维普资讯 http://www.cqvip.com



【防腐与节能】

# 氯碱腐蚀与常用耐蚀性材料的选择应用

金 强,商玉华
(齐化集团有限公司,黑龙江 齐齐哈尔 161033)

[关键词] 氯碱;腐蚀;材料

[摘 要] 介绍了氯碱腐蚀的特点,论述了常用耐蚀性材料的选择规律,并结合齐化集团有限公司5万t/a离子膜烧碱装置的实际选材及应用,总结了氯碱装置中各系统的典型应用选材。

[中图分类号] TQ050.9;TQ114.15 B [文章编号] 1008-133X(2005)05-0041-04

据资料介绍,因腐蚀而造成的经济损失占国民生产总值的1.0%~3.5%,腐蚀每年给人类带来的损失为其他自然灾害之和的6倍,遥居自然灾害的首位。随着工业化进程的加快,腐蚀问题在国民经济各个领域中表现得越来越突出,而化学工业则是腐蚀的重灾户,尤其氯碱行业的腐蚀更为突出,其生产过程中的工艺介质及成品(例如,饱和盐水、烧碱、湿氯气、盐酸、硫酸)均具有极强的腐蚀性,因此装置结构材料的选择是极其重要的。如果选材不当,不仅会造成严重的跑、冒、滴、漏现象,腐蚀设备,污染环境,危及安全生产,影响产品纯度,而且还会严重制约生产的连续稳定运行。只有应用现代防腐技术,正确选材,才能有效地解决这一困扰生产的难题。

## 1 氯碱腐蚀分析

### 1.1 盐水腐蚀

钢铁在盐水中的腐蚀速度受盐水中溶解氧的控制,因盐水中存在氧的浓度差,易构成氧的浓度差腐蚀电池,其反应过程是:

阴极为氧的还原反应:$O_2+2H_2O+4e\rightarrow 4OH^-$;阳极为铁的氧化反应:$Fe-2e\rightarrow Fe^{2+}$,铁被离子化溶解在盐水中而腐蚀。

应当引起注意的是,在盐水设备的气相部分,如容器顶盖和液面以上的器壁比液面中的器壁腐蚀得严重,其原因是上面有凝结的水膜,氧易透过而达到饱和状态,发生氧的去极化反应:$4Fe+6H_2O+3O_2\rightarrow 4Fe(OH)_3\downarrow$,脱水后变为$Fe_3O_2$(铁锈):$2Fe(OH)_3\rightarrow 3H_2O+Fe_2O_3$。

### 1.2 碱的腐蚀

碱对钢材会产生不同程度的应力腐蚀。应力腐蚀将随着碱的浓度和温度的升高而加剧,高温浓碱对碳钢设备常造成"碱脆",使设备焊缝两边的加热区出现裂缝,造成漏碱,一经碱浸,难以补焊。

### 1.3 氯气腐蚀

从电解槽出来的湿氯气常夹杂有盐酸和次氯酸,会使许多金属材料迅速被腐蚀,当氯中水质量分数小于$1.5\times10^{-4}$(干燥氯)时,对普通结构材料腐蚀极微,因此对接触湿氯气的设备及管道材料应予以重视。

### 1.4 酸腐蚀

酸类主要以盐酸、硫酸、次氯酸为主,铁在浓硫酸中的腐蚀极低,主要是浓硫酸的氧化作用以及生成钝化膜的缘故。除浓硫酸外,其他酸均能与金属发生析氢反应。

### 1.5 尾气腐蚀

当操作控制不严或发生不正常现象时,会出现废气排空的现象,主要以氯气、氯化氢气体、碱雾等为主,为防止其腐蚀设备、厂房、管架,多以涂料来加以保护。

## 2 氯碱装置中常用材料及性能

### 2.1 常用的金属材料及性能

氯碱装置中常用的金属结构材料有碳钢、铸铁、不锈钢、铜及铜合金、镍及镍合金、钛及钛合金等。碳钢及铸铁的耐蚀性能差,但由于价廉易得,机械性能良好,即使在腐蚀严重的环境中,也能采用涂层等防腐措施加以应用,所以氯碱装置中它的应用最为

