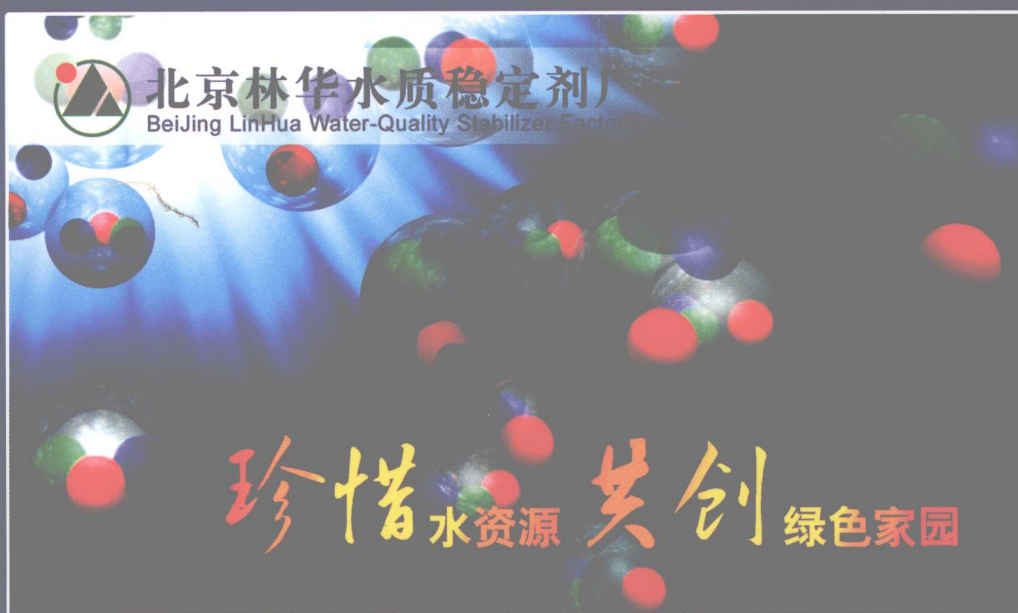


工业水处理技术

(第十二册)

李本高 王建军 龙 军 主编



中国石化出版社

[HTTP://WWW.SINOPEC-PRESS.COM](http://www.sinopec-press.com)

工业水处理技术

(第十二册)

李本高 王建军 龙 军 主编

中国石化出版社

地址：北京市东城区安民里100011 电话：(010) 84939300

网址：http://www.sinopec.com

内 容 提 要

本书为《工业水处理技术》第十二册,集中介绍水处理技术有关内容,是众多从事水处理技术和管理人员近几年来研发成果和经验的总结。主要内容包括:污水回用技术,污水处理技术,循环水处理技术,水处理药剂,水处理设备等。本书可供从事水处理工作的技术管理人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

工业水处理技术. 第12册/李本高,王建军,龙军
主编. —北京:中国石化出版社,2008
ISBN 978-7-80229-485-1

I. 工… II. ①李… ②王… ③龙… III. 工业用水 - 水处理 IV. TQ085

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2008)第 128402 号

中国石化出版社出版发行

地址:北京市东城区安定门外大街 58 号

邮编:100011 电话:(010)84271850

读者服务部电话:(010)84289974

<http://www.sinopec-press.com>

E-mail:press@sinopec.com.cn

北京密云红光制版公司排版

北京科信印刷厂印刷

全国各地新华书店经销

*

787×1092 毫米 16 开本 27 印张 666 千字

2008 年 8 月第 1 版 2008 年 8 月第 1 次印刷

定价:68.00 元

前 言

水是自然界分布很广的物质，是一切生命的源泉。水是基础性的自然资源 and 战略性的经济资源，水资源的可持续利用，是经济和社会可持续发展极为重要的保证。因此，世界各国都十分重视水的问题，都在强化水资源管理，积极倡导节约用水工作。

广义上讲“水资源”是指自然界中任何形态(固态、液态和气态)的、存在于地球表面和地球岩石圈、大气圈、生物圈中的水；狭义上讲“水资源”是指地球上可利用的或者可能被利用的、具有一定数量和质量保证的、在一定时间内可以更新的那部分淡水量。水资源是一种动态资源，具有诸多独特的自然特性和功能，例如，可恢复性和有限性、时空分布不均匀性、统一性和不可分割性、多功能性和不可替代性以及利与害双重性等。

全球水总储量的 96.5% 为海水，淡水储量约占水总储量的 2.53%，其中 88% 为固态，其余 12% 大部分为地下水，实际上可供人类生活和生产取用的淡水储量仅为水总储量的 0.014%。随着世界人口快速增加、工业迅猛发展、水体污染日趋严重以及世界水资源在时空上分布不均等因素影响，近些年来世界不同地区频繁出现“水荒”、“水危机”、“水贫困”、“水难民”，甚至“水战争”。水资源短缺已经成为 21 世纪全球面临的最大挑战之一。

