二元醇型传热介质中添加剂技术的研究

中国船舶重工集团公司第七一八研究所 ■ 侯锦锋 * 李杰 蔡淑红

摘 要：主要阐述了二元醇型传热介质在防冻基础上的管道缓蚀防腐技术。通过对无机型添加剂传热介质和有机型添加剂传热介质的防腐实验数据进行对比后发现，有机型添加剂传热介质对黄铜、紫铜、碳钢、不锈钢、铝、锌、焊料等金属具有更长效、更好的防腐效果，同时可满足低毒、环保需求，值得在太阳能、空气能、中央空调、锅炉等热水及采暖行业推广使用。

关键词：添加剂；防腐；传热介质；二元醇；有机

0 引言

近年来，在国家清洁能源政策的推动下，北方地区开始大规模使用太阳能、空气能、锅炉等热源设备来解决居民采暖及生活热水方面的问题。这些设备在运行中需要通过水循环系统进行热量传递，因此应解决好循环系统的防冻、防腐、防垢等问题，添加使用传热介质是较好的解决办法。本文以二元醇型传热介质为基础进行讨论。

1 传热介质的介绍

传热介质主要由防冻剂 (乙二醇或丙二醇等)、添加剂、去离子水 (纯水)3 大部分组成。

传热介质即工作在密闭循环系统中，可传递能量 (冷 / 热)、防止腐蚀、夏季防沸、冬季防冻的液体介质。其可应用于热水供暖，空气源、地源热泵，太阳能传热，热能存储，加工冷却、热回收，暖通中央空调系统的防冻、防冻裂、防腐，锅炉系统及管道的防冻、防腐等。其中，防冻、防沸是其最基础的性能，只要按照合适的比例足量添加防冻剂，就能实现防冻、防沸；技术难点是在添加剂方面，添加剂需要解决系统运行中接触的所有材料的腐蚀问题，同时不产生水垢堵塞管路，防止细菌使传热介质变色、变味。太阳能、空气能热水器水循环系统的主要金属材料为黄铜、紫铜、碳钢、不锈钢、铝合金等；中央空调与锅炉系统中的金属材料除上述金属外，应用镀锌管的较多，焊接用的焊料也是防腐重点；同时，对于 PVC 塑料、密封材料、橡胶等高分子材料的溶胀性也不应忽视。

2 添加剂的组成

添加剂主要由缓蚀剂、阻垢剂、防腐剂、缓冲剂、消泡剂及染色剂组成。

1) 缓蚀剂可使金属材料在某种介质中的腐蚀速度明显降低，同时还能保持金属材料原来的物理、化学性能不变。合理使用缓蚀剂是防止金属

收稿日期：2018-03-23

通信作者：侯锦锋 (1984—)，男，硕士、工程师，主要从事液压支架用防冻液、车用防冻液、太阳能传热介质方面的研发。693883099@qq.com

2019-1印刷.indd 67 2019-1-23 9:44:59

及其合金在环境介质中发生腐蚀的有效方法[1]。

2) 阻垢剂可与钙、镁离子结合，形成稳定的络合物，易溶于水，不沉积，且能使已形成的水垢疏松和脱落。

3) 防腐剂可延迟微生物生长或化学变化所引起的腐败，以及颜色和气味的变化。

4) 缓冲剂也称为酸碱稳定剂，可使传热介质长期处于一定的酸碱浓度 (pH) 值范围内，保持主要金属的钝化，抑制腐蚀。常见金属钝化最佳 pH 值如表 1 所示[2]。

表 1 常见金属钝化最佳 pH 值范围

金属名称	pH 值范围
铝	4.0～8.5
铜 (黄铜、紫铜)	7.0～12.5
铁 (铸铁、碳钢、不锈钢)	8.5～12.5
锌	8.0～10.0
铅 / 焊料	7.5～9.5

5) 消泡剂的作用是：传热介质循环时会产生泡沫，而泡沫破裂会对管道内表面产生破坏，消泡剂可有效减少泡沫的危害。

6) 染色剂可使传热介质有醒目的颜色。

3 添加剂的主流分类

1) 无机盐 (IAT，Inorganic Acid Technology) 型添加剂主要应用于汽车发动机的冷却液中，其主要包括硝酸盐、亚硝酸盐、钼酸盐、硼酸盐、硅酸盐、铬酸盐、钨酸盐、聚磷酸盐、锌盐、苯甲酸钠、氢氧化钠等。

