

浅谈循环水运行过程中存在的问题和控制措施

任玉兵

(山西兰花科技创业股份有限公司田悦化肥分公司)

摘 要:冷却水不断循环使用,受水温升高,水分蒸发,各种离子和物质不断浓缩,并在冷却塔和凉水池受到阳光照射、风吹雨淋、灰尘杂物的进入等多种因素的综合作用,会产生水垢、污垢、腐蚀和微生物的大量繁殖,以及由此形成的粘泥、污垢堵塞管道等问题,对这些问题进行原因分析,提出相应的控制措施,保障循环水系统稳定运行。

关键词:循环冷却水;水垢;污垢;腐蚀;微生物;控制措施

引言

工业循环冷却水系统作为石化企业重要公用工程,是冷却水经过水泵加压送往冷却系统,与介质换热后送往冷却塔进行冷却,从而循环使用的过程。在整个系统运行过程中,由于水分蒸发、风吹损失等情况使循环水不断浓缩,其中所含的盐类上升、阴阳离子增加、pH值明显变化以及悬浮物的数量增多,致使水质恶化,而循环水的温度,pH值和营养成分有利于微生物的繁殖,冷却塔上充足的阳光照射更是藻类生长的理想地方。

针对上述问题,人们在生产实践中,不断的总结、探索和研究,掌握了对循环冷却水系统中水垢、污垢、腐蚀及微生物进行控制和处理的方法和技术,

从而保证了循环冷却水系统的稳定运行。

1 循环水系统中水垢的形成原因及控制措施

1.1 循环水系统中水垢的形成原因

在循环水中溶解有各种盐类,如碳酸氢盐、碳酸盐、氯化物、硫酸盐、硅酸盐等,其中以溶解的碳酸氢盐如 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 、 $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ 最不稳定,极容易分解生成碳酸盐,因此随着循环冷却水不断地蒸发,和冷却水经过冷却塔喷淋导致 CO_2 逸出,水中碳酸氢盐的浓度不断增高。当循环冷却水流通过换热器表面,特别是温度较高的表面,就会受热分解;水中溶有磷酸盐与钙离子时,也将产生磷酸钙的沉淀;碳酸钙 CaCO_3 和磷酸钙 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 等均属难溶解度,与一般的盐类还不

同,其溶解度不是随温度的升高而加大,而是随着温度的升高而降低。因此,在换热器传热表面上,这些难溶性盐很容易达到过饱和状态而水中结晶,尤其当水流速度小或传热面较粗糙时,这些结晶沉淀物就会沉积在传热表面上,形成致密的水垢,大大的降低了传热效率,0.6毫米的垢厚就使传热系数降低了20%。

1.2 防止循环水系统中水垢形成的控制措施

循环冷却水中如无过量的 PO_4^{3-} 或 SiO_2 ,则磷酸钙垢和硅酸盐垢是不容易生成的。循环冷却水系统中最易生成的水垢是碳酸钙垢,在此谈沉积物控制主要是指如何防止碳酸盐水垢的析出。

1)通过净化冷却塔周边环境、投用旁滤器或补水预处理装置,降低循环冷却水的浊度。

2)通过补水软化处理或循环水置换,降低水中结垢离子的浓度,结合水质分析,控制循环水的总硬度 $\leq 1600\text{mg/L}$,钙硬度(以 CaCO_3 计)+总碱度 $\leq 1100\text{mg/L}$ 。

3)在循环水中加酸,控制循环水的pH值。循环冷却水由于在冷却塔中逸去 CO_2 ,因此随着浓缩倍数的升高,其pH值不断上升,水的结垢倾向增大。而循环水加硫酸主要目的是调整循环水的pH值预防结垢,日常采取少量多次的原则加酸,不要一次性加酸太多引起局部酸性过强造成设备管道腐蚀。故循环冷却水的pH值控制在7.5~9.0,我们公司合成循环水一般控制7.6~8.6。

