维普资讯 http://www.cqvip.com

【防腐与节能】

氯碱装置中塑料设备的耐腐蚀性能

李向欣,孙 立,那桂兰
(齐化集团有限公司,黑龙江 齐齐哈尔 161033)

[关键词]塑料;应用;防腐

[摘 要]对塑料设备在氯碱装置中的耐腐蚀特性及实际应用中的防腐效果进行了分析,并介绍了塑料设备的腐蚀检查内容及检修频率,为氯碱装置的建设和生产中塑料设备的选材及腐蚀防护提供参考。

[中图分类号]TQ050.91 [文献标识码]B [文章编号]1008-133X(2004)04-0042-04

Anticorrosive property of plastic equipment in chlor-alkli plants

LI Xiang-xin, SUN Li, NA Gui-lan
(Qihua Group Co., Ltd., Qiqihar 161033, China)

Key words: plastic; application; anticorrosion

Abstract: The anticorrosive property of plastic equipment in chlor-alkali plants is analyzed as well as the practical effect in use. The contents of anticorrosion check of plastic equipment and the frequency of maintenance are introduced. This paper can give some references for the selection, anticorrosion and protection of plastic equipment in the construction and production of chlor-alkali plants.

前 言

塑料作为氯碱装置的一种新型防腐材料在实际应用中已取得了显著的效果。一般情况下金属材料耐腐蚀能力较差,特别是在有酸、碱、盐等强腐蚀介质的场合,引起的跑、冒、滴、漏问题相当严重,不仅污染了环境,严重的还会发生生产事故,造成极大的浪费,甚至人员的伤亡。塑料品种很多,其中最广泛的是聚氯乙烯、玻璃钢、聚四氟乙烯等,有很好的耐酸、碱性,用其制成的设备和部件部分代替了金属贮槽、管道和塔器等化工设备及部件。有着突出耐腐蚀性,称之为"塑料王"的聚四氟乙烯,其耐腐蚀性甚至超过了铂、铜、金等贵重金属,甚至能耐"王水"的腐蚀,解决了氯碱装置许多关键部件的腐蚀问题。塑料品种很多,而且通过共聚反应或聚合物的共混,还可派生出一系列改性的新品种,以适应各种环境下设备防腐的需要。

1 塑料设备在氯碱装置中的应用及防腐

1.1 聚氯乙烯塑料设备

1.1.1 聚氯乙烯塑料的耐腐蚀特性

聚氯乙烯是一种中等极性的塑料,大分子结构中有很多氯原子,增加了分子链的刚性,整个分子中没有与水起反应的基团,因此在水、盐溶液中相当稳定,并且对这些介质的抗渗性大大优于玻璃钢和橡胶制品。它在水中的平衡增重只有0.1%~0.2%。盐溶液的浓度增加往往会使增重下降,这是因为形成体积较大的水合离子数增多,自由态水数量减少而降低了渗透增重。但聚氯乙烯对氧化性盐溶液的抵抗能力随着浓度的增加而减小,例如聚氯乙烯可耐稀次氯酸钠溶液,但在浓次氯酸钠溶液中,在应力存在下易发生破坏。

硬质聚氯乙烯在大部分酸介质中稳定,但少量氧化性酸在浓度较高时对其有较大的腐蚀作用。它可在50%以下硝酸、80%以下硫酸中使用。但高浓度的硝酸易使其变白、起泡、干裂。

质量分数90%以上的硫酸易使聚氯乙烯表面变黑。有研究指出,80%的H_2SO_4是聚氯乙烯老化加速的一个临界浓度,浓硫酸腐蚀聚氯乙烯塑料首

* [收稿日期]2003-11-14

维普资讯 http://www.cqvip.com

先是热稳定剂的损失,然后在氧的存在下发生脱氯化氢、断链和交联等反应。从外表看,聚氯乙烯由灰色变黄、变紫,最后变成黑色的碳化物并发生龟裂破坏。浓盐酸能使聚氯乙烯发紫,长期使用,紫色会逐渐加深,分析认为是聚氯乙烯产生了共轭双键之类的发色基团之故,这种颜色的变化对聚氯乙烯性能影响不大。

