

热力系统新型停用保护缓蚀剂

汤海珠¹ 谢学军¹ 傅 强² 龚洵洁¹ 彭珂如¹

1. 武汉大学化学与分子科学学院 武昌 430072; 2. 广东省电力试验研究院 广州 510600

摘要 通过高压釜试验和电化学极化曲线测试并结合硫酸铜点滴和水滴评价试验,研究了新型停用缓蚀剂 LP 对不同钢材及已锈蚀碳钢的停用保护缓蚀性能和 LP 的缓蚀作用机理。研究结果表明:LP 是一种性能良好的热力设备停用保护缓蚀剂。

关键词 停用腐蚀 缓蚀剂 热力设备 停用保护

中图分类号 TG174.3 **文献标识码** A **文章编号** 1002-6495(2002)06-0356-03

A NEW CORROSION INHIBITOR FOR SHUTDOWN PROTECTION OF THERMAL POWER SYSTEM

TANG Haizhu¹, XIE Xuejun¹, FU Qiang², GONG Xunjie¹, PENG Keru¹

1. College of Chemistry and Molecular science, WuHan University, Wuhan 430072;

2. Guangdong Power Test and Research Institute, Guangdong 510600

ABSTRACT Inhibition behavior of a new inhibitor LP to a few kind of steels and one rusted carbon steel is studied by autoclave test with polarization curve measurement. Results show that LP is a good corrosion inhibitor for protection of thermal power system during shutdown period.

KEY WORDS corrosion ,inhibitor ,thermal equipment ,shutdown protection

停用腐蚀是热力设备长期存在的问题^[1]。因此,停用保护一直都是国内外科研单位的重点研究对象。常用的停用保护方法很多,大致可分为干法和湿法两种,其中又以充氮法、热炉放水余热烘干法、干燥剂法等为主^[2]。这些方法均存在一定的局限性。近年来较普遍采用的十八胺造膜法也因十八胺的水溶性较差而不够理想^[3]。我们借鉴国内外已有的研究成果和经验,研究开发出了新型咪唑啉类缓蚀剂 LP。

1 试验方法

本试验研究的主要钢材是 20A 钢。考虑到锅炉水汽系统各部位的材质有异,根据《电力工业的腐蚀与防护》以及《金属材料知识手册》等参考文献,又将 12Cr1MoV、15CrMo、TP304、20G、钢研 102 作为试验研究对象。试样为长方形,尺寸为 14.50 mm × 28.75 mm × 4.7 mm。将试样用砂纸打磨,酒精、丙酮洗干净后,用定性滤纸将试样包好放在干燥器中

备用。此外,还将锈蚀严重且无浮锈的 20A 钢试样作为研究对象。试样形状、大小同上。

高压釜试验采用大连第四仪表厂生产的 FYX—1 型高压釜。每次取四个材质相同的试样两两分组分别挂于汽相和液相部位。釜液中 LP 浓度为 40 mg/L,釜液 pH 为 9.5,开始加热前,先用高纯氮气除氧半小时。同时将高压釜配用的自动恒温控制仪的温度设定为 280℃,控制恒温时间为 2 h。

酸性 CuSO₄ 点滴所用点滴液的配方为 0.4 mol/L CuSO₄ 溶液 40 ml + 10% NaCl 溶液 20 ml + 0.1 mol/L HCl 溶液 15 ml^[5]。将配制好的酸性 CuSO₄ 溶液滴到成膜试片上,根据成膜试片表面发生置换反应的时间长短(此时,在宏观上膜表面液滴的颜色会由蓝变红)来说明所成膜的耐蚀性能。置换反应时间越长,所成膜的耐蚀性能越好,初红到全红之间的过渡时间越短,所成膜就越均匀。

