

出国考察和来华座谈报告

编号：〔80〕003（总018）

循环冷却水处理 技术交流资料汇编

化学工业部科学技术情报研究所

一九八〇年一月

前 言

最近几年，我国陆续引进了一批大型现代化的工厂和装置，如大型合成氨厂、大型乙烯厂和大型化纤厂等，各个厂在其循环冷却水系统中都分别采用了各种不同的水质稳定技术，但由于我们管理水平和技术水平一时不能适应，仍然不断地发生问题。为进一步管好，用好这批引进装置，有效地解决循环冷却水系统中存在的腐蚀、结垢及粘泥等问题，部有关部门曾邀请美国BETZ（贝兹）公司、Nalco（纳尔科）公司、日本栗田工业公司、瑞士汽巴—嘉基公司和日本片山化学工业研究所等国外水处理专业公司来华就循环冷却水处理技术等问题进行了技术交流，现将每次技术交流总结材料汇编如下，供有关单位及科技人员、工人等在实际工作中参考。

由于时间较紧、在汇编过程中一定有不少缺点和错误，热忱欢迎读者批评指正。

目 录

1. 与美国BETZ (贝兹) 公司来华人员技术交流总结	(1)
2. 与美国Nalco (纳尔科) 公司来华人员技术交流总结	(17)
3. 炼油厂及石油化工厂的水处理设备、药品技术	
——与日本栗田工业公司技术交流总结 (1)	(24)
4. 水质稳定和海水淡化技术	
——与瑞士汽巴—嘉基公司技术交流总结	(55)
5. 工业循环冷却水水质稳定技术	
——与日本栗田工业公司技术交流总结 (2)	(73)
6. 工业冷却水的化学处理	
——与日本片山化学工业研究所技术交流总结	(89)

与美国BETZ公司(贝兹公司)来华人员 技术交流总结

美国BETZ公司合作经理S. 德尔嘎都, 合作销售助理付总裁 J. A. 马季于1978年10月14日至10月21日来华就水质稳定技术等问题与我部有关单位进行了技术交流, 现将交流的情况汇总如下:

一、BETZ公司的业务及BETZ水稳技术的演变历程

BETZ国际公司成立于1925年, 至今已有53年历史, 其规模略逊于美国NALCO公司, 但却拥有最大的实验室, 配备有新式的仪器与设备, 致力于新产品的研制, 因而其业务发展迅速, 据该公司讲已超过NALCO公司。

BETZ LABO INC主要经营水处理药剂, 其中包括锅炉水处理药剂、冷却水水质控制(水稳)药剂, 造纸厂排水处理药剂、钢铁厂给排水处理药剂、加工厂排水处理药剂、污水处理药剂等六大类。BETZ公司在墨西哥、加拿大、比利时、法国、新加坡、东欧等国家设有分公司。

BETZ公司下属的五个子公司, 分别经营不同的业务范围。

BETZ ENTEC: 经营用水量较小的水处理技术, 为医院、学校、小型工厂等提供水处理药品。

KAY-RAY: 经营仪表工业, 提供监测仪表与技术。

UNL-LOC: 着重于冷却塔系统微生物控制。

BETZ PROCHZM: 成立于1978年6月, 专门经营钢铁、炼油、炼焦工业废水的处理技术与药品及监测仪表。

BETZ INTL已有十年历史

据BETZ公司介绍当前美国五个较大的水处理公司中, 从业务范围的广度来讲, BETZ公司占首位, 他们与其他公司不同, 不但出售药品, 而且提供使用药品的技术。

这五大公司是:

BETZ 经营药剂

NALCO 除经营药剂外, 也经营设备

IALGON

DRZW

DZARBORN/KURITA是美国与日本共同经营的公司, 设在东京。

BETZ公司的特点是, 注意新技术开发, 有最大最好的实验室及现代化的仪器设备, 研究人员中, 有博士学位者35人。

关于冷却水水质处理药剂配方的发展与演变历程:

1. 在1950年以前,全世界几乎都是使用铬系药剂,在循环水中维持浓度一般在200~400ppm左右, CrO_4^{2-} 在金属表面促进 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的生成, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 形成规则排列的立方晶体,最后形成约有4~5个原子厚的防腐保护膜,膜的成分中含有10% CrO_4^{2-} 和90% $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 。

当 $\text{CrO}_4^{2-} < 150\text{ppm}$ 时,成膜不好,会发生点蚀,因此药量不得少于150ppm。

2. 1953年,由于聚磷酸盐等新药物的制成,开始使用铬酸盐—聚磷酸盐的所谓“双阳极”缓蚀剂(BETZ Dionodic) $\text{CrO}_4^{2-} 30\text{--}70\text{ppm}$, $\text{POLY-PO}_4 5\text{--}20\text{ppm}$,由于两种药剂的增效作用,可使钢铁腐蚀率降到0.1—1MPY,这种配方减少了 CrO_4^{2-} 用量,但仍可取得与使用 $\text{CrO}_4^{2-} 200\text{--}500\text{ppm}$ 同样的防腐效果。其中聚磷酸盐也同样促进 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的形成而起到阳极缓蚀作用。

