VEVE 在解决石油化工装置腐蚀问题上的应用

大庆石化分公司　王巍

1．　对象选择和情况分析

我厂是大型石油化工炼油厂，有燃料油、化肥、润滑油三大生产系统。每个生产系统的操作条件、生产介质、生产环境各不相同。据有关统计资料表明：由于腐蚀造成经济损失约为企业生产总值的 1.5-4.2%，除此之外由于腐蚀造成设备跑、冒、滴、漏及人员伤亡现象时有发生。

1.1 设备、框架及构筑物腐蚀情况

因化工大气成分的多样性，设备及金属结构腐蚀是不一样的。如生产装置湿空冷，空气湿度大，加之空气中有害物质的复合作用，使设备腐蚀很利害。涂刷在设备、金属框架及构筑物表面的涂料如：酚醛漆、醇酸漆等在室外风吹日晒的情况下，漆膜表面发生粉化、龟裂、脱落也只能使用 1 年左右。

混凝土的构筑物，采用一般的防腐材料，效果不理想，如循环水的凉水塔、污水处理的混凝土池子等，不同程度的存在这些问题。另外，对于污水处理的混凝土敞开的池子，原内壁防腐采用环氧煤沥青、环氧树脂、环氧呋喃改性树脂做玻璃钢。这些池子暴露在大气中的部分或水与大气的交界部分，在玻璃钢表面用氯磺化聚乙烯涂料进行封闭（常规的材料在该条件下效果不好）。使用 1 年多表面层的涂料起层、剥落，没有剥落的也鼓包、溶胀，不起作用。

1.2 腐蚀原因分析

⑴漆膜表面的损坏：工业大气的主要特点是含有腐蚀性杂质多。工业炉燃烧生成的二氧化碳和二氧化硫在下雨或潮湿的空气中与水作用生成碳酸和硫酸。附着在设备、金属及混凝土框架表面。使涂层腐蚀遭到破坏。

在潮湿的环境中，常规涂料属低分子量聚合物，气孔率较大。表面比较容易通过水分子。由于水分子到达漆膜与基体之间的界面，使漆膜的结合强度下降，剥离或鼓包。

⑵复合防护层的损坏原因：污水系统混凝土池子，原内壁采用环氧系玻璃钢与氯磺化聚乙烯涂料做复合层。该复合层使用寿命不长，因为氯磺化聚乙烯属于溶化型涂料，该材料的基料是热固型（非转化性）树脂，下一道所含的溶剂将会把前一道溶解，使层与层之间溶合，待溶剂挥发后两层联成一体，层与层之间结合力良好。

但环氧树脂类属于溶胀型涂料，即漆膜的基料是热固型（转化型），漆膜干燥后形成了不溶于原溶剂的三项体积结构，第二道的溶剂不在溶解表层，只能溶胀。

虽然说，上述两种材料各自都有其优点，但是两种材料各自有其优点，但是两种材料组合在一起，即玻璃钢做为抗渗体，氯磺化做为抗老化体。从表面看是合理，但在使

用中出现了不少问题。其原因为，溶胀型与溶化型涂料复合在一起，两者之间的结合面，既不属于溶胀型又不属于溶化型。结合面只是物理状态的结合，没有形成紧密的三项网状构造。也就是说，氯磺化层难以渗入环氧层的分子之间，层与层之间附着力不好。
另外，氯磺化聚乙烯涂料存在“吸水肿胀”问题。该材料的涂层长期在浸水的条件下工作，会吸水肿胀，产生的应力大于涂层之间的附着力，在环氧与氯磺化结合部位起泡。这时环氧玻璃钢层无变化。

总之，由于被防腐的表面涂层损坏。造成金属、非金属表面发生腐蚀。严重时使其设备或构件失去作用，造成不必要的损失。

2、功能分析

在生产装置满足防腐的情况下，要求其所选的防腐材料在使用过程中抗老化性能、保光率、施工过程中的难易程度、使用寿命长。这些功能的实现主要取决于防腐材料的各项指标和施工中的质量控制。通过绘制耐腐蚀功能系统图（见图 1），可以找出影响功能的主要因素和应采取的措施。

