

耐凝露石墨烯涂料在输气管道中的防腐应用

王 军¹, 李 想¹, 邓庆健², 王西明¹, 张 响², 孙笼笼¹, 刘 栓^{3*}
(1. 浙江浙能技术研究院有限公司, 浙江 杭州 311121;
2. 浙江浙能天然气运行有限公司, 浙江 杭州 310051;
3. 中国科学院宁波材料技术与工程研究所, 浙江 宁波 315201)

摘要:为了解决天然气站场、阀室凝露管道涂层易腐蚀失效的难题,对传统防腐涂层进行老化分析,并研发新型耐凝露石墨烯防腐涂料。在实验室进行附着力、中性盐雾和耐连续冷凝实验,结果表明,石墨烯防腐涂层在凝露环境下附着力良好,防腐性能优异。通过天然气阀室现场涂装应用表明,石墨烯涂层服役两年后无起泡、剥落等现象,涂层对管道的防腐性能良好,比传统涂层老化级别更低,可实现凝露环境下对管道的长效防护,可为其他凝露化工管道的腐蚀防护提供借鉴。

关键词:石墨烯;涂料;老化分析;凝露;现场实验

中图分类号:TQ630

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2021)S-0226-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2021.S.046

Anti-corrosion application of condensation-resistant graphene coatings in gas pipelines

WANG Jun¹, LI Xiang¹, DENG Qing-jian², WANG Xi-ming¹, ZHANG Xiang²,
SUN Long-long¹, LIU Shuan^{3*}

(1. Zhejiang Energy Group R&D Institute Co., Ltd., Hangzhou 311121, China;

2. Zhejiang Zheneng Natural Gas Operation Co., Ltd., Hangzhou 310051, China;

3. Ningbo Institute of Materials Technology & Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China)

Abstract: In order to solve the problems of easy corrosion and failure of the coating on pipelines in natural gas stations, the aging analysis is performed for traditional anticorrosive coating and new condensation-resistant graphene anti-corrosion coatings are developed. Experimental results through adhesion, neutral salt spray and continuous condensation resistance in laboratory show that graphene anticorrosive coating exhibits good adhesion and excellent anticorrosive performance in a condensation environment. The on-site coating application in natural gas station shows that the developed graphene coating has no blistering or peeling phenomena after two years of service, shows good anticorrosive performance on pipelines, and has a lower aging level than traditional coatings. It can supply a long-term protection for pipelines in a condensation environment, which can also provide a reference for anticorrosion of other chemical pipelines exposed to condensation environment.

Key words: graphene; coatings; aging analysis; condensation; field test

天然气站场和阀室有部分管道位于地面以上,减压阀的节流效应使得输送天然气的温度大幅降低,导致管道外表面与空气形成很大温差,产生凝露。管道外表面的涂层浸泡在凝露之中,导致附着力下降,逐渐失去防护作用^[1-4]。一些化工管道由于保冷失效也会产生凝露,不利于管道的安全运行^[5-7]。处于沿海环境和工业大气环境中的天然气站场和阀室的涂层老化速度更快,需要更频繁的整

体防腐施工,重新涂装涂层。

我国传统重防腐涂料多采用底漆、中间漆和面漆三层体系,底漆多为各种富锌底漆,中间漆多为环氧云铁,面漆常见的为聚氨酯、氟碳、丙烯酸、氯化橡胶和聚硅氧烷等^[8-13]。富锌涂料干膜锌粉的质量分数为 85%~95%,适用于恶劣的大气、含水环境等的腐蚀防护。有机富锌涂料比无机富锌涂料涂层附着力更强,一般采用环氧树脂、聚氨酯等做基漆。环氧

收稿日期:2021-01-05;修回日期:2021-04-04

基金项目:中科院海洋新材料与应用技术重点实验室开放课题(2018K04,2020K02)

作者简介:王军(1994-),男,硕士,助理工程师,主要研究方向为管道设施腐蚀与防护,1943149971@qq.com;刘栓(1986-),男,博士,高级工程师,主要研究方向为石墨烯重防腐涂料,通讯联系人,liushuan@nimte.ac.cn。

涂料的优点主要有较小的固化收缩面积、良好的附着力和耐腐蚀性能等;缺点主要是环氧涂层被紫外线照射后容易发生粉化。聚氨酯涂料固化时有气体产生,容易产生针孔等问题,不适用于厚涂层处;优点是固体含量较高,机械性能良好。

