

石油化工设备防腐蚀资料汇编

砖板衬里、耐酸混凝土

上海化学工业设计院石油化工设备设计建设组

毛主席语录

中国人民有志气，有能力，一定要在不远的将来，赶上和超过世界先进水平。

坚持政治挂帅，加强党的领导，大搞群众运动，实行两参一改三结合，大搞技术革新和技术革命。

在生产斗争和科学实验范围内，人类总是不断发展的，自然界也总是不断发展的，永远不会停止在一个水平上。因此，人类总得不断地总结经验，有所发现，有所发明，有所创造，有所前进。

一个正确的认识，往往需要经过由物质到精神，由精神到物质，即由实践到认识，由认识到实践这样多次的反复，才能够完成。

说 明

在毛主席革命路线指引下，为了进一步贯彻全国计划会议精神，加强企业管理，搞好石油、化工设备防腐蚀工作，有力地促进石油、化工生产的迅速发展。燃化部于1972年5月在上海召开了一次石油、化工设备防腐蚀会议，并举办了小型展览会。

为了及时交流各地区，各单位开展防蚀腐工作的经验，互通情报，共同提高，现将石油、化工设备防腐蚀方面有关资料集中汇编成册，供各单位参考。

“石油、化工设备防腐蚀资料汇编”共分八册。

内容如下：（一）涂料；（二）塑料；（三）玻璃钢；（四）砖、板衬里，耐酸混凝土；（五）不透性石墨；（六）硅酸盐材料；（七）耐腐蚀用钢；（八）各厂防腐情况。

上海化学工业设计院石油化工设备设计建设组

1972年8月

目 录

二氯甲烷高温反应器石墨板衬里施工

总结……………自贡市鸿鹤镇化工厂 (1)

酸渣蒸解罐衬里施工 ……………茂名石油公司 (10)

辉绿岩铸石衬里的应用 ……………大连染料厂 (14)

加压耐酸分解罐辉绿岩板衬里使用

情况……………天津市蔬菜公司光荣酱油厂 (18)

耐酸砖衬里施工小结 ……………天津染化六厂 (20)

砖、板衬里施工小结 ……………天津染化五厂 (22)

酚醛胶泥衬里在氯乙醇贮槽中的应用 ……南京钟山化工厂 (34)

酚醛胶泥衬砖板施工 ……………天津大沽化工厂 (35)

糠醇胶泥衬砖在染料生产中的应用 ……………天津染化二厂 (37)

呋喃胶泥衬里在农药生产中的应用 ……………扬州农药厂 (43)

重氮桶环氧/呋喃胶泥衬里防腐施工小结…………上海染化六厂 (48)

糠酮酚醛胶泥衬里在醋酸回收工段中试验

小结……………吉林化学工业公司研究院、燃化部第一电影胶片厂 (54)

耐高温、耐高压、耐酸胶泥试验

小结……………甘肃有色冶金公司建筑研究所 (65)

萃取磷酸生产中反应单槽和磷酸与磷石膏分离用

翻盘过滤机防腐衬里小结…………上海化工研究院第一试验厂 (75)

耐酸混凝土衬里硝酸浓缩塔已用五年·····	南京化肥厂 (83)
耐酸砖硝酸吸收塔十年使用情况小结·····	吉林化肥厂 (88)
耐酸混凝土整体捣制浓缩塔施工使用 情况·····	吉林化肥厂 (94)
耐酸混凝土硝酸浓缩塔施工小结·····	开封化肥厂 (99)
水玻璃耐酸混凝土在铜电解设备中的 应用·····	上海建筑科学研究所, 无锡南长冶炼厂 (106)
整体式水玻璃耐酸混凝土在废酸处理设备中的 应用·····	上钢三厂、上海市政设计院、上海市建筑科学研究所 (113)

