

## 前　　言

建国二十三年来，石油、化工战线上的广大革命职工在毛主席的无产阶级革命路线指引下，高举“**工业学大庆**”光辉旗帜，团结战斗，使石油、化学工业迅速改变了旧社会遗留下来的极端落后的面貌，并以飞快的速度向前发展。

随着石油、化学工业的发展，石油、化工设备的防腐蚀工作得到了重视，近年来发展很快，成绩很大。从事石油、化工防腐蚀工作的广大职工，发扬“**自力更生**”、“**艰苦奋斗**”的革命精神，使防腐蚀工作从无到有，从小到大，至今已形成比较完整的体系。特别是无产阶级文化大革命以来出现了设备防腐和材质革新相结合、设备防腐和设备维修相结合、群众性防腐和专业队伍防腐相结合的新局面。

工程塑料、玻璃钢、不透性石墨、硅酸盐材料等非金属材料，已经广泛并有效地用来制作各种石油、化工设备，这大大地扩大了耐腐蚀材料的来源，并成为我国防腐蚀工作的一个特色。

我国冶金工业部门研制了一系列适合我国资源条件的耐腐蚀钢种，并在石油、化工生产上有成效地应用；喷、镀、渗、涂、衬等防腐蚀施工方法已为广大防腐蚀工作人员所掌握，并广泛运用；近年来，电化学保护和缓蚀剂等防腐技术也得到了相应的发展。所有这些，解决了现场许多设备腐蚀问题，有力地促进了石油、化工生产的发展。

防腐蚀工作是杜绝生产中的跑、冒、滴、漏和保证设备连续运转、安全生产的重要手段之一，也是贯彻执行建设社会主义总路线多快好省地发展石油、化学工业的一项有力措施。防腐蚀工作由于其重要性愈益受到重视，防腐蚀群众运动正以更大的规模向深度和广度发展。

为适应石油、化学工业防腐蚀工作的进一步发展，为满足广大防腐蚀工人、技术人员学习、掌握腐蚀基础理论和防腐蚀技术

知识的要求，我们受燃料化学工业出版社的委托，组织有关生产厂矿、科研设计部门和高等院校等28个单位编写了本书。本书旨在全面地总结二十多年来我国石油化工战线防腐蚀施工技术经验，力求内容适合国情、简明实用。在编写过程中，我们遵照毛主席“群众是真正的英雄”的教导，分赴全国各地100多个单位进行了调查，并带稿下厂，组织以工人为主体的三结合审查，虚心向工人同志请教，充分听取各方面的意见。编审工作得到了各个单位广大工人、干部和技术人员的大力支持和帮助，在此我们谨向有关单位和同志表示感谢！

由于防腐蚀技术涉及的范围比较广泛，我们编写这样一本综合性的科技图书，经验不足，水平有限，一定存在缺点和错误，希望广大读者批评指正。

〈石油、化工实用防腐蚀技术〉编审组

**参加编写单位：**

化工机械研究所	沈阳化工机械实验厂
太原化工厂	北京化工搪瓷厂
大连化工厂	宜兴非金属化工机械厂
大连工学院	四平市玻璃厂
吉林染料厂	上海第六制药厂
锦西化工厂	广州市化工研究所
北京化工学院	广州氮肥厂
北京化工厂	重庆塑料厂
兰州炼油厂	涂料研究所
天津染化五厂	兰州化肥厂
吉林化工研究院	兰州合成橡胶厂
吉林省应用化学研究所	第五化工建设公司
化工第八设计院	锦州石油六厂
上海焦化厂	兰州化工厂

