



石 墨

中国腐蚀与防护学会 主编
李士贤 姚建 林定浩 编著

化学工业出版社

TQ050.2
4042

935557

1.

TQ050.2

4042

腐蚀与防护全书

石 墨

中国腐蚀与防护学会 主编
李士贤 姚建 林定浩 编著

化学工业出版社

(京)新登号字039号

内 容 提 要

本书较系统地介绍了石墨及其制品的性能、结构、设计与应用；提供了较多的石墨设备工艺设计有关参数；介绍了一些较新的材料与设备结构型式；列举了国内外的一些应用实例；提出了石墨设备制造、安装、使用、维修中的注意事项。

本书可供从事石墨设备设计、制造、安装、使用、维修人员，设计、研究单位从事腐蚀与防护工作的同志以及有关院校师生参考。

腐蚀与防护全书

石 墨

中国腐蚀与防护学会 主编

李士贤 姚建 林定浩 编著

责任编辑：李志清

封面设计：郑小红

化学工业出版社出版发行

(北京和平里七区十六号楼)

化学工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所经销

*

开本850×1168^{1/32}印张11^{5/8}插页1 字数318千字

1991年11月第1版 1991年11月北京第1次印刷

印 数 1~3,000

ISBN 7-5025-0959-3/TQ·557

定 价10.25元

《腐蚀与防护全书》编委会成员

主任委员：肖纪美

副主任委员：石声泰 曹楚南 朱日彰 杨永炎 郭长生

顾问：张文奇 李 苏 沈增祚

委员：（按姓氏笔划序）

火时中 王广扬 王正樵 王光雍 许维钧

刘国瑞 刘翔声 朱祖芳 杜元龙 杜发一

宋诗哲 劳添长 李兴濂 李志清 李铁藩

吴宝琳 吴荫顺 杨文治 杨 武 杨熙珍

杨 璞 张其耀 张承濂 顾国成 徐乃欣

徐兰洲 徐克薰 袁玉珍 傅积和 曾宪焯

褚武扬 虞兆年 黎樵燊 戴新民

编辑组：吴荫顺 王光雍 褚武扬 袁玉珍 李志清

刘 威

序

腐蚀与防护科学是本世纪30年代发展起来的一门综合性技术科学，目前已成为一门独立的学科，并正不断发展。

腐蚀是材料在各种环境作用下发生的破坏和变质，遍及国民经济各部门，给国民经济带来巨大损失。根据工业发达国家的调查，每年因腐蚀造成的经济损失约占国民生产总值的2—4%，我国每年因腐蚀造成的经济损失至少达二百亿元，搞好腐蚀与防护工作，已不是单纯的技术问题，而是关系到保护资源、节约能源、节省材料、保护环境、保证正常生产和人身安全、发展新技术等一系列重大的社会和经济问题。全面普及腐蚀科学知识，推广近代的防护技术，以减少腐蚀造成的经济损失，延长材料和设备的使用寿命，促进城乡经济的发展和企业经济效益的提高，是当前急待解决的问题。

为此，中国腐蚀与防护学会和化学工业出版社决定共同组织编写《腐蚀与防护全书》。《全书》分总论、腐蚀理论、环境腐蚀与防护、耐蚀材料、防蚀技术、腐蚀试验与监控等六篇数十个分册，并将陆续出版。

《全书》属于专业百科性质的大型综合性工具书，全面系统地阐述腐蚀学科的理论和应用，总结国内外的腐蚀与防护经验，反映近代的防护技术；内容广泛，兼顾知识性、教育性和实用性。主要供腐蚀与防护专业以及与该专业有关的工程技术人员阅读使用，也可供企业管理干部与大专院校有关专业师生参考。

《全书》的编写工作曾得到腐蚀与防护领域许多专家、工程技术人员及所在单位领导的热情协助和支持，对此，表示衷心地感谢。

由于我们水平有限，缺点和错误在所难免，望读者批评指正。

《腐蚀与防护全书》编委会

1988.3

前　　言

石墨作为工业材料应用已有150年的历史，由于其性能优异，用途亦越来越广泛。这不仅在一般工业中用于制作导电、导热材料，而且在化工、冶金、航空、航天等部门用于制作耐腐蚀设备，隔热材料等。

