

石油化工設計

給排水

設計參考資料——6

石油化工給排水設計建設組

毛主席語錄

思想上政治上的路线正确与否是决定一切的。

鼓足干劲，力争上游，多快好省地建設社会主义。

抓革命，促生产，促工作，促战备。

我們必須打破常规，尽量采用先进技术，在一个不太长的历史时期內，把我国建設成为一个社会主义的现代化的強国。

循环水用缓蚀剂的试验研究概况

前 言

随着我国社会主义建设和工业生产的迅速发展，工业用水的需要量也不断的飞速增加。工业用水大部分为冷却用水，约佔用水量的75%，其余为洗涤用水、锅炉用水、及其它用水。由于水流紧张以及用水量的剧增，近几年来各工业企业对于冷却水的循环回收利用，已大大的注意。从供给工业用水减少直流水的需水量来说，是具有重要作用的。但使用循环冷却水，首要的问题是它的水质是否良好，即循环水水质是否会使生产设备和管道产生腐蚀和结垢。

为了有效的使用冷却水再循环利用，对生产延设有利，就必须事先防止循环水水质有害的腐蚀性或结垢性的离子浓度的升高，循环水由于循环应用过程中水温的变化以及浓缩、溶介、沉积等关系，而使水质不断恶化。过去有许多经验，由于对循环水没有注意它水质的变化，对生产设备的影响，产生腐蚀和结垢而使热交换器、蒸汽冷却器、管道系统堵塞、泄漏，逐渐造成设备损坏，有的发生严重的生产事故，有的被迫停产或使产品污染，或者因产生水垢而降低设备效率而使生产能力下降。近年来各方面也都注意到这一问题，进行了调查、研究，同时为了防止循环冷却水的使用障碍，有些厂矿企业也已采取了对循环水水质稳定的措施和选择了合适的缓蚀剂。

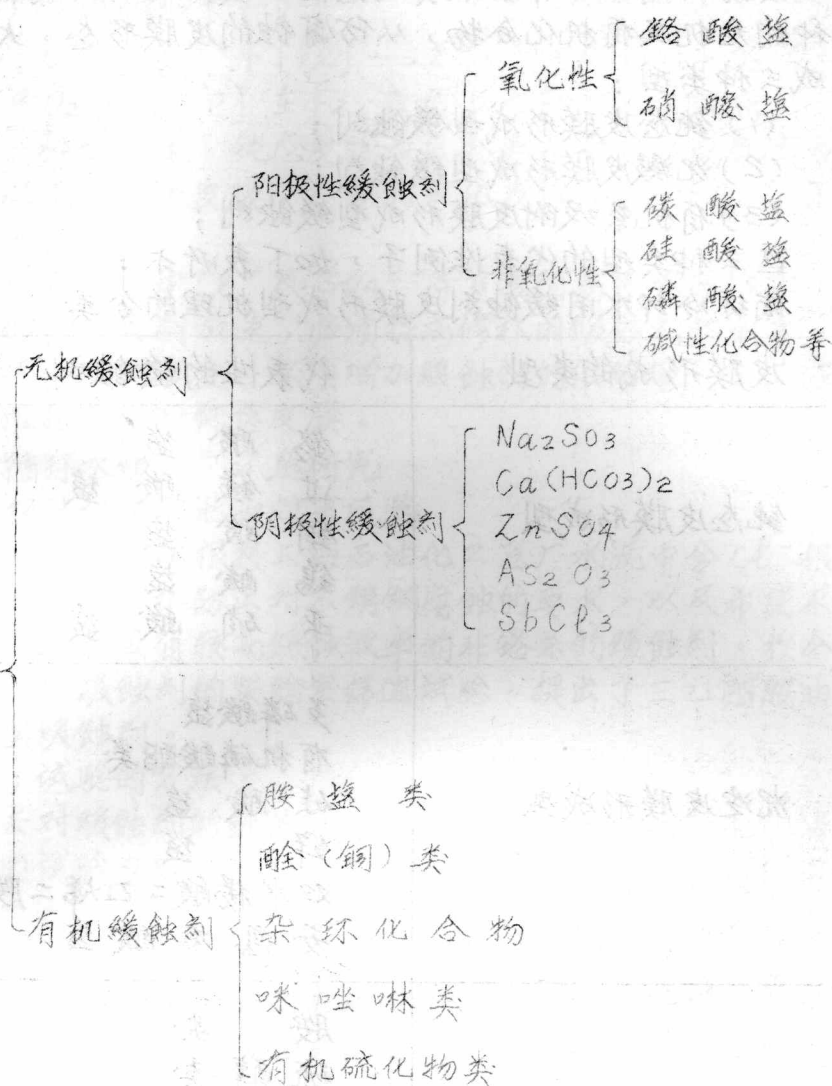
缓蚀剂是指添加到腐蚀介质中能阻止或降低金属腐蚀速度的物质。应用缓蚀剂在考虑它的保护效果时，必须由腐蚀环境如介质种类、流速、浓度及温度等的关系而必须全面的严格的选择。往往是对一种介质起缓蚀作用而对另一种介质不一定起缓蚀作用，或者效果差，这点是必须要注意的。在石油化工生产中，一般来说，缓蚀剂是适用于循环系统的。一方面缓蚀剂在应用中对产品质量和生产系统中并无副作用

