

A hand is shown holding a small amount of water, with a single drop falling into a calm lake. The background features a serene landscape with snow-capped mountains and a clear blue sky. The sun is low in the sky, creating a warm, golden light and lens flare effects. The water in the lake is still, reflecting the surrounding scenery. A large, smooth rock is visible in the water on the right side. The overall mood is peaceful and emphasizes the purity of the water.

EASTMAN

伊士曼水处理解决方案

伊士曼脱氧剂

水处理领域的专家都了解处理锅炉水对减缓腐蚀的重要性。

氧气和二氧化碳这两种气体都会在锅炉以及蒸汽冷凝水管道中造成严重的问题。仅仅十亿分之几 (ppb) 的溶解氧 (DO) 就足以在锅炉表面造成点蚀。冷凝水中的二氧化碳可形成碳酸，从而加速对蒸汽冷凝管道中使用的钢和其他金属的腐蚀。

伊士曼的脱氧剂产品（例如二乙基羟胺 [DEHA]）和中和胺产品（例如二乙氨基乙醇 [DEAE]、N,N-二甲氨基-2-丙醇 [DMA-2-P] 和二甲氨基丙胺 [DMAPA]）可有效控制锅炉和蒸汽管道中的腐蚀作用，从而延长锅炉回路的使用寿命。

溶解氧 (DO) 引起的腐蚀

锅炉给水中的溶解氧如果不加以处理，可能会产生腐蚀作用。常见的方法是使用脱气机将溶解氧物理降低至约 7–10 ppb。即使在这样低的水平，溶解氧仍然可能腐蚀给水系统和锅炉本身。如果不加以处理，锅炉水中的溶解氧可能会造成点蚀。

锅炉中涉及点蚀的一般反应可以通过以下反应来说明：



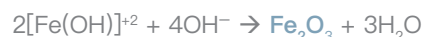
当存在溶解氧时，氢氧化亚铁物质将氧化为氢氧化三价铁物质：



溶解氧还原为氢氧化物：



在锅炉的碱性介质中，沉淀作用会产生铁基金属上常见的红锈、三氧化二铁锈层：

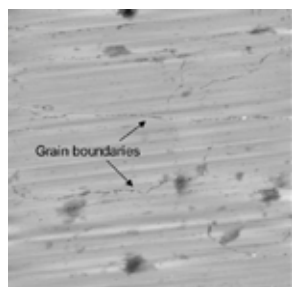


在没有脱氧剂的情况下，铁的整体腐蚀为：

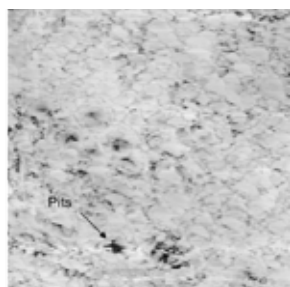


减缓锅炉点蚀的一种方法是将上述的溶解氧还原降低到最小程度或是消除，使用脱氧剂则可进一步去除溶解氧。

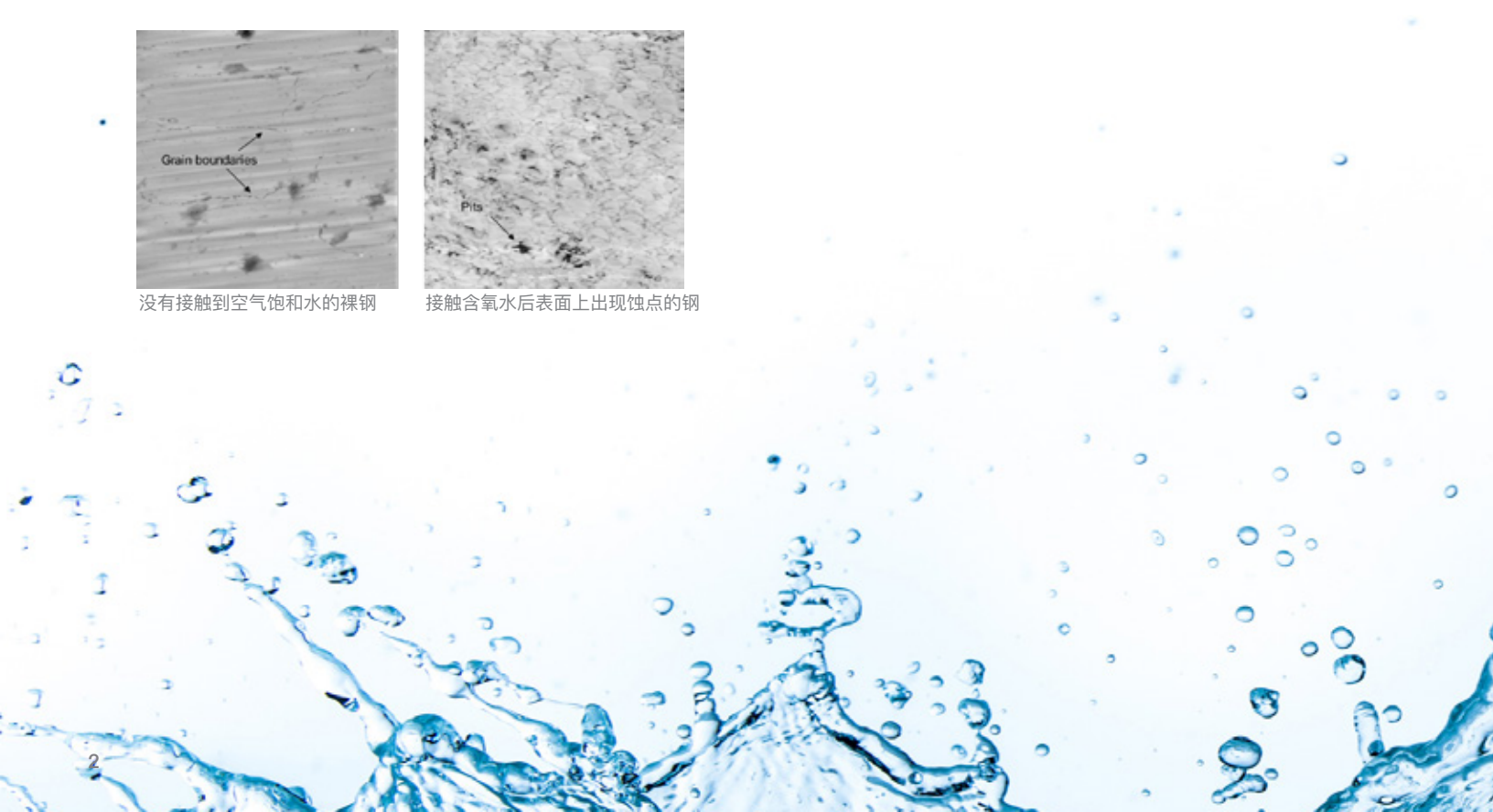
图 1.



