

防腐保温

热喷涂锌铝覆盖层在油罐防腐中的应用

高莉敏*

李国兴

(石油大学(山东))

(中国石油天然气管道局运销处)

高莉敏 李国兴:热喷涂锌铝覆盖层在油罐防腐中的应用,油气储运,1997(11)16,21~24。

摘 要 热喷涂技术应用于油罐防腐具有防腐效果好、使用寿命长、维修费用低等特点。从热喷涂锌铝覆盖层的防护机理、油罐喷涂锌铝覆盖层的设计、材料的选择及喷涂工艺和方法等方面进行了详细的讨论。由于锌铝覆盖层的防腐机理不同,使用范围也有很大差别。在干燥的或潮湿含二氧化碳的大气中,喷涂锌覆盖层效果较好;而在污染工业大气和海洋大气环境中宜选用喷涂铝覆盖层。提出锌铝复合覆盖层保持了锌、铝各自的优点,改善原来的不足,具有更卓越的防护性能,但这种复合覆盖层的喷涂技术还有待进一步发展和完善。

主题词 油罐 防腐 热喷涂 工艺 分析

腐蚀是破坏油罐的主要原因,腐蚀穿孔引起储存油品泄漏,遇明火可能引起火灾甚至爆炸,造成重大经济损失,威胁人身安全。鉴于腐蚀的危害性,油罐的防腐问题已引起人们广泛的关注。

目前人们采取各种措施,力求获得有效的腐蚀防护系统。从经济效益及防护意义来说,油罐有效保护系统应具有初始成本低、使用过程中维修次数少或不维修的特点。初始成本低,使投资成本较低,但在覆盖层的选择上并不占重要地位。覆盖层维修次数少,可降低使用费用。随着社会经济的发展,工时费、材料费和维修费用不断增加,当这些费用达到不能接受的程度时,油罐可能在设计使用寿命期内就提前报废,而这些费用是无法预测和计算的投资。因此,在选择保护系统的时候,必须充分考虑,使维修次数和维修费用都是最少。

热喷涂技术在这方面具有突出的优越性,热喷涂锌、铝及其合金覆盖层使用寿命长,一般为20~30 a,是油漆覆盖层的3~5倍,是重防腐涂装的1~2倍,封闭处理后的铝覆盖层可以50~60 a不维修。

一、锌铝覆盖层的防护机理

锌覆盖层主要通过阴极保护和成膜保护防止钢基体腐蚀,锌喷涂在钢基体表面形成一层致密的保护膜,屏蔽腐蚀介质,防止金属腐蚀^[1]。

当覆盖层产生裂纹或有露点存在时,钢与锌覆盖层构成微电池,产生微电流,由于锌有比铁较负的电极电位,锌覆盖层成为牺牲性阳极受到腐蚀,钢基体为阴极,只起传导电流的作用,受到保护。值得注意的是,在50~70℃的水中锌的电极电位突变,比钢基体的电极电位更正,锌覆盖层仅起机械保护作用,失去阴极保护能力^[1]。

铝是比较活泼的金属,和氧有极高的亲和力,在空气中其表面迅速生成一层致密的三氧化二铝保护膜,阻止铝进一步氧化。由于三氧化二铝性能稳定,不宜腐蚀,使铝的耐蚀性很高,在相同条件下铝的耐蚀性比锌高5~9倍。

铝覆盖层对钢基体仅有机机械保护作用。虽然铝的电极电位比锌更负,应该有更强的阴极保护作用,

* 257062,山东省东营市泰安路149号,电话:(0546)8396737。

但通过实验证明,铝覆盖层的阴极保护作用比锌覆盖层低得多,有时甚至起不到阴极保护作用,其原因在于铝表面生成的三氧化二铝薄膜使覆盖层电极电位升高。

二、油罐喷涂锌、铝覆盖层设计

确定喷涂材料和覆盖层厚度,选择封孔剂是覆盖层设计的主要内容。

1、 锌、铝覆盖层材料的选择

锌、铝覆盖层的防腐机理不同,在相同条件下覆盖层的使用寿命有较大的差别。在干燥的大气和潮湿含二氧化碳的大气中,锌的腐蚀速度较慢,而且覆盖层有阴极保护作用,选用锌覆盖层可得到理想的防腐效果。

