



## (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102677109 A

(43) 申请公布日 2012. 09. 19

(21) 申请号 201210176270. 9

(22) 申请日 2012. 05. 31

(71) 申请人 南京工程学院

地址 211167 江苏省南京市江宁科学园弘景  
大道 1 号

(72) 发明人 郑凯 韩玉华 崔俊 李红艺  
施凯顺 张方

(74) 专利代理机构 南京知识律师事务所 32207  
代理人 蒋海军

(51) Int. Cl.

*C25D 3/56* (2006. 01)

*C25D 5/12* (2006. 01)

*C25D 7/04* (2006. 01)

*C25D 5/48* (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 1 页

### (54) 发明名称

沼气罐表面厚度可调节  $\gamma$  晶型锌-镍合金制备方法

### (57) 摘要

本发明公开了沼气罐表面厚度可调节  $\gamma$  晶型锌-镍合金制备方法,属于对沼气罐体表面进行合金涂层制备方法领域。它包括(1)金属前处理;(2)配制电解质溶液;(3)对经过步骤(1)金属前处理的沼气罐体进行电镀;(4)钝化;(5)干燥等步骤。本发明能制备得到晶型为  $\gamma$  的单一合金,耐腐蚀能力强,在沼气罐发酵液中腐蚀速度为每年 1 微米,而且合金层的厚度可以控制,10-300 微米之间可以任意调节,具有合金形成速度快、防腐效果好等优点。

1. 一种沼气罐表面厚度可调节  $\gamma$  晶型锌-镍合金制备方法,其步骤为:

(1) 金属前处理,对沼气罐体进行包括除油、除锈、活化 3 个阶段的前处理;

(2) 配制电解质溶液:电解质溶液中,氢氧化钠为 80-100g/L;氧化锌为 8-10g/L;镍离子为 2-3g/L;光亮剂为 0.1-0.3g/L;整平剂为 0.2-0.3g/L;极化剂为 0.8-1.8g/L;

(3) 对经过步骤(1)金属前处理的沼气罐体进行电镀,电镀时使用步骤(2)所配的电解质溶液,活化后的沼气罐体作为阴极,镍板作为阳极;电镀过程首先保持恒定的电流密度,电流密度为 0.8-1.5A/dm<sup>2</sup>,电镀时间为 8-10min,然后将电流密度改为 1.5-3A/dm<sup>2</sup>,电镀时间为 25-80min;

(4) 钝化,将步骤(3)电镀后的沼气罐体进行无铬钝化;

(5) 干燥,将无铬钝化后的沼气罐体在 40-70℃下干燥 20-60min。

2. 根据权利要求 1 所述的沼气罐表面厚度可调节  $\gamma$  晶型锌-镍合金制备方法,其特征在于,所述步骤(1)中,除油采用每升含有 50-80 克氢氧化钠、30-60 克碳酸钠、16-22 克 Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>、2.5-9 克 Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> 和 1.5-2.5 克乳化剂的混合溶液,在 60-70℃,浸润 20-40min;除锈是将除油后的沼气罐体放入含有浓度为 0.8-1.5 g/L 六次甲基亚胺类缓蚀剂的 10-18% 的盐酸溶液中,进行酸洗,除去表面的金属氧化物;然后将金属放入超声波清洗器中进行清洗 4-8min。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的沼气罐表面厚度可调节  $\gamma$  晶型锌-镍合金制备方法,其特征在于,所述步骤(2)中极化剂的制备方法为:在一个烧瓶中,放入二乙胺或二甲胺,在恒温水槽的冷却下,通过恒压漏斗,逐步向烧瓶中滴加与二乙胺或二甲胺相等物质的量的环氧化物环氧氯丁烷或环氧氯丙烷,滴加结束后,温度控制在 80-90℃,保温反应 20-40min,制备得到极化剂。

4. 根据权利要求 1 或 2 所述的沼气罐表面厚度可调节  $\gamma$  晶型锌-镍合金制备方法,其特征在于,所述步骤(2)中的光亮剂为芳香族醛光亮剂。

## 沼气罐表面厚度可调节 $\gamma$ 晶型锌-镍合金制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于对沼气罐体表面进行合金涂层制备方法领域,用于防止厌氧硫细菌对沼气罐体的金属产生腐蚀,更具体地说,涉及一种沼气罐表面厚度可调节  $\gamma$  晶型锌-镍合金制备方法。

