

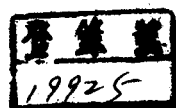
氯碱生产的腐蚀与防护

氯碱生产的腐蚀与防护编写组 编

中国工业出版社

氯碱生产的腐蚀与防护

氯碱生产的腐蚀与防护编写组 编



中国工业出版社

本书是根据我国氯碱生产企业腐蚀与防护的实际情况，经过系统总结编写成的。

本书叙述了氯碱生产的腐蚀机理和常用的耐腐蚀材料。对防腐施工技术也作了扼要的介紹。

本书可供从事氯碱工业和其他有关生产和使用酸、碱及氯气产品工业部門的工艺技术、設備維修以及防腐蚀专业人員閱讀，也可供有关設計、研究、基本建設人員以及化工院校有关专业师生参考。

本书由柏焱、左景伊、楊永炎、王杰民、劳添长、虞廷华、邵佩林、宋秉謙、周正喜、孙振川、毕可宪、侯鉅錦、洪詒孙、薛厚生、倪浩华、李吉文、王澐凤、李守甫等集体编写，淡书錦、余柏年、火时中、左景伊等审定。

本书在编写中还承 芦长德、王德华、孙宝恒、邵岳参加图纸绘制和校核，苏志准、黃裕兰、乔肇庆、张子南、张曾衍、王民珠、朱振亚、刘鳴和、朱善旺提供了資料。

氯碱生产的腐蚀与防护

氯碱生产的腐蚀与防护编写組 編

化学工业部图书編輯室編輯(北京安定門外和平里七区八号楼)

中国工业出版社出版(北京佟麟閣路丙10号)

北京市书刊出版业营业許可証出字第110号

中国工业出版社第四印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·各地新华书店經售

开本 $787 \times 1092 \frac{1}{16}$ ·印张 $16 \frac{1}{4}$ ·插頁2·字数351,000

1965年10月北京第一版·1965年10月北京第一次印刷

印数0001—2,330·定价(科五)2.50元

統一书号: 15165·4581 (化工-332)

序 言

化学工厂的设备、管道由于经常与强腐蚀性的化学介质接触，发生腐蚀的可能性比其他工业部门更大，所以加强化学工业的防腐工作特别重要。

氯碱工业是化学工业中的重要行业之一，氯碱生产中所使用的原料、中间产品和成品如原盐、碱液、熔融碱、氯气、氯化氢气、盐酸等等，都是腐蚀性特别强的化学介质。因此，氯碱生产必须采取积极的防腐措施，否则不仅将消耗大量材料，甚至正常生产也难以维持。

氯碱生产中的腐蚀情况是很复杂的，原因也很多，因之，必须采用多种多样的防护方法。不但要根据具体情况选用不同的耐蚀材料、设备和各种不同的防腐技术；同时，由于很多腐蚀问题的产生与化工工艺密切相关，因而选择合理的工艺流程、制定正确的生产操作规程和维护修理制度等都是保证设备、管道不遭受腐蚀损坏和延长使用寿命的必要条件。因之，防腐工作并不仅仅是防腐专业人员的工作，而且是操作人员、设计人员、生产领导干部以及与此有关的各个方面所应共同关心的事。只有大家都认识防腐的重要意义，大家都掌握一定的防腐业务知识，才能将这个工作做得更好、更全面。

解放以来，我国各氯碱工厂在生产实践和科学实验中积累了不少行之有效的经验。这本书就是在党的关怀下通过群众性的调查研究和总结经验而写成的。

本书对氯碱工业有关产品的主要生产工序的腐蚀情况做了介绍；按设备提出了防腐方法和意见；论述了一些常用的防腐施工、安装和维护技术；并对氯碱生产中主要介质的腐蚀机理和常用耐蚀材料的性能也作了扼要的阐述。上述防护方法和施工要点反映了我国氯碱企业的某些实际防护经验。因此，这本书的出版，将对氯碱工业和其他化工行业的腐蚀与防护工作的进一步开展，起一定的促进作用。书中所述内容，不仅对氯碱厂的工艺技术人员以及设备维修和防护专业人员有一定的指导意义，而且对其他化工生产过程中的上述从业人员也有一定的参考价值。同时，书中比较系统地分析了氯碱厂发生的腐蚀原因，有助于科研单位、高等院校和产业部门中与此有关的从业人员针对存在的腐蚀问题，进一步加强研究，推进氯碱工业的防腐工作。

本书在编写过程中经过多次调查研究与反复核实。为了把问题分析得更清楚，化工部组织有关人员进行了多次群众性的讨论，最后再由集体审定。这种领导与工人和技术人员三结合的写书方法，可以发挥大家的智慧，集思广益，提高书籍质量。这种方法是值得推荐的。

本书的出版，将为氯碱及其他化工行业开展防腐工作，提供可资借鉴的宝贵经验。希望广大读者及化工战线上的职工们对本书可能有的缺点和不全面之处，积极提出修改意见，以便再版时订正。