没有接触到空气饱和水的裸钢



接触含氧水后表面上出现蚀点的钢



常见的脱氧剂

大多数脱氧剂在锅炉水化学作用中发挥两项重要功能。首先，它们都会从水中尽可能多地去除溶解氧，从而减缓锅炉中的点蚀。

本质上，脱氧剂是将溶解氧转化为氢氧根离子或水的还原剂。例如，通过 DEHA 去除氧气：



理论上脱氧所需的 DEHA 数量计算如下：

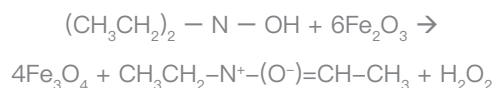
- 分子量 DEHA：89 g/mol
- 分子量 O_2 ：32 g/mol
- $[(4 \times 89.14)/(9 \times 32)] = 1.24$

因此，所需的 DEHA 数量大约是溶解氧的 1.24 倍。而在实际操作中，会添加过量的脱氧剂以确保去除溶解氧。

其次，要消除水中的所有溶解氧是不可能的，而且锅炉壁和管道可能会受到一定程度的腐蚀。大多数脱氧剂可在锅炉壁诱发形成钝化层。

例如，DEHA 会在锅炉壁诱发形成钝化层，从而进一步减缓腐蚀。这一个钝化层就是常见的“黑锈”四氧化三铁锈层（化学成分为 Fe_3O_4 ）。请注意，三氧化二铁锈层仅由处于 +3 氧化态的铁组成，而四氧化三铁锈层则是处于 +2 氧化态 (FeO) 和 +3 氧化态 (Fe_2O_3) 的铁组成的混合物。

