

科研与开发

超高硬循环水处理配方缓蚀性能的研究

任志峰, 郦和生, 刘金香, 胡艳华, 闫岩

(中国石油化工股份有限公司北京北化院燕山分院, 北京 102500)

摘要: 在超高硬度的循环水中, 复合水处理配方 YSW-120 在正常的腐蚀时间、循环水流速、温度下具有较好的缓蚀效果, 动态模拟实验中, 配合加酸调 pH 工艺, 可使循环水中的 Ca^{2+} 质量浓度达到 2 000 mg/L, 硬度达到 3 000 mg/L, 试管的腐蚀速率和黏附速率达到中国石化“好”级标准。

关键词: 高硬; 冷却水处理; 腐蚀; 动态模拟实验

中图分类号: TQ085.4

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2011)02-0034-03

Corrosion inhibition of water treatment formula in high hard water

REN Zhi-feng, LI He-sheng, LIU Jin-xiang, HU Yan-hua, YAN Yan

(Yanshan Branch, SINOPEC, Beijing 102500, China)

Abstract: The static corrosion tests and the dynamic simulative tests show that the complex formula YSW-120 has a good corrosion inhibition effect in high hard recirculating cooling water, in which concentration of Ca^{2+} can be as high as 2000 mg/L, hardness can reach 3000 mg/L, by adding acid.

Key words: high hardness; cooling water treatment; corrosion; dynamic simulative test

为了达到节水减排的目的, 循环冷却水系统普遍采取提高循环水的浓缩倍数以减少排污的方式, 《工业循环冷却水处理设计规范》^[1] 中 3.1.12 小节规定间冷开式系统的设计浓缩倍数不宜小于 5.0。循环水处理工艺主要分为自然 pH 运行工艺和加酸调 pH 工艺 2 种, 目前国内外对于硬度高的循环水, 普遍采用加酸的处理方式以抑制结垢, Ca^{2+} (以 CaCO_3 计, 下同) 质量浓度一般小于 1 200 mg/L^[2-3], 有些可以达到 1 500 mg/L, 但随着循环水系统的补充水硬度不断升高, 许多补水浓缩 5 倍后 Ca^{2+} 质量浓度超过了 1 500 mg/L, 比如燕化公司某补充水的 Ca^{2+} 质量浓度已经达到了 400 mg/L, 因此亟待开发 Ca^{2+} 质量浓度超过 1 500 mg/L 的水处理工艺和配方, 以抑制循环水的结垢和腐蚀问题。

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

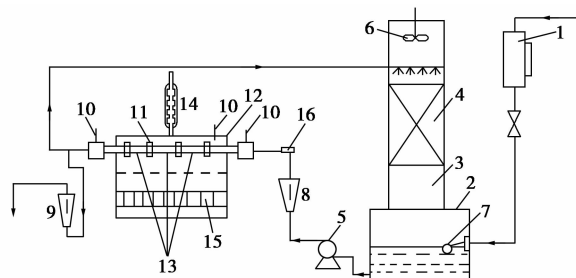
缓蚀剂和共聚物均为国产市售产品; 静态阻垢实验试剂和化学分析试剂均为分析纯。上海精密仪器公司 722 型分光光度计; 高邮市秦邮仪器化工有限公司 RCC-I 型旋转挂片腐蚀试验仪; 冷却水动态模拟实验装置, 自制。

1.2 实验方法和分析方法

水质指标的分析方法参照工业循环冷却水水质分析国家标准^[4]。

旋转挂片腐蚀实验方法参照中国石油化工总公司编制的《冷却水分析和试验方法》^[5] 第 404 条规定, 试片为 20# 碳钢, 正常实验条件为, 温度恒定 (45 ± 1) °C, 转速 75 r/min, 实验用水采用配水, Ca^{2+} 质量浓度分别为 1 500、2 000 mg/L。

冷却水动态模拟实验参照《冷却水分析和试验方法》^[5] 第 407 条规定, 实验装置见图 1。系统贮水量为 100 L, 试验管为 $\Phi 10 \text{ mm} \times 1 \text{ mm} \times 600 \text{ mm}$, 20# 无缝碳钢管, 外表镀铬。



1—补充水槽; 2—集水池; 3—冷却塔; 4—填料; 5—水泵; 6—轴流风机; 7—浮球阀; 8—进水流量计; 9—排污流量计; 10—测温元件; 11—联接接头; 12—换热器; 13—试验管; 14—冷凝管; 15—电加热元件; 16—试片架

图 1 冷却水动态模拟实验装置流程图

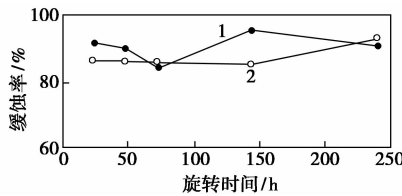
2 结果与讨论

针对超高硬度的循环水水质, 采用加酸调 pH 工艺后, 超高硬度循环水所面临的结垢矛盾就有

很大一部分转变为了腐蚀矛盾,另外超高硬度的循环水本身含盐量大,氯离子浓度高,因此超高硬度循环水的腐蚀性是比较强的。经过大量静态的缓蚀实验和阻垢实验,研究出了适合超高硬度水质的复合药剂 YSW-120,主要含有共聚物、含磷类的缓蚀阻垢剂和锌盐等,具有较好的缓蚀性能。