李 苏

一九六四年八月

目 录

序 言

第一章 緒論	1
第二章 氯碱生产中主要介质的腐蚀机理	5
一、氢氧化钠对设备材料的腐蚀	5
1. 常温稀碱液对铁碳合金的腐蚀	5
2. 金属在热浓烧碱溶液中的脆化和破裂	5
3. 熔融烧碱对铸铁钢的腐蚀	8
二、氯、氯化氢和盐酸以及食盐溶液对设备材料的腐蚀	9
第三章 常用耐蚀材料及其选择	14
一、金属材料	15
1. 铁碳合金	15
2. 高硅铁	16
3. 不锈钢	17
4. 铜及铜合金	17
5. 镍及镍合金	19
6. 铅及铅合金	19
二、非金属材料	20
无机非金属耐蚀材料	21
1. 化学陶瓷	21
2. 玻璃	22
3. 耐酸搪瓷	23
4. 熔融辉绿岩	23
有机非金属耐蚀材料	24
1. 石墨	24
2. 橡胶	25
3. 塑料	27
4. 耐腐蚀涂料	34
第四章 食盐溶液的制备与净化	40
一、生产方法简述	40
二、腐蚀概况	40
三、主要设备的腐蚀与防护	42
四、设备材料的选择及防护方法推荐表	49
第五章 食盐溶液的电解	51

一、生产方法简述	51
二、腐蚀概况	52
三、主要设备的腐蚀与防护	54
四、设备材料的选择及防护方法推荐表	63
第六章 氯、氢气处理	66
一、生产方法简述	66
二、腐蚀概况	67
三、主要设备的腐蚀与防护	68
四、设备材料的选择及防护方法推荐表	82
第七章 电解液的蒸发与碱液的熬煮	84
一、生产方法简述	84
二、腐蚀概况	85
三、主要设备的腐蚀与防护	86
四、设备材料的选择与防护方法推荐表	94
第八章 氯化氢与盐酸	95
一、生产方法简述	95
二、腐蚀概况	97
三、主要设备的腐蚀和防护	98
四、设备材料的选择及防护方法推荐表	115
第九章 漂粉	118
一、生产方法简述	118
二、腐蚀概况	119
三、主要设备的腐蚀与防护	119
四、设备材料的选择及防护方法推荐表	125
第十章 六六六	128
一、生产方法简述	128
二、腐蚀概况	129
三、主要设备的腐蚀与防护	131
四、设备材料的选择及防护方法推荐表	139
第十一章 合成氯乙烯及其聚合	141
一、生产方法简述	141
二、腐蚀概况	142
三、主要设备的腐蚀与防护	142
四、设备材料的选择及防护方法推荐表	147
第十二章 氯苯	149
一、生产方法简述	149

二、腐蝕概況.....	152
三、主要設備的腐蝕與防護.....	152
四、設備材料的選擇及防護方法推薦表.....	158
第十三章 電氣設備與綫路.....	161
一、氯鹼廠中電氣設備與綫路腐蝕概況.....	161
二、防止與減輕電氣設備腐蝕的一般措施.....	162
三、電動機的腐蝕與防護.....	162
四、低壓電器的腐蝕與防護.....	164
五、高壓電器的腐蝕與防護.....	166
六、金屬零件的表面防護.....	167
第十四章 建築物與構築物.....	168
一、氯鹼工廠建築結構的腐蝕概況.....	168
二、建築結構的防腐蝕措施.....	172
1. 一般性的防腐蝕措施.....	172
2. 合理的选型與正確的設計.....	174
3. 常用建築材料的選擇.....	175
4. 地基和基礎的防護措施.....	177
5. 地面和樓面的防護措施.....	180
6. 地溝和地坑的防護措施.....	182
7. 牆、柱、頂棚及鋼筋混凝土承重構件的防護措施.....	185
8. 門、窗和屋面的防護措施.....	187
9. 木結構的防護措施.....	188
第十五章 金屬、混凝土和鋼筋混凝土表面在防腐施工前的處理工作.....	189
一、概述.....	189
二、對塗料設備的結構和表面的要求.....	190
三、表面處理方法與操作.....	191
四、安全技術.....	193
第十六章 橡膠襯里.....	195
一、軟橡膠及硬橡膠.....	195
二、對金屬基體的技术要求.....	196
三、襯里的施工技術與要求.....	198
四、硫化.....	204
五、橡膠襯里層的檢驗和質量標準.....	204
六、橡膠襯里設備的搬運、使用與維護.....	207
七、安全技術.....	207
八、缺陷的修復.....	208
九、主要材料技術定額.....	209

第十七章 块状材料衬里	210
一、概述	210
二、原材料质量及其对衬里层的影响	212
三、对设备本体的要求	215
四、衬砌的施工技术与要求	216
五、衬里层质量检查与要求	222
六、衬里设备的存放、搬运及使用注意事项	222
七、缺陷的修复	223
八、安全技术	223
第十八章 板室式不透性石墨热交换器的检修	225
一、概述	225
二、板室式不透性石墨热交换器渗漏与损坏的原因	225
三、检查方法	226
四、修理步骤与操作方法	227
第十九章 玻璃管道的安装与维修	229
一、玻璃管的规格与使用条件	229
二、平口型玻璃管的连接	230
三、玻璃管安装前的准备工作	236
四、玻璃管道的安装与敷设	238
五、玻璃管道的验收	240
六、玻璃管道的维修与使用的注意事项	241
第二十章 化学陶瓷设备的安装与维修	242
一、化学陶瓷设备的应用	242
二、化学陶瓷设备的安装、使用要点	242
三、化学陶瓷塔的安装和维修	245
四、化学陶瓷鼓风机的安装与维修	247
五、化学陶瓷管道与管件的安装、维修	249

