

新型长效防腐蚀材料

温德荣 著

Wenderong

XINXING
CHANGXIAO

FANGFUSHI CAILIAO



重庆大学出版社

内容简介

本书较详细地阐述了新型长效耐酸酚醛塑料的生产过程、产品性能、应用形貌以及以生胶料制作设备(塔器、管、管件等)的加工方法与制品的机械加工和热处理。重点论述了作者多年来研究的丁腈-酚醛新型橡塑复合衬里、耐酸酚醛软板大面积衬里、区域预热衬贴、沸腾水浴热固化的新工艺新材料新技术以及传递模塑热压法成型新型耐酸酚醛塑料管道系列的生产及应用,并简要介绍了该种塑料的零部件制备方法和制品的安装、使用及维修等。

本书可供石油、化工、冶金、机械、轻工、纺织、电子以及国防军工等部门从事化工腐蚀与防护的有关技术人员及工人使用,也可供有关大专院校师生参考。

新型长效防腐材料

温德荣 著

责任编辑:陈晓阳

*

重庆大学出版社出版发行

新华书店经销

中国科技情报研究所重庆分所印刷厂印刷

*

开本:850×1168 1/32 印张:5.75 字数:155千

1993年6月第1版 1993年6月1次印刷

印数:1—3000

标准书号: ISBN 7-5624-0504-2 定价:4.90元
TQ·10

(川)新登字 020 号

前 言

新型长效耐酸酚醛塑料是以热固性酚醛树脂为粘合剂,以角闪石石棉及少量纤维蛇纹石石棉(或石墨)作填料制成的一种耐腐蚀材料。苏联的法奥利特(фaoлur)、西德的克拉材料(Kera)、美国的哈维格(Haweg)等均属同类产品。我国在引进原苏联生产线的基礎上,始則消化吸收,继則改进创新,进而独辟蹊径。目前已广泛用于氯碱、医药、农药、冶金、机械、造纸、食品、电子、制革、制糖、轻工、染料、煤化工、石油化工、人造纤维、木材综合加工、国防军工以及环保、三废治理等有关工业部门,其发展前景十分广阔;使用寿命一般均在10年以上,个别已达25年。实践证明,这种耐蚀塑料已在应用中解决了许多复杂、苛刻、关键的腐蚀技术难题,在一定程度上,推进了化工腐蚀与防护技术的进步与发展。

本书是描述关于耐酸酚醛塑料的研制、生产及应用方面的专著。主要从耐蚀机理着手,论述生产工艺过程及其影响因素。并适当介绍了产品性能及用途,以及安装、使用与维修。同时还简介了产品质量检测方法等技术问题。

本书主要取材于作者30多年来的研究工作和生产实践。力图从理论与实践的结合上和应用生产的角度,用耐蚀高分子理论和耐蚀机理论述这种塑料的优缺点,让采用者能正确应用和掌握。同时尽量总结现场防腐施工中正、反两方面的典型经验和教训,以增强全书的实践性和实用性;所列数据力求全面、系统、准确,使本书在一定程度上具有防腐工具书的功能,给科研、生产、设计以及使用部门的技术人员和工人提供防腐选材和应用的可靠依据。

此外,本书还对耐酸酚醛软板大面积衬里,丁腈-酚醛新型橡塑复合衬里,以及由此开辟的预热衬贴、沸腾水浴固化的新工艺、新技术、新材料作了较详细的介绍。同时还将传递模塑热压法成型

的新型耐酸酚醛塑料管道系列的研究、生产和应用纳入书中,以丰富我国的防腐材料,发展酚醛防腐技术,从而蔚成本书的独特风貌。相信本书的出版问世,将会对我国的防腐事业作出自己应有的贡献。