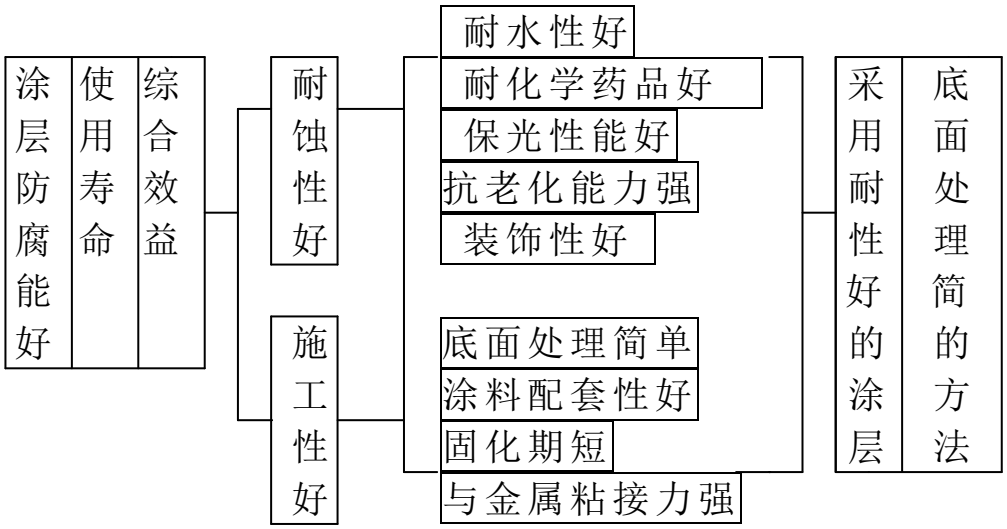


图 1

从基本系统功能图可以看出，要保证生产装置防腐涂层使用寿命长，要从采用耐蚀性能好的涂层与施工简单的两大方面考虑。但是从我厂实际情况出发，要想解决所选的涂料耐蚀性好同时用能满足使用寿命长及施工简单，经成本分析还是采用 EPH 高耐候防腐涂料（见成本分析表一）。

表 1　　成本分析表

项目 材料	价格 （万元）	使用年限	单位造价 （m^3）
醇酸调和漆	1．5	1	30

氯磺化聚乙烯涂料	1．8	3	65
EPH 型高耐候防腐涂料	2．0	7	70

从表中可以看出采用 EPH 型高耐候防腐涂料，用来解决生产装置的设备及金属框架和非金属框架腐蚀问题的较好的一种材料。

3、方案的选择与实施

3.1 方案的选择

⑴面漆的选择：原采用的涂料不仅透气、透水性强，而且施工时溶剂挥发缓慢，环境中灰尘等容易混入，使涂层出现较多的针孔。另外，从耐蚀性看，常规涂料耐老化不好，不耐酸碱的侵蚀。氯磺化聚乙烯涂料虽然能解决耐老化性能等问题，但是涂料的强度、附着力和装饰性没有得到很好的解决。所以，如何提高涂层的附着力、强度、装饰性等问题，是提高设备及构筑物使用寿命的主要途径。

通过对我国目前防腐涂料的筛选表明，“EPH 型高耐候外防腐专用涂料”（以下简称 EPH 型涂料）是较好的一种，因为从材料的保光性、抗老化性、附着力、强度、耐蚀性等优于氯磺化聚乙烯涂料。

根据这种情况，首先在部分生产装置的金属表面进行了防腐试验，从试验的结果看使用 3 年多，漆膜表面完好如初，没有出现金属表面腐蚀现象。从涂料的特性看，采用外推的方法，该材料在石油化工系统中应用可以保证 7 年内没有问题。

⑵底漆的选择：以前采用的涂料不仅从分子结构上看，透气、透水性强，而且施工中易产生针孔。因为它们在常温下干燥，溶剂缓慢挥发，且环境中灰尘等杂质容易混入，使漆层出现较多的针孔。对于化工大气的腐蚀环境，采用油性漆膜容易皂化不耐腐蚀。另外，所选用的底漆与金属表面结合不好。所以说，如何提高底漆的附着力，是搞好施工的基础。

通过对几种底漆的筛选，环氧铁红做为与 EPH 性防腐涂料的配套底漆。因为，做为成膜的物质，环氧树脂具有很强的粘合力，这是由于结构中含有脂肪族羟基、醚基及活泼的环氧基的缘故。羟基和醚基的极性仅对环氧树脂与相邻表面之间产生电磁键的吸引力，因而粘接力特别强。同时因为环氧树脂可以相当平稳地从液态变成固态，所以它能保持着几乎所有原来的键。环氧树脂与很多金属和非金属有较高的粘接力。

在固化的环氧树脂体系中，含有稳定的苯环和醚键，以及脂肪羟基，所以化学性质很稳定，能耐稀酸、碱和一些溶剂。因结构中含有脂肪族羟基和碱不起作用，故其耐碱性较酚醛、醇酸树脂强。同时，锈面采用良好的环氧树脂为基料，环氧树脂以酮亚胺为固化剂，酮亚胺的粘度低，易于透入锈中，与锈中的水份反应后，释出胺及酮，酮使锈层中的树脂稀释降低粘度，然后逐渐挥发出漆膜。胺与环氧树脂交联，形成锈面涂料。