因为 POLY-PO_4 会水解转化为正磷,引起磷酸钙的沉积,为此一般将pH值控制在6~7, pH值不能大于8。

3. 1955年BETZ公司提出了Zinc—diiodic配方, $\text{Zn}^{2+} 1\text{--}3\text{ppm}$ $\text{POLY-PO}_4 3\text{--}5.5\text{ppm}$ $\text{CrO}_4^{2-} 15\text{--}30\text{ppm}$,使用阴极缓蚀剂Zn弥补防腐保护膜的孔隙,因为在系统中,难免因水流冲击而破坏防腐膜, Zn^{2+} 正好可以弥补由于水击所造成的缺陷。

4. 很早就有的铬酸锌配方(Zinc—Chronate), $\text{CrO}_4^{2-} 15\text{--}30\text{ppm}$, $\text{Zn}^{2+} 1\text{--}3\text{ppm}$, pH: 6—7

其效果与Zinc—diiodic配方接近,近年来由于分散剂的发展,这种配方可以改进为:

$\text{CrO}_4^{2-} + \text{Zn}^{2+} 3\text{--}5\text{ppm}$, BETZ—419 $15\text{--}20\text{ppm}$ pH: 7.0—7.5, CrO_4^{2-} 用量可大幅度降低。

以上四种铬系配方,主要问题在于铬酸盐对环境的污染,美国对排污水中 Cr^{+6} 的限制浓度为0.05ppm,处理含Cr污水用 SO_2 还原法,离子交换法……可以收到一定效果。但 SO_2 还原法使用大量石灰,会产生难于处理的大量污泥。而离子交换法,只能使含 Cr^{+6} 浓度降低到1ppm。离子交换法,不但费用高,而且对树脂再生困难。

最近研究的电化学装置《ANDCO》已于1977年11月研制成功,这种新型设施,可以使污水中 Cr^{+6} 含量降低到0.05ppm《ANDCO》不但可以去除 Cr^{+6} ,同时可以去除 Zn^{2+} 、 Pb^{2+} 等金属离子,是一种很有前途的新技术。

概括来说:

1926—1953: 基本上是采用高剂量铬酸盐(100—300ppm);

1953—1965: 由于使用铬酸盐的严格控制而采用降低铬酸盐用量(为10ppm)并配用其他药剂的复合配方;

1965—1972: 不用铬酸盐;

1972—1978: 这几年来,新技术研究发展很快,相当于1926—1972年46年间的工作,经过了十年的探索,采用了非铬系配方,但现在看来,还是铬系好,比较理想的配方是: 低铬酸盐 + Zn盐 + 分散剂。即:

$\text{CrO}_4^{2-} + \text{Zn}^{2+} + (\text{HEDP} - \text{AMP}) + \text{聚磷酸盐}$ 。

这种复合配方,在1979年BETZ可能有新产品供应。

BETZ公司介绍了由1965—1972年间,使用非铬系药剂配方的情况,并概略地介绍了聚磷酸盐的作用机理,认为聚磷是作为阳极抑制剂而起作用,聚磷分散 CaCO_3 垢并促进了 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的形成,使用BETZ POLY nodic配方(即我国引进的配方)要特别注意微生物的控

制。对这一配方，BETZ公司谈得不多，而是再次重申铬系的优越性，尤其是电化学处理装置《ANDCO》的试验成功，提供了重新使用铬系的可能性。

二、循环水中的水质稳定技术

(一) 循环水中的微生物及其危害

1. 敞开式循环水系统中，具有菌藻生长的各种条件，如温度、阳光、养料、酸碱度……等，由于菌藻的繁殖会造成危害，必须引起足够重视。在不同的pH下有不同微生物的生长。循环水中的微生物主要有藻类、真菌和细菌。

2. 关于藻类，在有阳光照射的水中，必然有藻类的生长繁殖。如兰藻、绿藻和褐藻等，其中以兰藻最难杀死。藻类死后可作为菌类的食料，所以藻类的生长会促进菌类的繁殖，采用避光措施抑制藻类的生长是有效的。

3. 关于真菌。真菌无叶绿素，不进行光合作用，需氧，在潮湿的地方生长，在忽干忽湿的地方繁殖更厉害，如凉水塔顶部和周围的木头上。真菌死后可作为细菌的食料，所以真菌的生成能促进细菌的繁殖。有的真菌长在木头的表面，有的则长在木头的里面，使木头的纤维素遭到破坏，大大缩短了木材的使用寿命。有的木头被真菌腐蚀成海绵状，用手就能括下来，若在凉水塔的木头上发现有真菌的繁殖，则整个冷却水系统上的木头就有可能受到真菌的危害。

为了防止真菌对木头的腐蚀，凉水塔上的木头都是用药剂（砷盐、铜盐等）处理过的，一般可用15年，但必须定期检查木头的防腐能力。检查的方法是：用同样药剂处理过的木头在凉水塔上挂片，到一定时间后，将木头取回放到皿中，皿内盛有带菌的溶液，若能杀灭细菌，说明木头仍具有防腐能力，反之则说明木头已失去了防腐功能而有长菌的可能性，必须对木头进行检查和重新处理。

