

冰蓄冷空调系统中乙二醇的缓蚀剂研究

王 瑾, 沈小彬, 梁 志, 陈子良, 沈瑶瑶

(上海理工大学 环境与建筑学院, 上海 200093)

摘要: 采用静态失重法研究了钼酸钠和硼砂的复配缓蚀剂对冰蓄冷系统中所用的乙二醇溶液的缓蚀作用, 结果表明, 单一的钼酸钠或硼砂缓蚀剂虽有效果, 但所需剂量均偏大, 质量浓度在 600 mg/L 时缓蚀率分别为 61.6% 和 74.8%。复配后两者具有协同作用, 可减少缓蚀剂用量。600 mg/L 的复配缓蚀剂的缓蚀率可达到 80% 以上, 投加量仅占溶液总质量的 0.05%, 并且得到本实验钼酸钠和硼砂质量浓度的最佳配比为 1:4, 缓蚀率达到了 90.2%。

关键词: 载冷剂; 乙二醇; 缓蚀剂; 失重法

中图分类号: TB 65; TB 69

文献标志码: A

Inhibitor of Ethylene Glycol in Ice-storage Air Conditioning System

WANG Jin, SHEN Xiao-bin, LIANG Zhi, CHEN Zi-liang, SHEN Yao-yao

(School of Environment and Architecture, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

Abstract: The anticorrosive influences of sodium molybdate and its composite inhibitors on the corrosion behavior of ethylene glycol solution in ice-storage air conditioning system were investigated by using the static weight loss method. The results show that sodium molybdate or borax alone may exhibit certain inhibitive effect on ethylene glycol solution, however, the required dose will be too large. When the mass concentration is 600 mg/L, their inhibition rates are 61.6% and 74.8% respectively. Furthermore, the composite inhibitors have favorable synergistic effects which can decrease the amount of inhibitors. For composite inhibitors with the concentration of 600 mg/L, the inhibition rate can reach 80% or more, while the dosage only accounts for 0.05 percent of the solution. When the ratio of sodium molybdate to borax is 1:4, the best ratio of the composite inhibitors comes and the inhibition efficiency could reach 90.2%.

Key words: containing refrigerant; ethylene glycol; inhibitor; weight loss method

1 乙二醇腐蚀现象

冰蓄冷空调系统在制冰运行期间, 为了制得

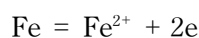
0℃的冰, 制冷机的蒸发温度往往需要比普通空调的蒸发温度低很多^[1], 因此, 需要冰点温度较低的载冷剂。目前, 冰蓄冷空调系统的制冷主机一侧所使用的载冷剂多数为乙二醇溶液。乙二醇能很好地与水

收稿日期: 2013-09-15

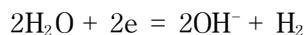
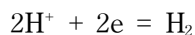
第一作者: 王 瑾(1955-), 女, 副教授, 研究方向: 空调制冷技术, E-mail: wjljh2003@163.com

互溶,根据不同配比可以形成不同体积分数的乙二醇溶液,得到不同的冰点温度(最低可达到 $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$),以此来适应不同蒸发温度的应用场合^[2].但是,由于系统管路没有抽真空或者系统长期运行,将不可避免地导致乙二醇水溶液中含有溶解氧,乙二醇容易被氧化,生成酸性的乙二醇衍生物,如乙醇酸、乙醛酸、乙二酸^[3],这些酸性物质使溶液呈酸性,如图 1 所示.此外,由于氧的存在,形成了析氢和氧化腐蚀的共同体,对金属诱发产生电化学腐蚀作用,反应方程式为:

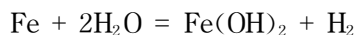
阳极反应



阴极反应



总反应



反应生成的 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 进一步氧化生成黄色铁锈 Fe_2O_3 .系统中的金属管路长时间受到乙二醇溶液的腐蚀,将会产生大量的锈蚀物,堵塞管道,导致换热器中换热效率的下降.

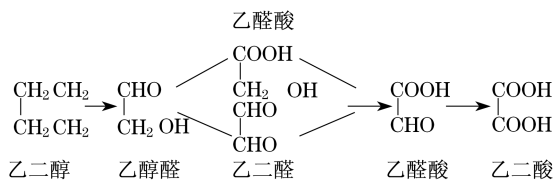


图 1 乙二醇氧化产物

Fig.1 Ethylene glycol oxidation products

以冰蓄冷实验台为例,实验所用载冷剂是体积分数为 30% 的乙二醇溶液,其冰点温度为 $-16.2\text{ }^{\circ}\text{C}$,经过 2 年的运行,发现乙二醇溶液中有大量的棕色沉淀物,如图 2 和图 3 所示.对乙二醇溶液进行水质分析,发现溶液 pH 呈弱酸性,为 5.8.对棕色沉淀物进行分析,结果如表 1 所示.

