

文章编号: 1671-6612 (2021) 02-219-06

一种通过臭味剂提示泄漏的乙二醇载冷剂

史煜 马俊 徐大川 赵芳 王海锋

(中国空气动力研究与发展中心设备设计及测试技术研究所 绵阳 621000)

【摘要】 以 51%乙二醇水溶液为基础, 苯甲酸钠、磷酸氢二钠、苯并三氮唑、三乙醇胺、钼酸钠为复合缓蚀剂, 四氢噻吩为泄漏提示剂, 通过磷酸调节溶液体系 pH 值, 组成某环境风洞换热系统载冷剂。参考发动机冷却液试验方法, 安排正交实验, 测定了载冷剂腐蚀性和泡沫倾向。自定了臭味指示能力测定方法, 确定了厂房内四氢噻吩用量与察觉时间关系。实验结果显示, 该载冷剂对铜、低银铜磷焊料、黄铜、钢、OCr18Ni9 不锈钢和铸铝具有优秀的防腐缓蚀性能, 泡沫倾向性小, 各项指标均优于 NB/SH/T0521 标准要求, 添加的臭味剂能够在厂房内及时有效的提示泄漏。

【关键词】 乙二醇; 载冷剂; 冷却液; 防冻液; 缓蚀剂; 换热系统; 臭味剂

中图分类号 TB61+2/TG174.42 文献标识码 B

An Ethylene Glycol Refrigerant with Leakage Detection by Odorant Indicator

Shi Yu Ma Jun Xu Dachuan Zhao Fang Wang Haifeng

(Facility Design and Instrumentation Institute, China Aerodynamics Research and Development Center, Mianyang, 621000)

【Abstract】 The refrigerant used for heat exchange system of an environmental wind tunnel was constituted on the basis of 51% ethylene glycol solution, and sodium benzoate, disodium hydrogen phosphate, benzotriazole, triethanolamine, sodium molybdate were added as compound corrosion inhibitor, while tetrahydrothiophene as Leakage Detection. The pH value of refrigerant could be adjusted by phosphoric acid. The experimental method of engine antifreeze fluid was used for reference, and the corrosivity and foaming tendencies were measured through orthogonal experiment. The relationship between dosage of tetrahydrothiophene and detection time was confirmed by the measuring method of odorant detection capacity which was self-developed. The results of experiment indicated that this refrigerant had high anti-corrosion performance on copper, low-silver copper-phosphorus filler, brass, steel, OCr18Ni9 stainless steel, cast aluminum, and it also has low foaming tendency. Each index was better than the requirement of standard NB/SH/T0521, and the leakage could be warned by the odorant effectively.

【Keywords】 ethylene glycol; refrigerant; coolant; antifreeze fluid; corrosion inhibitor; Heat exchange system; odor

作者简介: 史煜 (1975-), 男, 本科, 高级工程师, 主要研究化学化工应用, E-mail: sy403@sina.com

通信作者: 马俊 (1991-), 男, 硕士研究生, 工程师, 主要研究化学化工应用及材料高性能化, E-mail: 398827506@qq.com

收稿日期: 2020-08-04

0 引言

多功能环境风洞可以模拟大气边界层流动, 用来研究复杂地形或建筑物周围的流动特征和污染物的迁移、扩散规律^[1,2]; 也可以模拟自然界真实的气候环境, 对交通运输工具进行测试考核^[3,4]。换热系统是环境风洞的重要辅助系统, 分为加热系

统和制冷系统, 它们将载冷剂加热或制冷, 通过载冷剂把冷热量传递到环境风洞试验段, 以达到所需的试验温度。

某环境风洞需要的载冷剂, 其要求的热交换器温度范围 $-35^{\circ}\text{C}\sim 100^{\circ}\text{C}$, 质量分数 51%的乙二醇水溶液冰点 -35.1°C , 沸点 107.2°C , 可以满足温度要

求。

除满足载冷温度以外,对载冷剂还有更高的要求,如尽量减少换热系统金属腐蚀,对系统非金属材料(密封垫、橡胶管)没有危害,冷热稳定性好,泡沫倾向低,人员环境危害小。而乙二醇水溶液在高温下工作时,易被氧化成乙醇酸,再被氧化成乙二酸,导致系统酸性增加^[5]。当 pH 值小于 7 后,就会对金属产生腐蚀,直接影响换热器、管道、阀门、机泵等设备安全,缩短使用寿命,增加系统维修和运行费用。常用的解决办法是向乙二醇水溶液中加入缓蚀剂。缓蚀剂是一种以适当的浓度和形式存在于乙二醇水溶液中,防止或减缓腐蚀的化学物质,同时保持金属材料原来的物理机械性能不变^[6-7]。和其它防腐技术方法比较,添加缓蚀剂防腐不需要特殊的附加设备,也无需改变金属材料和本质的本性,具有工艺简便、成本低廉、操作简单、保护效果好和适用性强的特点^[8]。

一般换热系统在运行过程中,对大量泄漏可通过监控载冷剂储罐液位来发现;少量的跑冒滴漏多采用人工检查的方法发现。而且为与其他如润滑油等液体的滴漏相区分,一般会在载冷剂中加入色素。但在结构复杂、管路部件繁多、空间狭小的风洞及工业设备中,人员进出困难,通过人工检查的方法难以做到及时发现,造成载冷剂损耗、场地污染、人员健康受损。而通过向载冷剂中加入臭味剂,以臭味的方式来提示泄漏,对于环境风洞或类似的设备来说更为适用。

最后,考虑到贮存稳定性和使用方便等要求,还需在乙二醇水溶液中加入消泡剂、防霉剂等添加剂,组成最终完整的载冷剂。

1 缓蚀剂选择

可用于乙二醇水溶液体系的缓蚀剂的种类很多,各种缓蚀剂对不同的金属有不同的作用,因此需要根据换热系统使用的金属材质种类有针对性的进行选取复配,并根据实验结果确定合适的组分和含量。

该环境风洞换热系统由蒸汽锅炉、制冷机组、换热器、机泵、管路和阀门组成,涉及多个制造厂家。系统设备所用金属材料复杂,经统计,有铜、低银铜磷焊料、黄铜、钢、OCr18Ni9 不锈钢和铸铝六大类。

三乙醇胺对铝及其合金、铁等都有良好的缓蚀性能。它是一种吸附型有机缓蚀剂,其-N=基团与铁离子有很好的络和能力,可以吸附在钝化膜的间隙处,使膜变得致密而完整。其在溶液中含量达到一定时,其吸附并修复膜完整性的作用即达到一个定值,再增加浓度,缓蚀性能变化并不显著。但胺类易与铜生成络合物,附着在铁、铝表面时会加速腐蚀,因此需要加入苯并三氮唑等加强铜的钝化效果。

苯并三氮唑(BTA)是铜及其合金、银等有色金属的缓蚀剂。它对铜的缓蚀作用是通过铜离子置换 BTA 中的一个氢离子,并与其他 BTA 上的氮原子以配位键生成共聚物。这种聚合物膜薄而致密,不溶于水,在高浓度氯离子条件下也能在铜表面完成良好的覆盖,且在 280℃ 以下温度都很稳定,从而抑制了铜的腐蚀。有研究表明适当提高 BTA 浓度可以增加铜合金表面 BTA 覆盖层的致密性,但 BTA 浓度大于 $9.42 \times 10^{-3} \text{mol/L}$ 后,铜表面阻抗值随浸泡时间的延长不再发生明显变化,BTA 覆盖层在铜表面活化区域的覆盖厚度和覆盖度都达到了上限^[9,10]。

苯甲酸钠可减缓钢的腐蚀,同时也能减少铅、铜腐蚀。它是非氧化型有机缓蚀剂,通过其他氧化剂的作用在金属表面形成保护膜,阻止金属离子转入溶液中。同时还可起到溶液防霉防腐作用。

磷酸盐既具有缓蚀性能又具有很好的 pH 缓冲性能,对钢和铁都具有一定的缓蚀作用。但聚磷酸盐高温下易分解为正磷酸根并形成磷酸钙沉淀,且磷酸盐有利于微生物的繁殖并产生粘泥,因此用量不宜过大。有研究表明钼酸钠与等量的磷酸盐复配使用,两者间的协同缓蚀作用能进一步提高缓蚀效果同时又大幅度降低钼酸钠和磷酸盐的用量^[11],尤其是磷酸氢二钠与钼酸钠复配效果最好,在不同温度、不同配比条件下缓蚀率均达到 85% 以上,其中在较高温度下,缓蚀率达到 90% 以上^[12]。同时磷酸氢二钠可以与三乙醇胺协同,防腐缓蚀效果更好。

钼酸钠是铁的缓蚀剂,但同时铜、黄铜、铝、镉、银和锌均有一定的缓蚀作用。它与基体金属发生反应,生成的产物 $\text{Fe-MoO}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 在金属表面沉积,形成钝化膜,但由于价格较高,一般多与其他缓蚀剂复配使用。它与磷酸二氢钠、三乙醇胺等多种缓蚀剂复配,对多种金属起到良好的协同缓蚀作

用^[13,14]。

磷酸可以调节体系酸碱度, 同时也可以形成磷酸盐, 既具有缓蚀性能又具有很好的 pH 值缓冲性能。

由此, 确定了以苯并三氮唑、钼酸钠、三乙醇胺、磷酸氢二钠、磷酸、苯甲酸钠 6 中缓蚀剂复配, 加入到乙二醇水溶液中进行防腐缓蚀实验。

2 臭味剂选择

经查, 常用的臭味剂有乙硫醇、四氢噻吩等, 但多是用燃气加臭, 用于溶液体系中鲜有提及。

乙硫醇的化学性质不够稳定, 易被氧化(空气中的氧也可氧化)成二硫化物, 载冷剂储罐中有空气, 长期使用加臭效果会下降。而且加入到水中后有一定腐蚀性, 对换热系统造成不利影响。四氢噻吩是饱和杂环化合物, 化学性质稳定, 也没有腐蚀性, 因此选用四氢噻吩作为载冷剂臭味剂。

3 实验部分

3.1 主要试剂与仪器

苯并三氮唑, AR, 天津市致远化学试剂有限公司;

磷酸氢二钠, AR, 天津市致远化学试剂有限公司;

苯甲酸钠, AR, 天津市致远化学试剂有限公司;

钼酸钠, AR, 天津市化学试剂四厂;

三乙醇胺, AR, 广东光华科技股份有限公司;

乙二醇, AR, 天津市致远化学试剂有限公司;

碳酸氢钠, AR, 成都市联合化工试剂研究所;

无水硫酸钠, AR, 广东光华科技股份有限公司;

氯化钠, AR, 天津市致远化学试剂有限公司;

金属腐蚀试片, 符合 SH/T0085 标准, 蓝星石化天津石化金属试片厂;

分析天平, PB153, 梅特勒托利多;

pH 计, 雷磁 PHS-25, 上海仪电科学仪器股份有限公司;

数显恒温水浴, HH-S8, 金坛市医疗仪器厂。

3.2 实验方法

乙二醇水溶液做工业设备载冷剂所应达到的技术指标, 没有相关的国家或行业标准予以规定。而乙二醇型发动机冷却液的标准齐全, 考虑到换热系统工况与发动机类似, 只是所用金属材料与发动机有所不同, 因此引用发动机冷却液标准作为载冷

剂的参照指标, 对载冷剂性能进行评估。

对于发生泄漏后的臭味提示能力, 根据厂房空间大小, 自行制定了测定方法。

3.2.1 腐蚀性测定

载冷剂对金属材质的防腐缓蚀性能测试方法按石油化工行业标准 SH/T0085, 以及美国材料协会标准 ASTM D1384-2005e1 执行, 加热温度为 $88 \pm 2^\circ\text{C}$ 。由于换热系统没有使用铸铁, 而是采用了大量的 OCr18Ni9 不锈钢, 因此将铸铁试片替换为不锈钢试片, 试片尺寸为与标准要求的铸铁试片一致, 即为 $50.0\text{mm} \times 25.0\text{mm} \times 3.5\text{mm}$ 。图 1 为金属试片, 图 2 为腐蚀性测定装置。

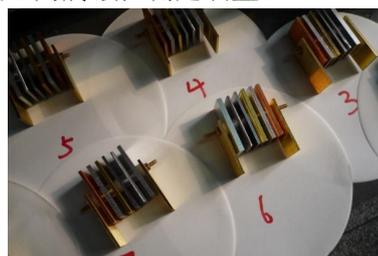


图 1 金属试片

Fig.1 Metal specimen



图 2 腐蚀性测定装置

Fig.2 Corrosion test equipment

3.2.2 泡沫倾向测定

泡沫倾向测定按石油化工行业标准 SH/T0066 执行。参比冷却液为长城 FD-2 多效防冻液。



图3 泡沫倾向测定仪器

Fig.3 Foaming tendency test equipment

3.2.3 臭味指示能力测定

臭味指示能力测定按以下方法进行: 在医用软塑输液袋中注入载冷剂, 调整输液器的流量调节器, 使滴管中载冷剂滴落速度为 30 ± 2 滴/分。测试在无风厂房中, 常温下进行。输液器出口离地 0.5m, 使载冷剂自由滴落于不锈钢盘中。5 名嗅觉正常的成年测试者在距离输液管口 5m 远处, 面向输液器并肩站立并正常呼吸。为避免测试者相互干扰, 测试者均背手握拳, 待闻到臭味时变拳为掌。第一滴载冷剂滴到不锈钢盘时开始计时, 待 5 人中有 4 人手呈掌形时, 停止计时, 结束测试。

3.3 正交实验设计

对确定加入的 6 种缓蚀剂, 根据调研到的常用用量, 确定了各自水平, 表 1 为因素水平表。表中因素 1-5 为各缓蚀剂加入量占载冷剂的质量百分比; 因素 6 磷酸的加入量非定值, 加入到使体系 pH 值

为 8 和 9 即可。由于钼酸钠价格较贵, 且主要是钢、铁的缓蚀剂, 而加入的三乙醇胺、苯甲酸钠等都具有对钢、铁的缓蚀性能, 但考虑到它与磷酸氢二钠、三乙醇胺等良好的协同缓蚀作用, 因此实验是以考察是否加入钼酸钠为主, 只设 0 和 0.15% 两个水平。

表 1 因素和水平

Table 1 Factors and levels of orthogonal experiment (%)

水平	因素					
	1 苯甲酸钠	2 磷酸氢二钠	3 苯并三氮唑	4 三乙醇胺	5 钼酸钠	6 磷酸
1	0.15	1.8	0.04	3.0	0	pH=8
2	0.3	1.0	0.08	2.2	0.15	pH=9
3	0.6	0.6	0.16	1.5	-	-
4	1.0	0.3	0.32	1	-	-

根据因素水平情况, 选取了 L₁₆ (4⁴×2³) 正交实验表安排实验 (见表 2)。

表 2 L₁₆ (4⁴×2³) 正交实验及结果分析

Table 2 L₁₆ (4⁴×2³) orthogonal design table and intuitive analysis

实验号	因素						试块总质量变化 mg
	1 苯甲酸钠	2 磷酸氢二钠	3 苯并三氮唑	4 三乙醇胺	5 钼酸钠	6 磷酸	
1	0.15	1.0	0.16	2.2	0.15	8	16
2	0.6	0.3	0.04	2.2	0	9	17
3	0.3	0.3	0.16	1.5	0.15	9	13
4	1.0	1.0	0.04	1.5	0	8	16
5	0.15	0.6	0.04	1.0	0.15	9	17
6	0.6	1.8	0.16	1.0	0	8	14
7	0.3	1.8	0.04	3.0	0.15	8	13
8	1.0	0.6	0.16	3.0	0	9	16
9	0.15	1.8	0.32	1.5	0	9	18
10	0.6	0.6	0.08	1.5	0.15	8	9
11	0.3	0.6	0.32	2.2	0	8	14
12	1.0	1.8	0.08	2.2	0.15	9	17
13	0.15	0.3	0.08	3.0	0	8	13
14	0.6	1.0	0.32	3.0	0.15	9	17
15	0.3	1.0	0.08	1.0	0	9	18
16	1.0	0.3	0.32	1.0	0.15	8	16
均值I	16	15.5	15.75	14.75	15.75	13.875	-
均值II	14.5	16.75	14.25	16	14.75	16.625	-
均值III	14.25	14	14.75	14	-	-	-
均值IV	16.25	14.75	16.25	16.25	-	-	-

极差	2	2.75	2	2.25	1	2.75	-
----	---	------	---	------	---	------	---

4 结果与讨论

4.1 腐蚀性测定

正交实验结果及分析如表 2 所示。分析各因素均值可知, 当载冷剂中苯甲酸钠含量为 0.6%, 磷酸氢二钠含量为 0.6%, 苯并三氮唑含量为 0.08%, 三乙醇胺含量为 1.5%, 钼酸钠含量为 0.15%, 加入磷酸调节体系 pH 为 8 时, 对各类金属具有最佳缓蚀效果。该组合正好与实验 10 一致, 其试块总质量变化为 9mg, 优于其他各个实验结果。

将实验 10 和实验 11 的载冷剂与金属试块相比较, 实验 10 的载冷剂透明清亮, 试块几乎无可见腐蚀。实验 10 的各试块质量变化 (见表 3) 完全满足 NB/SH/T0521 标准要求。

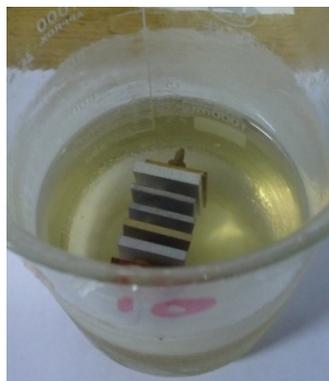


图 4 载冷剂与试片比对

Fig.4 Refrigerant and metal specimen comparison

表 3 各试块质量变化

Table 3 Weight changes per specimen (mg)

试片	质量变化	NB/SH/T0521 标准要求
铜	-2	-5~+5
焊料	-2	-5~+5
黄铜	-3	-10~+10
钢	0	-10~+10
OCr18Ni9	-1	-30~+30
铸铝	+1	-30~+30

4.2 泡沫倾向测定

实验中试用了 4 种常用的水性体系消泡剂加入到载冷剂中, 包括 DF-805、HT-507 聚硅氧烷型消泡剂和 TEGO Airex 902W、XWC-742 聚醚改性聚硅氧烷型消泡剂。所有消泡剂按商品推荐剂量加入后, 泡沫倾向测定结果均能达到 NB/SH/T0521 标准要求。当进一步降低加入量后, 如 TEGO Airex 902W 消泡剂推荐加入量为 0.2%~3.0%, 实际加入 0.03% 时, 载冷剂泡沫倾向测定结果也能符合标准要求 (见表 4)。

表 4 泡沫倾向测定结果

Table 4 Foaming tendencies test

试片	实测值	NB/SH/T0521 标准要求
泡沫体积 mL	88	≤150
泡沫消失时间 s	3	≤5.0

4.3 臭味指示能力测定

四氢噻吩加入量与臭味察觉时间测定结果见表 5。在环境风洞实际使用过程中，对于换热器及管道上出现的滴漏，四氢噻吩用量为 0.02% 时，已经能够起到及时提示泄漏的目的了。

表 5 臭味察觉时间测定

Table 5 Odor detection time

四氢噻吩用量%	臭味察觉时间 s
0.02	117
0.1	51
0.2	44

5 结论

某环境风洞载冷剂以 51% 乙二醇水溶液为基础，向其中加入苯甲酸钠 0.6%，磷酸氢二钠 0.6%，苯并三氮唑 0.08%，三乙醇胺 1.5%，钼酸钠 0.15%，并加入磷酸调节体系 pH 为 8；最后入四氢噻吩 0.02%，消泡剂 0.03% 制成。

正交实验结果显示，该载冷剂对铜、低银铜磷焊料、黄铜、钢、OCr18Ni9 不锈钢和铸铝具有优秀的防腐缓蚀性能，泡沫倾向性小，各项指标均优于 NB/SH/T0521 标准要求。添加的臭味剂能够在厂房内及时有效的提示泄漏。

目前该载冷剂已经在环境风洞换热系统使用

多年，各项性能仍然稳定可靠。

参考文献：

- [1] 胡振丹. 玉溪市中心城区大气污染物扩散的风洞模拟[D].昆明:昆明理工大学,2016.
- [2] 吴有兵. 燃煤电厂间冷排烟塔烟气扩散环境风洞模拟研究[D].成都:西南石油大学,2018.
- [3] 梁媛媛. 汽车环境风洞热力学模型及控制特性研究[D].上海:上海交通大学,2017.
- [4] 王宏朝,单希壮,杨志刚. 地面效应模拟对环境风洞中车辆冷却系统试验影响的数值模拟[J]. 吉林大学学报(工学版),2017,47(5):1373-1378.
- [5] 范金龙,龚敏,侯肖,等. 3A21 铝合金在乙二醇水溶液中的腐蚀行为[J]. 腐蚀与防护,2014,35(11):1116-1121.
- [6] 张天胜. 缓蚀剂[M]. 北京:化学工业出版社,2002.
- [7] 刘道新. 材料的腐蚀与防护[M]. 西安:西北工业大学出版社,2006.
- [8] 胡国高,杨俊,郑兴文. 铝制冷板在乙二醇冷却液中的腐蚀行为[J]. 腐蚀与防护,2017,38(3):193-198.
- [9] 张胜涛,薛茗月,王艳波,等. 苯并三氮唑缓蚀剂在铜表面覆盖行为的研究[J]. 腐蚀科学与防护技术,2006,18(5):313-316.
- [10] 张胜涛,薛茗月,王艳波,等. 苯并三氮唑缓蚀铜合金的原位椭圆偏振研究[J]. 中国腐蚀与防护学报,2006,26(6):342-345.
- [11] 郭良生,黄霓裳,余兴增. 钼酸钠-磷酸盐对碳钢的协同缓蚀作用机理[J]. 材料保护,2000,33(2):39-40.
- [12] 龚利华,环毅. 钼酸盐水处理缓蚀剂复配研究[J]. 给水排水,2006,32(6):60-63.
- [13] 王昕,张春丽,王艳军. 钼酸钠和三乙醇胺对 45# 钢的缓蚀作用研究[J]. 沈阳工业学院学报,2003,22(4):89-91, 65.
- [14] 王昕,张春丽. 钼酸钠和三乙醇胺对铜的缓蚀作用[J]. 腐蚀科学与防护技术,2004,16(1):44-46.