尽管通过 DEHA 将三氧化三铁锈层还原成四氧化二铁锈层的确切机理很复杂，但它可以表示为：



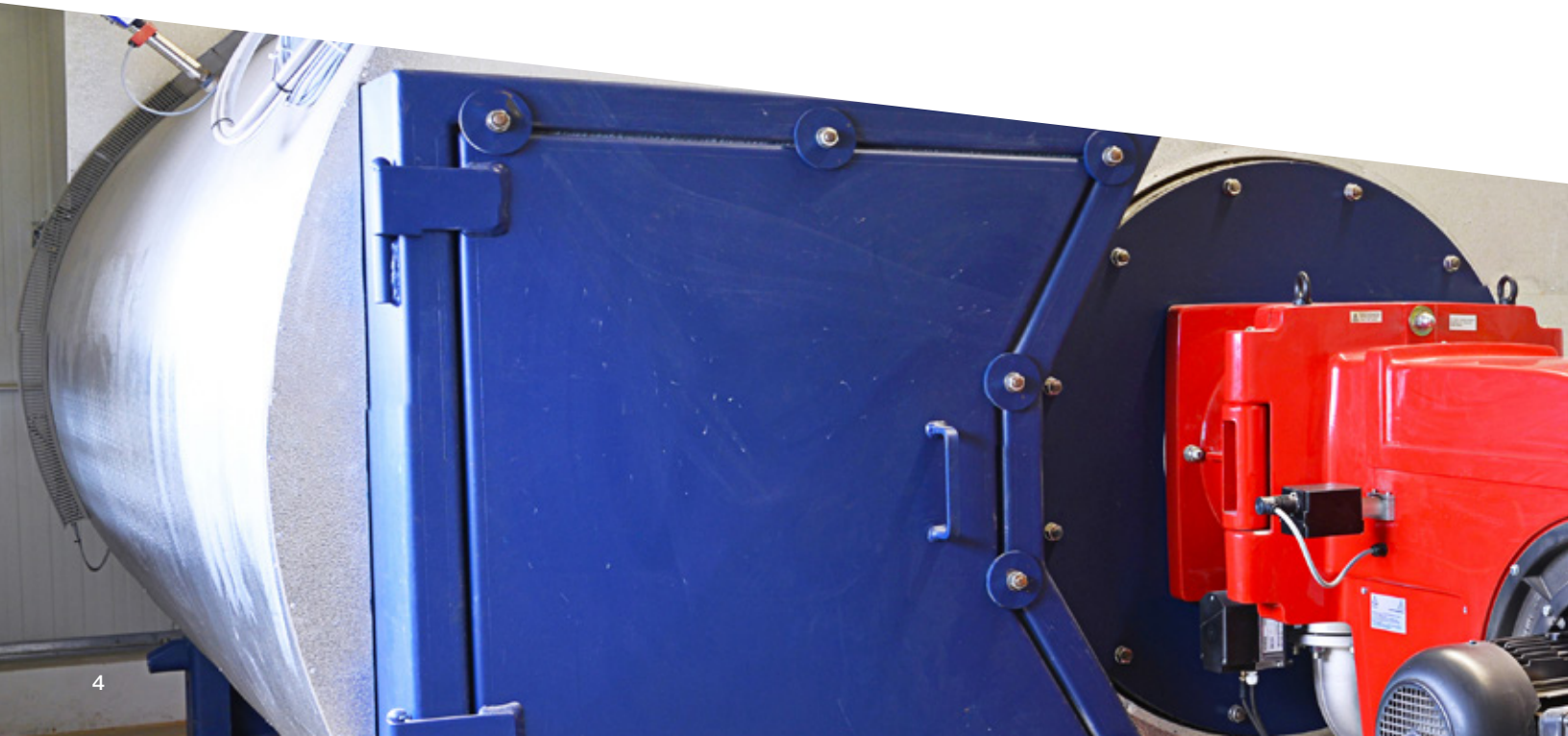
脱氧剂的选择

脱氧剂的选择取决于许多因素，包括锅炉的压力、给水的质量、其产生四氧化三铁锈层的能力、去除溶解氧的动力学及其 HES（健康、环境和安全）概况。举个例子，亚硫酸盐是一种价格实惠的脱氧剂，并且在去除溶解氧方面的动力学表现良好。不过，亚硫酸盐仅限用于低压锅炉，因为它会迅速氧化成硫酸盐，可能会形成 CaSO_4 或 MgSO_4 并导致排污周期加快。肼用于需要高纯度水的高压系统，因为其反应产物不会产生任何固体。但是，肼可能会给工作人员带来健康问题。其他常见脱氧剂参见表1。

将催化剂与脱氧剂一起使用以提高除氧速率的情况很普遍。例如，DEHA 使用对苯二酚 (HQ) 作为催化剂，而亚硫酸盐和其他脱氧剂则使用金属催化剂，例如钴 (II)。

表 1.脱氧剂和常见催化剂

脱氧剂	分子式	常见催化剂	催生四氧化三铁锈层?	理论化学计量与溶解氧 (实际使用的数量)
DEHA	$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NOH}$	HQ、铜	是	1.24x (2–3x)
亚硫酸钠	Na_2SO_3	钴 (II)	否	7.9x (8–10x)
碳酰肼	$(\text{NHNH}_2)_2\text{C=O}$	HQ、钴 (II)	是	1.4x (2–3x)
肼	N_2H_4	铜 (II)、锰 (II)、HQ	是	1.0x (2–3x)
甲基乙基酮肼	$\text{C}_2\text{H}_5\text{C(=NOH)CH}_3$	铜、HQ	微弱	5.5x (7–8x)
对苯二酚	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$	无， = 邻苯三酚	是	6.9x (7–10x)
异抗坏血酸盐	$\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_6$	钴 (II)、HQ	是	10.6x (12x)



伊士曼中和胺

蒸汽通过管网离开锅炉，以便将热量传递给某些商业或住宅处理程序。当蒸汽通过短、中或长而弯曲的管道组成的阵列行进时，蒸汽可能会冷却到部分蒸汽凝结的程度，从而在输送管中形成水。这种凝结的水称为冷凝水。由于冷凝水源自蒸汽，因此这些水中几乎没有杂质，并且就所有目的和用途而言，这些冷凝水几乎都是 100% 纯净的水。与其纯度可能一样重要的是，凝结水非常热，这也是凝结水经常被放回锅炉作为进入锅炉的一部分给水的原因。由于锅炉给水必须是热的，工厂如果使用冷凝水，就无需加热那么多的室温补水，从而可以节省燃料费用。