发生，也是应该加以考虑的。水系统用缓蚀剂，曾有重铬酸盐、硝酸盐、磷酸盐、硅酸盐、硼砂、硫化钠等。石油化学工业及其它工业企业在循环水系统中加缓蚀剂尚为时不久，因此到目前为止，用缓蚀剂来防止金属材料设备的腐蚀的基本规律尚还未摸透，在应用缓蚀剂方面所积累起来的实验材料也没有系统的总结。在目前石油化工工业许多引进装置中采用缓蚀剂亦尚是进口的，最近上海石油化工总厂各分厂的进口装置工程，以及吴泾化工厂的30万吨合成氨装置工程，亦迫切的需要解决冷却水的防腐采用什么样的缓蚀剂。因此目前各方面对循环水水质稳定和缓蚀剂的研究和实验，均引起极大的兴趣和重视，从而在各方面都在迅速的开展这一重要的科研工作。

二、缓蚀剂的种类

缓蚀剂的种类繁多而复杂，为各种不同的分类方法。如按缓蚀剂对于腐蚀的电化学过程的阻滞作用的历程可把它分成阳极性缓蚀剂与阴极性缓蚀剂；按照它们的应用又可分为液相缓蚀剂和气相缓蚀剂；按照缓蚀剂的成分，又可分为有机缓蚀剂和无机缓蚀剂；根据腐蚀介质的性质又可分为酸性溶液缓蚀剂、碱性溶液缓蚀剂、中性溶液缓蚀剂、酸性气体缓蚀剂以及有机介质溶液的缓蚀剂和大气缓蚀剂^{缓蚀}等。一般习惯可分为有机和无机两大类，如下表所示：

缓蚀剂的分类



工业企业的循环水系统，大都是属中性介质中的缓蚀剂，这类缓蚀剂主要有：

亚硝酸盐	碱及氨
铬酸盐	硅酸盐
磷酸盐	苯甲酸钠
IT5-8 (单乙醇胺与乌洛托品的缩合物)	

为防止循环冷却水水质的恶化，缓蚀剂的防腐机理，有多种的无机及有机化合物，从防腐蚀的皮膜形态，大致又可分成三种类型：

- (1) 钝态皮膜形成型缓蚀剂；
 - (2) 沉淀皮膜形成型缓蚀剂；
 - (3) 有机系吸附皮膜形成型缓蚀剂；
- 这三种类型的代表性例子，如下表所示：

循环冷却水用缓蚀剂皮膜形成型机理的分类

皮膜形成的类型	代表性的缓蚀剂
钝态皮膜形成型	铬 酸 盐 过 锰 酸 盐 铜 酸 盐 钨 酸 盐 亚 硝 酸 盐
沉淀皮膜形成型	多磷酸盐 有机磷酸酯类 硅 酸 盐 锌 盐 双水杨酸二乙烯二胺钴 安息香酸盐
有机系吸附皮膜形成型	胺 类 硫 醇 类 木 质 素 类 高分子脂肪酸类 葡 萄 酸 盐

钝态皮膜形成型缓蚀剂能吸附在金属表面上，并使金属表面氧化，形成耐腐蚀的钝态皮膜。关于钝态皮膜有二种解说。第一种是化学吸附说，加入钝态皮膜形成型的缓蚀剂后

在金屬表面上产生氧吸附层。例如，加入重鉻酸离子，铁的钝态化，可说明如下：

$$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 8\text{H}^+ + [\text{Fe}] \longrightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \cdot \text{O} \cdot [\text{Fe}]$$
式中 $\text{O}_2 \cdot \text{O} \cdot [\text{Fe}]$ 在 Fe 表面上为氧的化学吸附。

另一种看法是，钝态皮膜为在金屬表面上形成厚度为几十个 Å 以下的氧化皮膜，（铁的氧化皮膜为 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ），即氧化皮膜说。

循环冷却水中 Cl^- 及 SO_4^{2-} 等有害阴离子浓度增加，钝态皮膜的破坏急剧加速，必须提高修补用缓蚀剂的浓度。为提高维持处理的浓度，必须增加缓蚀剂的供给量，至其浓度达到能维持完整的钝态皮膜。

