

高压反应釜内壁防腐蚀 结构与试验分析

赵阳¹ 尹千德² 崔馨文²

1. 临沂市气体行业协会; 2. 山东兴和特种材料有限公司

摘要: 高压反应釜广泛应用于石油化工、制药和精细化工等领域, 其内壁长期处于高温高压及强腐蚀性介质环境中, 极易发生点蚀、缝隙腐蚀和应力腐蚀等失效问题, 严重影响设备运行安全与使用寿命。本文围绕反应釜腐蚀行为机制, 系统分析了常见腐蚀类型及其影响因素, 结合电极极化与钝化特性, 建立了反应釜内壁的多层防腐蚀结构设计模型。通过对 AL610™ 与 AL611™ 材料进行腐蚀性能对比试验, 明确了材料选型依据。同时, 利用有限元方法对外筒和内筒的关键路径进行了应力与腐蚀敏感区仿真分析, 并提出了结构强化与材料匹配策略。研究结果在某精细化工项目中得到成功应用, 反映出该设计方案具有良好的工程可行性与推广价值。

关键词: 高压反应釜; 腐蚀; 化工机械; 结构与材料分析; 工程应用

在高温高压和强腐蚀性工况下运行的高压反应釜, 长期面临腐蚀引起的安全隐患与运行效率下降问题。特别是在化工反应过程中, 复杂介质组合可能诱发电蚀、缝隙腐蚀、应力腐蚀开裂等多种形式的腐蚀损伤, 对设备完整性构成严重威胁。传统单一防腐涂层或材料强化手段, 往往难以在多变量耦合条件下实现长期稳定运行。

当前, 国内外学者在腐蚀机制、电化学行为与材料防护等方面已取得大量研究成果, 但将腐蚀机制分析、材料性能试验与结构设计相结合, 形成可直接指导工程实践的综合性方法仍相对有限。

本文以高压反应釜为对象, 围绕其内壁腐蚀行为特征, 设计合理的多层结构防护方案, 开展腐蚀性能测试与仿真路径分析, 旨在为该类设备的安全设计与寿命提升提供系统理论依据与工程解决方案。

1 反应釜典型结构组成与运行环境

为更清晰地理解反应釜内壁腐蚀发生的部位及其成因, 有必要先对其典型结构进行简要说明。图 1 展示了磁力搅拌式高压反应釜的主要构造。该设备由防爆电动机、减速机、磁力耦合器驱动搅拌器, 实现釜体内部物料的均匀混合, 适用于密闭、高压、有腐蚀性或易燃物质的反应环境。

反应釜釜盖上设有测温管、进出料管等多个接口, 可实现对反应温度和物料状态的实时控制; 釜体内部设有螺旋型内冷却盘管, 用于控制反应过程中的放热或吸热情况, 保持稳定反应温度; 底部设有下出料口, 便于物料排放和残液清洗^[1]。整套结构密闭性高、搅拌效果好, 广泛应用于化工、制药、材料合成等领域。

在实际运行中, 反应釜内部常处于高温高压状态, 反应介质可能含有酸、碱、盐、有机溶剂或含氧物种。这些介

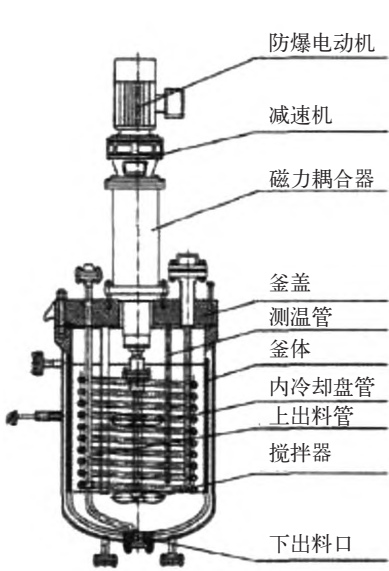


图 1 反应釜结构图

质对釜体金属壁面具有不同程度的腐蚀性, 尤其是在搅拌区、冷却管接触区、釜底死角等位置更易形成局部腐蚀。若温度控制不均或结构设计存在缝隙与应力集中, 容易诱发电蚀、缝隙腐蚀或应力腐蚀开裂。深入了解反应釜结构特征, 对后续腐蚀路径识别、内衬材料选择和

