

氯碱化工设备与管道的腐蚀问题与防护对策

韩建军 马宝琪 张仁宽 (天伟化工有限公司, 新疆 石河子 832000)

摘要: 氯碱工业是以氯元素为基础, 利用食盐(氯化钠)生产烧碱、氯气的化学工业。其产品主要有: 氢氧化钠、三氯化磷、次氯酸钠、盐酸等。由于氯碱厂所处环境一般比较恶劣, 设备大多暴露于空气中或存在腐蚀性气体中, 加之生产原料氯化钠与水蒸气接触后发生化学反应生成一系列有毒有害物质, 使设备极易产生腐蚀破坏, 为了保证氯碱厂生产安全和正常进行, 必须采取有效的措施防止设备受到腐蚀。本文从分析氯碱化工设备与管道腐蚀的机理入手, 提出相应的防护措施, 为今后氯碱设备与管道的防腐提供理论依据。

关键词: 氯碱化工设备; 管道; 腐蚀问题; 防护对策

在对氯碱化学品制造阶段, 因为会发生各种化学反应, 因此氯碱化工设备与管道可能会出现腐蚀问题。如果工作人员不够重视腐蚀问题, 将会引发严重的设备损失, 降低了整体生产质量, 甚至会引发严重的安全事故。为了正常地使用氯碱化工设备与管道, 相关技术人员需要加强分析设备与管道腐蚀问题, 采取合适的防护措施。

1 氯碱化工设备与管道腐蚀原因

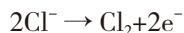
1.1 氯化钠腐蚀

氯化钠的化学性质是非常活泼的, 属于强碱弱酸盐, 溶于水后与氢氧结合生成氢氧化钠和氯化氢气体, 并放出大量热, 同时会使溶液 pH 值降低。因此, 它具有很强的腐蚀性。目前, 我国工业上应用的氯化钠主要是由海水制取, 其腐蚀性比井矿卤水中的要小一些。另外, 氯化钠也可以从盐湖、盐土等地提取出来^[1]。但这些方法所生产的氯化钠纯度不高, 杂质含量较多, 因而有必要对其进行精制处理。此外, 还有一部分氯化钠是通过化学方法制得的, 如离子膜法制得的氯化钠, 尽管工艺比较复杂, 但能得到较纯的氯化钠产品。

氯化钠对金属材料的腐蚀机理主要表现为: 在氯化钠溶液中形成了 Na^+ 和 Cl^- 离子, 这两种阴阳离子都很容易夺取金属材料表面的电子, 从而造成金属材料的电化学腐蚀。氯化钠腐蚀设备时, 阳极过程、阴极过程、总反应过程如下:

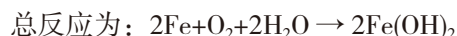
阳极过程: 对于碳钢在氯化钠溶液中的腐蚀, 阳极反应是腐蚀的起始过程, 氯离子 (Cl^-) 经过氧化作用转化为电子, 并损失到金属表面, 产生氧化反应。

阳极反应可表示为:



生成的氯气 (Cl_2) 可以进一步发生其他反应, 如与水反应形成氢氯酸 (HCl), 加速腐蚀过程。

阴极过程: 在阴极, 留在阴极金属中的剩余电子, 被氧去极化, 还原并吸收电子, 成为氢氧根离子 (OH^-)。阴极反应可表示为:



1.2 氯离子腐蚀

氯气本身是一种酸性气体, 且含有大量的氯离子, 当氯离子进入到设备与管道内部之后, 会与金属材料中的氧反应生成各种氧化物质, 比如四氯化钛、三氯化铁等^[2]。在这种情况下, 就会进一步增加设备内的电位差, 使得设备更易被腐蚀 (见图 1)。氯离子腐蚀会对设备的本体产生破坏作用, 还会造成设备内部管道泄漏。当设备泄漏出的氯气扩散到空气中时, 又会因为聚集而形成臭氧层, 严重影响到人们的生活环境。



图 1 生产管道腐蚀图

2 氯碱化工设备与管道腐蚀问题的防护对策

2.1 材料选择

为了延长氯碱化工设备与管道的使用时间, 避免发生安全问题, 需要合理选择设备材质。在选择材料的时候, 需要综合考虑介质腐蚀程度和设备结构以及材料加工方式等, 一些容器内介质的腐蚀性较高, 可以选择耐腐蚀的材料。例如可以选择碳壳体和耐腐蚀金属。在外层利用碳钢壳体, 可以对内压进行缓解, 也可以利用壳体的衬里的防腐作用。在选择衬里时, 应综合考虑生产压力和温度等, 常用的材料包括不锈

钢和橡胶等。为了优化防腐效果,需要合理处理衬里前设备的表面。

根据有关资料介绍,目前广泛应用于工业防腐领域的新型防腐材料为有机硅涂层材料。有机硅材料具有耐高温、耐磨损、耐化学腐蚀、高弹性、高电阻率、低膨胀系数等优点,可以有效阻止各种腐蚀性介质及化学物质对金属构件的腐蚀,还能保护其内部不受侵蚀,延长其使用寿命^[3]。另外,由于有机硅材料具有较好的绝缘性能,因而能有效防止电气短路事故的发生。

