维普资讯 http://www.cqvip.com

乙烯工业近年已有了很大的发展，今后应改变长期进口PVC的局面。同时，聚氯乙烯的发展、对带动许多工业部门的发展具有重要的战略意义。

另外应该看到，我国PVC品种种类少、用途窄、技术含量高的专用料和功能化树脂较少、有80%以上的生产厂家仍在使用小釜、生产规模小、没有规模效益、前几年平均生产能力仅5万t/a，超过10万t/a的仅10家，虽然拟建和在建的几套大型PVC装置生产能力均为30万t/a－40万t/a，但要到2004年或2005年以后。而国外平均生产能力为15万t/a。建议一些企业加快利用国内外已取得的一些技术成果，大力发展PVC工业，使我国的PVC工业在世界市场竞争中立于不败这地。

参考文献

1 刘岭海，国外聚氯乙烯生产及市场概况[J]，中国塑料。2002，15(1)：7－10

2 吕宏初，PVC制品的现状及其发展前景[J]，聚氯乙烯，2002，(16)：1－4

3 唐霞，王林祥，我国PVC抗冲击改性剂的生产及市场概况[J]，聚氯乙烯，2002，(3)：12－14

4 刘士龙，张英民，郎需霞，世界PVC供需状况分析[J]，聚氯乙烯，，2002(4)：7－10

5 钱伯章，郭敬平，聚氯乙烯及其原料的生产技术及产能需求[J]，聚氯乙烯，2002，(3)：1－5

6 孙元勇，汽车用塑料的发展，合成树脂及塑料[J]，1992，9(4)：53－58

7 《中国塑料信息》编辑部，综合报道[J]，中国塑料信息，2002，9，(76)：3

8 《中国塑料信息》编辑部，综合报道[J]，中国塑料信息，2002，8(75)：51－52

9 李慧君，吕海金，刘学辉等，水相悬浮法生产氯化聚氯乙烯[J]，聚氯乙烯，2002(3)：18－20

10 黄静雯，氯化聚乙烯(CPVC)冷热水管系统[J]，塑料，2001，30(9)：54－56

11 袁茂全，王彤，消光PVC专用树脂的合成研究[J]，中国氯碱，2003，(3)：11－13

12 吴学明，王兰，黄建忠，硅灰石填充改性硬质聚氯乙烯的研究[J]，中国塑料，2002，16(1)：28－31

13 徐伟昌，王世伟，硅灰石塑料优良的功能填料[J]，矿产保护利用，1997，(1)：32－33

14 贺昌城，任世英，硅灰石对力学性能的影响[J]，工程塑料应有，1999，27(4)：9－11

15 胡圣飞，严海标，李华曼，称上复合稳定剂在PVC中的应用研究[J]，聚氯乙烯，2002，(5)：38－40

氯碱生产中的腐蚀与防护

张亨 （锦西化工研究院 葫芦岛 125001）

摘要：

氯碱工业历来就是化学工业中腐蚀最严重的一个部门。介绍了氯碱生产中盐水溶液、食盐电解、氯气冷却干燥处理、碱液蒸发

维普资讯 http://www.cqvip.com

和固体烧碱、杂散电流等的腐蚀情况和特点。概括了相应的防腐措施。

关键词：

氯碱工业　　腐蚀　　防腐蚀

氯碱工业是以食盐水溶液的电解来生产烧碱、氯气及其氯系列产品的基本化学工业。目前全国有大、中、小型氯碱厂200余家，国内烧碱的年生产能力为900万t/a左右，列世界第二位。氯碱生产中所处理的原料及产品，都有强烈的腐蚀性。在电解过程中，由于输入了大量的电流，还会产生特有的杂散电流腐蚀。因此，氯碱工业历来就是化学工业中腐蚀最严重的一个部门。

我国氯碱工业发展至今已有70余年历史，氯碱防腐蚀工作开展得较早，防蚀技术力量较强、解决了许多腐蚀难题，生产基本上能正常运行。据1993年化工设备运行情况统计，氯碱生产中的设备运行率为86%，高于其他化工行业。

氯碱生产中的腐蚀与防护大致有盐水溶液的腐蚀与防护、食盐电解的腐蚀与防护、氯气冷却干燥处理中的腐蚀与防护，碱液蒸发和固体烧碱的腐蚀与防护、氯碱生产中杂散电流的腐蚀与防护等。