聚氯乙烯有较好的耐碱性,但高温浓碱易促使聚氯乙烯脱氯化氢反应的进行,产物中形成的双键易被加成、氧化。由于形成羧基,产物易溶于碱而使材料受腐蚀。

硬质聚氯乙烯塑料在有应力存在的情况下,其耐腐蚀性一般要差些。根据塑料耐应力腐蚀机理进行分析,一般认为塑料在拉应力作用下,大分子与反应类介质反应活化能有降低的趋势,使得大分子与介质反应加速而破坏;另一种可能是应力作用拉开大分子间距,使那些原来不太容易渗透塑料的介质对塑料产生局部增塑。这两种结果均能造成塑料在环境中的应力开裂。表 1 列出了聚氯乙烯塑料在部分介质中的极限应力。

表 1 硬质聚氯乙烯在 50 ℃介质中的极限应力

介质	极限应力/MPa	介质	极限应力/MPa
空气	29.4	30% H_2SO_4	14.7
饱和 NaCl	24.5	5% HCl	14.7
饱和 Na_2CO_3	24.5	90% H_2SO_4	14.7
30% NaOH	24.5	98% H_2SO_4	14.7
85% H_3PO_4	19.6	氯油	9.8

硬质聚氯乙烯在介质中的长期强度亦十分重要,常用介质蠕变断裂来确定。在介质条件下,材料的蠕变断裂情况与在空气中的情况不同,设计时许用应力的采用也要相应降低。对于 98% 浓硫酸、含硝硫酸、10% 的氢氧化钠,由于应力接近脆性破坏,故要尽量减少设备内应力和热应力。

1.1.2 聚氯乙烯塑料设备在氯碱装置中的应用

由于聚氯乙烯塑料具有耐浓盐酸、80% 硫酸、50% 硝酸和 20% 氢氧化钠,机械性能和电性能良好等特点,因此大量用来制作贮槽、塔器及其它化工防腐设备。

氯碱装置中,聚氯乙烯塑料主要作为盛装盐酸或含盐酸盐水的小型贮槽制造材料,防腐效果很好。表 2 为聚氯乙烯塑料设备在我公司氯碱装置中的使用实例。

1.2 耐腐蚀玻璃钢设备

1.2.1 耐腐蚀玻璃钢的耐腐蚀特性

耐腐蚀玻璃钢不仅具有一般玻璃钢质量轻而强度高的特点,而且能在范围很广的腐蚀性环境中稳定工作。金属只能在其许可的环境条件中应用,若与允许使用的条件稍有偏离,就易引起腐蚀。相反,耐腐蚀玻璃钢在相当广泛的酸、碱介质范围内有着很好的适应性,被认为具有与耐盐酸的镍基合金(高镍合金)相同的耐腐蚀性。因此,在最高使用温度为 150 ℃、常用温度为 100 ℃的腐蚀性环境中,特别适用于制做化工设备的防腐材料。

表 2 聚氯乙烯塑料设备使用实例

介质	最高使用温度/℃	设备名称	使用时间/年	评定
30% HCl	常温	贮槽	5	优
HCl + H_2O	85	风机	3	优
纯水	常温	贮槽	8	优
盐水	80	贮槽	5	优
70% 硫酸	50	塔	5	良
28% 烧碱	常温	贮槽	3	优
次氯酸钠	常温	贮槽	3	可

玻璃钢作为防腐材料使用时,首先用玻璃纤维含量少的耐腐蚀层使之具有耐腐蚀性,并进一步在其表面附加胶层或树脂层。通常,玻璃纤维含量越多,水越容易被吸附而停留在树脂与玻璃纤维间的界面上。由于浸泡引起的质量变化也越大,对于不含玻璃纤维的注塑件来说,其质量变化最小。