广泛调研天然气站场、阀室的传统涂层后发现,在凝露条件下传统涂层容易老化,服役年限较短。石墨烯材料具备出色的机械性能、超大比表面积以及优异的阻隔性能等^[14-19]。基于传统涂层老化分析,本文进行了耐凝露石墨烯防腐涂料配方设计,并在实验室和天然气阀室现场进行了应用,以期为管道的腐蚀防护提供保障。

1 传统涂层老化分析

1.1 传统涂层老化评价

目前浙江省网的天然气站场、阀室地面管道涂装的是传统涂料,底漆为环氧富锌或水性转换底漆,中间漆为环氧云铁,面漆为氟碳或聚氨酯。涂层老化类型主要包括起泡、生锈、开裂和剥落。对38座阀室和32座站场传统涂层的老化情况进行了现场检查,其中25座站场和16座阀室局部管道涂层存在老化情况,占比高达59%。

涂层老化评价的标准是GB/T 30789《色漆和清漆 涂层老化的评价 缺陷的数量和大小以及外观均匀变化程度的标识》,提供了起泡、生锈、开裂和剥落等级评定方法。生锈等级分为1~5级。其他类型等级由密度和大小共同定义,如2(S4)代表密度2级、大小4级,合计为6级,最高为10级。涂层老化典型案例如图1所示。

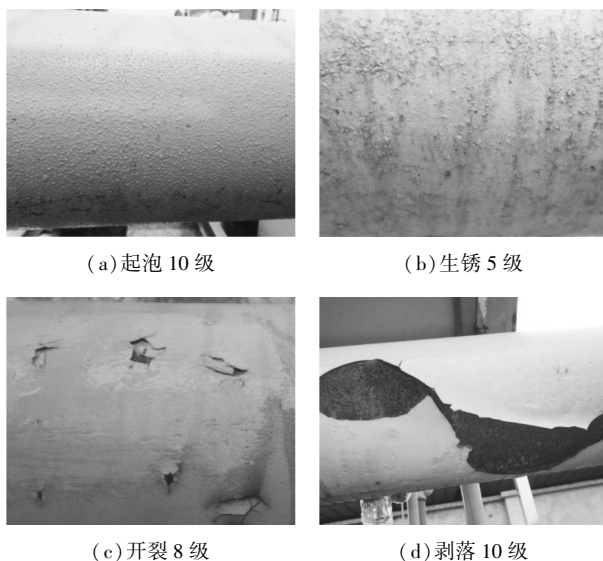


图1 涂层老化典型案例

1.1.1 涂层发生老化的数量

图2是管道局部涂层存在老化的站场、阀室数量,可以看出天然气站场和阀室管道涂层起泡、生锈、开裂和剥落等老化情况均有发生,比较普遍,数量较多。

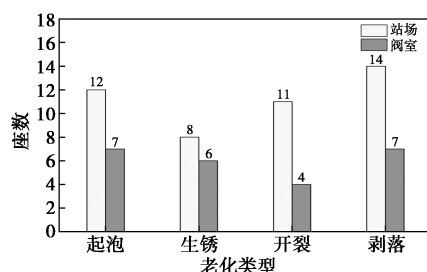


图2 涂层发生老化的站场和阀室数量

1.1.2 老化级别的分布

图3是站场、阀室管道局部涂层老化级别的分布情况。图3(a)显示涂层起泡级别很高的9级、10级站场分别有4座和1座,而阀室没有。图3(b)显示站场涂层生锈级别在1~5级均有分布,阀室涂层生锈级别大多数为4级。图3(c)显示站场涂层开裂级别在4~9级基本都有分布,阀室涂层开裂级别主要分布在6~8级。图3(d)显示站场、阀室涂层剥落级别分布广泛。

