

内部资料
注意保存

77.8
HHF
3



化工防腐蚀经验交流会议资料汇编

第三集

石 墨

化工部化工防腐蚀技术情报中心站编

1968

毛主席语录

我国有七亿人口，工人阶级是领导阶级。要充分发挥工人阶级在文化大革命中和一切工作中的领导作用。工人阶级也应当在斗争中不断提高自己的政治觉悟。

我们正在做我们的前人从来没有做过的极其光荣伟大的事业。

我们的目的一定要达到。

我们的目的一定能够达到。

《第一届全国人民代表大会第一次会议开幕词》

高举无产阶级文化革命的大旗，彻底揭露那批反党反社会主义的所谓‘学术权威’的资产阶级反动立场，彻底批判学术界、教育界、新闻界、文艺界、出版界的资产阶级反动思想，夺取在这些文化领域中的领导权。

中国共产党中央委员会《通知》一九六六年五月十六日

全国的无产阶级文化大革命形势大好，不是小好。整个形势比以往任何时候都好。形势大好的重要标志，是人民群众充分发动起来了。从来的群众运动都没有象这次发动得这么广泛，这么深入。

转引自《解放军报》一九六七年十一月九日社论

目 录

不透性石墨制化工设备情况调查报告·····	化工部化工原料工业公司 (1)
酚醛石墨压型管试验研究总结报告·····	化工部沈阳化工机械实验厂 (26)
糠酮树脂浸渍石墨试验·····	化工部沈阳化工机械实验厂 (37)
呋喃石墨压型管及胶合剂的试验总结·····	化工部沈阳化工机械实验厂 (46)
高密度高强度高温不透性石墨试制·····	中国科学院燃料化学研究所 (52)
不透性石墨材料及设备的试验研究经验总结·····	化工部化工机械研究所 (56)
块孔式石墨换热器的制造与使用·····	天津化工厂 (65)
石墨加热器的制造与使用·····	锦西化工厂 (74)
石墨制品在盐酸脱吸试验中的应用·····	锦西化工研究院 (78)
氯化氢石墨合成炉研究试制技术总结报告 ·····	化工部沈阳化工机械实验厂 (82)
“三合一”石墨合成炉介绍·····	锦西化工厂 (94)
试制块状石墨换热器的深孔钻削·····	太原化工厂 (98)
不透性石墨浮头列管热交换器系列设计介绍·····	化工部第一设计院 (104)

毛主席语录

……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。

转摘自《周恩来总理在第三届全国人民代表大会第一次会议上的政府工作报告》

不透性石墨制化工设备情况调查报告

化工部化工原料工业公司

一、前言

概 况

不透性石墨材料是一种耐腐蚀和导热性能良好的非金属材料，在工业生产上它不仅是一种节省大量钢材和有色金属的良好代用材料，而且在耐腐蚀及提高生产效率方面也是一种必不可少的材料。

在伟大的毛泽东思想光辉照耀下，随着全国工农业的迅速发展，我国不透性石墨制化工设备方面也迅速不断地取得了很大成绩。自1958年试制成板室式不透性石墨换热器后，在盐酸、氯化氢气等生产中即逐渐广泛应用。1964年能成批生产酚醛石墨压型管子后，对列管式不透性石墨换热器的制造技术和使用给了很大促进，同时制出了块孔式不透性石墨换热器并在生产上应用。尤其近两年来我国不透性石墨设备类型、品种、产量、质量、和制造技术，使用经验、应用范围各方面都发展较快，并取得了显著的成绩。目前我国自己生产的板室式、浮头列管式、块孔式换热器以及不透性石墨材料的氯化氢合成炉、盐酸吸收器、膜式吸收器、管道等已日益获得广泛应用，石墨阀门以及盐酸用三合一新型石墨设备等也已开始在化工生产中应用，效果良好，并积累了一定的制造和使用等方面的经验。

在当前伟大的无产阶级文化大革命运动中，我们坚决贯彻毛主席的“抓革命，促生产。”的伟大号召。为了尽快地赶超世界先进水平，促进我国不透性石墨设备的进一步发展，以满足化工生产发展的需要。化工部化工原料工业公司于1967年3月组织了不透性石墨制品制造、使用经验调查组，在一个半月时间内到东北、华北、华东、及成都地区对33个单位进行了调查。使用石墨设备的单位共计27个。调查选点主要以化工生产方面为主，就近也个别地调查了几个冶炼、石油化工、食品等工业方面生产厂的使用情况。在这27个使用的单位中共有石墨制设备301台，除26台已安装尚未投产外，调查已经使用的石墨制设备总数为275台。另外有 $\phi 75/100$ 毫米的酚醛石墨压型管道数十米及少数的1"、1½" 車制的石墨考克。

已使用设备的类型及使用范围

调查已使用的 275 台石墨设备按类型分计有:

1. 板室式换热器	107 台
2. 列管式换热器	75 台
3. 块孔式换热器	54 台
4. 排管组水淋冷却式	4 台
5. 膜式吸收	9 台
6. 合成炉	4 台
7. 盐酸用三合一设备	1 台
8. 石墨衬里设备	18 台
9. 其它(燃烧水合塔、喷射洗涤塔、尾气囱)	3 台