### 背景技术

[0002] 厌氧硫细菌,容易对金属产生点蚀,特别是沼气池中,厌氧硫细菌的含量特别丰富,这对沼气罐体造成很大的腐蚀,通常防止腐蚀的方法是,在沼气罐体表面涂布一层高分子物质,但是由于有机物质与金属材料结合力不强,这种方法处理后的沼气罐体,长期浸润在含有硫细菌的沼气液体中,有机高分子涂布层会发生老化,从而从金属表面脱落,防腐效果差;而采用锌镍合金具有很好的耐腐蚀能力,镍无毒无害,合金与金属结合紧密,不容易脱落。目前国内现有锌镍合金制备技术和专利报道中,存在合金晶型不单一的缺陷,在合金层内形成原电池,加快了合金的腐蚀速度,同时,现有工艺制备的合金层厚度比较薄,一般 5-10 微米,所加工的合金层在沼气发酵液中的腐蚀速度较快,合金层的使用寿命一般不超过 3 年。

[0003] 如中国专利号:200710017287.9,公开日 2010 年 12 月 08 日,公开了一种新型耐腐沼气罐及其制造方法的专利,该发明是一种先进的沼气罐体结构及制造方法,其特点是,罐体表面面向内或向外呈凹凸多拱型双曲线的结构,其制备步骤为:(1) 模具制备:制成模具表面面向内或向外呈凹凸多拱形双曲线加强筋的模具;(2) 罐体成型,将树脂或氯镁浆料用压缩空气通过浆料喷枪进行浆料的喷涂覆,并且粘一层玻纤布喷一层浆料,制成与模具表面形状类似的多拱形双曲线半圆球或多瓣分体型拼件,成型后再拼接为罐体。该专利就是利用树脂或氯镁浆料进行防腐,使用一段时间后防腐层会老化,从金属表面脱落,防腐效果比较差。

### 发明内容

#### [0004] 要解决的问题

针对现有对沼气罐体表面进行防腐处理时,涂布一层高分子物质时容易从金属表面脱落,防腐效果差,而采用表面镀锌镍合金制备时,存在合金晶型不单一的缺陷,在合金层内形成原电池,合金容易腐蚀,同时,现有工艺制备的合金层厚度比较薄,该合金层在沼气发酵液中的腐蚀速度快,合金层的使用寿命短的技术不足,本发明提供一种沼气罐表面厚度可调节  $\gamma$  晶型锌-镍合金制备方法,通过采用合成的极化剂、合理的电解液、控制电镀液中的镍、锌离子浓度和电流大小,制备得到晶型为  $\gamma$  的单一合金,耐腐蚀能力强,在沼气罐发酵液中腐蚀速度为每年 1 微米,而且合金层的厚度可以人为控制,10-300 微米之间可以任意调节,并且合金的形成速度快。

#### [0005] 技术方案

本发明是通过以下技术方案实现的:

一种沼气罐表面厚度可调节  $\gamma$  晶型锌-镍合金制备方法,其步骤为:

(1) 金属前处理,对沼气罐体进行包括除油、除锈、活化 3 个阶段的前处理;

(2) 配制电解质溶液:电解质溶液中,氢氧化钠为 80-100g/L;氧化锌为 8-10g/L;镍离子为 2-3g/L;光亮剂为 0.1-0.3g/L;整平剂为 0.2-0.3g/L;极化剂为 0.8-1.8g/L;

(3) 对经过步骤(1)金属前处理的沼气罐体进行电镀,电镀时使用步骤(2)所配的电解质溶液,活化后的沼气罐体作为阴极,镍板作为阳极;电镀过程首先保持恒定的电流密度,电流密度为 0.8-1.5A/dm<sup>2</sup>,电镀时间为 8-10min,然后将电流密度改为 1.5-3A/dm<sup>2</sup>,电镀时间为 25-80min;小电流电镀时为预电镀,在基体表面形成合金层速度较慢,电流调大时在合金层上继续生长合金,速度较快;

(4) 钝化,将步骤(3)电镀后的沼气罐体进行无铬钝化;无铬钝化采用普通的钝化工艺,为了增强防腐效果;

(5) 干燥,将无铬钝化后的沼气罐体在 40-70℃下干燥 20-60min。

[0006] 进一步地,所述步骤(1)中,除油采用每升含有 50-80 克氢氧化钠、30-60 克碳酸钠、16-22 克 Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>、2.5-9 克 Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> 和 1.5-2.5 克乳化剂的混合溶液,在 60-70℃,浸润 20-40min;除锈是将除油后的沼气罐体放入含有浓度为 0.8-1.5 g/L 六次甲基亚胺类缓蚀剂的 10-18% 的盐酸溶液中,进行酸洗,除去表面的金属氧化物;然后将金属放入超声波清洗器中进行清洗 4-8min。

