节能防腐蚀柔性搪瓷涂层换热管束的研制与应用

大庆石化公司

节能防腐蚀钛纳米涂层换热管束的研制与应用

王巍

（大庆石化公司　黑龙江 163711）

内容提要：该文介绍了大庆炼油厂油汽冷却器管束的腐蚀情况，对腐蚀原因进行了分析。在对柔性搪瓷涂料的涂层进行了耐油汽腐蚀试验的基础上，制造出了柔性搪瓷涂层的管束。先后在常减压、重油催化等装置的塔顶油汽冷却器上进行了6年多的试验，收到了很好的效果。该管束的使用可以获得较大的经济效益，达到了国内领先水平。

关 键 词：油汽冷却器管束　腐蚀　分析　柔性搪瓷涂层管束　节能　防腐

1 前　言

据不完全统计，我国每年因腐蚀结垢报废的换热器近万台，仅石化行业就在2000台以上。换热器损坏不仅使维修更新作业频繁，原材料和产品跑冒滴漏，有毒有害物资侵害人身安全、污染环境，而且其造成的装置事故停车带来惊人的停产损失。对于壳程温度低于100℃的换热器,运行6-10个月就会因结垢、污物使大部分列管堵塞，换热失效。

到目前为止,石油炼制与加工企业碳钢水冷器及冷凝器管束的腐蚀还没有很好的解决。近些年虽然出现了一些防腐的方法，对管束的腐蚀有所缓解。但是在管束的腐蚀上还存在许多问题，制约着使用寿命。应该寻找一种新的防护方法，用来解决管束内、外壁的金属腐蚀问题，延长管束的使用寿命。还要提高防腐涂层的防结垢与防锈垢能力。避免因产生结垢层，增加热阻，降低水冷器及冷凝器的换热效率。

2 冷换设备的腐蚀状况

冷却器、冷凝器是生产装置的关键设备之一，多数材质为碳钢，一般占全部换热设备30%左右。日常大量的故障及事故抢修，约60%左右是由于冷换设备管束腐蚀泄漏所至。严重影响了生产装置的安全、稳定、满负荷运行。另外，当冷却水与温度较高的介质换热时（水多数走管程 ），水易结水垢，形成锈垢层，增加了热阻，使换热效率严重下降，满足不了生产的需要。所以说，合理选用冷换设备管束材料及控制方法，减少腐蚀，是我们科技人员一直关注的问题。

大庆炼油厂自79年以来，针对冷换设备的腐蚀，在不同的腐蚀环境中，对管束采用不同的防护方法，经过多年的努力，取得了一些明显的效果和经济效益【1】【2】【3】【4】。但是，冷却器与冷凝器管束外壁耐油气的腐蚀问题到目前没有一个良好的方法。

由于冷却器管束的腐蚀与结垢，使用寿命短，多数管束提前报废更新。据不完全统计大庆炼油厂平均每年更新约25～30台。造成经济损失近200多万元。为了解决冷却器管束外壁腐蚀问题，曾采用过5454铝镁合金管束、镀镍铬层、7910涂料防腐层等方法，防腐效果均不理想，没有从根本上解决问题。

3 冷却器管束腐蚀原因

3.1 油相侧腐蚀

设备的腐蚀与结垢是炼油厂生产装置操作中常见的问题，特别是一次、二次加工装置的常减压、催化裂化、延迟焦化等塔顶低温部位冷凝、冷却系统的腐蚀较为严重是较突出的部位之一。

因冷却器壳层介质是油、油气（其操作温度在80～150℃左右），与冷却介质循环水（其操作温度在28～40℃左右），进行热交换。从该腐蚀部位的形态及金相分析结果看，均为电化学腐蚀，只是腐蚀介质与操作条件不尽相同。一般汽相部位腐蚀轻微，液相部位腐蚀较重，尤其以汽液两相相变部位（露点部位）最为严重。腐蚀形态为全面腐蚀和局部腐蚀，部分以坑蚀较为突出，最大局部腐蚀速度有的高达6mm/a以上，平均1.2～5mm/a之间。

