

Study on the Removal of Scale on the Metal Surface by a Kind of Film-Growth Imidazoline Inhibitor BW

Xuejun Xie¹, Pinguo Zou¹, Ruiming Wang², Hao Wang¹, Tiaobing Xiao¹, Keru Peng¹, Xunjie Gong¹

¹School of Power and Mechanical Engineering, Wuhan University, Wuhan

²Hubei Huadian Xiangfan Power Generating Corporation, Ltd., Xiangfan

Email: xiexuejun@163.com

Received: Apr. 18th, 2011; revised: May 20th, 2011; accepted: May 23rd, 2011.

Abstract: The property of removal of scale on the metal surface by a kind of film-growth imidazoline inhibitor BW fitting for lay-up protection of thermal equipments in domestic power plant at present was examined by the autoclave test in the laboratory and the application test in the power plants, and dropping water and acidic CuSO₄ test. Results showed that film could be formed with BW on the metal surface, and the rust on the metal surface and the scale on the thermal equipment surface could be removed by BW.

Keywords: Lay-Up Protection; Film-Growth Inhibitor; Removal of Scale

咪唑啉类成膜缓蚀剂 BW 对金属表面沉积物或垢的去除研究

谢学军¹, 邹品果¹, 王瑞明², 王浩¹, 肖调兵¹, 彭珂如¹, 龚洵洁¹

¹武汉大学动力与机械学院, 武汉

²湖北华电襄樊发电有限公司, 襄樊

Email: xiexuejun@163.com

收稿日期: 2011 年 4 月 18 日; 修回日期: 2011 年 5 月 20 日; 录用日期: 2011 年 5 月 23 日

摘要: 通过高压釜试验、电厂应用试验和水滴试验、酸性 CuSO₄ 点滴试验, 研究了一种可用于目前我国火力发电厂热力设备停用保护的咪唑啉类成膜缓蚀剂 BW 对金属表面沉积物或垢的去除性能。研究表明, BW 在已锈蚀的碳钢试片表面和电厂热力设备金属表面形成耐蚀性较好的保护膜的同时, 对锈蚀试片表面的腐蚀产物、热力设备金属表面的沉积物或垢有一定的清洗、去除作用。

关键词: 停用保护; 成膜缓蚀剂; 除垢

1. 引言

火力发电厂的热力设备在停、备用期间, 特别是在机组解体检修期间, 如果不采取有效保护措施, 会造成严重锈蚀。这样不仅会延长机组的启动并网时间, 降低机组效率, 而且会缩短锅炉化学清洗周期和设备使用寿命^[1]。

停用保护是众所周知的防止发电机组热力设备腐蚀的必要措施。目前, 防止热力设备停用腐蚀的方法

主要有充氮法、保持蒸气压压力法、锅炉满水保护法、烘干法、干燥剂法、真空法、氨-联胺法、气相缓蚀剂法等。虽然这些保护方法对防止锅炉停用腐蚀有一定效果, 但也存在明显不足, 如保护操作比较复杂和麻烦; 保护范围有限, 不能保护汽轮机; 除烘干法外, 基本上都不能适应检修需要。为了克服现有保护方法的不足, 我们研究开发了热力设备停用保护新型成膜缓蚀剂(咪唑啉类缓蚀剂 BW)及其停用保护方法。该法在机组滑停过程中, 一次性加入成膜缓蚀剂。在一定

温度和压力下,成膜缓蚀剂在热力设备(包括锅炉、汽轮机等)表面成膜,膜的形成,隔绝金属基体跟大气与水的直接接触,从而达到防止金属腐蚀的目的,因而可用于目前我国火力发电厂热力设备的停用保护^[1,2]。BW 不仅能在金属表面成膜,而且对金属表面的腐蚀产物如锈等有一定的清洗、去除作用。下面报道我们通过高压釜试验和电厂应用试验研究的 BW 对金属表面沉积物或垢的去除性能。

2. 试验

2.1. BW 成膜与去垢(或沉积物)效果评价的实验室试验

(1) 试验方法

将用金相砂纸打磨光亮并用丙酮、无水乙醇清洗干净、干燥的 20 号碳钢试片,和用丙酮、无水乙醇清洗干净、干燥的已锈蚀 20 号碳钢试片,在含 40 mg/LBW 的高压釜釜液(液侧)中、釜液上方(汽侧)各挂 2 片,模拟锅炉运行环境和水质条件,即控制釜液 pH 值为 9.5、恒温温度为 280℃、成膜时间为 2 小时进行试验。已锈蚀的 20 号碳钢试片是将粗磨的试片在大气中吊两个月获得的,其表面呈黄褐色,锈蚀严重。碳钢试片的成膜效果通过对所挂试片进行表面观察和水滴试验、酸性 CuSO₄ 点滴试验评价, BW 对已锈蚀碳钢试片表面的锈的去除作用通过高压釜试验前后试片的质量变化来评价。

