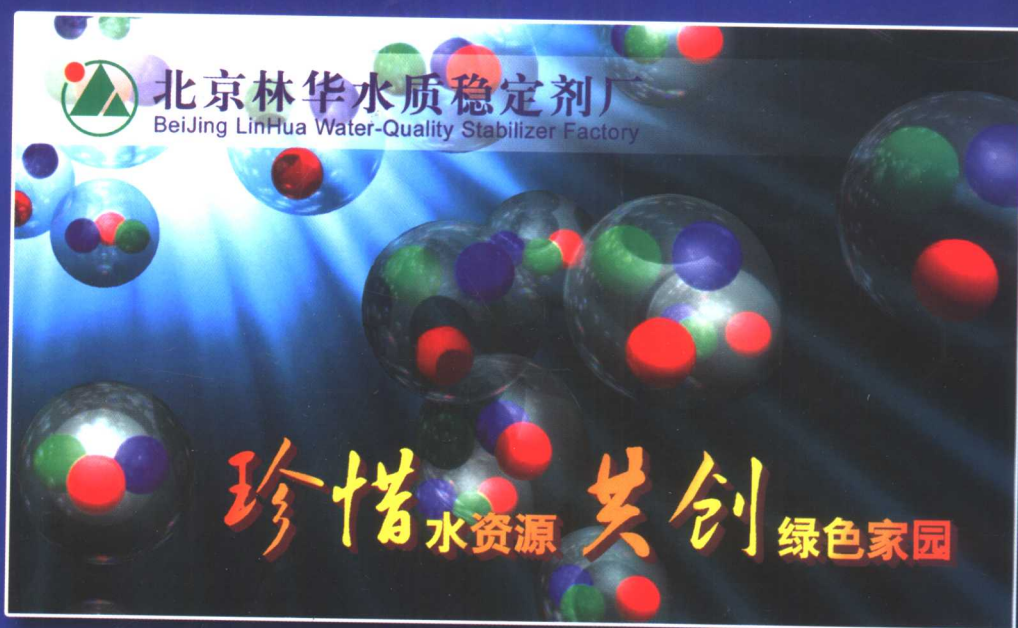


工业水处理技术

(第九册)

李本高 傅晓萍 龙 军 主编



中国石化出版社

工业水处理技术

(第九册)

李本高 傅晓萍 龙 军 主编

中国石化出版社

内 容 提 要

本书为《工业水处理技术》丛书第九册,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:水处理药剂、循环水处理、污水回用与节水减排、污水处理、供排水系统设计与管理、水处理设备与材料、超临界水与纯水、计算机控制等。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.第九册/李本高等主编.
—北京:中国石化出版社,2005
ISBN 7-80164-928-1

I.工… II.李… III.工业用水-水处理
IV. TQ085

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2005)第 140695 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

北京精美实华图文制作中心排版

河北天普润印刷厂印刷

新华书店北京发行所经销

*

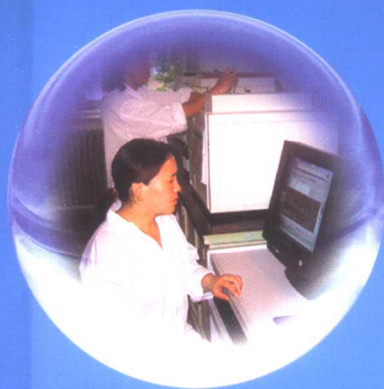
787×1092 毫米 16 开本 15.5 印张 381 千字
2005 年 12 月第 1 版 2005 年 12 月第 1 次印刷

