天然碱原卤液采集管道防腐涂层的研制 及其性能研究

张宏忠^{1,2},刘振兴¹,胡万达¹,鹿一¹,张硕¹,吴巴特尔³,李团圆⁴

1. 郑州轻工业大学 材料与化学工程学院,河南 郑州 450001;

2. 环境污染治理与生态修复河南省协同创新中心,河南 郑州 450001;

3. 河南中源化学股份有限公司,河南南阳474775;

4. 河南顺圆水处理技术有限公司,河南 郑州 450003

摘要:针对天然碱原卤液采集管道腐蚀问题,以环氧树脂(EP)和聚二甲基硅氧烷(PDMS)作为基体材料,三 氯十八烷基硅烷(OTS)改性的纳米二氧化硅(n-SiO₂)粒子作为填充材料,制备复合体系防腐涂层(EP+ PDMS@SiO₂),通过塔尔菲(Tafel)极化分析、电化学阻抗(EIS)分析、挂片失量法等考查该防腐涂层的耐腐 蚀性能。结果表明:n-SiO₂粒子及改性剂 OTS 的添加量为防腐涂层(EP+PDMS@SiO₂)耐腐蚀性能的关键影 响因素,最佳添加量分别为 2.1 g和 0.5~1.0 mL;N80 不锈钢标准腐蚀试片经耐腐蚀性能最优的 EP+PDMS @SiO₂防腐涂层涂覆后,其自腐蚀电流降低了 3 个数量级,电荷转移电阻提升了 3 个数量级,腐蚀率由原来 的 2.004 4%降低为 0.029 2%,说明该防腐涂层对抑制天然碱原卤液采集管道的腐蚀具有显著效果。 关键词:天然碱原卤液;采集管道;防腐涂层:纳米二氧化硅:三氯十八烷基硅烷

中图分类号:TS959.9;TQ114.13 文献标识码:A

0 引言

管道腐蚀是天然碱行业常见的问题之一,不仅 会严重影响管道和设备的使用寿命,还会向生产路 线中引入大量的铁离子杂质,进而严重影响天然碱 产品的品质^[1]。河南桐柏某公司选用溶采法采集 天然碱,即将一定质量浓度的 100 ℃的 NaOH 溶液 注入天然碱矿床,待矿床中的天然碱溶解后提取至 地面,再采用以多效顺流蒸发为主的系列工艺制备 纯碱和小苏打。在该生产过程中,管道内流动的高 温及高质量浓度的盐和碱性物质极易引起管道的 腐蚀。

国内外研究人员已开发多种材料防腐蚀方法,包括耐蚀金属(合金)材料研发、缓蚀剂应用、 电化学保护、表面防护等^[2-3]。其中,以涂料作为 防腐涂层的表面防护技术因具有施工简便、适用 于多种工程材料表面、可重新涂装、修复成本低廉 等优点,已得到广泛应用^[4-6]。由于天然碱原卤液 一般具有较高的含盐量、碱度、温度和 pH 值,传统 涂料难以在这种环境中作为防腐涂层来保护输送

基金项目:国家自然科学基金面上项目(42277413)

作者简介:张宏忠(1968—),男,河南省新乡市人,郑州轻工业大学教授,博士,主要研究方向为工业三废治理与资源化利用。 E-mail:zhz@zzuli.edu.cn

收稿日期:2024-06-21;修回日期:2024-07-25

· 2 ·

碱液的管道。环氧树脂(EP)是一种含有两个以 上环氧基团的高分子聚合物,具有耐热、耐碱、与 金属粘附力强等优点^[7-9]。聚二甲基硅氧烷 (PDMS)则因相对分子质量的不同,可呈现挥发性 液体、液体、高黏度硅胶等形态,具有透明度较高、 耐热、耐寒、防水、化学结构稳定等优点^[10-12]。因 此,选用 EP 和 PDMS 作为天然碱原卤液采集管道 防腐涂层的基体材料是较为适宜的。

