施腐蚀与防护》一书是根据油气储运工程专业教学计划和人才培养要求编写的油气储运工程专业教材。本书本着理论与实际相结合的理念,从腐蚀原理、腐蚀环境、腐蚀控制、长输管道的腐蚀与防护、金属油罐的腐蚀与防护、集输系统的腐蚀与防护、海上油气田的腐蚀与防护、城市配气管网的腐蚀与防护,以及腐蚀实验与腐蚀评价等多方面入手,系统地研究了不同油气储运设施的腐蚀现象,并提出与之相对应的防护措施,反映了油气储运工程防腐蚀技术的新进展。作为教材,本书在内容编排上着重原理介绍,遵循循序渐进的原则,有利于课堂讲解和学生自学。本书内容适合40~60学时左右的课堂讲授。其他相关专业可根据不同教学学时的安排,对讲授内容作酌情选取。

本书由西安石油大学、中国石油大学(华东)、西南石油大学三所学校从事相关教学和科研的人员联合编写。其中第一章、第二章及第五章第四节由中国石油大学(华东)史秀敏编写,第三章第六节、第七章由西南石油大学李又绿编写,其余章节由西安石油大学崔之健编写并对全书进行了统编。西安石油大学青年讲师徐士祺参加了部分章节的编写工作,研究生孟鹏、于加、张玮、贾鹏军等人参加了资料整理、打印、校对、绘图等工作。

本书在编写过程中参考、引用了许多专家、学者的著作和教材的相关内容,在此表示衷心的感谢。

由于编者水平所限,其中难免有不当和错误之处,敬请使用本教材的师生和广大读者批评指正。

编 者

2009年4月



目录

第一章 绪论	1
第一节 金属腐蚀的基本概念	1
第二节 金属腐蚀的分类	1
第三节 金属腐蚀程度的表示方法	5
第四节 研究金属腐蚀和油气储运系统防腐蚀的重要性	7
第二章 电化学腐蚀的基本原理	9
第一节 腐蚀原电池	9
第二节 双电层	13
第三节 电极电位	16
第四节 电位—pH 图及应用	22
第五节 极化与去极化	28
第六节 析氢腐蚀和吸氧腐蚀	38
第七节 金属的钝化	42
第三章 腐蚀环境与腐蚀形态	47
第一节 大气腐蚀	47
第二节 土壤腐蚀	52
第三节 海水腐蚀	59
第四节 全面腐蚀与局部腐蚀	62
第五节 应力腐蚀与疲劳腐蚀	65
第六节 H_2S 腐蚀和 CO_2 腐蚀	67
第四章 腐蚀的控制方法	74
第一节 基于腐蚀控制的设计考虑	74
第二节 表面保护覆盖层	76
第三节 缓蚀剂	84
第四节 电化学保护	88
第五章 油气长输管道的腐蚀与防护	93
第一节 油气管道的腐蚀控制	93
第二节 管道覆盖层保护	95
第三节 管道阴极保护	101
第四节 杂散电流的腐蚀与防护	111
第六章 金属储罐的腐蚀与防护	117
第一节 腐蚀特征	117

第二节 金属储罐的腐蚀..... 118

第三节 金属储罐的防腐措施..... 122

第四节 金属储罐防腐层质量检测..... 131

第七章 油气集输系统的腐蚀和防护..... 133

第一节 腐蚀特征——油田采出液的内腐蚀..... 133

第二节 油田集输系统的腐蚀与防护..... 140

第三节 气田集输系统的腐蚀与防护..... 152

第八章 海上油气田的腐蚀与防护..... 169

第一节 海上石油平台的腐蚀与防护..... 169

第二节 钢筋混凝土设施的腐蚀与防护..... 181

第三节 海底管道的腐蚀与防护..... 184

第九章 城市燃气输配系统的腐蚀与防护..... 190

第一节 城市埋地燃气管网的腐蚀..... 190

第二节 城市埋地燃气管网的防护..... 192

第三节 城市埋地燃气管网的腐蚀检测..... 196

第十章 金属腐蚀实验方法与评价新技术..... 199

第一节 金属腐蚀测量技术..... 199

第二节 金属腐蚀实验及数据处理..... 200

第三节 金属管道腐蚀的综合评价..... 202

第四节 油气管道腐蚀的风险评价技术..... 206

参考文献..... 209

第一章 绪 论

随着石油工业的飞速发展，油气储运设施的建设也越来越快。由于腐蚀而造成储运设施的事故，不仅浪费了宝贵的石油资源，而且污染了环境，严重时对人民生命安全造成威胁。但是如果采取适当的防腐蚀措施，腐蚀不仅可以得到一定程度的控制，甚至是可以避免的。由于油气储运设施大多数采用金属材料制造，因此，油气储运设施的腐蚀主要是金属的腐蚀。