1. 盐水溶液的腐蚀与防护

1.1 盐水溶液的腐蚀特点

盐水溶液的腐蚀包括对碳钢的电化学腐蚀，对不锈钢的腐蚀，对铜和钛的腐蚀以及对衬里的渗透破坏 。

1.1.1 对碳钢的电化学腐蚀

碳钢在中性或偏碱性盐水溶液中的腐蚀，是腐蚀电池的电极反应结果 。碳钢在饱和食盐水 中会产生可溶性化合物，使腐蚀加快。盐水中的溶解氧会氧化碳钢，其腐蚀速度与氧含量有很大关系 ，当氧是去极化剂时，腐蚀加快，即阳极反应使金属铁变成Fe2＋，进入了盐水溶液。阴极反应为$2H_2O+O_2+4e\rightarrow OH^-$。对含氧的饱和盐水来说，弯月面的液面腐蚀，由于富氧，系阴极反应而生成OH^-；盐水靠近液面的液相部分 ，由于缺氧，系阳极反应，金属铁溶解生成 的Fe^{2+}，生成氢氧化亚铁沉淀，又进一步氧化成三价铁盐，这样铁锈就生成了。

当金属铁在添加盐酸的盐水溶液中时，腐蚀更强烈，这是由于盐水溶液存在大量的氢离子，会迅速地夺走电子，生成氢气逸出。

饱和盐水对碳钢的腐蚀与盐水的温度、氧的扩散以及接触碳钢表面有关。因此，流动，搅拌的盐水，由于氧补给容易，从而对碳钢的腐蚀严重。

1.1.2 对不锈钢的腐蚀

不锈钢在饱和盐水中，温度不高于60℃时的腐蚀速率很小。可是，不锈钢在氯离子的作用下，可能会产生孔蚀和应力腐蚀破裂。

1.1.3 对铜和钛的腐蚀

铜在盐水中有较好的耐蚀性能，用于制造精制盐水的换热器，常用铜60锌39组分的海军黄铜著称的四六黄铜，但铜的加工性能较差。

钛在盐水中有优异的耐蚀性能，但在PH＜8的盐水中，温度超过130℃，会产生缝隙腐蚀。

1.1.4 对衬里的渗透破坏

即使是酸性的饱和食盐溶液，其中存在盐酸、次氯酸和氯酸盐等，它本身也并不是很强的腐蚀介质。但是，盐水是一种强的渗透性介质，当衬里存在结构或施工孔隙时，会透过衬里层，并随着温度的下降而逐渐结晶且增大体积，最后导致衬里层的破裂。

1.2 盐水系统设备的防护措施

盐水系统的设备主要有溶盐桶、盐水槽、螯合树脂塔、烧结碳素管过滤器、纯酸槽、盐

维普资讯 http://www.cqvip.com

水预热器、脱氯塔等。

1.2.1 溶盐桶

溶盐桶亦称化盐桶。原盐由顶部送入，与由桶底进入的淡盐水进行逆向流动接触，同时用蒸汽加热至50℃左右，使之成为饱和粗盐水。淡盐水取自碱蒸发系统的回收盐水和废泥洗涤后的回收盐水。

当用于隔膜式电解系统时，溶盐桶无需防腐蚀措施，碳钢制作的装置，有的氯碱厂可用10年以上。若该装置专用于离子膜系统，国内有的氯碱厂采用橡胶衬里。这是由于离子膜用的盐水中不应带入过多的铁离子，同时来自碱蒸发系统的回收盐水的腐蚀性大于隔膜槽的回收盐水。在溶盐过程中，盐对装置有一定的磨蚀作用。精制盐水系统中的精制反应器(反应桶)、沉降器(澄清桶等设备的防腐措施与溶盐桶相同。

由于规模经济的需要，盐水精制系统的装置已大型化了。国外对盐水精制系统的大型装置多用橡胶衬里，共寿命均在10年以上。大型装置的橡胶衬里必须现场施工预硫化丁基橡胶、室温硫化氯丁胶板或者是低温热水硫化、低温蒸汽硫化的天然胶板及其配套的胶粘剂的质量、价格以及现场施工技术，均是保证大型装置橡胶衬里成功的关键。

1.2.2 盐水槽

因贮存与工艺需要，盐水槽在盐水系统中的配置数量是很多的。有的大至2700m³，有的仅50～60m³按工艺要术，盐水温度为40～65℃，并且采用盐酸调整了PH值。用于一次精制系统和二次精制系统的盐水槽，都要采取防腐措施。

(1)软PVC板衬里

软PVC板衬里包括压条螺钉固定法衬里和粘贴法衬里。压条螺钉固定法衬里由松铺法进展而来，是一廉价而较可靠的衬里工艺，适用于大型装置的现场衬里，它无需喷砂除锈，回避了粘结剂的技术问题。4mm厚的软PVC板足以抵御酸性饱和盐水的渗透腐蚀。对于有搅拌、振动、加热的设备，软PVC板的压条螺钉固定衬里的使用寿命稍低，一般仅4年。采用粘贴法衬里，据介绍在日本有15年以上的使用寿命。

粘贴法衬里夹有经偶联剂处理的玻纤薄膜，经层压而成，在受到冲击后，不会整块板出现裂缝，且耐热老化性能好。粘贴法衬里工艺的关键是粘结剂的粘结强度和低毒，粘贴工艺与橡胶衬里相似。焊缝质量采用电火花检测。

