【设备与防腐】

离子膜法烧碱装置中设备、管道的防腐蚀措施

张联合 *
(中国石化齐鲁股份有限公司氯碱厂,山东 淄博 255411)

[关键词] 离子膜法烧碱;设备;管道;泄漏;防腐蚀

[摘 要] 叙述了在 5 万 t/a 离子膜法烧碱装置运行过程中设备、管道的腐蚀和泄漏情况,并介绍了针对设备、管道防腐蚀、防泄漏进行的研究、采取的措施和取得的效果。

[中图分类号] TQ114.15 [文献标识码] B [文章编号] 1008 - 133X(2007)S - 0089 - 04

中国石化齐鲁股份有限公司氯碱厂(以下简称“齐鲁氯碱厂”)5 万 t/a 离子膜法烧碱装置引进意大利迪诺拉公司的 38DD350 型复极离子膜电解槽,于 1999 年 11 月 30 日投料生产,其介质大部分是高温强酸、强碱和盐水。在装置的生产运行中,设备、管道腐蚀严重,泄漏频繁,造成装置多次停车,影响了装置的稳定运行。

在离子膜法烧碱生产系统中,由于介质的强腐蚀性和杂散电流的存在,要求材料必须具有稳定的化学性能和良好的电化学性能,保证设备、管线具有优良的抗腐蚀能力。一般非金属在介质中不发生电化学腐蚀,其腐蚀是由物理作用或化学反应形成的,表现形式为在介质作用下前后的质量差和力学性能的变化。针对这些情况,齐鲁氯碱厂采取了一系列措施,做了许多研究工作,同时积极应用新材料、新技术。下面介绍齐鲁氯碱厂在 5 万 t/a 离子膜法烧碱生产装置的设备、管道防腐蚀方面所做的一些工作。

1 设备腐蚀问题及解决措施

1.1 阳极气液分离器

阳极气液分离器筒体及内件材质为 CPVC 加 FRP,为卧式容器,内件是 38 个垂直排列的气液分离管,其作用是对从电解槽出来的 89 ℃、NaCl 质量浓度为 220 g/L 的淡盐水和氯气进行气液分离。1999 年 11 月投用后,到 2002 年 6 月,出现的主要问题是内壁和内件腐蚀,筒体 CPVC 耐腐蚀层壁厚从 5 mm 减至 2 mm,管子和焊缝同样严重腐蚀,甚至断裂(如图 1),内壁呈淡黄色,变脆,强度下降,约有 1/4 的管子从根部断裂,造成电解槽阳极气液分离不好,分离器泄漏,导致单台电解槽除槽检修。

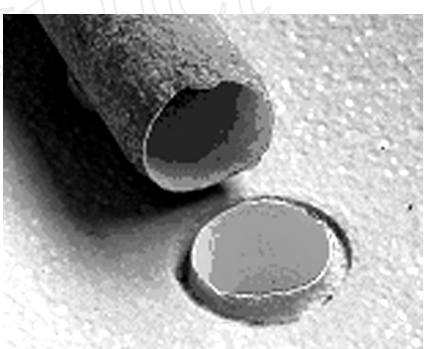


图 1 阳极气液分离器内部腐蚀情况

CPVC 是 PVC 的氯化产物,耐腐蚀性好,耐高温。为了延长寿命,增加强度,齐鲁氯碱厂采用厚度 8 mm、氯质量分数大于 68 %的 CPVC 材料制作了新的阳极气液分离器,在各进料管内径不变的情况下加大管的壁厚,同时加厚气相出料管壁。针对气液分离效果差的情况,经理论计算,将阳极气液分离器的内径由 590 mm 增大至 690 mm,体积相应增大到 1.81 m^3。2004 年 6 月安装并投入运行后,在满负荷 12.1 kA 的电流下运行近 12 个月,效果良好。

1.2 氯酸盐分解槽

氯酸盐分解槽是用机械缠绕制作的玻璃钢槽,内径为 3 200 mm,高为 4 700 mm,立式,容积为

* [作者简介] 张联合(1968 -),男,高级工程师,1990 年 7 月毕业于西北大学化工系化工机械与设备专业,同年分配到中国石化齐鲁股份公司氯碱厂,一直在车间从事设备管理工作。现任齐鲁石化股份公司氯碱厂烧碱车间副主任。