第一章 緒 論^①

金属由于外部介质的化学作用或电化学作用而引起的破坏，称为金属的腐蚀。非金属也发生腐蚀，但原因和机理不同于金属腐蚀。

全世界每年由于腐蚀而损坏的碳钢和铸铁约占年总产量 30%。在化学工业中，腐蚀现象比其他工业更为严重。设备和管道因腐蚀而渗漏、损坏，使腐蚀介质溢出，沾污了地面，污染了大气，影响工人和居民的健康、附近农作物的生长和厂房、构筑物等的使用寿命。腐蚀所引起的物料的渗漏和杂质的掺入，也是影响原材料消耗定额和产品质量的原因之一。在有些工厂里，曾经由于没有充分注意腐蚀和防护，新设备很快遭到严重的破坏，以致被迫停工，进行检修，有的设备甚至提早更新。化学工厂中每年用于检修的大量钢铁，其中绝大部分是用于检修被腐蚀的设备。因此，防止腐蚀就意味着节约金属，意味着金属的充分利用，意味着社会主义建设事业的增长。

人类千百年来在生产斗争中不断为防止金属腐蚀而探索着。差不多在铜和铁发现的同时，就发现铜绿和铁锈的腐蚀现象。人类很早就用冶炼合金以提高金属的化学稳定性。我国早在公元前已能冶炼白铜（铜镍合金、古称“鎏”）。《诗经·小戎》里有“阴鞿鎏辔”的记载，就是用白铜装饰马具。三国时魏人张揖著《广雅·释器》记载：“白铜谓之鎏”，这是最早见到的“白铜”一词的记录。中国的白铜传到西方，在古代的波斯语中甚至称为“中国石”。在第三世纪，我国冶炼出世界上第一种铜铝合金。1953年在江苏宜兴发现的周处将军墓里完好地保存着这种合金器物。第十一世纪，我国掌握了铜铝合金的冶炼技术。山西太原晋祠里的“金人”，是在 1097 年用这种合金铸成的，金光焕发，迄今不锈。用硅酸盐材料，主要为陶器和瓷器，作为耐腐蚀化学反应设备，在我国古代（第二世纪起）的化学实验——炼丹术上已经应用。我国的生漆是一种良好的防腐蚀涂料。早在公元前二千多年，古代劳动人民已发现这个特性，用来保护器皿。据《物原》记载：“舜作漆”；《事物原会》称：“《韩子》：‘舜作食器，黑漆其上’。……则器之本漆自舜始也。”《周礼》记载：“漆车藩蔽”，证明在周朝用漆来保护车辆已形成一种制度。棺槨用生漆防腐，我国古已有之，至今如此。我国历代的宫殿、傢具、兵器、乐器等木制文物，能以保存到现在的，多有赖于生漆的保护。桐油也是我国的特产，古代就已用于防腐蚀。古今中外都一致公认它是优良的涂料。我们祖先的这些防腐蚀实践经验，给我们留下了宝贵的科学文化遗产。但是，由于我国长期处于封建社会，科学技术得不到长足的发展。到十九世纪末叶，我国资本主义开始初步发展。民族化学工业也在本世纪初开始建立。我国的学者和技术界人士对于腐蚀和防护开始进行一些研究和应用工作。对生漆、桐油等都进行了化学成份和应用技术的研究。在最初的硝酸工厂中使用了花岗石制作设备。天盛陶瓷厂制作了陶瓷干燥塔等

① 本章由柏焱执笔。

化工設備。但是，在国民党反动統治期間，科学技术得不到重視，腐蝕和防護這門学科根本沒有可能得到發展。

只有在解放后，在中国共产党的和人民政府的领导下，科学技术获得了新的生命力，腐蝕及防護的科学研究也日益得到了發展。在科学院系統、化学工业部門、高等教育部門及其他工业部門有很多单位进行着腐蝕理論、防護方法的研究試驗和应用工作。腐蝕及防護学科得到了日益蓬勃的發展。

在氯碱工业中，生产建設的日益發展，对防腐蝕提出了日益增多的要求，促进了腐蝕及防護学科的發展。而腐蝕及防護学科的發展，反过来又促进氯碱工业的發展。特別自1958年以来，科学研究机关、高等院校及化工部門举办了一系列的訓練班，培养了一批技术骨干，各氯碱工厂先后建立了防腐蝕車間或工段，生产设备得到了保护，从而提高了設備的利用率，提高了生产量，并在一定程度上对原材料消耗定額的降低和产品质量的提高起到了良好的促进作用。在工厂設計中，采用了一系列的防腐蝕措施，对于建設新工厂起了一定的促进作用。

在氯碱工业中，十几年来取得了不少防腐蝕的經驗。1960年冬化学工业部組織了一个氯碱防腐蝕推广工作組，将已有的經驗在一些氯碱工厂中推广和交流，进一步推动了氯碱防腐蝕的科学研究和应用。最近两三年来，在党的“調整、巩固、充实、提高”方針的指导下，防腐蝕經驗更加巩固和丰富了。在取得丰富經驗的基础上，化学工业部积极倡导并支持編写一本氯碱生产中的腐蝕与防護的书籍。这便是本书編写的由来，而本书的內容則主要是一些氯碱工厂防腐蝕实践中的經驗总结。

