

文章编号 :1007 - 6492( 2001 )02 - 0097 - 03

# 燃烧合成技术及其在石化设备防腐中的应用

张宏选<sup>1</sup>, 张兆红<sup>2</sup>, 李 玉<sup>1</sup>

( 1. 郑州工业大学化工学院, 河南 郑州 450002; 2. 河南省交通学校, 河南 郑州 450052 )

**摘 要:** 燃烧合成法是一种新兴的材料制备方法, 介绍了燃烧合成技术的基本原理、分类及其应用。燃烧合成表面涂层技术已成为一种重要的材料表面改性技术, 燃烧合成涂层技术可广泛应用于石化工业重要设备的大面积防腐, 可重点防止高温氧化、高温硫腐蚀、酸腐蚀和露点腐蚀等, 对于提高产品的产率和质量, 挖潜增效, 改造现有生产装置, 延长开工周期, 保障安全生产均具有重要的作用, 可带来巨大的经济效益和社会效益。

**关键词:** 燃烧合成; 设备防腐; 应用

**中图分类号:** TQ 174.4 **文献标识码:** A

燃烧合成( combustion synthesis ), 又称自蔓延高温合成( self - propagating high - temperature synthesis, SHS ), 是 20 世纪 60 年代由前苏联学者在发现“ 固态火焰 ” 的基础上提出来的一种新兴的材料合成、制造技术<sup>[1]</sup>。

燃烧合成法的实质是将一些能够产生强烈化学放热反应( 如铝热反应、镁热反应 ) 的物质混合均匀后, 在某个部位点火( 引发化学反应 ), 依靠强烈放热反应的感应和传播, 使反应以燃烧波的形式推移前进, 同时反应物转化为生成物, 反应持续不断地进行直至结束, 整个过程在短时间内完成。

## 1 燃烧合成法的基本原理<sup>[1~3]</sup>

### 1.1 燃烧合成的化学反应原理

通常的燃烧反应可以解释为某种元素与氧高速反应, 从而释放出大量的热能。在燃烧合成中, 把认为任何具有化学特征并能生成具有实用价值的凝聚物的放热反应称为燃烧。燃烧合成法中选用的能够相互作用的物质可以是各种聚集状态( 固态、气态、液态、混合态 ), 但燃烧产物在冷却之后都是固态物质, 主要是氮化物、硼化物、碳化物和硅化物等难熔化合物。这些化合物键能高, 形成时可释放出大量的热能, 而且稳定性高。其反应形式主要有两种: ①直接合成法。用金属、非金属单质在一定条件下直接反应生成难熔的金属间化合

物和制取金属基陶瓷, 如  $TiB_2$ ,  $TiC$ ,  $BN$  等; ② 镁热、铝热合成法。采用铝、镁等活泼金属把金属或非金属元素从其他氧化物中还原出来, 之后通过还原出的元素间的相互反应来合成所需的化合物。

### 1.2 燃烧合成的燃烧传播原理

燃烧反应体系要通过一定的方式点燃, 达到体系的着火温度以后, 才能开始强烈的燃烧合成反应。目前, 常用的点火方式有 4 种: ①镁带点燃法; ②钨丝加热圈置于反应物的上方点燃; ③激光器传播点燃; ④氧 - 乙炔火焰点燃法。

当粉末混合物预热达到“ 着火温度 ” 时, 整个反应体系开始被引燃, 依靠反应区的剧烈反应放出的大量热量, 致使靠近反应区的未反应区预热, 当预热区达到着火温度时又开始反应, 从而使燃烧波推移前进, 燃烧波的蔓延过程可以看作是逐层瞬间点火过程。

## 2 燃烧合成工艺的特点

燃烧合成过程具有以下特点<sup>[1,4]</sup>: ①体系内部在燃烧过程中释放大量的热。通常低热系统放热量为  $418 \sim 836 \text{ J/g}$ , 高热系统放热量为  $4180 \sim 8360 \text{ J/g}$ 。燃烧合成法的反应是自热过程, 除引燃外无须设外部热源, 可最大限度地利用材料人工合成中的化学能, 节约能源。同时, 不需要传统粉

收稿日期: 2001 - 01 - 08; 修订日期: 2001 - 03 - 10

基金项目: 河南省科技攻关项目( 20001160508 )