纳米二氧化硅(*n*-SiO₂)是一种无定形、无毒、无 味、无污染的粉末状无机化工材料,其微观结构为 球形,呈絮状和网状的准颗粒结构,在涂料中复配 *n*-SiO₂可以显著提高氧化石墨烯、镁合金等材料的 抗老化性能、机械强度及耐化学腐蚀性能^[13-14]。为 进一步提升这些性能,通常会对复配的*n*-SiO₂进行 有机改性,使其具有良好的疏水性,可以抑制漆料 流动,加快漆料固化速度,并提高网格结构与硅石 结构涂料之间的粘附力,进而显著提高防腐涂层的 密封性和防渗性^[14-16]。研究^[17-18]表明,三氯十八烷 基硅烷(OTS)具有优良的疏水性,可以在*n*-SiO₂、纳 米 TiO₂等多种基体表面自组装形成单分子膜,进而 改善材料的疏水性和界面分散性。

天然碱原卤液采集管道内部长期处于高温、高 碱度的介质环境中,表现出严重的腐蚀问题且尚未 得到有效解决,这严重影响了天然碱产品的品质。 基于此,本文拟以 EP 和 PDMS 作为基体材料,并复 配经 OTS 改性、具有一定机械强度、疏水性的 *n*-SiO₂ 粒子制备 EP+PDMS@ SiO₂ 复合体系防腐涂 层,通过塔尔菲(Tafel)极化分析、电化学阻抗(EIS) 分析、挂片失量法等验证该防腐涂层的耐腐蚀性 能,阐明其抗腐蚀机理,以期为天然碱原卤液采集 管道防腐及天然碱产品品质提升提供参考。

1 材料与方法

1.1 主要材料、试剂与仪器

主要材料:N80 不锈钢标准腐蚀试片,以下简称 为 N80 试片,与天然碱原卤液采集管道的主要材质一 致,50 mm×25 mm×2 mm,表面积 12.5 cm²,由上海泺 淞机电设备有限公司提供。

主要试剂:n-SiO₂、EP、EP 固化剂(W-39),均为

化学纯,上海奥屯化工科技有限责任公司; PDMS、 PDMS 固化剂、550 硅烷偶联剂,均为化学纯,广州市 炜圣贸易有限公司; OTS(分析纯),阿拉丁试剂(上 海)有限公司。

主要仪器:CH660型电化学工作站(使用涂覆 有防腐涂层的 N80试片作为工作电极,铂片电极作 为对电极,Ag-AgCl作为参比电极),上海晨华仪器 有限公司;VECTOR-22型傅里叶变换红外光谱 (FT-IR)仪,美国 Thermo 公司;JSM-7001F型扫描 电子显微镜(SEM),日本日立公司;KQ-500型超 声波清洗器,昆山市超声仪器有限公司;TG16-WS 型数显离心机,湘仪仪器有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 N80 试片前处理 将 N80 试片置于体积比为1:1的乙醇和丙酮混合溶液中浸泡 20 min,取出后置于无水乙醇溶液中超声处理 10 min;用脱脂棉球吸去 N80 试片表面残存的无水乙醇后,将 N80 试片置于 150 ℃烘箱中烘干,待用。

1.2.2 改性 *n*-SiO₂ **粒子制备** 准确称取 3.0 g *n*-SiO₂ 分散于 50 mL 无水乙醇中,超声处理 5 min,滴 加 1 mL OTS 后,于 60 ℃条件下磁力搅拌 2 h;将混 合液置于 7000 r/min 条件下离心 6 min,取沉积物, 使用无水乙醇洗涤并干燥,重复 3 次,即得改性 *n*-SiO₂ 粒子。

1.2.3 EP+PDMS@ SiO₂ 防腐涂层样品制备 称取 一定质量的改性 *n*-SiO₂ 粒子和 3.2 g EP 于 12 mL 乙 酸乙酯中,超声分散 10 min,向混合液中加入 1 g PDMS、0.8 g W-39 和 0.1 g 550 硅烷偶联剂,于 25 ℃条件下磁力搅拌 1.5 h,即得 EP+PDMS@SiO₂ 防腐涂层样品。

1.2.4 防腐涂层样品基本参数设定 为考查改性 剂 OTS 和 *n*-SiO₂ 这 2 个关键参数的添加量对防腐 涂层样品防腐性能的影响,本文以未经处理的 N80 试片为对照组,以 OTS 和 *n*-SiO₂ 的添加量作为 2 个 主变量,制备如表 1 所示的各实验试片。

