

邓名杰, 潘汉春, 王天堂, 曾邵

(上海富晨化工有限公司, 上海, 200235)

摘要: 近年来我国的烟气脱硫脱硝工作进入新阶段, 但是安全形势也更严峻, 时有吸收塔火灾发生。本文从安全事例出发, 引出安全生产和材料安全的重要性, 进一步说明玻璃鳞片胶泥增加阻燃功能的必要性。阻燃鳞片胶泥又有化学阻燃型和添加阻燃型, 本文通过对这两种阻燃方式的分析和研究, 指出虽然添加型的阻燃鳞片胶泥生产工艺比较简单, 生产成本也比较低, 但是耐腐和力学性能比较差, 不适合脱硫设备, 酸池等重防腐领域; 反应型的阻燃鳞片胶泥在力学性能, 防腐性能, 阻燃性能都比较优异, 能够满足脱硫系统、化工设备等重防腐的工况要求。最后给出化学阻燃型胶泥(VEGF-FR)应该成为脱硫系统的首选材料的建议, 为我国的脱硫防腐领域的阻燃型鳞片胶泥选择提供重要参考。

关键词: VEGF-FR; 脱硫防腐; 阻燃玻璃鳞片胶泥

1 前言

近年来, 我国紧抓烟气脱硫和脱硝工作并取得了重大进展, 先后从国外引进了各种类型的烟气脱硫技术, 并已投入运行。但随着从国外引进的各种类型的烟气脱硫技术中的脱硫及脱硝系统的投入应用, 湿法烟气脱硫技术目前广泛应用于各大、中型火电厂, 是国内外火电、钢铁、有色冶炼及水泥等行业烟气脱硫的主导工艺技术, 从国内外较长的工程应用实践来看, 脱硫塔, 烟道, 烟囱等设备采用碳钢结构内衬鳞片胶泥的防腐形式已经成为首选^[1]。但随着对于安全生产的重视和工程案例的累积, 逐渐显露出我国的相关安全生产知识和经验相对不足, 同时也显露出脱硫和脱硝系统本身存在的问题, 需要不断的对其进行改进。脱硫技术最早应用于电厂烟气, 湿法烟气脱硫技术是目前电厂应用最多的脱硫技术^[2]。为了除去烟气中的二氧化硫以及氮氧化物, 目前出现了很多较为成熟的脱硫脱硝一体化技术, 而脱硫吸收塔是脱硫一体化的重要建筑结构。在脱硫检修过程中, 吸收塔筒壁内壁有防腐层, 防腐材料多为玻璃鳞片胶泥(VEGF), 在进行塔体修复焊接作业时极易引起火灾; 在管路作业时, 与吸收塔相连的管路为衬胶管路或 FRP 管路(均为易燃物), 衬胶施工使用的丁基胶水是极易挥发, 燃点很低的物质, 胶板也是易燃物质, 稍有疏漏, 就会发生火灾。据不完全统计, 全国已发生了脱硫吸收塔失火事故二十多起, 既造成了重大经济损失, 又延误了脱硫工程的工期, 有的事故甚至造成人员伤亡。

随着鳞片胶泥在脱硫行业的广泛应用, 针对近些年出现的一些鳞片胶泥着火事故。电厂、钢厂等业主单位对鳞片胶泥的提出了阻燃性的要求。本文就阻燃鳞片胶泥的重要性和阻燃鳞片胶泥的阻燃原理、性能和目前的应用状况做了介绍。

2 鳞片胶泥阻燃性的重要性

乙烯基树脂玻璃鳞片胶泥 (VEGF) 由于其良好力学性, 优异的防腐蚀和耐高温性能^[3]。目前在多个行业均得到广泛的应用, 尤其在电力环保行业, 更是被广泛认可。

经过较长周期的运行后, 很多脱硫设备存在检修, 维护, 技改扩建情况。而这些工程施工过程中, 因交差作业导致鳞片胶泥着火事故经常发生。仅仅在 2017 年 5 到 11 月短短半年之内, 仅笔者了解到的脱硫塔着火事故就有八起之多:

