



# 工业冷却水系统中 金属的腐蚀与防护

中国腐蚀与防护学会 主编  
周本省 编著

化学工业出版社

腐蚀与防护全书

工业冷却水系统中金属的  
腐蚀与防护

中国腐蚀与防护学会 主编

周本省 编著

化学工业出版社

(京)新登字039号

## 内 容 提 要

本书是《腐蚀与防护全书》的一个分册。

本书依次介绍了冷却水及冷却水系统的基础知识、冷却水系统中金属腐蚀的反应、形态、影响因素及隐患、冷却水系统中金属腐蚀的五种防护方法(添加缓蚀剂、提高冷却水的pH、使用新型耐蚀材料换热器、用防腐涂料涂覆换热器和采用阴极保护)、冷却水系统中金属的微生物腐蚀与防护、冷却水系统的清洗、预膜和钝化、冷却水系统的腐蚀事故及处理以及冷却水系统中金属腐蚀的监测，共分十一章。

该书理论联系实际，书中附有大量的应用实例，实用性较强。

本书可供化工、石油化工、炼油、电力、冶金、轻工、纺织以及使用空调的部门等从事冷却水处理或金属腐蚀与防护的研究、设计及应用的工程技术人员、管理人员以及中等、高等院校有关专业的师生参考。

本书由华东化工学院徐寿昌教授审校。

腐蚀与防护全书  
工业冷却水系统中金属的  
腐蚀与防护

中国腐蚀与防护学会 主编  
周木生 等

责任编辑：李海雷  
封面设计：任光辉

化学工业出版社出版发行  
(北京市朝阳区惠新里3号)

化学工业出版社印刷厂印刷

化学工业出版社印刷厂装订

新华书店北京发行所经销

开本850×1168<sup>1</sup>/32印张 9<sup>1</sup>/<sub>2</sub> 字数 250 千字

1993年10月第1版 1993年10月北京第1次印刷

印 数 1—28,00

ISBN 7-5025-1140-7/TQ·663

定 价9.80元

## 序

腐蚀与防护科学是本世纪30年代发展起来的一门综合性技术科学，目前已成为一门独立的学科，并正在不断发展。

腐蚀是材料在各种环境作用下发生的破坏和变质，遍及国民经济各部门，给国民经济带来巨大损失。根据工业发达国家的调查，每年因腐蚀造成的经济损失约占国民生产总值的2—4%，我国每年因腐蚀造成的经济损失至少达二百亿元。搞好腐蚀与防护工作，已不是单纯的技术问题，而是关系到保护资源、节约能源、节省材料、保护环境、保证正常生产和人身安全、发展新技术等一系列重大的社会和经济问题。全国普及腐蚀科学知识，推广近代的防护技术，以减少腐蚀造成的经济损失，延长材料和设备的使用寿命，促进城乡经济的发展和企业经济效益的提高，是当前急待解决的问题。

为此，中国腐蚀与防护学会和化学工业出版社决定共同组织编写《腐蚀与防护全书》。《全书》分总论、腐蚀理论、环境腐蚀与防护、耐蚀材料、防蚀技术、腐蚀试验与监控等六篇数十个分册，并将陆续出版。

《全书》属于专业百科性质的大型综合性工具书，全面系统地阐述腐蚀学科的理论和应用，总结国内外的腐蚀与防护经验，反映近代的防护技术；内容广泛，兼顾知识性、教育性和实用性。主要供腐蚀与防护专业以及与该专业有关的工程技术人员阅读使用，也可供企业管理干部与大专院校有关专业师生参考。

《全书》的编写工作曾得到腐蚀与防护领域许多专家、工程技术人员及所在单位领导的热情协助和支持，对此，表示衷心地感谢。

由于我们水平有限，缺点和错误在所难免，望读者批评指正。

《腐蚀与防护全书》编委会

1992.9

## 《腐蚀与防护全书》编委会成员

主任委员：肖纪美

副主任委员：石声泰 曹楚南 朱日彰 **杨永炎** 郭长生

顾问： **张文奇** 李 苏 **沈增祚**

委员：（按姓氏笔划序）

火时中	王广扬	王正樵	王光雍	许维钧
刘国瑞	刘翔声	朱祖芳	杜元龙	杜发一
宋诗哲	劳添长	李兴濂	李志清	李铁藩
吴宝琳	吴荫顺	杨文治	杨 武	杨熙珍
杨 璋	张其耀	张承濂	顾国成	徐乃欣
徐兰洲	徐克薰	袁玉珍	傅积和	曾宪焯
褚武扬	虞兆年	黎樵燊	戴新民	

