

复合缓蚀剂对碳钢腐蚀率的影响研究

阚伟海, 陈莉荣, 姜庆宏, 王哲

(内蒙古科技大学 能源与环境学院, 内蒙古 包头 014010)

摘要: **目的** 研究异抗坏血酸钠、六偏磷酸钠、D-葡萄糖酸钠和硫酸锌的复配物在软化水水质中对碳钢腐蚀率的影响。**方法** 通过静态挂片和旋转挂片实验,研究不同浓度、pH值、温度等条件下,复合缓蚀剂对碳钢腐蚀率的影响,对腐蚀机理进行探讨。**结果** 在软化水 pH=10,缓蚀剂质量浓度为 150 mg/L,温度为 50 ℃ 的条件下,复合缓蚀剂对碳钢有较好的缓蚀效果,静态挂片实验中碳钢的腐蚀率为 0.0303 mm/a,缓蚀率为 86.31%;旋转挂片实验中碳钢的腐蚀率为 0.0350 mm/a,缓蚀率为 96.12%。**结论** 在软化水水质中,碳钢的腐蚀率随着复合缓蚀剂投药量、溶液 pH 值的增大而降低,随着温度的升高而增大。

关键词: 复合缓蚀剂; 碳钢; 软化水

中图分类号: TG174.42 文献标识码: A 文章编号: 1001-3660(2015)04-0127-05

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2015.04.023

Study on Effects of Composite Corrosion Inhibitor on the Corrosion Rate of Carbon Steel

KAN Wei-hai, CHEN Li-rong, JIANG Qing-hong, WANG Zhe

(College of Energy and Environment, Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou 014010, China)

ABSTRACT: Objective To study the effects of the composite corrosion inhibitor composed by odium erythorbate, sodium hexametaphosphate, D-sodium gluconate and zinc sulfate on the corrosion rate of carbon steel under the condition of softened water.

Methods The effects of the composite corrosion inhibitor on the corrosion rate of carbon steel were studied under the conditions of different dosages, pH values and temperature using the static specimen method and rotation specimen method. **Results** Under the conditions of softened water pH=10, corrosion inhibitor dose of 150 mg/L and temperature of 50 ℃, the composite corrosion inhibitor showed good corrosion inhibition effect on carbon steel, and the corrosion rates and inhibition ratios were 0.0303 mm/a, 86.31% and 0.0350 mm/a, 96.12% for carbon steel in the experiments using the static specimen method and the rotation specimen method, respectively. **Conclusion** The corrosion rate of carbon steel in softened water decreased with the increasing dosages of composite corrosion inhibitor and the rising pH value, and increased with the increasing temperature.

KEY WORDS: composite corrosion inhibitor; carbon steel; softened water

包头市某热电厂的供热系统利用换热装置回收余热进行散热器集中供热。该供热系统补充水为软

化水,虽然解决了结垢问题,但存在较为严重的溶解氧腐蚀。软化水和自来水、工业循环水相比,对金属

收稿日期: 2014-11-04; 修订日期: 2015-01-10

Received: 2014-11-04; Revised: 2015-01-10

作者简介: 阚伟海(1989—),男,山东人,硕士研究生,主要研究方向为供热管网腐蚀与防护。

Biography: KAN Wei-hai(1989—), Male, from Shandong, Master graduate student, Research focus: corrosion and protection of heat supply pipe net.

通讯作者: 陈莉荣(1971—),女,内蒙古人,教授,主要研究方向为水处理技术。

Corresponding author: CHEN Li-rong(1971—), Female, from Inner Mongolia, Professor, Research focus: water treatment technology.

