

环保型无磷缓蚀阻垢剂在炼油 循环水系统应用的实用性与经济性

卢小方 蔡光绪 付 晗 孙紫微 (江苏科利恩净水科技有限公司, 江苏 常州 213145)

摘要: 探讨无磷缓蚀阻垢剂在炼油循环冷却水系统中应用的适应性与经济性。在对某公司炼油循环冷却水系统回用水水质情况了解后, 采用 ZH 482WP (WJP-420) 循环冷却水无磷阻垢缓蚀剂进行实验和测试, 并在某炼油企业进行现场应用, 现场应用结果表明, 该药剂应用具有良好的缓蚀阻垢性能, 可适用于炼油污水回用水水质, 对碳钢、不锈钢、铜设备均有良好的保护作用, 实际运行表明, 各项监测数据均低于指标标准要求, 取得了良好的处理效果, 具备市场应用与开发前景。

关键词: 炼油循环水; 水处理剂; 无磷; 缓蚀阻垢剂; 实用性; 经济性

我国淡水资源总量虽然丰富, 但日益增长的经济与较低的人均淡水占有量给我国经济社会的发展带来巨大压力。在我国环保意识日益增强和可持续发展需求的背景下, 国内城市生活污水资源化利用研究开发与产业化受到普遍关注。当前, 工业上普遍采用的是循环冷却水系统^[1], 回水利用需经一定的工艺处理达到循环水补水水质要求。但中水回用水水质易受到水源及处理工艺的影响, 尤其是炼油厂污水回水利用通常存在硫化物、悬浮物、氨氮、铁离子偏高等问题, 水在循环过程中容易出现水温升高、水体酸碱失衡, 使得水环境极其不稳定, 导致循环冷却水系统冷却设施的腐蚀结垢问题突出, 腐蚀会直接对管道产生耗损, 严重的甚至有可能引发循环系统穿孔等不可逆的损害, 造成经济损失, 影响生产需求。

1 环保型无磷缓蚀阻垢剂研究开发的重要性

为了满足生产需求, 解决循环水处理存在问题造成的经济损失, 大多数石油化工企业普遍采用向循环冷水中加入缓蚀剂的措施, 即在循环冷却水系统中投加化学药剂以防止设备腐蚀和结垢的产生并在这一过程中对循环冷却水的水质进行监测控制, 以防止金属腐蚀的发生或恶化, 同时提高设备的换热效率, 使循环冷却水达到质量要求, 延长设备的使用寿命, 降低能耗并确保生产安全, 实现可循环效益。目前国家环保政策日益严格, 含磷产品会使循环水中含磷量较高, 导致循环水排污受到限制。为了从源头控制含磷污染物的产生和排放, 减少水处理剂在应用过程中对水系统和环境带来的危害, 无磷、低磷和可生物降解无磷缓蚀阻垢剂已成为国内外水处理机的研究热点。

为此, 根据某公司炼油循环水系统工艺状况及补充水水质情况, 通过采用以无磷阻垢缓蚀剂 ZH 482WP (WJP-420) 为主的无磷水处理方案。在旋转挂片腐蚀试验的基础上, 通过动态模拟试验, 以某炼油厂回用水作为循环水补充水, 探讨环保型无磷缓蚀阻垢剂在循环水不断浓缩过程中的缓蚀性能, 以确保此无磷阻垢缓蚀剂的化学处理效果, 并考察了 ZH 482WP (WJP-420) 无磷阻垢缓蚀剂处理方案的工程应用效果, 取得了良好的实用经济效果。