二氯甲烷高温反应器石墨板 衬里施工总结

自贡市鸿鹤镇化工厂

我厂二氯甲烷车间所使用的设备，是我国自行制造的，其中氯化反应器是这一车间的关键性设备，也是腐蚀极为严重的设备，引进国外设计资料中，根本未谈该设备防腐蚀的方法。这个碳钢设备在高温和严重的气相介质腐蚀条件下，不加以防腐是根本不能进行生产的。我厂广大职工怀着为社会主义祖国争光，为毛主席争气的豪情壮志，在有关设计研究部门配合下，进行了试验。最初在 $\phi 600$ 直径的小反应器上采用水玻璃耐酸胶泥大面积涂衬遭到了失败，使用不到 1~2 月即产生脱层、裂纹、起泡等现象，后来又在 $\phi 1420$ 大直径反应器上进行同样方法涂衬同样不行。经过几十次反复摸索试验，终于找到了采用石墨板作为衬里材料，以水玻璃耐酸水泥作粘结剂的防腐蚀途径，为高温气相腐蚀找到了一个新的方向，经过长期生产考验，效果良好，取得了成功，由原来使用 1~2 月提高到现在使用 3 年多。

一、反应器操作工艺条件及腐蚀情况

二氯甲烷车间氯化反应器，是用天然气同氯气以及一部分循环气作原料在高温下进行氯化反应的设备，设计要求为 $\phi 1420 \times 6060$ 毫米碳钢制圆筒体，钢板厚 10 毫米，为防止介质腐蚀，内部必须采用防护层，反应器置于加热炉上，借助于天

然气直接加热到反应温度，在正常反应情况下，靠本身反应热维持其温度，不需外加热。

生产原料组成(体积比):

天然气	纯度 96.5% 其，余为硫化氢、水份
氯气	96%，其余为氧、氮等
一氯甲烷	17%
二氯甲烷	2%
三氯甲烷、四氯化碳	少量

工艺条件:

反应温度: 380~420℃, 初加热温度为 500℃左右。

操作压力: 0.2~0.4 公斤/厘米²

接触时间: 10.6 秒

投气量: 1960 米³/时。

反应生成物:

一氯甲烷、二氯甲烷、三氯甲烷、四氯化碳、盐酸气、氮、二氧化碳、少量氯气。

腐蚀情况:

高温下腐蚀介质对碳钢的腐蚀是极为严重的，腐蚀性质属于化学腐蚀。

造成腐蚀的主要原因:

(1) 氯气的作用，氯气在铁的表面上生成了二氯化铁和三氯化铁等能升华、分解之产物。

(2) 原料气中夹杂的氧气、水蒸汽的腐蚀，高温下铁受腐蚀生成三氧化二铁和四氧化三铁等氧化物，并同水蒸汽生成氢

氧化铁。

(3) 在高温下同氯化氢作用生成氯化铁而加速了腐蚀。

二、反应器衬石墨板施工情况

石墨板的优缺点：

优点：

(1) 耐腐蚀性强，几乎在各种酸，碱，盐和溶剂中均稳定。

(2) 它在 400°C 以上，在氧化性气体中才能被氧化，但在还原性气体中能使用到 2000°C 高温，由于碳分子惰性，它在还原介质中是难遭受腐蚀的。

(3) 导热系数大，有利于外加热和散热 ($\lambda = 110$ 千卡/米·小时· $^{\circ}\text{C}$)。

(4) 膨胀系数小，热稳定性好。

(5) 在高温下机械强度不会下降。

(6) 机械加工容易，尤其对于衬砌特殊部位时，按结构需要进行加工。

(7) 重量轻：容重 $1.4 \sim 1.6$ 吨/米³，仅为耐酸板的 $0.6 \sim 0.7$ 倍。

缺点：

人造石墨板有一个很大缺点，就是孔隙率大(为 32%)，渗透性强，若经过处理，就可能产生渗漏而腐蚀壳体。

水玻璃耐酸水泥的优缺点：

优点：

(1) 化学稳定性高，特别是耐酸性好。

(2) 热稳定性高，能耐 600°C 的高温。

(3) 线胀系数较大，接近钢材。

(4) 抗压好，受压 $310 \sim 490$ 公斤/厘米² 不变型。

缺点：有微孔存在。

衬里施工过程：

1. 原材料的选择：

(1) 人造石墨板(或压型石墨板，不加粘结剂的)经过加工成 $185 \times 95 \times 10$ 毫米，用以衬立壁，并加工成扇板形的衬底、盖，以及加工成“□”“△”形板衬筋板，各板几何尺寸误差 ± 2 毫米。

