

钙系橡胶凝聚辅助分散剂对金属电极的腐蚀研究

梁亮, 黄国柱, 吴华生, 杨营, 史博*

(广东石油化工学院 材料科学与工程学院, 广东 茂名 525000)

摘要: 研究不同温度和浓度下钙系橡胶凝聚辅助分散剂氯化钙、乳酸钙和乙酸钙对金属电极的腐蚀情况, 包括对金属电极的腐蚀速率、腐蚀微观形貌和腐蚀物化学组成。结果表明: 在85 °C下质量分数为0.01的乳酸钙对金属电极的腐蚀速率为 $0.033 \text{ mm} \cdot \text{a}^{-1}$, 远低于同等条件下氯化钙的腐蚀速率($0.880 \text{ mm} \cdot \text{a}^{-1}$); 乳酸钙腐蚀的金属电极表面腐蚀程度低, 乳酸钙可替代氯化钙作为橡胶凝聚辅助分散剂以减小橡胶凝聚工段的设备和管道腐蚀。

关键词: 橡胶凝聚; 辅助分散剂; 氯化钙; 乳酸钙; 乙酸钙; 金属电极; 腐蚀速率

中图分类号: TQ315; TQ314.24

文献标志码: A

文章编号: 1000-890X(2020)11-0868-05

DOI: 10.12136/j.issn.1000-890X.2020.11.0868



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

合成橡胶品种众多, 市售的合成橡胶均由胶乳粒子凝聚而得^[1-2]。在胶粒凝聚后, 通常需要经过挤压脱水、膨胀干燥等后续加工过程制得成品橡胶。采用聚羧酸钠盐作为橡胶凝聚工段的分散剂是国内外众多厂家生产用技术方案, 聚羧酸钠盐可以起到降低凝聚段聚合胶液粘度, 使胶粒团碎裂为更小胶粒并于水相中更好分散的作用^[3-4]。然而随着聚羧酸钠含量的降低, 胶液表面张力大幅上升, 胶粒又逐渐变大并开始结团。此外, 在实际使用过程中, 仅仅加入聚羧酸钠盐形成的小胶粒表面仍然发粘, 且在后加工膨胀段胶粒成品的水含量超标, 因此还需要引入辅助分散剂^[5]。

无机电解质凝聚剂中, 二价盐或无机酸的凝聚效果较好^[6], 其中最常用的二价盐为无水氯化钙, 但其作为凝聚辅助分散剂产生的胶粒水含有氯离子(Cl⁻)等, 对设备和管道造成强腐蚀。据不完全统计, 采用无水氯化钙作为橡胶凝聚辅助分散剂的胶液在橡胶凝聚段的Cl⁻的浓度(质量分数)高达 2.5×10^{-4} , 甚至有些橡胶凝聚工段由于胶液的Cl⁻浓度高造成的设备和管道腐蚀严重。因此橡胶凝聚段所使用的辅助分散剂对设备和管道造成的腐蚀一直是设备停工检修的重要原因。

基金项目: 广东省自然科学基金资助项目(2016A030310308); 广东省普通高校特色创新基金项目(2019KTSCX106)

作者简介: 梁亮(1979—), 男, 广西南宁人, 广东石油化工学院高级实验师, 硕士, 主要从事聚合物复合材料的研究。

*通信联系人(shibosut@163.com)

橡胶凝聚辅助分散剂的腐蚀性能评价原则上应在生产现场进行, 但考虑到工业生产的连续性, 仅能在每年设备大修期间进行现场试验, 时间紧迫。本工作在试验范围内评测橡胶凝聚辅助分散剂氯化钙、乳酸钙和乙酸钙在不同浓度和温度工况下对金属电极的腐蚀速率、腐蚀形貌和腐蚀物化学组成, 可为实际生产中的腐蚀情况评估提供基本参考数据。

1 实验

1.1 主要原材料

无水氯化钙、乳酸钙和乙酸钙, 分析纯, 上海阿拉丁试剂股份有限公司产品。

1.2 主要设备和仪器

ZKW880型腐蚀速度测量仪, 北京同德创业科技有限公司产品; JSM-6510LV型扫描电子显微镜(SEM, 附带能谱分析仪), 日本电子公司产品。

1.3 测试分析

1.3.1 金属电极的腐蚀速率

将氯化钙、乳酸钙和乙酸钙溶于水, 配制不同浓度的溶液, 然后将其置于500 mL的烧杯中, 插入5个ZKW880型腐蚀速度测量仪的测试电极, 读取不同温度和不同浓度下, 不同钙盐溶液对金属电极的腐蚀速率。

