

中鋼一號高爐 BAC 結垢與防垢改善

劉英杰*、趙幼梅**、洪聰敏***、潘穎穆****

摘 要

中鋼公司一號高爐 BAC Cooler 冷卻循環水系統，因舊型熱交換器管排結垢嚴重，而新型熱交換器則因藻類、青苔及微生物大量滋生，及管排輕微結垢，導致舊型與新型設備冷卻效率分別下降至 4.1、8.0，有必要進行改善。實驗室研究結果顯示，10wt%鹽酸或磺氨酸搭配 0.5 wt%新型腐蝕抑制劑 R-2 或 R-3 為優良除垢劑配方溶液，能有效分解碳酸鈣固體且對碳鋼腐蝕速率低 $<10\text{mpy}$ 。應用至編號 4 舊型 BAC Cooler，經現場除垢效果測試，大幅改善結垢問題，改善後冷卻效率由原先 4.1 提高至 7.3。另外，實驗室利用水垢測試裝置，模擬現場冷卻水質鈣硬度為 600 ppm，添加 10~40 ppm 新型防垢劑 D-1 處理後，結垢速率可由 50 降低至 8~15 $\text{mg}/\text{cm}^2\text{-月}$ ，確認為優良防垢劑。依所研選的防垢劑搭配添加 0.3ppm BIO-C 滅藻殺菌劑，應用至編號 9、10 新型 BAC Cooler，經 3 個月現場殺菌/防垢效果測試，目前外部淋水之總菌落數皆小於 500 CFU/毫升，大幅改善藻類、青苔、微生物滋生及結垢問題，BAC Cooler 冷卻效率亦由原先之 8.0 明顯提高至 9.4。

【關鍵字】高爐、熱交換器、總菌落數、殺菌、結垢、腐蝕速率

*中鋼公司新材料研究發展處 工程師

**中鋼公司新材料研究發展處 副研究員

***中鋼公司煉鐵廠高爐一課 股長

****中鋼公司煉鐵廠高爐作業技術課 工程師

一、前言

冷卻高爐爐壁之密閉循環冷卻水係使用純水，以巴爾的摩(以下簡稱 BAC)熱交換器採用外部淋水方式，來降低爐壁冷卻水溫度。外部淋水系統屬於開放循環式，以 TW 處理水作為 BAC 外部淋水，再利用大型風扇抽取外界冷空氣將高熱之水氣帶走，降低淋水溫度。由製程現況解析得知，一號高爐屬爐代末期，目前現場有 9 台舊型 BAC，長期以來因 BAC 間接冷卻循環水系統未採取防垢加藥處理，管排結垢嚴重，導致熱交換效率明顯偏低為 30%，造成純水進出口溫差由原設計值 10 降至 3 ；由於每台舊型 BAC 冷卻設備管排上方皆有專用遮陽板加以防護，陽光照射量不充足，管排表面很少發生藻類、青苔滋生問題，因此舊型 BAC 僅需進行結垢改善。另外，於 95 年建置完成之 2 台新型 BAC 冷卻設備，則因管排上方沒有安裝專用遮陽板加以防護，且未採取滅藻殺菌/防垢適當處理，運轉 4 個月後，發現藻類、青苔與微生物有明顯滋生現象，冷卻水中之總菌落數高達 8.3×10^6 CFU/ml，進而於管排表面上形成藻類、青苔黏附層，阻塞噴嘴，使得外部淋水有不均現象，加上管排有輕微結垢，導致 BAC 冷卻效率下降至 80%，造成純水進出口溫差由原設計值 10 降至 8.0 。因此新型 BAC 則需進行滅藻殺菌/防垢改善。

