蒸发釜罐体内壁腐蚀原因及防护措施

王　巍
（1.大庆石化公司 黑龙江大庆 163711）

摘　要：蒸压釜是建材工业制品生产中的主要设备。如建筑用的加气混凝土砌块就是在蒸压釜内，通以饱和水蒸汽，在加温加压下蒸养固化而成的。蒸压釜运行过程中受多种应力和冷凝介质的交互作用，造成金属表面腐蚀与应力防腐开裂。本文通过对蒸压釜的腐蚀原因和机理的分析。重点介绍了采用表面防腐涂层的方法。对钛纳米高分子合金涂料防腐层做了重点的介绍。

主题词：蒸压釜　腐蚀　原因分析　涂层筛选　依据



图 1
蒸压釜图外观



图 2
蒸压釜内部

1、蒸压釜使用状况

据资料介绍，目前建材行业使用的蒸发釜易发生腐蚀，使用近 10 年左右报废，远低于设计寿命。有的腐蚀严重的 4~5 年便报废了。在这期间每年进行检修，对腐蚀严重的部位进行修补，增加了生产成本。

蒸压釜是一种体积大重量重的大型压力容器，见图 1、图 2。主要是对加气块、管桩、粉煤灰砂砖、新型轻质墙体材料进行高温高压蒸养，使之获得良好的强度以及性能。

蒸压釜在使用的过程中，一旦维护保养不到位往往很容易出现腐蚀问题。制砖生产线中蒸压釜的腐蚀现象已经成为影响安全运行的重要因素，腐蚀主要是材料和周围的环境发生作用恶化。

2、腐蚀原因分析

2.1 腐蚀部位

一般出现在釜的底部、轨道支座焊接点的周围，从蒸养小车上掉下来的加气砖设备坯料粘在釜体，形成垢下的腐蚀形成孔洞。另一种较严重的则是通过釜底内表面焊接的拉力和内应力加上化学溶液的共同作用形成的应力腐蚀，这种腐蚀是最危险的。不同部位产生的下裂纹会发展连接在一起，导致釜内出现大裂纹，这种现象是因为釜顶和釜底表面温差较大引起的，应及时处理好釜内冷凝水及时进行排出。

2.2 腐蚀原因

由于制砖材料为皂化残渣、电石渣和粉煤灰等工业残渣，化学成分比较复杂，蒸馏后的饱和蒸汽冷凝水（含少量氢氟酸、磷酸等酸性物质）腐蚀性非常强，蒸发釜内使用温度近200℃，压力为1.5MPa左右。蒸压釜在这样的条件下工作，对碳钢金属表面腐蚀比较厉害。使用过程中通过机械交变应力和腐蚀性介质的共同作用形成应力腐蚀。这种腐蚀的主要原因是由于蒸压釜运行中，釜壁内的温度如果出现差异或者较大的波动很容易发生大规模的裂纹腐蚀。根据目前的使用状况看，严重制约设备的使用寿命。蒸压釜釜内腐蚀主要有以下三方面的表现：

应力腐蚀开裂：应力腐蚀开裂主要出现在蒸压釜釜体的底部，也出现在轨道支座焊接点的周围，这种腐蚀通过在蒸压釜釜底内表面上焊缝的拉力和内应力与冷凝水中的金属氢氧化物溶液的共同作用而形成。这种腐蚀是最危险的一种，因为从不同部位产生的许多小裂纹会很快地发展并连接在一起，形成导致蒸压釜内的大裂纹。这种腐蚀的主要原因是由于蒸压釜内的冷凝水不能很好及时排除，导致蒸压釜釜顶和釜底内表面的温差所引起。

表面腐蚀：表面腐蚀存在在蒸压釜的底部冷凝水区域内，它是通过在冷凝水中的腐蚀性电解液和高温下溶解数量增加了的氧而产生的，在浓缩的腐蚀性电解液里，这种损坏显著提

高。这种腐蚀的主要原因是从蒸养小车上掉下来的加气混凝土坯料或砖料粘着在蒸压釜釜体，形成垢下腐蚀，逐步形成单独分布的腐蚀孔洞，表面腐蚀也可能有裂纹生存。

疲劳裂纹腐蚀：疲劳裂纹腐蚀的出现范围同应力裂纹腐蚀相同，不同的仅是以穿过金属晶粒的形成发展的，它通过机械交变应力和腐蚀性介质的共同作用而形成腐蚀。这种腐蚀的主要原因是由于蒸压釜一直处在周期性运行过程中，蒸压釜釜壁温度若是波动或有差异，以及冷凝水的位置有波动，很容易发生晶间的应力裂纹腐蚀和穿晶疲劳裂纹腐蚀。