2 研究开发阶段

2.1 试剂材料

实验水质: 某炼油厂采集的现场回用水水样, 水质指标如下: pH 值 7.73; 电导率 $828/\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$; $\rho(\text{K}^+)$ $11.6/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; 钙硬度 (CaCO_3 计) $216/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; 总碱度 (CaCO_3 计) $150.7/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $\rho(\text{Cl}^-)$ $147.9/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $\rho(\text{总铁})$ $0.01/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $\rho(\text{总磷}, \text{PO}_4^{3-})$ $0.3/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。ZH482WP (WJP-420) 无磷缓蚀阻垢剂的理化指标及分析结果如下: ZH 482WP (WJP-420) 无磷缓蚀阻垢剂为均一液体, 无沉淀; 固含 32.86%; 密度 (20°C) $1.17/\text{g/mL}$; pH (1% 水溶液) 为 1.98; 啞类 1.07%; 总磷 (PO_4^{3-} 计) 0.12%。实验材料: 20# 碳钢 I 型试片, 表面积 28.0cm^2 ; 304 不锈钢 I 型试片, 表面积 28.0cm^2 ; H62 铜 I 型试片, 表面积 28.0cm^2 ; 20# 碳钢试管, 规格 $\Phi 10\text{mm}\times 1\text{mm}\times 680\text{mm}$, 有效内表面积 170.8cm^2 。

2.2 实验研究阶段

2.2.1 缓蚀性能测试实验

依照《水处理剂缓蚀性能的测定旋转挂片法》标

准,使用旋转挂片实验装置在设定环境条件下进行腐蚀测试,通过20#碳钢、不锈钢、铜试片失重情况,考察ZH482WP(WJP-420)无磷缓蚀阻垢剂对20#碳钢、不锈钢、铜试片的缓蚀性能。实验过程中分别计算ZH482WP(WJP-420)无磷缓蚀阻垢剂在质量浓度80、100、120mg·L⁻¹时,20#碳钢、不锈钢、铜试片的腐蚀速率。

2.2.2 动态模拟实验

参照《冷却水动态模拟试验方法》(HG/T2160-2008)。设定动态模拟控制参数的动态实验介质流速为1m·s⁻¹,试管入口温度为32℃,试管出口温度为40-42℃,浓缩倍数(K⁺)为3.5倍,荧光剂为50-80μg·L⁻¹,可溶锌为1.5-3.0mg·L⁻¹,实验周期为16天。

3 ZH 482WP (WJP-420) 无磷缓蚀阻垢剂实验应用效果评价

3.1 旋转挂片实验

本旋转挂片实验,依照水处理剂缓蚀性能的测定旋转挂片法标准,分别考察20#碳钢、不锈钢、铜试片三种不同材料材质,在不同ZH482WP(WJP-420)无磷缓蚀阻垢剂浓度条件下的腐蚀速率。旋转挂片腐蚀试验在补充水质条件下,加入不同浓度的无磷缓蚀阻垢剂,其中ZH482WP(WJP-420)无磷缓蚀阻垢剂质量浓度分别为80、100、120mg·L⁻¹,按旋转挂片法测试腐蚀速率。综合分析不同ZH482WP(WJP-420)无磷缓蚀阻垢剂浓度对不同挂片腐蚀速率的影响结果可知,当ZH482WP(WJP-420)质量浓度为80mg/L,20#碳钢腐蚀速率为0.0419mm/a,不锈钢腐蚀速率为0.0015mm/a,铜腐蚀速率为0.0021mm/a;当ZH482WP(WJP-420)质量浓度为100mg/L,20#碳钢腐蚀速率为0.0323mm/a,不锈钢腐蚀速率为0.0011mm/a,铜腐蚀速率为0.0014mm/a;当ZH482WP(WJP-420)质量浓度为120mg/L,20#碳钢腐蚀速率为0.0201mm/a,不锈钢腐蚀速率为0.0007mm/a,铜腐蚀速率为0.0012mm/a。综上,当加药浓度各在80-120mg·L⁻¹时,20#碳钢的腐蚀速率在不同药剂浓度条件下的腐蚀速率均低于0.075mm/a,符合工业循环冷却水处理设计规范对碳钢腐蚀速率的要求,不锈钢、铜试片的腐蚀速率在不同药剂浓度条件下腐蚀速率均低于0.005mm/a对铜试片腐蚀速率的要求。碳钢、不锈钢、铜试片均满足技术要求。