在含二氧化碳、硫化氢和二氧化碳的工业大气中,锌表面保护膜被破坏,失去保护作用,腐蚀速度增加。在海洋大气中,有大量氯离子存在,能溶解锌表面的保护膜,氯离子与锌反应,形成可溶性盐,松散地堆集在锌表面,使覆盖层失去保护作用。因此,在工业大气和海洋大气环境中,不宜选用锌覆盖层防腐。若选用,则覆盖层喷涂厚度要相应增加。

铝覆盖层依靠三氧化二铝保护膜的隔离作用,能耐大多数酸碱盐和溶剂的腐蚀。在工业大气、海洋大气环境中腐蚀速度极低。铝也耐硫化物腐蚀,铝覆盖层在大气中含硫的石油开发区和石油炼厂区具有理想的防护效果。

锌、铝的防护效果与大气的 pH 值有关,偏碱性时选择锌覆盖层,中性、偏酸性时选择铝覆盖层。

2、 覆盖层厚度

应根据锌、铝在使用环境中的耐蚀性和油罐的设计使用寿命,综合考虑覆盖层厚度。覆盖层的使用寿命按下式计算:

$$T = \frac{d}{\eta} \quad (1)$$

式中 T ——覆盖层使用寿命, a;

d ——覆盖层厚度, μm ;

η ——年腐蚀率, $\mu\text{m}/\text{a}$ 。

在各大气环境中锌、铝的腐蚀率和覆盖层使用寿命与厚度的关系如表 1、表 2 所示^[2]。从表 1、表 2 中可以看出,在干燥、潮湿、乡村大气中覆盖层厚度相同。在污染的工业大气、海洋大气中,需要较厚的

锌覆盖层才能达到设计要求。

表 1 不同材料的腐蚀速率

材料	平均腐蚀速率($\mu\text{m}/\text{a}$)			
	乡村大气	城市大气	工业大气	海洋大气
碳钢	4~65	23~71	26~175	26~104
锌	0.2~3	2~16	2~16	0.2~8
铝	0~0.1	1		0.4~0.6

表 2 覆盖层设计厚度与寿命的关系

腐蚀环境	设计的防护寿命	覆盖层厚度(μm)			
		AL (不封闭)	Zn (不封闭)	AL (封闭)	Zn (封闭)
乡村大气	20 a 以上	150	150	100	150
	10~20 a	100	100	100	100
工业大气	20 a 以上	150	250	150	150
	10~20 a	100	150	100	100
潮湿大气	20 a 以上	150	150	100	100
	10~20 a	100	100		
干燥大气	20 a 以上	100	100		
	10~20 a				
海洋大气	20 a 以上	150	250	250	150
	10~20 a		150	100	100

3、 锌铝复合覆盖层

锌用于钢铁长效防护其阴极保护作用突出,但耐蚀性不如铝;铝耐蚀性好,阴极保护作用较弱,锌铝复合覆盖层保持锌铝各自的优点,克服、改善原来的不足,使覆盖层有更卓越的防护性能,更长的使用寿命。获得复合覆盖层的方法:

(1)利用锌铝合金丝喷涂锌铝合金覆盖层 当合金中含铝量超过 13%~15%时,覆盖层抗氧化、耐腐蚀,对钢基体有阴极保护作用。最常用的合金丝有 Zn-Al15, Zn-12。到目前为止,锌铝合金覆盖层仍处在研究开发阶段,在研究中发现合金覆盖层中存在双相组织,覆盖层的耐蚀性优于锌低于铝,达不到预想的效果。

(2)底锌面铝双层复合覆盖层 先在钢基体表面喷涂一层锌做底层,然后在锌覆盖层表面喷涂铝,形成双层覆盖层。锌覆盖层阴极保护,铝覆盖层屏蔽、耐蚀,双层覆盖层比单一覆盖层使用寿命长,成本低。

4、 覆盖层封闭

热喷涂覆盖层孔隙较大,孔隙互相连接,并可从表面延伸到基体,降低了覆盖层的保护作用,覆盖层

经封闭处理后,孔隙度降低,耐腐蚀性能提高。覆盖层的孔隙可通过时效生成金属盐类封闭,或利用涂料,形成喷涂覆盖层加涂料封闭的复合覆盖层,使防护寿命成倍提高。

常用的封闭材料主要有:

(1)无机封闭材料 主要用于大气腐蚀。用一定浓度的碳酸盐、磷酸盐、铬酸盐或铈盐水溶液,喷涂或涂刷于覆盖层表面,自然干燥后,可封闭覆盖层孔隙。

(2)有机封闭材料 主要用于较恶劣的腐蚀环境,如工业大气、海洋大气等。常用的有机涂料有:乙烯树脂类、酚醛、聚氨酯类或环氧树脂类等底面配套的封闭涂料。

三、喷涂方法和工艺

1、方法

热喷涂锌、铝覆盖层主要采用火焰线材和电弧线材喷涂。火焰喷涂以氧—乙炔火焰为热源,不断送进的线材被氧乙炔火焰加热熔化,被高速气流雾化喷射到经过处理的基体表面形成覆盖层。电弧喷涂利用电弧做热源,两根被喷涂的金属丝,分别接电源的正负极。在喷涂过程中两根金属丝不断送进,在接触的瞬间产生电弧使金属丝熔化,在高速压缩空气的作用下雾化喷射到基体表面形成覆盖层。

火焰喷涂是目前热喷涂锌、铝广泛采用的方法,电弧喷涂是近年来迅速发展起来的喷涂方法。同火焰喷涂相比,电弧喷涂有覆盖层质量好、喷涂效率高、热源利用率高等特点。随着电弧喷涂设备的不断完善,电弧喷涂正在逐步取代火焰喷涂。

2、工艺

火焰喷涂及电弧喷涂锌铝的工艺流程:罐体表面喷砂处理——喷涂锌铝覆盖层——覆盖层封闭。

(1)罐体表面喷砂处理 喷砂处理是获得优质覆盖层的重要工序。通过喷砂处理达到:清除金属表面的油污、杂质、氧化皮,利用熔融的金属颗粒与罐体表面的湿润贴合;使罐体表面粗糙不平,有利于金属颗粒与罐体表面的镶嵌填塞;使被涂表面形成活化能力,如产生塑性变形,形成一定应力状态,增加金属颗粒与罐体表面的吸附能力,提高覆盖层的结合能力。处理后的基体表面的清洁度要达到 Sa3 级,粗糙度应达到 Rz40~80 μm。

(2)喷涂锌铝覆盖层 表面喷砂处理后应立即进行喷涂。在喷涂过程中为保证覆盖层质量,应注意以下几点:

①选择合适的喷涂工艺参数 火焰线材喷涂时,火焰参数的正确选择是获得高质量覆盖层的关键,主要工艺参数如表 3 所示。锌铝线材电弧喷涂的关键是电弧功率。随着电弧功率的增加,喷涂效率也增加,主要功率参数见表 4。

表 3 火焰喷涂工艺参数

喷涂材料	氧气压力 (MPa)	乙炔压力 (MPa)	空气压力 (MPa)	喷涂距离 (mm)
铝	0.38	0.07	0.45	150
锌	0.36	0.09	0.41	150

表 4 电弧喷涂工艺参数

喷涂材料	电弧电压 (V)	电弧电流 (A)	空气压力 (MPa)	喷涂距离 (mm)
铝	24~30	100~300	0.5~0.6	150~200
锌	20~24	50~300	0.4~0.6	120~200

②按操作规程喷涂 喷涂时,一次喷涂厚度一般在 20~50 μm,应防止一次喷涂过厚产生较大内应力,使覆盖层开裂,降低覆盖层的结合强度。各喷涂带应有 1/3 的宽度重叠,喷枪经过罐体各部分的次数都要一样,各层之间尽量相互垂直,交叉进行。下一层喷涂应在上层温度冷却到 70℃ 以下再进行。

③喷涂后检测 喷涂后的覆盖层要随时按磁性测量法进行厚度测量。厚度不符合设计要求时应及时补喷,直到达到设计要求。覆盖层外表面应均匀,不起皮、不鼓泡、无大熔滴、无裂纹、无掉块及其它影响覆盖层使用的缺陷存在。

(3) 封闭覆盖层 锌铝覆盖层喷完后,应尽快涂刷底层封闭剂,提高封闭效果和耐蚀性。底层可采用金属盐类、有机涂料或将金属盐加入有机涂料进行封闭。根据油罐的使用环境选择耐腐蚀抗老化的面层涂料,面层要在底层固化后进行喷涂,以高压无气喷涂效果最佳。