二、實驗步驟與方法

2.1 一號高爐舊型 BAC 熱交換器結垢改善

1. 利用離子層析儀，進行冷卻水質分析，追蹤其變動趨勢；實驗室利用杯瓶試驗裝置，進行不同除垢劑種類(如：鹽酸、磺氨酸、檸檬酸、KR-120 等)與濃度之添加試驗，利用離子層析儀分析儀器，評估其對碳酸鈣分解效率之影響，找尋使碳酸鈣分解效率 $> 90\%$ 且具經濟效益之優良除垢劑與最適添加量。
2. 實驗室利用靜態浸泡試驗裝置，根據 2-1 試驗結果所篩選出來之優良除垢劑，固定其反應濃度，進行不同腐蝕抑制劑種類(如：W2-EO71、PI-101、R-3 或 R-2 等)與濃度之添加試驗，利用電子天平秤稱重儀器，評估其對碳鋼材質腐蝕速率之影響，找尋使碳鋼腐蝕速率 $< 40\text{mpy}$ 且具經濟效益之優良腐蝕抑制劑與最適添加量。
3. 根據 2-1 與 2-2 實驗室試驗結果所篩選出來之優良除垢劑與腐蝕抑制劑，及其最適添加量，建立最適除垢劑配方溶液組成與酸洗水質特性背景資料。

- 4.根據 2-3 實驗室所篩選出來之最適除垢劑反應條件，進行現場編號 4 舊型 BAC 管排線上除垢測試試驗，評估酸洗處理前後對管排結垢物厚度移除效果之影響。酸洗除垢作業完成後，最後添加磷酸三鈉溶液，進行管排皮膜保護處理。
- 5.利用現場電腦即時資訊分析軟體，進行相關資料蒐集整理，評估酸洗處理前後對 BAC 冷卻效率改善效果之影響，以及對密閉循環水系統純水進出口溫度之影響。最後進行綜合成效追蹤及作改善建議。

2.2 一號高爐新型 BAC 熱交換器防垢改善

- 1.利用離子層析儀，進行冷卻水質分析，追蹤其變動趨勢；實驗室進行防垢藥劑添加試驗，利用 SEM 電子顯微鏡觀察其對碳酸鈣晶體外觀形態之影響，篩選優良防垢劑，解析防垢機制。
- 2.實驗室利用水垢模擬測試裝置，進行防垢劑添加試驗，評估處理前後對冷卻水結垢速率之影響，找尋使阻垢率 $> 90\%$ 、結垢速率 $< 15\text{mg}/\text{cm}^2\text{-月}$ 且具經濟效益之優良防垢劑與最適添加量。
- 3.根據實驗室最適反應條件，進行新型 BAC 間接冷卻水系統防垢加藥處理，找尋使結垢速率 $< 15\text{mg}/\text{cm}^2\text{-月}$ 之最適冷卻水製程操作條件，以及評估處理前後對管排結垢厚度之影響，比較其差異性。
- 4.根據前置試驗結果所篩選出來之優良滅藻殺菌劑 BIO-C 與最適添加量 0.3ppm ，進行新型 BAC 滅藻殺菌處理，評估處理前後對水中總菌落數之影響效果，找尋使總菌落數降至 $< 1,000\text{ CFU}/\text{ml}$ 之最適冷卻水製程操作條件。
- 5.利用現場電腦即時資訊分析軟體，進行資料蒐集整理，評估滅藻殺菌處理前後對 BAC 冷卻效率改善效果之影響，以及對密閉循環水系統純水進出口溫度之影響。

三、研究結果與討論

3.1 一號高爐舊型 BAC 結垢改善

- 1.篩選優良除垢劑與腐蝕抑制劑及配方溶液

(1)篩選優良除垢劑

不同除垢劑市售商品對碳酸鈣分解效率之好壞，由表 1 結果顯示：添加 $10\text{wt}\%$ 鹽酸反應 2 小時後，可將 3、4、5、10、20 克碳酸鈣依序分解 3、4、5、10、13.5 克；當除垢劑改為磺氨酸時，碳酸鈣則

