

The Mechanism of Dosing System in Circulating Water Treatment

Shuhui Bai

Guoneng Baotou Coal Chemical Co., Ltd., Baotou, Inner Mongolia, 014010, China

Abstract

In early industrial production activities, circulating water was mainly used through direct or semi direct flow, resulting in relatively low concentration factor and a lack of effective corrosion and scale inhibition treatment methods. Due to the poor quality of circulating water and the presence of a large amount of impurities, it is easy to cause serious corrosion and scaling of equipment. At present, many chemical companies have started to use circulating water to replace traditional direct flow water and have adopted dosing systems for more scientific management. By adding chemical agents to improve cooling efficiency, reduce water hardness, and control bacterial count, etc. Intended to reduce the consumption of industrial cooling water and water stabilizing agents, avoid equipment corrosion and scaling, and greatly reduce the risk of environmental pollution. This paper analyzes the principles of several commonly used chemicals in the dosing system and studies the mechanism of action of different chemicals on circulating water.

Keywords

circulating water; save; corrosion; scale inhibition; mechanism of action

加药系统在循环水处理中的作用机制

白淑慧

国能包头煤化工有限责任公司, 中国·内蒙古 包头 014010

摘要

在早期的工业生产活动中, 循环水主要是通过直流水或半直流水来使用, 导致其浓缩倍数相对较低, 并且缺少有效的缓蚀和阻垢处理手段。由于循环水水质较差且含有大量杂质, 容易造成设备严重的腐蚀以及结垢现象。现阶段, 许多化工公司开始使用循环水来替代传统的直流水, 并采用了加药系统来进行更为科学的管理, 通过添加化学药剂来提高冷却效果, 降低水质硬度以及控制细菌数量等。旨在减少工业冷却水和水稳药剂的消耗, 避免设备遭受腐蚀和结垢, 从而大大降低环境污染的风险。论文通过对加药系统中常用的几种药剂进行原理分析, 研究了不同药剂对循环水的作用机制。

关键词

循环水; 节省; 腐蚀; 阻垢; 作用机制

1 引言

为了节省用水, 需要对循环水提高浓缩倍数, 提高浓缩倍数后必须进行缓蚀阻垢处理。随着循环水浓缩倍数的增加, 水质问题逐渐加剧的同时也加速了结垢和腐蚀的进一步恶化。目前, 世界各国都十分重视对循环冷却水的水质处理工作, 并已积累了大量经验。在中国的应用实践中, 通过采用稳定水质的技术手段, 成功地将碳钢的腐蚀速率从 0.2~0.8mm/a 减少到了 0.075mm/a。论文以国能包头化工的循环水系统为研究, 国能包头化工实验的循环冷却水采用敞开式循环冷却方式, 循环水采用添加阻垢缓蚀剂和杀菌剂的处理方式。

【作者简介】白淑慧 (1986-), 女, 中国内蒙古呼和浩特人, 助理工程师, 从事循环冷却水水系统研究。

2 循环水处理的观念和原理分析

由于水资源渐渐短缺及用水费用逐渐上升, 一般工厂使用之冷却水均由传统之直流式冷却水系统改换成循环式或密闭式冷却水系统, 循环率由 0% 可大幅提升至 90% 以上, 节省大量之水资源及买水费用, 但冷却循环水系统经水蒸气蒸发浓缩后产生的困扰有腐蚀问题、微生物问题、沉积物问题。

2.1 腐蚀问题

金属的腐蚀实际上是一种电化学变化事件, 它需要氧化和还原两个步骤, 在水中溶解氧的存在下。金属在活动部分扮演阳极的角色, 而在不太活跃的部分则被称为阴极。在金属处于阳极位置的时候会经历氧化作用, 从而释放电子, 并随后溶解为金属离子, 其浓度是 $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$ 。

