

国外技术

## 新型耐高温(220℃)酚醛环氧乙烯基酯 复合材料洗涤塔

沈坤元 编译

(上海玻璃钢研究所)

**摘要** 由于研制出高性能洗涤设备,在欧洲已经日益把焚烧作为处理垃圾的可接受的方法。但是,烟气洗涤塔通常在超高温下受到高腐蚀化学物质的作用。德国 DOW 公司宣称目前已研制出一种新型层压板用配方,也就是说现在可用玻璃钢制造耐热和耐腐蚀的洗涤塔类废气清除装置。

从垃圾焚烧中产生的气体在可以安全地释放进大气中之前必须予以清纯。此净化过程通常必然伴有正在冷却的热气体而后导入急冷室,在这里用水喷洒以使热气体的温度从 180~220℃ 降到 50~70℃。

一旦冷却,这些气体就输入洗涤塔进行冲洗操作过程。根据气体所含不同的化学组分,选用不同的净化技术,但通常是用碱性或酸性的液体处理气体,或者在冲洗过程中二者都用。

净化过程中热的气体、快速冷却过程和彻底的处理这三者通常使净化设备产生显著的变形。在设备某部位其气体温度通常达到 200~220℃ 之间;甚致有时温度可能暂时高达 280℃。这些气体本身常含有高腐蚀性混合物,例如硫酸、盐酸和氢氟酸。更有甚者,当用水雾化这些气体时(接近室温),此容器壁也湿了。总之,此容器材料必须处于热、湿、腐蚀性氛围下经受着由于温度快速变化和连续振荡所产生的热冲击。

净化器面临的易变条件向材料工程师提出挑战。尽管橡胶衬里可以保护内壁结构免受腐蚀,但是承受不了过高的热冲击。高镍合金耐热并耐热冲击,却又经受不了长时间的化学侵蚀。已得到证实使用这类复合物作为净化容器,只能维持一至二年。

砖衬里应当看来是理想的,并且实际上它也是选择的传统材料。但是问题在于不容易找到一种能把砖和容器壁固定在一起的胶泥,又不容许不固定的砖掉在壁外而破坏结构,同时,砖衬里也昂贵,其价格为每平米 400~500 英磅。

采用酚醛环氧乙烯基酯树脂的玻璃钢层合板可经受腐蚀环境和热冲击,这是由 DOW 化学公司工程师开发出的一种独特树脂及其复合材料,从而解决了由玻璃钢承受净化器中高热的难题。

德国DOW公司的工程师们在1992年开始进行此项研究。在实际应用中发现其中有三个主要问题,第一,为了有效地应用玻璃钢层板,必须改进环氧酚醛基乙烯基酯树脂的耐热性( $T_g:180^\circ\text{C}$ ,HDT $150^\circ\text{C}$ )。将现有树脂重新配方生产出新产品XZ92435。此新产品可承受的温度范围高出标准的酚醛环氧乙烯基酯树脂所耐受的 $20\sim30^\circ\text{C}$ 之范围,所增加的耐热性是由优化此树脂的分子主要成份。不管测定的是 $T_g$ 还是HDT值,所增加的耐热性都很明显。事实上,此树脂的 $T_g$ 值在 $200\sim220^\circ\text{C}$ ,就使其适用于与达到此温度的气体相接触。

此新品树脂同样是耐腐蚀和耐暴露于苛刻的化学品中,使其完全适用于上述的进气口段。此外,此树脂是一种具有拉伸断裂延伸率为 $2\sim3\%$ 的韧性酚醛乙烯基酯树脂,因此可使其复合材料经受得住洗涤装置中由热冲击引起的应力。尽管此新树脂比通常玻璃钢产品中所用的树脂粘度更大,可是为使其复合材料层板最好地抗高温和耐热冲击,质量必须是优质的。换句话说,当此新型树脂证实耐热性提高的同时,因其粘性大就必须保证在制造中不出更多差错。为了改善此树脂的操作性,DOW公司的工程师采取了解决此问题的下一环节。

他们把层板设计建立在两个原则上:第一,气体不管其温度如何,它具有很低的热容量;第二,玻璃钢是绝缘体。换句话说,即使气体本身是极热的,但它不能传导足够的热量给玻璃钢,使其整个层板均达到与此气体相同的温度。

这些气流通过急冷部位时实质上通常是湍流的。此湍流与复合材料的绝热性能有关,可引起容器壁的某些区域加热到比其它地方更高的温度。此温度将导致热膨胀的不同,在层板壁中引起应力的聚集。为了克服此增加的应力,必须在设计中把碳纤维和石墨粉掺进层板,以此改善层板的导热性。

