

碱熔锅腐蚀原因分析及预防措施研究

马骏¹, 唐文麒², 陈进³

(1. 南京师范大学电气与自动化工程学院, 江苏南京 210042;

2. 南京英凯工程设计有限公司, 江苏南京 210036; 3. 华东理工大学, 上海 200237)

摘要: 对某化工厂间苯二酚装置的碱熔锅腐蚀情况及锅内沉积物进行检验分析, 并通过建立模拟装置进行模拟试验, 研究表明碱熔锅严重腐蚀主要是由于高温、高浓度碱液的冲刷造成的。从理论上分析了碱熔锅腐蚀的原因, 讨论了从操作工艺改进、碱熔锅结构改造、确保碱熔锅制造质量和选择耐冲刷腐蚀材料 4 个方面来增加碱熔锅的使用寿命。

关键词: 碱熔锅; 腐蚀; 冲刷; 改进措施

中图分类号: TQ052.5

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2006)01-0059-03

Corrosion failure analysis of caustic-fusion pan and research of preventive measures

MA Jun¹, TANG Wen-qi², CHEN jin³

(1. College of Electrical and Automatic Engineering, Nanjing Normal University, Nanjing 210042, China;

2. Nanjing Environmental and Chemical Engineering Design Limited Company, Nanjing 210036, China;

3. East-China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: The corrosion and deposit in caustic-fusion pans of resorcinol equipment in a chemical factory was analyzed and the experiment was simulated through the equipment. The result proved that the caustic-fusion pan was corrupted seriously because of the erosion of lye in high temperature and concentration. Furthermore, the reason of caustic-fusion pans corrosion was analyzed from theory. At the same time, the following a few methods were discussed for increasing the life of caustic-fusion pans, which include ameliorating operational techniques, rebuilding the frame of caustic-fusion pans and selecting corrosion-resistant and erosion-proof materials.

Key words: caustic-fusion pan; corrosion; erosion; improved measure

碱熔反应是精细化工生产中一种常见的化学反应, 它是烧碱在熔融状态下, 加入其他化学原料发生的化学反应。由于反应温度高, 设备腐蚀剧烈, 因此碱熔反应过程中设备腐蚀问题往往成为各生产企业十分棘手而又亟待解决的问题。

华东地区某精细化工厂间苯二酚装置碱熔锅锅体采用 Q235-A 钢板焊成, 壁厚 16 mm, 锅底采用 ZG200-400H 铸钢, 直径 2 000 mm, 壁厚 20 mm, 锅的容积约为 4.8 m³, 设备附带搅拌装置, 电机功率 15 kW, 转速为 50 r/min。从生产使用情况来看, 碱熔锅在使用过程中不断发生严重的腐蚀并减薄, 腐蚀部位有出料口、锅底和锅体焊缝及其以上部位, 锅体约 30 天就需更换。由于该设备经常腐蚀失效, 不仅严重影响了正常生产和安全运行, 而且还增加了生产成本, 导致维修费用的提高, 严重阻碍了工厂进一步对间苯二酚产品的提质增效, 影响了该产品在市场上的竞争力。为了有效地控制碱熔锅腐蚀失效的问题, 延长其使用寿命, 笔者对碱熔锅的失效机理进行

了研究, 在摸清腐蚀原因的基础上提出切实可行的改进措施并取得了较好的效果。

1 腐蚀分析

1.1 宏观检验

对该厂间苯二酚装置报废的碱熔锅进行现场宏观检验, 发现减薄的主要部位为碱熔锅内壁出料口及锅体下部环焊缝及其以上 20 mm 范围处, 并且出料口一侧明显减薄, 而另一侧腐蚀不明显, 此外碱熔锅内壁腐蚀严重部位有明显的冲刷腐蚀痕迹, 具有方向性并伴有凹坑。搅拌浆也有明显腐蚀, 且离转动中心越远, 腐蚀越严重, 在搅拌浆的边缘, 壁厚已经非常薄。碱熔锅内壁未发现裂纹, 说明没有碱脆开裂。