# 目 录

<b>第一章 石墨的性能</b> .....	1
<b>第二章 不透性石墨材料</b> .....	6
第一节 浸渍石墨 .....	6
一、酚醛树脂浸渍石墨 .....	7
二、改性酚醛树脂浸渍石墨 .....	17
三、糠酮树脂浸渍石墨 .....	19
四、糠醇树脂浸渍石墨 .....	24
五、水玻璃浸渍石墨 .....	27
六、沥青加六氯苯浸渍高温碳化石墨 .....	29
第二节 压型、浸渍石墨管 .....	31
一、合成树脂石墨压型管 .....	31
二、300℃碳化石墨压型管 .....	38
三、不透性石墨管 .....	42
第三节 浇注石墨 .....	45
第四节 石墨胶合剂 .....	49
一、酚醛石墨胶合剂 .....	49
二、改性酚醛石墨胶合剂 .....	51
三、呋喃石墨胶合剂 .....	53
四、有机硅环氧酚醛石墨胶合剂 .....	54
五、水玻璃石墨胶合剂 .....	56
<b>第三章 不透性石墨制化工设备及其应用</b> .....	58
第一节 不透性石墨制化工设备的特点 .....	58
第二节 不透性石墨制化工设备的强度计算 .....	59
第三节 不透性石墨设备节点选择 .....	61
一、粘接结构 .....	61
二、法兰连接结构 .....	64
三、丝扣连接 .....	66
第四节 不透性石墨制换热设备 .....	66

一、浮头列管式石墨热交换器 .....	67
二、单块管板列管式石墨热交换器 .....	88
三、块孔式石墨热交换器 .....	90
四、板室式石墨热交换器 .....	102
五、其它热交换器 .....	113
<b>第五节 不透性石墨制反应与吸收设备 .....</b>	<b>115</b>
一、不透性石墨制合成盐酸设备 .....	115
1. 石墨合成炉 .....	115
2. 膜式吸收器 .....	120
3. “三合一”石墨合成炉 .....	123
二、不透性石墨制反应设备 .....	127
<b>第六节 不透性石墨在流体输送系统中的应用 .....</b>	<b>127</b>
一、不透性石墨管道 .....	127
二、管件 .....	133
三、不透性石墨旋塞 .....	133
四、不透性石墨离心泵 .....	134
五、不透性石墨喷射泵 .....	136
<b>第四章 原材料分析及物性测定 .....</b>	<b>138</b>
<b>第一节 原料分析 .....</b>	<b>138</b>
一、苯酚分析 .....	138
二、甲醛分析 .....	140
三、糠醛分析 .....	142
四、丙酮分析 .....	143
五、氨水分析 .....	144
六、苯磺酰氯分析 .....	145
七、石墨粉分析 .....	146
八、酚醛树脂分析 .....	147
<b>第二节 物性测定 .....</b>	<b>151</b>
一、比重测定 .....	151
二、容重测定 .....	151
三、吸水率测定 .....	151
四、孔率测定 .....	152

五、浸渍增重率测定 .....	152
六、浸渍填孔率测定 .....	152
七、抗拉强度测定 .....	152
八、抗压强度测定 .....	153
九、抗弯曲强度测定 .....	154
十、水压爆破压力测定 .....	154
十一、硬化度测定 .....	155
十二、胶结强度测定 .....	155
十三、胶结缝抗剪强度测定 .....	155

# 第一章 石墨的性能

石墨分天然石墨与人造石墨两种。人造石墨是由无烟煤、焦炭、沥青混捏压制成型，于电炉中隔绝空气煅烧，在1300℃保持20天左右，再于2400~2800℃高温下石墨化（未经石墨化的称碳精，不具备石墨的性能）。人造石墨成型的尺寸大小同水压机吨位有关，一般2000吨水压机成型的石墨块断面为400×400毫米，长2米左右。

天然石墨是鳞片状晶体结构，纯度较低，一般杂质含量多，松散发滑，在工业上单独使用较少；人造石墨是六方晶体结构，纯度较高，杂质少，在工业上应用的多。

人造石墨的晶格如图11—1所示。在晶格内的碳原子按正六边形排列于各平面上，原子间的距离较近，为 $1.42\text{ \AA}$ 。各平面之间的距离为 $3.35\text{ \AA}$ ，并且沿同一方向相错开。

## 一、石墨的热性能

石墨材料具有高熔点(3700℃)，和高温下的机械强度。当随温度增高时，石墨的强度随之增高。在2500℃的高温下，一般的物质如金、银、铜、铁和许多非金属元素都熔化或变成气体，而石墨的强度反而达到最高，比室温下几乎增高一倍。

