

电 化 学 保 护 在化肥生产中的应用

陈其忠 陈敏在 刁克菊 编

石油化学工业出版社

电化学保护

在化肥生产中的应用

陈其忠 陈敏在 刁克菊 编

石油化学工业出版社

内 容 简 介

本书共分四章，第一章简要介绍了与电化学保护有关的电化学腐蚀的基本原理和基本概念，第二、三、四章中较详细地介绍了阳极保护与阴极保护在碳化过程和联碱生产中的具体应用。特别是对于一些具体问题，如实施电化学保护的条
件，极化曲线的测定，设备在进行电化学保护时的安装施工以及操作控制等问题，都结合生产实际作了较为详细的叙述。

本书由陈其忠、陈敏在、刁克菊编写，是在北京化工实验厂多年来在化肥生产中应用电化学保护的经验的基礎上又收集了有兄弟厂的经验而写成的，内容具体实用。可供从事这方面工作的工人、技术人员以及大专院校有关专业的师生参考。

电 化 学 保 护 在 化 肥 生 产 中 的 应 用

陈其忠 陈敏在 刁克菊 编

石油化学工业出版社 出版

(北京安定门外和平北路16号)

燃料化学工业出版社印刷二厂 印刷

新华书店北京发行所 发行

开本 $787 \times 1092 \frac{1}{32}$ 印张 3 $\frac{3}{4}$ 插页 2

字数 75 千字 印数 1—6,900

1975年12月第1版 1975年12月第1次印刷

书号15063·化50 定价 0.30 元

(仅限国内发行)

毛主席语录

鼓足干劲，力争上游，多快好省地建设社会主义。

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。

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。

编 者 的 话

在化学工业中，设备的腐蚀是很严重的，因此，防腐工作显得特别重要。它随着化学工业的发展也在迅速发展着。

防止设备腐蚀的方法很多，本书主要介绍电化学保护。电化学保护是一门比较新的防腐技术，它具有投资少，防腐效果好的特点。尤其是涂料和阴极保护相结合的保护方法，是公认的既经济又有效的方法。但是，在化学工业中应用电化学保护还不广泛。为了使电化学保护更广泛地应用在化学工业中，我们编写了这本书，以供从事这方面工作的同志参考。

本书共分四章，第一章中简单的介绍了与电化学保护有关的电化学腐蚀的基本原理和基本概念。第二、三、四章中较详细地介绍了阳极保护与阴极保护在碳化和联碱生产中的具体应用。特别是对于一些具体问题，如实施电化学保护的條件，极化曲线的测定，设备在进行电化学保护时的安装施工以及操作控制等问题，都结合生产实际作了较为详细的叙述。

由于我们的理论水平有限，加以编写时间仓促，书中谬误之处在所难免。诚恳希望读者们给以批评指正。

本书编写过程中，承蒙兰州化学工业公司化工机械研究所刘小光同志提出不少修改意见，在此表示感谢。

绪 论

一、防腐蚀在国民经济中的意义

金属在外界环境的影响下，常遭受化学和电化学作用而引起腐蚀破坏。特别在化工生产中，由于强烈腐蚀性介质的作用和生产过程经常在高温、高压、高流速等条件下进行。所以，机器、设备、管道的腐蚀问题特别严重。

腐蚀给国民经济带来巨大的损失。据估计全世界每年的腐蚀损失为100亿英镑（折合人民币590.8亿元）。美国估计每年约有4000万吨钢铁因腐蚀而损失掉，约占美国钢产量的40%以上。苏联估计每年1/3的钢产量因腐蚀而损失。腐蚀引起的“跑冒滴漏”，给生产造成很大的损失。例如一个合成氨厂如果由于煤气柜的腐蚀破裂，每小时漏损煤气近2000米³。则每年造成的合成氨损失为3000~4000吨，相当于一个小合成氨厂的全年产量。这些合成氨制成化学肥料可增产粮食约七千万斤。腐蚀的结果，不仅消耗大量钢材，造成严重的经济损失和浪费大量的人力，物力，而且由于设备的腐蚀穿漏，严重威胁企业的正常生产。泄漏各种有毒介质如煤气，氧化氮，硫化氢等，使劳动条件恶化，甚至会引起爆炸、火灾等事故。腐蚀还影响产品质量及主反应和副反应的速度。为了减轻因金属腐蚀带来的损失，研究腐蚀发生的原因及其保护的方法，对于社会主义建设具有十分重要的意义。

二、电化学保护的应用及发展情况

防止金属腐蚀的方法很多。电化学保护是各种防腐方法

中比较经济而有效的防腐技术之一。

电化学保护法有两种，一种是阴极保护，另一种是阳极保护。早在1824年就有人提出阴极保护法可以防止腐蚀。一百多年来先后在船舶、地下金属结构，海水及淡水设备等方面得到了广泛的应用。而防止化工设备的腐蚀则还是近二、三十年的事情。