氯碱生产中的腐蝕及防護，有其普遍性，也有其特殊性。所謂普遍性，就是它遵循着一般的腐蝕和防護規律。所謂特殊性，就是它与其他化工行业比較，有它自己的特点。

氯碱生产中腐蝕的特点，在于湿氯气的电化学腐蝕作用。氯在水的存在下产生盐酸和次氯酸，它們强烈地与金属和普通建筑材料起作用，从而严重地腐蝕着設備、管道、电力設備、建筑物等。因此，水份的去除成为氯碱工业防腐蝕的第一个特点。

氯碱生产中經常遇到盐酸、盐酸气、湿氯气、次氯酸盐溶液（如水銀电解法中淡盐水）和其他許多强腐蝕性介质。其中許多介质都非一般金属所能抵抗，需要采用特殊合金和耐腐蝕非金属材料。这是氯碱工业防腐蝕的第二个特点。

氯碱生产中腐蝕的特点，还在于电解系統杂散电流促进了电化学腐蝕作用。由于絕緣不良和接地設施的緣故，电解室內的管道、設備的腐蝕比其他場所为严重。努力改善这些設備和管道的絕緣狀況就成为氯碱工业防腐蝕的第三个特点。

氯碱生产中腐蝕的另一个特点，是高温浓碱液及熔融碱的电化学腐蝕作用。在电解液（电解所得含盐稀碱液）蒸发过程中，存在着浓度由120克/升直到700克/升氢氧化鈉的沸騰溶液，对鉄碳合金产生强烈的电化学腐蝕作用，加上析出食盐的机械摩擦，設備的损坏較严重，尤其是列管部分。在熬制固碱（蒸煮）过程中，介质为由60°C的700克/升氢氧化鈉溶液濃縮到440°C以上的熔融碱，它对熬碱鍋（蒸煮鍋）产生碱脆作用。近年来，国内外采用耐碱鑄鉄鍋以及电化学保护或其他防腐蝕技术来防护。这是氯碱工业防腐蝕的第四个特点。

氯碱工厂中使用許多盛装腐蚀介质的大型混凝土容器和碳鋼焊制設備，例如，盐水工程的容器和設備、盐酸貯槽等。这些設備在大面积施工时可能引起一些困难，如施工不易均一等，同时广泛采用复合衬里，所以对施工要求就特別严格。这是氯碱工业防腐的第五个特点。属于这类型的，还有厂房桁架、墙壁、地坪等。

在氯碱生产中，往往从排空管中排出一些腐蚀性介质，虽然經過了吸收处理，但是有时仍不免有少量地放出，从而使大气遭受污染。当操作不严格，或发生不正常现象，或設備渗漏时，大气污染更为严重。氯碱工厂內及其附近的建筑物、設備、管道、电力設備、輸电綫路等，在长期的大气腐蚀下遭到损坏。因此，严格遵守工艺規程，保持設備密閉，对建筑物和設備等采取适当的保护以防止大气腐蚀，就成为氯碱工业防腐的第六个特点。

在某些氯碱工厂中进行着无机氯化物如氯化鋁、氯化鉄等的高温氯化过程，在某些有机化合物氯化过程中也采用高温，如丙烯氯化等。高温氯气的腐蚀作用引起了人們的密切注意。近年来，国内外采用或研究采用特殊合金和石英玻璃等耐腐材料来防护。这方面尚需做較多的研究和应用工作。这一点将形成氯碱工业防腐的第七个特点。

氯碱工业采取各种防护措施，这只是防止腐蚀的一个方面。在另一方面，甚至从組織生产、指揮生产的意义上来說也是很重要的一个方面，即在化工工艺上采取有效措施。

第一、化工生产中的腐蚀問題与化工工艺流程和工厂布置密切相关，所以选择合理的化工工艺流程、合理的布置和适当的設備，对生产中防止腐蚀起着很重要的作用。为了选择得合理，在工艺研究过程中必須充分考虑腐蚀和防护这一因素并进行必要的研究。

第二、应当严格遵守化工工艺規程，以消除不应当发生的腐蚀现象。例如，食盐溶液中硫酸根含量应控制在每升5克以下，否則石墨电极就会迅速被腐蚀。又如，氯气干燥室的防护措施，一般說是比较成熟和定型的。但是，如果噴淋式氯气冷却塔氯气出口温度高于 25°C ，或者各氯气干燥塔中的硫酸浓度低于規定，則氯气中水分去除不尽，就会导致氯气压縮机（納氏泵）的严重腐蚀。再如，熬碱鍋如果在熬制时不加硝酸鈉，不按期轉鍋，不严格控制升温速度及其他操作方面的規定，其使用寿命将显著縮短。又如，氯化氢合成炉出口冷却管的腐蚀，往往是管壁温度控制得不好而引起的。諸如此类的例子，不胜枚举，这些充分証明在生产中严格遵守工艺規程可使設備寿命延长，反之，违反工艺規程，即使采用很好的耐腐材料，也会引起严重腐蚀现象。