我国平均水资源总量约占全球的 5.8%，居世界第 6 位，但人均年水资源占有量仅为 2300m^3 ，居世界第 109 位，曾被联合国列为世界上 13 个贫水国之一。可见，我国的水资源并不丰富。事实上，近些年来水危机已经严重地制约了我国一些地区的经济发展。我们正进入一个新的水资源短缺时代，水相当于 21 世纪的“石油”，因此，必须坚持“开源与节流并重、节流优先、治污为本、科学开源和综合利用”的原则，做好城市供水、工业用水、节水和水污染防治工作。以此为主旨，自 2000 年以来，中国石化集团公司加大了对节水减排工作的支持和管理力度，开展了卓有成效的工作。成立了节水领导小组和专家组，使节水减排工作比较顺利地进行；支持和开发了一批节水减排新技术，建立了一批节水减排示范工程，使 2003 年中石化加工吨油取新水和排污比 1999 年降低了 50% 以上，一些先进企业已经接近或达到国际先进水平，取得了显著的社会效益和良好的经济效益。为进一步加强水处理技术信息交流，自 1995 年以来中国石油化工集团公司水处理技术服务中心先后组织编写，并由中国石化出版社出版发行了《石化工业水处理技术进展》、《水处理药剂及材料实用手册》、《水处理工

艺与运行管理实用手册》和《工业水处理技术》(第一册到第十一册)等。

本书为《工业水处理技术》第十二册,系中国石化第十届水处理技术研讨会论文集。

2008年9月召开的中国石化第十一届水处理技术研讨会,围绕“提高水处理效果,实现节水减排,污水回用”主题进行专题研讨。本次研讨会共征集科技论文91篇,主要内容涉及提高工业水重复利用率、减少污水排放、提高循环水处理效果、提高污水处理效果、污水回用与深度处理、凝结水回收与利用、微生物与黏泥控制、泄漏物料检测与处理、环保型水处理药剂研制与应用、膜法处理、分析与自动控制、工业水管理等新经验、新工艺、新设备、新技术。

本书论文内容丰富、信息广泛、技术新颖、实用性较强,这是众多从事水处理技术和管理人员近几年来研发成果和经验的总结,会对广大水处理工作者和管理人员具有较好的参考价值。在此,向本书积极投稿的论文作者们表示谢意!

本书由李永存主审。

限于水平和经验以及时间仓促,书中疏漏和不妥之处在所难免,敬请读者批评指正。

目 录

专论与综述	(1)
水质特性与水质的关系研究	李本高 汪燮卿 (1)
循环水中生物黏泥特性与新处理方法研究	李本高 马 欣 汪燮卿 (6)
MBR 污水在金陵分公司工业循环冷却水中的回用	宋爽英 凌 宁 (11)
炼油废水处理工艺优化与改进实践	陈长顺 (18)
污水处理技术	(24)
炼油 FCC 平衡剂吸附劣质污水动力学研究	张 莉 李本高 (24)
油田污水处理设施效果评价	蒋克兵 张海英 代宁波 王雅林 李 华 (29)
污水场节能改造	刘玉凤 (36)
污水场 A/O 生化系统运行分析和操作调整	邓 超 雷文武 (43)
大庆乙烯装置工业水污染防治浅析	贺国民 朱刘苗 姜延春 (50)
Shell 煤气化工艺灰水絮凝试验	罗 伟 汪 敏 吴宜雪 (55)
A/O 生化反应池生物泡沫的形成和控制	赵 斌 (60)
城市污水处理面临的问题及发展趋势	郭云芳 (63)
节水减污实现城市达标污水排放	郭金富 (66)
污水污泥低温热解与热化学直接液化制油技术比较	王喜杰 (71)
ELECO 电化学除油设备在含油污水处理中的 应用	化林平 汤小乐 肖东 刘长路 隋亭先 (75)
污水回用处理技术	(80)
回用污水处理工程及技术进展	侯 钰 桑军强 李本高 (80)
废水玻璃母液处理及资源化技术 研究	张 莉 李本高 王振宇 马 欣 张利强 (87)
反渗透膜污染成因与防治	侯 钰 桑军强 李本高 (94)
内压式与浸没式超滤膜在高浓污水回用中的应用 探讨	谢福岭 刘 涛 彭海珠 莫 馗 (99)
凝结水回用技术在电站中的应用	郝源玲 (104)
循环水系统排污水回用技术研究及工业应用	郝向黎 (109)
关于循环水场节水减排技术发展方向的探讨	鲁永清 (118)
大庆化肥厂循环排污水深度处理与回用可行性探讨	孙晓燕 向 伟 (122)
污水回用循环水的探讨	何永江 郭 峰 樊明蓓 王咏梅 杨春伟 (125)
乙烯装置砂滤器反洗水回用	李庆民 赵小珍 (129)