有更强的腐蚀性^[1-2]。较高的水温又加快了腐蚀反应的速度,使得供热管网的腐蚀更加严重^[3]。

目前,工业中多采用在腐蚀体系中添加缓蚀剂的方式控制腐蚀。无机缓蚀剂配方是现在软化水系统中使用较多的配方,此类配方缓蚀效果好,但存在毒性强、用量大、成本高等问题^[4-5]。本文考察一种以异抗坏血酸钠为主的复合缓蚀剂,研究复合缓蚀剂在不同浓度、pH 值、温度条件下对碳钢腐蚀率的影响。

1 实验

实验所用无水乙醇、丙酮、异抗坏血酸钠、D-葡萄糖酸钠、六偏磷酸钠、ZnSO₄、浓盐酸、NaOH、六次甲基四胺、氨水等试剂均为分析纯。所用缓蚀剂为异抗坏血酸钠、六偏磷酸钠、D-葡萄糖酸钠和硫酸锌复配后的复合缓蚀剂^[6-7]。实验所用材料为 Q235 碳钢,尺寸为 50 mm×25 mm×2 mm。实验用水取自包头市某热电厂供热软化水,其水质情况见表 1。

表 1 包头市某热电厂供热软化水水质^[7]
Tab.1 The quality of softened water in a thermal power plant in Baotou

项目	软化水	标准(补水)
pH 值	6.8	≥7
总硬度(以 CaCO ₃ 计)/(mg·L ⁻¹)	4.6	≤6
Cl ⁻ 质量浓度/(mg·L ⁻¹)	127.1	≤300
SO ₄ ²⁻ 质量浓度/(mg·L ⁻¹)	107.3	≤150
Fe ³⁺ 质量浓度/(mg·L ⁻¹)	0.011	—
溶解氧质量浓度/(mg·L ⁻¹)	10.2	≤0.1

对照供热采暖系统水质标准的要求,可知该软化水溶解氧超标约 100 倍,pH 值偏低。对该供热系统腐蚀产物进行分析^[7],其主要成分为 Fe₃O₄、Fe₂O₃ 和 FeO(OH),可知供热系统管网的腐蚀为溶解氧腐蚀,这与文献^[8]报道软化水腐蚀主要是溶解氧腐蚀相一致。

- 实验采用以下方式进行。
- 1) 酸洗液配制:取 200 mL 浓盐酸用蒸馏水稀释至 1000 mL,加入 8.0 g 六次甲基四胺,溶解混匀。
 - 2) 挂片预处理:实验前用金相砂纸逐级打磨至 600[#],然后用丙酮脱油,无水乙醇脱水,脱水后用滤纸吸干放入干燥器备用。
 - 3) 静态挂片法:将预处理后的挂片悬挂于添加不同浓度的复合缓蚀剂的软化水溶液中,于 50 ℃ 的恒温箱内保温 72 h 后取出。

4) 旋转挂片法:参照 GB/T 18175—2000^[9],在 RCC-II 型旋转挂片腐蚀实验仪上进行实验,温度为 50 ℃,转速为 0.5 m/s,时间为 72 h。

5) 挂片后处理:实验后用软毛刷除去挂片表面腐蚀产物,在酸洗溶液中浸泡 3 min 后用自来水冲洗,用 60 g/L 的 NaOH 溶液浸泡 30 s,蒸馏水冲洗后用滤纸擦干,在无水乙醇溶液中浸泡约 3 min,洗净干燥,放入干燥器 4 h 后称量,精确至 0.0001 g。

根据挂片实验前后的质量差计算腐蚀率 x :

$$x = \frac{8760 \times (m - m_0) \times 10}{S \times \rho \times t} \tag{1}$$

式中: m 为挂片质量损失,g; m_0 为酸洗空白实验的挂片质量损失平均值,g; S 为挂片表面积,cm²; ρ 为挂片密度,7.86 g/cm³; t 为实验时间,h。