石墨在空气中的使用温度为400℃，450℃以上石墨在空气中开始氧化。在3000℃以下具有还原性以及在中性介质中其热稳定性很高。

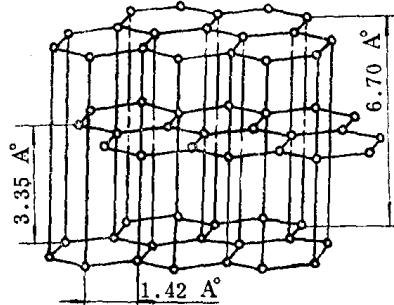


图 11—1 石墨的晶体结构

石墨的比热为0.17千卡/公斤·度(20℃)。

石墨与金属比较，其线膨胀系数很小( $0.5 \sim 4 \cdot 10^{-6}/\text{℃}$ )。石墨的线膨胀系数之所以很小，是因为结构内的晶粒很微小和存在气孔。石墨的低膨胀系数和良好的导热性使其具有良好的热稳定性。在急剧改变温度的条件下，石墨比其它结构材料都稳定，从不炸裂破坏。表11-1所列为碳素材料在高温下的线膨胀系数变化。

表 11-1 碳素材料在高温下线膨胀系数 $\alpha \times 10^{-6}(1/\text{℃})$

碳素材料	温 度 ℃			
	20~100	20~200	20~300	20~400
石墨平行晶轴	2.85	3.37	3.46	3.78
石墨垂直晶轴	2.94	3.1	3.21	3.50
碳 精	2.21	2.45	2.67	3.07

表 11-2 所列为石墨材料的线膨胀系数。

表 11-2 石墨材料的线膨胀系数

材 料	线膨胀系数 $\alpha \times 10^{-6}(1/\text{℃})$
人 造 石 墨	0.5~4
碳	4~7
浸 漆 石 墨	2~4
酚 醛 压 型 石 墨	24.75(129℃)
碳 化 石 墨 管	8.45(151℃)

石墨是一种理想的非金属耐腐蚀导热材料，导热及导电性能不亚于金属。石墨的导热系数很高，比不锈钢大四倍，比碳素钢大2倍，比铅大3~3.5倍，比其它非金属大一百倍。

石墨的导热系数与石墨化程度有关。石墨化程度越完全则导热系数也越高。不同石墨材料的导热系数列于表11-3。

石墨在室温下具有非常的高导热系数，这种性能对传热设备来讲应当很好的利用，但在高温下有所下降。

表 11-3 各种石墨材料的导热系数

材 料	导热系数 千卡/米·时·℃
人 造 石 墨	100~110
炭 精	9.0
浸 漆 石 墨	90~110
压 型 石 墨	30~35
浇 注 石 墨	8

石墨在不同温度下的导热系数见表11-4和图11-2。

表 11-4 不同温度下石墨的导热系数 (千卡/米·时·℃)

材 料 名 称	温 度 ℃				
	25	100	200	300	400
未浸漆石墨 (与轴向平行)	77.0	70.0	62.7	58.0	47.0
未浸漆石墨 (与轴向垂直)	83.0	76.0	68.0	59.0	48.0
浸漆石墨 (与轴向平行)	90.0	83.0	76.3	65.0	52.0
浸漆石墨 (与轴向垂直)	83.0	76.0	68.5	59.0	49.6
平 均	83.2	76.2	68.8	60.0	49.1

注：轴向指压型的方向。

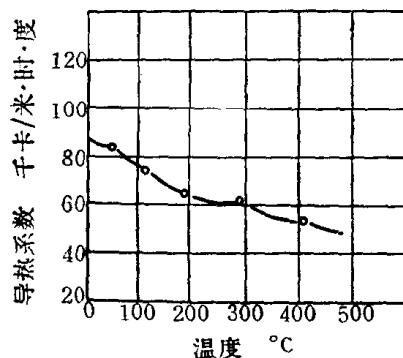


图 11-2 石墨导热系数  $\lambda$  与温度  $t$  的关系  
 $\lambda=f(t)$

石墨的导热系数与电阻率有关，电阻率低则导热系数高，二者之积为一常数。经试验求得

$$K\rho = 0.00031$$

式中  $K$  —— 石墨材料的导热系数 (卡/厘米·秒·°C)；  
 $\rho$  —— 石墨材料的电阻率 (欧姆·厘米) (室温测定准确度  $\pm 5\%$ )。