定价:35.00 元



北京林华水质稳定剂厂
BeiJing LinHua Water-Quality Stabilizer Factory

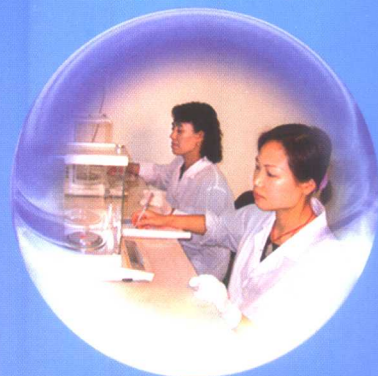
珍惜
水资源
共创
绿色家园



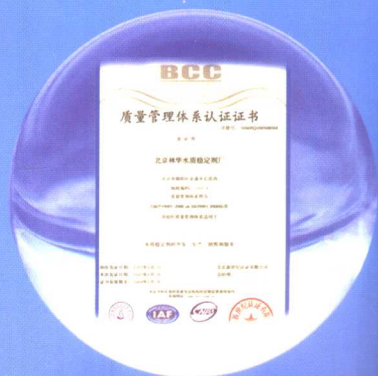
以人为本



科技兴起



质量第一



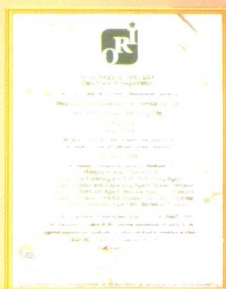
用户至上



茂名众和国颂精细化工有限公司



茂名众和国颂精细化工有限公司领到了美国奥瑞认证有限公司审核通过的《产品质量管理体系认证证书》。其产品“南树牌”水处理剂遍销广东、广西、海南、福建等沿海各省市，深受用户好评。中国石化集团公司、茂名石化公司以及茂名市的各级领导也常来公司视察、检查指导工作，对公司的企业管理和产品质量都给予充分肯定和高度评价。



茂名石化公司经理房广信、副市长吴寿炎视察我厂

关怀
与



中国石化集团公司和茂名市领导视察我厂



张康寿经理在中石化第八届水处理技术研讨会上发言

鞭策



张康寿经理向中国石化石油化工科学研究院副院长张培尧汇报工作



茂名石油化工公司炼油厂一角



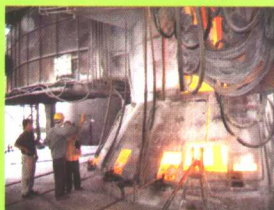
茂名乙烯厂一角



柳州钢铁集团公司



海南富岛化肥厂厂区一角



广西宜州电石厂电石炉进行生产



柳州氧气厂三号水场

客户遍布

目 录

石化装置外排污水用于循环冷却水的应用技术开发 … 李本高 汪燮卿 陆婉珍 (1)	
水处理药剂	
适合中低硬度碱度水质处理的低磷低锌环保型复合水处理剂	
研制 …………… 傅晓萍 余正齐 李本高 (7)	
水稳剂 RP-98 (F) 的研制与应用 …………… 冯 泳 周文玉 (18)	
MN-101 清洗除垢剂的研制及应用 …………… 冯 泳 (24)	
循环水处理技术	
炼油厂循环冷却水系统粘泥剥离清洗技术的研究 …………… 马 欣 李本高 (28)	
提高循环水浓缩倍数对策的探讨 …………… 刘 伟 (37)	
依靠科学管理提高循环水水质 …………… 郭 鑫 (43)	
循环水系统的水压与余压利用 …………… 陈向阳 (46)	
液化石油气在循环水系统中泄漏的发现及危害 …………… 呼丽波 (49)	
烃类泄漏对循环水水质的影响及处理 …………… 何永江 全春华 罗绍俊 (52)	
不停车清洗预膜技术在炼油厂一循的应用 …………… 唐安中 (58)	
循环冷却水系统节水节能新技术 …………… 陈向阳 (64)	
水质稳定处理技术在热电厂循环冷却水系统中的	
应用 …………… 孔庆义 陈佑军 王国清 李艳云 王 巍 (66)	
高原炼厂循环水系统存在问题及改造 …………… 梁满云 (69)	
污水回用节水减排	
污水再生回用及经济效益分析 …………… 傅 荣 (72)	
液相本体法聚丙烯工业废水排放的优化 …………… 满振英 赵广辉 (76)	
克拉玛依石化公司湿式空冷水处理 …………… 代宁波 向长军 周俊芳 石 莉 (80)	
污水资源再生回用前景分析 …………… 任丽红 (84)	
炼油厂污水深度处理回用现状与进展 …………… 孙 彦 (87)	
炼油厂污水处理工程中应注意的几个节能问题 …………… 陆宏砚 (91)	
大庆石化公司炼油污水深度处理后回用于循环水可行性	
研究 …………… 王 巍 白雪飞 孔庆义 沈向东 张洪喜 (94)	
污水回用技术在化工污水深度处理中的应用 …………… 李春富 任秀芹 孙久立 (98)	
污水处理技术	
光催化氧化法处理污水和废水技术 …………… 李亚冬 (104)	
纯氧曝气活性污泥上浮的原因及控制分析 …………… 纪桂芬 林殿森 (131)	
隔油-气浮-生物接触氧化工艺处理高原炼厂工业	
废水 …………… 梁满会 王 焕 李军魁 (134)	