第一节 金属腐蚀的基本概念

金属材料是应用最广泛的工程材料，在使用过程中，它们将受到不同形式的直接或间接破坏。在所有可能遭受的破坏中，最常见也是最重要的破坏形式是断裂、磨损和腐蚀。目前这三种主要的破坏形式已分别发展成为三门独立的边缘性学科。

事实上，非金属也存在腐蚀问题。例如砖石的风化、木材的腐烂和塑料橡胶的老化等都是腐蚀问题，这些腐蚀问题同样需要研究和解决。由于在腐蚀原理上，金属材料和非金属材料之间有很大的差别，而储运设施的腐蚀大多是金属的腐蚀，因此本教材只涉及金属的腐蚀问题。考虑到金属腐蚀的本质，通常把金属腐蚀定义为：金属与周围环境(介质)之间发生化学或电化学反应而引起的破坏或变质。由此可见，金属腐蚀是发生在金属与介质间的界面上。由于金属与介质之间发生化学或电化学反应，使金属从单质转变成离子状态，所以，金属及其环境所构成的腐蚀体系以及该体系中发生的化学和电化学反应就是金属腐蚀学的主要研究对象。

金属腐蚀学是在金属学、金属物理学、物理化学、电化学、力学等学科基础上发展起来的一门综合性边缘学科。学习和研究金属腐蚀学的主要目的和内容在于：

(1) 通过研究金属材料在腐蚀性环境中其界面或表面上发生的化学和电化学反应，探索腐蚀破坏的作用机理及普遍规律。不仅考察腐蚀过程热力学，而且要从腐蚀过程动力学方面研究腐蚀进行的速度及机理。

(2) 发展腐蚀控制技术及使用技术。腐蚀科学是一门工程应用科学，腐蚀基本理论研究的最终目的是为了控制腐蚀。因此腐蚀学科的任务包括研究腐蚀过程和寻找有效的腐蚀控制方法。

(3) 研究和开发腐蚀测试和监控技术，制定腐蚀鉴定标准和实验方法。

第二节 金属腐蚀的分类

由于金属腐蚀的多样性，因此有不同的分类方法。最常见的是从下列不同角度进行分类：腐蚀环境；腐蚀机理；腐蚀形态；金属材料类型；应用场合；防护方法。

腐蚀分类按腐蚀环境分类最合适。腐蚀环境可分为潮湿环境、干燥气体和熔融盐等。不同的腐蚀环境也意味着不同的机理：潮湿环境下属电化学机理，干燥气体中为化学机理，熔融盐中为物理机理。而且各种腐蚀试验的研究方法主要取决于腐蚀环境。按腐蚀形态分类，如点蚀、缝隙腐蚀、应力腐蚀断裂等，属于进一步的分类。按金属材料类型分类，在手册中是常见的，也是较为实用的，但从分类学观点看，效果不好。按应用场合分类，实为按环境分类的特殊应用。按防护方法分类，则是从防腐蚀出发，根据采取措施的性质进行分类，如：改变金属材料本身(如改变材料组成或组织结构，研发耐蚀合金)；改变腐蚀介质(如加入缓蚀剂，改变介质的 pH 值等)；改变金属/介质体系的电极电位(如阴极保护和阳极保护)；借助表面涂层把金属与腐蚀介质隔开。下面重点介绍前三种分类方法。