第三、应当十分注意防腐設計、施工、安装、維修质量。例如，在衬里工作中，对于人孔、管接头、法兰等交接处，以及衬里的接縫，必須严格施工，以免发生渗漏。又如，大型混凝土設備的施工，必須十分注意配料、施工均匀。有些氯碱工厂的盐水設備“挂霜”，往往是施工不均所致。再如，安装或检修設備和管道时，必須密閉，防止洩漏，这也是重要的防腐措施。經驗还証明，为了提高防腐設計、施工、安装、維修质量，在氯碱工厂中不断壮大防腐队伍（包括研究、設計、施工、維修队伍），并不断提高其技术水平，同时在群众中广泛普及防腐知識，是十分重要的工作。

第四、在使用新的耐腐材料时，特別在使用非金属材料时，必須有一套新的管理制度，包括新的施工規程、新的操作規程和新的設備維護規程。例如，高硅鉄、玻璃、陶瓷、石棉酚醛塑料及其他合成材料等都比較脆，施工和使用要輕拿輕放，要受力均匀，等

等。許多耐腐蝕材料都有一定的允許工作溫度、工作壓力範圍，必須嚴格遵循。不這樣做，就會遭受不應有的損壞，敗壞了耐腐蝕材料的聲譽。

總之，防腐蝕這個概念應該包括兩個方面的涵義：（一）採用適當的耐腐蝕材料和防護措施；（二）嚴格遵守工藝上各項規程制度。兩者是不能分割的。在本書各章中，將進一步具體地闡明這一點。

現在氯鹼工業中的防腐蝕工作方興未艾，隨著社會主義建設事業的不斷發展，將有更廣闊的前途，它對生產的促進作用也將日益顯著。

在近期內，還有不少問題需要解決。石墨電極的氧化腐蝕及其防護方法需要進一步研究。電化學保護尚須在生產中繼續進行應用技術試驗。化學鍍的生產試驗工作亟待獲得成果。延長熬鹼鍋使用壽命的前進經驗需要進一步推廣，耐鹼鑄鐵的研究工作也須同時進行。高溫氯的腐蝕及防護工作尚須加強。大氣腐蝕問題需要從工藝上、塗料及其應用技術上作長期的科學實驗。在腐蝕機理方面，尚需繼續研究探討。在塗料和非金屬材料、設備的生產方面，有必要增加產量，提高質量，降低成本，並不斷試制新產品、新品種。對氯鹼工業必需的合金材料，還應繼續探索。諸如此類的工作迫切要求我們氯鹼防腐蝕從業人員付出辛勤的勞動，也期望有關部門的協助配合。

我們可以展望，在不久的將來，將逐漸形成一個具有我國特色的腐蝕及防護工作體系，這個工作體系將包括理論的研究；耐腐蝕材料的選擇、生產、使用；專業隊伍的建設，包括高等及中等專業人才的培養、研究人員的培養和增加、設計和施工隊伍的充實；各級管理部門對於防腐蝕工作業務建設和組織建設等等。由於各國資源情況的不同，使用習慣的不同，以及其他國情的不同，在選擇合金、有機非金屬材料和無機非金屬材料等方面，勢必有所差異。因此，我國的腐蝕及防護工作體系應當具有自己的特色。在黨的自力更生、奮發圖強方針的指引下，這個目的是一定能達到的。

我們還可以展望，隨著防腐蝕工作的進展，將給我國氯鹼工廠的文明生產創造更良好的條件，設備使用壽命的延長和大氣腐蝕的減輕也給生產連續化和自動化確立了最基本的條件。因此，腐蝕及防護工作將對我國氯鹼工業的技術改造，躍登國際先進技術的行列，起到“螺絲釘”的作用。

第二章 氯碱生产中主要介质的腐蚀机理^①

在氯碱生产中主要的腐蚀介质有：氢氧化钠水溶液和熔融烧碱、干的和湿的氯气、氯化氢气、盐酸溶液、食盐水、有机化合物、氯化烃类等。这些介质在不同浓度和温度下，对各种材料产生不同程度和不同形式的腐蚀。以下简要地阐述几种主要腐蚀介质对材料的腐蚀破坏机理。

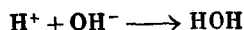
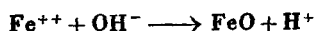
一、氢氧化钠对设备材料的腐蚀

1. 常温稀碱液对铁碳合金的腐蚀

常温的稀碱水溶液可以使铁碳合金表面生成钝化膜，膜为不溶性的，且很紧密，保护底层金属不继续受腐蚀。

膜的形成机理，根据伊文思(U.R.Evans)的意见^[1]，铁上原有的氧化膜有许多破口，当铁在氢氧化钠溶液中，原有的氧化膜构成阴极，而破口构成阳极，如图2—1所示，铁由①处进入②处，由于铁与邻近的氧结合，从OH⁻中放出H⁺，H⁺与邻近的OH⁻结合为水。

即



上述反应之所以能够形成是因为②处为能量的最低点，①处之能量较②处为高，故铁离子停留在②处而不进入溶液中②处。因此，当常温稀碱液对铁碳合金发生腐蚀作用时，只需少量的氧，破口即可为新生成的氧化膜所覆盖，形成钝化。铁碳合金在常温稀碱液中形成钝化，还有其他的解释，这里不一一详述。