[收稿日期] 2005 - 06 - 24

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

34.5 m^3,设计压力为 - 0.005 MPa(表压),设计温度为 95 ℃,介质中 NaCl 的质量浓度为 205 g/L、$NaClO_3$ 的质量浓度为 1.1 g/L、pH 值为 1.5。制作该玻璃钢槽的树脂为 197# 乙烯基树脂,该槽投入运行 1 年后,槽底、槽壁和接管等多处渗漏,打开人孔从槽内修补过几次,但效果不理想,每次修完不久,又开始渗漏。经过 3 年的使用,发现槽内壁耐蚀层树脂溶解、脱层,槽体强度减弱。为防止槽体裂开,用玻璃钢从槽外壁做了加强。图 2 为氯酸盐分解槽外壁的腐蚀泄漏和加固情况。

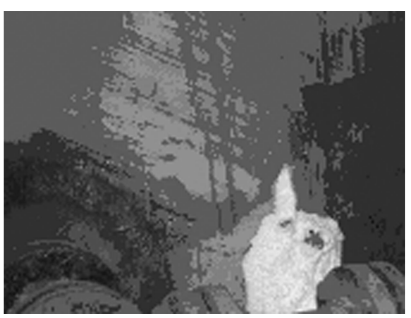


图 2　氯酸盐分解槽腐蚀加固情况

氯酸盐分解槽出现大量漏点后,对生产造成很大影响,修理费用高,所以决定更新该槽。最初,想选择 DERAKANE - 470 树脂制作新槽。DERAKANE 环氧乙烯基酯树脂是由环氧树脂与甲基丙烯酸反应,再将生成物溶于苯乙烯单体中制成的,具有优越的抗氧化性能和抗溶剂性能,耐高温、力学强度高,具有不饱和聚酯树脂的快速固化和容易操作等优点,在齐鲁氯碱厂应用较多。经过核算,用 DERAKANE - 470 树脂制作该槽需 20 万元,价格较高,使用时间短,不便于现场施工,还存在一定的老化问题。于是放弃DERAKANE - 470树脂,考虑选用钛材。

金属钛的相对密度为 4.51,比钢材轻。钛具有极大的可钝性,在许多活性介质中极具耐腐蚀性,对氧化性介质特别是含氯、氯化物、氯酸盐等介质的耐蚀性极佳。齐鲁氯碱厂做了一个试验,主要考察钛材在氯酸盐分解槽实际工况下的耐腐蚀情况。2003 年 8 月初,在分解槽 R - 1101 里放置了 1 个钛螺栓,试验前测量了样品的直径和质量,经过 9 个月的试验,2004 年 5 月装置停车时取出了试样,经过测量(试验结果见表 1),样品的直径和质量几乎没有变化,肉眼看不出明显的腐蚀,说明该样品在氯酸盐分解槽中耐腐蚀性较好。于是,齐鲁氯碱厂决定用钛材制作氯酸盐分解槽,重新设计了图纸,选用 TA2 板材,厚度 δ 为 5 mm。工业纯钛 TA2 是制造防腐设备的主要材料,抗腐蚀性强,力学性能、力学指标适中,有良好的制造工艺性能,且价格较便宜。新槽分 2 段制作,于 2004 年 8 月装置大检修时现场组对安装完毕。为避免钛的缝隙腐蚀,在设计上尽量减少缝隙,用焊接结构代替可拆卸连接,制作上提高了质量;为了减少热量损失,对设备进行了保温。

表 1　钛螺栓试验情况

钛螺栓	直径/ mm	质量/ g
试验前	16.27	72.526
试验后	16.25	72.501

新氯酸盐分解槽于 2004 年 9 月底投用,无泄漏,运行正常,各参数均在规定范围内,氯酸盐的分解效果很好,彻底消除了生产隐患。2005 年 6 月 10 日测该槽厚度,从槽壁不同位置共选取了 5 个点,厚度基本上都在 $5^{0}_{-0.02}$ mm(原壁厚为 5 mm),基本无变化。从测厚结果看出,经过 9 个月的使用,钛氯酸盐分解槽的实际腐蚀速度很慢,分解槽的使用寿命延长了,且日常不用维护,既可完全满足生产要求,又节约了维护费用。

