换热器管束防腐蚀技术进展

王巍

（大庆石化公司，黑龙江大庆 163711）

内容提要：我国换热设备在使用过程中存在较大的腐蚀，多年以来科技人员一直在研究解决换热器的腐蚀问题。通过描述近几十年来对换热器管束所采用的不同的防腐蚀技术及效果进行的对比，找出了存在的问题。通过对钛纳米高分子合金涂料在换热器管束上的试验及扩大应用，获得了较大的效果，特别是解决了换热器管束采用原有的防腐涂层不耐油气腐蚀的问题，可以获得较大的经济效益。为解决换热器腐蚀问题提供了一个很好的借鉴。

关 键 词：换热器腐蚀、早期防护方法、效果分析、钛纳米防腐涂层、效果

Review of the anti-corrosion on the pipe bundle of heat exchanger

Wei Wang

(Daqing petrochemical Company, Daqing, Heilongjiang, 163711）

abstract: The serious corrosion problem in the heat exchanger always gives researchers and engineers troubles. In this paper, first, we review different anti- corrosion technologies for the recent few decades. The results of these technologies are compared and problems are found in the comparison. The problems can be solved by applying the ti-nano material. Specifically, this material has a good feature on oil and gas endurance. The ti-nano material is a cost efficient choice to solve the anti-corrosion problem on heat exchanger.

Keywords: corrosion on heat exchanger, early pervation method, effect analysis, ti-nano coating

1、国内换热器使用现状

据不完全统计，现代大型生产装置，特别是石油炼制、化工、化肥、化纤等成套生产工程中，各类换热器时刻在履行热能转换和传递的功能。据统计，换热器占整个设备投资的20-40%。如全国炼油厂就有122家，原油加工量为6.98亿吨/年。按年处理原油为650万吨/年的炼油厂可以采用高分子材料防腐的换热器管束为200台,这样仅炼油厂就有20000台以上的需求。石油炼制、化工、化肥等每年因腐蚀结垢报废的换热器多达上万台，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。规模约为40万吨乙烯厂、600万吨炼油厂、30万吨化肥厂停产一日损失高达数十万到数百万元。对于壳程温度低于100℃的水冷器,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。壳程温度200℃的换热器运行2-4个月，积垢就达1㎜以上，使传热效率大大降低。

换热设备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[1]。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。对于石油化工企业每年花在因腐蚀更换冷换设备管束的资金占整个大修更新的比例还是比较大的。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。

到目前为止，石油化工、煤化工、化工等企业的碳钢水冷器、冷凝器及部分换热管束的腐蚀还没有很好的解决。每年因腐蚀提前报废很多，更换这些管束需要大量的资金。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。如果这个问题能解决将为石油化工解决了一个大难题，市场的潜力是很大的。

2、换热器的早期防腐蚀涂料

工业的高度发展，能源问题的困扰，使人们对换热器倍加重视，从设计到应用，从改进到保养，许多技术专家都致力于降低成本及提高使用寿命的竞争。其中最令人关注的是换热器的防腐蚀问题，因为换热器不仅有介质腐蚀，还有热腐蚀，甚至污垢腐蚀，如此复杂的腐蚀环境和条件，是许多其它设备难以遇到的。所以，换热器的腐蚀十分严重，其防腐蚀也十分敏感，在某种意义上讲，换热器防腐技术高低往往是一个国家防腐科技水平的重要标志之一。

2.1 换热器的早期防腐蚀涂料

20 世纪 60 年代，现代化大型工业装置增多，换热器的重要性倍增。这时的换热器包括水冷器、冷凝器、冷却器、过冷器、油冷器、外冷器、急冷器、介质预热器、冷冻蒸发器和空分冷却器，形成庞大的家族，因而防腐蚀要求也不相同。