* [收稿日期] 2005-02-03
[作者简介] 金 强(1965-),男,工程师,毕业于齐齐哈尔大学化学工程专业,现从事氯碱工艺技术工作。

维普资讯 http://www.cqvip.com



广泛。不锈钢的种类繁多，在氯碱工业中应用较多的是 AISI304、AISI316。铜及铜合金具有高的导电性、导热性和良好的塑性、冷韧性，常用于导线及换热设备。钛及钛合金具有优良的性能，质量轻，强度高，综合机械性能好，具有优异的耐蚀性，已成为氯碱装置中耐湿氯气及淡盐水的理想金属结构材料。镍及镍合金耐蚀性能优异，强度高，塑性好，易加工，是传统的耐碱材料。

### 2.2 常用的非金属材料及性能

由于许多耐蚀非金属材料比特殊合金价廉、易得，因此耐蚀的非金属材料在氯碱工业中得到了广泛的应用。到目前为止，已形成了以采用塑料、橡胶、玻璃钢等高分子材料为主的氯碱防腐措施，耐蚀无机非金属材料（例如，不透性石墨、陶瓷、搪瓷、玻璃）也是氯碱行业中不可缺少的防腐材料。目前，以耐蚀非金属材料制造的设备在规格、类型、系列方面不断推陈出新，并在氯碱生产中得到广泛的应用。氯碱行业常用高分子材料的耐蚀性能和使用范围见表 1。

**表 1　常用高分子材料的耐蚀性能和使用范围**

| 种类 | 材　料 | 耐　蚀　性　能 | 使用温度/℃ | 应　用　范　围 |
|---|---|---|---|---|
| 塑料 | 环氧树脂 | 耐稀酸、碱、盐溶液及各种溶剂，不耐氧化剂 | 一般型≤100<br>耐热型≤150 | 广泛用于防腐蚀胶泥、涂料等；加入玻璃纤维成为玻璃钢，用于制造化工设备（如塔、槽、管道） |
| | 不饱和聚酯树脂 | 加入玻璃纤维成为聚酯玻璃钢，有较好的机械性能和抗蚀性，而耐蚀能力稍低于环氧树脂 | 一般型≤150<br>耐热型≤177 | 多用于设备和管道的结构层 |
| | 聚氯乙烯 | 耐还原性酸、碱、盐、氯气等腐蚀，不耐氧化性酸、芳香族 | <60 | 用于制造设备、管道、管件、阀门、电料的绝缘件等 |
| | 氯化聚氯乙烯 | 耐酸、碱、氧化剂（包括硝酸、氯酸等）和石油产品腐蚀，但比聚氯乙烯更易溶于酯、酮、芳烃等有机溶剂中 | ≤100 | 广泛用于耐腐蚀涂料，用于制造管道、汽车、电器和建筑工业的部件，也用于胶泥和纤维制品 |
| | 聚乙烯 | 耐非氧化性酸、碱和盐溶液及多数有机溶剂，不耐氧化性酸及强氧化剂 | <65 | 用于制板、薄膜、各种用具、管道、阀门等 |
| | 聚丙烯 | 耐大多数有机酸、无机酸、碱、盐溶液，不耐强氧化性酸、氯气腐蚀 | -14～120 | 用于制造槽、罐、塔、管道、阀门等 |
| | 聚四氟乙烯 | 除熔融的金属钾、钠、锂和高温下的三氟化氯、三氟化氧及流速高的液氟外，可抵抗其他化学介质的腐蚀 | -200～260 | 制造各类垫片、密封件及轴承、电器元件、管件、阀门、泵类和设备的衬里 |
| | 聚全氟乙丙烯 | 除少数的熔融金属、发烟硝酸、氟化氯等介质外，在绝大多数介质中均能保持稳定性 | -260～204 | 制造各类垫片、密封件及轴承、电器元件、管件、阀门、泵类和设备的衬里 |
| | 聚偏二氟乙烯 | 耐卤素及卤代烃、强氧化剂、沸酸、碱、盐多种有机溶剂，不耐发烟硫酸、浓热硫酸、硝酸 | -20～140 | 用于制造管道、管件，并大量用来制隔膜阀及膜片 |
| 橡胶 | 天然软橡胶 | 耐还原性酸、碱、盐，不耐浓硫酸、硝酸、铬酸等氧化剂、石油产品和多种有机溶剂 | -54～65 | 用于设备、管件、阀门等衬里 |
| | 天然硬橡胶 | 耐还原性酸、碱、盐，不耐浓硫酸、硝酸、铬酸等氧化剂、石油产品和多种有机溶剂。但对醋酸、甲酸、亚硫酸等的耐蚀性优于天然软橡胶 | -54～85 | 用于设备、管件、阀门等衬里，也可制作管道、阀门、泵等整体设备 |
| | 丁基橡胶 | 耐稀硝酸及非氧化性酸、碱、盐、乙酸、丙酮等，不耐石油产品 | -51～110 | 用于设备、管件等衬里和垫片 |
| | 氯丁橡胶 | 耐非氧化性酸和碱，不耐酮、醚、酯、卤代烃、芳烃和氧化性酸 | -50～107 | 用于垫片及设备衬里 |
| | 乙丙橡胶 | 耐稀酸、碱、盐，不耐氧化性酸、芳烃、石油产品 | -60～150 | 用于设备、管件等衬里及垫片 |