作者简介: 张宏选( 1963 - ) 男, 河南省唐河县人, 郑州工业大学工程师, 主要从事化工设备防腐方面的研究。

末冶金工业中的炉式设备,生产工艺简单,效率高,成本低.②燃烧波传播速度快,通常可达  $0.1 \sim 15 \text{ cm/s}$ ,所以燃烧过程的生产率较高.③燃烧温度高,一般为  $2000 \sim 3000 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ,最高可达  $4500 \text{ }^{\circ}\text{C}$  左右,所以反应转变完全,而且可使大多数杂质挥发而得到污染少、纯度高的产物.④合成过程经历了极大的温度梯度(最大可达  $10^5 \text{ K/cm}$ ),生成物中可能出现缺陷集中和非平衡相,使产品活性高,可获得复杂相和亚稳相.如果在合成过程中采用致密化技术,还可以制备出高密度的产品.⑤可以控制产物的冷却速度等,从而可以达到控制产物结构的目的.⑥一般只有凝聚态产物,对环境无污染.⑦集材料合成和烧结于一体,可广泛用于合成金属、陶瓷和复合材料,特别适用于制造如  $\text{Ti}-\text{Al}$  等金属间化合物和难熔化合物材料.

燃烧合成技术可以用来制备常规方法难以得到的结构陶瓷、梯度材料、超硬磨料、电子材料、涂层材料、金属间化合物及其复合材料等<sup>[10,11]</sup>,因此该技术已成为材料科学与工程领域活跃的研究方向之一.

### 3 燃烧合成技术的分类及应用

中外科技工作者已经开发出 30 多种燃烧合成技术,通常可以分为以下 6 种<sup>[1,3,4]</sup>形式.

①燃烧合成制粉技术.利用燃烧合成制粉技术制备的高质量粉末,可用于陶瓷制品及金属陶瓷制品的烧结,也可作为保护涂层、研磨膏、纳米级材料粉末以及刀具制造中的原材料<sup>[4,5]</sup>.②燃烧合成烧结技术.在燃烧过程中以及燃烧产物仍处于高温(尚未冷却)时进行固相烧结,从而制备具有一定形状和尺寸的零件.用该技术生产的典型产品有金属浸渗用的坯料、过滤器,以及化工生产中的催化剂及其高温载体、油水分离器等<sup>[6]</sup>.③燃烧合成致密技术.通过外力对高温(尚未冷却)的燃烧产物进行致密化,即利用燃烧合成产物在高温时的塑性制备完全致密的材料及具有一定形状的部件.利用燃烧合成致密化技术可以制造硬质合金、高密度的金属间化合物、复相陶瓷等<sup>[7]</sup>.④燃烧合成熔铸技术<sup>[3]</sup>.这种技术是通过选择高放热性反应物形成超过产物熔点的燃烧温度,从而获得难熔产物的液相产品,然后再用传统的铸造方法处理高温液相,获得铸锭或铸件.采用燃烧合成熔铸技术可以制备陶瓷、金属陶瓷铸件、陶瓷内衬复合钢管以及难熔化合物的复合钢管等.⑤燃烧合成焊接技术<sup>[8,9]</sup>.在待焊接的两块材料之

间填进合适的燃烧反应原料,用一定的压力夹紧待焊材料,待中间原料的燃烧反应过程完成后,即可实现两块金属材料的焊接.它的主要优点是能对用常规方法不易焊接的高温材料进行焊接,如金属-陶瓷、陶瓷-陶瓷、金属-金属、耐火材料-耐火材料以及  $\text{SiC}-\text{SiC}$  等.⑥燃烧合成涂层技术<sup>[2,4,10]</sup>.利用燃烧合成反应体系反应时放出大量热制取防腐耐蚀涂层.目前应用最广泛的燃烧合成涂层有钢件表面的  $\text{Cr}-\text{B}$  和  $\text{Cr}-\text{C}$  涂层以及硬质合金上的  $\text{Ti}-\text{N}$  涂层.

### 4 燃烧合成涂层技术在石油化工防腐中的应用<sup>[1,6,10]</sup>

近年来,由于国内许多油田已进入后期开采,原油品质逐渐下降,原油的比重、酸值、含盐量以及含硫量等指标已渐呈递增趋势.同时,为了满足现代化工业对能源的需求,我国今后将加大对进口原油的炼制加工,而主要的进口原油便是腐蚀性较高的中东高硫原油.因此对石油加工而言,不论是炼制国内原油还是国外进口原油,都将使生产装置所面临的腐蚀环境不断恶化.

现阶段我国石化工业中的腐蚀问题是:①腐蚀的来源增多(环烷酸、硫、各种无机盐、有机盐、氯和氟等);②腐蚀的类型增多,受影响的装置增多;③与环烷酸相比,硫影响到的生产装置更多、部位更宽,不但在高、低温区,而且在上、下游装置上都会发生腐蚀.