[0007] 进一步地,所述步骤(2)中极化剂的制备方法为:在一个烧瓶中,放入二乙胺或二甲胺,在恒温水槽的冷却下,通过恒压漏斗,逐步向烧瓶中滴加与二乙胺或二甲胺相等物质的量的环氧化物环氧氯丁烷或环氧氯丙烷,滴加结束后,温度控制在 80-90℃,保温反应 20-40min,制备得到极化剂。

[0008] 进一步地,所述步骤(2)中的光亮剂为芳香族醛光亮剂。

[0009] 有益效果

相比于现有技术,本发明的有益效果为:

(1) 本发明可以通过采用合成的极化剂、合理的电解液、控制电镀液中的镍、锌离子浓度和电流大小,制备得到晶型为  $\gamma$  的单一合金,耐腐蚀能力强;

(2) 本发明根据需要,通过控制电流密度和时间,可以制备 10-300 微米范围内的锌镍合金,而且电镀过程分为两部分,刚开始电流比较小,可以使镀层与沼气罐体接触紧密,不易脱落,后期电流变大,增加了电镀的速率,节约电镀时间;

(3) 本发明的制备过程无废水、废气产生,成本较低;

(4) 本发明加工的沼气罐体在沼气液体中,合金腐蚀电流密度为 0.1-0.2  $\mu$ A/cm<sup>2</sup>,普通金属的腐蚀电流密度为 2-3  $\mu$ A/cm<sup>2</sup>,缓蚀率超过 90%,耐腐蚀性较好。

## 附图说明

[0010] 图 1 为实施例 1 中所得到的镀层的 XRD 图谱。

## 具体实施方式

[0011] 以下通过实施例对本发明作进一步说明。

[0012] 实施例 1

一种沼气罐表面厚度可调节  $\gamma$  晶型锌-镍合金制备方法,其步骤为:

[0012] (1)对6mm厚度钢板制成的沼气罐体进行包括除油、除锈、活化3个阶段的前处理;除油采用每升含有70克氢氧化钠、40克碳酸钠、20克 $\text{Na}_3\text{PO}_4$ 、8克 $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ 和2克乳化剂的混合溶液,乳化剂为聚乙二醇,在60°C的温度,浸润30min;除锈是将除油后的沼气罐体放入15%的盐酸溶液中进行酸洗,其中盐酸溶液中每升含有1g的六次甲基亚胺类缓蚀剂,除去表面的金属氧化物;然后将金属放入超声波清洗器中进行清洗5min,再对沼气罐体进行金属活化处理,市场上销售的各种适合钢板的活化剂均可,本实施例选择2%的盐酸作为活化剂。

[0013] (2)配制电解质溶液;首先制备极化剂,极化剂的制备方法为:在一个500mL烧瓶中,放入二乙胺2mol,在恒温水槽的冷却下,通过恒压漏斗,逐步向烧瓶中滴加2mol的环氧氯丙烷,滴加结束后,温度控制在80-90°C,保温反应30min,制备得到极化剂;然后配制电解质溶液,每升电解质溶液中,含有氢氧化钠为90g、氧化锌为9g、镍离子为3g、光亮剂(广州美迪斯新材料有限公司生产的M100高级白亮滚镀镍光亮剂)为0.1g、整平剂(广州市鸿鑫电镀化学品有限公司生产的镀镍整平剂)0.3g和配制好的极化剂1g。本发明使用的光亮剂和整平剂均为市场上销售的产品,对整平剂无特殊要求,光亮剂要求是芳香族醛类的光亮剂。

[0014] (3)对经过步骤(1)金属前处理的沼气罐体进行电镀,电镀时使用步骤(2)所配的电解质溶液,活化后的沼气罐体作为阴极,镍板作为阳极;电镀过程首先保持恒定的电流密度,电流密度为 $1\text{A}/\text{dm}^2$ ,电镀时间为10min,这段时间为预电镀,在合金层上开始生长合金,在基体表面形成合金层速度较慢,但是接触紧密,电流密度较小,然后将电流密度改为 $2\text{A}/\text{dm}^2$ ,在合金层上继续生长合金,速度较快,电镀时间为25min,得到平均厚度为60微米的锌镍合金层,镍含量14%。

