



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114437617 A

(43) 申请公布日 2022.05.06

(21) 申请号 202210088653.4

(22) 申请日 2022.01.25

(71) 申请人 国电环境保护研究院有限公司

地址 210031 江苏省南京市浦口区浦东路
10号

(72) 发明人 陆小成 刘迅 王森 杨根生

(74) 专利代理机构 深圳市宾亚知识产权代理有
限公司 44459

专利代理师 李星

(51) Int. Cl.

C09D 175/04 (2006.01)

C09D 5/08 (2006.01)

C09D 7/61 (2018.01)

C09D 7/63 (2018.01)

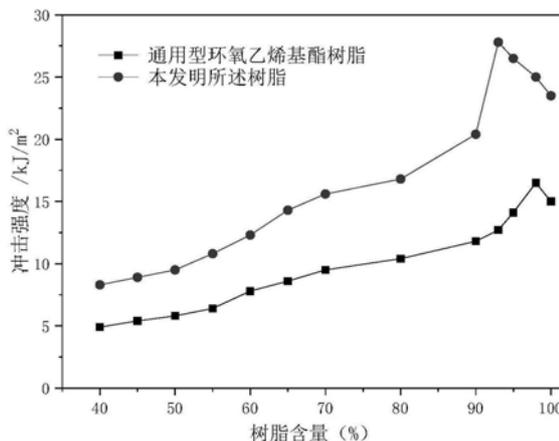
权利要求书1页 说明书6页 附图3页

(54) 发明名称

一种高韧性玻璃鳞片胶泥及其制备方法

(57) 摘要

本发明涉及火电厂烟气净化流程中的设备防腐领域,涉及一种高韧性玻璃鳞片胶泥及其制备方法,按照重量配比称取如下组分及其重量份数:聚氨酯改性环氧乙烯基树脂55~70份,中碱玻璃鳞片35~40份,增稠剂0.5~2.5份,偶联剂0.5~1.5份,其余组分为促进剂和消泡剂,先将玻璃鳞片、增稠剂倒入捏合机中搅拌5~10分钟,再投入相应重量份数的聚氨酯改性环氧乙烯基酯树脂,继续搅拌5~10分钟后投入偶联剂、促进剂和消泡剂搅拌8~10分钟,制备得到高韧性玻璃鳞片胶泥,解决了现有鳞片胶泥粘接强度低、冲击强度低的问题。在国家大力发展新能源的背景下,燃煤电厂的调峰属性导致荷载波动大,对于玻璃鳞片涂层的韧性要求提高。



1. 一种高韧性玻璃鳞片胶泥,其特征在于,包括如下组分及其重量份数:聚氨酯改性环氧乙烯基树脂55~70份,中碱玻璃鳞片35~40份,增稠剂0.5~2.5份,偶联剂0.5~1.5份,其余组分为促进剂和消泡剂。

2. 根据权利要求1所述的一种高韧性玻璃鳞片胶泥,其特征在于,所述的聚氨酯改性环氧乙烯基树脂为丙烯酸酯类化合物、丙烯酸聚氨酯、环氧乙烯基酯树脂、异氰酸酯中的一种或者多种。

3. 根据权利要求1所述的一种高韧性玻璃鳞片胶泥,其特征在于,所述的中碱玻璃鳞片的片径为1.5mm、0.8mm、0.4mm中的一种或者多种混合。

4. 根据权利要求1所述的一种高韧性玻璃鳞片胶泥,其特征在于,所述的增稠剂是纳米级气相白炭黑,比表面积 $>250\text{m}^2/\text{g}$ 。

5. 根据权利要求1所述的一种高韧性玻璃鳞片胶泥,其特征在于,所述的偶联剂是 γ -氨丙基三乙氧基硅烷KH550、 γ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷KH560、甲基丙烯酰氧基官能团硅烷KH570的一种或者多种。

