

Study on the Effect of Adjusting pH Value and Adding Imidazoline Inhibitor to Prevent Carbon Steel from Corrosion in Desalting Water

Yue Yang¹, Hao Fu², Yupei Ning¹, Lin Tian³, Yanfei Xu¹, Songwei Wang¹, Yu Zhang¹, Yuqing Li¹, Rui Wang¹, Xuejun Xie^{1*}

¹School of Power and Mechanical Engineering, Wuhan University, Wuhan Hubei

²Guodian Hanland Power Generation Co., Ltd., Hanchuan Hubei

³CNOOC Zhuhai Gas Power Generation Co., Ltd., Zhuhai Guangdong

Email: [*xixuejun@163.com](mailto:xixuejun@163.com)

Received: Sep. 30th, 2015; accepted: Oct. 23rd, 2015; published: Oct. 26th, 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 effect of adjusting pH and adding inhibitor to prevent carbon steel from corrosion in the desalting water, which is close to neutral, open to atmosphere at 50°C, is studied through weight loss method, and the difference of anti-corrosion effect between the two methods is mainly studied. The test results show that the corrosion of carbon steel can be prevented by adjusting pH and adding imidazoline, and its corrosion can be prevented by adding imidazoline with a proper concentration for a long time, only can be prevented by adjusting pH for a short period of time.

Keywords

Carbon Steel, Corrosion, Inhibitor, pH, Imidazoline

调节pH值和加缓蚀剂咪唑啉防止碳钢在除盐水中的腐蚀

阳月¹, 符浩², 宁玉佩¹, 田林³, 徐艳飞¹, 王松伟¹, 张瑜¹, 李雨晴¹, 王瑞¹, 谢学军^{1*}

*通讯作者。

文章引用: 阳月, 符浩, 宁玉佩, 田林, 徐艳飞, 王松伟, 张瑜, 李雨晴, 王瑞, 谢学军. 调节 pH 值和加缓蚀剂咪唑啉防止碳钢在除盐水中的腐蚀[J]. 电力与能源进展, 2015, 3(5): 117-122. <http://dx.doi.org/10.12677/aepe.2015.35018>

¹武汉大学动力与机械学院, 湖北 武汉

²国电汉川发电有限公司, 湖北 汉川

³中海油珠海天然气发电有限公司, 广东 珠海

Email: xiexuejun@163.com

收稿日期: 2015年9月30日; 录用日期: 2015年10月23日; 发布日期: 2015年10月26日

摘要

采用失重法, 研究在通大气的接近中性的50℃除盐水中, 通过调节pH值、加缓蚀剂防止碳钢在除盐水中腐蚀的情况, 主要研究调节pH值和加缓蚀剂咪唑啉防止碳钢腐蚀情况的差异。试验结果表明, 通过调节pH值和加入咪唑啉均可防止碳钢的腐蚀, 但调节pH仅在短期有效, 而加入合适浓度的咪唑啉可以保持碳钢较长时间不腐蚀。

关键词

碳钢, 腐蚀, 缓蚀剂, pH, 咪唑啉

1. 引言

与一般的工业循环水相比, 除盐水因为显弱酸性, 其腐蚀性更大, 对这一类水系统的防腐蚀是一件很重要的工作[1]。制造热力设备的金属材料主要是碳钢, 过热器管道低压锅炉管道, 中、高压机组除水冷壁和省煤器主要使用 20 号碳钢[2]。热力学计算表明, 碳钢在通大气的接近中性的除盐水中会自发发生氧腐蚀, 实际上也会发生, 而且比较严重。图 1 是 20 号碳钢在通大气的接近中性的 50℃除盐水中发生腐蚀的情况。

从原理上讲, 防止金属腐蚀的方法, 包括合理选材、表面处理、环境介质处理和电化学保护[3]。由于这里研究的材料是碳钢, 更换材料等于更换研究对象, 不合适; 对碳钢进行表面处理, 不一定通用, 如受设备形状限制不好施工, 受水质限制不能使用在水中有释放的表面覆盖层等; 由于除盐水的电导率小, 不适合采用牺牲阳极的阴极保护, 实施外加电流的阴极保护所要求的电流会很大, 不经济, 也不适