依序分解 2.9、3.9、4.9、9.8、10.7 克；更改為檸檬酸時之碳酸鈣依序分解 3.0、3.9、5.0、1.8 克；除垢劑改為 KR-120 時之碳酸鈣依序分解 1.5、1.5、1.9、0.4 克。綜合得知，鹽酸與磺氨酸對碳酸鈣分解效率佳，二者皆 > 90%，為優良除垢劑，具現場應用潛力；而檸檬酸與 KR-120 則不具現場應用潛力。推測其原因為：因鹽酸或磺氨酸溶液之水中 pH 值較低依序為 0.5 與 1.2，表示可解離出更多自由基 H⁺ 數量，酸度高，故較易分解碳酸鈣。

表 1 不同除垢劑種類對碳酸鈣分解效率之影響

| 種類 反應前碳酸鈣 重量 | 10wt% 除垢劑 | | | |
|--------------------|------------|------|-----|--------|
| | 鹽酸 | 磺氨酸 | 檸檬酸 | KR-120 |
| | 碳酸鈣溶解量 (克) | | | |
| 3 克 | 3.0 | 2.9 | 3.0 | 1.5 |
| 4 克 | 4.0 | 3.9 | 3.9 | 1.5 |
| 5 克 | 5.0 | 4.9 | 5.0 | 1.9 |
| 10 克 | 10.0 | 9.8 | 1.8 | 0.4 |
| 20 克 | 13.5 | 10.7 | --- | --- |

(2) 篩選優良腐蝕抑制劑

於 10wt% 鹽酸除垢劑溶液中，不同腐蝕抑制劑市售商品對標準碳鋼材質腐蝕速率高低之影響，由表 2 試驗結果顯示：分別添加 0.5wt% W2-EO71、PI-101、R-3、R-2 腐蝕抑制劑進行一星期反應後，10wt% 鹽酸對碳鋼材質之腐蝕速率依序為 12.3、15.1、11.4、5.8 mpy，皆符合除垢作業之工業規範要求 < 40 mpy。表示 W2-EO71、PI-101、R-3 或 R-2 皆對碳鋼材質腐蝕速率抑制效果佳，其中又以 R-2 為最佳，其次為 R-3，最具現場應用潛力。

表 2 不同腐蝕抑制劑種類對碳鋼材質腐蝕速率的影響

| 10wt% 鹽酸 碳鋼重量 (克) | 腐蝕抑制劑種類 | | | |
|----------------------|-------------------|---------------|------------|------------|
| | 0.5wt% W2-EO71 | 0.5wt% PI-101 | 0.5wt% R-3 | 0.5wt% R-2 |
| 反應前重量 | 10.0446 | 10.1579 | 10.2566 | 10.0731 |
| 反應後重量 | 9.9614 | 10.0561 | 10.1795 | 10.0339 |
| 損失重量 | 0.0823 | 0.1018 | 0.0771 | 0.0392 |
| 腐蝕速率 (mpy) | 12.3 | 15.1 | 11.4 | 5.8 |

(3) 找尋腐蝕抑制劑最適添加量

於 10wt% 鹽酸除垢劑溶液中，不同 R-2 腐蝕抑制劑濃度對碳鋼腐蝕速率高低之影響，由表 3 試驗結果顯示：分別添加 0.2、0.5、1.0、2.0wt% R-2 進行一星期反應後，10wt% 鹽酸對碳鋼材質腐蝕速率可由原先 472 mpy 依序降低至 7.1、5.8、5.1、4.6。表示隨著 R-2 濃度之提高，碳鋼腐蝕速率有明顯下降趨勢，碳鋼緩蝕效率高為 98.5~99.0%，符合除垢作業之工業規範要求 > 95%，最適添加量約為 0.5 wt%。