缓蚀率 η 按式(2)计算:

$$\eta = \frac{x_0 - x}{x_0} \tag{2}$$

式中: x_0 为未加缓蚀剂实验中的腐蚀率,mm/a; x 为加有缓蚀剂实验中的腐蚀率,mm/a。

2 结果与分析

2.1 复合缓蚀剂质量浓度对缓蚀性能的影响

实验温度为 50 ℃,pH 值为 6.8(原水质 pH 值)时,实验结果如图 1 所示。

在静态挂片实验中,随着缓蚀剂质量浓度的增加,腐蚀率逐渐下降,缓蚀率呈上升趋势,当缓蚀剂质量浓度为 50 mg/L 时的缓蚀率为 54.23%,腐蚀率为 0.1014 mm/a;当缓蚀剂质量浓度为 150 mg/L 时,缓蚀率为 70.32%,腐蚀率为 0.0657 mm/a。在旋转挂片实验中,缓蚀剂质量浓度小于 150 mg/L 时,腐蚀率随着缓蚀剂质量浓度的增加变化较快,这可能是由于在旋转的情况下,缓蚀剂可以更快、均匀地到达金属表面,迅速生成保护膜;当缓蚀剂质量浓度达到 150 mg/L 时,腐蚀率发生突变;缓蚀剂质量浓度为 50 mg/L 时,腐蚀率为 0.3561 mm/a,缓蚀率为 60.56%;缓蚀剂质量浓度为 150 mg/L 时,腐蚀率为 0.1528 mm/a,缓蚀率为 83.08%;之后趋于较稳定的状态,缓蚀剂质量浓度为 300 mg/L 时,腐蚀率为 0.1041 mm/a,缓蚀率为 88.50%。

随着缓蚀剂质量浓度的增加,溶液中溶解氧浓度降低,金属表面生成的保护膜厚度逐渐增加,使得电

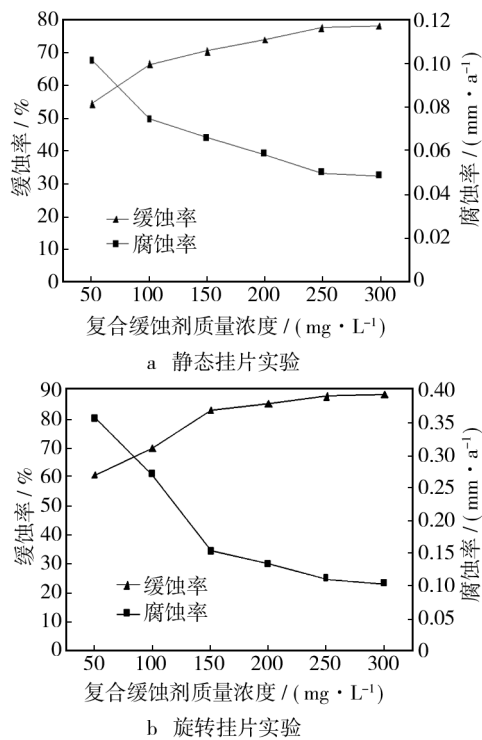


图 1 复合缓蚀剂质量浓度与缓蚀效果的关系

Fig. 1 Relationship between concentration of compound corrosion inhibitor and corrosion inhibition efficiency: a) static specimen, b) rotation specimen

极表面活性点的面积逐渐减小,当缓蚀剂质量浓度达到 150 mg/L 时,保护膜变得比较稳定、完整,在之后随着缓蚀剂质量浓度的增加,碳钢的腐蚀率相对变化都不大,趋于较稳定的状态。在旋转挂片实验中,缓蚀剂对碳钢的缓蚀率较静态挂片实验有所提高,但此时碳钢的腐蚀率仍大于静态挂片实验的腐蚀率,这是因为动态实验更接近实际情况,首先转速增加了氧的扩散和传递速率,其次可能是转动的水流对挂片产生了切向的作用力,在实验初期会冲刷掉尚未稳定的保护膜,从而使得腐蚀率提高。

