导静电涂层的不当应用及隐患

杨运启[1] 王塘[2] 吴贤官[3] 沈志聪[4]
(1.石油石化防腐蚀新技术开发中心，上海 200062) (2.上海市腐蚀科学技术学会防腐蚀工程委员会 200041)
(3.上海市腐蚀科学技术学会技术咨询委员会 200062) (4.上海市闵行区科学技术学会 201100)

摘 要 导静电涂层具有导电(含导静电)和较碳钢相对正的电位等电化学行为，与碳钢接触构成腐蚀电偶，碳钢存在产生电偶腐蚀的因素，当涂膜表面电阻率≥1011 Ω时，可能对石油储罐运行构成安全隐患。
关键词 石油储罐 导静电涂料 表面电阻率 电偶序电位 腐蚀电偶 电偶腐蚀

1 前言

近年来参与多项有关石油储罐涂装工程，涉及储罐内侧的导静电涂料涂装的设计论证、涂装规范修订讨论、涂装工程质量评估、涂装失效分析、涂装工程质量纠纷仲裁以及涂装技术交流等活动。某些石油储罐导静电涂层系统(涂层配套结构)采用不具备导静电性能的涂料，对石油储罐的安全运行存在着极大的不安全因素；某些石油储罐内侧涂装的导静电涂层结构和涂层厚度不合理，不但构成腐蚀电偶，且存在着碳钢罐体产生电偶腐蚀的危害。究其原因，乃系当事人不了解导静电涂层、富锌底涂层、碳钢、铝合金牺牲阳极等相关材料之间的电偶序电位及其互相影响的因果关系，不了解石油储罐的构造、作用和导静电的基本原理，状况令人堪忧，亟待予以重视和关注。

2 石油储罐和静电荷

石油储罐通常指常压立式圆筒形钢制焊接储罐，包括各种类型的拱顶储罐、内浮顶储罐以及外浮顶储罐等，容积一般为 2000～10 万 m^3。

石油储罐主要用于储存原油和成品油。原油主要为高酸值原油(酸含量≥ 0.5mgKOH/L)、高硫原油(硫含量≥ 5%)、普通原油等三类。成品油主要为粗汽油、汽油、柴油、煤油、航空煤油、石脑油、渣油及污油等数种。

原油和成品油中有低沸点、低闪点、易燃、易爆的液态碳氢化合物，运输过程中因流动摩擦产生大量静电荷，主要集中于油品的液面，当静电荷累积电压超过 12000V 时，静电荷产生放电，则引发石油储罐储存品的燃烧、罐体爆炸恶性事故。国际上对石油储罐内侧均有必须涂装导静电涂料涂层防护的规定，涂层能够迅速疏导静电荷，通过涂层及碳钢基体接地装置，在土壤中即时耗散，避免静电荷在储罐内积蓄、放电，以保证石油储罐的安全运行 [1～4] [23]。

原油中含有较多的采油灌注水或远洋输油船舶的压载海水，故原油储罐的防护特殊。容积 1 万 m^3 以上原油储罐罐底 1.8m 以下为罐积水部位，1.8m 以上为油相部位，最上端为气相部位，涂料防护层的品种、结构及厚度均有其特殊设计。

原油及成品油储罐罐内壁年腐蚀率如表 1 所示 [5]。

表 1 原油及成品油储罐罐内壁年腐蚀率(mm/a)

储罐类别	罐底及水相内侧	油相部位	气相部位
原油	0.27(水相)	0.04	0.05
汽油	-	0.31	0.22
航空煤油	0.15	0.05	0.14
柴油	0.12	0.19	0.26
石脑油	-	0.11	-
渣油	0.89	0.29	0.30
污油	-	0.36	-

3 导静电涂料涂层表面电阻率

石油储罐内侧涂装导静电涂料,涂层表面电阻率为 10^5～10^9 Ω，对原油和成品油具有良好的稳定性,与碳钢基材表面有着良好的附着力,涂层间有良好的结合力，并起着疏导油品的静电荷,不使之累积、放电,对油品尤其航空煤油，具有不增加胶质的特种性能要求。

导静电涂料涂层的表面电阻率是表征材料表面导电(含导静电)性能的物理量化值,材料表面电阻率与电导率的量化数值相同，表面电阻率常以电阻仪进行检测,该数值正方形材料的两个对边之间所测得,表面电阻率与材料厚度及正方形尺寸大小无关,其单位为Ω。