1.3　二次盐水的钢衬胶设备

经过几年的使用,钢衬胶设备的橡胶衬里有老化和熔化情况,设备腐蚀泄漏。如果用橡胶重新修补,所用时间较长,生产也不允许。经过试验研究,成功地运用玻璃钢或环氧树脂修补橡胶衬里,这种方法可使设备在较短的时间内修复投用。先用砂轮打磨衬胶破损处,清掉老化衬里,再用丙酮清洗 2～3 次,对于厚度较薄的衬里,用 3301# 不饱和聚酯树脂涂刷几遍,固化 2～3 h 即可投用,但这种方法的涂层较脆,无韧性,与橡胶易脱层;对厚度较大的橡胶衬里,则用环氧树脂修补,这种涂层韧性好,与橡胶、罐体结合牢靠,不易脱层,但固化时间长(12～24 h)。

2　管道腐蚀问题及解决措施

2.1　氯气总管

原氯气总管是用 197# 乙烯基树脂制作的玻璃钢管,介质是 89 ℃的湿氯气,压力为 - 8～ - 5 kPa(表压)。玻璃钢(FRP)是一种增强塑料,以玻璃纤维为骨架,以合成树脂为粘接剂,经过一定的工艺制成的复合材料,其相对密度为 1.6～1.9,稍大于硬 PVC,其耐温和冲击性能均优于硬 PVC。它质量轻、强度高、耐腐蚀、耐热,绝缘和工艺性能优良。使用 2 年后,漏点较多。消漏多次,效果不好,最后在整个管线外面缠绕了 5 mm 厚的玻璃钢。1 年后,

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

又频繁出现泄漏,管内壁树脂腐蚀掉剩余的玻璃丝布,形成较大阻力,且随氯气的流动摆动(如图 3),造成氯气流动不畅,总管压力波动,电解槽阳极室呈正压状态,缩短了离子膜的寿命。

离子膜电解槽阳极室生成的 89 ℃高温湿氯气带有大量的水蒸气,氯气水解生成腐蚀性很强的盐酸和氧化性很强的次氯酸,次氯酸又可释放出新生态氧。这些介质的化学性质非常活泼,除了金属钛材,大部分金属材料和非金属材料在这种环境下均不耐腐蚀。金属钛耐用可靠,但其价格昂贵,1 t 钛设备造价为 30 万～50 万元。由于现场施工空间小,难以保证焊接质量,且一次投资太大,因此经过多次技术交流和试验,决定采用 DERAKANE - 470 - 300 型树脂制作氯气总管。湿热氯气会与制品含树脂量高的内层表面起反应,形成一层坚硬的氯化树脂产物。这层产物的密度或硬度越大,氯化穿透的速度就越慢,从而起到减缓腐蚀的作用。2004 年 7 月装置大检修期间,齐鲁氯碱厂更换了氯气总管,使用至今已 12 个月,未见明显腐蚀。

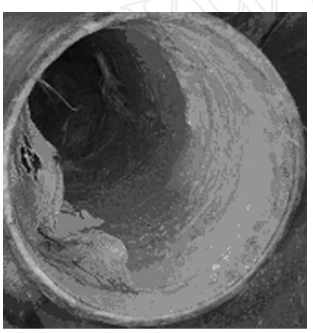


图 3　氯气总管腐蚀和加固情况

2.2　电解槽阴极和阳极集液管

从 2002 年上半年开始,集液管出现接管的管口焊缝频繁泄漏,并腐蚀集液管外层加固的玻璃钢(如图 4)。集液管泄漏造成单台电解槽非计划除槽检修。据不完全统计,从 2002 年下半年至今,电解槽阴阳极集液管严重泄漏造成的单台电解槽非计划除槽检修有 8 次。截止 2004 年 4 月,从意大利迪诺拉公司进口的集液管全部泄漏,已有 13 台严重泄漏的被更换,另外 7 台在 2004 年大检修时进行了更换。非金属材料电导率一般很小,与电解质溶液接触时不会形成原电池,因而不会形成电化学腐蚀。但由于阳极液(NaCl 溶液)的电阻率比阴极液的电阻率高 50 %左右,当阴极集液管泄漏时,漏出的阴极电解液流至地面会形成对地电流,在漏点处起电火花,此处的焊缝会很快灼烧、变黑、变脆,导致更大的泄漏。这时,泄漏点往往难以堵住,只有除槽处理。