节水减排——无离子水浓水回用	张 庆 (133)
炼油厂净化水场排泥水回收与利用	宋晓辉 穆天放 (137)
炼油厂汽提净化水回用中试研究	王建娜 潘咸峰 李茂双 梁 明 (139)
石化企业污水处理及中水回用技术发展	左立娟 (145)
节约用水提高水资源循环利用率	林淑艳 (148)
循环经济理念推动工业节水管理的思考	吴 卓 (150)
安庆石化尿素解吸水回收再利用总结	解玉峰 (154)
循环水处理技术	(158)
高 pH 值法处理循环冷却水研究	管炳伟 李本高 (158)
敞开式循环冷却水系统节水减排	张国锋 (162)
循环水系统在氨泄漏情况下稳定高浓缩倍数运行的可行性 探讨	梁宗忠 潘新明 (168)
大庆石化分公司炼油厂提高循环水浓缩倍数的具体措施	宋晓辉 (173)
大连石化分公司二循一套浓缩倍数低的原因分析及解决 方法	韩 政 黄 伟 (178)
浅析裂解装置换热器泄漏不停车处理技术的应用	王 红 解凤花 (184)
炼油循环水系统工艺介质泄漏的影响和处理	舒小春 (187)
加酸配方与自然浓缩配方的对比分析	何永江 陈志新 王咏梅 帕尔哈提 (191)
循环水场藻类大量繁殖时的应对方法	韩 政 (195)
循环水泄漏二氧化碳的原因分析及处理措施	魏宗琴 梁宗忠 (199)
科学管理 提高循环水水质	赵雪扬 (203)
基于 Br 的冷却水微生物全过程控制 技术	张 健 张志红 陈 焱 韩 冰 周 健 张韶华 (207)
轻组分气态介质泄漏状态下的生物黏泥控制	张志红 陈 焱 (214)
关于循环水色度引发的问题	陈 焱 张志红 (219)
加酸提高浓缩倍数水处理技术的应用	鱼贞玉 (223)
水处理药剂	(228)
适合强腐蚀性水质处理的水处理剂及长周期运行 总结	马 欣 李本高 于文云 王 红 (228)
水处理剂生物降解特性与异养菌繁殖的关系	刘小平 傅晓萍 李本高 (235)
影响水处理药剂含磷成分沉积因素研究	王金华 余正齐 李本高 (240)
污水回用水处理剂实验室研究	吴小芳 (245)
投用新型缓蚀阻垢剂 提高循环水浓缩倍数 节能降耗	苏雪芳 张劲松 郭潮坤 (251)
咪唑啉缓蚀剂在酸性环境中的抑雾性能研究	石顺存 唐胜利 黄 薇 (255)
多功能水稳剂的研制及其工业 应用	高庆丰 陈 伟 周 革 梅伯良 庄绍祖 张志学 (259)

(263) 有机预膜剂 BC-604 缓蚀机理的研究	高庆丰 张 伟 付晋平 孔瑞芬 (263)
(267) 环保型非磷清洗预膜剂 KW-660 的性能 研究	周 革 张志学 高庆丰 陈 伟 (267)
化学水处理技术	(270)
除盐水制备技术进展	刘小平 傅晓萍 李本高 (270)
(275) 牛口峪回用水的使用对化学水装置运行的影响	高利民 王 成 (275)
(280) 炉水 pH 值偏低原因分析和处理	朱羽中 (280)
(284) 废热锅炉水磷酸盐调节初探	杨反修 孙洪峰 任中育 (284)
(289) 二套脱盐水装置浮动床改造及经济效益论证	李长河 贺国民 姜延春 (289)
(293) 离子交换树脂复苏技术的工业化应用	刘子文 (293)
(296) 阴床出口在线电导率仪检测值异常分析及处理	王利军 李景波 陈佑军 (296)
(300) 阴床再生废碱液的再利用研究	李景波 周付江 冷舡纓 贾凤达 宋庆娟 (300)
(303) GXY-高效过滤器在化学水处理中的 应用	董文华 周付江 刘凤臣 冷舡纓 宋庆娟 (303)
锅炉结垢和腐蚀及控制方法	杨反修 王春宇 任中育 (306)
水处理设备与装置	(311)
炼化装置停运期间“三重”保护技术的应用	傅晓萍 吴潮汉 胡跃华 (311)
冷却塔风机运行维护及检修	丁均胜 (314)
离心式水泵填料密封改机械密封使用效果分析	冯善伟 (319)
电解海水装置技术改造	娄 革 (324)
污水场酸性水罐自燃条件及防范措施的分析	张洪敏 张耀君 (329)
胶球在线清洗技术的应用	曹希斌 李小梅 (333)
污水处理设备涂层防腐蚀工艺与设备	刘晓安 (338)
曝气生物滤池技术进展与应用	张德新 (341)
加快污水处理设备国产化的措施	铁宝峰 (345)
水冷器泄漏的危害、原因及对策	许占祥 沈向东 顾培臣 (348)
电厂双曲线冷却塔的新型防腐工艺	顾培臣 王子瑜 (352)
列管式换热器的结垢原因和清洗方法	张 伟 (355)
裂解炉对流段炉管外表面的喷淋清洗技术 应用	王希光 顾培臣 朱会忠 夏智富 (358)
裂解气压缩机透平叶片结垢原因的分析	陈佑军 王希光 (363)
炼油厂循环水管网腐蚀的原因分析及措施	高成功 曹国清 (365)
活性炭过滤器筒体开裂原因分析及处理措施	万家宏 单素颖 王继海 (368)
设备跟踪管理在实际中的应用	李桂春 华 军 (371)
其他	(375)
炼化污水场废气除臭处理技术	周 健 (375)
炼油污水处理过程中压滤机运行参数优化选择	宁海荣 (378)

