

3055

冷却用水的腐蚀与结垢

孝感县化肥厂等译
上海化工学院校



上海化学工业设计院石油化工设备设计建设组

1975年5月

冷却用水的腐蚀与结垢

75-36-V-15

上海四零二设计院石油化工设备设计建造组

(上海南京西路1858号)

上海海峰印刷厂印刷

工本费: 1.00 元

前 言

冷却用水对设备的腐蚀与结垢是化工企业中经常遇到的问题,最近随着装置的大型化,循环冷却用水的大量采用,上述问题更为突出。为此我组正配合上海石油化工总厂及吴泾化工厂三十万吨合成氨工程,与有关科研、设计、生产单位协作开展冷却用水防腐的科研工作。

本文主要根据(日)铃木静夫等著“工业用水处理”(1971年版)一书中有关章节译出,并收入了“热交换器的电化学防腐蚀”一文。

“工业用水处理”一书的有关章节(冷却用水的腐蚀与结垢)由孝感县化肥厂敖君山同志承译,上海化工学院防腐教研组叶金大同志校对。“热交换器的电化学防腐蚀”一文由上海化工学院译校。

由于编译水平所限,错误之处望不吝指正。

本书的出版工作承上海高桥化工厂大力支持,一并于此致谢。

上海化学工业设计院石油化工设备设计室编

1975年5月

冷却用水的腐蚀与结垢*

淡水或海水作为冷却水使用时,热交换器的列管会发生腐蚀,有可能穿孔或产生腐蚀裂纹,以致漏泄而引起故障。且不说这种因腐蚀所引起的直接故障,就是由于腐蚀所产生的氢氧化铁或氧化铁在热交换器内增加,冷却效率亦显著降低,从而致使生产能力下降。在化工厂里,随着操作日期的增长,这种腐蚀越来越被人们所重视。

冷却水致使装置发生腐蚀的主要原因是由于局部电池的形成产生了电化学腐蚀,至于微生物的腐蚀还是较少的。为了防止电化学腐蚀的发生,虽然可采取改善装置材质的方法,可是作为水处理上的控制,就是研究抑制电化学腐蚀的缓蚀剂及其有效的使用方法。

一、腐蚀现象

1. 腐蚀机理及其要素

(1) 腐蚀形态

钢铁、铜等金属在水中的腐蚀现象和在土壤或大气中的腐蚀现象基本相同,主要是考虑到电化学的性质。当然,由于与腐蚀有关的因素有所不同,诱导因子也会出现不同的情况。目前,按作用的机理,对于腐蚀作用可分为如下四类:①电化学作用;②纯化学作用;③微生物作用;④机械作用。

在天然水,盐类水溶液,酸溶液,碱溶液中的腐蚀大多是由于电化学作用而引起。如下文所述,这种腐蚀是基于金属表面的电位不等,在产生电流的同时而发生的腐蚀。相对来说,对于那些不随电流的发生而由于纯化学作用所进行的腐蚀而言,在非水溶液中所发生的腐蚀就属此类。另外,在污染了的海水或严重缺氧的水中,由于嫌气性细菌如硫酸盐还原菌(*Desulfovibrio*)或某种铁细菌等的繁殖,则会发生为人们所知的细菌腐蚀。最后,因水中的应力或摩擦之类的机械作用也会发生腐蚀现象,对于这种情况下的腐蚀,电化学作用也有重要的影响。

若大致地区分金属的腐蚀形态,可分为全面腐蚀和局部腐蚀两大类。对于局部腐蚀则有孔蚀,沟槽腐蚀,线状腐蚀,晶间腐蚀,缝隙腐蚀等各种各样的腐蚀形态。

全面腐蚀是涉及到整个金属且基本均匀进行的腐蚀,因腐蚀均一化,发生腐蚀的速度不很快,因而,实际的危害性不很大。

局部腐蚀的腐蚀现象集中于金属表面的某处,往往在早期就导致穿孔或龟裂,危害甚大。发生这种腐蚀的主要原因是由于金属表面的电位差在不同的部位不能均等。

点蚀其特征是以点状或小孔状进行腐蚀,而在所毗连的表面则不发生腐蚀。一般来说,是发生在对于腐蚀抑制得不完全时,或在腐烂的微生物及粘泥沉淀的下部由于造成了浓差电池

* 本文系根据(日)铃木静夫等著“工业用水处理”(1971年版)一书中第三章有关章节译出。

往往会发生点腐蚀。

沟槽腐蚀是按线状而进行的腐蚀，这种腐蚀往往发生在异种金属的接触面，它也属于一种点腐蚀。

晶间腐蚀是在金相组织内沿晶粒边界所进行的腐蚀，是发生龟裂的原因所在。且由于晶粒受蚀而脱落，而产生点腐蚀。

缝隙腐蚀是在水中所溶解的气体或离子浓度不等的情况下，溶液中产生浓差电池而导致的局部腐蚀。在水中，因溶解的氧产生浓度差所引起的电池作用是最常见的。例如，当金属表面存有粘土或其他沉淀物时，因在它的下部对于溶解于水中的氧的供给不充裕，就会发生腐蚀。

选择性腐蚀是合金中仅有某种成分具有特殊的选择性溶解，而未溶出的残存部分形成了一种多孔性组织的腐蚀形态。白黄铜中溶出锌的脱锌，自铸铁中溶出铁的石墨化即为其例。

(2) 腐蚀机理

成为腐蚀主要原因的电化学学说认为：在水中的金属表面，因种种原因存在着许多不同电位的区域，结果局部地形成了短路电池，这样，在相当于阳极区的金属表面产生了腐蚀。

例如，有关钢铁的局部电池状态如图1所示。这时，在阳极区和阴极区分别发生如下的化学反应：

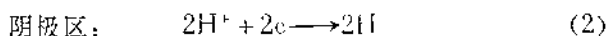
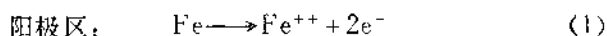
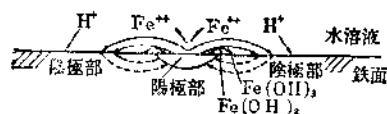
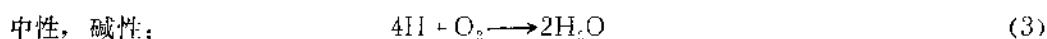


图1 局部电池

如腐蚀仅仅是由于电化学反应所引起，为了保持电荷的均衡，即必须保持上述的阳极反应(1)和阴极反应(2)同时且同量地进行。在一般情况下，对于水来说，因阳极反应进行的速度快，阴极反应的速度慢，故阴极反应的速度成了决定整个腐蚀速度的主要因素。