图11-3所示为石墨的导热系数、比热、线膨胀系数随温度变化的关系。

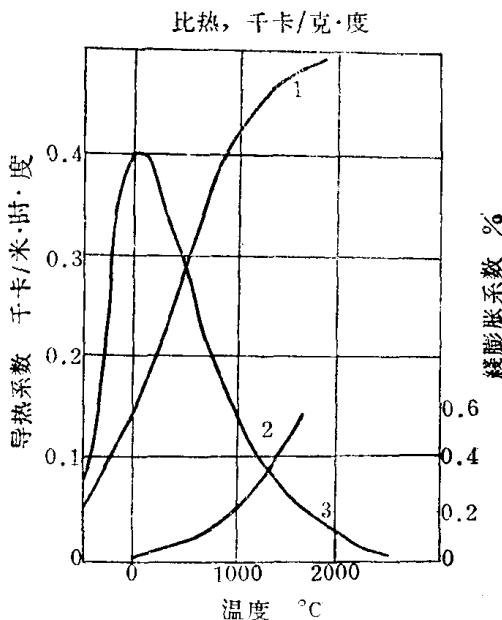


图 11-3 导热系数、比热、线膨胀系数与温度的关系

1—比热；2—线膨胀系数；3—导热系数  
 (1、2 曲线共用左侧纵坐标轴, 同值不同单位)

## 二、石墨的化学稳定性能

石墨除强氧化性的酸如硝酸、铬酸、发烟硫酸、卤素之外，在所有化学介质中都很稳定。400°C以下在空气中不受氧化作用。表11-5所列为石墨的化学稳定性。

## 三、物理机械性能 (表11-6)

石墨材料对气体、液体有稳定的耐腐蚀性。石墨的硬度极低 (莫氏硬度小于1, 布氏硬度为5~10), 容易机械加工和加工金属一样, 可以车、钻、刨、锯, 也可用胶结剂胶结。

表 11-5 人造石墨材料的化学稳定性能

介 质	耐 腐 蚀 性 能
空 气	在400℃以下稳定, >450℃开始氧化
酸 类	除强氧化性酸(王水、铬酸、浓硫酸)对其有破坏作用之外, 能耐任何浓度以及沸点以下任何温度酸腐蚀。
碱 类	在沸腾的情况下, 对各种浓度的碱均稳定。
卤 素	在100%溴中强烈腐蚀 在100%氟中腐蚀 在100%碘中稳定 在100%氯中稳定 在氯水中缓慢腐蚀
盐类溶液	除了氧化性的溶液和重铬酸钾、重铬酸钠、高锰酸钾外, 对沸点以下的各种盐类溶液均稳定。
有机化合物	耐一切有机化合物。

表 11-6 石墨的物理机械性能

性 能	单 位	指 标
容 重	克/厘米 <sup>3</sup>	1.55~1.65
抗 压 强 度	公斤/厘米 <sup>2</sup>	200~210
抗 拉 强 度	公斤/厘米 <sup>2</sup>	25~30
抗 弯 强 度	公斤/厘米 <sup>2</sup>	80
导 热 系 数	千卡/米·时·℃	90~110
线 膨 胀 系 数	1/℃	$2 \times 10^{-6}$
电 阻 率	欧姆·毫米 <sup>2</sup> /米	9
孔 率	%	22~23

## 第二章 不透性石墨材料

人造石墨在烘烧过程中，由于有机物质分解生成很多气体逸出，使石墨材料形成多孔性。一般孔率在20~30%，个别达到50%，多数不是闭孔而是通孔。对气体和液体有很强的渗透性，所以在工业上应用受到了限制。为了克服这个缺点，必须采取方法使石墨的孔隙填塞，制得不透性石墨材料。

不透性石墨材料的分类见表11—7。

表 11—7 不透性石墨的分类

浸渍石墨		压制石墨		浇注石墨		高纯石墨		高温碳化石墨——压型管碳化处理	
合成树脂浸渍		水玻璃浸渍	六氯苯浸渍	其它浸渍	挤压成型	模压成型	常压成型	沥青浸渍	沥青六氯苯浸渍