因油相系统中不同程度的生成HCl、H_2S、HCN、HN_3和H_2O，随同轻组份一起挥发，当以气体状态存在时，一般是腐蚀很小的，在冷凝换热后温度下降到100℃以下，冷凝区域出现液体（水）以后，在冷却器壳程便形成HCl－H_2S－H_2O与H_2S－HCN－HN_3－H_2O系统的腐蚀。

对于一次加工装置严重的腐蚀破坏是由于HCl和H2O相互促进,构成了循环腐蚀,其反应式为【5】:

$$Fe + 2HCl \rightarrow FeCl_2 + H_2\uparrow$$

$$FeCl_2 + H_2S \rightarrow FeS\downarrow + 2HCl$$

$$Fe + H_2S \rightarrow FeS + H_2\uparrow$$

$$FeS + 2HCl \rightarrow FeCl_2 + H_2S$$

对于二次加工装置冷凝系统的腐蚀原因与一次加工装置有区别，但在冷凝区域气液两相相变部位腐蚀程度是相同的。从受腐蚀管束外观看，管束之间被疏松的腐蚀产物及污物堵死，金属表面出现蚀坑。

3.2 循环水侧腐蚀

因冷却水中含有碳酸氢盐、碳酸盐、氯化物、磷酸盐等，其中以溶解的碳酸氢盐如Ca(HCO3)2、Mg(HCO3)2最不稳定，当冷却水流经传热的金属表面时就发生如下反应【6】：

$$Ca(HCO_3)_2 \rightarrow CaCO_3\downarrow + H_2O + CO_2\uparrow$$

$$Mg(HCO_3)_2 \rightarrow MgCO_3\downarrow + H_2O + CO_2\uparrow$$

当水中溶有大量的氯化钙时还会产生下列置换反应：

$$CaCl_2 + CO^{-2}_2 \rightarrow CaCO_3\downarrow + 2Cl^-$$

当水中加有聚合磷酸盐作缓蚀剂时，又会将钙转化成磷酸钙，其反应为：

$$2PO^{-2}_4 + 3CaCl_2 \rightarrow Ca_3(PO_4)\downarrow + 6\ Cl^-$$

此外溶解在冷却水中的氧还会造成金属腐蚀，形成铁锈，反应如下：

$$2Fe + 2H_2O + O_2 \rightarrow 2Fe(OH)_2\downarrow$$

反应的结果在传热面上逐渐结垢，同时伴随铁锈的生成。当冷却器运行时，由于垢层的影响，换热效果严重降低。有的个别管束使用不到一年换热管内已被堵死。

水对金属表面的腐蚀主要为电化学腐蚀，在腐蚀电池中阴极反应主要是氧的还原，阳极反应则是铁的溶解。碳钢在水中发生的腐蚀反应为【7】：

阳极反应：$2Fe \rightarrow 2Fe^{+2} + 4e$

阴极反应：$O_2 + 2H_2O + 4e \rightarrow 4OH^-$

总 反 应：$2Fe + 2H_2O + O_2 \rightarrow 2Fe(OH)_2\downarrow$

在腐蚀时，铁生成氢氧化铁从溶液中沉淀出来。因这种亚铁化合物在含氧的水中是不稳定的，它将进一步氧生成氢氧化铁。

3、管束内外壁腐蚀及结垢情况

在炼油装置生产操作中，常遇见的问题是冷换设备的腐蚀与结垢，特别是冷换设备系统中冷却器管束，因管程多数走循环水，当水与温度较高的介质换热时，极易使管子内壁腐蚀与结垢形成垢层。因为水垢的导热系数为2.3W／m·k ，金属的导热系数为50.01～60.47W／m·k 。相差20倍以上。一旦有水垢形成水冷器换热效率下降很大，增加了能源的消耗，见图1。而壳层多数走轻质（油气）油品，由于管束外壁腐蚀，当腐蚀的同时产生大量的锈垢增加了热阻见图2。使管束的使用寿命降低和换热效率下降。一般新碳钢冷却器管束没有采取防腐措施，使用不到一年即发生管子腐蚀穿孔见图3。通过金相检查一般在这些低温部位为正常的铁素体和珠光体组织，说明这些腐蚀是在金属表面进行的。采用7910涂料防腐后使用一周期后的情况见图4～图5。