从分析结果来看,主要是对 Fe 的腐蚀,因此,一般乙二醇溶液作为制冷系统中的载冷剂需要在其中添加一定比例的缓蚀剂,以达到抑制腐蚀的作用.

目前常见的缓蚀剂一般都为阳极抑制型,其作用原理可用腐蚀极化图——Evans 图(图 4)进行解释^[4]. ϕ_a , ϕ_k 分别代表阳极反应、阴极反应的平衡电位,阴阳极极化曲线交点即为腐蚀电流,极化曲线的斜率即为电极的极化率.阳极抑制型缓蚀剂的作用是在金属表面阳极区与金属离子作用,生成氧化



图 2 系统中放出的乙二醇溶液

Fig.2 Ethylene glycol evolved in the system



图 3 系统中放出乙二醇与干净乙二醇对照图

Fig.3 Comparison between ethylene glycol evolved in the system and clean ethylene glycol

表 1 乙二醇溶液中棕色沉淀物分析结果

Tab.1 Analysis result of brown precipitate in ethylene glycol solution

成 分	钙离子	铁离子	硅离子	硫离子	镉离子	铜离子
质量分数/%	0.38	69.23	0.50	0.40	1.06	3.07

物或氢氧化物氧化膜覆盖在阳极上,形成保护膜.阳极过程受到了膜的阻碍,增大了阳极极化率,从而使得阳极电位 ϕ_a 向正方向移动,最终导致腐蚀电流密度 I_c 降低. ϕ 为电位, I 为电流密度.

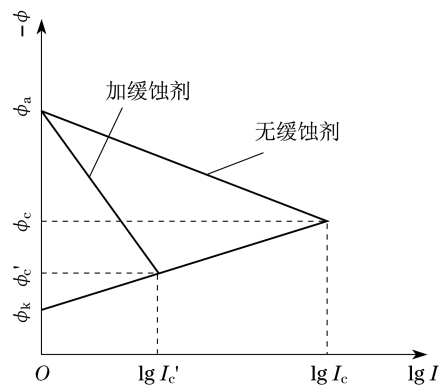


图 4 阳极抑制过程腐蚀极化图

Fig.4 Anodic corrosion inhibition polarization graph

传统的阳极抑制型缓蚀剂硝酸盐、铬酸盐因其有毒、污染大等原因,被使用得越来越少.相比于前述缓蚀剂,钼酸盐缓蚀剂由于其具有低毒、环境相容性好及热稳定性高等优点^[5-6],正越来越多地受到人们的关注,但其存在的缺点是单独使用时所需剂量较大、价格较高,因此,需要利用不同缓蚀剂间的协同作用来降低其投加量.

不同缓蚀剂的复配不仅可以提高缓蚀性能,同时还能降低缓蚀剂的用量,减轻环境污染.复配缓蚀剂各成分之间的相互协同作用主要是由于吸附层中不同分子或离子之间的相互作用,提高了表面覆盖度或者形成分子层,吸附物的相互作用提高了吸附层的稳定性,它们之间的协同作用使复配缓蚀剂的缓蚀效果增强^[7].硼酸盐缓蚀剂也是阳极抑制性缓蚀剂,并且具有无毒、价格低廉等优点.钼酸盐与硼酸盐的复配缓蚀体系报导不多见,本文对钼酸钠和硼砂进行复配,并对这种复配缓蚀剂在冰蓄冷系统中所用的乙二醇载冷剂的缓蚀性能进行研究,缓蚀剂性能的评价方法采用静态失重法.

2 实 验

2.1 实验材料及仪器

无水乙二醇、钼酸钠、硼砂、蒸馏水、无水乙醇,以上药品均为分析纯.铸铁片(20 mm×20 mm×1 mm)、分析天平、恒温水浴(控温精度±1℃)、游标卡尺、反应容器、干燥器.

2.2 实验内容及步骤

实验步骤:

- 无缓蚀剂的对比实验;
- 各浓度硼砂缓蚀剂的腐蚀实验;
- 各浓度钼酸钠缓蚀剂的腐蚀实验;
- 钼酸钠与硼砂复配缓蚀剂的腐蚀实验.