水滴试验是根据水滴在成膜试片上的铺展程度来鉴别膜的致密程度和憎水性的好坏,进而推测膜的耐蚀性。水滴在成膜试片上的铺展程度越小,说明膜的憎水性越好,膜的耐蚀性也越好。

酸性 CuSO₄ 点滴试验是将配制好的蓝色酸性 CuSO₄ 溶液滴到成膜试片的表面,由于酸性 CuSO₄ 溶液有强腐蚀性,当膜被其侵蚀破坏后,试片露出金属基体铁,铁置换出铜显红色。所以根据由蓝色变为红色的时间长短可推测膜的致密性、耐蚀性,根据 CuSO₄ 溶液液滴覆盖处由初红变为全红时间的长短可推测膜的均匀性。一般说来,由蓝变红的时间越长,说明膜越致密,膜的耐蚀性越好,由初红到全红的时间越短,说明膜越均匀。酸性 CuSO₄ 溶液的成分为: 0.4 mol/L CuSO₄ 溶液 40 mL + 10% NaCl 溶液 20 mL + 0.1

mol/LHCl 溶液 15 mL。

(2) 试验结果

1) 打磨光亮的碳钢试片在含 BW 的高压釜中的成膜效果。

试验条件为: 高压釜中试液的 BW 浓度为 40 mg/L, 恒温温度为 280℃, pH = 9.5, 恒温 2 h, 20 号碳钢试片表面打磨光亮, 试验结果如表 1。

2) 已锈蚀碳钢试片在含 BW 的高压釜中的成膜及锈的清洗、去除试验结果。

试验条件为: 高压釜试液中的 BW 浓度为 40mg/L, 恒温温度为 280℃, 恒温 2 小时, pH = 9.5, 试验结果如表 2。

2.2. BW 成膜与去垢(或沉积物)效果评价的电厂应用试验

(1) 试验方法

为了研究 BW 对热力设备表面沉积物或垢的清洗、去除作用,选择热力设备表面清洁程度不同的 A、B 两台机组采用 BW 进行停用保护,进行 BW 高温成膜和清洗、去除沉积物或垢的应用研究。因为机组 A 继上次化学清洗后已运行了近 4 年,因此其热力设备内表面的沉积物或垢较多;而机组 B 为新机组,刚刚完成试运行,因此其热力设备内表面较干净,沉积物或垢很少。

采用 BW 进行高温成膜和清洗、去除沉积物或垢的过程如下: 利用机组给水加除氧剂的加药系统作为 BW 的加入系统; 机组滑停时,当锅炉主汽压力或汽包压力降至 10.0 MPa 及以下、主汽温度在 500℃ 及以下,且估计从加药开始至锅炉灭火这段时间不会超过 3 h 而又不少于 2 h 时,除氧器、凝汽器尽量维持较高水位; 停运机组与运行机组的辅汽切为本机带,保持停运机组单元制运行方式,保证停运机组与运行机组

Table 1. The film formed effect of the bright carbon steel specimens polished in the autoclave with BW added
表 1. 打磨光亮的碳钢试片在含 BW 的高压釜中的成膜效果

恒温温度 (°C)	试片表面颜色及水滴形状		CuSO ₄ 点滴时间(S)		
	汽相	液相	汽相	液相	
280	蓝黑色、均匀, 球状	黑灰色、均匀, 球状	初红	初红	220
			全红	全红	222

Table 2. The test results for film formed and rust removed of the rusty carbon steel specimens in the autoclave with BW added
表 2. 已锈蚀碳钢试片在含 BW 的高压釜中的成膜及锈的清洗、去除试验结果

片号	试片表面颜色及水滴形状		CuSO ₄ 点滴时间(S)		试片的试验前重量(g)	试片的试验后重量(g)	试片的失重(g)
	汽相	液相	汽相	液相			
5	暗红棕色,		初红 198		14.1787	13.1746	0.0041
	半球状		全红 228				
6	暗红棕色,		初红 190		14.7142	14.7124	0.0018
	半球状		全红 222				
7		暗红棕色,	初红 162		14.6453	14.6432	0.0021
		半球状	全红 171				
8		暗红棕色,	初红 155		14.2972	14.2948	0.0024
		半球状	全红 163				

的水、汽不互串；关闭排污，将给水流量尽可能调低后，通知化学人员开启加除氧剂的加药泵加 BW，在 1 h~1.5 h 内加完；在此期间，维持控制主汽压力或汽包压力为 3.0 MPa~10.0 MPa(对应饱和水温度为 240℃~304℃)、主汽温度在 500℃以下，主汽压力或汽包压力、主汽温度降下来后可维持住或继续缓慢往下降，但不得反弹。