我国石墨资源丰富，开发与应用石墨制作各种制品亦有较长历史。自本世纪中叶以来，开发、研制了许多种类的耐腐蚀制品，在许多应用领域中取得了卓有成效的防腐成就，技术水平亦在不断提高。

编者根据自己的工作实践并收集了国内外有关资料编写成此书，将有关石墨材料，石墨设备的性能、结构、设计与应用资料介绍给读者。在编写工作中，我们注意了理论与实践相结合，列举了一些实例及有关设计参数，以供从事设计，制造、安装、使用、维修等各方面工作的同志参考，在设备分类方法上亦提出了自己的见解，供读者探讨。

本书第1章，第2章大部分，第4章中的1·1·3，1·1·4由李士贤编写；绪论，第3章，第4章大部分，第5章由姚建编写；第2章中的1·4，1·5，4，6，第4章中的9，11，12由林定浩编写；全书由李士贤统稿。

由于编者水平所限，不当之处，在所难免，敬请读者批评指正。

编　　者

1990.11

目 录

结论	1
第1章 石墨的种类与性能	7
1· 石墨的种类	7
1·1 天然石墨	7
1·2 人造石墨	9
1·2·1 石墨化制品	9
1·2·2 炭素制品	9
1·2·3 商品糊	9
2· 石墨材料的性能	10
2·1 物理性能	10
2·1·1 比重, 密度, 孔率, 线膨胀系数	10
2·1·2 热性能与电性能	10
2·2 机械性能	12
2·2·1 抗拉、抗压、抗弯强度	12
2·2·2 弹性模量, 泊桑比	13
2·2·3 其它机械性能	14
2·3 化学性能	15
2·3·1 主要化学成分	15
2·3·2 化学稳定性	16
主要参考文献	18
第2章 不透性石墨材料	19
1· 浸渍石墨	20
1·1 热固性树脂浸渍石墨	20
1·1·1 酚醛树脂浸渍石墨	20
1·1·2 改性酚醛树脂浸渍石墨	23
1·1·3 呋喃树脂浸渍石墨	28
1·1·4 其它热固性树脂浸渍石墨	33
1·2 热塑性树脂浸渍石墨	35

1·2·1 聚四氟乙烯分散液浸渍石墨	35
1·2·2 其它热塑性树脂浸渍石墨	39
1·3 无机材料——水玻璃浸渍石墨	40
1·3·1 浸渍工艺	41
1·3·2 性能	42
1·4 改性沥青浸渍及高温碳化	42
1·5 浸渍石墨化管	43
1·5·1 浸渍石墨化管的制造	44
1·5·2 浸渍石墨化管的性能	46
2· 压型不透性石墨	46
2·1 热固性树脂压型石墨	47
2·1·1 热固性树脂石墨压型管	47
2·1·2 其它压型石墨制品	54
2·2 热塑性树脂压型石墨	60
2·2·1 石墨聚氯乙烯管	60
2·2·2 石墨聚丙烯管	63
3· 浇注石墨	66
3·1 浇注石墨的制造工艺	67
3·2 浇注石墨的性能	70
4· 增强石墨复合材料	70
5· 胶粘剂	72
5·1 石墨酚醛胶粘剂	73
5·1·1 原材料及配比	73
5·1·2 性能	74
5·2 石墨改性酚醛胶粘剂	76
5·2·1 原材料及配比	76
5·2·2 性能	76
5·3 石墨呋喃胶粘剂	78
5·3·1 原材料及配比	80
5·3·2 性能	81
5·4 石墨水玻璃胶粘剂	81
5·4·1 原材料及配比	82
5·4·2 石墨水玻璃胶粘剂的配制	88

