

石墨设备在氯碱工业中的应用研究及探讨

周勤根

江苏海企技术工程股份有限公司 江苏南京 210000

摘要: 氯碱装置介质腐蚀性极强, 兼具优良耐腐蚀、抗热冲击及热传导性能的石墨设备成为该领域关键装备。本文通过对石墨设备在氯碱装置中的应用现状进行系统调研, 重点分析了“三合一”合成炉(包括引进型与国产型)在使用过程中出现的腐蚀、部件损坏等问题及成因, 针对性地提出了结构改进、材质优化、工艺管控等解决方案, 并总结了延长石墨设备使用寿命的关键措施, 为石墨设备在氯碱工业中的高效、稳定应用提供技术参考。

关键词: 氯碱装置; 石墨设备; 三合一合成炉; 腐蚀问题; 使用寿命; 优化方案

1 引言

1.1 氯碱工业的重要地位

氯碱工业是国家基础原材料工业的支柱产业之一, 其核心产品烧碱、氯气、氢气的下游衍生产品已超过 900 种, 广泛渗透到轻工、化工、纺织、建材、电力、电子、国防、冶金等国民经济关键部门。从日常生活中的塑料、洗涤剂, 到工业生产中的合成材料、有色金属冶炼, 再到高新技术领域的电子化学品、特种材料, 氯碱产品均发挥着不可或缺的基础支撑作用, 直接关系到国民经济发展与人民生活质量提升。

1.2 氯碱装置对设备的特殊要求

氯碱装置涉及强酸、强碱及有毒有害物质较多, 如 32% 碱、48% 碱、99% 碱、液氯、副产盐酸、合成盐酸、及氯产品等产品。这些介质不仅腐蚀性极强, 且生产过程中常伴随高温、高压工况, 对设备材料提出了双重严苛要求: 一方面需具备优异的防腐蚀性能, 以抵御强酸碱介质的侵蚀; 另一方面需拥有良好的热传导性能, 满足生产过程中的换热需求。

1.3 石墨设备的应用优势

石墨材料凭借独特晶体结构, 兼具优异耐腐蚀性能、良好抗热冲击性和高效热传导性, 成为氯碱装置理想的设备结构材料[1]。与传统金属设备相比, 石墨制化工设备具有显著优势: 性能上, 耐腐蚀能力强, 可抵御多数强酸碱介质侵蚀, 且热传导效率高, 能提升化工设备运行效率; 实用层面, 适用工况范围广, 可满足氯碱生产多介质、多工况操作要求, 运行稳定性好。因此, 石墨设备已成为氯碱工业及其他化工领域用途广泛的重要装备, 其应用质量与稳定性直接影响氯碱企业的生产效率、产品质量及安全生产水平。

2 石墨设备的生产现状与发展前景

2.1 国内石墨设备生产现状

我国石墨设备研究始于 20 世纪 50 年代末期, 历经四十余年发展, 已形成较为完整的生产体系。目前, 我国不仅能生产多种类型的石墨单体设备, 还具备成套石墨设备的研发与生产能力, 设备单元性能及成套设备生产能力均达到既定设计要求。国际上已应用的绝大多数形式、品种的石墨设备, 在我国均已成功研制并投入实际应用。

此外, 我国自主研发了一批具有特色的大型石墨设备, 如 $\Phi 13500\text{mm} \times 4400\text{mm}$ 的大型透性石墨衬里磷酸萃取槽、 $\Phi 1000\text{mm} \times 11700\text{mm}$ 的国内最大盐酸合成炉、圆块式石墨吸收冷却器等 [2], 这些设备的成功研发与应用, 为我国化工、冶金等行业发展提供重要装备支撑, 推动了相关产业技术进步。

2.2 国际技术交流与影响

20 世纪 90 年代以后, 国际知名石墨设备专业厂商纷纷进入中国市场, 法国罗兰集团、德国 SGL 碳素公司等先后在我国建立独资企业或中外合资企业 [3]。这些企业将其高性能石墨材料、先进加工工艺、制造技术及新型石墨设备引入我国并推广使用, 极大地促进了我国石墨设备行业技术水平的提升。

以法国罗兰集团为例, 其 1998 年为塞内加尔生产的列管式石墨换热器, 换热面积达 1024m^2 , 设计使用温度 133°C , 设计压力 0.6MPa , 代表了当时国际先进水平[4]。其合资企业上海卡朋罗兰化工设备有限公司自 1977 年至 2001 年 3 月, 累计生产各类型号石墨换热器 200 套, 除少量出口日本、韩国外, 大部分应用于国内磷肥、磷酸等操作条件恶劣的化工生产场合, 成功解决了高温腐蚀问题, 满足了工艺设备大