四、应用实例

热喷涂锌、铝已成为国外大型钢结构长效防腐的首选方法。早在 20 年代国外就开始采用热喷涂技术对大型钢结构喷涂锌铝覆盖层。经过几十年的使用,证明覆盖层防护效果非常好。

1937 年,法国雪非尔试验站焊接钢壁喷涂锌 0.15 mm,加一道清漆,两道沥青漆防腐。在严重工业污染环境中,锌覆盖层 33 a 完好无损,而涂漆层仅 6 a 就开裂,33 年间只进行过涂漆层的维修。1950 年,美国西部一座旱桥喷锌 0.25 mm,处于硫烟腐蚀环境,1975 年检查时覆盖层仍完好。加拿大比尔拉普特大桥,全长 1 040.6 m,钢结构面积约 $16 \times 10^4 \text{ m}^2$ 。加拿大交通部根据对所有可行的腐蚀防护措施进行比较,认为采用热喷涂锌覆盖层是经济的。

国内采用热喷涂防腐起步较晚,还没有引起投资者足够重视。但在近 40 a 的不断实践中,也取得了卓越的成效。1964 年,中国核反应堆外围设备载孔板的高支架部分的钢结构,采用热喷涂铝加涂料封闭,钢结构处在二氧化碳气体、温度为 200℃ 环境中。1978 年检验时覆盖层仍完好无损。1986 年,海南省东方县 8201 工程广播电视发射塔群,喷涂铝覆盖层,防止海洋大气腐蚀。4 年后检测覆盖层完好。

随着热喷涂技术的不断发展和完善,热喷涂锌铝技术在石油工业也开始应用,并取得了可喜的成果。例如:1994 年黄岛油库 $5 \times 10^4 \text{ m}^3$ 罐浮船喷锌铝复合覆盖层,使用效果良好。1995 年又连续在两座

$5 \times 10^4 \text{ m}^3$ 浮顶罐喷涂锌铝覆盖层,至今覆盖层完好。

在这些工程中采用热喷涂锌、铝进行腐蚀保护,防护效果显著,节约了大量检查和维修费用,避免了停产损失,取得了明显的经济效益。

综上所述,可得出以下结论:

(1)在油罐表面热喷涂锌铝覆盖层,可提高油罐的使用寿命,降低维修费用,经济效益显著。

(2)电弧喷涂可获得高质量的防护覆盖层,减少投资,提高能源利用率,降低覆盖层成本。而且,施工工艺灵活,不受施工条件的限制,可进行高空现场喷涂。

(3)锌铝合金覆盖层具有良好的耐腐蚀性能,有待于进一步发展和完善。

参 考 文 献

- 1, 顾国成:钢铁材料的防腐涂层,科学出版社(北京),1987。
- 2, 高荣发:热喷涂,化学工业出版社(北京),1992。

(收稿日期:1997-03-28)

编辑:王 华

征 订 启 事

《石油规划设计》是石油行业唯一的综合指导性技术核心期刊,由中国石油天然气总公司规划设计总院主办,国内外公开发行。该刊以促进石油工程高新技术发展,提高勘察、规划和设计整体水平为宗旨;以“指导、咨询、交流、服务”为办刊方针;以宣传党和国家的科技方针、政策和科技法律、法规,贯彻主管部门领导指示和战略部署,公布本系统、本行业新的科技成果,传播技术经济信息,交流学术思想,促进科技成果商品化为主要任务。

《石油规划设计》开设栏目:综述、专论、专家访谈录、政策与法律、技术(会议)专辑、经济、管理、规划、勘察、设计、重点工程、科研、标准、计算机应用、信息与自动化、问题探讨、经验介绍、科技成果、专题讲座、资料、读作编者、动态等。

《石油规划设计》装帧精美:国际标准 16 开本,每期 48 页,正文微机排版,封面彩色胶印,覆膜胶订。印装精美、独具特色。

《石油规划设计》双月刊,单月出版,自办发行。每期定价 6.00 元,全年 6 期 36.00 元,个人自费订阅半价,将报销凭证寄回。订款可由银行汇转,也可直接从邮局汇给该社。汇款时请注明订刊款字样。

订 购 处:石油规划设计期刊社发行部

通信地址:北京市 938 信箱

邮政编码:100083

电 话:(010)62323366-2515

传 真:(010)62311164

联 系 人:王 晶 王庆兰

收款单位:中国石油天然气总公司规划设计总院

开户银行:工商银行北京市海淀区东升分理处

银行帐号:891319-33