5·4·3 石墨水玻璃胶粘剂的固化过程	91
5·4·4 性能	91
6· 柔性石墨	91
6·1 制造与特点	91
6·2 性能	92
6·3 应用	92
主要参考文献	96
第3章 石墨设备特点与设计	98
1· 石墨设备的特点	98
2· 节点结构	100
3· 设计计算	100
3·1 设计特点	100
3·2 主要强度计算公式	104
3·3 传热计算	106
3·3·1 基本传热计算公式	106
3·3·2 传热数据	110
主要参考文献	118
第4章 耐腐蚀石墨设备与制品	120
1· 石墨换热器	121
1·1 管壳式石墨换热器	121
1·1·1 填函管壳式石墨换热器	123
1·1·2 单管填料密封管壳式石墨换热器	143
1·1·3 石墨聚氯乙烯管换热器	147
1·1·4 石墨聚丙烯管换热器	150
1·2 块式石墨换热器	152
1·2·1 圆块式石墨换热器	153
1·2·2 矩形块式石墨换热器	166
1·3 板式及板槽式石墨换热器	177
1·3·1 板式石墨换热器	177
1·3·2 板槽式石墨换热器	177
1·4 其它结构型式石墨换热器	181
1·4·1 喷淋式石墨冷却器	181
1·4·2 套管式石墨换热器	183

1·4·3 插入式石墨换热器.....	183	11
1·5 石墨蒸发器	188	
1·5·1 中央循环蒸发器	188	
1·5·2 外循环蒸发器	189	
1·5·3 管外沸腾式蒸发器（列文蒸发器）	190	
1·5·4 强制循环蒸发器	192	
1·5·5 膜式蒸发器	193	
1·5·6 液中燃烧及直接燃气蒸发器	198	
1·5·7 多效蒸发	198	
2· 石墨降膜吸收器	201	
2·1 管壳式石墨降膜吸收器	203	
2·1·1 结构	203	
2·1·2 设计及应用	206	
2·1·3 系列	209	
2·2 圆块式石墨降膜吸收器	213	
2·2·1 结构	213	
2·2·2 设计及应用	216	
3· 合成（燃烧）炉及三合一盐酸合成炉	217	
3·1 合成（燃烧）炉	217	
3·1·1 石墨氯化氢合成炉	217	
3·1·2 石墨五氧化二磷燃烧炉	233	
3·2 燃烧-冷却-吸收三合一合成装置	234	
3·2·1 圆块式石墨三合一盐酸合成炉	235	
3·2·2 叠合列管式三合一盐酸合成炉	244	
3·2·3 同心式石墨三合一盐酸合成炉	245	
3·2·4 石墨磷酸燃烧水合塔	248	
4· 稀释冷却器	249	
4·1 管壳式石墨硫酸稀释冷却器	249	
4·2 圆块式石墨硫酸稀释冷却器	250	
4·3 组合式石墨硫酸稀释冷却器	253	
4·4 设计与应用	254	
5· 石墨塔设备	254	
5·1 石墨填料塔	255	

5·1·1	结构	255
5·1·2	系列尺寸参考资料	260
5·2	泡罩塔	261
5·2·1	结构	261
5·2·2	泡罩塔系列资料	262
5·3	筛板塔	264
6·	石墨泵	265
6·1	石墨离心泵	265
6·2	石墨喷射泵	268
7·	石墨机类设备	270
7·1	转鼓式真空过滤机	270
7·2	刮板式石墨薄膜干燥机	271
7·3	石墨搅拌机	271
8·	透性石墨设备	273
8·1	多孔炭（石墨）过滤器	274
8·2	炭（石墨）质支撑体动力形成膜装置	277
8·2·1	炭（石墨）质多孔支撑体及其动力形成膜设备	277
8·2·2	应用	278
9·	石墨衬里	278
9·1	概述	278
9·2	石墨衬里材料	280
9·2·1	石墨砖、板的种类	280
9·2·2	性能和规格	282
9·3	衬里结构	283
9·3·1	衬里结构的节点型式	283
9·3·2	胶合剂、预应力衬里技术和砖、板衬里工艺	291
10·	石墨管道、管件	295
10·1	技术特性	295
10·2	系列	295
10·3	管道管件的连接	299
11·	密封元件	302
11·1	机械密封元件	302
11·2	填料密封元件	306