另外, 在阴极位置, 溶入的氧或氢离子会进行还原过程, 它们会接收电子并将金属离子转化为低价态的离子或分子,

即 ($1/2O_2+H_2O+2e^- \rightarrow 2OH^-$)。

腐蚀过程中主要的化学反应涉及溶解氧的还原过程和金属离子与氢氧根离子之间生成的氢氧化铁的沉淀现象。实际情况是,当涉及腐蚀,氢氧化铁的生成通常会引发腐蚀过程(从 $Fe^{2+}+2OH^-$ 到 $Fe(OH)_2$),这种生成的氢氧化合物在金属外层构成了一层薄膜,从而进一步促进了腐蚀过程的发生。

冷却水系统金属的主要腐蚀形态有以下几种方式:

①均匀腐蚀定义:金属与大气接触而产生电化学反应时由于空气中氧气含量增加造成金属表面局部溶解。

②垢下腐蚀定义:由于金属表面上的水垢形成,导致了垢下金属表面的氧浓度下降,进而产生阳极,加速了腐蚀过程。

③电偶腐蚀定义:电偶腐蚀的形成是因为两种不同的金属在相同的电解质中发生接触,从而产生电位的差异。

④缝隙腐蚀定义:当金属与金属或金属与非金属覆盖物之间存在缝隙时,就会发生缝隙腐蚀。这种缝隙通常是由两种不同性质的物质组成的,即氧和盐。这些微小的缝隙构成了一种微型电池,在缺乏氧气的条件下,金属充当阳极,从而加快了腐蚀过程的发生。

2.2 微生物腐蚀问题

微生物的代谢产物黏附或沉积在金属表面上引起的金属腐蚀,叫微生物腐蚀。微生物繁殖具有体积小、新陈代谢旺盛、繁殖快、易变异、种类多、数量多、分布广等特点。

微生物生长条件:温度($10^{\circ}C \sim 55^{\circ}C$);pH(细菌为6.5~8.5,霉菌为3.0~6.0,藻类为5.5~8.9);氧气;营养循环水系统主要危害菌,主要有异养菌、真菌、硫酸盐还原菌、铁细菌。

2.3 沉积物问题

随着冷却水在冷却阶段的应用,水中的盐分可能会导致各种问题的出现。盐的溶解能力在很大的范围内是由温度和浓度所决定的。对于一些无机盐来说,其溶解是一个自发的过程。在高温和高浓度的环境中,两价金属盐容易生成不易溶解的结晶($Ca(HCO_3)_2+2OH^- \rightarrow CaCO_3 \downarrow +2H_2O+CO_3^{2-}$),这些结晶与硫酸根离子结合后形成沉淀物($Ca^{2+}PO_4^{3-} \rightarrow Ca_3(PO_4)_2 \downarrow$),从而引发水垢的形成^[1]。

3 药剂在国能包头化工项目的试验数据总结

本次试验采用的补充水为在国能包头化工现场灌装的水质,完全符合国能包头化工循环水系统的补充水水质,此方针对补充水水质和所用药剂,进行动态模拟试验,确定现场运行的控制参数。通过试验,得出以下结论和建议:

3.1 阻垢性能试验结果

试验表明,配方1在阻垢性能试验表现更好,投加 JH-600A+JH-600B 的阻垢率都大于 85%,阻垢效果更好。

3.2 缓蚀性能试验结果

从试验数据得到,根据现场补水水浓缩 5 倍后,配

方 1 的缓蚀效果更好,在投加 JH-600A50-70mg/L、JH-600B20mg/L、J110.0254mm/a,不锈钢最大时为 0.0011mm/a,黄铜最大为 0.0024mm/a,效果良好。