在我国，阴极保护在石油工业方面，已经得到了越来越多的应用。主要用来防止地下输油管道和淡水冷却器的腐蚀。近年来已开始应用在化学工业中。生产实践证明，氨盐水贮槽、制盐蒸发罐、卤化物及苛性钠等设备，采用阴极保护后可以大大减轻腐蚀。阴极保护还可以防止金属的应力腐蚀破裂，腐蚀疲劳，黄铜的脱锌等特殊腐蚀。阴极保护和涂料联合防腐在某些场合已被世界上公认为一种最经济，最有效的防腐技术。

阳极保护与阴极保护比，它更是一种新的防腐技术。在世界上1954年才有人提出可以用它来防止金属腐蚀。1958年第一次在工业上得到应用（用来防止碱性纸浆蒸煮锅的腐蚀）。近年来在几个资本主义国家，阳极保护陆续用到硫酸、磷酸、有机酸、液体肥料等系统中。但迄今为止阳极保护在世界各国还没有大量采用。大部还仅局限于碳钢-浓硫酸系统。1961年我国开始进行阳极保护的研究。接着在小型设备上应用。1967年在碳铵系统的大型碳化塔设备上应用，效果很好，被保护设备的面积和结构之复杂程度大大超过了国外。

三、电化学保护在碳铵和联碱生产中的应用

碳酸氢铵是我国独特的化肥品种。我国绝大部分小化肥厂和部分大厂均生产碳酸氢铵。在碳铵生产中，设备和管道

腐蚀都很严重。碳化塔内 $\phi 38 \times 3$ 毫米的冷却水管一般使用半年到一年就腐蚀穿孔。有个别厂甚至使用二个月就腐蚀穿孔。据统计一个年产十万吨碳铵的厂，仅碳化塔水箱，因腐蚀一年就要消耗100多吨钢材。某厂对碳化塔进行阳极保护后，冷却水箱的腐蚀率下降到0.05毫米/年。水箱使用了五年半还很好。

在阳极保护的基础上，全国已有很多生产碳酸氢铵的工厂在碳化塔上采用了阳极保护和涂料相结合的联合保护法。几年来的生产实践证明，当碳化塔内冷却水管管间距小，管数多，阴极不易布置时，实施联合保护比单纯的阳极保护具有更多的优点，更有其发展前途。

联碱生产是制碱工业上新的工艺流程。近几年来，联碱工业尤其是小联碱生产有了很大的发展。但在联碱生产中，腐蚀也相当严重。据不完全统计，一个年产一万吨的小联碱厂，由于腐蚀一年就消耗钢材数十吨。某厂仅外冷器一项设备，由于没有采用防腐措施，在两年内就报废了八台。由此可见，联碱工业腐蚀相当严重。

某小联碱厂在结晶器和一些氨盐水槽采用了涂料和阴极保护联合保护法防腐，使用几年来防腐效果显著（通以0.15安培/米²电流，保护效果就达90%以上）既经济，操作又简便，深受工人欢迎。但目前，在联碱工业中阴极保护的阳极材料，还未很好解决，尚在研究之中。如果阳极材料得到解决，则阴极保护不仅可以应用在联碱生产中结构简单的结晶器和氨盐水槽，而且还可以应用到结构更复杂的设备，如碳化塔等设备上。

目 录

绪论

一、防腐蚀在国民经济中的意义	X
二、电化学保护的应用及发展情况	X
三、电化学保护在碳铵和联碱生产中的应用	XI

第一章 电化学腐蚀的基本概念 1

第一节 电极电位 1

一、双电层	1
二、电极电位	3

第二节 电化学腐蚀的原理 5

一、腐蚀电池	5
二、电化学腐蚀过程	8

第三节 极化 9

第四节 金属的钝性 11

一、金属的钝化	11
二、钝化的理论	12

第二章 阳极保护在碳铵生产中的应用 14

第一节 阳极保护的原理 14

第二节 实施阳极保护的主要参数 16

一、致钝和致钝电流密度	16
二、钝化区电位范围	17
三、维持钝化的电流密度	17

第三节 阳极极化曲线的测定 19

一、阳极极化和阳极极化曲线	19
---------------	----

二、阳极极化曲线的测定	19
三、阳极极化曲线的分析	22
第四节 阴极材料的选择	25
一、阳极保护对阴极材料的要求	25
二、阴极材料的选择	26
第五节 电流的遮蔽作用	27
一、电流分散能力测定的意义	27
二、分散能力测定方法	27
第六节 阴极布置和安装	30
第七节 测量电极及其安装	34
一、测量电极	34
二、测量电极的选择	36
三、测量电极的制作和安装	37
四、测量电极的校正	39
第八节 直流电源与测量仪表	41
一、直流电源的选择	41
二、供电系统的配置	44
三、测量仪表	45
第九节 钝化与维持钝化	45
一、钝化	45
二、维持钝化	48
三、日常控制参数	49
第十节 阳极保护与涂料相结合	50
第十一节 阳极保护与低合金钢相结合	52
第十二节 阳极保护与无机抑制剂的结合	54
第十三节 阳极保护在碳铵生产中使用情况	57
一、阳极保护的安全问题分析	57
二、阳极保护在碳铵生产中使用情况	58
三、技术经济比较	59

