

Research Progress of Inhibitor to Prevent Materials in the Recirculating Seawater Cooling System from Corrosion

Qiang Fu¹, Lin Tian², Yang Yang³, Rui Wang³, Zhao Li³, Xuejun Xie^{3*}

¹Guangdong Power Grid Electric Power Science & Research Institute, Guangzhou Guangdong

²CNOOC Zhuhai Gas Power Generation Co., LTD, Zhuhai Guangdong

³School of Power and Mechanical Engineering, Wuhan University, Wuhan Hubei

Email: 13926402226@163.com, arlyne-tian@qq.com, 1250108633@qq.com, 1193944478@qq.com, 596908993@qq.com, xiexuejun@163.com

Received: May 29th, 2015; accepted: Jun. 17th, 2015; published: Jun. 24th, 2015

Copyright © 2015 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

Abstract

The equipment, pipelines and their materials in the cycling seawater cooling system are analyzed, and the research progress of non-green and green inhibitor to prevent materials in the cycling seawater cooling system from corrosion is mainly analyzed. The research results show that the research of the corrosion inhibitor in the seawater at present is mainly in the exploring stage, not enough mature and perfect, and the green inhibitor which is nontoxic, pollution-free, biodegradable and eco-friendly should be studied, developed and applied.

Keywords

Cycling Seawater Cooling System, Corrosion and Prevention, Inhibitor, Research Progress

防止海水循环冷却系统腐蚀的缓蚀剂研究进展

付强¹, 田林², 杨洋³, 王瑞³, 李钊³, 谢学军^{3*}

¹广东电网公司电力科学研究院, 广东 广州

²中海油珠海天然气发电有限公司, 广东 珠海

³武汉大学动力与机械学院, 湖北 武汉

*通讯作者。

Email: 13926402226@163.com, arlyne-tian@qq.com, 1250108633@qq.com, 1193944478@qq.com,
596908993@qq.com, xiexuejun@163.com

收稿日期: 2015年5月29日; 录用日期: 2015年6月17日; 发布日期: 2015年6月24日

摘要

分析了海水冷却系统的设备、管道及其材质, 重点分析了防止海水循环冷却系统腐蚀的非绿色缓蚀剂和绿色缓蚀剂的研究进展。研究表明: 1) 在海水循环冷却系统中, 添加缓蚀剂是既简单又经济有效的金属腐蚀防止方法; 2) 目前海水中缓蚀剂的研究, 还主要处于探索阶段, 不够成熟和完善, 应研究、开发和应用无毒、无公害、可生物降解和环境友好的绿色缓蚀剂。

关键词

海水循环冷却系统, 腐蚀与防止, 缓蚀剂, 研究进展

1. 引言

海水冷却系统一般包括换热器(如凝汽器)、滤网、蝶阀、直管、弯头、大小头等。海水循环冷却系统还包括冷却塔。海水冷却系统设备、管道的材质主要是碳钢(如 Q235A、10CrMoAl)、不锈钢(如 316L、317LN)、钛(如 TA₀、TA₁ 和 TA₂)等[1]。

缓蚀剂是可以防止海水冷却系统中金属腐蚀的有效方法。因为缓蚀剂是一种在很低浓度下就能抑制金属腐蚀或明显降低金属腐蚀速度的物质。投加缓蚀剂防腐, 缓蚀剂的加入量小, 海水的性质基本保持不变、设备及其操作简单、经济性好, 而且能很快起作用、缓蚀效率高, 保护效果好[1]-[5]。

2. 防止海水循环冷却系统腐蚀的非绿色缓蚀剂研究进展与分类

2.1. 防止海水循环冷却系统腐蚀的非绿色缓蚀剂研究进展

尽管缓蚀剂的研究和应用, 至今已有一百多年, 但海水中缓蚀剂的研究和应用还很欠缺。海水中缓蚀剂的研究最先是英国的 Clay J.A. 于 1946 年开展的甲醛研究。20 世纪 50~60 年代, 对防止海水中碳钢腐蚀的缓蚀剂(包括铬酸盐、重铬酸盐、亚硝酸钠、正磷酸、磷酸吡啶、磷酸二氢钾、苯甲酸盐、油酸、甲基油酸八癸胺、水杨酸、苯骈三氮唑、硫脲等)进行了研究。当时主要关注缓蚀效果, 对加入量较大、引起环境富营养化, 甚至有毒、致癌等关注不够[6]-[10]。