2017 年 11 月 28 日 泰州医药高新区滨某企业新建脱硫塔着火;

2017 年 11 月 2 日, 西安某热力脱硫塔发生大火;

2017 年 10 月 20 日, 山东禹城某热电厂脱硫塔脱着火;

2017 年 8 月 4 日, 浙江嘉兴某在建热电厂脱硫塔着火。

2017 年 6 月 16 日, 山东滨州某热电厂脱硫塔拆除中着火;

2017 年 6 月 3 日, 吉林某热电有限公司脱硫吸收塔着火;

2017 年 5 月 14 日, 山东济南某热电厂脱硫塔拆除中着火。

这些着火的案例的具体原因分析如下:

(1) 由于目前我国多数电厂都已采用取消旁路的运行方式。这样烟囱与吸收塔串联在一起, 受烟囱自拔力的影响, 虽有烟道挡板门阻挡了空气的流动, 但受挡板门严密性的限制, 脱硫系统的吸收塔内部在停运检修期间多为负压状态, 因此联通至吸收塔的管路在焊接作业时, 当有焊渣或产生明火时极容易被吸入到吸收塔内的易燃物上, 如除雾器模块 (FRP 材质易燃)、除雾器冲洗管路 (FRP 材质易燃)、塔壁防腐 (玻璃鳞片)、氧化风管路 (环氧树脂易燃), 而在塔外施工的检修人员不容易及时发现, 从而导致火灾的发生。

在此建议, 以上区域应尽可能采用阻燃型材料, 尤其塔壁内衬防腐最好采用阻燃型玻璃鳞片, 这样可最大程度降低因连带引发的易燃风险。

(2) 施工区未能实行全封闭式隔离。以往吸收塔火灾失事调查发现, 在吸收塔周边 10 米内, 在技术改造或局部维修过程中, 没有实行全封闭式隔离。周围有动火工作时, 没有采取有效隔离措施, 致使明火与易燃的挥发气体接触造成火灾。这中情况属于工程施工不规范、技术控制不严格所造成。

因此, 在条件和工期允许的情况下, 应尽可能的做好隔离工作, 避免交叉施工作业。

(3) 管理人员思想意识急需提高。管理人员从思想意识上不重视, 管理不到位, 如在吸收塔进行防腐衬胶处理之前, 施工单位的管理人员对衬胶防火工作的重要性认识不足, 思想上麻痹大意, 没有召开专题安全会议, 没有明确各自的安全责任, 更没有制定防止火灾事故的安全措施。另外、施工人员缺乏安全教育和培训安全监察人员和技术人员没有对施工人员进行安全技术交底和防火安全教育, 施工人员防火安全意识淡薄, 没有掌握防火安全技术。

由此可见, 管理人员的安全意识亟待提高, 并应高度重视起来, 同时现场监管和施工人员的安全教育工作要加强和贯彻落实。

(4) 此外还要提到一点, 在脱硫脱硝系统调试时还会发生氨的泄漏问题、氨区易着火易爆炸问题。对待此类问题应加强教育传授防火防爆防护知识, 氨区部门工作人员必须经过专业培训后才可上岗工作。领导人员应做好调度, 组建事故应急小组, 事故一旦发生应及时救援减小损失。

这些着火事故给安全生产造成了极大的财产、人员伤亡等巨大损失。当时这些项目如果采用阻燃玻璃鳞片胶泥, 阻燃鳞片胶泥固化后将有效杜绝火焰的传播。避免因为焊接动火等原因引起的火灾事故。鳞片胶泥的阻燃化已势在必行, 业主、设计院和环保公司等单位对此也越来越关注。安全是一, 其他一切都是零。只有提供安全稳妥的材料, 才能保证工程的顺利进行, 同时也能保证设备可靠运行。由此可见, 采用阻燃型鳞片胶泥是非常有必要的, 设计院、业主和环保公司等对此也应予以关注和重视, 值得欣慰的是, 目前在有些项目的招标条文中已作出明文作出规定, 选择阻燃型玻璃鳞片胶泥作为防腐材料, 因为只有提供安全稳妥的材料, 工程的顺利进行和质量才能得到保障。