4. 关于硫酸盐还原菌。

硫酸盐还原菌是厌气的，最宜生长温度是20—30℃，所以一般在温度较高，流速较快的地方不易生存。温度较低、水流速度慢有沉积物的地方是硫酸盐还原菌生长繁殖的良好场所，它利用本身产生的一种酶（过氧化氢酶）将分子态的 H_2 氧化成 H_2S ，所以在有硫酸盐还原菌的地方，能闻到 H_2S 的臭味。 H_2S 腐蚀换热器后生成黑色的 FeS 。硫酸盐还原菌接触空气后就会死亡，其尸体就会破裂，所以死菌很难观察到。因此，在取样检测和培养时都必须注意与空气隔绝（如采取充 N_2 等）否则会影响检测的准确性。

5. 关于铁细菌。

铁细菌形成积污和产生腐蚀的过程如下：

水中的 FeO 是以游离态存在的如图1

(A)。

FeO 在铁细菌的作用下生成 $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$ ， $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$ 分子相互连在一起形成葡萄状

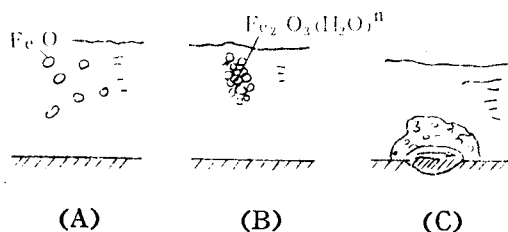


图 1

的结合物如图一(B)。

葡萄状的 $\text{Fl}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 分子结合物沉积到管线的底部形成污垢, 产生氢浓差电池, 从而使换热器受到腐蚀。如图一(C)。

氯对铁细菌的杀灭是有效的。铁细菌在 $\text{pH}=7-9$ 时生长, 当 $\text{pH}<6$ 时, 就能抑制它的生长。

6. 循环水中细菌的检测。

检测的方法主要是采用平板培养 (以肉汁等培养基) 电子计数, 这是目前最好的检测方法。测定频率为每周一次。

(二) 杀菌剂及其使用

1. 杀菌机理

菌藻生长需要一定的环境条件, 但是我们不能单靠改变它们的生长条件来控制其繁殖, 所以必须使用杀菌灭藻剂。

细菌孢子中有核、细胞壁、旦白质、酶等、破坏其中的一部分, 即能达到杀死的目的。不同的杀菌剂, 杀菌机理各不相同, 大都以下列三种方式杀死细菌。

(1) 氧化作用:

利用药物的氧化性 (如氯) 将细菌孢子中的旦白质进行氧化变质从而杀死细菌。

(2) 破坏细菌孢子中的酶。

(3) 破坏细菌的细胞壁。

2. 介绍几种杀菌剂:

(1) 氯气

Cl_2 杀菌效果好, 使用广泛, Br_2 、 I_2 也能杀菌, 但价格贵, 所以, 一般都用 Cl_2 。 Cl_2 是氧化性杀菌剂, 靠生成 HClO 氧化菌体中的旦白质而杀死细菌, 在 $\text{pH}<7$ 条件下使用, $\text{pH}>7$ 时, 效果大大降低。

使用 Cl_2 时, 因为产生 H^+ , 使 pH 降低, 对金属有腐蚀性。在炼油厂中, 由于循环水路线长, 所以, 所需的 Cl_2 不能在泵前一次加完, 而应分段加入, 以免由于加 Cl_2 量太大造成对金属的腐蚀。在合成氨厂, 因水的线路不长, 所以问题不大。 Cl_2 能与水中 NH_3 反应生成氯胺, 氯胺也有杀菌作用, 在水中停留时间较长, 到凉水塔后会跑掉, 在凉水塔上可闻到其味道, 氯胺具有毒性。 Cl_2 为氧化性杀菌剂, 会氧化水中的有机物, 也会与 H_2S 反应 (H_2S 是由于硫酸盐还原菌的作用而产生的), 所以, 降低了 Cl_2 的利用率。

在凉水塔上面, 要达到余氯为 $0.2-0.6\text{ppm}$ 是困难的, 加大 Cl_2 量, 又会对金属和木头产生腐蚀, 这些都是使用 Cl_2 的不足之处。另外采用 Cl_2 比较危险, 如果氯气瓶局部受热至 200°C , Cl_2 对钢瓶腐蚀加剧, 会产生小孔而引起爆炸, 因此使用时必须小心。

(2) A9和F16(BETZ产品)

A9和F16都是氯酚类杀菌剂, 对凉水塔木头真菌有很好的杀灭能力, 但由于毒性大, 不宜推荐此药。

(3) 硫酸铜, 杀菌效果好, 但是, CaSO_4 在设备中会沉积而造成腐蚀, 虽然可与强分散剂配合使用, 但这样价格贵。另外, 在排放水中, 也不许有太多的 CaSO_4 , 所以, 也不推荐此药。