1989 年印度科学家 Ramakrishnaiah K. 研究了一些对海水中铁、铜等金属有缓蚀作用的缓蚀剂(罂粟碱、甘氨酸、碘马尿酸、十六烷基三甲基溴化胺、十六烷基氯化吡啶盐)。1992 年 Mehta、Loto A. 研究了铬酸钾和切削油复配、二乙胺和苯甲酸钠复配对海水中碳钢的缓蚀作用。1993 年, 科威特有人研究发现铬酸钾与钼酸钠对 Cu-Ni 合金在被硫污染的人工海水中有协同缓蚀作用; 泰国人研究发现钼酸钠和亚硝酸钠对 304 不锈钢在人工海水中有协同缓蚀效果; Patnaik S.R. 等人研究发现聚乙烯醇和钼酸盐具有协同缓蚀效果, 铝复合缓蚀剂对碳钢在 NaCl 含量很高的水中有很好的缓蚀效果。1994 年, Sawant S.S. 等人研究了海水中碳钢的缓蚀剂氨基磺胺等, Alhaji J.N. 和 Reda M.R. 研究了污染海水中 722、715、706 合金的缓蚀剂(EDTA、品红和 Fe²⁺的复配物), 日本研究了海水冷却系统中铜合金的缓蚀剂苯骈咪唑或苯骈噻唑。1995 年, 澳大利亚 Lai P.K. 等人研究了盐水中碳钢的缓蚀剂氯化铯。1996 年, 印度的 Latha G. 和 Rajeswari S.

研究了海水中纯铜和黄铜的缓蚀剂二乙基二硫代氨基甲酸盐、316 不锈钢的缓蚀剂非离子表面活性剂，美国研究了海洋发动机系统的缓蚀剂硫代杂环族化合物，杨朝晖和王庆璋研究了海水中碳钢的复合缓蚀剂(由多聚磷酸钠、硫酸锌和葡萄糖酸钙复配组成)。1998 年，有人研究了人工海水中 PTD 对铜的缓蚀作用；王庆璋等人研究了海水中铜合金的缓蚀剂。1999 年，Lin J.C.等人研究发现 3.5% NaCl 溶液中 Al^{3+} 和硫脲二者对钢有协同缓蚀作用。郭良生等研究发现， $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 和 $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OPO}(\text{OH})_2)_3$ 的混合物， Na_2MoO_4 和 PTEA、 $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 的混合物，对海水中碳钢有协同缓蚀作用[3] [5] [8]-[10]。

2.2. 防止海水循环冷却系统腐蚀的非绿色缓蚀剂分类

防止海水中钢铁腐蚀的非绿色缓蚀剂，包括铬酸盐缓蚀剂、锌盐缓蚀剂、含磷(膦)缓蚀剂、含氮缓蚀剂和复合缓蚀剂[3] [5]。

1) 铬酸盐缓蚀剂

这是一类应用较早的钝化膜型缓蚀剂，其中铬酸钠和重铬酸钾应用较多。铬酸盐价格比较低，成膜迅速、牢固，缓蚀效果好，但有毒[3] [5]。

2) 锌盐缓蚀剂一般在海水中用的锌盐缓蚀剂是硫酸锌。硫酸锌是无色或白色结晶粉末，在水里容易溶解，价格便宜；在金属表面成膜快速，属于阴极型缓蚀剂，但单独使用时缓蚀效果差，一般复配使用，如与聚磷酸盐、有机膦酸盐、钼酸盐等复配使用；有一定毒性[5]。