该种添加剂的优点是溶解性好、价格便宜，并能极好地防止铝和铝合金的点腐蚀；缺点是有剧毒、致癌物 (亚硝酸盐、铬酸盐) 偏多，长期存储和使用 (2～3 年) 稳定性差，若采用硅酸盐易形成硅酸凝胶，影响传热。

2) 全有机羧酸 (OAT，Organic Acid Technology) 型添加剂是分子结构中含有羧基 (-COOH) 的化合物添加剂，为各类含芳香酸和脂肪酸。主要包含一元脂肪酸 (丙酸、丁酸…癸酸、十二酸)、苯甲酸类、肉桂酸类、二元酸（戊二酸、丁二酸…癸二酸）等。该种添加剂的优点是能长期防腐 (5 年以上)、消耗慢、耐硬水能力强、毒性低、热稳定性好且对环境友好；缺点是溶解度比无机盐类差，铝材内表面易变黑[3]，价格略高。

4 金属腐蚀及检验方法

4.1 金属腐蚀分类

4.1.1 全面腐蚀

全面腐蚀是指金属的整个表面都被腐蚀，使金属整体变薄。例如，某些材料在大气中会腐蚀生锈。从工程技术方面来看，全面腐蚀的危害性相对小，约占各类腐蚀统计的 17.8%[4]。

4.1.2 局部腐蚀

局部腐蚀是指金属材料 (合金或不纯的金属) 与电解质溶液接触，通过与电极反应产生的腐蚀，主要的腐蚀类型有点腐蚀、缝隙腐蚀等。

1) 点腐蚀又称坑蚀和小孔腐蚀，虽然其重量损失不大，但由于阳极面积很小，所以腐蚀速率很快，严重时可造成设备穿孔，使大量的油、水、气泄漏，有时甚至会造成火灾、爆炸等严重事故，危险性很大。点腐蚀还会使晶间腐蚀、应力腐蚀和腐蚀疲劳等加剧，在很多情况下，点腐蚀是这些腐蚀的起源。

2) 缝隙腐蚀是指在电解液中，金属与金属或金属与非金属表面之间会构成狭窄的缝隙，缝隙内物质的移动受到了阻滞，形成浓差电池，从而产生缝隙腐蚀[5]。

这两种腐蚀类型同时且交叉进行，须用适当的添加剂减少或减慢腐蚀的进行。

4.2 腐蚀检测方法

目前，民用传热介质腐蚀检测尚无国家标准或行业标准，因此，采用 GB 29743-2013《机动车发动机冷却液》中的玻璃器皿腐蚀试验，测试传热介质对黄铜、紫铜、碳钢、不锈钢、铝、锌、焊料等金属的腐蚀情况。将这些材质的金属试片完全浸泡在鼓气的标准腐蚀液体中 336±2 h，保持温度 88±2 ℃，通过测定金属试片的质量变化

2019-1印刷.indd 68 2019-1-23 9:44:59

来判断传热介质的腐蚀抑制性能。

5 IAT 与 OAT 对比

5.1 腐蚀抑制原理对比 [6]

对 IAT 型与 OAT 型添加剂中缓蚀剂的腐蚀抑制原理进行对比。

1) 大部分 IAT 型添加剂的缓蚀剂需要在液体中氧气的帮助下在金属内表面氧化成膜，通过阻抑阳极的腐蚀反应来达到防腐蚀的目的。氯离子、高温及高的水流速都会破坏氧化层，所以需要定期补充缓蚀剂。