供排水系统设计与管理

- 天津石化炼油装置区供水系统存在问题及其对策 田玉堂 (140)
- 住宅建筑给排水系统设计应注意的几个问题 沈 军 (145)
- 炼油厂供水排水工程系统的施工管理 吴 旭 (148)

水处理设备与材料

- 高密度沉淀池在炼油污水深度处理中的应用和探讨 赵 斌 张耀君 (152)
- 水泵的气蚀及其防范措施 金亨泽 (157)
- 变频器在鼓风机上的应用及节能 田 文 (161)
- 给排水管材的技术特性及管壁结垢分析 刘 明 (165)
- 清洁安全饮用水与供水系统材质的更新和应用 沈 军 (169)
- 在线密封在离心式清水泵轴封上应用 许振卫 (172)
- 离心式水泵的造型与节能 何晓林 (174)
- 茂名乙烯“六年一修”水冷器综合评价与分析 王 红 于文云 许永新 (177)

超临界水

- 超临界水在水处理中的应用 李永存 李锦冬 (182)

纯 水

- 制备纯水用电去离子工艺的进展 王 方 (210)

计算机控制技术

- 节约用水降低能耗实现供水系统计算机控制 沈 军 (216)

厂家简介

- 北京林华水质稳定剂厂简介..... (221)
- 茂名众和国颂精细化工有限公司简介..... (223)

- 中国石油化工集团公司第四届至第九届水处理技术研讨会论文集目录..... (225)

编后记

石化装置外排污水用于 循环冷却水的应用技术开发

李本高* 汪燮卿 陆婉珍

(石油化工科学研究院, 北京 100083)

【摘要】 通过对炼油和化工外排工业污水特性研究和污水回用循环水系统对水处理效果的影响研究, 开发出以杀生剂 RP-78 和 RP-79、复合缓蚀阻垢剂 RP-12 为核心的外排污水直接回用循环系统的水质稳定技术——BFCWT 工艺。经过 4 余年先后在 18 套循环水系统工业应用, 水处理效果满足生产要求, 使加工吨原油取水和排污最低分别降低到 0.38m^3 和 0.16m^3 , 且投资和运行费用仅为污水深度处理回用工艺的 10% 和 30%, 社会效益和经济效益显著。

1 前 言

水资源供求矛盾和水环境污染日趋严重已成为不争的事实^[1]。我国 20 世纪 80 年代各炼化企业即已开展水处理工作, 在减少设备腐蚀和水冷器结垢方面取得一定进展, 但企业取水和排污仍然较大。1999 年石油石化行业取水 28.8亿 m^3 , 加工吨原油平均取水和排污分别为 2.4m^3 和 1.1m^3 , 是国际先进水平 0.5m^3 和 0.2m^3 的 4.8 倍和 5.5 倍。解决炼化企业取水大、排污多的最有效的方法是外排污水回用, 既可节约大量新水, 又可大幅减少污水外排。发达国家早在 20 世纪 60 年代开始进行污染程度较小的城市外排污水回用工业循环水的技术开发和应用, 到 90 年代美国和日本的城市污水回用率分别达到 72% 和 77%^[2]。近年来我国工业取水价格不断大幅上涨, 一些地区即使用较高的水价也难以取得足够的水源, 再加上工业污水虽经过处理达到国家排放标准, 但排入江海仍然对环境产生一定污染, 因此, 科学地使外排污水回用, 达到污水零排放, 是摆在水处理工作者面前严肃的重大任务。

工业污水经过处理后, 按国家排放标准中污染物浓度仍然较高, 与同类工业新水比较, 主要污染物浓度约高 50 倍, 盐含量增加 20% 以上, 使外排污水对金属设备的腐蚀大大增强; 特别是外排污水中碳、氮、磷元素给微生物繁殖提供了丰富的营养源, 使控制微生物繁殖难度大大增加。由于循环冷却水系统用水占炼化企业总用水 85% 以上, 但对使用的水质要求相对较低, 因此将外排污水回用到循环水系统, 应是节水的可行方案, 但需要解决污水回用后对设备腐蚀和微生物繁殖两大关键技术问题, 才能保证处理效果满足生产装置正常运行。

