

中国腐蚀状况及控制战略研究丛书
“十三五”国家重点出版物出版规划项目

防腐材料之星——炭与石墨

(下册)

仇晓丰 赵桂花 主编



科学出版社

中国腐蚀状况及控制战略研究丛书
“十三五”国家重点出版物出版规划项目

防腐材料之星——炭与石墨

(下册)

仇晓丰 赵桂花



科学出版社

北京

内 容 简 介

本书比较全面地叙述了防腐蚀材料炭和石墨的性能及其应用概况,并介绍了国内外炭和石墨制品的新产品、新技术,着重介绍了不透性石墨制品的种类、设计及其在化工及相关行业中的应用。全书共分为 10 章,上册第 1 章和第 2 章主要介绍炭和石墨材料的物理、化学性质;第 3 章主要介绍了炭及石墨制品的应用;第 4 章讲述了石墨烯的制备与应用;第 5 章介绍了多孔炭及碳纤维;第 6 章和第 7 章分别介绍了不透性石墨材料和不透性石墨设备设计计算。下册第 8 章主要介绍了耐腐蚀不透性石墨设备与制品;第 9 章主要介绍了不透性石墨设备的制造;第 10 章讲述了石墨设备的应用。

本书可供冶金、化工、电子、航天和核工业等部门从事石墨设备设计、制造、安装、使用、维修及研究单位从事腐蚀与防护工作的同志和有关院校的师生参考。

图书在版编目(CIP)数据

防腐材料之星——炭与石墨. 下册/仇晓丰, 赵桂花主编. —北京: 科学出版社, 2017.5

(中国腐蚀状况及控制战略研究丛书)

“十三五”国家重点出版物出版规划项目

ISBN 978-7-03-052659-5

I. ①防… II. ①仇… ②赵… III. ①炭素材料—介绍 ②石墨—介绍
IV. ①TM242 ②O613.71

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2017) 第 094315 号

责任编辑: 李明楠 李丽娇 / 责任校对: 杜子昂

责任印制: 肖 兴 / 封面设计: 铭轩堂

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码: 100717

<http://www.sciencep.com>

天津市新科印刷有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2017 年 5 月第 一 版 开本: 720×1000 1/16

2017 年 5 月第一次印刷 印张: 17

字数: 340 000

定价: 98.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换)

“中国腐蚀状况及控制战略研究”丛书

顾问委员会

主任委员：徐匡迪 丁仲礼

委员（按姓氏笔画排序）：

丁一汇	丁仲礼	王景全	李 阳	李鹤林	张 偲
金翔龙	周守为	周克崧	周 廉	郑皆连	孟 伟
郝吉明	胡正寰	柯 伟	侯立安	聂建国	徐匡迪
翁宇庆	高从堦	曹楚南	曾恒一	缪昌文	薛群基
魏复盛					

“中国腐蚀状况及控制战略研究”丛书

总编辑委员会

总 主 编：侯保荣

副总主编：徐滨士 张建云 徐惠彬 李晓刚

编 委（按姓氏笔画排序）：

马士德	马化雄	马秀敏	王福会	尹成先	朱锡昶
任小波	任振铎	刘小辉	刘建华	许立坤	孙虎元
孙明先	杜 敏	杜翠薇	李少香	李伟华	李言涛
李金桂	李济克	李晓刚	杨朝晖	张劲泉	张建云
张经磊	张 盾	张洪翔	陈卓元	欧 莉	岳清瑞
赵 君	胡少伟	段继周	侯保荣	宫声凯	桂泰江
徐玮辰	徐惠彬	徐滨士	高云虎	郭公玉	黄彦良
常 炜	葛红花	韩 冰	雷 波	魏世丞	

丛 书 序

腐蚀是材料表面或界面之间发生化学、电化学或其他反应造成材料本身损坏或恶化的现象,从而导致材料的破坏和设施功能的失效,会引起工程设施的结构损伤,缩短使用寿命,还可能导致油气等危险品泄漏,引发灾难性事故,污染环境,对人民生命财产安全造成重大威胁。

由于材料,特别是金属材料的广泛应用,腐蚀问题几乎涉及各行各业。因而腐蚀防护关系到一个国家或地区的众多行业和部门,如基础设施工程、传统及新能源设备、交通运输工具、工业装备和给排水系统等。各类设施的腐蚀安全问题直接关系到国家经济的发展,是共性问题,是公益性问题。有学者提出,腐蚀像地震、火灾、污染一样危害严重。腐蚀防护的安全责任重于泰山!