水质特性与水质的关系研究

李本高 汪燮卿

(中国石化石油化工科学研究院, 北京 100083)

【摘要】 多数实际水质同时存在腐蚀和结垢现象, 与水质特性指数判断结果相矛盾。在总结和研究水质多因素基础上提出的腐蚀因子和结垢因子, 用于判断实际水质特性较传统的水质特性指数更准确, 使用更方便。

1 前言

人们对水质特性进行了大量研究^[1], 1936 年朗格利尔(Langelier)从理论出发得到了两因素(即硬度和碱度)判断水质特性的饱和指数($L. S. I.$), 为水质特性定量化研究奠定了基础。由于实际水质比两因素理论水质复杂得多, 用饱和指数得到的水质特性往往与实际不符。1946 年雷兹纳(Ryznar)经过对实际水质的大量研究, 提出了多因素判断水质特性的稳定指数($R. S. I.$)。稳定指数是半理论半经验公式, 作为对实际水质特性的判据比纯理论的饱和指数更接近实际; 但稳定指数考虑的因素仍然偏少, 因而, 对一些水质得到的特性判据与实际仍有较大的差距。于是, 在 1979 年帕科雷卡斯(Puckorius)提出了纯经验的结垢指数($P. S. I.$)。另外, 通过对美国五大湖水和数十个循环水系统调查研究, 发现水质的腐蚀性与 Cl^- 、 SO_4^{2-} 和 HCO_3^- 密切相关, 又提出了水质的腐蚀指数(R_c)。这些指数的提出不但加深了人们对水质特性的认识, 而且在实际应用中起到了积极作用, 但是也存在明显不足^[2]: 第一, 由指数得到的水质特性与多数实际情况相矛盾。稳定指数等观点认为腐蚀型水质不结垢、结垢型水质不腐蚀, 而实际水质具有既腐蚀又结垢特性; 第二, 使用不方便。使用指数判断水质特性时不能直接从水质分析中得到, 需要查表。这些不足限制了指数的实际应用。因而, 研究实际水质特性与水质之间的关系, 具有重要的实际价值和理论价值。

2 试验方法

试验水质: 选择 6 种有代表性的现场工业水作为试验用水, 具体水质见表 1。

试验方法: 分别按照中国石油化工总公司《冷却水分析和实验方法》401 法和 404 法进行碳酸钙沉积试验和旋转挂片腐蚀实验进行。

表 1 几种典型的现场水水质

水质名称 水质项目	A	B	C	D	E	F
钙硬/(mg/L)	19.8	50.0	88.0	97.5	145.0	255.0
碱度/(mg/L)	25.0	60.0	120.2	141.3	185.0	185.6
pH	6.70	7.80	7.98	7.57	7.75	7.30
Cl ⁻ /(mg/L)	9.5	60.0	13.3	28.3	22.5	81.9
SO ₄ ²⁻ /(mg/L)	12.5	18.1	44.2	22.0	38.4	43.8
溶固/(mg/L)	80.0	280	235	268	320	500

3 结果与讨论

3.1 水质的腐蚀因子

大量研究和实践经验表明,水质对碳钢等金属设备的腐蚀性主要与水中硬度、碱度、氯离子浓度和总溶解盐浓度等因素有关,可以用腐蚀因子($F_{\text{水}}$)表示水质对金属材料的腐蚀特性,即水质的腐蚀因子是指水质对碳钢等金属在循环水运行条件下的腐蚀强弱程度,腐蚀因子越大,说明这种水质对碳钢的腐蚀性越强,反之,对碳钢的腐蚀性越弱。腐蚀因子与水质存在如下关系:

(1) 水质的腐蚀因子与水质在某温度下达到平衡时的硬度和碱度乘积成正比,达到平衡时的硬度和碱度越大,说明越不容易形成沉积保护膜,碳钢的腐蚀速率越大,此时的腐蚀因子也越大;反之,达到平衡时的硬度和碱度越小,说明越容易形成沉积保护膜,碳钢的腐蚀速率越小,因而腐蚀因子越小。