目前, 国内的城市和工业外排污水回用都采用深度处理后回用工艺^[3]。采用外排污水深

* 作者简介: 李本高, 男, 1982 年毕业于大连理工大学, 现任水处理中心主任, 教授级高工, 享受国务院政府专家津贴, 长期从事工业水处理技术研究和应用工作。

度处理回用工艺,回用后循环水处理较容易,但污水深度处理技术难度大、工艺流程长、设备和工程投资大[约 5 万元/(m^3/h)]、运行费用高(约 3.5 元/ m^3)。国外对污染较小的城市外排污水经过简单处理后回用,其技术关键是加入化学剂控制污水回用后对设备的腐蚀及微生物繁殖,使回用水质满足生产装置的运行要求。该技术不需深度处理外排污水、流程短、设备和工程投资小[约 0.5 万元/(m^3/h)]、运行费用低(约 1.5 元/ m^3);但水质较差、回用后循环水处理难度大,需要开发先进可靠的循环水处理技术。

2 外排污水直接回用工艺

“杀菌+过滤+水处理”(BFCWT)是外排污水直接回用循环水工艺。过程包括经过污水处理达到国家排放标准的工业污水直接进入杀菌除味池,用缓释型氧化性杀生剂 RP-79 进行杀菌和除味,出水经泵提升进入过滤器过滤,过滤器出水引入到循环水系统后,再定时加入少量缓释型氧化性杀生剂 RP-79 连续控制微生物繁殖,并定期冲击式加入新型非氧化性杀生剂 RP-78 对生物粘泥进行剥离和清洗;与此同时连续加入以新型多元羧磺酸共聚物和有机磷酸盐为主剂的复合缓蚀阻垢剂控制设备腐蚀和结垢。以下是针对不同炼油和化工外排水水质特点和循环水系统对水质的要求,采用 BFCWT 工艺进行污水回用的情况。

2.1 低硬度炼油外排污水回用

湛江东兴炼油厂原油加工能力 200 万 t/a,外排污水约 $87\text{m}^3/\text{h}$ (主要水质见表 1),循环冷却水系统的循环水量 $7300\text{m}^3/\text{h}$ (需要补充水量约 $100\text{m}^3/\text{h}$)。从表 1 可以看出,外排污水硬度仅为 $37.6\text{mg}/\text{L}$,是典型的低硬度水质; Cl^- 离子和 SO_4^{2-} 离子分别为 $108.1\text{mg}/\text{L}$ 和 $76.8\text{mg}/\text{L}$,比工业新水分别高 12 倍和 5 倍; COD_{Cr} 和悬浮物分别为 $74.3\text{mg}/\text{L}$ 和 $71.0\text{mg}/\text{L}$,比工业新水分别高 140 倍和 71 倍。这些指标说明外排污水的腐蚀性和微生物繁殖比工业新水大大增强。采用新型非氧化性杀生剂 RP-78 和缓释型氧化性杀生剂 RP-79 对现场污水进行杀菌试验,结果见表 2。由表 2 可见,这些杀生剂可以将外排污水中对循环水运行危害最大的异养菌从 10^5 个/ mL 减少到 10^2 个/ mL 以内,对其他三类危害菌的杀菌效果也大于 95%;采用以新型多元羧磺酸共聚物和有机磷酸盐为主剂的复合缓蚀阻垢剂 RP-12 对现场外排污水进行动态模拟试验(试验结果如表 3),结果经预膜处理的碳钢试管腐蚀速率和粘附速率分别达到 $0.0168\text{mm}/\text{a}$ 和 $11.6\text{mg}/(\text{cm}^2 \cdot \text{month})$ (以下缩写为 mcm),处理效果达到中国石油化工股份有限公司(以下简称中石化)试验标准要求(腐蚀速率不大于 $0.10\text{mm}/\text{a}$,粘附速率不大于 20.0mcm)。

表 1 湛江东兴炼油厂现场外排污水和新水水质

项 目	外排污水	工业新水
钙硬度(以 CaCO_3 计)/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	37.6	14.0
总碱度(以 CaCO_3 计)/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	115.8	40.0
$\text{Cl}^-/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	108.1	9.0
$\text{SO}_4^{2-}/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	76.8	15.0
$\text{COD}/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	74.3(COD_{Cr})	0.6(COD_{Mn})
悬浮物/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	71.0	1.0
油/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	1.5	0.0
氨氮/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	5.3	0.1
pH 值	7.56	6.70
异养菌/个 $\cdot \text{mL}^{-1}$	1.6×10^5	1.6×10^2