(2) 辉绿岩粉：耐酸度 $> 95\%$ ，水份 $< 1\%$ ，经 120 目筛。

(3) 氟硅酸钠：含量 $> 98\%$ ，水份 $< 1\%$ ，经 120 目筛。

(4) 水玻璃：模数 $2.6 \sim 2.8$ ，比重 $1.4 \sim 1.6$ 。

2. 人造石墨板的处理：

(1) 浸渍：将石墨板置于模数 2.7，比重 1.24 的水玻璃溶液中，并加温至 80°C ，煮沸 10 小时。为使石墨板都能浸到，必须一层层的隔开放置，不能重叠，使水玻璃充分渗入石墨板孔隙之中(这样处理后的石墨板增重率达 $5 \sim 9\%$ ，煤油渗透率由 9.4% 至减 6.3%)，然后取出用水洗净，自然干燥两天。

(2) 加热处理：经自然干燥的石墨板，进行加热至 $120 \sim 150^{\circ}\text{C}$ ，10 小时，自然冷却。

(3) 加热完的石墨板表面涂刷稀胶泥一层，配比为辉绿岩粉：水玻璃：氟硅酸钠 = $100:130:8$ ，然后自然干燥两天即可使用。

现我厂使用之压型石墨板未经上述处理。

3. 反应器之准备和除锈处理：

(1) 处于机械加工全部完备后，并经过试压合格之反应器，用手提砂轮或凿子、钢丝刷等工具除去表面之焊疤、毛刺。

(2) 用石英砂($\phi 2$ 毫米)进行全部喷砂除锈，直到露出金属本色。

4. 涂底：器壁经喷砂除锈后立即薄涂上一层稀胶泥，配比为辉绿岩粉：水玻璃：氟硅酸钠 = 100:100:8，涂层要薄、均匀、不流，经 24 小时自然干燥后，按涂底升温方法进行升温（升温速度见下述）。

5. 衬砌：共衬两层，并在衬砌操作过程中与间断时间内保持温度 40℃ 左右，保证胶泥不流淌、不变形。

(1) 第一层板厚为 18 毫米，胶泥配比按：

辉绿岩粉：水玻璃：氟硅酸钠 = 100:42:5.5，板与器壁间和板与板间胶泥厚度为 7~8 毫米，纵横板侧缝间胶泥宽为 1~3 毫米，衬完第一层后，自然干燥 24 小时后按第一层升温方法升温（升温表见下述）。

(2) 表面涂上一层稀胶泥，配比同涂底，经自然干燥 24 小时后按涂底升温方法进行升温。

(3) 第二层石墨板厚 18 毫米（或 13 毫米），方法同第一层（升温表见下述）。

(4) 最后石墨板表面涂刷稀胶泥二遍，其配比和干燥方法同涂底层。

6. 酸化处理：用 40 % 硫酸进行表面酸化处理，每隔 4 小时刷涂酸一次，共刷 3~4 次，在酸化时保持温度 40℃。

热处理：

存在于胶泥内部之水份必须进行加热干燥除掉，由于水玻璃耐酸胶泥在 50~100℃ 范围内水份失重率为 4%~29%，而 100~300℃ 范围内水份失重为 29~34%，所以我们在温度控制上特别注意 50~100℃ 温度范围严格控制，以免发生脱层、裂纹、起泡等现象。我们升温方法是在反应器炉子上用天然气在器底燃烧加热，控制仪表是用电子温度计。