我国在腐蚀防护领域的发展水平总体上仍落后于发达国家,它不仅表现在防腐蚀技术方面,更表现在防腐蚀意识和有关的法律法规方面。例如,对于很多国外的房屋,政府主管部门依法要求业主定期维护,最简单的方法就是在房屋表面进行刷漆防蚀处理。既可以由房屋拥有者,也可以由业主出资委托专业维护人员进行防护工作。由于防护得当,许多使用上百年的房屋依然完好、美观。反观我国的现状,首先是人们的腐蚀防护意识淡薄,对腐蚀的危害认识不清,从设计到维护都缺乏对腐蚀安全问题的考虑;其次是国家和各地区缺乏与维护相关的法律与机制,缺少腐蚀防护方面的监督与投资。这些原因就导致了我国在腐蚀防护领域的发展总体上相对落后的局面。

中国工程院“我国腐蚀状况及控制战略研究”重大咨询项目工作的开展是当务之急,在我国经济快速发展的阶段显得尤为重要。借此机会,可以摸清我国腐蚀问题究竟造成了多少损失,我国的设计师、工程师和非专业人士对腐蚀防护了解多少,如何通过技术规程和相关法规来加强腐蚀防护意识。

项目组将提交完整的调查报告并公布科学的调查结果,提出切实可行的防腐蚀方案和措施。这将有效地促进我国在腐蚀防护领域的发展,不仅有利于提高人们的腐蚀防护意识,也有利于防腐技术的进步,并从国家层面上把腐蚀防护工作的地位提升到一个新的高度。另外,中国工程院是我国最高的工程咨询机构,没有直属的科研单位,因此可以比较超脱和客观地对我国的工程技术问题进行评估。把这样一个项目交给中国工程院,是值得国家和民众信任的。

这套丛书的出版发行,是该重大咨询项目的一个重点。据我所知,国内很多领域的知名专家学者都参与到丛书的写作与出版工作中,因此这套丛书可以说涉及

了我国生产制造领域的各个方面,应该是针对我国腐蚀防护工作的一套非常全面的丛书。我相信它能够各领域的防腐蚀工作者提供参考,用理论和实例指导我国的腐蚀防护工作,同时我也希望腐蚀防护专业的研究生甚至本科生都可以阅读这套丛书,这是开阔视野的好机会,因为丛书中提供的案例是在教科书上难以学到的。因此,这套丛书的出版是利国利民、利于我国可持续发展的大事情,我衷心希望它能得到业内人士的认可,并为我国的腐蚀防护工作取得长足发展贡献力量。

徐匡迪

2015 年 9 月

丛 书 前 言

众所周知,腐蚀问题是世界各国共同面临的问题,凡是使用材料的地方,都不同程度地存在腐蚀问题。腐蚀过程主要是金属的氧化溶解,一旦发生便不可逆转。据统计估算,全世界每 90 秒钟就有一吨钢铁变成铁锈。腐蚀悄无声息地进行着破坏,不仅会缩短构筑物的使用寿命,还会增加维修和维护的成本,造成停工损失,甚至会引起建筑物结构坍塌、有毒介质泄漏或火灾、爆炸等重大事故。

腐蚀引起的损失是巨大的,对人力、物力和自然资源都会造成不必要的浪费,不利于经济的可持续发展。震惊世界的“11·22”黄岛中石化输油管道爆炸事故造成损失 7.5 亿元人民币,但是把防腐蚀工作做好可能只需要 100 万元,同时避免灾难的发生。针对腐蚀问题的危害性和普遍性,世界上很多国家都对各自的腐蚀问题做过调查,结果显示,腐蚀问题所造成的经济损失是触目惊心的,腐蚀每年造成损失远远大于自然灾害和其他各类事故造成损失的总和。我国腐蚀防护技术的发展起步较晚,目前迫切需要进行全面的腐蚀调查研究,摸清我国的腐蚀状况,掌握材料的腐蚀数据和有关规律,提出有效的腐蚀防护策略和建议。随着我国经济社会的快速发展和“一带一路”倡议的实施,国家将加大对基础设施、交通运输、能源、生产制造及水资源利用等领域的投入,这更需要我们充分及时地了解材料的腐蚀状况,保证重大设施的耐久性和安全性,避免事故的发生。

