维普资讯 http://www.cqvip.com

氯碱行业是中国的重要化工基础行业，但也是需要重点防腐蚀的工业，腐蚀一直是制约氯碱行业稳定生产的一个重要因素。作者王天堂、陆士平等在本文中就几种高性能热固性树脂在氯碱行业中的应用进行了介绍与总结，其中包括海特酸型特种不饱和树脂和几种乙烯基酯树脂，就不同树脂类别的性能尤其是防腐蚀性能进行了分析与研究，并重点阐述了树脂在氯碱行业中的的适用场合以及应用细节等。

GUIDE OF ANTI-CORROSION 耐热涂料及保温



高性能特种耐腐蚀热固性树脂在氯碱行业中的应用

High Performance Special Thermo-setting Resin in Chloro-alkali Chemical Industry

1、前言

氯碱行业是中国的重要化工基础行业，但也是需要重点防腐蚀的工业，目前电解法制碱企业在生产过程中，装置中接触的几乎是高温强酸、强碱和氯气等强腐蚀性介质，因此腐蚀一直是制约氯碱行业稳定生产的一个重要因素。随着国内外防腐蚀技术及产品的发展，以及国内外技术合作的加强，一些腐蚀问题得到了逐渐的解决，并努力寻求到了一些新的解决方法。

作为一个提供高性能特种防腐蚀树脂的厂家，多年来与氯碱行业中的许多厂家建交了良好的合作机制，积极在行业中推广高性能耐腐蚀非金属材料，使困扰一些厂家多时的腐蚀问题得以解决，确保了装置的长周期运转，因此，本文结合多年的成功应用经验和案例，对这几年来高性能特种耐腐蚀热固性树脂在氯碱行业中的应用加以总结。

2、 海特酸型特种不饱和聚酯树脂

2.1 海特隆酸不饱和聚脂树脂是采用六氯桥亚甲基邻苯二甲酸（简称“HET酸”），辅以适量马来酸酐或富马酸合成的不饱和聚酯溶於苯乙烯中的溶液，FUCHEM 791H是一种海特隆酸不饱和聚酯树脂。由於HET酸中含氯量高达54.4%，对水、醇、碱等具有高度的稳定性，因此合成的树脂具有良好的耐腐蚀性能和阻燃性能，在国外已广泛应用於氯碱或纸浆工业中的高温湿氯气、盐酸和盐水等场合，同时也应用於污水、废油、废渣、异丙醇和二氧化硫等领域。在强氧化性介质尤其是高温湿氯气的作用下，通用的不饱和聚酯树脂和环氧树脂会受到不同程度的腐蚀，但相对而言，HET酸树脂的耐腐蚀性能优势明显，这主要是由於HET酸树脂的独特分子结构：分子中引入卤素后耐氧化性能力提高；极性强的酯键比醚键更稳定并且受到位阻保护等等。我们在许多场合中成功应用了FUCHEM 791H树脂於湿氯气的防腐蚀，长期实际使用温度可达到105℃。

表1中列出了791H树脂的耐腐蚀性能。

维普资讯 http://www.cqvip.com

表 1 FUCHEM 791H树脂的耐腐蚀性能

介质	浓度	温度℃	介质	浓度	温度℃
冰醋酸	100%	≤50	双氧水	≤30	60
盐酸	≤20%	110	次氯酸	20%	30
亚硫酸	10%	65	重铬酸钾	100%	90
硝酸	50%	45	次氯酸钠	15%	40
氢氟酸	40%	30	乙二醇	100%	120
醋酸酐	100%	40	二氧化氯(湿气)	饱和	60
硫酸	75%	80	湿氯气	100%	105
戊醇	100	95	氯水	100%	95
二氧化硫(气)	-	120	高氯酸	70%	30

