



# 山东省泰和水处理有限公司

<http://www.thwater.com>

您现在的位置: 首页 >> 技术专栏 >> 技术文章

## 冷却水系统碳钢设备清洗剂作用机理分析

郭良生,余兴增,黄霓裳,邱富荣,石小燕(中国科学院福建物质结构研究所二部,厦门361012)

1 引言冷却水系统在运行过程中,会有水垢(包括各种钙垢,主要是CaCO<sub>3</sub>)和污垢(包括淤泥,铁锈和生物胶泥等)沉积在碳钢设备传热管的表面上。随着运行时间的延续,上述沉积物不断增厚,严重时甚至会引起管道堵塞。沉积物的存在不仅会影响换热器的传热效率,而且会产生垢下腐蚀[1],最终导致热交器钢管穿孔。因此,为保证冷却水系统的正常运行和延长碳钢设备的使用寿命必须进行水处理,以起到缓蚀、阻垢和杀菌灭藻的作用。碳钢设备的清洗是实施水处理的重要环节,传热管表面上的沉积物如不清洗干净,使用的水处理剂将无法在钢管表面形成有效的保护膜,本工作对一种专用的高效多功能清洗剂Z F型清洗剂及其作用机理进行试验研究。

## 2 实验

2.1 清洗速度的测定用工厂提供的循环冷却水系统碳钢设备的实际试样浸泡在Z F型清洗剂中,在常温和静态的条件下,观察试样表面沉积物的去除情况,记录不同试样清洗干净所需时间。

2.2 缓蚀率的测定采用失重法和极化曲线法测定复合缓蚀剂的缓蚀效率。实验介质为含31%的工业盐酸500ml/L和Z F型清洗剂。实验材料为Q235钢。失重法试样规格为5.0cm×2.50cm×0.15cm,表面积为27.25cm<sup>2</sup>。极化曲线法试样表面积为1cm<sup>2</sup>。所用试样均经金相砂纸逐级打磨,再经自来水、无水酒精清洗、冷风吹干,置入干燥器中备用。(1)失重法 试样经称重后在实验介质中浸泡23h。取出的试样按照GB6348—86方法处理、称重,然后按式(1)计算缓蚀率EE(%)= $\frac{v_o - v_c}{v_o} \times 100$ (1)式中  $v_o$ ——试样在31%的工业盐酸500ml/L中的腐蚀率,μm/a  $v_c$ ——试样在Z F型清洗剂中的腐蚀率,μm/a (2)极化曲线法 试验在CHI605电化学综合测试系统上进行,用铂电极作为辅助电极,用饱和甘汞电极作为参比电极。

## 3 结果与讨论

3.1 Z F型清洗剂的主要特点Z F型清洗剂的化学组成和技术指标见表1、2。

pH 值	总酸度	密度	处理温	清洗速度/h	缓蚀率/%
		$g \cdot cm^{-3}$	度/°C	薄垢 厚垢	失重法 极化曲线法
<1	520 点	1.087	20-40	2 4-6	98.4 95.2

注：游离酸度 480 点

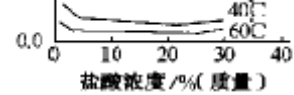


图1 冷压延展、退火钢板的盐酸除锈效果

ZF型清洗剂的主要特点:(1)具有多种功能,可一次性将成分复杂的沉积物除净。(2)清洗速度快,清洗表面质量好,具有活性,有利于水处理剂在其表面形成有效保护膜。(3)缓蚀效率高,对碳钢设备的腐蚀性很小。(4)操作安全简便,溶液容易配制和调整。(5)常温使用,节约能源。(6)原材料价廉易得,清洗成本低。