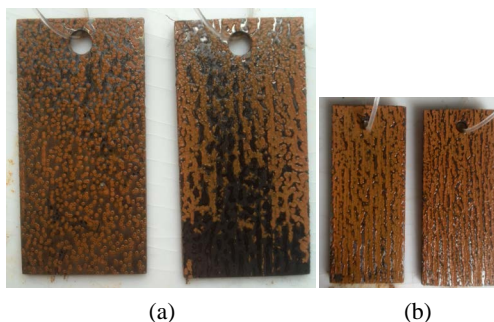


Figure 1. Photos of the corrosion status of carbon steel 20# in the desalting water which is close to neutral, open to atmosphere at 50°C; (a) Large specimens; (b) Small specimens

图 1. 20 号碳钢在通大气的接近中性的 50℃除盐水中的腐蚀情况; (a) 大片; (b) 小片

合采用。因此,防止碳钢在除盐水的腐蚀主要通过控制或改变除盐水水质来防腐,如除氧、调节 pH 值、加缓蚀剂等。对于敞开体系,除氧不现实,调节 pH 值、加缓蚀剂防腐有可能。缓蚀剂由于具有良好的防腐效果和经济效益,已成为防腐蚀技术中应用最广泛的技术之一[4]。咪唑啉类缓蚀剂有优良的缓蚀性能,无特殊的刺激性气味,热稳定性好,毒性低[5]-[7]。

下面报道我们研究的调节 pH 值、加缓蚀剂咪唑啉防止碳钢在除盐水中腐蚀的情况,主要报道在通大气的接近中性的 50℃除盐水中调节 pH 值和加缓蚀剂防止碳钢腐蚀情况的差异。

2. 试验方法

试片材质为 A20 碳钢。

1) 试片准备:将试片依次用由粗到细的金相砂纸逐级打磨、测量尺寸,用酒精清洗试片,用滤纸擦净包好,放入干燥器中干燥至恒重备用。

2) 挂片液的配制:用 NaOH 固体配制 NaOH 母液,用于调节挂片液 pH 值;配制咪唑啉母液,用于配制不同浓度的缓蚀剂挂片液。

3) 采用失重法挂片:挂片前用电子天平称量试片质量,配制挂片液,将配制好的挂片液置于水浴锅中,容器口与大气相通,升温至所需的温度;挂入已准备好的试片,挂片时保证试片面积与溶液体积比大于 1:20;试验时间到取出试片,记录表面腐蚀状态后立即用清水清洗,再用橡皮擦擦拭,用乙醇清洗,滤纸擦干、放入干燥器中干燥至恒重后称重。由挂片前后质量差及试片尺寸计算腐蚀速率。

3. 试验结果与讨论

3.1. 碳钢在调节不同 pH 值的除盐水中的腐蚀与耐蚀性

表 1、图 2 是碳钢在调节不同 pH 值的 50℃除盐水中的短期腐蚀与耐蚀情况。

由表 1 和图 2 可知,碳钢在不同 pH 值除盐水中,如果 pH 值调节得不够高,其腐蚀即使短时间也不能被很好的抑制,而 pH 值调节得够高(11 左右及以上),其腐蚀在短时间内能被抑制住。在较高的 pH 值条件下碳钢表面钝化,并且随 pH 值升高钝化趋势加强[7]-[9]。通过提高 pH 防止腐蚀,实际上是通过提高 OH⁻浓度、增加 OH⁻在碳钢表面的吸附机会和覆盖度、减少或抑制氧和其他侵蚀性离子在碳钢表面的吸附来防止腐蚀。但提高 pH 值,不单减轻或抑制腐蚀,还会增加除盐水的电导率而加速电化学氧腐蚀,这是一对矛盾。所以, pH 值不够高时,也就是 OH⁻没有把碳钢表面完全覆盖住时,碳钢还会发生腐蚀,

