

电石乙炔法制氯乙烯腐蚀分析及防护技术的探讨

于波 (新疆化工设计研究院责任有限公司, 新疆 乌鲁木齐 830013)

摘要: 氯乙烯是制作多种聚合物的重要成分, 能够用于有机合成, 但由于其本身毒性较高, 容易与空气混合形成爆炸性混合物, 因此在制作环节时要加强对工艺技术的选择。为此, 本文将围绕当前应用最广泛的电石乙炔法进行分析讨论, 研究生产过程中出现的腐蚀问题, 并提出相关防护措施, 从而确保制作环节的安全开展, 避免危险事故发生。

关键词: 电石乙炔法; 氯乙烯; 聚合反应

氯乙烯是也叫乙烯基氯属易燃气体, 为无色具有醚样气味的气体, 由于其本身的危害性, 通常会将其贮存在密闭的容器中, 并向其添加适量的阻聚剂, 以此防止气体扩散, 造成人员与环境的严重危害。为了进一步确保氯乙烯能被有效利用, 发挥其应用价值, 首先需要彻底了解具体的生产制造流程, 掌握反应原理, 提高氯乙烯的合成效率, 避免安全隐患的产生。

1 电石乙炔法的探究

电石乙炔法即是将碳化钙固体与水结合, 发生化学反应生成乙炔, 之后使其与氯化氢气体合成得到氯乙烯单体, 最后通过聚合反应制取聚氯乙烯。该方法与传统的乙烯法和石油法相比, 成本较低、工艺流程相对简化, 不需要复杂的提炼过程便可得到乙炔, 因此即使操作人员的技术水平不够出众, 仍然可以有效完成制取环节。但电石乙炔法也存在不足之处, 其生产的氯乙烯单体质量大多会略逊于石油法, 并且由于碳化钙与水的化学反应十分剧烈, 产生的高温可能出现炸裂现象, 而使用到的氯化氢气体腐蚀效果较强, 造成的污染也相对较大。电石乙炔法之所以被广泛使用主要是因为石油法的制作成本过高, 制造所得的利润被大幅度压缩, 使电石乙炔法的应用空间得以不断扩展, 成为获取氯乙烯的最主要方法。

2 电石乙炔法制氯乙烯腐蚀问题及防护技术的深入分析

2.1 混合过程脱水

在氯化氢与乙炔的合成环节, 不仅会混入电石制乙炔阶段产生的水蒸气, 还会由于氯乙烯容易液化的特点, 使大量水分子被吸附到反应器中, 使得氯化氢与水结合生成盐酸液体, 从而造成腐蚀现象的产生。同时由于氯乙烯制备过程中需要使用管式石墨换热器作为混合气脱水的设备, 为了尽可能减少水化物结晶影响换热管正常传热的功能, 防止管路堵塞, 通常会将脱水温度维持在 $-12\sim-16$ 度左右, 若氯化氢与乙炔的混合气析出盐酸, 并沿着石墨管内壁流入封头, 就会影响后续工序的有效开展, 加剧腐蚀现象。为了避免此类情况的频繁发生, 操作人员一方面需要对环境进行改善, 通过降低混合脱水环节的蒸汽分压, 使混合气的含水量得到有效控制, 并

保持温度的合理提升, 降低产生水化物结晶的可能性, 保证工艺流程的有序开展。另一方面要注意设备的维护与管理, 由于石墨管容易受启停次数的影响, 出现与管板间的胶接缝或断裂情况, 因此要规范石墨管的相关操作, 将启停次数控制在合理范围内, 并提高设备的维修、检验周期, 保证制作过程的安全^[1]。