2.2 结构设计

通过提高结构设计的合理性,可以避免集中局部应力,同时可以减少间隙,避免残留局部材料。如果发生上述情况,因为局部应力和热应力的影响,可能会引发容器局部腐蚀问题。在结构设计阶段,需要合理简化设计工作,保障各种零件的完整性,对封头和接管焊接的时候可以选用双面对接焊方式,保证焊接界面的圆滑性,可以设计锥形的容器底部,在容器底部放置排料接管,有利于优化物料排出效果。在焊接换热器管道的时候,可以利用预焊接膨胀法,可以消除二者之间的接缝,避免出现缝隙腐蚀问题。

2.3 优化生产条件

在生产中应尽量减少或避免与带酸、碱等腐蚀性物质接触的设备和部件,同时对可能发生腐蚀的部位进行监测,发现问题及时处理。如对可能产生氢脆的腐蚀部位采用加 BGA 焊加强;对高温高压易生锈的管道连接件采用耐高温不锈钢材料制造;对易被热腐蚀的设备则采取保温措施;对有泄漏的阀门要及时关闭等。在生产中经常对设备的外表面涂敷一层耐蚀涂料,其主要作用是隔绝外界介质与金属材料的接触,从而起到一定的防腐作用。常用的涂料有:环氧树脂、聚氨酯、丙烯酸树脂等。

可以采用牺牲阳极保护技术。在设备表面布置阴极保护板(见图2),当设备出现缺陷时,通过电极间短路形成电流密度较大的区域,以保证阴极处于保护状态下工作。也可以采用外加电流保护技术,在需要保护的设备和管道上设置阳极作为阴极,通过外加直流电源将所需保护的金属设备或线路的电位提高到一定的水平,达到保护的目的。此法主要用于防止因金属的钝化而引起的设备腐蚀。此外可以利用电化学防护技术,利用外加电压或其他方式改变被保护金属表面的电位值,以抑制或减缓腐蚀。例如:在耐腐蚀设备与管道上安装防蚀电阻丝,通过电流的不断变化,使其表面形成一层保护膜。

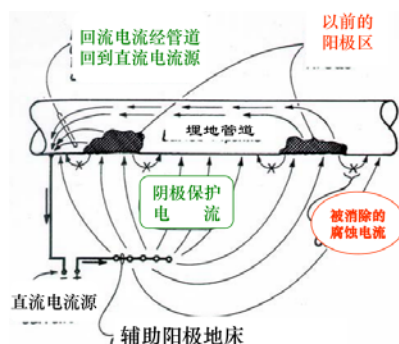


图2 牺牲阳极的阴极保护技术原理图

牺牲阳极的阴极保护技术是一种有效的防腐蚀方法,通过向正在遭受腐蚀的金属结构提供足够的保护电流(即阴极电流),这种电流的方向与腐蚀原电池产生的电流方向相反。通过该方式,金属表面会产生阴极极化现象,可有效抑制和减缓金属的腐蚀过程,此项技术的核心在于将腐蚀电池的阳极区域转移到一个特定的牺牲阳极材料上,而被保护的金属结构则整体充当腐蚀电池的阴极部分。牺牲阳极通常由电化学活性较高的金属材料制成,如锌、铝或镁合金等,这些材料在电化学反应中优先于被保护的金属发生腐蚀,从而达到保护目的。氯碱化工设备防腐中应用此种方法能够延长金属结构的使用寿命,还能减少维护成本和停机时间,提升生产效率,获得更大的经济效益。

2.4 应力腐蚀防控

因为拉应力和腐蚀系数的影响,将会引发应力腐蚀问题,这一问题直接影响到氯碱化工设备与管道的安全性。为了规避这一问题,需要落实焊接后的热处理,有利于保证应力控制效果。在焊接的时候,需要统一焊接金属和木材的化学成分,同时需要根据制造条件选择焊条。因为机械加工和安装不合理很容易引发应力腐蚀,因此企业需要加强对制造过程和安装过程的监控。

2.5 氯气防护

利用氯碱化工设备与管道的过程中会产生较多的氯气,因此开展氯气防护工作,需要综合利用各种材料。例如针对次氯酸钠,可以利用聚氯乙烯材料。针对干氯气,可以利用不锈钢等。针对湿氯气,在防护过程中可以利用聚四氟乙烯和钽等。注意在利用上述材料的过程中,需要严格控制氯气温度,否则将会影响到防护效果。例如在利用不锈钢材料时,需要控制氯气温度在90℃范围内,如果温度超过该值,将会加剧氯气腐蚀。如果无法控制温度,可以选择其他的防护材料,例如可以利用钛。

2.6 定期检查和维设备与管道

在生产过程中氯碱设备与管道发挥着重要的作

用,因此需要加强维护管理设备与管道,保障设备与管道运行的稳定性。在氯碱设备与管道管理阶段,工作人员需要重视发现的安全隐患和小问题,及时处理问题。企业要定期停运检查氯碱设备与管道,可以优化设备故障预防效果,同时落实针对性的维护措施,例如需要清洁处理设备,避免残留杂物干扰设备运行。

