

氟化工环境中往复活塞压缩机气缸腐蚀分析与防护

程武 傅建定 谢威悦 陆曼曼

(浙江巨化检安石化工程有限公司 浙江 衢州 324000)

摘要: 氟化工行业在现代工业中具有重要地位,其产品和技术应用广泛。往复活塞压缩机是氟化工行业中常用的设备,用于将气体压缩成高压气体。为了保持往复活塞压缩机的正常运行,通常通过冷却水对气缸进行降温。由于氟化工环境中存在一些腐蚀性介质,会造成气缸腐蚀。其中的液相介质在高压环境下会加剧气缸的腐蚀,降低设备的寿命。本文主要分析了几种往复活塞压缩机气缸的腐蚀类型及防腐措施。

关键词: 往复活塞压缩机;氟化工;气缸;防腐

1 往复活塞压缩机工作原理

1.1 工作原理

往复活塞压缩机属于容积式压缩机,是通过曲轴连杆机构将曲轴旋转运动转化为活塞往复运动。当电机带动曲轴运转时,通过连杆和十字头的传动,驱动活塞在气缸内做往复直线运动,由气缸、气缸盖和活塞顶所构成的工作容积则会发生周期性变化。

往复活塞压缩机的工作过程可以分为进气、压缩和排气三个阶段。进气阶段,随着活塞的运动,气缸内的容积扩大,气体压力降低,形成负压,压差大进气阀门打开,气体进入气缸。压缩阶段,当活塞运动到最大后退位置时,开始向前运动,压缩气体,气体的压力和温度增加。排气阶段,在活塞向前运动时,气缸内的压力达到最高点,此时排气阀门打开,压缩过的气体被排出气缸,进入系统管道或储气罐中。随后,活塞开始向后运动,气缸内的容积增大,形成负压,进气阀门打开,吸入新的气体,为下一循环做好准备。

曲轴旋转一周,活塞往复运动一次,气缸内相继实现进气、压缩、排气的过程,即完成一个工作循环。活塞压缩机气缸图如图 1 所示。

1.2 气缸温度过高的影响

往复活塞压缩机运行时,气体被压缩、活塞与气缸壁及其他运动部件之间的摩擦等,均会产生热量,导致气缸温度持续升高。

往复活塞压缩机多采用多级压缩,若温度过高,高压气体排出后,进气时残留气体体积将增大,下

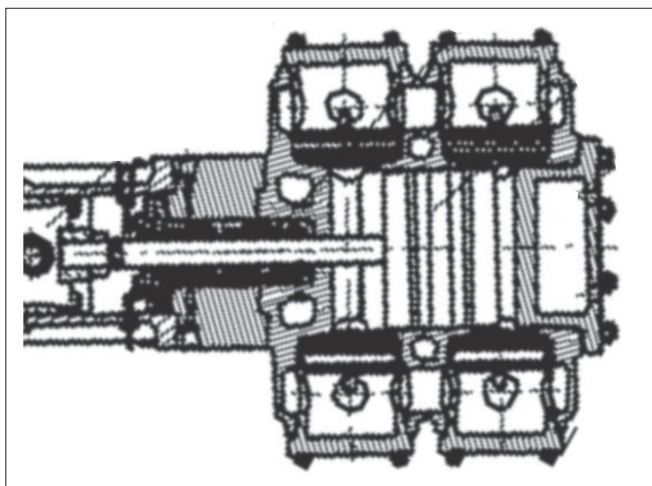


图 1 活塞压缩机气缸图

一级压缩吸入气体量减少。此外,压缩机排气温度过高,可能导致气缸、O 形圈、垫片、活塞环等产生热变形,进而导致密封失效产生泄漏,降低效率。过高的气阀温度和阀片不断地受到冲击可能导致气阀阀片翘曲,影响气阀的密封性能。高温还可能导致部分弹簧失效,使气阀弹簧力不匹配,影响阀片的启闭时间。

为了防止气缸部分过热,必须将温度控制在一定范围内。为此,多采用水循环冷却系统,在气缸外部设置夹套,通入冷却水带走产生的热量,以防止温度过高和部件失效,确保压缩机正常运行,提高其使用寿命和效率。

2 氟化工气体介质特性

氟化工行业涉及的气体介质主要包括氟化氢

(HF)、氯化氢(HCl)、水蒸气(H_2O)和其他含氟气体。

在氟化工企业的生产过程中,常使用氯烷烃和氯烯烃作为原材料。在催化剂的作用下,原材料与氟化氢反应,生成有机氟化物和氯化氢。在洗涤、冷却、压缩和精馏等操作过程中,会产生其他副产物,在一些生产工艺中还会发生裂解和聚合等反应。