2.2 脱酸系统

酸雾过滤需要使用酸雾过滤器将混合气中的酸雾分离, 脱酸系统分离效果一般取决于酸雾过滤器的使用寿命和过滤面积, 一般做法为扩大酸雾过滤器过滤面积, 提升过滤面积, 降低混合气在过滤器中的流速, 控制气相温度在 $-14\sim-16$ 之间, 过滤器内壁衬胶, 而夹套则则使用冷冻盐水进行冷却处理, 确保装置维持良好的使用寿命, 为了加强酸雾水分的过滤质量, 保证下阶段工序的有效开展, 需要针对极为细小的酸雾水滴采用专门的气液分离设备进行收集工作, 确保氯化氢雾滴被彻底清除, 同时还要选用有憎水型的设备, 并保证直径维持在 $5\sim 10\mu\text{m}$ 左右, 使表面凝聚的酸性液体可以顺利下流, 不会轻易被气流卷走。此外, 冷却盐水的温度要进行适当调节, 使混合气能够维持工艺流程的低温要求^[2]。

2.3 混合气预热

预热混合气器中存在的腐蚀问题主要来源于混合气体中的水分, 在进入转化器之前混合气需要先进行预热, 氯化氢和乙炔混合气的饱和水含量会随着预热温度的升高相对湿度不断下降, 由于混合脱水环节中使用的管式石墨冷凝器会产生部分渗漏水, 在进行冷却处理时, 会形成冷却水混入到氯化氢中。此类问题的防护措施主要以更换预热器的涂料为主, 尽可能选用碳钢、铝合金等耐腐蚀性强的材料, 保证即使化学反应中出现浓度较高的盐酸也不会影响预热器的正常使用, 并且管道外需要进行蒸汽加压处理, 确保压强值不高于 0.3MPa 。同时工作人员要对材料的环保性能进行提升, 通过将漆酚树脂、助剂、钛化合物混合制得新型的漆酚酞涂料, 使预热器的热稳定性得到切实提升, 即使在 190℃ 的高温环境下也能正常使用。此外要做好设备的定期保养, 重点检查列管上管板、管端口等容易产生腐蚀现象的部分, 清理积附的纤维碎屑, 确保生产过程的有序进行。

2.4 转化过程

氯乙烯转化器其实就是一种列管式换热器，材质基本为碳钢和低合金钢，一般混合气（乙炔、氯化氢）由转化器上口进入管程，在催化剂的作用下生成氯乙烯从下口排除，由于反应过程中混合气中的水分会和氯化氢形成形成盐酸，所以需要定时从反应器底部排酸，但由于排酸不够及时，转化器内部列管、管箱及焊缝处、列管外部都会存在腐蚀现象，很可能造成混合气的泄漏导致重大事故，这种腐蚀也均是因为混合气中的水分导致的，针对这种现象，在设计中应该采用耐腐蚀材料如水玻璃胶保护管箱壁，管板处采用耐酸树脂包裹，运行中的设备需严格控制混合气含水量、提高工艺水的pH值、或在水中添加缓蚀剂等^[9]。

2.5 净化合成气

2.5.1 水洗系统

水洗塔装置是用定量水吸收反应剩余的氯化氢使用的设备，其内部的温度会因放热反应出现较大的波动幅度，从而导致设备承受高温的有机溶剂腐蚀，并且由于装置使用的天然橡胶容易受二氯乙烷影响，产生溶胀现象，造成大面积的管道堵塞，需要操作人员将管路进行全部替换才能维持水洗系统的正常运行，因此会造成实验成本费用的大幅度提升，不符合经济性生产原则。为了切实保障系统的运行稳定，需要对转化环节中产生的粗氯乙烯进行吸附、冷却处理，之后才可排入到水洗塔内，而且要在塔内衬胶上铺设石墨板和酚醛胶泥，以此提高设备的使用寿命，降低腐蚀液体带来的影响，维护生产行业的经济效益。