3.3 动态模拟试验结果

通过试验,使用水处理配方 JH-600A 阻垢分散剂 60mg/L、JH-600B 缓蚀剂 20mg/L、JH-406 铜缓蚀剂 3mg/L、JH-706 杀菌剂 15mg/L 三天/次,浓缩倍数控制在 5.0 ± 0.5 ;1 # 装置动态实验中对碳钢管的腐蚀率为 0.0338mm/a,粘附速率 3.16m/cm,极极限污垢热阻为 $0.591 \times 10^{-4}m^2 \cdot h \cdot C/kcal$,碳钢试片腐蚀率为 0.0356mm/a,铜试片腐蚀率为 0.0015mm/a,不锈钢试片腐蚀率为 0.0012mm/a。

以上试验数据均符合中石化《水质管理制度》中“很好级”要求,同时满足 GB 50050—2017《工业循环冷却水处理设计规范》中的相关要求。

考虑到冬夏两季气温存在较大差异,在冬季时气温较低,热负荷也较低,可以将阻垢分散剂 JH-600A 正常投加,将缓蚀剂投加量提高;在夏季时气温较高,系统热负荷变高,这时可以将缓蚀剂正常投加,将阻垢分散剂 JH-600A 的投加量按上限控制。

包头化工水处理系统采用工业水、回用水和再生水的混合水作为补充水,比例为工业水:回用水+再生水约为 1:2,对现场水质及系统情况做了调查、研究,同时对补充水及循环水进行取样检测,通过一系列试验筛选出 JH-600A 阻垢分散剂、JH-600B 缓蚀剂和 JH-406 铜缓蚀剂。

其中,如表 1 所示为试验水水质数据(现场水按要求比例混合)

表 1 试验水水质数据(现场水按要求比例混合)

| 分析项目 | 单位 | 工业水:回用+再生水 大约 1:2 |
|------|-------------------------|----------------------|
| 总硬度 | (以 $CaCO_3$ 计), mg/L | 99.7 |
| 钙硬度 | (以 $CaCO_3$ 计), mg/L | 57.5 |
| 镁硬度 | (以 $CaCO_3$ 计), mg/L | 42.2 |
| 总碱度 | (以 $CaCO_3$ 计), mg/L | 61.9 |
| 氯离子 | (以 Cl 计), mg/L | 54.7 |
| 总铁 | (以 Fe 计), mg/L | 0.01 |
| 电导率 | $\mu s/cm$ | 457 |
| 浊度 | NTU | 0.62 |
| 总磷 | (以 PO_4^{3-} 计), mg/L | 0.25 |
| pH | | 7.90 |

3.4 试验方案(以阻垢试验为例说明)

针对目前的补充水水质及系统情况,使用两组配方药剂进行阻垢性能试验阻垢试样性能测试使用:

配方 1: JH-600A 阻垢分散剂+ JH-600B 缓蚀剂。

配方 2: JH-500A 阻垢分散剂+ JH-500B 缓蚀剂。

3.4.1 阻垢性能试验

参照 GB/T 16632—2019《水处理剂阻垢性能的测定碳酸盐沉积法》的原理:冷却水在循环过程中不断浓缩,水中

氯离子的浓度随着浓缩倍数的增长而增长,达到一定的浓缩倍数后测定水中的钙离子,以钙离子多少来计算阻垢率。

3.4.2 试验方法

取 1.25L 补水,加入适量浓度的药剂,水在实验装置中不断受热浓缩,达至将近 5 倍时,用 250mL 容量瓶定容,同时做空白试验。冷至室温,用蒸馏水补至刻度,分析水中钙离子的含量。根据试验水钙离子含量的分析结果,计算阻垢率。计算公式:

$$\text{阻垢率} = \frac{(\text{试后钙离子含量} - \text{空白试后钙离子含量})}{(\text{试前钙离子含量} \times \text{浓缩倍数} - \text{空白试后钙离子含量})} \%$$