(2) 水质的腐蚀因子与水质的实际硬度和碱度乘积成反比,水质的硬度和碱度越大,说明越容易形成沉积保护膜,碳钢的腐蚀速率越小,因而腐蚀因子越小;反之,水质的硬度和碱度越小,说明越不容易形成沉积保护膜,碳钢的腐蚀速率越大,因而腐蚀因子越大。

(3) 实践还发现,水质对金属的腐蚀性不但与硬度和碱度等有关,还与水质的 pH 有关,在一定 pH 范围内碳钢的腐蚀性随 pH 升高而降低。对开式循环冷却水系统,即使加入一定碱度,补充水进入系统运行达到稳定后,最高 pH 一般不超过 9.8。水质的 pH 与这个高限 pH 差值越大,腐蚀性越强;反之,腐蚀性越弱。

(4) 水质的腐蚀性还与水中氯离子浓度和溶解盐浓度有关,经验表明,水质的腐蚀性与氯离子浓度及 0.5 倍的溶解盐浓度的对数成正比。

综合上述 4 个方面,得到水质的腐蚀因子与水质存在如下关系:

$$F_{\text{水}} = A \times \frac{C_{\text{Caeq}} \times C_{\text{Meq}}}{C_{\text{Ca}} \times C_{\text{M}}} \times (9.8 - \text{pH}) \times \ln(C_{\text{Cl}} + 0.5 \times C_{\text{s}}) \quad (1)$$

式中 $F_{\text{水}}$ ——特定温度下水质的腐蚀因子;

C_{Caeq} ——25℃时水质平衡钙硬度, mg/L(以 CaCO_3 计);

C_{Meq} ——25℃时水质平衡碱度, mg/L(以 CaCO_3 计);

C_{Ca} ——特定温度下水质的实测钙硬度, mg/L(以 CaCO_3 计);

C_{M} ——特定温度下水质的实测碱度, mg/L(以 CaCO_3 计);

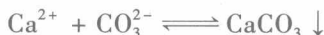
C_{Cl} ——特定温度下水质的实测氯离子浓度, mg/L;

C_s ——特定温度下水质的实测总溶解盐浓度, mg/L;

pH——特定温度下水质的实测 pH 值;

A ——为常数。

在中、碱性水中, 碳酸钙存在如下平衡:



$$K_{\text{SP}} = [\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] \quad (2)$$



$$K_2 = \frac{[\text{H}^+] \times [\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} \quad (3)$$

将(3)式代入(2)式得到:

$$[\text{Ca}^{2+}][\text{HCO}_3^-] = K_{\text{SP}} \times [\text{H}^+] \div K_2 = 10^{(\lg K_{\text{SP}} + \lg[\text{H}^+] - \lg K_2)} = 10^{(\text{p}K_2 - \text{pH} - \text{p}K_{\text{SP}})} \quad (4)$$

25℃平衡时, $\text{p}K_2 = 10.25$, $\text{p}K_{\text{SP}} = 8.32$, 将这两个值代入 4 式得到:

$$[\text{Ca}_{\text{eq}}^{2+}][\text{HCO}_{3\text{eq}}^-] = 5 \times 10^9 \times 10^{(1.93 - \text{pH}_{\text{eq}})} \quad (5)$$

将(5)式代入(1)式得到:

$$F_{\text{水}} = 5 \times 10^9 \times 10^{(1.93 - \text{pH}_{\text{eq}})} \times \frac{(9.8 - \text{pH}) \times \ln(C_{\text{Cl}} + 0.5 \times C_s)}{C_{\text{Ca}} \times C_{\text{M}}} \quad (6)$$

$$\text{式中 } \text{pH}_{\text{eq}} = 1.465 \times \lg C_{\text{M}} + 4.54 \quad (7)$$

由式(6)和式(7)可以很方便地计算出某种水质的腐蚀因子。

3.2 水质的结垢因子

研究和实践经验表明, 水质结垢主要与水中硬度和碱度有关, 可以用结垢因子($J_{\text{水}}$)来表示, 即水质的结垢因子是指某种水质在某温度下钙硬和碱度的离子积与该温度下达到平衡时的溶度积的比值, 比值越大说明这种水质的结垢趋势越强, 反之, 结垢趋势越弱。水质的结垢因子与水质的关系如下:

(1) 水质的结垢因子与水质的实际硬度和碱度乘积成正比, 水中实际硬度和碱度越高, 水质的结垢趋势越强, 越容易结垢; 反之, 水中硬度和碱度越低, 水质的结垢性越弱, 越不容易结垢。

(2) 水质的结垢因子与水质的平衡硬度和碱度乘积成反比, 达到平衡时的硬度和碱度越高, 水质的结垢趋势越弱, 越不容易结垢; 反之, 达到平衡时的硬度和碱度越低, 水质的结垢趋势越强, 越容易结垢。

