盐酸钢衬四氟管道应用研究

林术财(中沙(天津)石化有限公司 天津 300270)

摘 要:在我国工业发展的过程中,设计单位、使用单位均积累了大量的金属材料管道的使用经验。各个企业在实践过程中,也积累了很多非金属管道的使用经验。但这些使用经验,尤其是严苛、极限工况下非金属管道的使用经验,在设计单位、使用单位之间并没有得到很好的普及。本文首先对衬四氟管道做了简单介绍,着重指出衬四氟管道的制造难点并给出处理措施。然后介绍了常用的衬四氟管道工艺,并对各种制造工艺进行对比分析。最后指出国内提高衬四氟管道质量的方向。

关键词: 衬四氟管道; 盐酸; PTFE 管道

1 衬四氟管道简介

钢衬四氟管道是以普通碳钢作为基体,内衬性能优良的聚四氟乙烯塑料,经特定的工艺加工而成。碳钢机体具有优异的机械性能,内衬的聚四氟乙烯具有良好的耐腐蚀性,两者结合的衬四氟管道是运输强酸、强碱等介质的理想管道。但是碳钢材料与内衬 PTFE 材料物料性能差异巨大,管道制造难度高。如果制造工艺不良,衬四氟管道会快速泄漏,为生产装置的平稳运行带来巨大的安全隐患。需要特别关注衬四氟管道的整个制造过程,保证原料选择、制造工艺符合要求。

2 衬四氟盐酸管道难点

碳钢材料与内衬材料物料性能差异巨大,内衬材料与碳钢基体的制造工艺存在本质区别。内衬PTFE具有化学惰性和高分子量,PTFE熔体不流动,无法通过传统技术制造。悬浮PTFE料(称为粒状PTFE)通常通过改进的粉末冶金技术制备。弥散PTFE料的性能与粒状PTFE完全不同。弥散法生产的微粉料一般通过冷挤压工艺(糊状挤出工艺)进行加工。碳钢基材与PTFE管道制造完成后,内衬PTFE管道对温度、压力更加敏感,在真空,温度、压力变化较大的工况下,内衬材料易与碳钢基体分离。分离后内衬材料直接承受管道内压力后易产生裂纹。如果在严苛工况下使用衬四氟管道,需要采取措施使内衬材料和碳钢基材之间存在一定的预紧力,避免在真空,温度、压力变化较大的工况下内衬材料易与碳钢基体分离。

PTFE 为高分子聚合物,聚合后本身具有微小的间隙,这一材料特性决定了小的分子、离子能够通过间隙,衬里具有一定的渗透性。这是一种自然现象,本身不会对 PTFE 衬里的性能有损害。但是 CI 渗透到碳钢基材,使碳钢基体快速腐蚀,内衬材料与碳钢

基体剥离,进而导致内衬产生变形、裂纹。CI 渗透严重甚至会导致内衬 PTFE 管道穿孔。CI 渗透率和 CI 浓度、温度、压力正相关,随着温度、压力的升高,CI 渗透率快速增加。工作压力 25bar,工作温度 150℃已接近衬四氟管道的极限工况。提高内衬四氟管道密度、厚度有利于降低 CI 渗透率。工况越严苛,越需要选择密度高的粉料,并增大内衬厚度。

因为内衬四氟管道和碳钢基体的熔点存在巨大差别,先制造 PTFE 内衬管线,再在外部组装碳钢基材十分困难。焊接碳钢基材产生的热量会损坏内衬 PTFE 管线,变径、三通等异形件的组装很难实现。对于尺寸较小的管件,可以采取 PFA 注塑工艺制造。对于大的异型件,有的厂家选择先使用等静压工艺制造内衬管件,再在外部将碳钢材料拼起来焊接,这对焊接工艺有着严格的要求。更多的厂家只能选择等静压工艺制造。将碳钢基体作为外部夹具,内部使用铝合金夹具,将粉料填充到夹具后放入液压釜中施加外部压力,待成型后进行烧结。该工艺制造的衬四氟管线极易出现质量问题。

3 常见衬四氟管道制造方法简介

3.1 模压成型

主要步骤为:

3.1.1 按照标准制造碳钢基材,并对碳钢基材进行处理,对焊道进行打磨,除锈。在钢件内套入橡胶模具。此步骤要特别注意,由于橡胶模具往往是浇注件,模具上往往会有分模线。分模线也同样需要进行打磨处理,否则会在 PTFE 管道上留下分模线,严重影响衬四氟管道质量。