3.2 动态模拟实验

本动态模拟实验,依照冷却水动态模拟试验方法

相关标准,以回用水作为动态模拟实验的补充水,向塔池水中分别加入100mg·L⁻¹的ZH482WP(WJP-420)无磷缓蚀阻垢剂,采用不锈钢管浓缩运行。在浓缩倍数达到3.5倍后,取样对水质进行分析。在控制指标调至要求后,取下不锈钢试管,并安装不预膜的碳钢试管和各材质试片,转入正常运行。在运行过程中,将ZH482WP(WJP-420)无磷缓蚀阻垢剂按100mg·L⁻¹(按排污量计算)直接加到补水箱。设定动态模拟控制参数的动态实验介质流速为1m·s⁻¹,试管入口温度为32℃,试管出口温度为40-42℃,浓缩倍数(K⁺)为3.5倍,荧光剂为50-80μg·L⁻¹,可溶锌为1.5-3.0mg·L⁻¹,实验周期为16天。

动态模拟实验结果表明,碳钢、不锈钢、铜试片入口腐蚀速率分别为0.0304、0.0002、0.0014mm/a,碳钢、不锈钢、铜试片出口腐蚀速率分别为0.0457、0.0003、0.0016mm/a。碳钢试管腐蚀速率为0.0231mm/a,黏附速率为2.60mg/cm²/d。综上所述,碳钢、不锈钢、铜试片的腐蚀速率和碳钢试管的腐蚀速率、黏附速率均达到工业循环冷却水处理设计规范的技术要求,可在现场实际应用。

4 某炼油厂应用 ZH 482WP (WJP-420) 无磷缓蚀阻垢剂的实用性和经济性

4.1 实际应用情况

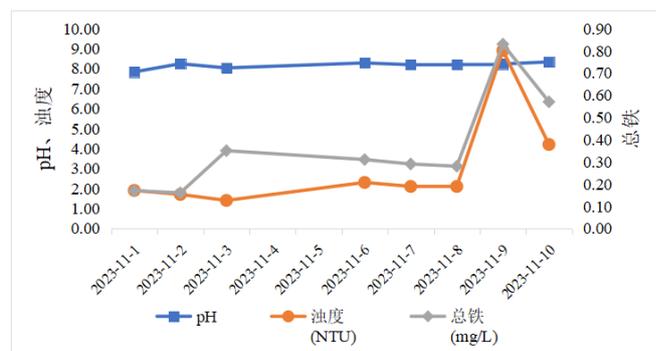


图1 补充水 pH、浊度、总铁量变化情况

某公司炼油循环水系统循环水量16000m³/h,保有水量6000m³,温差8℃,该公司补充水水质常温下自身为偏腐蚀性水质,循环水水质腐蚀倾向明显,在浓缩倍数达到3.0时,循环水水质表现为结垢型水质,浓缩倍数大于4.0时,水质表现为严重结垢型。根据炼油循环水系统工艺状况及补充水水质情况,通过采用无磷阻垢缓蚀剂ZH482WP(WJP-420)的水处理方案,以排污量计,连续投加,保持药剂在控制指标60-80mg/L的范围。

4.2 实际应用的适用性

从补充的回用水水质数据看,循环水补充水水的pH在8左右,钙硬度在120–190mg/L,总碱度在110mg/L左右,钙硬度和总碱度之和为234–307mg/L,氯离子在206mg/L以下,浊度在1.4–8.9,总铁量均小于1.0mg/L,电导率均小于5000 μ s/cm,具体补充水水质数据变化情况见图1、图2。补充水水质是整个水处理方案的参考基准,当补充水前处理装置异常导致补充水水质波动时,在循环水系统中需进行加药控制上的调整。

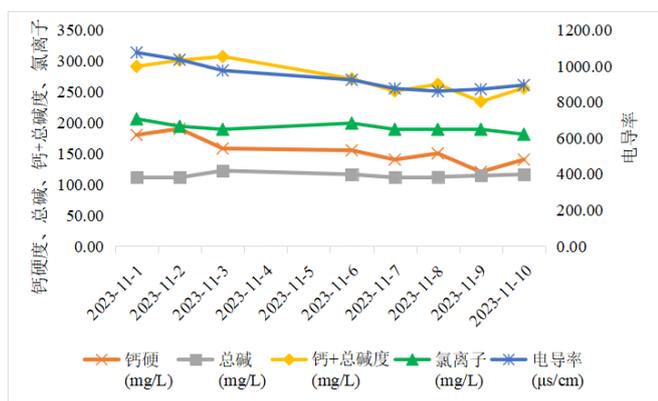


图2 补充水钙硬、总碱、钙+总碱度、氯离子、电导率变化

根据某炼油厂2023年11月1日–8日运行八天的循环水水质数据分析,可以得出,pH在8.70左右,浊度在4.00–6.00之间,电导率在2870–3300 μ s/cm,钙硬度和总碱度之和在900mg/L以内,锌盐的质量浓度在2mg/L以下,氯离子在650mg/L左右,余氯在0.2–0.3mg/L,COD_{Cr}在77–86mg/L之间,系统浓缩倍数控制在4.5左右。在循环水水质各监测数据均低于指标标准要求,各项水质指标控制良好。