4)在循环水中投加水处理药剂。投加药剂(聚天冬氨酸(PASP)+聚环氧琥珀酸(PESA)+丙烯酸/丙烯酸酯/磺酸盐三元共聚物)改变微溶物质(如 CaCO_3)晶体的生长过程或形态,使之处于过饱和的介稳状态,阻止其结晶,甚至使已结垢的附着物剥离;利用药剂的螯和性,与水中阳离子形成螯合物,封闭金属离子,阻止其与阴离子反应生成水垢,其结果实际上是降低了水中游离的钙、镁离子浓度,从而起到阻垢作用;利用药剂的抑制性,扩大介稳区,强烈吸附在微小晶核上,将晶核与其他离子隔开,抑制晶核

长大使晶核排列无序发生畸变或扭曲,难以形成致密牢固的垢层;利用药剂的分散性,阴离子型或非离子型高分子聚合物吸附在微晶粒上,使微晶粒表面形成双电层,晶核带电相互排斥,减少碰撞,阻碍微晶粒接触,破坏结垢离子的结晶生长。

5)提高循环冷却水的流速。水垢的附着速度是随着换热器内的冷却水流速的增大而减小,如流速在0.6m/S时的附着速度是0.2m/S时的1/5,当使用阻垢剂时,附着速度有明显的降低,即使在0.3m/S时也呈稳定倾向。一般水流速度达到1.0m/S以上时,水垢、悬浮物等污垢附着物易被水流冲走,不易沉积,相反某些部位流速过小、存在死角拐角、温差大的地方就容易沉积水垢,因此应适当提高水流速度来降低设备的结垢。

6)被冷却介质温度的影响。设备传热面冷却水侧壁温不宜高于 70°C ,当被换热介质温度高于 115°C 时,宜采取热量回收措施后再使用循环冷却水冷却,防止换热器水侧壁温高造成循环水结垢。

2 循环水系统中污垢的形成原因及控制措施

2.1 循环水系统中污垢的形成原因

污垢一般是由颗粒细小的泥砂、尘土、不溶性盐类的泥状物、胶状氢氧化物、杂物碎屑、腐蚀产物、油污、有机物,特别是微生物菌藻的尸体及其粘性分泌物等组成。水处理控制不当,补充水浊度过高,细微泥砂、胶状物质等带入循环冷却水系统,或者菌藻杀灭不及时,或腐蚀严重、腐蚀产物多等都会加剧污垢的形成。由于这种污垢体积较大、质地疏松稀软,故又称为软垢,不仅降低传热效率,堵塞细小管道,管线的阻力增大,而且还引起垢下腐蚀,缩短设备使用寿命。

2.2 防止循环水系统中污垢形成的控制措施

1)通过净化冷却塔周边环境或补水预处理装置,降低循环冷却水的浊度。

2)投运旁滤设备。循环水系统稳定运行时浊度升高的原因,其一是循环冷却水通过冷却塔与空气接触时,空气中的尘埃会被带到水中,从而提高了浊度,特别是所在地理环境干燥、灰尘飞扬时更为明显;其二是装置泄漏或空气中的气氨被循环水洗涤吸收等在阳光照射、适宜的温度等条件下造成藻类滋生,投加杀菌剂后会导致水中悬浮物含量增加。通过对旁滤流量和进出旁滤设备的水中悬浮物的控制,可保证循环水系统在长时间运行下,浊度保持在指标范围内,从而减少污垢的形成。

3)在循环水中投加分散剂。在进行阻垢、防腐和杀菌处理时,投加一定量的分散剂(聚环氧琥珀酸(PESA)+丙烯酸/丙烯酸酯/磺酸盐三元共聚物),也是控制污垢的好方法。分散剂能将粘合在一起较大的泥团杂质等分散为悬浮在水中的微小颗粒,随水流动而不会在传热表面沉积,从而减少污垢对传热的影响;同时,部分悬浮物还可以通过旁滤器过滤掉或者通过循环水池底部排污置换排出循环水系统。