中和胺的作用

尽管冷凝水是给水的一个有吸引力的来源，但其中可能含有溶解的气体，例如二氧化碳、氧气或是氨气，如果处理不当，则会导致冷凝水管道腐蚀。蒸汽冷凝水管道中的二氧化碳主要来自两个来源。首先是蒸汽冷凝水管道中的泄漏可能会使 CO_2 侵入，其次是，大多数二氧化碳来自在锅炉中遇到的强烈温度和压力下发生的碳酸盐和碳酸氢盐分解（例如碱度）。锅炉水中的碱度可能以三种形式存在：氢氧化物 (OH^-)、碳酸氢盐 (HCO_3^-) 和碳酸盐 (CO_3^{2-})。在水软化系统中，可能存在中等水平的 HCO_3^- ，作为 CO_2 生成的潜在形式：

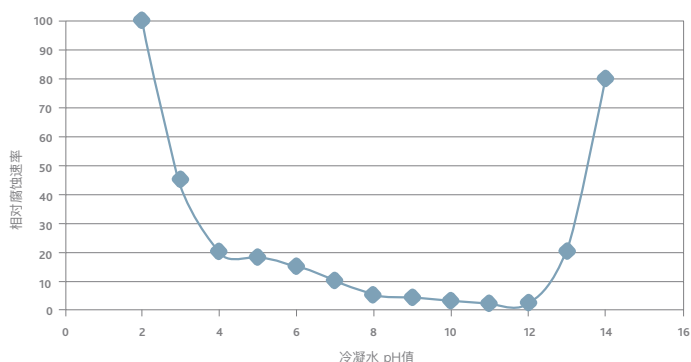


游离二氧化碳一旦形成，就会与冷凝水混合并形成碳酸，从而降低冷凝水的 pH 值：



实际上，仅仅少许 ppb 即足以降低高纯度冷凝水的 pH 值，从而加速蒸汽管道的冷凝水腐蚀。如图 1 所示，腐蚀速率受冷凝水 pH 值的影响非常强烈。

图 1.



如电位-pH 图所示，在中性至弱碱性 pH 值下较低的腐蚀速率，可能是由于四氧化三铁锈层的形成所导致的。因此，使冷凝水保持在腐蚀最小的 pH 值即 8-9 pH 值非常重要。如果冷凝水管网含有铜，那么重要的是不让 pH 值高于 9 以便最大程度地降低铜腐蚀的可能性。

详细的电化学和分析性表面分析清楚地展示了 H_2O 、 HCO_3^- 和 CO_3^{2-} 对低碳钢腐蚀作用的影响。图 2a-2d 分别显示了接触 H_2O 、 HCO_3^- 和 CO_3^{2-} 之前和之后钢表面的原子力显微镜 (AFM) 成像：

