

第 1 章 概 述

1 腐蚀及化学工业中腐蚀的危害

腐蚀遍及国民经济各个行业。几乎所有材料和它们制成的设备、工具、车船、建筑等等，在自然环境和人为环境中都可能遭受到不同程度的腐蚀，导致资源浪费、环境污染，甚至造成各种恶性事故，危及人身安全。

腐蚀造成的经济损失十分惊人，据报道，全球每年因腐蚀造成的经济损失约 7000 亿美元，占各国国民生产总值（GNP）之和的 2%~4%。腐蚀损失为自然灾害（地震、风灾、水灾、火灾等）损失总和的 6 倍。根据 1997 年我国的粗略统计，腐蚀造成我国的经济损失至少为 2800 亿人民币，约占我国国民生产总值（GNP）的 4% 以上。

腐蚀造成的资源浪费和环境污染极为严重。腐蚀一方面要损耗大量的材料（金属材料和非金属材料），导致材料过早失效，同时也造成资源和能源的大量浪费。据统计，因腐蚀每年约 30% 的钢铁产品报废，10% 的钢铁将全部变为无用的铁锈。以此计算我国每年因腐蚀损失的钢铁约为 1000 万吨，相当于首钢全年的钢铁产量。同时，腐蚀产物和污垢致使锅炉、换热器等设备传热效率下降，浪费大量能源。仅锅炉结垢降低传热效率一项，我国每年就要多消耗 1750 万吨标准煤，它相当于全国煤炭行业两年的增产量。这些燃烧煤产生的 SO_2 等有害气体又加剧环境污染。

化工（包括石油化工，下同）行业是国家的支柱产业，在国民经济中占有重要地位。据统计，1999 年我国化工（含石油化工）产值占全国工业企业产值的 8.35%，资产总额为 7797 亿人民币，占全

国工业系统总资产的 8.46%。该年实现销售收入 5392 亿人民币,利润总额为 105 亿人民币,因此,国家对化学工业的发展非常重视。但由于化工生产过程经常接触各种酸、碱、盐和有机溶剂等强腐蚀性介质,所以化工行业腐蚀损失尤为严重。日本化工部门腐蚀损失就占总腐蚀损失的 14.8%。1993 年,我国化工系统腐蚀造成的损失约 100 亿,约占全国总腐蚀损失的 11%。尤其是随着现代化工的发展,化工过程愈来愈多地要求在高温、高压、强腐蚀和连续操作条件下运行,一旦设备出现腐蚀破坏,整个装置就将被迫停车,造成严重的经济损失。例如,一套年产 30 万吨的合成氨装置因腐蚀停产一天就损失人民币 60 万元。该装置中的转化炉是心脏设备,由于高温腐蚀每更换一根炉管就会造成 3 天停产,每损坏 17 根炉管而停产的损失相当于一台转化炉的造价,如果由于腐蚀停产 100 次,其损失相当于整个合成氨厂的总投资。一套年产 30 万吨乙烯的装置每停产 1 天损失 750 万元人民币,因此乙烯装置腐蚀破坏迫使停车而造成的损失更是不堪设想。

化工生产的腐蚀危害还表现在由于某些腐蚀问题难以解决而妨碍新工艺上马和化工装置的正常运行。在国际上曾有一个典型的腐蚀影响新工艺实现的例子。尿素生产工艺早在 1870 年就被提出来,但是由于该工艺有高温、高压、强腐蚀和连续生产的特点,人们为寻找防蚀技术和实用的耐蚀材料奋斗了大半个世纪。20 世纪 20 年代到 40 年代曾用纯银纯铅作合成塔衬里,在较低温度下合成效率低、检修频繁,无法形成大规模的生产。直到 1953 年,荷兰的 Stamicarbon 公司提出在 CO_2 原料气中加入氧气作为钝化剂维持不锈钢的钝化,基本上解决了不锈钢作为尿素装置结构材料的腐蚀问题后,才使尿素工艺从此真正走上了工业化道路。又如,国内有两家硫酸厂曾采用过一种热利用率高,尾气中酸雾少的高温三氧化硫吸收工艺,温度高达 120°C 。但整个系统中的泵、管道和吸收塔内的分酸器都遭受高温浓硫酸的严重腐蚀而无法实现生产的正常运行,这两家工厂又只好改回低温吸收工艺。再如,国内原有三套聚异丁烯橡胶生产装置,在抽提的过程中遇到高温稀硫酸的腐蚀问题,一

直开开停停，生产十分被动。20 世纪 60 年代初期开始就一直在组织攻关、会战，但一直未能解决这个难题，其中两套装置已被迫下马，剩下的一套虽然已将防腐蚀投资增大到原装置投资的 4~5 倍，甚至在部分管道内衬了近 100 万元 1 吨的金属锆，但生产仍然很被动，装置从 1971 年至今 30 年中，一直处于开开停停的状态，生产周期从几天到 1 个月，产量长期达不到设计值。还有磷肥工业中的磷酸生产，国内最普遍采用的是二水法流程，其反应温度为 75℃。但从工艺而言，半水法可以制得更浓的磷酸，是比较先进和合理的。只是由于其反应温度高达 95℃，使其中的硫酸、氢氟酸的腐蚀加剧，严重限制了半水法工艺的发展，至今仍未实现工业化。

和其他工业部门相比，化工生产的腐蚀危害性还表现在其设备的腐蚀破坏更容易引起火灾、爆炸、有毒气体泄漏等突发恶性事故，严重危及人身安全、污染环境。美国保险公司曾公布近几年发生的重大化工事故中，因腐蚀而造成的占 31.1%，这些事故通常是由应力腐蚀破裂、腐蚀疲劳、氢脆和孔蚀等难以预测的局部腐蚀所引起的。例如某天然气管线多次发生破裂爆炸，引起火灾，其中最严重的一次伤亡 20 多人，就是硫化氢应力腐蚀破裂所致。某化肥厂废热锅炉进口管突然爆炸着火，造成 7 人死亡，就是由于氢腐蚀引起的。由于腐蚀使化工设备发生跑、冒、滴、漏，有毒气体及化工物料不断泄漏，污染了大气、河流、湖泊。硫酸厂的腐蚀易造成二氧化硫、三氧化硫的泄漏，硝酸厂的腐蚀易发生氧化氮泄漏，氯碱厂的腐蚀易导致盐酸气、氯气的泄漏。化工生产排放出来的氧化氮既可以破坏臭氧层，又会引起温室效应；排放出来的二氧化碳、二氧化硫等既会引起温室效应，又会引起酸雨和酸雾。贵州、两广地区均下过酸雨，重庆已成为世界第三大酸雨城市。除此之外，大量腐蚀报废的各种金属、玻璃钢、塑料、橡胶、石墨、涂料回炉处理问题难以解决，对生态环境的危害也是其他部门无法相比的。

化工(包括石油化工)生产中因腐蚀而损失的有色金属与别的工业部门相比是最多的。化工设备大量采用含铬、镍的不锈钢以及铜、铝、锌、铅、钼、钛等金属，这些元素中大多数在地球上已经所剩无几，只

够人类再享用几十年。可是化工生产仍然在大量吞噬这些宝贵资源。因此，为了我们的子孙后代，加强防蚀工作，减少材料的损耗，防止地球上有限的矿产资源过早枯竭是具有重要战略意义的。

2 化学工业腐蚀的特点和现状

2.1 化工系统行业划分

随着生产的发展，各个不同时期化工系统的行业划分法也不相同。根据最新的划分法，共有行业 17 个，它们是：

(1) 石油化工行业（包括基础原料、有机原料、合成材料及塑料加工助剂）；

(2) 氯碱行业；

(3) 化肥行业（包括氮肥、磷肥、硫酸、钾肥）；

(4) 纯碱行业；

(5) 无机盐行业；

(6) 日用化工行业；

(7) 医药工业配套原料及中间体行业；

(8) 农药行业；

(9) 染料行业；

(10) 涂料行业；

(11) 化工新材料行业（包括有机氟、有机硅）；

(12) 信息化学品行业（包括感光材料、磁性记录材料、电子化学品等）；

(13) 新领域精细化工行业（包括饲料加工剂、食品添加剂、表面活性剂、水处理剂、造纸化学品、皮革化学品、油田化学品、胶粘剂、生物化工等）；

(14) 化学试剂行业；

(15) 橡胶化工行业；

(16) 化学矿山行业；

(17) 化工装备制造行业。

上述 17 个行业中，虽然每个行业或轻或重均存在腐蚀问题，但其中腐蚀问题最严重，对生产影响较大的行业是氯碱、化肥、纯碱、农药、染料和石油化工 6 个行业。本书的主要内容就是介绍这 6 个行业存在的腐蚀问题及防腐蚀对策。

2.2 腐蚀特点及现状

2.2.1 氯碱行业

氯碱厂的产品主要是烧碱、盐酸、液氯、聚氯乙烯等，全国有综合利用氯产品的氯碱工业大、中、小厂 200 多家，重点企业 22 家。我国烧碱年产量约 530 万吨，居世界第二位，年产值约 150 亿元人民币。氯碱工业所处理的原料、中间产品及产品，都有强烈的腐蚀性。在电解过程中，由于输入了大量的电流，还会产生特有的杂散电流腐蚀。因此，氯碱行业一直是化学工业中腐蚀最严重的一个部门。我国氯碱防腐蚀工作开展得较早，防蚀技术力量较强，解决了许多腐蚀难题，生产基本上能正常运行。据 1993 年化工设备运行情况统计，氯碱行业设备的运行率为 86%，高于其他化工行业。“八五”~“九五”期间，氯碱工业进行设备更新和技术改造，并大规模地引进日本离子膜烧碱和新建成一些 5~10 万吨/年的大中型氯碱厂。氯碱厂主要腐蚀介质有盐水和电解槽内介质、湿氯气和无机酸、氯化物和碱液。常见的结构材料有碳钢、铸铁、不锈钢、镍和镍合金、铜、钛等金属材料。非金属材料有石墨、聚氯乙烯、玻璃钢、衬胶等。氯碱行业腐蚀问题很多，防腐蚀任务仍然十分艰巨。

2.2.2 化肥行业

化肥包括氮肥、磷肥、硫酸和钾肥，其中氮肥、磷肥和硫酸是化工生产系统中腐蚀问题多，腐蚀较严重、对生产影响较大的三个次级行业。

(1) 氮肥

氮肥包括碳酸氢铵、硫酸铵、氯化铵、尿素、复合肥料和液体肥料等。我国有大氮肥厂 23 家(将新建十多家)，中氮肥厂约 60 家，小化肥厂约 1500 家。总产量约 2100 万吨，产值 380 亿元人民币。

氮肥中的氮主要来自氨，因此不论是什么氮肥厂都离不开合成氨的生产。氨虽然主要用于制造氮肥，但它又是重要的基本化工原料，广泛用于制药、炼油、合成纤维、炸药和染料等工业。因此通常将氨的生产单独称为合成氨生产，而将氨作为原料去制造化肥和其他工业产品的生产称为氨加工生产。对于合成氨生产，中小型氮肥厂主要是以煤和焦炭作原料，而合成氨的发展趋势是以石油和天然气代替煤和焦炭。工业发达国家 20 世纪 60 年代末早已完成了这一转变。我国则主要在新建的大氮肥厂的合成氨生产中体现这一转变。目前我国合成氨年产量为 2700 万吨。合成氨生产的设备大部分采用耐高温、高压腐蚀介质的金属材料，生产过程中腐蚀问题也十分突出。腐蚀最严重而且对生产影响较大的有大氮肥厂的一段转化炉、废热锅炉、脱碳系统，中氮肥厂的加压变换系统。

我国的氮肥厂中约有 48% 是碳酸氢铵，44% 是尿素，8% 是其他氮肥。碳酸氢铵肥效较低，绝大部分是小厂生产，生产效率低，已不再发展。今后的发展方向是以尿素为主的高浓度氮肥，并将其产量提高到总氮肥产量的 65% 以上。

尿素设备的腐蚀可按大尿素和中尿素来区分。年产 45 万吨尿素为大尿素，我国有大尿素厂 30 多家。尿素生产设备材料主要为 316L 不锈钢。尿素本身腐蚀轻，但它的中间产物氨基甲酸铵（甲铵）呈还原性，破坏很多金属的钝化。此外尿素在高温高压条件下会产生同分异构体氰酸铵，氰酸铵离解生成的氰酸根同样具有强烈的还原性，会破坏不锈钢的钝化膜。大尿素以二氧化碳汽提法为主，主要的腐蚀设备为二氧化碳汽提塔、高压甲铵冷凝器、尿素合成塔和高压洗涤塔。这四大高压设备的腐蚀集中反映了大尿素装置的严重腐蚀问题，也是目前国内大尿素生产中腐蚀的难点和热点，因为这四台设备在大尿素装置中造价最高、维修最困难、操作最关键、腐蚀最严重。虽已采取一系列防腐蚀措施，但腐蚀控制尚未取得突破性进展，腐蚀部位大都集中在焊接和堆焊层部位。其中以晶间腐蚀、选择性腐蚀及氯化物应力腐蚀最为突出。

全国年产 11 万吨尿素生产装置——中型尿素装置约 30 多套。

在中尿素装置中，甲铵的生成和脱水都在尿素合成塔中进行，因此它的腐蚀都集中在合成塔上。30 多台尿素合成塔中除少数几台外，大多数处于非正常运行状态，实际年产量仅为设计能力的 60%。尿素合成塔的腐蚀介质和腐蚀特性与大尿素是一样的，但腐蚀部位和形式则表现为局部腐蚀、衬里鼓泡和衬里泄漏。

(2) 磷肥

我国有 800 多家以普钙为主的小磷肥厂，绝大多数磷肥都是由湿法制成，即用各种无机酸和磷矿石反应制取过磷酸盐或制取过磷酸盐和磷酸。我国磷肥产量按 P_2O_5 计，约 600 万吨。大部分（约 80%）是低 P_2O_5 含量的以普通过磷酸钙和钙镁磷肥为主的磷肥。为了改变化肥结构中少磷缺钾的局面，我国正在兴建 10 个年产 48 万吨磷铵的生产基地，改建和扩建年产 3 万吨以上磷铵生产厂 50 个。

湿法磷酸的生产中，以杂质对腐蚀的影响最为严重。如有害杂质 F^- 、 Cl^- 及游离硫酸的化学协同作用，可使合金钢在磷酸中的腐蚀速率增加 10~1000 倍。另一个重要的影响因素是料浆中含有 30%~40% 的固体颗粒，磨蚀加剧了搅拌桨、料浆泵等转动设备的损坏，即物理磨损作用与电化学腐蚀的协同效应，可令合金钢的腐蚀速率增大 15~50 倍。因此，杂质和磨蚀是造成湿法磷酸中腐蚀严重的两个主要原因。虽然半水法生产工艺比现行的二水法合理、先进，但由于半水法的反应温度高达 95℃，使设备腐蚀大大加剧，严重阻碍这种新工艺的发展，成了磷肥生产的一大难题。

(3) 硫酸

硫酸工业的历史悠久。公元 8 世纪就有人用蒸馏硫酸铁的方法制得硫酸。接触法生产硫酸始于 1831 年，1918 年我国建成第一家接触法硫酸厂，现在我国硫酸产量约为 1850 万吨/年。其中以硫铁矿为原料的工艺约占 77%，以冶炼尾气为原料约占 18%，以硫磺为原料约占 3%。硫酸生产过程中的腐蚀介质为 SO_2 、 SO_3 、稀硫酸、浓硫酸、发烟硫酸等，其腐蚀类型主要为吸氢腐蚀（氢去极化腐蚀）。

2.2.3 农药行业

我国农药产品主要有四大类：杀虫剂、杀菌剂、除草剂和植物

生长调节剂。根据 1996 年统计，年产量达 38 万吨，产值为 247 亿元人民币，农药品种已超过 170 种。由于农药生产中无机酸与有机介质并存，很多产品反应温度高、介质腐蚀性强，所以腐蚀问题十分突出。

目前有机磷和非有机磷农药生产装置大多采用金属材料，如碳钢、铸铁、铅、不锈钢、钛材等。非金属材料则以石墨、搪玻璃、陶瓷、聚氯乙烯、聚丙烯、氟塑料等居多。腐蚀形态主要有管道、阀门为主的全面腐蚀、18-8 型不锈钢在酸性氯化物溶液中的孔蚀及高温浓碱碱脆为主的应力腐蚀破裂。目前，农药生产设备的防腐蚀问题，主要反映在防蚀产品不过关，严重阻碍农药生产的正常运行。

2.2.4 染料行业

染料行业包括染料、有机颜料、中间体和染整助剂。我国染料在 1995 年产量已达 24 万吨，居世界首位。染料行业中，大型设备不多，但腐蚀问题很严重。据某大型染料厂统计，该厂年腐蚀损失约 300 万元，占该厂年总产值 5%。

染料生产品种不同，其反应各异，但大多数反应于高温中的酸、碱、盐介质条件下进行，尤其是高温稀硫酸腐蚀及某些强氧化剂如 H_2O_2 的高温腐蚀非常严重，要解决这些腐蚀难题须付出巨大的代价。

2.2.5 石油化工行业

我国石油化工行业生产装置共约 910 套。在“八五”期间 60 套达标的化工生产装置中腐蚀严重的有 13 类，共 31 套。其中氯乙烯、苯乙烯、烷基苯、间甲酚、丁辛醇、乙醛／醋酸、苯酚／甲酮等七类共 12 套装置腐蚀最为严重。从腐蚀介质看，主要是三大合成材料的原料及单体生产装置中所接触的高温盐酸、高温浓稀硫酸等强腐蚀介质，主要集中在泵和热交换设备上。从腐蚀形态看，石化生产装置由于广泛接触氯离子、硫化氢、氢气等，因此产生应力腐蚀破裂、腐蚀疲劳和氢脆等危害性很大的腐蚀破坏。

石化装置腐蚀损失巨大，仅以合成纤维为例，据 1998 年统计，我国 1997 年年产 400 万吨合成纤维，已跃居为世界第二合成纤维大

国。我国合成纤维工业的主要原料是石油。20 世纪 70 年代开始从国外引进，现已有 100 多套装置，腐蚀问题也十分严重。据统计，化纤工业每年腐蚀造成的经济损失达 10 亿元之多。这是由于合成纤维生产中很多原料、溶剂、催化剂和副产物都具有很强的腐蚀性，而且大多数生产过程都在高温高压下进行，因此设备腐蚀相当严重。

2.2.6 纯碱行业

纯碱生产中氨碱和联碱工艺的主要介质有精制盐水、蒸馏冷凝液、氨盐水、母液、氨母液及 NH_4Cl 等，这些溶液实际上是 NaCl 、 NH_4Cl 、 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 、 NH_4HCO_3 和 NaHCO_3 等盐类的混合液，均属强电解质，对碳钢腐蚀较严重。主要腐蚀形态为全面腐蚀、磨损腐蚀、孔蚀、缝隙腐蚀和应力腐蚀。早期纯碱工业的设备和管道绝大部分采用铸铁和碳钢，其中以铸铁居多。随着纯碱工艺的不断更新，尤其是精制盐水工艺大量采用后， Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 浓度降低，导致设备、管道表面不能形成致密的 CaCO_3 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 和 MgCO_3 等保护膜，从而大大降低其使用寿命，加上铸铁设备笨重且制造工艺复杂，难以有效保证稳定生产和产品质量。因此，铸铁作为纯碱工业设备的主体材料已无法适应日益发展的纯碱工艺及规模化生产的需求。目前，合金铸铁、不锈钢、钛材、工程塑料以及各种防腐蚀衬里和电化学保护等防蚀技术已广泛应用于纯碱工业中并取得显著成果。

3 国内外化工防腐蚀技术进展

腐蚀虽然是不可避免的，但腐蚀是可以控制和尽可能减缓的。据统计，如果充分利用现有的防腐蚀技术，腐蚀损失可以减少 $1/5$ 至 $1/4$ 。为了控制腐蚀的产生，防腐蚀科技工作者经过不懈的努力，在实践中逐渐开发了许多新的耐蚀材料和防腐蚀技术，解决了许多工业生产中的腐蚀问题，保证了很多生产装置安全稳定运行。

腐蚀与防护科技界已充分认识到：目前的防腐蚀技术既不能满足现有的大型、单一、连续化化工生产及安全、环保方面的要求，又不适应今后由常规化工转为生物工程化学的小型、多功能、间断生

产的特殊需要。随着今后化工生产这一两极化的发展与长期共存，防腐蚀工作者面临的任务将是十分艰巨的。因此，介绍国内外防腐蚀发展情况，对新世纪我国化工防腐蚀的发展将有很大的借鉴作用。

3.1 耐蚀材料的开发与应用

耐蚀材料的开发研究是防腐蚀技术进步的突破口。人类各个时期的技术进步无不与其息息相关。

耐蚀材料主要分为金属材料、高分子材料、无机非金属材料。其中金属材料仍是结构材料的主体。

3.1.1 高性能耐蚀金属材料

金属及合金材料是结构材料中的主体，其中钢铁占据主要的地位。但是，钢铁的耐蚀性能具有局限性。具有高性能的合金及有色金属材料的开发和应用发展迅速，在一定程度上解决了局部腐蚀及特殊环境下的腐蚀问题。

根据化工行业生产条件的不同，热交换器、反应釜、贮槽、锅炉等设备过去常使用三个档次的耐蚀合金。第一档耐蚀合金是化学工业中最常见的材料，如 304、316 型等通用不锈钢。当温度、压力更高，腐蚀性更强，特别是有氯离子存在时，通用不锈钢承受不了这些条件下的腐蚀，需要采用更高档次的奥氏体不锈钢，即通常称之为第二档耐蚀合金——20 号合金。组成第二档耐蚀合金系列的有三种，在统一编码系统（UNS）中分别为 No8020（商业上称为 20cb-3）、No8024（商业上称为 20Mo-4）和 No8206。这一类高级不锈钢一般铬含量为 20%~24%，镍含量为 30%~35%，有一定含量的钼和铜。No8020 高级不锈钢在没有氯离子或微量氯离子介质中，对大范围浓度的酸介质有较强的耐蚀性。No8024 高级不锈钢可耐浓度 0.5% 氯化物的腐蚀。浓度超过 0.5% 时则 No8026 高级不锈钢最佳。这三种耐蚀合金均不会引起应力腐蚀开裂，是硫酸、浓磷酸介质中最好的耐蚀材料。在这三种钢中以 No8020 耐硫酸腐蚀性能最好。化工介质条件更为苛刻时，就需要选用第三档耐蚀合金——镍基合金（如哈氏合金 C-276）、因康镍尔（如 625）、钛、钛合金及锆材。

在耐蚀合金的应用中，腐蚀和冶金专家发现，过去开发的三个档次的耐蚀合金层次过大，在层与层之间没有更细层次的耐蚀合金可供选择，因此选材时往往出现：不是达不到耐蚀要求，便是选择的耐蚀合金档次过高，造成浪费。近 20~30 年中，腐蚀和冶金专家针对这一问题进行了合金成分调整、微量元素、有害元素、结晶形态、钝化膜等对腐蚀行为影响的一系列研究，特别是引入炉外精炼 AOD 法和 VOD 法并普遍采用，使得有可能大量生产超低碳和杂质元素极低的超纯净不锈钢。这些钢具有高耐蚀性，其耐蚀性与纯净度有关，如 17Cr 不锈钢，当 C、N 含量分别控制在 0.005% 和 0.015% 以下时可完全消除晶间腐蚀倾向。这种新技术的引入为开发多层次的耐蚀合金在技术上起了决定性作用，到目前为止至少已开发出 5~6 个层次的耐蚀合金。

下面从含钼（或含铝含氮）超级不锈钢、双相不锈钢、高纯铁素体不锈钢、镍基合金、低合金钢、钛和钛合金等六个方面，介绍这些耐蚀合金的进展及其在化学工业中的应用。

（1）含钼高的耐蚀合金

上述 20Cb-3 合金耐蚀性能好，镍含量高达 33%，能抗应力腐蚀。但这种钢含钼量低，在高浓度的氯化物介质中容易产生孔蚀和缝隙腐蚀。因此，在 20Cb-3 中加入更多的钼，发展成了含铝高的 20 号合金，如 20Mo-4、20Mo-6 等。同时，为了降低成本，开发了含钼含氮的超级奥氏体不锈钢，镍含量则从 30%~35% 降低至 18%~25%。含钼 6% 的超级不锈钢有 254Mo、AL6XN 和 1925hMo、256Mo 等牌号。254SMo 合金的耐蚀性比 20 号合金更好，已近似于镍基合金，用它制造氯化物条件下使用的换热器时，可与钛相比。

（2）双相不锈钢

可以通过控制铁素体-奥氏体双相不锈钢化学成分与热处理工艺，使之既具有奥氏体不锈钢的优良韧性和可焊接性，又具有铁素体不锈钢的高强度、抗氯离子应力腐蚀的性能。

双相不锈钢通常含铁素体 40%~60%，它比 304、316 型通用不

锈钢的镍含量低。国内钢铁研究总院开发的双相不锈钢已用于大型化肥厂作甲铵泵泵体材料。又如高铬（30%）、低镍（8%）双相不锈钢具有优异的机械性能，在沸腾的5%硫酸中腐蚀率为 $0.2\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$ ，在磷酸原液中为 $0.03\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$ 。该材料可在排烟脱硫装置中和烧碱工艺泵中使用。

添加0.15%~0.25%氮的双相不锈钢称为第二代双相钢，其组织中奥氏体和铁素体各占50%，改善了第一代双相钢的韧性和焊接性能，并由于加入氮，比奥氏体不锈钢更耐氯化物应力腐蚀、点蚀和缝隙腐蚀，其机械强度比奥氏体不锈钢高出2~3倍，传热性能高出25%。

（3）高纯铁素体不锈钢

高纯铁素体不锈钢含铬量为13%~30%，含碳量低于0.25%。有些牌号还含钛、钼和铌等元素，这类钢一般不含镍，较铬-镍不锈钢价格低廉。它耐有机酸、还原性酸及氧化与还原性混酸，具有抗氯化物孔蚀和缝隙腐蚀性能。由于它是铁素体组织，抗应力腐蚀性能很高。目前应用最多的高纯铁素体不锈钢是29-4C合金，主要用于制造处理氯化物溶液的热交换器。又如E-B26-1（26Cr-1Mo）在氯碱工业中的碱浓缩装置中应用也较多。原联邦德国蒂森不锈钢公司开发的DIN1.4575（德国工业标准）抗氯铁素体不锈钢，含27.0%~29.0%铬、2.0%~3.0%钼、3.0%~4.5%镍，耐点蚀性能强于所有的高Cr-Ni-Mo奥氏体不锈钢，在沸腾的海水中浸泡1000h和在沸腾的盐水中浸泡6000h无任何腐蚀现象，并耐无机酸和有机酸的腐蚀。

（4）镍基合金

为进一步提高镍材料的耐蚀性能，在镍基合金中主要加入钼、铬、铜和铁等合金元素。在化学工业许多苛刻的腐蚀环境中，镍基合金常作为重要的结构材料广泛应用。常用的耐蚀镍基合金为哈氏合金、因科尼尔合金及蒙乃尔合金，这类合金具有优异的耐浓硫酸、盐酸和浓碱的性能。

美国因科尼尔公司开发的商品名为因科尼尔合金725、含

55%~59% Ni、19%~22.5% Cr, 7%~9% Mo, 2.75%~4% Nb 和 1.0%~1.7% Ti, 它尤其耐含有 CO、Cl₂、H₂S 等介质的腐蚀。

为了提高哈氏合金的耐蚀性, 美国 Cabot 公司及英国开发了抗蚀镍基合金哈氏合金 C-22, 具有优异的耐局部腐蚀性能, 尤其耐点蚀和缝隙腐蚀性能, 可在强腐蚀性和强还原性介质下使用。在哈氏合金 C 系列中, 有大约 10 个品种。应用最为广泛的是 C-276 合金。G-3 合金, 特别适合于磷酸介质中使用。

目前, 我国已能掌握镍铜、镍铬、镍钼、镍铬钼、镍铬钼铜等近 20 种牌号的镍基耐蚀合金的生产和使用技术。

(5) 低合金钢

低合金钢是指合金元素小于 3% 的碳钢, 因其成本低、综合性能好, 从而引起广泛的重视, 如 16Mn、16MnCu 具有良好的抗大气、抗海水性能。目前低合金钢的世界年产量已超过 5000 万吨, 且每年以 2% 的速度增长, 一些发达国家的产量已接近总钢产量的 1/5。我国自 20 世纪 50 年代末就开始发展这类钢, 后来相继开发了 15MnVN、09MnNb、X70 级管线钢, 含磷高强度钢等。著名的 Cor-TenA 钢及我国自行研制的 09CuPTiRe 钢, 耐候性均比碳钢高 5 倍以上。日本开发的 Mariloy 钢系列含微量 Mo、Cu、Nb, 是目前综合性能最佳的耐海水腐蚀钢。

(6) 钛及钛合金

钛材自 30 多年前开始工业化应用以来, 由于它具有优异的耐蚀性能和良好的机械加工性能, 在化学工业中应用日益广泛, 每年增长率达 17%。工业纯钛在许多介质中具有优良的耐蚀性能, 但它在还原性介质中(如盐酸、磷酸等酸中)的表面氧化膜容易遭到破坏, 耐蚀性较差。为了进一步提高其耐蚀性, 国外致力于研究钛合金, 并集中在钛钒、钛钼、钛镍和钛钽等合金。目前钛材在化肥、氯碱、制盐、海水淡化、造纸、制药等行业中应用较多。

我国引进化工装置中用钛材主要集中在氯碱(25%)、合成纤维和塑料(20%)、纯碱和化肥(16%)、复合肥料和有机产品(各占 15%)。国内化工用钛主要集中在氯碱和纯碱工业, 分别占 51.27%

和 22.4%。

为了提高钛合金在还原性介质中的耐蚀性能，日本矿业公司在钛中加入了 0.05% 钌 (Ru) 和 0.5% 镍 (Ni)，开发了商品名为 TICOREX 的高耐蚀钛合金，在盐酸及硫酸溶液中的耐蚀性能超过了纯钛，同钛钯合金 (Ti-0.15Pd) 相似，但价格低廉。该公司又在这种材料中再加入氧、氮、铁和碳等不同比例的元素，开发了 TICOREX B、C 系列合金，提高了该类材料的机械性能，并已成功地在离子膜电解槽中作膜的支持材料用。日本 Kobe 钢有限公司开发了含银钛合金，其成分为镍 0.41%，钯 0.01%，钌 0.02% 和银 0.15%，可在海水和其他苛刻的腐蚀条件下使用，在提高耐局部腐蚀性能上尤其显著。

3.1.2 耐蚀非金属材料

目前国内外耐蚀非金属材料在化工生产中应用非常广泛。非金属材料具有优良的耐蚀性能，而机械性能可以通过增强等途径来弥补，在某些领域已有发展为取代钢材的趋势。

首先，非金属材料可用于制作整体化工设备，如管道、风机、净化设备、槽罐、容器、换热器、泵和阀等。材料为塑料、增强塑料、石墨、陶瓷、搪玻璃等。其次，作耐蚀衬里层。许多耐蚀非金属材料防腐产品是以钢作为外壳内衬非金属材料。这样，既利用了钢的优良机械性能，又充分发挥了非金属材料优异的耐蚀性能。内衬耐蚀非金属材料有耐酸砖板、天然岩石、铸石、橡胶、塑料、玻璃钢、玻璃等。再者就是耐蚀涂层：采用喷、涂、刷、浸等方法将耐蚀非金属材料以涂膜方式附着于设备表面上，形成一层耐蚀层，将腐蚀介质与设备隔离，达到防腐的目的。通常也将非金属涂层保护归入表面覆盖层防腐技术中。

(1) 耐蚀塑料

耐蚀塑料分为热塑性和热固性两大类。热塑性塑料中，聚氯乙烯、聚乙烯、聚丙烯的应用占主流；氟塑料、氯化聚醚、聚苯硫醚等工程塑料具有优异的耐蚀性能，应用日益广泛，尤其以氟树脂应用面最广，增长速度也最快。热固性树脂有环氧、酚醛、聚酯、呋

喃为主的四大树脂，大多制成复合材料使用，增长率低于热塑性树脂，因其强度和刚度差，通常通过纤维增强来制作防腐蚀化工设备。塑料制化工设备主要有管道、通风设备、净化设备、槽罐、塔器、换热器、泵、阀等，使用量越来越大，如美国耐蚀塑料的使用占整个设备费的 5% 左右，1995 年底塑料管占管道市场的 55%。我国塑料管道的应用也开始逐步增长，按长度计，聚氯乙烯管道占 8.8%，仅次于碳钢和不锈钢管，名列第三。结构形式通常有全结构、衬里结构、嵌镶结构和外部加强四种。

国外各种塑料管线及配件的生产已向大型化、专业化、复合化方向发展。最大管径达 800mm，长度 8m。全塑结构的塑料泵已形成了多品种、多规格、多系列的化工产品。流量为 $1\sim 1200\text{m}^3/\text{h}$ ，扬程为 $20\sim 120\text{m}$ ，使用温度达 180°C 。材料有聚氯乙烯、聚乙烯、聚丙烯、聚偏二氟乙烯、聚四氟乙烯、聚苯硫醚等。国内全塑泵有离心泵、磁力泵、潜水泵等，流量达 $200\text{m}^3/\text{h}$ ，扬程 50m。全塑料阀门产品有隔膜阀、旋塞阀、球阀、单向阀等，其流体进口管直径已达 100mm。国外塑料制换热器主要有板式和管式两种。板式换热器的材料有聚丙烯、聚偏二氟乙烯等，换热面积可达到 200m^2 。国内制造的直径 2.6m、高 15m 硝酸吸收塔已使用了近 30 年，在世界上也是少见的。

氟树脂是具有巨大技术革新潜力、适合特殊新用途的高性能材料，以其优异的化学稳定性、电绝缘性、自润滑性和耐大气老化性在化工行业中获得越来越广泛的应用，它们可分为三类：非塑性加工类，如 PTFE（聚四氟乙烯）热塑性加工类，如 FEP（全氟乙丙烯）、PVDF（聚偏氟乙烯）、PFA（全氟烷氧基共聚物）、ECTFE（Halar、乙烯-三氟氯乙烯共聚物）、CTFE（三氟氯乙烯）及 ETFE（乙烯-三氟乙烯共聚物）等和弹性体类。全世界氟树脂总生产能力稳定在 9 万吨水平，其中聚四氟乙烯仍然是氟塑料中最重要的品种，大约占氟聚合物产量的 60%，年增长率为 5%。近年来开发的热塑性加工的氟树脂年增长率达到 7%，其中 PFA 可望达到 8%~9%，而最常用的是聚偏氟乙烯，它在耐蚀和耐热方面稍逊于聚四氟乙烯

(PTFE) 但它制造简单, 价格也低得多。最近开发的乙烯-四氟乙烯共聚物在耐腐蚀性和机械强度方面居于氟塑料首位, 能耐无机酸、碱、卤素和几乎任何有机溶剂, 在国内外均得到了应用。

(2) 玻璃钢

玻璃钢即纤维增强高分子材料。目前国际上每年生产数百万吨, 约有四五万个品种。仅美国 1990 年用量就达 16 万吨位, 占玻璃钢产量的 13%。目前国外玻璃钢以化工、环保领域应用最广。国外化工用玻璃钢树脂大多采用间苯二酸聚酯, 部分采用环氧和双酚 A, 乙烯基树脂的应用也在逐年增加。国内主要为聚酯、环氧、酚醛等树脂。其中聚酯玻璃钢占玻璃钢总产量的 80%。酚醛玻璃钢仍采用模压成型, 至今停滞不前。热塑性玻璃钢如玻璃纤维增强聚丙烯、聚苯硫醚, 近年来才发展起来, 但发展非常迅速, 前景很好。

耐蚀玻璃钢制品主要有贮罐、槽车、风机、管道等。国外玻璃钢贮罐、槽车主要用于贮存化学品、石油、汽油等, 用于制作风机也非常广泛。国内为大化肥装置配套, 已成功地研制出 8.5m 直径的轴流式风机叶片, 效果很好。国外玻璃钢管道可分为大直径和中小直径两类。中小直径为 50~100mm, 多用玻璃纤维增强环氧树脂缠绕成型, 一般在中温受压化工介质条件下使用。大口径为 400~4000mm 多用玻璃纤维增强不饱和聚酯树脂缠绕成型, 少量用环氧树脂, 主要用于上、下水, 污水处理, 海水净化工程中。目前国内已研制出带微机的大型缠绕机, 可制造直径 4m, 长 10m 的玻璃钢管道。贮槽是化工生产的主要工艺设备, 目前国外已成功地制造了 1000~1500m³ 的贮槽, 最大的可达 4000m³, 国内在消化吸收国外引进的大型贮槽制造经验的基础上已能独立制造。

(3) 石墨

石墨材料是因其优异的导热性能和耐蚀性能而发展起来的, 石墨制化工设备促进了氯碱工业的发展, 主要用于制强腐蚀介质的换热设备。由于它的主要缺点是性脆和孔隙率高, 过去都采用酚醛、环氧、呋喃等树脂制取浸渍石墨, 后来又发展了石墨聚氯乙烯、石墨聚丙烯和石墨氟塑料。随后又在磷酸、硫酸、石油化工、医药等工

业中广泛应用。主要的石墨化工设备除换热器外，还有降膜式吸收器、合成炉、泵、管道等，换热设备居首位，年产量和使用量均占石墨设备的 $3/4$ 。在换热器中，竞争最激烈的是列管式和块孔式换热器。目前国外列管式换热器最大换热面积已达 1790m^2 。圆块孔式换热器换热面积达 1200m^2 。降膜式吸收器用于易溶性气体吸收，主要用于生产盐酸，也可用于 P_2O_5 、 H_2S 等可溶性气体的吸收。采用石墨降膜式吸收，传质传热效率远高于塔式绝热吸收的效率，是氯碱工业中一项重大革新。石墨合成炉主要用于可燃物的燃烧和合成，如氯气与氢气燃烧合成盐酸，黄磷燃烧生成 P_2O_5 等。国内外大多采用石墨设备，将合成、吸收、冷却等工序合并到一台石墨合成炉中完成，大大简化了生产工艺流程。

(4) 搪玻璃

化学工业是搪玻璃设备的使用大户之一。主要的搪玻璃产品有反应釜、贮槽、换热器、搅拌器、套管等。国外搪玻璃产品及规格很多，与国内搪玻璃产品千篇一律的格局形成鲜明的对照。容积大，是国外搪玻璃产品的一大特点。如搪玻璃反应釜容积已达 100m^3 ，贮槽容积为 113m^3 。更为重要的是：国外搪玻璃厂并不注重在增加产品的数量上，而是从瓷釉配方、炉窑装置、搪烧工艺及铁坯选材与加工等方面，保证产品的性能与质量。国内与国外的搪玻璃设备的主要差距表现在：第一，瓷釉的配方，国内底釉和面釉的各项性能与国外均有较大差距，经不起高温长时间的搪烧；瓷釉配方的理化性能也大大低于国外指标。如美国底特列希公司 3008 号搪玻璃釉在盐酸酸性（气相）介质中腐蚀速率为 $0.6\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ ，在 1mol/L NaOH 介质中腐蚀速率为 $0.9\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ ，耐几乎所有的有机酸和无机酸，温度 180°C 以下可使用，平均寿命为 $6\sim 10$ 年。第二，搪烧工艺，国外炉窑温度均匀，最大温度差为 15°C ，产品上最大温差在 22°C 以下；严格地保证搪烧气氛，天然气燃料中不能含硫，含硫对产品有致命的影响；搪烧时温度的升降缓慢，特别是在 $400\sim 600^\circ\text{C}$ 的搪烧危险区内，更注意温度的缓慢升降，这可由微机进行控制，与国内高温（高 60°C ）快烧完全不同。