结构防护设计具有重要意义。

2 高压反应釜腐蚀行为分析

2.1 腐蚀类型与影响因素

高压反应釜广泛应用于石化、制药、精细化工等领域,其工作环境普遍存在高温、高压及强腐蚀性介质,如酸、碱、氧化剂、有机溶剂等。在此类复杂工况下,反应釜内壁面临多种腐蚀机制的交叉作用,常见腐蚀类型主要包括:均匀腐蚀、点蚀、缝隙腐蚀、应力腐蚀开裂(SCC)以及腐蚀疲劳等。

均匀腐蚀主要发生在整个内表面,被腐蚀介质广泛浸润时较常见;点蚀则多由局部缺陷、氧浓度差或氯离子富集引起,可能迅速穿透内壁;缝隙腐蚀常见于结构死角、连接缝或垫片部位,因流体滞留形成差异浓度电池;应力腐蚀则通常发生于材料长期承受残余应力或外载荷状态下,特别是在高温氧化性介质中更为严重^[2]。内壁长期受压并频繁受温差变化影响,可能导致腐蚀疲劳裂纹扩展,进一步降低结构安全裕度。

影响反应釜腐蚀行为的主要因素包括:介质成分、温度、压力、pH值、电化学环境、电极极化行为、材料组织与成分以及内壁结构复杂性等。其中温度升高通常加快腐蚀反应速率,氧化剂浓度和介质流速会改变腐蚀类型,材料晶界、焊缝组织和局部应力集中则决定了腐蚀扩展路径。准确识别腐蚀机制、预测腐蚀敏感区,是实现内壁防护设计的关键前提。

2.2 电极极化与钝化行为分析

金属在高压反应釜腐蚀环境中的行为,实质上源于电极反应控制下的电化学腐蚀过程。根据极化控制的不同,腐蚀可分为阴极控制、阳极控制和混合控制三种典型类型。如图2所示,a所示为阴极控制型腐蚀,其腐蚀速率受限于阴极反应,如氧还原($O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$)或氢析出反应($2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2 \uparrow$);b所示为阳极控制

型腐蚀,腐蚀速率主要取决于金属阳极溶解反应(如 $Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$);c所示为混合控制型腐蚀,则同时受到阴极和阳极反应速率的共同影响^[3]。在实际工况中,混合控制更为常见,特别是在含有氧化剂、 Cl^- 等离子多组分反应体系中。

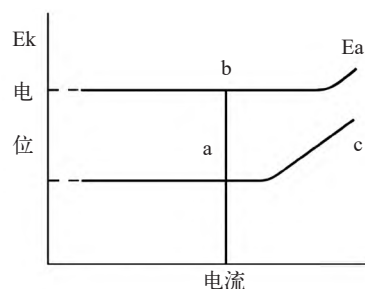


图2 极化的类型

在适当的氧化条件下,部分金属表面会生成一层稳定的氧化膜,形成所谓“钝化”状态,从而显著降低其阳极溶解速率,起到抑制腐蚀的作用。如图3所示,金属在不同氧化剂浓度下,其电极电位-对数电流密度关系曲线($E-\log i$)呈现出明显变化。从A点开始,随着电位升高,金属进入腐蚀区;至B点,表面形成初始钝化膜,电流迅速下降;C、D段代表稳定钝化区,说明此时腐蚀速率显著下降;进一步升高氧化剂浓度至E或F点,则可能破坏钝化膜稳定性,出现再活化现象,导致腐蚀加剧。

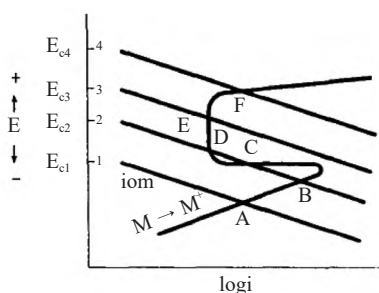


图3 氧化剂浓度对金属钝化行为的影响

理解极化行为和钝化过程,不仅有助于准确判断反应釜运行环境中的腐蚀模式,还为材料选择、缓蚀剂添加策略及结构电位控制设计提供理论基础。特别是在钝化材料设计中,合理控制电极电位与氧化还原环境,使其稳定处于

