

十八胺用于热力发电机组停用保护技术进展

崔轩营^① 王文兵^②

(^①中国海洋石油总公司炼化管理部 北京 100027) (^②北京蓝光科技发展有限公司 北京 100071)

摘要 对十八胺在热力发电机组停用防腐保护中的应用技术作了回顾,对新发明的固体十八胺乳化加药装置作了技术经济对比分析,认为具有安全、方便、经济、易标准化的优势。

关键词 停用防腐保护、十八胺、乳化加药 装置

The Advances of layoff Corrosion Protection in Thermal Power Generation Units with Octadecylamine

Cui Xuanying^① Wang Wenbing^②

(^① Refining Development of China National Offshore Oil Corp., Beijing, 100027)

(^② Beijing Lanshine Technology Development Co., Ltd, Fengtailukou 139, Beijing 100071)

Abstract This paper reviewed the applications of layoff corrosion protection in thermal power generation units with octadecylamine. Through the economic and technical comparisons of newly invented octadecylamine emulsification feed equipment, it is regarded that the emulsification feed equipment possesses advantages on safety, facility, economy, standardization.

Keywords layoff corrosion protection; octadecylamine; emulsification feed equipment

1 十八胺与其他技术的对比

热力设备停运期间的腐蚀比运行期间严重得多。近年来,电力系统许多发电机组启停频繁,热力设备停运期间的腐蚀保护任务就更为突出。目前,火电厂锅炉停用保护常用的方法可分为两大类,即湿法保护和干法保护。湿法保护包括给水压力法、氨联氨法、二甲基酮肟法等药剂保护。干法保护包括正压吹干保养法、干燥剂去湿法、充氮法、十八胺法等。各种保护方法的主要优缺点见表1。

与其他技术比较而言,十八胺停炉保护的优点是明显的,即投资少、费用低、实施较容易、适合大小修的锅炉、保护范围包括整个汽水系统、保护后启动时水质合格时间短、效果明显、安全环保,所以在国内已经有半数左右的电厂得到了应用。

2 十八胺的性质与防腐保护的机理

十八胺也称十八烷基胺,属于脂肪胺类,其分子式为 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_2\text{NH}_2$,白色蜡状固体结晶,具有碱性,易溶于氯仿,溶于乙醇、乙醚和苯,微溶于丙酮,难溶于水,密度为 860kg/m^3 ,凝固点 52.9°C ,沸点 348.8°C 。十八胺在水中可以发生水解,与水中的

部分氢离子结合,溶液中的氢氧根离子浓度相对增加,溶液呈现弱碱性。

十八胺对皮肤、眼睛和粘膜有刺激性,但不会因吸入而中毒。美国食品与药物管理局准许在蒸汽加工食品时,蒸汽中十八胺的浓度不超过 3mg/l 。在火电厂中采用十八胺等脂肪胺防腐技术,其用药浓度不会达到具有毒性的范围。

十八胺等脂肪胺能在金属表面形成一层能抵抗氧和碳酸的单分子层或多分子层膜,使水中的溶解氧和氢离子不能同金属表面接触,起到了屏障隔离作用。膜与金属表面的结合属于物理化学吸附作用。

工业十八胺产品中通常混有十六胺等有机杂质。由于十六胺同样属于脂肪胺类,分子结构与十八胺相近,所以和十八胺一样可以对金属起到防腐保护作用。有人尝试用多种脂肪胺的混合物作为防腐剂,同样可以得到良好的保护效果。

常见的停用保护工艺是将十八胺药剂母液加入除盐水通过机械搅拌稀释,在停机前的滑停过程中(因要求蒸汽温度小于 450°C ,防止十八胺大量分解)快速将药剂加入热力系统,循环1h后停机,再经冷却后系统带压放水,利用余热烘干锅炉。加药点一般

选择给水、炉水等单点或多点，，为保证系统中的十八胺浓度与加药速度，大机组往往需要使用大流量的加药泵。

另外，国内、国外也有人尝试在停机前若干小时直接加药而不经滑停过程，同样取得了良好的保护效果。初步分析认为这是因为十八胺在高温部位通过的时间很短，分解的程度不是很高，部分分解产物

也具有防腐保护作用，可以形成钝化保护膜。

3 早期的十八胺停用防腐保护技术

十八胺停用防腐保护技术最早出现于前苏联，50年代初在某热电厂进行试用，效果较好，但因加药工艺问题，一直未得到推广。80年代后期，前苏联和东德相继推出主要成分为十八胺的液态防腐剂，很快在俄罗斯和德国的核电站得到应用，效果十分明显。