导静电涂料涂层并非只有由一种导静电涂层，可

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

以由富锌类底涂层与冠名导静电涂料的涂层相配套，也称导静电配套涂层。尚须注意的是，当涂膜表面电阻率≥$10^{11}\Omega$时，则不具备快速疏导静电的功能，而被认作是绝缘涂层。

4 富锌底涂料相容配套导静电涂料涂层

富锌涂层是一类含有大量锌粉的底涂料涂膜，该类涂料以锌粉为电子导电体颜填料，涂膜的导电性及电化学行为与成膜材料无关，与锌金属材料的物理、化学性能相关联[14][19]。

富锌底涂料有环氧树脂类富锌涂料以及聚氨酯富锌涂料、正硅酸乙酯富锌涂料、水性硅酸盐(硅酸钠、硅酸钾、硅酸锂等)富锌涂料。以高分子树脂为成膜物质的称有机富锌涂料，正硅酸乙酯富锌涂料和水性硅酸盐富锌涂料称无机富锌涂料，其中水性硅酸盐富锌涂料以水为分散剂，又称水性富锌涂料。

富锌类涂料涂层的表面电阻率为$3\times10^{6}\Omega$[6]，可满足导静电的要求，该涂层的电偶序电位与锌的电偶序电位相同(－0.80V[7][8])，相对负于碳钢(－0.40V)的电偶序电位[7]。故富锌涂层对碳钢基材具有良好的牺牲阳极的保护作用，当配套涂层厚度不足或出现针孔、划伤或气泡破裂，水、氧以及离子自涂层表面渗透至钢材表面时，富锌涂膜即以牺牲阳极提供电子，在较长时期内保护钢材免遭电化学腐蚀，直至锌金属颗粒消耗贻尽[17][19]。

实验和工程实践证明，无机富锌涂料的使用，寿命是有机富锌涂料涂层的一倍[8][14]。近年来学者的研究表明，水性富锌涂料对大气环境中沉降于碳钢基体表面的可溶性盐具有最大的忍耐性[8][11]，优先选用水性无机富锌涂料，虽然涂装施工影响质量因素较多且较复杂，但其良好的耐久性，吸引有目光的用户及有经验的施工企业正确地使用，而取得良好的效益。

5 导静电涂料涂层及储罐结构相关材料的电偶序电位

导静电涂料能适应在油品介质中应用，成膜物质价廉而易于取得为环氧树脂和聚氨酯树脂两类，其电子导体颜填料为碳系的有炭黑、石墨粉、碳纤维粉等；金属材料有钛粉、不锈钢粉(以 Cr18Ni9 Cr18Ni9 为主)、镍粉、铜粉；金属氧化物包覆以氧化锡为例包覆的二氧化钛、氧化铁以及非金属矿体材料的硫酸钡、云母、石墨等粉体，还有玻璃纤维、碳纤维粉体，因此导静电涂料被分成黑色石墨型导静电涂料和浅色金属型及氧化锡包覆型等约十二种产品。由产品分类可明确涂层的电位，利于预测、判断和分析涂层成功或失效的原因。

石墨、碳纤维、炭黑均系碳系无机材料，因其分子晶格排列特殊性，具有与金属相类似的导电和电位等电化学性能。石墨是黑色导静电涂料主要颜填料[13][19]。

各类导静电涂料涂层的电偶序电位是其电子导体颜填料的电偶序电位，如表 2 所示[7][8]。

表 2 各类导静电涂料涂层的电偶序电位

环氧或聚氨酯导静电涂料类型	电子导体颜填料	涂层电偶序电位
墨色石墨型	C	＋0.02～＋0.30
浅色钛型	Ti	＋0.15～＋0.20
浅色不锈钢型	Cr18Ni9	＋0.17
浅色镍型	Ni	＋0.05
浅色铜型	Cu	－0.08
浅色氧化锡包覆型	Sn	－0.25

油储罐结构其他相关材料的电偶序电位见表 3[7][19]。

表 3 储罐结构其他相关材料的电偶序电位

相关材料名称	电偶序电位	备注
碳钢	－0.40	储罐结构材料
铝锌合金	－0.70	储罐罐底内侧防护材料
铝镁合金	－0.74	储罐罐底内侧防护材料
富锌底涂层	－0.80	储罐导静电底涂层