三、循环水缓蚀剂试验研究

（一）缓蚀剂的性能和效果试验

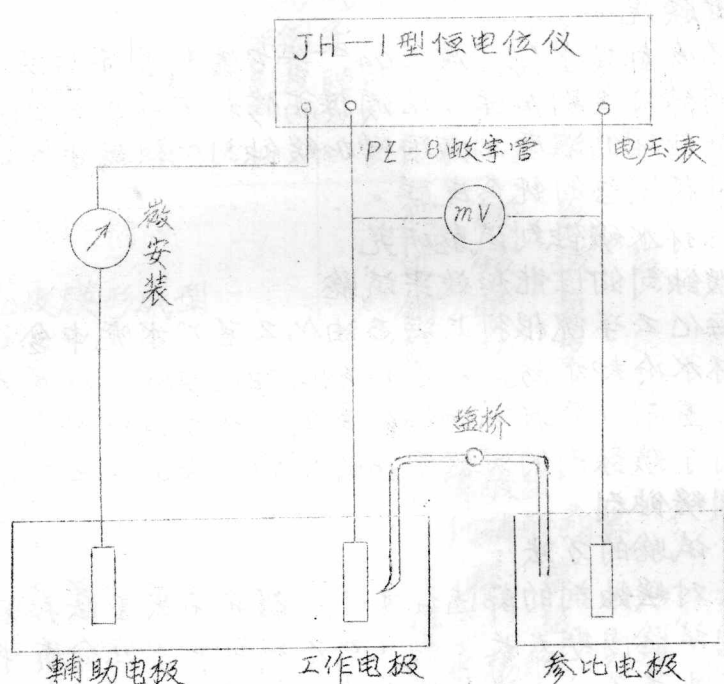
上海化工学院根据上海石油化工总厂水厂中含 Cl^- 根的高，循环水冷却水防止对不锈钢腐蚀的要求，以及希望求得无毒或低毒而且有较高缓蚀效率的非铬系的缓蚀剂。于今年 8 月进行了缓蚀剂的实验室筛选试验，提出了三乙醇胺油酸皂的新型缓蚀剂。

（1）试验的方法：

过去对缓蚀剂的筛选评定，一般采用失重法和电阻法，失重法因试验周期太长，而且对不锈钢在中性介质中的腐蚀情况往往测量不出，电阻法有快速的优点，但只能测均匀腐蚀且有时误差较大，氢离子由于离子半径小，穿透力强，对不锈钢的腐蚀机理和类型来看，主要是形成点腐蚀，故采用电化学测试中恒电位阳极极化曲线法，用以测定不锈钢的临界点腐蚀电位，作为评定缓蚀剂的一个重要指标。因为当电位升到一定数值时，缓蚀剂在材料表面形成的保护膜被击穿，钝化状态遭到破坏，这时极化电流迅速上升，将所测结果绘 $E-i$ 极化曲线，可以明显看出这个现象，电流突然上升时的电位即临界点腐蚀电位或称击穿电位。只有当电位比临界点腐蚀电位为正时才发生点腐蚀。在加入缓蚀剂的系统中，临界点腐蚀电位的数值降低，说明材料容易腐蚀破坏，即缓