6. 根据权利要求1所述的一种高韧性玻璃鳞片胶泥,其特征在于,所述的促进剂为异辛酸钴。

7. 根据权利要求1所述的一种高韧性玻璃鳞片胶泥,其特征在于,所述的消泡剂为聚醚硅油。

8. 根据权利要求1-7任一所述高韧性玻璃鳞片胶泥的制备方法,其特征在于,按照重量配比称取聚氨酯改性环氧乙烯基酯树脂、玻璃鳞片、增稠剂和偶联剂,先将玻璃鳞片、增稠剂倒入捏合机中搅拌5~10分钟,再投入相应重量份数的聚氨酯改性环氧乙烯基酯树脂,继续搅拌5~10分钟后投入偶联剂、促进剂和消泡剂搅拌8~10分钟,制备得到高韧性玻璃鳞片胶泥。

9. 根据权利要求8所述高韧性玻璃鳞片胶泥的制备方法,其特征在于,在室温条件下,将玻璃鳞片、增稠剂倒入具有冷却加热夹套功能的捏合机中搅拌5~10分钟。

10. 根据权利要求8所述高韧性玻璃鳞片胶泥的制备方法,其特征在于,捏合机内物料温度升到30~35℃时,通冷却水冷却控制温度。

一种高韧性玻璃鳞片胶泥及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及火电厂烟气净化流程中的设备防腐领域,涉及一种高韧性玻璃鳞片胶泥及其制备方法。

背景技术

[0002] 树脂基玻璃鳞片胶泥涂料起源于美国Owens-Corning公司,随后美国Calcote公司和日本富士通公司推出了一系列玻璃鳞片胶泥。我国在20世纪80年代初期开始使用并研究玻璃鳞片胶泥,已应用于火电厂烟气脱硫装置、海洋防腐工程及化工设备等重防腐领域。与国外发达国家相比,我国玻璃鳞片防腐胶泥的防腐寿命较短,以湿法脱硫装置应用为例,设计寿命是一个大修周期(5-6年),实际运行一般3年内需要维修,甚至一年一修。防腐工程寿命短的原因比较复杂,技术层面的原因主要是防腐涂层抗形变能力不能适应设备因温差、载荷、内压变化产生的反复形变,出现裂纹、裂缝和剥离等致命缺陷。核心问题是涂层的韧性差、不耐往复疲劳。在国家大力发展新能源的背景下燃煤电厂将承担更多的调峰任务,机组负荷波动大,烟气压力变化大,现有防腐涂层的韧性无法满足多变工况的需求。

[0003] 目前我国最为广泛应用的玻璃鳞片胶泥制品主要是环氧树脂树脂、中碱玻璃鳞片捏合制品。玻璃鳞片是一种片状非晶玻璃质填料,彼此平行或重叠排列,形成保护屏障,延缓介质透过涂层的时间,即所谓迷宫效应,使涂层具有较低的水蒸气渗透性,从而提高耐腐蚀性能。但是片状填料在复合材料中所起作用类似于铸铁中片状石墨对于铁基体的切割作用,这种切割作用具有应力集中效应,降低了材料吸收冲击能量的作用,因此提高了材料整体脆性。

[0004] 现有公开专利“一种高韧性耐酸耐高温聚氨酯玻璃鳞片胶泥及其指标方法”(CN105348784B),其中的聚氨酯中的异氰酸酯原料有较大的链间位阻,材料的韧性相对较好,但是聚氨酯的二次交联在高温下易裂解,因此不宜在超过60℃以上使用。聚氨酯材料在脱硫系统高温酸性湿烟气条件极易水解失效。在火电厂的脱硫系统中缺乏实际的应用价值。

[0005] 现有公开专利“一种烟气脱硫专用玻璃鳞片胶泥”(CN 108410327A)中基体树脂是80~100份酚醛环氧乙烯基酯树脂,20~30份改性不饱和聚酯树脂,主要还是利用不饱和聚酯对酚醛树脂改性增韧,酚醛树脂本身的韧性较差,增韧效果不佳,耐疲劳性能较差,无法有效应对燃煤电厂在调峰过程中,烟气压力的巨大变化。