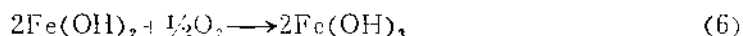
上式阴极反应(2)所产生的H根据水中所具有的pH值进行如下的反应：



其次，在(2)式反应中，由阴极区所过剩的OH⁻和阳极反应(1)式中所产生的Fe⁺⁺发生如下反应而生成氢氧化亚铁。



所生成的氢氧化亚铁和水中所溶解的氧反应成为氢氧化铁：

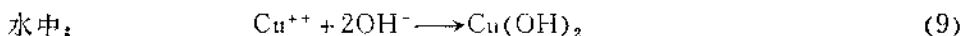
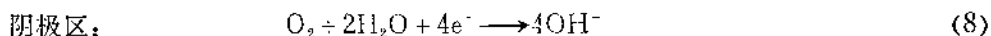
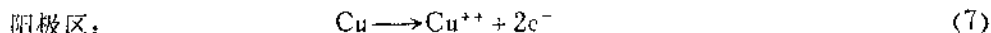


在上述(5)式中所生成的氢氧化亚铁是一种白色沉淀，在20℃的温度下，其溶解度为6毫克/升，这种物质极易氧化，由于溶解于水中的氧的作用，经灰绿色，黑色等中间状态变为红褐色的氢氧化铁。

氢氧化铁是所谓铁锈的主体，铁锈由Fe₂O₃·nH₂O组成，由于它基本上不溶于水，而存在于反应体系之外，故(6)式向右进行，因而，(5)式也向右进行，如此连续下去，则腐蚀在

不断地进行。

铜发生腐蚀的化学反应式如下所示。在没有氢离子析出的情况下生成氢氧化物。



如上所述,所有金属的腐蚀现象都是由于一系列化学反应的连续进行而导致的,而在其第一阶段可视为阳极区以及阴极区的电化学反应。此时,因阳极反应(1)及阴极反应(2)是同时且以相同的速度((1)、(2)式以同样的电量进行,而不是以同样的速度进行——译者注)进行的,从抑制腐蚀的角度上考虑,若对(1)式或(2)式反应中的任何一个能予以抑制的话,则可防止腐蚀的发生。另外,若除去溶解于水中的氧,在抑制(3)式反应的同时,亦可使(6)式的氧化沉淀反应迟缓,对于防腐来说,也是一种有效的手段。

腐蚀是一种电化学现象,腐蚀所进行的速度与金属和水之间所流过的腐蚀电流成正比。此处,电压、电流、电阻相互之间的关系符合欧姆定律,即:

$$\text{腐蚀电流} = \text{腐蚀电压} / \text{电路电阻}$$

将上式应用于腐蚀时,则得如下关系:

$$\text{腐蚀速度} = \text{腐蚀倾向} / \text{电路电阻}$$

在这里,腐蚀倾向即为电位差,它由腐蚀电池的阳极电位(E_a)与阴极电位(E_c)的差数扣除阴、阳极的极化(P_a 、 P_c)而求得。局部电池的电位电流之间的关系如图2所示,腐蚀倾向以下式示出。

$$(E_c - E_a) - (P_c + P_a) = IR$$

式中: I 为腐蚀电流, R 为电路电阻。电路电阻是金属部分的电阻和溶液部分的电阻之和,但金属部分的电阻很小,小得可予忽略。

由上,给腐蚀速度带来影响的因子包括影响腐蚀倾向的因子,影响电路电阻的因子,以及与腐蚀倾向和电路电阻有关的因子。对于这些影响因子可分为起因于金属本身的内部因子和起因于水溶液的外部因子。作为水处理防腐法,即对于这些因子中主要起因于水质的腐蚀性环境予以改善,达到抑制腐蚀的目的,因此是解决外部因子的问题。

(3) 影响腐蚀的外部因素

① 溶解在水中的氧

在非酸性水中,溶解在水中的氧是发生腐蚀所必需的因素。水与大气相接触时,溶解于水中的氧的饱和度如图3所示。由图3随着盐类浓度的增加,氧的溶解度降低,且水温上升的同时溶解度降低。由于扩散作用,溶解氧从水面向金属表面移动,在阳极区的氧浓度决定

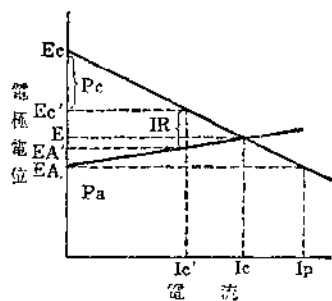


图2 局部电池的电位和电流

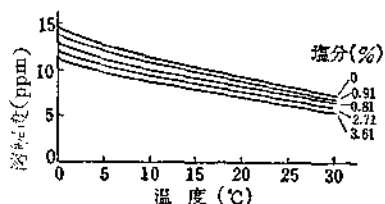


图3 氧在食盐水中的饱和溶解浓度

了腐蚀速度的快慢。

水中所溶解的氧对于腐蚀显示出两种截然不同的性质。这就是：

(a) 作为一种去极剂加速阴极反应而使腐蚀进行的作用。

(b) 对金属表面所形成的保护膜而具有抑制剂的作用。

因而，溶解在水中的氧对于实际腐蚀所起的作用是比较复杂的，但在无钝化现象的系统中，可以只考虑(a)的去极剂机能。就蒸馏水中的钢铁而言，溶解于水中的氧和腐蚀速度的关系如图4所示。由图，溶解于水中的氧达到某一浓度前，(a)的去极剂机能起主导作用，而在

该浓度以上时，(b)的抑制剂机能明显地表现出来^①。

但是，诸如高氯离子之类的环境下保护膜不稳定，(b)的抑制剂机能不能显示出来。

另外，保护膜的形成也与溶液的pH值有关。在微碱性(pH=8.0)水中，腐蚀速度随溶解氧的增加而增大，但溶解氧一旦增加到16ppm以上时，基本上不发生腐蚀；在中性(pH=7.0)水中，腐蚀速度亦随溶解氧的增加而增大，当达到16~20ppm，或超过此浓度值时，则腐蚀减弱，在微酸性(pH=6.0)水中，无保护膜形成，随着溶解氧的增加，腐蚀增大。

铜有很好的化学稳定性，氧对它难以形成保护膜，所以(b)的抑制效能不能发挥。在各种流速下，溶解氧对铜的腐蚀的影响如图5所示，由图，随着溶解于水中的氧浓度增加，各种流速下的腐蚀速度加快。