### 第一节 浸渍石墨

选用各种化学稳定物质浸渍石墨，可以达到不渗透的目的。浸渍剂仅起填孔的作用，且不改变石墨材料的导热性，但经浸渍后，石墨的机械强度却有显著的提高：抗压强度比原来提高2~2.5倍；抗拉强度比原来提高4~5倍；抗弯强度比原来提高2~3倍，抗冲击强度比原来提高2~2.5倍；硬度比原来提高2.5~3倍。

选择浸渍剂是非常重要的问题。它的性质决定了浸渍石墨的化学稳定性、热稳定性、机械强度、应用温度及浸渍技术。所以要求浸渍剂应具备下列条件：

具有良好的化学稳定性能，近于石墨的化学稳定性能；  
 浸渍后能提高石墨强度和耐热性能；  
 浸渍剂在加热或其它条件下易于硬化，硬化后体积无多大变化；  
 浸渍剂应含有少量的挥发分和水分；  
 粘度小，流动性好，易于充满石墨孔隙，并对石墨有良好的粘附性能。

工业上常用的浸渍剂有酚醛树脂、改性酚醛树脂、糠酮树脂、糠醇树脂、有机硅树脂、水玻璃、熔融硫黄、石蜡、二乙烯苯、沥青等。

### 一、酚醛树脂浸渍石墨

以酚醛树脂作浸渍剂，是浸渍石墨的主要方法之一。一般选用碳酸钠或氢氧化铵作催化剂的低粘度酚醛树脂。

#### 1. 浸渍工艺

酚醛树脂浸渍石墨的工艺过程分浸渍与聚合两个步骤。浸渍是将低粘度树脂浸入石墨孔隙内，聚合则是在逐步升温、恒压过程中使树脂固化。浸渍工艺分述如下：

(1) 浸渍剂规格 浸渍剂规格一般要求如表11—8(个别厂用苯酚、甲醛、氢氧化钠混合物浸渍，水份含量很大，不具备表11—8要求)。

表 11—8 酚醛树脂浸渍剂规格

项 目	单 位	指 标
粘度(漏斗式)	秒	40
聚 合 速 度	秒	240~300
游 离 酚	%	<15
游 离 醛	%	< 2
树 脂 含 量	%	~60
水 份	%	<15
聚 合 损 失	% (130℃10小时)	<20

(2) 浸渍流程 浸渍流程有卧式、立式两种。

卧式浸渍流程如图11—4所示。树脂存放于高位槽中，浸渍釜

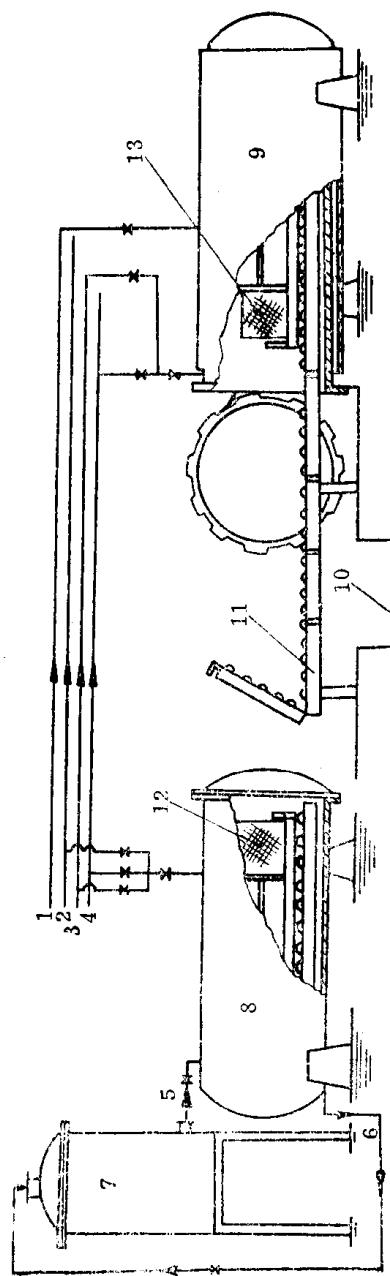


图 11-4 平式浸渍聚合流程图  
 1—蒸气管线；2—真空管线；3—压缩管线；4—压縮管线；5—排空管线；6—浸渍剂出口管线；  
 7—高位槽；8—浸渍釜；9—聚合釜；10—洗涤釜；11—冲洗槽；12、13—石墨元件作