(4) 242 (BETZ产品)

主要成份是 docylquanidive acetate, 此药对木头有很好的保护作用, 其作用机理是象刀子一样刺破细胞壁, 从而杀死细菌。于偏碱性使用较好, 使用量30—50ppm (对鱼LD₅₀)*, 此药在水中2.4小时就开始降解。

(5) C—38 (BETZ公司产品)

C—38与C—30是同类药物, 主要成份是二硫氰基甲烷。其它成份为分散剂、湿润剂和溶剂。C—38和C—30不同之处是溶剂不同, 分散剂不同。C—38的水溶性较好, 分散剂是非离子型的特殊分散剂。C—38的杀菌效果极好, 其作用机理是能进入细胞内与酶作用, 从而杀死细菌, 同时, 会与Fe作用生成Fe(CNS)₃, 能破坏孢子中的胞色素(Hemoglobin), 因水溶性好, 能深入到水池底部的污泥中而杀死硫酸盐还原菌。

C—38使用量为10—25ppm (对鱼LD₅₀)*, 低于10ppm时, 反而会刺激藻生长。于pH<7时使用较好, 此药受pH影响不大, pH=8时杀菌效率为98%, pH=9时杀菌效率为90%。

C—38为有机物, 其毒性在水中24小时就下降, 它在水中不会生成HCN, 这是经过试验, 经美国政府批准的, 此药仅适用于循环水。

C—38存放一年没问题, 但必须避光保存。

(6) J—12 (BETZ产品)

J—12主要成份是季铵盐(烷基二甲基苄基氯化铵)24%, 双-(三-J基锡)氧化物5%, 其它为分散剂、溶剂。季铵盐和上述有机锡, 有增效作用, 所用分散剂是非离子型的(407-C型), 湿润剂也是非离子型的。J—12的杀菌是靠其穿过细胞壁的能力, 以达到杀死细菌的目的, 使用量25—50ppm (对鱼LD₅₀)*, 用量达到30ppm时会产生大量气泡, 最高用量不能超过50ppm, 否则就超过鱼类的LD₅₀。J—12是经环境保护部门批准的, 仅适用于循环水, 此药剂也有杀吸血虫作用。

J—12中的季铵盐在水中24小时就开始降解, 但其中的有机锡化合物, 仅靠稀释来降低其含量, 因为含量少, 所以问题不大。J—12避光保存一年没什么问题。

(7) 508 (BETZ产品)

508是最新杀菌剂, 主要成份是溴代-硝基-苯乙烯, 此药产生已有五年了, 但政府开始不批准使用, 提出各种苛刻要求, 经过试验, 花了37.5万美元进行研究, 开始对鲈鱼进行试验, 政府还不满意, 又对兔子和鹌(quail)进行毒性试验, 最后, 还要求对鼠类进行五代毒性试验。

此药杀菌效果好, 是通过穿透细胞壁的作用而杀死细菌。但是, 此药极贵, 只有在对水的要求极为严格时采用此药。

508较易分解, 最多存放半年, 在水中会分解, 时间长了就失去毒性。该药会与Na₂SO₃反应, 所以, 排污水可用Na₂SO₃中和后排放。

(8) C5P (BETZ产品)

C5P是有机氯化物, 靠其放出Cl₂杀菌, 此种药仅适用于小规模使用。

(9) DE—364 (BETZ产品)

DE—364是在研究中的杀菌剂。

3. 其它问题:

(1) 杀菌剂对鱼类的毒性试验。

试验的鱼类是肥头鱼(fathead)和鲮鱼, 在容器中放入 50 条鱼, 然后加入药剂, 观察时间 96 小时, 得出 LD_{50} 。

(2) 杀菌剂使用方法。

菌藻的生长要求一定的环境条件, 破坏其生长条件就能达到杀死目的, 所以杀菌的最好

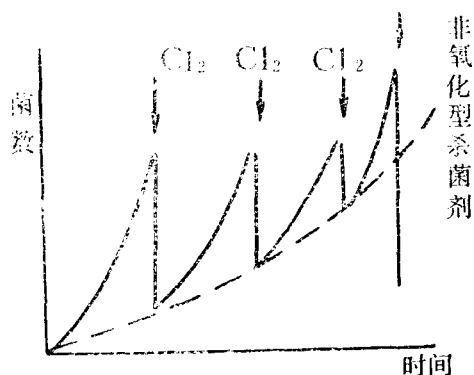


图 2

办法是经常改变水的环境, 但是, 这是不能做到的, 也不能总用一种杀菌剂, 时间长了, 也会产生抗药性。例如用 Cl_2 杀菌, 到一段时间后, 杀菌能力就降低了, 必须采用非氧化性杀菌剂, 才能达到杀菌目的, 如图 2 所示。所以, 循环水中杀菌灭藻时要考虑到菌藻耐药性问题, 也要考虑到不同杀菌剂有不同的杀菌作用, 必须几种杀菌剂轮流配合使用, 才能达到杀菌灭藻的目的。