12· 阴极保护系统的石墨阳极	307
12·1 石墨阳极的种类及结构型式	307
12·2 石墨阳极的工作原理	309
12·3 石墨阳极的性能	310
12·3·1 石墨材料的一般性质	310
12·3·2 作为石墨阳极的性能	310
12·4 应用	311
13· 石墨设备的制造、检验、安装、使用和维修	311
13·1 制造	311
13·2 检验	313
13·3 安装	316
13·4 使用	318
13·5 维修	320
主要参考文献	323
第5章 石墨设备的应用	326
1· 应用领域举例	326
1·1 盐酸工业	326
1·2 硫酸工业	330
1·3 磷酸、磷肥工业	336
1·4 石油化工	339
1·5 三废治理	346
2· 使用实例	346
2·1 在氯系统中的应用	346
2·2 我国石墨设备的使用实例	346
主要参考文献	360

绪 论

碳，是人们最早利用的大自然中元素之一。人们也早已发现，碳的同素异构体之一——石墨，具有优异的导热、导电、耐腐蚀及其它许多特性。但自然界所赋予的碳及石墨材料，由于缺乏必要的强度等性能，无法直接应用作化工设备的结构材料，最多只能用于制造冶炼金属的坩埚。

自1876年法国人Carre和Brush制成了炭质炼钢电极，1895年美国人E. G. Acheson制成了人造石墨电极⁽¹⁾，不仅使炭与石墨的导电、耐高温性能在电炉中得到了充分发挥，而且使炭和石墨成为结构材料提供了可能。然而这种人造炭及石墨电极含有25%以上的气孔，在当时仍然不能直接用作化工设备的结构材料，需要采取措施消除这种孔隙以使其具有不渗透性。1907年美国化学家L. H. Baekeland合成了酚醛树脂⁽²⁾，为人造炭或石墨在化学工业中的应用提供了又一良机。然而，直至1934年⁽²⁾，用酚醛树脂浸渍人造石墨材料使之成为不透性石墨获得成功，人造石墨才终于能被作为结构材料用于制造石墨设备，最主要用作制造石墨换热器。

耐腐蚀的非金属材料有很多，从大自然直接取材的花岗岩、辉绿岩、石英岩、到人造的陶瓷、玻璃和各种塑料。这些材料中的很大一部分，已在浸渍石墨之前就在工业上得到应用，卓有成效地解决着当时已在迅猛发展的化学工业的一部分腐蚀问题。但是它们的导热系数却只有零点几到一点几W/(m·K)，难于适应那些需要迅速移去热量的化工过程的要求。而人造石墨材料的导热系数却可达110—130W/(m·K)，是碳钢的3倍、不锈钢的6倍，是其它非金属材料的几百倍。它是唯一的一种既耐腐蚀，又有高的热导率的非金属材料。在包括金属在内的所有结构材料中，它也仅次于银、铜、钼而居第四位（金、钨、镁、铍等虽也高于石墨，但在化工生产

中不能作为结构材料而广泛应用)⁽³⁾。因此它被作为耐蚀、导热的结构材料是很自然的。

石墨设备是在世界工业要求大量使用盐酸而又难于解决既耐盐酸腐蚀，又有高导热系数的材料的情况下问世的。1934年德国用浸渍石墨制造了板槽式石墨换热器，紧接着1936年美国制成了第一台管壳式（国内习称列管式）石墨降膜吸收器，并都应用于盐酸吸收，由此完全改变了世界盐酸生产的落后与被动局面，这在当时被誉为盐酸生产上的一次技术革命⁽²⁾，并很快在氯制品工业中迅速得到应用。随后，由于其优异的耐腐蚀与导热性能，很快跨出了氯家族的门槛，跻身于诸如硫酸、磷肥、磷酸、石油化工、医药、冶金、轻工、食品、纺织、建材、电子、国防、科研、三废治理等众多领域之中。

与此同时，耗能较少因而价格较低的不透性炭质材料也在化工设备中发挥了作用。不透性炭质材料的导热系数较低，一般仅1—3 W/(m·K)，因而一般不用它作传热材料，而是作为防腐蚀材料，例如衬里或塔零件。