换热器经受介质腐蚀，以及热腐蚀和污垢腐蚀。早期采用酚醛防腐蚀涂料。六十年代推出“酚醛－环氧－有机硅三元树脂混配体系”，使用超细云母，特别适合水冷器和其他换热器的防腐蚀和阻垢。70 年代以环氧及其改性树脂涂料居主体。80 年代出现了“7910 涂料”、“CH784”、5454Ai-Mg 合金管束[2]。90 年代以“漆酚涂料”为代表防腐涂料还有“Ni-P 电化学涂层”[3]，这些管束防腐的方法出现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。总之，我国在水冷器的防腐蚀阻垢方面，进行了大量研究工作，改进之途径颇多，效果各有侧重，大部分是针对耐水、耐沸水和蒸汽渗透的。这些方法在解决水冷器管束的水侧腐蚀有较好的效果。但是在解决管束工业介质侧的腐蚀问题还没有很好的解决，存在较大的问题。另外，在解决管束的结垢问题没有明显的效果。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。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换热管束的换热效率。

2.2 近期换热器管束防腐措施使用情况

2.2.1 涂敷耐蚀涂料

涂敷耐蚀涂料不仅可以使换热面具有抗冲刷、抗渗透、耐温变等性能，而且还有隔离金属表面与介质接触和阻垢的作用，在一定程度上可以提高换热器性能和寿命。用这种方法存在两个问题，一是涂料性能问题。目前涂料普遍耐温性能较差，每次检修用高压蒸气吹扫时，涂层容易剥落破坏，所以一般只用于水冷器的防腐。尽管在换热器涂敷耐蚀涂料方面已不断取得一些成就，但是仍需要不断完善和提高。低成本、无污染、高性能是涂料开发前进的目标;另外一定要注重换热器结构形状的合理设计。因为换热器合理的结构对简化涂料涂装工艺、提高涂层质量能起到关键的作用。

2.2.2 电化学保护

碳钢换热器造价低、耐蚀性差，一般大型换热器采用外加电流阴极保护，小型换热器多用牺牲阳极的阴极保护[4]，可减缓换热器的腐蚀。

电化学保护方法有阴极保护方法和阳极保护方法两种。阴极保护是将金属的电位向负调节，使金属进入 E-pH 图的不腐蚀区，从而降低或抑制阳极的腐蚀，可通过外加电流和牺牲阳极两条途径来实现。阳极保护指采用外电源将保护的具有钝性的金属电位向正方向移动(即进行阳极极化)，使其电位进入 E－pH 图的钝化区，从而抑制金属腐蚀。阴极保护电流分布均匀与否是保护质量好坏的关键，必须是被保护件各处都达到完全保护电位，因此阳极的布局方式以及外加电流大小是阴极保护的关键。此外，采用阴极保护方法应注意以下两点：①在酸性介质中的放氢腐蚀环境下，使用阴极保护耗电多，且容易引起氢脆;② 牺牲阳极的阴极保护作用仅限于换热器管子入口处的有限长度内，管内深处目前还难以实现阴极保护。目前，一般小型海水换热器多采用牺牲阳极的阴极保护，大型换热器多采用外加电流阴极保护。

2.2.3 Ni-P 化学镀

对换热器进行整体化学镀，形成镍磷镀层，为阴极性镀层，可起到机械隔离腐蚀介质作用。由于在防腐施工过程中防腐镀层一般要求厚度在 60μ m以上，实际镀后的管束很难达到这样的厚度。所以出现 Ni-P 镀管束的产品使用寿命很短的现象。

2.2.4 渗铝

将铝元素渗入工作表面层，包括粉末法、气相法和料浆法，可提高钢铁、非铁金属及合金的抗高温氧化和燃气腐蚀能力，对大气、H_2S、CO_2、海水介质具有良好耐蚀性。以渗铝为基础的铝铬共渗、铝硅共渗、铝铬硅共渗均有广泛应用。该技术在换热器应用上，由于管束与管板连接处的保护问题至今仍没有很好解决，影响了渗铝碳钢换热器的使用寿命。实践生产中还发现，在有些情况下，由于外界因素的作用，会出现铝的电位比钢铁电位高(即电位反转)的情况，形成大阴极小阳极，反而加速了换热器的腐蚀，甚至引起换热面穿孔失效。

2.2.5 渗锌涂层

渗锌涂层是最经济最普遍的防腐蚀方法之一。渗锌法温度较低，约 400～500℃，换热器不容易变形，渗层均匀，不易剥落，作为阳级保护层，渗锌层有更好的保护效果，可大幅度提高使用寿命。

