酮苯精制装置套管结晶器腐蚀与防护

王巍

（大庆石化公司 黑龙江省大庆 163711）

内容提要：该文阐述了套管结晶器在保冷条件下由于采用常规的防腐涂层体系防腐效果不好，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。采用环氧富锌底漆与环氧玻璃鳞片的涂装体系，通过 6 年多使用收到了较好的效果。

关 键 词：套管结晶器　腐蚀　材料选择 施工

The corroding and protecting of the pipe crystal in benenze refinery plant

Liu chunshan Wang wei

(Oil refining factory of Daqing Petroleum company　Daqing Heilongjiang province 163711)

Abstract: This article elaborates that the face of the pipe crystal is corroded in the condition of keeping cold because the effective of the common protecting ways is not well,and analyzes the reasons of damaging of the coat and the corroding of the corroding of the metal face.Applying the coat oxide paint and oxide,we have get a good result for six years.

Key words: tubefrazer;corrode;work on

1、概况

我厂酮苯精制装置的结晶系统操作介质一般低于室温，有的低于 0℃。套管结晶器的操作温度为管内 - 150℃，管外 - 35℃。规格尺寸为管内Φ219×8×13520，管外Φ1159×8×13955。每台由并排 2 根，竖排 6 根计 12 根组成。外表面积为 105m^2。由于工艺要求套管结晶器外表面需要进行保冷。保冷材料里面层为 50mm 厚的泡沫玻璃，外表面层为聚氨酯泡沫保温材料，然后是 5mm 厚阻燃性马蹄脂防水层，外保护层为 0.5mm 厚镀锌铁皮。

由于该设备长期使用，易在金属表面返潮，破坏原有的防腐层，进而对金属表面腐蚀。从拆开设备的保冷层看，金属表面出现大量锈蚀产物和点蚀坑。最深处可达 3～4mm 厚。同时，金属表面普遍存在大量均匀腐蚀。如该装置有 2 台套管结晶器因采用的是醇酸铁红与醇酸磁漆的涂装体系进行防腐保护，使用近两年套管被腐蚀穿孔，使每台 70 多万元的设备失去了使用价值。

2、腐蚀原因分析

因设备长期使用易出现保冷层透气现象，影响设备的保冷效果。由于保冷材料中含有吸水性物质 ,这些物质与设备凝结出的水分发生凝聚作用。容易在金属表面发生电化学腐蚀，使金属表面遭到破坏。

2.1 防腐涂层的损坏

原设备的金属表面防腐层为常规防腐材料，涂覆醇酸树脂漆，属于低分子量聚合物，气孔率较大。所以在潮湿的环境下涂层是比较易于通过水的，因水在涂层与金属之间形成界面层，使涂层的结合强度下降，使涂层剥离或鼓包。另外，采用聚氨酯泡沫作为保冷材料，当受到水汽侵蚀时，释放出的水溶液 PH 值为 3～5 属于酸性物质。对于涂覆在金属表面的防护涂层是不耐腐蚀的，所以防腐层很快就被破坏。

2.2 金属表面腐蚀[1]

漆膜下的金属腐蚀是由电化学作用引起的。在阴极,氧有去极化作用,反应如下:

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

因此,膜下泡内溶液呈微碱性,这时阴极部位的 pH 值高达 13 以上。界面一旦成为高碱性状态,就进一步发生基体氧化膜的碱性溶解和漆膜的碱分解。同时,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,使漆膜鼓起,最后破裂。这时泡内溶液呈酸性,泡内 pH 值仅为 2～4。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:

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

这时又使界面 pH 值降低,从而加速了阳极反应,使腐蚀面积扩大,漆膜剥落的范围增加。部分表面涂层,不到半年出现开裂、脱落,使金属表面遭到腐蚀。

金属在极薄的液膜中的腐蚀属于氧去极化腐蚀。生成的铁锈还会影响大气腐蚀的电极反应。金属（铁和钢）的锈层处在湿润的条件下，当氧的通路被限制时，它可以作为氧化剂，即发生阴极去极化反应：

$$\mathbf{4Fe_2O_3 + Fe^{2+} = 3\ Fe_3O_4}$$

而当锈层干燥时 ,是透气的 ,具有磁性的 ,黑色的 Fe_3O_4 又被渗入锈层的氧化变成 Fe_2O_3 即：

$$\mathbf{3\ Fe_3O_4 + 0.75\ O_2 = 4.5\ Fe_2O_3}$$

可见，在干湿交替的条件下，带有锈层的金属表面，能加速腐蚀的进行。

3、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 底漆[2]

环氧富锌底漆：该漆是以锌粉为防锈颜料，环氧树脂为基料，聚酰胺树脂固化剂，加以适当的混合溶剂配制而成的环氧底漆，其中锌粉量含量通常在 85%以上，以形成连续紧密的涂层而与金属接触。

锌粉是最重要的电化学防锈颜料。用大量锌粉配成的底漆称为富锌底漆。富锌漆分为以硅酸盐为粘结剂的无机富锌和以环氧树脂为粘结剂的有机富锌底漆两种。与其它金属相比，锌有其独特的特点，它比铁轻，有良好的延展性，可同铁制成合金，最重要是其电化学活性，其标准电极电位为（-0.76V），较铁（-0.44V）为活泼。

锌可以被熔融并加工净化成细颗粒，粒径≤10μm，少量粒径在 10 - 35μm < 40μm 的高纯度锌粉，用于防锈漆中最为重要的防锈颜料。涂膜在受到侵蚀时，锌粉作为阳极先受到腐蚀，基材钢铁为阴极，受到保护。锌作为牺牲阳极形成的氧化产物以对涂层起到一种封闭作用，仍可加强涂层对底材的保护在富锌涂料中，锌粉在保护过程中逐渐被消耗，但速度很慢。其腐蚀产物的形成，使涂层与底材电位差有所减小，当漆膜被损伤时，又露出新的金属锌，电位差立即增大，产生较强的阴极保护作用。所以富锌漆的锈蚀不会从损伤处向周围扩散。

3.2 面漆[3]

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：

⑴ 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；

⑵ 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；

⑶ 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：

⑴ 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；

⑵ 固化时收缩低，由于分散、粘接面残余应力小；

⑶ 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；

⑷ 力学强度虽不如玻璃钢衬里，但耐磨性、耐刮擦性能出色，对机械损伤也只限于局部；

⑸ 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。

4、防腐施工

4.1 施工工艺

底面处理—底漆 1 道 - 面漆 2 道

4.2 施工

底面处理：采用机械喷砂处理。处理后的金属表面达到 国家标准《涂装前钢材表面锈蚀等级和除锈等级》GB8923-88 中 Sa2.5 级（二级）即：“钢材表面应无可见的油脂、污垢、氧化皮、铁锈和油漆涂层附着物，表面应显示均匀的金属光泽，并用吸尘器、干燥洁净的压缩空气或刷子清除粉尘。表面无任何残留物，同时表面有 40μm 左右的粗糙度。

底漆 1 道：底面处理完后检查合格，对于金属表面的涂刷一道环氧富锌底漆。

面漆 2 道：底漆涂刷完后，涂刷 2 道面漆，环氧玻璃鳞片磁漆。每道漆涂刷时间间隔大于 24 小时。

以上三道漆总厚度达到了 150μm 以上。

5、效果

2000 年以后对我厂 5 台行更新的套管陆续采用了环氧富锌底漆与环氧玻璃鳞片的涂装体系。最长经过 6 年多使用没有发现泄漏的现象。收到了良好的效果。

6、讨论

通过使用该材料主要有以下特点：

6.1 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。

6.2 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。

6.3 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。

所以说该防腐涂层在含有酸性介质的水溶液中使用，解决了金属表面腐蚀的难题。

参考资料

1、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；

2、王巍《石油化工腐蚀与防护》无机富锌涂料在我厂储油罐上应用，1990 年第 4 期，P35；

3、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。