(3) 循环水中杀菌灭藻效果的评定。

循环水中菌藻控制效果的好坏不能单从菌数的多少来说明, 所关心的是, 这些菌会不会产生粘液, 如果不排出粘液, 危害不大, 如果排出粘液, 会把水中脏东西粘在一起成为污泥, 危害就大了, 就会造成垢下腐蚀。所以, 就是水中菌数只有几万/ml, 但是产生粘泥, 此时也必须投加杀菌剂, 如果不会产生粘泥, 菌数达几十万/ml 也没问题。

如何判断是否有粘液呢? 直观的方法是, 到水池边上和凉水塔木板上, 用手摸一摸, 看看是否有粘液产生。不能靠水的浊度来判断, 因浊度是无机物造成的。

水中绝对灭菌是不可能的, 就是要达到很少的菌也要花许多的钱。一般来说, 菌数超过 80 万个/ml 时就需加杀菌剂。

* 前面所述 C-38, J-12 和 242 的使用量, 又注明是鱼的 LD_{50} , 据介绍, 使用量的上限即为 LD_{50} , 而我们知道, 一般鱼毒性是以 LC_{50} 表示的, 经我方一再询问, 对方也未讲清楚, 这一点, 请读者注意。

(三) 清洗与预膜

清洗与预膜是循环水系统预处理的一个重要环节, 清洗不好, 预膜即有困难。推荐的清洗剂有 B407, B35, B419 等。系统初次清洗可用 B407 除去系统中积存的污垢和锈迹, 投加剂量 40 ppm, 但此法效果不好, 无法除去锈瘤。BETZ 公司推荐用 B35 与 B407 合用, 效果较好。B35 系一种含聚磷 35% 的水剂, 这种清洗剂配方为: B35:B407:B144C=1000:100:10 (以 ppm 计), 清洗时水温控制在 60—70℃, pH 控制在 6.5~7.5, 清洗时间 24 小时, 然后即排放置换至系统总无机磷降低至 20 ppm。

系统停车后, 可根据情况采用机械的或化学的清洗法逐台进行。化学法可用酸洗, 比如盐酸加缓蚀剂若 J-A, 对除去锈瘤较为有效。在某种情况下, 也可用全系统不停车清洗法, 即在低 pH (4 或 5) 下, 用高剂量 B419 分散清洗垢物。但 B419 剂量必须足够才能使设备表面上的裸露部位不受低 pH 下 H^+ 的侵蚀, 因为 B419 剂量在 100 ppm 左右能促使金属裸露部位形成 $\gamma-Fe_2O_3$ 保护膜, 同时, 还可阻止已分散的垢物再于系统低流速处沉积。如果在设备上安

装排放阀或定期鼓入空气，或在系统回路上安装旁滤等以除去分散的垢物，效果更好。无论采用何种清洗方法，均应视系统状况及垢层成分而定，目前尚无良好的清洗方法。

清洗后的系统即应预膜。目前对预膜的效果有两种不同观点：一种认为预膜效果不大，日本 KURITA 公司即不主张预膜；另一种认为预膜可防止运行最初阶段中极高的腐蚀率，BETZ 公司认为预膜是必要的，并推荐用铬系配方比用 B 807 为好。铬系配方用单一的铬酸盐或铬酸一聚磷一锌（即 B 903）两者均可，剂量相当于常规剂量的三倍，其中 CrO_4^{2-} 一般在 50—300ppm 之间（按第七版 BETZ 手册提出的配方是： CrO_4^{2-} 50—300ppm，聚磷 400—600ppm， Zn^{2+} 50—60ppm），可视系统情况酌定，pH 控制在 6.0—7.0。铬酸盐成膜机理是生成一层致密的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ，这比用 B 807 生成的磷酸盐沉淀型膜牢固得多，且可渗入垢下成膜，而 B 807 在此情况下只能附在垢表，作用不大。BETZ 公司一再推荐用铬酸盐预膜后也能适应在磷系条件下运行，其程序是：系统预膜毕即开始置换，将残液排入一处理池中，至系统 CrO_4^{2-} 降至 20ppm，在此期间，pH 继续维持在 6.0—7.0。 CrO_4^{2-} 降至 20ppm 后，即按正常程序投加 B 419 及六偏， CrO_4^{2-} 降至零时，即直接排放至地沟，系统转入正常运行。BETZ 公司认为此法效果良好，即使运行中 pH 无自控装置，系统腐蚀率也仅及 3—4MPY。含铬残液的处理按后处理节中所述进行。铬酸盐预膜时间，常温 24 小时，75℃ 4 小时，BETZ 公司认为，冷态下预膜比较容易控制，热态下预膜时间应短，否则易于沉积。

关于系统因故停车在 48 小时之内如何处理的问题，BETZ 公司认为可将聚磷剂量提高至 25ppm 运行一段时间，以弥补膜层缺陷（如有 Zn 协同更好），此法虽简便易行，但效果不好。系统如经 B 419 清洗后，残留在预膜液中的容许含量为 10ppm，大于此值，预膜即不结实。如系统用 B 419 进行不停车清洗时，pH 在 6.0—7.0 之内，即无需再行预膜。全系统清洗及预膜时，凉水塔应安装旁路，使循环液不经凉水塔，以防止木材受到侵蚀。