2) OAT 型添加剂的缓蚀剂会与金属内表面发生反应，吸附成膜，因此，缓蚀剂的消耗微乎其微，从而达到保护周期长的目的。

5.2 腐蚀抑制效果对比

5.2.1 腐蚀抑制结果对比

在二元醇型传热介质中，参照 GB 29743-2013，对某品牌的 IAT 型和 OAT 型添加剂的腐蚀抑制效果进行了检测，结果如表 2 所示。

表 2 IAT 和 OAT 型添加剂腐蚀抑制效果检测数据

检测条件	金属类别	国家标准质量变化 /mg• 片 $^{-1}$	IAT 检测结果 /mg• 片 $^{-1}$	OAT 检测结果 /mg• 片 $^{-1}$
玻璃器皿腐蚀试验 (温度为 88±2 ℃，时间为 336±2 h)	铸铁	±10	+4	-0.6
	焊料	±30	-4	-1.2
	碳钢、不锈钢	±10	+1	+0.1
	铸铝	±30	+9	+1.0
	紫铜	±10	-1	-0.7
	黄铜	±10	+2	-0.2
	锌	±30	—	-1.0

由表 2 可知，OAT 型添加剂的试片重量损失较小，对金属的保护较 IAT 型更好。

5.2.2 腐蚀抑制时间对比

添加剂会随着时间的推移消耗，保持一定量就能持续地抑制腐蚀。在汽车应用方面，发动机冷却液中 IAT 型添加剂在车辆连续行驶 2.4 万~4 万 km 时就已消耗殆尽；而 OAT 型添加剂在车辆连续行驶 10 万~30 万 km 时含量还很高，甚至在行驶 60 万 km 后进行检测，含量仍旧在 60%[7]。折算成时间对比，OAT 型添加剂的消耗时间远大于 IAT 型。IAT 型添加剂的更换标准基本是 2 年或 2 万 km，而 OAT 型是 5 年或 10 万 km。

以上数据表明，OAT 型添加剂在防腐效果中的各项指标均优于 IAT 型，在汽车市场上，采用 OAT 型添加剂的发动机冷却液 (防冻液) 是目前的发展趋势。

5.2.3 添加剂年限推算

取太阳能行业中市面上厚度最薄的 0.2 mm 板材，按照 GB 29743-2013 的防腐要求推算二元醇型传热介质中 IAT 型和 OAT 型添加剂的最短使用年限。计算方法为：用金属损失质量除以金属密度，再除以表面积，可计算出年损失厚度；再用金属板材厚度除以金属年损失厚度，可计算出全腐蚀年限。计算结果如表 3 所示。

以防腐最差的铝材为例，OAT 型添加剂最少防腐 6.1 年，IAT 型最少防腐 2.1 年。汽车水箱一般厚度在 1.0 mm 以上，而太阳能、空气能热水器中，传热介质循环管路最薄的为波纹管，市面厚度以 0.35 mm 居多，集热器背板铜管的厚度都在 0.5 mm 以上。对照派瑞牌传热介质铝的实际防腐数据，以 0.35 mm 铝板材完全腐蚀计算，OAT 型需要 10.7 年，IAT 型需要 3.7 年。实际应用中，危害大的腐蚀大多由局部腐蚀引起，单个点腐蚀、缝隙腐蚀就能造成汽车或热水器无法使用，理论计算虽不具有实际意义，但足以说明 OAT 添加剂的缓蚀性能远远优于 IAT 型添加剂。而实际应用中，传热介质主要接触的金属材质以铜、锌、铁为主，其使用寿命比最差的铝材质长。车用 IAT 型添加剂冷却液的质保期为 2 ~ 3 年，OAT 型添加剂冷却液的质保期为 5 ~ 10 年，以表 3 中最差的铝材质计算使用年限更具有指导意义。

太阳能热水器、空气能热水器、中央空调、锅炉中多数使用黄铜、紫铜、碳钢、不锈钢、镀锌管、焊料等 6 种金属，剔除铝材后，OAT 型

2019-1印刷.indd 69 2019-1-23 9:44:59

表 3 IAT 和 OAT 型添加剂腐蚀年限对比

试片名称	规格 /mm	表面积 /mm^2	密度 /mg•mm^{-3}	腐蚀量要求 /mg• 片$^{-1}$		年腐蚀量 /mg		0.2 mm 板材完全金属腐蚀时间 / 年	
				OAT 型	IAT 型	OAT 型	IAT 型	OAT 型	IAT 型
紫铜	(50×25×2) ×7	2767	8.92	±5	±10	130	261	37.9	18.9
黄铜	(50×25×2) ×7	2767	8.50	±5	±10	130	261	36.1	18.1
铸铁	(50×25×4) × 7	3111	7.40	±5	±10	130	261	35.3	17.7
304 不锈钢	(50×25×2) ×7	2767	7.93	±5	±10	130	261	33.7	16.8
铝	(50×25×3) × 7	2939	2.70	±10	±30	261	782	6.1	2.1
锌	(50×25×2) × 7	2767	7.14	±5	±10	130	261	30.3	15.2
焊料	(50×25×4) × 7	3111	7.82	±10	±30	261	782	18.7	6.2