2.7 腐蚀问题处理措施

对已存在严重腐蚀的设备,可以在其表面涂敷防腐涂料后,用耐高温水溶液作浸渍处理,使金属表面形成一层致密的防锈膜,从而达到防腐效果。这种方法主要用于重腐蚀的设备与管道防腐。对一些小面积的腐蚀损伤,可以采用电镀锌来修复。电镀锌是在一定的电解液中,利用电解原理,在基体金属表面沉积出金属镀层的一种方法。电镀锌是电镀法中最简单也最常见的一类,它主要用于小面积的腐蚀修复,但价格比较昂贵,不能满足大批量修复的要求。

3 应用实例

某化工厂采用的是10万t/a规模的氯碱装置,配套有3台6.45m×9.8m、单流门机和2台3.7m×8m、双流门式的干燥器用于氯酸钠干燥。氯化铵装置为一套单流、三阀管式换热器,采用三段蒸发工艺,蒸发温度为480℃;采用汽提塔分离原料和产品,产品为粗盐。装置主体部分主要设备包括:炉膛、热交换器(三段)、管道、泵、阀门等。

10万t/a规模的氯碱装置是在原有基础上改造而成,其公用工程系统均位于管廊内。由于该装置地处偏远地区,常年没有阳光照射,空气湿度较大,因此腐蚀状况很严重,导致公用工程管道及设备的大量腐蚀穿孔,使得公用工程系统无法正常运行。这不但影响企业的生产,而且给企业带来巨大的经济损失。

经过多次会诊分析发现,造成公用工程设备腐蚀的原因如下:①公用工程管道材质一般为碳钢、低合金钢等,这些金属材料在酸性介质中发生的腐蚀较为严重;②公用工程管道大部分时间处于静态,特别是冬季,在室外环境下,当气温下降到一定程度时,管道就会产生冷凝水,管道表面附着大量水珠,影响管道的正常工作;③由于公用工程系统内部的空气湿度较大,对管道造成一定的腐蚀;④公用工程管道长期运行于高酸度条件下,管道容易被酸性腐蚀介质所侵蚀。另外,由于公用工程系统运行环境恶劣,存在着许多潜在的腐蚀因素,如:公用工程系统的阀门开关频繁,管道的频繁开启与关闭以及气体流速变化等都会使管道发生腐蚀。

针对上述问题,采取的措施有:①将公用工程系统的阀门全部换成不锈钢材质,同时降低阀门的开关频率,可以发挥出保护作用;②在公用工程管道附近加装防蚀涂层,如在管道外部加装防腐层,防止酸性介质直接接触管道,从而降低管道的腐蚀速度;③在公用工程系统安装在线监测系统,实时监测管道的腐蚀情况,以便及时发现并解决腐蚀问题。

目前,公用工程系统运行状况良好,未出现任何异常现象,保证了整个装置的安全稳定运行。通过现场对公用工程管道的腐蚀监测可知,管道的腐蚀速率正在逐渐降低,表明管道防腐效果显著,但仍需定期进行监测,确保其长期安全可靠地运行。同时,该案例还反映出一个重要的问题,即公用工程系统的管道防腐效果取决于管道周围的环境状况,如果管道周围的环境比较恶劣,则管道的腐蚀速度会明显加快,因此应加强管道周围环境的防护工作,比如加装防蚀层等保证管道的防腐效果。

4 结束语

氯碱化工设备与管道在长期生产运行过程中,受各种因素的影响,设备与管道不可避免地会发生腐蚀或局部腐蚀;而氯离子和腐蚀性物质的存在更加剧设备的腐蚀速度。根据实际经验总结出,凡易发生腐蚀的设备(如管道、阀门、仪表、泵、容器等),可采取钝化保护,即涂敷牺牲阳极保护法,有效抑制或减缓腐蚀。为提高氯碱设备的防护能力,还要对设备进行定期检查,发现有损坏迹象及时更换或修补,避免腐蚀引起设备与管道泄漏事故的发生。对于运行中出现腐蚀现象,应立即采取必要的防护措施,防止扩大。同时加强日常维护保养,确保设备与管道始终处于良好的工作状态。

参考文献:

- [1] 王繁华.石油化工设备常见的腐蚀原因及防腐措施研究[J].中国设备工程,2024(20):179-181.
- [2] 刘佳菊.石油化工设备常见的腐蚀原因及防腐策略[J].中国石油和化工标准与质量,2024,44(14):19-21.
- [3] 付广青.缝隙腐蚀对化工设备装置的影响及控制途径[J].全面腐蚀控制,2024,38(07):59-61.

作者简介:

韩建军(1974—),男,工程师,化工厂副厂长、特种设备安全总监,研究方向:氯碱化工生产安全管理。
马宝琪(1988—),男,工程师,生产技术室副主任,研究方向:氯碱化工生产工艺安全管理。
张仁宽(1991—),男,助理工程师,工艺员,研究方向:氯碱化工生产工艺安全管理。