本书原稿承蒙陈光斗高级工程师、李文发副教授的审订,插图曾得到董键、杨儒珍两同志的支持,同时还得到高级工程师张大雍等防腐同行的协助,在此一并致谢。

由于本人水平所限,错误和不妥之处,热诚欢迎读者指正。

温 德 荣

1992年2月于重庆

目 录

§ 1. 概述	(1)
1.1 耐酸酚醛塑料及其性能	(1)
1.2 耐酸酚醛塑料的工艺流程	(4)
1.3 耐酸酚醛塑料制品和半制品名称	(6)
§ 2. 耐酸酚醛塑料的性能	(10)
2.1 耐酸酚醛塑料的物理机械性能	(10)
2.2 耐酸酚醛塑料的化学耐蚀性能	(12)
§ 3. 耐酸酚醛塑料的生产工艺过程	(23)
3.1 热固性酚醛树脂的制造	(23)
3.2 耐酸酚醛塑料生胶料、压制料、挤制料和卷制料的制备	(29)
3.3 耐酸酚醛塑料生胶料混合	(35)
3.4 耐酸酚醛塑料生胶料的滚压	(38)
3.5 耐酸酚醛塑料生胶料的辗光	(39)
§ 4. 耐酸酚醛塑料的热固化	(41)
4.1 生胶制品的热固化机理及其在热处理过程中的质变形貌	(41)
4.2 生胶制品热固化温度规程	(46)
4.3 热固化技术	(48)
4.4 耐酸酚醛塑料的收缩	(49)
4.5 耐酸酚醛塑料制品的涂漆与硬化	(50)
§ 5. 应用耐酸酚醛塑料生胶料制备制品	(54)
5.1 耐酸酚醛塑料生胶板的制备与储运	(54)
5.2 挤制法成型耐酸酚醛塑料胶管	(58)
5.3 卷制法成型耐酸酚醛塑料胶管	(62)
5.4 模塑热压法成型耐酸酚醛塑料胶管	(64)
5.5 应用耐酸酚醛塑料生胶板制造整体化工塔器塔底	(66)
5.6 耐酸酚醛塑料厚壁制品的制造	(68)

5.7	旋塞(考克)和阀门的模塑热压成型	(68)
5.8	耐酸酚醛塑料胶板衬里	(70)
§ 6.	丁腈—酚醛橡塑复合并用的研制	(81)
6.1	金属设备衬丁腈—酚醛塑料的施工	(81)
6.2	电子显微镜对丁腈橡胶—酚醛树脂共混衬里显微结构及在硫酸介质中腐蚀形态研究	(94)
6.3	用 OsO_4 染色法研究丁腈橡胶增韧酚醛树脂耐酸衬里的结构与耐蚀性能关系	(111)
§ 7.	耐酸酚醛塑料产品在国内外防腐领域中的应用	(123)
7.1	耐酸酚醛塑料制品在国内防腐领域中的应用	(123)
7.2	耐酸酚醛塑料衬里对金属设备或水泥基材制品在国内防腐领域中的应用	(142)
7.3	氯丁、丁腈橡胶与酚醛塑料衬里制品在国内防腐领域中的应用	(145)
7.4	耐酸酚醛塑料制品在国外(前苏联)防腐领域中的应用	(151)
附录	耐酸酚醛塑料及其制品的检验方法	(157)
参考文献		