3.1.2 把 PTFE 的悬浮料(非再造粒料)充入橡胶 膜和钢件之间,挤压成型。挤压过程一般不使用外力, 仅从 PTFE 颗粒料填入方向使用工具进行挤压。

-106- 2024 年 2 月 **中国化工贸易**

- 3.1.3 移除橡胶模具。
- 3.1.4 将碳钢基材和内衬材料一起放入炉子内进行烧结。要根据管线的尺寸、形状严格控制烧结温度和时间。

模压成型为最常见的衬四氟管道制造工艺。因为 没有施加足够的外部压力,内衬管道密度低,机械强 度低,烧结后树脂结晶度低,进而导致渗透率很高, 性能不稳定。因为橡胶模具很软,表面不光滑,易造 成内衬管线厚度不均,内表面粗糙。烧结后局部应力 很大,衬里易开裂。

3.2 等压成型工艺

主要步骤为:

- 3.2.1 在钢件内套入金属柔性模具;
- 3.2.2 把 PTFE 粉料充入柔性模具和钢件之间,并 组装锁模;
 - 3.2.3 在 PTFE 层内抽真空;
- 3.2.4 把整组钢件浸入高压舱中, 施以 300bar 以上的压力;
 - 3.2.5 卸压,移除钢件和柔性模具;
- 3.2.6 将内衬材料放入炉子内进行烧结。要根据管线的尺寸、形状严格控制烧结温度和时间。

不同厂家的等压成型过程有很大的区别。如果使用橡胶模具,成型的PTFE管易厚度不均。如果柔性模具刚度过大,又难以达到理想的压缩效果,合理的设计柔性模具是此工艺的关键。此外,能否从各个方向对PTFE层进行均匀压缩是另一个技术难题。用自由流动的粒状粉末填充柔性模具,并将其排空、紧密密封,然后将其放置在含有液体的高压釜中,该高压釜可以升高到所需的压力。优秀的制造厂家采用了专用模具,能够对等静压过程进行模拟计算,并能够精密控制施加的压力。国内外均有使用此工艺制造PTFE管道的厂家,但是模具、加压工具、粉料填充方式存在着很大的区别。

4 应用情况和主要问题

现场分别使用了 300LB 和 150LB 管道。在压力较低的工况下,模压工艺制造的管道表现良好,未发现泄漏问题。但是在高压工况下,多件模压成型衬四氟管道很快就发生了泄漏。对泄漏的管线进行电火花测试,泄漏的内衬 PTFE 管道均被击穿,说明内衬管线已经损坏严重。对被击穿的位置进行标记后将管道剖开,发现内衬管道上有明显的裂纹或穿孔,碳钢基材和衬里之间存在大量暗绿色腐蚀物,说明催化剂已经

穿过衬里管道。裂纹往往出现在分模线出、内衬管线 薄厚不均匀处。



图 1 模压管道泄漏

发生裂纹的根本原因为:

- 4.1 选择的粉料为悬浮料,颗粒大小不均匀,粉料密度低,结晶后易产生孔隙。
- 4.2粉料未经外部压制压力压缩,内衬材料密度低, CI 极易渗透, CI 渗透穿孔后,降低了内衬管线的机械性能。
- 4.3 碳钢管线与内衬材料松套成型,碳钢管线与 内衬材料无法紧密贴合。在温度、压力变化较大的工 况下,内衬材料与碳钢基体分离,在压力作用下内衬 管件产生了裂纹。

综上所述,模压工艺并不适合严苛的工况。

采用等静压工艺制造的管线,直管段在严苛工况下表现良好。但是弯头、异径三通因成型困难,部分管件发生了泄漏。通过选择更好的粉料,严格控制制造工艺,问题有所改善。

5 国产化攻关方向

5.1 合理选择粉料

一般来说,糊状挤出工艺使用微粉料,等静压工 艺使用弥散料。某国外厂家使用糊状挤出工艺的粉料 抽检性能指标如表 1。

现在市场上的 PTFE 粉料质量参差不齐,国内厂家以生产悬浮料为主。相比于弥散法生产的粉料,悬浮料颗粒大小不均,形状不规则,结晶过程易产生大的空隙。大于分子尺寸的空隙会导致渗透率增加。成品的渗透性可以通过降低孔隙率和提高密度来控制。不同厂家不同牌号性能指标抽检结果如表 2。