Table 1. The corrosion status of carbon steel 20# in the desalting water with different pH value for 12 h at 50℃

表 1. 碳钢在调节不同 pH 值的 50℃除盐水中的短期(12 h)腐蚀与耐蚀情况

pH 值	失重(g)	表面积(cm ²)	腐蚀速率(g·m ⁻² ·h ⁻¹)	平均腐蚀速率(g·m ⁻² ·h ⁻¹)	缓蚀效率(%)
空白	0.0079	12.4315	0.5296	0.5440	/
	0.0084	12.5341	0.5585		
9.83	0.0026	12.1310	0.1786	0.2039	62.5
	0.0034	12.3602	0.2292		
11.12	0.0000	12.2426	0.0000	0.0000	100.0
	0.0000	12.4812	0.0000		
11.95	0.0000	12.5341	0.0000	0.0000	100.0
	0.0000	12.4315	0.0000		

pH 值足够高以致碳钢表面完全被 OH⁻覆盖住时，其腐蚀在短时间内能被抑制住。

图 3 是碳钢在调节 pH 值为 11 左右 50℃除盐水中不同时间的腐蚀与耐蚀情况。

由图 3 可知，碳钢在 pH 值为 11 左右的除盐水中，其腐蚀在短时间能被抑制住，但时间一长，腐蚀又会发生。原因是除盐水通大气，其 pH 值会因大气中二氧化碳的溶入而不断降低(详情见表 2)，除盐水中 OH⁻越来越少，其在碳钢表面吸附所起的保护作用越来越差，因而腐蚀又会发生。

3.2. 碳钢在加入不同浓度咪唑啉缓蚀剂的除盐水中的腐蚀与耐蚀性

表 3、图 4 是碳钢在加入不同浓度咪唑啉缓蚀剂的 50℃除盐水中的腐蚀与耐蚀情况。

由表 3 和图 4 可知，碳钢在加入不同浓度咪唑啉的除盐水中，在短时间内随着咪唑啉浓度的增加，其对碳钢的缓蚀越来越好，咪唑啉浓度达到 60 mg/L 时，碳钢在除盐水中的腐蚀即使时间较长也被抑制住。咪唑啉类缓蚀剂主要是通过吸附起缓蚀作用，能在金属表面形成牢固的膜,阻止腐蚀介质与金属接触，阻滞碳钢腐蚀过程进行，从而起到减缓或阻止腐蚀的作用[10]。缓蚀剂浓度越高，其覆盖层越好，缓蚀效果当然越好。

3.3. 调节合适 pH 值和加合适浓度缓蚀剂咪唑啉防止碳钢在除盐水腐蚀的长期效果比较

图 5 是碳钢在调节合适 pH 值和加合适浓度缓蚀剂咪唑啉的除盐水中的较长时间耐蚀效果比较。

由图 5 可知，碳钢在加入 60 mg/L 咪唑啉的除盐水中，时间长达 240 h 也没有腐蚀，而把 pH 值调到 11 左右，只是短时间内腐蚀能被抑制住，时间一长还是发生腐蚀。所以，为防止碳钢在除盐水中的腐蚀，加入合适浓度咪唑啉的防腐效果更好。

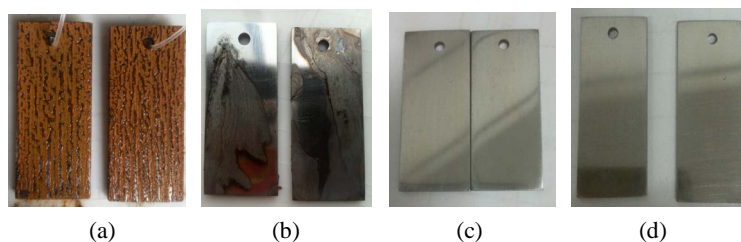


Figure 2. Photos of the corrosion status of carbon steel 20# in the desalting water with different pH value for 12 h at 50°C; (a) Blank; (b) pH is about 10; (c) pH is about 11; (d) pH is about 12