第三章 阴极保护的一般概念	61
第一节 阴极保护的原理.....	61
第二节 阴极保护的分类.....	63
一、牺牲阳极保护法.....	64
二、外加电流的阴极保护.....	64
第三节 采用阴极保护的基本条件.....	65
第四节 阴极保护主要控制参数.....	65
一、最小保护电流密度.....	65
二、最小保护电位和合理的保护电位.....	67
第五节 阴极保护的优点和应用范围.....	68
第四章 阴极保护在联碱生产中的应用	70
第一节 阴极极化曲线的测定.....	70
一、测定阴极极化曲线的意义.....	70
二、阴极极化曲线的测定方法.....	72
第二节 主要控制参数的确定.....	74
一、最小保护电位.....	74
二、放氢电位的测定.....	75
三、选择合理的保护电位和保护电流密度.....	76
第三节 阳极材料的选取、布置和安装.....	78
一、对阳极材料的要求.....	78
二、阳极材料的选取.....	78
三、电流的遮蔽作用和阳极布置.....	81
四、阳极的安装.....	88
第四节 电源的设计及整流器的选取.....	89
一、电源容量的计算.....	89
二、整流器的选取和保护系统的配电.....	92
第五节 测量仪表.....	94
一、测量电极.....	94
二、电位测量仪表.....	95

第六节 阴极保护的日常控制与维护.....	95
第七节 联合保护.....	96
一、阴极保护和缓蚀剂联合防腐.....	96
二、阴极保护与涂料联合防腐.....	97
第八节 电化学保护在我国化肥及其他工业生产中的应用	
实例.....	99
一、阳极保护.....	99
二、阴极保护.....	99

第一章 电化学腐蚀的基本概念

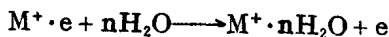
第一节 电极电位

在电化学腐蚀和电化学保护中，我们经常遇到金属电极电位这一基本概念，它对于研究金属的电化学腐蚀和电化学保护有重要的意义。现在，我们简单的叙述一下金属电极电位的概念。

一、双电层

大家知道，金属具有晶体结构。在金属晶体晶格的结点处排列着能失去一个或数个价电子的原子。把具有这样结构的单位称为离子—原子，可用符号 M^+e 来表示。此处 M^+ 表示金属正离子，而 e 表示电子（金属中的电子通常称为电子气）。

如果把一种金属放在电解质溶液中，金属表面的离子—原子，由于受电解质溶液中水的极性分子的作用，将发生水化。水化时所产生的“水化能”如能足以克服金属离子与电子之间的引力，则一些金属离子，便离开金属表面进入溶液，形成“水化离子”。如图 1 所示。金属的化学活动性愈大，金属的离子水化的倾向就愈大。金属的离子—原子的水化过程可简单地表示如下：



由于电子不可能被水化，也不能转入溶液，便留在金属

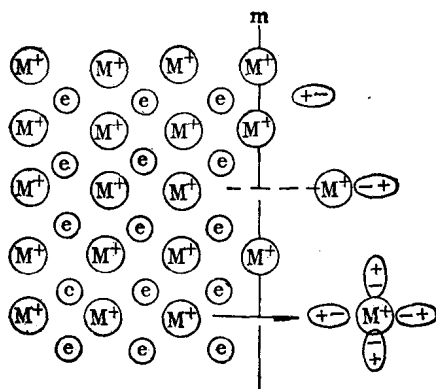


图 1 金属表面的离子—原子进行水化

M^+ —金属离子； e^- —电子； $-+$ —极化的水分子； mn —固相液相界面

上。所以水化作用的结果，使金属与溶液接触的表面带负电。而靠近金属表面的溶液层，积聚了带正电的水化离子。这样就在金属—溶液界面上形成了所谓的“双电层”。如图 2a 所示。许多负电性的金属，如锌、镉、镁、铁等，浸入水中或酸、碱、盐的溶液中，就形成这种双电层。

如果金属离子的水化能，不足以克服金属晶格中，金属离子与电子之间的引力，即晶格上的“键能”超过离子“水化能”时，则金属表面可能从溶液中吸引一部分正离子沉积在金属的表面上。此时金属表面带正电，而与金属表面相接触的液层，由于负离子过剩，则带负电。这样也可以建立起一个双电层。但这种双电层的电荷情况与上述双电层电荷相反，如图 2b 所示。将正电性的金属（例如铜）浸入含有浓度较大的该正电性金属阳离子的溶液（例如铜盐溶液）中时，在金属与溶液间即建立起这种双电层。