1. 涂底、层中间薄涂层与表面涂层升温降温速度：

升 降 温 度 (°C)	升温速度 (°C/时)	降温速度 (°C/时)
常温~ 50	5	
50~100	4	
100~ 80		10
80~ 35		5

共计升降温 29.5 小时

2. 第一层衬板完后升温降温速度:

升 降 温 度 (°C)	升温速度 (°C/时)	降温速度 (°C/时)
室温~ 60	5	
60~ 75	2	
75 恒温	(4 小时)	
75~100	2	
100 恒温	(4 小时)	
100~120	2	
120 恒温	(4 小时)	
120~150	2	
150~ 80		10
80~ 30		5

共计升降温 87 小时

3. 衬砌完后, 最后一次升温:

升 降 温 度 (°C)	升温速度 (°C/时)	降温速度 (°C/时)
常温~ 50	5	
50 恒温	(8 小时)	
50~150	4	
(其间每隔 20°C 恒温)	(4 小时)	
150~200	5	

200~300	5	
300~400	5	
400~200		5
200~120		4
120~ 60		3
60 以下		2

共计升降温 209 小时

特殊结构处理:

1. 管口: 大管口用 $100 \times 30 \times 18$ 毫米石墨板衬砌两层, 方法同衬内壁一样, 升温同器体一起升。小管口用不锈钢管(或陶瓷管)插入, 然后在管间空隙处填充胶泥固定。胶泥配比为: 辉绿岩粉: 水玻璃: 氟硅酸钠 = 100:36:6。

2. 底盖及顶盖: 均采用异型板来衬, 因为盖子圆弧不规则, 故我厂按照盖子自制加工扇形板, 预铺设到同盖子吻合后才衬砌, 其胶泥配料比按衬内壁一样, 自然干燥后同器体一起升温。

3. 花板支承加强板:

托架是用扁钢一圈焊于器壁上的, 并有六个加强筋。均采用“□”“△”形石墨板衬砌。

三、反应器石墨板衬里使用情况

我厂二氯甲烷车间四台反应器使用以上方法衬里, 经过开车投产, 7 年来, 使用情况一直良好, 反应温度一般均在 400°C 左右, 短时间不正常, 回火达 600°C , 经考验均良好无损, 基本上满足了生产要求, 解决了高温气相氯化反应的腐蚀问题。

特别是 3*、4* 氯化反应器从 1965 年开车到 1970 年彻底大修为止共计有效开车时间 3 年零 5 个月, 其中只分别检修过底部一次, 而 1*、2* 反应器, 采用了本市东碳厂生产的压型石墨