在钢铁等金属表面，溶解氧浓度不同时，据所谓浓差电池原理，低浓度的金属表面成为阳极，局部地发生腐蚀。

② pH值

pH值对钢铁腐蚀速度的影响如图6所示。水中的pH值为4.0~9.5时，由于铁表面被 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 的膜所复盖，腐蚀速度基本上与水中的pH值无关^②。因氧通过 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 膜向表面扩散而发生去极化作用，促使了腐蚀的进行。因此，水中溶解氧的浓度成为了腐蚀发生的重要因素。

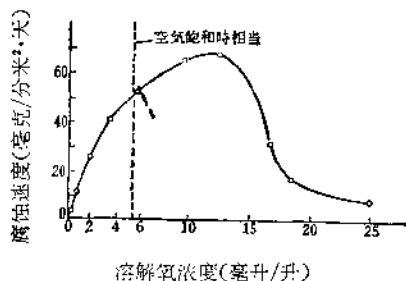


图4 蒸馏水中的氧分压对于软钢腐蚀的影响

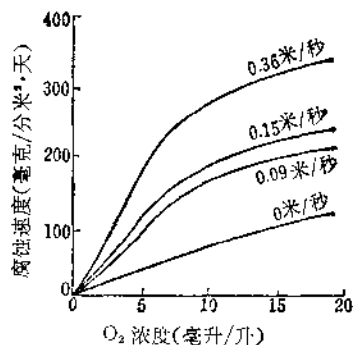


图5 水流速度及含氧浓度对于铜腐蚀的影响
(自来水, 23℃, 5~7日)

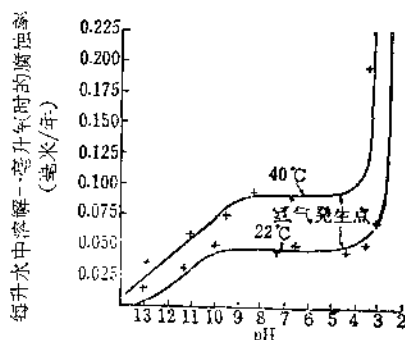


图6 pH值对软钢腐蚀的影响

① H. H. Uhlig, D. N. Triadis & M. Stern, J. Electrochem. Soc., 102, 59(1955)

② W. Whitman, R. Russel & V. Altieri, Ind. Eng. Chem., 16, 665(1924)

在 pH 值为 9.5 以上的碱性水中, 氢氧化物膜的溶解度进一步减少, 同时, 由于铁的钝化, 腐蚀速度更加减慢。

水中的 pH 值在 4.0 以下时, 由于 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 的溶解, 放出氢气, 因而腐蚀加剧。引起这种氢气发生的 pH 值界限随着酸的种类不同而有所差异(参照图 7), 一般在 4.0~6.0 之间。对于上述结果来说, 当膜中含有有害盐类时, pH 值和腐蚀的关系会有变化, 例如, 在含有 Cl^- 和当量的 HCO_3^- 的水中, pH 值由中性倾向于碱性, 腐蚀速度加剧, 产生锈斑的倾向被表现出来①。

铜在碱性氨液中的腐蚀相当剧烈。另外, 在与氧化性离子共存时也明显地腐蚀。

③ 溶解成分

水中溶解的盐类等成分增加时, 水的传导率增大, 结果增大了局部电流, 导致腐蚀增加,

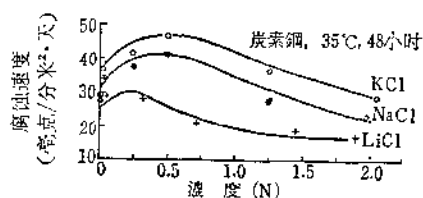


图8 盐类浓度对于钢铁腐蚀的影响

另一方面, 因腐蚀生成物在金属表面所脱落的地方沉淀, 使得防腐效果难以发挥。各种盐类浓度下的钢铁腐蚀速度如图 8 所示②。由图, 盐类浓度约为 0.5N 时, 腐蚀速度降低, 这种情况的出现, 是由于盐类浓度增加时溶液中氧的溶解度降低的缘故。海水里含有盐分, 海水约相当 5N (恐系 0.5N 之误——校注) 的食盐水, 所以说, 海水是一种腐蚀性最大的溶液。水中所溶解的二氧化碳不一定会导致腐蚀的发生, 但游离的碳酸可增加腐蚀性, 所以在水中溶解的二氧化碳是有害的。不过, 如图 9 所示, 与溶解氧相比较, 二氧化碳对腐蚀的影响是相当轻微的。

水中溶有碳酸氢钙时, 阴极区形成了碳酸钙防腐膜, 可抑制腐蚀的发生③④。pH 在 8.0 以下的水中, 有游离碳酸存在; pH 在 8.0 以上, 则结合成为碳酸盐。

水中析出碳酸钙倾向的程度可由饱和指数(朗格利指数)衡量, 对饱和指数实验性地修正则成为安定度指数。由于在确定这些指数时给予了一些假设, 故对这些指数不应绝对地信赖, 但若不是错误地使用, 仍可起到一种指导作用。

常温下, 盐类对腐蚀的影响力就其碱金属来说, 按 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 的顺序递增, 与此比较, 碱土金属对腐蚀的影响力较小。但 NH_4^+ 、 Al^{+++} 、 Cr^{+++} 对腐蚀却具有很大的影响力。 NH_4^+ 特别腐蚀钢, Ni_2Cl 作为酸的作用放出一部分氢, 碱金属的磷酸盐可抑制铁的腐

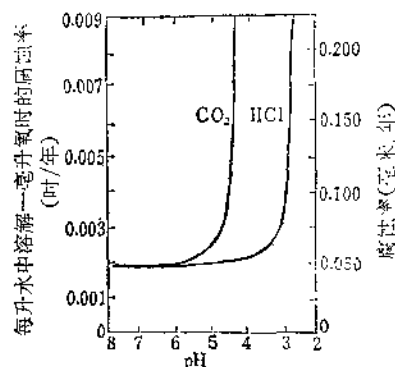


图7 CO_2 对腐蚀的影响

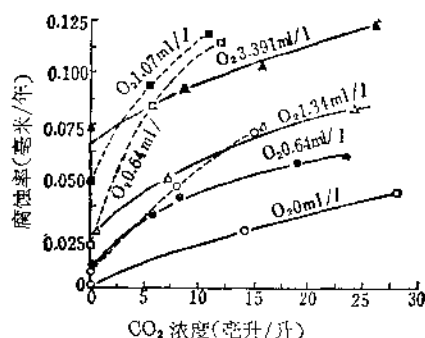


图9 溶于水中的 CO_2 对于碳钢腐蚀的影响

流速 45 厘米/分 作用 5 小时
——60℃ ——90℃

- ① T. E. Larson, R. V. Skold, Corrosion., 14, 2855(1958)
- ② C. W. Bergmann, Ind. Eng. Chem., 29, 814(1937)
- ③ T. E. Larson & R. V. Skold, Corrosion, 14, 285(1958)
- ④ G. Hatch & O. Rice, J. A. W. W. A., June 719(1959)