但是，渗锌与渗铝的共同缺点是工艺温度太高，渗时较长。而换热器管、板厚度一般都很薄，容易造成软化变形，影响换热器性能。所以，防止换热器高温变形、缩短渗时、提高生产效率和渗层质量是渗锌法应努力的目标。该种方法目前在国内还没有真正使用起来。

3、换热器多功能涂料的崛起

到目前为止，国内外对换热器表面防腐处理的技术主要有：①涂敷耐蚀涂料 l② 电化学保护;③ 添加缓蚀剂;④渗、镀耐蚀层;⑤综合技术方法等 5 种方法。

目前换热器防腐的主要手段多为防腐涂料的研发方向，有机涂层是换热器防腐蚀的主要手段之一，其研发方向将围绕着高性能、低成本、节能环保、高效能等方面而创新，可选择几个研发方向：水性环保型换热器防腐涂料、功能性材料在换热器防腐涂料中应用、高效涂装换热器防腐涂料、高性能常温固化节能型换热器防腐涂料等。

3.1 节能防腐换热器管束防腐涂层的研发[5]

开发换热器常温固化、耐热、导热效率高的防腐涂层是发展方向，钛纳米聚合物涂料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、漆酚等涂料均需在 120℃或以上固化，并需多道涂装，这样施工成本较高同时施工周期长。就其防腐施工周期较长。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。而钛纳米聚合物涂料却在这三者之间有较好的平衡点**。

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 年初采用常减压初顶汽油在反应釜采用钛纳米聚合物涂料挂片进行了试验，其结果认为作为油汽冷却管束的防腐涂层是可行的。

钛纳米聚合物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[6]。该涂料涂层为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。

3.2 使用情况

从 2004 年到 2012 年近 10 年，共计采用节能防腐钛纳米涂层的管束 114 台，（具体见附件）约合施工面积 35000m^2。通过使用延长了换热设备使用寿命及提高了换热效率。通过这么多年的应用，总体看换热管束防腐涂层达到了预期的目的。例如炼油厂常减压的 2 台初顶冷凝器，管束规格为Φ1100×6000，使用 8 年经过 3 次大检修，07 年只抽出一台。具体见图 1-10。

