

油田化学品与油品添加剂

电站燃油锅炉腐蚀抑制剂的合成及作用机理

生晓茹, 贾超洋, 张龙力, 王芳珠, 姜翠玉*

(中国石油大学(华东) 化学工程学院, 山东 青岛 266580)

摘要: 以硬脂酸、软脂酸、油酸、环烷酸 4 种有机酸和活性-60 氧化镁(简称 MgO)为主要原料, 设计合成了复合无机-有机酸镁腐蚀抑制剂, 考察了其使用性能, 并对其作用机理进行了探究。结果表明, 复合碳酸镁-环烷酸镁腐蚀抑制剂具有较好的效果, 加量为 1000 $\mu\text{g/g}$ 时, 烟气中 SO_3 含量降低了 70.0%, 钢片腐蚀速率降低了 21.6%。合成的产品是一种纳米级 MgCO_3 粒子, 其能在有机酸镁胶束包裹下形成稳定的胶体体系, 有效解决了 MgCO_3 粒子在燃油中分散性差的问题, 有利于发挥复合无机-有机镁盐的协同作用。随着燃油燃烧, 腐蚀抑制剂产生的 MgO 与燃油产生的 V_2O_5 结合, 降低了 V_2O_5 的浓度, 减弱了其对于 SO_2 向 SO_3 转化的催化作用, 使烟气中 SO_3 含量降低, 抑制了低温腐蚀。同时, MgO 的存在使燃烧生成的钒酸盐种类由低熔点变为高熔点, 高温腐蚀得到缓解。

关键词: 腐蚀抑制剂; 复合无机-有机酸镁; 电站燃油锅炉; 腐蚀; 抑制腐蚀机理; 油品添加剂

中图分类号: TG174.42; TK229.7 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2023) 07-1596-09

Synthesis and action mechanism of corrosion inhibitors for power station oil-fired boilers

SHENG Xiaoru, JIA Chaoyang, ZHANG Longli, WANG Fangzhu, JIANG Cuiyu*

(College of Chemical Engineering, China University of Petroleum, Qingdao 266580, Shandong, China)

Abstract: Composite inorganic-organic acid magnesium corrosion inhibitors were designed and synthesized from stearic acid, palmitic acid, oleic acid, naphthenic acid, and activated-60 magnesium oxide (MgO for short), followed by investigation on their inhibition performance and mechanism. The results showed that, with a dosage of 1000 $\mu\text{g/g}$, the composite magnesium carbonate-magnesium naphthenate corrosion inhibitor reduced the SO_3 content in flue gas by 70.0%, and the corrosion rate of the steel sheet by 21.6%, indicating good corrosion inhibition effect. The inhibitors synthesized was MgCO_3 nanoparticles, which could form a stable colloidal system under the coating of organic magnesium acid micelles. The system efficiently solved the problem of poor dispersion of MgCO_3 particles in fuel oil and was conducive to the synergistic effect between inorganic and organic magnesium salt. Along with the combustion of fuel oil, the MgO, which was produced by the corrosion inhibitor, combined with the V_2O_5 produced by the fuel oil, leading to concentration reduction of V_2O_5 , catalytic performance weakening of V_2O_5 on the conversion of SO_2 to SO_3 , the SO_3 content reduction in the flue gas, and eventually inhibited the low-temperature corrosion. At the same time, the existence of MgO made melting point of vanadate generated by combustion change from low to high, resulting in alleviation of high temperature corrosion.

Key words: corrosion inhibitors; composite inorganic-organic acid magnesium; power station oil-fired boiler; corrosion; corrosion inhibition mechanism; oil additives

随着“一带一路”国家战略的推进, 中国企业对相关国家的援建工作也在不断深入。能源基础建

设是“一带一路”战略的优先领域, 而电站建设是其中的重要部分^[1]。基于中东的能源结构, 燃油锅

收稿日期: 2022-10-02; 定用日期: 2023-01-17; DOI: 10.13550/j.jxhg.20220890

作者简介: 生晓茹(1998—), 女, 硕士生, E-mail: 1158986054@qq.com。联系人: 姜翠玉(1965—), 女, 教授, E-mail: cyjiang@upc.edu.cn。

炉是该地区电站发展的主要方向。中东地区所产的原油大多为高硫、高钒原油^[2], 作为锅炉燃料燃烧时会使锅炉遭受严重腐蚀, 不仅影响锅炉的正常运行, 存在严重的安全隐患, 还会破坏当地的生态环境^[3-5]。因此, 燃油锅炉防腐成为该地区电站运行中面临的重要问题, 亟需解决。燃油锅炉腐蚀分为低温腐蚀和高温腐蚀^[6], 其中高温腐蚀是指在锅炉内的富氧、高温环境中, 灰分中的 V_2O_5 和 Na_2SO_4 或 $NaCl$ 反应生成低熔点钒酸盐附着在高温部件上, 与设备表面起保护作用的氧化层反应, 造成腐蚀。高温腐蚀主要发生在高温过热器、高温再热器、水冷壁等高温设备上, 可分为高温钒腐蚀、高温氯腐蚀和高温硫腐蚀; 低温腐蚀主要是指燃油中的硫化物在锅炉内的富氧环境中会被氧化生成 SO_3 , SO_3 与烟气中的水蒸汽反应生成硫酸蒸汽, 当低温部件壁温低于烟气露点时, 硫酸蒸汽便会冷凝, 对金属表面造成腐蚀。低温腐蚀常发生在锅炉的空气预热器、省煤器、低温再热器等低温部件上。

抑制腐蚀的方法可分为物理法与化学法。物理法主要通过改进耐腐蚀涂层材料^[7-9]、提高壁温^[10]来抑制腐蚀的发生。化学法通过使用添加剂^[11], 使油品中的硫、钒与添加剂作用, 减少 SO_3 的生成, 从而降低烟气露点、生成熔点更高的钒化物, 进而抑制高温腐蚀的发生。与物理法相比, 化学法对抑制锅炉腐蚀的针对性更强, 并且一些添加剂能达到“一剂多效”的作用, 不仅能有效抑制低温腐蚀、高温腐蚀, 还能控制硫排放, 且兼具提高锅炉燃烧效率等方面的优势。目前, 中国火力发电 2 种主流类型是燃煤发电和燃气发电, 国内针对解决燃油电站锅炉腐蚀问题的研究较少。已报道的腐蚀抑制剂主要是钙基和镁基两种类型, 而镁基添加剂的有效成分含量更高, 效果更好, 应用更广泛^[12-13]。目前, 商业化的镁基添加剂主要有以 MgO 、 $Mg(OH)_2$ 为主要成分的 SMH(II) 型燃油添加剂、以 $Mg(OH)_2$ 水泥浆为主要成分的 Sunricho 型燃油添加剂。由于主要成分都是无机镁盐, 油溶性欠佳, 难以满足燃油电站现场需求。

本文以硬脂酸、软脂酸、油酸、环烷酸 4 种有

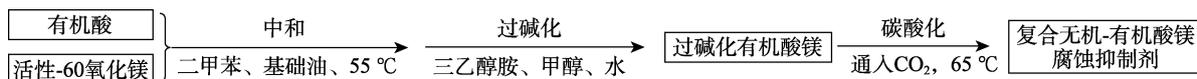


图 1 复合无机-有机酸镁腐蚀抑制剂合成路线示意图

Fig. 1 Schematic diagram of synthetic route of composite inorganic-organic acid magnesium corrosion inhibitor