2.2 海特酸型特种不饱和聚酯树脂应用

在隔膜电解系统中常见的腐蚀性介质有：高温氯化钠溶液、高温（95℃）湿氯气、含氯碱液和高温饱和氯的水蒸气。另外系统中的设备和管道还受到电解过程中杂散电流的腐蚀，这是氯碱工业腐蚀的特点。另外阳极室产生的95℃高温湿氯气带有大量的水蒸气，氯气水解生成腐蚀性极强的盐酸和氧化性介质次氯酸，次氯酸又可分解释放出活性氧，这些介质的化学性质非常活泼，除金属钛材外，大部分金属材料和非金属材料在这种环境下都不耐腐蚀，而相反，HET酸树脂最大用途是耐高温湿氯气，如氯碱行业或纸浆行业中的湿氯气作用场合。HET酸树脂的耐腐蚀作用机理比较复杂，通常认为HET酸树脂与湿氯气反应生成一层“氯奶油”（氯化过程），该层结构起到保护作用，延缓或阻止树脂的进一步腐蚀从而达到防腐蚀目的。过去一些厂家包括现在一些厂家采用钢衬橡胶等耐腐蚀形式来解决形式，如氯气总管等，但一般使用寿命均在2-3年左右，而齐鲁石化等公司氯气总管均采用此类树脂制作的玻璃钢（FRP），效果相当好，自1995年投入使用以来效果良好。其中表 2 中列出了HET酸树脂在氯碱行业的应用举例。

一般情况下，在FRP设备运作的前几年中，氯化过程或渗透过程会持续进行，一般可穿过1层C-玻表面毡和2层E-玻纤毡，试验表明：氯化后树脂的密度和硬度越高，则氯化过程越慢。因此，在HET酸树脂的实际使用过程中，根据实际操作温度、使用介质及生产工艺等具体情况的不同，在对FRP的耐腐蚀层的厚度及铺层结构的设计过程中，应考虑到腐蚀裕量。根据NBS 15-69或ASTM C 582中的防腐蚀设计标准，玻璃钢设备应设置腐蚀裕量层和防腐蚀层，腐蚀裕量层可以补偿因氯化作用而损失的耐腐蚀层，并允许一定程度的氯气渗透。这两层加起来的厚度一般为6-9.5mm，在氯气输送管道中可以增加毡铺层以增强耐腐蚀性能。

表 2 HET酸树脂在氯碱行业的应用

设备名称		温度℃	压力Mpa	pH	腐蚀介质
浸酸槽		<95	—	—	盐 酸
储 槽		常温	—	—	37%盐酸
洗涤器		50	—	—	氯化氢气体
储 槽		85	—	—	含有机杂质的氯水
处理塔及塔盖		—	—	—	氯水
冷却器		30~95	—	—	氯
管道	废气管	40~50	0.02	4~6	含湿氯气的空气
	湿氯气管	30~80	—	1~2	湿氯气
	盐水和氯气总管	80	—	12	盐水、氯气

在大径的管道制作中，一般采用缠绕工艺，外层的结构层采用连续玻纤铺层，但在内侧防腐蚀层制作中，一般采用毡，且铺层厚度至少达到9.5 mm。另外，防腐蚀层的边缘需用C-玻毡以加强，一般为至少1层或2层。

在FRP制品外侧，制品应该不透光，以防止氯气/氢气由於光引发引起爆炸。因此，最外层应加入紫外线吸收剂。外层结构用玻璃纤维毡结构以获得较高的树脂含量，以增强FRP耐环境腐蚀性能。

3、标准型环氧乙烯基酯树脂

3.1 由甲基丙烯酸与双酚A环氧树脂进行开环酯化反应而得到的产物称之为标准型环氧乙烯基酯树脂，其工艺性能和不饱和聚酯树脂相似，化学结构又和环氧树脂相近，并且由於环氧乙烯基酯树脂较通用型不饱和树脂的酯键含量为低，故具优良的力学性能和耐腐蚀性能,目前正作为一种性能优良的耐腐蚀树脂在化工防腐蚀设备和工程中得到广泛应用。但由於在合成环氧乙烯基酯树脂过程中采用的原料及合成方法的不同，树脂的耐腐蚀性能差别甚大，以至在实际使用中，由於选用的基体树脂或增强材料的不适当而导致防腐蚀的失效。我们在树脂的合成方法及材料选择上加以控制，合成了一种高度耐碱的特种FUCHEM 879标准型乙烯基酯树脂，其

维普资讯 http://www.cqvip.com

较常规标准型双酚A型环氧乙烯基酯具有更出突出的耐碱性。下面我们对该树脂的耐碱性的评估，同时也给出了用户的试验反馈。

增强材料的不适当而导致防腐蚀的失效。我们在树脂的合成方法及材料选择上加以控制，合成了一种高度耐碱的特种FUCHEM 879标准型乙烯基酯树脂，其较常规标准型双酚A型环氧乙烯基酯具有更出突出的耐碱性。下面我们对该树脂的耐碱性的评估，同时也给出了用户的试验反馈。