1.2 锅体材料理化检验

通过对碱熔锅锅体材料的化学成分分析、力学性能测试、冲击性能测试、锅体材料金相组织检验等理化性能检验, 结果表明碱熔锅锅体材料为 16MnR

钢,钢的化学成分、力学性能均符合相关国家标准的要求,并具有一定的冲击韧性。材料的金相组织为正常的铁素体和珠光体组织,没有发现明显的组织缺陷。

1.3 碱熔锅内壁沉积物能谱分析和结构分析

分别从碱熔锅内壁腐蚀严重的3个不同部位:沉积物部位、旋转90°部位及出口侧取样,对内壁沉积物的化学成分进行能谱分析,结果表明均含有C、O、Na、S和微量的Cl。这些成分均为介质本身所含有的成分。从碱熔锅内壁腐蚀严重部位和出口侧取内壁沉积物样,对沉积物的结构进行X衍射分析,结果显示2处沉积物分别主要为亚硫酸钠(Na_2SO_3)、多元酚($\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_4$)、五水碳酸钠($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)及亚硫酸钠、焦油混合物($\text{C}_{28}\text{H}_{30}\text{O}_4$)、五水碳酸钠,没有发现铁的腐蚀产物。

1.4 模拟腐蚀试验

1.4.1 试验系统

为了观察介质的流动对腐蚀的影响,建立了一套简单的模拟腐蚀试验系统。系统主要由两部分组成,一部分模拟腐蚀环境、加热及测温,另一部分用于温度控制和转速测定。将碱熔锅锅体材料加工成 $103\text{ mm} \times 5\text{ mm} \times 2.5\text{ mm}$,中心有直径为 3 mm 孔的腐蚀试样,以腐蚀试样为搅拌浆进行腐蚀试验。由于试验过程中试样不同位置处线速度的差异,可进行流速对腐蚀影响的定性试验。

1.4.2 腐蚀试验

从碱熔锅锅体取样,加工成5根腐蚀试样,试样均经磨床加工,试验前试样经丙酮清洗,测量其尺寸。试验介质采用该厂现场生产介质即含有亚硫酸钠、芒硝等无机盐结晶粒子的母液。

腐蚀试验后,各试样均发生明显的腐蚀。越靠近试样两端,试样的高度和厚度减薄的越明显,腐蚀越严重,在试样两端沿转动方向一侧因腐蚀而形成倒角。通过对试验数据的统计分析,可以发现由于转动的影响,出现明显的腐蚀不均匀现象,离转动中心的距离越远即线速度越大,腐蚀减薄就越严重,而进行静态试验的试样腐蚀是均匀的。

由于试验条件与实际工况条件有所不同,主要

是试验温度、试验过程中介质的蒸发浓缩及介质的流动状况的不同,所得腐蚀率的绝对值仅作为参考,但试验反映出的介质的流速对腐蚀率的影响十分明显。

2 碱熔锅失效原因分析

碱溶液对金属材料的腐蚀性一般比酸小,其原因是在碱溶液中金属表面易于钝化或生成难溶的氢氧化物,且在碱溶液中氧电极电位与氢电极电位要比在酸溶液中的电位更低。室温下水溶液的pH在 $10 \sim 14$ 时,碳钢因钝化而使腐蚀速率下降。pH大于 14 时,铁溶解: $\text{Fe} + 3\text{OH}^- \longrightarrow \text{HFeO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}$ 。在室温下,这种腐蚀速率并不大,但在较高的温度和碱液浓度下腐蚀加剧。因此,碱腐蚀的危险性常出现在高温、高浓度情况下。碱溶液中共存离子的种类对碱腐蚀有很大的影响,碱溶液中溶有氯化物等盐类时,会阻碍金属钝化,促进腐蚀。