1.2.5 防腐涂层样品表征及性能分析

1) 微观形貌表征。将涂有防腐涂层样品的锡 纸裁剪成规整小块样品,使用导电胶将锡纸样品粘 结于样品台上,进行真空喷金处理后,置入 SEM 样 张宏忠,等:天然碱原卤液采集管道防腐涂层的研制及性能研究

Table 1 The addition amount of each component in the anti-corrosion coating samples							
样品编号	$n-\mathrm{SiO}_2/\mathrm{g}$	OTS/mL	EP/g	PDMS/g	W-39/g	550 硅烷偶联剂/g	乙酸乙酯/mL
1	0.00	0.00	3.20	1.00	0.80	0.10	12.00
2	0.70	0.12	3.20	1.00	0.80	0.10	12.00
3	0.70	0.23	3.20	1.00	0.80	0.10	12.00
4	2.10	0.00	3.20	1.00	0.80	0.10	12.00
5	2.10	0.35	3.20	1.00	0.80	0.10	12.00
6	2.10	0.70	3.20	1.00	0.80	0.10	12.00
7	2.10	1.40	3.20	1.00	0.80	0.10	12.00
8	2.80	0. 47	3.20	1.00	0.80	0.10	12.00
9	2.80	0.93	3.20	1.00	0.80	0.10	12.00

表1 防腐涂层样品各组分的添加量

品仓中,使用 15 kV 的电子束对样品微观形貌进行 拍照分析。

2)结构表征。将防腐涂层样品固定于样品台上,置于 FT-IR 仪中,在 400~4000 nm 的波长范围内进行红外光线扫描,即得对应 FT-IR 光谱。

3) 塔尔菲(Tafel) 极化分析。准备若干前处理 后的 N80 试片,并在其表面涂覆不同种类的防腐 涂层。将三电极体系置于天然碱原卤液中,扫描 范围为-0.6~0.6 V(vs. Ag-AgCl),扫描速率为 0.2 mV/s。为使得到的 Tafel 曲线更光滑平稳,测 试前将样品浸泡于电化学测试系统中 10 min,以 保证样品表面被充分浸润。通过绘制电流密度的 对数(Log J) 与电位(E) 之间的关系曲线,得到 Tafel 曲线图。

4) 电化学阻抗(EIS) 分析。准备若干前处理后 的 N80 试片, 在其表面分别涂覆不同种类的防腐涂 层, 并将涂覆后的试片分别置于天然碱原卤液中浸 泡一定时间。将三电极体系置于质量分数为 3.5% 的 NaCl 溶液中进行 EIS 测试, 频率范围设置为 0.1~10 MHz, 并施加 5 mV 振幅的正弦电压作为干 扰信号。为使得到的 EIS 曲线更光滑平稳, 测试前 将样品浸泡于质量分数为 3.5% 的 NaCl 溶液中 10 min, 以保证样品表面被充分浸润。

5) 挂片失量法。将 N80 试片和防腐涂层样品 置于腐蚀系统中, 在浸泡、腐蚀一定时间并干燥后, 通过对比腐蚀前后的质量差值来检验一段时间内 腐蚀速度的均值。

1.3 数据处理

使用 Origin 2020 绘制数据图表。

2 结果与讨论

2.1 *n*-SiO₂ 粒子添加量对防腐涂层表面形貌的影响

将1.2.4制备的样品1、样品2、样品5和样品8 分别于100倍数和1000倍数下进行SEM分析,结 果如图1所示。由图1可知,所有样品表面均可观 察到连续致密的EP涂层,呈现连续的微米尺寸凸 起和凹坑结构。复配改性*n*-SiO₂粒子的防腐涂层 中可观察到许多微纳米尺寸的乳头状凸起,这可能 是改性*n*-SiO₂粒子团聚引起的。随着*n*-SiO₂粒子 添加量的增加,防腐涂层表面的*n*-SiO₂粒子团聚现 象及形成的乳头状凸起变得愈发明显。