将 2.8 g (9.8 mmol) 硬脂酸与 0.4 g (9.8 mmol) 活性-60 氧化镁依次加入三口烧瓶中, 再加入 5.0 g 基础油和 20 mL 二甲苯作溶剂, 在 55 °C 下搅拌反

机酸为原料, 分别与活性-60 氧化镁经 3 步反应合成复合碳酸镁-有机酸镁腐蚀抑制剂, 旨在提高 $MgCO_3$ 在燃油中的分散溶解性能, 充分发挥其与有机酸镁的协同作用; 以烟气中 SO_3 含量、钢片腐蚀速率为指标, 研究其应用性能; 通过对腐蚀抑制剂的结构表征、粒径测试, 进一步结合钢片腐蚀产物的 SEM 与 XRD 表征, 探究腐蚀抑制剂的作用机理。该研究将为燃油电站锅炉系统的腐蚀问题提供一种可行的解决方案和思路, 也为进一步研究和应用奠定一定的基础。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

硬脂酸、软脂酸、油酸、甲醇、二甲苯、三乙醇胺、浓盐酸 (质量分数 37%)、乙二胺四乙酸二钠 (EDTA)、 $NaOH$ 、 $MgCl_2$ 、 $NaCl$ 、 $BaCl_2$ 、 Na_2SO_4 、无水 $CaCl_2$ 、 $Na_2S_2O_3$ 、 V_2O_5 、 $KMnO_4$ 、 I_2 、石英砂、可溶性淀粉、氨水、 NH_4Cl , AR, 国药集团化学试剂有限公司; 环烷酸, 工业级, 南通润丰石油化工有限公司; 活性-60 氧化镁 (简称 MgO), 工业级, 邢台华镁新材料科技有限公司; 75 SN 润滑油基础油 (简称基础油), 东莞市北山润滑油有限公司; Pento 2000 添加剂, 工业级, 德国 PENTOL 公司; 实验用水均为去离子水, 自制。

Spectrum One 型傅里叶变换红外光谱仪, 美国 PE 公司; SK-2-12 管式电阻炉, 上海印溪仪器仪表有限公司; X'Pert PRO MPD X 射线衍射仪, 荷兰 Nalytical 公司; JSM-7200F 热场发射扫描电子显微镜外加 EDS 能谱仪, 日本电子株式会社; 90 Ples PALS 激光粒度仪, 美国 Brookhaven 仪器公司; STA 449F3 热重分析仪, 德国 Netzsch 公司; RE-52A 型旋转蒸发仪, 上海亚荣生化仪器厂。

1.2 复合无机-有机酸镁腐蚀抑制剂的合成

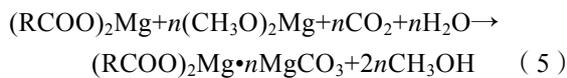
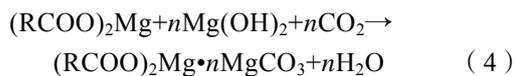
1.2.1 合成路线

复合无机-有机酸镁腐蚀抑制剂的合成路线如图 1 所示。有机酸和活性-60 氧化镁经中和、过碱化反应得到过碱化有机酸镁; 然后, 过碱化有机酸镁经过碳酸化反应得到复合无机-有机酸镁腐蚀抑制剂。

应 1.5 h。反应结束后依次加入 2 mL 去离子水、5 mL 促进剂甲醇和 2 mL 助促进剂三乙醇胺, 继续反应。待体系由浑浊逐渐变澄清时, 再以约 50 mL/min 的

流速向体系中缓慢通入 CO₂，并升温至 65 °C 反应 3 h。结束后冷却至室温，离心、过滤、旋蒸除去溶剂，最终得到复合碳酸镁-硬脂酸镁腐蚀抑制剂，测定碱值为 284 mg KOH/g，收率为 85.4%。

其余产物的制备方法同上，只需要改变有机酸的种类及用量。其中，涉及反应如式 (1)~(5) 所示：



碱值测定方法按照《SH/T 0251—1993 石油产品碱值测定法（高氯酸电位滴定法）》进行；收率根据式 (6) 计算。

$$Y / \% = \frac{m_f - m_y - m_a}{m_s + m_m} \times 100 \quad (6)$$

式中：Y 为复合无机-有机酸镁腐蚀抑制剂的收率，%；m_f 为复合无机-有机酸镁腐蚀抑制剂的质量，g；m_y 为反应前加入基础油的质量，g；m_a 为反应时加入三乙醇胺的质量，g；m_s 为原料有机酸的质量，g；m_m 为原料活性-60 氧化镁的质量，g。

1.2.2 合成条件探讨

以产品收率为指标，考察原料物质的量比 [n(MgO) : n(酸)=1 : 1、2 : 1、3 : 1]、中和反应时间 (0.5、1.0、1.5、2.0 h) 和碳酸化时间 (1、2、3 h) 对反应的影响，得出最佳反应条件。

1.3 复合无机-有机酸镁腐蚀抑制剂的表征

1.3.1 FTIR 测试

用傅里叶变换红外光谱仪分别对原料有机酸、中间产物过碱化有机酸镁、产物腐蚀抑制剂采用涂膜法进行测试，波数范围为 4000~400 cm⁻¹。

1.3.2 热重测试

用热重分析仪在空气气氛下对腐蚀抑制剂进行热重测试，升温速率为 15 °C/min，由室温升至 800 °C。

1.3.3 粒径测试

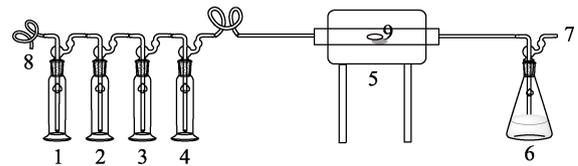
配制体积分数为 20% 的腐蚀抑制剂的二甲苯溶液，用激光粒度仪测试粒径大小及其分布。

1.4 复合无机-有机酸镁腐蚀抑制剂应用性能测试

1.4.1 抑制低温腐蚀性能

以 GB/T 387—1990《深色石油产品硫含量测定法（管式炉法）》与 GB/T 13025.8—2012《制盐工业通用试验方法硫酸根的测定》为依据，设计实验方案，具体方法如下：

在样品舟中称取一定质量的燃油，并用石英砂覆盖，放入石英管中部，用塞子塞住石英管，接通真空泵，将流速约为 500 mL/min 的空气送入系统。管式炉升温速率设定 15 °C/min，升至 950 °C 后保持 30 min。实验结束后关闭真空泵，打开管式炉法兰，用 10 mL 去离子水洗涤石英弯管，并接收洗涤液。装置如图 2 所示。