3 循环水系统中金属腐蚀的原因及控制措施

3.1 循环水系统中金属腐蚀的原因

循环水系统在运行过程中,由于溶解氧、水中腐蚀性离子(Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 Fe^{2+} 、 Cu^{2+})的存在,以及微生物的繁殖等因素,均会对系统金属产生腐蚀。水中溶解氧,是引起金属发生电化学腐蚀一个主要因素。氧气是一种去极化剂,在一般情况下,水中氧含量愈多,金属腐蚀越严重。氯离子和硫根离子均属于强腐蚀性离子,特别是氯离子容易穿透钝化膜表面产生点蚀现象。在有污垢存在的时候,氯离子可以穿透污垢于 Fe^{2+} 生成 FeCl_2 , FeCl_2 进一步水解生成 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 和 HCl ,导致腐蚀区呈酸性,使金属腐蚀速度加快。 SO_4^{2-} 的存在有利于硫酸盐还原菌的滋生和繁殖,并还原生成硫化氢,水中溶解硫化氢会促进碳钢

腐蚀。循环水中的微生物,特别是产生粘泥的微生物会在金属表面沉积,引起垢下腐蚀。同时一些微生物的新陈代谢过程也参与了电化学过程,促使腐蚀加速。以上腐蚀不加控制,在极短的时间会造成换热器、输水管路等设备腐蚀损坏。

3.2 防止循环水系统中金属腐蚀的控制措施

1)提高循环冷却水的pH值在合理的范围内。循环水中金属腐蚀,是指通过化学或电化学反应使金属被消耗破坏的现象,主要以溶解氧造成的电化学腐蚀和金属化学均匀腐蚀为主。冷却水的pH值对于金属腐蚀速度的影响往往取决于该金属的氧化物在水中的溶解度对pH值的依赖关系。由金属的腐蚀理论可以知道,当pH值较低时,表明水中氢离子的浓度高,金属腐蚀过程中氢离子去极化阴极反应加快,碳钢被腐蚀速度增加。随着水中pH值的提高,水中氢离子的浓度降低,金属腐蚀过程中氢离子去极化阴极反应受到抑制,碳钢表面生成氧化性保护膜的趋势增大,故冷却水的腐蚀性随着其pH值的增加而降低,循环水pH值一般控制不低于7.5,我们公司合成循环水一般控制7.6~8.6。

2)提高循环冷却水的流速。提高循环冷却水的流速有利于氧的扩散,减缓循环水中的溶解氧腐蚀,有利于设备管道表面钝化膜的修补。

3)在循环水中投加缓蚀剂。我们公司合成循环水采用的是沉淀膜型缓蚀剂。在循环冷却水中投加苯丙三氮唑(BTA)、聚环氧琥珀酸、咪唑啉等有机缓蚀剂及其载体,与水中的某些离子如 Ca^{2+} 或腐蚀下来的金属离子形成沉淀物或表面络合物,附着在金属表面,从而阻止金属在水中的继续腐蚀。

4)控制循环水的氯离子 $\leq 300\text{mg/L}$ 。点蚀(坑蚀、孔蚀)是一种特殊的局部腐蚀,导致在金属表面产生小孔。产生点蚀的原因主要是水中离子或粘泥在金属表面产生沉积,这些沉积物覆盖在金属表面使水中溶解氧和缓蚀剂不能扩散到金属表面上,从

而造成局部腐蚀。氯离子是一种腐蚀性离子,它能破坏碳钢、不锈钢和铝等金属和合金表面的钝化膜,引起金属的点蚀;点蚀倾向随着循环水中Cl⁻浓度的升高而增加,特别是不锈钢设备,对Cl⁻非常敏感,因此在运行中要控制循环水的氯离子 $\leq 300\text{mg/L}$ 。