1.3.2 金属电极的腐蚀微观形貌及腐蚀物化学组成

将在90 °C的丁苯胶乳中进行凝聚反应30 min

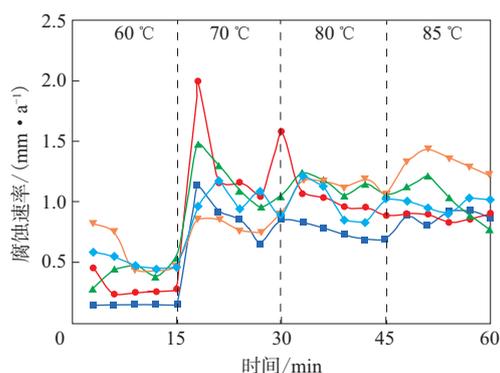
的腐蚀金属电极经过喷金处理后粘贴于SEM样品台上,测试时选取观察部位进行微区的定性及半定量分析。

2 结果与讨论

2.1 金属电极的腐蚀速率分析

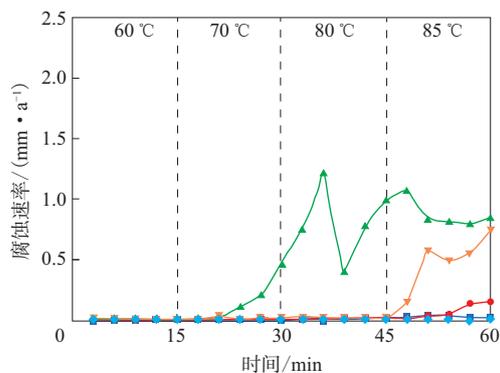
石化企业橡胶生产车间所使用的设备和管道多为316L奥氏体不锈钢材质。使用常规氯化钙作为橡胶凝聚辅助分散剂产生的胶粒水含有大量的 Cl^- ,会对设备和管道造成强腐蚀。因此,寻求替代氯化钙的低腐蚀橡胶凝聚辅助分散剂对连续化生产具有重大意义。不同温度和浓度条件下,氯化钙、乳酸钙和乙酸钙对金属电极的腐蚀速率曲线分别如图1—3所示。

从图1可见,氯化钙在70℃以下时对金属电极的腐蚀速率远低于70~85℃时,且腐蚀速率基本



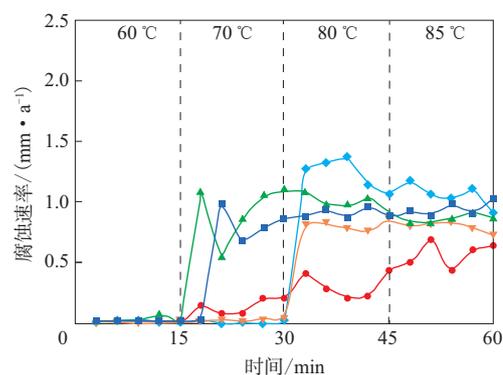
质量分数: ■—0.01; ●—0.05; ▲—0.10; ▼—0.15; ◆—0.20。

图1 不同温度和浓度下氯化钙对金属电极的腐蚀速率曲线



注同图1。

图2 不同温度和浓度下乳酸钙对金属电极的腐蚀速率曲线



注同图1。

图3 不同温度和浓度下乙酸钙对金属电极的腐蚀速率曲线

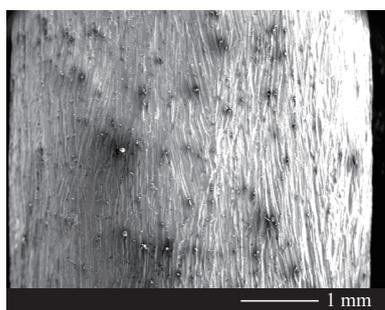
随着氯化钙溶液浓度的增大呈现上升趋势。对比图1和2可以看出:乳酸钙对电极的腐蚀速率整体低于氯化钙,在乳酸钙质量分数为0.10~0.15时对电极的腐蚀速率较高,在乳酸钙质量分数为0.10以下时较低;85℃下质量分数为0.01的乳酸钙对金属电极的腐蚀速率为 $0.033 \text{ mm} \cdot \text{a}^{-1}$,远低于同等条件下氯化钙对电极的腐蚀速率($0.880 \text{ mm} \cdot \text{a}^{-1}$)。从图3可以看出,当乙酸钙质量分数为0.05时,其对电极的腐蚀速率最低,变化趋势也最平缓。