内设有真空压缩管线和吸入、压出物料管线。聚合釜为夹套式受压容器，用蒸汽间接加热，与釜联通的管线供操作时加压使用。浸渍釜与聚合釜均设有活动轨道，石墨件放置在特制的平板车上。采用滚筒式导轨代替车轮防止酚醛树脂在聚合时将车轮轴承处粘住，造成出料困难。卧式浸渍的缺点是占地面积大。

立式浸渍流程如图11-5所示。浸渍与聚合时石墨件的放入与取出均用吊车，石墨件置于特制的框架中。

浸渍时根据生产要求选定浸渍釜与聚合釜容积，一般直径在1.5~2米左右，长度2~4米，浸渍釜的容积可适当小些，以减少浸渍剂用量。立式浸渍的优点是操作较方便。

### (3) 浸渍与聚合条件

#### 浸渍条件

浸渍温度	常温
抽真空	大于600毫米汞柱
抽真空度时间	1小时
吸料继续抽真空	1小时
加压	4~5公斤/厘米 <sup>2</sup>
加压时间	2~3小时

也有采取反复抽真空和加压，循环2次，使树脂在石墨孔隙中充分湿润，条件如下：

浸渍温度	常温
------	----

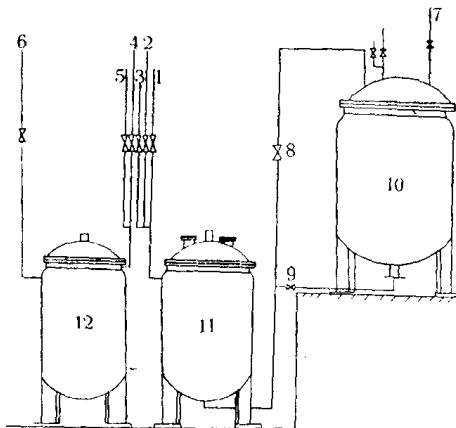


图 11-5 立式浸渍流程

1、4—压缩管线；2、5、7—排空管线；  
3—真空管线；6—夹套蒸汽管线；8、9—  
树脂压出、吸入管线；10—树脂高位槽；  
11—浸渍釜；12—聚合釜

抽真空	大于 600 毫米汞柱
抽真空时间	1 小时
吸料继续抽真空	15 分钟
加压	5 公斤/厘米
保压	2 小时
抽真空	0.5 小时
加压	5 公斤/厘米 <sup>2</sup>
保压	2 小时

聚合条件 浸渍后的石墨需经升温处理，使树脂固化，聚合须在一定压力下逐步缓慢升温，以防树脂由石墨孔中溢出。聚合条件如下：

操作压力	5 公斤/厘米 <sup>2</sup>
升温速度：	
温度℃	时间小时
室温→50	3
50→100	10 (每小时升 5 ℃)
100→130	3 (每小时升 10 ℃)
130	6
130→常温	自然降温

聚合的最终温度和时间控制是以酚醛树脂达到硬化为准。试样在沸腾的乙醇溶液中煮沸，溶液不应变色。如聚合最高温度为 120 ℃ 时，则应适当延长聚合时间。

#### (4) 浸渍与聚合操作过程

①石墨件浸渍前热处理 石墨在空气中极易吸收空气中的水份，所以浸渍前要先于烘房中热处理，在 90~100 ℃ 下处理时间不应小于 8 小时，否则会影响树脂充分填塞孔隙。

②浸渍剂制备 按树脂生产规程，配制粘度合乎要求的浸渍剂，置于高位槽中。树脂量要浸没石墨件表面 100~150 毫米左右。

③浸渍 将石墨件置于小车上或放入槽内，放置时，应用木条或石墨板将石墨件相隔开，以使树脂充分同石墨各表面接触。

然后将石墨件送入浸渍釜中，并将盖盖紧。

接通真空管线，开始抽真空1小时，将釜内空气和石墨孔隙中的空气抽出，真空气度越高，效果越好。在继续抽真空的条件下，开启高位槽阀门吸入树脂，由视镜观察至树脂将石墨件浸没100毫米左右为止，继续抽真空。