§ 1. 概 述

1.1 耐酸酚醛塑料及其性能

耐酸酚醛塑料是一种以热固性酚醛树脂为粘合剂,以耐酸填料——耐酸石棉或石墨等作主要填料制成的一种耐酸塑料。

这种塑料不但具有较高的化学耐蚀性和热稳定性;同时还有较好的耐有机溶剂性和优良的耐热氧、光氧、大气老化性能。

视填料的性质和树脂与填料间的比例不同,可以制备在物理机械性能方面和耐酸性能方面均不相同的耐酸酚醛塑料。

热固性酚醛树脂在热的作用下能变成不熔化也不溶解的固体。由于耐酸酚醛塑料中的填料是与可熔性的酚醛树脂胶粘在一起的,故在热处理时,耐酸酚醛塑料就会硬化,变成不熔化也不溶解的三维高聚物。由于这种塑料兼有耐蚀材料和结构材料的双重功能,在许多工业部门中得到了日益广泛的应用。例如氯碱、农药、医药、染料、冶金、炼焦、化工、机械制造业、石油化工、有机合成、人造橡胶等工业部门中应用较多。在一些情况下,耐酸酚醛塑料是有色金属,特别是铅的代用品。耐酸酚醛塑料质轻(比重 1.6~2.0);对还原酸性介质有较好的化学稳定性并能用简易模具或钢制压模热压模塑成型。故以这种材料制备的各种化工设备、容器、塔类、泵类、储槽、管子、管件、旋塞、搅拌器、液面计、旋叶片、泡沸伞以及按使用厂图纸制造的多种异型制品,经国内众多工厂多年使用表明,这种塑料能有效地在盐酸、硫酸(特别是稀硫酸)、磷酸、氟硅酸、柠檬酸、四氯化碳、二氯乙烷、氯气、二氧化硫气体等数十种腐蚀性介质中正常使用。与其它耐酸塑料比较,耐酸酚醛塑料可以在比较高的温度下使用。按技术条件的规定,耐酸酚醛塑料的耐热性能可高

达到 150℃。而在生产条件下,耐酸酚醛塑料实际上能耐温 130℃左右。因此,在腐蚀性较强的还原性酸性介质中,耐酸酚醛塑料的用量正在日益增加。

耐酸酚醛塑料生胶料与其它热固性塑料不同,可以在稍高的温度下(约 100℃左右)模塑而不用高压,这样不用压机和贵重的压模就可以制成各种构型较为复杂的设备。用模塑的方法可制得各种尺寸的零件(长达数米、直径达数米),然后再用这些零件装配成器械和设备。

综上所述,这种塑料不失为一种优良的化学耐蚀结构材料。这种材料的缺点是冲击韧性不够高,材质较脆,然而用丁腈橡胶改性的耐酸酚醛塑料可以显著地提高其冲击韧性。耐酸酚醛塑料在国内专业生产厂家较少,建国后自 1957 年以来仅有重庆合成化工厂生产批量较大,生产装置较完备,生产的品种规格较齐全。但这种塑料在国外有专业生产厂家进行批量生产,例如前苏联(牌号法奥利特)、美国(牌号哈维格)、西德(牌号克拉材料)等均属酚醛类型的耐酸塑料。近年来从国外引进的配套项目中已不泛应用实例。耐酸酚醛塑料的生胶软板存放期较短,产品作远程运输较困难,在一定程度上限制了它的进一步推广使用。随着生产工艺的不断革新改进,产品质量进一步提高,耐酸酚醛塑料在防腐领域中一定会发挥更大的作用。

耐酸酚醛塑料按用途不同可分为 LFS-1 型和 LFS-2 型两种。

LFS-1 型:以耐酸石棉(斜方角闪石石棉)和温石棉(纤维蛇纹石石棉)为填料制成的耐酸塑料,使用较多。

LFS-2 型:以石墨和温石棉为填料制成的耐酸塑料,它具有较高的导热系数,对氢氟酸具有良好的耐腐蚀性能,但它的机械加工性能比 LFS-1 型差,主要用作传热耐蚀耐高温设备。

本书主要介绍 LFS-1 型的生产制造工艺及其在化工防腐领域中的应用。

热固化的耐酸酚醛塑料及其制品对所有的还原性酸性介质和有机溶剂都具有极高的化学稳定性,特别是对各种浓度的盐酸(显

著超过铅的稳定性)和对低浓度及中等浓度的硫酸的稳定性。

1.1.1 化学稳定性

采用耐酸酚醛塑料制造的制品,具有与热固化酚醛树脂近似的化学稳定性,除强氧化性的酸类(如硝酸、铬酸等)和碱类(如氢氧化钠、氢氧化钾等)之外,几乎对所有的还原性酸性介质以及多种有机溶剂(如氯苯、苯、四氯化碳、二氯乙烷等)的作用均较稳定。由于填料的不同,酚醛石墨塑料还对氢氟酸和氟硅化合物具有较高的耐蚀能力。