总体而言,氯化钙在60℃时即可对金属电极产生明显的腐蚀;当温度升高至70℃且经历了15 min以上加热后,3种橡胶凝聚辅助分散剂都对电极产生了不同程度的腐蚀,但相对而言,氯化钙腐蚀速率最高,其次为乙酸钙,最低为乳酸钙;当温度趋向于实际生产时,质量分数为0.05的乳酸钙对电极的腐蚀速率最低,也更适合作为橡胶凝聚辅助分散剂。

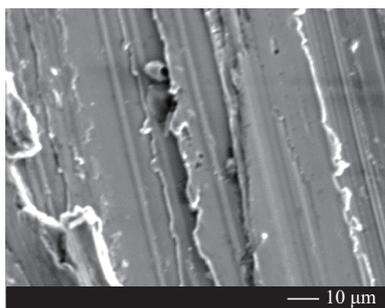
2.2 金属电极的腐蚀微观形貌分析

为进一步明确氯化钙、乙酸钙和乳酸钙对金属的腐蚀情况,对腐蚀试验中使用的金属电极进行了腐蚀前后表面微观形貌分析。空白金属电极以及氯化钙、乳酸钙、乙酸钙腐蚀金属电极的腐蚀微观形貌分别如图4—7所示。

从图5可以看出,氯化钙腐蚀电极的腐蚀程度较高,电极表面坑坑洼洼,杂乱无章。从图6可以看出,乳酸钙腐蚀电极的腐蚀程度较低,电极表面比较光滑、平整,仅有部分坑洼,表明稍有腐蚀。从图7可以看出,乙酸钙腐蚀电极的腐蚀程度介于

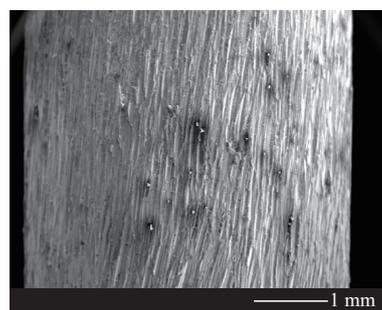


(a) 放大25倍

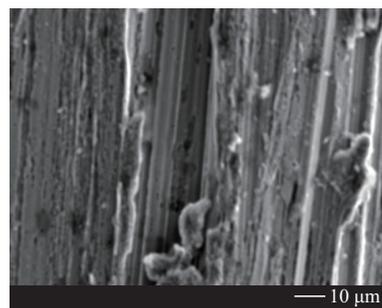


(b) 放大1 000倍

图4 空白金属电极的腐蚀形貌



(a) 放大25倍

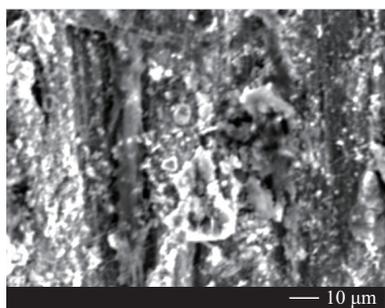


(b) 放大1 000倍

图6 乳酸钙腐蚀金属电极的形貌



(a) 放大25倍

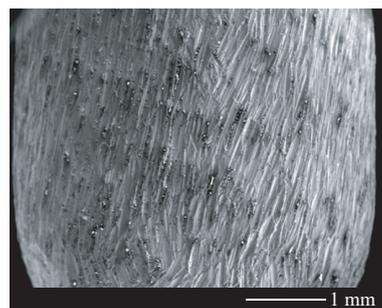


(b) 放大1 000倍

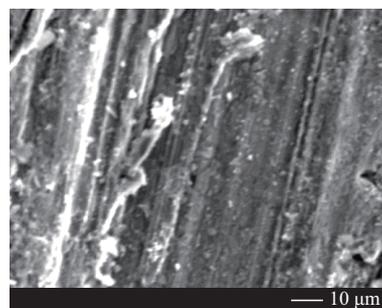
图5 氯化钙腐蚀金属电极的形貌

氯化钙和乳酸钙之间。因此,乳酸钙对金属电极的腐蚀程度较低,氯化钙的腐蚀程度较高。

氯化钙溶液中的 Cl^- 具有强酸性,对金属电极表面腐蚀后产生不均匀的表面钝化膜,电极表面



(a) 放大25倍



(b) 放大1 000倍

图7 乙酸钙腐蚀金属电极的形貌

钝化膜较薄部位腐蚀优先发生,加之金属内部存在“活性通道”,在应力的协同作用下,由 Cl^- 引发的点蚀扩展为裂纹。裂纹内介质基本处于滞留状态,溶解的金属离子既不易往外扩散,溶解氧也不