④送入压缩空气，使压力达到5公斤/厘米<sup>2</sup>，保持一定时间，一般为2~3小时，使树脂充分充满石墨孔隙。加压完毕后，开启与高位槽连接的阀门，将料压回，与此同时打开排空阀，将压力减低，等余压全部排空后，打开釜盖。

⑤清洗 将浸后的石墨件取出，用水清洗或用碱水(2~3%氢氧化钠)，迅速清洗表面多余树脂。然后于室温下放置4~8小时。清洗的目的是防止石墨表面形成树脂膜，影响第二次浸渍或传热效率。目前也有的单位，只擦净表面树脂不清洗。目的是减少水份的影响。

⑥聚合 将浸好并已放置6小时以上的石墨件送入聚合釜中，石墨件之间必须垫以木条或隔板，以防树脂硬化以后互相粘结。固定好釜盖。然后送入5公斤/厘米<sup>2</sup>气压，加压的目的是防止升温过程中残存在石墨孔内的空气膨胀使树脂溢流。另外树脂随温度升高粘度降低也易从孔内溢出，所以压力必须恒定。然后开启蒸气，用夹套加热，按前述要求缓慢升温。

⑦出料 升温完毕后，停送蒸汽、排空卸压待其自然冷却后(至50℃左右)出料。整个浸渍与聚合过程应遵守有关受压设备操作规程。

目前绝大多数单位循环操作两次就可满足一般换热器制作的质量要求。

酚醛树脂有自身缩聚的特性，在浸渍过程中由于不断抽真空，也脱去树脂中的一部分水份，加速酚醛树脂的缩聚过程，使浸渍剂使用多次后，粘度逐渐增加，所以常有大量变粘的树脂无法使用而浪费。目前各厂通过实践都找到回收的办法，如每浸渍一次后，补充新制备的粘度为20秒(7毫米漏斗粘度)的树脂，

使浸渍剂的粘度保持在40秒左右，这样可使浸渍剂连续使用近2年，此外还有将粘稠的树脂挤压做石墨制品或再与苯酚、甲醛重新聚合使用。

(5) 影响浸渍质量的因素 严格按上述操作条件进行，可以得到质量良好的浸渍石墨。如果浸渍时真空度过小、抽料过程中带入气体，则可造成局部孔隙中残存气泡，聚合后石墨孔中树脂凝固，气泡则无法排除，再进行第二次、第三次浸渍，均不能克服上述缺陷，从而造成浸渍质量不良，虽然暂时试压不漏，但使用寿命较短。

聚合时，如果升温过快，或加压过程中压力时高时低，未固化的树脂可能从石墨孔中溢出，影响浸渍质量。

浸渍剂的质量也是十分关键的。如树脂缩聚过程不完全或脱水不完全，均会使树脂中挥发份过大，在聚合过程中，挥发份溢出，对质量就有影响。目前国内几种浸渍剂中质量比较好的是低粘度酚醛树脂。

各种酚醛浸渍剂聚合损失见表11—9，其中低粘度树脂浸渍质量较好，而用混合物浸渍时，聚合损失较大，在180℃失重达52.8%，所以不推荐用混合物作浸渍剂。

表 11—9 各种酚醛浸渍剂聚合损失

浸 漆 剂 名 称	聚 合 损 失 %					
	130 ℃			160 ℃	180 ℃	
	3小时	6小时	12小时	12小时	44小时	48小时
以氨水为催化剂的树脂	5.88	6.44		8.32	17.0	
以碳酸钠为催化剂的树脂	3.0	3.30		4.15	11.3	
苯酚、甲醛、氢氧化钠混合物	44		46.7			52.8
与胶合 剂比较	碳酸钠催化酚醛胶泥			6.8	8.43	
	环氧酚醛树脂胶泥			3.68	4.9	
	氢氧化钠催化酚醛胶泥	2.14		6.62		11.6

## 2. 性能

不同种类的基体石墨，浸渍后的物理机械性能也不同。孔隙