型化需求,进一步拓展了石墨设备的应用范围。

2.3 行业发展差距与不足

尽管我国石墨设备行业取得了显著进步,但与国际先进水平相比仍存在一定差距。主要表现在:石墨设备所用坯材、浸渍剂等基础材料的性能与国外优质材料存在差距,导致我国石墨设备产品质量的进一步提升受到限制;在高端设备的精密加工工艺、设备稳定性及使用寿命等方面,与国际知名品牌仍有一定差距;部分核心技术仍依赖进口,自主创新能力有待进一步加强。

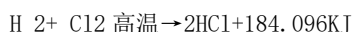
2.4 石墨设备的发展前景

石墨制化工设备凭借独特性能优势,在现代化工产业发展中具有广阔应用前景,未来发展主要集中在以下方面:一是新品种研发,针对氯碱、化肥、冶金等行业特殊工况需求,研发新型结构、新型材质的石墨设备,拓展应用领域;二是基础材料改进,加强石墨坯材、浸渍剂等基础材料研究,提升材料性能,从源头提高石墨设备质量与稳定性;三是市场需求驱动,近年来我国化工、冶金行业尤其是氯碱、化肥等行业,大批石墨换热器等设备面临更新换代,为石墨设备行业提供了广阔市场空间;四是技术升级趋势,随着智能制造、绿色化工理念的深入推进,石墨设备将向大型化、精密化、自动化方向发展,进一步提升生产效率与环保性能。

3 “三合一”合成炉在氯碱装置中的应用研究

3.1 盐酸合成原理

盐酸是氯碱工业的重要副产品,其合成方法主要有两种:直接合成法和副产品法。氯碱装置中主要采用直接合成法,即氯气与氢气在高温条件下发生反应生成氯化氢气体,氯化氢气体经水吸收后制得盐酸,反应方程式如下:



该反应具有强放热特性,在强光照射或高温条件下反应异常迅速剧烈,甚至可能以爆炸形式进行[5]。因此,工业生产中需严格控制反应条件,确保氢气在氯气中均衡燃烧,以实现氯化氢的稳定合成。氯化氢气体溶于纯水或经纯水吸收后,即可制得高纯盐酸。

3.2 “三合一”合成炉的应用优势

“三合一”合成炉是盐酸直接合成法中的核心设备,集氯化氢合成、吸收、冷却及尾气处理功能于一体,与传统分步式设备相比,具有显著优势:简化工艺流程,减少设备数

量与占地面积,降低投资成本;操作集中便捷,减少操作人员,提高生产效率;耐腐蚀性能好,可有效抵御盐酸及原料气中杂质的侵蚀;产品纯度高,生产过程中杂质混入少,能满足高纯盐酸的生产要求;尾气处理一体化,减少污染物排放,符合环保要求。

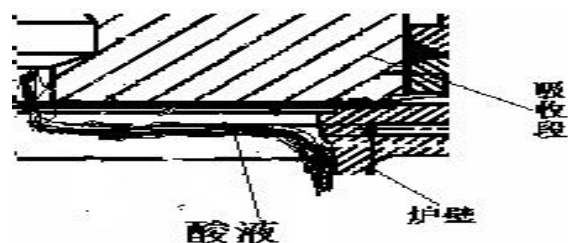
氯碱行业中常用的“三合一”合成炉主要分为两大类:铁制炉和石墨炉;按点火位置不同,又可分为下点火式和上点火式。早期离子膜氯碱企业因对盐酸品质要求较高,多采用辽阳等地生产的“三合一”石墨炉生产高纯酸,部分企业则引进了德国、法国等进口合成炉。

4 “三合一”合成炉常见问题及解决方案

4.1 引进合成炉的问题与解决方案

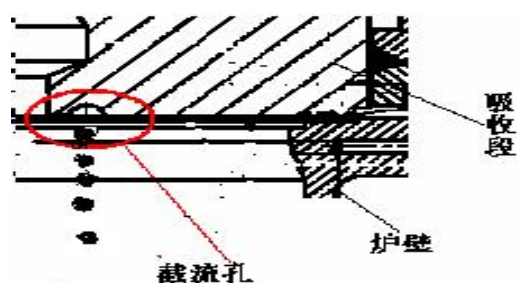
4.1.1 酸液滴落腐蚀问题

问题表现与成因:引进合成炉采用下点火方式,氯气与氢气在炉体最下部点火混合燃烧,经蒸发段充分反应后进行降膜吸收,制得 31% 盐酸。在降膜吸收过程中,氯化氢气体遇水气冷凝,形成的盐酸液附着在吸收段石墨块内壁并沿壁流下,最终滴落到设备碳钢壳体上,对碳钢壳体造成严重腐蚀(如图 1 所示)。据统计,同类企业每年因该问题造成的经济损失不下数十万元,浪费严重。