当氢氧化钠的浓度高于30%时，薄膜的保护性能随浓度升高而降低，如果温度也升高，超过80℃时，普通的铁碳合金，即遭受较严重的腐蚀。

2. 金属在热浓烧碱溶液中的脆化和破裂

(1) 碱脆现象 一些重要的工业金属在热浓烧碱液和熔融烧碱中会变脆，如果同时有应力作用（残余或外加应力），则会加速材料的破裂，这种现象称为“碱脆”。在稀碱性的锅炉水中也产生碱脆，这时产生碱脆的局部区域（如铆接部分的

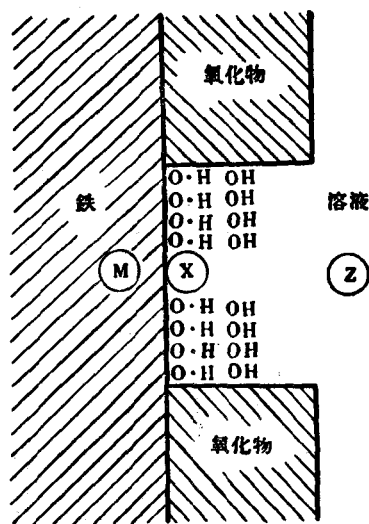
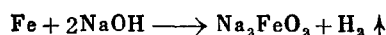


图 2—1 铁在稀碱液中钝化过程

① 本章由左景伊、杨永炎执笔。

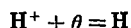
縫隙) 碱的浓度也达到很高。

关于碱脆的机理目前存在分歧的說法^[2]，一部分意見認為，热浓碱和金属(例如鉄)作用，按下式产生氢^[3]：

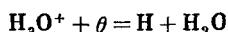


氢分子的放出需要通过下列两个主要步骤：

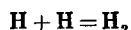
① 氢离子放电



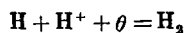
或写为



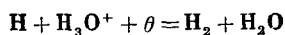
② 氢原子复合生成氢分子



或



后者可写为



这两反应之一如受到阻碍，整个反应就会变慢，这即是我們所熟知的氢超电势的来源。高的氢超电势使腐蚀电池的电动势值减小，因而腐蚀电流减小，金属表面上的均匀腐蚀随之减小。但是如果受到阻滞的反应是步骤②，那么却会产生另一种破坏，在金属表面上积聚了一定浓度的氢原子，氢原子将扩散到金属内部，在内部的罅隙、微裂缝、非金属夹杂物等处积聚，并结合成分子状态，对金属产生很高的压力，使其变脆，如果同时有内应力(残余应力)或外应力的作用，这些力量的加和可使金属破裂。这种意見認為碱脆即是上述氢脆的一种现象^[2]。

这种意見的論証是，由于碱脆是在阴极极化时产生的，同时通过試驗証明已破裂的試样含氢量比未破裂的試样含氢量要高得多，因之証明氢在碱脆性破裂历程中起决定性作用^[4]。同时，他們認為晶間的原子固有能量比晶体高得多。所以，氢在晶間扩散所需的活化能比在晶体要小，由于氢的扩散速度較高，間隙固溶体的形成加快了，并在晶間增加了附加内应力。因此得出結論，認為碱脆性破裂是由于鉄和浓碱液(不能使鋼表面产生保护膜，因而不能阻止氢向内部扩散)相互作用产生的氢沿晶間扩散入内部，在受力状态下的破裂。

(2) **应力腐蚀破裂** 另一种意見認為，碱脆是应力腐蚀破裂的现象，和氢脆不同，或至少不完全是氢脆作用。持这种論点的人們認為^[5]，碱对鉄的各組織成分的作用有所不同，它可使晶面鈍化，同时却腐蚀晶間物质。鈍化的晶面有較高的电位，晶界較活泼，电位較低，由于两者电位差，使晶界遭受电化学腐蚀。晶界較活泼的原因，无疑地与应力有密切关系。晶界处应力集中使新生成的鈍化膜不断被拉破，新的阳极区不断暴露，应力方向是与預先构成的阳极路綫垂直的，因此腐蚀沿着阳极路綫或应力集中綫发展成为裂缝^[6]。还有其它的一些意見，如認為碱仅能溶解晶界杂质，从而削弱和松散金属組織，在应力的同时作用下破裂^[7]。另有人認為在浓碱中会发生氢，氢进入金属内部，被晶界物质吸附，使界面能量显著降低，在腐蚀过程中由于应力的集中作用使吸附部位产生裂纹^[5]，这种现象可称为应力吸附破裂^[8]，它和一般所謂的氢脆理論不同。

总之，应力腐蚀破裂是指腐蚀与应力同时存在，相互影响的破坏，而氢脆則仅指由于

氢的作用使金属变脆，氢可能是由腐蚀作用所产生，但腐蚀不一定和应力同时发生，氢也可能不由于腐蚀作用，而由于阴极保护或其他热处理过程等产生〔8〕。

应力腐蚀破裂只有当金属中存在拉应力时才有此现象，压缩应力不仅没有危险，有时还可防止破裂。因此，如果能设法改变应力的方向，将拉应力改变成压缩应力，则能减少金属的腐蚀破裂倾向。