编辑组： 吴荫顺 王光雍 褚武扬 袁玉珍 李志清

刘 威

## 前　　言

随着全球工业的发展，冷却水的用户日益增多，冷却水系统中金属的腐蚀与防护问题正在引起人们的重视。

本书是《腐蚀与防护全书》中的一个分册，共有11章。书中依次介绍了：冷却水及冷却水系统的基础知识（第1章）、冷却水系统中金属的腐蚀反应、腐蚀形态、腐蚀影响因素和腐蚀隐患（第2章）、冷却水系统中金属腐蚀的五种防护方法（添加缓蚀剂、提高冷却水的pH、采用新型耐蚀材料换热器、用防腐涂料涂覆换热器和采用阴极保护）（第3—7章）、冷却水系统中的微生物腐蚀与防护（第8章）、冷却水系统的清洗、预膜和钝化（第9章）、冷却水系统的腐蚀事故及其处理（第10章）和冷却水系统金属腐蚀的监测（第11章）。希望这些内容对读者的工作和学习有所帮助。

目前，工业冷却水处理方面的著作已在陆续出版，但专门讨论工业冷却水系统中金属腐蚀与防护的专著还未见出现。本书的编著实际上是一个探索的过程，所以在取材和内容编排上可能有许多缺点。本书的内容涉及金属学、腐蚀理论、冷却水处理、有机化学、高分子化学、电化学、微生物学、药物学、材料力学、环境保护、自动化及仪表等学科，知识面很广。作者水平有限，缺点和错误在所难免，请读者多多批评指正，以便作进一步的修改。

在本书的编写过程中，曾得到北京化工学院于福洲教授、锦西化工总厂劳添长高级工程师、浙江工学院濮阳楠教授等许多专家和朋友的热情帮助。中国化工学会工业水处理学会主任委员、华东化工学院徐寿昌教授在审校过程中曾对本书提出了许多有益的建议。河海大学赵崇善同志为本书绘制了全部插图。对此一并表示衷心的感谢。

周本省于南京化工学院

1992年8月

## 目 录

<b>第1章 基础知识 .....</b>	<b>1</b>
<b>1. 天然水 .....</b>	<b>2</b>
1.1 天然水中的杂质 .....	2
1.2 地面水与地下水 .....	3
1.3 各种天然水的成分 .....	3
<b>2. 城市给水、工业给水和工业冷却水 .....</b>	<b>4</b>
<b>3. 冷却水系统 .....</b>	<b>5</b>
3.1 直流冷却水系统 .....	5
3.2 密闭式循环冷却水系统 .....	6
3.3 敞开式循环冷却水系统 .....	7
3.3.1 概况 .....	7
3.3.2 水源 .....	8
3.3.3 旁流处理 .....	8
3.3.4 优缺点 .....	9
<b>4. 敞开式循环冷却水的水质指标 .....</b>	<b>9</b>
<b>5. 冷却水系统中的换热器 .....</b>	<b>11</b>
<b>6. 冷却水系统中金属的耐蚀性要求 .....</b>	<b>12</b>
<b>7. 冷却水的水质判断 .....</b>	<b>13</b>
7.1 水的饱和pH—— $pH_s$ .....	14
7.2 Langlier指数 .....	16
7.3 Ryznar指数 .....	17
7.4 Puckorius指数 .....	18
7.5 水质判断指数的局限性 .....	19
7.6 其它的水质判断指数 .....	20
7.6.1 Larson指数 .....	20
7.6.2 推动力指数 .....	21
7.6.3 Casil指数 .....	21
7.6.4 侵蚀性指数 .....	22