銀效果差，反之，临界点腐蝕電位的數值升高，說明難以發生腐蝕，即緩蝕效果好。因而可以用來判斷緩蝕劑的緩蝕效果。

試驗所用儀器為上海新康玩具廠試制的TH—1型恒電位儀，試驗裝置如下圖。



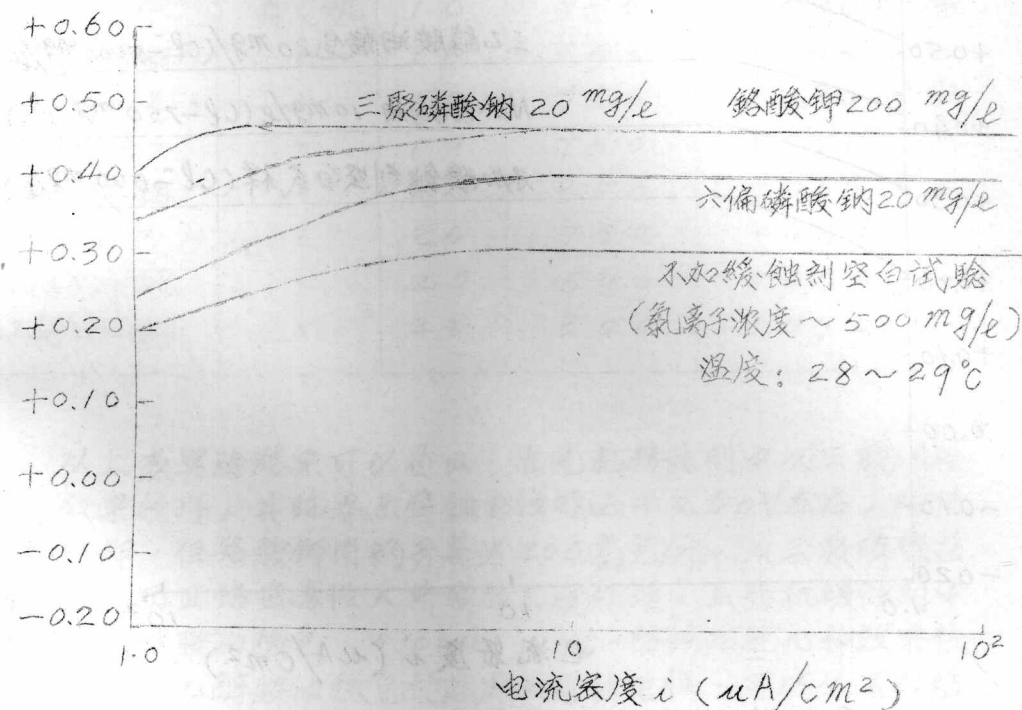
恒電位極化曲線測另裝置

(2) 試驗的結果：

上海化工學院防腐蝕教研組，根據要求緩蝕劑的緩蝕效果好，而且要無毒或低毒，經濟易得等的條件，採用篩選法對亞硝酸鈉、硼砂、硫化鈉、三聚磷酸鈉、六偏磷酸鈉等無機試劑以及丹寧、尼凡丁—18、“NL-防銹油”、“4502”、“664”、“三乙醇胺油酸皂”等有機試劑共二十餘種用恒電位極化曲線法，測定臨界點腐蝕電位試驗。同時與不加緩蝕劑的空白試樣及國外比較成熟的鉻酸鹽緩蝕劑作了對比試

驗。試驗結果如下圖：

圖2 部份无机緩蝕劑的極化曲線



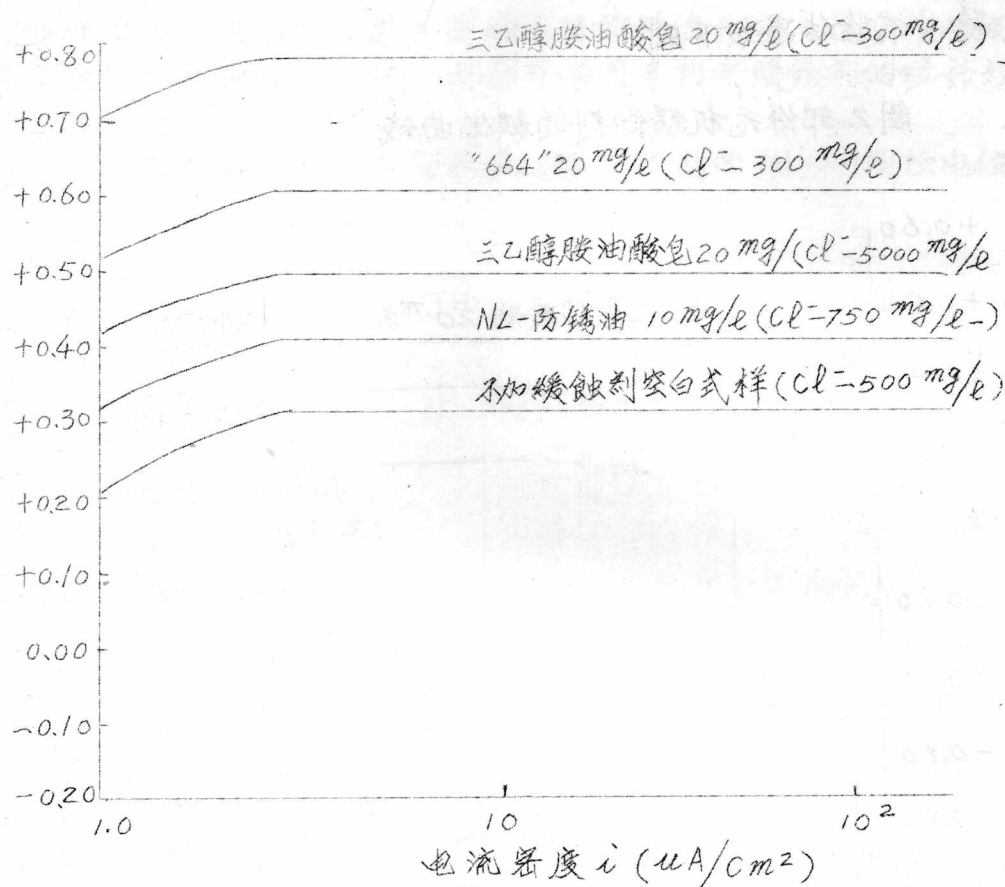


图3 部份有机缓蚀剂的极化曲线

由图2可知, 不加缓蚀剂时及分别使用不同类型缓蚀剂时, 含氯离子冷却水的临界点腐蚀电位分别如下表:

各种缓蚀剂的临界点腐蚀电位

缓蚀剂	类型	缓蚀剂浓度 毫克/升	氯离子浓度 毫克/升	临界点腐蚀 电位(伏)
无缓蚀剂			750	+0.20
			500	+0.25
NaNO_2	无机	20	750	+0.30
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	无机	20	750	+0.25

Na_2S	无 机	20	750	+0.25
六偏磷酸钠	"	20	750	+0.25
三聚磷酸钠	"	20	500	+0.45
铬 酸 钾	"	200	500	+0.45
丹 宁	有 机	10	750	+0.30
NL-防锈油	"	10	750	+0.35
尼凡丁-18	"	10	750	+0.30
"4502"	"	10	750	+0.30
苯 钾 酸 钠	"	20	300	+0.55
"664"	"	20	750	+0.30
三乙醇胺油酸皂	"	20	500	+0.50
三乙醇胺油酸皂	"	20	300	+0.70

从上表实验结果可以看出：在无机缓蚀剂中以三聚磷酸钠等效果较好，其临界点腐蚀电位可达+0.40V左右，略低於铬酸钾，但铬酸钾用药另高达200毫克/升，为三聚磷酸盐的十倍，而且铬盐毒性大将增加三废处理。在有机缓蚀剂中则以三乙醇胺油酸皂、“664”、NL-防锈油等几种效果较好，其中三乙醇胺油酸皂的临界点腐蚀电位，可以从不加缓蚀剂即空白试样时的+0.25V提高到+0.5V~0.70V，这个数值比起国外採用较多的铬酸盐也来得高，说明这一缓蚀剂效果较好。

关于对缓蚀剂使用效果的影响问题，对于循环冷却水所应用的缓蚀剂作用于水质稳定时，循环水水质中其它离子如 SO_4^{--} 、 Ca^{++} 和水中含有溶解氧等均能造成腐蚀或结垢。除考虑对氧离子外， SO_4^{--} 、 Ca^{++} 等因素也必须同时考虑它是否会互影响。上海化工学院在做了含氧离子冷却水缓蚀剂的初步试验后，即进行研究用三乙醇胺油酸皂等有机缓蚀剂作为水质稳定时是否会受 SO_4^{--} 、 Ca^{++} 、溶解氧以及换热设备的各种不同材料等的形响，作了综合性试验，试验结果说明它不仅抗 Cl^- 而且能抗 SO_4^{--} ，溶解氧，而且也能耐一定温度，只是抗