蚀。而具有氧化性的铬酸盐、钨酸盐、钼酸盐、高锰酸盐、亚硝酸盐等可起到腐蚀抑制作用。然而，具有同等氧化性的 Cu^+ 、 Fe^{++} 、 Hg^{++} 、 ClO^- 等离子则会促使腐蚀进行。

④ 温度

水温对金属腐蚀的影响往往取决于氧的扩散速度。一般情况下，温度上升 10°C ，则腐蚀约增加 30%。水温和腐蚀率的关系如图 10 所示。由图，在密闭容器内，腐蚀率随温度的升高而直线地增大；但在开放系统中，温度在 80°C 时，其腐蚀率达最大值，若温度更进一步地提高，则腐蚀率急剧地下降，这种情况的出现，完全是由于随着水温的上升溶解在水中的氧被减少的缘故。另外，即便是黄铜、铝等金属，其腐蚀率也是在 $70\sim 80^\circ\text{C}$ 时显示出最大值。水中各部位若存在温度差。由于局部电池的作用而产生腐蚀，例如，铁的高温部位对于低温部位则成阳极，在浓度为 2% 的食盐水中，温度在 25°C 和 100°C 之间时，所产生的电位差最大达 24 毫伏。

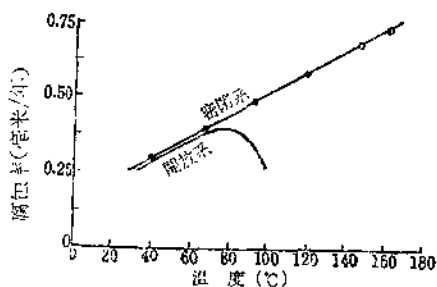


图 10 温度对于铁腐蚀的影响

⑤ 流速

水的运动及其运动时的其他因子都对腐蚀产生影响，所以，要单独地就流速对腐蚀的影响予以研究是比较困难的。对于缓慢的水流来说，有消除因在静止状态下易发生浓差电池而产生的局部腐蚀的倾向，但一般水的流动有助于水中溶解氧的补充，且可除去沉积在金属表面的腐蚀生成物，使向金属表面所扩散的氧量增加，导致腐蚀的加速进行。

淡水中的流速和铁发生腐蚀的关系如图 11 所示^①。随着流速的增加，腐蚀速度最初是增大的，当流速增加到某一数值后，因向铁表面提供了足够的氧使铁钝化，腐蚀速度反而降低。这种呈现出最大腐蚀速度的流速受溶解氧量，温度，水质的影响。流速继续增加时，因侵蚀作用至使钝化膜被破坏，腐蚀速度又再次增大，在流速变得很高时，由于在水液内部产生了非常低的压力而发生了真空穴，这种真空穴移动至高压部位被破坏时，则强烈地冲击着金属的表面，产生了所谓空穴侵蚀。以上是淡水中的情况，但对于含 Cl^- 量很高的海水来说，随着流速的增加，腐蚀速度总是加快的，不存在减慢的情况。

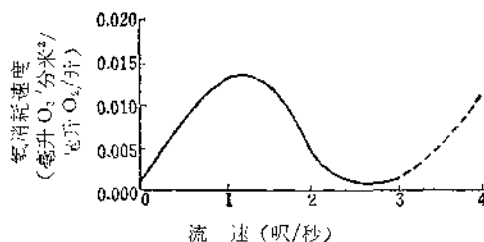


图 11 淡水流速对于铁腐蚀的影响

和同种金属相接触的流水具有不同流速时，一般是高流速部位的金属被腐蚀，但对于铁、铝等金属来说，由于水中溶解氧量的关系，高速度部位的金属被钝化，而低速度部位的金属发生腐蚀。

⑥ 微生物对腐蚀的作用

金属的腐蚀，特别是钢铁的腐蚀，主要是基于电化学因素，但微生物成为腐蚀原因的情况也常有存在。微生物的腐蚀可大致地分为如下两种情况。即：

(a) 使局部电位或浓差电池发生变化，导致电化学腐蚀的情况。

① B. F. Roetheli & R. H. Brown Ind. Eng. Chem, 23, 1010(1931)

(b) 由于硫酸盐还原菌的繁殖而发生纯化学腐蚀的情况。

细菌以多种方式影响腐蚀, Zobell^① 对于微生物参予腐蚀的方式分为如下几种:

(a) 微生物残渣附于金属表面, 导致浓差电池的发生。

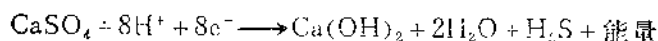
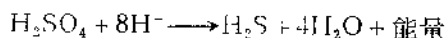
(b) 因排出铵盐, 硝酸盐, 有机物, 硫化物, 碳酸盐等代谢产物, 使环境的化学状态发生变化。

(c) 由于氧的生成或消耗, 使氧分压发生变化。

(d) 影响氧化还原电位。

发生微生物腐蚀时, 上述因素是同时或单独地给予影响, 这是无疑的。然而, 在给定的环境中, 这些因素到底是以怎样的程度对腐蚀带来影响, 要进行这方面的测定却极为困难。

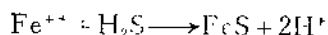
在这样的情况下, 即: 诸如污染海水那样严重缺氧的水, 或虽有足够的氧存在, 但附有相当厚的沉积物, 在金属表面和沉积物接触面之间近似于无氧状态。这时, 作为嫌气性细菌的硫酸盐还原菌会参予影响, 这种细菌具有酶的作用, 依靠硫酸盐使分子状氢发生氧化反应导致了硫化氢的发生, 例如:



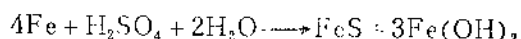
这样, 硫酸盐还原菌以无机物作为氢的受容器, 与有机物还原一样放出能量, 也即类似于发酵。

这种细菌生长的最适宜温度为 25~30℃, 极限温度为 35~40℃。

硫酸盐还原菌对钢铁的腐蚀作用就在于, 按上述反应产生了 H_2S , 所产生的 H_2S 使阴极去极化, 加速了腐蚀的进行。腐蚀生成物如下式所示 ..