按使用情况, 可分成 10 个行业 (25 个生产系统), 详见附表。

使用情况及效果

以上设备使用的操作介质、温度、压力、使用效果、寿命以及设备的规格、制造、使用单位等详细情况见下列不透性石墨制化工设备使用情况调查表。总的使用情况绝大部分是良好的, 不仅节省了大量钢材和铅, 也提高了生产效率、产品质量、设备寿命, 解决了不少生产上的腐蚀问题, 同时还减轻了设备的检修工作以及改善了劳动环境。例如在硫酸的 SO_2 冷却方面已使用 100 及 200 米² 列管式不透性石墨换热器, 代替了大型的需铅设备, 估计一个年产 50,000 吨硫酸系统, 一年即可节省铅 110 吨。在聚氯乙烯的盐酸脱吸方面使用了成套的石墨设备, 使 HCl 气纯度提高, 因而提高了聚氯乙烯收率。在 Cl_2 、 H_2 燃烧合成炉方面用石墨代替钢炉, 不仅节省钢材, 也使炉的寿命大大增长, 减少了检修更换设备的工时, 提高了 HCl 气及盐酸的产品质量, 减轻了生产系统中因氯化铁杂质积存的麻烦。西安化工厂已将两台 30 米² 浮头列管式石墨换热器用于电解烧碱的盐水预热方面, 代替了钢管盐水预热器, 设备的使用情况良好, 这将使电解烧碱钢管盐水预热器长期普遍存在的腐蚀严重问题得到解决。西安化工厂还将 3 台 50 米² 浮头列管式石墨换热器串联使用在氯气冷却方面, 代替了钢制衬里氯气冷却塔, 才投产 10 几天, 使用情况尚好, 如经长期使用仍不坏, 则不仅减少氯气损失, 并将消除下水含氯的危害。

由于在生产中实际使用的结果, 明显体验到合理使用不透性石墨设备的各种良好效果, 调查的各厂大多正在自己生产的范围内力图扩大石墨设备制品的使用范围。

使用中的问题及意见

1. 浮头列管式石墨换热器使用于加热温度在 120℃ 以上时, 石墨管与石墨管板粘接处即发生脱离渗漏。认为主要原因是管子、管板、胶泥三种材料热膨胀系数不同造成的。用于 120℃ 以下情况, 普遍是良好的。因此目前使用在 120℃ 以上的加热器应暂选用块孔式为宜。

2. 在三氯乙醛生产系统中用于氯油介质(酒精、氯醛、 HCl), 当温度较高 (120℃) 及含醛较高 (~73%) 时, 酚醛树脂耐蚀性较差, 设备粘接处常发现渗漏。在此种操作条件下, 采用块孔式垫片密封而无酚醛胶泥粘接的设备较好。

3. 在顺丁橡胶生产试验中使用圆形石墨块孔式加热器, 介质为 50% 硫酸(内含有微量的丁烷、丁烯等有机物介质), 压力为 0.5 公斤/厘米², 用 157℃ 之蒸汽加热(蒸汽由 9 公斤/厘米² 减压至 3 公斤/厘米²)。介质在 120~130℃ 时, 设备试用仅 5~6 天即渗漏严重, 经检查石墨块间粘接之酚醛胶泥全被腐蚀没了, 两孔间也串漏。又以一台 14 米² 方块孔式换热器试用也遭同样结果。现已改用钢管衬铅设备。因此得知酚醛树脂在这种操作条件下不耐腐蚀。

4. 使用石墨设备单位多提出产品最好有系列化, 并要求提高设备的使用温度, 并提出目前订货困难主要是石墨材料缺少, 盼望解决, 以利广泛应用。

二、不透性石墨材料的生产

不透性石墨的制造方法很多, 大致可分为如下几类:

1. 浸渍不透性石墨;
2. 压制不透性石墨;
3. 浇铸不透性石墨;
4. 其他耐高温不透性石墨。

目前生产和使用最多的是浸渍石墨和压制石墨两种, 浸渍不透性石墨是以一般电极石墨用具有耐腐蚀性能的树脂或其他浸渍剂进行浸渍处理, 填塞电极石墨原来的孔隙, 使之具有不透性。

目前应用的浸渍剂种类很多, 如酚醛系树脂、呋喃系树脂、有机硅树脂、水玻璃、熔融硫及二乙烯苯等。现酚醛树脂已经广泛应用, 呋喃树脂也正在被推广, 而其他几种浸渍剂还停留在研究试验阶段。

浸 渍 不 透 性 石 墨

1. 酚醛树脂浸渍:

酚醛系树脂是酚与甲醛在一定温度下有催化剂存在时的缩合产物的总称, 用于制造不透性石墨的浸渍剂和胶合剂的酚醛树脂是用苯酚和甲醛为原料在碱性触媒存在下缩合制成的热固性酚醛树脂。如各厂选用的原料配比、反应温度和催化剂种类的不同, 所得产品的性能也不完全相同。表 1 中是四种酚醛树脂的生产配方。

表 1

序 号	催 化 剂		原料克分子配比		反 应 条 件	
	种 类	加 入 量	苯 酚	甲 醛	温 度	时 间
1	24% 氨水	0.5%	1	1.2	60~98℃	2~3 小时
2	10% Na ₂ CO ₃	1%	1	1.4	60~98℃	2~3 小时
3	33% NaOH	10%	1	1.16	32℃	7~15 天
4	50% NaOH	1~2%	1	1.57	常温	放置 7~10 天

注: 催化剂加入量是以 100% 纯度加入苯酚重量的 %。

表中前三种配方的树脂在性能上相近, 在缩合过程中可控制产品有不同粘度。低粘度用于浸渍石墨, 高粘度用于配制胶合剂或挤管。此外有的厂在酚醛树脂中加入 20% 的二氯丙醇进行改性, 以提高酚醛树脂的耐碱性能。

表中最后一种配方的产品是苯酚、甲醛及初缩阶段的低分子的混合物，这种混合物只能作为浸渍剂用，用它浸渍石墨时具有粘度低、循环使用时间长、石墨表面树脂易清洗及聚合时间短等优点，但需要反复浸渍 4~5 次方可达到不透性。

酚醛树脂是热固性树脂，以酚醛树脂浸渍石墨只要在 130℃ 进行热处理即可达到完全硬化，并具有良好的耐腐蚀性，一般除强氧化性酸和强碱外，对大部分化学介质都是耐蚀的。