6 腐蚀电偶与电偶腐蚀

当两种具有导电(含导静电)和电位等化学行为的不同材料相接触，因两者存在电位差，则构成腐蚀电偶。在存在电位差的两种材质，由电介质如导体水的媒介，驱动电位相对负的材料不断离解产生离子而遭受腐蚀，相对电位正的材料则得到保护[6][13]。

对碳钢而言，凡电位相对正于碳钢电位材料与碳钢相接触，均构成腐蚀电偶，碳钢则产生电偶腐蚀；凡电位相对负于碳钢电位材料相接触，该材料则成为牺牲阳极，逐渐离解、消耗，碳钢则得到保护[7][8]。

由表 2、表 3 可知，各种导静电涂料涂膜的电偶序电位均相对正于碳钢电偶序电位，当储罐内侧直接涂装导静电涂料时，两者的电位差将构成电偶腐蚀，一旦导静电涂层存在质量缺陷或涂层厚度不足，水、氧以及离子渗透至碳钢基体界面，引发罐壁涂装导静电涂料薄弱部位腐蚀速率很大的电偶腐蚀，罐底板能在一年不到的时间内腐蚀穿孔。

工程实践表明，当储罐内侧仅涂装这类相对于碳钢正电位的导静电涂料时，涂层必须有足够大的厚度，以减缓水、氧以及离子渗透至碳钢基体界面的速度。若在涂装导静电涂料前先涂装富锌底涂料，则由电位相对负于碳钢的富锌涂料涂膜牺牲阳极作用，保护储罐免遭电化学腐蚀。实践证明，富锌涂层的厚度必须足够大时(≥70 μm)，可维持配套防护涂层大于 5a 的使用寿命[44][45]。

当导静电配套涂层厚度和导静电单一涂层相同时，

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

前者的使用寿命远大于后者；当涂装设计涂层使用寿命为一定值时，前者的厚度仅为后者涂层厚度的3/4，这也是国外储罐涂装广泛采用的方式[14][15]。

原油储罐罐积水无机盐氯离子含量高，并滋生着大量硫酸盐还原菌和铁细菌等嗜铁微生物，腐蚀速率大。储罐底部位设置铝合金牺牲阳极，罐底2m线以下涂装电绝缘耐腐蚀环氧煤沥青防护涂料，当误涂导静电涂料，将加速牺牲阳极的消耗而在较短时间内失效[14][17]。

国外石油储罐涂装工程的涂料种类、涂层的配套、厚度、防护技术措施等见表4[10][14]。

表4 石油储罐内侧导静电涂层防护措施

储罐类型	涂装部位	导静电涂装防护措施	配套涂层厚度(μm)	涂层使用寿命(a)
原油储罐	罐底(罐积水部位)	环氧煤沥青涂料与铝合金牺牲阳极联合防护	300～400	≥5
	罐壁2m以下罐积水部位	环氧煤沥青涂料涂装	300～400	≥5
	2m以上油相、气相部位	导静电涂料	250～350	
		或富锌底涂料(干膜厚度≥70μm)覆涂导静电涂料	200～300	
	罐顶及浮顶气相部位	导静电涂料	250～350	≥5
		或富锌底涂料(干膜厚度≥70μm)覆涂导静电涂料	200～300	
成品罐	罐底、罐壁、罐顶内侧	导静电涂料	250～350	≥5
		或富锌底涂料(干膜厚度≥70μm)覆涂导静电涂料	200～300	
苯类罐	罐底、罐壁、罐顶内侧	无机富锌涂料	200	≥5

注:当涂层或配套涂层总厚度较薄时，涂层使用寿命则短;当涂层或配套涂层总厚度较大时，涂层使用寿命则显著提高。

7 导静电涂层配套存在隐患分析

7.1 导静电涂层的导静电功能

石油储罐内侧导静电涂料涂装设计导静电涂层配套系统：以富锌底涂料，环氧云母氧化铁中间层，面层为导静电涂料，其中环氧云母氧化铁中间层涂料，涂层表面电阻率＞$10^{11}\Omega$(检测标准GB1410-89)，具电气绝缘性。

涂料生产厂有导静电涂料，因为在应用过程中引发罐底腐蚀穿孔，而另开辟思路设计另一套导静电涂料的配套底层涂料，该品种是一种防锈型底层涂料，单独或配套使用均不具备导静电的功能。