将上述一系列的反应予以归纳, 则得下式:



由上式, 所生成的 FeS 和 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 混合在一起形成了锈垢。此时, 因所生成的 FeS 较 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 的容积少, 所以在锈垢的内部往往会产生空穴。

2. 奥氏体不锈钢的应力腐蚀裂纹

在实际接触的不锈钢腐蚀事故中, 将近半数是与应力腐蚀裂纹有关的事例。说绝对一点, 凡使用不锈钢的腐蚀环境几乎都是应力腐蚀环境。但对奥氏体不锈钢来说, 大部分的应力腐蚀裂纹事例都是由于介质中的氯化物所引起的, 而部分是由碱所引起的。

对于使奥氏体不锈钢发生应力腐蚀裂纹的介质溶液, 若通过实验能说明它的温度, pH 值, 氧化力, 氯离子浓度等诸条件和应力腐蚀裂纹的关系, 那么, 在实用上就能很好地明瞭这种应力腐蚀裂纹的基本机理。但在当前, 从这种观点出发对于应力腐蚀裂纹和腐蚀介质的关系予以概括的研究资料还不很多^{②③}。

对于各种过程中发生奥氏体不锈钢应力腐蚀裂纹的事例, 根据腐蚀介质中是否含有氯化

① C. E. Zobell, Univ. California, Berkley, Calif., Feb. 8(1954)

② 荣幸弘、奥村古郎、水田一夫, 同井喜彦, 防食技术, 13, 157(1964)

③ 梅野秀夫, 防食技术, 14, 218(1965)

物可作如下分类:

在腐蚀介质中肯定有氯化物存在的事例	82 例
可以推断腐蚀介质中理所当然地含有氯化物的事例	18 例
腐蚀介质中是否含有氯化物尚不明瞭的事例	21 例
认为在腐蚀介质中不含氯化物的事例	5 例

以上 126 例中, 有 100 例是在氯化物的存在下产生应力腐蚀裂纹的。由此可知, 奥氏体不锈钢的应力腐蚀裂纹事故大部分是由氯化物所导致。在不含氯化物的 5 例中, 也有 4 例是高温苛性钠所引起, 这是如所周知的碱脆。在是否含有氯化物尚不明瞭的事例中, 它所处理的介质主要是一些硫化物, 亚硫酸盐、硫酸盐等。

另外, 对于截至发生事故时为止的使用期限查明的 75 例, 就应力腐蚀裂纹发生前的使用寿命进行调查, 其结果是:

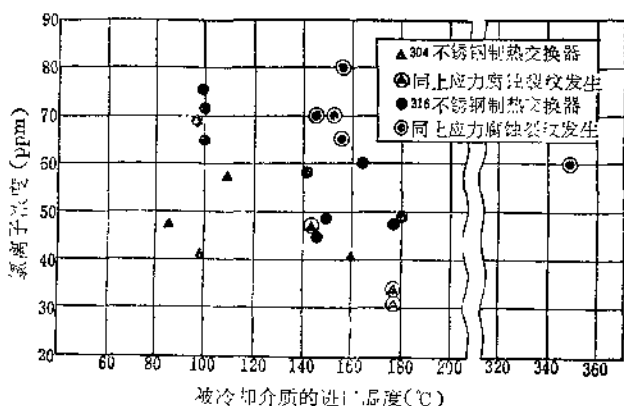
使用寿命未满一个月的	14 例
使用寿命在一个月以上, 但未满一年的	39 例
使用寿命在一年以上的	22 例
合计	75 例

使用寿命最短的只有几天, 寿命长的为 10 年左右, 多数情况是在使用后不到一年就发生事故。

热交换器使用不锈钢时, 在一般情况下, 冷却水中的氯化物含量一般为 10~40ppm。在这样的浓度下, 氯化物在金属表面的浓缩状态是不锈钢发生应力腐蚀裂纹的必要条件。

热交换器上部管板以下处的列管易发生破损。这主要是由于该部分的结构所致。在这部分, 冷却水未充满到最上部, 该部分处于蒸汽汽相状态, 由上部液面所产生的飞溅落在加热了的列管外壁, 在此处很自然地出现氯化物的浓缩。另外, 在金属表面沉积的水垢或点腐蚀发生处, 也有可能出现过热和氯化物的浓缩。比如说, 在复盖了水垢的部位, 可能因传热的恶化而局部引起了水份的蒸发。

杜邦公司将多数列管型热交换器的使用经验予以归纳整理得出图 12。当使用的冷却水含 45~90ppm 的氯化物时, 如图所示, 304、316 不锈钢都会在冷却水的作用下发生应力腐蚀裂纹, 但在管壁温度较高时更易发生些。在这样的使用条件下, 即当管壁温度小于 80℃ 时, 几乎



材质极易受到水的电化学腐蚀,与 SS-41 材质较之,铝黄铜的腐蚀速度仅为它的 $\frac{1}{10}$ 。可是,在火力发电厂等企业所使用的冷却水是河口附近的海水,使用被有机物污染了的水时,产生了极其剧烈的点腐蚀。某石油化学工厂的铝黄铜热交换器列管在使用 1 年后,发生点腐蚀的列管接近 1 万根,有的工厂被迫更新热交换器。

另者,抛弃于海底的铁矿石会产生硫化氢,当火力发电厂使用这种含有大量硫化氢的海水作为凝汽冷却时,也有发生剧烈点腐蚀的事例。就是在循环使用淡水的冷却系统中,在铝黄铜热交换器的沉渣厚积处也有发生点腐蚀的情况。这种情况的出现就在于:所有的堆积沉淀里,大量地存在着硫酸盐还原细菌,由于这种细菌的活动,局部地产生了硫化氢。

铝黄铜发生点腐蚀时,多数情况是由于冷却水中有硫化氢存在的缘故,所以在使用铝黄铜管时,对其冷却水不管是污染海水或淡水,为了防止硫酸盐还原菌的发生,都必须施行杀菌处理。

氨漏泄于冷却水时,冷却水往往使铝黄铜热交换器列管产生显著的腐蚀。这是因为铜浸入氨水中会成为铜氨络离子而溶出。当冷却水中含氨约有 80ppm 时,就肯定会有相当激烈的铝黄铜腐蚀。