水滴试验是根据液滴在成膜试片上的铺展程度来鉴别所成膜的憎水性的好坏及膜的致密程度。铺展程度越大,膜的憎水性就越差。

电化学极化曲线的测量在三电极体系中进行。饱和甘汞电极为参比电极,Pt 电极为辅助电极,研

Table 1 Inhibition behavior of LP to some steels

材质	试片	试片表面状况	水滴试验	硫酸铜点滴试验(秒)	试验前后釜液 pH 下降值
20G	汽相	蓝黑色膜,均匀	成球状,能滚动	初红:320 全红:330	0.23
	液相	蓝灰色膜,均匀	成球状,能滚动	初红:210 全红:213	
20A	汽相	蓝黑色膜,均匀	成球状,能滚动	初红:474 全红:503	0.40
	液相	灰黑色膜,均匀	成球状,能滚动	初红:240 全红:243	
12Cr1MoV	汽相	蓝黑色膜,均匀	成球状,能滚动	初红:374 全红:403	0.34
	液相	蓝灰色膜,均匀	成球状,能滚动	初红:254 全红:256	
15CrMo	汽相	深蓝色膜,均匀	成球状,能滚动	初红:630 全红:665	0.30
	液相	深蓝色膜,均匀	成球状,能滚动	初红:220 全红:243	
TP304	汽相	黄褐色膜,均匀	成球状,能滚动	至干不变色	0.26
	液相	黄褐色膜,均匀	成球状,能滚动	至干不变色	
钢研 102	汽相	蓝黑色膜,均匀	成球状,能滚动	初红:437 全红:465	0.13
	液相	蓝灰色膜,均匀	成球状,能滚动	初红:323 全红:326	

Table 2 Inhibition behavior of LP to rusted carbon steel

试片	试验前表面状况	试验后表面状况	试验前重量(g)	试验后重量(g)	重量变化(g)	水滴试验	硫酸铜点滴试验
汽相	黄褐色,不均匀	蓝黑色,均匀	13.6787	13.6603	-0.0184	成球状,易滚动	初红:412 全红:446
汽相	黄褐色,均匀	蓝黑色,均匀	14.7890	14.7727	-0.0163	成球状,易滚动	初红:376 全红:407
液相	黄褐色,均匀	黑灰色,均匀	11.6697	11.6520	-0.0177	成球状,易滚动	初红:257 全红:262
液相	黄褐色,均匀	黑灰色,均匀	14.5837	14.5744	-0.0093	成球状,易滚动	初红:231 全红:236

究电极为由 20A 钢经高压釜试验所制得的成膜试片。测试是在华中理工大学生产的 CorrTest 腐蚀测试系统上进行动电位扫描,扫描速度为 0.15 V/min,扫描幅值为 ± 2 V。

2 结果与讨论

2.1 LP 对不同材质的缓蚀作用

试验测试了 LP 对 20A、12Cr1MoV、15CrMo、TP304、20G、钢研 102 这几种钢材的缓蚀效果。由表 1 可以看出,LP 在这几种钢材表面都能成膜,且所

成膜的憎水性好,耐蚀性高。只是由于材质的不同,所成膜的颜色稍有差异。由于这几种钢材是锅炉水汽系统和汽机系统中主要采用的材质,因此,我们可以认为 LP 对锅炉水汽系统具有良好的保护效果。

2.2 LP 对锈片的缓蚀作用

由试验测得 LP 对锈片的缓蚀效果(表 2)可以看出,LP 在锈片上也可以成膜且缓蚀效果良好。这说明锈片上的氧化铁层并不影响 LP 的成膜。试验后试片的重量减少则说明了 LP 具有一定的除锈能力。因此,我们可以认为 LP 对锅炉系统中已经发生