(3) 水质的结垢性还与 pH 有关, pH 越高越容易结垢; 反之, pH 越低越不容易结垢。在一般水质中 pH 为 5.3 时, 水中碱度为零, 不可能形成碳酸钙垢, 因而, pH 5.3 是形成碳酸钙垢的低限 pH, 水质实际 pH 与低限 pH 差值越大, 水质越容易结垢; 反之, 越不容易结垢。

综合上述 3 个方面, 得到水质的结垢因子与水质存在如下关系:

$$J_{\text{水}} = B \times \frac{C_{\text{Ca}} \times C_{\text{M}}}{C_{\text{Ca}_{\text{eq}}} \times C_{\text{M}_{\text{eq}}}} \times (\text{pH} - 5.3) \quad (8)$$

式中 $J_{\text{水}}$ ——特定温度下水质的结垢因子;

$C_{\text{Ca}_{\text{eq}}}$ ——25℃时水质平衡钙硬度, mg/L(以 CaCO_3 计);

$C_{\text{M}_{\text{eq}}}$ ——25℃时水质平衡碱度, mg/L(以 CaCO_3 计);

C_{Ca} ——特定温度下水质的实测钙硬度, mg/L(以 CaCO_3 计);

C_M ——特定温度下水质的实测碱度, mg/L(以 CaCO_3 计);

pH——特定温度下水质的实测 pH 值;

A ——为常数。

将(5)式代入(8)式得到:

$$J_{\text{水}} = 5 \times 10^{-10} \times 10^{(\text{pH}_{\text{eq}} - 1.93)} \times C_{Ca} \times C_M \times (\text{pH} - 5.3) \quad (9)$$

式中 pH_{eq} 的计算与 7 式相同, 由 9 式和 7 式可以计算出某种水质的结垢因子。当水质处于平衡时, 即 $C_{Ca} = C_{\text{Caeq}}$, $C_M = C_{\text{Meq}}$, $\text{pH} = \text{pH}_{\text{eq}}$, 水垢的净沉积和净溶解均为零, 水质在宏观上不发生变化, 此时水质的结垢因子 $J_{\text{水}}$ 为 1。

当结垢因子 $J_{\text{水}} < 1$ 时, 水质不但不发生沉积, 而且原有的碳酸钙沉积物发生溶解, 且比 1 越小, 原有碳酸钙沉积物发生溶解的趋势越强;

当结垢因子 $J_{\text{水}} = 1$ 时, 水质处于平衡状态, 水质在宏观上不发生变化;

当结垢因子 $J_{\text{水}} > 1$ 时, 水质发生沉积, 比 1 越大, 发生沉积的趋势越强。

3.3 几个判据结果比较

用 $F_{\text{水}}$ 、 $J_{\text{水}}$ 、 $L.S.I.$ 、 $R.S.I.$ 、 $P.S.I.$ 和 R_c 分别对 6 种实际水质特性进行判断, 得到的 6 种水质特性结果如表 2。表 2 结果显示 6 种水质的 $F_{\text{水}}$ 和 $J_{\text{水}}$ 结果的腐蚀性强弱顺序为: $A > B > C > D > E > F$, A 的腐蚀性最强, F 的腐蚀性最弱, 与腐蚀试验得到的结果一致; 这 6 种水的结垢性强弱顺序与腐蚀性正好相反, $F > E > D > C > B > A$, F 的结垢性最强, A 的结垢性最弱, 与阻垢试验得到的结果一致。

$L.S.I.$ 指数表明这 6 种水质的腐蚀性强弱顺序为: $A > B > F > C = D > E$, 水质的腐蚀性强弱顺序与腐蚀试验结果不符, 特别对 F, $L.S.I.$ 指数与实际结果相反; 对 D、E 和 F, $R.S.I.$ 指数和 $P.S.I.$ 指数显示这 3 种水质不结垢, 也与阻垢试验结果不符; R_c 指数表明 A 和 B 均为腐蚀不严重的水质, F 的腐蚀性大于 C, 与腐蚀试验结果相差较大。这些结果说明用 $L.S.I.$ 、 $R.S.I.$ 、 $P.S.I.$ 和 R_c 4 个指数判断实际水质特性时, 得到的结果有时与实际相矛盾, 而 $F_{\text{水}}$ 和 $J_{\text{水}}$ 能够较准确地显示水质特性。

表 2 几种判据对几种现场水质特性计算结果比较

水质名称	A	B	C	D	E	F
项 目						
$F_{\text{水}}$	2686	107.6	9.24	6.58	2.33	1.79
$J_{\text{水}}$	0.016	0.615	5.88	9.71	28.1	40.6
$L.S.I.$	-2.45	-0.55	0.13	0.13	0.30	0.00
$R.S.I.$	11.6	8.90	7.72	7.83	7.15	7.30
$P.S.I.$	11.7	9.56	8.11	7.71	7.04	6.74
R_c	1.06	1.72	0.539	0.444	0.388	0.867
腐蚀速率 ^① /(mm/a)	1.522	1.117	0.894	0.659	0.581	0.532
钙沉积率 ^② /%	0	0	0.8	3.1	6.5	8.2