2.1 腐蚀时间对缓蚀效果的影响

将复合药剂 YSW-120 进行不同旋转时间的旋转挂片腐蚀实验,实验结果见图 2。从图 2 可以看出,不管 Ca²⁺ 质量浓度在 1 500 mg/L 还是 2 000 mg/L, YSW-120 的缓蚀率随着腐蚀时间的延长(从 24 h 到 240 h)变化不大,均大于 85%,说明实验时间内,YSW-120 具有较好的缓蚀效果。

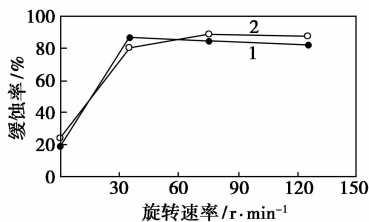


Ca²⁺ 质量浓度:1—1 500 mg/L;2—2 000 mg/L

图 2 不同旋转时间的腐蚀实验结果

2.2 转速对缓蚀效果的影响

将复合药剂 YSW-120 进行不同旋转速度的旋转挂片腐蚀实验,实验结果见图 3。结果表明,试片静止即转速为 0 时 YSW-120 的缓蚀率比较低,不能起到很好的缓蚀作用,当有一定的转速后,缓蚀率迅速增加,并且转速在 125 r/min 以下时,YSW-120 缓蚀率变化不大。YSW-120 是属于沉积膜类型的缓蚀剂,一般在具有一定的流速水中,缓蚀剂才能更好地在金属表面形成沉积膜,表现出较好的缓蚀效果。



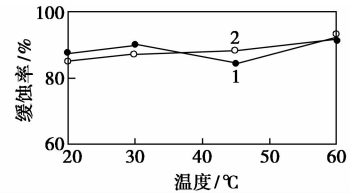
Ca²⁺ 质量浓度:1—1 500 mg/L;2—2 000 mg/L

图 3 不同旋转速率的腐蚀实验结果

2.3 温度对缓蚀效果的影响

将复合药剂 YSW-120 进行不同温度的旋转挂片腐蚀实验,实验结果见图 4。由图 4 可看出,不管 Ca²⁺ 质量浓度在 1 500 mg/L 还是 2 000 mg/L, YSW-120 的缓蚀率随着腐蚀温度的升高(从 20℃ 到 60℃)变化不大,说明在常见的冷却水温度范围

内,YSW-120 具有较好的缓蚀效果,能够抑制超高硬水的腐蚀。

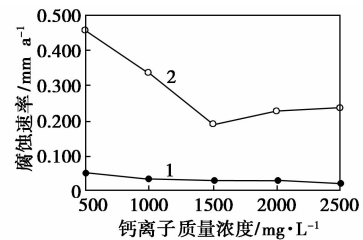


Ca²⁺ 质量浓度:1—1 500 mg/L;2—2 000 mg/L

图 4 不同实验温度的腐蚀实验结果

2.4 钙离子浓度对缓蚀效果的影响

将复合药剂 YSW-120 进行不同 Ca²⁺ 浓度的旋转挂片腐蚀实验,实验结果见图 5。图 5 中表明,随着 Ca²⁺ 浓度的增加,腐蚀速率逐渐降低,说明 Ca²⁺ 具有抑制腐蚀的作用,这主要是由于 Ca²⁺ 能够和水中的碱度作用生成 CaCO₃ 保护膜所致。但对于空白溶液,Ca²⁺ 质量浓度超过 1 500 mg/L 后,腐蚀速率又开始稍微增加,这主要是 Ca²⁺ 浓度过高后溶液的电导率增加、氯离子增加,从而另一方面又促进了电化学腐蚀。

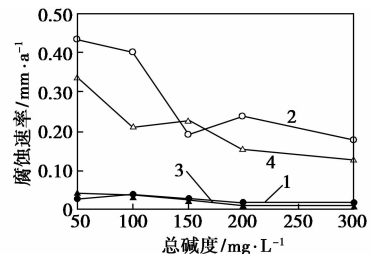


1—含药;2—空白

图 5 不同钙离子浓度的腐蚀实验结果

2.5 碱度对缓蚀效果的影响

将复合药剂 YSW-120 进行不同总碱度下的旋转挂片腐蚀实验,实验结果见图 6。从图 6 可以看出,YSW-120 在超高硬度下具有较好的缓蚀效果,并且腐蚀速率随着总碱度的升高而逐渐降低,说明总碱度具有抑制腐蚀的作用。



钙离子质量浓度:1—1 500 mg/L(含药);2—1 500 mg/L(空白);3—2 000 mg/L(含药);4—2 000 mg/L(空白)