(2)橡胶衬里

对于人不能进入硫化罐的槽罐，采用低温热水硫化胶板或低温蒸汽硫化胶板的衬里工艺。

(3)玻璃鳞片涂料

玻璃鳞涂料成功应用的关键在于涂料本身的质量，还有现场的喷砂的以及施工的质量。我国山东省某氯碱厂从日本引进的富士鳞片涂料(双酚A聚酯)，厚约2mm，使用寿命8～10年，每年需检修一次。

(4)玻璃钢衬里

在大型盐水槽罐中，曾有许多企业采用了手糊法玻璃钢衬里，均遭到了失败。这并非是因为盐水的腐蚀，而是由于盐水的强渗透。盐水会在使用过程中透过孔隙，直至基体，腐蚀碳钢、自身结晶膨大，最终导致衬里层鼓泡，脱壳，基体腐蚀渗盐。经过修补，仍无济于事，最终改用软PVC板衬里。

1.2.3 螯合树脂塔

螯合树脂塔是二次精制盐水系统的重要设备，它利用离子交换树脂来除去盐水中的杂质离子，从而使盐水中的Ca2＋、Mg2＋含量从2×10－6下降到2×10－8。然后再

维普资讯 http://www.cqvip.com

经加入碱、酸的再生操作，使已螯合了二价金属离子的离子交换树脂恢复原来的活性。该塔操作温度低于70℃，在国外多用低Ca、Mg的橡胶衬里，少数用玻璃钢材质。国内的引进装置可以达到8～10年的使用寿命。经拆除检查，损坏的主要原因并非衬里材质的腐蚀，而是介质 的局部渗漏，腐蚀了碳钢基体。

以天然橡胶配制的低Ca、Mg胶板，与碳钢有良好的粘结性能，对曲率半径小的复杂部位或零部件衬里的工艺性能优良，胶板的运输、贮存条件方便，施工后通过硫化的胶板耐蚀性能与普通耐酸胶板相同。因此，螯合树脂塔的胶板衬里还是采用天然橡胶配制的低Ca、Mg胶板。

1.2.4 烧结碳素管过滤器

烧结碳素管过滤器简称管式过滤器，其过滤元件由纯碳烧结而成，呈现多孔性，用以滤去一次精制盐水中含有的微量固体悬浮物。过滤器的操作温度为60℃。精制盐水经管式过滤器过滤，再加入纯酸调整PH值，进入螯合树脂塔。

按管式过滤器的盐水介质条件，国外有聚丙烯、聚乙烯、钛、刚玉及烧结碳素管的过滤元件。但国内外仍以烧结碳素管为主。管式过滤器的碳钢壳体仍以衬低Ca、Mg胶板为主。

1.2.5 纯酸槽

经洗涤无Fe^{2+}的HCL气体，以纯水吸收制得31%的纯酸，被用来调整二次精制盐水的PH值和用于螯合树脂塔的再生操作。

国内的引进装置都采用低Ca、Mg胶板衬里。采用普通天然胶板衬时，在投入使用前用盐酸 浸泡7天，除去衬里胶板表面的杂质。据称，使用天然橡胶衬里并不影响二次精制盐水的Ca^{2+}、Mg^{2+}含量。

1.2.6 盐水预热器

进入离子膜电解槽前的盐水要被加热到80℃。国外及引进装置多采用列管或板式换热器，壳体采用不锈钢或钛材制作 ，热交换管与管板多用钛，亦有采用哈氏碳合金、蒙乃尔合金及钛－钯合金，使用 寿命10年。垫片采用EPDM，使用寿命在5年以下。

1.2.7 脱氯塔

离子膜电解槽出来的淡盐水，真空条件下加热脱氯回收，温度可高达85～90℃。国外多采用玻璃钢结构。国内一般用普通橡胶衬里，使用寿命2～3年。

2. 食盐电解的腐蚀与防护

食盐电解方法有隔膜法、水银法和离子膜法。其中水银法因污染环境已被淘汰 。

2.1 隔膜法

2.1.1 隔膜电解槽的腐蚀

隔膜电解槽的腐蚀多发生在阳极极片，底板和电解槽盖。

(1)阳极极片的腐蚀

与阳极接触的腐蚀介质主要是氯气、氯化钠以及副反应产生的盐酸、次氯酸、氯酸盐等。温度为90～100℃，具有强烈的酸与氧化腐蚀。阳极腐蚀主要表现为钌钛活性涂层的腐蚀脱落，失去导电活性，此时钛基体基本不腐蚀，阳极涂层可修复后重新使用 。当钛基体严重腐 蚀后则弃去不用。造成阳极腐蚀损坏的主要原因是：电解槽运行不当，过高的直流电强度易使活化成分RuO2被氧化成RuO4而挥发；频繁的开停车易造成反向电势，影响涂层的半导体结构，损失部分活性。入槽的食盐水溶液PH值过高，碱性太大，造成阳极电解生成过多的氧气，渗透到活性涂层中使 活化涂层性能恶化，放氯电位升高；电解槽温过高，例如高于105℃；活性涂层配方与涂覆工艺不合理，造成涂层与钛基体的粘结不良。