附图 1 酸液滴落损坏机理

解决方案:由于引进合成炉结构严密,随意改动可能影响成品酸品质甚至导致生产异常,因此需在不改变核心结构的前提下进行优化。通过对设备结构及生产流程的反复研究,提出在降膜吸收段下部(酸液流经部位)开设截流孔的改进方案(如图 2 所示)。截流孔可抑制酸液沿壁流动,使酸液从截流孔滴落至下部蒸发段上空,利用蒸发段高温将酸液汽化,避免酸液与金属壳体接触,从而有效解决设备壳体腐蚀问题。



附图 2 截流孔的作用

4.1.2 熔盐腐蚀问题

问题表现与成因：干燥氯化氢气体对碳钢设备无腐蚀作用，因此，引进合成炉底部蒸发段采用碳钢材质。但实际生产中，通入设备的氢气直接来自电解槽，不可避免地含有少量的 NaOH；与氯气发生反应生成，反应方程式如下：



在高温工况下，NaCl 会形成熔盐，对碳钢壳体及蒸发段蒸汽管道造成严重腐蚀，表现为管道出现大面积蚀坑，熔盐附着在管壁上，设备损坏程度日益加剧（如图 3 所示）。



附图 3 熔盐腐蚀事故照片

解决方案：针对熔盐腐蚀问题，采用“源头控制 + 设备防护”的双重解决方案：

1. 控制氢气中 NaOH 的含量：在氢气干燥前增设检测与过滤装置，定期测定氢气中含量，通过水洗过滤降低其含量，减少熔盐生成量，从源头控制腐蚀介质；

2. 设备涂层防护：对设备内部壳体及蒸汽管道进行合金涂层处理，选用铬镍、镍铬 - 碳化铬等耐熔盐侵蚀的合金涂层，增强设备抗腐蚀能力。但由于引进合成炉结构复杂，蒸发段气体进出口及蒸汽管道较多，且炉体内径仅 800mm，给涂层施工带来较大困难，且涂层处理成本较高，相关技术仍需进一步优化。

4.2 国产合成炉的问题与解决方案

4.2.1 石墨屑脱落问题

问题表现与成因：国产“三合一”合成炉使用 7-8 年后，清理炉体底部时经常发现少量石墨屑。经现场勘查与分析，石墨屑主要来自存在微裂纹的粗糙石墨块，脱落原因主要有两点：一是树脂老化，国产合成炉采用酚醛树脂浸渍石墨块，在长期高温、高压工况下，酚醛树脂易发生老化，导致石墨块断裂，产生石墨屑；二是材质缺陷，我国石墨设备用石墨坯材质量与国外先进水平存在差距，石墨颗粒粗大，强度、韧性等综合性能不足，在设备内部长期受力及介质侵蚀下，易产生微裂纹并脱落石墨屑。

解决方案：实施石墨设备定期保养计划，对合成炉吸收段石墨块进行定期维护，送至专业石墨设备厂重新进行树脂浸渍处理，恢复石墨块的耐腐蚀性能与结构强度。但由于国内石墨材质本身的局限性，彻底解决该问题仍需基础材料技术的突破。

4.2.2 石英灯头损坏问题

问题表现与成因：国产合成炉的石英灯头损坏频率较高，灯头损坏后导致燃烧段火焰分散，造成周围石墨块及其他组件被严重烧结损坏，经济损失较大。在操作符合标准要求的条件下，灯头频繁损坏的主要原因是国产石英灯头质量不佳，灯头石英玻璃壁较薄，耐压耐热性能不足，长期在高温、高压工况下运行易发生破损。

解决方案：加强设备巡检力度，密切关注灯头使用状况、火焰颜色及形状，做好详细记录，总结灯头损坏规律，制定定期更换计划，确保设备正常运转及生产稳定。同时，建议选用质量更优、壁厚更均匀、耐压耐热性能更好的石英灯头，从根本上降低损坏频率。

4.2.3 冷却部分穿孔问题

问题表现与成因：国产合成炉冷却部分偶尔出现石墨块穿孔现象，导致冷却介质与盐酸液窜流，不仅降低产品品质，还污染冷却水，造成管道及其他设备腐蚀。经分析，穿孔原因主要是石墨块加工缺陷：石墨换热块加工过程中存在误差，纵向与横向冷却孔的石墨壁厚不均匀，部分冷却孔壁厚过薄；在长期高温及盐酸等腐蚀性介质作用下，浸渍树脂老化失效，大分子链断裂，树脂变硬、变脆、失去弹性，导致石墨屑脱落，冷却孔壁相通，引发介质窜流。