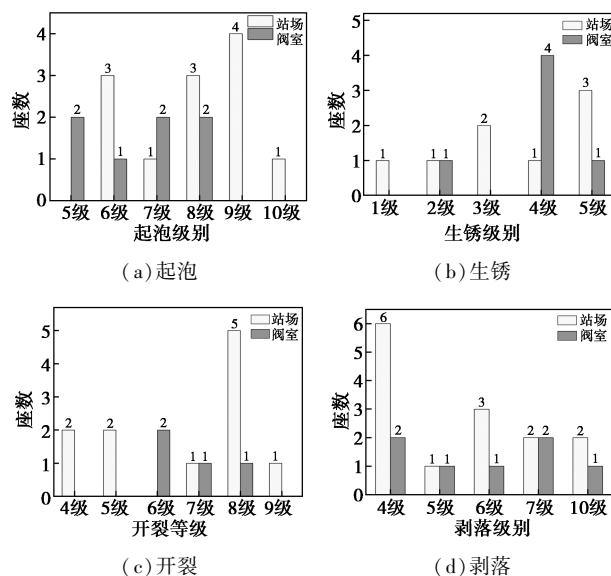
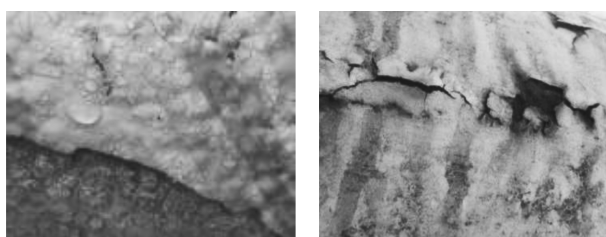


图3 老化级别的分布

1.2 传统涂层老化产物分析

在典型沿海环境和凝露环境的某一站场进行取样分析。部分涂层表面有凝露,逐渐老化失效,具体表现为涂层开裂、脱落,管道基材发生腐蚀,产生铁锈,如图4所示。海洋大气腐蚀环境和凝露耦合加速了涂层老化失效。

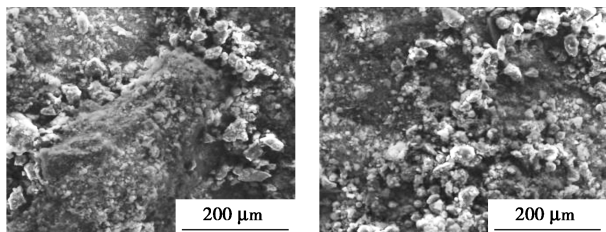


(a)凝露 (b)老化

图 4 管道涂层凝露及老化现象

1.2.1 微观形貌分析

通过扫描电镜对涂层锈蚀处不同部位的腐蚀产物进行分析,如图 5 所示。腐蚀产物呈颗粒状,疏松多孔,容易从管道基材上脱落,腐蚀产物对基材没有防护效果。

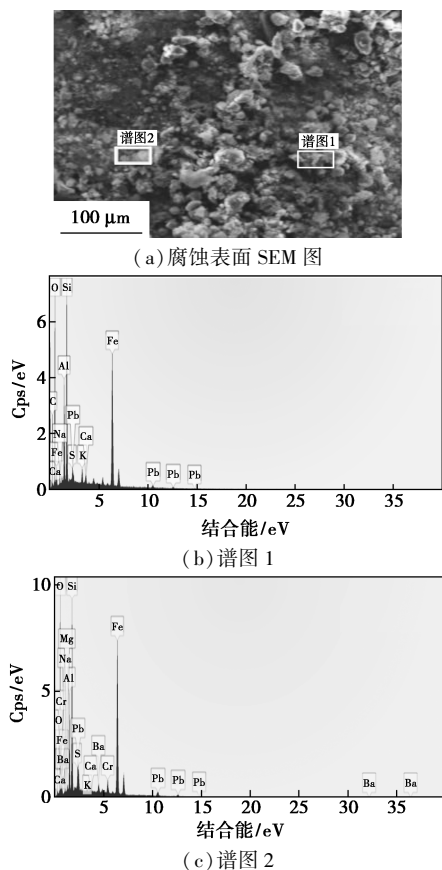


(a)腐蚀部位 1 (b)腐蚀部位 2

图 5 涂层锈蚀处腐蚀产物的 SEM 图

1.2.2 EDS 元素分析

如图 6 所示,通过 EDS 对腐蚀产物化学元素进



(c)谱图 2

图 6 腐蚀产物的 EDS 分析

行定量测试。测试结果见表 1。可以看出,谱图 1 和谱图 2 都分析出主要元素为铁、氧、碳、铝和硅。腐蚀产物中检测到较多的铁元素,说明部分涂层已经失效,钢材已经发生腐蚀^[20]。