维普资讯 http://www.cqvip.com

(2)阳极片与底板组合的腐蚀

阳极片通过钛铜复合棒上的铜螺母与电解槽的底板连接。螺母过紧会使密封部位的垫片周边翘起,电解液易沿钛铜复合棒与垫片相接渗入,腐蚀钛铜复合棒的腐蚀螺纹部分与底板孔的周边,使底板孔增大,造成电解液泄漏。螺母拧得过松,同样会产生电解液的渗入腐蚀。钛铜复合棒的腐蚀多发生在螺栓根部,影响导电。严重时,复合棒的铜质部位会全部被腐蚀掉。同时,当钛铜复合棒螺母紧固不当或钢底板与钛底板的不同心,会产生缝隙腐蚀。

(3)阴极的腐蚀

由镀锌铁丝网制成的网袋焊在电解槽铁板外壳上,组成了阴极箱。网袋外部沉积一层均匀的石棉纤维,形成多孔性隔膜,其作用是在电解过程中将阳极和阴极的生成物分开。阴极接触的介质主要为85～90℃的氯化钠水溶液、烧碱以及氯酸盐。阴极发生还原反应,然而碳钢表面生成的氢氧化铁起到了保护膜作用,所以阴极材料的腐蚀速率缓慢。

(4)电解槽盖的腐蚀

电解槽的槽盖内侧接触气、液相界面并不固定。气相的主要腐蚀介质为95～105℃的湿氯气;液相的主要介质为80～90℃的氯化钠水溶液,少量的次氯酸、氯酸盐、盐酸、还有因反渗作用而逐渐积累于槽盖与阴极箱密封部位的烧碱。因此,电解槽盖的介质条件十分苛刻。温氯对碳钢有强烈的腐蚀,它兼具有盐酸和次氯酸的双重腐蚀作用。铁遇盐酸反应生成$FeCl_2$,并放出H_2。$FeCl_2$进一步与Cl_2反应生成$FeCl_3$,,而$FeCl_3$又会与铁反应生成$FeCl_2$,如此反复进行。因此,铁基金属在湿氯中设备的腐蚀是很快的。

2.1.2 隔膜电解槽设备的防腐措施

依据隔膜电解槽设备的腐蚀部位,可针对性采取防腐蚀措施。

(1)阳极极片的防腐措施

作为电解氯化钠水溶液的析氯阳极,采用钛作为阳极极片的基材,阳极极片表面涂有RuO_2-TiO_2的活性涂层(8～10g/m²)。这样钛阳极的抗氯气冲刷和抗盐酸、氯酸盐腐蚀的能力提高了,同理降低了氯气 在阳极的析出电位。

停电和送电运转时间相当,或反复的停、送电,会使阳极的使用寿命减少20%～50%。每次停电后再送电,涂层的腐蚀量均增加,需经运行一段时间后才会稳定。所以,加强电槽的运行管理、避免不必要的停电,稳定操作条件是阳极使用寿命的措施之一。

(2)阳极与底板组合的防腐措施

阳极片通过铜棒支撑与底板组合在一起,为了防止导电 铜棒的腐蚀,采用了钛铜复合棒。钢底板的防腐措施是采用三元乙丙橡胶(EPDM)衬里。国内多用天然硬胶,但易与垫片产生紧固后的粘连,在返修时不易拆除。衬里一般可用2年。垫片多用PTFE。有的在钢底板上覆一层2mm厚的钛板,其腐蚀损坏主要是底板孔部位的缝隙腐蚀,一般可用3～5年。亦有采用线性低密度聚乙烯的滚塑法衬里,衬里层内加一层龟甲层,可使涂层达4mm以上不会龟裂 。

(3)阴极的防腐措施

尽管阴极腐蚀缓慢,但为了延长碳钢制作的阴极箱的使用寿命,采取了以下措施:在吸附隔膜前,先严格清洁阴极箱;遵守隔膜吸附操作规定,延长隔膜使用寿命,可减少阴极箱的清槽次数;保证吸附隔膜后的阴极箱的烘干温度和时间;注意阴极箱体的外防腐,每次清槽后涂刷防锈涂料。

