

乙酸酯合成装置管道材料设计

张昊昕 陈紫薇

中国化学赛鼎宁波工程有限公司 浙江 宁波 315103

摘要: 本文针对特定工况,重点探讨管道材料的选用依据与设计过程的风险规避逻辑。在乙酸酯的合成装置中,管道材料的设计需综合考虑工艺物料的腐蚀性、急性毒性、火灾危险性等多重因素,以此对不同工业管道进行分类,初步选定管道材料类型。其次,根据物料温度压力确定法兰、阀门的压力等级。再根据工艺物料参数与管道材料的力学性能进行强度计算,确定管道壁厚,校核管道薄弱处受力情况。通过本文的研究,可以为管道材料设计提供一定的参考,降低了类似工况环境中的泄露风险。

关键词: 乙酸酯;管道;材料;腐蚀

1 乙酸酯合成装置物料简介

乙酸酯合成装置具有大量酸液、气相废液、乙醇等常规的工艺物料及常见公用工程物料外,还具有多种高温、高腐蚀性物料。主要的物料及其理化特性如下:

气相醋酸: 在气相条件下醋酸沸点为118℃,本工程里,醋酸201℃时为过热蒸汽状态。气相醋酸分子活性高,易与金属表面发生氧化还原反应。常含微量副产物(如甲酸、乙醛),可能形成共沸物,加剧腐蚀性。

热醋酸: 液相醋酸在高温下黏度降低,流动性增强,高浓度醋酸易引发脱水生成乙酸酐。

甲基磺酸: 甲基磺酸为强有机酸,黏度较高。氧化性强,还原性杂质(如 Fe^{2+})会加剧腐蚀,易在法兰密封面等滞留区易发生缝隙腐蚀。

2 管道材料的选用分析

2.1 物料特性对材料选择的影响

急性毒性: 《危险化学品目录(2015版)》中被归类为急性毒性类别1介质及某些特定工况下的急性毒性类别2介质,受到GB/T20801-2020《压力管道规范 工业管道》的约束,被划分为GC1管道。

腐蚀性: 包括均匀腐蚀、氯离子点蚀、缝隙腐蚀、应力腐蚀等,在初步选择某物料系统材料时,需查阅《腐蚀数据与选材手册》以选择合适的材料。

火灾危险性: GB 50160-2018《石油化工企业设计防火标准》中归类为火灾危险性甲类或乙类的部分介质受到GB/T20801-2020《压力管道规范 工业管道》的约束,被划分为GC1管道。

2.2 乙酸酯及乙酸乙酯合成装置中部分物料的选材分析

2.2.1 热醋酸管线

本工程中,热醋酸系统工况为1MPa、201℃。高温

醋酸在液相状态下对金属材料具有强腐蚀性,尤其在浓度较高时易引发晶间腐蚀与均匀腐蚀。在此工况下,醋酸分子因高温活化而展现出极强的质子释放能力,尤其当系统内混入微量水分时,会加速醋酸的电离,形成具有强腐蚀性的酸性介质。值得注意的是,此类高温液相醋酸对金属材料的腐蚀呈现多模式耦合特征:一方面,均匀腐蚀持续消耗管壁厚度,若选用普通304不锈钢,其年腐蚀速率可达0.5mm以上,导致管道寿命不足5年^[3];另一方面,流速过高时,流体动能会剥离金属表面的钝化膜,诱发冲刷腐蚀,尤其在管道弯头、泵出口等湍流区域形成马蹄形蚀坑^[1]。更隐蔽的风险在于晶间腐蚀——当温度超过85℃时,304不锈钢晶界处的铬碳化物优先析出,形成贫铬区,在醋酸介质中发生选择性溶解,最终引发晶界网状开裂。为应对上述挑战,本工程中采用钼强化型不锈钢316L。其核心优势在于:钼元素的加入显著提升钝化膜的致密性与修复能力,临界点蚀温度(CPT)提高至65℃以上,可有效抵御高温醋酸的渗透腐蚀;同时,低碳含量抑制敏化态碳化物析出,焊后无需额外固溶处理,极大简化了施工流程。

2.2.2 甲基磺酸管线

在本工程中甲基磺酸工况为1MPa,60℃,虽温度较低,但其强氧化性易引发钝化膜破坏。316L在此工况下能形成稳定钝化膜,且比304不锈钢具有更高的临界点蚀温度可满足长期服役需求。相较于无机强酸(如硫酸、盐酸),甲基磺酸的腐蚀机制更为复杂。首先,金属表面形成的 Cr_2O_3 钝化膜在甲基磺酸中易被磺酸根渗透。其分子中的磺酸基团具有强吸电子效应,可加速金属基体的阳极溶解;其次是点蚀与缝隙腐蚀。甲基磺酸中的 Cl^- 杂质(来自原料或工艺水)会优先吸附于钝化膜缺陷处,形成微电池腐蚀。 Cl^- 与 CH_3SO_3^- 的协同作用使局部

pH骤降,引发点蚀核并沿晶界或夹杂物扩展。此类工况对材料的考验集中于两方面:其一,全面腐蚀速率的控制——碳钢在60℃甲基磺酸中的年腐蚀速率超过10mm,完全无法满足工业化需求;其二,缝隙腐蚀的防范——法兰密封面、螺栓连接处等滞留区域易形成氧浓差电池,导致局部腐蚀速率激增。针对这些问题,316L不锈钢的选用展现出独特价值:其钝化膜阻抗值较304提升两个数量级;同时,钼元素可特异性吸附于活性溶解点位,抑制磺酸根离子的渗透攻击。