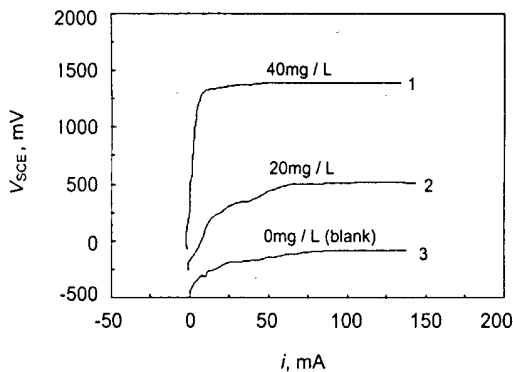


Fig. 1 Anodic polarization curve of filmed steel in liquid phase

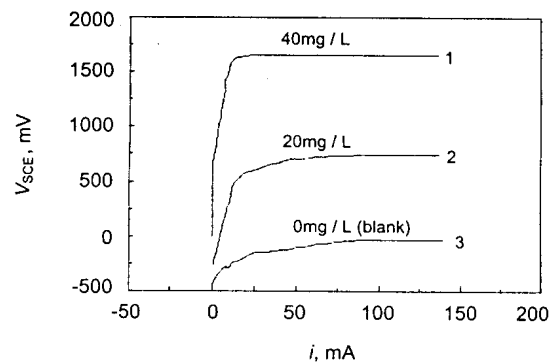


Fig. 2 Anodic polarization curve of filmed steel in vapor phase

锈蚀的部位也能进行保护。

2.3 极化曲线的测量

试验测得釜液中 LP 的浓度分别为 (mg/L) 0、20、40 时,汽、液两相成膜试片的极化曲线见图 1 和图 2:当釜液中 LP 的浓度由 0 mg/L 上升到 40 mg/L 时,汽、液两相成膜试片的极化曲线越来越远离电流轴,亦即当体系极化到相同电位值时,LP 的浓度为 0 mg/L 时的腐蚀电流密度最大,LP 的浓度为 40 mg/L 时的腐蚀电流密度最小。所以,在 LP 的浓度适中时,钢材表面可以形成一层能够减小其腐蚀电流密度的保护膜,从而达到防腐的目的。

LP 属于咪唑啉类缓蚀剂,其分子中含有多个 N 原子(咪唑环)。由于中心原子 N 原子的 2p 轨道上有孤对电子存在,因此,LP 可与金属表面的 Fe 原子的 3d 空轨道发生化学配位,从而在金属表面形成一层致密、均匀的保护膜。这就是我们通常所说的化学

吸附现象。这层保护膜隔绝了大气中的氧同金属材质的直接接触,自然也就起到了防腐蚀的作用。

3 结论

咪唑啉类缓蚀剂 LP 在水中的分散性好,缓蚀能力强,不仅可对多种材质有缓蚀作用,还对遭受腐蚀的钢材有较好的缓蚀效果,是一种很有前途的热力设备停备用缓蚀剂。

参考文献:

- [1] 窦照英. 电力工业的腐蚀与防护. 北京:化学工业出版社, 1995. 2
- [2] 龚洵洁. 热力设备腐蚀与防护. 北京:中国电力出版社, 1999
- [3] 俞英武/华东电力, 1985, (9): 81
- [4] 刘烈炜. 咪唑啉缓蚀剂的合成及其协同效应的研究. 第八届全国缓蚀剂学术讨论会论文集, 1993. 11
- [5] 李培元, 钱达中, 王蒙聚. 锅炉水处理. 武汉:湖北科学技术出版社, 1989. 7

(上接第 348 页)

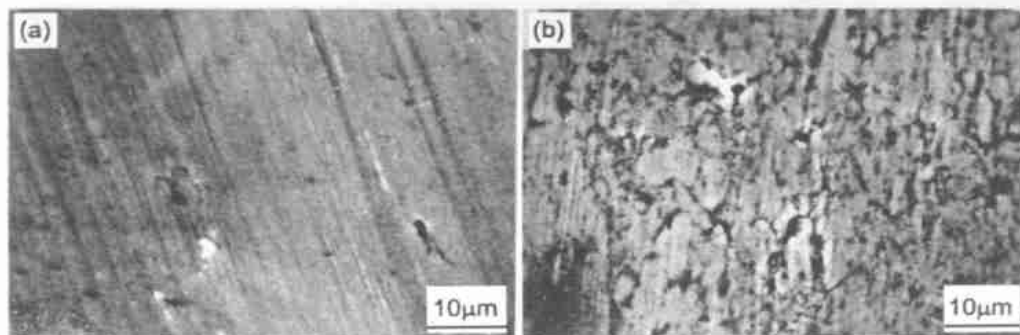


Fig. 6 Surface wearing morphologies of a. Ni - P(plough) b. Ni - P(400 ×1 h) (spalling)

能。热处理使镀层的硬度增大,耐磨性能明显提高,但同时使其抗 10 % H₂SO₄ 水溶液的腐蚀性能降低,而对 3.5 % NaCl 水溶液中的耐蚀性无明显影响。

参考文献:

- [1] Wolfgang Ridel 著,罗守福译. 化学镀镍. 上海:上海交通大学出版社, 1996. 56

- [2] E Brozeit, B Matthes, W Her, et al, Surf. Coat. Tech., 1993, 58: 29
- [3] 陈青, 周上祺, 任勤. 热加工工艺, 1999, 2: 14
- [4] 张恒华, 张小燕, 陈大明等. 上海大学学报(自然科学版), 1994, 4(3): 269