一、按腐蚀环境分类

(一) 干腐蚀

(1) 失泽。金属在露点以上的常温干燥气体中腐蚀，生成很薄的表面腐蚀产物，使金属失去光泽，属于化学腐蚀范畴。

(2) 高温氧化。金属在高温气体中腐蚀，在金属表面有时生成一层很厚的氧化皮，氧化皮在热应力或机械应力作用下可能引起剥落，属于高温腐蚀范畴。

(二) 湿腐蚀

湿腐蚀主要是指潮湿环境和含水介质中的腐蚀。常温腐蚀一般属于这一种，属于电化学腐蚀机理。湿腐蚀又可分为以下两类：

(1) 自然环境下的腐蚀，如大气腐蚀、土壤腐蚀、海水腐蚀等。

(2) 工业介质中的腐蚀，如酸、碱、盐溶液中的腐蚀，工业水中的腐蚀，高温高压水中的腐蚀。

(三) 无水有机液体和气体中的腐蚀

这种腐蚀属于化学腐蚀范畴，包括以下两类：

(1) 卤代烃中的腐蚀，如 Al 在 CCl_4 和 CHCl_3 中的腐蚀。

(2) 醇中的腐蚀，如 Al 在乙醇中的腐蚀，Mg 和 Ti 在甲醇中的腐蚀。

这类腐蚀介质不管是液体还是气体，都是非电解质，腐蚀反应都是相同的。

除了以上三种，还包括熔盐和熔渣中的腐蚀(电化学腐蚀)，熔融金属中的腐蚀(物理腐蚀)，在此不再详述。

二、按腐蚀机理分类

(一) 化学腐蚀

化学腐蚀是指金属表面与非电解质直接发生纯化学作用而引起的破坏。其反应历程的特点是金属表面的原子与非电解质中的氧化剂直接发生氧化还原反应，形成腐蚀产物。腐蚀过程中电子的转移是在金属与氧化剂之间直接进行的，因而没有电流的产生。

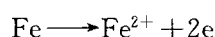
纯化学腐蚀的情况并不多，主要为金属在无水的有机液体和气体中腐蚀以及在干燥气体中的腐蚀。

金属的高温氧化，在 20 世纪 50 年代前一直作为化学腐蚀的典型例子。但在 1952 年，瓦格纳(C. Wagner)根据氧化膜的近代观点提出，高温气体中金属的氧化最初是一种化学反应，但随后膜的生长过程则属于电化学机理。这是因为金属表面的介质已从气相改变成既能电子导电，又能离子导电的半导体氧化膜。金属在阳极(金属/膜界面)离解后，通过膜把电子传递给膜表面上的氧，使其还原变成氧离子(O^{2-})，而氧离子和金属离子在膜中又可以进行离子导电，即氧离子向阳极(金属/膜界面)迁移和金属离子向阴极(膜/气相界面)迁移，或在膜中进行第二次化合。所有这些均已超出化学腐蚀的范畴，故现在已不再把金属的高温氧化视为单纯的化学腐蚀了。

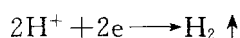
(二) 电化学腐蚀

电化学腐蚀是指金属表面与离子导电的介质(电解质)发生电化学反应而引起的破坏。任何以电化学机理进行的腐蚀反应至少包含有一个阳极反应和阴极反应，并以金属内部的电子流和介质中的离子流形成电流回路。阳极发生氧化反应，即金属离子从金属转移到介质中，并将电子留在金属上；阴极发生还原反应，即介质中的氧化剂吸收来自阳极的电子。例如，碳钢在酸中的腐蚀，在阳极区铁被氧化为 Fe^{2+} 离子，所放出的电子由阳极(Fe)流至阴极(钢中杂质 Fe_3C)上被 H^+ 离子吸收而还原成氢气，即

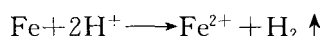
阳极反应：



阴极反应：



总反应：



可见，与化学腐蚀不同，电化学腐蚀的特点在于它的工作历程可分为两个相对独立并可同时进行的过程。在腐蚀的金属表面上，由于存在着在空间或时间上分开的阳极区和阴极区，腐蚀反应过程中电子通过金属从阳极区传递到阴极区，其结果必有电流产生。电化学腐蚀而产生的电流与反应物质的转移，通过法拉第定律定量地联系起来。

