乙烯裂解装置低温设备、管道腐蚀与防护方法

王巍

大庆石化公司炼油厂 黑龙江大庆 163711

内容提要：该文阐述了低温设备、管道在保冷条件下因采用常规的防腐涂层体系防腐效果不好，防水卷材做防潮层易开裂，引起金属表面的腐蚀。分析了涂层损坏和金属表面腐蚀的原因。论述了采用环氧铁红底漆与环氧玻璃鳞片涂料对金属表面进行涂装，防潮层采用阻燃玛蹄脂进行防潮的保冷体系，对低温设备、管道进行保冷可以收到较好的效果。

关 键 词：低温设备管道　腐蚀　分析　防腐涂层　防潮层　设计与施工

1.概述

大庆石化公司乙烯裂新区解装置是 90 年代投入使用的装置。在 06 年设备检修时发现低温设备区域（-20～-80℃）的金属设备、管道的表面腐蚀较厉害。金属表面锈蚀层厚度有的达到 2～5mm，主要为均匀腐蚀，同时金属表面伴随有不均匀的点蚀坑。出现这样大面积的腐蚀现象，对设备的使用寿命有很大的影响。

2.金属表面的腐蚀原因分析

该区域的设备、管道金属表面积近万平方米。保冷材料为 50～80mm 厚的聚氨酯泡沫，部分的保冷缝隙采用玻璃棉与岩棉进行填充。金属表面的防腐涂层为醇酸磁漆。防水层为尼龙加涂层的防水卷材，现场采用粘结剂进行粘结。保护层为 0.5mm 厚的镀锌铁皮。

2.1 保冷材料影响因素

2.1.1 聚氨基甲酸酯泡沫塑料:现采用保冷材料是聚氨基甲酸酯泡沫塑料瓦块。主要成分为聚醚和多异氨酸酯加各种助剂、阻火剂现场发泡的有机合成材料。因该保冷材料在前期使用时与金属表面接触是干燥的，对金属表面不腐蚀。但随着时间的延长，在温度差异的情况下，不可避免的保冷层与金属表面的界面层存在水份，这是在实际使用中已经证明的。由于聚氨酯泡沫与金属界面层存在水份，聚氨酯材料会释放出来的物质与水组成了 PH 为 3～5 的酸性水。同时在水中仍含有部分氯化物、氧化钾、氧化钠等有害成分。这些保冷材料与金属表面接触，即发生金属的腐蚀破坏，其原因如下[1]：

因保冷材料中含有吸水性物质，如 K_2O、Na_2O 等与水分发生化学凝聚作用。可溶盐的存在也会使保冷材料中水的凝聚作用加强。加之在酸性水溶液的作用下，可溶物的溶解使水膜变成强的电解质溶液，为金属的电化学腐蚀创造了必要的条件。所以说，金属材料容易发

生腐蚀。

2.1.2 填缝材料：大部分填缝保冷材料为岩棉或超细玻璃棉（一般作为保温材料）。这些材料由矿物经煅烧粘接加工而成。由于矿物中含有大量的无机盐，经过处理（有的不处理）后制成的保温材料，仍含有氯化物、氟化物、硫化物等有害成分。这些保温材料与金属表面接触，即发生腐蚀破坏，其原因如下[2]：

由于保温材料中含有吸水性物质，如 K_2O、Na_2O 等与空气中水分发生化学凝聚作用，吸收大量的水分，因该材料是由柱状纤维组成，很容易造成虹吸现象，使保温材料湿润，保温材料中可溶盐的存在会使保温材料中水的凝聚作用加强。水的吸附和凝聚使保温材料潮湿，在金属表面形成一层水膜。可溶物的溶解使水膜变成强的电解质溶液，易发生金属的电化学腐蚀。经分析紧贴金属表面的玻璃棉中氯离子高达 1.6%。