3 阻燃鳞片胶泥的阻燃原理分析

目前有两类做法可以实现鳞片胶泥的阻燃性能。第一类是成膜树脂分子链上接着阻燃功能的基团, 俗称反应型阻燃。第二类是通过在鳞片胶泥中添加一定比例的阻燃功能粉料, 俗称添加型阻燃。

3.1 反应型阻燃鳞片胶泥

反应型阻燃鳞片胶泥(涂料) VEGF-FR (Fire Resistant) 是采用化学阻燃型乙烯基酯树脂调制而成的鳞片胶泥。这一类型的阻燃原理是本身的成膜树脂就是阻燃的, 玻璃鳞片这类无机填料的加入使鳞片胶泥能更加优于原成膜树脂的阻燃性。成膜树脂是采用溴化环氧乙烯基酯树脂合成(如 FUCHEM892A 树脂, 主体结构见图 1) [4], 由于树脂中含溴。树脂受热分解释放出溴化氢, 溴化氢捕获传递燃烧链或自由基, 生成活性较低的卤自由基从而减缓或中止燃烧, 卤化氢和燃烧时生成的卤素自由基具有非挥发性和低迁移性, 容易在燃烧的表面氧产生稀释作用从而也有利于阻止燃烧。

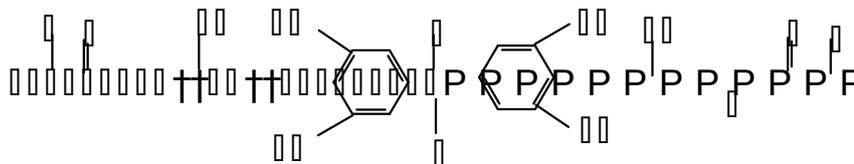


图 1 溴化阻燃乙烯基酯树脂典型的结构式

Fig.1 Typical structural formula of brominated flame retardant VER

树脂本体的阻燃性能见表 1。该树脂在具有阻燃性能的同时, 溴元素的引入更是提高了较常规的鳞片胶泥更好的防腐蚀性能。这类型树脂作为原料生产出

与鳞片胶泥相比较常规的鳞片胶泥,无机填料没有增加,玻璃鳞片的比例没有降低,有效保证了力学强度和耐腐蚀性。

表 1 FUCHEM892 树脂的阻燃特性

Table 1 Flame retardancy of FUCHEM892 VER

	氧指数 (OI)	UL-94	ASTM2843	ASTM E-84
			烟密度等级 (SDR)	火焰传播速度 (FSI)
浇铸体	33	Vo	-	-
玻璃钢	42	Vo	≤75	Class1

这一类型阻燃鳞片胶泥的优点是,阻燃性能优,力学强度高,防腐、抗渗透性能佳。 该产品不仅具有常规的乙烯基玻璃鳞片的特点,主要具有以下特点:

(1)耐腐蚀性能好。由于鳞片涂层采用的基体树脂是高性能的乙烯基酯树脂,该类型树脂具有较环氧树脂更好的耐腐蚀性能。

(2)较低的渗透率。鳞片涂层的抗水蒸汽渗透率比普通环氧树脂涂料高 6-15 倍,比普通环氧 FRP 高 4 倍。

(3)鳞片涂层具有较强的粘结强度,不仅指树脂基体与其中的玻璃鳞片之间的粘结强度较高,而且鳞片涂层与基材之间的粘结强度高,同时鳞片涂层不易产生龟裂、分层或剥离,附着力和冲击强度较好,从而保证较好的耐蚀性。

