

甲醇汽油对金属的腐蚀研究

贾伟艺^{1,2}

(1. 开滦煤化工研发中心, 河北 唐山 063611;

2. 河北省煤基材料与化学品工程技术研究中心, 河北 唐山 063018)

摘要:研究了在未添加腐蚀抑制剂的条件下, 甲醇、汽油、M15 和 M30 甲醇汽油 4 种体系对 6 种不同金属的腐蚀情况, 同时, 考察了环境因素对金属试片的腐蚀情况。结果表明, 甲醇汽油对 20# 钢、铝片、铸铁、锡片的腐蚀影响不大, 对黄铜、紫铜有一定的影响。环境中水和空气的进入增大了燃料对铜件的腐蚀能力。鉴于此, 有针对性的研制了一种腐蚀抑制剂, 能有效抑制甲醇汽油对铜件的腐蚀能力。

关键词: 甲醇汽油; 腐蚀; 原子吸收; 金属

中图分类号: U473.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2014)06-0052-03

Study of metal corrosion by methanol gasoline

JIA Wei-yi^{1,2}

(1. Coal Chemical R&D Center of Kailuan Group, Tangshan 063611, China; 2. Hebei Provincial Engineering

Technology Research Center of Coal-based Chemicals and Materials, Tangshan 063018, China)

Abstract: Corrosion problems caused by methanol gasoline have received great attention in recent years. In absence of corrosion inhibitors, the influences of methanol, gasoline, M15 and M30 methanol gasoline on the corrosion of six different metals are studied. In addition, the environmental factors are also investigated. The results show that methanol gasoline does not have obvious effect on the corrosion of 20# steel, aluminum, cast iron and tin sheet, but greatly affects the corrosion of brass and copper. In presence of water and air, the corrosion of copper parts will increase. Based on this result, a corrosion inhibitor is developed to effectively inhibit the corrosion of copper in methanol gasoline.

Key words: methanol gasoline; corrosion; AAS; metal

在石油资源日益匮乏和环保呼声日益高涨的今天, 甲醇汽油作为替代能源受到了广泛关注。首先, 甲醇具有辛烷值高、污染物排放少等特点, 研究表明, 使用甲醇汽油, CO、HC、NO_x 等常规排放物质大幅度减少^[1-3]; 其次, GB/T 23510—2009《车用燃料甲醇》、GB/T 23799—2009《车用甲醇汽油(M85)》2项国家标准让甲醇燃料有了合法身份。

甲醇可以与汽油掺烧或单独使用, 使用低比例甲醇汽油, 发动机可以不作改动。由于低比例甲醇汽油国家标准尚未出台, 目前仅在山西、陕西、浙江、贵州等地试点推广, 在推广应用, 甲醇汽油的相溶性、腐蚀性、溶胀性、气阻等引起了广泛关注^[4-8]。由于汽油的酸性腐蚀很弱, 主要是活性硫化物引起的腐蚀, 当汽油中存在一定量的甲醇时, 在运输储运过程中, 难免会有水的进入以及甲酸的生成, 会激活金属的酸腐蚀和电化学腐蚀等, 笔者主要针对甲醇汽油的腐蚀性问题进行研究。

1 研究方法

1.1 试验材料与仪器

试验材料: 无水甲醇, 分析纯; 甲酸, 分析纯; 93# 汽油, 市售; 紫铜: 符合 GB/T 5096 铜片腐蚀要求; 黄铜: 符合 GB 5332 中 H70 铜要求; 铸铁化学组成: 碳质量分数为 3.0% ~ 3.3%, 硅的质量分数为 1.8% ~ 2.2%, 铁余量; 20# 钢: 符合 GB 699 要求; 铝片化学组成: 硅的质量分数为 5.5% ~ 6.5%, 铜的质量分数为 3.0% ~ 4.0%, 铁的质量分数 < 1.2%, 锰的质量分数为 0.8%, 镁的质量分数为 0.1% ~ 0.5%, 镍的质量分数 < 0.5%, 锌的质量分数 < 1.0%, 铝余量; 锡片: 锡的质量分数为 29.0% ~ 30.0%, 铅余量。