由于保温材料的覆盖程度不同或者说因防水层失去作用，完好处氧供给困难，形成缺氧区。而破损的部位（腐蚀严重的部位）氧的供给充足，这样在两个靠近的区域（有连续的电解质液膜）形成了氧浓差电池，构成了对金属的电化学腐蚀。

2.2 防腐涂层的损坏[3]

当被保护的金属表面，涂覆分子量较低的油性漆、醇酸漆等，因为使用环境的保冷材料中有害成分与潮湿的空气中水作用，生成腐蚀性介质，附着在防腐涂层表面。由于分子量较低涂层的透气性，它能自发地沿着涂层与金属界面间扩展，而破坏涂层与金属表面的附着力，导致涂层破坏。

2.3 防水层影响因素

防水层为尼龙加涂层的防水卷材，现场采用粘结剂进行粘结。由于长期使用使防层容易在粘结处开裂，造成防水性不好。这样空气很容易进入到保冷层冷凝结成水，金属表面长期浸在水分中，为电化学腐蚀提供了条件。

2.4 金属表面腐蚀[4]

涂层下的金属腐蚀是由电化学作用引起的。在阴极，氧有去极化的作用，由于电解液膜层的存在，在金属表面的缺陷处发生电化学腐蚀，反应如下：

$$O_2 + H_2 + 2e = 2OH^-$$

因此，涂层下泡内溶液呈碱性，也叫碱性泡，这时阴极部位的 PH 值可高达 13 以上。界面一旦形成高碱性状态，就进一步发生基体氧化膜的碱性溶解和涂层的碱性分解。在阳极发生如下反应：

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

Fe^{2+}与氧、水及 OH^-反应生成 $Fe(OH)_2$、$Fe(OH)_3$、$Fe_2O_3 \cdot XH_2O$ 等腐蚀产物，其体积要增大好几倍，漆膜鼓起，最后破裂而成“透镜”。这时泡内溶液呈酸性，故称酸性泡，泡内 PH 值仅为 2-4。

所以说，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：

$$Fe^{2+} + 2H_2O = Fe(OH)_2 + 2H^+$$

这时又使界面 PH 值降低，从而加速了阳极反应（金属的腐蚀），使腐蚀面积扩大，漆膜剥落的范围也扩大，有的设备表面涂刷的漆不到半年就出现开裂、脱落、使设备遭到腐蚀。

氧在金属表面上同金属接触，富氧区为阴极，贫氧区为阳极受到腐蚀。当涂料受到破坏时，金属表面易受到腐蚀，产生锈瘤，形成一个类似半球形的盖罩，使盖罩下面的金属缺氧面继续受到腐蚀。因供氧程度的不同，锈瘤表层是红褐色的高价铁氧化物，内层是黑色的磁性氧化铁或灰绿色的亚铁和高铁氧化物体的混合物。当金属表面存在锈蚀层时，它就起了水和氧的储槽作用，在一定的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湿润的条件下，可以作为强烈的氧化剂。

所以说，金属表面一旦形成锈蚀层，在气体干湿交替的变化下，金属表面的腐蚀将进一步加剧。

3.防护方法

3.1 防腐材料选择

原采用的涂料从分子结构看，透气、透水性强。从耐蚀性看，常规的油性材料耐老化不好、不耐酸碱及溶剂的侵蚀。根据金属表面的腐蚀情况及腐蚀环境选用了环氧富锌底漆与环氧玻璃鳞片的涂装体系。

3.1.1 底漆[5]

采用环氧铁红底漆，该漆由活性颜料和防锈漆料组成。依靠活性颜料同铁锈进行化学反应来抑制锈蚀发展。属于稳定型带锈底漆。成膜物质采用环氧树脂材料。因环氧树脂具有很强的粘合力，由于结构中含有脂肪族羟基、醚基及活泼的环氧基的缘故。羟基和醚基的极性使得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。同时环氧树脂可以相当平稳地从液态变成固态（只有轻微的收缩），所以它能保持着几乎所有原来的键。它与很多金属和非金属（乙烯基型塑料等非极性物除外）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族羟基，化学性质很稳定，能耐稀酸、碱和某些溶剂。因结构中含有脂肪族羟基和碱不起作用，故其耐碱性较油性漆、醇酸树脂强。