1~4—洗气瓶；5—管式炉；6—接收瓶；7—接通泵的出口管；8—接通空气瓶的出口管；9—样品舟

图 2 烟气中 SO₃ 含量的测试装置

Fig. 2 Test device for SO₃ content in flue gas

向接收瓶中加入 1.5 mL 2 mol/L 盐酸至溶液呈弱酸性，加入 5 mL 0.04 mol/L 的 I₂ 标准溶液，暗处反应 30 min，再用浓度约为 0.01 mol/L (c₁) 的 Na₂S₂O₃ 标准溶液滴定多余的 I₂，记录消耗体积 (V₁)。然后加入浓度均为 0.05 mol/L 的 BaCl₂-MgCl₂ 混合液 5 mL 超声反应 1 h，加入 10 mL 氨-氯化铵缓冲液至 pH=10，加入适量铬黑 T 指示剂，用浓度约为 0.02 mol/L (c₂) 的 EDTA 标准溶液滴定，记录消耗 EDTA 标准溶液的体积 (V₂)。

试样中 SO₃ 含量计算公式如式 (7) 所示：

$$w / \% = \frac{c_2 \times (V_2' - V_2) - c_1 \times (V_1' - V_1) / 2}{c_2 \times (V_2' - V_2)} \times 100 \quad (7)$$

式中：w 为烟气中的 SO₃ 含量，%；c₁ 为 Na₂S₂O₃ 标准溶液浓度，mol/L；V₁ 为 Na₂S₂O₃ 标准溶液的体积，mL；V₁' 为空白实验消耗 Na₂S₂O₃ 标准溶液的体积，mL；c₂ 为 EDTA 标准溶液的浓度，mol/L；V₂ 为试样消耗 EDTA 标准溶液的体积，mL；V₂' 为空白实验消耗 EDTA 标准溶液的体积，mL。

1.4.2 抑制高温腐蚀性能

根据文献[14]，选用 2 个规格为 25 mm×15 mm×1.5 mm 的 Q235B 钢片（记为 1 号、2 号），用砂纸抛光，用去离子水冲洗干净，120 °C 下干燥 2 h，称其质量。将腐蚀化合物（质量分数分别为 70%、25%、5% 的 Na₂SO₄、V₂O₅ 和 NaCl 的混合水溶液）涂抹至 1 号钢片上，将加量为 1000 μg/g 腐蚀抑制剂的腐蚀化合物涂抹至 2 号钢片上，在 120 °C 下加热除去水分，重复操作至涂层质量达到 15 mg/cm² 左右。然后将 2 个钢片放入氧化铝舟中，置于空气气氛的加热炉内，600 °C 加热腐蚀一定时间后，停止加热，冷却后取出。根据式 (8) 计算钢片腐蚀速率：

$$v = \frac{8760 \times (m - m_0) \times 10}{s \times 7.85 \times t} \quad (8)$$

式中: v 为钢片腐蚀速率, mm/a; m 为钢片初始质量, g; m_0 为钢片腐蚀并清洗后的质量, g; s 为钢片表面积, cm^2 ; t 为腐蚀时间, h; 7.85 为 Q235B 钢片的密度, g/cm^3 ; 8760 为一年对应的小时数, h/a; 10 为与 1 cm 相当的毫米数, mm/cm。

1.5 钢片腐蚀产物的表征

1.5.1 钢片腐蚀产物的 SEM 测试

将 1.4.2 节腐蚀时间为 120 h 的两组钢片不进行处理, 通过导电胶粘贴到样品台上, 进行 SEM 观察, 并使用 EDS 分析腐蚀区域的元素组成。

1.5.2 钢片腐蚀产物的 XRD 测试

将 1.4.2 节腐蚀时间为 120 h 的两组钢片表面腐蚀层刮下, 充分研磨后进行 XRD 测试, 通过 XRD 推测添加剂前后钢片腐蚀产物的组成。

2 结果与讨论

2.1 复合无机-有机酸镁腐蚀抑制剂合成及表征

2.1.1 复合无机-有机酸镁腐蚀抑制剂合成

按 1.2 节方法合成复合无机-有机酸镁腐蚀抑制剂, 通过探究得到最适宜的反应条件为: $n(\text{MgO}) : n(\text{酸}) = 1 : 1$, $55\text{ }^\circ\text{C}$ 中和反应 1.5 h、 $55\text{ }^\circ\text{C}$ 过碱化反应至溶液澄清, $65\text{ }^\circ\text{C}$ 碳酸化反应 3 h。在该条件下所得产物的碱值、收率见表 1。

表 1 腐蚀抑制剂的碱值与收率

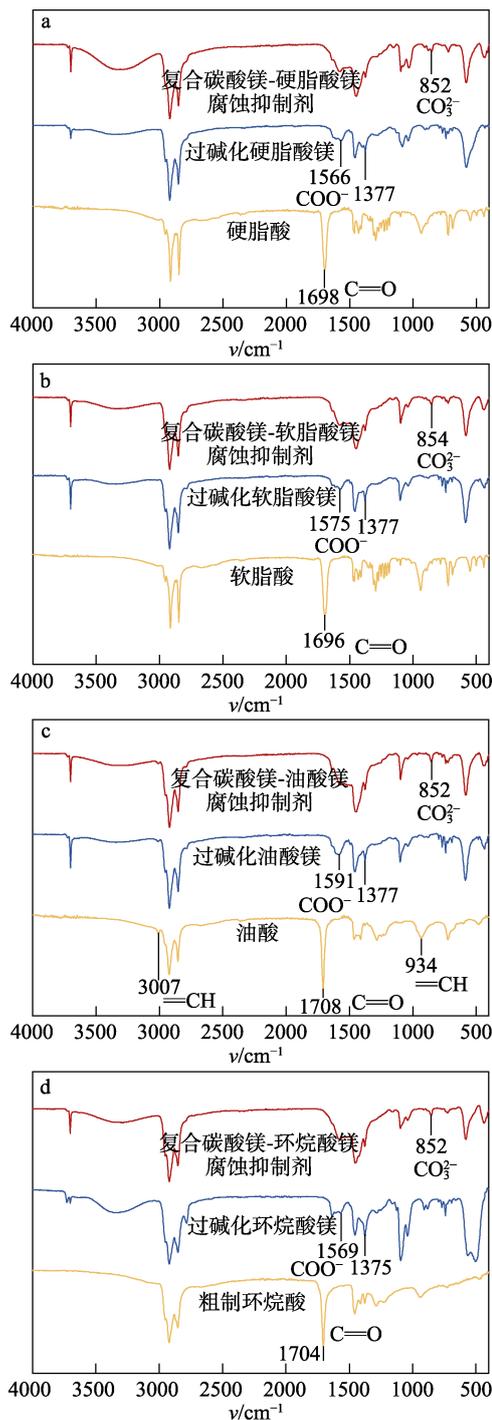
Table 1 Base values and yields of corrosion inhibitors

腐蚀抑制剂	碱值/(mg KOH/g)	收率/%
复合碳酸镁-硬脂酸镁	284	85.4
复合碳酸镁-软脂酸镁	269	81.5
复合碳酸镁-油酸镁	286	90.8
复合碳酸镁-环烷酸镁	305	95.1

由表 1 可以看出, 4 种产品的碱值均约 280 mg KOH/g, 收率在 81.5%~95.1% 之间。其中, 复合碳酸镁-环烷酸镁的碱值、收率都最高, 分别达到 305 mg KOH/g 和 95.1%。