Ca⁺⁺能力较差，影响也不大。同时该院正准备进行动态试验及中间模拟试验，以便更接近现场条件，在冷却水循环和流动的情况下取得更准的数据。

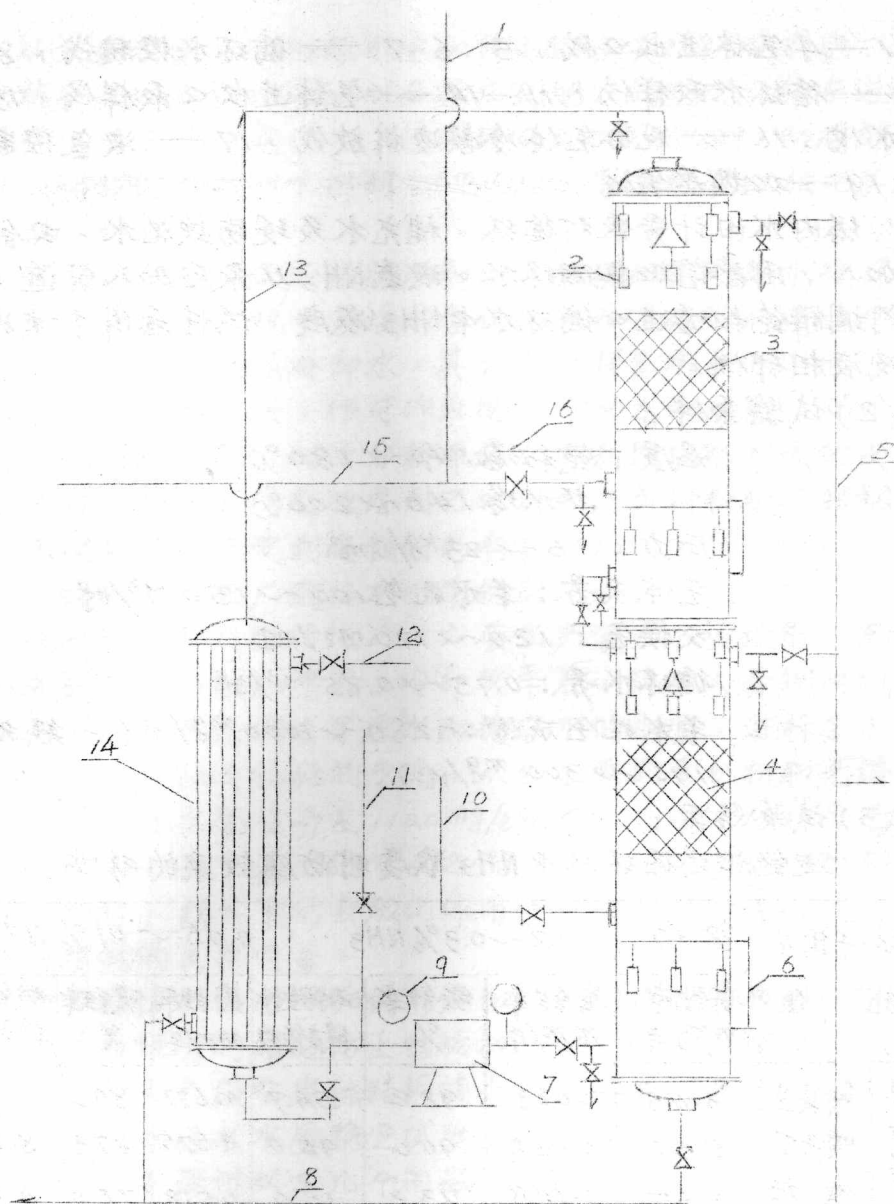
(二)合成氨加压换热器和热水塔循环水系统应用缓蚀剂的试验研究。

与循环冷却水一样，为了解决合成氨加压换热器与常压换热器生产系统设备，如饱和热水塔、水加热器以及热交换器和管道等许多设备的腐蚀问题。兰州化机所先后与南京化肥厂、石家庄化肥厂共同进行过加氨防腐现场小试验。试验结果认为在循环水中加入适量的NH₃可使碳钢表面生成黑色致密的保护膜，腐蚀率由每年几毫米降低到另点几毫米。为进一步证明加NH₃防腐的方法在工业生产的防腐效果与使用价值，曾在石家庄化肥厂合成车间加氨系统现场又进行了扩大模拟试验，并取得了一空结果。

(1) 试验装置与流程：

装置与流程基本上模拟石化生产条件，并安装于净化二段加氨现场，如下图所示。

425675



- | | | | |
|--------|--------|---------|---------|
| 1、半水蒸气 | 5、气体出口 | 9、压力表 | 13、循环水 |
| 2、试件 | 6、液面计 | 10、变换气 | 14、水加热器 |
| 3、饱和塔 | 7、循环泵 | 11、液氨 | 15、半水蒸气 |
| 4、热水塔 | 8、下水道 | 12、加热蒸气 | 16、补充软水 |

1—4 气体进出口伐，5、6、7——循环水控制伐，8—10——循环水取样伐，11—14——气体进出口取样伐，15—放水伐，16——混合气体冷凝液排放伐，17——液氨控制伐，18、19——加热蒸气伐。

塔内水由计量泵打循环。补充水及现场软化水，由饱和塔加入，用蒸汽加热循环水。液氨 NH_3 从泵后加入管道，由阀门调节饱和塔进口循环水中 NH_3 浓度。试件悬挂于喷头上、下及液相部位。

(2) 试验条件：

温度：饱和塔 $140 \sim 180^\circ\text{C}$

热水塔 $140 \sim 200^\circ\text{C}$

压力： $16 \sim 23 \text{ kg/cm}^2$

气体流量：半水乳气 $100 \sim 150 \text{ M}^3/\text{时}$

交换气： $120 \sim 170 \text{ M}^3/\text{时}$

循环水旁： $0.75 \sim 0.85 \text{ M}^3/\text{时}$

半水乳气成份： $\text{H}_2\text{SO}_4 \sim 1000 \text{ mg/M}^3$ （一般及 $100 \sim 300 \text{ mg/M}^3$ ）

(3) 试验结果：

进饱和塔循环水中 NH_3 浓度对防腐效果的影响

试件挂点		空白	0.2~0.3% NH ₃		0.05~0.1% NH ₃			
部 位		腐蚀率 mm/年	腐蚀率 mm/年	缓蚀率 %	耐蚀性 提高倍数	腐蚀率 mm/年	缓蚀率 %	耐蚀性 提高倍数
饱和塔	喷头上	3.45	0.063	98.2	54.7	0.677	80.5	5.10
	喷头下	5.56	0.058	90.0	96.0	0.675	87.3	8.25
	液相	2.24	0.149	93.3	15.0	0.518	77.0	4.33
热水塔	喷头上	1.023	0.095	90.7	10.8	0.375	63.3	2.73
	喷头下	1.008	0.099	90.3	10.2	0.397	6.06	2.60
	液相	0.895	0.152	83.0	5.88	0.402	55.2	2.22
备 注		三天、六天 两次平均值		五天、一次值	各三天两次平均值			