表 2 杀菌剂对湛江东兴外排污水的杀菌效果

个/mL

药剂名称	异养菌	铁细菌	真 菌	硫酸盐还原菌
RP-78	41	150	0.4	2
RP-79	79	33	0	3
无	1.4×10^5	1.6×10^4	1.2×10^3	90

表 3 湛江东兴外排污水动态模拟试验结果

试件名称	腐蚀速率/ $\text{mm} \cdot \text{a}^{-1}$		粘附速率/ mcm	
	预 膜	不预膜	预 膜	不预膜
试 管	0.0168	0.0681	11.6	17.3
试 片	0.0184	0.0726	—	—

2000年8月开始进行工业应用试验。全部外排污水在杀菌池中用杀生剂 RP-79 杀菌和除味,再经过滤器过滤引入到循环水系统,并加入杀生剂 RP-79、RP-78 和复合缓蚀阻垢剂 RP-12 处理。试验分三个阶段进行,逐步增加回用污水的加入量,第三个阶段时外排污水已全部回用到循环水系统,现场运行情况分别见表 4 和表 5。2000年8月至2003年4月运行期间,现场不预膜监测试管的平均腐蚀速率和粘附速率分别为 0.0665mm/a 和 9.78mcm ,与实验室动态模拟结果相当,也优于中石化使用新水的循环水运行效果的考核指标,满足生产装置的要求。表 5 显示采用污水回用技术后,累积回用外排污水 120.4万 m^3 ,节约新水 120.4万 m^3 ;并自从外排污水全部回用循环水系统后,实现污水零排海;使加工吨油取新水和排污水分别降低到 0.5m^3 和 0.2m^3 ,达到国际先进水平的 0.5m^3 和 0.2m^3 。

表 4 湛江东兴外排污水回用期间循环水系统现场监测结果

运行日期	运行时间/月	试片腐蚀速率/ $\text{mm} \cdot \text{a}^{-1}$	监 测 试 管	
			腐蚀速率/ $\text{mm} \cdot \text{a}^{-1}$	粘附速率/ mcm
2000.09 ~ 12	4	0.0544	0.1216	12.16
2001.02 ~ 12	11	0.0108	0.0611	7.89
2002.01 ~ 12	12	0.0039	0.0541	11.48
2003.01 ~ 04	4	0.0052	0.0290	7.60
平 均		0.0186	0.0665	9.78

表 5 湛江东兴回用污水和污水排海情况

运行日期	回用污水/ 万 m^3	污水场排海污水/ m^3
2000.09 ~ 12	9.95	13.45
2001.02 ~ 12	38.27	10.65
2002.01 ~ 12	57.05	0
2003.01 ~ 04	15.12	0
总 计	120.4	24.1

2.2 低碱高含盐炼油外排污水回用

镇海炼化化工有限公司(以下简称镇海炼化)是大型炼油化工企业,原油加工量达到 1400万 t/a ,外排工业污水 $700 \sim 800\text{m}^3/\text{h}$ (水质如表 6),现有的四个循环水系统补充水量约 $600\text{m}^3/\text{h}$ 。表 6 水质数据显示镇海炼化外排工业污水是典型的高含盐水质。水质的这些特征意味着对碳钢类金属的腐蚀性极强,再加上污染物对水质的影响,使这种水回用于循环水系

统的处理难度极大。

表 6 镇海炼化外排污水主要水质数据

项 目	污 水			新 水
	2002 年 4 月	2002 年 8 月	变化范围	
钙硬度(CaCO_3 计)/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	56.4	40.0	40.0~66.1	25.5
总碱度(CaCO_3 计)/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	65.3	34.4	17.3~155.9	23.2
$\text{Cl}^-/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	173.8	146.2	70.5~202.8	16.5
$\text{SO}_4^{2-}/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	126.7	386.7	48.0~392.5	15.9
$\text{COD}_{\text{Cr}}/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	72.0	65.8	40.0~75.0	1.7(COD_{Mn})
氨氮(以 NH_4^+ 计)/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	—	7.5	2.0~15.0	0.5
pH 值	7.9	7.3	6.5~7.9	6.61
总磷(PO_4^{3-} 计)/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	7.6	3.4	1.8~6.6	0.1
总铁/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	0.9	0.4	0.1~1.0	0.2