图 2a. 裸钢表面，无处理

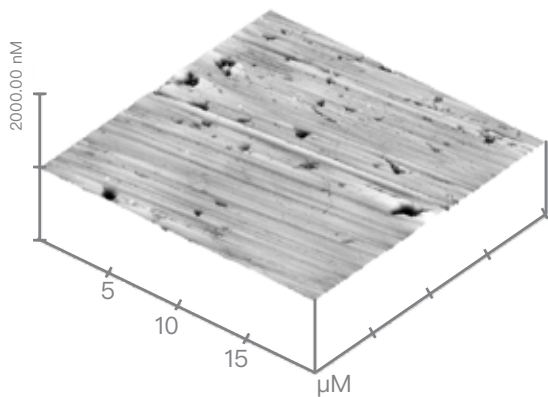


图 2b. 仅用超纯水浸泡过的铁表面

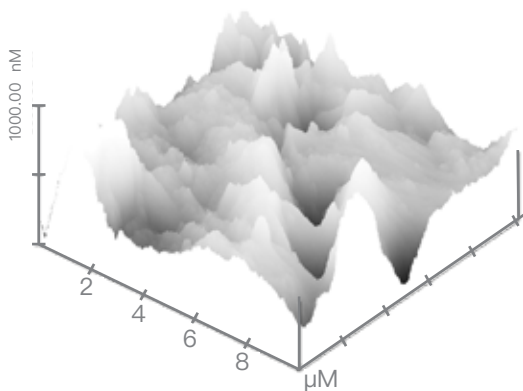


图 2c. 在水 + HCO_3^- 中浸泡过的铁表面

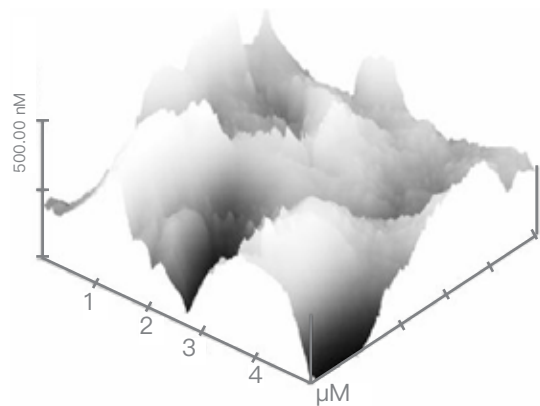
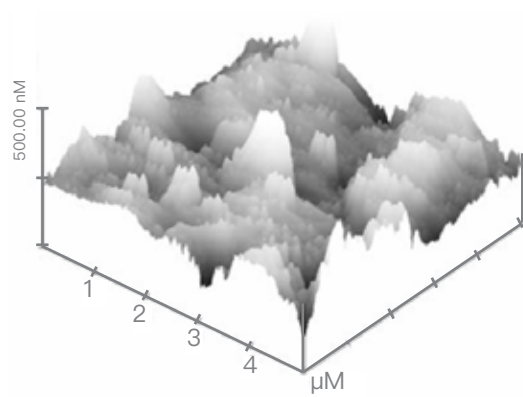


图 2d. 覆有碳酸盐层的铁基体



从图 2c 和 2d 的蚀点深度可以明显看出，钢被 HCO_3^- 和 CO_3^{2-} 腐蚀。使用化学分析电子光谱法 (ESCA) 对腐蚀表面的检测揭示了腐蚀层的化学成分（表2）。各种化学表面元素的结合能以电子伏特 (eV) 为单位列出。大约 287 eV 处的碳 1s 表明存在富含碳酸盐的层，这表明了 C=O 物质源自溶解的 CO_2 。即使是通过超纯水的发泡 CO_2 气体会腐蚀钢，并在钢表面形成富碳酸盐层。

表 2. 不同表面元素的 ESCA 结合能

钢电解质和结合能 (eV)	Fe 2p _(3/2)	O 1s	C 1s
Fe-仅超纯水	707.81 709.92 711.81	529.75 530.33	284.15
Fe-HCO ₃	709.09 710.22 711.56	529.21 530.62 531.72	284.22 287.94
Fe-CO ₃	708.60 711.53	529.13 530.96 531.53	284.92 287.28
Fe-CO ₂ (通过超纯水的发泡 CO ₂ 气体)	708.89 710.06 711.41	529.31 530.27 531.11	284.92 287.28

注：金属 Fe 的结合能 (BE) 最低，其次是 FeO，然后是 Fe₂O₃。同样地，对于氧而言，金属氧化物的 BE 比金属碳酸盐的低。所有表面通常都有一层薄碳层 (BE 约为 284 eV)，O-C=O BE 大约为 287 eV。

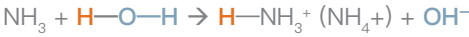
降低冷凝水的腐蚀速度

锅炉水行业使用中和胺来控制冷凝水腐蚀作用。在 pH 值保持在约 8.0 至 9.0 的正常处理条件下，胺对铜或铜合金没有任何不利影响。有几种胺可供选择，包括伊士曼的二乙氨基乙醇 (DEAE)、DMA-2-P 和二甲氨基丙胺 (DMAPA)。

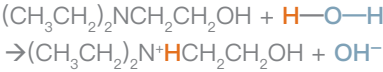
在确定哪种胺最适合给定的冷凝水回路时，必须考虑中和胺的特性。最重要的三个特性是碱度 (K_b)、中和能力和气液平衡分布。

碱度

将中和胺溶解在水中可得到碱性溶液。碱性的程度取决于胺的浓度及其特性。例如，溶解 10 ppm 的氨 (NH₃) 和 10 ppm 的 DEAE 会产生两种 pH 值不同的碱性溶液。溶解于水中的中和胺（以及氨）的碱性程度是由于水 (H—O—H) 中产生了氢氧根离子 (OH⁻)：



同样，水的质子转移到中和胺中，形成质子化的胺和游离的 OH⁻。根据以下反应，将 DEAE 稀释在水中可产生游离氢氧根离子：



通过添加比氨水碱性更高的胺（例如 DEAE）来增加游离 OH⁻ 的浓度，冷凝水的碱性也更高。

上述反应的程度可以基于平衡计算来量化。DEAE 和 DEAE 的质子化形式的平衡式为：

$$K_{\text{eq}} = \frac{[(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{N}^+\text{HCH}_2\text{CH}_2\text{OH}][\text{OH}^-]}{[(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}]}$$

在酸碱反应中，平衡常数 K_{eq} 分别用酸或碱离解常数 K_a 或 K_b 代替。使用碱解离常数代替 DEAE，则平衡反应的程度为：

$$K_b = \frac{[(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{N}^+\text{HCH}_2\text{CH}_2\text{OH}][\text{OH}^-]}{[(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}]} = 10^{-4.05}$$

取两者的对数：

$$\log(K_b) = pK_b = \log[(CH_3CH_2)_2N^+HCH_2CH_2OH] + \log[OH^-] - \log[(CH_3CH_2)_2NCH_2CH_2OH] = 4.05$$