2.2 复合缓蚀剂 pH 值对挂片腐蚀率的影响

向实验用水中加入氨水调节 pH 值,选定的 pH 值范围为 7~11,实验温度为 50℃,实验结果如图 2 所示。可以看出,在相同缓蚀剂质量浓度条件下,pH 值从 7 增大到 8 时,腐蚀率变化均较小;当 pH 值增大到 9 时,腐蚀率变化较大;pH 值在 9~11 之间时,随着 pH 值的增大,腐蚀率保持较稳定的状态。另外,在一定的 pH 值范围内,缓蚀剂质量浓度在 50~150 mg/L 范围变化时,腐蚀率随着缓蚀剂质量浓度的增加变化均较大;缓蚀剂质浓度为 150~300 mg/L 时,

腐蚀率随着缓蚀剂质量浓度的增加变化较小。这可能是在较小的缓蚀剂质量浓度下,形成的保护膜较薄,随着缓蚀剂浓度的增大,保护膜逐渐变厚。

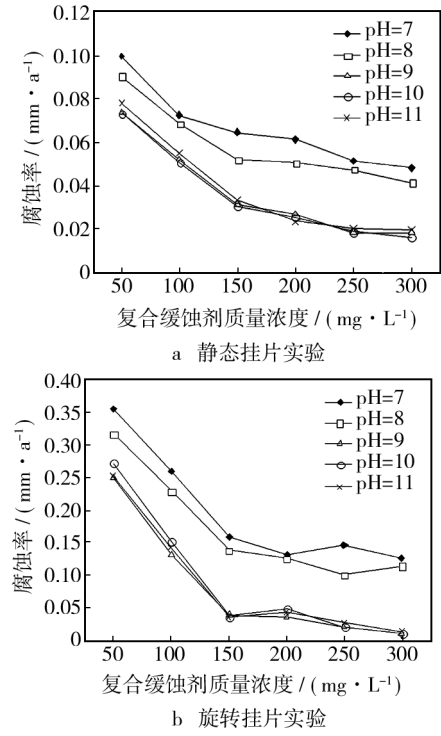


图 2 pH 值与腐蚀率的关系

Fig. 2 Relationship between corrosion rate and pH value: a) static specimen, b) brotation specimen

可以得出,适当的增大 pH 值可以大幅度地提高缓蚀效果。pH 值增大,水中的 OH⁻增多,在碱性条件下增大了锌盐溶解度,这样锌能以溶解状态达到金属表面,与 OH⁻生成具有保护作用的 Zn(OH)₂ 沉淀膜;六偏磷酸钠的加入能够稳定锌,使生成的沉淀膜更持久、稳定,减缓了氧的传递,降低了腐蚀率,提高了缓蚀效果^[10]。

2.3 温度对挂片腐蚀率的影响

实验温度范围选为 50~80℃,pH 值为 6.8(原水质 pH 值),实验结果如图 3 所示。分析可知,随着温度的升高,腐蚀率逐渐增大。在静态挂片实验中,当温度为 50℃,缓蚀剂质量浓度为 150 mg/L 时,腐蚀率为 0.0657 mm/a;当温度为 80℃,缓蚀剂质量浓度增加到 300 mg/L 时,腐蚀率为 0.1008 mm/a,此时的腐蚀率与 50℃条件下,缓蚀剂质量浓度为 50 mg/L 时的腐蚀率相当。60℃时,随着缓蚀剂质量浓度的增加腐蚀率的变化较 50℃时慢。70~80℃时,腐蚀率的变化随着缓蚀剂质量浓度的增加下降的速度较