2.2.3 气相醋酸管线

在本工程中气相醋酸系统工况为0.35MPa、201℃,该管道系统采用S25073具有双重优势,力学性能上该材料在该温度下屈服强度高,适用于薄壁管道设计;耐点蚀能力强,可耐受醋酸蒸汽中微量甲酸、乙醛等副产物的协同腐蚀。相比奥氏体不锈钢,在含氯离子介质中抗应力腐蚀开裂性能提升3~5倍。气相醋酸在该条件下流动,其露点温度约为118℃,意味着管壁温度稍有不慎即会引发蒸汽冷凝,形成具有极强腐蚀性的液膜。更严峻的是,此类气相介质往往夹带微量副产物(如未完全反应的乙醛、甲酸),这些物质在高温下与醋酸发生协同腐蚀,显著降低传统奥氏体不锈钢的耐蚀边界。此类工况的腐蚀破坏呈现显著的空间异质性:在水平管段的上半部,纯气相腐蚀速率较低;但在管道底部或U型弯处,冷凝液持续积聚,形成局部强酸环境,诱发点蚀与应力腐蚀开裂。为此,双相不锈钢S25073成为此类场景的优选材料:其一,双相组织(奥氏体+铁素体)赋予其530MPa的高屈服强度,允许采用薄壁设计,降低材料成本;其二,PREN值(耐点蚀当量)高达40.2,远超气相醋酸腐蚀阈值($PREN > 35$),可有效抵御甲酸协同腐蚀;其三,双相结构对 Cl^- 引起的应力腐蚀开裂具有天然免疫力,其临界 Cl^- 浓度较304提升5倍以上。^[2]

3 管道材料设计理念

3.1 管道强度计算

在管道系统的整体构建过程中,壁厚强度的计算作为基础性环节始终占据着核心地位,其合理性直接决定了管道在长期服役过程中的结构完整性。管道壁厚设计过程中需综合考虑介质的物理特性和温度压力参数、材料本身的力学性能(许用应力)、管道腐蚀余量等要素,通过系统化的分析确定基本壁厚参数,同时针对特殊工况进行专项校核。例如,当管道承受外压作用时,单纯依靠常规内压计算公式已无法满足需求,必须根据GB/T 150.3等有关标准进行管道外压核算。而对于弯头这种几何结构复杂的管件区域,由于流体流动方向改变引

发的冲击效应和应力集中现象,往往成为整个管道系统的薄弱环节,此时需根据相关标准在直管壁厚计算公式中增加修正系数进行强度校核。除此之外,管道开孔接支管处应使用等面积法计算并进行开孔补强。

3.2 管道压力等级确定逻辑

压力等级由设计温度、设计压力、材料种类、系统最高工作压力、安全阀设定压力及温度波动范围综合确定,同时需考虑瞬态工况(如水锤、启停冲击)。通常按标准体系(如HG/T 20592~20635)划分法兰、阀门压力等级,确保全系统承压能力匹配。对于含气液两相流的管道,需额外评估相变引起的动态压力变化对等级选择的影响。管道压力等级的确定是一个动态权衡的过程,需在工艺需求与安全冗余之间寻找平衡点。设计初期需准确识别系统的最高工作压力及其波动范围,同时考量安全阀、爆破片等保护装置的设定阈值,确保压力等级的设定既能覆盖正常工况下的峰值压力,又能兼容异常工况下的瞬态冲击。在此过程中,温度对材料强度的影响不容忽视,高温环境下材料的许用应力衰减必须纳入计算模型。

3.3 绝热材料的选取与计算

绝热材料的选取需要兼顾热工性能、环境适应性与工程可实现性,其本质是对能量传递路径的精细化管控。在高温管道场景下,材料的热稳定性成为首要考量,需选择导热系数低且耐高温性能优异的绝热层,本工程根据介质最高设计温度选取了离心玻璃棉制品作为保温材料,其能够在300℃以下的环境下长期保持结构稳定,其多孔纤维结构形成的空气层进一步增强了隔热效果。对于存在机械振动或人员踩踏风险的区域,离心玻璃棉制品相较于其他绝热材料还具有极低的产渣球率,能够避免因长期形变导致保温效能衰减或脱落事故。而在低温工况中,防止外部水汽渗透导致的绝热层结冰膨胀则是关键矛盾,阻燃型硬质聚氨酯泡沫(PUR)制品凭借其低吸水率的特性与不错的抗压强度成为优选方案。本工程绝热层厚度采用GB50264中的绝热层经济厚度计算公式计算选取,其中综合了能量价格、材料导热系数、环境平均温度、外径等要素,最大程度上节约绝热材料开支,也减少了绝热层对管道布置空间的侵占。此外,在石油化工等易燃易爆场景中,绝热材料还需满足严格的阻燃等级要求,其燃烧产物的毒性与烟密度指标均需符合国家强制标准,从而构建起多层次的安全防护体系。