从上表看来，在循环水中加氨 (NH_3) 是解决合成氨厂加氨系统腐蚀的有效办法。以石家庄化肥厂的情况，如在进塔和塔循环水中维持氨 (NH_3) 的浓度 $0.2 \sim 0.3\%$ 时，防腐效果甚佳。碳钢的腐蚀率下降到 0.1 mm/年 ，与不加 NH_3 相比其耐蚀性提高到几十倍。

以上是介绍石家庄化肥厂和化工机械研究所热水循环系统的合成氨加氨系统中高温水含硫化氢而进行的防腐蚀扩大试验。虽然不是循环冷却水，其工艺流程系统和作用也不相同，但它的试验方法，很可作及循环冷却水的参考。对于应用缓蚀剂的研究，对于分析原水水质和循环水水质的变化，无论冷却水和热水均应考虑到它对各种设备材料如不锈钢、碳钢在使用过程中受到腐蚀的影响是一样的。

(三) 锦西石油五厂循环水水质稳定试验：

锦西石油五厂针对该厂十六套生产装置水冷设备，在使用一年余产生腐蚀和堵塞，冷却效率差，消耗大量钢材的重要问题。该厂首先调查了原水和循环水的水质，进行了水样分析，找出腐蚀及结垢的原因。从水质定氧分析和光谱分析，得到循环水含盐量在 1100 mg/l 以上，含 16 种金属和非金属元素，其中氯化钠 418 mg/l ，同时对溶介氧的变化也作了分析，找出氧的去极化作用使电化学腐蚀连续进行是使设备腐蚀的主要因素。

为了摸清水温对结垢的影响和不同 PH 值时的腐蚀情况，以便选择最经济的措施防止结垢和腐蚀。锦西石油五厂在循环水水质和生产设备腐蚀结垢调查的基础上，于 1973 年 7 月至 8 月作了循环水水质稳定试验。

试验主要探讨以下几个问题：

(1) 将水样加热至一定温度，恒温五分钟，分析碳酸盐硬度的变化情况，做出各种温度下的极限碳酸盐硬度曲线。

(2) 将水样用 NaOH 和 HCl 调到不同的 PH 值，加热至 50°C 恒温 24 小时，作出 PH -腐蚀速度曲线。

(3) 水样在一定的温度下通过碳酸钙滤层，测定过滤前后的总碱度变化，考察不同温度新鲜水和循环水的安定度指数。

(4) 試驗加入不同藥劑和劑量以後，找出最佳安定度——溫度曲線。

試驗結果：

(1) 無論是循環水和新鮮水，溫度在 55°C 以下結垢緩慢地進行，溫度超過 55°C 時則隨着溫度的升高極限碳酸鹽硬度急劇下降重碳酸鹽析出結垢速度迅速增加。見（碳酸鹽硬度——溫度曲線）