60 ℃时的还慢,且变化幅度比较大。

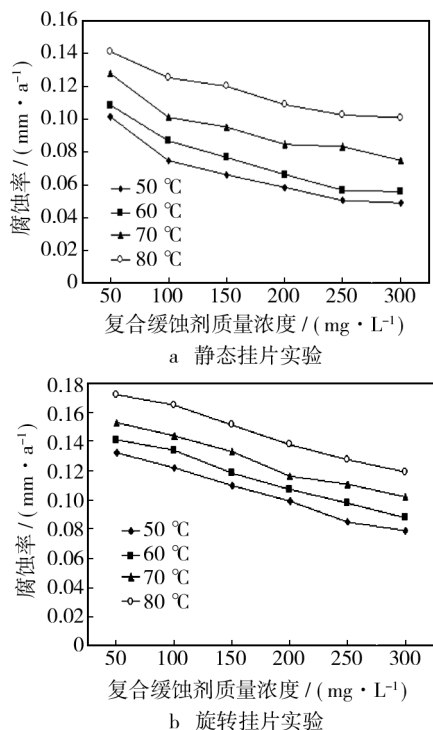


图3 温度与腐蚀率的关系

Fig. 3 Relationship between corrosion rate and temperature: a) static specimen, b) rotation specimen

在旋转挂片实验中,80 ℃时腐蚀率最大,当缓蚀剂质量浓度为300 mg/L时,腐蚀率为0.2679 mm/a,此时的腐蚀率与50 ℃、缓蚀剂质量浓度100 mg/L时的腐蚀率相当。50 ℃时腐蚀率最小,缓蚀剂质量浓度为150 mg/L时的腐蚀率为0.1528 mm/a,比空白实验的腐蚀率大幅度减小。温度在50,60 ℃时腐蚀率变化不大,且减小的幅度比较均衡;在70,80 ℃时腐蚀率变化的速度比前者要大。

温度越高腐蚀越严重。其原因是溶解氧腐蚀速度与溶液中的氧极限扩散速度有关,当温度升高时,会增加氧极限扩散速度,同时由阿伦尼乌斯方程的不定积分表达式 $k = A \cdot \exp[-E_a/(RT)]$ 知,温度升高导致腐蚀反应速率增大^[11-12]。

2.4 复合缓蚀剂缓蚀机理探讨

复合缓蚀剂由异抗坏血酸钠、六偏磷酸钠、D-葡萄糖酸钠和硫酸锌复配而成。异抗坏血酸钠分子中含有烯醇结构,与氧发生反应使得水中溶解氧的含量降低,减缓了氧腐蚀的速度;同时,异抗坏血酸钠又是一种较强的金属钝化剂,能够在碳钢表面形成致密的保护膜,能抑制铁溶解的阳极过程。六偏磷酸钠作为

一种沉淀膜型缓蚀剂,容易吸附在金属表面上,置换出吸附在金属表面的一部分 H^+ 和 H_2O ,降低了溶解氧与 H^+ 和 H_2O 反应的可能性;同时六偏磷酸钠与挂片腐蚀下来的 Fe^{2+} 形成螯合物,形成一层磷酸铁盐的沉积物保护膜,起到阴极极化的作用。锌盐的加入克服了D-葡萄糖酸钠和六偏磷酸钠成膜慢的缺点,含有多个羟基和羧基的D-葡萄糖酸钠和六偏磷酸钠又弥补了锌盐成膜不持久的缺点,使得形成的保护膜更致密、持久。D-葡萄糖酸钠是一种阴极型缓蚀剂,可以与 Fe^{3+} 螯合形成一种致密的保护膜,这样阴阳型缓蚀剂同时使用就阻滞了两个电极的反应^[13-18]。几种药剂之间的相互协同作用,使得复合缓蚀缓蚀剂能更好地抑制碳钢的腐蚀。

3 结论

1) 在静态挂片实验和旋转挂片实验中,碳钢的腐蚀率随着复合缓蚀剂浓度的增大而降低;当缓蚀剂质量浓度达到150 mg/L后,腐蚀率随着缓蚀剂质量浓度的增加而变化缓慢。