① 旋转挂片腐蚀试验得到的实际水质对 20# 碳钢的腐蚀速率。

② 静态阻垢试验结果。

4 结 论

水质的腐蚀因子与水中硬度、碱度、pH、氯离子浓度和含盐有关, 腐蚀因子越大, 水

循环水中生物黏泥特性与新处理方法研究

李本高 马 欣 汪燮卿

(中国石化石油化工科学研究院, 北京 100083)

【摘要】 循环水中的生物黏泥是影响生产装置长周期运行的主要因素。采用细菌培养与 LC—MS 等现代分析方法对生物黏泥特性和组成进行研究, 结果显示生物黏泥中细菌数较同期水体中的细菌数高约 1000 倍, 生物黏泥主要由蛋白质、多肽构成; 使用 RP-78 和 RP-78(Z) 组合技术对生物黏泥具有优异的清洗和溶解效果。

1 前 言

工业循环冷却水系统的温度、pH 值、氧气、水中营养物质, 都非常适宜微生物生长和繁殖。特别是时常发生的工艺物料泄漏进入循环水后, 影响正常使用的杀生剂的杀菌效果, 使微生物生长和繁殖速度大大加快, 滋生大量生物黏泥, 导致水冷器换热效果急剧下降, 腐蚀速率大幅度上升, 严重威胁生产装置的正常运行。生物黏泥一旦在循环水中滋生, 常规杀生剂和黏泥清洗剂就难以有效控制微生物生长和繁殖。因此, 深入研究生物黏泥特性和组成, 对开发新型高效生物黏泥清洗控制技术, 保证生产装置的长周期运行具有重要科学价值和实用价值。

通过对某炼油厂循环冷却水系统现场采集的生物黏泥样品进行分析、微生物培养和清洗溶解等试验, 发现生物黏泥中细菌数较水体中细菌数高数千至数十万倍, 生物黏泥主要由蛋白质和多肽组成, RP-78 和 RP-78(Z) 组合技术不但对生物黏泥剥离清洗率达到 90% 左右, 而且对生物黏泥具有优异的溶解效果, 可以有效解决循环水系统生物黏泥滋生问题。

2 试 验 方 法

试验仪器: CTL-12 型化学需氧量速测仪, X 光荧光分析仪, NICLOET560 红外光谱仪, JEM-2000F 电子透射电镜, 3 极 4 极杆 LC/MS/MS 质谱仪。

微生物培养和黏泥分析: 分别按中石化总公司《冷却水分析和试验方法》中 220、207、208、209、210 法进行。

黏泥溶解试验: 称取数份重量各 1.0g 的现场絮状新鲜生物黏泥, 分别加入到含 100mL 蒸馏水的 250mL 锥形瓶中, 尔后分别加入不同药剂, 摇动 2min 后静置光照, 定期观察生物黏泥变化并进行对比, 记录试验现象。

3 结果与讨论

3.1 生物黏泥特性

生物黏泥一般呈灰白色棉絮状,黏附于管壁或悬浮于循环冷却水中,含水率一般为98%~99%。现场采集的生物黏泥微生物培养结果见表1,生物黏泥中含有危害性最大的四类细菌数均很高,其中异养菌和硫酸盐还原菌分别高达 2.0×10^8 个/mL和 1.5×10^7 个/mL,不但分别大大高于循环冷却水细菌总数 1.0×10^5 个/mL和50个/mL的控制指标,而且也远远高于循环冷却水水体细菌总数数千至数万倍。导致这种现象的主要原因在于生物黏泥中的微生物被黏泥包裹,常规杀生剂难以穿透包裹层,失去对这些微生物的杀灭作用,使微生物在生物黏泥中大量繁殖。

表1 循环冷却水现场生物黏泥中微生物情况

个/mL

细菌名称	生物黏泥取样地点		循环水控制指标
	第二循环水	第三循环水	
异养菌	2.0×10^8	7.9×10^7	$<1.0 \times 10^5$
真菌	1.0×10^7	2.4×10^6	<10
铁细菌	4.5×10^7	1.4×10^7	$<1.0 \times 10^2$
硫酸盐还原菌	1.5×10^7	4.5×10^6	<50

3.2 生物黏泥组成

循环冷却水中生物黏泥成分复杂,主要由黏液菌代谢产生的具有黏性的多糖类高分子物质、微生物菌体自身以及一定量悬浮物等组成。表2为现场采集的某炼油厂集水池的生物黏泥分析结果,550℃灼烧失重68.15%,占黏泥样品总量的2/3强;950℃灼烧失重2.23%,说明该黏泥中 CaCO_3 成分少; SiO_2 和 CaO 分别为6.63%和6.43%,表明黏泥中含有一定量的泥砂。

