

NACE 2001 年會議及冷卻水添加劑防蝕技術研習報告

摘 要

本次奉派出國觀摩研習之行程主要分為兩大部份，第一個星期至德州休士頓(Houston, Texas)參加美國腐蝕工程師協會 NACE 2001 年年會，參與並搜集有關於冷卻水處理(cooling water treatment)、微生物腐蝕(microbiologically influenced corrosion, MIC)、石油煉製工業腐蝕(refining industry corrosion)及材料腐蝕與防蝕(materials corrosion and prevention)等各項研討議題之相關資訊，以了解目前各項技術新的發展現況。第二個星期行程是前往加州洛杉磯(Los Angeles, California)拜訪參觀 Chevron 煉油廠，研討觀摩其冷卻水目前處理方案、所遭遇的問題及未來發展趨勢；另外也與 Telomer 公司人員討論其冷卻水處理藥劑性能及應用現況。目前本公司冷卻水自行處理量已達 2/3(約 524,900GPM)，其各項處理技術及藥劑研發的重要性不可言喻，無論是 NACE 年會的技术研討，或是 Chevron 煉油廠之處理經驗及 Telomer 公司之藥劑應用發展，這些冷卻水相關資訊對於本公司目前自行發展之添加劑技術均有所助益。

NACE 2001 年會議及冷卻水添加劑防蝕技術研習報告

目 次

- 一、 前言
- 二、 行程及工作摘要
- 三、 參加 NACE 2001 年年會
- 四、 至加州 Chevron 煉油廠觀摩冷卻水處理
- 五、 Telomer 公司討論冷卻水添加劑性能
- 六、 心得與建議
- 七、 附件

NACE 2001 年會議及冷卻水添加劑防蝕技術研習報告

一、 前言

本次奉派出國觀摩研習之行程主要分為兩大部份，第一個星期至德州休士頓(Houston, Texas)參加美國腐蝕工程師協會 NACE 2001 年年會，參與並搜集有關於冷卻水處理(cooling water treatment)、微生物腐蝕(microbiologically influenced corrosion, MIC)、石油煉製工業腐蝕(refining industry corrosion)及材料腐蝕與防蝕(materials corrosion and prevention)等各項研討議題之相關資訊，以了解目前各項技術新的發展現況。第二個星期行程是前往加州洛杉磯(Los Angeles, California)拜訪參觀 Chevron 煉油廠，研討觀摩其冷卻水目前處理方案、所遭遇的問題及未來發展趨勢；另外也與 Telomer 公司人員討論其冷卻水處理藥劑性能及應用現況。目前本公司冷卻水自行處理量已達 2/3(約 524,900GPM)，其各項處理技術及藥劑研發的重要性不可言喻，無論是 NACE 年會的技术研討，或是 Chevron 煉油廠之處理經驗及 Telomer 公司之藥劑應用發展，這些冷卻水相關資訊對於本公司目前自行發展之添加劑技術均有所助益。

二、 行程及工作摘要

時間	行程	地點
3/10	啟程飛往美國	
3/11~15	參加 NACE 2001 Corrosion Conference 研討會	Houston, Texas
3/16	離開 Houston 前往 Los Angeles	Los Angeles

3/17~19	位於 Los Angeles 之 Chevron Refinery 討論觀摩：1.冷卻水添加劑處理方案與最新發展現況 2.冷卻水添加劑處理相關設備 3.冷卻水規劃利用技術討論	Los Angeles
3/20~21	Telomer 公司冷卻水添加劑性能與應用技術討論	Los Angeles
3/22~23	搭機返台	Los Angeles

三、 參加 NACE 2001 年年會

NACE 為美國腐蝕工程師協會(National Association of Corrosion Engineers) , 是舉世在材料腐蝕與防蝕科技領域上著名之學會，其發行的期刊及論著、舉辦的研討會及教育訓練等向來皆受材料腐蝕界所重視。NACE 每年都會定期舉辦年度大會,2001 年年會於 3/11~3/15 在德州休士頓的 George R. Brown Convention Center 舉行，由於是首度與會，本以為會場規模及參加人數已令人嘆為觀止，但經與其他世界各國參與人員討論後才知道受到經濟不景氣之影響，今年的盛況已不若往年。今年年會內容包括論文發表、技術研討、儀器設備及圖書文獻展示以及其它學會活動等，摘要說明如下：