根据以上分析可见,由于碱熔锅的介质为 330°C 以上的高温、高质量分数(93%)碱液,其对碳钢和铸铁的静态腐蚀速率会比较高。但尽管如此,如果介质没有流动是不足以在1个月左右的时间造成碱熔锅腐蚀失效的。由此可见,由于搅拌浆以 50 r/min 的转速搅拌,线速度达 5.15 m/s ,且滴加的间苯二磺酸钠溶液中含有大量的无机盐颗粒芒硝,加上反应生成的无机盐颗粒亚硫酸钠,导致介质对碱熔锅的冲刷腐蚀是碱熔锅局部减薄失效的主要原因。

该厂碱熔锅改造前的容积为 3 m^3 ,直径为 1600 mm ,在相同的 50 r/min 搅拌转速下,实际线速度为 4.19 m/s ,介质对锅体的冲刷腐蚀明显小于改造后容积为 4.8 m^3 的碱熔锅(直径为 2000 mm ,线速度为 5.15 m/s)其使用寿命也明显长于目前使用的碱熔锅,显示介质冲刷速度对锅体的影响是非常显著的,这与腐蚀试验的结果是一致的。从该厂其他装置碱熔锅的使用情况比较来看,碱熔锅搅拌浆的线速度和使用寿命有关,线速度越高的,使用寿命越短。

根据失效的碱熔锅的宏观检验结果可知,在内壁腐蚀严重部位具有明显冲刷腐蚀的特征,并发生

(上接第58页)

- [3] 陶永新,周礼花,杨建男.非均相电解氧化Mn(II)及间接电合成苯甲醛[J].高校化学工程学报,2000,14(6):597-600.
- [4] 赵玉娥,张恒彬,孙家镇.有机隔膜电解槽中苯的间接电氧化[J].现代化工,2001,21(11):31-34.

- [5] 胡瑞省,刘欣,顾登平,等. $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ 和 $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ 电解液作媒质间接合成对甲氧基苯甲醛[J].高校化学工程学报,2005,19(1):134-138.
- [6] 浙江工业大学.一种用于电解合成烷基胺盐的电解装置:中国,200420020638.3[P].2005-03-30.■

在离滴加间苯二磺酸钠的加料管有一定距离的部位,这是由于间苯二磺酸钠溶液中含有芒硝等无机盐结晶粒子,在滴加过程中进入到碱熔锅里;同时由于间苯二磺酸钠与质量分数为93%的氢氧化钠进行碱熔反应,生成的无机盐亚硫酸钠颗粒数量相对较多,在搅拌浆的带动下,集中冲刷设备内壁所致。这也反映出冲刷对腐蚀的影响是明显的。从模拟试验组试件结果对比可知,在有介质流动情况下的腐蚀速率最大为350.40 mm/a,较不考虑介质流动的静态腐蚀速率43.8 mm/a有明显提高,反映出流速越高腐蚀越严重。

综上所述,可得出结论:碱熔锅发生严重腐蚀主要是高温、高浓度碱液的冲刷造成的。

3 改进措施

通过以上分析,可认为碱熔锅的严重减薄失效是由于高温、高浓度碱液的冲刷腐蚀造成的,因此具体的预防改进措施可以从操作工艺、碱熔锅的结构改进和选择耐冲刷腐蚀材料等方面进行,以提高碱熔锅的使用寿命。

3.1 操作工艺的改进措施

(1)降低搅拌速度

在满足工艺条件的前提下,降低搅拌速度,达到生产工艺要求的低限,把搅拌速度对冲刷腐蚀的影响降到最小,将可提高碱熔锅的寿命。

(2)减少杂质颗粒

苯经过磺化反应得到间苯二磺酸钠和副产品硫酸钠(芒硝),经过中和及过滤工序才滴加到碱熔锅参加碱熔反应。由于过滤效果较差,致使间苯二磺酸钠溶液中含有大量的芒硝。而硫酸钠的熔点为884℃,在碱熔反应的温度下不会熔解,仍然以颗粒的形式存在于碱熔锅内,在搅拌器的作用下可加速冲刷腐蚀。因此,为了减轻固体结晶盐颗粒对碱熔锅的冲刷腐蚀,在工艺上应改进目前的过滤方式,采取过滤效果更好的方法。