针对这种外排污水采用了改进的复合缓蚀阻垢剂 RP-12(ZH)，动态模拟试验的试管腐蚀速率 0.0656mm/a ，粘附速率 16.6mcm ，处理效果符合试验要求。2002 年 4 月开始在镇海炼化第三循环水系统进行外排污水回用工业试验，以复合缓蚀阻垢剂 RP-12(ZH)、杀生剂 RP-78 和 RP-79 为核心，仍采用 BFCWT 工艺，循环水需要的补充水全部采用外排污水，现场运行结果见表 7。表 7 显示进行的 8 轮外排污水回用工业试验的处理效果良好，现场监测试管的平均腐蚀速率仅为 0.034mm/a 、粘附速率 16.23mcm 、细菌总数 4.4×10^4 个/mL、粘泥量 0.34mL/m^3 ，均优于中石化使用新水的循环水考核指标，满足生产装置对水处理效果的要求。

外排污水直接回用工业试验成功后，现已在镇海炼化全面推广应用，外排污水最大回用量达到 $600\text{m}^3/\text{h}$ ，使镇海炼化加工吨原油取水和排污大幅度降低到 0.38m^3 和 0.16m^3 ，优于国际先进水平的 0.5m^3 和 0.2m^3 。

表 7 镇海炼化外排污水回用期间循环水系统现场监测结果

工业应用试验	腐蚀速率/ $\text{mm}\cdot\text{a}^{-1}$	粘附速率/ mcm	细菌/个 $\cdot\text{mL}^{-1}$	粘泥/ $\text{mL}\cdot\text{m}^{-3}$
第 1 轮	0.065	15.56	9.5×10^3	0.01
第 2 轮	0.018	17.38	2.2×10^4	0.25
第 3 轮	0.030	15.20	2.6×10^4	0.24
第 4 轮	0.027	13.32	8.2×10^4	0.35
第 5 轮	0.039	18.92	1.4×10^5	0.23
第 6 轮	0.038	16.35	1.5×10^4	0.25
第 7 轮	0.022	15.94	4.8×10^4	0.11
第 8 轮	0.037	17.20	1.2×10^4	1.30
平 均	0.034	16.23	4.4×10^4	0.34
中石化考核指标	≤ 0.10	≤ 20	$\leq 1.0\times 10^5$	≤ 3.0

2.3 低硬低碱化工外排污水回用

茂名乙烯公司是一个大型乙烯生产企业，乙烯实际产量达到 40 万 t/a，拥有 4 个循环水系统(循环水量 $76000\text{m}^3/\text{h}$)和一个处理能力 $1000\text{m}^3/\text{h}$ 的工业污水处理系统。外排污水中的主要污染物如 COD、氨氮、悬浮物等浓度均优于国家一级排放标准，但 pH 值、碱度较低， Cl^- 离子、 SO_4^{2-} 离子浓度较高(见表 8)，意味着这种水质的腐蚀性极强；另外乙烯装置的运

行工况比炼油装置苛刻得多, 乙烯装置的操作压力最高达到 130MPa, 且拥有众多换热强度大、水流通面积小的板式换热器, 不允许设备存在孔蚀和结垢现象。

通过对乙烯装置的外排污水水质深入研究后, 发现采用杀生剂 RP-78 和 RP-79 仍然可以有效控制微生物繁殖, 针对这种水质研制的复合缓蚀阻垢剂 RP-12(M)[与 RP-12 和 RP-12(ZH)两种缓蚀阻垢剂组分不同], 能够有效控制设备的腐蚀和结垢, 动态模拟实验的试管腐蚀速率为 0.0352mm/a, 粘附速率 3.68mcm。工业试验在循环水量 12000m³/h 的系统进行, 补水全部采用外排污水(100m³/h), 现场监测结果见表 9, 平均腐蚀速率和粘附速率分别为 0.0119mm/a 和 8.44mcm, 均优于中石化使用新水的考核指标。优异的水处理效果保证了茂名乙烯装置连续运行周期超过 6 年, 远远领先于国内水平, 达到国际先进水平。