3) 含磷(膦)缓蚀剂主要指磷酸盐、聚磷酸盐和有机膦缓蚀剂。其中聚磷酸盐在冷却水系统中的应用最广泛、经济性也好，但受到“限磷”、“禁磷”限制[3] [5]。

4) 含氮缓蚀剂

主要是有机胺类缓蚀剂，其中胺类、环胺类、酰胺类和酰胺羧酸类有较好的缓蚀效果，但高温(50℃以上)下缓蚀效果不好[5]。

5) 复合缓蚀剂

复合缓蚀剂是两种或两种以上缓蚀剂单体的复合配方。由于各缓蚀剂单体间的协同缓蚀作用，同等加药量下复合缓蚀剂的缓蚀效果比缓蚀剂单体的好得多，而且成本常常更低。

3. 防止海水循环冷却系统腐蚀的绿色缓蚀剂研究进展与分类

3.1. 防止海水循环冷却系统腐蚀的绿色缓蚀剂研究进展

目前，缓蚀剂的研究特点是：缓蚀效率高，毒性小或无毒，不产生公害或污染，价格低廉。所谓绿色缓蚀剂，是指毒性小或无毒、可生物降解、不富营养化的环境友好型缓蚀剂。

防止海水循环冷却系统腐蚀的绿色缓蚀剂研究，先是 1970 年代 Mor E.D.等人研究了海水中碳钢的缓蚀剂葡萄糖酸酐，随后 Wrubl C.等人研究了 Mn、Co、Cd 等的葡萄糖酸盐，后来 Mor 和 Wrubl 研究了葡萄糖酸锌。1989 年，日本有人研究了海水循环冷却水中不锈钢热交换器的复合缓蚀剂(由 MoO_4^{2-} 、 WO_4^{2-} 、 VO_3^- 复配而成)，我国有人研究了海水中碳钢的复合缓蚀剂(由葡萄糖酸盐、有机多酸盐、钼酸盐、磷酸盐和锌盐复配而成)。1992 年，欧洲人研究了淡水或盐水中的缓蚀剂胺的衍生物，美国研究了人工海水中铜合金的缓蚀剂(磷酸酯、咪唑啉、丙烯醇的混合液)。1993 年，Muelle E.等人研究了海水中 AISI 1018 低碳钢的缓蚀剂多糖聚合酶、天然动植物中提取的缓蚀剂，Patnaik S.R.等人研究了人工海水中低碳钢的缓蚀剂(聚乙烯醇和钼酸盐的复合配方)。1994 年，Hernandez G.等人研究了模拟海水中低碳钢的缓蚀剂微生物 *Pseudomonas* sp.s9 和灵杆菌，Hansen 和 Douglas Charles 研究了蓝贻贝的缓蚀作用，前苏联 Markin A. N. 等人也研究了微生物的缓蚀作用。1995 年印度 Jee D.M.等研究了海水循环冷却系统中铜、锌的缓蚀剂番木鳖碱。1997 年，日本有人研究了海水中提取的缓蚀剂甾族类化合物，Jayaraman A.等人研究了 SAE1018

钢的缓蚀剂纯净的好氧微生物膜。1999年,马士德等人研究了海水中A3钢的缓蚀剂褐藻多酚,Shalahy M.N.等人研究了海水中碳钢的缓蚀剂阴离子表面活性剂[3] [4] [6] [11]-[17]。

3.2. 防止海水循环冷却系统腐蚀的绿色缓蚀剂分类

国内外关于防止海水循环冷却系统腐蚀的绿色缓蚀剂,包括钼酸盐、葡萄糖酸盐、硅酸盐、硼酸盐、稀土盐、钨酸盐、植物提取物和绿色复合缓蚀剂。

1) 钼酸盐

这是一种钝化型阳极缓蚀剂,可抑制点蚀,热稳定性高,低毒、无公害,单独使用时即使浓度高缓蚀效率也不高[3] [12]。

2) 葡萄糖酸盐缓蚀剂

葡萄糖酸盐可来源于再生性植物和医药、食品等的废弃物,价格低廉,与一些缓蚀剂复配有协同缓蚀效果[13]。

3) 硅酸盐缓蚀剂

硅酸盐资源丰富、无毒、便宜,但缓蚀性能不稳定,易结硅垢[3] [4]。

4) 硼酸盐缓蚀剂

硼酸盐耐氯、无害、稳定,在海水中对碳钢有较好的缓蚀作用,缓蚀效果与溶解氧含量有关,因而与海水循环冷却系统的浓缩倍率有关[3]。

5) 稀土盐缓蚀剂

稀土盐作为绿色缓蚀剂,还没有在海水中对碳钢有缓蚀作用的研究报道[5] [14] [15]。

6) 钨酸盐缓蚀剂

钨酸盐的毒性低、几乎无毒,化学稳定性高,不仅可以抑制均匀腐蚀,还可以抑制点蚀,但单独使用时即使浓度高缓蚀效率也不高,与其它缓蚀剂复配的缓蚀效果较好[16] [17]。