氟化氢与氯化氢均为无色、具有刺激性气味的气体,能溶于水生成酸。酸溶液中的氢离子可以与金属钝化膜发生反应,但最具有破坏力的是带有负电荷的阴离子。酸的腐蚀是氢离子在金属表面的全面腐蚀,而氟离子和氯离子则是在某一个点的局部腐蚀。

含氟气体主要为制冷剂,如氟利昂。氟利昂是一种具有代表性的含氟烷烃,主要是氟化的甲烷和乙烷,可能还含有氯或溴,如R134a、R22等。这些化合物大多为气体或低沸点液体,不易燃烧,化学性质稳定,耐高温,毒性较低。

3 往复活塞压缩机气缸腐蚀分析

往复活塞压缩机工作时,气缸内部活塞与气缸壁之间会发生相对往复运动,并且气缸内为高压环境,因此气缸材料需要具备足够的强度、刚度和耐磨性,以承受压缩机工作时的高压、往复运动带来的冲击负荷和减少磨损。气缸材料还要易于加工和制造,以便实现复杂的气缸结构和精确的尺寸要求。常用的材料包括碳钢、马氏体不锈钢和奥氏体不锈钢等。往复活塞压缩机在运行过程中,气缸外夹套通冷却水,氟化氢、氯化氢和水蒸气凝结在气缸内壁。在氯离子、氟离子存在的酸性环境下,气缸壁会产生孔蚀、缝隙腐蚀、晶间腐蚀和疲劳腐蚀的腐蚀现象。

3.1 孔蚀

孔蚀一般发生在有钝化膜的金属或合金表面。氯离子和氟离子的半径小、穿透能力强,能够被金属表面强烈吸附。氟化氢会优先吸附于合金材料表面氧化膜上生成可溶性氟化物^[1]。酸性环境中,氯离子和氟离子的存在会在金属表面形成氯化物、氟化物,替代具有保护性能的 $FeCO_3$ 膜,从而导致高的点蚀率。

此时,由于蚀孔内外金属形成具有大阴极——小阳极的面积比结构的腐蚀原电池和供氧差异腐蚀电池引发自催化效应,孔洞逐渐扩大和加深,可能最终穿透整个金属截面,造成金属材料的严重损坏和

失效。

3.2 缝隙腐蚀

缝隙腐蚀通常发生在金属表面的缝隙、接触区、焊缝、垫片等密闭的微小空隙中。破坏形态呈现沟缝状,严重时可能会穿透^[2]。由于缝隙的局部性和封闭性,缝隙腐蚀往往难以被及时观察到,导致腐蚀的进展难以控制。

介质pH值、金属中的合金元素、可能存在的还原菌等都会对缝隙腐蚀产生影响。缝隙腐蚀还与温度相关,温度升高,腐蚀速率增大。有效的防止方法是消除缝隙。

3.3 晶间腐蚀

晶间腐蚀是当金属内部的晶界处受到化学腐蚀而表现出的一种现象,通常是由于金属中存在一些不溶于金属晶体中的偏析元素,如硫、磷、锰等,这些元素在晶界处容易形成一些化合物,使该处变得脆弱,导致晶间腐蚀的产生。

晶间腐蚀主要体现在金属材料的晶界区域,具体表现为晶界附近的腐蚀缺陷和裂纹的形成。晶间腐蚀会导致晶界腐蚀穿孔、溶洞或缺口等。这些缺陷通常在金属材料表面可见,形成凹陷或凸起的区域,削弱材料的力学性能。晶间腐蚀还可能引发晶界附近的裂纹形成和扩展。这些裂纹通常沿着晶界或沿着晶界附近的晶粒边界传播,逐渐扩展至材料内部。晶间裂纹的存在会显著降低材料的强度和韧性,进一步导致材料的机械性能下降、结构和设备的可靠性下降。

3.4 疲劳腐蚀

疲劳腐蚀是材料在同时受到腐蚀环境和交变载荷作用下发生的损伤。它的机理是疲劳裂纹的形成和扩展与腐蚀作用的相互作用和相互增强。在疲劳腐蚀中,存在两种不同的发展顺序:先腐蚀后疲劳和先疲劳后腐蚀。

先腐蚀后疲劳是指材料暴露在腐蚀介质中,导致材料表面产生缺陷,然后在交变载荷的作用下,这些腐蚀缺陷进一步扩展并最终导致疲劳失效。先疲劳后腐蚀是指在受到交变载荷的作用下,局部的应力和应变超过材料的疲劳极限,导致裂纹的形成;与此同时,腐蚀介质在裂纹尖端引起局部腐蚀;同时,腐蚀作用会削弱材料的强度和韧性,加剧裂纹的扩展。