3.2 改进碱熔锅局部结构

碱熔锅出料口的泄漏,也是经常出现的设备腐蚀现象。因此在出料口处增设折流板,改变局部流场,减缓介质对出口处的冲刷,缓解腐蚀现象。另外也可以把出料口更换位置,出料口不设在锅底部,而采用上出料。上出料有2种方式:一种是采用抽真空的方法抽料,另一种是压料法。考虑到压料法要求带压,对设备不利,因此选用抽料的方式较为安全。另外,针对碱熔锅局部腐蚀的特点,增加铸铁锅

底的高度,使得锅体和锅底的环焊缝位于腐蚀严重的部位之上,并增加腐蚀严重部位的铸造壁厚,能适当延长目前碱熔锅的使用寿命。

3.3 确保碱熔锅的制造质量

为延长碱熔锅使用寿命首先要保证碱熔锅的制造质量,减少铸造缺陷,铸造缺陷包括夹渣、砂眼、气孔与缩孔等,只有在保证制造质量的前提下,才可通过加强工艺控制和科学管理来提高碱熔锅的使用寿命。在制造过程中,采用从锅底浇铸碱熔锅。实践证明,这种制造工艺比从锅底上部浇铸的碱熔锅寿命长。这是因为从锅底浇铸,纯净的铸铁密度大,沉积在锅底部,使锅底没有任何气孔和夹渣,结构密实;杂质浮在表面,即锅壁的上口处,而这部分在使用过程中不直接受热,一般情况下也接触不到熔融碱^[1]。

3.4 选择更加耐冲刷腐蚀的材料

材料耐冲刷腐蚀性能不是材料的固有属性,而是其在使用条件下的1个系统特性。对碱熔锅而言,主要受到高温、高浓度碱液的冲刷腐蚀,从耐腐蚀性考虑,常用材料主要有碳钢、普通铸铁、不锈钢、高镍合金、镍基合金和纯镍。

碳钢在低于80℃、质量分数为50%的碱液中具有良好的耐蚀性,但随着温度和碱液浓度的提高,腐蚀率明显增加,并具有碱应力腐蚀敏感性。

不锈钢在苛性碱溶液中具有活化钝化行为,提高碱液的浓度和温度会促使活化。铬不锈钢仅在稀碱液中有较好的耐蚀性,在高温碱液中易产生全面腐蚀和局部腐蚀,因而很少使用。18-8型钢一般推荐用于90℃以下的稀碱液中。奥氏体不锈钢耐碱液的腐蚀性仅稍高于铸铁和碳钢,在碱设备中,奥氏体不锈钢不常使用^[2]。

由于普通铸铁便宜易得,因此有时尽管寿命不长,仍被普遍采用。高硅铸铁、高铬铸铁尤其是高镍奥氏体铸铁,这些耐蚀铸铁在碱液中的耐蚀性都比普通铸铁好。高镍奥氏体铸铁可以用在温度较高的浓碱液中。有研究表明,奥氏体铸铁(Ni₁₄Cu₇Cr₂)在内蒙古天然碱苛化烧碱液中的动态腐蚀率与镍相当^[3]。

高镍铬合金如Incoloy800, Incoloy825和20Cb-3,在质量分数小于73%、温度不超过120℃的碱液中有很好的耐腐蚀性,在温度约为150℃时有碱脆敏感性。纯镍如Nickel201耐碱腐蚀性能十分优良,镍基合金如合金Inconel600有类似于纯镍的耐碱腐蚀

(下转第66页)

巴斯夫一体化工程的开工建设,南京市决定以此为契机,向东延伸,依长江设立南京化学工业园区。南京化学工业园区学习借鉴德国路德维希、美国休斯敦等国际知名化工园区的先进发展理念,确定了外向拓展、区域重组、产业整合、环境优化四大发展战略。

未来几年,南京化学工业园区将以扬子-巴斯夫一体化工程为龙头,瞄准美国杜邦公司、德国拜耳集团、英国 BP 集团、日本三井化学株式会社等国际著名石化企业,通过与国际资本嫁接,积极向中下游延伸配套,重点发展医药化工、新型材料等石油化工衍生产品和高附加值产品,改变传统重化工占主导地位的局面。