2.2 OTS 添加量对防腐涂层表面形貌的影响

分别将 1.2.4 制备的样品 4、样品 5、样品 6 和 样品 7 于 1000 倍数下进行 SEM 分析,结果如图 2 所示。由图 2 可知,所有样品表面均能观察到连续 致密的 EP 涂层,呈现连续的微米尺寸凸起和凹坑 结构。此外,在制备改性 *n*-SiO₂ 时,随着 OTS 添加 量的增加,涂层表面原本呈乳头状凸起的 *n*-SiO₂ 逐 渐相互连接,呈现出层状结构。OTS 中含有大量亲 油性的烷基基团和亲水性的硅烷基团,经 OTS 改性 后的 *n*-SiO₂ 粒子具备更优良的界面分散性和相容 性。因此,随着 OTS 添加量的增加,*n*-SiO₂ 粒子在 防腐涂层中分散得更加均匀且致密。

2.3 防腐涂层 FT-IR 分析

防腐涂层样品的 FT-IR 谱图如图 3 所示。由图 3 可知, *n*-SiO₂ 和改性 *n*-SiO₂ 均在 1092 cm⁻¹ 和 802 cm⁻¹ 处出现吸收峰,这可能是由 O—Si—O 键







Fig. 1 Surface morphology of anti-corrosion coatings with different n-SiO₂ particle addition amounts





Fig. 2 Surface morphology of anti-corrosion coatings with different OTS addition amounts

的弯曲和伸缩振动产生的,其中改性 n-SiO, 在 2880 cm⁻¹ 和 2925 cm⁻¹ 附近还出现了新的吸收峰,表 明由于 OTS 的引入, n-SiO, 上的—OH 被烷基部分取 代,C—H键的伸缩振动强度增强。EP+PDMS@SiO, 涂层中 1259 cm⁻¹ 处新峰的出现可归因于 Si---CH3 PDMS 存在。此外,在1620 cm⁻¹ 和1500 cm⁻¹ 处出现



的吸收峰属于 EP 主链中芳香环的骨架振动。综 上,n-SiO,、改性 n-SiO,、EP 和 PDMS 的特征峰均在 EP+PDMS@SiO, 涂层中出现,说明 EP+PDMS@ SiO₂防腐涂层制备成功。

防腐涂层电化学性能分析 2.4

防腐涂层样品的 Tafel 极化曲线如图 4 所示。 由图 4 可知,在天然碱原卤液中,防腐涂层样品的耐 腐蚀性明显优于未经处理的 N80 试片,腐蚀电流



anti-corrosion coating samples

减小了 1~3个数量级,腐蚀电位也相应出现轻微移动,这可能是因为防腐涂层中复配的 n-SiO₂ 粒子能显著提高其在强碱高盐溶液中的耐腐蚀能力。此外,改性剂 OTS 的添加量会对防腐涂层样品的耐腐蚀性能产生较大影响,结合各个样品的自腐蚀电流及自腐蚀电位得到样品 5 的耐强碱、耐高盐溶液腐蚀性能优于样品 2 和样品 8,样品 6 的耐强碱、耐高盐溶液的腐蚀性能优于样品 3 和样品 9。这可能是由于在改性过程中,OTS 分子的引入使改性后的 n-SiO₂ 粒子表面形成了一层亲油的烷基链,同时又保留了少量的硅烷基团,从而使防腐涂层表面具有两亲性。这种特殊的表面性质可以增强 n-SiO₂ 粒子的分散性和界面相容性,使防腐涂层质地更加均匀致密。

经天然碱原卤液浸泡后防腐涂层样品的 EIS 曲 线如图 5 所示。由图 5 可知,防腐涂层样品具有优 良的耐腐蚀性能,尤其是样品 5 和样品 6,其耐腐蚀 性能远优于其他样品。样品 8 在浸泡 12 h 时表现 出优越的耐腐蚀性能,但随后其耐腐蚀性能迅速衰 减。这可能是因为添加过量的 *n*-SiO₂ 粒子使防腐 涂层的透明度下降,甚至出现颗粒聚集、分散不均 等现象,*n*-SiO₂ 粒子还会影响防腐涂层的流动性能, 使其变得过于黏稠,从而影响防腐涂层与基材的结 合强度。此外,*n*-SiO₂ 粒子本身具有较高的比表面 积和化学活性,过量添加会导致防腐涂层中自由 基、离子等活性物质增多,进而影响防腐涂层的稳 定性和耐候性。结合不同 *n*-SiO₂ 粒子及 OTS 添加 量样品的形貌和电化学性能分析,得到两组分的最