7.6.5 Riddick腐蚀指数.....	23
7.7 Pisigan-Singley腐蚀速率计算式 .....	23
<b>第2章 工业冷却水系统中金属的腐蚀 .....</b>	<b>27</b>
1. 冷却水系统中金属的腐蚀反应 .....	27
1.1 日常运行时金属的腐蚀反应 .....	27
1.2 酸洗时或加酸过多时金属的腐蚀反应 .....	28
2. 冷却水系统中金属的腐蚀形态 .....	28
2.1 均匀腐蚀 .....	29
2.2 电偶腐蚀 .....	29
2.3 缝隙腐蚀.....	30
2.4 孔蚀 .....	32
2.5 晶间腐蚀 .....	33
2.6 选择性腐蚀 .....	34
2.7 磨损腐蚀 .....	34
2.8 应力腐蚀 .....	36
3. 冷却水对金属腐蚀的影响因素 .....	38
3.1 化学因素 .....	38
3.1.1 pH.....	38
3.1.2 阴离子 .....	39
3.1.3 络合剂.....	40
3.1.4 硬度 .....	41
3.1.5 金属离子 .....	41
3.1.6 溶解氧 .....	41
3.1.7 二氧化碳 .....	43
3.1.8 氨 .....	43
3.1.9 硫化氢 .....	44
3.1.10 二氧化硫 .....	44
3.1.11 氯 .....	44
3.1.12 酸、碱、盐的浓度 .....	45
3.1.13 悬浮物 .....	46
3.2 物理因素 .....	46
3.2.1 流速 .....	46
3.2.2 电偶.....	48

3.2.3 温度 .....	48
4. 冷却水系统中换热器管子的腐蚀隐患 .....	50
4.1 变动材质 .....	50
4.2 酸洗 .....	50
4.3 装运或水压试验 .....	51
4.4 残余应力 .....	51
4.5 高温沾污 .....	52
4.6 热处理 .....	52
4.7 杂质金属 .....	52
4.8 晶粒取向 .....	52
4.9 表面状态 .....	53
4.10 凹陷 .....	53
4.11 分层 .....	53
4.12 管头打磨 .....	54
<b>第3章 工业冷却水系统中金属的防护 I ——添加冷却水缓蚀剂 .....</b>	<b>55</b>
1. 冷却水系统中金属的防护方法 .....	55
2. 冷却水缓蚀剂及其条件 .....	56
3. 单一冷却水缓蚀剂 .....	57
3.1 铬酸盐 .....	58
3.2 亚硝酸盐 .....	59
3.3 硅酸盐 .....	60
3.4 钼酸盐 .....	61
3.5 锌盐 .....	62
3.6 磷酸盐 .....	64
3.7 聚磷酸盐 .....	65
3.8 有机多元膦酸 .....	67
3.9 膦羧酸 .....	69
3.10 硫基苯并噁唑 .....	70
3.11 苯并三唑和甲基苯并三唑 .....	71
3.12 硫酸亚铁 .....	73
4. 复合冷却水缓蚀剂 .....	74
4.1 协同作用和增效作用 .....	74
4.2 复合冷却水缓蚀剂的优点 .....	75