同上試驗步驟，當除垢劑改為 10wt% 磺氨酸、腐蝕抑制劑改為 R-3 時，其對碳鋼腐蝕速率高低之影響，如圖 1，由表 4 試驗結果顯示：分別添加 0.2、0.5、1.0、2.0wt% R-3 進行一星期反應後，10wt% 磺氨酸對碳鋼腐蝕速率可由原先 314 mpy 依序降低至 6.2、5.8、5.0、4.3 mpy，表示隨著 R-3 濃度之提高，碳鋼腐蝕速率有明顯下降趨勢，碳鋼緩蝕效率高為 98.0~98.6%，皆符合除垢作業之工業規範要求，最適添加量約為 0.5 wt%。此現象與上述鹽酸+R-2 試驗結果雷同。推測其原因為：具有機硫基鹽類衍生物分子結構之 R-2 或 R-3，是屬於吸附型極性緩蝕劑；由於分子量小約 1,000 ~ 3,000，雖於酸性溶液中，仍能有效吸附在碳鋼表面上，形成一層遮蔽層或阻擋層，進而抑制金屬的腐蝕速率，達到酸洗防蝕的目的。



圖 1 不同 R-2 腐蝕抑制劑濃度對碳鋼腐蝕速率的影響

表 3 不同 R-2 腐蝕抑制劑濃度對碳鋼腐蝕速率的影響

| 10wt% 鹽酸 碳鋼重量 (克) | R-2 腐蝕抑制劑 | | | | |
|----------------------|-----------|---------|---------|--------|--------|
| | 0.0wt% | 0.2wt% | 0.5wt% | 1.0wt% | 2.0wt% |
| 反應前重量 | 10.3972 | 10.1496 | 10.0731 | 9.9912 | 9.9675 |
| 反應後重量 | 7.2182 | 10.1080 | 10.0339 | 9.9569 | 9.9368 |
| 損失重量 | 3.179 | 0.0416 | 0.0392 | 0.0343 | 0.0307 |
| 腐蝕速率 (mpy) | 472 | 7.1 | 5.8 | 5.1 | 4.6 |
| 腐蝕速率對照 | 100% | 1.5% | 1.2% | 1.1% | 1.0% |
| 緩蝕效率 | --- | 98.5% | 98.8% | 98.9% | 99.0% |

表 4 不同 R-3 腐蝕抑制劑濃度對碳鋼腐蝕速率的影響

| 10wt%磺氨酸 碳鋼重量 (克) | R-3 腐蝕抑制劑 | | | | |
|----------------------|-----------|---------|---------|----------|---------|
| | 0.0wt% | 0.2wt% | 0.5wt% | 1.0wt% | 2.0wt% |
| 反應前重量 | 1.07438 | 10.7463 | 10.8025 | 10.79944 | 10.7280 |
| 反應後重量 | 8.6284 | 10.6991 | 10.7635 | 10.76606 | 10.6991 |
| 損失重量 | 2.1154 | 0.0472 | 0.0390 | 0.0338 | 0.0289 |
| 腐蝕速率 (mpy) | 314 | 6.2 | 5.8 | 5.0 | 4.3 |
| 腐蝕速率對照 | 100% | 2.0% | 1.8% | 1.6% | 1.4% |
| 緩蝕效率 | --- | 98.0% | 98.2% | 98.4% | 98.6% |

由(1)~(3)實驗室測試試驗綜合結果得知：

- (1)因 10wt%鹽酸或磺氨酸是屬酸性溶液，於水中較易解離出酸性自由基 H^+ ，故能有效分解碳酸鈣固體，確認為優良除垢劑，具現場應用潛力。經計算 1 克鹽酸、磺氨酸最多依序可溶解 0.68、0.54 克碳酸鈣。
- (2)添加 0.5wt% R-2 或 R-3，可使 10wt%鹽酸或磺氨酸對碳鋼材質之腐蝕速率 $< 10\text{mpy}$ ，確認 R-2 或 R-3 為優良腐蝕抑制劑，皆符合除垢作業之工業規範要求 $< 40\text{ mpy}$ ，具現場應用潛力。
- (3)最適除垢劑配方溶液組成為 10.0wt%鹽酸或磺氨酸+0.5wt% R-2 或 R-3 +TW 水 89.5wt%/pH=0.5~1.2，具有除垢能力強與對碳鋼腐蝕速率低之優點。