4. 微生物腐蚀

使用工业用水时的腐蚀主要是电化学腐蚀,但经常在钢管壁上发生微生物促进腐蚀。微生物致腐具有两种方式:一种是硫酸盐还原菌或铁细菌之类的微生物积极地参予腐蚀;另一种是由于 Zoogloea 或真菌类等的粘泥沉积间接地导致腐蚀的发生。

硫酸盐还原菌的腐蚀是在嫌气状态下进行的。比如说,使用污染海水的冷却系统;或在水中虽溶解了氧,但当热交换器列管附着一层很厚的粘泥时,在粘泥和钢管的接触部分处于嫌气状态。在这种嫌气状态下,由于硫酸盐还原菌的活动会发生腐蚀。对硫酸盐还原菌到底是否会引起腐蚀的调查表明,在进行粘泥成分分析时,只要能检测出 SO_3 的存在,就有腐蚀的可能性。对进行淡水或海水冷却系统的粘泥成分分析时得知,凡在 SO_3 存在的粘泥里,就大量地存在着硫酸盐还原菌^①。

水中大量地存在铁离子时易发生铁细菌的腐蚀,铁细菌附着在管上使铁溶出,形成暗褐色或黑褐色的铁瘤。这种铁瘤的中心部位为黑色,在其外侧,有好几层淡褐色的色层,铁瘤下部的铁很快地受到腐蚀,在发生这种腐蚀时,腐蚀孔可贯穿钢管。对于这种铁细菌腐蚀,即使把试片置于水中 10~30 日也看不出腐蚀来,但即便使用市场上出售的有机性或无机性缓蚀剂,腐蚀却仍进行着。

铁细菌引起的腐蚀作用就在于,铁瘤的下方成为阳极,在此处无氧透过,而铁瘤附近的金属部分成为阴极,就这样形成了浓差电位;铁瘤的内部更是处于嫌气状态,在它和锈垢的外侧之间有很大的电位差。因而发生了腐蚀。

关于另一种腐蚀。当钢管壁发生 Zoogloea 或 Sphaerotilus 等时,在被微生物复盖的部分和没有复盖的部分之间产生了浓差



图 13 配管壁上所发生的铁瘤

^① 铃木静夫,未发表

电池,这样就间接地影响着腐蚀。一般来说,在粘泥附着的部分溶解于水中的氧比较缺乏,这种低浓度氧的部分成为阳极,金属表面阳极区的铁变为 Fe^{++} 移向溶液中,这种铁离子和水发生反应生成 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 和 H^+ 。

在未复盖粘泥的部分,因高浓度的氧分压而成为阴极,在这里,由在阳极部分所产生的电子(e^-)和 H^+ 结合,生成了原子状氢。若水为碱性,这种原子状氢和氧结合生成水;若水为酸性,则产生氢气。

另外,当钢管壁上发生粘泥时,由于微生物代谢作用的结果,氮,有机物,碳酸盐,硫酸盐等物质被排出,局部地改变了水的化学状态;同时,由于生物的呼吸,氧被局部地消耗,形成了浓差电池。就这样,与腐蚀有关的多种因素同时发生作用而影响着腐蚀。

在以海水作为冷却水的热电厂和化工厂里,栖息于海水中的生物,特别是贝类物,有时会随水进入送水管或热交换器列管,如果这样的话,因水的流通恶化,不仅会降低热交换率,而且会引起钢管类的腐蚀。这种情况的出现与其说导致化学腐蚀,倒不如说,由于水的紊流至使机械性腐蚀发生。这就是说,当附有贝类时,水在该部分被返回至上部,在下部则成为紊流状态,水压头亦被消耗。当水成为紊流时,在水压头消耗的部位不断地发生磨损,即进行着腐蚀。

5. 硫酸盐还原菌的性质及其腐蚀

(1) 硫酸盐还原菌的分布

硫酸盐还原菌是导致微生物腐蚀的主要因素,它广泛地分布于淡水或海水之中。因这种细菌是一种嫌气性细菌,所以,它主要分布在诸如污染海水那样基本上无溶解氧的水中。

东京附近的海水,河川以及污泥中的硫酸盐还原菌数目如表1所示。每毫升海水中约有500~25000个细菌存在,而在海底泥中,每克泥约可检测出50万个硫酸盐还原菌^①。上表说明,将这样的污染海水作为冷却水使用时,大量的硫酸盐还原菌进入了系统,使铝砷高强度黄铜等材质的热交换器发生腐蚀。

表1 东京港附近的河川,海水以及污泥中的硫酸盐还原菌(MPN/毫升)

摄 取 试 样 位 置	硫酸盐还原菌河,海水	硫酸盐还原菌河,海水污泥
目黑川口	24000	920000
品川火力发电厂取水口	5400	240000
东京湾	540	240000
东京港中央	1600	92000
东云都桥	5400	350000
品川埠头桥北	1600	790000
大井埠头埋立地附近	9200	540000
新东京火力发电厂取水口	5400	240000

即便是循环使用淡水的冷却系统,在热交换器内所产生的粘泥中,硫酸盐还原菌也具有很高的几率存在着。表2为循环式冷却水热交换器粘泥中所具有的硫酸盐还原菌量,这种菌量在表中是以粘泥产生硫化氢的浓度表示出来的。

^① 田中礼次,工业用水,43,16(1962)

表2 在循环式冷却水产生的沉淀中所分布的硫酸盐还原菌

工 厂	培 养 日 数	3 日	6 日	工 厂	培 养 日 数	3 日	6 日
1		0	7.8	10		0	54.0
2		11.2	201.2	11		3.7	316.7
3		4.6	25.7	12		3.2	4.6
4		0	0	13		3.7	4.5
5		58.7	308.5	14		5.4	198.7
6		0	0	15		0	6.1
7		0	3.4	16		0	165.3
8		3.7	25.7	17		0	0
9		0	174.3	18		0	0

注: 表中的数值为 H_2S 量(ppm)

取硫酸盐还原菌培养液 100 毫升于瓶里, 瓶内盛入摄取时粘泥 2 毫升, 在 30°C 的温度下放置 3 日或 6 日时, 在水中所发生的硫化氢量即为表 2 中的数值。

由培养 6 日的结果表明, 在 80% 以上的试验粘泥中均存有硫酸盐还原菌。虽然由于不同的粘泥所产生的硫化氢量有所不同, 但通常均可检测到 100ppm 以上的硫化氢量。