从上述表中可以清楚的看出，879树脂的耐碱性是相当突出的。

3．2 标准型环氧乙烯基酯树脂的应用

在氯碱行业中，许多管道和设备均可采用以FUCHEM 879等标准型环氧乙烯基酯树脂，如电解液总管，构成电解液的腐蚀物质主要是氢氧化钠、次氯酸钠和食盐等，同时周围工业大气中含有酸性盐水和湿氯气等腐蚀性化学介质，标准型环氧乙烯基酯树脂就能较好的满足上述腐蚀环境使用要求。

在树脂应用过程中，应该注意几个技术要点：1）在内衬制作时，增强材料不应选用玻璃纤维，这是因为玻璃纤维的主要成份为二氧化硅，而二氧化硅能够与碱性化学介质作用生成可溶性的物质，从而使玻璃纤维的强度急剧下降而失效，而玻璃钢中的玻璃纤维是起“骨架”作用，一旦玻璃纤维失去应有的效用，那防腐蚀内衬层强度下降明显，从而失去防腐蚀效用。因此应选择耐碱性能较好的特种纤维，可以选择锦纶、碳纤维等，其中碳纤维的强度和耐腐蚀性能是最好的，但成本也较高，所以一些厂家选用锦纶；2）因为树脂的固化度在很大程度上影响其耐腐蚀效果，玻璃钢在常温制作完毕后，树脂不能完全固化，从而不能够达到优化的耐腐蚀性能，尤其是在碱性情况下，为了确保玻璃钢制品的耐腐蚀性能，要求玻璃钢制作厂家对玻璃钢进行后固化处理，即在制作完毕的玻璃钢制品室温放置一天后，在高温下若干小时进行后固化处理，如可置於80℃下4小时或者80℃和100℃各2小时。但一些制作厂家由於生产条件所限，没有后固化处理条件，在这种情况下，那么玻璃钢在投入使用前应在室温下或者阳光直射处放置2-4周，以尽量提高树脂的固化程度；3）在氯碱行业中，玻璃钢装置可能接触到大量含有次氯酸盐的腐蚀性介质，此时在玻璃钢制作中，耐腐蚀内衬制作时的固化体系不应该采用常用的过氧化甲乙酮(MEKP)*钴液体系，而应该采用过氧化苯甲酰(BPO)*二甲基苯胺（DMA）等其它不含有钴元素或其它重金属的固化体系，这是必须注意的，一些厂家由於没有意识到这一点，导致

表 3 浇铸体10%NaOH中50小时浸泡结果（100℃）

	1#		2#		3#	
处理前重量（克）	1.7881	1.5327	1.6164	1.5353	1.4382	1.2194
处理后重量（克）	1.8004	1.5435	1.6260	1.5446	1.4473	1.2271
变化度（%）	+0.69	+0.70	+0.59	+0.61	+0.43	+0.63
平均值（%）	+0.69		+0.60		+0.53	
处理前硬度	45.3	46.0	45.2	45.9	46.0	45.5
处理后硬度	37.7	39.7	37.7	39.7	39.3	85.7
保留率（%）	83.2	86.3	83.4	86.5	85.4	85.7
平均值（%）	84.8		85.0		85.6	
综合评价	耐		耐		耐	

另：外表有光泽无发粘现象。

表 4 客户处氢氧化钠溶液耐碱性测试结果

浓度	期龄	温度 ℃	原重	试验后	增失重比率
10%	60d	25	7.4249	7.4054	-0.263%
40%	60d	25	6.5041	6.5162	+0.186%
40%	7d	80	14.5609	14.5633	+0.24%

