炼油厂循环水塔钢结构的腐蚀与防护方法

王巍

大庆石化公司炼油厂

内容提要：该文详细阐述了石油化工系统循环水凉水塔钢结构由于采用不当的防腐材料，造成防腐材料过早的损坏，使钢结构腐蚀严重。通过对防腐涂层及金属腐蚀原因的分析，采用环氧聚酰胺防腐材料对金属结构的防腐，通过 4 年多使用效果很好。

关 键 词：凉水塔、钢结构、防护层损坏、金属腐蚀、材料选择

1、概述

某公司供水系统循环水凉水塔，做为冷却介质用来解决生产过程中需要冷却的油品，达到生产工艺的要求。是石油炼制工程中不可缺少的一个工艺过程。凉水塔的结构型式无论是恒流干湿式、逆流式或是其它的结构形式，内部都有大量的钢结构。这些钢结构长期在高湿度和受水冲击下工作，存在严重的腐蚀，所以必须采用防腐隔离层。防腐隔离层的好与坏直接影响钢结构的使用寿命。但是在新建的凉水塔往往存在防腐涂层选择不合理，金属表面处理级别低，出现新投用的凉水塔钢结构使用 1 年左右防腐涂层失去作用，使金属结构遭到腐蚀，凉水塔的使用寿命缩短。

2、腐蚀情况

我公司化肥厂 2003 年 6 月新改造的恒流干湿式凉水塔，内部钢结构已全部更新，钢结构总重为 250 吨，防腐层采用环氧涂料。该钢结构在 2005 年 6 月检修时检查发现防腐漆膜大部分已经破损没有使用价值。钢结构有一部分出现腐蚀，特别是焊道附近金属腐蚀比较厉害，锈蚀层有 2～3mm 厚左右。锈蚀层下面有较多的像黄豆粒米粒大小不一的点蚀坑，原来的金属表面已经见不到。有部分金属护栏的扁钢在焊道部位断开。没有开裂的防腐层表面发粉，表面上看树脂含量很少。采用划格器检查，发现被划开的防腐层，被划开的漆膜都裂开、发脆已没有使用价值。被划开的防腐层下的金属应经被腐蚀，发现有 1mm 左右的腐蚀层。这说明防腐层气孔比较多。从整体检查钢结构的防腐层早已没有使用价值。

另外，炼油厂三循逆流式凉水塔为 2003 年 7 月进行改造，钢结构采用环氧磁漆（固化剂为胺类），两道底漆，三道面漆。底面处理达到 Sa2.5 级。运行 3 个月左右，防腐层出现发软、起鼓、脱层现象，起不到防腐作用。

3、腐蚀原因分析

3.1 防腐涂层的损坏

化肥厂凉水塔钢结构防腐层损坏。首先是金属表面处理不当。因为当时所实施的工艺为人工机械除锈达到 St3 级，与所选的环氧涂料进行配套，没有达到涂料要求的附着力。因为环氧涂料本身要求与金属表面结合必须达到机械喷砂除锈 Sa2.5 级。所以从现场涂料脱层

的现象看，没有达到要求。二是所选的涂料树脂含量低，从现场漆膜看干固的防护层树脂含量少而其它填料过多，产生较多粉化颗粒。这样涂层易存在较多的气孔，水分子及其它杂质容易渗透涂层引起金属表面腐蚀。所以该防腐涂层在潮湿的环境下涂层是比较易于通过水的，因水在涂层与金属之间形成界面层，造成涂层的结合强度下降，涂层剥离或鼓包。金属表面遭到腐蚀。