在 pH 值为 7 的水中，OH⁻ 的浓度 [OH⁻] 为 1 × 10⁻⁷。可以用这个值来计算 DEAE 平衡的程度：

$$K_b = [(CH_3CH_2)_2N^+HCH_2CH_2OH][OH^-] / [(CH_3CH_2)_2NCH_2CH_2OH]$$

$$K_b / [OH^-] = [(CH_3CH_2)_2N^+HCH_2CH_2OH] / [(CH_3CH_2)_2NCH_2CH_2OH]$$

$$10^{-4.05} / 10^{-7} = [(CH_3CH_2)_2N^+HCH_2CH_2OH] / [(CH_3CH_2)_2NCH_2CH_2OH] = 891$$

891 这个大的正平衡值表示 DEAE 在水中的稀释会产生大量的游离 OH⁻，因此生成的是碱性溶液。pK_b 值小于 4.05 的胺在相似的摩尔浓度下会产生碱度更高的溶液。

注：量化胺的碱度的最简单方法是着眼于其共轭酸（胺的质子化形式）的 pK_a 值。共轭酸的 pK_a 值越大，胺的碱性越强。而 pK_b 值越小，则胺的碱性也越强。

胺的中和能力

中和胺与碳酸（溶于水中的二氧化碳）按 1:1 摩尔比率产生反应。中和给定量的溶解二氧化碳所需的中和胺的量与胺的分子量成反比。例如，CO₂ 的分子量为 44 g/mol，而 DMA-2-P 的分子量为 103.16 g/mol。中和 CO₂ 所需的 DMA-2-P 的量则为 102.14/44 = 2.32，由此可知 CO₂ 的量，需要是 DMA-2-P 的 2.32 倍。

同样，如果在计算中使用碳酸，则 H₂CO₃ (CO₂ + H₂O) 的分子量为 62 g/mol，而 DEAE (CH₃CH₂)₂NCH₂CH₂OH 的分子量为 117g/mol。如果在冷凝水回路中输入 5 ppm CO₂，将会产生 7.05 mg/L 的 H₂CO₃ (62 g/mol H₂CO₃/44 g/mol CO₂ = 1.41 × 5 ppm CO₂ = 7.05 ppm H₂CO₃)。中和这 7.05 mg/L 的 H₂CO₃ 所需的 DEAE 量为：

$$(7.05 \text{ mg/L}) / 62 \text{ mg/mmol H}_2\text{CO}_3 \times 117 \text{ mg/mmol DEAE} = 13.3 \text{ mg/L (13.3 ppm) DEAE}$$

提示：(mg/L = ppm)

对碳酸进行的类似计算表明，对于相同的 5 ppm CO₂，所需的 DMA-2-P 量为 11.7 ppm。完全中和所需的 DMA-2-P 量略低，是由于 DMA-2-P 的分子量相对于 DEAE 更低。



气液 (VL) 平衡分布

VL 分布比率是一个浓度比率，用于表示蒸气相（蒸汽）中中和胺的量与水相中胺的浓度： $[胺_{蒸汽}]/[胺_{水}]$ 。比率越大，冷凝水回路内的蒸汽中的胺就越多。已知的是，只有去质子化的胺（以游离胺形式存在）才是挥发性的，而去质子化的程度取决于锅炉水和蒸汽冷凝水的 pH 值。

如果将中和胺添加到锅炉给水中，那么锅炉水的 pH 值足以确保中和胺大部分被去质子化。锅炉水的 pH 值为 10–12 时，被去质子化并随蒸汽和 CO₂ 被带走的游离胺的百分比可以通过以下公式轻松计算：

去质子化的百分比 % = $100/(1 + 10^{(pKa - pH)})$

例如，在 3-甲氧基丙胺 (MOPA) 的 pK_a 值为 10.15 而锅炉水的 pH 值为 11 的情况下，去质子化的 MOPA 比例为：

去质子化的百分比 % = $100/(1 + 10^{(10.15 - 11)}) = 87.62\%$

表 3 显示了在锅炉水不同 pH 值时未质子化形式的其他中和胺的比例。

表 3. 在锅炉水不同 pH 值时未质子化形式的中和胺的比例

胺	pKa	pH 9.5	pH 10.0	pH 10.5	pH 11.0
伊士曼的 DEAE	9.87	29.9%	57.4%	81.0%	93.1%
伊士曼的 DMA-2-P	9.53	48.3%	74.7%	90.3%	96.7%
伊士曼的 DMAPA	9.33	61.3%	83.4%	94.1%	98.0%
吗啉	8.34	93.2%	97.8%	99.3%	99.8%
CHA	10.64	6.8%	18.6%	42.0%	69.6%
MOPA	10.15	18.3%	41.5%	69.1%	87.6%