2) 在静态挂片实验和旋转挂片实验中,pH值从7增大到8时,腐蚀率变化均较小,当pH值增大到9时,腐蚀率变化较大,之后趋于稳定。

3) 在静态挂片实验和旋转挂片实验中,温度较低时,复合缓蚀剂对碳钢具有较好的缓蚀效果;随着温度的升高,腐蚀率越来越大。

参考文献

- [1] 陈自强,薛永爱,程广兴. 软化水输水管道腐蚀原因的探讨[J]. 化学清洗,1995,11(4):22—25.
CHEN Zi-qiang, XUE Yong-ai, CHENG Guang-xing. A Discussion on the Reasons of Corrosion in the Feed Softening Water Pipe[J]. Chemical Cleaning, 1995,11(4):22—25.
- [2] 吴宇峰,周坤坪,梁劲翌. 绿色环保型软化水缓蚀剂的研究[J]. 工业水处理,2000,20(12):31—34.
WU Yu-feng, ZHOU Kun-ping, LIANG Jin-yi. Study of Green Environmentally Friendly Corrosion Inhibitor for Demineralized Water[J]. Industrial Water Treatment, 2000,20(12):31—34.
- [3] 臧晗宇,曹殿珍,孟淑媚. 软化水供热管网的腐蚀和缓蚀剂的研究[J]. 清洗世界,2004(11):1—3.
ZANG Han-yu, CAO Dian-zhen, MENG Shu-mei. Study of Corrosion and Inhibitor for Heat Supply Pipe Net with Softened Water[J]. Cleaning World,2004(11):1—3.