从现场没有损坏的涂层采用划痕检查，涂层下面金属表面存在锈蚀层可以说明这一点。

炼油厂凉水塔钢结构防腐层损坏。虽然防腐涂层已经固化 2 个多月，但是使用后遇水防腐涂层发生损坏。所选用的环氧涂料，酮亚胺为固化剂[1]，共三道，期望耐用 10 年以上。表面喷砂至 Sa2.5 级，施工时温度正常，为 15～25℃，涂装后固化时间最长时间 2 个月。使用后漆膜起泡。原因为，酮亚胺实质上是用酮封闭的多元胺，与空气中潮气后析出多元胺及酮，多元胺再与环氧树脂固化。该漆经刷后，漆膜表面与水汽反应而固化，阻滞漆膜丙酮充分挥发，残留之酮有一定的水溶性，引起渗透压使漆膜起泡。

3.2 涂层下金属腐蚀的原因[2]

漆膜下的金属腐蚀是由电化学作用引起的。在阴极,氧有去极化作用,反应如下:

$$O_2 十 H_2+2e=2OH^-$$

因此,膜下泡内溶液呈微碱性,这时阴极部位的 pH 值高达 13 以上。界面一旦成为高碱性状态,就进一步发生基体氧化膜的碱性溶解和漆膜的碱分解。同时,在阳极发生如下反应

$$Fe=Fe^{2+}+2e$$

Fe^{2+}与氧、水及 OH^-反应生成 $Fe(OH)_2$、$Fe(OH)_3$、$Fe_2O_3·XH_2O$ 等腐蚀产物,其体积要增大好几倍,使漆膜鼓起,最后破裂。这时泡内溶液呈酸性,泡内 pH 值仅为 2～4。从漆膜脱落部位产生的阴极、阳极反应来看,由于阴极反应产生的 OH^-离子使得界面 pH 值上升,造成 Fe^{2+}离子水解:

$$Fe^{2+}十 2H_2O=Fe(OH)_2+2H^+$$

这时又使界面 pH 值降低,从而加速了阳极反应,使腐蚀面积扩大,漆膜剥落的范围增加。部分表面涂层,不到半年出现开裂、脱落,使金属表面遭到腐蚀。

另外,由于钢结构在高湿度与水汽中使用,造成设备表面干湿交替进行。金属表面暴露在空气中,当表面存在锈蚀层时（涂层气孔率高时相当于锈蚀层）,锈蚀层就起了水和氧的储槽作用,锈蚀层下基体铁的离子化起了强氧化剂的作用。在一定条件下腐蚀产物会影响大气腐蚀的电极反应。Evans 认为大气腐蚀的锈蚀层处在润湿条件下,可以作为强烈的氧化剂。由锈层内 Evans 模型,可以看出阳极反应发生在金属/Fe_3O_4 界面上,阴极反应发生在 Fe_3O_4/FeOOH 界面上,即锈层内发生了 $Fe^{3+}→Fe^{2+}$的还原反应,说明锈层参与了阴极过程。

由于天气变化,金属表面温度、湿度随之变化,这样在化学、电化学作用下,金属表面将加速腐蚀。

4、防腐材料选择依据

根据凉水塔的实际使用情况，对现有的环氧涂料及固化剂的配套性进行了筛选，采用了聚酰胺环氧树脂漆，该漆的特点如下：

聚酰胺环氧树脂有较长的脂肪烃碳链。用于胶联环氧树脂时，脂肪烃碳链隔离了环氧树脂内的刚性苯环，在承受冲击时能使分子键有较大的自由度，因而显示了优异的柔韧性。

聚酰胺环氧树脂漆为双组份的涂料。其中一组份为环氧树脂漆料及颜料，另一组份是聚酰胺树脂液。两组份混合时，选用配比不同，涂装后漆膜性能亦随之不同。聚酰胺用量大，漆膜的弹性增加，但耐药品性降低。一般认为，以 E - 20 环氧树脂与聚酰胺树脂 200，按 65：35 重量比配制的漆性能最好。

聚酰胺环氧树脂漆与胺固化环氧树脂相比特点为：①耐候性好，不易粉化失光；②施工性好，漆膜不易产生桔皮、泛白等弊病；③漆料使用期长，两组份混合后可维持 2～4 天不胶化④不刺激皮肤，对人体危害性小；⑤两组份配比不像胺固化环氧漆那样要求严格；⑤对金属表面除锈要求不严，并可在潮湿钢铁表面上施工；⑦耐腐蚀及耐溶剂性不及胺固化环氧树脂漆。