2.1.2 复合无机-有机酸镁腐蚀抑制剂的 FTIR 分析

原料及各步反应产物的 FTIR 谱图如图 3 所示。由图 3 可知, 4 种有机酸在 1700 cm^{-1} 附近均出现羰基的伸缩振动吸收峰, 而相应的中间产物过碱化有机酸镁在 $1591\sim 1566$ 、 $1377\sim 1375\text{ cm}^{-1}$ 处均出现两个伸缩振动吸收峰, 印证了羧酸根负离子的形成; 复合无机-有机酸镁在 850 cm^{-1} 附近出现吸收峰, 说明形成了无定形碳酸镁^[15-17]。由此可见, 4 种有机酸均通过三步法合成出复合碳酸镁-有机酸镁腐蚀抑制剂。



a—硬脂酸; b—软脂酸; c—油酸; d—环烷酸

图 3 原料及产物的 FTIR 谱图

Fig. 3 FTIR spectra of raw materials and products

2.2 复合无机-有机酸镁腐蚀抑制剂应用性能

2.2.1 抑制低温腐蚀性能

以烟气中 SO_3 含量作为抑制低温腐蚀的指标, 考察不同腐蚀抑制剂及其用量对电站燃油锅炉抑制低温腐蚀性能的影响, 结果如图 4 所示。

由图 4 可知, 燃油在未加腐蚀抑制剂的条件下燃烧, 烟气中 SO_3 含量为 25.7%, 加腐蚀抑制剂后 SO_3 含量均有明显降低的趋势。其中, 复合碳酸镁-油酸镁腐蚀抑制剂、复合碳酸镁-环烷酸镁腐蚀抑制剂

剂的效果更佳,在加量为 1000 $\mu\text{g/g}$ 时,烟气中 SO_3 含量分别降至 7.8%、7.7%,比加剂前分别降低了 69.6%、70.0%。这与产品的碱值及碳酸镁的粒径大小有关。

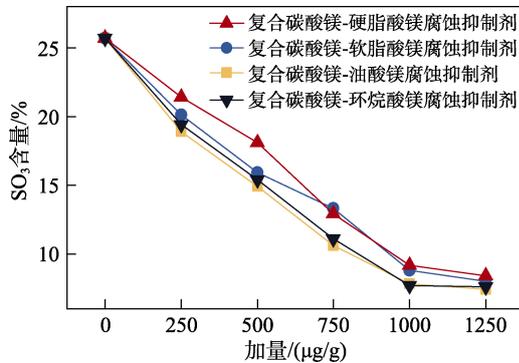
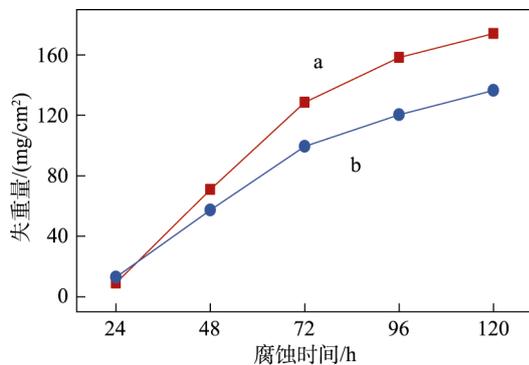


图 4 腐蚀抑制剂用量对烟气中 SO_3 含量的影响

Fig. 4 Effect of corrosion inhibitor dosage on SO_3 content in flue gas

2.2.2 抑制高温腐蚀性能

选择复合碳酸镁-环烷酸镁腐蚀抑制剂(加量为 1000 $\mu\text{g/g}$)为实验对象,根据 1.4.2 节的实验方法配制加腐蚀抑制剂前后腐蚀化合物溶液,进行钢片腐蚀实验,并绘制钢片失重曲线,结果如图 5 所示。



a—加腐蚀抑制剂前; b—加腐蚀抑制剂后

图 5 钢片的失重曲线

Fig. 5 Weight loss curves of steel sheets

由图 5 可知,延长腐蚀时间,钢片失重量增加,但失重速率逐渐变低。相同腐蚀时间下,加入腐蚀抑制剂后的失重量明显低于加剂前,且差值随着腐蚀时间的延长而增加。当腐蚀时间为 120 h 时,加腐蚀抑制剂前后的失重量分别为 174、137 mg/cm^2 ,失重速率分别为 16.2、12.7 mm/a 。加入 1000 $\mu\text{g/g}$ 腐蚀抑制剂后,钢片腐蚀速率比加剂前降低了 21.6%,说明复合碳酸镁-环烷酸镁腐蚀抑制剂能有效降低钢片的腐蚀速率,抑制锅炉高温腐蚀。

2.2.3 与同类药剂的应用性能对比

选择了 Pento 2000 添加剂与自制复合碳酸镁-环烷酸镁腐蚀抑制剂进行应用性能分析,在加量为

1000 $\mu\text{g/g}$,钢片腐蚀时间为 120 h 的条件下分别测得烟气中 SO_3 含量和钢片腐蚀速率,结果见表 2。

表 2 与其他燃油添加剂应用性能对比

Table 2 Application performance comparison with other fuel additives

腐蚀抑制剂	烟气中 SO_3 含量/%	钢片腐蚀速率/(mm/a)
Pento 2000 添加剂	7.9	15.6
复合碳酸镁-环烷酸镁	7.7	12.7

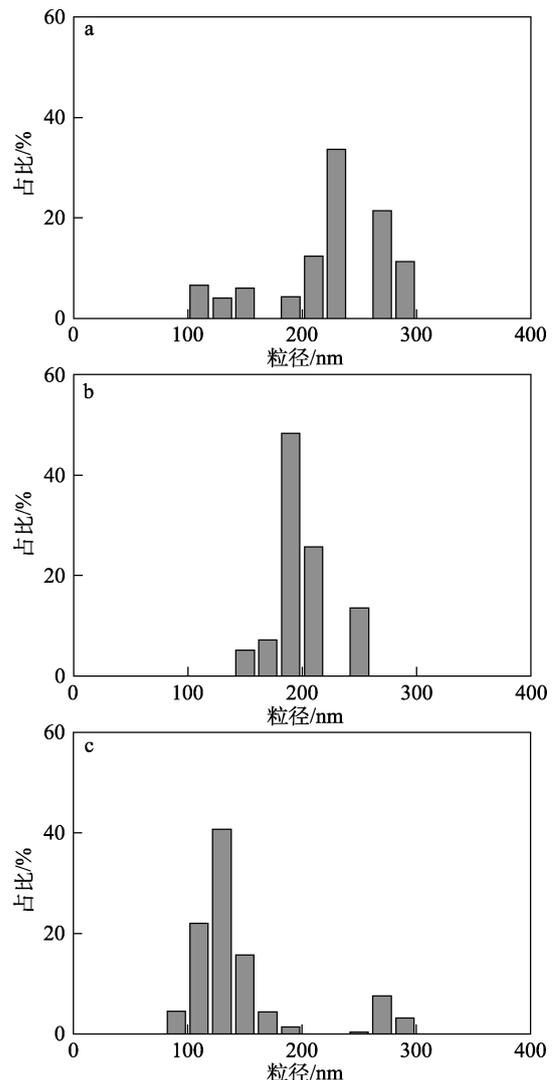
由表 2 可知,自制复合碳酸镁-环烷酸镁燃油锅炉腐蚀抑制剂能有效降低烟气中 SO_3 含量、减缓钢片腐蚀速率,不论在抑制低温腐蚀还是抑制高温腐蚀方面,均能达到 Pento 2000 添加剂的效果。