图3中的钝化区间,是高压反应釜内壁防腐优化的关键策略之一。

3 内壁防腐蚀结构设计与材料分析

3.1 多层内壁结构设计方案

为提高高压反应釜在强腐蚀工况下的耐用性,内壁通常采用多层结构设计。典型结构包括内衬层、防护层与承压层。内衬层直接与腐蚀介质接触,一般选用耐腐蚀性能优良的材料,如镍基合金、钛合金或复合材料,起到第一道防护作用。防护层位于内衬与筒体之间,用于缓冲热应力和机械载荷,常采用304L或316L等不锈钢材质。承压层为外筒本体,一般采用碳钢或压力容器专用合金钢,确保整体结构的强度与刚性^[4]。为解决热膨胀差异和焊接腐蚀等问题,各层之间采用爆炸复合、机械包覆或软连接等工艺方式进行连接。局部易腐蚀区域如下封头、喷嘴根部等还可设置局部加厚或牺牲阳极结构,进一步增强耐腐蚀性能。多层结构设计不仅有效延长设备使用寿命,还能降低维修频率,提升运行安全性。

3.2 防腐材料性能对比与腐蚀试验数据分析

材料的耐腐蚀性能直接影响反应釜的安全性与使用寿命。为选出更适合作为高压反应釜内衬的合金材料,本文对两种常见合金AL610TM和AL611TM进行了腐蚀性能对比试验,试验条件包括不同温度(20℃、38℃、50℃、82℃)和时间(92.5 h与168 h)。测试结果见表1。

从数据可以看出,在所有测试条件下,AL611TM的腐蚀速率始终低于AL610TM,尤其在高温高腐蚀性的82℃环境中,AL611TM的平均腐蚀速率为0.26600 mm/a,显著优于AL610TM的0.40300 mm/a。这表明AL611TM具有更好的抗腐蚀能力,适合用于反应釜内壁

长期服役环境。

为了进一步理解这种差异，本文结合电化学阻抗谱（EIS）测试，引入等效电路模型对两种材料的腐蚀过程进行建模分析。如图 4 所示，两种电路分别模拟了材料在腐蚀环境中的阴极反应和阳极反应行为。

图 4 a 为较简单模型，适用于无钝化膜或膜层不明显的腐蚀行为。图 4 b 为改进模型，增加了表示钝化膜性能的电容元件 C_m ，更贴近 AL611™ 这类合金在实际反应中的表现。在拟合 EIS 数据时发现，AL611™ 对应模型中的膜电容更大、电荷转移电阻更高，说明其表面钝化膜致密且稳定，能有效阻碍腐蚀反应的发生^[5]。

综上，通过腐蚀速率实测数据与电化学模型的对比分析，确认 AL611™ 更适合作为高压反应釜内壁衬材，尤其适用于温度波动大、腐蚀性强的工况环境。

4 筒体结构仿真与腐蚀路径评估

4.1 筒体建模路径划分

根据图 5 和图 6 本章建立了外筒内筒双层耦合有限元模型。模型采用

三维实体单元，外筒材料设定为 SA 516 Gr.70，内筒采用 AL611™ 合金，弹性-塑性本构由试验应力-应变曲线反算获得。

4.1.1 外筒路径划分

path1、path2 位于筒体中腰，截取环向 120° 区段；path3、path4 通过外筒上封头过渡圆角；path5、path6 跨越纵焊缝与环焊缝交汇区；path7 包含下封头中心点至筒壁 1/4 处的径向切线。该布置兼顾整体载荷传递与局部细节，可捕捉焊缝热影响区的应力集中。

4.1.2 内筒路径划分

path1、path2 针对筒体直段壁厚变化区；path3、path4 围绕下封头曲面，评估沉积腐蚀风险；path5 位于内筒筛板支撑焊缝；path6 沿进料喷嘴根部径向延伸，用于判定高流速冲刷导致的局部减薄趋势。各路径节点间距离统一设为 5 mm，以保证结果对比的一致性。