2.3 原因分析[1]

反应釜内特别是底部的环境要比一般的大气腐蚀、水中腐蚀及蒸汽腐蚀要复杂。就其腐蚀产生的特点主要是高温、高湿态下发生的电化学腐蚀。加气混凝土砌块在湿热蒸养时，蒸汽进入蒸压釜内，砌块吸收热量。蒸汽在砌块表面凝结成水，一部分水渗入砌块的孔隙中并溶解 $Ca(OH)_2$，成为 OH^-与 $Ca(OH)_2$ 之间水热合成反应的介质。大部分水分则会经砌块表面落入蒸压釜底，经砌块表面凝结而落入釜底的凝结水必然带走部分溶解的 $Ca(OH)_2$。经对凝结水中 $Ca(OH)_2$ 检测，其平均含量折合 CaO 约 0.2g/L，凝结水中还夹带有少量溶解度较低的硅酸盐水化矿物等。在高温高压下，由于蒸压釜内冷凝水含有已溶解的 $Ca(OH)_2$ 和其他物质，使与呈碱性的冷凝水接触的釜内产生较强烈的电化学的碱腐蚀，腐蚀机理为：

在阳极： ① $Fe + 2OH^- \rightarrow Fe(OH)_2 + 2e$

② $Fe(OH)_2 + OH^- \rightarrow HFeO_2 + H_2O$

③ $HFeO_2 + H_2O \rightarrow Fe(OH)_2 + OH^-$

由于反应过程中有易溶解的 $HFeO_2$ 中间产物形成，而加速了阳极过程，又由于冷凝水中有溶解氧存在，铁离子继续氧化，

④ $4\,Fe(OH)_2 + O_2 + 2\,H_2O \rightarrow 4\,Fe(OH)_3\downarrow$

因此，在阳极附近氧化成的二价铁离子，进一步氧化成高价铁离子，当高价铁离子在碱性溶液里析出时，降低了水中铁离子的浓度，从而使钢铁溶解的更快。

在阴极： $2\,H_2O + 2e \rightarrow OH^- + H_2\uparrow$

由于蒸压釜安装处于水平位置，排放冷凝水在操作中采取间歇排放法，釜体内的冷凝水在沉积时间内不能循环，并在釜内呈气—液相状态，使得釜内壁的液膜浓缩，$Ca(OH)_2$ 达到能导致腐蚀的浓度，发生了碱腐蚀及碱的应力腐蚀开裂（碱脆）。因此，使得钢铁表面的氧化膜失去保护作用，金属表面长期处于处于活化状态，易发生碱性腐蚀和碱脆【2】

3、防护措施

在使用过程中要严格注意避免蒸压釜釜内发生腐蚀，以保证蒸压釜的使用寿命。

3.1 增加腐蚀裕度

目前我国在蒸压釜的设计上，预留的腐蚀裕度厚度一般为 4mm，这种方法直接增加了钢材消耗 4mm 厚的腐蚀裕度。对于一条内径 2.85m,长 39m 的反应釜来讲，大约需耗钢材 11.5t。且由于钢板厚度的增加，增加了设备制造的工艺难度和设备运输安装的工作量，实践证明这种方法是无效的，如果在设计时就考虑采用复合涂层，不仅使蒸压反应釜的使用寿命得以延长，而且可以去掉腐蚀裕度。

3.2 原采用防护措施

前期采用**有机硅改性呋喃树脂、呋喃树脂、改性酚醛树脂等**防腐胶涂层等十多种组合式封孔剂的试块进行了现场试验。尽管取出时间不相同，但时间最长也只是经过 50 天左右，封孔剂均出现不同程度的龟裂和脱落现象，效果不好。

3.3 拟采用的防护方法

根据以上的介质对金属的腐蚀和采用目前我国常规的特种防腐效果效果不好的这一事实，采用高性能的“高分子合金涂层材料”【3】。该涂料的特点如下：

(1) 物理化学性能指标：高分子合金涂层在耐高温高压、涂层硬度、耐磨蚀性、附着力、抗冲击等机械性能和耐化学腐蚀性方面特别优秀。广泛应用于工业界耐酸碱盐及较高温度下使用，其特点为：① 抗渗透性强；② 抗腐蚀性高；③抗垢性好；④耐温性好⑤耐水性好。