第一个推荐层规定作热屏蔽用并包括二部分。第一部分是用最小为 $100\text{g}/\text{m}^2$ 碳纤维的增强层,其功能是要确保温度均匀分布在容器表面。第二层是玻璃纤维增强短切毡(CSM)板,其树脂中已加有 $15\sim20\%$ 石墨填料,此第二层可使热流均匀地从内表面通过。

为试验此热屏蔽,工程师将层板在炉中加热到 $220^\circ\text{C}$ ,然后用室温的总水管喷射。设有碳和石墨的层板均出现分层,而有这些材料的层板则未出现分层(图1,图2略)。

进入容器的这些气体的特性将决定此热屏蔽所需的厚度,但一般是在 $3\sim5\text{mm}$ 之间。此层板的质量必须尽可能接近完美。制造者应监控纤维含量以获得均匀的层板。此外DOW公司工程师建议采用消泡剂,例如BYK555(0.1~0.3phr),为的是保持尽可能少地夹带空气。

此热屏蔽是以空气作间隙,作用象一绝缘层。绝缘层可设计成允许此热屏蔽象贴有一个间隙的松散套筒,使热屏蔽与容器的结构层壁脱离接触。此绝缘层保护着结构层壁免受任何多余的热量。

所有这两层设计用XZ92435树脂。这两层都不作为或不应期望对该容器的结构整体性产生影响。所以结构层壁可用一般的技术和商业化的酚醛环氧类乙烯基树脂(Derakane470~30)来制造。

此问题的第三个方面是求得热屏蔽层和绝缘层的合适厚度以保证满足容器保护的要求和成本可行。

为了彻底弄清楚此问题,DOW公司进行过大量热流通过玻璃钢层板的研究。在此研究收集到的资料基础上,他们研制了一种计算机模拟程序,可予测此层板内任何点上的温度。利用容器尺寸、气流、气体温度及其热容量,此程序就能算出此层板内许多温度。此程序还可预测结构层壁

本身的平均温度;此资料用于计算为保护结构层壁所需热屏蔽和绝缘层的厚度。

由于安装了此体系,就可将220℃的气体引进容器,导致玻璃钢表面温度达到大致200℃。在保护层后面,由特殊要求决定其幅度,但通常在3~5mm之间,其温度应约为180℃。计算机程序还计算绝缘层的厚度(常用在5~10mm之间)。在绝缘层和结构层壁之间的温度应为约150℃。外壁上温度减小到70~90℃。

Heidelberg城市垃圾焚烧厂是第一个在其气体洗涤设备上使用此新树脂体系的。洗涤塔的急冷段最初用耐热镍合金C(>50%Ni)制造。在使用6000h后在容器壁上开始发现洞眼;通过对有疑问部分切片检验后发现,此容器的厚度从5mm已降到约2mm了。

危急情况下请芬兰的Plastilon公司采用了更换为玻璃钢容器的解决办法。第一个制造时没有用碳纤维/石墨填充的热屏蔽,在后固化时发生了严重的起皮现象,由于时间紧迫,没能制做新的,尽管起皮还是于1993年2月安装了此容器。

此容器直径1.5m,长1.6m,有2根喷射管供设计温度为190℃时操作(工作)。容器的实际操作温度接近220℃。于1995年8月拆去了起皮的,换上了新的玻璃钢容器。前者使用中尽管有缺陷,容器上的起泡曾变得大起来,但在30个月的使用中该容器上没有穿洞。现在这只最后在1995年11月作过检查,据报告情况很好(图3略)。

表1 XZ92435纯浇铸体的标准性能

拉伸强度(MPa)	70
拉伸模量(GPa)	3.5
拉伸延伸率(%)	3.0
弯曲强度(MPa)	125
弯曲模量(GPa)	3.5
玻璃态转变温度( $T_g$ ,℃)	190……(a) 220……(b)

(a):按DMTA在200℃24h后固化之后  
(b):按DMTA在230℃使用之后

表2 CSM/XZ92435层板(28%玻璃)的标准性能

弯曲强度(Pa)	62
弯曲模量(GPa)	3.2
弯曲应变(%)	2.1
层间剪切强度(MPa)	4.5

RP, Vol. 40, October 1996, 66~70

Alkmaar城市垃圾焚烧厂的急冷段工程设计由瑞士Von Roll公司制定并由比利时的ACS建造。此容器的设计温度为230℃,而此设备的操作温度平均在200~220℃之间。此容器直径2m,长3m,有几个喷嘴。三个同样的设备在接近相同的条件下相互平行操作。

最初的一只是在1995年2月安装的,因为喷嘴的设计致使容器必须承受异常的热冲击。截止1995年8月已发生显著分层,对此设备已重新设计了保护屏蔽,主要指采用碳和空气绝缘层。此屏蔽的厚度在替换工作开始前曾重新计算。这台新设备安装于1995年12月,并在1996年7月检测时通报过情况卓绝,另两只现正用相同修改过的体系来更换(图4略)。