- [4] 吴宇峰,唐同庆,唐绍儒,等. 冬季采暖水系统用缓蚀剂的研制[J]. 石油化工腐蚀与防护,1998,15(3):35—37.
WU Yu-feng, TANG Tong-qing, TANG Shao-ru, et al. Development of Corrosion Inhibitor for Winter Heating Water System[J]. Corrosion & Protection in Petrochemical Industry, 1998, 15(3):35—37.
- [5] 王超,秦丽娟,陶蕾,等. 无磷缓蚀剂 TS-417F 在软化水中的应用研究[J]. 化工科技市场,2010,33(6):22—24.
WANG Chao, QIN Li-juan, TAO Lei, et al. Application of Non-phosphorus Corrosion Inhibitor TF-417F in Demineralized Water[J]. Chemical Technology Market, 2010, 33(6):22—24.
- [6] 张晶晶,陈莉荣. 异抗坏血酸钠及其复配物的除氧缓蚀性能研究[J]. 工业水处理,2013,33(12):62—65.
ZHANG Jing-jing, CHEN Li-rong. Study on the Deoxidization and Corrosion Inhibition Capacities of Sodium Erythorbate and Its Composites[J]. Industrial Water Treatment, 2013, 33(12):62—65.
- [7] 陈莉荣,张晶晶. 包头某热电厂供热系统的腐蚀特性及防腐蚀措施研究[J]. 腐蚀科学与防护技术,2014,26(1):55—59.
CHEN Li-rong, ZHANG Jing-jing. Corrosion Characteristic and Anticorrosion Measures for Heat Supply System in a Thermal Power Plant at Baotou[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2014, 26(1):55—59.
- [8] 苏金华. 软化水的腐蚀与防护[J]. 石油化工腐蚀与防护,2003(5):39—40.
SU Jin-hua. Corrosion of Demineralized Water and Protection[J]. Corrosion & Protection in Petrochemical Industry, 2003(5):39—40.
- [9] GB/T 18175—2000, 水处理剂缓蚀性能的测定-旋转挂片法[S]. 北京:中国标准出版社,2000.
GB/T 18175—2000, Determination of Corrosion Inhibition Performance of Water Treatment Agents-rotation Specimen Method[S]. Beijing: China Standard Press, 2000.
- [10] 汤久升,刘芳,汤雪川. 浮法玻璃生产线闭式循环软化水中缓蚀剂的应用[J]. 玻璃,2012,41(6):39—42.
TANG Jiu-sheng, Liu Fang, Tang Xue-chuan. Inhibitor Application in Closed Cycle Demineralized Water on Float Glass Line[J]. Glass, 2012, 41(6):39—42.
- [11] 芮玉兰,柳鑫华,梁英华,等. 在自来水中绿色碳钢缓蚀剂的研究[J]. 表面技术,2006,35(3):14—16.
RUI Yu-lan, LIU Xin-hua, LIANG Ying-hua, et al. Study on Green Inhibitor for Carbon Steel in the Tap Water[J]. Surface Technology, 2006, 35(3):14—16.
- [12] 谢建丽,金凯峰,蒋晓斌,等. 带锈碳钢在稀 NaCl 溶液中的腐蚀行为[J]. 表面技术,2014,43(2):55—59.
XIE Jian-li, JIN Kai-feng, JIANG Xiao-bin, et al. Corrosion Behavior of Rusted Carbon Steel in Diluted NaCl Solution[J]. Surface Technology, 2014, 43(2):55—59.
- [13] 丁姗姗,曹顺安,胡家元. 锅炉给水处理中的化学除氧剂[J]. 工业水处理,2010,30(4):17—21.
DING Shan-shan, CAO Shun-an, HU Jia-yuan. Chemical Oxygen Scavenger in the Treatment of Boiler Feedwater[J]. Industrial Water Treatment, 2010, 30(4):17—21.
- [14] 黄葳. 新型电厂锅炉给水除氧剂的探讨[J]. 冶金丛刊,2002,14(2):48—50.
HUANG Wei. A Study on New Deoxidant in Boiler Water in Power Plant[J]. Metallurgical Collections, 2002, 14(2):48—50.
- [15] 芮玉兰,梁英华. 循环冷却水缓蚀剂研究的进展[J]. 化学工程师,2000(3):36—38.
RUI Yu-lan, LIANG Ying-hua. Process in Studying the Inhibitors of Circle Cooling Water[J]. Chemical Engineer, 2000(3):36—38.
- [16] 刘彦,岳学军,李立成. 锌对化工循环水系统的缓蚀性能及其稳定性[J]. 河北化工,2003(1):35—37.
LIU Yan, YUE Xue-jun, LI Li-cheng. The Corrosion Inhibition and Stability of Zinc Sulfate System in the Chemical Circulating Water[J]. Hebei Chemical, 2003(1):35—37.
- [17] 柳鑫华,孙彩云,王庆辉,等. 无磷海水缓蚀剂的开发[J]. 表面技术,2013,42(1):94—97.
LIU Xin-hua, SUN Cai-yun, WANG Qing-hui, et al. Development of Seawater Inhibitors without Phosphor[J]. Surface Technology, 2013, 42(1):94—97.
- [18] 王楷,孔小东,汤丹华,等. 两种缓蚀剂对 10CrSiNiCu 钢的缓蚀效果研究[J]. 装备环境工程,2013,10(5):77—80.
WANG Kai, KONG Xiao-dong, TANG Dan-hua, et al. Corrosion Inhibition Effect of Two Inhibitors on 10CrSiNiCu[J]. Equipment Environmental Engineering, 2013, 10(5):77—80.

(上接第 126 页)

- [16] 汪的华,甘复兴,姚禄安. 缓蚀剂吸附行为研究进展与展望[J]. 材料保护,2000,33(1):29—31.
WANG Di-hua, GAN Fu-xing, YAO Lu-an. Inhibitor Adsorption Behavior Progress and Prospects[J]. Materials Protection, 2000, 33(1):29—31.
- [17] 第五方. 不锈钢表面复合型缓蚀剂的研究[D]. 西安:西安电子科技大学,2009.
DI Wu-fang. The Study of Corrosion Inhibitor Compound on the Surface of Stainless Steel[D]. Xi'an: Xidian University, 2009.