表1 各种停炉保护法的主要优缺点

保护方法	优点	缺点
给水压力法	<ul style="list-style-type: none"> ● 不需要增加设备投资； ● 开机速度快，保护效果好 	<ul style="list-style-type: none"> ● 操作复杂； ● 能耗高，成本高； ● 锅炉不能检修； ● 只适合短时间停炉保护。
氨联氨法、二甲苯酮肟法	<ul style="list-style-type: none"> ● 不需要增加设备投资； ● 技术成熟，汽包内部保护效果有保障。 	<ul style="list-style-type: none"> ● 锅炉不能检修； ● 气候潮湿时管外壁易结露，腐蚀严重； ● 要求环境温度在5℃以上； ● 需要隔离铜部件； ● 排放液处理困难，对环保有影响； ● 不能保护汽轮机、除氧器、给水系统。
带压放水余热烘干	<ul style="list-style-type: none"> ● 操作较简单； ● 不需要增加设备投资； ● 不增加污染物。 	<ul style="list-style-type: none"> ● 由于设备内管道复杂，很难将存水放尽，特别是过热器弯头，经常积水，保养不彻底，效果不佳； ● 如锅炉检修将影响保护效果。
正压吹干保养法	<ul style="list-style-type: none"> ● 操作较简单； ● 干燥较彻底，保护效果较好； ● 不增加污染物。 	<ul style="list-style-type: none"> ● 初期设备投资较高； ● 需要维持锅炉温度高于环境温度10℃，长期保护能耗较大； ● 弯头等积水处干燥时间长，保护效果差； ● 如锅炉检修将影响保护效果； ● 不能保护汽轮机、除氧器、给水系统。
充氮法	<ul style="list-style-type: none"> ● 保护效果较好 ● 不增加污染物。 	<ul style="list-style-type: none"> ● 氮气系统设备投资较高； ● 费用较高； ● 要求系统密闭不漏，锅炉检修时不能有效保护； ● 要求氮气系统供气流量大，否则严重影响保护效果； ● 不能保护汽轮机、除氧器、给水系统。
十八胺法	<ul style="list-style-type: none"> ● 操作较简单； ● 对锅炉水冷壁、过热器、再热器、汽轮机、给水系统等整个水汽系统都能起到保护作用，效果较好，机组再启动后水汽质量合格的时间明显缩短； ● 基本不增加污染物，安全环保； ● 可以打开系统，便于大小修； ● 十八胺保护后的锅炉和汽轮机结垢量减少，可以显著地延长锅炉化学清洗的周期； ● 保护期长短均可应用。 	<ul style="list-style-type: none"> ● 国内尚没有一个统一规范的十八胺使用标准； ● 国产诸多品种的十八胺药剂性能差异较大，良莠不齐，存放、使用不便，甚至有时出现加药堵塞管路等问题。

我国是在1993年赴俄考察和技术交流人员带回了有关信息后,许多电力科研单位和大专院校开始了相应的研制、开发与应用。现已有几十个火电厂用十八胺进行了热力设备停用保护,特别是在华东、华中及山西等地区使用比较广泛,大部分取得了比较理想的效果。但是在初期研究试验时,也出现了如影响汽水品质、药剂分层、加药时堵塞管路等问题。

由于十八胺的性质特殊,不溶于水,如何把十八胺加入到即将停运的热力系统里去,而不影响到机组再启动时的运行,一直是十八胺应用技术的关键问题。早期的十八胺停用防腐保护技术是在初期研究试验时的技术方法,主要有加热融化法和药剂溶解法两种方法。

3.1 加热融化法

十八胺在53℃时即可融化为液体,所以人们首先想到了加热融化法,把十八胺加热到60~95℃,然后用计量泵送入热力系统。这种看起来极为简单的方法,在实际应用中却出现了很多问题。

首先是一般的加药管道温度低,管道直径较细,十八胺在管道中流动时很容易在管壁冷却而凝固下来,堵塞管道而使加药无法进行。

即使对管道进行预热,有时也发生堵管现象。因为有一些融化的十八胺粘附在管壁,可在弯头等处聚集,没有及时随水流全部进入热力系统,当管道冷却下来时,聚集的十八胺凝固堵塞管道。

另外,电厂一般采用蒸汽直接加热,加热后水与十八胺都在加药箱中,十八胺比水轻,漂浮在水层之上,加药泵不容易把十八胺全部抽干净,剩余的十八胺凝固后也可能堵塞管道。

由于上述原因,加热融化法已经极少在电厂应用。

3.2 药剂溶解法

十八胺可以溶解在乙醇中,也可以溶解在酸性水溶液中,有人尝试用乙酸溶解十八胺后加入热力系统。然而,这些有机物加入热力系统后,可能产生有机酸,特别容易受到有机酸腐蚀影响的是汽轮机叶片,尤其是低压缸内的末级叶片。由于汽轮机叶片转速高,末级叶片直径大,腐蚀后可能发生叶片断裂等极为严重的后果,所以药剂溶解法也不能被人们接