试验仪器: 赛多利斯分析天平, 精度为 0.1 mg; 恒温水浴锅, 精度为 0.1℃; 游标卡尺, 精度为 0.02 mm; TAS-990 原子吸收分光光度计, 普析通用仪器设备有限公司生产。

1.2 试验方法

1.2.1 腐蚀试片的处理及腐蚀级别的判断

试片先用 65 μm (240 粒度) 的碳化硅或氧化铝砂纸处理, 除去以前用其他等级砂纸留下的打磨痕迹后, 将铜片浸没在洗涤溶剂中, 铜片在使用前要进行最后磨光。最后磨光时, 将试片取出, 用无灰滤纸保护手指来拿取铜片, 用 105 μm (150 目) 的碳化硅或氧化铝砂纸做精细磨光处理, 将夹在夹钳上的铜片表面磨光, 直至用一块新的脱脂棉擦拭时不再留下污斑为止。当试片擦净后, 马上浸入 (或称重后浸入) 已准备好的试样中。试片腐蚀级别参照 GB/T5096—1985^[9]。

1.2.2 金属试片的表面积

金属试片的表面积 $S(\text{cm}^2)$ 为:

$$S = (L \times B + B \times H + L \times H) \times 2 \div 100$$

式中: L 为金属片的长, mm; B 为金属片的宽, mm; H 为金属片的高, mm。

1.2.3 金属试片的单位面积质量变化值

金属试片的单位面积质量变化值 $W(\text{mg}/\text{cm}^2)$ 为:

$$W = [(m_0 - m_1) / S] \times 1000$$

式中: m_0 为试验前金属片质量, g; m_1 为试验结束后处理金属片质量, g; S 为金属片表面积, cm^2 。其中, W 为正值表示失重, 为负值表示增重。

1.2.4 铜离子含量测试条件

原子吸收分光光度计, 火焰类型为空气-乙炔贫燃焰, 波长为 324.7 nm, 光谱带宽为 0.2 nm, 滤波系数为 0.3, 灯电流为 3 mA, 负高压为 302.25 V, 燃烧头高度为 8 mm, 积分时间为 3 s, 空气压力为 0.24 MPa, 乙炔压力为 0.05 MPa, 流量为 1 600 mL/min。

2 结果与分析

2.1 甲醇汽油对金属的腐蚀研究

将 6 种试片分别浸泡于 93# 汽油、M15、M30、M100 4 种体系中 (所用甲醇为无水甲醇), 比色管口密封隔绝空气, 2 个月以后, 取出试片观察、称重, 由于紫铜的腐蚀等级有标准色板对比, 其他 5 种金属的腐蚀测定没有可以进行比对的标准色板, 只能通过单位面积试片的质量损失和试片表面变色、腐蚀或锈蚀的情况进行判断, 结果如表 1 所示。

由表 1 可以看出, 6 种金属的单位面积重量变化率均 $< 0.05 \text{ mg}/\text{cm}^2$, 变化率较小, 取出的试片中, 浸泡在 M15、M30、汽油体系中的黄铜和紫铜表面出现了轻微的变色。浸泡黄铜和紫铜的 4 种溶剂体系中, 除甲醇体系无变化外, 其他 3 种体系颜色均有略

表 1 金属试片在 4 种溶剂中的单位面积质量变化值

单位面积质量变化值 $W/(\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2})$	93# 汽油	甲醇	M15	M30
紫铜	0.0169	0.0272	0.0423	0.0460
黄铜	0.0160	0.0240	0.0470	0.0491
锡片	0.0098	0.0240	0.0335	0.0353
20# 钢	0.0122	0.0183	0.0355	0.0384
铸铁	0.0139	0.0194	0.0276	0.0287
铝片	0.0058	0.0088	0.0115	0.0124