(4)耐温差(热冲击)性能较好。涂层中由于含有许多玻璃鳞片,因此消除了涂层与钢铁之间的线膨胀系数的差别,鳞片涂层的线膨胀约为 $11.5 \times 10^{-6} \text{m/m}^\circ\text{C}$,钢铁的线膨胀系数为 $12.0 \times 10^{-6} \text{m/m}^\circ\text{C}$,两者之间比较相近,使鳞片涂层适合于温度交变的重腐蚀环境。

(5)耐磨性好。鳞片涂层在固化后的硬度较高,且有韧性,在粒子的冲刷耐磨性较好,鳞片涂层的破坏是局部的,其扩散趋势小,易于修复。

(6)具有适中的造价。与当前 FGD 装置中的其它选材:钛复合板、不锈钢、整体镍基合金、整体玻璃钢等相比,玻璃鳞片涂层具有更好的性价比。

(7)工艺性较好。由于鳞片涂层的固体成份和添加剂根据需要可以调节配比,使涂料能适应多种气候,多种工艺要求的配置方法。能解决低温气候的固化问题,和每道工艺之间的施工间隙时间的长短。

(8)阻燃性能优异。完全满足 UL-94 标准的 V0 级阻燃性能。

3.2 添加型阻燃鳞片胶泥

目前,一些国内厂家由于考虑因素和技术因素,会采用添加阻燃剂的方式来制作阻燃鳞片胶泥,该类工艺的特点:实现阻燃性能的原材料成本较低,生产工艺简单。方式用很多种,包括加一定比例的氢氧化铝粉,或其它添加物等方式^[5]。虽然可以使氧指数达到 33 以上。但是众所周知,如是添加氢氧化铝,牺牲了材

力学强度，缺少了玻璃鳞片的迷宫效应，降低了抗渗透性能；同时高温和化学作用下，填料可以分解或被腐蚀。其跟硫酸的反应方程式为：



氢氧化铝的加入，导致这一类型的鳞片胶泥在酸性环境下耐腐蚀性能比较差，不适合作为脱硫系统内衬的防腐材料使用。

或者一些厂家通过添加一些阻燃型助剂（如磷系阻燃剂等）来达到配制化学阻燃鳞片胶泥，但这些助剂是游离型的，不参加化学反应或合成过程。但正是由于这些助剂的加入，降低了成膜后的鳞片胶泥的力学性能和耐腐蚀特性，而目前市场上这类材料层出不穷，以所谓的高性价比蒙骗最终用户和工程公司。

4 不同类型阻燃胶泥的性能分析对比研究

常规玻璃鳞片胶泥、反应型阻燃玻璃鳞片胶泥、添加型阻燃玻璃鳞片胶泥三种鳞片胶泥的主要相关性能的检测数据如表 2。

表 2 不同类型鳞片胶泥性能分析

Table 2 Performance analysis of different types of VEGF

项 目	指标检测值		
	常规玻璃鳞片胶泥	反应型阻燃玻璃鳞片胶泥	添加型阻燃玻璃鳞片胶泥
比重	约 1.35	约 1.35	约 1.5
拉伸强度 Mpa	30.1	30.1	20.4
弯曲强度 Mpa	55	55	40
粘接强度 Mpa (与钢板)	>10.0	>10.0	>10.0
抗弯曲特性	>5 度	>5 度	>3 度
树脂耐热性 (Tg)	>180℃	>180℃	>180℃
延伸率 %	0.7	0.7	0.4
耐磨耗 mg (CS-17W-500g, 500 转)	60	60	55
线膨胀系 / °C	1.25×10^{-5}	1.25×10^{-5}	1.25×10^{-5}
水蒸气扩散速率 g/hr. cm ²	1.45×10^{-6}	1.43×10^{-6}	1.68×10^{-6}
Barcol 硬度	> 55	> 55	> 50
硬化收缩率	<0.1%	<0.1%	<0.1%
10%硫酸, 50℃, 浸泡 168h	无开裂、无鼓泡、无膨胀	无开裂, 无鼓泡、无膨胀	有开裂、鼓泡、膨胀、
耐热性 180℃/2h	无开裂、无鼓泡、无膨胀	无开裂, 无鼓泡、无膨胀	有开裂, 有鼓泡、无膨胀
氧指数	24	43	43