受。

4 国内较流行的停用防腐保护技术

我国的科研工作者在十八胺应用研究中取得了丰硕的成果,目前已经有几种十八胺液态防腐剂在火电厂得到了应用。目前流行的十八胺停用防腐保护技术都是将固体十八胺转化为液态药品提供给用户,这些技术已经得到了较多的应用,在缩短机组启动时间、延长锅炉化学清洗周期等方面效果显著,表明取得了较好的保护效果。很多电厂已经在机组小修时使用十八胺做停用防腐保护,当然,这些技术还也有一些小问题。

4.1 纯十八胺乳液

纯十八胺与除盐水经机电设备通过物理方法加工而成,为粘稠的乳状物,一般浓度为5%~10%,不含添加剂,缺点是药剂容易出现分层,保存时间短。分层的主要原因是十八胺在水中有微量的溶解,小颗粒在水中不断的重新结晶长大,最后使乳液出现分层、结块现象。

纯十八胺乳液的保存时间一般不超过2个月,一般需要现买现用,所以临时停机的时候就用不上,在电厂使用时有些不方便。

4.2 含有一定添加剂的十八胺乳液

为了提高十八胺乳液的稳定性,延长乳液的保存时间,有的乳液中添加了一些助溶剂或稳定剂。助溶剂通常为乙醇等有机溶剂,稳定剂一般为表面活性物质。添加剂的成分、含量都是各乳液生产单位保密的内容,不对用户公开。

因为电厂用户不能得到添加剂的成分、含量的准确信息,无法判断添加剂对机组的影响,所以添加剂的加入使得十八胺乳液应用的安全性受到怀疑。

4.3 改性十八胺类药剂

改性十八胺类药剂是以咪唑啉衍生物为主的复合配方的药剂。咪唑啉学名为间二氮杂环戊烯,分子式如图1a所示。作为缓蚀剂的咪唑啉衍生物分子式如图1b所示。

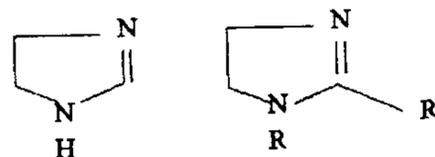


图1a 分子式

图1b 分子式

作为缓蚀剂的咪唑啉衍生物由脂肪酸与多乙基多胺反应得到的产物,常见的产品为油酸与二乙基三胺反应制得的琥珀色粘稠液体,其中混有单油酰胺、二油酰胺等副产物,是一种阳离子表面活性剂,在石油工业也用作缓蚀剂。

与十八胺相比,由于咪唑啉在分子中增加了亲水基团,所以水溶性良好,在电厂应用方便,保存时也不用担心分层。咪唑啉类药剂与金属的成膜主要是化学吸附反应,在成膜特性上与十八胺有明显的不同。

咪唑啉类药剂已经在国内多家电厂得到了应用,也取得了良好的使用效果。但咪唑啉类药剂中的有机物特别是副产物是否会在高温高压条件中分解出有机酸,是一些用户担心的问题。目前也没有足够的证据对这个问题做出令人信服的解答。

5 新发展的停用防腐保护技术

固体十八胺乳化加药装置采用的是一项新的发

明专利技术,它是将化学纯的固体十八胺直接提供给用户,使用时通过固体十八胺乳化加药装置将十八胺固体和水制成由细小的脂肪胺固体颗粒悬浮于水中形成的乳液,并由固体十八胺乳化加药装置内配备的加压输送泵加压,以一定的压力和流量由管道注入热力系统。这项新技术具有以下特点:

a) 安全: 将化学纯的十八胺与纯水混合分散后直接加到锅炉系统,不需要任何分散添加剂,几乎不带入杂质,最大程度地防止了可能出现的有机酸对汽轮机叶片的腐蚀,高度安全可靠。

b) 方便: 纯十八胺固体可以长期存放,用户使用时药剂体积小,重量轻,搬运方便,劳动强度低。

c) 经济: 综合成本仅为十八胺乳液的 1/3~1/5。

d) 易标准化: 由于药剂成分明确,十八胺停用防腐保护的实施过程可以全程监控,将有力地推动十八胺停用防腐保护技术向着标准化、规范化的方向发展。

几种十八胺停用防腐保护技术的比较见表2。

表2 十八胺停用防腐保护技术比较

项目	十八胺乳液	咪唑啉	固体十八胺乳化加药装置
杂质含量(%)	不确定	不确定	<2.0
药品浓度(%)	5~10	10	>98.0
搬运重量(倍数)	10~20 ×	10 ×	1 ×
药品存放时间	2~6月	1-2年	3年
药品价格(倍数)	6 ×	4 ×	1 ×

显然,新技术在技术经济方面优势明显,必然带来十八胺停用防腐保护技术的更新换代。

6 结束语

十八胺停用防腐保护技术已经渡过了初期的研

究开发阶段,目前的应用技术已经基本成熟。随着固体十八胺乳化加药装置的推广应用,十八胺停用防腐保护的应用将更安全、更经济、更方便,在技术标准化、应用规范化方面将迈上一个新的台阶。