1.1.2 物理机械性能

耐酸酚醛塑料和其它塑料如聚氯乙烯、聚乙烯、聚苯乙烯塑料、聚异丁烯板和沥青材料等比较,它可以在更高的温度下应用。这种塑料实际能在 $-30\sim+150^{\circ}\text{C}$ 或更高的温度下使用。与玻璃、陶瓷相比,这种塑料具有较好耐温急变化的性能,酚醛石墨塑料还具有较高的热传导率(如酚醛模塑石墨塑料热传导率为 $125.4\sim 146.3\text{kJ/m}\cdot\text{h}\cdot^{\circ}\text{C}$ 。而陶瓷则为 $2.09\sim 5.852$,玻璃为 $(3.11\sim 3.22)$ 。因此,这种材料可以用作冷却器和其它热交换设备。

1.1.3 比重

耐酸酚醛塑料的比重为金属材料的30%左右,(如铅为 11.34g/cm^3 ,硅青铜为 8.9g/cm^3 、镍铬合金钢为 7.9g/cm^3)。在许多情况下用作耐蚀结构材料,以它制得设备的重量就会显得格外轻盈,这是它比金属或非金属的陶瓷(比重为 $2.3\sim 2.5\text{g/cm}^3$)更为优越的地方。

1.1.4 模塑工艺性能

这种塑料与其它热固性塑料不同,它的软板(即生胶板)可在稍高的温度下模压成型,操作工艺简便,不用高压,因而不用压机和贵重的压模,即可施工操作。

1.1.5 制品的修理更换

这种塑料的制品如发生破裂,可用该种材料的酚醛胶泥加温(或常温)粘接修补,热固化后能获得坚实的接缝。制品在使用中如发生局部损坏可在施工或生产现场修补复原,使用工厂还可以购买该种生胶软板自制零部件来更换,而陶瓷或玻璃的制品损坏后则不易重修复原。

1.1.6 机械加工性能

热固化的耐酸酚醛塑料,可以进行各种机械加工,如切割、车、钻、铣、锯以及研磨和修整等。但应考虑到填料性能的有关特性,例如酚醛石墨塑料性质较脆,加工时应注意进刀量,一般宜稍慢一些。

1.1.7 原料容易获得,价格较低

这种塑料在某些腐蚀环境中,可以用来直接代替铅、青铜和镍铬合金钢,且其价格较金属材料低,而使用寿命又较金属材料长。陶瓷或玻璃价格虽与这种塑料近似,但易破裂,需更换或维修而使总的工程费用较高,故近年以来耐酸酚醛塑料为各有关工业部门日益广泛采用。

1.2 耐酸酚醛塑料的工艺流程

耐酸酚醛塑料的生产工艺流程见图 1-1。

热固性酚醛树脂的生产是在反应釜内进行熬制和真空脱水干燥,根据制品的不同用途,严格控制树脂粘度质量指标。

将树脂与填料分别进行计量,然后加入捏合机中进行物料混合。待各组分混均以后,将已混炼好的物料计量后加到滚压机上,在该机上使各组分进行进一步的滚炼混均并使胶料致密,排除部分自由水分和游离酚、醛。生胶料滚炼以后,视其用途不同,有的送