一个很有意义的现象是：一定的金属只有在一定的介质中才产生应力腐蚀破裂，对于苛性碱而言，则差不多常用的并且通常认为是耐碱的金属都具有这种产生应力腐蚀的特性。如铁碳合金、铬钢、18~8 铬镍钢、铬镍钼钢、镍、镍铜合金、镍铬铁合金等均可在一定条件的苛性碱中产生应力腐蚀破裂，所以在制碱工业中如何防止应力腐蚀破裂是一个十分重要的问题，必须引起严重的注意。

(3) 消除应力的途径 碱脆的机理虽然还没有完全肯定，但是不论是氢脆，或是应力腐蚀破裂，如果能消除设备所受应力，都将大大有助于减少碱脆现象。

金属中的残余应力是产生应力腐蚀破裂的主要原因，残余应力主要来自制造过程中不正确的热处理，或焊接、冷加工等。例如在焊接过程中由于加热不均匀产生了热应力，在急热急冷的过程中由于内部结构变化引起体积的相应变化，同样也产生内应力，冷加工过程中的塑性变形，由于可能伴随相变，也会引起内应力的生成。

氯碱生产中的各类设备如容器、热交换器等，大多需要进行焊接、弯板、弯管、扩管等加工工艺。金属由于上述加工处理的结果，产生了很大的残余拉应力，在很多情况下，应力可以达到金属的屈服点。在拉应力状态下的金属当与碱溶液接触时，容易遭受应力腐蚀破裂。实际情况也是如此，受碱腐蚀的设备，大都在焊接区域，管子的弯曲部位和扩口部位发生破裂现象。例如，烧碱生产中的蒸发器碳钢制的加热管的扩口管段上容易产生破裂现象。18~8 不锈钢的扩口管子在烧碱蒸浓过程中也有破裂现象。

消除应力的途径可以采取如下一些方法：适当的热处理；合理的设备结构；合理的制造工艺等。

对焊接和冷加工等加工过程产生的剩余应力，最好进行热处理消除。消除应力退火的温度如下：碳素钢和低合金钢 600~650°C；铬镍不锈钢 840~870°C；镍和镍合金 600~700°C〔9〕〔10〕。

容易遭受应力腐蚀破裂的设备，必须保证制造质量。以焊接工艺为例，焊接中的缺陷如未焊透、裂缝等等都能造成很大的应力集中。很多研究工作者证明，在碱脆性破裂时切口和表面缺陷起着特殊的作用。有人做过试验〔4〕，在应力不低于 36 公斤/毫米²时，实心试样受碱性介质的作用而破裂，可是带切口的试样在应力仅为 14.6 公斤/毫米²时就破裂了。带切口的试样的耐碱脆性持久强度显著降低。可见，应该尽量防止焊接和进行其他加工工艺时可能产生的缺陷。压缩应力既然不会导致应力腐蚀破裂，因此，改变应力的方向也是可以考虑的措施，国外有人采用焊缝锻造以改变应力的方向。根据国外资料介绍〔10〕，用软钢焊制的碱贮槽，使用四个月 after 破裂，补焊后将具有很高剩余拉应力的区域用锤进行锻打，使用了两年以后，仅在不能锻打的区域发现了三条细小的裂缝，可见焊接后在可能条件下如果进行锻打，有可能减低金属的腐蚀破裂倾向。

遭受碱腐蚀的设备应该具有足够的强度，特别是经常振动的设备如蒸发器的胴体和花板等均必须有足够的厚度，以保证其稳定性以及与其他部件连接的紧密程度。特别是焊接的设备，应该尽可能减少聚集的焊缝，尽可能地避免交叉焊缝以减少剩余应力。闭合的焊缝也应尽可能减少。所有焊接结构在施焊时应保证被焊接的金属结构有伸缩的自由。焊接结构应该采用对接焊，尽可能避免搭接焊，以免增加附加的弯曲应力。由于压缩应力不会导致腐蚀破裂，所以，最好采用能够产生压缩应力的结构。

3. 熔融烧碱对铸铁锅的腐蚀

烧碱的熬碱锅要在高温强碱和应力作用下工作，使用寿命一般不长。锅使用到相当次数后，多半产生局部腐蚀，最后形成腐蚀破裂而报废。根据某厂的试验结果，从横断面腐蚀严重处切取金相试片观察，腐蚀多由封闭交叉的石墨处开始并沿石墨周围和晶界处向前发展。一般的局部腐蚀都系从金属组织较疏松处，由晶界或石墨和夹杂物周围开始，腐蚀破裂也是由这些地方开始生成小裂纹，并沿石墨夹杂物扩展一直到深处。这种腐蚀的原因主要为锅被直接火加热，遭受不均匀的周期性的加热和冷却，致使锅产生很大的应力，这种应力与碱溶液共同作用产生苛性脆化，而形成腐蚀破裂。它的机理和上节所述相同。同时，锅与火焰接触的部分形成膜状沸腾（过热）区域（Зон пленочного кипения, т.е. перегрева），使得金属交替地处在过热的蒸汽中和熔碱溶液中，亦即有足够量的氧导致氧的去极化作用。李特文采夫（Ю.А. Литвинцев）的试验指出了上述结果^[11]。同时上述作者还试验了在熔碱中吹入氮气、空气和氧气，其结果是吹入氧气以代替空气时，铸铁在熔碱中的腐蚀速度大约增加到5倍，李特文采夫以此证明了关于氧去极化的腐蚀机理的观点。