2. 呋喃树脂浸渍：

呋喃系树脂是以糠醛为主体原料所制得的树脂，呋喃树脂浸渍石墨或压型石墨具有耐碱性能，并且耐酸和耐温性能亦较好，因此呋喃树脂是一种很有前途的耐腐蚀材料。目前已经被试用的呋喃系树脂有三种，如表 2。

表 2

序 号	名 称	生 产 方 法
1	糠 酮 树 脂	糠醛+丙酮 $\xrightarrow{\text{NaOH}}$ 糠酮单体
2	糠 酮 醛 树 脂	糠酮单体+甲醛 $\xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4}$ 糠酮醛树脂
3	糠 醇 树 脂	糠醛+H ₂ (气) $\xrightarrow{\text{Ni}}$ 糠醇 $\xrightarrow{\text{磷酸}}$ 糠醇树脂

以呋喃树脂做浸渍剂制造不透性石墨关键在于如何使呋喃树脂达到完全硬化，因为在没有适当硬化剂存在下呋喃树脂不易硬化完全。目前选用糠酮单体作为浸渍剂时，多半以硫酸或硫酸乙脂做为硬化剂，其浸渍方法有两种：

1. 将石墨制品先进行浸酸，然后烘去一部分酸，石墨制品的孔隙中还剩余有一部分残酸(2~4%)，再去进行浸渍树脂，这样树脂与残酸在石墨孔隙中相遇经热处理后即可达到完全硬化。
2. 将一定量硬化剂直接加入到树脂中进行充分混合，然后以酚醛树脂同样浸渍方法浸渍和热处理即可。这种方法比第一种方便，减少了浸酸和烘酸过程，但浸渍剩余的酸性树脂如何处理尚要进一步研究。

前一种方法有的单位进行过多次试验，对几何尺寸不大的制品浸渍效果较好，对几何尺寸较大或石墨孔隙率太大的制品残酸量不易控制，因此有时不易保证质量。

第二种方法也有单位进行了试验，如果剩余的酸性树脂能够进行中和循环使用，确是一种先进的办法。

压 型 不 透 性 石 墨

除浸渍不透性石墨外，压型不透性石墨近两年在国内发展很快。压型石墨是以石墨粉和

表 3 石墨材料物理—机械性能

项 目	人 造 石 墨	浸渍不透性石墨	压型不透性石墨
假比重(克/厘米 ³)	1.60	1.85	1.82
抗拉强度(公斤/厘米 ²)	25~40	100~150	180~220
抗压强度(公斤/厘米 ²)	250~350	600~800	1000~1200
抗弯强度(公斤/厘米 ²)	150~200	300~400	400~500
导热系数(千卡/米·小时·℃)	90~110	90~110	28~32
热膨胀系数(1/℃)	2.5×10 ⁻⁶	4.4×10 ⁻⁶	8.5×10 ⁻⁶

树脂按一定配比经混捏后在压机上进行挤压或模压成型和热处理后制成。压型石墨与浸渍石墨的性质有很大的不同，表 3 中给出了两种材料的物理机械性能。

从表中不难看出压型石墨机械强度比浸渍石墨高得多，而导热系数比浸渍石墨低得多。目前国内主要生产压型石墨的管材，已广泛用于制造热交换器。管子规格各厂基本上统一，现有如下几种： $\phi 22/32$ ， $\phi 25/38$ ， $\phi 30/42$ ， $\phi 26/50$ ， $\phi 40/55$ ， $\phi 50/67$ ， $\phi 65/85$ ， $\phi 75/100$ 共八种。此外有的厂还可以生产 5" 和 6" 的管子，可供化工管路应用。

目前各厂压型石墨管材的生产工艺基本上一样，一般都是用 80~160 目的石墨粉，树脂含量为 22~24%，成型比压力在 1000 公斤/厘米² 以上，挤出速度 120~250 毫米/分，机头温度 190~210℃。按这个方法制造的管子与苏联牌号 ATM-1 的压型管各项指标基本相近。

呋喃树脂压型石墨管也已经试制成功，目前正在试制呋喃压型管的热交换器。

浇 铸 石 墨

浇铸石墨是以石墨粉、树脂及硬化剂混合后在模具中浇铸成型的，为了具有良好的流动性，所以一般含树脂量均在 50% 以上。浇铸石墨可以制造结构形状比较复杂的制品，如泵壳、管件等。浇铸石墨也有较好耐蚀性能，但导热性不良。

耐 高 温 石 墨

上述几种不透性石墨的使用温度取决于浸渍剂或粘合剂的种类，一般不超过 200℃，而石墨材质本身在空气中 400℃ 以上才开始氧化，在隔绝空气的条件下 1500℃ 也不被破坏。目前各国都在研究和试制耐高温的不透性石墨材料，其方法目前大致分两种，一是碳化法，一是气相热分解法。

碳化法即是以含碳量较高的物质浸渍石墨，再经高温处理使浸渍剂变成碳，填充石墨的孔隙，一般均需经过多次浸渍和碳化才可达到不透性。碳化法制耐高温不透性石墨的浸渍剂见于资料介绍有糠醇树脂、有机硅树脂，二乙烯苯及糖蜜等。日本是采用二乙烯苯浸渍石墨后经不同热解温度处理即可得到耐 320~1000℃ 的不透性石墨。

气相热分解法也是采用含碳量较高的物质如烃气，在高温下喷射到石墨制品上，使其在石墨孔隙中和表面上分解生成碳膜，将石墨孔隙堵死，达到不透性。

国内有的厂找到了制造耐高温不透性石墨的新途径，即以酚醛石墨压型管经 1200℃ 碳化处理，现已做出样品，从外观看碳化后的压型管表面不起泡、不裂纹、不变形也不渗漏。从敲打声音和石墨化管子比较无差别。目前正准备对其物理机械性能及制造工艺进行系统试验工作，如能成功将是我国在碳素工业上一项创举。