尽管去质子化的吗啉的比例大于环己胺 (CHA)，但 CHA 的 VL 值远远大于吗啉。实际上，吗啉在任何常见的中和胺中均展现出最低的 VL 比例。

所列中和胺的 VL 比例的实验室测量值随压力变化。参见表 4。

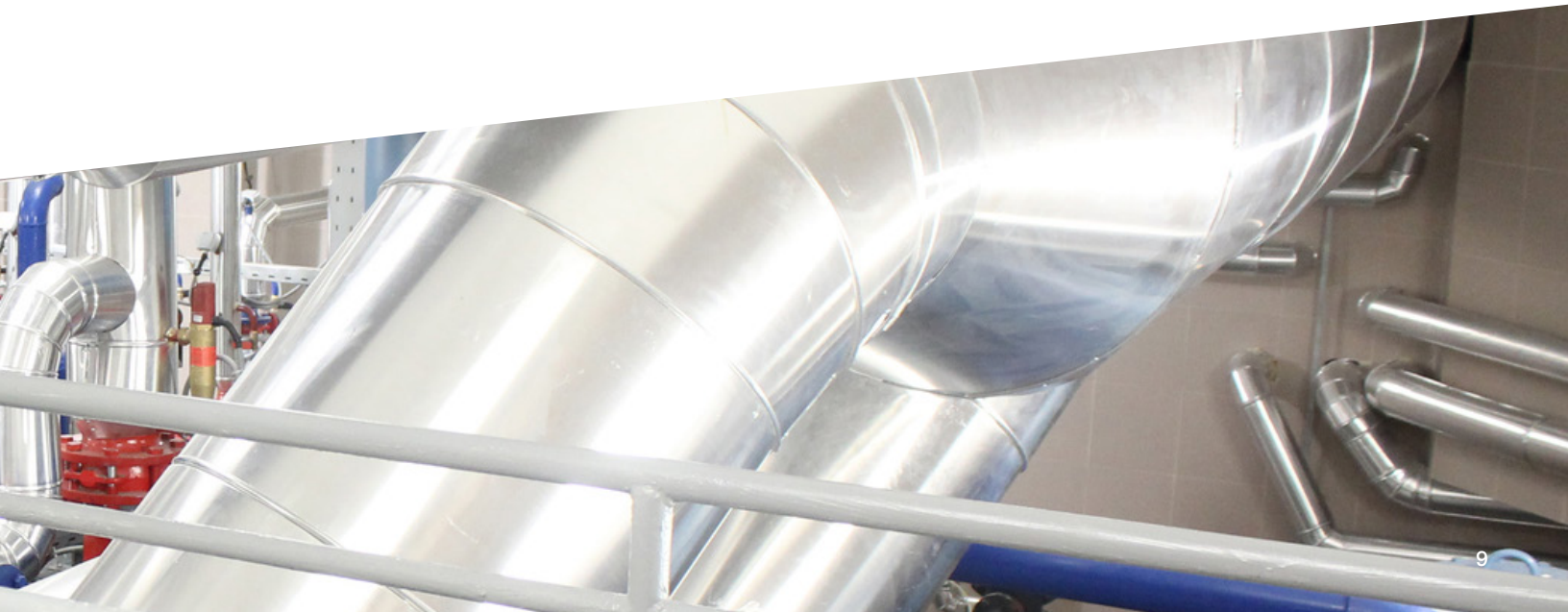


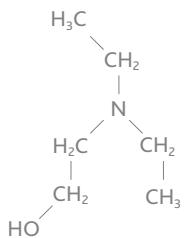
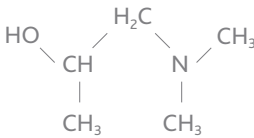
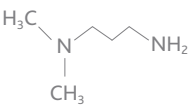


表4. 中和胺的 VL 值范围

胺	最大 VL 值
伊士曼的 DEAE	2-4
伊士曼的 DMA-2-P	5-8
伊士曼的 DMAPA	1-3
吗啉	0.2-0.5
CHA	10-12
MOPA	1-2

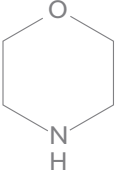
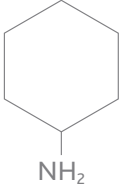
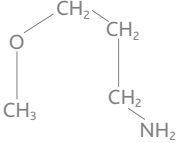
为了充分保护复杂的蒸汽回路，通常会使用多种中和胺的混合物，以利用不同的碱度、中和能力和 VL 特性。例如，如果仅使用 VL 值较高的 CHA，大多数胺会保留在蒸汽中，并且可能不会与蒸汽回路中的蒸汽凝结，因而不能真正保护冷凝水免受碳酸腐蚀。因此，如果使用中和胺的混合物（例如 DEAE + CHA），则冷凝水中可能会残留一些 DEAE，从而在 CHA 与蒸汽一起通行时保护管道免受腐蚀，以保护蒸汽回路中更深处的管道。

表 5. 伊士曼供应的中和胺

胺	DEAE*	DMA-2-P	DMAPA
结构			
CAS 编号	100-37-8	108-16-7	109-55-7
胺类型	叔胺	叔胺	伯胺、叔胺
分子量 (g/mol)	117.19	103.16	102.18
pK _a	9.87	9.53	10.6, 8.7
pK _b	4.13	4.47	3.4, 5.3
DR	~3	~5	~2
沸点 (°C)	162	121	135
中和能力 (ppm 胺/ppm CO ₂)	2.66	2.34	2.32
共沸物形成	是	是	—
pH 1 ppm	9.44	9.3	9.2
10 ppm 溶液	9.94	9.8	9.7