另從國外技術資料顯示，R-2 較適合搭配無機酸來使用，而 R-3 則適合搭配有機酸來使用。因此後續之舊型 BAC 管排線上除垢作業將以此為依據，進行酸洗。

2. 舊型 BAC 管排除垢劑配方溶液現場性能測試

根據實驗室最適除垢反應條件，進行現場編號 4 BAC 管排線上除垢作業，除垢前後管排外觀，如圖 2。由表 5 試驗結果顯示：純水進出口平均溫差由原先 4.1 提高至 7.3，表示 BAC 冷卻效率提高約 78%，處理效果符合預期。

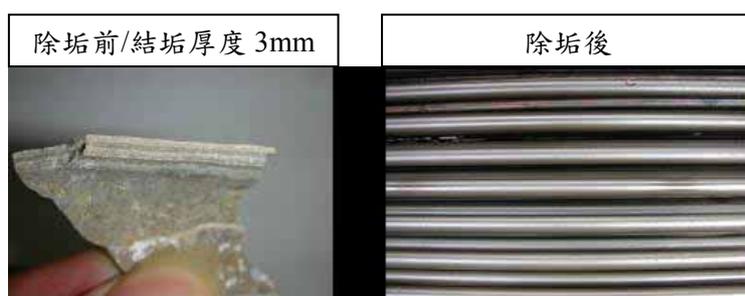


圖 2 編號 4 舊型 BAC 除垢前後外觀示意圖

表 5 舊型 BAC 除垢前後對 SW 進出口溫差之影響

| 溫度 | SW 進口溫度 | SW 平均出口溫度 | 溫差 | BAC 冷卻效率 |
|-----|---------|-----------|-----|----------|
| 除垢前 | 48.6 | 44.5 | 4.1 | 41% |
| 除垢後 | 49.8 | 42.6 | 7.3 | 73% |

3.2 一號高爐新型 BAC 防垢改善

1. 篩選優良防垢劑

實驗室進行防垢劑添加試驗，利用 SEM 觀察其對碳酸鈣外觀形態之影響，由圖 3 試驗結果顯示：模擬間接冷卻水 Ca 硬度 600ppm，於添加 5、10 ppm 3DT191 防垢劑，50 恆溫加熱 1 小時反應條件下，進行試驗。由 SEM 的研究觀察得知：因 D-1 防垢劑能併入碳酸鈣晶格內，使原呈片狀之方解石晶體外觀轉變為~0.5 μ m 細小顆粒球形體，能穩定分散懸浮於冷卻水中，因此推測較不容易於 BAC 管排上發生沉積結垢現象，加上製程水流速之有效控制，可以獲得較低之結垢速率，此為防垢劑之防垢機制。