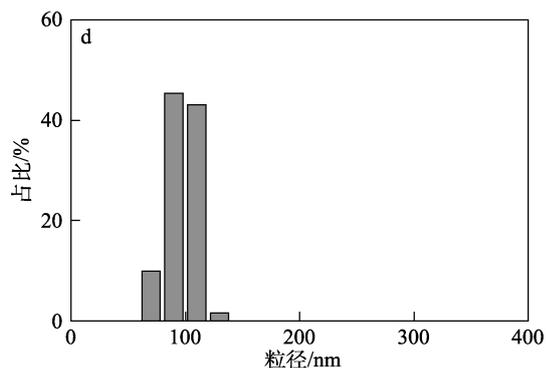
2.3 复合无机-有机酸镁腐蚀抑制剂作用机理探究

根据复合无机-有机酸镁腐蚀抑制剂的组成、结构特征,结合燃油锅炉腐蚀抑制剂的应用性能以及腐蚀产物的形貌与组成,分析腐蚀抑制剂的作用机理。

2.3.1 腐蚀抑制剂的粒径分析

4 种复合无机-有机酸镁腐蚀抑制剂的粒径测试结果如图 6 所示。





a—复合碳酸镁-硬脂酸镁；b—复合碳酸镁-软脂酸镁；c—复合碳酸镁-油酸镁；d—复合碳酸镁-环烷酸镁

图6 腐蚀抑制剂中 $MgCO_3$ 粒子的粒径分布

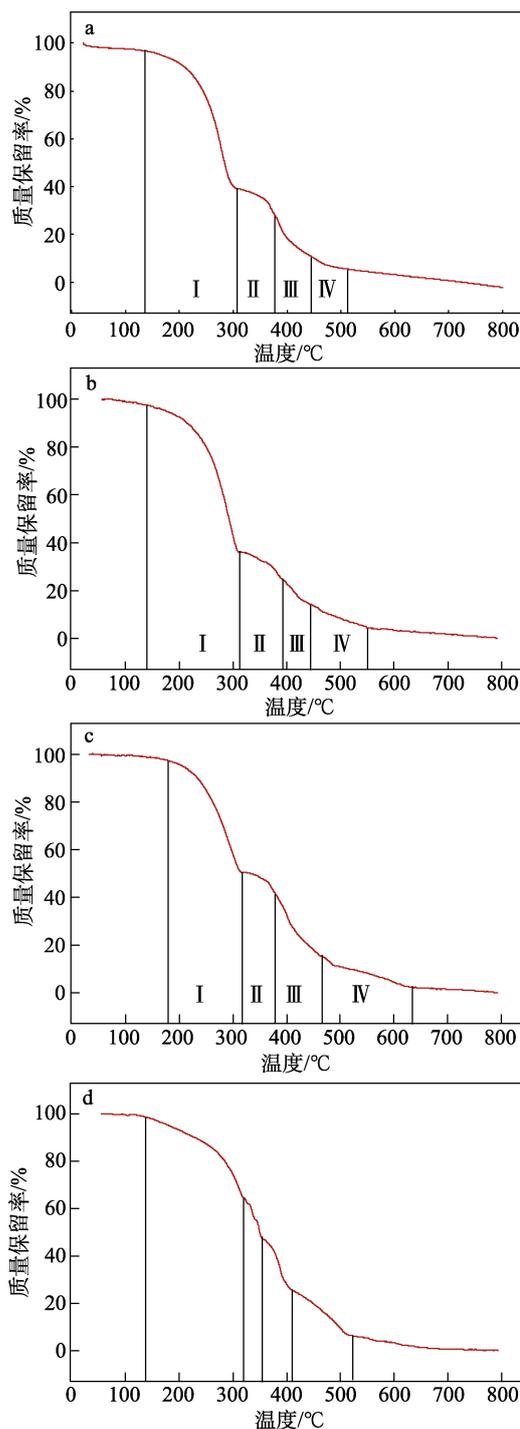
Fig. 6 Particle size distribution of $MgCO_3$ particles in corrosion inhibitors

由图6可知, 4种腐蚀抑制剂中的 $MgCO_3$ 粒子粒径分布均在100~300 nm之间, 处在广义的胶体粒径范围内, 均可以与有机酸镁形成较为稳定的胶体体系。其中, 复合碳酸镁-油酸镁、复合碳酸镁-环烷酸镁腐蚀抑制剂中的 $MgCO_3$ 粒径较小, 在100 nm左右, 且复合碳酸镁-环烷酸镁腐蚀抑制剂中增溶的 $MgCO_3$ 粒子粒径分布更窄。分析原因, 碳酸化反应是在微乳液中由纳米级水池形成的微反应器内进行的^[18]。微反应器的形成是由于表面活性剂分子的亲水端吸附在纳米级水池的周围, 将水池与油溶剂两相彼此分离, 形成了微反应器内的独立反应空间。不同表面活性剂结构不同, 形成的微反应器尺寸也有所区别, 导致碳酸化反应产生的纳米级 $MgCO_3$ 粒子粒径有所区别。其中, 油酸镁、环烷酸镁长链烷基中含有双键和碳环, 空间位阻较大, 因此, 形成的微反应器空间较小, 使反应生成的 $MgCO_3$ 粒子粒径也更小。结合图3、4进一步分析可知, $MgCO_3$ 粒子粒径较小时, 抑制腐蚀的性能较好。这是因为, 粒径越小, $MgCO_3$ 在油中的分散稳定性越好、含量越高, 从而更有效抑制腐蚀。

2.3.2 腐蚀抑制剂的热重分析

4种复合无机-有机酸镁腐蚀抑制剂的热重曲线见图7。

由图7可知, 4种腐蚀抑制剂的分解均可分为4个阶段。阶段I为腐蚀抑制剂中基础油的挥发、分解过程；阶段II为有机酸镁分解为 MgO 的过程^[19]；阶段III主要是纳米 $MgCO_3$ 分解为 MgO 的过程^[20], 并伴随着三乙醇胺的挥发分解；阶段IV则是剩余的少量三乙醇胺的分解过程。热重曲线说明了腐蚀抑制剂中 $MgCO_3$ 与有机酸镁共存, 在燃烧过程中先后分解为有效组分 MgO , 协同起到抑制腐蚀的作用。