图 5 经天然碱原卤液浸泡后防腐涂层样品的 EIS 曲线

Fig. 5 The EIS curves of the anti-corrosion coating samples after immersion in the natural alkaline brine

• 6 •

佳添加量分别为 2.1 g 和 0.5~1.0 mL。

2.5 防腐涂层耐腐蚀性能分析

经天然碱原卤液常温浸泡 30 d 后防腐涂层样 品的腐蚀率如图 6 所示。由图 6 可知,对照样品表 现出最高的腐蚀率(2.004 4%),样品 5 表现出最低 的腐蚀率(0.029 2%),样品 6 同样表现出较低的腐 蚀率(0.040 0%)。与其他样品相比,样品 5 和样品 6 的耐腐蚀性能更好,这表明在防腐涂层中适当添 加经 OTS 改性的 *n*-SiO₂ 粒子可以增强涂层与金属 基体间的结合能力,使防腐涂层不易变脆和脱落。







3 结论

本文优化了用于天然碱原卤液采集管道防腐 涂层(EP+PDMS@SiO₂)的制备工艺,并通过Tafel 极化分析、EIS分析、挂片失量法等对防腐涂层的耐 腐蚀性能进行了研究,发现添加经OTS改性的 *n*-SiO₂粒子的防腐涂层(EP+PDMS@SiO₂)对抑制 天然碱原卤液采集管道的腐蚀具有显著效果,其中 *n*-SiO₂粒子及改性剂OTS的添加量为关键影响因 素,最佳添加量分别为2.1g和0.5~1.0 mL。适量 的*n*-SiO₂粒子可以在样品表面形成一层均匀致密 的防腐涂层,显著提高其耐腐蚀性能,适量OTS分 子的引入在*n*-SiO₂粒子表面形成了一层亲油的烷 基链的同时保留了少量的硅烷基团,进而增强了 *n*-SiO₂粒子的分散性和界面相容性,使防腐涂层质 地更加均匀致密,与对照样品相比,经耐腐蚀性能 最优的 EP+PDMS@ SiO₂ 防腐涂层涂覆的 N80 试片的腐蚀率由 2.004 4%降低至 0.029 2%。

因此,采用文本研制的 EP+PDMS@ SiO₂ 防腐 涂层能有效抑制天然碱原卤液采集管道的腐蚀,这 不仅对天然碱生产的提质增效具有重要意义,且对 其他涉及高温、高盐、高碱输运行业的节能减排也 具有重要的实际应用价值。

参考文献:

- [1] 柴常盛. 纯碱工业(上)[J]. 化工管理,2014(16):97-101.
- [2] CUI M J, REN S M, ZHAO H C, et al. Polydopamine coated graphene oxide for anticorrosive reinforcement of water-borne epoxy coating [J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 335:255-266.
- [3] RAMEZANZADEH M, RAMEZANZADEH B, BAHLAKEH G, et al. Development of an active/barrier bi-functional anti-corrosion system based on the epoxy nanocomposite loaded with highly-coordinated functionalized zirconiumbased nanoporous metal-organic framework (Zr-MOF) [J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 408:127361.
- [4] CHEN H Y, WANG F F, FAN H Z, et al. Construction of MOF-based superhydrophobic composite coating with excellent abrasion resistance and durability for selfcleaning, corrosion resistance, anti-icing, and loadingincreasing research [J]. Chemical Engineering Journal, 2021,408:127343.
- [5] YE Y W, YANG D P, CHEN H, et al. A high-efficiency corrosion inhibitor of N-doped citric acid-based carbon dots for mild steel in hydrochloric acid environment[J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 381:121019.
- [6] 姜丹,黄国胜,马力,等.仿生表面/涂层在金属腐蚀防 护中的研究进展[J].表面技术,2022,51(6):180-193.
- [7] CHEN Q, WANG C H, YU S X, et al. Low-temperature mechanical properties of polyurethane-modified waterborne epoxy resin for pavement coating[J]. International Journal of Pavement Engineering, 2023, 24(2):2099853.
- [8] JIN F L, LI X, PARK S J. Synthesis and application of epoxy resins: A review [J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2015, 29:1-11.
- [9] MEMON H, LIU H Y, RASHID M A, et al. Vanillin-based epoxy vitrimer with high performance and closed-loop recyclability [J]. Macromolecules, 2020, 53 (2): 621-630.
- [10] 胡智杰,董心悦.基于聚二甲基硅氧烷制备超疏水表面的研究进展[J].云南化工,2022,49(1):10-13.
- [11] 王葳,黎汉生,欧阳梦洁,等.基于聚二甲基硅氧烷的 渗透气化膜改性技术研究进展[J].现代化工,2022,

42(3):16-20.