3.1.2 面漆[6]

环氧玻璃鳞片涂料，该漆主要有环氧树脂与玻璃鳞片两大部分组成。环氧树脂具有独特优良的防腐蚀性能。主要具有如下特性：

a 优异的耐腐蚀性能。由于环氧树脂成膜后的分子链上含有很稳定的碳-碳键和醚键和苯环，结构致密，屏蔽性好，经固化后抗渗透性能优异，具有耐水性、耐盐雾性、耐油性，还有优良的耐化学药品性；

b 有良好的附着力。因涂膜分子中含有的极性较大的羟基与相临界面产生引力，如与金属表面上的游离键起反应，而形成牢固的化学元素键，因而大大地加强了涂膜的附着力，扩大了对底材的适应性；

c 具有较好的物理机械性。成膜后分子结构中的苯环上羟基已被醚化，所以质量稳定，涂膜刚柔结合，耐磨性好，涂料固体含量高，一次成膜厚，同时在固化过程中没有小分子副产物的生成，不会产生气体，因此还具有体积收缩性小，热膨胀系数低等特点；涂层不但介电性和电绝缘性好，而且防潮防水性能优异，热老化性好，因此用于管道、贮油罐、贮气罐等作为长效或超长效防腐蚀保护涂料。

玻璃鳞片在树脂里填充以特殊处理的鳞片状玻璃(含碱玻璃) ,同增强用的无碱纤维(无碱玻璃)相比，成份比率完全不同，这些组成的不同影响了玻璃的各种特性，特别是耐酸性有很大的差异。由于玻璃鳞片在涂层中是重叠排列的，因此对涂膜的抗渗透性起了很大作用，涂装方法可采用刷涂、高压无气喷涂或辊筒涂装。玻璃鳞片涂料具有以下优点：

a 对化学介质、气体、蒸气的渗透性远比玻璃钢衬里小，难以引起水蒸气扩散现象，这是由于层层重叠排列的玻璃鳞片，使介质渗透距离长的缘故；

b 固化时收缩低，由于分散、粘接面残余应力小；

c 热膨胀系数小，粘接热应力相应也小，耐热温度高，耐热冲击性能好；

d 耐磨性、耐刮擦性能出色，对机械损伤也只限于局部；

e 玻璃鳞片涂料施工工艺性能也很好。

因而玻璃鳞片涂料在化工、冶金、化纤、电镀、建筑等行业均有大量应用，特别是在各种海洋工程设备、海上石油天然气平台、港湾码头及船舶应用更为广泛。

3.2 防潮层材料选择

因保冷的设备及管道在使用过程中存在温度差的效应问题。也就是说保冷层的外壁经常存在潮汽，所以对所采用的金属保护层同样有腐蚀作用，所以一般的做法是在保冷层的表面涂刮 5mm 厚的阻燃玛蹄脂做为防潮层。该材料为焦泥状，现场施工，整体性好不存在缝隙。

阻燃玛碲脂是采用沥青、高分子树脂、矿物填料、加入适量阻燃剂制成。它具有气密性、防水性、防冻性、不易开裂老化、常温下可以冷施工、干燥后具有阻燃性等特点，是与泡沫玻璃或聚氨酯硬质泡沫塑料配套使用的外保护层。是防火、防水、防潮的厚浆型黑色涂料。

4.设计与施工

4.1 防腐部分

施工工艺

底面处理—底漆 1 道—面漆 1 道

技术要求

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》BG8923-88 中 St3 级即："钢材表面应无可见的油脂和污垢，并且没有附着不牢的氧化皮、铁锈和油漆涂层等附着物。底材显露部分金属光泽。"对于金属表面原有的防腐涂层附着力好的可以不除，但是要现场确认。