由上述电化学机理可知，金属的电化学腐蚀实质上是短路的原电池作用的结果。这种原电池称为腐蚀原电池，简称腐蚀电池。电化学腐蚀是最普通，也最为常见的腐蚀。金属在大气、海水、土壤和其他各种电解质溶液中的腐蚀都属此类。电化学作用既可单独引起金属的腐蚀，又可和机械作用、生物作用共同导致金属腐蚀。当金属受应力的同时受到电化学作用时，可引起应力腐蚀断裂。金属在交变应力和电化学共同作用下，可引起腐蚀疲劳。若金属同时受到机械磨损和电化学作用，则可引起磨损腐蚀。微生物与电化学的共同作用，引起微生物腐蚀，也称细菌腐蚀。

(三) 物理腐蚀

物理腐蚀是指金属由于单纯的物理溶解作用而引起的破坏。熔融金属中的腐蚀就是固态金属与熔融金属(如铅、锌、钠、汞等)相接触引起的金属溶解或开裂。这种腐蚀不是由于化学反应，而是由于物理溶解作用，形成合金，或液态金属渗入晶间造成的。热浸锌用的铁

锅，由于液态锌的溶解作用，可使铁锅腐蚀。

三、按腐蚀形态分类

(一) 全面腐蚀

全面腐蚀是指腐蚀发生在整个金属表面，但各点的腐蚀速率不一定相同。如果各处的腐蚀速率相同，则为均匀腐蚀，否则就为不均匀腐蚀。碳钢在强酸、强碱中发生的腐蚀属于全面腐蚀。

(二) 局部腐蚀

局部腐蚀是指腐蚀的发生局限在金属表面上的特定区域或部位上，主要包括：

1. 点蚀

这种破坏主要集中在某些活性点上，并向金属内部深处发展。通常其腐蚀深度大于蚀坑的直径。若坑口直径大于蚀坑的深度时，又称坑蚀。坑蚀和点蚀并没有严格的界限。不锈钢和铝合金在含有氯离子的溶液中常呈现这种破坏形式。

2. 缝隙腐蚀

由于同种金属或异种金属相接触，或是金属与非金属相接触而金属在腐蚀介质中，形成了特定宽度的缝隙。缝隙中受腐蚀的程度远大于金属表面的其他区域。这种腐蚀通常是由于缝隙中氧的缺乏、缝隙中酸度的变化和缝隙中某种离子的累积而造成的。缝隙腐蚀是一种很普遍的现象，几乎所有的金属材料都有可能发生缝隙腐蚀。法兰连接面、螺母紧压面、搭接面、焊缝气孔、锈层下以及沉积在金属表面上的淤泥、积垢、杂质都会形成缝隙而引发缝隙腐蚀。

3. 电偶腐蚀

当两种不同的金属在同一环境中相接触，组成电偶并产生电流的流动，从而造成电偶腐蚀。电偶腐蚀也称双金属腐蚀或接触腐蚀。

4. 晶间腐蚀

晶间腐蚀是发生在金属或合金晶间处的一种选择性腐蚀。晶间腐蚀会导致强度和延性的下降，因而造成金属结构的损坏甚至引发事故。晶间腐蚀是由于在某些条件下晶间非常活泼，如晶间处有杂质，或晶间区某一合金元素增多或减少，导致晶粒与晶间的电位不同。

(三) 应力作用下的腐蚀

应力作用下的腐蚀易造成以下几种破坏：

- (1) 应力腐蚀断裂；
- (2) 氢脆和氢致开裂；
- (3) 腐蚀疲劳；
- (4) 磨损腐蚀。

第三节 金属腐蚀程度的表示方法

金属腐蚀程度的大小,根据腐蚀破坏形式的不同,有各种不同的评定方法。对于全面腐蚀来说,通常用平均腐蚀速率来衡量。腐蚀速率可用失重法(或增重法)、深度法和电流密度法来表示。

一、失重法和增重法

金属腐蚀程度的大小可用腐蚀前后试样质量的变化来评定。由于在生活和贸易中,人们习惯把质量称为重量,因此根据质量变化评定腐蚀速率的方法习惯上仍称为“失重法”或“增重法”。

失重法就是根据腐蚀后试样质量的减小,用下式计算腐蚀速率:

$$v_- = \frac{m_0 - m_1}{S t} \quad (1-1)$$

式中 v_- ——腐蚀速率, $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$;

m_0 ——腐蚀前试样的质量, g ;

m_1 ——清除腐蚀产物后试样的质量, g ;