由上, 即便是淡水循环式冷却水, 当热交换器产生粘泥时, 在接触金属面的部分也会局部地产生硫化氢, 也会加速腐蚀的进行。

(2) 硫酸盐还原菌的性质

对纯属培养的硫酸盐还原菌观察了它的生理性质。改变培养液的 pH 值, 并将还原菌加于培养液中, 在嫌气性条件下观察是否发生硫化氢, 其结果如表 3 所示。由观察, pH 值只是在 6.2 向碱性这方面增大时才会产生硫化氢, 但当 pH 值增大到 9.4 以上时, 则硫酸盐还原菌的繁殖速度减弱。

盐类浓度对硫酸盐还原菌繁殖的影响如图 14 所示。将 NaCl 加于硫酸盐还原菌培养液, 使具有不同的盐类浓度。并加入硫酸盐还原菌, 在 35°C 的温度下培养 48 小时后, 由溶液的混浊度可观察出硫酸盐还原菌的繁殖情况。因用于试验的还原菌是从淡水热交换器内摄取的, 当食盐浓度增至 1% 以上时, 还原菌几乎停止了繁殖。

可是, 诸如污染海水那样, 即便是在盐类浓度 3% 以上的海水中, 硫酸盐还原菌仍大量

表3 水的 pH 值对硫酸盐还原菌繁殖的影响

pH 值	培 养 时 间(小时)			
	24	40	48	65
4.8	—	—	—	—
5.2	—	—	—	—
6.2	—	—	±	+
7.0	—	±	+	+
7.7	—	+	+	+
8.2	—	—	±	+
9.4	—	—	—	+

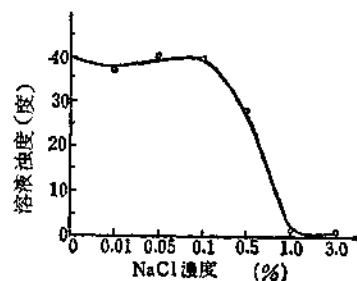


图14 硫酸盐还原菌在 NaCl 水中的繁殖试验结果 (35°C 的温度下, 48 小时后的繁殖量)

地存在。由此可见, 栖息于淡水中的还原菌和在海水中所存在的还原菌是两种不同的菌种。

(3) 硫酸盐还原菌腐蚀

使用从海水中分离的硫酸盐还原菌进行腐蚀试验, 试验结果如下所述。试验方法是: 配制 3% 的食盐水, 对其中的一部分不添加还原菌, 对另一部分则添加 5% 已培养了硫酸盐还原菌的液体, 二者分别浸渍铝黄铜(铝砷高强度黄铜)以及脱氧铜试验片观察它们的腐蚀速度, 其结果如图 15 所示。对于铝黄铜来说, 无菌食盐水对它的腐蚀速度为 30 毫克/分米²·天, 而添

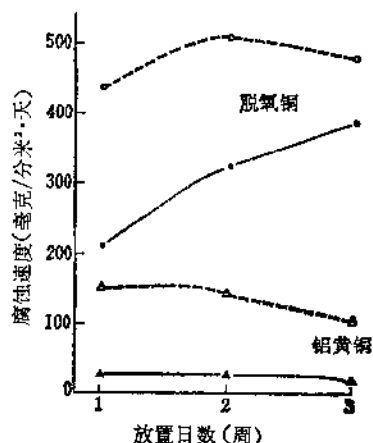


图 15 水中含有硫酸盐还原菌时的腐蚀

----- 3% NaCl + 5% 的细菌
—— 3% NaCl

加了硫酸盐还原菌的食盐水为 100~150 毫克/分米²·天; 对于脱氧铜来说, 也是类似的情况, 无菌食盐水的腐蚀速度为 300 毫克/分米²·天; 而添加了还原菌的食盐水为 500 毫克/分米²·天。两种试片的试验结果都说明硫酸盐还原菌具有加速腐蚀的作用①。

对于使用淡水的热交换器, 在它所发生的粘泥中浸渍材质为 SS-41 的试片, 在 37℃ 的温度下放置 10 日, 其腐蚀速度如表 4 所示②。对于检测不出硫酸盐还原菌的粘泥, 腐蚀速度为 3~7 毫克/分米²·天, 但当粘泥中存在还原菌时测得的腐蚀速度为 15 毫克/分米²·天左右。由此可知, 硫酸盐还原菌的存在促进了 SS-41 的腐蚀。在一般情况下, 为了防止冷却水对设备的腐蚀, 常在冷却水中使用铬酸盐和聚合磷酸盐复合的缓蚀剂, 在上述粘泥中, 当添加这种缓蚀剂的浓度为 30ppm 时, 则可取得肯定的防腐效果。其缓蚀率为 20~40% 左右。

二、缓 蚀 剂

作为冷却水缓蚀剂的各种药剂正为人们所研究。这些缓蚀剂都是以防电化学腐蚀为对象

表 4 粘泥对软钢的腐蚀以及铬酸盐系缓蚀剂的防腐蚀效果

工 厂	硫酸盐还原菌的有无	不处理时的腐蚀速度 (毫克/分米 ² ·天)	添加缓蚀剂(30ppm)后的 腐蚀速度(毫克/分米 ² ·天)	缓 蚀 率 (%)
1	—	14.8	15.1	0
2	+	22.4	12.3	45.1
3	+	18.1	15.6	13.8
4	+	12.3	11.7	4.8
5	—	3.6	2.9	19.4
6	—	3.4	4.4	0
7	+	30.5	8.8	71.3
8	—	7.3	7.2	1.6
9	+	15.1	11.8	21.8

注: 腐蚀液: 10 毫升粘泥+10 毫升水; 试验片: SS-41; 温度: 37℃; 期间: 10 日, 静置。

① 田中礼次, 工业用水, 43,16(1962)

② 铃木静夫, 未发表

的。对它不仅是要求具有良好的防腐效果，而且要求药剂在使用于冷却系统时，希望能最大限度地减少由此而产生的附属危害。

对于日本正在使用或正在研究的缓蚀剂，据其防腐机理分类，可大致地分为阳极抑制型，阴极抑制型以及被膜型。另外，对其防腐机理不明的抑制剂还有不少。

在日本，关于冷却系统缓蚀剂的研究历史还不长。今后，完全有可能出现许多新型，高效的缓蚀剂。在这里，特就近几年来用于实验或被研究的药剂对其防腐效果予以整理。

1. 聚合磷酸盐类

对于磷酸系缓蚀剂的腐蚀抑制效果进行了各种研究^①，在磷酸系缓蚀剂中，作为使用最广泛的一种六偏磷酸钠，严格地说应是一种 $\text{Na}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5$ 的克分子比为1的链状高分子磷酸钠，而不应含有正磷酸根或焦磷酸根。但实际上作为缓蚀剂所使用的工业药品，其克分子比往往是大于2的。