微的加深。其他 4 种试片并无明显变化, 可见甲醇汽油体系对铜件的影响最为明显。另外, 由于试验用的甲醇试剂为分析纯, 纯度高, 所含游离酸性离子少, 腐蚀性也较弱, 从而导致其他几种金属的腐蚀情况变化不明显。

铜的腐蚀是一个非常复杂的过程^[10], 为进一步研究甲醇汽油体系中铜片腐蚀的原因, 向密封和敞开的 2 种甲醇汽油体系中分别置入紫铜片, 同时进行空白对比, 两星期后的腐蚀结果见表 2。

表 2 铜片腐蚀试验

甲醇汽油	隔绝空气		未隔绝空气	
	无铜片	铜片	无铜片	铜片
pH	7.01	7.52	7.04	8.36
铜片腐蚀等级	—	1a	—	1b

由表 2 可以看出, 没有密封的体系, pH 均有所增加, 且铜片腐蚀情况较密封体系严重, 参考铜导线在水中的腐蚀机理发现, 在不含氧的体系中, 铜导线的腐蚀速率很低, 在 $0.002 \sim 0.05 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 的数量级^[11]; 当有水和氧存在时, 会发生电化学腐蚀, 从而导致铜的腐蚀速率大大提高。此外, 甲醇在生产过程中一般会含有酸性物质甲酸, 而且甲醇本身的吸水性也使之在贮存过程中吸收少量水分, 同时受到空气的氧化或细菌发酵, 甲醇体系中也会产生少量的有机酸, 这些都会造成金属腐蚀。为此, 在甲醇汽油的运输及加注使用过程中, 要做好密封, 防止水和氧气进入到甲醇汽油体系中。

2.2 不同腐蚀抑制剂对金属腐蚀的影响

由于甲醇汽油在运输储运以及加注、使用中很难不与空气中的水分和氧气等其他介质接触, 为此, 选用目前常用的几种腐蚀添加剂与自制的 KL 腐蚀抑制剂, 按照 GB/T 5096—1985 进行铜片腐蚀实验, 其腐蚀等级均在 1a 级。为模拟使用情况, 在甲醇汽

油中加入微量水和甲酸,将腐蚀等级测试时间延长至 1 个月,实验结果见表 3。

表 3 添加不同腐蚀抑制剂后的铜片腐蚀实验

腐蚀抑制剂	石油磺酸钠	苯并三唑	新癸酸	甲苯三唑	巯基苯并噻唑	市售复合抑制剂	KL
2 h 后腐蚀等级	1a	1a	1a	1a	1a	1a	1a
1 月后腐蚀等级	4a	2a	2c	2a	4a	1a	1a
1 月后溶液颜色	棕色	浅绿	绿色	浅绿	深棕色	浅黄	浅黄

由表 3 可以看出,加入自制的与市售的腐蚀抑制剂的铜片腐蚀等级均为 1a 等级,试片质量无明显变化,腐蚀率也在同一数量级上。为考察 2 种添加剂的优劣性,选该 2 种添加剂,质量分数分别为 0.04%、0.05%、0.06%、0.07%、0.08%、0.09%、0.10%,测定一星期后介质中铜离子质量浓度的变化,其中,配制的铜标准溶液从 0.1 ~ 1.0 mg/L,标准工作曲线拟合结果为 $Y = 0.1845X + 0.0473$,相关性为 0.999 93,结果如图 1 所示。