如果说碳钢管束投用2～3年便报废更新，增加了生产成本，如常减压装置的冷却器的腐蚀，工艺条件见表1：

表1　　工艺条件

名称	管程			壳程		
	入口与出口温度℃	入口压力Mpa	操作介质	入口与出口温度℃	入口压力Mpa	操作介质
二套初顶后冷器	28-38	0.6	循环水	60-40	0.15	油 油汽
一套初顶冷凝器	20-33	0.25	循环水	80-60	0.06	初顶油汽
二套常顶后冷器	28-38	0.6	循环水	60-40	0.14	油 油汽



图1
一套常减压减四线冷却器
管束内结水垢情况



图2
一套常减压常顶冷却器
管束外壁产生锈垢情况

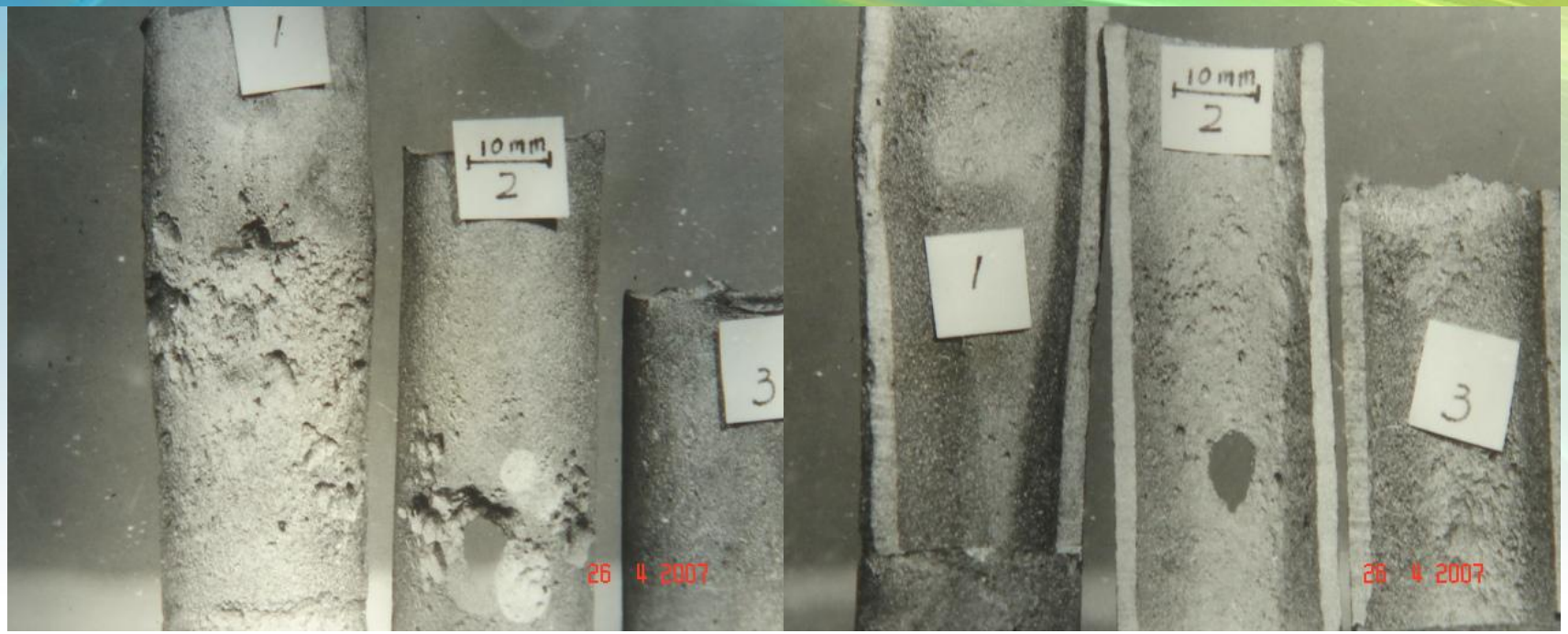


图3

减顶油气冷却器管束腐蚀情况



图4
初顶冷凝器E-155AB管束外壁腐蚀情况



图5
初顶冷凝器E-155AB管束管板腐蚀情况

4 采用钛纳米聚合物涂料管束的依据

我国急需开发换热器的涂层应为常温固化、耐热、导热效率高的防腐涂层，钛纳米聚合物涂料就是我国急需的换热器理想的防腐涂料。目前使用的环氧氨基涂料等需在120～200℃高温固化，限制了适用范围。开发可常温固化，而且施工方便的涂料，是至今尚未完全解决的问题。**其关键是要在涂料的防腐性能、传热性能和可施工性三者之间求得最佳平衡点。**而柔性搪瓷涂料却在这三者之间有这较好的平衡点。

为什么想在水冷器与冷凝器上使用，就是因为有了采用钛纳米涂料解决了硫磺装置酸性水罐内壁腐蚀问题的成功经验。

