

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

(上册)

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

(上册)

仇晓丰 赵桂花 主编



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. 上册/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 978-7-03-052660-1

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 094311 号

责任编辑: 李明楠 李丽娇 / 责任校对: 彭珍珍

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: 16 1/4

字数: 327 000

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 and 部门,如基础设施工程、传统及新兴能源设备、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1章 绪论	1
1.1 炭的生成	1
1.1.1 自然界中的碳	1
1.1.2 炭的生成	2
1.2 碳的同素异形体	4
1.3 炭与石墨	7
1.4 炭的石墨化	8
1.4.1 石墨结构的完成	9
1.4.2 成长的界限	9
参考文献	10
第2章 炭和石墨材料的物理化学性质	11
2.1 炭和石墨材料的力学性质	11
2.1.1 机械强度	11
2.1.2 弹性模量和泊松比	13
2.1.3 摩擦及润滑性能	16
2.1.4 硬度	18
2.1.5 蠕变	18
2.1.6 物理结构性能	19
2.2 炭和石墨材料的热学性质	27
2.2.1 碳的状态图	27
2.2.2 比热容	28
2.2.3 导热系数	30
2.2.4 热膨胀系数	31
2.2.5 抗热震性	34
2.3 炭和石墨材料的电学性质	35

2.3.1 固体材料的导电概念	36
2.3.2 比电阻	37
2.4 炭和石墨材料的化学性质	40
2.4.1 杂质元素的含量	41
2.4.2 碳与各种气体的反应	44
2.4.3 碳与各种酸碱的反应	46
2.4.4 石墨层间化合物	46
参考文献	47
第3章 炭及石墨制品的应用	48
3.1 石墨电极	48
3.1.1 石墨电极在电炉上的应用	48
3.1.2 耐氧化涂层电极	52
3.2 石墨阳极	55
3.2.1 氯碱工业用石墨阳极	55
3.2.2 熔盐电解用石墨阳极	58
3.3 炭质高温耐蚀材料	60
3.3.1 高炉炭块	60
3.3.2 铝电解槽用炭块	62
3.3.3 电炉炭块	66
3.3.4 炭阳极（预焙阳极）	66
3.3.5 炭电极	72
3.3.6 炭电阻棒	73
3.4 高纯石墨和高强石墨	75
3.4.1 核反应堆石墨	75
3.4.2 半导体材料生产用高纯石墨	77
3.4.3 电火花加工用高强石墨	78
3.4.4 火箭技术用高强石墨	79
3.5 等静压石墨	80
3.5.1 等静压石墨的生产工艺	81
3.5.2 等静压石墨的主要用途	84
参考文献	87
第4章 石墨烯	88
4.1 石墨烯的概念、性能及特点	88
4.1.1 石墨烯的概念	88
4.1.2 石墨烯的分类	90

4.1.3 石墨烯基本特性	91
4.2 石墨烯的制备	92
4.2.1 物理方法	93
4.2.2 化学方法	95
4.2.3 其他方法	96
4.3 石墨烯在金属防腐中的应用	98
4.3.1 石墨烯耐蚀机理	98
4.3.2 石墨烯沉积方法	98
参考文献	100
第5章 多孔炭及碳纤维	103
5.1 多孔炭	103
5.1.1 多孔炭(石墨)过滤器	103
5.1.2 炭(石墨)质多孔支撑体及其动力形成膜设备	105
5.2 碳纤维	106
5.2.1 碳纤维的概念、性能及特点	106
5.2.2 碳纤维的发展历史	108
5.2.3 碳纤维的生产制备	111
5.2.4 碳纤维的防腐及应用	117
5.2.5 碳纤维的发展前景及方向	124
参考文献	127
第6章 不透性石墨材料	128
6.1 人造石墨	128
6.1.1 人造石墨的热性能	129
6.1.2 人造石墨的化学稳定性	131
6.1.3 人造石墨的物理机械性能	132
6.2 浸渍石墨	135
6.2.1 热固性树脂浸渍石墨	136
6.2.2 热塑性树脂浸渍石墨	150
6.2.3 无机材料——水玻璃浸渍石墨	154
6.2.4 高强度高密度石墨——改性沥青浸渍及高温碳化	156
6.2.5 浸渍树脂的不透性石墨管	157
6.3 压型不透性石墨	158
6.3.1 热固性树脂压型石墨	158
6.3.2 热塑性树脂压型石墨	171

6.4 浇注石墨	177
6.4.1 浇注石墨的制造工艺	177
6.4.2 浇注石墨的性能	178
6.5 增强石墨复合材料	180
6.6 黏结剂	181
6.6.1 石墨酚醛黏结剂	182
6.6.2 石墨改性酚醛黏结剂	187
6.6.3 石墨呋喃黏结剂	188
6.6.4 石墨水玻璃黏结剂	192
6.6.5 石墨的黏结工艺	196
6.7 柔性石墨	196
6.7.1 性能	196
6.7.2 制造与特点	198
6.7.3 应用	198
参考文献	199
第7章 不透性石墨设备设计计算	200
7.1 传热计算	200
7.1.1 传热速率方程	200
7.1.2 热负荷计算	201
7.1.3 传热面积计算	205
7.1.4 列管式石墨换热器设计计算中的结构问题	207
7.1.5 列管式换热器设计的基本步骤	212
7.1.6 关于块孔式石墨换热器传热计算中的一些问题	213
7.2 流体阻力计算	213
7.3 石墨设备零部件的强度计算	214
7.3.1 概述	214
7.3.2 内压石墨圆筒的强度计算	216
7.3.3 外压及真空石墨圆筒的强度计算	219
7.3.4 石墨换热管的强度计算	221
7.3.5 石墨块孔的孔间壁厚强度计算	222
7.3.6 受压石墨圆平板的强度计算	224
7.3.7 石墨管板的强度计算	230
参考文献	233