4.3 复合冷却水缓蚀剂的分类 .....	76
4.4 复合冷却水缓蚀剂的实例 .....	77
4.4.1 铬酸盐-锌盐和铬酸盐-锌盐-膦酸盐 .....	77
4.4.2 聚磷酸盐-锌盐 .....	79
4.4.3 锌盐-膦酸盐 .....	80
4.4.4 锌盐-膦羧酸-分散剂 .....	81
4.4.5 脲酸盐-膦酸盐 .....	82
4.4.6 聚磷酸盐-膦酸盐 .....	83
4.4.7 聚磷酸盐-正磷酸盐 .....	84
5. 冷却水缓蚀剂的选择依据 .....	85
5.1 换热器材质和水质 .....	85
5.2 Ryznar指数和要求的腐蚀速率 .....	86
5.3 冷却水水处理剂选择图 .....	87
5.4 冷却水系统的类型 .....	88
5.4.1 直流冷却水系统 .....	88
5.4.2 密闭式循环冷却水系统 .....	88
5.4.3 敞开式循环冷却水系统 .....	90
6. 缓蚀剂控制腐蚀的优缺点 .....	90
7. 冷却水缓蚀剂的发展趋向 .....	91
8. 应用实例 .....	92
<b>第4章 工业冷却水系统中金属的防护Ⅱ——提高冷却水的pH .....</b>	<b>94</b>
1. 碳钢腐蚀速率与pH的关系 .....	94
2. Fe-H <sub>2</sub> O体系的腐蚀行为估计图 .....	95
3. 碱性冷却水处理 .....	97
3.1 概况 .....	97
3.2 遇到的问题 .....	99
4. 碱性冷却水处理用的复合水处理剂 .....	100
4.1 聚磷酸盐-正磷酸盐-有机多元膦酸-聚合物分散剂 .....	100
4.2 聚磷酸盐-有机多元膦酸-聚合物分散剂 .....	101
4.3 有机多元膦酸-聚合物分散剂-唑类 .....	101
4.4 锌盐-HEPD-PMA .....	102
4.5 HEDP-PMA .....	102
4.6 多元醇磷酸酯-丙烯酸系共聚物 / .....	103

5. 应用实例 .....	103
<b>第5章 工业冷却水系统中金属的防护Ⅲ——新型耐蚀材料换热器 .....</b>	<b>106</b>
1. 钛和钛钯合金换热器 .....	107
1.1 钛换热器 .....	107
1.1.1 耐蚀性特点 .....	107
1.1.2 应用实例 .....	110
1.2 钛钯合金换热器 .....	111
1.2.1 耐蚀性特点 .....	111
1.2.2 应用实例 .....	112
2. 254SMO全奥氏体不锈钢凝汽器 .....	112
2.1 254SMO不锈钢的性能 .....	113
2.2 应用实例 .....	115
3. 5454铝镁合金换热器 .....	115
3.1 性能 .....	116
3.2 应用实例 .....	119
4. 氟塑料换热器 .....	119
4.1 制造换热器用的氟塑料 .....	120
4.2 结构 .....	121
4.2.1 列管式换热器 .....	122
4.2.2 浸入式换热器 .....	122
4.3 性能 .....	123
4.4 应用实例 .....	123
5. 聚丙烯类换热器 .....	124
5.1 聚丙烯换热器 .....	124
5.1.1 特点与性能 .....	124
5.1.2 结构与规格 .....	127
5.1.3 应用实例 .....	127
5.2 增强聚丙烯换热器 .....	130
5.3 石墨改性聚丙烯换热器 .....	130
5.3.1 特点与性能 .....	130
5.3.2 应用实例 .....	132
6. 化工搪瓷和微晶搪瓷换热器 .....	132
6.1 化工搪瓷 .....	132

6.2 微晶搪瓷	133
6.3 应用实例	134
6.3.1 强腐蚀性场合	135
6.3.2 温度急变场合	135
<b>第6章 工业冷却水系统中金属的防护IV——冷却水防腐涂料</b>	<b>136</b>
1. 冷却水防腐涂料的特点	136
2. 冷却水防腐涂料的组成	137
2.1 基料	137
2.2 防腐颜料	137
2.3 溶剂	138
2.4 杀生剂	138
3. 冷却水防腐涂料的作用机理	138
3.1 屏蔽作用	139
3.2 缓蚀作用	139
3.3 阴极保护作用	140
3.4 pH缓冲作用	140
4. 环氧三聚氰胺甲醛防腐涂料——CH-784涂料	141
4.1 涂料的组成	141
4.1.1 底漆	142
4.1.2 面漆	143
4.2 主要性能	143
4.2.1 物理机械性能	143
4.2.2 耐蚀性能	143
4.3 施工工艺	144
4.3.1 施工工艺要求	144
4.3.2 施工工艺流程	144
4.3.3 施工方法	145
4.3.4 注意事项	146
4.4 使用寿命	147
4.5 应用实例	147
5. 富锌底漆	148
5.1 简介	148
5.2 应用实例	150