大庆炼油厂硫磺装置酸性水罐内壁原来采用环氧磁漆防腐性不好，3个月涂层失去作用，其中1座2000m^{3}使用2年罐体应力腐蚀开裂近300多道裂纹，无法使用报废。为了找到有效的防腐涂料，在现场几种挂片试验180天【8】进行涂料筛选，涂料挂片为呋喃改性涂料、烯烃涂料、WHJ防腐涂料、纽科聚脲涂层、柔性搪瓷涂料。其中除柔性搪瓷涂料外，其它涂料挂片都出现问题，不能采用，而柔性搪瓷涂料挂片没有任何变化。所以酸性水罐采用钛纳米涂层，解决了目前我国石化行业酸性水罐内壁腐蚀这一难题。

就是这一难题的解决，认识到了柔性搪瓷涂料有着很好的防腐耐蚀性能。同时做为石化企业对于换热设备的腐蚀问题时刻都在关注，因为换热设备的管束腐蚀给企业每年都造成较大的资金的投入并且管束的结垢、结绣对换热效率有很大的影响。就目前而言没有较好的方法来解决这一问题。这样就联想到能否把钛纳米涂料使用到换热器管束防腐上。在2004年初提出这一课题，进行了实验室试验。

试验采用的介质为一套常减压初顶汽油，试验设备为大连自控设备厂反应釜，材质为钛合金，型号为GCF。采用钛纳米聚合物涂料挂片进行了试验，试验条件和结果见表4：

表4　　试验情况

序号	温度（℃）	压力（Mpa）	时间(h)	介质	变化情况
1	100	0.1-0.15	144	常减压初顶汽油	表面没有变化，继续试验。
2	150	1	144	常减压初顶汽油	表面没有变化，继续试验。
3	250	3.2	144	常减压初顶汽油	表面颜色稍有变化，但在10%盐酸浸泡，没有发现金属腐蚀。

从表中可以看出该防腐涂层适合在常减压初顶汽油冷却器上使用。采用钛纳米聚合物涂料作为油汽冷却管束的防腐涂层是可行的。

柔性搪瓷涂料就是将钛超细化达到纳米级，使其表面活性大大提高。同时将有机物双键打开，形成游离键，两者复合到一起产生化学吸附和化学键合，生成钛纳米聚合物，进而生产出钛纳米聚合物涂料【9】。该涂料涂层有如下特点：