(一)論文發表及技術研討

和往年一樣，NACE 年會所發表的主要是以技術論文(technical symposia)為主，純學術研究性的論文較少，今年論文內容主要是涵蓋大氣及海洋腐蝕、材料塗裝及陰極防蝕、腐蝕偵測、水處理防蝕、石化煉製腐蝕、添加劑、航太防蝕與能源以及微生物腐蝕等各項技術之應用與發展。技術論文總共分成 25 個 group 來進行發表及討論，如附件一所示，其中 Group5,11,31,32,34,60 及 62 等小

組中所發表有關於冷卻水處理、微生物腐蝕及石油煉製工業腐蝕之論文皆有精彩的內容與討論，論文題目與內容摘要如附件二~五所示，分述如下：

1. 冷卻水處理(cooling water treatment)

在冷卻水處理監測及控制技術方面共有 6 家公司 8 篇論文提出發表，內容摘要如附件三所示，其中 Nalco 公司 J. E. Hoots, B. E. Moriarty 等人提出以追蹤劑(tracer)及螢光技術(fluorescence technique)方式比傳統以水質分析法控制藥劑添加量來得優異，曾引起與會人士熱烈討論，不但如此，Nalco 公司認為螢光追蹤技術也可用於監控微生物腐蝕及殺菌劑用量，此點應有很多討論空間。Betz Dearbon 公司 K. E. Buentello 及 ChemTreat 公司 M. G. Trulear 等人分別提出以 colorimetric method 及線上分析比較方式來追蹤分散劑 polymer 的用量，Trulear 甚至把各種線上分析追蹤分散劑的優缺點加以比較，兩者精彩內容都值得參考。

2. 微生物腐蝕(microbiologically influenced corrosion, MIC)

在微生物腐蝕方面，今年無論是在理論計算模擬或實際現象觀察分析，皆有很多篇論文提出發表，內容摘要如附件四所示，其中以美國電力與能源研究所(EPRI) B. C. Syrett 和三間大學共同合作研究多年所發表之“Corrosion Control Using Regenerative Biofilms(CCURB)-An Overview”最引人注目，他們一致認為美國工業界一年因微生物腐蝕所造成的損失高達 40~60 億美元，微生物腐蝕控制的重要性由此可見，文章中主要提出有別於傳統上將微生物完全清除之觀念(如此將耗用大量成本)，而是將 biofilm 轉變成幫助抗蝕之保護層，

如此將可兼顧控制微生物生長及降低殺菌劑使用量，EPRI 已成功應用於碳鋼、不銹鋼、銅及鋁合金等各種材料之微生物腐蝕控制上，此篇論文引起眾人廣泛討論，內容可值得參考。另外，Rohm and Haas, Union Carbide 及 BioLab 公司也分別提出 chloromethyl-methylisothiazolone(CMIT/MIT)、glutaraldehyde 及 bromo-chloro-dimethyl-hydantoin(BCDMH)等藥劑在微生物控制上的優異性能，這些藥劑未來皆可作為採購上的參考。

3. 石油煉製工業腐蝕(refining industry corrosion)

針對石油煉製工業不同材料的腐蝕破裂，很多公司對於疲勞、高溫沖蝕、高溫潛變、環烷酸腐蝕及氫脆破壞等腐蝕損壞現象提出探討及破損案例分析，此部份的內容摘要如附件五所示。此外，對於塔頂系統(overhead system)之鹽類沉積所導致的腐蝕問題，特別是 NH_4Cl 沉積腐蝕(underdeposit corrosion)也有多篇論文提出探討，文章中對於 NH_4Cl 形成原因、對 air cooler 之影響與解決對策都有進一步闡述，本公司煉製工場也曾發現類似案例。

除了上述論文之外，還有許多其它精彩的報告並無法一一說明，皆可參考已購回之 NACE 出版的 2001 年光碟論文集。

(二)儀器設備展示

儀器設備展示場是年會中熱門的場所，雖然受到經濟不景氣的影響，但仍總計約有 400 家廠商展示其新技術或產品，其中以地下管線之檢測、定位、塗裝及陰極防蝕等領域的展示最多，約佔全部廠商 1/2；其次是各種防蝕材料包括金屬合金、塑膠、高分子及複合耐蝕材料也有眾多廠商展示。針對石油煉製工