3.4 防腐涂漆设计

除了内部腐蚀,大气、土壤、环境中的液体都对

管道系统构成严重的腐蚀威胁,防腐涂漆设计也是管道材料设计中值得关注的部分。在设计中,需根据GB/T50726-2023等相关标准对厂区土壤腐蚀性、大气环境腐蚀性等级分级。大气环境腐蚀性分级主要参考依据是碳钢管道一年内外表面单位面积质量损失或厚度损失。土壤腐蚀程度分级划定依据主要为酸碱度、氧化还原电位、视电阻率、年平均质量损失等。本工程中厂区地理位置处于温带地区重度污染或氯化物有重大作用的大气环境,土壤腐蚀性属于中等。不保温裸露在外的温度不高的碳钢管道属于受环境腐蚀最严重的管道系统,因此需要对其使用多层次涂漆保护体系底漆:环氧富锌底漆,利用锌的牺牲阳极作用;中间漆:环氧云铁涂料,同样富含锌粉;面漆:脂肪族聚氨酯面漆,降低紫外线降解。在温度处于120℃~200℃时,碳钢管道需要使用更耐高温的环氧酚醛漆。本工程中中压蒸汽系统温度高达300℃,涂漆需要满足高温抗氧化、耐冷凝液腐蚀及长效防护的综合需求,故选择使用无机富锌底漆。其优点在于耐温范围完美符合本工程需求,长期耐受400℃,短时耐受500℃。其中富含的锌粉(含量 $\geq 80\%$)在高温下形成氧化物致密层,提供阴极保护及屏障防护。

3.5 经济性评估维度

经济性评估贯穿于管道材料设计的全生命周期,本质上是对短期投入与长期收益的量化博弈。初始成本固然是决策的重要参考,但若局限于材料单价对比将导致严重的认知偏差,必须以全周期成本进行综合分析。以双相不锈钢为例,尽管其采购成本较常规奥氏体不锈钢高出30%~50%,但凭借优异的力学性能可将壁厚减薄40%以上,连带降低支撑结构、吊架等附属设施的投入,同时因耐腐蚀性提升带来的检修周期延长可显著减少停产损失,十年期的综合成本反而更具竞争力。标准化带来的隐性收益同样不可忽视,采用行业通用材料等级不仅能降低定制化加工费用,还可通过规模化采购压缩供应链成本,更能在设备维护阶段因备件通用性提升而缩短故障响应时间,形成持续性的成本优化循环。

3.6 设计风险规避

风险规避的本质是通过前瞻性设计将失效概率控制在可接受范围内,其核心在于构建多层防御体系。在基础设计阶段,针对高风险介质或极端工况的管道系统,可通过增加壁厚冗余度(通常为计算值的1.1~1.2倍)或采用更高等级材料建立首道防线;在结构细节处理上,对弯头、变径管等应力集中区域实施局部强化,例如采用热压成型工艺消除冷加工导致的晶格缺陷,或在焊接接头处进行喷丸处理以引入表面压应力层。最终,所有设计决策必须严格锚定行业规范的最低要求,将HG/T、GB/T、SH/T等标准中的强制性条款作为不可逾越的红线,确保即便在极端意外工况下仍能维持基本的安全屏障功能,从而在技术创新与规范遵从之间达成战略平衡。

结语

管道材料设计作为现代工业装置安全性与经济性平衡的核心环节,其本质是在复杂工况与材料性能之间构建动态适配的工程解决方案。本文通过分析不同介质(如高温醋酸、甲基磺酸、气相醋酸)的腐蚀特性与材料响应机制,揭示了材料选型需遵循“腐蚀机理先行,失效模式预判”的核心逻辑——316L不锈钢的钼强化钝化膜、S25073双相钢的多相协同抗裂能力,均体现了微观材料科学与宏观工程需求的深度融合。总之,管道材料设计已从被动防护迈入主动调控的新阶段,其发展亟需打破材料学、腐蚀科学的学科壁垒,推动标准化(如HG/T、GB/T体系)与定制化需求的有机统一。唯有如此,方能在保障工业装置本质安全的同时,实现资源效率与可持续发展的双重目标。

参考文献

- [1]左景伊.腐蚀数据与选材手册[M].北京化学工业出版社,1995:26-27
- [2]陆世英.不锈钢[M].原子能出版社,1995:352-357
- [3]国家市场监督管理总局特种设备安全监察局.全国压力管道设计审批人员培训教材[S].中国石化出版社,2016:41-42