底漆 1 道：底面处理完后检查合格，**环氧铁红底漆。**

面漆 1 道：底漆固化 24 小时后，涂刷 1 道**环氧玻璃鳞片面漆。**颜色要求为浅灰色。

4.2 保冷的防潮层部分

做防潮（水）层

施工采用沥青玛蹄脂做防潮层。防潮层所需材料及规格见表 1、表 2：泡沫玻璃瓦块粘接剂为：FG 深冷粘合剂。

表 1　　增强材料

材料名称	材料规格	备注
窗纱	尼龙	两者可选其一
有碱平纹玻璃布	经纬度为 8×8 根 / 厘米、0.2 毫米厚、含碱量为≤12%。	

表 2　　防水材料

沥青玛蹄脂	重量百分比%	1 吨重量
60 号石油沥青	26.3	263kg/t
橡胶粉（32 目）	3.5	35 kg/t
中质石棉泥	35.1	351 kg/t
氯化石蜡	8.8	88 kg/t
四氯乙烯	26.3	263 kg/t

采用的玛蹄脂必须是阻燃的，其主要技术指标如下：

a 阻燃性：氧指数＞28，施工时无引火性，干燥后具有阻燃性。

b 吸水性：室温浸水 34 小时吸水率＜0.35%。

c 抗冻性：在－50℃悬挂 3 小时无开裂及脱落现象。

防水层施工前应清理干净保冷层外表面，保持干燥，并应平整、均匀，不得有凹凸及起砂现象。

施工时先在保冷层上用抹刀涂阻燃玛蹄脂 2.5 毫米厚,将玻璃布粘在湿的阻燃玛蹄脂上。当涂抹胶料时，应满涂至规定厚度，其表面均匀平整。

玻璃布应随胶料层边涂边帖。布与布之间的搭接大于 50 毫米，接口朝下，搭接处必须粘帖密实。粘帖管道采用螺旋形缠绕。设备采用平铺方法。干固后再在玻璃布表面涂 2.5 毫米厚的阻燃玛蹄脂。

施工后的防潮层，不允许有局部脱落和鼓包现象，表面平整度用 2 米靠尺和楔形塞尺检查≤10 毫米。

4.3 做保护层

保护层采用 0.5 毫米的镀锌铁皮。铁皮下料后用压边机压边，将其紧贴在方潮层外边。横向、纵向接口搭接为 50 毫米。对于设备的连接管及有障碍的连接体应作封闭处理，推荐用 3 毫米的橡胶垫作封闭层。密封层铁皮做压边处理。铁皮搭接应顺水流动的方向，然后用平头自攻螺钉拧紧。自攻螺钉不得刺破防潮层的外表面。螺钉的间距纵横为 150 毫米。铁皮搭接角处必须有螺钉，不得越过。上螺钉时，螺钉必须与铁皮垂直压紧，以保证螺钉的牢固性。

搭接处应严密平整，采用手枪式电钻钻孔，禁止采用冲孔或其他方式打孔。最后表面平

整度用 2 米靠尺和楔形塞尺检查≤5 毫米。

对于其他的具体要求可按《工业设备及管道绝热工程施工及验收规范》GBJ126 - 89 有关章节执行。

4.4 质量验收

该工程验收包括中间验收与竣工验收。

中间验收是防腐工程开始后，每一道不同工序完成后所进行的验收，即施工单位与使用单位对工程质量防腐层按化工部《化工设备、管道防腐蚀工程及验收规范》HGJ229-91 有关章节执行。防潮层按《工业设备及管道绝热工程施工及验收规范》GBJ126 - 89 有关章节执行。金属表面处理按国家级标准《涂装前钢材表面锈蚀等级和除锈等级》BG8923-88 执行。