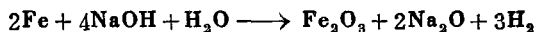
对于碱锅而言，铸件以珠光体为基体的灰铸铁及球墨铸铁，当其颗粒组织细致，并具有细片状均匀分布的不连续的石墨时，耐蚀性能优良^[12]。同上资料介绍碱锅的耐蚀性能与化学成份特别是与含硅量有关，随着含硅量的增加，碱锅耐蚀性降低。因此，在具有片状石墨体的铸铁中含硅量不得高于1.7%。同时指出：含铬镍的合金铸铁（C 3.2~3.7；Si 1.3~2.0；Mn 0.4~0.8；P<0.3；S<0.15；Ni 0.6~1.2；Cr 0.4~0.8）在苛性碱中的耐蚀性与颗粒细致紧密不含铬镍的珠光体铸铁相比并无优越性。因此，该资料作者认为在上述铸铁中加入金属镍是不必要的。

根据国内的生产经验，用普通灰铸铁铸造的碱锅应该保持颗粒细致紧密，珠光体为基体，具有细而分布均匀的且不连续的石墨体较为适宜。同时，应特别注意严格控制铸造质量，尽量避免夹渣、砂眼、缩孔等铸造缺陷，以延长使用寿命。在高强度合金铸铁中球状石墨可以阻止裂纹的扩展，故推荐高强度球墨铸铁^[11]。但要是采用球墨铸铁铸造碱锅时，铸造工艺复杂很多，并且还要对碱锅进行热处理，因此需要视具体条件而定。

碱锅的损坏既然多系应力腐蚀破裂，因此，对一切消除应力的措施，腐蚀均可以减轻，如使用中定期转动锅的方向；洗锅时避免骤冷骤热；控制升温速度等等，都可以使得锅的腐蚀在一定程度上得以减轻。

很多资料介绍加入氧化剂可以缓和碱锅的腐蚀^[13]，我们工厂的实践证明也是如此。但是加入氧化剂缓和碱锅腐蚀的机理存在不同的解释。

有人認為^[14]，当鑄鉄鍋中加入浓碱液而又有氧化剂（如硝酸鈉）存在时，氧化剂硝酸鈉可以氧化在高温下浓碱液与鑄鉄鍋作用时所产生的氢：



假如氢不被氧化則它可将 Fe_2O_3 保护膜还原为 Fe_3O_4 ， Fe_3O_4 膜不坚牢，易从鍋壁上掉落，不能起到保护作用。氢被加入的氧化剂氧化，則保护性氧化膜可以存在。

有人曾做过試驗，发现在一定条件下可以存在氧化膜^[15]。上述試驗指出：在碱液开始騰沸时（一般为 120°C ），在鉄的表面上并不能形成薄膜，如果原来已有氧化膜时，此时也会溶解，氧化膜的生成大約是在碱液升温到 145°C 时开始及至 160°C 时近于完成，刚生成的膜比較疏松，随着温度的上升，膜的組成变得細密，一直到熔碱的温度达 700°C 以上时，薄膜的保护作用才消失，同上資料介紹加有氧化剂的碱液蒸煮以后，試驗鉄块的表面上或碱鍋的内壁上有一层显明的棕色薄膜，由此得出結論这是由于加入氧化剂生成的氧化膜。

另外有人認為氧化剂使金属表面上形成一层吸附膜，可以假想这种薄膜为一面由带正电的金属原子，另一面由带負电的 NO_2^- 质点所构成的双电层^[5]。氧化剂可使金属的电位向正值方面移动，可以形成不活泼的不渗氢的薄膜，可以防止氢的吸附，形成了防止氢作用的防护膜。

还有一种看法，認為在熔碱和热浓碱液中，硝酸盐的存在使阴极反应由氢的生成变为硝酸根的还原，減少了氢原子的产生和扩散入金属内部，因而減少了内部应力，应力腐蝕破裂就得到阻止^[16]。

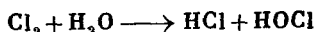
虽然对机理有不同的解释，但是在碱液中加入氧化剂可以緩和金属腐蝕破裂的傾向是肯定的。国内不少工厂的試驗和实际使用經驗証明，加氧化剂（硝酸鈉）确实可以降低碱鍋的腐蝕，熬制完毕后鍋底“碱脚”量显著减少，“碱脚”内鉄含量的百分数和絕對值都显著降低。因此可以認為在碱鍋工作条件下，氧化剂可以使碱鍋得到保护。

必須注意，氧化剂的加入量必須适量，这是因为氧化剂是很好的阴极去极剂，如果加入量不够或是加入量过多，都会增加碱鍋的腐蝕。

二、氯、氯化氢和盐酸以及食盐溶液 对設備材料的腐蝕

常温干燥的氯气和氯化氢气对大多数金属的腐蝕都很小，可以采用一般的鉄碳合金作为处理設備的結構材料。

湿氯气則对金属的腐蝕性极大，这是由于



反应生成物既有强酸（盐酸），又有强氧化剂（次氯酸），所以一般金属如鉄碳合金、鋁、銅、不銹鋼等均迅速被湿氯气所腐蝕。

一般金属如鉄在盐酸中可自由放出氢。

根据电化学原理阳极反应为金属的溶解，也就是金属在水溶液中的离子化：