总之，耐高温不透性石墨材料的制造技术在国外采用了不同的路线，这还是一项新技术，目前尚未大量应用于生产上，仅在特殊要求的小型元件上采用，如测定高温的温度计保护套上。

三、不透性石墨制化工设备

不透性石墨材料主要用于制造热交换器，目前国内生产的石墨热交换器品种有板室式石

墨热交换器、浮头列管式石墨热交换器、块孔式石墨热交换器。另外石墨制 HCl 合成炉，HCl 膜式吸收塔及石墨板材料里设备等等，都已在生产上获得应用。

板室式石墨热交换器

板室式石墨热交换器在 1958 年就已经试制成功，几年来板室式石墨热交换器制造技术不断进步，现在国产的板室式石墨热交换器的技术指标与国外的指标相近，可以耐压 6 公斤/厘米²。但是板室式石墨热交换器结构上缺点较多，其他新型结构石墨设备的不断出现，最近两年板室式石墨热交换器制造的台数及技术上的发展速度相对于其他品种显得有些落后了。

有些单位在石墨板上进行铣槽并直接铣出边条和垫块，这样可使原来板室式石墨热交换器的胶合缝减少一半，确保质量。

列管式石墨热交换器

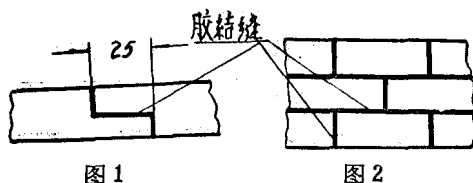
列管式石墨交换器有两种。一是两端管板与壳体固定在一起的刚性结构，仅局限在 60℃ 以下且温度差不大的条件下使用；另一种是浮头列管式换热器，一端管板与壳体固定，另一端为裸露式浮头型结构，采用软填料密封，在温度和压力的作用下，管束与壳体可以作相对的滑动。这种结构特点允许在材料许用温度范围内操作，设备的应用范围较广，通用性亦比较强。自从 1964 年开始研究试制，不到一年的时间就进入工业化生产，产品的最大传热面积达 200 米²，管外试水压可达 5 公斤/厘米²（最高 7 公斤/厘米²），普遍作冷凝器、加热器或蒸发器使用，温度不应高于 120℃。

我们调查沈阳、大连、锦西、辽阳几家生产单位，产品结构都有各自的特色。

究竟产品结构对使用性能有何影响，目前收集到的资料还很少，在这里只将生产上采用的几种结构型式综合的加以介绍。

1. 拼接石墨件的结构型式：

当石墨件的直径大于 390 毫米、厚度大于 120 毫米时，采用纵向和横向拼接的方法。结构型式有下列两种，图 1 所示搭接结构，适于单层胶结件。图 2 所示对接结构，适于多层胶结件。胶泥缝的厚度不应大于 1 毫米，最好控制在 0.5 毫米左右。两种结构都获得普遍的应用，胶结效果良好。



2. 列管与管板的胶接：

与管板胶结时胶结缝厚度为 0.25~0.5 毫米，允许传热管长度尺寸公差不大于 1 毫米。

实践证明管与管板结合采用埋入式锥体胶接结构胶结缝的气密性强，质量可靠，组装施工速度快，有助于管板的强度。关于胶入深度、锥体尺寸决定的原则是要保证有足够的胶结力，能够抵抗操作负荷下的受力的作用。从这一点出发，胶入深度取得长一点有好处。由于管板和管子系两种线膨胀系数不同的材料，胶入深度太长产生变形压力较大，反而有害无益。究竟取多长合适，目前仍没有得出结论。

3. 管心距:

对 $\phi 22/32$ 毫米的管子, 各厂采用的管心距有: 39、40、42 毫米, 前两种应用的较为普遍。推荐采用管心距为 39~40 毫米。

4. 挡 板:

(1) 挡板上管孔:

考虑管子的最大挠度和加工制造的偏差, 对外径 32 毫米管子取其孔径 34 毫米较为适宜。

(2) 挡板直径的确定:

挡板直径应与游动管板直径一致, 与壳体之间隙在可能的条件下越小越好, 但是有的厂为了壳体的加工技术要求, 有意增大挡板与壳体间的间隙, 而降低了挡板的作用。调查国内几家挡板间隙也非一致, 有 5 毫米、6 毫米的, 最大为 10 毫米, 推荐采用的间隙不应大于 5 毫米。

(3) 挡板间距离:

对于脆性材料的传热管, 为防止操作产生的水锤冲击将管子损坏, 取挡板间距为 350~400 毫米, 这个值国内各厂出入不大。

(4) 挡板的固定:

挡板的固定方法和挡板材料有关, 钢质挡板用圆铁做定距杆, 以焊接法固定。

石墨材料或聚氯乙烯挡板, 固定方法有两种。

一是用半开式环向固定卡胶结在管束周边对称的传热管上, 这种方法较为简单。第二种方法是采用套管法, 套管材料与传热管材料相同。后者较前者牢靠。也有的厂采用钢套管固定挡板。

5. 游动管板法兰凸缘:

这个问题无论是设计和制造单位都很少注意, 这次走访几家都发现在凸缘的根部由于装配和工作应力的作用而断裂, 出现设备损伤的例子。如图 3 所示。图 3 三种型式中以后两种较好。

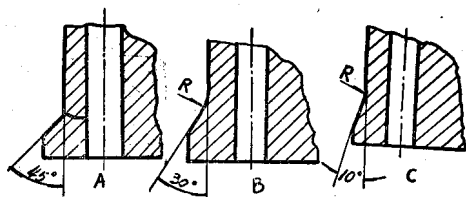


图 3

6. 游动管板厚度及填料室的深度:

影响游动管板的厚度在于浮头填料室的深度, 这个深度又取决于操作压力、壳程流体的相态、管板直径。关于这方面的计算, 目前没有确切的方法和实验结论, 一般经验是操作压力在 5 公斤/厘米² 以下(水压), 填料室深度和直径关系如表 4。填料室的宽度考虑检修更换填料操作之方便一般取 16~22 毫米。游动管板厚度, 也与直径大小而异, 当管板直径为 300 毫米至 1000 毫米, 其厚度约为 260 毫米至 330 毫米, 管板外径与固定环内径的直径间隙为 4 毫米。

表 4

游动管板直径 (毫米)	填料室深度 (毫米)	游动管板直径 (毫米)	填料室深度 (毫米)
150~300	60	700~800	120
350~500	80	850~1000	140
550~650	100		

7. 填料压盖调整螺栓:

调整螺栓的数量目前设计均按“三部标准”选择,不但耗费材料,增加制造工作量,同时装配调整也非常麻烦,很不经济,据制造厂意见完全可以减少原来数量的三分之一。

8. 关于配置辅助管板的问题:

辅助管板装配在滑动管板端,其作用是在组装管束时使每根管子能够顺利的滑向锥形槽里,尤其直径大的管板及管数较多的情况下,借助辅助管板的帮助,安装时就可以避免因管子弯曲而产生的故障。

在国内也有采用不加辅助管板的,在组装时遇见弯曲度较大的管子时,从管板孔伸入导向杆将管子导入锥形槽里。

辅助管板材料除石墨外,可以选用普通低碳钢板、硬聚氯乙烯板。

9. 传热管的检修方法:

除受强烈的横向负荷冲击振动造成折损和由于管子质量不良产生的纵向裂纹及沙眼渗透外,大部分损坏都发生在管子与管板胶结的位置上,由于胶结缝裂开造成渗透。

修复方法:

(1) 损坏的管子用石墨塞和胶合剂将其两端管板孔堵死,这种方法适于管数损坏少、进行临时性小修处理的情况。

(2) 将损坏的管子取出更换新管子:

利用手持电钻装置特制的长杆钻将损坏的管子两端管板孔扩充比管子外径大1.5~2毫米(单面),取出管子,待加工好,经过试压检查的管子借助导向杆引入其中,两端用浸渍石墨车成的填充件用胶结法将管子与管板结合为一体(如图4所示)。

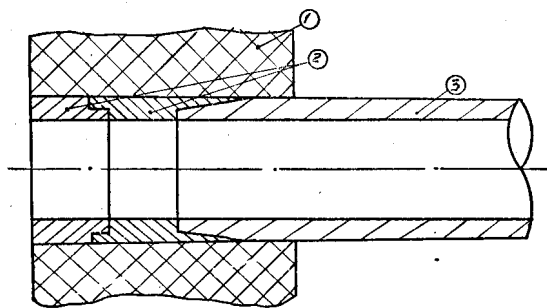


图4

① 管板 ② 填充石墨件 ③ 新换传热管

块 状 式 换 热 器

块状式换热器有好多列管式换热器不能相比的优点,如换热效率高、耐压高、结构紧凑、比压型石墨管制换热器耐高温。制品除做冷却器外,也用来做为加热器。在温度、压力较高的操作条件下,用列管换热器解决不了的都采用块状式来解决,这样对加速块状式换热器的发展起了一个推动作用。当前国内生产上采用最大的传热面积已达30米²,试制35米²的再沸器正在组装。

1. 产品种类及其结构特征:

目前的产品按其几何形状分类,有长方(立方)体形、圆柱形、圆缺形。按孔径排列方向

分类有交叉式、平行式、径向式。而每一种型式都各有其特点，图 5 中第一种、第二种加工制造比较容易；第三种、第四种密封性能要求高；第五种距圆心较远的轴向孔物料换热效果较差，但加工制造、密封性能均比前四种容易解决。生产上采用比较多的是第一种。无论是那一种，要求较小的传热面积均采用一块独立的石墨件。对较大的传热面积，主体石墨元件由两块以上的相同块体组合而成。元件之间的密封大部分采用胶结的方法，也有的采用垫片机械压紧的方法，为了增加密封效果，石棉橡胶垫用机油浸泡处理。这种换热器结构特征是每一个块体都有很多孔，两种不同的流体通过各方向孔道实现换热的目的。人们又叫它“块孔”式换热器。

2. 孔径加工方法：

为了实现良好的换热效果，缩小设备体积，常把孔径和相邻两孔间的距离做的很小，这给机械加工带来了难题。

一般的孔径有 25 毫米、20 毫米、18 毫米、15 毫米、12 毫米、9 毫米，个别的小到 6 毫米，孔深 380 毫米，相邻两孔最小壁厚 4~5 毫米。对于 18 毫米以上的孔径可以一次钻成，排屑靠起落钻头而带出，对于 15 毫米以下的孔径，由于钻杆长，刚性小，加工偏差大，容易使孔壁与邻近的孔道勾通。目前国内大部分都是采用双面对钻的方法，但是由于划线的误差，加工后的孔也不容易保证同心，劳动强度大，加工效率低。