## 3　材料的选择及应用

正确选材是最重要的防腐蚀方法，材料的选择是一项细致的工作，应对生产工艺条件（包括介质、温度、压力、浓度等）、设备结构、材料性能及来源、价格等进行综合评估，既不能优材低用，也不能低材高用，否则就会给装置造成不应有的经济损失。

对材料的要求应是：化学性能或耐蚀性能满足生产要求；物理、力学和加工工艺性能等能满足设计

维普资讯 http://www.cqvip.com



要求;总的经济效果优越。

通常材料的选择步骤是:根据设计条件,查阅有关资料,并根据经验及制造厂的数据,将可选的材料列出,并对其经济性、可靠性进行比较,最后确定最终选材。

### 3.1 盐水系统的选材及应用

目前盐水系统的设备、管路、阀门等均采用了耐蚀高分子材料作为整体材料或衬里材料,构成了以钢衬橡胶(SS/HRL)、钢衬丙烯(SS/PP)、钢衬聚四氟乙烯(SS/PTFE)、钢衬玻璃钢(SS/FRP)、玻璃钢增强的聚四氟乙烯(FRP/PTFE)、玻璃钢增强的聚氯乙烯(FRP/PVC)等为主的防腐方法。

#### 3.1.1 一次盐水系统的选材及应用

一次盐水系统非标设备多,而且尺寸较大,碳钢对盐水质量影响不大,为节省一次性投资,可直接采用碳钢设备,但直接采用碳钢的设备及管道普遍存在腐蚀现象,使用寿命短。齐化公司的溶盐桶、精制反应槽以及部分管道均采用碳钢材质,平均使用寿命3~5年,而沉降器、精盐水储槽采用钢衬胶,自1991年投用至今仍在使用。配水槽原采用钢衬玻璃钢,因加工质量差及使用不当,衬里不到一年便脱落,而从脱氯工序返回的淡盐水因偶尔操作不当会含有 $ClO_3^-$,使配水槽使用寿命仅2~3年,后改用了增强聚丙烯(PPH)材质,使用效果很好。

#### 3.1.2 二次盐水系统的选材及应用

保证入电解槽盐水的纯度高是离子膜法电解工艺的关键,因此,要求设备、管道、阀门等既要对盐水有足够的耐蚀性,同时对介质又不得有任何污染,因此二次盐水工序中防腐尤为重要。

二次盐水系统的非标设备大多数为钢衬胶,盐水过滤器前的设备如:预涂槽、主体给料槽(包括搅拌器)、盐水储槽等,其衬里为普通天然橡胶,而由盐水过滤器至树脂塔之间的设备衬里选用低含量Ca、Mg橡胶。盐水过滤器中的过滤元件在盐水精制中很关键,其中的过滤管大多数企业采用的是碳素石墨烧结管,国内有一两家采用多孔塑料过滤管。

二次盐水系统对泵的要求是:必须耐腐蚀和不能污染物料,保持盐水的纯净。该系统一般采用衬胶泵或钛泵。齐化公司二次盐水系统所用的泵为:在过滤器前采用衬胶泵,过滤器后采用钛泵。衬胶泵使用寿命短,可靠性较差。