当设计者不了解静电耗散及耗散途径，增加导静电石墨用量，误以为可加速静电的疏导，但由于涂膜中填料量提高，降低了涂层的致密性，带来涂层过早起泡开裂的弊病，引发电偶腐蚀。非导静电涂层参于导静电层结构，油品储运过程产生的静电不能进入富锌底涂层而被屏蔽，此种设计更具隐蔽性和危害性，将成为更大的安全隐患。

7.2 导静电涂层引发电偶腐蚀

设计者不了解储罐内侧静电的积蓄和耗散的基本原理和相关涂料品种物理和化学性能，不了解导静电涂层电偶电位等理论，设计单一的导静电涂层，并对涂层厚度在使用功能估计不足，导电介质过早过快渗透至碳钢基面而引起底材锈蚀，由于导静电涂层电位高于碳钢电位，一开始即形成大面积的高电位与小面积低电位的碳钢锈蚀点，构成腐蚀速率很高的大阴极小阳极的电偶腐蚀，导致罐底板腐蚀穿孔。

近年来专业刊物相继报导几十台储罐罐底腐蚀穿孔，诸多报导腐蚀的现象与结果，少有分析产生的原因，达不到引以为戒目的，腐蚀穿孔屡屡发生。

7.3 更换导静电涂料品种而面貌依旧原因

石墨型导静电涂料的耐腐蚀试验，生产厂是在实验室烧杯中浸泡得出结论的，而储油罐罐积水可能有10m高的油层压力，渗透压与实验室有差异，结果就会有误差[14][17]。

储罐导静电涂层引发的腐蚀，因不明就理，迁怒于早期的石墨型导静电涂料，推出浅色金属型和氧化锡包覆型导静电涂料。如果不考虑富锌底涂料配套或提高导静电涂料的厚度，还会犯重复的错误。美国杜邦公司石墨型导静电涂料应用近30a，不能对成功经验不屑一顾而另起炉灶，浅色导静电涂料应用历史难以肯定为成功的经验，不可预料的后果应预先作好防范的研究。

7.4 喷铝层表面涂装导静电涂料的经验教训

某企业数台碳钢石脑油储罐内侧曾作过黑色石墨型、浅色金属型、浅色包覆型多种导静电涂料涂装试验，均因对碳钢构成电偶腐蚀而失效。后改为喷涂铝金属层再涂装导静电涂料的联合防护措施。设计导静电涂层总厚度180μm，喷铝层最低厚度为150μm，留给导静电涂层只有30μm，结果不到一年，喷铝层呈粉末状脱落，留下罐壁被腐蚀痕迹；其中一个罐的施工人员，对导静电涂料总厚度设计180μm，理解为不包括喷铝层而涂装180μm，停罐检查涂层却完好无异常。

失败的原因：重复20世纪80年代后期的石墨型导静电涂料涂层厚度(包含施工因素)设计不足，腐蚀介质渗过导静电涂层而引发对低电位底层的电偶腐蚀。氧化锡包覆导静电涂层为电偶序位为－0.25V，喷铝层电偶序位为－0.53V，喷铝层作为牺牲对象而过早失效。

涂层完好原因：导静电涂层厚度较大，减缓了腐蚀介质的渗透，推迟了电偶腐蚀的发生。

涂层完好储罐只的一个，只能说是误涂而事实证

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

明是正确的设计与施工，是一项对比性强的应用实例，对喷涂金属层表面涂装导静电涂料有着借鉴及指导作用。

8 结论

富锌涂料和导静电涂料的化学组分中含电子导体颜填料，而具有电偶序电位、电化学腐蚀与电偶腐蚀特殊性，认识和掌握其知识，免遭经济损失，正确和合理应用极为重要。

材料的电动序和电偶序是腐蚀工作者，包含涂料的生产应用、涂装设计、用户以及设计施工论证、涂装质量监理、监督管理者判断与预测腐蚀的理论基础，特别是电偶电位，指导我们在石油储罐涂装防护正确、合理地选用防护材料，保障石油储罐的安全运行，贯彻体现节约型社会经济具有非常重要的意义。