加 BW 开始，立即采取给水、凝结水、饱和蒸汽样品，测定其 pH 值、电导率、铁、铜等的含量，然后每隔 30 min 各取样化验一次。

加 BW 完毕，为保证 BW 在热力设备水汽系统内分布均匀而形成保护膜，再控制主汽压力或汽包压力在 3.0~10.0 MPa、主汽温度在 500℃以下使水汽循环 1 h~1.5 h 后锅炉灭火，在此期间，仍每隔 30 min 采取给水、凝结水、饱和蒸汽，测定其 pH 值、电导率、铁、铜等的含量。

当锅炉主汽压力或汽包压力降至机组热炉放水规程规定的压力时热炉放水，运行人员认真按热炉放水、余热烘干步骤进行。各加热器、凝汽器、除氧器应尽早放水，放水时温度不得低于 60℃。

BW 的成膜效果通过肉眼观察和酸性 CuSO₄ 点滴试验评价，BW 对沉积物或垢的清洗、去除效果通过测定水、汽样品中铜、铁含量来评价。

(2) 试验结果

待机组停运、冷却、解体后，对成膜效果进行了检查，检查的水汽系统热力设备包括汽包及其内部装

置、下联箱、水冷壁管、过热器管、省煤器管、再热器管、主汽门、汽轮机、除氧器等，检查结果为热力设备内表面形成了保护膜，滴在膜表面的蓝色酸性硫酸铜溶液，超过 1 小时不变红。BW 的加入及循环过程中测得的水汽品质如表 3、表 4。

3. 讨论

3.1. BW 成膜与去垢(或沉积物)效果评价的实验室试验结果讨论

(1) 由表 1 所示的碳钢试片表面状态、水滴试验结果和酸性 CuSO₄ 点滴试验结果可知，当高压釜中 BW 的浓度达 40 mg/L、pH 为 9.5、恒温温度为 280℃、成膜时间为 2 小时时，表面打磨光亮的碳钢试片表面形成了耐蚀性较好的保护膜。

(2) 从表 2 可以看出，BW 在已锈蚀试片表面也能成膜，所成膜的耐蚀性也较好；而且锈蚀试片成膜后反而有少许失重，说明 BW 对锈蚀试片表面的腐蚀产物有一定的清洗、去除作用。

3.2. BW 成膜与去垢(或沉积物)效果评价的电厂应用试验结果讨论

由表 3、表 4 可知，机组 A、B 的热力设备水汽系统中加入 BW 后，给水、炉水、凝结水和饱和蒸汽的铜、铁含量均比正常运行时偏高，但机组 A 的偏高更多。

目前大容量、高参数锅炉的补给水都是二级除盐水，凝结水也进行了除盐精处理，因此锅炉受热表面

Table 3. Quality analysis for water and vapour of unit A during BW added and cycled
表 3. BW 加入及循环过程中机组 A 的水、汽品质分析

时间	给水(省煤器出口)			炉水				凝结水(凝结水泵出口, $\mu\text{g/l}$)			饱和蒸汽($\mu\text{g/l}$)						
	pH	DD ($\mu\text{S/cm}$)	Fe ($\mu\text{g/L}$)	Cu ($\mu\text{g/L}$)	pH	PO_4^{3-} (mg/L)	DD ($\mu\text{S/cm}$)	Fe ($\mu\text{g/L}$)	Cu ($\mu\text{g/L}$)	pH	DD ($\mu\text{S/cm}$)	Fe ($\mu\text{g/L}$)	Cu ($\mu\text{g/L}$)	pH	DD ($\mu\text{S/cm}$)	Fe ($\mu\text{g/L}$)	Cu ($\mu\text{g/L}$)
1: 08	9.32	/	36.00	15.7	9.77	4.25	22.7	578.2	77.6	9.18	/	53.2	13.6	9.21	0.097	36.0	13.6
1: 38	9.36	0.385	41.20	17.8	9.80	7.05	23.5	401.5	44.0	9.17	0.458	27.4	13.6	9.17	0.123	1.7	8.4
2: 08	9.34	0.493	32.60	15.7	9.83	7.20	25.0	526.7	56.6	9.24	0.557	22.3	62.9	9.22	0.491	8.6	7.3
2: 38	9.33	0.744	219.60	31.5	9.78	7.42	24.7	324.2	77.6	9.24	0.704	44.6	101.7	9.20	0.551	39.5	9.4
3: 08	9.39	0.941	68.60	56.6	9.79	8.08	25.9	427.2	79.7	9.35	0.950	190.4	169.9	9.28	0.746	226.5	8.4
3: 38	9.53	1.338	31.13	41.8	9.78	8.50	26.0	114.9	26.2	9.51	1.252	66.9	209.7	9.41	0.982	54.9	15.7