所以环氧铁红做底漆，可以得到与金属和非金属较强的结合力，抗渗、防腐性很好的漆膜。

EPH 防腐面漆与底漆配套性很好，因为面漆中含有一定数量的环氧树脂。所以可以获得粘接力很好的的漆膜。

同时 EPH 防腐面漆在施工中固化时间短、施工简便。

通过试验应用后，用价值工程的观点，对这几种材料进行了分析，分析结果如下：

根据：V= F/C

式中：V – 价值　F – 功能（使用年限）　C – 成本（单位造价）

表 2　　价值计算

项目 名称	F	C	V
醇酸调和漆	1	30	0．033
氯磺化聚乙烯涂料	3	65	0．046
EPH 型高耐候防腐涂料	6	70	0．086

从表中可以看出，在装置上应用 EPH 型高耐候防腐涂料价值系数较大，符合价值规律，是值得推广的。

3.2 方案的推广应用

根据这种情况，对部分装置的设备、金属构件及混凝土池子、框架采用 EPH 型涂料进行防腐施工，其结果见表 3 所示。

表 3　　EPH 型涂料防腐试验

序号	使用部位	原防腐方法	使用情况	采用 EPH 涂料情况
1	部分装置的设备金属结构防腐，累计 60000 平方米。	醇酸调和漆及氯磺化聚乙烯涂料	1 年左右，金属表面漆膜起泡、脆裂、脱落，表面发白。	一底三面进行防腐。使用 5 年多漆膜表面完好无损，光洁如出，没有发现金属腐蚀现象。
2	油罐外壁	醇酸调和漆及氯磺化聚乙烯涂料	使用不到 2 年表面出现裂纹，起层，表面粉化现象严重。	采用一底三面防腐，使 5 年多，涂层表面没有变化，光洁如初。
3	半地下油罐罐顶外壁（金属表面）防腐。	石油沥青采用玻璃丝布做加强层的方法。	使用近 1 年表面出现裂纹，老化现象严重，起不到防腐作用。	用一底三布玻璃钢，二道面漆，材料为 EPH-2 防腐，使用 5 年没有发现任何漆膜损坏的现象，强度很好。
4	混凝土污水池，内壁防腐。	采用环氧玻璃钢，用氯磺化聚乙烯涂	使用 1 年多磺化聚乙烯涂料封闭层溶胀破损，部分玻璃钢损坏。	采用 EPH-2 型做一底三布二面的玻璃钢，使用 4 年多，玻璃钢没有

		料做封闭层。		损坏，表面没有失光。
5	1 万立方米螺旋湿式气柜。	气柜外壁采用氯磺化聚乙烯涂料。	使用近 2 年表面失光严重，局部漆膜鼓泡，破损严重。	采用 EPH-2 型对外壁进行防腐，克服了原漆膜失光严重，强度不好的现象。
6	部分装置的机泵电极表面。	常规涂料防腐，如醇酸磁漆等。	设备表面防腐后不到半年，漆膜耐油性不好，附着力差，机泵表面腐蚀。	采用 EPH-3 型涂料进行防腐后，使用 3 年多，设备表面漆膜抗渗性好，表面划痕检查，附着力好，表面光洁如出
7	循环水混凝土凉水塔、污水池，暴露在大气中。	采用氯磺化聚乙烯涂料。	使用 1 年多，涂料与混凝土表面脱层，漆膜强度不好。	采用 EPH-2 型涂料防腐，涂刷三道，使用 4 年多没有发现问题。表面强度很好。
8	储油罐与罐围墙之间盖板表面防雨。	橡胶卷材，采用粘接剂粘接。	使用不到一年，表面发生裂纹，部分卷材整张脱落，渗水严重。起不到防水作用。	采用 EPH-2 型涂料，做一底三布玻璃钢二道面漆，使用 5 年多，效果很好，漆膜不脱落、不老化、无裂纹，防鱼效果好。
9	水系统的混凝土池子玻璃钢盖板。	采用氯磺化聚乙烯涂料做防腐层。	使用近 3 年，表面漆膜出现鼓包，局部脱落，脱色严重	采用 EPH-1 型涂料防腐使用近 5 年，没有出现问题，效果好。

从表中可以看出，不同型号的 EPH 型涂料在不同部位的使用说明，该材料在使用化工系统的使用是广泛的。对不同的腐蚀环境，可以选用不同型号的 EPH 型涂料。如我厂采用 EPH-1 型涂料，大量用在生产装置的外防腐上（如常减压、蜡油催化、酮苯脱蜡、重整装置等）。平均使用在 6 年以上。