图 2. 碳钢在调节不同 pH 值的 50℃除盐水中的短时间(12 h)腐蚀与耐蚀情况(照片); (a) 空白; (b) pH10 左右; (c) pH11 左右; (d) pH12 左右

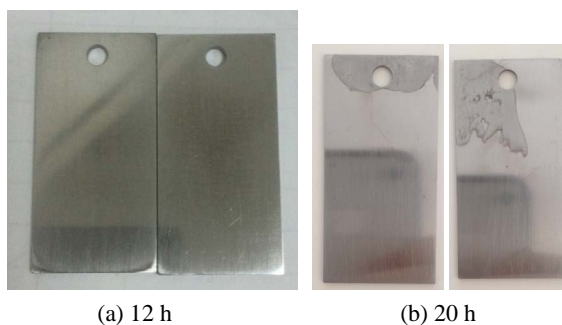


Figure 3. Photos of the corrosion status of carbon steel 20# in the desalting water with pH of about 11 for a long time at 50°C

图 3. 碳钢在调节 pH 值为 11 左右 50℃除盐水中较长时间的腐蚀与耐蚀情况

Table 2. The pH changes over time of the desalting water which has been adjusted to about 11 at 50°C
表 2. 除盐水的 pH 值(已预调为 11 左右, 50°C)随时间的变化

时间(h)	0	2	5	9	11	23	25	31	46	71	87	133	182
pH 值	10.90	10.89	10.79	10.69	10.65	10.40	10.25	10.00	9.43	8.93	8.67	8.53	8.13

Table 3. The corrosion status of carbon steel 20# in the desalting water at 50°C with different imidazoline content
表 3. 碳钢在加入不同浓度咪唑啉的 50°C 除盐水中的腐蚀与耐蚀情况

缓蚀剂浓度(mg/L)	失重(g)	表面积(cm ²)	腐蚀速率(g·m ⁻² ·h ⁻¹)	平均腐蚀速率(g·m ⁻² ·h ⁻¹)	缓蚀效率(%)
空白(12 h)	0.0064	26.9985	0.1975	0.2238	/
	0.0083	27.6507	0.2501		
20 (12 h)	0.0001	28.9347	0.0029	0.0014	99.4
	0.0000	29.0820	0.0000		
40 (12 h)	0.0001	32.6459	0.0026	0.0000	100.0
	-0.0001	32.1422	-0.0026		
60 (240 h)	0.0000	30.0746	0.0000	0.0000	100.0
	0.0000	29.2358	0.0000		

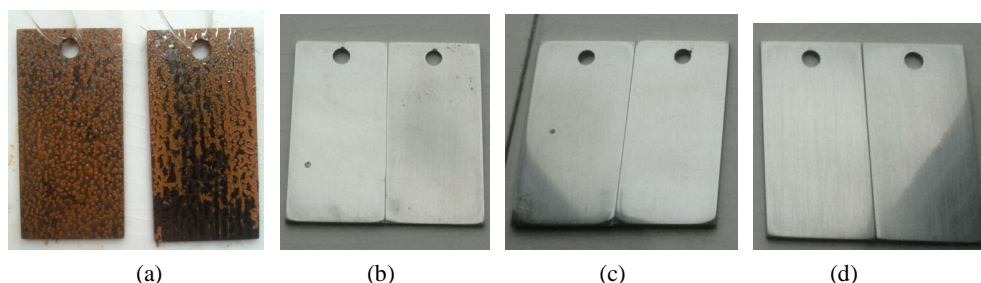


Figure 4. Photos of the corrosion status of carbon steel 20# in the desalting water at 50°C with different imidazoline content; (a) Blank (12 h); (b) 20 mg/L (12 h); (c) 40 mg/L (12 h); (d) 60 mg/L (240 h)

图 4. 碳钢在加入不同浓度咪唑啉的 50°C 除盐水中的短时间(12 h)腐蚀与耐蚀情况(照片); (a) 空白(12 h); (b) 20 mg/L (12 h); (c) 40 mg/L (12 h); (d) 60 mg/L (240 h)