4.2 有限元仿真分析与腐蚀敏感区识别

载荷组合包含 4.2 MPa 内压、操作温度 82℃ 引起的热膨胀场，以及筒体自重。约束条件采用下封头裙座面全约束，上封头法兰面施加轴向预紧。网格

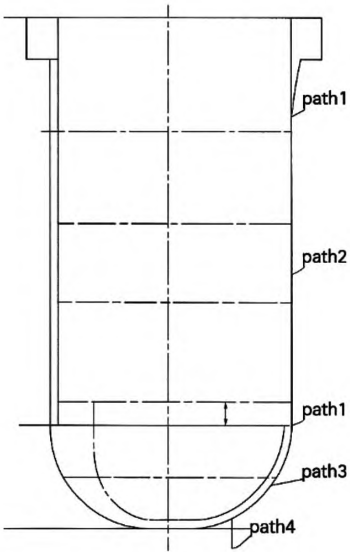


图 5 反应釜的外筒结构图

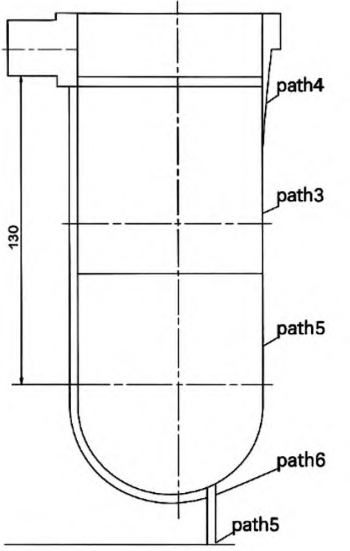


图 6 反应釜的内筒结构图

表 1 AL610™ 和 AL611™ 平均腐蚀率

品牌	试验时间 /h	试验温度 /℃	平均腐蚀率 / (mm/a)
AL610™	168	20	0.00024
	168	38	0.0074
	168	50	0.0312
	92.5	82	0.403
AL611™	168	20	0
	168	38	0.00023
	168	50	0.00193
	92.5	82	0.266

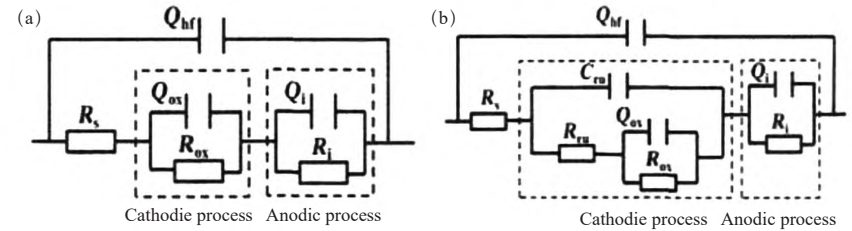


图 4 碳钢材料两种阻抗等效模拟电路

收敛试验显示，当全局单元尺寸控制在 6 mm、焊缝区加密至 3 mm 时，总位移变化低于 1%，满足精度要求。

仿真结果表明，外筒 path4、path6 横跨的环焊缝区出现最大等效应力 184 MPa，占材料屈服强度的 46%，远低于失稳阈值，但该区焊趾存在 12℃ 的径向温度梯度，与工艺介质中的 Cl⁻ 滞留共同诱发缝隙腐蚀；path7 下封头中心处局部拉应力-应变循环幅值最高，易与氢渗透耦合形成应力腐蚀裂纹（SCC）萌生点。

内筒方面，path3、path4 的曲率突变导致壁厚方向的拉-压交替，

Von Mises 应力峰值 168 MPa, 对应疲劳安全系数降至 2.7; 同一区域在实验介质中检测到平均腐蚀速率 0.291 mm/a, 高于筒体平均水平 38%, 被界定为一级腐蚀敏感区。path6 喷嘴根部因流体高速冲刷, 剪切应力峰值 44 MPa, 与电化学极化测试显示的阳极电流密度峰值相符, 需采用厚壁喷嘴加垫板及内衬局部加厚的联合方案进行强化。

综合位移 应力 电化学耦合分析可得:

一级敏感区: 外筒焊缝过渡圆角 (path4、path5)、内筒下封头曲面 (path3、path4)。

二级敏感区: 外筒下封头中心 (path7)、内筒喷嘴根部 (path6)。

在设计阶段于上述区域实施 AL611™ 衬层加厚、镍基焊材过渡层、

牺牲阳极布置等措施, 可显著提升耐蚀寿命并降低检修频次。

5 工程应用与结论

5.1 工程案例应用简述

本研究提出的高压反应釜内壁防腐结构设计, 已在某精细化工企业 1 500 L 高压加氢反应釜项目中成功应用。该项目操作压力为 4.0 MPa, 工作温度范围为 60 ~ 85 °C, 反应介质含有高浓度 Cl⁻、醇类和有机胺, 腐蚀性较强。根据前期腐蚀试验和仿真路径分析结果, 项目团队在设备制造阶段选用 AL611™ 合金作为内筒衬材, 外筒采用 SA 516 Gr.70 压力容器板, 同时在下封头与进料喷嘴处增设厚度为 6 mm 的局部耐蚀衬层^[6]。