板作衬里，现已开车 8 个月还未检修过。

根据我们实践的经验证明，用此种衬里方法，对于像氯化反应这种气相腐蚀条件是能够胜任的。从检修中发现损坏主要有以下几个原因造成：

(1) 由于操作事故： -20°C 氯化钙盐水进入反应器造成骤冷炸裂两次，停产检修。

(2) 由于底部为天然气直接加热燃烧，温度过高(外壳也由于天然气燃烧而烧坏)而引起石墨板面层崩裂。

(3) 底部由于气流正对冲刷，造成底部检修较多的主要原因。

(4) 由于一段时间操作不正常，开停车次数频繁，冷热交替，使石墨板损坏。

如果在正常操作情况下，减少开停车，我们可以肯定使用寿命还将大大延长。

四、存在问题及改进意见

经过长期生产考验，实践证明采用石墨板和水玻璃耐酸胶泥作为二氯甲烷反应器衬里是切实可行的，但存在不少问题，有待进一步改进。

(1) 人造石墨板（电解用阳极板）虽经水玻璃浸渍填充孔隙，但孔隙煤油渗透率仍在 6.3%，所以在使用中气体渗透腐蚀机会仍然存在，最好采用真空浸渍法处理。

(2) 水玻璃耐酸胶泥本身存在的微孔，仍为造成腐蚀的重要原因，尽管我们在配料、衬砌、升温过程中，要求均匀震动，尽量减少其微孔，但仍然很难避免。

(3) 在辉绿岩粉中加入石墨粉，或全部采用石墨粉作填料对改进胶泥性能是有好处的。

(4) 在最初衬里中，用石棉布处理管口及支托结构，但在

使用中发现石棉布在高温腐蚀情况下，机械性能遭到破坏，变碎，故我们现在已经不用了。

(5) 原来我们升温控制范围很小，这样热处理时间相当长，经过我们不断摸索改进，适当的加快升温速度对胶泥的性能并无多大影响，故此以前缩减了升温时间 296.5 小时，加快了衬里施工进度。

(6) 从我厂使用情况看，材质是很重要的，但是施工质量更为重要。我厂 1*、2* 反应器施工质量较差，故使用 2 年多就坏了。

(7) 原用人造石墨板孔隙较多(电解用石墨板)，虽经过处理，但仍存气孔，现我们正在试用我市东碳厂生产的未加粘结剂的压型石墨板，从断面上看比人造石墨板孔隙少，质密，但我们尚未作测定，不过价格比人造石墨板高，

(8) 关于此种防腐蚀方法用于其他条件下是否可以，我们尚未试验过，有待进一步摸索。

(9) 目前由于石墨板(特别是异型板)加工，均采用人工制作，不仅速度慢，而且质量差，劳动强度大，卫生条件差，为提高质量，改善衬里工人身体健康，目前我厂已经部分石墨板定型加工，尚有部分将采用机械加工或订作异型板。

酸渣蒸解罐衬里施工

茂名石油公司

热裂化所产轻质油品在电化学酸精制过程中所产生的废渣中含有浓度为 80% 以上的硫酸和重质油品，它在酸渣蒸解罐中用直接蒸汽在常压下加热至 $80\sim 85^{\circ}\text{C}$ 进行蒸解以后，可获得浓度为 40% 左右的稀酸（可作硫铵生产的原料）和酸性油，后者在排出稀酸之后，用 30% 左右浓度的碱渣进行中和可得接近中性的重质油（可作为低级燃料油），余渣含碱 1~3%。该罐是间歇操作，周期约 12 小时，在每一周期中要经受一次冷和热的冲击，在生产过程中由于直接蒸汽和搅拌用风管的作用，整个罐还要经受剧烈的震动。

该罐共有四座，1# 罐为钢筋混凝土结构，罐壁及底并设有作为固定搅拌用风管、加热用蒸汽管、酸渣进料管的预埋支架。罐内径 4.2 米，高 6 米，锥形底，内壁及底以硅质胶泥衬砌两层辉绿岩板（其规格为 $180\times 110\times 20$ 毫米），板缝宽约 8~10 毫米。锥底以糠醇树脂改性硅质胶泥勾缝（第一次是采用环氧胶泥勾缝，但经不起罐底 80°C 浓酸碱的侵蚀），筒体接触酸液部分仍为环氧胶泥勾缝，罐体部分为环氧酚醛勾缝，罐顶喷涂环氧涂料。

2#、3#、4# 罐为钢结构，内径 4 米，高 6 米，内挂衬铅板，但在生产使用过程中经常泄漏，时常修补，而且一经漏穿就很难修补好，整个使用寿命也不到 2 年。最后只好将其中的两座铅板扒掉，改衬一层耐酸瓷板（其规格为 $150\times 150\times 15$ ）。2# 罐以硅质胶浆薄涂后，以糠醇树脂改性硅质胶泥贴板挤缝，缝宽 2 毫米。3# 罐以硅质胶泥贴板，以糠醇胶泥（锥底）或糠醇改性