5、防腐施工及注意事项

5.1 防腐施工

根据所采用的防腐涂料采用了底面处理—底漆两道—中间漆一道—面漆两道的施工工艺，具体施工如下：

底面处理：金属表面处理要达到国家级标准《涂装前钢材表面锈蚀等级和除锈等级》GB8923-88 中 Sa2.5 级，即要达到“钢材表面应无可见的油脂、污垢、氧化皮、铁锈和油漆涂层附着物，表面应显示均匀的金属光泽，并用吸尘器、干燥洁净的压缩空气或刷子清除粉尘。表面无任何残留物，并有一定的粗糙度。”

底漆一道：底面处理完后检查合格，涂刷一道环氧铁红底漆。该漆由双组份组成，具体配比见产品说明书。

中间漆一道：底漆固化 12 小时后，涂刷一道环氧磁漆涂料。每道漆固化 12 小时。 要求颜色为中灰色。

面漆两道：中间漆固化 12 小时后，涂刷两道环氧磁漆涂料，每道漆固化 12 小时。5 道漆固化 7 天后投入使用。第一道要求颜色为浅灰色，第二道为中灰色。

5.2 施工中注意事项

5.2.1 涂料涂刷前的配制

该涂料为双组份，甲组份为环氧树脂、颜料和各种助剂，乙组份为聚酰胺固化剂。使用前将甲、乙组分按 12：1 的重量进行混合，搅拌均匀后放置 10 分钟左右熟化即可使用。

配制熟化好的涂料须在 8 小时内用完，避免胶凝而影响施工质量，用多少、配多少，以免浪费。

5.2.2 涂料的涂刷施工

⑴涂刷时可采用刷涂、喷涂、滚涂和刮涂等方法，本次施工采用的是人工刷涂的方法。

⑵涂刷第一道涂料时，涂刷须均匀且无遗漏处。涂刷第二层和以后数层时，应均匀交错刷和无遗漏外，涂膜不宜太厚，注意轻涂、均匀。

⑶每一道涂刷施工的时间间隔为，夏季应大于 4 小时，低温（小于 5℃禁止施工）时至少在 8 小时以上。

⑷防腐施工全部结束后夏季自然干燥 7 天以上，低温夏季自然干燥 10 天以上，即可使用。

⑸夏季施工时，若涂料明显变稠，可加入适量专用稀释剂或丙酮进行稀释。

6、使用效果

化肥厂凉水塔在 2005 年 7 月防腐后使用，经过近 1 年的使用，通过检查漆膜光泽良好，没有起皮、脱落、龟裂的。浸泡的表面比原先采用环氧涂料效果好的多，根本不存在防腐层表面脱层、鼓包粉化的现象。

炼油厂凉水塔在 2003 年 8 月防腐施工后，使用 4 年多没有出现发软、起鼓、脱层现象。

所以说，该漆在高湿度下与循环水中保守的说使用寿命可在 6 年以上。

7、结论

经过近 4 年的使用，主要有以下特点：

6.1 耐水、耐腐蚀性优异。表面气孔率低，所以在循环水水中或潮湿的条件下抗渗透性优异，不易龟裂、耐磨、强度好。

6.2 该材料漆膜坚韧、附着力强，其中硬度，漆膜致密，韧性好，抗老化性、耐寒性、漆膜光亮性、色泽鲜艳。

所以说，针对循环水塔的使用条件，在选用防腐涂料时不但要注意成膜物的成分，还要注意所选的固化剂的搭配，必要时要在相似的环境下进行试验。另外，一定要选用合格的防腐材料，必要时要对材料进行复检。

参考资料

1. 濮兆年编著《防腐蚀涂料和涂装》2002 年化学工业出版社，P185；
2.王巍《全面腐蚀控制》.综合防腐在万米气柜上的应用与探讨，1998 年第 2 期