業而言，American Alloy Steel、Haynes 及 Sandvik 等材料製造商均表示未來的材料發展趨勢不再於製造更高等級的耐蝕材料，而主要是在改善材料製造過程以求降低成本。在冷卻水處理方面，較著名的廠商有 Nalco 及 BioLab，Betz Dearbon 並沒有參加今年的展示，Nalco 公司在水處理界早已享有盛名，其整體套裝服務和技術能力也頗獲好評，在討論中，Nalco 技術人員對於本公司自行研發配方來服務現場也感到相當興趣及高度肯定。

四、至加州 Chevron 煉油廠觀摩冷卻水處理

加州 Chevron 煉油廠位於加州 EI Segundo，是一個臨海，風景寧靜優美的小鎮，Chevron 煉油廠廠區乾淨無異味令人印象深刻，其冷卻水塔首建於 1978 年，目前共有 3 座水塔，分別是循環量(recirculating rate)20,000GPM(相當於本公司大林廠#10 水塔)、40,000GPM(相當於高廠#17 水塔)及 100,000GPM(相當於林園廠#103/104 水塔)，此次主要參觀的是循環量 20,000GPM 之水塔，其基本背景資料如下：

保有水量(holding capacity)：400,000 Gallons

溫差(ΔT)：12

濃縮倍數(cycles of concentration)：5

負責水塔日常管理及各項疑難問題解決的是 Chevron 煉油廠添加劑專家 (specialist)Chris Spurrell 先生，事實上 Spurrell 先生除了負責水塔業務之外，製程方面-特別是蒸餾工場所使用的各項添加劑應用也是其重要的工作項目。據

Chris 表示，Chevron 煉油廠本身並不自行開發研究冷卻水添加劑，而是委託其它水處理公司進行處理(絕大多數的美國煉油廠皆是如此)，以加州 Chevron 煉油廠為例，水塔是由 Nalco 公司處理，Nalco 在此地主要的技術服務人員是 William R. Francis 經理，在與 Chris 及 William 兩位負責專家詳細的討論下，Chevron 煉油廠水塔主要之處理方案如下：

總硬度(total hardness)：1000

鈣硬度(calcium hardness)：600

磷酸鹽(phosphates)：7~10

分散劑(polyacrylate)：10~15

細菌數控制(total bio count)： $<10^6$

pH 值：7.5~8.0

碳鋼腐蝕速率： <3 mpy

銅腐蝕速率： <0.2 mpy

整體而言，加州 Chevron 煉油廠水塔是屬於不含鋅(zinc)的有機磷酸鹽方案(All Organic Program)，與本公司不同的是，其細菌數控制標準較為寬鬆(本公司為 $<10^4$)，漂白水的添加不採用連續添加方式，而是每天固定添加一次，每次添加後 3 小時內餘氯保持在 0.5 左右，平時約每個月添加一次非氧化型殺菌劑，當現場有洩漏問題時(最多的是碳氫化合物洩漏)，會依據水質狀況提高添加非氧化型殺菌劑次數。此外，水塔藥劑添加及水質監控也採用電腦自動控制，軟體和控制系統由 Nalco 公司提供，對於水塔自動藥劑添加與水質監控，本公司也擁有

此項技術能力。由於 Chevron 人員非常重視其廠內保密安全規定，此行無法將整個水塔相關設備與監控系統照相存檔是較為可惜之處！

加州由於水源並不是很充沛，因此水資源的管理與利用就顯得格外重要，據 Chris 表示，Chevron 煉油廠水塔主要所面臨的問題即是因補充水(makeup water)必須接收大量來自於現場製程上的廢水，因此 ammonia(NH_3)含量高達 12~15ppm，如果直接用於冷卻水塔，將造成氨的氯鹽沉積(NH_2Cl ， NHCl_2 etc.)而導致沉積腐蝕，同時也會消耗大量的漂白水而不利於微生物控制，針對此現象，Chevron 煉油廠建立了一系列再生及氮化工場(waste water reclamation and nitrification plant)以去除補充水中所含 NH_3 ，可將 NH_3 由原先 15ppm 降低至 0.1ppm，而這無形中也增加了水處理的成本。

Chris 和 William 兩位均認為未來水處理所面臨的重要課題之一即是水資源如何有效的管理及利用，特別是各項工業廢水的再生使用，隨著水源的愈來愈珍貴，補充水中勢必含有大量的工業廢水。除此之外，各項水處理技術及藥劑不斷地日益精進，高濃縮倍數之處理方式也是未來值得重視的方向，隨著未來補充水質的日趨嚴苛，William 認為高濃縮倍數之處理方案將更具有競爭力，另一方面，William 也積極說明 Nalco 公司所發展的線上螢光分析技術(on-line flurometric method)，此項技術主要是利用螢光分析儀(solid-state fluorometer)來偵測放於各項冷卻水藥劑內之鈍態螢光追蹤劑(inert fluorescent tracer)，用以追蹤、調整及控制各項冷卻水藥劑如磷酸鹽、分散劑等之添加量，William 表示此方式配合電腦自動控制將比傳統利用水質分析方法來得精確有效！