为此,中国工程院设立“我国腐蚀状况及控制战略研究”重大咨询项目,这是一件利国利民的大事。该项目的开展,有助于提高人们的腐蚀防护意识,为中央、地方政府及企业提供可行的意见和建议,为国家制定相关的政策、法规,为行业制定相关标准及规范提供科学依据,为我国腐蚀防护技术和产业发展提供技术支持和理论指导。

这套丛书包括了公路桥梁、港口码头、水利工程、建筑、能源、火电、船舶、轨道交通、汽车、海上平台及装备、海底管道等多个行业腐蚀防护领域专家学者的研究工作经验、成果以及实地考察的经典案例,是全面总结与记录目前我国各领域腐蚀防护技术水平和发展现状的宝贵资料。这套丛书的出版是该项目的一个重点,也是向腐蚀防护领域的从业者推广项目成果的最佳方式。我相信,这套丛书能够积极地影响和指导我国的腐蚀防护工作和未来的人才培养,促进腐蚀与防护科研成果的产业化,通过腐蚀防护技术的进步,推动我国在能源、交通、制造业等支柱产业上的长足发展。我也希望广大读者能够通过这套丛书,进一步关注我国腐蚀防护技术的发展,更好地了解和认识我国各个行业存在的腐蚀问题和防腐策略。

在此,非常感谢中国工程院的立项支持以及中国科学院海洋研究所等各课题承担单位在各个方面的协作,也衷心地感谢这套丛书的所有作者的辛勤工作以及科学出版社领导和相关工作人员的共同努力,这套丛书的顺利出版离不开每一位参与者的贡献与支持。

侯保荣

2015年9月

序

仇晓丰同志是中国工业防腐蚀技术协会全国防腐蚀标准化技术委员会(SAC/TC381)委员,全国非金属化工设备标准化技术委员会(SAC/TC162)委员,曾任中国工业防腐蚀技术协会专家委员会副主任委员、现任委员,是GB/T 21432—2008《石墨制压力容器》、TSG 21—2015《TSG 特种设备安全技术规范》非金属压力容器部分的主要起草者之一,拥有20多项国家发明专利。他从事石墨设备制造与石墨防腐研究三十多年,累积了大量丰富的实用技术与经验,并一直注重学习国内外先进技术。

仇晓丰同志带领他的技术团队整理了多年学习心得、收集资料并编写了《防腐材料之星——炭与石墨》一书,观其目录,对传统理论编写得通俗易懂,深入浅出,对石墨设备产品从设计、制造、应用等方面进行系列介绍。该书具有极强的实用价值,特别在具体应用方面详细介绍了近二十年来此行业的技术进步,能够看出我国与国际先进技术逐渐缩小了距离,有的达到或超越了国际先进水平,为行业发展指引了方向。

该书具有很强的专业性,对工程技术人员来说是一部实用的工具书,对科研单位在该领域的发展有指引作用,对在校学生是很好的、实用性很强的教科书,以序为荐!

侯保荣

2017年3月

前 言

炭与石墨优越的耐酸碱腐蚀性能和卓越的热传导性能使其在化工、医药、冶金等领域的使用越来越广泛。

副产蒸汽石墨合成炉无论在其单台大型化，还是热回收效率上都越来越接近国际先进水平，在某些方面已处于国际领先水平，并且在规模上已稳居世界第一。

高性能石墨换热器，其耐压、耐温、耐腐蚀性能基本与国际先进水平相当。盐酸循环利用核心工艺装置、盐酸合成装置、盐酸深解吸装置等已实现普及化使用。

石墨设备在磷、氟化工上的大量应用推动了该行业的迅猛发展。

石墨设备在“三废”处理、多效蒸发系统、MVR 工艺系统上得以广泛应用。

“我国腐蚀状况及控制战略研究”是中国工程院重大咨询项目，“中国腐蚀状况及控制战略研究”丛书出版就是其重要成果之一。在编写《防腐材料之星——炭与石墨》的过程中，得到了侯保荣院士的大力支持，并邀请许志远先生、姚建先生等多位老前辈参与其中，得到了他们的大力支持与肯定。