(2) 上海化学工业区

上海化学工业区位于杭州湾北岸,规划面积为 29.4 km²,是“十五”期间我国投资规模最大的工业项目之一,第 1 期项目总投资将达 1 500 亿元,是中国改革开放以来第 1 个以石油和精细化工为主的专业开发区。

(3) 泉州泉港石化工业区

炼化一体化项目催生石化城。福建炼化一体化项目由福建炼化公司、中石化、埃克森美孚公司和沙特阿美公司合资建设,总投资 268.21 亿元。项目包括炼油和乙烯两大部分。炼油部分是在原油加工产能 400 万 t/a 的基础上,新增 800 万 t/a 炼油产能。乙烯部分如前面介绍的将建设 60 万 t/a 乙烯、45 万 t/a 聚乙烯、30 万 t/a 丙烯等 3 套核心装置及其相应的配套装置。项目建成后泉州泉港区每年的生产总

值将突破 600 亿元,成为继中国石化齐鲁石化公司、中国石化燕山石化公司、中国石化上海石化公司、中国石化金陵石化公司、中国石化扬子石化公司后,我国又一个世界级规模的原油加工和石化产品生产基地。

(4) 惠州大亚湾石油化学工业区

中海油-壳牌南海石化项目是目前国内最大的中外合资项目,也是世界上最大的化工项目之一。项目总投资 43 亿美元,占地面积 4.27 km²。该项目已于 2002 年 11 月 1 日在惠州市大亚湾隆重举行建设奠基典礼,于 2005 年底建成投产。

4 将一体化基地的理念带入我国

一体化基地理念是在同一个地点设立各种世界级生产基地理念的延伸。一体化基地的结构可优化使用公共基础设施,充分发挥协同优势;一体化基地的概念可使每个生产单位集中发展核心业务,比单个工厂能更好地利用协作优势。而这些都是化工产品现代化和具有低成本效益的前提条件。基础设施、公共设施和物流服务是全球化业务运营的关键因素,但并非核心业务。借助专门实体提供这类服务,有助于更好地开展业务,使生产单位能完全专注于所擅长的业务领域,采用最先进的技术和工艺生产专有产品。另外,统一的行政管理和专业服务提高了基地的竞争力,能不断吸引新增投资。

跨国公司进入我国发展的同时,将这些先进的理念带入我国,为我国化学工业的发展提供了一种先进模式。■

(上接第 61 页)

性能,但在苛刻的条件下也有碱应力腐蚀敏感性,因此需在消除应力条件下使用。与 Nickel201 相比较,在碱液中含 S 杂质时,Inconel600 对形成镍硫共晶物导致晶间开裂的敏感性更低。国外在温度高于 315℃ 的碱熔反应时,如果介质不含硫化物,首选材料是 Nickel201,当存在含硫化物时,如间苯二磺酸钠的碱熔反应生产间苯二酚钠,选用 Inconel600,并进行消除应力处理^[4]。

综合以上分析,Nickel201 和 Inconel600 作为制造碱熔锅的材料耐蚀性较好,但材料的价格十分昂贵。考虑到经济因素,在采取改进操作工艺与碱熔

锅结构措施后仍不能满意地解决碱熔锅的冲刷腐蚀问题时,可考虑选用高镍铸铁作为碱熔锅的制造材料。

参考文献

- [1] 黄嘉璇,吴剑.耐腐蚀铸锻材料应用手册[M].北京:机械工业出版社,1991.
- [2] 朱自勇,魏翔云.不同材料在高温碱液中的腐蚀行为[J].腐蚀科学与防护技术,1991,3(1):1-6.
- [3] 李建国,王红翠,董俊慧,等.奥氏体铸铁在内蒙古天然碱苛化烧碱液中的腐蚀性能[J].化工科技,2000,8(3):11-16.
- [4] 许淳淳.化学工业中的腐蚀与防护[M].北京:化学工业出版社,2001:113. ■