[0015] (4)钝化,将步骤(3)电镀后的沼气罐体进行无铬钝化;

(5)干燥,将无铬钝化后的沼气罐体在70°C下干燥30min。

[0016] 经过以上步骤得到的沼气罐体上的合金表面光洁度高、平整度好,电镀后的沼气罐体使用寿命达到60年。对沼气罐体表面上的合金镀层的X射线衍射图谱中分析如图1所示,特征布拉格角为 $43^\circ$ ,镜面为330,这是典型的 $\gamma$ 晶型,同时在布拉格角为 $63^\circ$ 和 $78^\circ$ 出现布拉格角度,这些证明了制备得到镀层的晶型为 $\gamma$ 晶型。

[0017] 实施例2

同实施例1,所不同的是:沼气罐体是由8mm厚度钢板制成,步骤(1)中,除油采用每升含有80克氢氧化钠、60克碳酸钠、16克 $\text{Na}_3\text{PO}_4$ 、9克 $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ 和1.5克乳化剂的混合溶液,在65°C,浸润20min;除锈是将除油后的沼气罐体放入18%的盐酸溶液中进行酸洗,其中盐酸溶液中每升含有0.8g的六次甲基亚胺类缓蚀剂,沼气罐体在超声波清洗器中进行清洗的时间为8min;步骤(2)中极化剂的制备方法中:在一个500mL烧瓶,放入二甲胺2mol,在恒温水槽的冷却下,通过恒压漏斗,逐步向烧瓶中滴加2mol的环氧氯丁烷,滴加结束后,温度控制在80-90°C,保温反应20min;配制电解质溶液时,每升电解质溶液中,含有氢氧化钠为100g、氧化锌为10g、镍离子为2g、光亮剂(北京美坚默克化工有限公司生的镀镍光亮剂)为0.3g、整平剂(武汉远城科技发展有限公司生产的HNi-B镀镍整平剂)0.2g和配制好的极化剂1.8g,电镀时,开始电流密度为 $1.5\text{A}/\text{dm}^2$ ,电镀时间为8min,然后将电流密度改为 $3\text{A}/\text{dm}^2$ ,电镀时间为80min;步骤(5)中的干燥,是将无铬钝化后的沼气罐体在70°C下干燥

30min。得到平均厚度为 300 微米的锌镍合金层,其中镍含量 13%。

#### [0018] 实施例 3

同实施例 1,所不同的是:沼气罐体是由 3mm 厚度钢板制成,步骤(1)中,除油采用每升含有 50 克氢氧化钠、30 克碳酸钠、22 克  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ 、2.5 克  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  和 2.5 克乳化剂的混合溶液,在 60℃,浸润 40min;除锈是将除油后的沼气罐体放入 10% 的盐酸溶液中进行酸洗,其中盐酸溶液中每升含有 0.9g 的六次甲基亚胺类缓蚀剂,沼气罐体在超声波清洗器中进行清洗的时间为 4min;步骤(2)中极化剂的制备方法中:在一个 500mL 烧瓶中,放入二乙胺 2mol,在恒温水槽的冷却下,通过恒压漏斗,逐步向烧瓶中滴加 2mol 的环氧氯丙烷,滴加结束后,温度控制在 80-90℃,保温反应 40min;配制电解质溶液时,每升电解质溶液中,含有氢氧化钠为 80g、氧化锌为 8g、镍离子为 2.3g、芳香族醛光亮剂(象佑化工有限公司的 XY-200)为 0.2g、整平剂(江苏梦得电镀化学品有限公司生产的不饱和烷基吡啶内盐(MASS)整平剂)0.25g 和配制好的极化剂 0.8g,电镀时,开始电流密度为  $0.8\text{A}/\text{dm}^2$ ,电镀时间为 10min,然后将电流密度改为  $1.5\text{A}/\text{dm}^2$ ,电镀时间为 25min;步骤(5)中的干燥,是将无铬钝化后的沼气罐体在 40℃下干燥 20min。得到平均厚度为 10 微米的锌镍合金层,其中镍含量 14%。