硅质胶泥及硅质胶泥勾缝(缝宽 8~10 毫米)。剩下一座 4# 为衬铅钢罐经多次修补,仍不能用作酸渣蒸解用,现在也只能用来贮盛半罐油品。

酸渣蒸解罐块状材料衬里施工,分别于 1967 年 4 月(1# 罐)1967 年 12 月(3# 罐)、1968 年 12 月(2# 罐)竣工投产使用,至今仍然良好。只是个别板缝每年要进行 1~2 次的修补。特别是于 1971 年曾改用来长期贮盛吡啶以后,硅质胶泥填缝处受到破坏后,稀酸液或碱液侵入而将锥底的贴板硅质胶泥薄涂层部分溶空,因而引起较严重的漏酸,现正进行较大面积的打掉重衬。而用呋喃改性硅质胶泥的渗透深度仅有 2 毫米。

钢筋混凝土罐经充分干燥后,内壁用人工凿毛,并用钢丝刷清除浮砂;钢罐内表则经喷砂除锈并扫净浮尘,然后按如下各层配料比及配料程序施工。

施工程序:薄涂层(1);厚涂层(2);贴板层(3);勾缝(4)。

几点体会:

1. 酸渣蒸解罐是在酸碱交替间歇操作下使用,以直接蒸汽加热,因此酸碱皆由浓变稀,并有强烈震动。实践证明在先蒸解酸后用碱中和并有震动的条件下,采用碱性硅质胶泥贴板同时挤缝的施工方法比用各种胶泥勾缝者好。但如果生产工艺上先采用较长时间碱泡后再酸处理者,则不宜采用此种胶泥。

2. 在酸碱交替操作使用条件下,用环氧和环氧酚醛胶泥勾缝不如用呋喃和呋喃改性硅质胶泥勾缝者耐腐蚀耐用。尤其是在浓酸浓碱经常浸泡部分,环氧和环氧酚醛胶泥则不耐蚀。

3. 蒸解罐的壳体最好采用钢筋混凝土结构或具有足够刚度的钢结构,因其刚度大,设备在时满时空地间歇装料时壳体不易变形,而在有震动的情况下也不致使衬里的块状材料容易脱落。由于罐内为支承有震动的进料管、蒸汽加热管和搅拌风

序 号	材 料 名 称	规 格	各 层 配 料 比 (重量比)											
			(1) 层		(2) 层		(3) 层			(4) 层			层	
			1#罐	2#3#	1#	2#3#	1#	2#	3#	1#	1#	1#	1#3#	3#
1	粉 状 填 料	120 目以上	100	94	100	100	100	100	94	94	50~100	200~250	100	300
2	黄 砂	耐酸 98%,无泥	—	—	160	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3	水 玻 璃	模数2.6~2.8,比重1.4	100	100	70	50	37.5	34	38	—	—	—	42	—
4	糠 醇 树 脂	自 产	—	—	—	—	—	15	—	—	—	—	11	—
5	环 氧 树 脂	6101#	—	—	—	—	—	—	—	—	60	100	—	100
6	酚 醛 树 脂	自 产	—	—	—	—	—	—	—	—	40	—	—	—
7	乙 二 胺	85%	—	—	—	—	—	—	—	—	3~4	10~12	—	—
8	苯 磺 酰 氯	试剂	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	4.4	8
9	氟 硅 酸 钠	93%	15	6	10.5	6	5	6	6	—	—	15~20	—	—
10	苯二甲酸二丁酯	99%	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
11	丙 酮	工业用 96%	—	—	—	—	—	—	—	10	—	—	—	—
12	配 料 程 序	1+9混匀后加到3中混匀	1+9混匀后加到3中混匀	1+2+9混匀后加到3中	1+2+9混匀后加到3中	1+9混匀然后加到3+4(先调匀)中混匀	5+11或10调稀后+6调匀再将1调入其中混合均匀	同(3)层2#	4+8调匀后将1调入其中混匀	罐体上部用	罐体中部用	罐下部及罐底用	罐上部半部用	—
13	备 注	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—