① 抗渗透性强；② 抗腐蚀性高；③抗垢性好；④导热性好；⑤耐温性好；⑥耐磨性能好；⑦ 抗空蚀性能好；⑧ 耐水性好；⑨优异的抗焊缝腐蚀。

5 工业试验部位与使用效果

5.1试验部位

2004年7月，在充分对柔性搪瓷涂料考察与试验的基础上，采用该材料对适合使用柔性搪瓷涂层的9台油冷气管束进行了防腐试验，试验部位见表5。

表5 防腐部位及面积及情况

名称	工艺号	型号	防腐部位	台数	防腐面积 m^2
一套初顶冷凝器	E-155/AB	FB1100-350-16-6Ⅱ	管束内外壁	2	350×4
一套常三线冷却器	E135B	AES600-1.6-90-6/25-2Ⅱ	管束内壁	1	90
二套常顶后冷器	N—2	FLB700-105-16-6	管束内外壁	1	105×2
二套初顶后冷器	N-1	FLB1200-380-16-6	管束内外壁	1	380×2
一重催脱丙烷塔顶冷凝器	E1203 / AB	FLB1000-265-25-4	管束内外壁	2	265×4
二重催脱乙烷塔顶冷凝器	E-806	BJS1300-1.6/4.0-438-6/25-6	管束内外壁	1	438×2
二重催分馏塔顶后冷器	E-209 / 3	BJS1300-1.6-445-6/25-6	管束内外壁	1	445×2
合计				9	5386

5.2使用效果

从2004年7月结合装置检修，先后在不同装置不同部位安装了9台管束，防腐部位见表5。2007年7月与2008年8月装置检修，先后对安装在一套常减压、重油一催化、重油二催化柔性搪瓷管束进行抽管检查。具体情况见图6～11。其中一套常减压的2台初顶冷凝器，在检修时只抽出一台。另一台没有抽出。使用结果见表6：

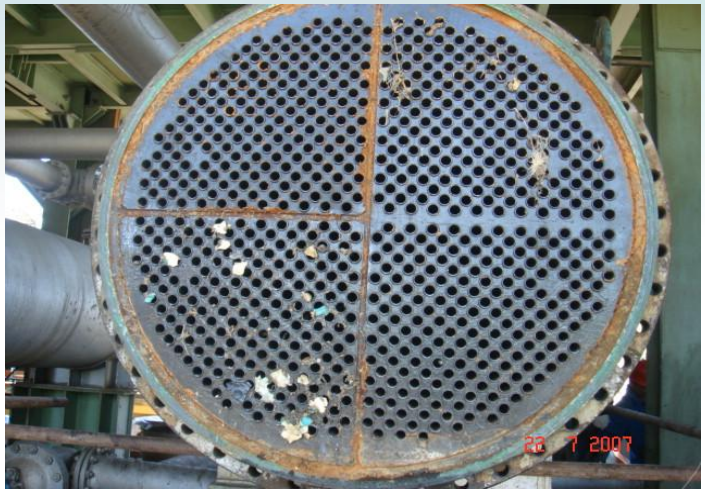


图6

一套常减压初顶冷凝器设备打开检查行清扫）管板使用情况



图7

一套常减压初顶冷凝器设备打开检查管束（没有进行清扫）外壁使用情况



图8

重油一催化塔顶脱丙烷冷凝器管板（没有进行清扫）使用情况



图9

重油一催化塔顶脱丙烷冷凝器管束外壁（没有进行清扫）使用情况



图10

重油二催化丙烯塔顶后冷器从图中可以看出管内没有结水垢，图中的白点可以看出管内没有结水垢，图中的白点是管对面口透的光，可以看出没有水垢表面光滑。



图11

丙烯塔顶后冷器管束没有清洗的表面状态，从图中可以看出管束外壁没有结任何锈垢。



图12

新涂装完的管束



图13

一套常减压初顶冷凝器设备打开检查管（没有进行清扫）外壁使用情况

表6　　钛纳米管束与其它管束使用比较

使用部位	原管束	柔性搪瓷管束
一套常减压初顶冷凝器E-155/AB	该管束采用7910涂料进行内外壁防腐，使用3年多情况如下： 管束外壁7910防腐涂层已经没有，有相当一部分腐蚀穿孔，没有腐蚀坑的年平均减薄为0.7毫米，管子内壁防腐层破损，存在不均匀腐蚀坑与污垢层。	通过4年的使用，管束内外壁防腐涂层没有变化，完好如初。管束内外壁没有水垢及锈垢存在，与新投入使用时一样。 该部位有2台相同型号的冷凝器，在检修当抽出一台管束时。经检查管束内外壁没有任何锈垢附着物。所以另一台免检修。
重油一催化塔顶脱丙烷冷凝器E1203／AB	该管束内外壁没有进行防腐，使用近5年便报废。使用过程中，管束内外壁容易结垢，增加热阻，降低了换热效率，影响生产。	通过4年的使用，管束内外壁防腐涂层没有变化平整、光滑。内外壁没有水垢及锈垢存在。
分馏塔顶后冷器（E-209／3）	该管束内外壁没有进行防腐，使用近3年便报废。使用过程中，管束内外壁容易结垢，增加热阻，降低了换热效率，影响生产。	通过4年的使用，管束内外壁防腐涂层没有变化、平整、光滑。内外壁没有水垢及锈垢存在。