介质,首先是水,当通过面层、耐腐蚀层进入增强层后,由于玻璃纤维被水浸泡,使树脂 - 玻璃的粘接力降低引起分离,并且在树脂 - 玻璃纤维界面粘接不良处,水因毛细作用而急剧地渗透到孔隙部分,造成玻璃纤维自身的老化。由于加在玻璃钢上的大部分载荷由玻璃纤维承担,因此玻璃纤维的老化,就成了导致玻璃钢整体化学老化的主要原因。玻璃钢作为耐腐蚀材料使用时,希望界面结合牢固且变形不大,大的变形使分子间距离增加,从而易使外界介质侵入其内,破坏界面。因此,玻璃钢的耐腐蚀性取决于树脂含量高的耐腐蚀层及面层,即取决于纯树脂的种类及其耐腐蚀性。

1.2.2 耐腐蚀玻璃钢设备在氯碱装置中的应用

表 3 为耐腐蚀玻璃钢设备在我公司氯碱装置中的使用情况。

根据多年的实践,耐腐蚀玻璃钢在氯碱装置中应用时应注意以下几点:

(1)在强碱性介质中。在高浓度氢氧化钠(质量分数 50%)中,其耐腐蚀性较好。温度升高,耐腐蚀性下降。①质量分数为 50% 的氢氧化钠,应用双酚

维普资讯 http://www.cqvip.com

A 类树脂最高使用温度为 93 ℃。②对高浓度氢氧化钠，双酚 A 类树脂比乙烯基酯树脂好。

表 3　耐腐蚀玻璃钢设备在氯碱装置中的使用情况

介质	最高使用温度/℃	设备名称	树脂品种	使用时间/年	施工方法	评定
35% HCl	常温	贮槽	双酚 A	5.0	手糊	优
$HCl+H_2O$（燃烧气）	85	洗涤塔	双酚 A	6.0	手糊	优
纯水	常温	贮槽	环氧树脂	6.0	缠绕	优
盐水	80	贮槽	双酚 A	5.0	手糊	优
40%硫酸	50	贮槽	环氧丙烯酸酯	3.5	手糊	良
28%烧碱	常温	贮槽	环氧树脂	3.0	缠绕	优
次氯酸钠	常温	贮槽	双酚 A	1.0	手糊	优
氯气(湿)	80	槽盖	双酚 A	1.5	手糊	可
氯气(湿)	80	管道	双酚 A	3.0	缠绕	优

(2)在湿氯气和氯化液介质中。①在 93 ℃以下，耐腐蚀玻璃钢能很好地应用在湿氯气中。②氯化盐水在 93 ℃时是相当苛刻的化学介质，应给予充分注意。但亦有采用双酚 A 类树脂在 90 ℃以下使用了 4 年的成功例子。③次氯酸钠是腐蚀性很强的化学介质，玻璃钢容器不能用于不稳定的或过氯化的次氯酸钠溶液；不能使用玻璃钢施工中常用的触变剂；使用温度必须在 52 ℃以下；pH 值必须调整到 9.5 以上。

1.3　聚四氟乙烯塑料设备

1.3.1　聚四氟乙烯塑料的耐腐蚀特性

聚四氟乙烯塑料不仅能耐酸、碱，而且耐有机溶剂，有“万能”材料之称。但因这种塑料通常是多孔性的，其渗透性也较大，因此在设计和使用上，要比其它热塑性树脂更加谨慎。

当流体中的某种成分被多孔性树脂的基体所吸收，并在树脂基体中与其它成分反应时，如发生聚合反应，则聚合物表面发生老化破坏，特别是鼓包。此外，和其它热塑性树脂一样，在高压状态下，基体内吸入了蒸汽压高的物质后，由于压力的急剧下降，也会造成鼓包。加热和冷却的温度周期性变化，同样也会引起材料的疲劳。衬里管由于冷热周期性地变化而产生膨胀、收缩，导致在法兰附近的衬里层翻边部分产生疲劳破坏。