附录	234
附录 1 国际单位制的基本单位	234
附录 2 若干重要的导出单位	234
附录 3 用于构成十进制倍数和分数单位的词头	234
附录 4 常用单位换算	235
附录 5 固体材料的密度、导热系数和比热容	238

第 1 章 绪 论

1.1 炭 的 生 成

1.1.1 自然界中的碳^[1]

从地球化学的观点来考察碳元素，碳以单质或化合物的种种形式分布在自然界中。大气和海水中储蓄着充足的 CO_2 。大气和海水之间通过海面进行着 CO_2 的交换，一年之间的交换量可达大气和浅海含碳量的 $1/10\sim 1/5$ 。海水里的 CO_2 进行水合后生成 H_2CO_3 ，并解离成 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} ，在 pH 为 7.9~8.2 的海水里，大部分碳以 HCO_3^- 的形式存在。大气里的 CO_2 通过植物，而海水里的 CO_2 、碳酸盐和重碳酸盐主要通过浅海有光层里的植物、浮游生物，各自迁移到生物圈里。每年迁移的碳量也可达大气和浅海里存在碳量的 $1/10\sim 1/5$ 。而同等碳量由生物的呼吸和遗骸的分解回到大气和海洋里。与这种大气圈、水圈和生物圈之间的循环速度相比，通过地下地质过程的迁移速度是非常慢的。经过数亿年的漫长岁月，地下也积蓄了作为堆积物存在的大量碳元素。由此可知，碳的资源以两种类型存在：一种是循环型的资源，由植物和动物所代表的生物与 CO_2 气体；另一种是循环速度很慢，但数量极大的堆积物（表 1-1）。

表 1-1 自然界中碳元素存在比例

存在领域	碳元素存在		占第一位的元素及比例	备注
	比例	顺序		
地球表面	0.08wt%（质量分数）	14	O（49.5%）	植物
地壳	0.02wt%	16	O（46.4%）	石墨、金刚石
海水	28mg/L	8	Cl（19000mg/L）	HCO_3^- 、 CO_3^{2-}

金刚石存在于地壳下地幔上部的岩浆及在火山爆发时遗留下来的金伯利岩火山筒中。由大陆盾状地带发现的这种超盐基性矿物形成的火山筒，垂直穿过在水平方向上堆积起来的地壳砂层，其断面的形状和大小不一，大的直径可达 1km。

石墨存在于变质岩和变质的石灰岩层中。因折皱而被压入地壳深处的有机质

堆积物，在高压下，因受岩浆及其伴随的气体和热水等的高温作用而变为石墨。石墨几乎都同黏土或其他矿物一起被开采出来。其形状为块状、鳞片状、粉状等。

在自然界中，除金刚石、石墨近乎纯碳之外，还有炔碳。它是由具有 sp 杂化轨道的所谓二方碳构成的碳的另一种同素异形体。它常以银灰色或白色的针状晶体与陨石中的石墨共存。

自然界中，无烟煤也是近乎纯碳的物质，其含碳量为 90%~95%。在人类生活的进程中，还逐渐生产和利用了木炭、炭黑及焦炭。

总之，在自然界中，碳氢化合物置于高温高压条件下，经反应的生成物可能是炔碳、石墨和金刚石。但由于金刚石的生成条件相当苛刻，天然金刚石的获得极为稀罕。从碳氢化合物到纯碳的转移过程中，以向石墨结构物转化较为容易。

1.1.2 炭的生成

从自然界中取得的纯碳（如炔碳、石墨）是历经漫长的转化过程的生成物。这些近乎纯碳的原始物，可以是煤、石油、植物等。它们是 H、O、N、S 等有机物的混合体。煤含碳为 60%~90%，木材含碳为 50%左右，石油含碳为 80%~90%，天然石墨含碳近 100%。自然界中当然还有其他碳来源，如天然气、二氧化碳。因此，炭素原料的来源是非常广泛的。不过，从自然界中直接获取炭素原料绝非轻而易举。要取得现代工业所需求的炭素原料，仅仅依赖从自然界中 CO_2 的生成循环取得碳氢化合物是不可想象的。这就是需要掌握开发以碳元素为基础的新型工业循环的科学技术的缘由。

由碳氢化合物热解能生成许多产物，尤其是其最终产物炭。此类热解技术的发展，为现代炭素工业开拓了新领域，给炭素工业带来了巨大的活力。

从炭素观点来看，碳氢化合物转化为炭的过程称为炭化。

石油、煤等一般认为是在亿万年以前被埋入地层下的动物和植物，在隔绝空气、受地球热和地层高压等条件下作用转化的结果。这类物质，仍然为碳氢化合物，但已经有所炭化。而无烟煤可以看作是近乎炭化后期的产物。炭的化学稳定性、耐热性能在漫长的时间里得以证实。

同理，天然石墨可以认为已完全炭化，并且达到了石墨化，但是，由于各种状态的差异，也就难以认为所有的天然石墨具有同一形式。

自然界的碳，不管是哪种形式，均可理解为是有机物经热裂解反应的生成物。自然界的有机物或合成树脂等人造有机物，无论是气体、液体还是固体，只要在隔绝氧的条件下，在热的作用下，就可以从烃类化合物生成炭。这就是工业上利用受热反应进行有机物炭化的启示。

炭化将使碳氢化合物中的碳保留下来，而氢和其他元素通过受热分解被排除