表 1 EDS 元素分析结果

元素质量 分数/%	谱图		元素质量 分数/%	谱图	
	谱图 1	谱图 2		谱图 1	谱图 2
C	35.84	19.28	K	0.41	0.42
O	44.94	48.13	Ca	0.27	0.11
Na	0.58	0.47	Cr	—	0.85
Mg	—	0.46	Fe	8.20	12.87
Al	3.38	4.97	Ba	—	1.08
Si	5.35	7.54	Pb	0.83	3.49
S	0.20	0.33			

1.2.3 附着力测试

对服役时间 4 年的传统涂层进行附着力测试,如图 7 所示。ISO 12944 规定达到 0 和 1 级为合格,但测试涂层附着力为 4 级,不合格。涂层附着力逐渐降低,最终导致涂层剥落,老化失效。



图 7 涂层百格附着力测试

2 耐凝露石墨烯防腐涂料室内实验

2.1 耐凝露石墨烯涂料配方

基于传统涂层老化分析,进行了耐凝露石墨烯防腐涂料配方设计,耐凝露石墨烯防腐涂料由环氧石墨烯防腐底漆、环氧石墨烯阻隔中间漆和聚氨酯耐候面漆组成,具体配方见表 2~表 4。

表 2 环氧石墨烯防腐底漆配方

成分	质量分数/%	成分	质量分数/%
环氧树脂 E20	20.0~25.0	滑石粉	20.0~30.0
氧化铁红	15.0~20.0	硫酸钡	15.0~40.0
石墨烯	0.5	流平剂	0.5
分散剂	0.1	防沉剂	0.5
稀释剂	15.0~20.0	环氧磷酸酯	3.0~5.0

表3 环氧石墨烯阻隔中间漆配方

成分	质量分数/%	成分	质量分数/%
环氧树脂 E20	20.0~22.0	钛白粉	15.0~30.0
环氧树脂 E44	3.0~5.0	填料	15.0~40.0
石墨烯	0.8	AGE	0.5
分散剂	0.1	聚酰胺蜡	0.5
稀释剂	15.0~20.0	绢云母	10.0~15.0

表4 聚氨酯耐候面漆配方

成分	质量分数/%	成分	质量分数/%
丙烯酸树脂	20.0~22.0	乙酸乙酯	5.0~15.0
钛白粉	30.0~50.0	PMA	7.0~15.0
流平剂	0.5	滑石粉	0.5
稀释剂	15.0~20.0	锌铬黄	10.0~15.0

2.2 实验步骤

将尺寸为长 150 mm、宽 75 mm、厚 2 mm 的 Q235 钢试片平放在冰上,室温为 25℃,试片的表面一直有凝露产生。机械打磨试片表面达到 St2 级后进行底漆喷涂,干膜厚度 50 μm。分别间隔 6 h 进行中间漆和面漆涂装,控制干膜厚度分别为 120 和 80 μm,固化 48 h 后涂层已经实干。凝露条件下进行 4 组涂装平行实验,涂层实干后进行性能测试,包括附着力测试(划格法、拉开法)、中性盐雾实验(箱内温度为 35℃,质量分数为 5% 的 NaCl 溶液喷雾环境)和耐连续冷凝实验(-5℃ 环境)。对比实验的试片不放在冰上,表面无凝露,其余条件一致。

2.3 实验结果及分析

对有凝露和无凝露下固化的涂层进行性能测试,测试结果汇总在表 5。可以看出,凝露下固化的涂层划格法附着力合格,为 0 级;拉拔附着力在 8 MPa 以上;中性盐雾实验 800 h 后,涂层表面完整,无腐蚀、起泡现象;耐连续冷凝达 1 000 h,无脱落现象。无凝露固化后的涂层附着力更好,耐中性盐雾性能更强。

表5 涂层性能测试结果

性能实验	底材凝露	底材无凝露	实验方法
附着力(划格法)	0 级	0 级	GB/T 9286—1998
附着力(拉开法)	8.2 MPa	10.5 MPa	GB/T 5210—2006
中性盐雾性	800 h 后无 腐蚀、无起泡	1 000 h 后无 腐蚀、无起泡	GB/T 1771—2007
耐连续冷凝	1 000 h 后 无脱落	1 000 h 后无 脱落	GB/T 13893—2008

3 耐凝露石墨烯防腐涂料现场实验

3.1 实验概况

2018 年选取某天然气阀室 1# 和 2# 两处涂层老化较严重且有凝露的测试管段,打磨后重新涂装耐凝露石墨烯涂料进行石墨烯涂层服役实验,涂装步骤同室内实验。选取涂层老化较严重无凝露的 3# 测试处重新涂装耐凝露石墨烯涂料和传统涂料(底漆为水性转换底漆,中间漆为环氧云铁,面漆为聚氨酯),在相同条件下进行对比实验。

3.2 石墨烯涂层服役实验

石墨烯涂层在 1# 和 2# 凝露测试管段服役两年后,老化级别都比较低,轻微生锈,无起泡、剥落等现象,涂层防护性能良好,如图 8、图 9 所示。

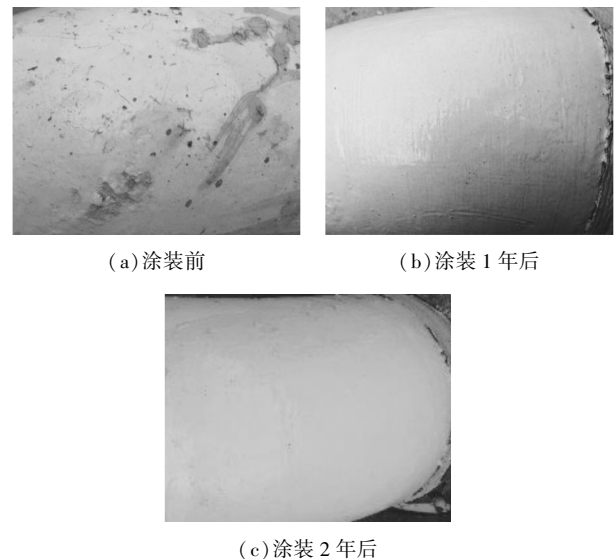


图8 1#测试处石墨烯涂层服役实验

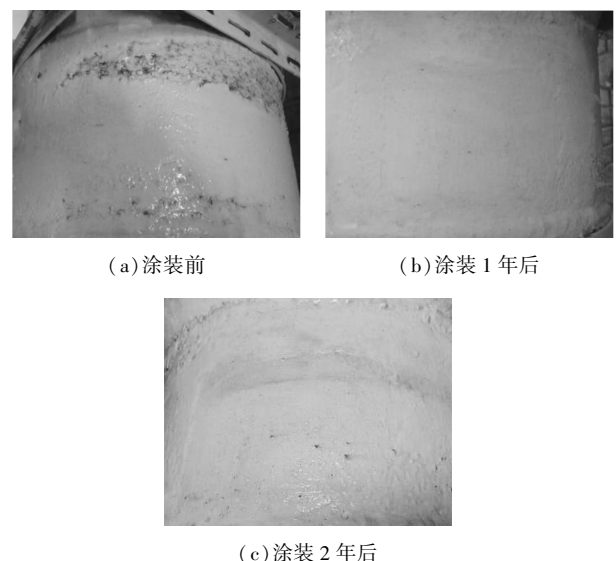
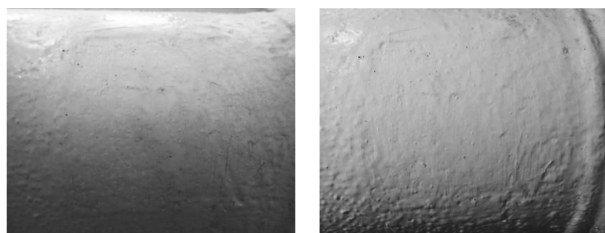


图9 2#测试处石墨烯涂层服役实验

3.3 石墨烯涂层和传统涂层对比实验

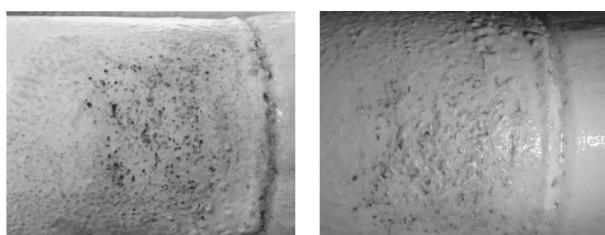
对比图 9 和图 10 可知,无凝露 3#测试处比凝露管段 2#测试处生锈级别更低。相对于在凝露条件下施工固化,无凝露施工固化时石墨烯涂层老化级别更低,防护性能更佳。石墨烯涂层和传统涂层在相同条件下的对比实验如图 10 和图 11 所示。对比实验表明,石墨烯涂层比传统涂层生锈级别更低,防腐性能更优。



(a) 涂装 1 年后

(b) 涂装 2 年后

图 10 3#测试处耐凝露石墨烯涂料涂装后形貌



(a) 涂装 1 年后

(b) 涂装 2 年后

图 11 3#测试处传统涂料涂装后形貌

4 结论

凝露和海洋大气环境耦合加剧了传统涂层的老化,使得天然气站场和阀室管道局部涂层起泡、生锈、开裂和剥落等老化情况普遍发生。

在条件允许的情况下,尽量选择温差较小、凝露较少或无凝露时进行施工,涂层防护效果更佳。

耐凝露石墨烯涂料可在低温凝露管段直接施工和固化,涂层平整均匀,附着力良好,石墨烯涂层比传统涂层生锈级别更低,防腐性能更优。

参考文献

- [1] 周建伟,刘喆,李春漫,等.超疏水涂料的研制及在站场设备上的应用[J].油气储运,2013,32(12):1358-1362.
- [2] 方奇术,刘洪群,钟赵江.核电厂冷冻水管道涂层失效原因分析及解决建议[J].全面腐蚀控制,2012,26(11):54-58.
- [3] 陈莹颖,郭钰,何纯小雅,等.原料气管道涂层起泡原因分析及控制措施[J].科技致富向导,2014,(21):164,218.
- [4] 马建华.大气暴露环境下潮湿表面选用涂料的技术要求[J].涂层与防护,2019,40(3):1-4,30.
- [5] 汤虎.合成氨装置保冷失效原因分析及改进建议[J].化工设备与管道,2008,45(6):59-63.
- [6] 孙德君.低温管道保冷失效分析及对策[J].石油化工设计,2008,25(4):53-55,22.
- [7] 万博.低温甲醇洗装置低合金钢腐蚀机理原因分析及对策[D].西安:西安石油大学,2010.
- [8] 邓春华.端羟基聚丁二烯聚氨酯改性环氧树脂防腐涂层的制备与性能研究[D].济南:山东大学,2014.
- [9] 王新巍,雷峥,贾旭,等.浮顶油罐外防腐涂层失效原因分析及应对措施[J].现代化工,2017,37(2):211-213.
- [10] 方坤.酚醛环氧防腐涂料的制备与性能研究[D].北京:北京化工大学,2013.
- [11] 付率.硅氧烷改性水性环氧树脂的合成及其防腐涂料研究[D].北京:北京化工大学,2018.
- [12] 曲颖.国内外重防腐涂料现状及发展方向[J].化学工业,2013,31(8):25-34.
- [13] 仲晓萍.我国特种涂料发展现状及未来趋势[J].现代化工,2019,39(12):7-10.
- [14] Qiu S, Liu G, Li W, et al. Noncovalent exfoliation of graphene and its multifunctional composite coating with enhanced anticorrosion and tribological performance[J]. Journal of Alloys and Compounds: An Interdisciplinary Journal of Materials Science and Solid-state Chemistry and Physics, 2018, 747: 60-70.
- [15] Kim S, Le T H, Park C S, et al. A solution-processable, nanostructured, and conductive graphene/polyaniline hybrid coating for metal-corrosion protection and monitoring[J]. Sci Rep, 2017, 7(1): 1-9.
- [16] 李爽,张双红,杨波,等.石墨烯防腐涂料研究进展[J].腐蚀科学与防护技术,2019,31(4):455-461.
- [17] 郑宇飞,朱琳,王景红,等.石墨烯在防腐涂层中的应用研究进展[J].电镀与涂饰,2020,39(16):1080-1083.
- [18] 刘栓,王春婷,程庆利,等.石墨烯基涂层防护性能的研究进展[J].中国材料进展,2017,36(5):377-383.
- [19] 曹洁,谭正德,李敏,等.改性石墨烯/水性环氧树脂复合涂料的制备及性能研究[J].材料保护,2020,53(2):105-111.
- [20] 刘栓,周开河,吴跃斌,等.石墨烯改性重防腐涂料在世界最高输电铁塔的防腐应用[J].腐蚀科学与防护技术,2019,31(1):114-120. ■