维普资讯 http://www.cqvip.com

(18)

氯碱工业中耐腐蚀材料的选择和应用

39-41

李凤云 王成楼 贾翠梅
(黑龙江齐化化工有限责任公司 齐齐哈尔市 161033)

TG174.2
TQ114

摘 要 通过了解食盐电解过程中的腐蚀问题，进行正确选材，使设备的使用寿命达到最长，避免不必要的损失和昂贵的费用。从而使材料达到最佳使用状态。

关键词 氯碱工业 耐腐蚀材料 选材 杂散电流

近几年来，随着氯碱工业的飞速发展，在很大程度上依赖于所有耐腐材料的改善和工厂设计中采用大量的新材料。化工装置所用材料，由于要适应象烧碱这样强腐蚀性介质以及氯气、盐酸、ClO^-等强金属腐蚀性介质，使装置在选材上增加了难度。正确地选择材料是控制腐蚀，延长使用寿命的首要条件，同时也是一项复杂的工作。要做好这项工作，必须了解生产工艺和设备的要求，熟悉材料的有关性能。从腐蚀与保护的角度看来，最重要的是材料的耐蚀性质。就耐蚀性而言，每一种材料都具有一定的耐蚀性能，没有一种材料是万能的耐腐蚀材料，只不过有些材料的适用范围大一些，有些材料适用范围小一些而已。所以选择材料就要根据具体条件，即根据特定的腐蚀环境和材料的有关性能及其来源和价格进行全面的综合分析，选择恰如其分的材料，尽可能做到技术上先进、价格上合理。

1 盐水电解系统

电解系统中常见的腐蚀性介质有：高温氯化钠溶液、高温湿氯气、含氯碱液和高温饱和氯的水蒸气。另外还受到电解过程中杂散电流的腐蚀。这是氯碱工业腐蚀的特点，这就决定了在电解系统中电解槽及其配件必须选择耐高温湿氯气的钛材，耐高温饱和氯水蒸气的非金属材料（如橡胶、FRP、氟塑料）和兼耐腐蚀及导电优良的电解电极材料。目前国外在非金属耐蚀材料方面开发较多，其中以增强塑料和氟树脂的应用发展最快。

1.1 电解槽及其配件的选材和应用

上述腐蚀性介质共存于同一电解槽中，因而加速电解槽和电解电极的腐蚀，尤其加剧阳极电解电极的腐蚀。电解电极材料过去多采用石墨材料，但其寿命短且污染大。70 年代后期钛材在氯碱装置上开始使用，改善了电解电极的单一性，研制了钛/钌-钛深层作阳极基本材料，提高了阳级的使用寿命。为了提高工业纯钛在含氯的还原性介质的耐腐蚀性能，日本矿业公司在钛中加入 0.05 % 钌和 0.5 % 镍开发了高耐蚀的钛钌合金，已成功地在离子膜电解槽中作膜的支持材料使用。

1.2 管道、阀门和泵的选材和应用

对于输送电解用原料和产品的管道、阀门和泵，除了高温湿氯气管道采用钛材，其它部分都可采用非金属材料。用各种树脂制成的具有不同性能的 FRP 管道，用于输送氯气、碱、次氯酸钠、淡盐水等介质，为了改善 FRP 制品的耐蚀性能和扩大塑料材料的使用范围，经常采用 FRP 内衬塑料制作设备及增强塑料管道。在盐水电解系统中得到广泛应用。

采用氟塑料和精细陶瓷材料制造的阀门和泵，在国外已得到广泛应用，其中 PVDF 全塑阀门已大量应用于离子膜烧碱装置中。国内开发 PVDF 系列产品，已经取得很大成就，其中北方国营镇海化工阀门厂生产的 PVDF 阀门在国内各氯碱企业得到广泛应用，另外 PVC、PP 全塑阀门在化工行业也已得到广泛应用。陶瓷泵能输送大多数腐蚀性介质，其中江苏宜兴非金属化工机械厂生产的陶瓷泵系列在离子膜电解中得到了广泛应用。

1.3 盐水工段的选材和应用

盐水工段的腐蚀性介质为氯化钠溶液，大部分设备和管道可采用内加各种涂层和衬里的碳钢制造。在国外近几年开发出许多耐盐水性能优异的不锈钢材料。在非金属材料方面，软 PVC 衬里，常压热水硫化衬胶，玻璃磷片树脂技术，钢制复塑管及各种树脂制作的 FRP 制品等在盐水系统得到广泛的应用。由于离子膜生产设备对精盐水质量的特殊要求，二次盐水设备的耐蚀衬胶层不仅要具有优