聚四氟乙烯塑料许用温度达 290 ℃，但伴随着冷热交变也会产生如前所述的疲劳破坏。

1.3.2　聚四氟乙烯塑料设备在氯碱装置中的应用

聚四氟乙烯的碳氟键和氟原子外壳使其具有优异的耐化学腐蚀性能，除了能与熔融的碱金属、氟和强的氟化介质以及高于 300 ℃的氢氧化钠反应外，它几乎对所有常用的化学品和溶剂都呈现惰性。

我公司聚氯乙烯厂的盐酸管道，原设计使用改性聚丙烯。由于露天操作，管道老化破裂，经常发生停车事故，改用聚四氟乙烯衬里管道后，使用一年未出现故障。

另外，聚四氟乙烯塑料在氯碱装置中还经常被用做制造机泵的配件(机械密封、轴套等)和垫片，耐盐酸及含氯盐水的效果良好。

1.4　其它塑料设备

1.4.1　氯化聚醚塑料设备

由于氯化聚醚的结晶及其分子中醚键结构的高度稳定性，从而使其具有优越的耐化学腐蚀性。一般来说，它的耐化学腐蚀性介于聚四氟乙烯和聚乙烯之间。

氯化聚醚塑料可制成整体设备使用，连续使用温度达 121 ℃。耐酸、碱性好，尤其能耐硫酸。在化学介质中浸泡时，必须避免受到高的应力。作为热塑性树脂，具有良好的韧性和耐腐蚀性，可用于阀门、泵的零件、管和管接头、泵的仪表和其它小型零件。

常用的绝大多数无机酸、碱、盐溶液在相当宽的温度范围内对氯化聚醚的腐蚀作用极小，但是浓硫酸(98%)，液氯、氟、溴等强氧化剂在室温下会逐渐使之腐蚀。浓氯磺酸、高氯酸、100%的氢氟酸、三氯化磷、液态二氧化硫对其亦有较显著的腐蚀作用，因此不推荐在这些介质中使用 。

氯化聚醚因其耐腐蚀特性，及低廉的价格在氯碱工业中已得到广泛的应用，如制作各种贮槽容器、反应设备的衬里、管道、阀门、泵件、涂层等。我公司用氯化聚醚模制的 IH50－32－160 耐酸泵，在 40～50 ℃下输送 30%～40%的 NaOH，无磨损和侵蚀现象。在许多防介质污染的工况条件下，如纯水制备装置的机泵中，得到大量应用。

1.4.2　酚醛石棉塑料设备

用石棉填充的酚醛塑料具有优良的耐化学腐蚀性，特别耐酸腐蚀，在常温或较高的温度(120～150 ℃)下，除了浓硫酸(60%以上)、氧化性酸(硝酸、铬酸)外，对其它酸均稳定。但耐碱性较差，一般可通过封闭酚环上的游离羟基来改性。

在氯碱装置施工中必须注意的事项：

(1)酚醛石棉塑料和金属的热膨胀系数相差很大，塑料在硬化过程中产生较大的收缩，引起应力，此种应力比塑料极限强度大，易发生应力龟裂，所以必须控制工艺条件，适当降低热处理温度和升温速度，保证获得良好衬里。