3.5 试验方案

3.5.1 试验装置

- ① 多孔恒温水浴锅 (0℃~100℃) 1 台。
- ② 1000L 玻璃烧杯 8 个。
- ③ 250mL 容量瓶 8 个及其他一般实验室用仪器。

3.5.2 试验条件

试验温度: (70±1)℃。

试验时间: 1 月 26 日—1 月 29 日。

3.5.3 药剂配方

配方 1: JH-600A 阻垢分散剂 50~70mg/L; JH-600B 缓蚀剂 20mg/L。

配方 2: JH-500A 阻垢分散剂 50~70mg/L; JH-500B 缓蚀剂 20mg/L。

pH 和自然 pH 浓缩。

3.5.4 试验结果

两组配方分别做药剂投加浓度为 50+20mg/L、60+20mg/L、70+20mg/L。试验结果整理以现场补水为试验水的阻垢试验结果如表 2 所示。

表 2 实验结果

| 药剂配方 | 投加量 | 浓缩倍数 N | 试前钙离子含量 mg/L | 试后钙离子含量 mg/L | 阻垢率 % |
|---------------------|-------|--------|--------------|--------------|--------|
| JH-600A+ JH-600B | 50+20 | 5 | 57.5 | 256.9 | 85.4% |
| | 60+20 | 5 | 57.5 | 259.5 | 86.62% |
| | 70+20 | 5 | 57.5 | 265.7 | 89.53% |
| JH-500A+ JH-500B | 50+20 | 5 | 57.5 | 249.8 | 82.07% |
| | 60+20 | 5 | 57.5 | 253.3 | 83.71% |
| | 70+20 | 5 | 57.5 | 256.6 | 85.26% |
| 空白 | | 5 | 57.5 | 74.5 | |

根据以上内容,结论是配方 1 在阻垢性能试验表现更好,

投加 JH-600A 阻垢分散剂的阻垢率都大于 85%,阻垢效果更好^[2]。

4 循环水的管理

随时间流逝,循环水中的物质因外界因素的干扰而导致泄露,这些变化都有可能引发严重的后续问题。一方面,水质的波动有可能触发微生物种群的增长。如果水中含有大量细菌和病毒,那么微生物就会对环境造成污染。另一方面,水质的波动也有可能催生生物粘泥的生长。例如,由于水质的变化而使水被污染,或者是水质恶化造成水体中含有有毒物质等原因都有可能引起生物粘泥,在管道和设备的表面累积,从而引发管道阻塞和设备损坏。设备的长期运转,设备上的微生物也不断地产生,并且随着时间的推移逐渐增多,最终造成污染甚至引发安全事故。

在实际应用中,一定要做好水冷器维护工作,并采取有效措施解决其存在的问题,确保水冷器能够安全稳定地运作,具体如下所示:

① 有必要迅速进行堵漏操作,以避免水冷器系统由于漏水引发的问题进一步加剧。

② 要定期进行检修,避免在使用过程中发生故障或者失效现象,从而保证整个系统处于良好状态。

③ 要定期监测水冷器内部温度及压力等数据,以便于及时发现存在的安全隐患,并采取合理措施进行处理。

④ 为了确保水质的纯净,要及时地清洁和更换循环用水,并增加水处理剂的浓度,同时选择具有高度抗污染特性的配方来应对潜在的污染风险^[3]。

5 结语

总而言之,论文的研究围绕着国能包头化工的循环水系统而展开,提出了几条策略,通过试验得出了较为实际的结论,可以用到实际的化工生产中,希望通过分享试验成果,可以一定程度上指导其他化工行业的循环水实现节水、稳定、可靠地运行,提高换热器的使用时间,达到较好的传质传热效果。

参考文献

- [1] 唐受印,戴友芝.工业循环冷却水处理[M].北京:化学工业出版社,2007.
- [2] 刘辉,盛春林,王福平,等.循环水高浓缩倍率在火力发电厂的应用[J].工业水处理,2003,23(8):67.
- [3] 李桂林,王延庆,王承刚,等.循环冷却水缓释阻垢剂投加的精细化控制实践[J].冶金动力,2020(9):103-104.