针对这个问题，辽阳石墨制品厂设计出一种钎钻联合加工的块孔元件，如图 6 所示。

这种结构的钎削加工孔，可以采用多刀加工，效率高，废品率少。但钻孔部分的加工技术仍然没有解决，仅是解决了异向孔道不贯穿。

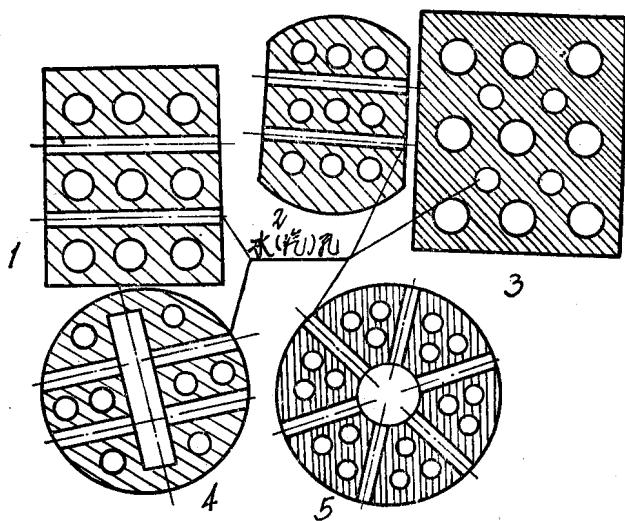


图 5 块孔式换热器孔向图

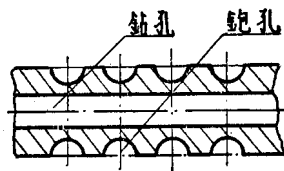


图 6 钎孔、钻孔块体

太原化工厂最近研究出一种挠性钻杆的深孔空心钻头，在加工过程中可以连续排屑、连续进刀，400 毫米孔深、9 毫米孔径可以单面连续地钻到底。加工偏差和材质的软硬程度有关，浸渍前加工，9 毫米孔径偏差为 0.3~0.4 毫米，若浸渍后加工，碰上胶接缝位置，最大加工偏差为 1 毫米。采用这种加工方法，可以减轻劳动强度，改善操作环境卫生，提高劳动效率。

膜式吸收器

膜式吸收器在盐酸生产上是一种比较先进的装置，它由两部分组成，即膜式吸收部分和尾气吸收部分。

膜式吸收器的构造按所起的作用，可分为两部分，固定管板以下称冷却吸收段，其结构和浮头列管式换热器基本相同，固定管板上部，即吸收器的头部，吸收剂和吸收质由此均匀的分配到每根吸收管。

在固定管板的管孔上装置有与吸收管内径尺寸相同的开有V形槽的吸收堰。控制液面平稳，设有稳压装置，以实现均匀良好的吸收。吸收器的头部构造如图7示出。

在制造过程中要保证使吸收堰具有同一的水平高度。关于吸收堰的尺寸和几何形状对吸收效果的影响沈阳化工厂做了很多探索性的工作，实验结果表明在吸收系统中不是一个十分关键的问题，比如装置有同一结构尺寸的吸收堰设备，单管产量可以控制0.3~1.67吨/日，一般正常情况下为1.2吨/日。由此可见设备能力变动幅度大，易于控制和调整，是膜式吸收器最大的特点。

头部封头、管板、稳压环材料为酚醛树脂浸渍石墨，有的为钢制衬橡胶、面涂酚醛胶泥的复合衬里，这种结构虽比石墨质经济，但是寿命较短。溢流堰、吸收管全为压型石墨。底部封头和器身为钢体衬橡胶，这种设备国外资料介绍一般的可以使用5~7年。

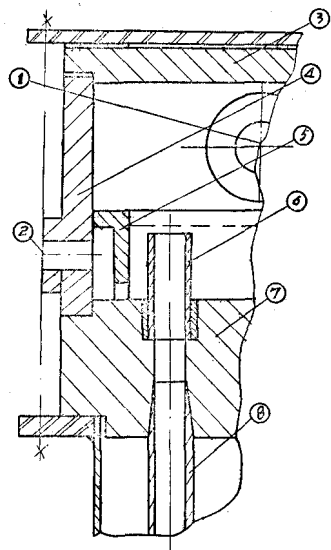


图7 吸收器头部构造图

① HCl入口；② 稀酸入口；③ 盖板；
④ 封头；⑤ 稳定环；⑥ 吸收堰；⑦ 管板；⑧ 吸收管。

氯化氢石墨合成炉

国内较大的氯化氢石墨合成炉是1965年8月诞生，至今已连续运转15个月，设备性能依然保持优良状态，在生产条件下查定，设备能力基本上达到了原来设计的指标，每小时发生12.5吨100%的氯化氢。

1. 石墨炉规格及结构特征：

石墨炉子呈圆筒状，内径600毫米，外径740毫米，高6800毫米。根据构造材料的特点

石墨炉可分为如下部分：炉底、炉盖全为酚醛树脂浸渍石墨制造，炉身为普通的不浸渍石墨，外面涂复0.3~0.5毫米厚石墨粉为填充剂的酚醛树脂涂料，并与底、盖胶结成为一体。

底与盖系用浸渍石墨拼胶成，炉身亦是采用胶结的方法形成的，一共7节，每节长950毫米，由6块相同的梯形板胶结成6边形，再加工成圆柱体。纵向和环向胶结结构如图8、9所示。

炉子底部装置石墨质的长焰式燃烧器。这种燃烧器是由双层套管构成，考虑检修和更换的方

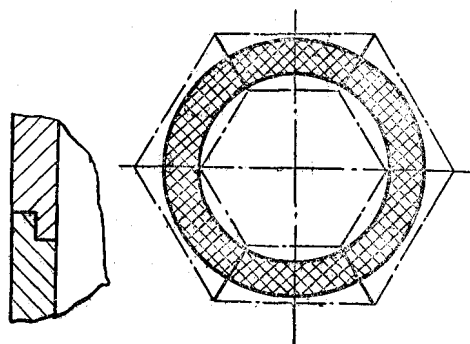


图8 炉体环向胶合结构图

图9 炉体纵向胶结断面图

便，容易烧损的喷嘴采用可拆卸的连结结构，氢气喷嘴材料为浸渍石墨，寿命仅为3个月。除此之外，亦有采用陶质和石英玻璃喷嘴，耐用性能均比石墨好。

2. 石墨炉优点及操作注意事项：

石墨炉子优点是构成炉子的石墨材料特性所决定，如耐腐蚀，寿命长，可以直接的取用含水氯气，产品较纯，不含铁质这是众所周知的。

由于采用水冷的方法，炉子负荷可以提高，亦可以采用效率最高的短焰式燃烧器。与铁炉子比较，相同体积的设备生产能力大，劳动条件好，操作环境不受高温辐射热的威胁，便于控制和管理，是其他炉子所不及的。