S ——试样表面积, m^2 ;

t ——腐蚀时间, h 。

这种方法适用于均匀腐蚀,而且腐蚀产物完全脱落或很容易从试样表面清除掉的情况。

当腐蚀后试样质量增加且腐蚀产物牢固地附着在试样表面时,可用增重法,用下列公式计算腐蚀速率:

$$v_+ = \frac{m_2 - m_0}{S t} \quad (1-2)$$

式中 v_+ ——腐蚀速率, $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$;

m_2 ——带有腐蚀产物的试样的质量, g 。

二、深度法

在工程上,构件腐蚀变薄的程度直接影响构件的使用寿命,更具有实际意义。但以质量变化表示的腐蚀速率没有把腐蚀深度表示出来,而且在衡量不同密度金属的腐蚀程度时,用腐蚀深度来表示腐蚀速率也更适用。

将金属失重腐蚀速率换算为腐蚀深度的公式为:

$$v_1 = 8.76 \frac{v_-}{\rho} \quad (1-3)$$

式中 v_1 ——腐蚀深度表示的腐蚀速率, mm/a ;

v_- ——失重腐蚀速率, $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$;

ρ ——金属的密度, g/cm^3 。

根据金属年腐蚀深度的不同,可将其耐蚀性按十级标准(表 1-1)和三级标准(表 1-2)分类。

表 1-1 金属腐蚀性十级标准

耐蚀性分类		耐蚀性等级	腐蚀速率, mm/a
I	完全耐蚀	1	<0.001
II	很耐蚀	2	0.001~0.005
		3	0.005~0.01
III	耐蚀	4	0.01~0.05
		5	0.05~0.1
IV	尚耐蚀	6	0.1~0.5
		7	0.5~1.0
V	欠耐蚀	8	1.0~5.0
		9	5.0~10.0
VI	不耐蚀	10	>10.0

表 1-2 金属耐蚀性三级标准

耐蚀性分类	耐蚀性等级	腐蚀速率, mm/a
耐蚀	1	<0.1
可用	2	0.1~1.0
不可用	3	>1.0

三、电流密度法

电化学腐蚀中，腐蚀的标志是阳极金属的溶解。根据法拉第定律，每通过的电量为 1F，即 96500C 的电量，阳极溶解金属的物质的量为 1/nmol。若电流强度为 I ，通电时间为 t ，则通过的电量为 It 。阳极所溶解的金属 Δm 为：

$$\Delta m = \frac{AIt}{nF} \tag{1-4}$$

式中 A ——金属的相对原子质量；
 n ——金属的价数，即金属阳极反应方程式中的电子数；
 F ——法拉第常数， $F=96500\text{C/mol}$ 。

对于均匀腐蚀来说，整个金属表面积 S 可看成阳极面积，故腐蚀电流密度 i_{corr} 为 I/S 。因此可由式（1-4）求出腐蚀速率 v_- 与腐蚀电流密度 i_{corr} 间的关系：

$$v_- = \frac{\Delta m}{St} = \frac{Ai_{\text{corr}}}{nF} \tag{1-5}$$

由此可见，腐蚀速率与腐蚀电流密度成正比，因此可用腐蚀电流密度 i_{corr} 表示金属的电化学腐蚀速率。若 i_{corr} 的单位取 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ，金属密度的单位取 g/cm^3 ，则失重腐蚀速率与腐蚀电流密度间的关系为：

$$v_- = 3.73 \times 10^{-4} \frac{Ai_{\text{corr}}}{n} \tag{1-6}$$

以腐蚀深度表示的腐蚀速率与腐蚀电流密度的关系为：

$$v_1 = \frac{\Delta m}{St\rho} = \frac{Ai_{\text{corr}}}{nF\rho} \tag{1-7}$$

若 i_{corr} 的单位为 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, ρ 的单位为 g/cm^3 , 则:

$$v_1 = 3.27 \times 10^{-3} \frac{Ai_{\text{corr}}}{\eta\rho} \quad (1-8)$$

若 i_{corr} 的单位为 A/m^2 , ρ 的单位仍取 g/cm^3 , 则:

$$v_1 = 0.327 \frac{Ai_{\text{corr}}}{\eta\rho} \quad (1-9)$$

必须指出, 金属的腐蚀速率一般随时间而变化。腐蚀试验时, 应测定腐蚀速率随时间的变化规律, 选择合适的时间以测得稳定的腐蚀速率。

局部腐蚀速率及其耐蚀性的评定比较复杂, 一般不能用上述方法表示腐蚀速率。

第四节 研究金属腐蚀和油气储运系统防腐蚀的重要性

在国民经济各部门中, 都离不开金属材料。金属材料的生产已成为国力强弱的标志之一, 我国已成为全球金属材料的生产大国。但消耗了相当能量而获得的金属材料, 除某些贵金属外, 在自然条件(大气、天然水体、土壤)或人为条件(酸、碱、盐及其他介质)下, 每时每刻发生着腐蚀。其根本原因是因为这些金属材料处于热力学的不稳定状态, 一旦有可能, 它们就要恢复到原来在自然界中相对稳定的化合物状态。

金属腐蚀遍及国民经济和国防建设各个领域, 危害十分严重。首先, 腐蚀会造成重大的直接或间接的经济损失。据工业发达国家的统计, 因腐蚀造成的经济损失约占当年国民经济生产总值的 1.5%~4.2%。美国国会 1978 年发表的数字表明, 1975 年美国因腐蚀造成的经济损失约 700 亿美元, 为美国当年生产总值的 4.2%。我国尚未进行全国性的腐蚀调查, 但据 1981 年国家科委腐蚀科学学科第三分组对全国 10 家化工企业的腐蚀损失调查表明, 1980 年这些企业因腐蚀造成的经济损失约为其当年生产总值的 3.9%。

其次, 金属腐蚀特别是应力腐蚀破裂和腐蚀疲劳, 往往会造成灾难性事故, 危及人身安全。例如, 1965 年 3 月, 美国一条输气管道因应力腐蚀破裂而着火, 造成 17 人死亡。1980 年 3 月, 北海油田一采油平台发生腐蚀疲劳破坏, 致使 123 人丧生。1985 年 8 月 12 日, 日本一家波音 747 客机因应力腐蚀断裂而坠毁, 死亡 500 余人。

再者, 腐蚀不仅损耗大量金属, 而且浪费了大量能源。据统计每年因腐蚀要损耗 10%~20% 的金属。另外, 石油、化工、农药等工业生产中, 因腐蚀所造成的设备跑、冒、滴、漏, 不仅造成经济损失, 还可能产生有毒物质的泄漏, 造成环境污染, 危及人民的身体健康。同时, 腐蚀还可能成为生产发展和科技进步的障碍。例如, 法国的拉克气田 1951 年因设备发生 H_2S 应力腐蚀破裂得不到解决, 不得不推迟到 1957 年才全面开发。美国的阿波罗登月飞船储存 N_2O_4 的高压容器曾发生应力腐蚀破裂, 若不是及时研究出加入 0.6% NO 解决这一问题, 登月计划将推迟若干年。

腐蚀是影响管道系统可靠性及其使用寿命的关键因素。据美国国家输送安全局统计, 美国 45% 管道损坏是由外壁腐蚀引起的。我国的地下油气管道投产 1~2a 后即发生腐蚀穿孔的情况已屡见不鲜。它不仅造成因穿孔而引起的油、气、水泄漏损失以及由于维修所带来的材料和人力上的浪费、停工停产所造成的损失, 而且还可能因腐蚀引起火灾。特别是天然气管道因腐蚀引起的爆炸, 威胁人身安全, 污染环境, 后果极其严重。

埋地管道是埋在地下的最大的钢铁构件，可长达几千公里，要穿越各种不同类型的土壤和河流湖泊。土壤冬、夏季的冻结与融化，地下水位变化，以及杂散电流等复杂的地下条件是造成外腐蚀的环境。管道内输送介质的腐蚀性差异也很大。例如输送天然气时含有有害物质 H_2S 和 CO_2 ，输送原油时含有 S 和 H_2O ，成品油中含有 O_2 和 H_2O ，这些都是造成管道内腐蚀的环境。

腐蚀也是影响油气储存系统安全及其使用寿命的一个关键因素。钢质储罐遭受内、外环境介质的腐蚀。内腐蚀是由储存介质(油、气、水)、罐内积水及罐内空间部分的凝积水汽的作用造成的。储罐腐蚀造成产品的损失、污染环境，将带来很高的维修费用、土壤净化费用和巨大的环保处罚。