#### [0019] 实施例 4

同实施例 1,所不同的是:沼气罐体是由 5mm 厚度钢板制成,步骤(1)中,除油采用每升含有 60 克氢氧化钠、40 克碳酸钠、20 克  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ 、6 克  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  和 1.5 克乳化剂的混合溶液,在 70℃,浸润 20min;除锈是将除油后的沼气罐体放入 15% 的盐酸溶液中进行酸洗,其中盐酸溶液中每升含有 0.8g 的六次甲基亚胺类缓蚀剂,沼气罐体在超声波清洗器中进行清洗的时间为 6min;步骤(2)中极化剂的制备方法中:在一个 500mL 烧瓶中,放入二乙胺 2mol,在恒温水槽的冷却下,通过恒压漏斗,逐步向烧瓶中滴加 2mol 的环氧氯丁烷,滴加结束后,温度控制在 80-90℃,保温反应 30min;配制电解质溶液时,每升电解质溶液中,含有氢氧化钠为 90g、氧化锌为 8.5g、镍离子为 3g、芳香族醛光亮剂为 0.25g、整平剂 0.2g 和配制好的极化剂 1.2g,电镀时,开始电流密度为  $1.1\text{A}/\text{dm}^2$ ,电镀时间为 8min,然后将电流密度改为  $2\text{A}/\text{dm}^2$ ,电镀时间为 40min;步骤(5)中的干燥,是将无铬钝化后的沼气罐体在 60℃下干燥 30min。得到平均厚度为 100 微米的锌镍合金层,其中镍含量 14%。

#### [0020] 实施例 5

同实施例 1,所不同的是:沼气罐体是由 7mm 厚度钢板制成,步骤(1)中,除油采用每升含有 50 克氢氧化钠、40 克碳酸钠、19 克  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ 、4 克  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  和 2.5 克乳化剂的混合溶液,在 70℃,浸润 40min;除锈是将除油后的沼气罐体放入 13% 的盐酸溶液中进行酸洗,其中盐酸溶液中每升含有 1.5g 的六次甲基亚胺类缓蚀剂,沼气罐体在超声波清洗器中进行清洗的时间为 5min;步骤(2)中极化剂的制备方法中:在一个 500mL 烧瓶中,放入二甲胺 2mol,在恒温水槽的冷却下,通过恒压漏斗,逐步向烧瓶中滴加 2mol 的环氧氯丁烷,滴加结束后,温度控制在 80-90℃,保温反应 40min;配制电解质溶液时,每升电解质溶液中,含有氢氧化钠为 85g、氧化锌为 9g、镍离子为 2.5g、芳香族醛光亮剂为 0.1g、整平剂 0.3g 和配制好的极化剂 1.4g,电镀时,开始电流密度为  $1.3\text{A}/\text{dm}^2$ ,电镀时间为 8min,然后将电流密度改为  $1.5\text{A}/\text{dm}^2$ ,电镀时间为 40min;步骤(5)中的干燥,是将无铬钝化后的沼气罐体在 40℃下干燥 60min。得到平均厚度为 80 微米的锌镍合金层,其中镍含量 14%。

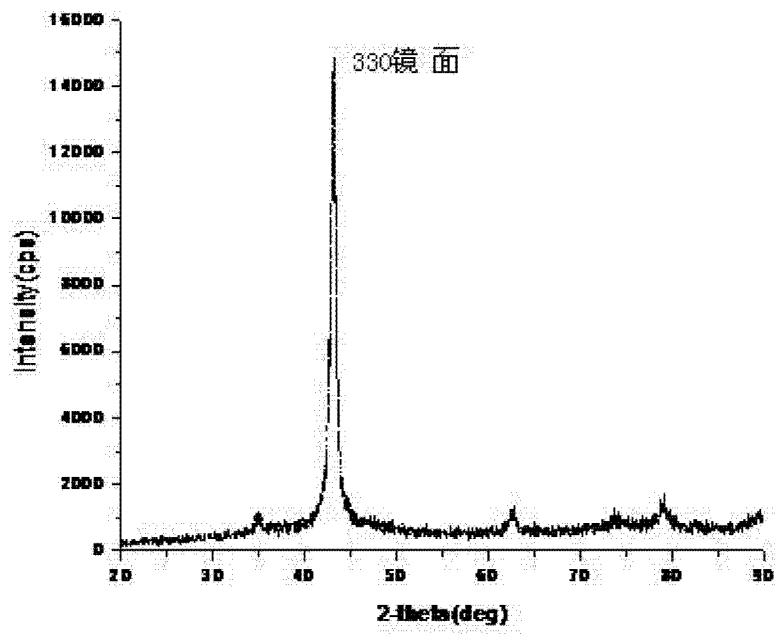


图 1