(2)酚醛石棉塑料中的石棉填料会对其耐蚀性

维普资讯 http://www.cqvip.com

和多孔性产生影响,必须对硬化后的酚醛石棉塑料表面涂酚醛清漆。

(3)酚醛石棉塑料线膨胀系数较大,如铺设直线长度较大的管道时,为避免弯曲断裂,须采用填料函式的热补偿器。

(4)大型酚醛石棉塑料不能采用整体模塑,应由各个单独模塑好的零件装配而成。在各个零件的胶合面处应做出宽 40～45 mm 的翻边,以便胶合。

2 氯碱装置中塑料设备的耐腐蚀性检查

2.1 检查方法及其程序

2.1.1 方 法

(1)肉眼检查。最初阶段首先用肉眼检查,包括变色、不正常的变形、龟裂、划伤凹陷、鼓包、剥离、点腐蚀、分层等情况。

(2)音响试验(声发射)。用塑料小锤轻敲构件(成品),检查音量。这是塑料设备重要的非破坏性试验手段。

(3)硬度测定。用巴氏硬度计等测定硬度就可以准确了解材料表面的完好程度。

2.1.2 程 序

检查时,不仅要找出材料老化而造成的缺陷部位,还必须调查施工和安装是否按标准(说明书)进行。对安装的管线系统,应重点检查支撑、导向装置、法兰盘接头等是否正常。

检查分下列 3 个方面:(1)设备制成后,交付使用时用户的检查;(2)设备开始运转后维护时的检查,或为推算设备的残余寿命时的检查;(3)设备破坏时寻找其原因的检查。

检查结果要做好记录,并做为今后装置保养或成本核算的资料。

2.2 检查的主要事项和措施

2.2.1 运转装置的检查

运转中的事故,最麻烦的是泄漏和振动等问题。由于在很多情况下外层的耐腐蚀性比内层低(例如玻璃钢设备接触液的内层通常是树脂含量高的耐腐蚀层,而外层是增强层,耐腐蚀性差),所以要考虑液体渗漏使外层急速老化的问题。

相应措施是了解老化的原因并从根本上预防,除用容器盛装渗漏液体外,对粘附在装置上的液体还必须洗净。

关于振动,必须考虑材料的疲劳强度,而疲劳强度一般比作为设计标准的静态强度要低得多。例如,搅拌槽在有振动时,安全与否的检查方法是在装置上直接安装应变仪和加速度计,测定其应力,在设计上应考虑到测定值要远小于许用疲劳强度,同时,应注意防振或减振。

2.2.2 所有接头的内部检查

在安装管道时,接头处的事故特别多。对于接头断面虽无适当的检查方法,但对其密封表面必须进行充分的检查。用扳手拧螺栓的扭矩要适当,不能超过一定限度。如果法兰盘上出现裂纹必须及早修补或更换。

2.2.3 基础及支撑的检查

在强腐蚀性环境中,设备基础很容易受到腐蚀。特别对于平底贮槽必须充分注意其支撑方法。

2.2.4 磨损和冲蚀

气体入口对面的内壁、进料管的下面、挡板、涡流挡板等部位易发生磨损和冲蚀,因此,必须特别予以注意。

2.2.5 鼓 包

对鼓包现象,要充分检查,包括鼓包大小、位置、鼓包中所含物质,进而在技术上采取必要的妥善处理。

2.3 检查频率

新装置在开车前应做好标志,以备定期检查。开车以后的检查,按照设备类别分述如下。

每 18 个月检查的设备:(1)接触强酸、强碱或氧化性介质的设备;(2)在 82.5 ℃以上使用的设备;(3)紧急停车时采用的洗涤装置;(4)搅拌容器;(5)在上次检查时发现有个别缺陷的装置。

每 36 个月检查的设备:(1)大型贮槽;(2)有特别衬里的设备;(3)被有机溶剂污染的设备。

每 48 个月检查的设备:(1)输送废液的管道;(2)有较大温差的装置。

3 结 语

塑料具有良好的机械加工性能,通过热成型和焊接进行塑料的二次加工,可方便地制造出各种防腐设备。

从经济性来看,用塑料防腐的费用较低。某些塑料还可以加入大量填料或增强材料,不但降低成本,还可以改进性能。

总之,应用塑料做为防腐材料,在氯碱装置中已取得了良好的效果,积累了丰富的经验,具有重大的现实意义。

[编辑:董红果]