注：规格是指 (长 × 宽 × 厚) × 内孔径

添加剂防腐能达到 10 年以上，IAT 型添加剂也能防腐 5 年以上。但是在家用电器中，IAT 型添加剂中亚硝酸盐的毒性是其最大的弱点，坚决不能使用。

5 结论

使用二元醇制备的传热介质的毒性，若根据 LD50>10000 mg/kg 判断，按照《化学品毒性鉴定技术规范》评价为低毒物 [8]。通过实验和相关数据表明，二元醇型传热介质使用 OAT 型添加剂技术能有效地提高防腐年限，降低产品毒性，顺应国家家电产品长效、低毒、环保的要求，值得在传热介质中推广使用。

参考文献

[1] 曾初升 . 316L 不锈钢腐蚀性能电化学研究 [D]. 昆明 : 昆明理工大学 , 2006.

[2] 周建军 , 李庆年 , 冷观俊 , 等 . 汽车冷却液 [M]. 北京 : 化学工业出版 , 2003.

[3] 汪宇 . 全有机型车用发动机冷却液缓蚀剂配方的研究 [D]. 武汉 : 华中科技大学 , 2007.

[4] 金属腐蚀 [EB/OL]. http://baike.baidu.com/view/153868.htm，2018-03-21.

[5] 陆洪彬 . 不锈钢表面高性能纳米防护涂层研究 [D]. 南京 : 南京大学 , 2011.

[6] 吴良彪 , 甘黎明 , 杨惠玲 . 多功能环保型发动机冷却液对多金属腐蚀性的研究 [J]. 兰州石化职业技术学院学报 , 2008, 8(1): 5 － 7.

[7] 万书晓 , Roberto Ghini, 向晖 , 等 . 机动车发动机冷却液 [M]. 北京 : 中国石化出版社 , 2014.

[8] 河北省疾病预防控制中心 . 太阳能空调环保设备专用导热冷却液 [R]. 石家庄 , 2017. 太阳能

(接第 76 页)

同济大学 , 2007.

[3] Boopathi R V, Shanmugam V. A review and new approach to minimize the cost of solar assisted absorption cooling system[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2012, 16(9): 6725 － 6731.

[4] Noro M, Lazzarin R M, Busato F. Solar cooling and heating plants: An energy and economic analysis of liquid sensible vs phase change material (PCM) heat storage[J]. International Journal of Refrigeration, 2014, 39: 104 － 116.

[5] Beccali M, Cellura M, Finocchiaro P, et al. Life cycle performance assessment of small solar thermal cooling systems and conventional plants assisted with photovoltaics[J]. Solar Energy, 2013, 104: 93 － 102.

[6] Eicker U, Colmenar-Santos A, Teran L, et al. Economic evaluation of solar thermal and photovoltaic cooling systems through simulation in different climatic conditions: An analysis in three different cities in Europe[J]. Energy & Buildings, 2014, 70: 207 － 223.

[7] Mugnier D. State of the art for solar thermal or PV cooling and refrigeration[A]. Solar Heating and Cooling Program SHC 2014 Conference[C]. Beijing, 2014.

[8] Klein S, Beckmann B, Duffie J. Trnsys, a transient system simulation program[Z]. Users manual, 2006, 16.

[9] Duffie J, Beckman W. Solar engineering of thermal processes(3rd ed. Hoboken)[M]. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2006.

[10] Witzig A, Foradini F, Probst M C M, et al. Simulation tool for architects[A]. Proceeding of the 2009 CISBAT international conference[C]. Lausanne, 2009.

[11] Eicker U, Pietruschka D. Design and performance of solar powered absorption cooling system in office buildings[J]. Energy & Buildings, 2009, (41): 81 － 91. 太阳能

2019-1印刷.indd 70 2019-1-23 9:45:00