（四）药 剂 配 方

1. 水质稳定剂的作用

水质稳定剂应包括缓蚀剂、消垢剂和杀菌剂。

BETZ 公司推荐目前使用效果最好的配方为铬系复合配方，含有 CrO_4^{2-} 、 POLY-PO_4 、Zn 和沉积分散剂 B 419。同时应交替使用氧化性杀菌剂和非氧化性杀菌剂。

具体用量 CrO_4^{2-} 5—10ppm
 POLY-PO_4 3—5.5ppm
 Zn 1—3ppm
 B419 10—30ppm

（1）铬酸盐： CrO_4^{2-} 做缓蚀剂是由于它能促进生成 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 膜，此膜薄、均匀、牢固，为 4—5 原子厚的防腐蚀保护膜。膜的成分中有 10% CrO_4^{2-} 与 90% $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 。铬酸盐的作用是放出氧促使生成 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 膜，为阳极缓蚀剂。

（2）聚磷：可以减少铬酸盐的用量，使排污水中的 Cr^{+6} 浓度降低。聚磷是阳极缓蚀剂，也可以促进生成 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 钝化膜，并可以螯合氧化亚铁（FeO）。

聚磷会水解转化成正磷， PO_4^{3-} 与 Ca^{2+} 产生沉淀，防止 PO_4^{3-} 的沉淀要注意聚磷的用量，在 pH 为 6—7， $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 可以溶解，若 pH 为 8，就会使 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 沉淀，而 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 的沉淀形成硬垢。

循环水中有一点正磷比单纯用 CrO_4^{2-} 要好。 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 膜上有小孔，可以用聚磷整合 FeO 来弥补。聚磷可以整合 FeO ，而 CrO_4^{2-} 则不能。 CrO_4^{2-} 和 POLYPO_4 可以促使在金属表面上生成 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 钝化膜，两者都是阳极缓蚀剂，所以叫双阳极缓蚀剂，比单用 CrO_4^{2-} 好。 PO_4^{3-} 为阴极缓蚀剂。如图3所示。

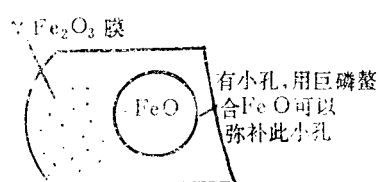


图 3

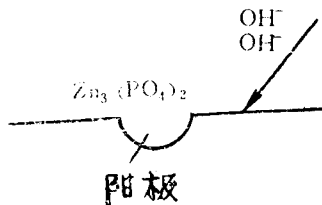


图 4

(3) Zn : Zn^{2+} 为阴极缓蚀剂，如图4所示，当阴极表面有 OH^- 时pH值上升，当pH值达到8~9时 $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ 就会在此沉淀成膜，产生缓蚀作用。在阴、阳极上发生下列反应：

阳极：pH=6~7时， $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ 膜发生溶解

阴极：有 OH^- 时，pH=8~9， $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ 则沉淀成膜。

当循环水周围环境有变化时，如流速为6英尺/秒，有水击，温度、压力有变化时，可以将 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 膜冲掉。 Zn 可以将小孔补上起阴极缓蚀作用。

(4) B419：为强有力的分散剂，主要成分为HEDP（羟基乙叉二膦酸盐）和低分子量聚丙烯酸钠盐，HEDP为有机膦，它有C—P键很稳定不易水解，也不会生成 PO_4^{3-} ，有抗氯能力。C—P键不易断裂，甚至在加 H_2SO_4 后沸腾的情况下，C—P键仍不断裂。HEDP对 Ca^{2+} 有螯合作用。HEDP使 CaCO_3 的正常结晶变形成歪晶变为软垢，在水流速为6—7英尺/秒时可以被水冲走，而在金属表面保持一薄层 CaCO_3 垢，这就是“溶解限量”效应（也称低限作用 Threshold effect）而当水流动速度慢时，垢又可以沉积在金属表面上。

HEDP和AMP（氨基甲叉膦酸盐）的分散作用类似，但AMP价格便宜，而其抗氯作用差，只有2—3小时的抗氯效力。对用氯气作为杀菌剂的循环水系统一般不用AMP。若系统中 PO_4^{3-} 生成量多，会生成 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 沉淀，加入沉积控制剂B419可以防止生成沉积。B419可以分散Ca、Fe等。

在pH为7—8，B419的加入量可为15—20—30ppm。低分子量聚合物可以帮助成膜的作用，它和 CaCO_3 、 PO_4^{3-} 等构成保护膜但不能生成一个完整的膜。低分子量聚丙烯酸盐是单聚物而不是共聚物，它的主要作用是分散作用。