易扩散进裂纹内^[7]。随着金属腐蚀的进行,裂纹内带正电的金属离子浓度增大,为了保持电中性,带负电的Cl⁻不断进入,在缝内形成金属氯化物,氯化物进一步水解,又使缝内介质酸度提高,促使裂纹尖端的金属阳极溶解速度加快,进而形成二次腐蚀产物——金属氢氧化物。当金属氢氧化物向更加稳定的含水金属氧化物转变时,将引起沉积物体积变化。对于16锰钢而言,钢中铁氧化而形成三氧化二铁,其体积约为所消耗铁体积的2.14倍^[8]。裂缝中物质体积增大会产生相当高的楔入应力,应力达到一定的临界值后,使裂纹向前扩展。这时包括残余应力和外加应力所产生的总应变能由于裂纹扩展而突然释放,含氯离子的电解质溶液又被吸收进入裂缝内,然后重新开始局部

阳极的腐蚀作用和应力积累,裂缝再次扩展,这一过程反复进行,直至裂纹扩展到电极的截面不足以支持载荷而破裂。由此可见,橡胶凝聚辅助分散剂中Cl⁻对电极起到了加速腐蚀和应力破裂进程的作用^[9]。

乳酸钙也能够导致金属电极表面形成钝化膜而阻止腐蚀的进行。在90℃以下,钝化膜不易被破坏;超过90℃时,钝化膜开始受到破坏而导致腐蚀加快,但并未形成如强酸Cl⁻离子所形成的二次腐蚀产物,腐蚀速率跟钝化膜的形成速率最终达到平衡^[10]。

2.3 金属电极的腐蚀物化学组成

空白金属电极以及氯化钙、乳酸钙、乙酸钙腐蚀金属电极表面元素组成如表1所示。

表1 空白金属电极以及氯化钙、乳酸钙、乙酸钙腐蚀金属电极表面元素组成

元 素	空白电极		氯化钙腐蚀电极		乙酸钙腐蚀电极		乳酸钙腐蚀电极		%
	质量百分比	原子百分比	质量百分比	原子百分比	质量百分比	原子百分比	质量百分比	原子百分比	
C	0.94	3.89	2.06	6.07	2.74	9.78	3.70	11.95	
O	3.16	9.76	17.11	37.86	6.29	16.88	10.47	25.39	
Al	0.39	0.71	0.23	0.30	0.44	0.70	0.58	0.83	
Si	1.22	2.15	2.20	2.77	2.17	3.31	3.66	5.05	
Na	—	—	—	—	0.77	1.44	—	—	
Mg	—	—	—	—	0.35	0.63	—	—	
Ca	0.22	0.27	9.56	8.44	0.22	0.23	0.43	0.42	
Cl	—	—	3.06	3.05	0.27	0.33	—	—	
Mn	0.42	0.38	0.28	0.18	0.39	0.31	0.35	0.25	
Fe	93.65	82.84	64.36	40.78	86.36	66.40	80.80	56.11	
Rb	0.02	0.01	0.11	0.05	—	—	—	—	

从表1可以看出:空白电极表面Fe原子占比最高,这与空白电极情况相符;氯化钙腐蚀电极表面O和Fe原子占比相当,这与本研究认为氯化钙对金属电极腐蚀,在其表面形成三氧化二铁的情况相符。乙酸钙和乳酸钙腐蚀电极的腐蚀机理与氯化钙不同,腐蚀产物需在后续工作中进行进一步的分析研究。

3 结论

氯化钙、乳酸钙和乙酸钙对金属电极的腐蚀速率、腐蚀微观形貌和腐蚀物化学组成不同。乳酸钙对金属电极的腐蚀速率在同等条件下远低于氯化钙和乙酸钙,在85℃下质量分数为0.01的乳酸钙对金属电极的腐蚀速率约为0.033 mm·a⁻¹,远低于同等条件下氯化钙的腐蚀速率

(0.880 mm·a⁻¹)。综合比较腐蚀速率和电极腐蚀微观形貌后得出,可尝试采用乳酸钙替代氯化钙以减小凝聚胶粒水对设备和管道的腐蚀。

参考文献:

- [1] 孙士昌. ABS胶乳凝聚过程影响因素分析[J]. 炼油与化工, 2018, 29(10): 30-32.
- [2] 宋小军. 影响乳聚丁苯橡胶装置凝聚单元平稳运行的因素[J]. 弹性体, 2010, 20(4): 64-68.
- [3] 张桂梅, 姜士宽, 邹建云, 等. 凝聚法制备粉末橡胶的研究进展[J]. 弹性体, 2011, 21(2): 64-68.
- [4] 徐玲, 吕智文. 高固含量无机盐填料水分散浆黏度影响因素的研究[J]. 现代涂料与涂装, 2010, 12(5): 16-19.
- [5] 王忠超. 丁腈橡胶性能影响因素研究[D]. 西安: 西北工业大学, 2012.
- [6] 白松泉, 宋喆, 陈锡良. 盐水的腐蚀机理及缓蚀剂的研究[J]. 当代化工, 2015, 44(3): 484-486.

- [7] 玉德瑶. 橡胶平操短程的动态模拟[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2006.
- [8] Gauthier M J, Flatau G N, Breittmayer U A. Protective Effect of Glycine Betaine on Survival of Escherichia Coli Cells Inmarine Environment[J]. Watter Science Technology, 1991, 24(2): 129-132.
- [9] 舒型武, 郑怀礼. 阳离子型有机絮凝剂研究进展[J]. 现代化工, 2001, 21(10): 13-16.
- [10] 赵艳, 管建军, 刘峰, 等. Sn粘附的304不锈钢应力腐蚀行为研究[J]. 热加工工艺, 2015, 44(24): 107-109.

收稿日期: 2020-06-05

Corrosion of Calcium Rubber Coagulation Auxiliary Dispersant on Metal Electrode

LIANG Liang, HUANG Guozhu, WU Huasheng, YANG Ying, SHI Bo

(Guangdong University of Petroleum Technology, Maoming 525000, China)

Abstract: The corrosion of metal electrodes by calcium chloride, calcium lactate and calcium acetate as calcium rubber coagulation auxiliary dispersants at different temperatures and concentrations was studied, including the corrosion rate, corrosion micro-morphology and chemical composition of the corrosion products. The results showed that the corrosion rate of calcium lactate with a mass fraction of 0.01 at 85 °C on the metal electrode was $0.033 \text{ mm} \cdot \text{a}^{-1}$, which was much lower than that of calcium chloride ($0.880 \text{ mm} \cdot \text{a}^{-1}$) under the same conditions. The metal electrode surface corroded by calcium lactate had a low degree of corrosion. Calcium lactate could replace calcium chloride as rubber coagulation auxiliary dispersant to reduce the corrosion of equipment and pipelines in the rubber coagulation section.

Key words: rubber coagulation; auxiliary dispersant; calcium chloride; calcium lactate; calcium acetate; metal electrode; corrosion rate

巴陵石化热塑性橡胶生产关键装备实现国产化 截至2020年9月28日,湖南岳阳巴陵石化有限公司(简称巴陵石化)橡胶部苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SBS)装置703生产线挤压脱水机(简称SDU)全套国产化设备投用开车,且稳定运行,各项生产指标控制理想,标志着该设备国产化改造取得成功。

巴陵石化热塑性橡胶生产工序主要分为前工序和后工序,其中,SDU是后工序关键设备,主要作用是对产品进行挤压脱水。其主要由主电机、减速轴承箱、筒体、斜筛、底筛、喂料斗、切粒系统、空压机、液压单元及机座组成。巴陵石化共有热塑性橡胶后工序生产线12条,其中应用SDU的生产线5条。

过去,SDU只能依靠进口,不仅成本高,技术也受制于人。为推进SDU整体国产化,巴陵石化橡胶部自10年前就开始着手对设备关键部件开展国产

化改造。2013年,陆续在2条生产线上对影响生产平稳性较大的主轴和筒体率先实现国产化。2018和2019年又先后在2条生产线实施了切粒系统国产化改造,并取得了国家发明专利。

此次全套国产化SDU从设备运行程序到设备结构均由巴陵石化橡胶部自主结合热塑性橡胶生产特点进行设计,适应性更强,运行更平稳。在制造厂家完成制造组装后,巴陵石化技术人员多次到制造厂家进行试车验收。2020年8月底,利用装置大检修机会,巴陵石化实施了SDU全套装备国产化更新,于9月24日完成改造,并一次开车成功。

据了解,巴陵石化国产化SDU的成本大幅降低,仅为进口设备采购成本的40%。未来,该技术装备将为巴陵石化橡胶走出去发展提供强有力的支持。

(摘自《中国石化新闻网》,2020-09-28)