本书的编写思路，经与姚建先生、许志远先生商讨，对基础理论部分基本沿用原有前辈的成果，在此基础上扩充了新型石墨设备结构及其应用的相关内容，增加了石墨烯及碳纤维等章节，对近十年来的新工艺、新应用做了详细的介绍。在编写工作中注重理论与实践相结合，列举了一些实例及有关设计参数，供从事石墨设备设计、制造、安装、维修等各方面工作的同志参考。

在编写过程中还得到李贺军教授、潘小洁教授级高工、马秀敏博士等的支持和帮助，在此表示感谢。

本书由仇晓丰、赵桂花（南通理工学院讲师）、姚松年（南通山剑石墨设备有限公司总经理）、田蒙奎（贵州大学教授）等编写。参加本书编写的成员还有许志远、徐志锋。其中，第 4 章和第 5 章由田蒙奎编写，第 6 章部分小节和第 8 章主要由赵桂花、徐志锋编写，第 7 章由许志远编写，第 9 章主要由姚松年编写，其余各章由仇晓丰、赵桂花统筹编写。

由于时间紧迫，编者水平所限，不妥之处在所难免，敬请读者批评指正。

编 者

2017 年 3 月

目 录

丛书序

丛书前言

序

前言

第8章 耐腐蚀不透性石墨制设备与制品	1
8.1 不透性石墨制设备的分类及典型结构	1
8.1.1 不透性石墨制设备的分类	1
8.1.2 不透性石墨制设备的设计特点	3
8.1.3 不透性石墨制设备的典型结构	4
8.2 石墨换热器	8
8.2.1 列管式石墨换热器	8
8.2.2 块孔式石墨换热器	35
8.2.3 板式及板槽式石墨换热器	68
8.2.4 其他结构型式石墨换热器	71
8.2.5 石墨蒸发器	78
8.3 石墨降膜吸收器	84
8.3.1 概述	84
8.3.2 降膜吸收器的特点	85
8.3.3 结构型式	86
8.3.4 结构设计	86
8.3.5 石墨降膜吸收器系列	90
8.3.6 设计依据	92
8.4 石墨合成炉	93
8.4.1 概述	93
8.4.2 石墨合成炉的分类及演变	94
8.4.3 “二合一”氯化氢合成炉	95
8.4.4 “三合一”盐酸合成炉	96
8.4.5 副产蒸汽石墨合成炉	103
8.4.6 其他型合成炉	106

8.4.7 结构设计及选型依据	112
8.4.8 合成炉操作	121
8.5 硫酸稀释冷却器	123
8.5.1 管壳式石墨硫酸稀释冷却器	123
8.5.2 圆块式石墨硫酸稀释冷却器	124
8.5.3 自动稀释控制	126
8.5.4 设计依据	128
8.6 石墨塔设备	129
8.6.1 石墨填料塔	129
8.6.2 泡罩塔	136
8.6.3 筛板塔	138
8.6.4 组合塔	138
8.7 石墨泵	140
8.7.1 石墨离心泵	141
8.7.2 石墨喷射泵	145
8.8 石墨机械类设备	147
8.8.1 刮板式石墨薄膜干燥机	147
8.8.2 石墨搅拌机	148
8.9 石墨管道、管件	149
8.9.1 石墨管	149
8.9.2 管件	152
8.10 石墨衬里	152
8.10.1 材料	152
8.10.2 设备结构	154
8.10.3 衬里结构	154
参考文献	156
第9章 不透性石墨制设备的制造	157
9.1 不透性石墨加工制造工艺	157
9.1.1 材料的选择与拼接	157
9.1.2 石墨零部件机加工	163
9.2 换热设备的制造	165
9.2.1 列管式换热器	165
9.2.2 块孔式换热器	169
9.3 吸收设备	172