a—复合碳酸镁-硬脂酸镁；b—复合碳酸镁-软脂酸镁；c—复合碳酸镁-油酸镁；d—复合碳酸镁-环烷酸镁

图7 腐蚀抑制剂 TG 曲线

Fig. 7 TG curves of corrosion inhibitors

2.3.3 与过碱化有机酸镁的性能比较

固定加量为 $1000 \mu\text{g/g}$, 4种中间产物过碱化有机酸镁与产物复合无机-有机酸镁对烟气中 SO_3 含量的影响如图8所示。

由图8可知, 同一种有机酸得到的复合无机-有机酸镁的性能明显优于过碱化有机酸镁。可能的原因是, 复合碳酸镁-有机酸镁中的有机酸镁本身有

表面活性，其形成的胶束能包裹一定量的纳米级 $MgCO_3$ 粒子，其碱值明显高于过碱化有机酸镁。燃油燃烧时，腐蚀抑制剂随之分解，当腐蚀抑制剂中含有高碱值组分碳酸镁时，由于 $MgCO_3$ 的镁含量高，且没有长链烷基，高温下燃烧会更快地分解为 MgO ，与有机酸镁在燃烧过程中产生的 MgO 协同起到抑制腐蚀的作用，所以复合碳酸镁-有机酸镁腐蚀抑制剂的性能明显优于过碱化有机酸镁。不同的有机酸为原料合成的复合无机-有机酸镁性能有明显的差别，主要原因是其中包含的 $MgCO_3$ 粒子粒径不同以及产品收率不同所致。其中，无论是过碱化有机酸镁还是复合无机-有机酸镁，环烷酸的镁盐抑制低温腐蚀的性能都是最好的。由 2.3.1 节可知，复合碳酸镁-环烷酸镁腐蚀抑制剂中的 $MgCO_3$ 粒子粒径更小，更有利于包裹在环烷酸镁形成的胶束中，发挥协同抑制低温腐蚀的作用。可见，纳米级 $MgCO_3$ 的存在是复合无机-有机酸镁腐蚀抑制剂增效作用的关键。

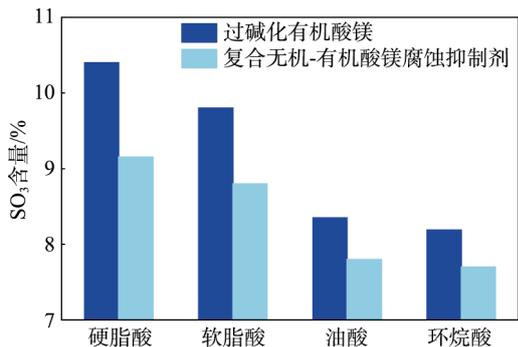
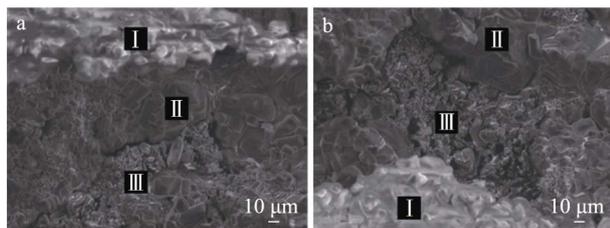


图 8 不同镁盐对烟气中 SO_3 含量的影响

Fig. 8 Effect of different magnesium salts on SO_3 content in flue gas

2.3.4 腐蚀产物 SEM 及 EDS 分析

根据 1.4.2 节实验方法，得到处理 120 h 后的钢片腐蚀产物，通过 SEM 对其形貌及元素组成进行分析。加复合碳酸镁-环烷酸镁腐蚀抑制剂前后钢片表面氧化层的 SEM 图如图 9 所示，其表面氧化层各区域的元素组成分析结果如表 3 所示。



a—加入腐蚀抑制剂前；b—加入腐蚀抑制剂后

图 9 钢片表面氧化层的 SEM 图

Fig. 9 SEM images of the surface oxide layer of steel sheet

表 3 加腐蚀抑制剂前后各区域的元素组成
Table 3 Element composition of each area before and after adding corrosion inhibitor

元素	区域 I 元素 摩尔分数/%		区域 II 元素 摩尔分数/%		区域 III 元素 摩尔分数/%	
	加剂前	加剂后	加剂前	加剂后	加剂前	加剂后
O	59.5	55.3	36.5	42.6	43.2	56.8
Na	29.6	29.2	7.1	7.5	6.9	2.4
S	10.9	15.5	0.8	—	1.2	—
V	—	—	32.7	27.2	1.9	3.6
Fe	—	—	22.9	17.8	46.8	37.2
Mg	—	—	—	4.9	—	—

注：“—”代表未检测出该元素。

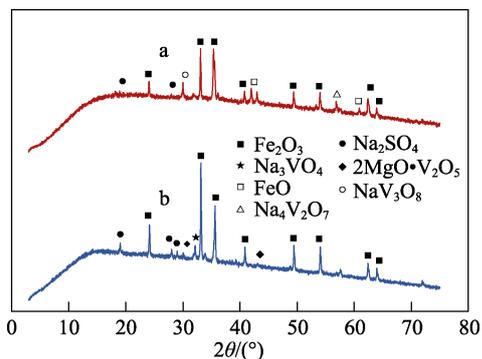
由图 9a 可以发现，氧化层的腐蚀情况并不均匀，可以分为 I、II、III 3 个区域。其中，区域 I 处于氧化层的最顶部，形貌为致密的块状固体，区域 II 处于中间层，形貌为较为致密的块状固体，而区域 III 处于氧化层的最底部，形貌为较为松散的片状固体。由表 3 可知，区域 I 的元素组成是 Na、S、O，结合腐蚀化合物的组成，判断区域 I 主要是来自腐蚀化合物中的 Na_2SO_4 。由于燃烧温度达不到其熔点，加入的 Na_2SO_4 沉积在氧化层的最表面；区域 II 的元素组成比较复杂，除了 Na、S、O 元素外，还含有大量的 V、Fe 元素，根据元素摩尔分数并结合文献^[16]进行分析，该区域是已发生腐蚀而产生的 Fe_2O_3 ，并且发现腐蚀化合物中含有 V_2O_5 ，会与加入的 Na_2SO_4 等盐类在高温下反应生成钒酸盐。由于部分钒酸盐的熔点较低，在高温下变为熔融态，会包裹在腐蚀产生的 Fe_2O_3 表面，形成了区域 II 表面较为致密的块状固体形貌；区域 III 的元素种类与区域 II 相同，但元素摩尔分数存在较大差别，其中，Fe、O 物质的量比接近 1 : 1，说明区域 III 的产物主要为 FeO 。区域 III 位于氧化层的最底部，腐蚀最明显，而 FeO 的产生也说明区域 III 还发生了高温氯腐蚀^[15]。

由图 9b 可知，加入复合碳酸镁-环烷酸镁腐蚀抑制剂后钢片表面氧化层也分为 I、II、III 3 个区域，形貌特征与加剂前较为相似，但元素组成有明显区别。区域 I 与未加剂时的结果相似。区域 II 的元素组成出现了 Mg，说明腐蚀抑制剂发挥了作用，其中 V 与 O 物质的量比、V 与 Na 物质的量比降低，一定程度上说明了形成的钒酸盐中 V 摩尔分数变低。区域 III 中 Fe、O 物质的量比接近 2 : 3，说明该区域的产物主要为 Fe_2O_3 ，高温氯腐蚀现象得到了明显的改善。