解决方案：采取“源头管控 + 过程监测”的双重措施：

(1) 严格验收程序：设备投入生产前，对石墨换热块进行水压实验、换热实验等全面检测，通过实验数据评估壁厚均匀性，不合格产品严禁入库使用；

(2) 加强过程监测：生产运行中，定期分析石墨换热器流出物料及冷却水的品质，若发现指标异常，立即采取停车等应急措施，将损坏的石墨换热块送至专业厂家维修或更换。

5 提高石墨设备使用寿命的关键措施

为减少石墨设备故障率，降低生产成本，保障氯碱装置稳定运行，结合企业实际应用经验，总结以下提高石墨设备使用寿命的关键措施：

1. 结构优化防腐蚀：针对引进“三合一”合成炉的酸液滴渗腐蚀问题，通过在降膜吸收段开设“截流孔”，使盐酸液直接滴落至下部高温区汽化，避免与炉壁接触，成功解决了碳钢壳体腐蚀问题；

2. 涂层防护抗熔盐：针对合成炉下部炉壁的高温熔盐腐蚀，选用镍铬涂层或镍铬-碳化铬涂层进行防护，该方案已通过可行性分析，有待进一步推广实施；

3. 材料质量管控：针对国产设备石墨腐蚀问题，从材料源头入手，加强石墨坯材及浸渍树脂的质量控制，优化加工工艺，减少加工缺陷，提高石墨块的强度、韧性及耐腐蚀性能；

4. 定期维护保养：制定完善的石墨设备定期维护计划，包括石墨块树脂浸渍翻新、易损部件（如石英灯头）定期更换、设备内部清洁等，及时发现并处理潜在故障；

5. 强化操作管理：严格执行设备操作规程，控制原料气纯度、反应温度、压力等关键参数在合理范围，避免因操作不当导致设备损坏；加强操作人员培训，提高设备维护与故障判断能力；

6. 完善监测体系：建立石墨设备运行状态监测体系，定期检测设备运行参数、物料品质及冷却水质量，实现故障早发现、早处理，避免故障扩大化。

6 结论与展望

石墨设备凭借其优异的耐腐蚀、抗热冲击及热传导性能，在氯碱工业中发挥着不可替代的作用。本文通过对“三合一”合成（引进型与国产型）的应用现状、常见问题及成因进行系统分析，提出了针对性的解决方案，并总结了延长石墨设备使用寿命的关键措施，得出以下结论：

1. 引进“三合一”合成炉的酸液滴落腐蚀问题可通过开设截流孔的结构优化方案有效解决；熔盐腐蚀问题可采用控制氢气中 NaOH 含量与设备涂层防护相结合的方式缓解；

2. 国产“三合一”合成炉的石墨屑脱落、石英灯头损坏及冷却部分穿孔等问题，主要源于材料质量与加工工艺不足，需通过加强质量管控、定期维护保养及优化操作等措施改善；

3. 结构优化、材料升级、定期维护及规范操作是提高石墨设备使用寿命的核心手段，可有效降低设备故障率，减少生产成本。

未来，随着氯碱工业向大型化、精细化、绿色化方向发展，对石墨设备的性能要求将进一步提高。石墨设备行业应重点加强基础材料研发，优化加工工艺，提升设备自动化水平与稳定性；同时，针对不同工况需求，开发新型结构与材质的石墨设备，拓展其应用领域。此外，还需加强国际技术交流与合作，吸收借鉴国外先进经验，推动我国石墨设备技术水平的持续提升，为氯碱工业的高质量发展提供更有力的装备支撑。

参考文献

- [1] 郑炽主. 化工过程及设备[M]. 上海：上海科技编译馆，1964.
- [2] 李群生，李彤. 新型化工设备及应用[M]. 北京：化学工业出版社，2012.
- [3] 张大全，王佳，高立新. 化工设备腐蚀与防护[M]. 北京：化学工业出版社，2015.
- [4] 陈五平. 化工辞典[M]. 5 版. 北京：化学工业出版社，2014.
- [5] 朱屯. 氯碱工艺与设备[M]. 北京：化学工业出版社，2008.
- [6] 张华. 三合一合成炉常见故障分析与处理[J]. 化工装备技术，2020, 41(2): 43-46.
- [7] 刘伟. 进口与国产三合一合成炉的应用对比[J]. 化工设计通讯，2021, 47(5): 102-103