表 8 茂名乙烯现场外排污水主要水质分析结果

项 目	外排污水	新 水	项 目	外排污水	新 水
钙硬度(以 CaCO ₃ 计)/mg·L ⁻¹	60.0	17.0	SO ₄ ²⁻ /mg·L ⁻¹	113.3	7.1
总碱度(以 CaCO ₃ 计)/mg·L ⁻¹	5.3	25.0	氨氮/mg·L ⁻¹	未检出	未检出
pH 值	4.64	6.6	COD _{Mn} /mg·L ⁻¹	4.5	0.1
Cl ⁻ /mg·L ⁻¹	110.0	5.3	异养菌/个·mL ⁻¹	3.7 × 10 ³	215

表 9 茂名乙烯外排污水回用循环水监测数据

运行日期	腐蚀速率/mm·a ⁻¹	粘附速率/mcm	备 注
2002.11.19 ~ 02.12.20	0.019	10.8	试片表面有点蚀, 立面有粘附物
2002.12.20 ~ 03.01.16	0.015	4.58	试片表面有点蚀
2003.01.16 ~ 03.02.18	0.025	7.81	试管内有黑色物附着
2003.02.18 ~ 03.03.19	0.015	8.33	试片表面光亮, 无粘附物附着
2003.03.19 ~ 03.04.19	0.0066	6.29	试片表面光亮, 无粘附物附着
2003.04.19 ~ 03.05.19	0.0051	6.74	试片表面光亮, 无粘附物附着
2003.05.19 ~ 03.06.19	0.0051	6.90	试片表面光亮, 无粘附物附着
2003.06.19 ~ 03.07.19	0.0102	15.0	系统投加杀藻剥离剂
2003.07.19 ~ 03.08.19	0.0090	8.05	试片表面有斑点, 处理后表面光滑
2003.08.19 ~ 03.09.19	0.0092	9.86	试片表面光滑
平 均	0.0119	8.44	
中石化考核指标	≤0.075	≤15.0	基本无点蚀

3 结 束 语

以新型非氧化性杀生剂 RP-78 和氧化性杀生剂 RP-79、以新型羧磺酸多元共聚物和有有机磷酸盐为主剂的复合缓蚀阻垢剂 RP-12 系统为核心的 BFCWT 短流程外排污水直接回用循环水工艺, 对炼化化工外排污水直接回用循环水系统的处理效果好, 可以保证炼油和化工装置长周期运行, 同时使炼化企业实现大幅度节水减排, 使加工吨原油取新水和排污达到世界先进水平, 且投资少、运行费用低, 社会经济效益显著。

参 考 文 献

- 1 乔映宾. 节水减排 刻不容缓. 当代石油石化, 2001, (3): 3 ~ 5.
- 2 李本高, 张莉, 李永存. 工业水处理技术(第五册). 北京: 中国石化出版社, 2002. 1 ~ 10.
- 3 李本高, 徐振洪, 龙军. 工业水处理技术(第八册). 北京: 中国石化出版社, 2004. 1 ~ 14.

致谢:

该工作得到了中石化科技开发部等部门、科技委乔映宾教授等领导的大力支持, 以及湛江东兴炼油厂吴潮汉、镇海炼化任炽刚、茂名石化公司邹余敏等单位的领导和工程技术人员的通力协作, 石科院领导的关心, 在此表示深深谢意!

适合中低硬度碱度水质处理的 低磷低锌环保型复合水处理剂研制

傅晓萍 余正齐 李本高

(中国石化水处理技术服务中心, 北京 100083)

【摘要】 针对低硬度碱度茂名水质和中硬度碱度长江水质特点及现场工况条件, 研制出处理低硬度碱度水质的低磷低锌复合水处理剂 RP-98(H) 和处理中硬度碱度水质的低磷低锌复合水处理剂 RP-04(A), 两种复合水处理剂均具有优良的缓蚀阻垢效果, 磷锌含量仅为常规水处理剂的 1/3 和 1/2。