表2 第三循环冷却水中生物黏泥分析结果

项 目	分析结果/%	项 目	分析结果/%
550℃灼烧失重	68.15	ZnO 含量	2.58
950℃灼烧失重	2.23	Al_2O_3 含量	3.17
SiO_2 含量	6.63	MgO 含量	1.24
CaO 含量	6.43	Na_2O 含量	0.56
P_2O_5 含量	3.41	K_2O 含量	0.41
Fe_2O_3 含量	4.03	总 计	98.84

图1是将采集的生物黏泥于105℃烘干、研粉后测定的红外光谱图,在波数 3310.72cm^{-1} 处出现 $\text{N}^{\#}-\text{H}$ 伸缩振动峰,在波数 2928.33cm^{-1} 处出现氨基酸类的 CH_2 伸缩振动峰,在波数 1654.59cm^{-1} 、 1535.35cm^{-1} 、 1449.36cm^{-1} 和 1238.74cm^{-1} 等处分别出现 $\text{C}^{\#}=\text{O}$ 伸缩振动、 $\text{N}^{\#}-\text{H}$ 变形振动、 $\text{C}^{\#}-\text{N}$ 伸缩振动和 $\text{C}^{\#}-\text{O}$ 伸缩振动,这些出峰符合蛋白质和多肽类的特征吸收峰,说明该生物黏泥的有机物主要为蛋白质和多肽类物质。

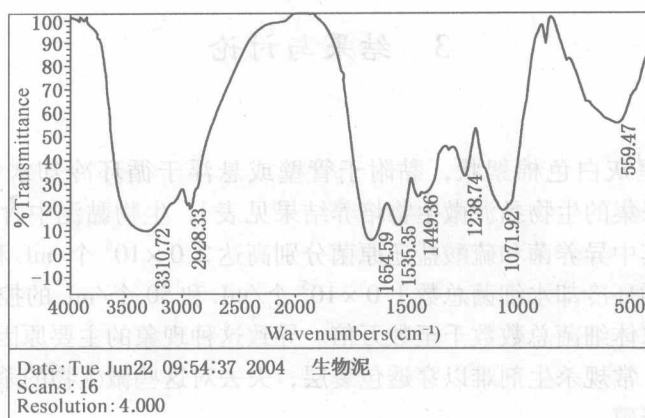


图1 干燥的生物黏泥样品红外光谱

3.3 生物黏泥处理

3.3.1 黏泥溶解

称取重量各 1.0g 的现场新鲜生物黏泥 12 份, 分别加入到含 100mL 蒸馏水的 250mL 锥形瓶后, 再分别加入配制好的不同黏泥清洗剂, 摇动 2min 后在室温下静置, 定期观察生物黏泥的外观变化并与空白样对比, 除 A 和 B 号锥形瓶中生物黏泥外观变化不明显外, 其余 9 个锥形瓶中生物黏泥外观发生不同程度的变化。当作用到 24h 时, 这 9 个样品的生物黏泥均变白并变碎, 其中 F、G、H 号锥形瓶中生物黏泥外观变化快, 均在较短时间内变为白色和变碎, 试液浊度明显增大, 说明这 3 个样品所使用的黏泥剥离剂对生物黏泥具有明显的溶解效果。将试验后的 E、F、G、H、J 和 K 号样品连同锥形瓶在阳光下连续静置 15d, 发现 F、C、H 号样品的试液仍然呈深褐色, 而 E、J、K 号样品试液中滋生大量的藻类。

3.3.2 黏泥剥离

以实验室培养的生物黏泥为试验对象, 对筛选出的 9 个黏泥清洗剂样品进行黏泥剥离性能的动态试验, 结果如表 3。9 个样品均具有一定的黏泥剥离效果, 其中 1、2、3、4 号样品的黏泥剥离效果最好, 对这 4 个样品进行重复试验后并结合处理成本, 将 2、4 号样品作为黏泥剥离组合技术[商品名称为 RP-78 和 RP-78(Z)]。

表3 动态试验评价黏泥清洗剂的黏泥剥离率

%

试验序号	第 1 次试验	第 2 次试验	试验序号	第 1 次试验	第 2 次试验
1	64.1	75.3	6	70.8	76.4
2	87.3	94.3	7	54.4	54.8
3	85.9	73.0	8	52.4	49.1
4	79.0	90.7	9	52.5	51.4
5	75.8	74.6	空白	35.1	41.1

试验条件: 温度: 常温; 时间: 24h; 流量: 500L/h

3.3.3 杀菌和溶解作用

称取重量各 1.0g 的某炼油厂第三循环冷却集水池新鲜生物黏泥 5 份, 分别加入到含 100ml 蒸馏水的 250ml 锥形瓶中, 再分别加入配制好的 1、2、3 和 4 号黏泥剥离剂, 室温振