疲劳腐蚀的速率往往比纯粹的疲劳或腐蚀过程要快得多,无论是先腐蚀后疲劳还是先疲劳后腐蚀,

腐蚀和疲劳的相互作用都会导致材料的损伤加剧和寿命缩短。

往复式活塞压缩机气缸在工作过程中经历应力的周期性变化,在应力循环和腐蚀介质的作用下,气缸表面的缺陷会成为裂纹的起始点。同时,气缸表面还暴露在含有氟离子、氯离子的酸性环境中。这种腐蚀环境会削弱气缸表面保护层,加速裂纹的形成和扩展。在应力循环和腐蚀环境的共同作用下,微小裂纹开始扩展。腐蚀介质进入裂纹中,并在应力循环下推动裂纹进一步扩展,最终导致严重的破坏。

4 防护建议

4.1 气缸选材

气缸的材料可选用碳钢和不锈钢等。碳钢含合金元素少,耐腐蚀性能弱,不锈钢含有较多的铬镍金属,具有较强的耐腐蚀性能。根据《不锈钢、耐热钢牌号——化学成分》(GB/T 20878-2007)^[3],不锈钢是以不锈、耐蚀性为主要特性,且铬含量在 10.5% 以上,碳含量不超过 1.2% 的钢。

铬元素是决定不锈钢性能的关键元素。不锈钢表面上氧化膜的主要成分是铬的氧化物。不同合金形成的氧化膜成分不同,且更加复杂。不锈钢的钝化膜致密,化学稳定性强,保护基体不受外界的腐蚀。另外,不锈钢中镍铬元素的存在,提升了不锈钢的电极电位,降低电化学腐蚀速率^[4]。钢中的硅也可以提高基体金属的电极电位,但是当基体中的硅含量大于 4 ~ 5wt% 时,会使钢的脆性提高。

不锈钢中含有较高的铬和其他合金元素,如镍、钼、钛、铌等,能够在晶界附近形成稳定的化合物,消除铬的晶间偏析,从而减轻晶间腐蚀倾向。表面形成的致密的钝化膜,也能有效地防止晶间腐蚀,并且不锈钢的晶界结构通常较为均匀,这也减少了晶间腐蚀的发生。

此外,不锈钢具有良好的抗疲劳腐蚀能力。其中的合金元素,不仅增加了不锈钢的抗腐蚀性能,还提供了良好的机械强度。致密的氧化膜,能够有效阻止腐蚀介质侵蚀表面形成缺陷,从而提高了抗疲劳腐蚀的能力。相对而言,碳钢缺乏抗腐蚀合金元素,在腐蚀性环境下,容易受到腐蚀介质的侵蚀,在高温和高应力环境下尤其容易发生疲劳腐蚀。

锻造是通过施加巨大的压力使金属材料塑性变形,改变其形状和结构。在锻造过程中,304 不锈钢

会被加热至适当的锻造温度,然后,通过施加压力将材料锤击或挤压成所需的形状。

锻造过程可以使 304 不锈钢内部的晶粒结构更加致密,提高材料的强度和硬度,改善 304 不锈钢的塑性和可锻性,使其更易于加工和成形,还能消除材料表面的缺陷和气孔,使得最终产品具有更好的表面质量和光洁度。锻造 304 不锈钢具有优良的耐腐蚀性能、良好的可塑性、可锻性和可焊性,可选择锻造 304 不锈钢用作往复式活塞压缩机的气缸材料。

4.2 优化设计

往复式活塞压缩机气缸的设计对腐蚀的发生和扩展具有重要影响。在气缸结构的设计过程中,应尽量简化结构,减少或避免凹槽、死角、缝隙和接触面这些可能形成缝隙的区域。这些区域容易积聚腐蚀介质,加速腐蚀的发生和扩展。当受限于结构时,缝隙应保持浅而宽,不应深而窄。另外,还需要考虑材料伸缩性、膨胀系数和热变形等因素。合理选择具有较低伸缩性和膨胀系数的材料,以减小缝隙的形成和扩展。

应力是引起金属表面局部腐蚀的一个重要因素。高应力会改变金属的电化学行为,导致局部区域的腐蚀速率增加。因此,应合理设计和控制应力载荷,避免过大的应力集中,提高结构的抗疲劳性能,特别是在高应力区域和焊接接头等处。此外,对金属表面进行适当的处理,如去应力退火、喷丸处理等,有助于减少或消除应力集中,降低应力腐蚀的风险。同时,选择合适的焊接方法和焊接材料,以减少晶间腐蚀的可能性。