竣工验收做到：

a 防腐涂层“涂层光滑平整，颜色一致、无气泡、剥落、漏刷、返锈、透底和起皱等缺陷。”

b ⑵保冷施工材料填充密实、均匀一致。

c 防潮层均匀贴于保冷层上，不允许有局部脱落和鼓包现象。

d 金属保护层要压边，搭接缝应避开雨水冲刷的方向。阀门及其它的特殊结构应避免外围边缘水平高与内边缘，应该有一定的散水坡度。

如果在施工中对施工工艺有异议时，双方根据现场的实际情况来解决。

4.5 保冷层施工建议及施工注意事项

在进行聚氨酯泡沫保冷施工时，先把 FG 深冷粘合剂置于容器内加热熔化，温度不得超过 180℃。用刮刀、棕刷等工具将熔化的粘接剂抹涂在聚氨酯泡沫表面上，趁热粘合压紧。最好用包装带扎紧。待稍冷固后刮去挤出来的多余粘合剂。粘合剂涂层应均匀，粘接缝应满涂粘合剂不留缝隙。

聚氨聚泡沫应干燥，表面应平整、无污染物。粘合剂应随用随熔，不宜长时间加热。加热温度不能太高，一般可由液体的烟色来判断，随着温度上生烟色自青 - 白 - 黄，黄颜色以达到发火点，应严加注意。

施工中粘接剂在使用前，粘帖在设备、管道上的保冷材料，必须进行试粘。施工中材料的拼缝宽度不应大于 2 毫米。

水平管道的纵向接缝位置，不得布置在管道垂直中心线 45°范围内。对于设备四角的保

冷层施工时，其四角缝应做成封盖式搭接缝，避免形成垂直通缝。

对于设备或管道上的裙座、支架、吊架等附件，应进行保冷，其保冷长度不得小于保冷层厚度的四倍或敷设至垫木处。

5.讨论

对炼油厂套管结晶器、管道(低温保冷)采用了上述的防腐、防潮层的方法现已证明。[7] 最长经过 8 年多使用金属表面没有发生腐蚀及设备泄漏的现象（现正在使用），收到了良好的效果。

采用该方法进行保冷主要有以下特点：

5.1 在该条件下使用，比一般的常规涂料，如：醇酸调和漆、酚醛树脂等使用寿命长。

5.2 耐水、耐腐蚀性优异。表面气孔率低，在该条件下使用抗渗透性优异，不易龟裂、耐磨、强度好。

5.3 该材料漆膜坚韧、附着力强，其中硬度，漆膜致密，韧性好，漆膜光亮性、色泽鲜艳。

5.4 采用阻燃玛蹄脂作防潮层整体性好不存在接缝，不透气、渗水防潮性好，使用时间长的特点，克服了采用粘接剂防水卷材容易开裂的缺点。

所以说采用合适的防腐涂层和防潮层可以很好的解决低温设备的金属表面的腐蚀问题。

参考资料

1、王巍《化工防腐》复合保冷材料解决氨系统管道腐蚀及保冷效果的试验研究， 1993 年第 3 期，P27；

2、王巍《腐蚀与防护》第 1 期储油罐罐底角腐蚀与对策，2000 年第 1 期，P29；

3、王巍《防腐蚀》EPH 防腐涂料在机泵上的应用与探讨，2003 年第 3 期，P35；

4、王巍《涂料与应用》PF - 01 防腐涂料在炼油厂循环水凉水塔上的应用，2006 年第 4 期，P25；

5、王巍《石油化工设备技术》EPH 型高耐候外防腐专用涂料的应用，1998 年第 3 期，P35；

6、 王巍《石油化工腐蚀与防护》玻璃鳞片树脂在锅炉水处理阳离子交换器的应用 1996 年第 1 期，P35

7、王巍《黑龙江石油化工》复合保冷材料解决氨系统管道腐蚀及保冷效果的试验研究，1994 年，第 1 期，P43。