参考文献

1 GB16906-1997《石油罐导静电涂料施工及验收规范》[S]
2 GB6950-2001《石油罐导静电涂料技术标准》[S]
3 GB13348-92《液体石油导静电安全规定》[S]
4 GB1599-92《石油与石油设施雷电电安全规定》[S]
5 金陵炼油厂《1980 年全国油罐腐蚀与防护会议资料》
6 上海门普来新材料实业公司《富锌底涂料技术性能检测报告》
7 中国腐蚀与防护科学技术学会.金属腐蚀手册 [M].上海科学技术出版社.1997
8 孙凡.王塘，几项涂料应用规则中的电偶腐蚀及防护 [J].腐蚀与防护.2005.(26)6
9 虞兆年.防腐蚀涂料和涂装 [M].化学工业出版社.1984
10 中国石油化工股份有限公司.加工高含硫原油储罐防腐蚀技术管理规定.[Z].2001
11 徐永祥.严川伟等.基体金属上可溶盐对涂层下金属腐蚀和涂层失效的影响 [J]. 腐蚀与防护.2002.(23)11
12 方坦纳 MG.格林 ND.左景伊译.腐蚀工程 [M]. 化学工业出版社.1978
13 肖纪美.材料的腐蚀及其控制方法 [M]. 化学工业出版社.1984
14 吴贤官.建设工程质量管理 [M]. 化学工业出版社.2004
15 宋广成.石油产品储罐内壁防腐蚀涂料漆层结构与应用原理[J].石油化工设备技术.2000(21)1
16 中国石油化工总公司石油化工规划院.石油化工设备手册[Z].2000
17 吴贤官.王塘.石油储罐导静电防腐蚀涂装 [J]. 石油化工腐蚀与防护.1999.16(1)
18 张玉刚.原油储罐腐蚀与防护 [J].防腐蚀.2003(10)
19 王塘.李灿.涂装工程涂料的应用规则 [J]. 石油化工设备技术.2005(26)4
20 李运德.李春.等.导电石墨用量及施工工艺对涂层表面电阻率的影响 [J].涂料工业.2005.35(2)
21 腐食防食协会(日).防食技术便览 [M].东京日刊工业新门社.1986
22 Baeckmarn WV.Schwenk W.阴极保护手册 [M].化学工业出版社.
23 王显达等译.新泽西美孚石油公司第七届腐蚀会议技术文件[Z].化学工业出版社.1965
24 Waiker R.Ryroporic otidation of iron Sulpide [J].Surface and Coating Technology.1998(34)
25 Philip A Vella Improved Cleaning method Sately removes Pyrophoric iron uifide [J].Oil & Gas Joumal.1977(24)2
26 Tam C K .Biackwood D J.Corrsion protection by multilayered conduction polymer coatings [J].Corrsion Science.2003(45)
27 秦国治.田志明.防腐蚀技术应用实例 [M]. 化学工业出版社.2001
28 王平.导电涂料 [J].现代涂料与涂装.1997(2)
29 陈洁.RT-4 防静电腐蚀涂料的研制 [Z].齐齐哈尔出版社.2000.6
30 李公权.油罐抗静电耐油防护涂料的选材 [J].涂料工业.2002.(30)2
31 林安.周苗银.功能性防腐蚀涂料及应用 [M]. 化学工业出版社.2004
32 刘国杰等.特种功能性涂料 [M]. 化学工业出版社.2002
33 火时中.电化学保护 [M]. 化学工业出版社.1988
34 胜利炼油厂.炼油厂设备的腐蚀与防护 [M]. 化学工业出版社.1979
35 胡士信等.阴极保护工程手册 [M]. 化学工业出版社.1999
36 张延丰.用导静电涂料与牺牲阳极联合防护的一座原油储罐底板发生腐蚀穿孔 [J]. 腐蚀与防护.2003.(24)1
37 左慧君.克拉玛依石油公司储油罐腐蚀现状调查及防护对策[J]. 新疆石油学院学报.2002.(14)3
38 许行.等.油库设计与管理[Z].中国人民解放军后勤工程学院.2003
39 梁仕普.含硫原油加工中的设备防腐[J].煤炼油设计.1988(8)4
40 高向东.朱有志.加工高含硫原油对储罐的影响[J].石油化工腐蚀与防护.2001(18)6
41 张磊.原油储罐的腐蚀与防护 [J]. 腐蚀与防护.2001.(22)2
42 刘同华.炼厂硫腐蚀的典型案例分析及解决措施 [J].中国安全科学学报.2002.(12)4
43 王菁辉.李根照.大型油罐长效防腐蚀技术研究 [J].腐蚀与防护.2002(23)7
44 李君华.赵杉林.等.含硫油品储罐的腐蚀及保护方法 [J].腐蚀与防护.2005(26)8
45 秦国治.王顺.等.油罐腐蚀与防护[J].腐蚀与防护.1999(20)9

（收稿日期 2005-12-28）

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net