油气田集输系统的腐蚀也十分严重。据统计，仅 1992 年，中原油田 11 座联合站因腐蚀而不同程度地改造 47 座次，生产系统腐蚀速率高达 $1.5\sim 3\text{mm/a}$ 。1989~1992 年三年中，中原油田单井管线腐蚀穿孔 1889 次，报废管线 7 条共 33.95km，集油支线穿孔 825 次，报废 9.63km，有 47 条集油干线发生腐蚀穿孔，已报废 55.68km。

综上所述，油气储运系统腐蚀的危害很大。因此，重视油气储运系统中腐蚀问题，防止和减轻腐蚀，不仅有显著的经济效益，而且还有巨大的社会效益。作为油气储运工作者，除了具有丰富的油气储存和运输的专业知识外，还要掌握先进的防腐蚀技术，真正做到安全、保质、保量储存和运输油气资源。



第二章 电化学腐蚀的基本原理

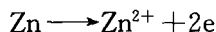
金属材料与电解质溶液相接触时，在界面上将发生有自由电子参加的广义氧化和还原反应，结果导致接触处的金属变为离子、络离子而溶解，或者生成氢氧化物、氧化物等稳定化合物，从而破坏了金属原有的特性。这个过程称为电化学腐蚀，实质上是以金属为阳极的腐蚀原电池过程。

第一节 腐蚀原电池

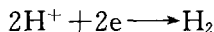
一、原电池

最简单的原电池就是我们日常生活中使用的干电池。它是由中心碳棒(正电极)、外包锌皮(负电极)及两极间的电解质(NH_4Cl)溶液所组成。当外电路接通时，灯泡发光。电极过程如下：

阳极(锌皮)上发生氧化反应，使锌离子化：



阴极(碳棒)上发生消耗电子的还原反应：



随着反应的不断进行，锌不断地被离子化，释放电子，在外电路中形成电流。锌离子化的结果，是锌被腐蚀掉。

在进一步讨论原电池反应前，先来讨论电极系统的概念。

电极系统有两个相组成，一个是电子导体，称为电子导体相，另一个是离子导体，称为离子导体相，且当有电荷通过它们互相接触的界面时，有电荷在两相间转移。电极系统的主要特征是：伴随着电荷在两相之间的转移，不可避免地同时在两相界面上发生物质的变化——由一种物质变为另一种物质，即化学变化。因为电极系统中相接触的是两种不同类型的导体，电荷势必要从一个相穿越界面转移到另一个相中，这一过程必然要依靠两种不同的荷电粒子(电子和离子)之间互相转移电荷来实现。这个过程也就是物质得到或释放电子的过程，而这正是电化学变化的基本特征。

因此，电极反应可定义为：在电极系统中，伴随着两种非同类导体相之间的电荷转移，两相界面上所发生的电化学反应。

电极系统和电极反应的区别是明显的，那么电极的含义是什么呢？实际上，所谓电极，在电化学中因不同场合有两种不同的含义：第一种含义是仅指组成电极系统的电子导体相或电子导体材料，因此铜电极是指金属铜，锌电极是指金属锌。此外，常遇到的铂电极、汞电

极和石墨电极等也都是这种含义。另一种含义是指电子导体和离子导体组成的体系，它由一连串的“相”所组成，一般情况是一端相为金属，另一端相为电解质，以金属/溶液表示之。例如 Cu/CuSO_4 称为铜电极， Zn/ZnSO_4 称为锌电极。

原电池的电化学过程是由阳极的氧化过程、阴极的还原过程以及电子的转移过程组成，电子和离子的运动构成了电回路。

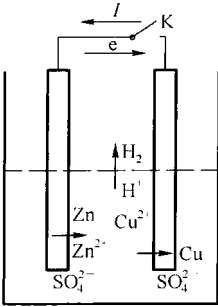


图 2-1 腐蚀原电池

二、腐蚀原电池及其化学反应

腐蚀原电池实质上是一个短路原电池，即电子回路短接，电流不对外做功（如发光等），自耗于腐蚀电池内的阴极的还原反应中。将锌与铜接触并置于盐酸的水溶液中，就构成了以锌为阳极，铜为阴极的原电池，如图 2-1 所示。阳极锌失去的电子流向与锌接触的阴极铜，并与阴极铜表面溶液中的氢离子结合，形成氢原子并聚合成氢气逸出。将一块金属置于电解质溶液中，同样也会发生氧化、还原反应，组成腐蚀原电池，只不过金属的表面既是阳极又是阴极，而且阴、阳极很难用肉眼去分辨。