### 3.2 ZF型清洗剂的作用机理分析

3.2.1 盐酸是 ZF 型清洗剂的主剂。它依靠化学溶解和机械剥离除去沉积物中的  $CaCO_3$ 、 $Ca_3PO_4$  和氧化铁一类的腐蚀产物。(1)化学溶解 由于盐酸与上述物质反应生成可溶性的并且溶解度很大的金属氯化物,因此,盐酸对  $CaCO_3$ 、 $Ca_3(P O_4)_2$  和氧化铁一类腐蚀产物特别有效。即  $CaCO_3 + 2HCl \rightarrow CaCl_2 + H_2O + CO_2 \uparrow$  (1)  $Ca_3(P O_4)_2 + 6HCl \rightarrow 3CaCl_2 + 2H_3P O_4$  (2)  $Fe_2O_3 + 6HCl \rightarrow 2FeCl_3 + 3H_2O$  (3)  $Fe_3O_4 + 8HCl \rightarrow 2FeCl_3 + FeCl_2 + 4H_2O$  (4)  $FeO + 2HCl \rightarrow FeCl_2 + H_2O$  (5)  $2FeCl_3 + Fe \rightarrow 3FeCl_2$  (6) (2)机械剥离 盐酸与基体铁反应产生的  $H_2$  可达 1 个大气压,从而把水垢和锈层剥离下来。  $Fe + 2HCl \rightarrow FeCl_2 + H_2 \uparrow$  (7) 盐酸与碳酸钙反应很快,但对于锈蚀产物而言,尽管盐酸的除锈速度在同浓度和同温度的条件下是硫酸的 1.5~2 倍,在各种酸洗药品中,盐酸是首选的一种,但对铁锈的溶解速度仍然较慢。盐酸的除锈速度与其浓度有关。由图 1[2] 不难看出:在 20°C 时,盐酸浓度在 15%~20% 的范围内,除锈速度最快。作者把工业盐酸(含  $HCl$  31%) 稀释一倍,其溶液的盐酸浓度正好落在除锈速度最快的范围内。继续提高盐酸浓度不仅无益,反而有害。这是由于盐酸易挥发,产生的酸雾会腐蚀周围的设备。由图 1 还可以看出:提高盐酸溶液温度可以大幅度提高除锈速度。然而温度太高,也会使盐酸挥发。因此盐酸溶液的温度最好控制在 20~40°C 为宜。

3.2.2 氟化钠盐酸对硅酸盐垢的清洗效果较差。这是由于盐酸与硅酸盐垢反应生成氯化钙和硅酸,硅酸是一种不溶于水或酸( $HF$  除外)的凝胶状沉淀物,阻碍  $Ca^{2+}$  进入溶液,即  $CaSiO_3 + 2HCl \rightarrow CaCl_2 + H_2SiO_3 \downarrow$  (8) 在盐酸溶液中加入适量的氟化钠能提高清洗剂对硅酸盐垢和氧化铁的去除能力。 $F^-$  半径特别小,负电性大,由于静电吸引作用,易与体积小的多价正离子形成稳定的络阴离子  $[SiF_6]^{2-}$  和  $[FeF_6]^{3-}$ ,即  $NaF + HCl \rightarrow HF + NaCl$  (9)  $CaSiO_3 + 6HF \rightarrow Ca^{2+} + [SiF_6]^{2-} + 3H_2O$  (10)  $Fe_2O_3 + 12HF \rightarrow 6H^{++} + 2[FeF_6]^{3-} + 3H_2O$  (11)  $[SiF_6]^{2-}$  与  $Ca^{2+}$  构成络合物  $CaSiF_6[3]$ ,  $CaSiF_6$  可溶于盐酸或氢氟酸,从而把硅酸盐垢和氧化铁从沉积物中除去。这就是盐酸清洗结合络合剂清洗提高了清洗剂的除垢效率。此外,氟化钠还具有一定缓蚀作用。由表 3 和图 2 中不难发现:在含乌洛托品和硫脲的盐酸溶液(2# 溶液)中添加氟化钠(3# 溶液)后,其试样的阳极极化曲线 3' 较之 2# 试样下移幅度较大,而阴极极化曲线 3 变化甚微,说明氟化钠的引入具有一定的阳极抑制作用,试样的缓蚀率从 90.0% 提高至 94.7%。其原因可能是阳极反应产物  $Fe^{2+}$  被溶液中的溶解  $O_2$  氧化成  $Fe^{3+}$ ,继而  $Fe^{3+}$  与  $F^-$  络合成稳定的络阴离子  $[FeF_6]^{3-}$ ,  $[FeF_6]^{3-}$  带负电,易被吸附在带正电的微电池阳极上,而起到阳极抑制作用。