维普资讯 http://www.cqvip.com

良的耐蚀性能，同时还应不污染高纯盐水，在国外低钙镁橡胶衬里设备已广泛应用，近几年我国开发低钙镁橡胶材料已经取得了一定的进步。

1.4 杂散电流的防治

由于杂散电流的存在加速了金属材料的腐蚀，必须采用切实可行的控制手段。目前，用电化学方法来控制杂散电流腐蚀是最有效和最经济的办法。如在生产中采用绝缘装置、断电装置、排流装置、牺牲阳极等具体措施来控制杂散电流的腐蚀。我厂是引进日本旭化成公司的复极式离子膜电解槽装置，设计时在单元电解槽的阳极液入、出口接管部位，以及阳极液入、出口总管的接管部位均采用了辅助电极的专用技术来防止泄露电流对电解槽中钛材的腐蚀。

2 氯气干燥系统的选材和应用

该工序的腐蚀性介质有干、湿氯气，稀硫酸，氯水等。耐高温湿氯气的最好材料是钛及其合金。氯气干燥塔过去是用钢制内衬耐酸瓷板。由于砖板衬里对设备增重较大，且衬里质量不易控制，所以，现改用硬PVC制作外衬FRP加强，低于60～80℃的湿氯气可采用FRP管道或采用FRP增强的PVC管道。近几年广泛使用耐100℃以下的氯化聚乙烯和聚偏二氟乙烯材料。硫酸泵使用含钼的高硅铸铁材料，稀硫酸设备过去采用涂料或橡胶材料，但效果都不是很理想。近几年武钢钢铁研究所开发的09CuWSn材料是耐稀硫酸的较好材料。

3 氯气碱吸收系统的选材和应用

该工序的腐蚀性介质主要有氯气、碱和次氯酸钠等。现代氯碱工业常备有生产不正常的情况下用碱吸收氯气。虽然对于工艺工程设计人员来说设计这样一个装置并不是特别困难的事，但选择合理材料却是非常重要的。

3.1 氯气的贮运

湿氯气对许多结构材料，尤其对金属的腐蚀性极强。钛是唯一耐湿氯气的工业用金属。在非金属结构材料中，价廉的双酚A-富马酸酯聚酯玻璃钢具有很好的耐蚀性，在湿氯气介质中得到广泛应用。另外，氟塑料也是很好的材料。其它许多常用的热塑性材料和弹性材料均不耐湿氯气，因此不能推荐使用。干氯气腐蚀性较小，大多数金属结构材料可用来处理干氯气。

3.2 碱液的贮运

在金属材料中用碳钢来贮存和输送碱液是最经济的，但在碱液中使用没有衬里或涂层的碳钢前必须考虑两个问题：

（1）可能发生碱所引起的应力腐蚀破裂；

（2）该系统是否允许沾污铁质。

通常情况下为了环境保护而用碱吸收氯气时，铁杂质是没有关系的，但是有的装置是把次氯酸钠收集起来作为产品的。在这种情况下，铁的沾污是非常重要的问题，因为铁能促使次氯酸钠分解。为了避免铁污染，常在设备内喷涂有机涂层，如环氧—酚醛树脂，氯化聚醚及氯磺化聚乙烯。对于管道可用不锈钢或镍合金。

许多非金属材料在其规定的使用温度内有良好的耐碱性。常用的有PVC、聚丙烯、环氧FRP、聚四氟乙烯（F4）、氟—46（FEP）、天然橡胶及氯丁橡胶等。

3.3 次氯酸钠的贮运

次氯酸钠溶液在不稳定时腐蚀性极强，温度较高时尤为严重。金属在质量分数为16%次氯酸钠溶液中的腐蚀情况如表1所示。

表1 金属在16%次氯酸钠溶液中的腐蚀

金 属	腐蚀速度(mm/a)
钛	$<2.54\times10^{-6}$
锆	$<2.54\times10^{-6}$
耐氯高硅铸铁	2.0×10^{-5}
耐蚀高镍合金	7.62×10^{-6}

许多非金属材料对于稳定的次氯酸钠有很好的耐蚀性，聚酯FRP及乙烯酯FRP、常压蒸汽硫化橡胶、氯丁橡胶、聚氯乙烯和PP等都是最经济、最适用的。但是，氯气碱吸收塔中次氯酸钠并非总是稳定的，如果吸收时不保持碱过量，将发生下列反应，同时放出大量热量：

$$6NaOH+3Cl_2 \longrightarrow NaClO_3+5NaCl+3H_2O+Q \quad (1)$$

与该反应同时进行的还有次氯酸钠的分解反应：

$$ClO^-+2HClO \longrightarrow ClO_3^-+2HCl \quad (2)$$

反应（2）会使许多非金属结构材料迅速破坏，有时反应释放出来的大量热量会集中在一个局部区域，从而导致局部过热而使器壁破坏，因此在选择非金属材料时，必须考虑到次氯酸钠的热分解，当温度超过140℃时就会有游离Cl_2释出，使pH值下降，并发生上述（1）和（2）的分解反应，在此情况下只有PTFE、FEP及PFA等完全耐蚀。