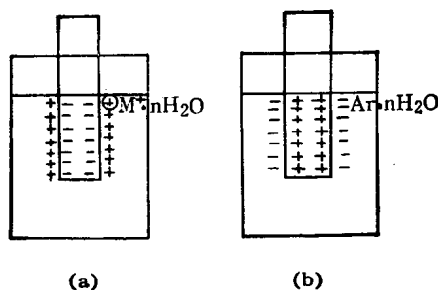


图 2 双电层示意图

二、电 极 电 位

金属—溶液界面上双电层的建立，使得金属表面与同它相接触的溶液层之间产生了电位差。这个电位差便称为金属的电极电位。

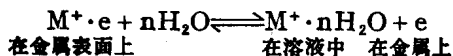
在图2a的情况下，双电层的电荷密度愈大，则金属电极电位愈负。在图2b的情况下，双电层电荷密度愈大，则金属的电极电位愈正。

电极电位有平衡电极电位（也称可逆电极电位）和非平衡电极电位（又称不可逆电极电位）之分。

前面已述，金属在电解质溶液中，由于水化作用的结果，金属离子不断进入溶液。随着溶液中金属离子的增加，金属表面上过剩电子的积聚，使水化作用的逆过程速度随之增加：

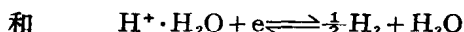
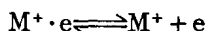


即溶液中的金属离子沉积到金属表面上的速度随之增加。当正、逆二个过程速度相等时，便建立起如下的动态平衡：



在这种情况下，电荷从金属向溶液迁移的速度和从溶液向金属迁移的速度相等，同时物质从金属向溶液的迁移速度和从溶液向金属的迁移速度也相等——即建立了电荷平衡和物质平衡。这时金属表面与电解质溶液之间所建立的电位差称为平衡电极电位。如金属在含有本身金属离子的溶液中，电荷只由该种金属离子所搬运，这时建立的双电层即为平衡电极电位。

如果在电极上，电子的失去主要依靠某一个电极过程，而电子的得到又主要依靠另一个过程，例如：



二个过程同时在电极上进行，此时电极反应是不可逆的。因其电位不能标志着此电极过程的电荷和物质均达到平衡。所以，这种电极电位称为非平衡电极电位或不可逆电极电位。

非平衡电位可以是稳定的——从金属到溶液与从溶液到金属间电荷的迁移速度相等，但物质迁移速度不等。非平衡电位也可以是不稳定的——电荷始终不能建立起一个恒定值。

通常我们在腐蚀介质中，所测得的金属电极电位，一般是非平衡电极电位。故在研究金属腐蚀及其保护问题时，非平衡电极电位有很重要的意义。

金属的非平衡电极电位与电解质种类有关。此外，与电解质溶液的温度，溶液的移动速度、溶液的浓度、金属表面状态等因素都有关系。

目前还没有办法来测定单个金属电极的电极电位的绝对值，只能测定相对值即测定二个电极间的电位差。

为了测定金属的电极电位，采用标准氢电极作为参比电

极（即以它的电极电位作为“0”）。把金属电极放在电解质溶液中，标准氢电极通过盐桥间接与电解质溶液接触，它们之间的电位差即为金属的电极电位，也叫氢标电位。但在实际应用中，常采用甘汞电极、硫酸铜电极、氯化银电极、氧化汞电极作为测定金属电极电位的参比电极。所测得的数值应注明所采用参比电极的名称。

第二节 电化学腐蚀的原理

一、腐 蚀 电 池

金属在电解质溶液中由于电化学作用所发生的腐蚀称为电化学腐蚀。

金属的电化学腐蚀的起因，是由于金属表面产生原电池*作用或是由于外界电源影响，使金属表面产生电解作用所引起的。把两种电位不同的金属放入电解质溶液中，即成为最简单的原电池*。若用导线将二种金属联接起来，则由于两电极间有电位差存在而产生电流。如：将锌板和铜板当作两极，插入装有稀硫酸溶液的同一器皿中，并用导线联接如图3所示。由于锌板的电极电位较负，它比铜较活泼，所以锌板表面的锌不断失去电子变成离子溶解到溶液中去。锌

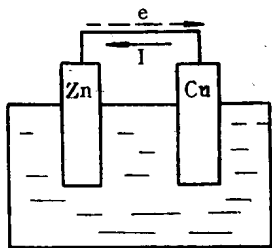


图3 原电池电流流向

* 凡利用化学反应而得到电流，即由化学能转复为电能的装置，就叫做原电池。