1 前 言

水资源是不可替代的自然资源, 水污染成为当今全世界共同关心的重大环境问题之一。人类用水主要是农业用水, 其次为工业用水, 且工业用水比较集中, 所以节水治污首先要抓住工业用水。在工业用水中, 冷却水占的比例最大, 约占 60%~80%, 因此节约冷却水就成为工业节水最紧迫的任务。冷却水循环使用并不断提高循环使用率是节约冷却水的最有效途径。冷却水循环使用需要加入阻垢剂、缓蚀剂、杀菌灭藻剂等防止水结垢、腐蚀、菌藻滋生等化学水处理剂。随着 20 世纪初化学水处理剂的应用, 其主要品种缓蚀剂为适应环保要求, 已经从早期的铬酸盐、亚硝酸盐等有毒物质发展到无毒的磷酸盐。到目前为止, 我国水处理剂大多采用磷系配方, 使用浓度一般要达到水体中磷酸根质量浓度大于 6mg/L。

但是, 由于磷类物质的富营养化作用, 其对水系环境的污染亦不容忽视, 所以世界上各国包括我国环保部门都加强了对磷的排放控制, 首当其冲的是含磷缓蚀剂。而随着工业经济发展, 耗水量增大及人们认识的提高, 工业循环冷却水的含磷排放控制已经提上了议事日程。

以茂名水质为代表的低硬度碱度水质腐蚀性极强, 但结垢性较弱; 以长江水为代表的中硬度碱度水质在低浓缩倍数下腐蚀较强, 高浓缩倍数下结垢性较强, 这两种水质在整个工业用水中约占 50%。采用旋转挂片腐蚀试验和静态阻垢试验方法进行大量配方筛选工作, 并对筛选出的配方进行多方面性能评价, 在动态模拟试验综合评价基础上, 确定了适用低硬度碱度水质处理的低磷低锌环保型复合水处理配方 RP-98(H) 和适用中硬度碱度水质处理的低磷低锌环保型复合水处理配方 RP-04(A), 这两种水处理剂的突出特点是: 缓蚀阻垢效果好, 低磷(使用时总 PO_4^{3-} 控制在 3.0mg/L 以下)、低锌配方, 对环境基本无污染, 是一种环保型绿色水处理剂; 单一复合剂投加, 操作、管理方便。

2 试验方法与材料

2.1 旋转挂片腐蚀试验

参照中石化《冷却水分析和试验方法》中 404 法。

2.2 静态阻垢试验

参照中石化《冷却水分析和试验方法》中 401、402 和 403 法。

2.3 动态模拟试验

参照中石化《冷却水分析和试验方法》中 407 法。

2.4 补充水主要水质

茂名水质和长江主要水质如表 1 所示。从表 1 可以看出, 茂名水中的硬度和碱度分别仅为 13.0mg/L 和 16.1mg/L(均以 CaCO_3 计, 下同), 属典型的低硬度碱度水质。这种水对碳钢的腐蚀性极强, 但基本不结垢; 长江水钙硬和碱度分别为 88mg/L 和 114mg/L, 属典型的中等硬度碱度水质。这种水质在低浓缩倍数下的腐蚀性较结垢性强, 在较高浓缩倍数下, 结垢性较腐蚀强。

表 1 循环冷却水系统补充水水质

项 目	茂名水质	长江水质
钙硬(以 CaCO_3 计)/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	13.0	88.0
总硬(以 CaCO_3 计)/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	—	118.0
总碱(以 CaCO_3 计)/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	16.1	114.0
$\text{Cl}^-/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	4.0	13.0
$\text{SO}_4^{2-}/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	18.2	44.2
$\text{K}^+/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	—	2.0
pH 值	6.68	7.93
可溶硅(以 SiO_2 计)/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	—	7.9
浊度/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	—	1.4
电导率/ $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	—	282

2.5 试验材料

试片: 20# 碳钢、1Cr18Ni 9Ti 不锈钢和黄铜, I 型试片, 表面积 28.0cm^2 。

试管: $\phi 10 \times 1\text{mm}$ 、长 50cm, 外层镀铬 20# 碳钢无缝钢管。

3 水处理原理

3.1 金属腐蚀与缓蚀

金属表面在微观上是不均匀的, 当它与水介质接触时, 会形成许多微小的腐蚀电池(简称微电池), 其中活泼部位成为阳极, 不活泼部位成为阴极。金属在阳极发生氧化反应, 释放出电子, 自身被氧化成高价态的金属离子从金属基体上溶解到水中。反应如下:



溶解氧或氢离子在阴极发生还原反应, 得到电子, 自身被还原成低价态的离子或分子。在中碱性冷却水中, 主要发生溶解氧被还原反应, 反应如下: