

Corrosion Resistance Test and Analysis of New Type Anticorrosive Coating Composite System

Li Jiang¹, Zhaoxi Song², Yang Ti³

¹Dongxin Oil Production Plant of Sinopec Shengli Oilfield Company, Dongying Shandong

²Internship at Shengli Oilfield Company, Dongying Shandong

³Sino Science and Technology Co., Ltd., Dongying Shandong

Email: jiangli239.slyt@sinopec.com

Received: Jun. 1st, 2020; accepted: Jul. 1st, 2020; published: Sep. 15th, 2020

Abstract

For a long time, people have used a variety of technologies to protect metals from corrosion. Among them, one of the most effective and commonly used methods for metal anti-corrosion is to coat the metal surface with an anti-corrosion coating, which can isolate metals from corrosion medium. By investigating various new anti-corrosion technologies and analyzing their advantages over existing anti-corrosion technologies, we selected three new kinds of anticorrosion coatings: graphene coating with 35% Zn, graphene coating with 70% Zn and Claisin, and fully immersed them with conventional oilfield anticorrosive coatings in salt water, dilute sulfuric acid and oil extraction water to compare and verify the corrosion resistance of the two graphene and Claisin anticorrosive coating composite systems.

Keywords

Anticorrosion Coating, Composite System, Corrosive Resistance Test, Performance Evaluation

新型防腐涂料复合体系耐腐蚀性测试分析

姜丽¹, 宋兆曦², 提阳³

¹中国石化股份胜利油田分公司东辛采油厂, 山东 东营

²胜利油田实习, 山东 东营

³森诺科技有限公司, 山东 东营

Email: jiangli239.slyt@sinopec.com

收稿日期: 2020年6月1日; 录用日期: 2020年7月1日; 发布日期: 2020年9月15日

摘要

长期以来, 人们一直采用多种技术对金属加以保护[1], 防止腐蚀的发生。其中, 金属防腐最有效、最常用的方法之一是在金属表面涂覆防腐涂层[2], 以隔绝腐蚀介质与金属。通过调研各种新型防腐技术并分析其相对现有防腐技术存在的优势, 综合考虑优选出石墨烯(锌粉含量35%)、石墨烯(锌粉含量70%)、可莱新三种新型防腐涂料, 将其与油田常规防腐涂料在盐水、稀硫酸及含油采出水中进行全浸泡实验, 对比验证两种石墨烯和可莱新防腐涂料复合体系的耐腐蚀能力。

关键词

防腐涂料, 复合体系, 耐腐蚀测试, 性能评价

Copyright © 2020 by author(s), Yangtze University and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

胜利油田开发 50 余年, 已建成庞大复杂的油、气、水管网系统, 输送介质变化及管网使用时间的延长, 导致腐蚀泄漏事故时有发生, 安全环保风险逐年加大。单井管线、支干线、外输管线等腐蚀穿孔现象逐步显现, 尤其是城区内油、气、水管网的泄漏, 更易造成较大的社会影响。目前经济有效稳定的防腐技术主要是防腐涂层的应用, 对于外防腐在胜利油田主要应用以 PE 外防腐涂层为主, 技术成熟, 应用效果良好[3]。而对于集输管道内腐蚀的防护主要采用内表面的涂层处理, 这种方法防腐性能高、使用年限长、性价比高[4]。管线内防腐技术的合理选择将直接影响油水管线的使用寿命, 对保障油田安全生产、降本增效有着十分重要的作用[5]。

近几年, 全球重防腐涂料消费量一直呈现上升态势, 尤其是工业防护, 占总消费量的一半以上。未来随着全球经济一体化进程的加快, 重防腐涂料的需求量将呈现进一步增长。预计到 2025 年, 全球重防腐涂料的需求量将年均增长 3%以上。重防腐涂料技术含量较高, 高端市场几乎被国际大公司所垄断, 荷兰 Akzo Nobel、挪威 Jotun 等五大公司, 全球市场占有率超过 50%。重防腐涂料正朝着高性能化、厚膜化、低 VOC 环境友好化、易施工等方向发展。面对复杂的施工环境与使用环境, 以及市场需求的多样化, 需要开发出更多技术含量高、性价比高且实用的新型防腐涂料产品[6]。

石墨烯微片具有超薄、超轻、超高强度、超强导电性和结构稳定性等特点,利用其良好的导电性和片状搭接特性,将石墨烯引入到防腐涂料中[7] [8] [9] [10],可降低锌粉含量,提高油漆传递效率。可莱新防腐涂料是一种低表面处理涂料技术[11] [12],涂刷前无需进行喷砂、打磨等预处理,该涂料可将锈转化成一种全新的抗腐蚀的保护层将其包裹,形成保护层后,多余的有效成分仍能保持活性,继续抵御锈蚀。

本文对两种石墨烯防腐涂料、可莱新防腐涂料及油田常规防腐涂料在盐水、稀硫酸及含油采出水中开展了全浸泡实验,验证其防腐性能,同时对浸泡后的新型防腐涂料复合体系采用拉拔法测试附着力,以确定适宜于管道的内防腐技术。

2. 室内耐腐蚀性测试准备

2.1. 实验流程及注意事项

为验证新型防腐涂料的性能指标,在室内性能检测的基础上,开展其室内浸泡试验。具体流程为:配置腐蚀溶液,准备钢板并涂刷防腐涂料,室内浸泡实验(常温和 60℃),附着力测试。

在此过程中,需注意:① 盐水配置时,试剂用量严格按照标准要求进行,② 可莱新涂料不可在洁净钢材表面涂刷,③ 浸泡钢板取出时,轻取轻放,避免破坏防腐涂层。

2.2. 实验器材

本文实验所用主要测试器材有:0.5 L 玻璃瓶(若干,直径 85 mm,高 100 mm)、含油采出水、可莱新防腐涂料、石墨烯防腐涂料 1 (Zn-35%)、石墨烯防腐涂料 2 (Zn-70%)、油田常规环氧涂料、钢板(60 mm × 80 mm × 2 mm)。

2.3. 三种腐蚀溶液的配制

1) 含油采出水。通过对胜利油田各采出水处理站的腐蚀速率进行调研,取东辛采油厂广利采出水处理站的采出水作为腐蚀介质进行浸泡实验,记为腐蚀液 A。

2) 盐水。根据《船舶漆耐盐水的测定 盐水和热盐水浸泡法》(B/T 10834-2008),配置实验用人造海水,用分析纯级试剂溶于蒸馏水并稀释到总量为 1 L,记为腐蚀液 B。试剂包括:24.53 g 氯化钠、11.11 g 六水氯化镁、4.09 g 无水硫酸钠、1.16 g 无水氯化钙、0.70 g 氯化钾、0.20 g 碳酸氢钠和 0.10 g 溴化钾。

3) 硫酸溶液。按照《钢质储罐液体涂料内防腐层技术标准》(SY/T 0319-2012),用浓硫酸(分析纯)与蒸馏水配置浓度 10%的硫酸溶液,记为腐蚀液 C。

2.4. 涂刷防腐涂料

1) 准备钢板 24 块,分别标记为 A1、A2、A3、A4、B1、B2、B3、B4、C1、C2、C3、C4、D1、D2、D3、D4、E1、E2、E3、E4、F1、F2、F3、F4。

2) 1 号钢板涂刷可莱新防腐涂料。由于可莱新防腐涂料是一种低表面处理涂料,因此在室内实验阶段使 1 号钢板加速生锈,在现场进行除锈处理,除去表面浮油及明显锈迹,表面除锈处理达到 Sa1.0 级。

3) 2 号~4 号钢板表面除锈处理达到 Sa2.5 级,2 号钢板按照施工工艺涂刷普通环氧富锌底漆及环氧玻璃鳞片面漆;3 号钢板涂刷石墨烯锌粉涂料 1 (Zn-35%)及石墨烯面漆;4 号钢板涂刷石墨烯防腐涂料 2 (Zn-70%)及石墨烯面漆。

4) 所有钢板涂料实干后,损伤钢板一侧的涂层表面,制造划痕。

2.5. 实验前,对 1 号~4 号钢板进行拍照记录

分别将 A1、A2、A3、A4 放置到 A 腐蚀液中,将 B1、B2、B3、B4 放置到 B 腐蚀液中,将 C1、C2、

C3、C4 放置到 C 腐蚀液中，密封容器，常温下浸泡实验；分别将 D1、D2、D3、D4 放置到 A 腐蚀液中，将 E1、E2、E3、E4 放置到 B 腐蚀液中，将 F1、F2、F3、F4 放置到 C 腐蚀液中，密封容器，60℃浸泡实验，浸泡时间为 40 天。

测试项目与样板对应见表 1。

Table 1. Correspondence table of test items and samples

表 1. 测试项目与样板对应表

序号	项目	A 腐蚀液	B 腐蚀液	C 腐蚀液
1	常温浸泡测试	A1、A2、A3、A4	B1、B2、B3、B4	C1、C2、C3、C4
2	高温(60℃)浸泡测试	D1、D2、D3、D4	E1、E2、E3、E4	F1、F2、F3、F4

3. 室内耐腐蚀性测试过程及结果

2019 年 11 月 10 日开展室内浸泡实验，分别在室内实验 10 天、25 天、40 天后进行观察，记录不同涂层的耐腐蚀效果。

3.1. 室内实验浸泡 10 天

浸泡 10 天后实验现象见表 2、表 3。

Table 2. Experimental phenomenon after soaking for 10 days (normal temperature)

表 2. 浸泡 10 天后实验现象(常温)

序号	项目	1#钢板	2#钢板	3#钢板	4#钢板
1	含油采出水	无变化	无变化	无变化	无变化
2	盐水	无变化	无变化	无变化	无变化
3	稀硫酸	钢板被反应掉	无变化	无变化	无变化

Table 3. Experimental phenomenon after soaking for 10 days (60℃)

表 3. 浸泡 10 天后实验现象(60℃)

序号	项目	1#钢板	2#钢板	3#钢板	4#钢板
1	含油采出水	无变化	无变化	无变化	无变化
2	盐水	与空气接触表面有少量锈蚀点	无变化	无变化	无变化
3	稀硫酸	钢板被反应掉	无变化	无变化	无变化

3.2. 室内实验浸泡 25 天

浸泡 25 天后实验现象见表 4、表 5。

Table 4. Experimental phenomenon after soaking for 25 days (normal temperature)

表 4. 浸泡 25 天后实验现象(常温)

序号	项目	1#钢板	2#钢板	3#钢板	4#钢板
1	含油采出水	无变化	无变化	无变化	无变化
2	盐水	表面有少量锈蚀点	无变化	无变化	无变化
3	稀硫酸	钢板被反应掉	涂料脱落，钢板被反应掉	无变化	无变化

Table 5. Experimental phenomenon after soaking for 25 days (60°C)
表 5. 浸泡 25 天后实验现象(60°C)

序号	项目	1#钢板	2#钢板	3#钢板	4#钢板
1	含油采出水	表面出现锈蚀、有局部发黑现象	变化不明显、边缘处发生局部腐蚀现象	无变化	无变化
2	盐水	表面锈蚀严重	破损处腐蚀现象稍显严重	无变化	无变化
3	稀硫酸	钢板被反应掉	涂料脱落, 钢板被反应掉	划痕侧表面有小凸起	无变化

浸泡 25 天后实验钢板腐蚀情况见图 1、图 2、图 3。



Figure 1. Corrosion of each test panel after immersed in oil-bearing produced water for 25 days (60°C)

图 1. 在含油采出水中浸泡 25 天各试板腐蚀情况(60°C)



Figure 2. Corrosion of each test panel after immersed in salt water for 25 days (60°C)

图 2. 在盐水中浸泡 25 天各试板腐蚀情况(60°C)



Figure 3. Corrosion of each test panel after immersed in dilute sulfuric acid for 25 days (60°C)

图 3. 在稀硫酸中浸泡 25 天各试板腐蚀情况(60°C)

3.3. 室内实验浸泡 40 天

浸泡 40 天后实验现象见表 6、表 7。

Table 6. Experimental phenomenon after soaking for 40 days (normal temperature)**表 6.** 浸泡 40 天后实验现象(常温)

序号	项目	1#钢板	2#钢板	3#钢板	4#钢板
1	含油采出水	无变化	变化不明显、边缘处发生局部腐蚀现象	无变化	无变化
2	盐水	与空气接触表面有少量锈蚀点	破损处腐蚀现象稍显严重	无变化	无变化
3	稀硫酸	钢板被反应掉	涂料脱落、钢板被反应掉	涂层表面(单面)有小凸起	无变化

Table 7. Experimental phenomenon after soaking for 40 days (60°C)**表 7.** 浸泡 40 天后实验现象(60°C)

序号	项目	1#钢板	2#钢板	3#钢板	4#钢板
1	含油采出水	表面腐蚀发黑比较严重	破损处、边缘处腐蚀现象严重	无变化	无变化
2	盐水	表面腐蚀发黑非常严重	涂层失效, 钢板完全腐蚀	无变化	无变化
3	稀硫酸	钢板被反应掉	涂层软化, 钢板被反应掉	钢板被腐蚀掉, 只剩涂层, 涂层表面良好	无变化