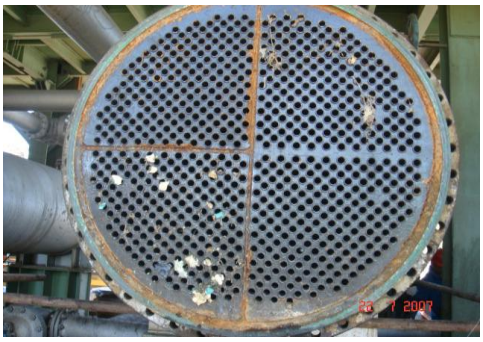


图 1

一套常减压初顶冷凝器设备打开检查（没有进行清扫）管板使用情况



图 2

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 3

2009 年一套常减压初顶冷凝器设备打开检查(没有进行清扫)管束外壁使用情况（使用 5 年）



图 4

2009 年一套常减压初顶冷凝器设备打开检查管束(没有进行清扫)管板使用情况（使用 5 年）



图 5

2012 年 5 月一套常减压初顶冷凝器设备打开检查（没有进行清扫）管束外壁使用情况（使用 8 年）



图 6

2012 年 5 月一套常减压初顶冷凝器设备打开检查管束（没有进行清扫）管板使用情况（使用 8 年）



图 7

2012 年 5 月一套常减压初顶冷凝器设备打开检查（没有进行清扫）管束外壁局部情况（使用 8 年）

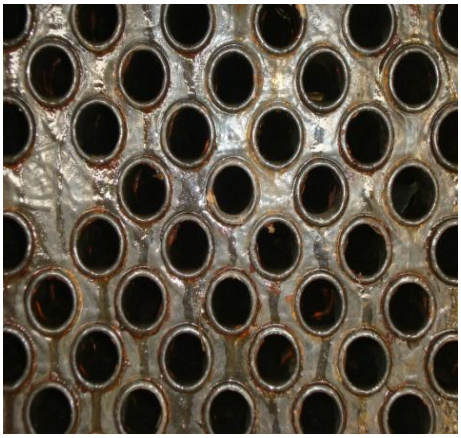


图 8

2012 年 5 月一套常减压初顶冷凝器设备打开检查管束（没有进行清扫）管板局部情况（使用 8 年）



图 9

新涂装完的管束



图 10

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（使用 3 年）

图 9 与图 10 是新涂装完的管束与一套常减压初顶冷凝器管束使用 3 年的情况对比，从图中可以看出两者相差不大，只是表面颜色有差异。

在 2012 年检修，换热器管束经过近 3 年的使用，管束内外壁采用“节能防腐钛纳米涂层换热管束”的都没有抽管束清洗。具体见图 11-14。

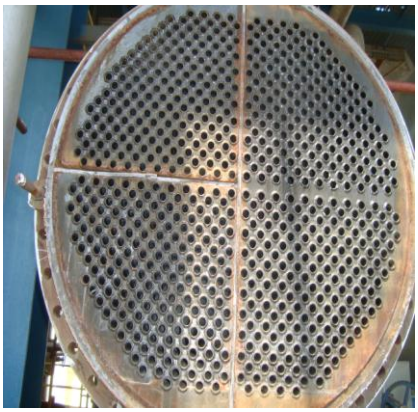


图 11

炼油厂重油催化汽油冷却器（E309）检修打开时情况（水箱侧管板）。



图 12

炼油厂重油催化汽油冷却器（E309）检修打开时情况（小浮头侧）。

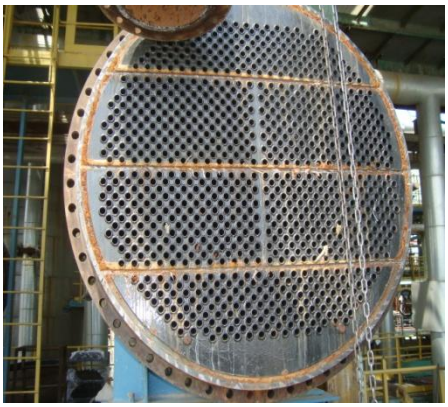


图 13

重油催化瓦斯冷却器（E812），炼油厂重检修打开时情况（水箱侧管板）。



图 14

重油催化瓦斯冷却器（E812），炼油厂重检修打开时情况（水箱侧管板局部）。

从图 1-14 可以看出，设备打开时没有进行清扫的原始状态。从表面可以看出涂层表面没有结水垢及锈垢。所以没有进行抽管清扫。

4、结论[7]

钛纳米管束在油汽冷却器上应用，经过近 8 年的使用取得了良好的效果和明显的经济效益，特点为：

4.1 钛纳米管束抗垢性好。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。

4.2 节能性好。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，钛纳米管束比不防腐的管束、7910 涂层管束传热效果好，热效率高，是一种节能的换热管束。采用钛纳米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%。应用钛纳米管束可以获得上千万元（24 台、9 年）的经济效益。（每年单位面积可以获经济效益 **465.7 元/m^2·a。**）

4.3 钛纳米管束检修方便节约费用。可以经过 3 个周期检修时，不用抽管束，做到免维护。

4.4 耐腐蚀性好。解决了我国现在在用的换热器管束防腐不耐油汽腐蚀的问题。最长使用近 8 年管内外无腐蚀，目前仍在继续使用。

4.5 实现了常温固化。钛纳米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。

综上所述，钛纳米聚合物防腐涂层解决了油汽对碳钢管束的腐蚀，延长了设备的使用寿命。**“节能防腐蚀钛纳米涂层换热管束的研制”**这项技术在 2008 年 12 月顺利通过了由“中国化工集团公司“组织的，由“中国工业防腐蚀技术协会”主持的科技成果鉴定。结论为**“钛纳米涂层技术的成功应用，使换热设备管束防腐性能及使用寿命达到国内领先水平”**。所以说，钛纳米管束的应用，不但提高了换热器管束的使用寿命，同时又是一种节能的换热设备。

参考资料

[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(6): 25-27.

[2] 王巍. 5454 铝镁合金管材在我厂冷换设备上的应用[J]．石油化工设备, 1990(6): 44-46..

[3] 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(1): 35-37.

[4] 王巍.阴极保护在水冷器上的应用[J]．石油化工设计,2010(3): 31-33+36+5..

[5] 王巍.节能防腐钛纳米涂层管束应用与涂装[J]．电镀与涂饰,2009(11)：54-58.