至辗光机上制成生胶软板；有的送至挤出机上制成管胚；有的则送至液压机模塑热压制成管子、管件和其它定型制品。

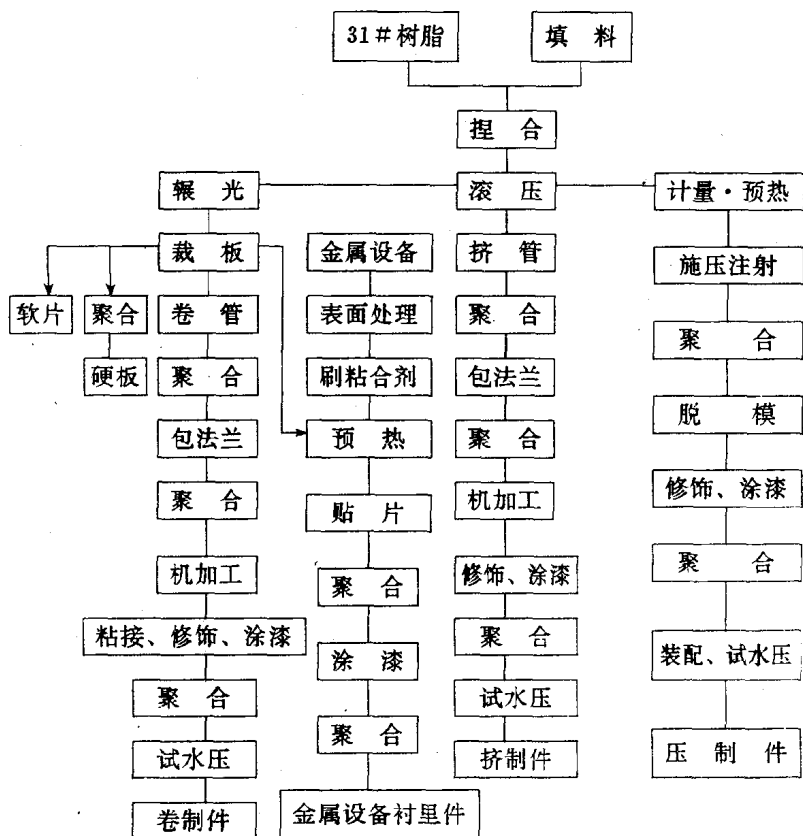


图 1-1

在辗光机上制成的耐酸酚醛生胶板，按技术条件要求切边以后，如果以生胶板作商品出售，经检验合格后就进行包装入库发至使用工厂；如果以硬化胶板作商品出售，则需将生胶板送入聚合炉内根据生胶板的厚度按技术条件规定的升温规程进行热固化处理，并按技术要求重新切边，待检验合格后包装入库发往使用工厂；如系生产工厂自用，则可按用户意图或生产厂制定的产品说明

书的要求进行施工制造,最后将制成品进行水压试验,合格后包装入库。

在挤出机上用挤制成型的耐酸酚醛塑料生胶管坯,须将该种管坯放入定型的管夹模槽中,然后关闭夹模扣紧螺栓,送入聚合炉内进行热固化,硬化后的管坯还需刷漆预热包生胶料的法兰片条并用织物布条系紧,再送入聚合炉内进行热固化,硬化后进行机械加工、涂漆,再将漆膜热固化并经修饰,进行水压试验,最后包装入库发往使用工厂。

直管或塔节的卷制成型,是将已预制好的耐酸酚醛生胶软板,置于钢制定型外夹模内,在软板塔接处及软板两端连同包生胶料法兰片条处同时刷漆(酚醛清漆)。然后将内模放在软板上,送入聚合炉内进行预热,将预热好的软板包卷在内模上,进行焊边整形,再将外夹模关闭扣紧螺栓,送入聚合炉内进行热固化处理。然后将已硬化后的直管或塔节坯进行机械加工,修饰涂漆,将漆膜热固化,再次修饰,进行水压试验,最后包装入库发往使用工厂。

采用模塑热压成型的制品(管件、旋塞、阀、泵等),是将已滚炼好的生胶压制料,预热至柔软发粘,然后将预热好的压制料装入注料筒内。将料筒底部的注料孔对准压模的进料孔,把料筒连同压模一起放到液压机上,逐步施加压力,当压模合缝间溢出余料时,则迅速旋紧螺栓锁住压模,然后将装有制品的压模从液压机上取下,移入聚合炉内进行热固化。当热固化过程终了时,将压模由聚合炉内取出,打开压模取出制品,将制品锉除废边,涂漆,将漆膜热固化,加以修饰,最后进行水压试验即得制品。

1.3 耐酸酚醛塑料制品和半制品名称

耐酸酚醛塑料的半制品有生胶软板、挤制料、卷制料、压制料和酚醛胶泥。

耐酸酚醛塑料生胶板按尺寸与板厚的分类如表 1-1 所列。

表 1-1 耐酸酚醛塑料
生胶板的分类

板的尺寸 mm		
长	宽	厚
1000	700~1000	5~20
1200	700~1000	5~18
1400	700~1000	5~15
1600	700~800	5~15
1600	900~1000	5~12
1800	700~800	5~12
2000	700~800	5~12