浸泡 40 天后实验钢板腐蚀情况见图 4、图 5、图 6。



Figure 4. Corrosion of each test panel after immersed in oil-bearing produced water for 40 days (60°C)

图 4. 在含油采出水中浸泡 40 天各试板腐蚀情况(60°C)



Figure 5. Corrosion of each test panel after immersed in salt water for 40 days (60°C)

图 5. 在盐水中浸泡 40 天各试板腐蚀情况(60°C)



Figure 6. Corrosion situation of each test panel immersed in diluted sulfuric acid for 40 days (60°C)

图 6. 在稀硫酸中浸泡 40 天各试板腐蚀情况 (60°C)

3.4. 附着力测试

浸泡 40 天后，取出所有 24 块钢板，用拉拔法测试附着力。浸泡 40 天后钢板附着力测试结果见表 8。

Table 8. Steel plate adhesion test results after 40 days of immersion

表 8. 浸泡 40 天后钢板附着力测试结果

序号	钢板	附着力(MPa)	序号	钢板	附着力(MPa)	序号	钢板	附着力(MPa)
1	A1	-	9	C1	0	17	E1	-
2	A2	4.5	10	C2	0	18	E2	0
3	A3	7.8	11	C3	6.8	19	E3	6.6
4	A4	9.8	12	C4	7.3	20	E4	7.8
5	B1	-	13	D1	-	21	F1	0
6	B2	4.1	14	D2	3.8	22	F2	0
7	B3	7.4	15	D3	7.3	23	F3	6.2
8	B4	8.6	16	D4	9.2	24	F4	6.9

4. 结论

根据涂覆不同防腐涂料的板材在含油采出水、盐水及稀硫酸中的表现，与普通涂料的全浸泡实验数据对比，可以看出：

两种石墨烯防腐涂料的耐腐蚀性差距不明显，但均明显优于油田常规环氧涂料，且两种石墨烯防腐涂料浸泡 40 天后，附着力均可达到 6 MPa 以上，符合 HG/T 3668 标准对 II 型 1 类产品性能中附着力技术指标的要求。

针对可莱新防腐涂料带锈施工的特性，在对生锈的板材进行简单除锈处理后进行防腐蚀实验，在含油采出水和盐水中，可莱新防腐涂料表面有锈迹存在，但能够有效保护基材；涂层表面氧化膜遇酸性介质发生反应后，露出基材，腐蚀发生。低表面处理涂料可莱新涂层在生锈板材上也具有优异的防腐蚀性能，但耐酸性较差。

参考文献

- [1] 郭立勇. 油气管道腐蚀及防护技术研究进展[J]. 全面腐蚀控制, 2019(3): 87-89.
- [2] 杨德伟. 管道防腐涂层的发展现状及趋势分析[J]. 化学工程与装备, 2019(6): 264-265.

- [3] 张洁娜. 石油管道工程的防腐技术分析[J]. 化工管理, 2019(19): 55
- [4] 蔡彪. 管道内涂层防腐技术在陆地油田的应用[J]. 化学工程与装备, 2020(5): 107-108.
- [5] 赵永贵, 王世杏, 张炎明. 浅析防腐蚀工作在石油、石化和化工生产安全管理工作中重要性[J]. 全面腐蚀控制, 2002, 16(4): 3-6.
- [6] 于国玲. 新型涂料的最新研究进展[J]. 涂层与防护, 2019(10): 49-52.
- [7] 蒋兴家. 石墨烯在防腐蚀领域的应用研究进展[J]. 石油化工腐蚀与防护, 2019(5): 1-4, 19.
- [8] 李爽. 石墨烯防腐涂料研究进展[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2019(4): 455-461.
- [9] 孙春龙. 石墨烯在环氧锌粉涂料中的应用研究[J]. 中国涂料, 2017(2): 14-17, 31.
- [10] 王书传. 石墨烯粉体在环氧锌粉底漆中的应用研究探索[J]. 涂料技术与文摘, 2017(7): 1-5, 10.
- [11] 王智峤. 带锈涂料的分类及研究现状[J]. 表面技术, 2018(5): 113-121.
- [12] 常道阳. 浅谈低表面处理涂料的现状与发展方向[J]. 中国涂料, 2016(2): 7-9.