(4)电解槽盖的防腐措施

金属阳极隔膜电解槽的腐蚀难题,主要

维普资讯 http://www.cqvip.com

在于槽盖的腐蚀。

使用硅酸盐材料可以耐湿氯的腐蚀，这种材质的槽盖气相部位良好，但会遭到碱液的的无情腐蚀。硬 PVC 塑料可耐碱，在湿氯下缓慢腐蚀，在槽温不高于 90℃的金属阳极电槽上不能使用。聚丙烯塑料的耐温性虽然优于硬 PVC 塑料，但它的耐湿氯性能不行。PTFE 的抗氯渗透腐蚀的性能不及聚偏二氟乙烯，尽管它们具有耐蚀性能和耐湿性，但在氯的介质中，PTFE 并不被推荐。采用石棉纤维增强了的酚醛塑料，在湿氯中腐蚀缓慢，性能尚好，只是不耐碱。橡胶一类的耐蚀材料，只有天然硬质胶板显示了良好耐蚀性能，在温度 90～105℃的槽盖中的腐蚀速率约为 0.5mm/a 以上。丁基一类的合成橡胶只有丁腈胶板尚次于天然橡胶。正在开发的双酚 A 聚酯、乙烯基酯树脂和氯化聚酯树脂都有良好的耐湿氯性能，只是耐热性和耐碱性各有不同。

目前在国外，电解槽盖上应用玻璃钢采用一种改性的双酚 A 富马酸聚酯树脂，可使用 10～15 年，若每年检修一次，使用寿命可长一些。在国内，大都采用碳钢或铸铁槽盖衬天然硬胶，使用寿命 2～3 年，衬胶槽盖在使用中存在一些问题有待解决。国内只有少数几家氯碱厂采用品牌为 UPICA5834 的改性双酚 A 富马酸聚酯和用 Hetron197 氯化聚酯制作的电解槽盖。

2.2 离子膜法

2.2.1 离子膜电解槽的腐蚀

以离子交换膜代替石棉或人造石棉隔膜的离子膜制碱技术，已有近三十年的发展历史，其能耗低，制得烧碱纯度高，无环境污染，被公认为当今最先进和最经济的氯碱电解工艺技术。离子膜电解槽不论是单极式或复报式结构，均由阳极、阴极和离子交换膜三部分组成。

(1)电极的腐蚀

与阳极接触的腐蚀介质主要是添加了盐酸的饱和氯化钠水溶液，并含有少量氯酸盐，同时氯气在阳极析出，阳极还要遭受湿氯气的冲刷的腐蚀，温度为 85～90℃。以钛或钛钯合多为基材的阳极板上涂有活性涂层，其腐蚀破坏表现在涂层的脱落，直至基材的腐蚀损坏。阴极本身除了接触 30%～35%的 NaOH，并经受析出氢气的冲刷外，电槽断电会产生反向电流而引起腐蚀。再次通电后，会导致槽电压的升高。特别是存在反向电流时，离子膜电槽阴极的腐蚀危害严重。

(2)离子交换膜的破坏

离子交换膜的损坏除了机械损伤和化学腐蚀外，另一因素是盐水中的 Ca^{2+}、Mg^{2+} 等杂质离子在膜的孔隙中沉积。断电停槽的反向电流不仅会使阴极受到破坏，亦会使离子膜的阴极侧被镍和铁污染，增大膜电阻，电压升高。如同膜被反装一要，反向电流使水反向迁移，使膜的水含量减少，造成膜鼓泡的物理性破坏，最终造成不可挽救的电流效率下降。同时，反向电流还会使 Nacl 沉积于膜内，在停车洗槽时，沉积的 Nacl 会被溶解后出现小洞。

(3)电解槽的缝隙腐蚀

离子膜电解槽的膜垫片与密封面之间存在很小的缝隙。尤其在阳极侧，膜垫片与钛阳极的密封面之间，更易发生缝隙腐蚀。另外，在阳极液的进出口接管的密封面与橡胶垫片之间亦会发生缝隙腐蚀。

2.2.2 离子膜电解槽的防腐措施

离子膜电解槽需针对阳极、阴极、离子交换膜及电槽缝隙腐蚀而采取必要的防腐措施。

(1)阳极的防腐措施

维普资讯 http://www.cqvip.com

阳极及其支撑结构采用钛或钛钯合金为基材、形状多为细拉网、栅条、孔板状。阳极板涂钌钛铱等四元涂层。阳极的使用寿命在10年以上，活性涂层可在5年以上。为进槽盐水配置的管路系统都用低钙镁橡胶衬里或PFA软管钢衬PTFE、PP、PE等，部分采用钛管。泵采用钛钯合金或钛。阀门都用PVDF，只有PVDF才能阻止氯的渗透。膜片一定采用EPDM－PTFE－PVDF组成的三层膜片，由EPDM－PTFE组成的二层膜片，寿命很短。

(2)阴极的防腐措施

阴极通过镀层来抵抗反向电流的破坏，同时采取防止停电时反电流的必要措施是很重要的。目前，阴极采用碳钢基材拉网后轧平，并在其上电镀致密的Ru－Ti活性涂层，使阴极具有较低的析氢电位。这样，阴极寿命可以提高到6年以上。阴极的支撑结构及其32%NaOH溶液系统配置的接管、阀门、泵等，一般选用不锈钢、高铬钼不锈钢或镍材。其他管路、阀门、泵类都用不锈钢。其预期寿命在5～20年，以镍为最高。