4 盐酸吸收系统的选材和应用

高温氯化氢气对一般材料具有严重的腐蚀性。高温氯化氢和盐酸的吸收装置，过去多采用陶瓷和石墨酚醛塑料。近年来，由于石墨制品具有优良的

维普资讯 http://www.cqvip.com

来　稿　摘　登

氯化石蜡—70 生产中溶剂损耗情况讨论

我公司的氯蜡—70 是 80 年代初开发并投入生产的，采用的是四氯化碳做溶剂间歇式光氯化工艺。自投产以来四氯化碳消耗定额居高不下，一直在 160 kg/t 产品左右，这部分四氯化碳不但提高了生产成本，也造成了环境污染，并使产品出口西方国家受阻。

针对我公司的氯蜡—70 生产工艺，重点对排放废水、副产盐酸、放空尾气及粗产品等进行了跟踪采样分析，找出四氯化碳损耗主要有以下几项：

a. 排放废水。这部分主要来自氯化尾气二次吸收用水，氯化液中和水洗用水和氯化液水汽蒸馏共沸水三部分组成，大约每天排放量在 350～400 t。由于水洗量大，水中夹带的四氯化碳未及沉降即溢流出去。它占四氯化碳总损耗的 41.46 %。

b. 粗产品。它占四氯化碳总损耗的 36.17 %，由于目前生产采用的是水汽蒸馏方式，蒸馏后期的物料呈胶冻状，蠕动性差，包含的四氯化碳不易随水蒸气带出。因而，造成粗产品中四氯化碳平均含量为 4.54 %。

c. 尾气。它占四氯化碳总损耗的 2.39 %，这是由于氯化过程中未及吸收的游离氯夹带造成的。

d. 副产盐酸。它占四氯化碳总损耗的 0.78 %，这部分是由于酸液中溶解造成的。

e. 其它损失。占四氯化碳总损耗的 19.70 %。这部分包括设备泄漏、停车检修、非正常操作、加料、贮运等方面的损失。

根据对生产工艺中 CCl_4 损耗情况的分析，可以看出，排放废水、粗产品和尾气夹带三个方面，它们占 CCl_4 总损耗的 80 %左右。因此，在今后的工艺改进中，应重点从这三方面采取措施。

(1) 在氯化系统增设一个升温驱氯装置，降低氯化液中游离氯含量和酸值，减少中和水洗用水量。在保证尾气吸收情况下，尽可能减少尾气二次吸收用水量，使总的排放废水减少，从而降低废水夹带四氯化碳量。

(2) 将目前车间水汽蒸馏改为常减压直接蒸馏，提高蒸馏后期温度，使物料中的四氯化碳尽可能多地蒸出。

(3) 氯化及尾气系统全部采用聚四氟防腐材料，增设回收四氯化碳的干燥处理装置，避免氯蜡—42 热溶过程带水，保证氯化在无水条件下操作。

(4) 提高制冷效率，使目前车间的冷冻盐水温

耐盐酸和氯化氢腐蚀性能，所以在盐酸系统中得到广泛应用。如石墨制三合一炉、石墨降膜吸收塔、石墨绝热吸收塔、石墨换热器及其它的石墨设备。

盐酸贮罐多采用非金属材料，由于 FRP 的高强度、耐蚀性和耐久性等方面优点，所以用树脂材料制作的盐酸贮罐可使用 10 年以上完好无损。近年来氟树脂在盐酸介质中逐步得到广泛应用。以及近年来发展起来的低镍不锈钢，具有优良的耐盐酸的腐蚀。由于加入氮的成分，使奥氏体不锈钢更耐氯应力腐蚀、点蚀和缝隙腐蚀，其机械强度比原奥氏体不锈钢高 2～3 倍。

5　结束语

我国氯碱工业已经历几十年的历史，但在电解装置中的腐蚀与防护仍存在许多问题，据资料介绍，每年因腐蚀而造成的损失占本企业年总产值的 3.97 %，是相当惊人的。目前，防腐工作已受到重视，且在选材方面也积累了许多值得推广的新材料、新技术。在正确选材的同时，保证防腐施工质量也是非常重要的，尤其是衬胶、砖板衬里、玻璃钢衬里和塑料焊接等工序要层层把关，建立健全技术全面的防腐蚀施工队伍。

参考文献

1　曹招银．09CuWSn 钢硫酸贮槽实用总结
2　杨永炎．化工腐蚀与防护
3　上海市塑料研究所编．塑料作耐腐蚀材料的应用

(1999 年 11 月收稿)