7) 植物提取类缓蚀剂

植物提取类缓蚀剂有在冷却水、NaCl溶液、盐酸溶液中对低碳钢缓蚀的研究,还没有在海水中对碳钢缓蚀的研究[3]。

8) 绿色复合缓蚀剂

目前,应重点研究绿色复合缓蚀剂,加强其在实际海水中的研究和应用,即降低缓蚀剂的浓度,又降低成本。

4. 结论与展望

- 1) 在海水循环冷却系统中,添加缓蚀剂是既简单又经济有效的金属腐蚀防止方法。
- 2) 目前海水中缓蚀剂的研究,还主要处于探索阶段,不够成熟和完善,应研究开发应用绿色缓蚀剂。

参考文献 (References)

- [1] 杜敏,高荣杰,公平 (2002) 海水介质中缓蚀剂研究的回顾和展望. *腐蚀与防护*, **3**, 7-10.
- [2] 杨春艳,周永璋,刘敏,郭凯伟 (2011) 缓蚀阻垢剂 WJF-6 在海水循环冷却水中的应用和研究. *腐蚀与防护*, **7**, 532-534, 561.
- [3] 王维珍,高翔,高丽丽,侯相钰,王静,崔振东,张正,武杰,侯纯扬 (2013) 海水循环冷却系统中环境友好型碳钢缓蚀剂的研究进展. *腐蚀科学与防护技术*, **4**, 331-333.
- [4] 高玉华,刘振法,张利辉,李晓辉 (2011) 海水循环冷却水系统中绿色碳钢缓蚀剂的研究进展. *应用化工*, **9**, 1653-1656.

- [5] 王丽荣, 张树芳, 庄晓娟, 莎仁 (2008) 海水中碳钢缓蚀剂的研究进展. *内蒙古石油化工*, **1**, 5-6.
- [6] Patnaik, S.R., Vdayabhanu, G. and Rawat, N.S. (1993) Evaluation of molybdate-polyvinyl alcohol mixtures as inhibitors for mild steel corrosion in synthetic seawater. *Bulletin of Electrochemistry*, **9**, 66-68.
- [7] 林玉珍 (1993) 新型铝系复合缓蚀剂的研究及应用. *化工进展*, **4**, 8-9.
- [8] Latha, G. and Rajeswari, S. (1996) Diethyldithiocarbamate as a corrosion inhibitor for copper and brass in seawater. *Anti-Corrosion Methods and Materials*, **43**, 13-16.
- [9] 王庆璋, 曹佳红, 杜敏 (1998) BTA 和 MBT 预膜后对铜合金在海水中的缓蚀效果. 腐蚀研究与防护技术, 海洋出版社, 北京.
- [10] Lin, J.C., Chang, S.L. and Lee, S.L. (1999) Corrosion inhibition of steel by thioures and cations under incomplete cathodic protection in a 3.5% NaCl solution and seawater. *Journal of Applied Electrochemistry*, **29**, 911-917.
- [11] Ma, S.-D., et al. (1999) Influence of active marine organic matter of electrochemical corrosion I study on brownalgae polyphenols' action on carbon steel. *Chinese Journal of Oceanology and Limnology*, **17**, 375-378.
- [12] 芮玉兰, 路迈西, 梁英华, 等 (2007) 钼酸盐复合缓蚀剂对海水中碳钢的缓蚀作用. *腐蚀与防护*, **2**, 61-64.
- [13] 穆振军, 杜敏 (2004) 天然海水中硫酸锌、葡萄糖酸钙和 APG 等复合碳钢缓蚀剂的研究. *中国海洋大学学报*, **2**, 238-244.
- [14] Blin, F., Koutsoukos, P., Klepetsianis, P., et al. (2007) The corrosion inhibition mechanism of new rare earth cinnamate compound seletrochemical studies. *Electrochimica Acta*, **52**, 6212-6220.
- [15] 汪兵, 刘清友, 王向东, 等 (2007) 稀土 Ce 和 La 对碳钢在 NaCl 溶液中的缓蚀机理. *中国腐蚀与防护学报*, **3**, 151.
- [16] 于静敏, 柳鑫华, 梁英华 (2007) 海水中碳钢钨系复合缓蚀剂的研究. *材料保护*, **2**, 17-19.
- [17] 柳鑫华, 王红, 孙彩云 (2009) 海水中钨酸盐复合缓蚀剂对碳钢的缓蚀性能. *材料保护*, **8**, 16-18.