2.3.5 腐蚀产物的 XRD 分析

根据 1.4.2 节实验方法，得到加剂前后处理

120 h 后钢片的腐蚀产物, 对其进行了 XRD 测试, 结果如图 10 所示。



a—加入腐蚀抑制剂前; b—加入腐蚀抑制剂后

图 10 钢片腐蚀产物的 XRD 谱图

Fig. 10 XRD patterns of corrosion products of steel sheets

由图 10 可见, 加剂前腐蚀产物中除了含有 Na_2SO_4 、 Fe_2O_3 、 FeO , 还含有 NaV_3O_8 与 $\text{Na}_4\text{V}_2\text{O}_7$ 两种钒酸盐, 其熔点分别为 548 与 603 $^\circ\text{C}$ ^[16], 由于熔点较低, 在锅炉高温部件处会以熔融盐形式存在, 导致高温腐蚀发生; 加剂后, 腐蚀产物中 FeO 消失, 两种低熔点钒酸盐转变成了熔点分别为 835、850 $^\circ\text{C}$ 的 $2\text{MgO}\cdot\text{V}_2\text{O}_5$ 和 Na_3VO_4 , 体系中剩余的 Na_2SO_4 熔点也在 884 $^\circ\text{C}$ 。高熔点氧化物的形成使高温腐蚀得到缓解。

2.3.6 复合无机-有机酸镁腐蚀抑制剂作用机理

合成的复合无机-有机酸镁腐蚀抑制剂中含有纳米级 MgCO_3 粒子, 而有机酸镁又具有表面活性, 纳米粒子在有机酸镁胶束的增溶作用下形成稳定的胶体体系。胶体体系的形成一方面使无机、有机镁盐共存, 有利于发挥无机-有机镁盐的协同作用; 另一方面能显著增加腐蚀抑制剂在油中的溶解分散性能, 把无机酸镁有效地引入燃油中, 改变了单一使用无机酸镁作为腐蚀抑制剂带来的难以投料、喷嘴堵塞等问题。随着燃油燃烧, 添加剂中的 MgCO_3 和有机酸镁分解为 MgO , MgO 的存在使燃烧生成的钒酸盐种类由低熔点的 NaV_3O_8 与 $\text{Na}_4\text{V}_2\text{O}_7$ 变为高熔点的 $n\text{MgO}\cdot\text{V}_2\text{O}_5$ 和 Na_3VO_4 等, 在锅炉高温部件处熔融的钒酸盐变少, 高温腐蚀得到缓解。同时, $n\text{MgO}\cdot\text{V}_2\text{O}_5$ 的形成降低了体系中 V_2O_5 的浓度, 减弱了其对 SO_2 向 SO_3 转化的催化作用, 使烟气中 SO_3 含量降低, 烟气露点降低, 抑制了低温腐蚀。

3 结论

(1) 以硬脂酸、软脂酸、油酸、环烷酸以及 MgO 为原料, 合成了 4 种复合无机-有机酸镁腐蚀抑制剂, 最佳合成条件为: $n(\text{MgO}) : n(\text{酸}) = 1 : 1$,

55 $^\circ\text{C}$ 中和反应 1.5 h, 55 $^\circ\text{C}$ 过碱化反应至溶液澄清, 65 $^\circ\text{C}$ 碳酸化反应 3 h;

(2) 复合碳酸镁-环烷酸镁腐蚀抑制剂能较好地抑制锅炉的腐蚀。加量为 1000 $\mu\text{g}/\text{g}$ 时, 烟气中 SO_3 含量仅有 7.7%, 比加剂前降低了 70.0%; 钢片腐蚀速率为 12.7 mm/a, 比加剂前降低了 21.6%。在抑制高、低温腐蚀性能方面达到了 Pento 2000 添加剂的水平;

(3) 机理分析表明, 复合无机-有机酸镁腐蚀抑制剂中含有纳米级 MgCO_3 粒子, 在有机酸镁胶束的增溶作用下形成稳定的胶体体系, 有利于其在燃油中的溶解分散, 进而发挥协同作用。在燃烧过程中, 复合碳酸镁-有机酸镁分解生成的 MgO 与体系中的 V_2O_5 作用, 有效地抑制了 SO_2 催化氧化生成 SO_3 的反应, 低温腐蚀得到控制; 与低熔点钒酸盐作用生成高熔点钒镁酸盐, 从而抑制高温腐蚀的发生。该研究能为燃油电站锅炉系统的腐蚀问题提供一种可行的解决方案和思路。

参考文献:

- [1] LIANG S Y (梁书源), JIANG C Y (姜翠玉). Corrosion mechanism of oil-fired boiler in power plant and progresses in anticorrosion techniques inside boiler[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection (中国腐蚀与防护学报), 2018, 38(2): 105-116.
- [2] TIAN S B (田松柏). Active sulfurs and their distribution in Middle East crudes[J]. Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section) [石油学报(石油加工)], 2000, 16(3): 9-14.
- [3] PAUL A R, ALAM F, JAIN A, et al. Boiler safety in south Asia[J]. Journal of the Institution of Engineers (India) Series C, 2020, 101(5): 761-769.
- [4] WANG C, NORDGREN S, LINDBLOM B, et al. Conceptual design of an integrated heating system at LKAB Malmberget with consideration of social-environmental damage costs[J]. Journal of Cleaner Production, 2010, 18(9): 944-951.
- [5] JIANG C Y (姜翠玉), LIU L (刘蕾), SHAO X (邵雪), et al. Catalytic oxidative desulfurization performance of substituted salicylaldehyde Schiff base metal complexes[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2019, 36(10): 2136-2141.
- [6] LI Z M, SUN F Z, SHI Y T, et al. Experimental study and mechanism analysis on low temperature corrosion of coal fired boiler heating surface[J]. Applied Thermal Engineering, 2015, 80: 355-361.
- [7] LI Y F (李玉峰), LI J Y (李继玉), LI H Y (李怀阳), et al. Preparation and corrosion resistance of sulfonated polyaniline/silicone resin coatings[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2019, 36(6): 1049-1055.
- [8] LIAO Y M (廖依敏), CHEN M H (陈明辉), WANG F H (王福会), et al. Self-healing high-temperature protective metal-enamel composite coatings[J]. Surface Technology (表面技术), 2020, 49(1): 25-34.
- [9] WANG Y (王勇), WANG J Q (王建强), LI M L (李美玲), et al. Passivation behavior of Fe-based amorphous metallic coating in NaCl and H_2SO_4 solutions[J]. Acta Metallurgica Sinica (金属学报), 2015, 51(1): 49-56.
- [10] XU J Q (许加庆). Research on boiler flue gas heat recovery and low temperature corrosion prevention[D]. Beijing: North China Electric Power University (华北电力大学), 2015.
- [11] ZHAI S M (翟淑敏), SHANG D Z (尚德镇), ZHAO B C (赵宝成). Study on the use of SMH (II) type fuel additives in power station boilers[J]. Power Engineering (动力工程), 1995, 15(1): 51-55.