2.5.2 碱洗系统

碱洗系统是使用15%浓度的氢氧化钠溶液进行氯乙烯的残留物吸收，保证生产过程中产生的有毒、酸性介质得到处理，提高流程的环保性，正常操作时会将工作系统的温度维持在50℃左右，工作压力为0.025MPa，避免气体在高温时，发生气化反应，使有毒有害成分扩散到空气中，造成环境破坏。但当操作人员出现人为失误时，会失去对温度的有效控制，一旦温度超出实际需求，系统中的氯化氢与二氯乙烷会扩散到环境中，加重稀盐酸与碱的交替现象，从而扩大腐蚀的影响。为了保证工序的正常开展，需要使用环氧玻璃钢的复合结构，并且表面要涂抹树脂层，以此提高碱洗系统的功能效果，而对于碱洗塔的塔板则需使用钛合金材料进行替换，避免小孔受腐蚀影响，产生气体排放口的堵塞，导致部件的变形程度加深。

2.5.3 水分离

水分离环节出现的腐蚀问题，同样是因为工序的处理不当，使之前步骤生成的盐酸没有被彻底清除，而是随着残留液体一同流入到水分离器中，影响分离的实际效果，并且由于装置的工作温度为40℃，工作压力

为0.6MPa，会导致盐酸液体积聚在设备底部，随着时间推移不断累积成难以清除的黏连胶状物，使设备难以清理。因此在制定防护措施时，主要以清理容器底部的污染物为主，由于三氟聚乙烯拥有良好的耐腐蚀性能，可以将其铺设在水分离器底部、涂抹在焊接缝，以此提高装置的气密性，切实减少盐酸液体的聚集效应。

2.6 精馏单元防腐分析

精馏工作原理：液体混合物的精馏过程，是基于组成混合物的不同物质（乙炔、氯乙烯、二氯乙烷、水等物质）具有不同的挥发度，即不同物质在相同压力下具有不同的蒸汽压和不同的沸点，利用恒压不同温度下各物质在气相里的组成和液相里的组成之差异来使各物质相互分离的过程。

精馏单元的防腐分为两类，即换热器防腐和塔防腐，换热器又和转换器相似，分别是管程内外防腐及壳程低温水氧含量控制，对于低温水中含氧量用去氧措施使含氧量在工艺条件以下即可或采用不锈钢材质的壳程削弱氧气的腐蚀能力，同时，控制冷却水的流速不低于1.0m/s，但是不锈钢对冷却水中的氯离子含量要求十分敏感一般不得超过25ppm，氯离子的点蚀要比酸性腐蚀更加严重，对于酸性腐蚀可采用控制pH值，保持循环水pH值在8.0~9.0的范围内。

对于精馏塔的防腐最主要的是酸性腐蚀，精馏过程中的气相存在氯化氢，氯化氢本生不会腐蚀设备，但溶于水产生的盐酸会对钢材产生严重的腐蚀，为了保证系统的干燥，氯乙烯塔系统采用氮气干燥后运行。

3 结论

综上所述，通过对电石乙炔法进行分析讨论，阐述混合过程脱水、脱酸系统、预热混合气、转化过程、净化合成气、精馏过程等电石乙炔法制氯乙烯工艺生产过程，出现的腐蚀问题，并提出具有针对性的防护措施，以此降低腐蚀现象产生的可能性，减少其造成的经济影响和资源浪费，切实保护生态环境和生产人员的身体健康。

参考文献：

- [1] 雷丽丹,周正伟,高雅.电化学氧化改性石墨毡电芬顿体系对三氯乙烯的降解研究[J].安全与环境工程,2021,28(03):108-116.
- [2] 廖志强.曝气吹脱处理水中的三氯乙烯的机理及动力学研究[J].化学世界,2021,62(06):358-363.
- [3] 刘新利,杨景帅.大学生创新实验设计和实践——氨基咪唑接枝聚氯乙烯膜的制备及性能分析[J].广东化工,2021,48(09):287-289.
- [4] 李福占,阎立君,左之平,滕云换.氯乙烯合成转化器腐蚀渗漏原因分析及解决办法[J].中国设备工程,2003.7