6. 冷却水防腐涂料的优缺点 .....	150
6.1 优点 .....	150
6.2 缺点 .....	151
<b>第7章 工业冷却水系统中金属的防护 V——阴极保护 .....</b>	<b>152</b>
1. 冷却水系统中的阴极保护 .....	152
1.1 用途 .....	152
1.2 阴极保护方法的选择 .....	154
2. 阴极保护的保护电位值 .....	155
3. 阴极保护所需的总电流 .....	155
4. 牺牲阳极阴极保护 .....	156
4.1 牺牲阳极的材料 .....	158
4.2 牺牲阳极的结构 .....	158
4.3 牺牲阳极的安装 .....	158
5. 外加电流阴极保护 .....	158
5.1 辅助阳极 .....	159
5.1.1 阳极材料 .....	159
5.1.2 阳极的形式 .....	159
5.1.3 阳极的安装 .....	160
5.2 参考电极 .....	161
6. 阴极保护的应用实例 .....	162
6.1 海水换热器的牺牲阳极阴极保护 .....	162
6.1.1 概况 .....	162
6.1.2 运行情况 .....	163
6.1.3 存在的主要问题 .....	163
6.2 海水凝汽器的联合保护 .....	165
6.2.1 概况 .....	165
6.2.2 联合保护方案 .....	165
6.2.3 阴极保护系统运行情况 .....	167
6.2.4 联合保护的优点及经济效益 .....	167
6.3 冷却水输水管道内壁的阴极保护 .....	167
6.3.1 概况 .....	168
6.3.2 阴极保护的参数 .....	169
6.3.3 阴极保护系统的设计 .....	169

6.3.4 保护电位的测量 .....	170
6.3.5 运行情况和保护效果 .....	170
<b>第8章 工业冷却水系统中的微生物腐蚀与防护 .....</b>	<b>171</b>
<b>1. 冷却水中的微生物 .....</b>	<b>171</b>
1.1 真菌 .....	171
1.2 藻类 .....	172
1.3 细菌 .....	172
1.3.1 产粘泥细菌 .....	172
1.3.2 铁沉积细菌 .....	173
1.3.3 产硫化物细菌 .....	174
1.3.4 产酸细菌 .....	175
<b>2. 冷却水中金属的微生物腐蚀 .....</b>	<b>176</b>
2.1 铁和低碳钢 .....	176
2.2 不锈钢 .....	177
2.3 铜和铜合金 .....	178
2.4 镍和镍合金 .....	178
2.5 钛和钛合金 .....	179
2.6 非金属材料 .....	180
<b>3. 冷却水系统中微生物腐蚀的特征 .....</b>	<b>180</b>
3.1 微生物沉积物 .....	180
3.1.1 沉积物的颜色 .....	180
3.1.2 沉积物的形状和部位 .....	181
3.2 钝孔的形状 .....	181
<b>4. 冷却水系统中微生物腐蚀的监测 .....</b>	<b>182</b>
4.1 微生物的监测 .....	182
4.2 腐蚀的监测 .....	182
<b>5. 冷却水系统中微生物腐蚀的控制 .....</b>	<b>183</b>
5.1 控制方法 .....	183
5.1.1 选用耐蚀材料 .....	183
5.1.2 控制水质 .....	183
5.1.3 采用杀生涂料 .....	183
5.1.4 阴极保护 .....	184
5.1.5 清洗 .....	184