不论是何种类型的腐蚀原电池，它必须包括阳极、阴极、电解质溶液和电路这四个不可分割的组成部分，缺一不可。这四个组成部分构成了腐蚀原电池工作的三个必需的环节，即：

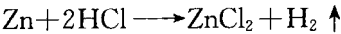
(1) 阳极过程——金属溶解，以离子形式进入溶液，同时把等量的电子留在金属上。

(2) 电流的流动——电流的流动在金属中是依靠电子从阳极经导线流向阴极，在电解质溶液中则是依靠离子的迁移。

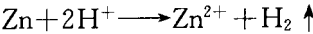
(3) 阴极过程——通过外电路从阳极流过来的电子被溶液中的氧化剂所吸收。

腐蚀原电池的三个环节既相互独立又彼此紧密联系和相互依靠。只要其中一个环节受阻而停止工作，则整个腐蚀过程也就停止。可以清楚地看出，一个遭受腐蚀的金属表面上至少同时要两个电极反应，其中一个金属阳极的溶解反应，另一个是氧化剂的还原反应。此外，在阳极过程和阴极过程中的产物还会因扩散作用使其在相遇处有可能导致腐蚀次生反应的发生，形成难溶性产物。

如果将锌片放入盐酸溶液中，立即就会发现气体逸出，锌溶解并形成氯化锌。化学反应方程式为：



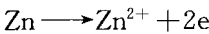
离子方程式为：



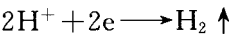
即锌被氧化成锌离子(Zn^{2+})，而氢离子被还原成氢气。

上述反应也可以写成两个局部反应：

氧化(阳极)反应



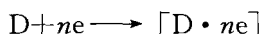
还原(阴极)反应



两个反应在金属锌表面上同时进行，阳极产生的电子和阴极消耗电子的速度相同。原电池的阳极反应可写成通式：



每个反应中单个原子产生的电子数 (n) 等于金属的价数。腐蚀原电池的阴极反应可写成通式：



其中 D 为能吸收电子的物质。除 H^+ 外，能吸收电子发生还原反应还有：



在金属和合金的实际腐蚀中，可以是一个以上的氧化反应，也可以产生一个以上的还原反应。如工业盐酸中常见的杂质是 FeCl_3 ，腐蚀过程中的三价铁离子比氢离子更容易消耗电子，因此在工业盐酸中发生腐蚀，同时有 Fe^{3+} 和 H^+ 的还原反应。

三、宏观电池和微观电池

腐蚀原电池由阴极和阳极组成。根据电极的大小是否可以用肉眼分辨，可将腐蚀原电池分为宏观电池和微观电池两种。

(一) 宏观电池

用肉眼能明显看到的、由不同电极组成的腐蚀原电池称为宏观电池。常见的有电偶电池、浓差电池和温差电池。

1. 电偶电池

当两种具有不同电极电位的金属或合金相互接触(或用导线连接起来)，并处于电解质溶液中时，电位较负的金属遭受腐蚀，而电位较正的金属却得到保护，这种腐蚀电池称为电偶电池。如轮船的船体是钢，推进器是青铜制成，铜的电位比钢正，所以海水中航行的轮船，其船体受到腐蚀。

形成电偶腐蚀的主要原因是异类金属或合金的电位差。电偶电池中两种金属的电极电位相差越大，电偶腐蚀越严重。除此之外，阴、阳极的面积比和周围电解质的导电性及温度等对腐蚀均有一定的影响。

2. 浓差电池和温差电池

同类金属或合金浸于同一电解质溶液中，由于溶液的浓度、温度或介质与电极表面处相对不同，可构成浓差或温差电池。

1) 盐浓差电池

将一长铜棒的一端与稀的硫酸铜溶液接触，另一端与浓的硫酸铜溶液接触，则与稀硫酸铜接触的一端因其电极电位较负，作为电池的阳极将遭受腐蚀。而与浓硫酸铜接触的一端因其电极电位较正，作为电池的阴极，铜离子将在这一端的铜棒表面上析出。电池组成如下表示：