水中有Ca存在时，可产生电偶腐蚀。B419中还含有巯基苯并噻唑（MBT）。

在用B419作清洗剂时，当pH=4，B419浓度可为60—300ppm，加入B419量视沉积物多少而定。此时低分子量聚合物聚丙烯酸盐可以形成一层完整的膜，很薄似漆。用高浓度B419时，HEDP可以保护金属表面，它可以复盖在没有腐蚀产物（锈瘤）的部位，并可以促进生成一层黑色的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 。

在非铬的低磷高pH配方中，正常处理用低浓度聚磷是为保持钝化膜的完整性，加B419为沉积分散剂， POLY-PO_4 用量不应大于10ppm。B419用量为10—60ppm，一般用25ppm。

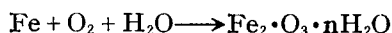
关于用 CrO_4^{2-} 促进生成 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 膜的问题，BETZ公司认为：电化学腐蚀过程如图5所示。

阳极: $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}$

阴极: $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e} \rightarrow 4\text{OH}^-$ pH=4—10

使用缓蚀剂, 可使阳、阴极电流不流通, 就不会生成电化学腐蚀。形成的钝化膜为3—7原子厚的一层膜, 在BETZ公司的试验室里, 用电子显微镜和X—射线鉴定膜时, 发现阳极缓蚀剂进入阳极坑蚀部位。

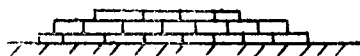
CrO_4^{2-} 、 O_2 、硝酸盐、聚磷、有机磷均为阳极缓蚀剂。



CrO_4^{2-} 可使 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 中的水脱出来而生成 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, 所以缓蚀效果很好。

在实验室中做过Fe与 KMnO_4 强氧化剂反应而不能得到 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, 仍为 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 。所以 CrO_4^{2-} 与FeO的作用是氧化和脱水的过程。

从X—射线鉴定膜看出, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 是不同的, 如图6、图7所示。



$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 膜很均匀平滑

图 6

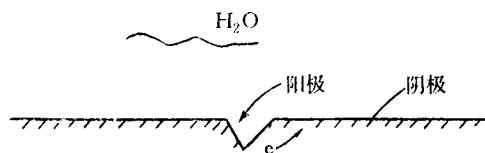
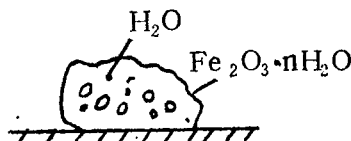


图 5 电化学腐蚀过程示意图



$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 为疏松、多孔下面形成氧浓差腐蚀

图 7

在目前, 以阳极缓蚀剂 CrO_4^{2-} 生成的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 膜最好。

在阳极生成膜中有 CaCO_3 、 Zn 、 PO_4^{3-} 、 SiO_2 , 也有 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 。

BETZ公司在介绍药剂配方中间谈到关于 Cl^- 对不锈钢的腐蚀问题。

先简单谈了腐蚀理论:

金属钝化要能量 (Gibbs Free Energy), 腐蚀是金属冶炼过程逆反应, 例如: $\text{Fe}^\circ \rightarrow \text{FeO}$, 即使 Fe° 氧化成 FeO , 并放出能量, 在腐蚀过程中放出的能量称为 Gibbs 自由能。而金属钝化过程需要能量 (Gibbs Free Energy), 此过程是要保持这个能量, 不让放出。对黄铜 (BreCe) $[\text{Cu} + \text{Zn}]$ $\text{Zn} < 6\%$ 不会腐蚀, $\text{Zn} > 6\%$ 就会出现腐蚀。Zn、Cu 进入水中后 Cu 又沉积下来, 形成一个包, 而Zn则大量消耗, 有 OH^- 存在使其反应更快。

关于 Cl^- 的腐蚀问题:

美国凯洛格大陆公司建议循环水中 $\text{Cl}^- < 100\text{ppm}$, 而BETZ公司认为250ppm的 Cl^- 是没有问题的。 Cl^- 对不锈钢造成的腐蚀主要是应力腐蚀, 腐蚀因素有三个: (1) 应力; (2) 周围环境 (即水质 Cl^- 高); (3) 金属材料, 三个因素只要控制一种就可避免, 如消除应力, 控制水质或采用一些低碳合金钢及含铜钢 (3.17%以上), 315、317不锈钢可用在含 Cl^- 为200ppm的介质中。

应力腐蚀表现为: (1) 晶间腐蚀 (I、C) — 碳量高的情况下产生。(2) 穿晶腐蚀 (F、C) — 疲劳腐蚀 (振动) 机械作用造成 Cl^- 引起的应力腐蚀。

Cl⁻腐蚀的原因：(1)应力 (Stress)；(2) Cl⁻含量；(3)温度；(4)低 pH。

美国限制 Cl⁻ < 250 ppm，有时可达 300 ppm (这是对应力腐蚀而言，加不加稳定剂一样)，MWK 的氨厂 80% 用 BETZ 的配方，Cl⁻ 在 250~300 ppm 无问题，可加一个不锈钢监测换热器以高温试验有无应力腐蚀，6 个月可看出来碳钢对 Cl⁻ 只是一般腐蚀，而无应力腐蚀，应力腐蚀只出现在不锈钢上，而 SS 焊后经热处理则无问题。振动引起疲劳腐蚀，即使只有 Cl⁻ 20 ppm 也会出问题。解决办法是增加支承，消除振动。