从人造炭电极和石墨电极问世，到第一台石墨设备的应用，人们花了几十年时间，才解决了石墨材料的不渗透性问题。随着科学技术的发展，到了20世纪70年代，人们又根据人造炭（或石墨）材料的多孔特点，制成了多孔（微孔）炭（或石墨）过滤器、以及炭（石墨）质支撑体动力形成膜零件与装置，用以对腐蚀性物料实行过滤与分离，甚至是分子、原子、离子、细菌直至病毒进行分离⁽⁴⁾。

于是，石墨设备在相当广泛的工业直至民用领域里，在防腐与热交换条件下，以及气相或液相的分离中，有效地代替了有色金属，贵金属和黑色金属，在世界工业发展中作出了积极的贡献。并在这个过程中使自己发展成了具有各种不同结构型式、多种品种、不同规格、能适应众多工艺条件的独立的行业——石墨设备行业。如今，这一行业已为如下一些工艺过程提供了各种不同种类的防腐蚀石墨设备与制品。

腐蚀性物料多种工艺过程中的换热设备；
 传质传热过程中的石墨降膜吸收器、石墨硫酸稀释冷却器，
 绝热传质设备中的各类石墨塔；
 有机、无机物燃烧、合成中的各类石墨燃烧合成炉；
 腐蚀性物料混合、反应、浓缩过程中的石墨设备；
 流体输送中的石墨泵、石墨管道及附件；
 流体物料（气或液）中细微粒子（从微粒到细菌、病毒）分离、过滤过程中的多孔炭（石墨）过滤器、及炭（石墨）质支撑体动力形成膜设备；
 高温、强腐蚀工艺设备中的石墨密封元件及材料；
 阴极保护系统中的石墨保护阳极；
 多种工艺过程中的石墨衬里设备。

这其中，从石墨设备开始问世到如今，各类石墨换热器的使用频数与使用量，始终在本行业中占首位。它已自成一个具有多种型式、品种、规格的庞杂系统。已付诸应用的单台换热面积，管壳式已达 1076m^2 ，圆块式已达 1500m^2 ；而系列设计已分别达到 1500m^2 （管壳式）和 1950m^2 （圆块式）^[15]。设计压力已达 1.57MPa (16kgt/cm^2)。使用温度一般为 170°C （酚醛树脂浸渍）、 220°C （聚四氟乙烯浸渍），少数已达 320°C 、 500°C ，个别在惰性气氛中已用到 800°C 甚至 1200°C 。

在设备体积规模上，上述换热器中石墨本体直径已达 1800mm ；石墨衬里设备在我国已做到 $\phi 8400 \times 4000(\text{mm})$ 甚至 $\phi 13500 \times 4400(\text{mm})$ （磷酸萃取槽）^[16]。

适用介质的温度，除了不透或微透性石墨合成炉已可在 2500°C 的HCl火焰温度下长期使用（单台设备到1977年已有21年以上寿命的应用实例^[17]。当然，此时石墨炉筒壁温并不高）外，多孔炭（或石墨）过滤器中炭（或石墨）材料，在惰性气氛中已可承受实用过滤器中的工业材料可能承受的最高温度^[15]。因为人造炭及石墨是现今具有最好的高温（ 2200°C 以上）强度的材料。

石墨设备中应用最广的材料，是不透性石墨，其中又以浸渍石

墨为主，即采用有机或无机的材料(通常是液态的)，用浸渍工艺渗入炭或石墨材料的孔隙中以使之具有不透性。其次还有压制(及浇注)不透性石墨，(其中通常伴有有机高分子材料)。因此，不透性石墨设备的性能又取决于所用浸渍材料(或粘结剂材料，下同)的性能。目前浸渍石墨已能解决99%的腐蚀问题(包括酸性及碱性环境)，而余下的1%，则是石墨本身不能承受的腐蚀问题^[18]，主要是强氧化性介质(如HNO₃、浓H₂SO₄、浓的H₂CrO₄等、双氧水、氧化性盐类等)的腐蚀。这其中，95%是由酚醛树脂浸渍石墨解决的^[18]，其余则由聚四氟乙烯、呋喃树脂、二乙烯苯、水玻璃等及零星应用的环氧、有机硅等材料来解决。