* 符合《美国联邦法规》第 21 篇 173.310(d) 节规定的 DEAE 已获 FDA 批准用于锅炉水中（蒸汽中不超过 15 ppm 且不包括在奶和奶制品中使用此类蒸汽）。

表 6. 其他常见的中和胺

胺	吗啉	CHA	MOPA
结构			
CAS 编号	110-91-8	108-91-8	5332-73-0
胺类型	仲胺	伯胺	伯胺
分子量 (g/mol)	87.12	99.17	89.14
pK _a	8.36	10.64	10.15
pK _b	5.64	3.36	3.85
DR	~0.3	~12	~1.5
沸点 (°C)	129	135	116
中和能力 (ppm 胺/ppm CO ₂)	1.98	2.25	2.03
共沸物形成	否	是	—
pH 1 ppm	8.71	9.85	9.6
10 ppm 溶液	9.21	10.35	10.1

中和胺的选择

伊士曼的 DEAE 与吗啉

- DEAE 的 VL 比例比吗啉大得多，可在蒸汽冷凝水回路中提供更好的防腐保护。
- 由于 DEAE 的挥发性较大，因此使用 DEAE 可以减少排污损失。
- DEAE 的碱性比吗啉更强，因此在相同浓度下可达到更高的 pH 值。
- DEAE 的闪点 (50°C) 高于吗啉 (31°C)，可确保更安全操作。
- 在食品接触应用中，FDA 准许 DEAE 的浓度比吗啉高 50%。*

伊士曼的 (DEAE) 与环己胺 (CHA)

- DEAE 不会与碳酸氢盐形成盐，CHA 可能会与碳酸氢盐形成不溶性盐。
- 由于 DEAE 的 VL 比例较低且沸点较高，因此脱气机中的 DEAE 损失没有 CHA 快。
- DEAE 的闪点 (50°C) 高于 CHA (27°C)，可确保更安全操作。

- 在食品接触应用中，FDA 准许 DEAE 的浓度比 CHA 高 50%。*

伊士曼的 DMA-2-P 与吗啉

- DMA-2-P 与吗啉相比 VL 比例更高，可保护较长的蒸汽冷凝水回路。
- DMA-2-P 的碱性比吗啉强，因此达到相同的 pH 值所需的 DMA-2-P 更少。
- DMA-2-P 的“平衡 pH 值”足够低，因此在脱气过程中几乎没有损失。

伊士曼的 DMA-2-P 与 CHA

- DMA-2-P 的 VL 比例更低，与 CHA 相比能够更好地保护靠近锅炉的蒸汽冷凝水回路。
- 与 CHA 相比，DMA-2-P 的“平衡 pH 值”足够低，因此在脱气过程中几乎没有损失。

*请参阅《美国联邦法规》第 21 篇 173.310(d) 节。



其他伊士曼水处理产品

对苯二酚 (HQ): 通常用作 DEHA 和其他脱氧剂在锅炉水中的催化剂。

甲胺: 伊士曼是全球最大的甲胺（包括二甲胺）生产商，该产品作为原料用于工业和市政废水处理的促凝剂的生产。

DMAE/DMAPA: 用于合成离子交换树脂的胺。

DMAE: 伊士曼是全球最大的二甲基氨基乙醇关键原料生产商，主要生产用于废水处理的聚丙烯酰胺。

DMF: 二甲基甲酰胺是一种用于制造反渗透 (RO) 膜（其对水的脱盐和纯化至关重要）的溶剂。

如需了解更多信息，请访问 www.eastman.com
或联系当地的伊士曼客户经理或分销商。





Eastman公司总部

P.O. Box 431

Kingsport, TN 37662-5280 U.S.A.

美国和加拿大, 800-EASTMAN (800-327-8626)

其他位置, +(1) 423-229-2000

www.eastman.com/locations

虽然本文中阐述的信息和建议出于诚意提供, 但是Eastman Chemical Company ("Eastman")及其子公司对其完整性或准确性不作任何声明或保证。您必须自行确定其对于您的自用、环境保护、您的员工及产品购买者的健康与安全的适用性和完整性。本文中包含的任何内容均不构成对使用任何产品、流程、设备或与任何专利冲突的配方所提出的建议, 并且我们不对相关使用不会侵犯任何专利做出任何明示或暗示的声明或保证。此处对于信息或信息所指代的产品不做任何关于适销性、适用于某特定用途或任何其他性质的明示或暗示的声明或保证, 并且本文中的任何内容均不会放弃卖方的任何销售条件。

可在线获取, 也可通过申请获取规定了处理和存放我们的产品时应遵守的安全预防措施的安全数据表。在处理我们的产品之前, 您应获取并审阅可用的材料安全信息。如果提及的任何材料并非我们的产品, 则应遵守其制造商建议的适当工业卫生和其他安全预防措施。

© 2020 Eastman。本文中引用的Eastman品牌是Eastman或其子公司之一的商标或根据授权使用。® 符号表示美国的注册商标状态; 标记也可在全球注册。本文中引用的非Eastman品牌是其各自所有者拥有的商标。