对比可以看出,不同厂家、不同牌号的 PTFE 粉

中国化工贸易 2024 年 2 月 -107-

材料	性能指标	单位	抽检结果		
PTFE 粉料	密度	g / cm³	2.163		
	拉伸强度(纵向)	MPa	33,5		
	拉伸强度 (横向)	MPa	35,8		
	断裂伸长率 (纵向)	%	550		
	断裂伸长率 (横向)	%	612		

表 1 糊状挤出工艺粉料抽检性能指标

表 2 不同牌号粉料性能指标对比

牌号	密度	标准比重	拉伸强度(纵向)	断裂伸长率 (横向)
DF-102	0.506	-	31.7	316
M-18	0.41	2.158	56.6	380
M-111	0.34	2.171	47.5	480

料密度、断裂伸长率差别巨大。标准比重为2.16-2.195时渗透性和弯曲性能最佳。对于严苛工况,应选择D4894 Type II 粉料。

5.2 粉料填充质量控制

在衬四氟管道的制作过程中,避免异物进入至关重要。如果异物进入内衬管线,会被强酸介质腐蚀,被腐蚀的地方成为薄弱点,最先被CI-渗透穿孔、失效。为了保证制造质量,制造厂家往往采取自动、无尘工艺填充 PTFE 粉料。

5.3 控制管道成型压力

在模具之间填充完粉料后,要对模具外部施加压力,提高粉料的致密程度。随着压力的不断增加,PTFE 粉料的致密度呈现单调增加的趋势。当压力从11.8MPa 升到 27.5MPa 时,材料的致密度增加得很快;当压制压力大于 27.5MPa 后,材料的致密度增加较缓慢,从 27.5MPa 增加到 35.4 MPa,材料的致密度只增加了 0.59%。所以 27.5 MPa 为 PTFE 的临界压力。应确保在把整组钢件浸入高压舱的过程中,施以 300bar以上的压力。

5.4 合理选择烧结温度

内衬管道烧结工艺一般包含升温、恒温和降温几个过程,烧结工艺对内衬管道性能影响巨大。对于超厚管道,更需要通过试验确定合理的烧结工艺曲线。由于 PTFE 的热导率仅为 0.251W/(m·k),传热很慢,刚到烧结温度时,制品仅表面塑化,其内部并未达到烧结温度。因此,必须在规定的烧结温度下保持一定时间,即恒温,使制品各部分充分塑化,达到内外温度基本一致。烧结时间的控制以制品变成全透明为度,并随规格不同而异。通常以内衬管道的直径大小、管

的壁厚、板的厚薄、异形件的大小为依据来确定烧结时间的长短。制品越大越厚则升、降温速度越慢,恒温时间越长。通常采用 20-100℃的速度升、降温。制品的厚度每增加 1mm,需延长烧结时间 6min。

5.5 管道组装

在严苛的工况下,一般通过弛豫安装的方式制造衬四氟管道。弛豫安装就是将外径略大于钢管内径的聚四氟乙烯管坯通过特殊模具拉伸并发生弹性形变,外径缩小,将其装入钢管内,再通过加热使聚四氟乙烯管坯得到弛豫膨胀,从而紧贴钢管内壁,端部再进行翻边成型。这种工艺对钢管内径的要求很高,如果有凸起、焊瘤等缺陷,极易划伤内衬管道。划伤部分成为薄弱点,最先被 CI⁻渗透穿孔、失效。

6 结束语

现在市场上的 PTFE 粉料质量参差不齐,国内厂家以生产悬浮料为主,不同厂家、不同牌号的粉料价格差异巨大。国内衬四氟管道的制造工艺以模压等静压为主。在严苛工况下,如果使用国产管道,必须对PTFE 粉料提出具体要求,并严格控制粉料填充、挤压成型、烧结、组装的各个过程。厂家应该提供同类工况的使用业绩。如果没有使用业绩,必须要求厂家进行小批量模拟试验,避免 PTFE 管道在投入使用后出现问题。

参考文献:

- [1] 荆小船,梁小峰.增强聚丙烯材料在硫基复合肥生产中的应用[]]. 磷肥与复肥,2004,019(002):58-58.
- [2] 廖达琛. 聚四氟乙烯生产中副产氯化氢及盐酸处理的发全技术措施[J]. 安全:健康和环境,2002,2(3):14-16.

-108- 2024 年 2 月 中国化工贸易