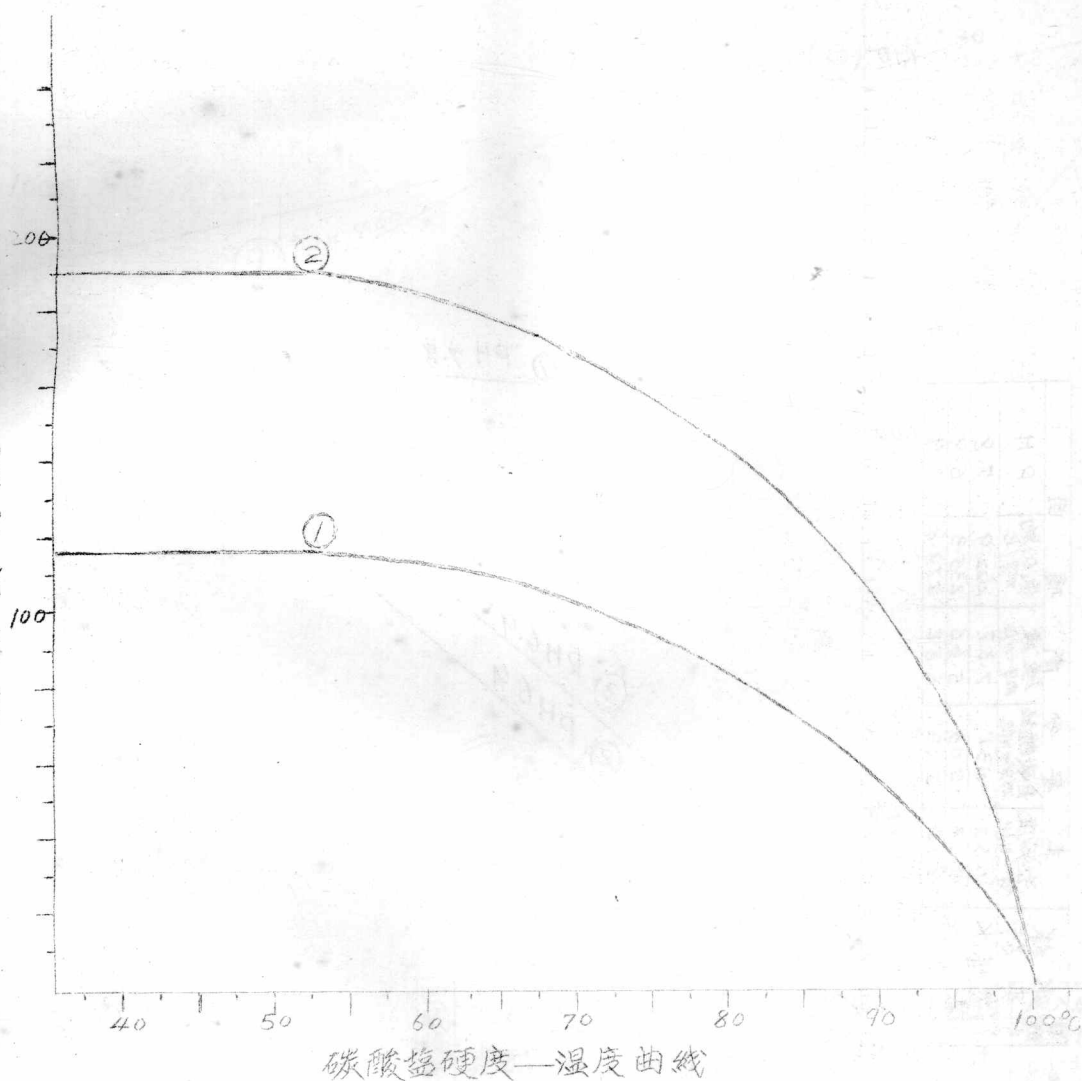
(2) 腐蝕速度隨着PH值的升高而逐漸降低。當PH值小於4.5時腐蝕速度上升，可以認為是，金屬表面PH值下降，氧化亞鐵膜被溶介并不斷重新，同時，金屬表面部份直接為水介質接觸，大量的H放出和氧的去極化作用共同加快了腐蝕速度。當PH值大於6時，金屬表面PH值提高，特別PH值大於7以後，生碱和溶介氧的作用下，金屬表面可能由於氧化鐵膜的生成並隨着PH值提高而逐漸完全呈現鈍性，腐蝕速度就隨之逐漸下降，從試驗中還發現，PH值達到9以上時，有大量的碳酸鈣沉澱發生，可占水的體積1%，並粘着在試片上，這也可使腐蝕速度減慢。

(3) PH值對水的安定度指數影響很大，當提高PH值至8.4時，整個曲線上移，而且斜率大，說明PH值升高雖降低了腐蝕，但破壞了 CO_2 的平衡，重碳酸鹽分解使結垢嚴重，且隨着溫度增高而猛增。當PH值降到7.4時，整個曲線下降，而斜率較小，亦即溫度變化時，安定度指數變化較小，這是十分可取的。見（循環水，新水安定度指數——溫度曲線）

(4) 在加入硫酸調整不同PH值和投加磷酸三鈉，只有在PH為7.3時，磷酸根才可能保持在 $3-4 \text{ mg/l}$ ，安定指數才趨近1。且曲線平滑，斜率最小，水質處於相對的穩定狀態。見（調整PH加磷酸鹽安定度指數——溫度曲線）

錦西石油五廠的水質穩定試驗是以磷酸三鈉為緩蝕劑，同時在試驗過程中是以PH值為控制安定指數的。這又是一種情況，說明循環水水質穩定的因素，腐蝕或結垢是多方面的。目前煉油、石油化2、化肥等五廠設計研究單位，各方面都在開展對循環水水質穩定作試驗研究，相信一定能準對各

种情况摸出他的基本规律，和研究出一套成效的技术措施。



曲线号	水样类别	主要分析项目					
		总碱度 mg-N/l	重碳酸盐 mg-N/l	硬度 mg-N/l	氯化物 mg/l	PH	
2	新水	1.88	1.88	8.34	470	6.6	
1	循环水	1.76	1.38	8.91	423	7.8	