二次盐水系统的管道可选用SS/HRL、SS/PP、FRP/PTFE、FRP/PVC、SS/PTFE等。SS/PTFE管价格高,齐化公司采用SS/HRL,过滤后的盐水管道衬里层为低含量Ca、Mg橡胶,经使用证明SS/HRL管道从价格和可靠性方面考虑是较为合适的。

从可靠性和经济性方面考虑,二次盐水系统的阀门多采用铸铁衬橡胶(FC/HRL)隔膜阀,其橡胶不强调为低Ca、Mg含量橡胶,因此在安装前应将阀门的过流部分进行酸洗,避免Ca、Mg溶入盐水中。本系统也可采用增强聚丙烯隔膜阀、FC/F46隔膜阀、FC/HRL蝶阀和FC/F46蝶阀等。

### 3.2 电解系统的选材及应用

#### 3.2.1 阳极液系统的选材及应用

该系统的非标设备,如气液分离器、阳极液循环槽等与有饱和氯的酸性盐水或湿氯气相接触,温度为80~90 ℃、pH值为2~3时,腐蚀性很强,钛或钛钢复合材料是理想的选材,但也有采用SS/HRL或FRP的,价格较低廉,使用寿命不会很长。

供给电解槽的盐水和淡盐水循环用泵,齐化公司均为钛泵,耐蚀可靠,效果很好。为节省投资也可采用陶瓷泵、衬胶泵、衬氟泵。

淡盐水和湿氯气用的管道,国内大部分企业采用钛材,安全可靠。齐化公司从电解至氯气干燥系统的湿氯气管道曾用过法奥里特管、聚酯玻璃钢管,使用寿命均在1~3年,目前齐化公司正在考虑更换对氯气腐蚀有特殊性能的玻璃钢管道。CPVC管、SS/PTEE管也是湿氯气管道很好的选材,但价格较高,FRP/PVC是比较经济的选材。由于可靠性差,本系统的管材最好不采用SS/HRL和PP管。

PVDF隔膜阀是被各企业公认的用在该系统的最理想的阀门。

#### 3.2.2 阴极液系统的选材及应用

本系统的NaOH质量分数在30%~33%、温度85~90 ℃,属于应力腐蚀环境,因此该系统的非标设备及管道最好选用超低碳奥氏体不锈钢,一般可选择00Cr18Ni10(AISI304L)、0Cr18Ni9(AISI304)、00Cr17Ni14Mo2(AISI316L),在30%~33%的NaOH、温度低于50 ℃时可选用0Cr18Ni9、0Cr18Ni11Ti、0Cr18Ni9Ti等,该系统也可选用非金属材料,如RPP、CPVC、FRP/PVC等,但寿命短,可靠性差。

阴极液系统的泵和阀门主体材料应选不锈钢。齐化公司的阴极液泵主体材料为316L的屏蔽式电泵,使用情况很好。

### 3.3 盐水脱氯系统的选材及应用

齐化公司淡盐水脱氯工艺采用的是真空脱氯法,其主要设备真空脱氯塔,真空度高(66.0~66.7

维普资讯 http://www.cqvip.com



kPa)、温度在 85 ℃,采用钛材;水封槽原采用 SS/HRL,使用寿命为 2～3 年,后改用 PPH,现已使用 5 年。应该强调的是脱氯塔和水封槽不宜采用 FRP 材料,尤其是水封槽需调节 pH 值而加 NaOH,更不适合 FRP 材料。

该系统的液环真空泵及淡盐水输送泵最好选用钛泵,也可用 FC/F46、FC/HRL、陶瓷等材料,但可靠性差。阀门可选用 PVDF 隔膜阀、衬胶阀、衬氟阀等,该系统的 $Na_2SO_3$ 槽及泵、阀门等选用不锈钢材料即可。