4 循环水系统中微生物的形成原因及控制措施

4.1 循环水系统中微生物的形成原因

在敞开式循环冷却水系统中,因为水在冷却塔内的喷淋曝气过程中溶有充足的氧气,又具有合适的温度(25~45℃)和丰富的营养物质(COD、NH₃-N、P),很适合微生物(细菌、真菌和藻类)的生长繁殖,如不及时控制将迅速导致水质恶化、发臭、变黑,形成大量黏泥沉淀物,附着在管壁、器壁或冷却塔填料上,导致冷却散热效果大幅下降,设备腐蚀加剧。严重时会造成堵塞管道,严重时迫使系统停产清洗。因此,循环冷却水处理的关键是控制微生物的繁殖。

4.2 防止循环水系统中微生物形成的控制措施

1)加强原水预处理,改善补充水水质。原水中的悬浮粒子、色度物质和其他有机物含有微生物需要的营养,尤其是用地表水作补充水时,污染物质含量更多,需要进行预处理装置去除。

2)冷却塔和水池的防护。可以对冷却塔和循环水池表面涂杀生涂料抑制藻类滋生;在水池上面加盖遮阳装置和冷却塔的进风口加装百叶窗,防止阳光照射,减缓藻类生长。

3)通过净化冷却塔周边环境、投用旁滤器,降低循环冷却水的浊度。在循环水系统中,将循环水量2%~5%的水量通过旁滤池过滤,再返回系统,每20~30h可将整个循环水过滤一遍,能去除大部分的悬浮物和微生物,截留的污染物排出系统,可将水的浊度降到5NTU以下,去除黏泥一半以上。

4)投加氧化性杀菌剂和非氧化性杀菌剂。

氧化性杀菌剂通常为强氧化剂,主要通过和细菌体内代谢酶发生氧化作用而达到杀菌目的,除臭、杀菌等效果既好又快,但是灭藻效果稍差,投加后产生的余氯过高,会促进金属腐蚀。常用氧化性杀菌剂有氯气、二氧化氯、次氯酸盐、溴、臭氧、双氧水(过氧化氢)等,我们公司合成循环水系统选用10%的次氯酸钠溶液,投加30分钟后要保证循环水给水总管中余氯在0.50~1.0mg/L范围内运行2h~3h,以保证杀菌效果。

非氧化性杀菌剂是以致毒剂的方式作用于微生物的特殊部位,从而破坏微生物的细胞或者生命体而达到杀菌灭藻效果,常见非氧化性杀菌剂有异噻唑啉酮(对硝化细菌没有效果)、1227、聚季铵盐等。我们公司合成循环水系统选用非氧化性杀菌剂HL200,有效成分为异噻唑啉酮衍生物;非氧化粘泥剥离剂HL201,有效成分为十二烷基二甲基苄基氯化铵(俗称1227)。

杀菌剂一般采用冲击式投加,氧化性杀菌剂用量低,杀菌快,日常以氧化性杀菌剂为主;非氧化性杀菌剂价格贵,降解时间较长,适合定期使用,一般1次/月与氧化性杀菌剂配合使用;同时为了防止微生物的抗药性,非氧化性杀菌剂HL200和非氧化粘泥剥离剂HL201要交替使用;并且投加时尽量控制在1小时内投加完毕,然后循环水系统要关闭排污运行48~72小时,运行期间不加缓蚀阻垢剂和氧化性杀菌剂。

5 结束语

综上所述,为防止循环冷却水系统中的水垢、污垢、腐蚀和微生物造成的危害发生,要根据循环水系统的特点、工艺条件、结合水质分析数据,及时调整缓蚀阻垢剂及硫酸加药量,对循环水系统进行排污置换,并定期投加杀菌剂,从技术和管理两个方面综合判断,各项措施联合使用,从而改善循环水系统的运行,为企业节能高效长周期运行打下基础。