随着科学技术的发展，使得石墨化后不需经树脂浸渍即可在一定压力下不渗透的不透性石墨以及不含树脂，全柔性石墨(石墨纸)制造的石墨纸换热器亦已问世；并发明了炭纤维增强石墨、陶瓷覆盖层石墨、金属涂层石墨等高性能的复合材料用以制造石墨设备，使石墨设备的性能得到进一步提高。例如SIGRI公司的炭纤维增强的浸渍石墨管，在误操作造成管子纵向开裂(裂口可张开到1mm后仍能复原)后，在管子内外压差0.3MPa(试验时曾高达0.5MPa)时仍不会渗漏液体。

在世界向盐酸工业提出紧迫要求之时，石墨设备应运而生，并得到迅猛发展。在当前的三废治理中，如在含硫冶炼烟气的治理、含氯废物、废液、废气的处理(包括焚烧、净化)以及其它有毒有害物质的处理等等场合，石墨设备的防腐蚀与导热性能再次得到充分的发挥。

然而石墨设备也具有它本身的缺点。例如石墨材料的强度，尤其是抗弯、抗拉强度较低，导致许用压力较低(一般不大于0.7MPa，个别可达2.5MPa)及结构尺寸要加大；由于绝大多数石墨设备是采用浸渍石墨(或挤压石墨)制造的，有的还需用粘结剂，因此石墨设备的性能(主要是使用温度与介质成分)通常又受到所用浸渍剂与粘合剂的限制；再有，石墨材料系脆性材料，因而在制造、搬运、使用、维修中都要予以格外的注意等。这些都限制了它的应用。

范围。

我国石墨设备工业的发展较晚，1956年才开始对石墨设备的研究^[2]。以后陆续有不同型式的石墨设备投入使用，并获得成功。随着工业生产向纵深发展，对石墨设备的质量、性能提出了更高的要求。从70年代中期开始，我国不断试制并投产了许多性能、质量较好的产品有突破的新的型式、品种的石墨设备，形成了我国目前较为完整的系列。可以说，目前国际上已应用的石墨设备中绝大多数型式、品种我国已经制造了，并有了一些我国特有的品种，例如大型透性石墨衬里磷酸萃取槽，圆块式石墨硫酸稀释冷却器、炭（石墨）质支撑体动力形成膜设备等。它们在我国防腐蚀事业和工业发展中作出了很好的贡献。

但是我国石墨设备行业的水平还不高，不能完全适应突飞猛进的工业界对性能、质量、品种、数量上的要求，迫切需要提高。这还有待于整个石墨设备行业的共同努力。

参 考 文 献

- 〔1〕陈蔚然，《碳素材料工艺基础》，3—4页，湖南大学，1984年。
- 〔2〕钟同新，石墨设备（内部刊物），1，1—3，1985年。
- 〔3〕马庆芳、方荣生、项立成、郭舜，《实用热物理性质手册》，42—158页，中国农业出版社，1979年。
- 〔4〕王英，“动力形成膜研究概论”，甘肃膜科所，1987年。
- 〔5〕化工设备设计手册编写组，化工设备设计手册之三《非金属防腐蚀设备》，上海人民出版社，1972年。
- 〔6〕上海化工设计院设备设计建设组，《不透性石墨》1972年。
- 〔7〕В. Г. Ильин, «Теплообменные Аппараты изграфита», Издательство Машиностроение Москва 1965.
- 〔8〕カーボン株式会社，“レスポン不浸透黑铅制品紹介から”，1971. 10. 1.
- 〔9〕カーボン株式会社，“レスポン不浸透黑铅制设备、机器の代表的使用例について”，1976. 4. 18.
- 〔10〕鸟羽雄一，“不渗透炭素制品”，炭素，No. 68, (1972).
- 〔11〕基础化学工程编写组，《基础化学工程》上、中、下册，上海科学技术出版社，1980年。
- 〔12〕天津大学化工原理教研室，《化工原理》，上、下册，天津科学技术出版社，1983年。
- 〔13〕E. E. 路德维希编著，化工部化工设计院组织翻译，《化工装置的工艺设计》第三册，化学工业出版社，1979年。