3.2.3 O P 乳化剂盐酸溶液对油脂和微生物生成的胶状物质的清洗效果很差。为分散上述沉积物,在盐酸溶液中加入适量非离子型表面活性剂O P 乳化剂。O P 乳化剂是一种非离子表面活性剂,其分子中既有亲油基,又有亲水基。亲油基被油层所吸附,亲水基朝向水溶液。分子定向排列的结果,使其表面张力降低,油层破裂,分散开来。O P 乳化剂具有很好的湿润性、渗透性和扩散性。其分子渗入油层底部,将油层剥离下来。然后O P 乳化剂分子将分散的油质点包围起来,形成牢固的吸附层,分散在溶液中,从而把油脂和胶状物质从污垢中除去。此外,由于O P 乳化剂具有良好的浸润性,加强了酸洗液与垢的接触,从而提高了除垢的速度。O P 乳化剂的引入还能降低碳钢的表面张力,使反应(7)产生的氢气更易逸出,避免发生氢脆现象。

3.2.4 乌洛托品和硫脲盐酸是一种强酸,对碳钢设备有很强的腐蚀性,为避免过蚀现象,作者选用乌洛托品、硫脲和磷酸等作为复合缓蚀剂。乌洛托品 $N_4(C_6H_4)_6$ 分子中存在4个杂化原子N,硫脲 $(NH_2)_2CS$ 分子中具有2个杂化原子N和一个杂化原子S,因此它们可以与碳钢表面 $Fe(OH)_2$ 膜中的 $Fe^{2+}$ 或是基体上的铁原子络合,直接吸附在碳钢表面上,抑制阴极反应。这可从极化曲线的测量得到印证(见图2)。在盐酸溶液中加入乌洛托品 $8\text{ g/L}$ 和适量的硫脲后,其试样的阴极极化曲线2较之空白试样大幅度下移,而阳极极化曲线2'下移幅度很小,另者2#试样的自腐蚀电位 $E_2$ 较之空白试样 $E_1$ 也负移,体现出阴极型缓蚀剂的基本特征[4]。

3.2.5 磷酸在盐酸溶液中加入85%的磷酸 $6\text{ ml/L}$ ,可以提高除锈的速度。因为磷酸能与铁锈反应生成可溶性的磷酸二氢铁。例如 $Fe_2O_3 + 2H_3PO_4 \rightarrow Fe_2(H_2PO_4)_2 + H_2O$  (12) 磷酸又是一种阳极型缓蚀剂。因为阳极反应产物 $Fe^{2+}$ 在溶解氧的协同作用下与磷酸反应,生成的 $Fe_3(PO_4)_2$ 沉积在碳钢表面,抑制阳极反应,导致阳极极化曲线5'比阴极极化曲线5相对于4#试样下移幅度较大(见图2),其缓蚀率相应上升(见表3)。即 $Fe^{3+} + PO_4^{3-} \rightarrow Fe_3(PO_4)_2 \downarrow$  (13)

4 结 论(1) Z F 型清洗剂具有多种功能,可一次把成分复杂的沉积物除净,清洗速度快、效果好、成本低,对碳钢腐蚀小,缓蚀率高达98.4%。(2) Z F 型清洗剂作用机理分析,对 Z F 型清洗剂的使用和研究新型清洗剂都具有一定的参考价值。

【关闭窗口】