备注: 表中“pH”是在 25℃测得的值; “DD”表示电导率, 也是在 25℃测得的值; “/”表示未检测。

Table 4. Quality analysis for water and vapour of unit B during BW added and cycled
表 4. BW 加入及循环过程中机组 B 的水、汽品质分析

时间	给水(省煤器出口)			炉水				凝结水(凝结水泵出口)			饱和蒸汽		
	pH	Fe ($\mu\text{g/L}$)	Cu ($\mu\text{g/L}$)	pH	PO_4^{3-} (mg/L)	Fe ($\mu\text{g/L}$)	Cu ($\mu\text{g/L}$)	pH	Fe ($\mu\text{g/L}$)	Cu ($\mu\text{g/L}$)	pH	Fe ($\mu\text{g/L}$)	Cu ($\mu\text{g/L}$)
1: 30	9.33	7.08	9.2	9.83	12.10	10.17	11.6	9.24	7.75	8.60	9.40	12.33	10.40
2: 00	9.32	2.87	6.6	9.85	/	8.75	12.4	9.26	8.68	9.40	9.40	11.36	9.70
2: 30	9.36	10.58	8.9	9.85	14.77	16.89	8.6	9.26	20.56	11.40	9.40	7.98	8.60
3: 00	9.34	4.40	10.6	9.85	16.31	20.74	6.9	9.21	17.70	10.40	9.40	8.80	9.40
3: 30	9.30	10.89	9.6	9.78	/	10.68	7.8	9.19	21.72	14.30	9.40	8.63	7.60
4: 00	9.50	12.18	19.24	9.80	/	11.25	15.12	9.18	20.97	16.72	9.40	12.90	10.64

备注: 表中“pH”是在 25℃测得的值。

的沉积物或垢中钙、镁水垢已很少, 而主要是金属的腐蚀产物。BW 加入热力设备水汽系统后, 测得水、汽样品中铜、铁的含量比正常运行时的高, 可能有三个原因。一是对于汽包炉, 由于采用 BW 进行停用保护时, 负荷、给水流量、蒸发量已变小, 再加上要求关闭所有排污和尽量少补水, 因而有可能使水、汽品质变差, 使铜、铁的含量升高, 但不至于使铜、铁含量升高很多, 而且这样导致机组 A、B 的水、汽样品中铜、铁含量升高的情况应差不多。试验的两台机组的水、汽样品中铜、铁含量升高的情况却不是这样, 所以认为这种可能性不是主要的。二是 BW 腐蚀了金属而使水、汽样品中铜、铁含量升高, 如果是这样, 则试验的两台机组的水、汽样品中铜、铁含量升高的情况也应差不多, 试验结果也不是这样, 而且实验室用 BW 对光洁试片进行高压釜成膜试验时, 试验后试

片质量增加、釜液中铁离子的含量却很小, 说明 BW 不会腐蚀金属, 而是在金属表面形成保护膜。三是 BW 对金属表面原有的沉积物或垢具有清洗、去除作用, 因为 BW 是表面活性剂, 能促进金属表面润湿并渗透到金属表面原有的沉积物或垢下面成膜, 在这一过程中, 金属表面原有的一部分沉积物或垢就被溶解或剥离下来, 从而导致水、汽样品中铜、铁含量升高, 而且金属表面原有的沉积物或垢越多, 水、汽样品中铜、铁含量升高也越多(机组 A 的情况正是这样, 机组 B 的情况则相反), 甚至导致金属表面所成膜的颜色不好看, 因为混杂有金属表面原有沉积物或垢的颜色, 如红棕色。

4. 结论

(1) 实验室研究结果表明, BW 在打磨光亮的和已

锈蚀的碳钢试片表面都能形成耐蚀性较好的保护膜，同时对锈蚀试片表面的腐蚀产物有一定的清洗、去除作用。

(2) 电厂应用试验结果表明，BW 是表面活性剂，能促进金属表面润湿并渗透到金属表面原有的沉积物或垢下面成膜，使金属表面原有的一部分沉积物或垢就被溶解或剥离下来，因而对金属表面原有的沉积物

或垢具有一定的清洗、去除作用。

参考文献 (References)

- [1] 龚洵洁. 热力设备的腐蚀与防护[M]. 北京: 中国电力出版社, 1998.
- [2] 谢学军, 龚洵洁, 彭珂如. 咪唑啉类缓蚀剂 BW 的高温成膜研究[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2010, 15(5): 14-17.