4、方案的评价

4.1 技术可行性评价

EPH 型涂料其主要是由有机硅改性环氧树脂、聚氨酯植物油加成物、氯磺化聚乙烯树脂、高档制漆助剂等调配而成。该材料主要是在氯磺化聚乙烯树脂里加入一定数量的环氧树脂。即：在以粘合剂的基础上，先合成带活性官能团的液体聚合物，在加入一定数量带反应基团的橡胶。在两种成膜物质的作用下，其做成的涂料性能改变了许多。主要原因为：环氧树脂作为氯磺化聚乙烯的交联作用机理如下：

环氧树脂的大分子两端各有一个环氧基，它能与氯磺化聚乙烯大分子的氯磺酰基产生分子内的交联，使聚合物形成体形结构。

这样在常温下加入复合型固化剂及各种功能活性添加剂，涂刷在物体表面，使其进行化学反应，常温固化成网状高分子结构材料。在其结构中既有树脂链段，又有橡胶链段，固化后的漆膜介于树脂与橡胶之间。该材料的强度与粘接力比普通的氯磺化聚乙烯

涂料大为提高。

以环氧树脂、氯磺化聚乙烯树脂，与其它材料加成反应涂料。在耐水、耐热、耐化学品、单组份储存稳定性、交联速度、色稳定性、着色能力、耐污染、清漆透明、涂料生产中移分散十个方面，与其它交联体系的涂料相比，显示了明显的优越性，是国外公认十项技术性总积分最高的交联剂型氯磺化聚乙烯涂料(1)。通过实际应用与生产证明确实显示了卓越的性能。

因为该材料随着环氧树脂等其它组份的改变，可以得到不同类型的 EPH 型涂料，它可以用在不同环境下金属及混凝土表面防腐蚀，可以得到很好的耐蚀效果。

4.2 效益评价

经济效益相比见表 4：根据多年来我厂采用 EPH 型涂料与其它防腐材料在综合

表 4　　几种防腐涂料的对比

项目 材料	达到与 EPH 相同使用年限费用(元 m^2)	使用年限	单位造价 (元/m^2)
醇酸调和漆	180	1	30
氯磺化聚乙烯涂料	130	3	65
EPH 型高耐候防腐涂料	70	6	70

从表中可以看出，采用 EPH 型高耐候防腐涂料是最为经济的一种方法。它们分别每平方米相差的价格为 :醇酸调和漆 180-70=110 元; 氯磺化聚乙烯涂料为 130-70=60 元。

近几年来我厂在部分生产装置上采用了这种材料，使我厂部分生产装置的防腐施工时间间隔延长，节约了大量资金。全厂金属框架及设备累计按以施工 10 万平方米计，可比采用醇酸调和漆 110×100000=1100 万元，可比采用氯磺化聚乙烯涂料 60×100000=600 万元。从这里可以看出效益是很可观的。

4.2 讨论

经过 5 年多的使用其性能优良，概括起来有以下特点：

A、漆膜坚韧、硬度、抗老化性、耐寒性、抗裂性，优于一般的氯磺化聚乙烯涂料。

B、在一般化工大气中使用，比一般的常规涂料，如：醇酸调和漆、酚醛树脂等使用寿命长。

C、比一般氯磺化聚乙烯涂料耐蚀性提高了许多，解决了氯磺化聚乙烯涂料用在水系统溶胀的问题。特别是防腐后表面装饰大为改观。可以与有机氟涂料相媲美。

D、漆膜光亮，色泽鲜艳，一般氯磺化聚乙烯涂料是达不到的。

E、表面气孔率低，所以在潮湿的条件下抗渗性优异，是其它常规涂料不能比的。

F、该材料的确底漆在金属表面涂刷时比氯磺化聚乙烯涂料底漆附着力有明显的提高。

G、价格适中，漆膜使用寿命长，综合效益好。

所以说，该涂料适用于化工大气，含酸碱浓度较高的环境中。设备表面、金属框架、非金属框架表面防腐蚀采用该材料，解决了常规涂料难以解决的防腐问题。

参考资料

1、朱立群、涂膜下的金属腐蚀涂装评价。表面技术，1993，22（2）。

2、南京化工学院等合编。金属腐蚀理论及应用。北京：化学工业出版社，1984。

3、化工部化工机械研究院主编。腐蚀与防护手册。北京：化学工业出版社，1991。

4、J.B.knox.J.Becker E.I.Du pont Repot No58-4(1958).

5、Du pont Company polymer products Departement Delaware 1989.800-441-7111。

6、中国腐蚀与防护学会主编。腐蚀与防护全书。北京：化学工业出版社，1994。