6 经济效益分析

通常碳钢水冷却器在使用过程中因冷却水中的碳酸盐、泥沙等（管内没有采取防腐措施），在内壁易形成污垢层。对管内采用7910涂料防腐措施的，防腐涂层相对导热率大。尽管先期涂层表面比较光滑，但后期还是有一定的污垢存在。管束外壁因受油汽中有害介质的腐蚀，产生锈蚀物依附在管壁上，形成较厚的铁锈层以及油垢层，因此使传热恶化，冷却器的冷却效果下降。

通过对9台柔性搪瓷涂料管束的使用，收到了满意的效果，满足了工艺的需要。如一套的E155 / AB初顶冷凝器原先7910涂料防腐与柔性搪瓷涂料管束使用对比情况见表7：

表7 E155/AB对比

冷凝器	介质入口温度（℃）	7910涂层管束出口温度（℃）	柔性搪瓷管束出口温度（℃）
管层（水）	28	50	40
壳层（油）	90	60	50

从表中可以看出油相、水相钛纳米管束冷却的效果是好的。

6.1传热系数K值对比【11】【12】

根据传热系数公式：

$$K = 1 / (1/h_1 + b/\lambda + 1/h_2 + b_1/\lambda_1 + b_2/\lambda_2) \quad \cdots\cdots \quad ① \quad :$$

表8　　K计算表

	参数	碳钢管束	7910涂层管束	柔性搪瓷管束	备注
管内	给热系数（水） h_1 /（w·m^{-2}·k^{-1}） 垢层（涂料）厚度 b_1/m 垢层（涂料）导热系数 λ_1 /（w·m^{-1}·k^{-1}）	1162.8 0.001 2.3	1162.8 0.0003 1	1162.8 0.0002 2.9	
管壁	厚度 b/m 导热系数 λ /（w·m^{-1}·k^{-1}）	0.0025 52.3	0.0025 52.3	0.0025 52.3	
管外	给热系数 h_2 /（w·m^{-2}·k^{-1}） 锈层导热系数 λ_2 /（w·m^{-1}·k^{-1}） 垢层厚度 b_2/m	388.85 0.58 0.004	388.85 0.58 0.002	388.85 2.9 0.0002	7910涂料管束管外防腐效果不好
	传热系数 K /（w·m^{-2}·k^{-1}）	92.48	138.31	276.442	

由K值的对比计算结果看出，采用柔性搪瓷管束比管束不防腐综合传热系数提高 66.54%，比7910管束传热系数提高49.97%。

6.2节能计算

柔性搪瓷管束与不防腐管束相比传热系数提高△K= 183.962 w/m^2·k，比7910涂层管束传热系数提高△K=138.132 w/m^2·k。

根据上表的数据,换热面积按350m^2计算,根据：

Q = △K×A×△T×t ..... ②

$Q_{柔管束与不防腐管束}$ = △K×A×△T×t = 183.962×350×10×365×24=5640.27MW/年

$Q_{柔管束与7910管束}$ = △K×A×△T×t = 138.132 ×350×10×365×24=4235.13 MW/年

式中：Q为设备运行1年多收热量，W／年；

△K为传热系数差，w/(m^2·k)；

A为管束传热面积，m^2；

△T为油相**柔性搪瓷**管束与不防腐管束出口温度差，℃；

t 为运行周期，按365天计。

将上列数据代入②中得：

每年该冷却器管束采用**柔性搪瓷**管束比不防腐管束节约能量5640.27MW/年，可以节约（热值按20元／MW）11.3万元。与7910管束节相比可节约能量4235.13 MW/年,约合8.5万元。