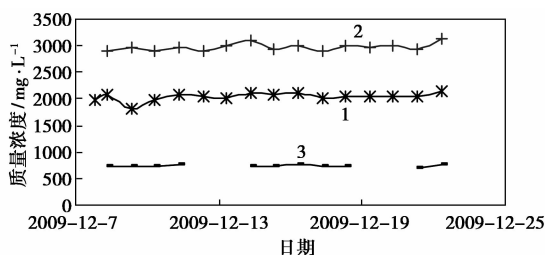
图 6 不同总碱度的腐蚀实验结果

2.6 动态模拟实验

为了研究和验证药剂配方 YSW-120 在加酸调 pH 超高硬运行工艺下水处理效果,进行了动态模拟实验的研究,实验用水为硬度较高的燕化公司地下水。实验中试管不提前预膜,但开始时投加为正常药剂量的 3 倍的基础投加量,杀菌剂采用优氯净,控制余氯 0.1~0.5 mg/L。实验试管结果见表 1,实验期间循环水的水质变化曲线见图 7、图 8。

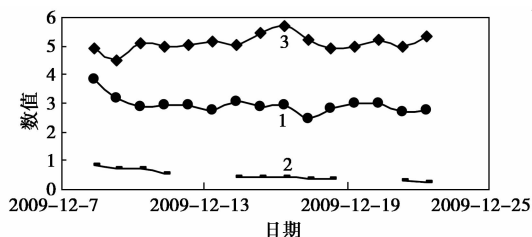
表 1 动态模拟实验试管结果

配方	实验条件			试管结果	
	质量浓度/ mg·L ⁻¹	运行时 间/天	管内流 速/m·s ⁻¹	腐蚀速率/ mm·a ⁻¹	黏附速率/ mg·cm ⁻² ·月 ⁻¹
YSW-120	100	15	1.0	0.038	4.4



1—钙离子;2—硬度;3—氯离子

图 7 动态模拟实验循环水水质监测结果-1



1—总磷(mg/L);2—总铁(mg/L);3—浓缩倍数

图 8 动态模拟实验循环水水质监测结果-2

图 7、图 8 中表明,实验中循环水的 Ca²⁺ 质量浓

度将近 2 000 mg/L,硬度约 3 000 mg/L,浓缩倍数约 5 倍。在如此高的硬度下,由于采用了效果良好的配方 YSW-120 和相应的加酸调 pH 工艺,试管的腐蚀速率和黏附速率达到了中国石油化工总公司好级标准^[5],即腐蚀速率 < 0.056 mm/a 和黏附速率 < 15.0 mg/(cm²·月)。

3 结语

经过静态阻垢实验、缓蚀实验和动态模拟实验,得到以下结论:

(1)复合药剂配方 YSW-120 具有良好的缓蚀和阻垢效果,配合加酸调 pH 工艺,可以使循环水中的 Ca²⁺ 质量浓度达到 2 000 mg/L。

(2)在实验的腐蚀时间和腐蚀温度范围内,YSW-102 的缓蚀率变化不大。

(3)循环水具有一定的流速时缓蚀阻垢剂才能表现出好的缓蚀效果。

(4)循环水中,总体上腐蚀速率随着 Ca²⁺ 浓度和碱度的升高而逐渐降低。

参考文献

[1] 中华人民共和国建设部,中华人民共和国国家质量监督检验检疫总站. GB 50050—2007 工业循环冷却水处理设计规范[S]. 北京:中国计划出版社,2008:10.

[2] 宋宇辉,纪琳,薛传忠. 利用先进技术,实现循环水系统高浓缩倍数运行[J]. 乙烯工业,2007,19(1):61-64.

[3] 杜海军,邵永进,何军,等. 高硬高碱循环水系统缓蚀阻垢剂的开发[J]. 工业水处理,2009,29(5):37-38.

[4] 中化化工标准化研究所. 化学工业标准汇编:水处理剂与工业用水水质分析方法 2003[M]. 北京:中国标准出版社,2003:461-859.

[5] 中国石油化工总公司生产部发展部. 冷却水分析和试验方法[M]. 安庆:安庆石油化工总厂信息中心,1993:375-413. ■

卡塔尔向中国供应 LNG 的交易接近达成

日前卡塔尔已经接近达成向中国供应 700 万 t 液化天然气(LNG)的交易。

卡塔尔石油大臣阿卜杜勒·本哈马德-阿提亚周一在电话中向 Zawya Dow Jones 表示:“中国公司希望获得 LNG 供应,他们刚刚与卡塔尔天然气公司就此事展开商谈。”他还表示,卡塔尔方面就总共 700 万 t LNG 初步协议转变为

约束性交易一事而分别与中国石油、中国海洋石油总公司展开的谈判处于接近完成的状态。

自 2009 年 11 月份在北京签署初步协议以来,其与中国石油和中国海洋石油总公司的谈判一直在进行。如果初步协议转变为具有约束力的交易,那么卡塔尔根据长期合同向中国承诺的 LNG 供应量将提高到 1 200 万 t。(鹿晓华)