将铸铁片用350#金相砂纸打磨至镜面光滑,再用无水乙醇擦洗,除去油污.用蒸馏水清洗,用干棉花擦干后放入干燥器中干燥20 min后,作好记录,再储存于干燥器内待用.

配制30%的乙二醇溶液200 ml,放置于广口瓶中.将不同质量浓度的各缓蚀剂加入其中,并作好标记,然后将广口瓶放入恒温水浴中加热到40℃,将铁片完全浸泡于溶液中,恒温浸泡15 d后用滤纸将挂片吸干,用橡皮擦擦干净挂片表面的腐蚀产物,然后用无水乙醇擦洗,再用蒸馏水清洗,放入干燥器内20 min之后称重.

2.3 评价方法

金属腐蚀速率的测试采用的是最基本的挂片失重法,它通过精确称量金属试样在浸入腐蚀介质前、后的质量差来确定一定条件下的腐蚀速率.腐蚀速率的计算式为

$$V = (M_0 - M) / (ST)$$

式中, V 为腐蚀速度, $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$; M_0 为腐蚀前挂片的质量, g ; M 为失重后挂片的质量, g ; S 为挂片表面积, m^2 ; T 为腐蚀时间, h .

缓蚀率的计算公式为

$$\eta = \frac{V_0 - V}{V_0} \times 100\%$$

式中, η 为缓蚀率; V_0 为未加缓蚀剂时的腐蚀速率, $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$; V 为加入缓蚀剂后的腐蚀速率, $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$.

3 失重结果与分析

3.1 钼酸钠和硼砂单体作用时的缓蚀实验结果

由图5和下页图6可以看出,单组份的钼酸钠和硼砂对30%乙二醇溶液均有缓蚀效果,并且缓蚀性能都随着投加质量浓度的增加而增加,但随着缓蚀剂投加量的增加,缓蚀率的变化幅度将变小.缓蚀剂质量浓度在0~400 mg/L区间时,缓蚀率变化与质量浓度变化几乎呈线性关系;在400~1 000 mg/L区间,缓蚀率与质量浓度的变化曲线渐渐趋于平缓.相同质量浓度时,硼砂的缓蚀效果要比钼酸钠的好,但是,两者的投加量均较大.硼砂的质量浓度需要达到800 mg/L,其缓蚀率才达到88.4%.而钼酸钠所需剂量更大,投加量1 000 mg/L时,其所达到的缓蚀率也仅为78.2%.

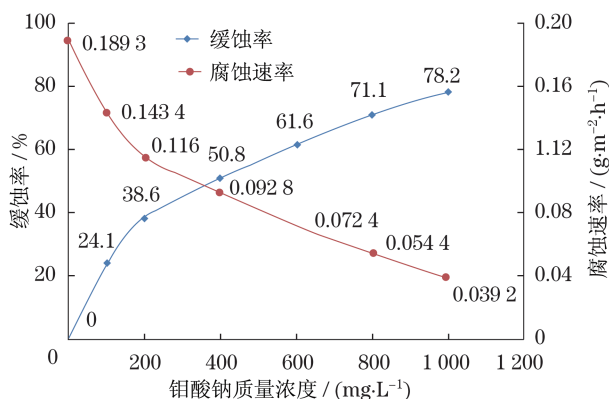


图5 单体钼酸钠投加量对乙二醇缓蚀率的影响

Fig.5 Effect of single dosage of sodium molybdate on the inhibition efficiency of ethylene glycol

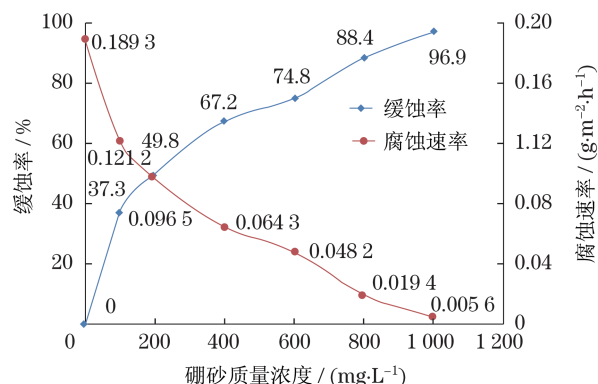


图6 单体硼砂投加量对乙二醇缓蚀率的影响

Fig.6 Effect of single dosage of borax on the inhibition efficiency of ethylene glycol