操作上注意事项：

(1) 石墨炉子操作方法和铁炉子基本相似，不同的地方在于炉外淋水冷却，这是决定炉子寿命的主要条件，因为酚醛树脂胶合剂和浸渍的石墨超过180℃性能开始下降，一般石墨在400℃时开始氧化，所以操作过程中冷却水决不允许中断，不允许干烧。

(2) 石墨是脆性材料，压力的敏感性很强，最好控制在负压、常压或微正压下操作。

(3) 每批加工的防爆膜进行实验后采用。

(4) 炉身外壁涂料根据凝酸量的大小，组织定期检修。

(5) 炉底凝酸要及时的排出。

(6) 燃烧器喷嘴定期的进行检查和更换。

(7) 点火操作规程。

首先将空气进出口打开，然后将点燃的氢气从燃烧器氢气接管引入，并旋紧之，逐渐的打开氯气阀门，送入氯气，当炉内火焰正常后，关闭空气口旋塞，调节氯、氢流量至正常状态。

在点火过程或者运转过程中发现火焰熄灭，应立即停止操作，并用氮气置换炉内的气体，再按上述规程重新点燃。

3. 存在问题及改进意见：

(1) 冷却水防护罩受水及大气腐蚀较厉害，应改成橡皮衬里。

(2) 冷却水从受水槽渗入到炉底底面上，炉底和炉座结合的结构需进一步的改进。

(3) 凝酸排出管连接法兰检修拆卸不方便。

(4) 灯头喷嘴改成石英质短焰式结构，提高混合和燃烧效果，有助于进一步提高炉子产量。

合 成 吸 收 器

合成吸收器在一个设备里完成了氯化氢的合成任务，同时也将生成的氯化氢吸收为盐酸。它与绝热吸收流程比较，它是由合成炉、绝热吸收塔、冷却器三台设备合并为一台，故又名“三合一”的盐酸合成炉。与膜式吸收法比较，实际上是“二合一”的装置。下面介绍一下此设备的特点和构成部分以及操作性能等。

1. 设备特点：

设备主体材料是石墨，所以与石墨氯化氢合成炉具有同样的耐腐蚀、寿命长、产品杂质少、纯度高的特点。其不同的地方，燃烧器安装在炉顶上，喷出的火焰方向朝下，炉外壁夹套水冷，炉内壁液膜冷却，一方面保护炉壁不受辐射热的影响，同时与氯化氢接触生成稀盐

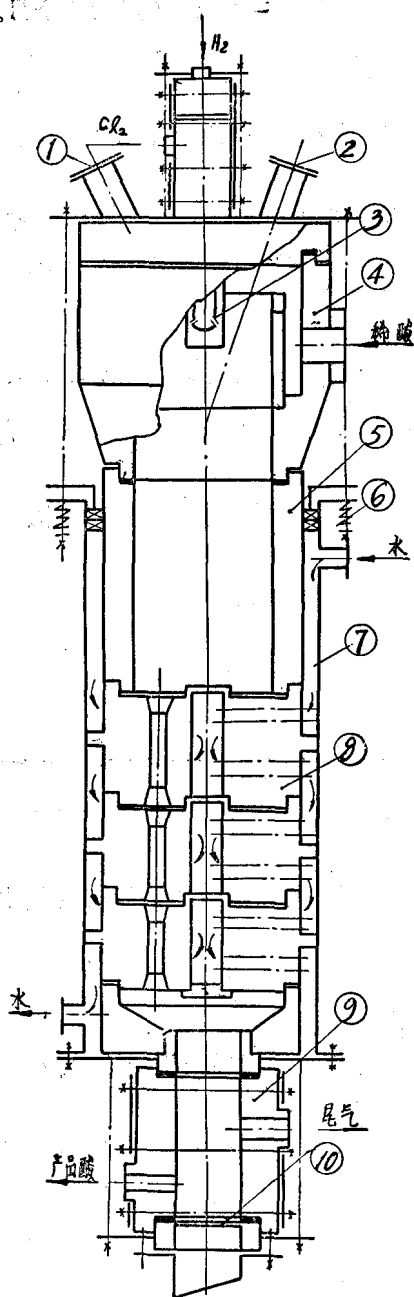


图 10 氯化氢合成吸收器构造示意图

① 放空管, ② 视镜, ③ 燃烧器喷嘴, ④ 炉子头部, ⑤ 炉身, ⑥ 热补偿装置, ⑦ 钢壳, ⑧ 吸收段, ⑨ 分离段, ⑩ 防爆膜。

酸做为吸收剂。

由于采用双面冷却的方法, 氯化氢合成部分的设计, 只考虑完全燃烧时所需要的容积就足以满足了, 因而这种装置合成部分, 炉子容积比一般炉子可以减少 50~60%。

与之相连的吸收段, 采用块体式吸收器, 吸收部分有效长度比列管式吸收器减少 50%, 虽然两台设备串联为一体, 但是结构依然很紧凑, 加上钢制外壳 (最好衬橡胶), 操作气密性强, 改善了劳动环境, 实践证明, 这种装置使用起来既安全又可靠。

2. 结构及材料:

为便于了解合成吸收器结构, 先介绍一下合成吸收器的构造, 整个设备按其作用不同可以分为两大部分, 即氯化氢合成部分——合成炉, 盐酸吸收部分——吸收器。

合成炉为一圆筒状设备, 全为酚醛树脂浸渍石墨制造, 炉子的上部设置有环形分配室, 分配室内径和炉子内径相同, 其上部开有与内壁成切线方向的 V 形堰。

由于此段位于燃烧部位, 距离火焰很近, 受辐射热的影响大, 从耐久性方面是其最薄弱的环节, 破损的可能性远大于其他部分, 考虑更换和检修方便, 此段为一个独立的构件, 与炉盖、炉身接合采用机械的方法连接在一起。在连接的螺栓上配置弹簧, 自动地调整由于温度、应力的作用对不同的材料所引起的相对伸缩量。其详细结构示于图 10。

盐酸吸收部分, 采用圆形块状式石墨质吸收器, 轴向孔进行吸收, 径向孔进行冷却, 吸收孔孔径 18 毫米, 冷却孔孔径 8 毫米。整个吸收段由多块相同的元件胶结组成。为强化吸收效果, 增加流体的扰动程度, 每块轴向孔的首末端加工成喇叭状, 每个块件的上表面加工有径向和环间的勾槽, 经过前一段吸收的物料, 在此重新分配进入下一段吸收, 依此至终。最后未被吸收的氯化氢, 经过尾部的氯液分离装置, 通过管道进入另外一个装置——尾气吸收塔, 再行吸收。最终

尾气被抽走, 混合在水中而弃掉, 稀盐酸流入合成炉, 冷却炉壁后, 继续参与吸收。

燃烧器喷嘴材料为石英玻璃管, 其结构型式乃属于长焰式, 混合燃烧效果比普通直通套管式好, 因为氢气套管长于氯气套管, 改变了燃烧氯气的方向, 对炉壁寿命有好处, 这种装置很适合于小直径的合成炉。

四、石墨设备的制造程序

石墨设备制造程序各厂不相同，不同的设备或不同的部件的制造程序亦不完全相同，大致程序如下：

石墨材料选择→毛坯下料及粗加工→浸渍(聚合)→大型制件的胶合→第二次加工→第二次浸渍(聚合)→精加工→组装→试压。

在第一步材料选择中要注意的问题是：

1. 不要把碳精误认为石墨材料；
2. 石墨毛料纵横方向无裂纹；
3. 石墨材料孔隙率大于 25% 或有过多的大砂眼不宜采用；
4. 根据不同石墨设备或不同零部件的要求，选用不同品种的石墨材料。

石墨材料加工与铸铁加工相似，特别是经过一次酚醛浸渍处理的石墨具有良好的加工性能。一般认为石墨设备对加工精度和光度的要求并不高，事实上并非如此，有些关键部件如果不能保证加工的精度或光度就无法保证设备质量，例如：浮头列管式石墨热交换器管子与管板胶合处的配合尺寸公差要求为 ± 0.2 毫米，石墨泵端面密封环的摩擦面要求有 $\nabla\nabla\nabla_{10}$ 的光洁度，块孔式石墨热交换器的深孔加工技术等。

现在各厂在石墨的加工技术上都做了很多工作，改进了不少专用工具和专用刀具，收效很大。太原化工厂将一般车床改装成石墨管锥形头的专用加工机床，提高效率很多倍，该厂还采用深孔钻头加工块式热交换器的孔眼，对 $\phi 9$ 毫米、深 400 毫米的小孔可一次打穿，并用压缩空气进行冷却和吹除石墨粉。

另外一个值得注意的问题是呋喃树脂浸渍石墨比酚醛树脂浸渍石墨脆而硬，特别是钻孔比较困难，因此制造呋喃浸渍石墨的块孔式石墨设备在钻孔前不应进行浸渍。

关于石墨材料的胶接问题主要是胶接强度及胶泥的性能，各厂目前采用的胶泥配方大致相同，下面两种配方一般认为较好。

- | | |
|--------------|-------|
| 1. 酚醛树脂 | 150 份 |
| 石墨粉 | 100 份 |
| 硬化剂(对甲基苯磺酰氯) | 10 份 |
| 2. 酚醛树脂 | 75 份 |
| 二氯丙醇 | 25 份 |
| 石墨粉 | 90 份 |
| 硬化剂(对甲基苯磺酰氯) | 10 份 |

胶合剂要现用现配，最好在 1 小时内用完，胶合缝要越薄越好，被胶接的石墨表面一定是经过加工的新鲜石墨表面，不允许有油污和水分。胶合缝经常温硬化后再经 $80\sim 100^{\circ}\text{C}$ 热处理 24 小时。胶接强度一般接近于石墨本体强度，但计算时胶接缝强度仅能按本体强度 80% 考虑。

总之，石墨设备制造过程中每一步都必须严格注意，无论是选材、加工、浸渍或胶接，稍一马虎就有可能在试压中出现问题，但是只要每一程序都是认真对待，得到高质量合格产品也并不是难事。

五、结 束 语

碳素工业尤其是不透性石墨制品工业，还是一种年轻的新兴工业，近年来各国都在给予极大的重视，因为它在冶金、化工、石油、轻工业及原子能等国防工业部门中都是不可缺少的材料。我国在解放后尽管碳素工业也发展很快，但与社会主义建设事业日益发展的需要来讲，还远远不能满足要求，这就要求我们高举毛泽东思想伟大红旗，本着勤俭建国的方针迅速发展我国的碳素工业。正象毛主席所教导的：“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。停止的论点，悲观的论点，无所作为和骄傲自满的论点，都是错误的。”，这次我们将石墨制品的生产使用情况总结出来正是为了进一步促进其发展。但是由于我们水平所限，报告中难免有不当之处，甚至错误，诚恳希望领导和同志们阅后给予批评指正。