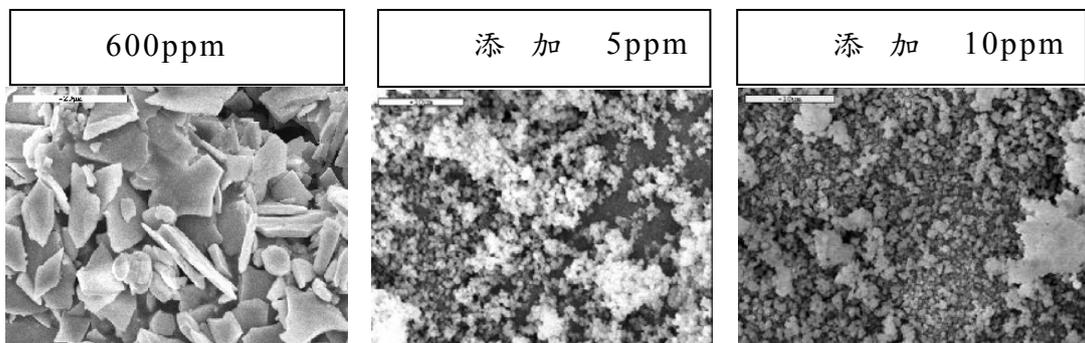


圖 3 不同防垢劑濃度對碳酸鈣晶體外觀形態之影響

2.D-1 防垢劑對不同 Ca 硬度結垢速率之影響

利用高爐 BAC 管排結垢速率測試裝置，於均勻淋水條件下，模擬現場含 600~1,030 ppm Ca 硬度之冷卻水質，進行 40 ppm D-1 防垢劑對冷卻水結垢速率之影響試驗，由表 6 結果顯示：添加 40 ppm D-1 處理後，冷卻水結垢速率可由原先 50 降低至 8~15 mg/cm²-月，確認 D-1 為優良防垢劑，具應用潛力。

推測其原因為：具有機丙烯酸鹽類衍生物分子結構之 D-1，由於分子量小約 1,000 ~ 3,000，雖於高溫反應條件下，仍能有效併入碳酸鈣晶格內，使碳酸鈣轉變為生成 0.3~0.5 μ m 細小顆粒圓球體，加上該防垢劑之間彼此有相同負電荷的排斥力存在，能保持較佳分散效果。

表 6 D-1 防垢劑對不同 Ca 硬度結垢速率之影響編號 pH 導電度

| 編號 | pH | 導電度 (ms/cm) | Cl ⁻ (ppm) | SO ₄ ²⁻ (ppm) | 鈣硬度 (ms/cm) | 3DT191 防垢劑 | 結垢速率 |
|----|-----|----------------|--------------------------|--|----------------|---------------|------|
| 1 | 8.2 | 3.9 | 915 | 609 | 825 | 0 ppm | 50 |
| 2 | 8.2 | 1.9 | 403 | 147 | 600 | 40 ppm | 8 |
| 3 | 8.2 | 3.9 | 915 | 609 | 825 | 40 ppm | 13 |
| 4 | 8.4 | 4.6 | 1099 | 764 | 1030 | 40 ppm | 15 |

3. BIO-C 滅藻殺菌劑現場性能測試

進行新型 BAC 防垢處理前，必須先行滅藻殺菌處理，以免影響防垢效果。於編號 9、10 新型 BAC 間接冷卻水系統中，添加 0.3ppm BIO-C 進行線上滅藻殺菌處理後，其對水中總菌落數的影響，由表 7 分析結果顯示：經滅藻殺菌處理 2 個月後，冷卻水中之總菌落數由原先由 8.3×10⁶ 降至小於 300 CFU/ml，效果顯著。

表 7 BIO-C 滅藻殺菌劑對水中總菌落數的影響

| 項目 | 新型 BAC 冷卻水總菌落數 (CFU/ml) |
|------------|-------------------------|
| 殺菌前 | 8.3×10 ⁶ |
| 殺菌處理 2 個月後 | 200~300 |

4.3DT191 防垢劑現場性能測試

根據實驗室最適防垢反應條件，進行現場編號 9、10 新型 BAC 線上防垢作業，由表 8 試驗結果顯示：添加 0.3ppm BIO-C 處理後，純水進出口平均溫差由原先之 8.0 提高至 9.0；接著搭配添加 40 ppm D-1 防垢劑處理後，純水進出口平均溫差續由 9.0 再提高至 9.4，處理效果符合預期。

表 8 滅藻殺菌/防垢處理前後對新型 BAC 冷卻效率之影響

| 溫度 | SW 進口溫度， | SW 出口溫度， | 溫差 ΔT ， |
|------------------|----------|----------|-----------------|
| 處理前 | 48.9 | 40.9 | 8.0 |
| 0.3ppm BIO-C 殺菌後 | 49.8 | 40.8 | 9.0 |
| 40ppm D-1 防垢後 | 48.6 | 39.2 | 9.4 |