9.3.1 组装	172
9.3.2 零部件及成品检验	172
9.3.3 安装注意事项	172
9.4 设备衬里的施工	173
9.4.1 酚醛胶泥衬石墨砖板的施工	173
9.4.2 水玻璃胶泥衬石墨砖板的施工	178
9.4.3 施工注意事项	181
参考文献	181
第 10 章 石墨设备的应用	182
10.1 盐酸工业	185
10.1.1 氯化氢及盐酸合成系统	185
10.1.2 盐酸脱吸	193
10.1.3 试剂盐酸的生产	201
10.1.4 节能型无水 HCl 制造装置系统	201
10.1.5 VCM 过量氯化氢全回收工艺	203
10.1.6 含醇盐酸净化工艺	206
10.2 硫酸工业	212
10.3 磷酸、磷肥工业	216
10.3.1 热法磷酸	216
10.3.2 湿法磷酸	218
10.3.3 湿法磷酸的浓酸	218
10.3.4 精制食品级磷酸	221
10.3.5 电子级磷酸生产技术成果简介	223
10.3.6 管式反应器	223
10.4 石油化工	224
10.4.1 环氧氯丙烷	225
10.4.2 一氯甲烷	225
10.5 “三废”处理	226
10.5.1 含氯废气的处理	226
10.5.2 含盐废水的处理	226
10.5.3 含氯化氢气体的烟气处理	231
10.6 无水氯化镁的制备	232
10.7 使用实例	233
10.7.1 列管式及块孔式石墨换热器的应用	233

10.7.2 在氯系统中的应用233

10.7.3 我国石墨设备的使用实例233

参考文献 254

第 8 章 耐腐蚀不透性石墨制设备与制品^[1]

8.1 不透性石墨制设备的分类及典型结构

目前应用的石墨设备，绝大多数是由不透性石墨制造的。但也有某些设备所用的石墨材料可以是微渗透的，如氯化氢合成炉；有的则必须是渗透性的，如转鼓式石墨真空过滤机、石墨过滤器、炭质动力形成膜。因后者出现的较晚，尤其是透性石墨设备直到 20 世纪 70 年代才问世，应用又较少，因而习惯上将石墨设备称为“不透性石墨设备”。

由于石墨设备优异的防腐蚀与导热性能，至今它已发展成能适应不同类型工艺条件、各种不同结构型式及不同规格的独立体系。

8.1.1 不透性石墨制设备的分类

根据不同的分类方式，不透性石墨制设备可以划分为不同的型式。按工作压力不同可以分为压力容器和常压容器。下面重点介绍压力容器的相关规定。

石墨制压力容器及其零部件的设计、制造、检验、安装、使用、维修及改造必须遵守国家及有关部门颁布的相关法令、规章和标准，如 GB/T 21432—2008《石墨制压力容器》及 TSG 21—2016《固定式压力容器安全技术监察规程》等。一般规定如下。

(1) 石墨制压力容器适用范围，需要同时具备以下条件：①工作压力大于或等于 0.1MPa、小于或等于 2.4MPa；②压力与容积的乘积大于或等于 2.5MPa·L；③介质是气体、液化气体和最高工作温度高于或等于其标准沸点的液体，适用温度为-60~400℃。

(2) 对于有不同工况要求的容器，应按最苛刻的工况来设计，并在图样或相应技术文件中注明各种工况的压力和温度。

(3) 材料。国内外生产厂商一般把不透性石墨材料分为 A 类和 B 类两种。

A 类材料是颗粒度为微颗粒和超微颗粒的石墨材料，其粒径为 0.3~0.001mm。此类材料，由于颗粒度微小、孔隙率小、机械性能高，适用于制作承受较高压力的化工容器设备。

B 类材料是颗粒度为普通颗粒度的石墨材料，一般来说，其颗粒度较大，在 4mm 左右，因此孔隙率大，在 20%左右，机械强度低，只能用于承受较低压力的化工容器，国内制作石墨设备的石墨材料，一般用 B 类石墨材料。

表 8-1 所介绍的是法国罗兰集团用于化工设备的两类石墨材料 S 类和 X 类的有关数据，从中可以看出，国外所用的石墨材料颗粒度小、孔隙率小、机械强度高，相应的石墨设备所承受的压力也高。

表 8-1 罗兰集团用于化工设备的两类石墨材料

石墨材料	S			X	
尺寸/mm	$\phi \leq 450$	$450 < \phi < 900$	$900 \leq \phi$	$\phi \leq 900$	石墨管尺寸
颗粒平均尺寸/ μm	220	360	360	20	100
密度/ (kg/m^3)	>1700	>1650	>1600	>1750	>1750
孔隙率/%	14~18	15~20	20~25	12~15	8~10
孔平均直径/ μm	5	8	9	1.7	1.5
随颗粒抗弯强度/MPa	15~20	12~18	10~12	>20	>30