(3)离子交换膜的防腐措施

目前一般采用美国杜邦公司的NX－966全氟磺酸/羧酸复合膜，或日本旭硝子的Flemion的类似牌号，为了改善离子膜的机械强度，采用聚四氟乙烯织物为增强支撑材料，使用寿命在2年以上。离子交换膜二侧与单元槽接触的密封垫片，均采用三元乙丙胶材质，使用寿命1～2年。

(4)电槽缝隙腐蚀的防护措施

在不可避免的形成缝隙的部位，采用抗缝隙腐蚀的钛钯合金。作为离子膜槽框的阳极室密封面，要在钛表面涂钌处理。距离子膜槽较近的盐水管路、钛泵的钛法兰等部位，亦会产生缝隙，也可采取钛表面涂钌处理。

3.氯气冷却干燥处理中的腐蚀与防护

3.1氯气冷却干燥处理中的腐蚀

3.1.1氯气对金属材料的腐蚀

氯气微溶于水，在温度9.6℃时溶解度为1%，部分氯与水反应生成HCL和HCLO，故湿氯具有强氧化性。氯水的腐蚀和湿氯相似，但随含水增多而减轻。

当氯中含水小于0.015%时，碳钢的腐蚀速率小于0.04mm/a，亦即干燥氯对碳钢基本上不腐蚀。氯中含水时，湿氯会与金属铁起反应而被腐蚀。同样，不锈钢在氯中含水高于0.015%时，也会发生腐蚀，氯会破坏不锈钢表面的纯化膜而产生孔蚀或应力腐蚀破裂。

钛具有优良的耐湿氯性能，因此在氯的冷却处理工艺中获得了广泛应用。但钛不可用于干燥氯气，即使是0℃以下的干燥氯，也会与钛发生猛烈反应生成$TiCl_4$，并有着火危险。为了保持钛在氯气中的钝性，实践证明，氯气中至少需要1.5%的含水量。同时能耐干、湿氯的只有钽、银、铂及部分Ti－Mo－Ni合金。

3.1.2氯气对高分子材料的腐蚀

氯气会渗透且与绝大多数高分子材料起反应，表面会生成一层黄色的油糊状的腐蚀产物橡胶衬里的腐蚀生成物表面为淡黄色，糊状，底部稍硬；双酚A聚酯就显得薄而稍硬，色泽淡黄；氯化聚酯的表面最薄且硬，为淡黄色；乙烯基酯树脂的耐湿氯性能与双酚A聚酯相仿，只是前者耐碱性更好些；经改性的双酚A富马酸聚酯在耐碱性方面有很大的提高。

硬PVC塑料在60℃以下氯气中，会被氯气渗透，切开断面会观察到氯的黄色渗透层，在90℃～100℃的湿氯气中表面生成稍硬的黄色生成物。氯气中，聚丙烯的腐蚀速率

维普资讯 http://www.cqvip.com

大于硬PVC，聚乙烯优于聚丙烯，但逊于硬PVC。

3.2 氯气冷却干燥系统设备的防腐措施

3.2.1 氯气冷却系统设备的防腐措施

氯气间接冷却工艺的第一级钛冷却器在管内通氯气、管外工业用水的工况下，可采用碳钢壳体，上下管板和管材采用钛材。上下封头可衬钛或衬胶，需定期更换外壳(约8～10年)及上下封头(约5～6年)。该结构优点是节约钛材。第二级钛冷却器由于冷冻盐水的水质较好，且氯气温度较低，故采用钢外壳、钛管板、钛管材的半钛冷却器，使用寿命高于第一级的半钛冷却器。

闭路循环氯水直接冷却工艺的第一级冷却塔又称氯气洗涤塔，采用钢衬胶后用酚醛胶泥衬板二层，亦有用水玻璃胶泥，使用寿命5～10年。引进装置采用硬PVC塔外玻璃钢增强，塔内填料采有用瓷环，使用寿命15年。第一级氯水冷却器为管外通工业水冷却，管内走氯水的半钛结构列管冷却器，使用寿命约15年。引进装置采用板式钛冷却器。第二级冷却塔和第二级氯水冷却器设备与第一级冷却塔和第一级氯水冷却器完全相同。

3.2.2 氯气干燥系统设备的防腐措施

氯气干燥系统的设备有除雾器、干燥塔、脱氯槽等。管式纤维除雾器的PVC管外包扎含氟硅 油玻璃棉，可除去氯气夹带的盐雾，除雾效率90%～99%，需定期拆换玻璃棉。除雾器壳体为碳钢，当氯气冷却除水不合格时会腐蚀壳体，故有的衬胶，也有滚衬聚乙烯的衬里结构。泡沫干燥塔体和塔内花板的采用硬PVC板制造，可连续使用12年以上。硬PVC塑料接触浓硫酸的界面仅表面呈灰色，打开断面检查，历经12年仅1～2mm被介质腐蚀渗透。引进干燥装置都为填料塔流程，有三塔串联和四塔串联两 种。填料塔采用玻璃钢增强硬PVC结构，最后 一级采用钢结构，使用寿命可达15年。有的采用酚醛胶泥(里层)、水玻璃胶泥衬瓷砖。与四级填料塔干燥工艺配套的浓硫酸 冷却系统，采有用哈氏合合金制造的板式冷却器。脱 氯槽是钢结构，衬胶后用酚醛胶泥衬瓷板或石墨板，使用寿命6～8年。