3.2 钼酸钠和硼砂复配缓蚀剂的缓蚀实验结果

固定钼酸钠与硼砂总质量浓度为 600 mg/L,按照所投加钼酸钠与硼砂质量浓度之比分别为 1:1, 1:2, 1:3, 1:4, 4:1, 3:1, 2:1 配制各种缓蚀剂,进行缓蚀实验,并与 600 mg/L 单体钼酸钠和 600 mg/L 单体硼砂的缓蚀效果进行对比。

由图 7 数据可以看出,复配后的缓蚀剂缓蚀性能明显提高,600 mg/L 质量浓度的复配缓蚀剂缓蚀率均大于同样质量浓度的单体钼酸钠和单体硼砂的缓蚀率,并且缓蚀率均在 80% 以上。当加入的钼酸钠和硼砂的比值为 1:4 时,缓蚀率达到了 90.2%,为本实验的最佳配比。

3.3 协同机理分析

在缓蚀体系中,钼酸钠与金属发生反应,形成了

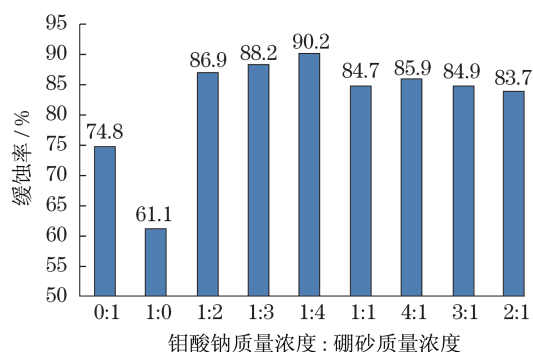


图7 总质量浓度 600 mg/L 复配缓蚀剂各配比缓蚀率柱状图

Fig.7 Histogram of inhibition efficiency of complex corrosion inhibitors with different ratio of ingredients in total concentration of 600 mg/L

主要成份为 $\text{Fe}-\text{MoO}_4-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 的表面钝化膜。然而,此膜并非十分致密,仍存在一些微孔。在腐蚀介质的渗透作用下,金属仍发生电化学反应,而同时存在的硼砂缓蚀剂在金属表面所形成的则是吸附膜。吸附膜弥补了钝化膜在金属表面的不足,阻止了腐蚀介质向金属基体内渗透^[8];并且硼酸盐的存在将有利于氧被吸附而促进金属钝化^[9],极为有效地降低了金属腐蚀速度,起到缓蚀剂的缓蚀作用。

4 结 论

a. 单体钼酸钠和单体硼砂对乙二醇溶液都具有缓蚀作用,并且在质量浓度相同的情况下,钼酸钠的缓蚀率要低于硼砂的。

b. 钼酸钠和硼砂作为乙二醇溶液缓蚀剂存在复配协同效应,同时投加时可减少缓蚀剂的用量,投加量仅为溶液总质量的 0.05% 时,缓蚀率即可达到 90.2%,通过本实验得到的钼酸钠与硼砂的最佳配比为 1:4。

参考文献:

- [1] 胡鸣若,余国和,顾安忠. 蓄冷率与冰蓄冷空调经济性诸因素的关系[J]. 上海理工大学学报,2002,24(2): 113-117.
- [2] 管世超,钟瑜,王博,等. 乙二醇在制冷系统中的腐蚀及防护研究[J]. 制冷与空调,2012,12(2): 77-80.
- [3] 刘彦锋,刘世川,陈晓东,等. 乙二醇水溶液腐蚀抑制剂的性能研究[J]. 应用化工,2009,38(6): 921-923.
- [4] 王强. 电化学保护简明手册[M]. 北京: 化学工业出版社,2012.
- [5] 王大中. 循环冷却水的钼系缓蚀剂[J]. 工业水处理,1991,11(3): 8-11.
- [6] 曾宪光,龚敏,罗宏. 环境友好缓蚀剂的研究现状和展望[J]. 腐蚀与防护,2007,28(3): 147-150.
- [7] 陈振宇. 缓蚀剂开发与应用[M]. 北京: 化学工业出版社,2012.
- [8] 王英,曹祖宾,孙微微,等. 缓蚀剂的分类和发展方向[J]. 全面腐蚀控制,2009,23(2): 24-26.
- [9] McCoy J W. The chemical treatment of cooling water [M]. New York: Chemical Publishing Co Inc, 1974.

(编辑:石 瑛)