目前国外对付劣质及高酸(硫)原油的手段主要靠耐蚀材料.然而,从我国国情出发,单靠材料的升级来解决腐蚀问题还不够.从经济角度出发,国产主要耐蚀材料不锈钢的价格大大高于普通碳钢,如 316L 不锈钢的价格约为碳钢的  $10 \sim 20$  倍,差价远高于国外,这就使更换材料的难度过大.另一方面,由于国内原油酸值的不断升高,在个别企业 316L 钢已发生了严重腐蚀问题,因而再继续升高材料的等级是不现实的.因此,在合理选材基础上,比较理想及现实的方法便是对普通材料进行表面改性,而燃烧合成表面涂层技术便是材料改性的重要途径之一.其优点是:第一,燃烧合成表面涂层技术无需复杂设备,只需要一个反应空间即可,工艺简单且节能;第二,燃烧合成是以燃烧波的形式进行,涂层的形成过程极快,可以提高工效;第三,在施工工艺方面,燃烧合成涂层可以大面积涂覆,尤其是可以对形状复杂的试件以及试件的内表面进行涂覆,并可以重复涂覆,易于修

补.对于焊接件而言,既可以在焊后涂覆,也可以预先涂布于焊接处,利用焊接热量来完成涂层的涂覆(此方法还可用于管道,尤其是小口径管道的焊后补口或补伤),整个施工过程可在现场进行;第四,燃烧合成涂层技术可以节省大量的资源,涂覆的原料基本上全部转变为涂层,而原用的渗涂工艺往往要浪费大量的渗剂.

5 结论

燃烧合成法是一种新兴的材料制备方法,而由此衍生的燃烧合成表面涂层技术已成为一种重要的材料表面改性技术.燃烧合成涂层技术可广泛应用于石化工业重要设备的大面积防腐,如加热炉管及弯头、塔器和反应器及其内构件等,可重点防止高温氧化、高温硫腐蚀、酸腐蚀和露点腐蚀等,对于提高产品的产率和质量、挖潜增效、改造现有生产装置、延长开工周期、保障安全生产均具有重要的作用,必将带来巨大的经济效益和社会效益.

参考文献:

[1] 李劲风,郑子焦.自蔓延高温合成(SHS)工艺简介[J].稀有金属与硬质合金,2000(140):39-43.

[2] 刘长松,殷声.反应热喷涂的发展[J].材料保护,2000,33(1):83-86.  
[3] 王双喜,王建江,李俊寿,等.SHS技术在制备金属-陶瓷复合材料中的应用[J].机械设计与制造工程,1999,28(3):42-45.  
[4] 李文戈,赵延灵,尹莉.自蔓延高温合成及其表面涂层技术[J].石油大学学报(自然科学版),2000,24(6):118-121.  
[5] 汤慧萍,吴引江,谈萍,等.自蔓延高温合成法制取Zr-Ni合金粉末的研究[J].粉末冶金工业,1999,9(1):27-30.  
[6] 刘朋.SHS陶瓷内衬复合钢管研究现状及应用前景[J].信阳师范学院学报(自然科学版),1999,12(3):361-363.  
[7] 郑永挺,韩杰才,张幸红,等.燃烧合成AlN/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>陶瓷及致密化机理分析[J].材料工程,2000(3):36-38.  
[8] 孙德超,柯黎明.陶瓷-金属梯度焊缝的自蔓延高温合成[J].南昌航空工业学院学报,1999,13(2):1-5.  
[9] MOOR J J, FENG H J. Combustion synthesis of advanced materials: part I reaction parameters[J]. Prog in Mater Sci, 1995, 39: 243-273.  
[10] 雷林海.材料合成新工艺——自蔓延高温合[J].石油化工腐蚀与防护,1997,14(3):12-16.

Combustion Synthesis and the Application for Equipment Antisepsis in Petrochemical Industry

ZHANG Hong-xuan<sup>1</sup>, ZHANG Zhao-hong<sup>2</sup>, LI Yu<sup>1</sup>

(1. College of Chemical Engineering, Zhengzhou University of Technology, Zhengzhou 450002, China; 2. Henan Communication School, Zhengzhou 450052, China)

**Abstract:** Combustion synthesis (CS), called self-propagating high-temperature synthesis (SHS), was a new technique for material manufacture. In this paper, the principle, classification and application are discussed, such as SHS-fabricating powder, SHS-melting and casting, SHS-coating and SHS-welding. It is important that the equipment antisepsis be built with coating of combustion synthesis in petrochemical industry.

**Key words:** combustion synthesis; equipment antisepsis; application