6.3使用寿命及造价

采用**柔性搪瓷**管束按每台可以提高使用寿命2～3倍计，每台水冷器没有防腐管束按使用寿命3年计，如一台Φ1100mm的碳钢冷却器管束造价30万元，按提高使用2倍计。钛纳米管束防腐造价为12.6万元，可以节约47.4万元，每年可以节约5万元(钛纳米管束按使用9年计)。另外加上每年节约的能量11.3万元，每年可以节约16.3万元。

该台换热面积为350m^2，按每年节约16.3万元计，每年单位面积可以获经济效益465.7元/m^2·a。

所以说，到目前为止大庆炼油厂从2004年7月到2010年8月共使用**柔性搪瓷**管束50台，合计18766m2。按11373m2（管束单面积）×465.7元/m2·a＝529.6万元/a。

如使用寿命按9年计,这样50台柔性搪瓷管束可以获的经济效益4757.4万元。

7 结 论

柔性搪瓷管束在大庆炼油厂生产装置的油汽冷却器上应用，经过4年多的使用取得了良好的效果和明显的经济效益。通过使用钛纳米管束有以下几点特点：

7.1柔性搪瓷管束耐蚀性好，管内外表面光洁度高,相对提高了近管壁流层速度，从而减少了管内外垢层的沉积，抗锈垢性能好。使用4年多管内外无腐蚀，目前仍在继续使用。

7.2 导热性好，它具有吸热和导热双重功能，其导热系数位于金属范围。从传热系数对比和节能计算看出，柔性搪瓷管束比不防腐的管束、环氧氨基涂层管束传热效果好，热效率高，是一种节能的换热管束。

7.3柔性搪瓷管束可以做到三年不检修，维护检修方便，减轻了检修工人的劳动强度及检修费用。

7.4 由于纳米钛的高活性和高扩散性，可实现涂层无漏涂针孔，这是其它任何涂料所不具备的。

7.5 解决了环氧胺基涂料防腐管束外壁不耐油汽腐蚀的问题。

7.6 应用柔性搪瓷管束仅大庆炼油厂可以获得上千万元的经济效益。

7.7柔性搪瓷管束的防腐涂层的施工为常温固化，解决了我国管束防腐涂层需高温固化的施工工艺，降低了施工成本。

7.8柔性搪瓷管束体现了涂料的防腐性能、传热性能和可施工性三者之间的最佳平衡点。

综上所述，柔性搪瓷聚合物防腐涂层解决了石油化工的油汽对碳钢管束的腐蚀，延长了设备的使用寿命。同时又是一种节能的换热设备。该项技术已达到国内领先水平。

参考文献

1、王巍，炼油厂冷却器的腐蚀与对策「J」，《石油化工设备技术》2000年第6期，P25；

2、王巍、张喜华、肖力学，5454铝镁合金管束在冷换设备中的应用「J」，《石油化工设备》1990年第6期，P44；

3、王巍，硝酸酸洗在我厂冷却器上的应用「J」，《全面腐蚀控制》1991年第1期，P34；

4、王巍，NI-P化学镀层在糠醛换热器上的应用「J」，《石油化工腐蚀与防护》1997年第1期，P35；

5、谷其发、李戈文编著。炼油厂设备腐蚀与防护图解「M」，北京：中国石化出版社，2000年，P20；

6、中国腐蚀与防护学会主编《缓蚀剂》「M」，化学工业出版社，1987年2月P63。

7、周本省编著，工业冷却水系统中金属的腐蚀与防护「M」，北京：化学工业出版社，1993年，P28；

8、王巍，浅谈炼油厂硫磺回收装置酸性水罐的腐蚀与防护「J」，《石油化工设备技术》2005年第1期，P35；

9、薛俊峰编著《材料耐蚀性和适用性手册－钛纳米聚合物制备和应用》「M」知识产权出版社，2001年6月，P429。

10、石伟海、方华、张梅，钛纳米聚合物涂料在NaCl溶液中的电化学阻抗谱「J」，《涂料工业》2007年第5期P69；

11、富嘉文“换热器”「M」，北京，石油工业出版社，1979年8月，P23；

12、王巍，盐酸酸洗在冷却器上的应用「J」，《化学清洗》1999年第6期，P25。

感谢您的关注与支持