- [12] 张满,山程,夏良平,等.基于聚二甲基硅氧烷微米结构的柔性单电极摩擦纳米发电机[J].微纳电子技术, 2022,59(1):44-49.
- [13] WANG S, LIU W Q, SHI H Y, et al. Co-modification of nano-silica and lysine on graphene oxide nanosheets to enhance the corrosion resistance of waterborne epoxy coatings in 3.5% NaCl solution [J]. Polymer, 2021, 222:123665.
- [14] QIAN Z Q, LIU Z, WANG S D, et al. Preparation and anti-corrosion properties of SiO₂ @ MWCNTs @ PFOTES superhydrophobic coatings on magnesium alloy [J]. International Journal of Electrochemical Science, 2022, 17 (1):220129.
- [15] ZHANG Z Z, GE B, MEN X H, et al. Mechanically

durable, superhydrophobic coatings prepared by dual-layer method for anti-corrosion and self-cleaning [J]. Colloids and Surfaces A (Physicochemical and Engineering Aspects), 2016, 490:182–188.

- [16] WANG X Y, LIN Z B. Robust, hydrophobic anti-corrosion coating prepared by PDMS modified epoxy composite with graphite nanoplatelets/nano-silica hybrid nanofillers [J]. Surface and Coatings Technology, 2021, 421:127440.
- [17] 李少伟,郑雁军,陈长风.相结构对十八烷基三氯硅烷 分子膜纳米机械强度的影响[J].表面技术,2017,46 (8):91-95.
- [18] 刘晓杰,徐帅,李玉琼,等.二氧化硅-十八烷基三氯硅 烷界面的和频光谱相位测量及其测量精度分析[J]. 光谱学与光谱分析,2021,41(3):789-795.

Preparation and performance of anti-corrosion coating for natural alkali brine colletion pipelines

ZHANG Hongzhong^{1,2}, LIU Zhenxing¹, HU Wanda¹, LU Yi¹, ZHANG Shuo¹, WU Bateer³, LI Tuanyuan⁴

1. College of Materials and Chemical Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450001, China;

2. Henan Collaborative Innovation Center of Environmental Pollution Control and Ecological Restoration, Zhengzhou 450001, China;
3. Henan Zhongyuan Chemical Co., Ltd., Nanyang 474775, China;

4. Henan Shunyuan Water Treatment Technology Co., Ltd., Zhengzhou 450003, China

Abstract: To address the corrosion issue in the collection pipelines of natural alkali brine, a composite anticorrosion coating system (EP+PDMS@SiO₂) was developed using epoxy resin (EP) and polydimethylsiloxane (PDMS) as matrix materials, with octadecyltrichlorosilane (OTS)-modified nano-silica (n-SiO₂) particles as filler materials. The corrosion resistance of the coating was evaluated through Tafel polarization analysis, electrochemical impedance spectroscopy (EIS), and weight loss method. Results showed that the addition amount of n-SiO₂ particles and modifier OTS were the key influencing factors, and the optimal addition amount was 2. 1 g and 0. 5~ 1.0 mL, respectively. When applied to N80 steel coupons, the optimized EP+PDMS@SiO₂ coating reduced the self-corrosion current by three orders of magnitude and increased charge transfer resistance by three orders of magnitude. The corrosion rate decreased from 2. 004 4% to 0. 029 2%. This advancement holds the anti-corrosion coating with n-SiO₂ particles modified by OTS (EP+PDMS@SiO₂) had a significant effect on inhibiting the corrosion of natural alkali brine collection and transportation pipelines.

Key words: natural alkali brine; collection pipeline; anti-corrosion coating; nano-silica; octadecyltrichlorosilane

[责任编辑:王晓波]