其性能指标见表 1、表 2：

表 1　高分子合金涂料的性能指标

序号	项目		性能指标	试验方法
1	粘度（涂-4 粘度计，25℃±1℃(s)		≥63	GB/T1723-1993
2	干燥时间（20℃±1℃）	表干（h）	≤6	GB/T1728-1979（1989）
		实干（h）	≤24	GB/T1728-1979（1989）
3	固体含量%		≥70	GB/T1725-1979（1989）
4	附着力　　级		1	GB/T1720-1979（1989）
5	摆杆硬度		≥0.73	GB/T1730-1993
6	柔韧性　　mm		1	GB/T1731-1993
7	耐冲击（cm）		50	GB/T1732-1993

表 2　高分子合金涂料防腐层的性能指标

序号	项　　目		性能指标	试验方法
1	外观		表面应平整、光滑、无气泡、无不反光条纹、无划痕等	目测
2	硬度（7H 铅笔）		表面无划痕	GB/T6739-1996
3	耐化学稳定性 （干膜厚度 200μm） （90d）	10%NaOH 10%H_2SO_4 3%NaCl	涂层完整、无起泡、无脱落	GB/T1763-1979（1989）
4	耐水性（含油污水 100℃） （干膜厚度 200μm）1000h		涂层完整、无起泡、无脱落	GB/T1733-1993（乙法）
5	耐盐雾性 1000h 干膜厚度 200μm		通过	GB/T1771-1991
6	耐热高压热蒸汽性		200℃,48h 不起泡,不脱落	
7	耐酸碱范围		不受 PH 值限制、耐 80℃土酸（混合酸）	

(2)材料的特性及应用

①特性：聚合物本身具有醚酮基和羟基，因此可用环氧树脂改性做基体成膜物，用甲醚化氨基树脂做固化剂(如 N303 或 A717、A747),制备热固性特种防腐涂料,耐各种酸、碱、盐等化学品及溶剂，可长期在 260℃苛刻腐蚀工况环境下服役。

②应用 :耐高温高压及热蒸汽渗透、耐土酸(油田地下一种混合酸介质 ,不沾污,高耐磨、

抗冲刷，耐各种化学介质腐蚀，专用于油气田井管涂层特种防腐蚀保护；也可用于强腐蚀工况环境的工件与设备保护。

⑶在耐腐蚀及耐温使用效果好:该材料在石油化工上应用解决了①酸性水罐的应力腐蚀问题【4】；②成功解决了换热器管束的腐蚀【5】；③解决了压力容器轻烃罐的腐蚀问题【6】；④解决了加热炉省煤器热管的烟气腐蚀【7】及引风机⑤的腐蚀【8】。⑥解决了油田的油井管的腐蚀问题。所以说，该材料在解决我国工业界的设备腐蚀问题涉及面比较广效果好。

参考文献

[1] 张志军 ,曹露春 ,蒸压反应釜防腐蚀研究 ,腐蚀与防护技术[J] ,第 19 卷第 6 期 ,2007 年 11 月 ,439-441.
[2] 金清波，马宏乡，陈朝纲，蒸压釜防腐技术的研究[J]，加气混凝土工业，1992，(3)，9.
[3] 张弛，李盾，钛纳米高分子合金涂层材料的开发及在油田防腐蚀领域应用研究[J]，-----
[4]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,2005,01:59-61+7.
[5]王巍. 节能防腐钛纳米聚合物涂料的应用与涂装[J]. 电镀与涂饰,2009,11:54-58.
[6]王巍. 钛纳米聚合物涂料在炼油厂轻烃储罐上的应用[J]. 腐蚀与防护,2006,02:82-83+76.
[7]王巍。炼油厂重整装置加热炉空气预热器热管的腐蚀与防护，石油化工设备维护检修技术：2011 版 / 《石油化工设备维护检修技术》编委会， - 北京：中国石化出版社。
[8]王巍. 钛纳米聚合物涂料在引风机壳体内壁防腐蚀中的应用[J]. 材料保护,2006,10:71-73+5.。