[0006] 因此,需要提出一种高韧性玻璃鳞片胶泥,用以解决现有鳞片胶泥耐温低、粘接强度低、冲击强度低的问题。本发明利用聚氨酯改性环氧乙烯基酯树脂作为基体材料,优化玻璃鳞片、填料以及表面改性剂的种类和数量,制成的玻璃鳞片涂层,与环氧乙烯基酯树脂基体相比具有高韧性、高抗疲劳性;与聚氨酯基体相比具有较好的耐温性和耐酸性,具备优良的防腐综合性能,符合目前燃煤电厂的发展技术趋势。

发明内容

[0007] 本发明解决的技术问题:本发明提供一种高韧性防腐胶泥及其制备方法,以解决现有鳞片胶泥粘接强度低、冲击强度低的问题。

[0008] 本发明的技术方案:

[0009] 一种高韧性玻璃鳞片胶泥,包括如下组分及其重量份数:聚氨酯改性环氧乙烯基树脂55~70份,中碱玻璃鳞片35~40份,增稠剂0.5~2.5份,偶联剂0.5~1.5份,其余组分为促进剂和消泡剂。

[0010] 优选的,所述的聚氨酯改性环氧乙烯基树脂为丙烯酸酯类化合物、丙烯酸聚氨酯、环氧乙烯基酯树脂、异氰酸酯中的一种或者多种。所述的聚氨酯改性环氧乙烯基树脂采用化学共聚法合成,环氧树脂直接参与共聚接入了聚氨酯主链,同时环氧基团进行开环反应,使之形成互穿网络型的交联网状结构。

[0011] 优选的,聚氨酯改性环氧乙烯基树脂含量为55~70%,聚氨酯改性环氧乙烯基树脂含量低于55%时冲击强度过小,氨酯改性环氧乙烯基树脂含量高于70%时水蒸气渗透量过高。

[0012] 优选的,所述的中碱玻璃鳞片的片径为1.5mm、0.8mm、0.4mm中的一种或者多种混合。

[0013] 优选的,所述的增稠剂是纳米级气相白炭黑,比表面积 $>250\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0014] 优选的,所述的偶联剂是 γ -氨丙基三乙氧基硅烷KH550、 γ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷KH560、甲基丙烯酰氧基官能团硅烷KH570的一种或者多种。

[0015] 优选的,所述的促进剂为异辛酸钴。

[0016] 优选的,所述的消泡剂为聚醚硅油。

[0017] 高韧性玻璃鳞片胶泥的制备方法,按照重量配比称取聚氨酯改性环氧乙烯基酯树脂、玻璃鳞片、增稠剂和偶联剂,先将玻璃鳞片、增稠剂倒入捏合机中搅拌5~10分钟,再投入相应重量份数的聚氨酯改性环氧乙烯基酯树脂,继续搅拌5~10分钟后投入偶联剂、促进剂和消泡剂搅拌8~10分钟,制备得到高韧性玻璃鳞片胶泥。

[0018] 优选的,在室温条件下,将玻璃鳞片、增稠剂倒入具有冷却加热夹套功能的捏合机中搅拌5~10分钟。

[0019] 优选的,捏合机内物料温度升到30~35℃时,通冷却水冷却控制温度。

[0020] 本发明的有益效果:本发明提供了一种针对火电厂工况条件的玻璃鳞片胶泥及制备方法,通过对环氧乙烯基树脂引入聚氨酯基团,添加特定的偶联剂和增稠剂,鳞片胶泥的韧性、粘接强度得到了明显改善,服役寿命更长久。其制备方法简单,易于适应大批量生产,对于提升火电行业的防腐质量和安全生产具有很高的实用价值,尤其是在脱硫入口的干/湿渐变的高温区。

[0021] 本发明的玻璃鳞片胶泥性能如表1所示:

[0022] 表1

序号	性能参数		单位	测试值	参考标准
1	韧性	摆锤冲击强度	kJ/m^2	≥ 22.7	GB/T 1451
		冷热反复性	次	10	$130 \pm 2^\circ\text{C}$ 的空气 1h, 25°C 水 10min
2	粘结性能	粘接强度	MPa	≥ 9.2	GB/T 5210
3	耐酸性能	水蒸气渗透量	$\text{g}/\text{m}^2.24\text{h}$	≤ 0.15	GB/T 21332
		酸性环境材料失重率	%	≤ 0.32	80°C 的 pH1.5 硫酸中浸泡 168h
4	耐温性能	热变形温度	$^\circ\text{C}$	≥ 70	GB/T1634.2

[0023] 本发明的鳞片胶泥具有优良的韧性,更适用于火电厂特定的腐蚀条件。在服役期间更有效保护设备不受腐蚀,提升环保装置的安全性。

附图说明

[0025] 图1是本发明采用的聚氨酯改性环氧乙烯基酯树脂与通用型环氧乙烯基酯树脂冲击强度对比曲线图;

[0026] 图2是不同玻璃鳞片径的冲击强度对比柱状图;

[0027] 图3是不同玻璃鳞片径的水蒸气渗透量对比柱状图;

[0028] 图4是不同树脂含量的水蒸气渗透量对曲线图;

[0029] 图5是不同白炭黑添加量的冲击强度变化曲线图;

[0030] 图6是三种偶联剂不同添加量的冲击强度对比曲线图。

具体实施方式

[0031] 下面将结合本发明实施例中的附图,对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。

[0032] 本发明提出的一种高韧性玻璃鳞片胶泥,按照重量份计,制备原料至少包括聚氨酯改性环氧乙烯基树脂55~70份,中碱玻璃鳞片35~40份,增稠剂:0.5~2.5,偶联剂0.5~1.5以及少量促进剂和消泡剂等助剂。作为本发明优选的技术方案,所述的聚氨酯改性环氧乙烯基树脂选自丙烯酸酯类化合物,丙烯酸聚氨酯,环氧乙烯基酯树脂,异氰酸酯中的一种或者多种。

[0033] 本发明的玻璃鳞片胶泥由聚氨酯改性环氧乙烯基树脂浇注形成树脂浇注体,树脂浇注体的基本性能与普通聚氨酯树脂和通用型环氧乙烯基酯树脂比较如表2所示。

[0034] 表2三种不同树脂浇注体的基本性能对比

测试项目	树脂名称	本发明采用的树脂	普通聚氨酯树脂	通用型环氧乙烯基酯树脂
	力学强度	拉伸强度 (MPa)	52.7	48
韧性	拉伸伸长率 (%)	12	18	6
	摆锤冲击强度 (kJ/m ²)	35.4	37.2	21.6
	弯-弯疲劳 (次) 模板厚度 3mm, 振幅 0-1.5mm, 频率 5Hz	8×10 ⁵	2×10 ⁶	500
耐温性能	热变形温度	72.8	62.4	95.3
耐酸性能	80℃ 的 pH1.5 硫酸中浸泡 168h 失重率 (%)	0.32	1.31	0.25

[0035] 表中可以看出本发明采用的聚氨酯改性环氧乙烯基树脂的延伸性、冲击强度、疲劳等性能优于通用型环氧乙烯基酯树脂,但是拉伸强度、热变形温度和酸性环境材料失重率劣于通用型环氧乙烯基酯树脂;拉伸强度、热变形温度和酸性环境材料失重率优于普通聚氨酯树脂,但是延伸性、冲击强度、疲劳等性能劣于普通聚氨酯树脂。

[0037] 将本发明的聚氨酯改性环氧乙烯基树脂与通用型环氧乙烯基酯树脂按照相同的质量份数与相同规格的玻璃鳞片捏合成鳞片胶泥,其他功能性助剂不添加。胶泥制成品进行摆锤冲击试验,数据见图1。

[0038] 本发明所述聚氨酯改性环氧乙烯基树脂作为基体的玻璃鳞片制成品韧性显著较高,与目前市面上最广泛使用的通用型环氧乙烯基酯树脂相比大约提高了50-70%。这说明基体的韧性可以提高复合材料韧性的理论在片状填料复合材料中得到体现。

[0039] 作为本发明优选的技术方案,所述的中碱玻璃鳞片,片径是1.5mm、0.8mm、0.4mm的一种或者多种混合。

[0040] 鳞片级配对于增韧改善效果的趋势见图2。随着玻璃鳞片片径的减小,胶泥制品的冲击强度呈上升趋势,减小片径能增加填料的屈服行为,减弱了对基体的切割作用从而减弱了应力集中效应;另外小片径玻璃鳞片具有更大的比表面积,吸收冲击能力更强。鳞片级配对制成品的抗渗性能影响趋势见图3,片径较大的鳞片降低水蒸气透过量。实验的结果表明,在兼顾冲击强度和抗渗性时,选择粗细鳞片的合理级配比较关键。

[0041] 作为本发明优选的技术方案,所述的增稠剂是纳米级气相白炭黑,比表面积>250m²/g。

[0042] 不同树脂含量鳞片胶泥的水蒸气渗透量见图4。随着树脂含量的提高水蒸气渗透量呈上升趋势,树脂含量超过70%后水蒸气渗透量的上升幅度明显大于树脂含量低于70%时的上升幅度。树脂含量相同时,鳞片片径较大时水蒸气渗透量减少,抗渗性更好。

[0043] 作为本发明优选的技术方案,所述的鳞片胶泥树脂含量为55~70%。白炭黑对鳞片胶泥的增韧效果见图5,白炭黑对于鳞片胶泥的增韧趋势是先增大后减小。纳米级白炭黑强化的树脂基体可以提高复合材料的冲击强度。随着白炭黑量继续增加,鳞片胶泥粘度急剧增加,气泡数量也将增加,导致韧性劣化,白炭黑的最优添加量为1.5%左右。

[0044] 作为本发明优选的技术方案,所述的偶联剂是 γ -氨丙基三乙氧基硅烷KH550、 γ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷KH560、甲基丙烯酰氧基官能团硅烷KH570的一种或者多种。

[0045] 偶联剂种类和数量对韧性的影响结果如图6所示。偶联剂可以明显提高玻璃鳞片涂层材料的冲击强度,而且随着其用量增加冲击强度亦提高。KH570的增韧效果较为显著。微观结构上,偶联剂增加了树脂/填料界面层厚度、减少了气泡等缺陷。这种微观结构有利于钝化片状填料切割基体造成的应力集中,有应力削峰作用,因而可以提高鳞片胶泥的抗冲击性。但是当偶联剂过多时,偶联剂会渗透到基体的内部,弱化树脂基体从而弱化界面强化作用,因此,当偶联剂进一步增加,鳞片胶泥性能将下降。

[0046] 另外,本发明还使用了异辛酸钴作为促进剂,用于促进聚氨酯改性环氧乙烯基树脂的固化,尤其是用较浓的异辛酸钴预促进,能得到较好的催干效果。

[0047] 优选的,所述的消泡剂为聚醚硅油,具有能够快速消泡的特性,可以用于长时间的抑泡。

[0048] 本发明的一个实施例如下:

[0049] 某600MW机组脱硫系统吸收塔入口烟气从130喷淋急冷至60℃,烟气中的凝结水大量析出,形成干湿交界面,烟气温度和压力波动大,烟道壳板频繁“吸张”形变,通用型环氧乙烯基酯树脂玻璃鳞片应用在此区域反复剥落、鼓胀开裂,给电厂的安全运行带来极大安全隐患。

[0050] 本发明提供一种高韧性玻璃鳞片胶泥,按照重量份计,制备原料为聚氨酯改性环氧乙烯基酯树脂55份,片径1.5:0.4(2:1)的玻璃鳞片40份,增稠剂1.5份,偶联剂1份,其余助剂合计2.5份。

[0051] 所述的聚氨酯改性环氧乙烯基树脂,可以通过商购得到,本发明采用上海昭和R-6540。

[0052] 所述的中碱玻璃鳞片为河北天慎1.5mm和0.4mm两种规格。

[0053] 所述的增稠剂是纳米级气相白炭黑(CAS号:10279-57-9)。

[0054] 所述的偶联剂是甲基丙烯酰氧基官能团硅烷(CAS号2530-85-0)。

[0055] 所述增韧鳞片胶泥的制备:

[0056] 按照质量配比称取聚氨酯改性环氧乙烯基酯树脂、玻璃鳞片、增稠剂和偶联剂,先将玻璃鳞片、增稠剂等固体物料倒入具有冷却加热夹套功能的捏合机中搅拌5分钟,再投入后投入相应重量份数的树脂,继续搅拌10分钟后投入偶联剂、促进剂和消泡剂搅拌8分钟。所有组份充分搅拌、分散。在搅拌期间控制温度通过夹套冷却水控制物料温度为35℃。

[0057] 对鳞片胶泥制成品进行相关指标测试如表3所示:

[0058] 表3实施例树脂鳞片胶泥制成品测试数据

序号	性能参数		单位	测试值	标准
1	粘结性能	粘接强度(钢基)	MPa	9.8	GB/T 5210
2	韧性	冲击强度	kJ/m ²	23.4	GB/T 1451
		冷热反复性	次	>10	130±2℃的空 气 1h, 25℃水 10min
3	耐温性能	热变形温度	℃	75	GB/T1634.2

[0060]	4	耐酸性能	水蒸气渗透量	g/m ² .24h	0.11	GB/T 21332
			酸性环境材料失重率	%	0.29	80℃的 pH1.5 硫酸中浸泡 168h

[0061] 按照本发明的配方制备鳞片胶泥对吸收塔入口烟道进行镉涂施工,涂层厚度2mm,运行一年后进行电火花检测和超声波厚度检测的增韧鳞片胶泥100%通过。

[0062] 需要说明的是,在本文中,诸如第一和第二等之类的关系术语仅仅用来将一个实体或者操作与另一个实体或操作区分开来,而不一定要求或者暗示这些实体或操作之间存在任何这种实际的关系或者顺序。而且,术语“包括”、“包含”或者其任何其他变体意在涵盖非排他性的包含,从而使得包括一系列要素的过程、方法、物品或者设备不仅包括那些要素,而且还包括没有明确列出的其他要素,或者是还包括为这种过程、方法、物品或者设备所固有的要素。

[0063] 尽管已经示出和描述了本发明的实施例,对于本领域的普通技术人员而言,可以理解在不脱离本发明的原理和精神的情况下可以对这些实施例进行多种变化、修改、替换和变型,本发明的范围由所附权利要求及其等同物限定。

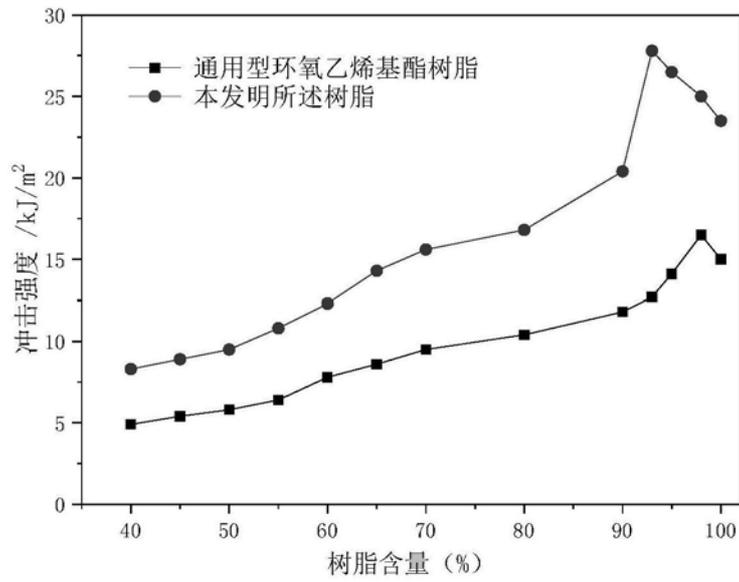


图1

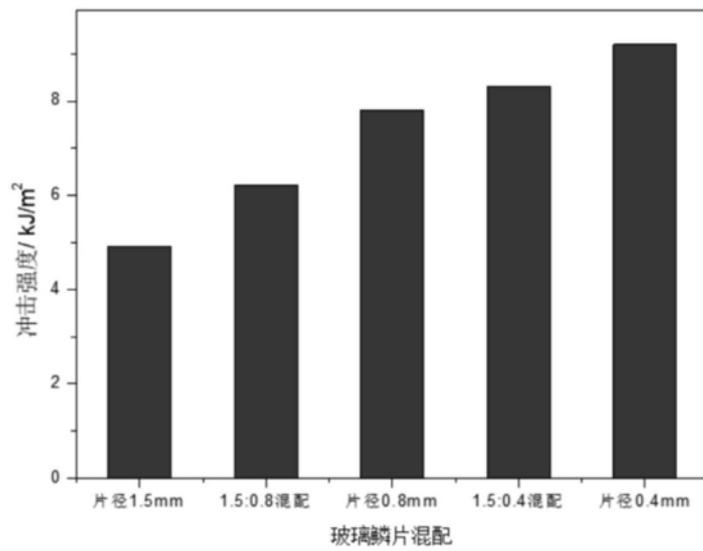


图2

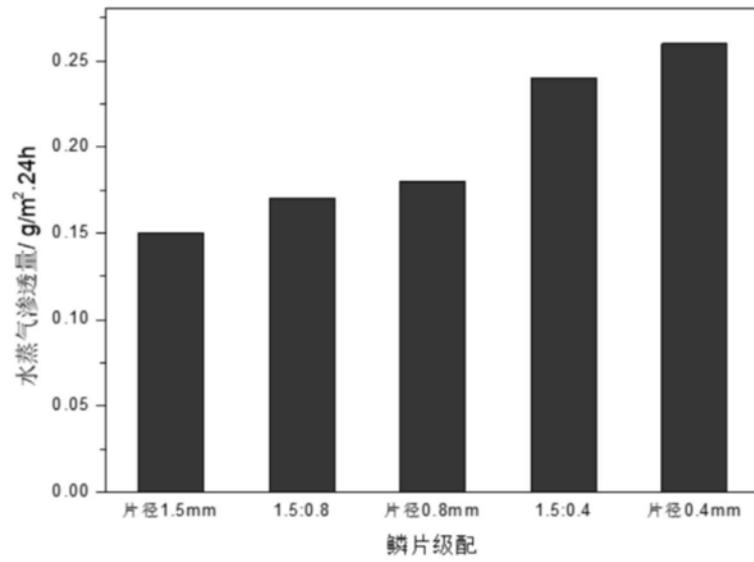


图3

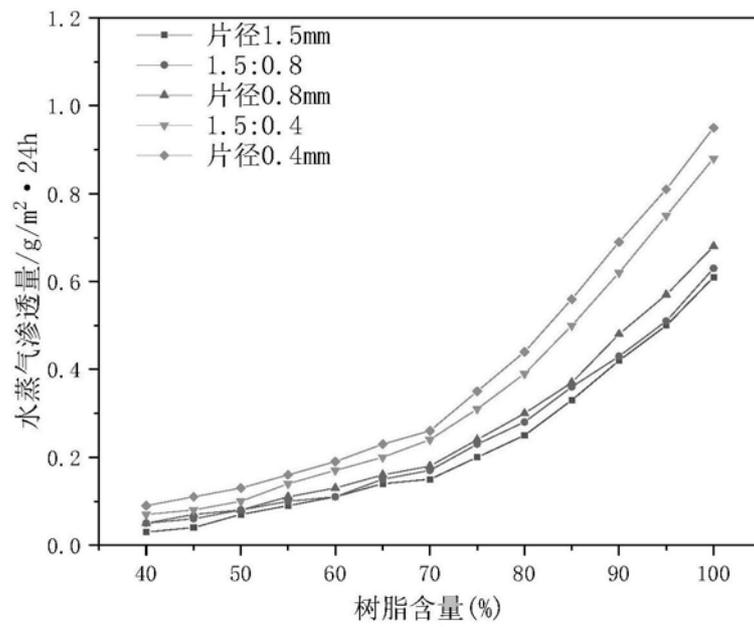


图4

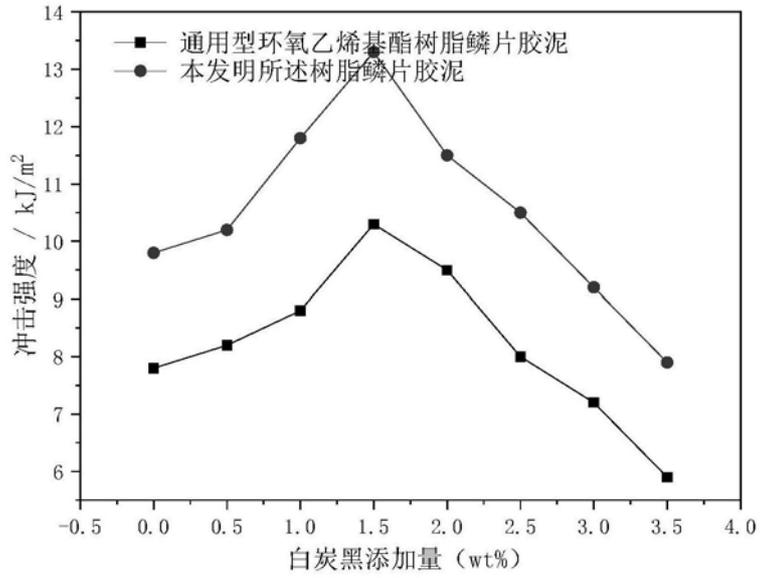


图5

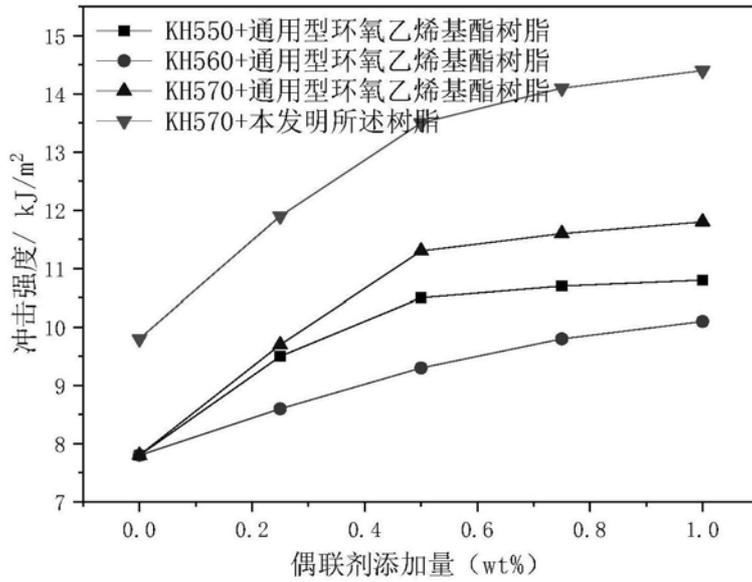


图6