维普资讯 http://www.cqvip.com

玻璃钢设备在实际使用中失效，这是因为次氯酸根在钴元素等催化作用下，分解生成具有强氧性的活性氧，从而氧化腐蚀内衬层树脂，从而导致耐腐蚀内衬层很快的解体。

因为次氯酸根在钴元素等催化作用下，分解生成具有强氧性的活性氧，从而氧化腐蚀内衬层树脂，从而导致耐腐蚀内衬层很快的解体。

4、酚醛环氧乙烯基酯树脂

4.1 酚醛环氧乙烯基酯树脂是采用高环氧值、多官能的酚醛环氧树脂与甲基丙烯酸反应而成，主要用於存在溶剂、氧化性介质和高温烟气等殊耐腐蚀性环境，玻璃钢在高温条件下树脂具有高的强度保留率，特殊的化学结构赋予了该树脂独特的理化特性：①树脂具有非常高的热变形温度(达155℃)，并具有良好的力学性能；②树脂的高交联密度使其具有良好的耐溶剂性；③能耐各种氧化性介质，如双氧水、湿氯气、二氧化氯等；④良好的粘接性，包括与碳钢、PTFE等基材。表4.1是898酚醛环氧乙烯基树脂与其它同类树脂的比较。

表 5 酚醛环氧乙烯基酯树脂的比较

	国外一产品		898乙烯基
	典型值★	实测值	
热变形温度 (HDT) ℃	149-154	137	153
抗拉强度Mpa	85	59	72
抗拉模量Gpa	3.6	3.6	3.5
断裂延伸率%	3-4	2.1	2.6
弯曲强度Mpa	131	116	112
弯曲模量Gpa	3.8	3.9	4.1
冲击强度KJ/m	2-4	2.0	2.0

★国外产品典型值测试方法是按ASTM标准进行的．而实测值是按中国国家标准（GB）检测的。

4．2 酚醛环氧乙烯基酯树脂的应用

1)在氯碱行业中，湿氯气的防腐蚀问题是主要而长期的，在上文中已经提到过，可以采用氯化不饱和聚酯树脂来达到防腐蚀的效果，但目前国内外一些厂家也采用酚醛环氧乙烯基酯树脂，酚醛环氧乙烯基酯树脂的工艺性较好，树脂的放热峰较高，在常规制作条件下，可以达到较高的固化度，在国外多年的使用经验以及我们的使用经验和试验表明：898树脂能够耐110℃的湿氯气。

2)在电解过程中，在电解槽的槽盖会受90~95℃的湿氯气的腐蚀，同时在一些不正常生产情况下，碱性的电解液会溅到或经常性的腐蚀电解槽盖边缘，这时采用酚醛环氧乙烯基酯树脂是一个较好的选择，因为酚醛环氧乙烯基酯树脂具有较HET酸树脂更好的耐碱性，根据国外的经验，若采用HET酸树脂的电解槽盖在1-2年运行后，就会发现槽盖的边缘发生树脂受碱液的经常性作用耐腐蚀，因为HET酸树脂是一种不饱和树脂，含有较高比例的酯键，所以耐碱性相对较弱。所以综合考虑各方面的因素，酚醛环氧乙烯基酯树脂是一种比较适合电解槽盖的防腐蚀材料。我们采用898树脂在大陆若干氯碱厂制作电解槽盖已正常运行2年了，没有任何失效报告。

3)在酸性盐水（阳极液系统）系统设备和其它一些含氯有机溶剂系统中，一些非标设备要求耐氯离子和其它一些有机溶剂（如氯丙烯、二氯丙醇、DD混剂等），这些介质的共存时的腐蚀性较强，此时采用酚醛环氧乙烯基酯树脂则可达到耐腐蚀使用要求，可以代替成本较高的石墨设备等。一些适合的设备有盐酸吸收塔等。同时这类树脂也可适用一些后续加工厂中的一些FRP设备内防腐蚀，在江苏一个氯碱厂的附属农药厂，要求耐一混合介质（31%盐酸、10%甲醇、100PPM一氯甲烷、80PPM二氯甲烷的混合液），当时制作的FRP设备的内衬层树脂就是采用898酚醛环氧乙炮烯基酯树脂，使用效果良好。

5、结论

所以，在氯碱行业中，根据不同的使用场合以及化学介质，选择适当的热固性树脂（HET酸树脂、环氧乙烯基酯树脂等）可以达到理想的防腐蚀效果，并在设备制造中充分注意其中相关的制造细节，包括固化剂的选择、增强材料的选择等，这些热固性树脂可以在一些场合代替PVC、PP、橡胶或石墨等设备装置。

防腐指南

为使本刊能满足您的要求 请发表您对这篇文章的看法。您只需在免费读者服务栏中圈出相应的号码:
我认为这篇文章: 有用，请圈38; 无用，请圈39
我希望在以后各期看到更多这类内容或与之有关的文章: 请圈40

下载或阅读全文 请登陆《中国腐蚀》网