尺寸允许偏差

偏 差	mm
长度和宽度	±30
厚度 10mm 以下的软板	±1
厚度 10mm 以上的软板	±2

制造厂以及使用厂均可采用生胶软板在各自的防腐车间或工厂里利用自己的生产装置,就地制造各种耐酸酚醛塑料制品。

其中包括:

各种塔类:例如盐酸吸收塔、盐酸解析塔、氯气干燥塔、尾气洗涤塔、填料塔、冷却塔、泡沫塔以及脱氯塔等。

各种槽:例如高位槽、计量槽、溢流槽、受槽、过滤槽以及结晶槽等。

各种容器:例如吸收器、洗涤器、结晶器、鼓泡器、旋风分离器、过滤器、喷射器、饱和器以及容器等。

各种泵:例如水流喷射泵及离心泵等。

大小尺寸的管子和定型管件以及其它多种异型非标制品:例如搅拌器、液面计(管式、板式),各种热补偿器、泡沸伞、旋叶片及按照订货工厂的图纸制造的构型复杂的制品或大型设备等。

耐酸酚醛胶泥在粘接和修理耐酸酚醛塑料制品时使用。

耐酸酚醛压制料用于模压制品,例如直径为 65、80、100、125mm 等、长度为 2000mm 的管子及其配套管件如变径管(大小头)、双向接管、凸缘法兰、三通管、圆弧弯头、阀门,亦可用模压的方法将耐酸酚醛压制料压入金属外壳内来制造这些制品。

重庆合成化工厂自 1957 年以来按照自己的标准生产下列各种耐酸酚醛塑料制品:

管子:直径为 33、54、78、100、150、200、250、300、350、400、450、500mm,管长在 2000mm 以内。其中直径为 33~100mm 的为模压制品,其余为卷制粘接制品。

阀门:直径为 33、54、78、150mm 的模压制品。

旋塞(考克):直径为 33、54mm 的模压制品。

塔、塔节:直径为 300、350、400、450、500、550、600、700、800、900、1000、1100、1200mm,塔节长在 2000mm 以内,均系卷制品。

变径管(大小头)直径为 54/33、78/54、100/78、150/100、200/150、250/200、300/250、350/300、450/400、500/450mm,其中直径 $\leq 100/78$ mm 系模压品,其余为卷制粘接制品。

耐酸酚醛塑料硬化胶板按尺寸与厚度的分类见表 1-2。

表 1-2 耐酸酚醛塑料硬化胶板的分类

硬板的尺寸 mm		
长	宽	厚
1000	700~1000	5~20
1200	700~1000	5~18
1400	700~1000	5~15
1600	700~800	5~15
1600	900~1000	5~12
1800	700~800	5~12
2000	700~800	5~12

尺寸允许偏差

偏差	mm
长度和宽度	± 10
厚宽 10mm 以下的硬板	± 1
厚度 10mm 以上的硬板	± 1.5

耐酸酚醛塑料硬板粘接槽:

硬板粘接槽系用热固化的

耐酸酚醛塑料硬板嵌入定型角

铁框架内,用酚醛胶泥粘接固化而成。角铁框架的刚度应保证槽内盛满介质后不变形为宜,角铁框架内嵌板部位的角铁应平直,焊接处应牢固垂直。

表 1-3 硬板粘接槽的规格尺寸(mm)

长	宽	高	硬板厚度	备 注
500~400	500~1500	500~1500	10~30	硬板厚度随槽容积增大而增厚

金属槽体衬耐酸酚醛生胶软板:

技术特性:

利用金属槽板的刚度,利用生胶软板铺衬粘接于金属板基体上经热固化而成。

金属槽板刚度(主要指板厚)应保证槽内盛满介质后不得有任何变形为宜。

金属壳体表面,不能有棱角,弯曲过渡区应呈圆弧形,表面要平整,不许有气孔、裂缝、焊瘤、熔渣等缺陷。

表 1-4 衬里槽的规格尺寸(mm)