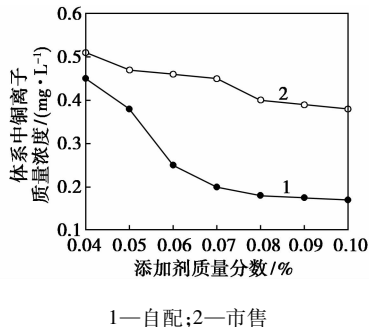


图 1 体系中铜离子质量浓度的变化情况

由图 1 可以看出,在添加剂质量分数相同的情况下,加入自配腐蚀添加剂中铜离子的质量浓度均低于市售体系,质量分数为 0.08% 时即可达到最优效果。经分析,自制的 KL 腐蚀抑制剂属于混合型缓蚀剂,由一些含氮和羟基的化合物和具有表面活性的有机缓蚀剂复配而成,其分子中有 2 种性质相反的极性基团:亲水基和亲油基,这些化合物分子中的亲水基能吸附在金属表面形成一层致密的保护膜,亲油基则发挥遮蔽作用,阻止水和氧等腐蚀性物质和金属接触,从而起到防止金属腐蚀的作用。由于该缓蚀剂中的亲水基团能透过金属表面上已存在的腐蚀产物或污垢面而逐渐在金属表面形成保护膜,因此,该腐蚀抑制剂不仅可以用于比较清洁的系

统,而且可用在已运转一段时间且存在一些腐蚀和污垢的系统。亲水基在渗透穿过腐蚀产物和污垢并在金属表面附着的过程中,能使这些污垢和腐蚀产物相互地结合松弛,与金属表面的粘聚力下降,使他们逐渐脱落而被油路系统带走。由于该缓蚀剂具有相当好的清洗金属表面的能力,所以在污垢比较多的系统中使用该添加剂时,要逐渐加入,并慢慢增加其浓度,以免剥落下来的污垢太多,造成油路管堵塞。

3 结论

无水分存在时,甲醇汽油体系对 20# 钢、铝片、铸铁、锡片的腐蚀影响不大,对黄铜、紫铜有一定的影响,表现为浸泡后溶液颜色加深;防止空气中水和氧气进入甲醇汽油中是有效地保护铜类材料免于腐蚀的重要措施之一;所配制的 KL 腐蚀抑制剂对甲醇汽油的金属腐蚀有明显的抑制作用,相对于市售金属腐蚀抑制剂,添加剂量较小,经济性好,有利于甲醇燃料的推广使用。

参考文献

- [1] 王翔,郭拥军,张建军. 甲醇、汽油及甲醇汽油做内燃机燃料的性质比较[J]. 化工时刊,2005(3):67-71.
- [2] 申志兵,曹祖宾,赵金花,等. 甲醇汽油使用性能的测试分析及综合评价[J]. 炼油技术与工程,2006(11):49-51.
- [3] 刘生全,马志义,王平福,等. 车用甲醇汽油燃料技术性能[J]. 长安大学学报:自然科学版,2007,27(14):88-91.
- [4] 周瑞,黄凤林,倪炳华. 甲醇汽油的稳定性研究[J]. 西安文理学院学报:自然科学版,2008,11(1):64-67.
- [5] 李圣勇,李圣涛. 甲醇汽油的腐蚀性和溶胀性研究[J]. 化学工业与工程技术,2007,28(6):33-34.
- [6] 许世海,刘晓,秦敏. 甲醇汽油的蒸发性与气阻倾向研究[J]. 车用发动机,2008(3):90-92.
- [7] 郭四虎,吴耀曲. 甲醇汽油腐蚀抑制剂的应用特性研究[J]. 化工生产与技术,2007,16(4):30-32.
- [8] 唐治钊,王君山,黄星亮. DMC-甲醇汽油互溶性影响因素的研究[J]. 天然气化工(C1 化学与化工),2013,38(4):52-54.
- [9] GB/T 5096—1985 石油产品铜片腐蚀实验法[S]. 北京:国家标准局,1986.
- [10] 徐春良. 高比例甲醇汽油对电动燃油泵的腐蚀性分析[J]. 辽宁化工,2009,38(4):262-264.
- [11] 陈社生. 发电机铜导线受内冷水腐蚀的机理及防护[J]. 广东电力,2002,15(2):16-19. ■