迪诺拉公司生产的 DD350 阴极集液管主要材质是聚丙烯加 FRP(树脂牌号:DERAKANE 411),阳极集液管的主要材质是 CPVC 加 FRP(树脂牌号:DERAKANE 411)。进口集液管泄漏后,齐鲁氯碱厂先尝试制作了镍材集液管,在外部缠绕玻璃钢绝缘,经和江阴迪诺拉公司技术交流,外商不同意在 38DD350 型离子膜电解槽上使用金属集液管。后由浙江某防腐公司制作钢内外喷 PO 的集液管,安装送电后,电解槽循环液发黑,运行一天后停止使用。经分析,是因为衬里有缺陷,酸性盐水和碳钢起反应所致。最后,经与相关单位进行技术交流,决定采用 CPVC 材料制作阴极和阳极集液管。从热稳定性、焊接工艺上比较,CPVC 的性能好于 PP,所以阴极和阳极集液管均采用 CPVC 材质。考虑到材料的腐蚀余度、热稳定性和支撑强度,集液管主体管材选用 D_N 200、P_N 1.6 规格,壁厚为 14 mm,其余管材均增加壁厚,筒体上 D_N 50 的接管壁厚为 5 mm。集液管封头、弯头、法兰和 38 个 D_g 40 接管全部采用 CPVC 材料一次注塑成型,壁厚由 5 mm 增强为 10 mm,减少连接接缝,降低泄漏率。为保证焊缝可靠连接,所有连接管口承插黏结后,再用塑料焊补强接缝。新集液管不需要玻璃钢加强,既美观又便于查找漏点和修复。用这种方法制成的集液管强度大、泄漏少,效果良好。

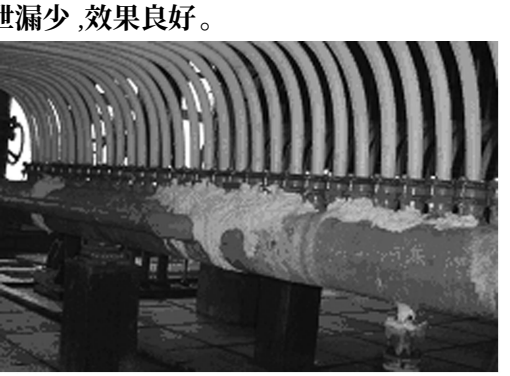


图 4　集液管泄漏图示

2.3　真空脱氯管线

该管线真空度为 6 kPa,原采用钢衬聚四氟乙烯管线。由于聚四氟乙烯硬度低,有冷流现象,工艺复杂,加工困难,钢衬聚四氟乙烯质量有时不稳,且价格比较昂贵。经过论证和计算,齐鲁氯碱厂将其改为玻璃钢管线,内部耐蚀层选用 DERAKANE - 470 树脂制作,厚 6 mm,加强层选用 3301# 树脂,厚度 6 mm,减少了漏点,现使用情况良好。

(下转第 96 页)

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

年 1 t 烧碱综合蒸汽耗 2 124 kg,与 2002 年 1 t 烧碱综合蒸汽耗 2 648 kg 相比,下降了 524 kg/(t·NaOH)。按年产 75 000 t 烧碱计算,全年可节约蒸汽 39 300 t,可节约标煤 4 598 t,节约费用 193 万元。

3.2　缩短抽滤时间,节约用电

通过对氯乙酸生产工艺的改进,缩短了生产过程中的抽滤时间,达到节约用电的目的。从 2004 年 7 月起,通过合理安排,每批氯乙酸抽滤时间平均缩短 8 h。按年产 4 000 t 计算,每月 100 批,每年可节电约 21.12 万 kW·h,节约电费 11.6 万元。