旋转挂片腐蚀结果表明,当ZH 482WP(WJP-420)质量浓度为80、100、120mg/L时,20#碳钢的腐蚀速率分别为0.0419、0.0323、0.0201mm/a,不锈钢的腐蚀速率分别为0.0015、0.0011、0.0007mm/a,铜试片的腐蚀速率分别为0.0021、0.0014、0.0012mm/a。三种不同材料试片的腐蚀速率随着ZH 482WP(WJP-420)质量浓度的升高而降低。20#碳钢的腐蚀速率在不同药剂浓度条件下的腐蚀速率均低于0.075mm/a国家标准对碳钢腐蚀速率的要求,不锈钢、铜试片的腐蚀速率在不同药剂浓度条件下腐蚀速率均低于0.005mm/a(国家标准)对铜试片腐蚀速率的要求。碳钢、不锈钢、铜试片均满足技术要求。

动态模拟应用结果表明,碳钢试片入口腐蚀速率为

0.0304mm/a,出口腐蚀速率为0.0457mm/a,不锈钢试片入口腐蚀速率为0.0002mm/a,出口腐蚀速率为0.0003mm/a,铜试片入口腐蚀速率为0.0014mm/a,出口腐蚀速率为0.0016mm/a,碳钢试管腐蚀速率为0.0231mm/a,黏附速率为2.60mg/cm²/d。碳钢、不锈钢、铜试片的腐蚀速率和碳钢试管的腐蚀速率、黏附速率均符合国家技术标准规范要求。现场应用相关数据表明,在循环水水质各监测数据均低于指标标准要求,各项水质指标控制良好。但与回用水水质指标相比,循环水系统水质指标基本呈上升趋势,其中电导率、钙硬度、总碱度、钙硬度和总碱度之和、氯离子量增加量尤为突出。循环水水质的总铁量较低,结果表明,采用无磷阻垢缓蚀剂ZH 482WP(WJP-420)的水处理方案具有良好的缓蚀作用。

4.3 实际应用的经济性

与回用水水质指标相比,循环水系统水质指标基本呈上升趋势,这可能是因为补充水受处理成本和处理工艺等限制,只经简单处理达标后用作补充水进行回用,处理后的补充回用水水质与新鲜水水质存在本质差异,导致循环水系统在补充回用水后的水质指标增加,其中循环水水质的电导率、钙硬度、总碱度、钙硬度和总碱度之和、氯离子量增加量明显。氯离子增加可能是为抑制微生物生长繁殖,投加的次氯酸钠等杀菌剂所引起的。钙硬度和总碱度过高会导致设备极易结垢,影响换热效率,使得生产能力下降,通常为降低循环水系统总碱度,采用投加浓硫酸的方式,使得总碱度和钙离子之和在受控范围之内。减少系统排污量和新鲜水补水量,达到延长排污周期的目的,有助于进一步提高再生水投加比例。总铁量是日常监测设备腐蚀控制的主要指标之一,循环水水质的总铁量较低,结果表明,采用无磷阻垢缓蚀剂ZH 482WP(WJP-420)水处理方案具有良好的缓蚀作用。

综上所述,通过向系统投加ZH 482WP(WJP-420)无磷阻垢缓蚀剂的水处理方案缓蚀阻垢实际应用效果优良,满足生产装置稳定运行的要求,具有良好的适用性和推广价值。

参考文献:

[1] 程继军,邢金良.我国工业节水的进展、成效与展望[J].中国水利,2023(07):6-10.

作者简介:

卢小方(1985-),女,汉族,江苏常州人,本科,助理工程师,目前从事工业循环水处理方面的研究。