3.2.3 氯气压缩输送设备的防腐措施

国内于1979年逐步采用透平压缩机输送干燥氯气、具有明显的经济效益，避免了硫酸的环境污染与腐蚀问题。

透平压缩机在压缩过程中氯气温度较高，具有四级叶轮的机械精度较高，对氯所含水及其它杂质的要求亦相应提高，一般要求氯气含水在0.01%以下，还要求有高效除沫等装置。国内的透平压缩机都发生了使用的1～3年后的氯气冷却器的腐蚀问题，直接影响透平压缩机的正常运转，导致停车或压缩机腐蚀，危害十分严重。采用专用于换热器的一种环氧氨基涂料，具有耐高温、抗渗性好，涂膜坚韧、与碳钢粘结力好等优点。已有报道，其使用寿命可达8年，并被广泛采用，使用情况良好。

4. 碱液蒸发和固体烧碱的腐蚀与防护[5,6]

4.1 碱液蒸发和固体烧碱的腐蚀

4.1.1 碱液蒸发系统设备的腐蚀

隔膜烧碱蒸发的主要设备是蒸发器，用于自然循环的结构多为标准式、悬框式，少数有外沸式的列文蒸发器。

在蒸发器的各个部件中，损坏较多的是加热室。采用碳钢或不锈钢制作的加热室，因腐蚀损坏的情况大致分为如下几种：换热管大多均匀减薄如刀片。这是由于蒸发浓缩过程中，始终存在$NaCl$、Na_2SO_4、Na_2CO_3等盐类结晶的冲刷磨蚀，加上$NaOH$腐蚀及上述

维普资讯 http://www.cqvip.com

盐类的悬浮液腐蚀，换热管与管板的焊接区（胀管区）及管板附近管段出现裂纹或穿孔而发生泄漏，其主要原因是应力腐蚀开裂。碱液的浓度与温度对材料的应力腐蚀影响很大。换热管与管板间的焊缝存在气孔、砂眼、未焊透等缺陷而发生泄漏。

4.1.2 固体烧碱生产系统的腐蚀特点

烧碱随着浓度的提高，沸点亦升高。不锈钢和碳钢一样不耐熔融烧碱的腐蚀，容易发生“碱脆”现象。在400℃以上的浓碱中，不锈钢还会发生晶间腐蚀。

镍的突出性能是耐碱，在熔融烧碱中很耐蚀，因此是膜式蒸发工艺固碱生产的首选材料 。但是，镍在含氯酸盐的烧碱中并非耐蚀，其耐蚀性随氯酸盐含量的增加而降低，这在镍材的应用中必须引起注意。

一种高纯高铬铁素体不锈钢（Cr26Mo）比镍的耐碱性好，但导热系数只有纯镍的1/3。以其制作换热装置时，应注意增加它的传热面积。

鉴于成本，目前仍然使用铸铁作为固碱生产主要设备的材料，主要用在间歇法锅式蒸煮工艺中的熬碱锅上。铸铁制成的熬碱锅的损坏，主要是由于铸铁经常遭受不均匀的周期性加热和冷却，从而产生了很大的热应力。这种应力和高温浓碱的协同作用，产生“碱脆”。损坏多由锅底向锅壁呈放射状延伸，裂纹的末端出现很多纵横交错的小裂纹，并腐蚀在一簇簇的坑穴、麻点、出现局部裂缝。锅底的腐蚀比锅壁严重、直接受火部位与相邻两侧比其他部位严重。

4.2 碱液蒸发和固体烧碱的防腐措施

4.2.1 碱液蒸发系统的防腐措施

碱液三效顺流的自然循环连续蒸发工艺一至三效蒸发器的壳体均采用碳钢，可用10～12年。其中一效蒸发器加热室的换热管、管板均采用不锈钢，可用5年。三效蒸发器加热室的换热 管采用镍材，管板用不锈钢，可用10年以上。

三效顺流强制循环蒸了工艺生产中多采用三效四体两段蒸发流程。其1～3效蒸发器壳体采 用不锈钢制作，可用5年以上。一效、二效蒸发器加热室的换热管采用不锈钢制作，三效蒸 发器加热到的换热管应选用镍材或超低碳钢。