表 3 不同类型鳞片胶泥特点对比

Table 3 Advantages and disadvantages of different types of VEGF

产品	力学性能	防腐性能	阻燃性能	成本
常规鳞片胶泥	优	优	差	一般
反应型阻燃鳞片胶泥	优	优	优	较高
添加型阻燃鳞片胶泥	一般	差	优	较低

综上分析研究表明：常规鳞片胶泥的防腐和力学性能比较好，但是阻燃性能不足。虽然添加型的阻燃鳞片胶泥生产工艺比较简单，生产成本也比较低，但是防腐和力学性能比较差，不适合脱硫设备，酸池等重防腐领域。反应型的阻燃鳞片胶泥在力学性能，防腐性能，阻燃性能都比较优异；能够满足脱硫系统、化工设备等重防腐的工况要求。

5 结 论

目前在环保高压态势下，环保项目正紧锣密鼓地开展。防腐蚀施工作为环保项目中重要的一环。在保证防腐材料的耐腐质量，紧盯施工质量的同时，施工的安全极为重要。选择防腐质量可靠，又具备阻燃性的防腐材料尤为重要。化学阻燃型胶泥(VEGF-FR)应该成为脱硫系统的首选材料。目前这一类型的材料在国内的应用已经比较广泛。光笔者调研了解的在广东汕尾某电厂脱硫和湿电系统，广东茂名某电厂脱硫和湿电系统，江苏南通某电厂脱硫和湿电系统，河北邯郸某钢厂的烧结机脱硫系统中成功使用。

另外即使脱硫项目中选择了阻燃的鳞片胶泥，在项目管理工作也应该注意防火工作。特别注意涂料和鳞片胶泥施工过程中不要动火。为确保万无一失，施工过鳞片胶泥的部位进行动火，也应该按照施工规范先打磨掉做好的涂层，设定合理的安全隔绝距离，在做好完善的防火措施后再进行动火作业，彻底杜绝火电厂脱硫吸收塔等的各类火灾事故。

参考文献

- [1] 王天堂, 陆士平. VEGF 鳞片胶泥在烟气脱硫装置中的应用[J]. 电力科技与环保, 2002, 18(4):70-72.
- [2] 钱国琴. 火力发电厂湿法烟气脱硫技术的应用[J]. 山东工业技术, 2014(3):89-89.
- [3] 曾邵, 王天堂, 陆士平. 烧结烟气脱硫装置的耐蚀材料选择及结构设计探讨[J]. 烧结球团, 2011, 36(4):53-58.
- [4] 陆士平, 王天堂. 溴化环氧乙烯基酯树脂的性能与应用[C]// 第十次全国环氧树脂应用技术



[5] 朱汝菁. 添加型阻燃不饱和聚酯树脂的性能研究[D]. 东华大学, 2013.

STUDY ON PROPERTIES AND APPLICATION OF VEGF-FR CHEMICAL FLAME-RETARDANT GLASS FLAKE PASTE

Deng Mingjie, Pan Hanchun, Wang Tiantang, Zeng Shao
(Shanghai Fuchen Chemical Co., Ltd., Shanghai, 200235)

Abstract: China's flue gas desulfurization and denitrification work has entered a new stage this year, but the security situation is even more serious. Starting from safety cases, the importance of safety production and material safety is pointed out, and the necessity of increasing flame-retardant function of glass flake clay is further explained. The flame-retardant scale paste has chemical flame retardancy and flame retardant type. Through the analysis and study of these two kinds of flame retardants, the chemical flame retardant plaster (VEGF-FR) should be the first choice for the desulfurization system, which provides an important reference for the selection of flame-retardant scale film in the field of desulfurization and corrosion prevention in China.

Key words: VEGF-FR; Anticorrosion of FGD; flame-retardant glass flake clay