施工过程中采用爆炸复合板结合机械包覆工艺, 实现了复合层的高密合度与热应力缓释。同时, 在结构焊接处设置三道腐蚀裕度加强环, 内壁喷涂 PTFE 涂层并辅以流体缓冲挡板, 显著减少局部冲刷腐蚀现象。投运至今已运行 18 个月, 期间未发生壁厚减薄超过报警限值的情况, 定期内窥镜检测结果

显示, 衬层完好、无明显腐蚀凹坑, 整体耐蚀性能达到预期设计寿命指标。

该工程实例表明, 结合材料性能试验、极化分析与有限元腐蚀路径仿真所形成的设计方法, 在实际应用中具有良好的工程适应性和推广前景。

5.2 研究结论与优化建议

通过对高压反应釜内壁腐蚀行为的系统分析与防护结构设计, 本研究主要得出以下结论。

1) 腐蚀类型多样, 影响因素复杂。高温、高压及氧化 还原交替工况是诱发反应釜多种腐蚀机制 (如缝隙腐蚀、应力腐蚀开裂、点蚀等) 共存的核心条件, 合理识别极化控制类型与钝化行为对防腐策略制定至关重要。

2) 多层防腐结构是应对复杂工况的有效路径。通过内衬、保护、承压三层结构配置, 结合局部厚化、材料分区、包覆强化等策略, 可显著提升高压釜的整体耐蚀能力与结构冗余度。

3) AL611™ 合金具有卓越的耐蚀性。在多组腐蚀试验中, AL611™ 表现出比 AL610™ 更低的腐蚀速率与更宽的钝化区间, 推荐作为反应釜关键内衬材料。

4) 有限元仿真有效识别腐蚀敏感路径。通过结构建模与载荷模拟, 准确识别了焊缝过渡、下封头曲面、喷嘴根部等一级腐蚀敏感区域, 为结构强化设计提供了可靠依据。

5) 工程应用验证设计实效性。在精细化工企业项目中, 该防腐设计方案实现了长期稳定运行, 设备无明显腐蚀损伤, 具备良好的工程应用价值与推广前景。

为进一步提升反应釜的设计水平与运行可靠性, 后续可从以下几个方面进行优化: 1) 拓展对钝化膜稳定性的实时在线监测研究; 2) 结合 CFD 模拟进一步分析流体冲刷对局部腐蚀的影响机制; 3) 探索新型高分子衬层与金属基体的界面结合工艺, 提升复合衬层

寿命。

6 结语

本文以高压反应釜内壁腐蚀问题为研究核心, 从腐蚀机理、电化学反应、结构设计与材料性能 4 个维度展开系统分析, 提出了基于多层结构与材料匹配的防腐设计。通过极化理论和钝化行为解释腐蚀控制机制, 以 AL611™ 合金为代表的高耐蚀材料在试验中表现出优良性能。在有限元仿真中识别出多个腐蚀敏感路径, 为结构优化提供了有效参考。工程应用表明, 该方案具备良好的实际可行性和长期运行稳定性。

未来研究可进一步结合流体动力学模拟、钝化膜稳定性监测与在线腐蚀检测技术, 推动防腐设计由结构静态优化向动态自适应演进, 从而提升反应设备的全生命周期管理水平与安全保障能力。

参考文献:

- [1] 卢政. 高温高压反应釜耐磨耐蚀涂层制备工艺及其性能研究 [D]. 苏州: 苏州大学, 2023.
- [2] 周卫. 如何预防外盘管式反应釜设备腐蚀泄漏事故 [J]. 现代职业安全, 2022(09): 82-83.
- [3] 肖杰, 王宏虎. 一台反应釜腐蚀开裂情况的分析和预防研究 [J]. 中国设备工程, 2021 (20): 167-168.
- [4] 孙翠玲. 2024 铝合金表面金属有机骨架膜层的构筑及性能研究 [D]. 四川: 四川轻化工大学, 2021.
- [5] 谢传坤. 仿生疏水性多功能涂层的制备及性能研究 [D]. 长春: 吉林大学, 2021.
- [6] 马廷禄. 醋酸事故溢流槽的结构分析与改进 [D]. 青岛: 山东大学, 2020.