五、 Telomer 公司討論冷卻水添加劑性能

美國 Telomer 公司主要是負責冷卻水添加劑製造廠 BioLab 所生產藥劑之行銷與推廣，BioLab 前身為 FMC 及 Great Lakes，皆為舉世著名之冷卻水添加劑製造廠，很多知名水處理商如 Nalco、Betz Dearbon 公司都使用過這些藥劑，在 Telomer 公司技術經理 Pete Burland 熱心的解說下，其主要冷卻水藥劑的種類及功能如下：

(一)腐蝕抑制劑

1.Belclene®500：phosphinocarboxylic acid(PCA)

PCA 功能類似於傳統有機磷酸鹽，用於冷卻水主要可控制腐蝕及抑制沉積，PCA 可分為 type16 及 4，Belclene®500 是屬於 type 4 之 PCA，此藥劑可和其他傳統防蝕劑(如鉻鹽、鋅鹽、磷酸鹽等)共同使用而達到降低傳統藥劑用量之目的。在高鹼度或高 pH 值的水質條件下，也可作為鋅鹽穩定劑(zinc stabilizer)，特別是在低硬度的水質中，也可提供良好的耐蝕性能，Belclene®500 一般單獨使用的添加量約 5~15ppm，如果與鋅鹽共同使用之添加量比例約為 1:1。

2.Belcor®575：hydroxyphosphonoacetic acid(HPA 或 HPCA)

HPA 最大的特色是當使用於 All Organic Program(不含重金屬)方案中，對於碳鋼材料具有優異的防蝕功能，其主要原理是 HPA 能與水中鈣相結合，在鋼材表面陰極區形成附著力強的保護膜，以抑制陰極反應的方式來降低腐蝕。在一般的狀況下，Belcor®575 添加量約 8~12ppm，另一方面，Belcor®575 也可和鋅

鹽共同使用而提供良好的耐蝕性能，和三梭酸(tricarboxylic acid)及 TTA 共同使用可取代在傳統密閉系統冷卻水中所採用之亞硝酸鹽(nitrite-based)方案。

HPA 最大的缺點是容易受到氯的影響而性能退化，當使用在含有漂白水的環境中須添加微量的 monoethanolamine(MEA)以增加其抗氧化性，此外，Belcor®575 用於低鹼度水質中仍具有良好的耐蝕性，但是當水中鹼度增加時，須搭配 HEDP 或其它有機磷酸鹽來共同使用。

3.Belclene®512：amine derivative of tolyltriazole(TTA)

此藥劑為銅腐蝕抑制劑，用於冷卻水中主要是避免銅合金受到腐蝕，其添加量約 1~3ppm，TTA 很容易受到酸性環境或漂白水的影響而發生退化現象，Belclene®512 據稱可以改善在酸性環境中的使用效果。

4.Belclene®640：Aminotri(methylenephosphonic acid)(ATMP 或 AMP)

5.Belclene®650：phosphonobutane tricarboxylic acid(PBTC)

6.Belclene®660：1-hydroxyethylidene-1,1-diphosphonic acid(HEDP)

4~6 項皆是冷卻水處理中常使用的有機磷酸鹽(phosphonate)，三者均可用來控制腐蝕及抑制碳酸鈣結垢，其原理主要是在水中形成有機磷酸鈣(calcium phosphonate)吸附在鋼材表面進而降低腐蝕速率，其添加量以殘留在水中有效濃度約 3~5ppm 為準，價格方面，三者中以 PBTC 最貴，ATMP 最便宜。一般來說，phosphonate 並不具有抑制硫酸鈣沉積的功能，在控制碳酸鈣結垢、避免磷酸鈣沉積及抗漂白水等性能方面，以 PBTC 最佳，ATMP 最差，ATMP 無法使用在較高濃度漂白水的環境中，而 PBTC 對於高硬度或高鹼度的水質仍具有良好的控