长	宽	高	生胶板厚度	备 注
500~4000	500~1200	500~1500	8~20	槽底生胶厚度视技术要求而定,但不得超过 25mm。

热补偿器:直径为 33、54、78、100、150、200、250、300、350、400、450、500mm。

板式、管式液面计、离心泵、喷射泵、拨水叶轮以及按照定货工厂的图纸制造的各种非定型制品和其它各种衬里设备等。

§ 2. 耐酸酚醛塑料的性能

2.1 耐酸酚醛塑料的物理机械性能

热固化的耐酸酚醛塑料的物理机械性能列于表 2-1。

表 2-1 耐酸酚醛塑料的物理性能

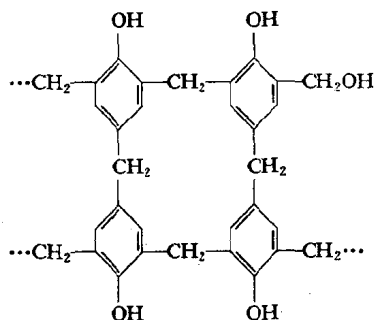
指 标	单 位	数 值	1962 年 7 月 检测数值	1982 年 7 月 检测数值
1. 比 重	g/cm ³	1.6~2.0	1.62	1.64
2. 温度在 0~100℃ 范 围内的热传导率	kJ/m · h · °C			
LFS-1 型的耐酸酚 醛石棉塑料		1.04	—	—
LFS-2 型的耐酸酚 醛石棉塑料		3.76	—	—
3. 热稳定性(马丁氏法)	°C	≥150	154	124
4. 布氏硬度(HB)	kg/mm ²	≥30	23	16.7
5. 温度在 20~100℃ 内 的线膨胀系数	—	(2~3) ×10 ⁻⁵	—	—
6. 吸水率	%	≤0.05	0.51	0.46
7. 抗冲击强度	kg · cm/cm ²	≥3.5	4.25	4.9
9. 抗弯曲强度极限	kg/cm ²	≥600	589	582
9. 抗拉强度极限	kg/cm ²	≥250	256	289
10. 抗压强度极限	kg/cm ²	≥1000	957	673
11. 抗剪强度极限	kg/cm ²	≥300	—	—
12. 酸溶度(HCl · 22%)	%	≤±1.25	-3.14	-3.43
(H ₂ SO ₄ · 30%)	%	—	-2.05	-1.76

注：* 是于 1962 年 7 月取样检测的指标数值，其后又将同一批材质的管放置于露天，经受了 20 年的热氧、光氧、大气和化学老化的长期考验。1982 年 7 月又从同一批材质上取样检测获得的指标数值前后对照表明，该批材质的

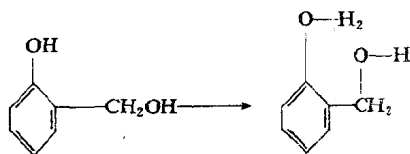
物理、化学性能指标数值变化不大,证明耐酸酚醛塑料是一种优良的防腐蚀耐老化性能的非金属材料。

2.1.1 耐酸酚醛塑料的热稳定性

酚醛树脂是耐酸酚醛塑料的主体粘合剂和骨架,它是苯酚在碱性催化剂存在下与过量的甲醛作用生成的高分子化合物。这种热固性酚醛树脂在未经热处理之前称为甲阶段酚醛树脂,或可熔酚醛树脂。它具有线型的结构,可溶于水。当加热完全固化后即变为不熔不溶的三维高聚物,其典型的分子结构式可写为:



从分子结构式看出,在已变定的树脂中,还残留一定量未作用的羟甲基。据称由于羟甲基中的氧原子与羟基中的氢原子间有“质子桥”的存在,产生了氢键从而形成了六节环:



由于这种氢键很稳定,要在高温下才会断裂,这就是热固性酚醛树脂具有较高的热稳定性的主要原因。此外,还由于热固化的酚醛树脂呈交联密度很高的网状体型结构,故热稳定性也高。因此,以热固性酚醛树脂为粘合剂,以耐热性、耐蚀性较高的角闪石棉等