4.3 优化工艺参数

控制工艺参数对于金属的腐蚀具有重要影响。温度是影响金属腐蚀速率的重要参数。通常情况下,随着温度的升高,腐蚀速率会增加。因此,控制温度是降低腐蚀速率的重要手段之一。

腐蚀介质的浓度对金属腐蚀有直接影响。一般而言,腐蚀介质浓度越高,腐蚀速率越快。因此,在工艺设计和操作过程中,需要合理控制腐蚀介质的浓度,以减缓腐蚀的发生。

pH 值是表征腐蚀介质酸碱性的指标。不同金属对于不同 pH 值的介质具有不同的耐腐蚀性能。通常来说,酸性环境对大多数金属都具有较强的腐蚀作用。

为了预防腐蚀,可以对工艺参数进行优化。首先,控制腐蚀介质的温度和浓度等参数,以减少对

金属表面的腐蚀影响。合理设计和维护设备,例如,使用适当的过滤和处理系统。其次,通过调整流速、温度、压力和 pH 值等,以控制腐蚀介质的浓度和侵蚀性,例如,选择适当的 pH 值范围。另外,避免金属在高温环境下过热,因为高温会导致合金元素的偏析和晶界的退化,增加晶间腐蚀的风险。最后,环境控制也是关键,维护适宜的工作环境,如控制湿度、排除腐蚀性气体等。通过这些预防措施的综合应用,可以有效降低腐蚀的风险,并延长气缸的使用寿命。

4.4 加强设备管理

建立定期检查和计划是有效管理往复式活塞压缩机气缸防腐的措施,包括定期检查往复式活塞压缩机防腐管理的效果并进行评估,根据实际情况和经验教训进行改进,并持续改进管理措施、技术和操作规程。定期检查气缸壁厚及腐蚀、剥落或磨损等情况,并及时采取维修措施,防止腐蚀进一步扩展。此外,在停机期间,保持往复式活塞压缩机气缸的清洁和干燥,及时清除化学物质残留、污垢和湿气等,以减少腐蚀可能性。

利用设备监测和数据分析技术,对往复式活塞压缩机气缸的运行数据进行监测和分析,预测其腐蚀趋势和维护需求。根据预测结果制定相应的维护计划,及时进行维护和修复工作,防止腐蚀问题的发生,并及时识别和处理腐蚀问题,以防止往复式活塞压缩机进一步损坏。

对往复式活塞压缩机操作人员进行培训,使其了解活塞压缩机的防腐要求和操作规程。提高员工的防腐意识,确保其正确操作往复式活塞压缩机,并及时报告发现的腐蚀问题。

根据往复式活塞压缩机的使用寿命和腐蚀状况,定期评估往复式活塞压缩机的更新和升级需求。采用新的材料或防腐衬里等技术,以提高往复式活塞

压缩机的耐腐蚀性能和使用寿命。获取最新的防腐技术和产品信息,了解最新的防腐趋势和最佳实践,从而延长往复式活塞压缩机的使用寿命和性能。

通过执行这些措施,可以有效地管理往复式活塞压缩机的防腐工作,并确保往复式活塞压缩机的可靠性和寿命。

5 结语

往复式活塞压缩机是一种常见的工业设备,活塞在气缸内往复运动,通过压缩气体实现增压和输送。本文针对氟化工行业涉及的气体介质,对气缸腐蚀进行分析,在此环境下气缸可能会发生孔蚀、缝隙腐蚀、晶间腐蚀和疲劳腐蚀等腐蚀情况,并提出了防腐措施,包括适当的气缸选材、优化设计、优化工艺参数和加强设备管理,这些措施可以提高往复式活塞压缩机的耐腐蚀性能,延长其使用寿命,有助于更好地应用和维护往复式活塞压缩机设备。

参考文献:

- [1] 孙金梅,代敏,黄立华,等.氨法烟气脱硫装置氟腐蚀分析及防护[J].油气田环境保护,2021,31(03):31-33.
- [2] 柳杰.压力容器一种易缝隙腐蚀的连接结构[J].设备管理与维修,2022(19):126-128.
- [3] 栾燕,戴强,刘宝石.GB/T 20878-2007 不锈钢和耐热钢牌号及化学成分标准编制综述[J].冶金标准化与质量,2007,45(5):2-7.
- [4] 杜存臣.奥氏体不锈钢在工业中的应用[J].化工设备与管道,2003,40(2):54-57.

作者简介:程武(1984.11-),男,汉族,湖北随州人,本科,高级工程师,研究方向:氟化工设备管理及技术研究。