### 3.4 氯气干燥系统的选材及应用

由于湿氯气腐蚀严重,一段、二段冷疑器使用钛、钢混合结构的列管式换热器,与氯接触的换热管采用钛材,该系统的氯水洗涤塔及泡沫干燥塔采用 FRP/PVC 比较合适。

### 3.5 碱液蒸发系统的选材及应用

离子膜法烧碱生产中 30%烧碱浓缩到 50%的蒸发工艺,蒸发设备材料的选用很关键。当采用双效逆流蒸发工艺时,Ⅰ效蒸发器主体材料采用 N6,Ⅱ效蒸发器主体材料采用 AISI316L,使用寿命均在 10 年以上。采用双效顺流蒸发工艺时,Ⅰ、Ⅱ效蒸发器均需镍材。当碱温＜85 ℃时,50%碱泵采用不锈钢泵,如果碱温高于 85 ℃最好选用镍基合金。

在膜式蒸发固碱生产中,由于操作温度在 450 ℃左右,而且 NaOH 中含 $NaClO_3$ 杂质($NaClO_3$ 含量≤0.5%),而镍在高温下抗氧化性能不佳,因此镍并不是最理想的选材。膜式蒸发配套的碱泵,可选用镍泵,为防止碱液外漏而选用液下泵。

### 3.6 高纯盐酸系统的选材及应用

为保证电解用酸的高纯度,高纯盐酸的生产必须采用石墨炉,储槽采用 SS/HRL、PPH、FRP,泵可选用衬氟泵、陶瓷泵、衬胶泵等,管道可用 SS/PTFE、FRP、SS/PP、PE、SS/HRL 等,阀门可用 PPH 隔膜阀、衬氟阀、PVDF 隔膜阀。

## 4 结　语

综合以上氯碱腐蚀特点及实际应用,可将各系统的典型应用选材归纳如下:

(1)一次盐水:SS/HRL、SS/PP、FRP/PVC、FRP/PP。

(2)二次盐水:SS/HRL(过滤器后用低含量 Ca、Mg 橡胶)、SS/PP、FRP/PP、SS/PTFE。

(3)淡盐水:钛、钛钢复合材料、SS/HRL、PPH、PVDF。

(4)烧碱蒸发:50%烧碱、温度高于 85 ℃时用镍材,30%烧碱、温度 85 ℃时用超低碳奥氏体不锈钢或 SS/PTFE。

(5)湿氯气、氯水:用钛材、SS/HRL、PVDF、CPVC、SS/PTFE、FRP/PVC、FRP。

(6)高纯盐酸:用石墨炉、FRP/PVC、SS/PP、SS/HRL(低含量 Ca、Mg 橡胶)、PVDF、SS/PTFE、PE。

总之,在氯碱装置中,具体选择哪种材料,要从材料的自身性能、设备结构、工艺条件及有关经济技术指标出发,才能使选用的材料发挥出最佳性能,达到防腐的目的。

[编辑:董红果]

(上接第 40 页)

## 2 试验效果

(1)生产方面

通过温度计、比重计、真空表(孔板式)电动阀,可不断根据酸温调整冷却水量,并通过回流管中的比重计确定盐酸产品的质量,随时可回流于合成炉生产高酸,从而使合成炉生产能力比额定生产能力提高 1.2～1.5 倍。

(2)安全方面

由于使用了温度计、液位报警仪,可直观监控三合一盐酸生产过程、炉内运行情况,从而有效保障合成炉安全运行,提高盐酸生产过程的安全系数,减轻工人繁忙操作以及其带来的不安全因素。

(3)环保方面

由于各仪表的监控,消除了设备因冷却、吸收过程中查找不清的不利因素所产生的尾气、挥发性酸气对大气的污染以及打酸过程中的打空、打溢所带来的环境污染。保障三个循环系统的有效运行。

(4)资源利用方面

由于温度计、电动阀门的投入,可使操作简便,根据酸温、真空情况调整用水,从而有效利用水资源,减少能耗;同时,监控尾气吸收情况,采取措施,充分利用尾气中的有效成分,提高资源利用率。

## 3 结　语

这些仪表、仪器的投运使三合一盐酸的生产操作直观、简便、集中,在减轻了操作人员劳动强度的同时,更加有效地监控了三合一盐酸生产运行情况,提高了三合一盐酸生产的安全系数和资源利用率,减少环境污染及部分能耗。

[编辑:董红果]