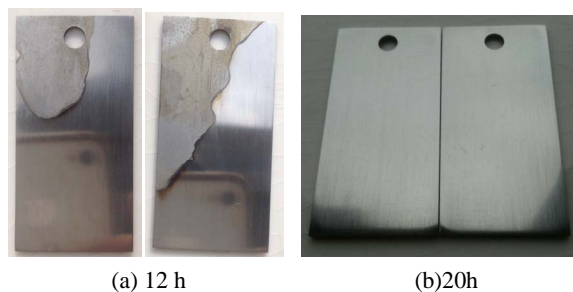


Figure 5. Comparing of the corrosion status of carbon steel 20# in the desalting water with proper pH value and adding imidazoline with a proper concentration for a longer time; (a) pH is about 11; (b) 60 mg/L imidazoline (240 h)

图 5. 碳钢在调节合适 pH 值和加合适浓度咪唑啉的除盐水中的较长时间耐蚀效果比较; (a) pH 值 11 左右(20 h); (b) 60 mg/L 咪唑啉(240 h)

4. 结论

1) 采用调节 pH 值防止碳钢在除盐水中的腐蚀, 如果 pH 值调节得不够高, 即使短时间也不能很好的抑制腐蚀; 若 pH 值调节得够高(11 左右及以上), 其腐蚀在短时间内能被抑制住。原因是除盐水通大气, 其 pH 值会因大气中二氧化碳的溶入而不断降低。

2) 短时间内随着咪唑啉浓度的增加, 其对碳钢的缓蚀作用越来越好。当咪唑啉浓度达到 60 mg/L 时, 碳钢在除盐水中的腐蚀能够较长时间被抑制住。

3) 加入合适浓度咪唑啉防止碳钢在除盐水中的腐蚀, 效果比调节 pH 值更好。

参考文献 (References)

- [1] 郑逸云, 周柏青, 李芹, 等 (2004) 水处理缓蚀剂应用现状与发展. *腐蚀科学与防护技术*, **16**, 101-104.
- [2] 葛忻 (2002) 大型电站锅炉停炉保养研究. 重庆大学, 14-15.
- [3] 谢学军, 龚洵洁, 许崇武, 彭珂如 (2012) 热力设备的腐蚀与防护. 中国电力出版社, 北京.
- [4] 刘景, 包伯荣, 解群, 等 (2005) DP-1 型缓蚀剂抑制硫离子对 304 不锈钢的侵蚀作用. *腐蚀与防护*, **26**, 231-233.
- [5] Zhang, J.P., Zhan, Q.Y., Ren, H., Zhao, W. and Zhang, H.P. (2001) Inhibition performance of 2-mercaptobenzothiazole derivatives in CO₂ saturated solution and its adsorption behavior at Fe surface. *Applied Surface Science*, **253**, 7416-7422. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2007.03.035>
- [6] Elazhar, M., Mernari, B., Traisnel, M., Bentiss, F. and Lagrenee, M. (2001) Corrosion inhibition of mild steel by the new class of inhibitors [2,5-bis(*n*-pyridyl)-1,3,4-thiadiazoles] in acidic media. *Corrosion Science*, **43**, 2229-2238. [http://dx.doi.org/10.1016/S0010-938X\(01\)00034-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0010-938X(01)00034-8)
- [7] 古宁 (2001) 碳钢在中碱性介质中的腐蚀行为. *河北省科学院学报*, **18**, 99-101.
- [8] 杨煦珍, 杨武 (1991) 金属腐蚀电化学热力学. 化学工业出版社, 北京.
- [9] 曹楚南 (1985) 腐蚀电化学原理. 化学工业出版社, 北京.
- [10] 张静, 杜敏, 于会华, 王宁 (2009) 分子结构对咪唑啉缓蚀剂膜在 Q235 钢表面生长和衰减规律的影响. *物理化学学报*, **25**, 525-531.