制碳酸鈣結垢能力，同時在高 pH 值條件下，也是良好的鋅鹽穩定劑。

以上各藥劑的分子結構及相關資料如附件六所示。

(二)結垢分散劑

1.Belclene®200：maleic homopolymer(PMA)

此藥劑主要是由 maleic anhydride 聚合而來，可用於高溫、高鹼度及高 pH 值等較嚴苛環境之冷卻水中，作為良好的碳酸鈣及硫酸鈣結垢抑制分散劑，其主要原理是能將碳酸鈣的晶格扭曲(crystal-distorting)，進而避免碳酸鈣緻密地沉積到鋼材表面。一般認為，PMA 對於碳酸鈣結垢抑制分散的能力遠大於 polyacrylate 及 phosphonate，在一般狀況下，Belclene®200 添加量較低，約 1~2.5ppm。一般傳統的水處理方案中，分散劑很難直接從水中測得，Belclene®200 特別強調可使用其獨自發展之 Bel-Trak®200 test kit 直接來監控水中 Belclene®200 的殘餘濃度是本項藥劑的一大特色。

2.Belclene®283：maleic terpolymer(MTP)

此藥劑主要是由約 80% hydrolyzed maleic anhydride、10% ethyl acrylate 及 10% vinyl acrylate(MA/EA/VA)共同聚合而來，其藥劑功能類似於 PMA，只是無法使用於較嚴苛的水質環境，但價格上便宜許多。同樣地，Belclene®283 比其他許多 polyacrylate 具有較優異的分散能力，同時本身也不受水中鐵離子及漂白水的影响，其一般使用的添加量約 3~5ppm。此外，無論是在軟水或硬水中，Belclene®283 均可和鋅鹽結合作為良好的防蝕劑，比較值得注意的是，此藥劑為陰離子型聚合物，當使用陽離子型殺菌劑時，須考慮到是否會影響或破壞其

分散功能。

3.Belclene®400：phosphinocarboxylic copolymer(PCA)

在一般冷卻水 stabilized phosphate 或 polyphosphate 方案中，此藥劑主要是用於抑制磷酸鈣和鋅鹽沉積，同時也是氧化鐵良好的分散劑，當水中可溶性鐵離子愈少時，其效果愈好，和其它可以抑制磷酸鈣沉積的藥劑一樣，Belclene®400 抑制碳酸鈣沉積的能力就遠不如 PMA。

4.Belclene®494：phosphonocarboxylic acid(POCA)

此藥劑主要是由 phosphonate 及 sulfonate 兩個 function group 聚合而來，當初 FMC 發展此藥劑主要是著眼於取代傳統 phosphonate，因此 Belclene®494 兼具抑制碳酸鈣、磷酸鈣沉積及腐蝕控制等多項功能，其實驗數據如附件七所示，特別是在高鹼度或高硬度的水質中，更可以取代大量使用的有機磷酸鹽及分散劑而降低處理成本，同時不受水中漂白水之影響。

以上各藥劑的相關資料如附件七所示。

六、心得與建議

1.NACE 年會每年均會吸引全世界各地在材料或腐蝕界的學者專家前往共襄盛舉，研討的過程中，無論是知識、技術或經驗的吸收均獲益匪淺，其出版的光碟論文集對於本公司相關工作人員也極具參考價值，除此之外，經與會世界各國專家推薦，在冷卻水處理技術方面，美國冷卻水學會(cooling water institute, CWI)每年也會針對此一專門技術舉辦國際研討會，有鑒於目前本公司冷卻水

自行處理量已達 2/3(約 524,900GPM) , 建議每年都能派人前往參加 CWI 或 NACE 年會。

2.在 Chevron 煉油廠與 Nalco 公司負責冷卻水處理專家的解說下,無論是對於國外冷卻水塔之實際處理經驗、相關設備或是最新發展現況,均感收穫良多。另外,與 Telomer 公司技術人員充分討論冷卻水添加劑之功能與適用性,對於藥劑的應用發展也釐清了不少疑問,這些冷卻水處理相關資訊對於本公司目前自行研究發展之添加劑技術均有進一步的幫助。

七、 附件

附件一 NACE 2001 年會技術論文專題

附件二 NACE 2001 年會部份技術論文題目

附件三 NACE 2001 年會冷卻水處理論文摘要

附件四 NACE 2001 年會微生物腐蝕論文摘要

附件五 NACE 2001 年會石油煉製工業腐蝕論文摘要

附件六 Telomer 公司腐蝕抑制劑相關資料

附件七 Telomer 公司結垢分散劑相關資料