5.1.6 防止阳光照射 .....	184
5.1.7 旁流过滤 .....	184
5.1.8 混凝沉淀 .....	185
5.1.9 噬菌体法 .....	185
5.1.10 添加杀生剂 .....	185
5.2 微生物生长控制的指标 .....	186
6. 冷却水杀生剂 .....	186
6.1 优良的冷却水杀生剂应具备的条件 .....	186
6.2 冷却水系统杀生剂的选择依据 .....	187
6.3 氧化性杀生剂 .....	187
6.3.1 氯 .....	188
6.3.2 次氯酸盐 .....	189
6.3.3 氯化异氰尿酸 .....	190
6.3.4 二氧化氯 .....	191
6.3.5 溴化丙酰胺 .....	192
6.3.6 臭氧 .....	192
6.4 非氧化性杀生剂 .....	193
6.4.1 氯酚类 .....	193
6.4.2 有机锡化合物 .....	194
6.4.3 季铵盐 .....	194
6.4.4 有机胺类 .....	196
6.4.5 有机硫化合物 .....	197
6.4.6 铜盐 .....	198
6.4.7 异噻唑啉酮 .....	198
6.4.8 戊二醛 .....	200
6.5 使用中的注意事项 .....	202
6.5.1 与分散剂联合使用 .....	202
6.5.2 抗药性 .....	202
6.5.3 温度和pH .....	202
6.5.4 添加方式 .....	202
6.5.5 停留时间 .....	202
7. 冷却水系统中微生物腐蚀及其控制实例 .....	203
7.1 微生物腐蚀的事例 .....	203

7.2 冷态运行杀菌灭藻处理方案 .....	203
7.2.1 冷却水系统概况 .....	203
7.2.2 杀菌灭藻处理方案 .....	205
7.2.3 效果 .....	205
<b>第9章 工业冷却水系统的清洗 .....</b>	<b>207</b>
1. 冷却水系统清洗的概况 .....	208
1.1 冷却水系统中的污垢 .....	208
1.2 清洗工作的概况 .....	209
2. 物理清洗 .....	210
2.1 优缺点 .....	210
2.2 常用的物理清洗方法 .....	210
2.2.1 捞刷 .....	210
2.2.2 吹气 .....	210
2.2.3 冲洗 .....	211
2.2.4 反冲洗 .....	211
2.2.5 高压水力清洗 .....	212
2.2.6 刮管器清洗 .....	213
2.2.7 胶球清洗 .....	215
2.2.8 刷子清洗 .....	215
3. 化学清洗 .....	215
3.1 优缺点 .....	215
3.2 分类 .....	216
3.2.1 按清洗方式分类 .....	216
3.2.2 按所用清洗剂分类 .....	216
3.2.3 按生产装置状况分类 .....	217
3.3 主要的化学清洗方法 .....	217
3.3.1 碱清洗 .....	218
3.3.2 酸清洗 .....	219
3.3.3 络合剂清洗 .....	226
3.3.4 聚电解质清洗 .....	229
3.3.5 表面活性剂清洗 .....	231
3.3.6 杀生剂清洗 .....	232
3.3.7 有机溶剂清洗 .....	232

3.4 化学清洗方法的选择 .....	233
4. 钝化 .....	235
4.1 钝化的目的 .....	235
4.2 钝化液的组成和使用 .....	235
5. 预膜 .....	236
5.1 预膜的目的 .....	236
5.2 预膜方案的分类 .....	238
5.2.1 采用专用配方的预膜方案 .....	238
5.2.2 提高浓度的预膜方案 .....	238
5.3 预膜的时机 .....	239
5.4 代表性的预膜方案 .....	239
5.4.1 聚磷酸盐预膜方案 .....	239
5.4.2 磷酸盐预膜方案 .....	239
5.4.3 铜酸盐预膜方案 .....	240
5.4.4 聚磷酸盐-锌盐预膜方案 .....	240
5.4.5 铬酸盐-聚磷酸盐-锌盐预膜方案 .....	241
5.5 预膜中的注意事项 .....	241
6. 应用实例 .....	242
6.1 清洗方案 .....	242
6.2 预膜方案 .....	242
6.3 清洗和预膜的效果 .....	243
<b>第10章 工业冷却水系统的腐蚀事故及其处理 .....</b>	<b>244</b>
1. 低pH漂移腐蚀事故及其处理 .....	244
1.1 原因 .....	244
1.1.1 加酸过量 .....	245
1.1.2 加氯过量 .....	245
1.2 影响 .....	246
1.2.1 腐蚀速率的上升 .....	246
1.2.2 污垢物质的生成 .....	247
1.3 防止 .....	247
1.3.1 加酸过量的防止 .....	247
1.3.2 加氯过量的防止 .....	248
1.4 复原 .....	248