注：（1）S——标准型；X——极微粒型。
（2）适用范围：A 类：设计压力 $\leq 1.0\text{MPa}$ ，使用温度 $\geq 180^\circ\text{C}$ ；B 类：设计压力 $\leq 0.3\text{MPa}$ ，使用温度 $\leq 170^\circ\text{C}$ 。

（4）许用应力值。该材料的许用应力值为在相应的设计温度下各项强度数值除以安全系数所得或根据所用材料给出的数据选用。

《石墨制压力容器》标准中对浸渍石墨材料强度及安全系数做了规定，如表 8-2 所示。

表 8-2 浸渍石墨材料强度分级

级别	抗拉强度*/MPa	抗压强度*/MPa	抗弯强度*/MPa	安全系数*
A	21	63	31.5	≥ 7
B	14	60	27.0	≥ 9

*可根据最新标准更新。

（5）载荷。设计时应考虑以下载荷：①内压、外压或最大压差；②液体静压力。
需要时，还应考虑以下载荷：①容器的自重，以及正常工作条件下或压力实验状态下内装物料的重力载荷；②附属设备及隔热材料、管道、扶梯、平台等的重力载荷；③风载荷、地震力、雪载荷；④支座、底座圈、支耳及其他型式支撑件的反作用力；⑤连接管道和其他部件的作用力；⑥温度梯度或热膨胀量不同引起的作用力；⑦包括压力急剧波动的冲击载荷；⑧冲击反力，如流体冲击引起的反力等；⑨运输或吊装时的作用力。

(6) 石墨制材料零部件间的连接推荐采用非金属软垫片。

按安装型式可以分为立式设备和卧式设备；按石墨原材料的形态可以分为列管式、块孔式、板式、衬里式设备等；按作用原理结合结构型式可以分为换热器、降膜吸收器等，详见表 8-3。

表 8-3 石墨设备分类

设备分类	作用
石墨换热器	两种介质间的间壁式换热。结构型式多样
石墨降膜吸收器	传质传热。对可溶性气体做降膜式吸收，并同时传走吸收热
合成炉	可燃物的燃烧或合成。也可以在一台设备内同时完成合成、冷却、吸收
石墨硫酸稀释冷却器	稀释（混合）硫酸等介质，并可以在一台设备内同时传走稀释热（冷却）
石墨塔类设备	气-液相或液-液相传质设备。包括板式塔及填料塔等
石墨泵类设备	配用动力装置，用于对液体的输送或产生负压抽吸其他介质
石墨机类设备	配用动力装置，用于对物料的混合、反应、浓缩、蒸发等
透型石墨设备	具有微孔的炭（或石墨）元件，允许一种或部分粒子透过而阻挡住另一部分。用以进行气或液相介质的分离、过滤
石墨衬里设备	用石墨砖板作为防腐蚀衬里的设备
石墨管道管件	输送介质、连接设备用
石墨密封材料	用于端面密封、填料密封、法兰密封等
阴极保护系统中的石墨保护阳极	在阴极保护系统中用作外加电流的保护阳极

8.1.2 不透性石墨制设备的设计特点

根据石墨材料的性能特点，在进行不透性石墨制化工设备（以下简称石墨设备）设计时，应注意以下几方面的特点。

(1) 应尽量发挥石墨材料抗压强度高的特点，使石墨制元件处于承受压应力状态而避免或减小承受拉应力和弯曲应力。

(2) 换热器的通道走向必须符合石墨各向异性所带来的最佳导热方向。因为石墨制品垂直于挤压轴线方向的导热系数比平行于轴线方向的小 25%，所以设计传热元件时，应尽量使传热热流的方向沿石墨挤压的轴线方向。

(3) 作为加热设备，在采用树脂浸渍石墨、压型石墨及其胶结剂等与金属材料或其他材料相组合制造加热设备时，由于热膨胀系数的差异，引起过大的温度应力，应尽量减少用黏接结构。在进行列管式换热器的设计时，尤其要合理地选