- [12] LIU R J (柳瑞君). Coal-fired boiler magnesium agent addition technology and application[J]. East China Electric Power (华东电力), 1989, (5): 32-35.
- [13] YOSHIO H, MASAHARU N, HARUO U. Behavior of magnesium based additives injected into oil fired boilers for as a preventive measure against gas side corrosion[J]. Zairyo-to-Kankyo, 1985, 34(4): 240-245.
- [14] KERAHROODI M S A, RAHMANI K, YOUSEFI M. The inhibitory effect of magnesium sulfonate as a fuel additive on hot corrosion of generating tubes of power plant boiler[J]. Oxidation of Metals, 2018, 89(5/6): 565-588.
- [15] WANG Y L (王永垒), LI H Y (李海云), FANG H X (方红霞). Synthesis of high alkaline magnesium oleate by quantitative carbon dioxide method[J]. Applied Chemical Industry (应用化工), 2015, 44(5): 838-840.
- [16] WANG Y L (王永垒), WUMANGJIANG E L (吾满江·艾力), LI H Y (李海云). Synthesis of environmentally protective magnesium isostearate detergent using quantitative carbon dioxide[J]. Modern Chemical Industry (现代化工), 2011, 31(1): 49-51.
- [17] XU Y (徐燕), HUA L S (华伦松), WANG C Y (王朝雨), *et al.* The development of the magnesium naphthenate with super-high base number[J]. Lubricating Oil (润滑油), 2003, 18(5): 45-48.
- [18] DING L Q (丁丽芹), ZHANG J H (张景河), HE L (何力), *et al.* Nano-chemical micro-reaction mechanism of metalation process in synthesis of magnesium salt as lubricating oil detergent[J]. Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section) [石油学报(石油加工)], 2009, 25(1): 96-101.
- [19] SUN M Z (孙敏卓), MENG Q X (孟仟祥), ZHENG J J (郑建京), *et al.* Analysis of organic acid salts of marine carbonate rocks in Tarim Basin[J]. Journal of Central South University (Science and Technology) (中南大学学报: 自然科学版), 2013, 44(1): 216-222.
- [20] REN H R (任宏瑞), CHEN Z (陈镇), DANG J (党杰), *et al.* Study on the thermal decomposition of magnesium carbonate hydrates by TG-DTG and FTIR[J]. Journal of Taiyuan University of Technology (太原理工大学学报), 2013, 44(5): 560-565.

(上接第 1569 页)

- [15] MAO C X (毛晨曦), LI X Y (李向阳), ZHANG H Y (张鸿宇), *et al.* Preparation of fischer-tropsch wax ionomers and its application as nucleating agent[J]. Plastics Science and Technology (塑料科技), 2018, 46(9): 133-137.
- [16] MAO S D, ZHANG M, LIN F H, *et al.* Attapulgite structure reset to accelerate the crystal transformation of isotactic polybutene[J]. Polymers, 2022, 14(18): 3820.
- [17] WANG A M (王爱民), BAI N (白妮), WANG J X (王金玺), *et al.* Preparation and phosphorus adsorption property of cationic polyacrylamide intercalated bentonite composite[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2019, 36(3): 506-512, 540.
- [18] YANG F (杨芳), CHEN S J (陈思静), YANG J (杨晶), *et al.* The property study of sisal fiber cellulose microcrystalline reinforced polypropylene composites[J]. China Plastics Industry (塑料工业), 2016, 44(2): 92-95.
- [19] LIU Y J (刘艳吉), CHENG X Y (程欣宇), LI Z (李政), *et al.* Chitosan coated sodium triphosphate microcapsules-expandable graphite synergistic flame retardant natural rubber/eucommia ulmoides gum[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2022, 39(6): 1250-1256.
- [20] WANG J H (王建航), XU Z Y (许志彦), YE X L (叶小林), *et al.* Synthesis of flame retardant based on DOPS derivatives and properties of polylactic acid composites[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2022, 39(2): 396-402.
- [21] JIAO Y H, WANG X L, WANG Y Z, *et al.* Thermal degradation and combustion behaviors of flame-retardant polypropylene/thermoplastic polyurethane blends[J]. Journal of Macromolecular Science Part B-Physics, 2009, 48(5): 889-909.
- [22] ZHAO B, CHEN L, LONG J W, *et al.* Synergistic effect between aluminum hypophosphite and alkyl-substituted phosphinate in flame-retarded polyamide 6[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2013, 52(48): 17162-17170.
- [23] KARMARKAR A, CHAUHAN S S, MODAK J M, *et al.* Mechanical properties of wood-fiber reinforced polypropylene composites: Effect of a novel compatibilizer with isocyanate functional group[J]. Composites Part A-Applied Science and Manufacturing, 2007, 38(2): 227-233.
- [24] WANG B (王波), MAO S D (毛双丹), LI X Y (李向阳), *et al.* Preparation and properties of isotactic polybutylene-1/corn powder composites[J]. China Plastics Industry (塑料工业), 2021, 49(1): 93-97.

(上接第 1595 页)

- [17] TIAN H Y, QUAN H P, HUANG Z Y, *et al.* Effects of two kinds of viscoelastic surfactants on thickening and rheological properties of a self-thickening acid[J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2020, 197: 107962.
- [18] QUAN H P (全红平), ZHEN X L (甄学乐), YAN Z (严忠), *et al.* Synthesis and diverting performance evaluation of non-crosslinked acidification self-diverting agent ADDA[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2022, 39(5): 1054-1062.
- [19] MU R H (穆瑞花), LAI X J (赖小娟), WANG L (王磊), *et al.* Synthesis and application properties of a sulfobetaine Gemini surfactant[J]. Chemical Industry and Engineering Progress (化工进展), 2019, 38(7): 3377-3383.
- [20] WU T J (吴天江). Investigation on viscosity behavior of ammonium gemini surfactant acidizing system[J]. Petrochemical Industry Application (石油化工应用), 2011, 30(1): 13-16.
- [21] ZHANG L Y (张濂源), QU Z Q (曲占庆), WANG Y C (王云川), *et al.* Preparation and properties of erucylamidopropyl hydroxysulfobetaine-based self-diverting acid[J]. Chemical Research and Application (化学研究与应用), 2020, 32(11): 2028-2033.
- [22] RONG X M (荣新明), ZHANG B (张博), ZHANG Q (张强), *et al.* Evaluation of betaine-based acidic self-diverting agent[J]. Applied Chemical Industry (应用化工), 2020, 49(11): 2693-2695, 2700.
- [23] QU Z Q (曲占庆), QU G Z (曲冠政), QI N (齐宁), *et al.* Laboratory experimental study on acidification technology of self-diverting acid of betaine type[J]. Special Oil & Gas Reservoirs (特种油气藏), 2012, 19(5): 120-123.
- [24] ZHOU M (周明), LUO Q (罗强), YANG Y (杨燕), *et al.* Effect of calcium ion on micelles of SDBS surfactants in high temperature[J]. Journal of Oil and Gas Technology (石油天然气学报), 2011, 33(11): 134-138.
- [25] MATA J P, ASWAL V K, HASSAN P A, *et al.* A phenol-induced structural transition in aqueous cetyltrimethylammonium bromide solution[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2006, 299(2): 910-915.
- [26] MANDAL B, MOULIK S, GHOSH S. Influence of aquo-organic solvent media on the self-aggregation of sodium dodecyl sulfate (SDS) and its interaction with polyvinylpyrrolidone (PVP)[J]. Colloid and Polymer Science, 2014, 292(10): 2485-2495.