四、結 論

1. 實驗室測試結果顯示

- (1) 10wt% 鹽酸或磺氨酸為優良除垢劑，能有效分解碳酸鈣固體，搭配 0.5wt% 優良腐蝕抑制劑 R-2 或 R-3 後，可使除垢劑配方溶液對碳鋼腐蝕速率 $< 10\text{mpy}$ 。
- (2) 自行開發高爐 BAC 熱交換器管排結垢速率模擬測試裝置，於均勻淋水操作條件下，模擬現場冷卻水質鈣硬度 600~1,000 ppm，添加 40 ppm D-1 新型防垢劑處理後，結垢速率由 50 降低至 8~15mg/cm²-月。

2. 現場線上測試結果顯示

- (1) 編號 4 舊型 BAC 管排經線上除垢處理，改善後純水進出口溫差由原先 4.1 提高至 7.3 ；估算單台除垢藥劑處理費用約 32 萬元/年。
- (2) 編號 9、10 新型 BAC 經添加 0.3ppm BIO-C 滅藻殺菌劑與 40ppm D-1 新型防垢劑處理，改善後純水進出口溫差 T 可由原先 8.0 提高至 9.4 。

3. 本案之有形效益可延長舊型 BAC 設備使用壽命約 2 年、新型 BAC 設備使用壽命約 5 年，節省 BAC 設備成本，年效益為 100 萬元。另外無形效益為降低高爐爐壁熱負荷，減低耐火磚消耗，協助達成高爐高產量操作。

五、效益評估

經除垢/防垢處理後，一號高爐 1 台舊型與 2 台新型 BAC cooler 外部淋水系統定期添加 0.3 ppm BIO-C 與 40 ppm D-1，續歷經 6 月追蹤測試，舊型與新型 BAC 之 SW 進出口溫差分別仍維持 7.4 與 9.4 ，成效均如預期。改善後之 SW 軟水進水溫度較低，有利於高爐爐操，延長冷卻元件與耐火磚壽命，以及延長 BAC cooler 熱交換器設備使用壽命約二年，維持到高爐大修。

六、參考文獻

- 1.J.C. Cowan , D.J. Weintritt, “Water-Formed Scale Deposits”, Gulf Publishing Company, 1976.
- 2.劉英杰等, “二號高爐 BAC 熱交換器清洗藥劑測試”, 中鋼內部研究報告 TS93731, 2004.
- 3.金熙等, ”工業水處理技術問答”, PP 403-410 化學工業出版社, 2003.
- 4.羅基煌, ”冷卻水處理精要”, 知音出版社, PP 37-43, 中華民國七十一年.
- 5.周本省, ”工業水處理技術”, 化學工業出版社 ,PP 90-105, 2002.
- 6.劉英杰, “高爐 BAC 熱交換器冷卻效率提昇”, 中鋼半月刊技術與報導, 2006.
- 7.Y.I. Cho, “Physical water treatments in re-circulating open cooling water system”, 網路資料, 2005.
- 8.周立民等, ”循環冷卻水系統碳酸鈣垢的形成及控制研究”, 工業用水與廢水, Vol. 36, No.1, PP 19-21, 2005.
- 9.Betz 公司, ” Betz-Dearborn Handbook of Industry Water Conditioning”, Ninth Edition, PP 167-238, 1991.
- 10.唐受映等, ”工業循環冷卻水處理”, 化學工業出版社., PP 82-118, 2003.
- 11.KURITA Water Industries, ” KURITA Handbook of Water Treatment ”, PP 329-331, 1985.
- 12.劉英杰等, ”一號高爐 BAC 間接冷卻水防垢藥劑之篩選”, 中鋼內部研究報告 TE95648, 2006.