柴伦巴逆流蒸发工艺中一效蒸发器的碱浓度和温度为最高，生产工艺的正常运转取决于一效 蒸发器及其配套的泵、阀、管路系统的材质。国外大量使用了镍和镍基合金。国内曾以对 一效蒸发器的不同部位选择了不同的材质。即蒸发器的蒸发室采用1cr18ni9ti材质，碱液 浸沉部分采用钢衬 $\delta=4mm$ 镍板，管板采用镍钢爆炸复合板，换热管采用镍管。镍设备制作 时要十分注意焊接质量问题。

应该指出，合理地解决柴伦巴蒸发工艺装置的腐蚀问题，仅依赖于材质的选择是不够的，还 必须注意工艺操作的正确控制。

4.2.2 固碱生产系统的防腐措施

锅式蒸煮工艺生产的主要设备是固碱锅，前后各一台为一组，后锅为预热锅，前锅为熬碱 锅。一般认为普通灰铸在较高温度和浓度和烧碱中比碳钢要好得多。采用灰铸铁铸造熬 碱锅时，应保持颗粒细致、紧密的珠光体，还应避免夹杂、砂眼、缩孔等铸造缺陷。近年 开发应用的含镍铸铁锅，合理使用可达150锅次的使用寿命。除了合理选材，在固碱生产 正确控制操作工艺，也可延长熬碱锅的使用寿命。

固碱的膜式蒸发工艺装置由蒸发和成型（片粒碱）两个工序组成，腐蚀主要集中于蒸发工序 。本工艺主要涉及导热、蒸发，故设备

维普资讯 http://www.cqvip.com

升膜蒸发器、降膜蒸发器、预热器材质多用镍或高铬钢。同时为了防止原料液碱中的氯酸盐对镍的氧化腐蚀，可在液碱中加氯酸盐的还原剂，如蔗糖、葡萄糖、糠醛、甘油等。还要注意镍设备的应用要求事项。

5. 杂散电流的腐蚀与防护[5,6]

5.1 杂散电流的来源与存在部位

氯碱生产的电解槽与整流器之间形成的电气回路，常用部分电流从电解槽内泄漏，使电解系统之外形成漏电回路。即一部分电流离开了指定的导体，在原来不应该有电流的导体内流动，这部分电流就叫做杂散电流。杂散电流使得漏电回路金属构件的局部部位受到很大电流密度的阳极极化，在此很快发生了电化学腐蚀，即由杂散电流引起了金属的阳极溶解。

直流电路上的杂散电流流向，可由漏电部位的对地电位来确定。其存在部位一般位于盐水进口处，碱液出口处、氢气与氯气的出口处、电解槽支座、连接铜排支座等。

5.2 杂散电流的腐蚀

杂散电流的腐蚀破坏，以电槽区域的盐水管路、泵阀和盐水预热器、氢气和盐水热交换器的腐蚀最为严重和明显。

多表现为管道的局部腐蚀穿孔、换热器列管腐蚀穿孔；有的还表现在管路法兰、泵阀法兰的局部腐蚀(减薄)、螺栓蚀断。

由杂散电流引起的金属腐蚀，速度较快，其腐蚀特征呈圆形蚀孔，且破坏区域较集中，具有局部的电化学腐蚀特征，危及的回路系统有盐水漏电回路系统碱液漏电回路系统，氢气和氯气漏电回路系统、电槽支脚漏电回路系统、铜排支座漏电回路系统等。

随着技术的进步，金属阳极电槽已取代了石墨电槽。同时，随着电流密度的提高，杂散电流的腐蚀显得更严重了。

5.3 杂散电流腐蚀的防止措施

金属阳极隔膜电槽防止杂散电流的措施是安装断电器断电；广泛使用接地排流；设置导流器；合理安排重要装置的布局；采用绝缘措施；采用全钛盐水预热器类的耐蚀金属；采用阴极保护等。

离子膜电槽防止杂散电流的措施有：断电；接地排流；对地电位和电槽负偏差的控制；采用辅助电极等。

6. 结束语

氯碱生产中常见的结构材料有碳钢、铸铁、不锈钢、镍和镍合金、铜、钛等金属材料。非金属材料有石墨、聚氯乙烯、玻璃钢、衬胶等。氯碱生产中腐蚀问题很多，防腐蚀任务仍然十分艰巨。

参考文献

[1]许淳淳，倪永泉，刘松等编著. 化学工业中的腐蚀与防护[M]，北京：化学工业出版社，2001.

[2]赵风桐，氯碱工业设备的腐蚀与防护[J]. 氯碱工业，1996，(9)：66～71.

[3]翁子懋，盐水生产的防腐蚀技术及材料应用，[J]. 氯碱工业，1966，(9)：4～7.

[4]程殿彬，离子膜电解的防腐蚀技术、材料及装置[J]. 氯碱工业，1996，(9)：21～24.

[5]方度，蒋兰荪，吴正德主编，氯碱工艺学[M]，北京：化学工业出版社，1990.

[6]严福英等主编，氯碱工艺学[M]. 北京：化学工业出版社，1990