下面，就钢铁在蒸馏水中的腐蚀观察六偏磷酸钠的防腐效果。如图16所示，在静止条件下，几乎看不出六偏磷酸钠的抑制效果。由图当添加量增至20~500ppm时，随着六偏磷酸钠的增加，腐蚀还在增加^②。不过，当水处于运动状态时，被认为有一点防腐效果，六偏磷酸钠增加到某种浓度以上，腐蚀还是增加的，因此不管怎样，六偏磷酸钠仍总是起着促进腐蚀的作用。这样，尽管腐蚀速度加快，由于溶液中的铁离子被六偏磷酸钠所防护，金属的表面看起来还是正常的。

当溶解氧不同时，所观察到的六偏磷酸钠的防腐效果如图17所示^③。这时，溶解氧即使减至2ppm以下，六偏磷酸钠仍会促进腐蚀的进行。正因如此，在蒸馏水中，除在特殊情况下使用六偏磷酸钠单体作为缓蚀剂外，在其他场合几乎是不使用这种缓蚀剂的。

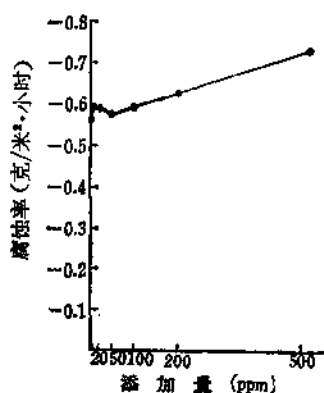


图16 六偏磷酸钠在蒸馏水中抑制腐蚀的效果（静止条件，室温，96小时）

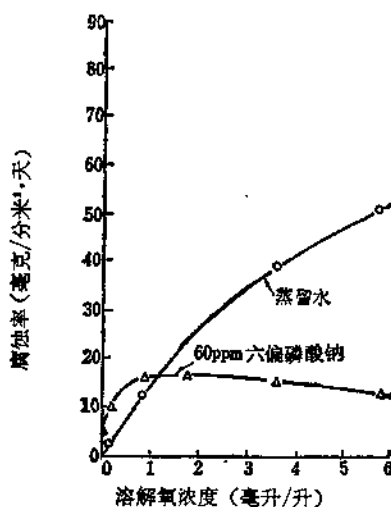


图17 软钢在六偏磷酸钠溶液中发生腐蚀时， O_2 对腐蚀的影响（流动条件，48小时，25℃）

① 小林桥，防食技术8,109(1959)

② 重野隼太，吉野久雄，防食技术资料，2,332(1953)

③ H. H. Uhlig, D. N. Triadis, & M. Stern, J. Electrochem. Soc., 102, 59(1955)

2. 聚合磷酸盐和两价金属离子的并用

(1) 金属离子的影响

在六偏磷酸钠中, 适量地存在两价金属离子时, 因在金属表面产生了牢固且致密的防腐膜, 故六偏磷酸钠的腐蚀抑制作用可得到改善。在六偏磷酸钠的浓度为 100ppm 的情况下, 变化钙, 锌, 镍的量, 测定其腐蚀速度所得的结果如图 18 所示^①。当六偏磷酸钠与钙, 锌, 镍离子的比分别为 100:50, 100:25, 100:60 时, 可得到最好的防腐效果。

对于显示出最好缓蚀率的六偏磷酸钠和各金属离子的比率, 变化其添加量时所观察到的影响如图 19 所示。包括各种离子在内, 随着添加量的增大, 腐蚀率也增大。但在六偏磷酸钠中, 当钙, 锌, 镍分别在 35、50、30ppm 以下时, 则会产生点腐蚀。所以, 锌和六偏磷酸钠组合的磷酸系缓蚀剂是最经常使用的。

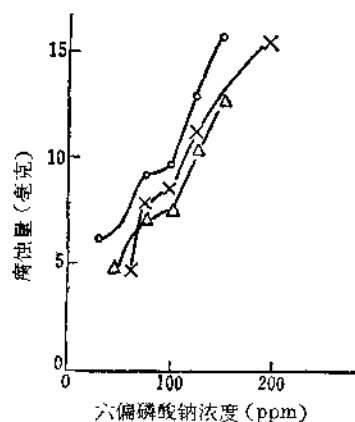


图 18 六偏磷酸钠和 2 价金属并用时的防腐效果

(腐蚀液: 100ppm NaCl 水; 温度 25℃)

O—O 镍 (100:50)
X—X 锌 (75:18.8)
Δ—Δ 钙 (75:35.7)

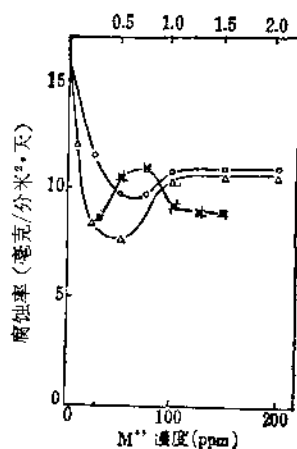


图 19 当六偏磷酸钠为 100ppm 时, 各种金属离子浓度和腐蚀量的关系

(100ppm NaCl 水, 25℃)

O—O 镍
X—X 锌
Δ—Δ 钙

(2) 六偏磷酸钠和氯化锌所组合的缓蚀剂

对于以 4:1 的比例混合六偏磷酸钠和锌离子所组成的缓蚀剂, 试就外界各种因子对其缓蚀效果所带来的影响予以观察。水温对它的影响如图 20 所示^②。即腐蚀速度随着水温的上升而增加。温度在 40℃ 时的缓蚀率为 60%, 60℃ 时的缓蚀率为 48%, 80℃ 时的缓蚀率为 32%。关于缓蚀率的要求值, 一般的概念是 90% 以上, 上述缓蚀率数值能说明这种缓蚀剂稍有腐蚀抑制效果, 但应该说, 其效果还是相当弱的。

流速对缓蚀效果如图 21 所示, 只要氯化锌和六偏磷酸钠组合物添加到 30ppm 以上, 在各种流速下都有较好的缓蚀效果。当流速为 1 米/秒时, 缓蚀效果最好; 当流速为 0.5 米/秒以及 0.33 米/秒或更低时, 则防腐效果减弱^③。

氯化锌和六偏磷酸钠的组合物与加氯杀菌并用时的结果如表 5^④ 所示。当氯化锌和六偏

① 竹内康, 防食技术, S.147(1959)

②③ 铃木静夫, 未发表

④ 柴田三雄(株)资料