3.3　氨压缩机串联制冷,节约能源

从 2004 年 4 月起,单级制冷压缩机与双级制冷的高压机串联运行,使压缩机的制冷功率得到合理的利用,少开 1 台氨压缩机也可保证氯乙酸的正常生产。通过串联运行,全年可节电 98 万 kW·h,节约电费 53.9 万元。

3.4　用间接冷却代替直接冷却,降低生产成本

原 AC 发泡剂氧化工序采用制冰机制取管冰,然后用人力将管冰加入到反应釜中直接冷却反应液,以控制反应温度。该方法能耗损失大,劳动强度大,生产能力低,且坚硬的块冰容易损坏氧化釜的衬胶层(特别是搅拌桨)。技术改造后,采用冷冻盐水对 AC 氧化反应液进行间接冷却。在同等产量前提下,原来要开 3 个反应釜,现在开 2 个反应釜即可,降低了能耗。每年可节约用电约 83 万 kW·h,节约电费 45.65 万元。同时大幅降低劳动强度,还可减少氧化工序操作人员 8 人,每年降低劳动成本超过 11 万元。

4　结　语

通过开展各项节能降耗活动,每年都可以节省大量开支,降低了生产成本,增强了抵御市场风险的能力。

[编辑:董红果]

(上接第 91 页)

2.4　淡盐水外送管线

淡盐水外送管线原采用钢衬橡胶,用了不到 2 年即出现管线腐蚀泄漏、衬胶层脱落的问题。后来,逐渐将其更换为钢衬 PP 管线。由于外送淡盐水温度较高(达 60 ℃),而碳钢和 PP 的伸缩率相差很大,造成 PP 衬里容易在法兰翻边处裂开,管线泄漏很频繁。借鉴真空脱氯管线选用 DERAKANE-470 树脂制作的成功经验,该管线也用此树脂制作,每根长 6 m,用活套法兰。从已更换的管段来看,完全满足生产要求,没有泄漏。

2.5　PP 管线

离子膜电解槽阴极液管线、上槽盐水管线和开车盐水管线均采用 PP 加 FRP,自投用以来,漏点较多,影响了生产。聚丙烯为热塑性塑料,耐最高温度为 120 ℃,高于 PVC,能耐大多数有机酸、无机酸、碱、盐溶液等的浸蚀,耐腐蚀性很好;缺点是热稳定性一般,介质温度高于 80 ℃时,管子易变形弯曲,焊接性能差,焊条与母材融合不好,焊后容易产生裂纹。

经过多次试验,齐鲁氯碱厂在 PP 管线施工和消漏方面采取了一些新措施,取得了较好的效果。①增加 PP 加 FRP 管线的支撑点,避免管线因跨度过大而弯曲、下塌,影响焊缝的连接强度;②尽量选用同一厂家同一批号的管材和焊条焊接,焊接前选取样件试焊,确认连接强度可靠后,再正式施工;③对出现泄漏的焊缝,先清除加强层,查漏,再将整条焊缝打磨出坡口,重新焊接,施工完成后充压试漏,确认漏点完全消除后,用玻璃钢加固增强;④减少因操作不当造成的管线泄漏。升压、升温时要尽量平稳,做到温度、压力不产生急剧变化,避免管线承受过大的压力冲击和温度应力。

3　结　语

通过几年的不断研究与改进,齐鲁氯碱厂在 5 万 t/a 离子膜法烧碱生产装置设备、管道的防腐蚀方面取得了显著的成效。在尽量减少投资,又满足生产需要的前提下,采用了许多新技术,改进了制作加工工艺,提高了制造质量,装置漏点逐渐减少,运行周期延长,取得了较好的经济效益。

参考文献

[1] 郑平友,徐公信. 防腐蚀新技术在氯碱工业中的应用[J]. 氯碱工业,2003,(1):43-45.

[2] 程殿彬. 离子膜法制碱生产技术[M]. 北京:化学工业出版社,1998.

[编辑:董红果]

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net