2. 从“E”厂试验管样及污垢分析，认为是垢下腐蚀。建议：

- (1) 控制好杀菌剂，消除生物粘泥。
- (2) 增加 B 419 到 40 ppm，降低 pH 为 6.8~7.0
- (3) T1P 6~8 ppm
- (4) 浓缩倍数 K < 2

做一个小试验换热器监测，6~8 周后看结果。(罗马尼亚用聚磷及 B 419 解决此情况，6~8 周好转以后，可升高 pH、提高 K，低 pH 在 Ca 少的情况下可加 5 ppm Zn，其它药量不变)。浓缩倍数降到 2 是为了排除污物，pH 降到 6.8~7.0，B 419 就能清除污垢，把垢分散成海棉状冲走。

以上是在运行中进行的程序。

如停车检修经机械清除后，重新用 B 807 预膜运行配方：

A、加 Zn 方案 (循环水)

B 807: 6~8 ppm (控制 T1P)

B 419: $30 \text{ ppm} \left[\frac{419}{807} = \frac{5}{1} \right]$

pH: 6.8~7.0

浓缩倍数: K = 3

B、不加 Zn 方案

聚磷: 6~8 ppm

419: 30 ppm

pH: 7.5~8.0

“E”厂补充水中，Ca²⁺ 为 50 ppm，如 K = 4~5 则 Ca²⁺ 可达 250~300 ppm，此时 Cl⁻ 为 50 ppm，排污量则很少。

关于“C”厂 (大庆)，对 C 厂两年来运行情况 BETZ 公司认为水中缺少阴极缓蚀剂，因 Ca²⁺ 少 (约为 90 ppm)，所以产生锈瘤 (Ca²⁺ 应为 250 ppm)。把 pH 提高并没有在金属上得到缓蚀剂而只有 OH⁻，建议加 Zn，或向循环水中加 Ca(OH)₂，pH 到 10 对木材有害，有游离的 OH⁻ 会破坏木质素。

如美国有一个工厂，井水 Ca²⁺ 200 ppm, Mg²⁺ 100 ppm, 浊度 3000~5000，通过软化处理后，除掉盐分，即 Ca²⁺ = 0，1963 年加 NO₂⁻ 800~1000 ppm

pH = 8~9

K = 3

用非氧化性杀菌剂，年腐蚀率为 5 MPY

1967 年改为 PO₄-Zn 配方

聚磷：4—6ppm

pH：7.0—7.5

K = 3

年腐蚀率为536MPY

后取消软化器，直接用井水，腐蚀率降到10MPY。“C”厂原水中含 HCO_3^- 200~300 ppm，对“C”厂配方如何调整，可否直接用原水做为补充水，BETZ公司答应回去研究后再答复。关于根据水质不同和变化如何确定药剂配方问题，BETZ认为：

B 419用量主要按水中的 Ca^{2+} 和总固体量而变化，一般 Ca^{2+} 在250~300ppm (CaCO_3)时，B 419为25ppm， Ca 大于300ppm，B 419要大于25ppm。总固不能超过5000ppm，若超过2000ppm，B 419应加到40ppm。

聚磷正常在3—10ppm，一般为5ppm，需要有点沉积时要加点六偏磷酸钠。

pH的确定根据水质（甚至四季不同也要变化）和现场监测结果，具体的要看所用的药剂适合的pH要求，总之结合几项因素综合考虑，主要的五个因素：（1）pH（2）聚磷（3）419（分散剂）（4）总固；（5）杀菌剂，其中一个出问题，整个都出问题，要控制系统的药品残留量保持在规定范围内。

BETZ公司介绍了几种药剂的组成。

BETZ公司已有40种以上的配方，有些配方效果很好，如罗马尼亚用622 C及B 419、B 604等，其组成如下表：

牌 号	Betz622 C	419	604
聚合物	0.6%	10%	6.0%
PolyMer			
HEDP	0.36%	25%	8.0%
BZJ	0.2%	/	2.0%
苯并噻唑			
聚磷	0.17%	/	2.9%
Poly- PO_4			
MBT	/	0.008%	/
巯基苯并噻唑			
NaOH	29%		

对冷态运行的配方，BETZ公司介绍说：

在冷态运行时（1）水走旁路，不上塔以免吸 O_2 （2）缓蚀剂投入正常量的2倍，以防腐蚀；（3）保持塔池水位以免发生汽蚀（汽蚀可以听到声音）；（4）pH可保持高一些（不加酸）当热负荷开始时随着水温的上升，切换旁路使回水上塔冷却，开始排污，补水将药剂调正到正常量。

关于磷系配方，BETZ公司讲，在美国各公司（BETZ、NALCO等）用了很多人，花了十年工夫研究非铬系水稳技术，但不成功，又回到铬系来了。去年12月才推广 $\text{CrO}_4 + \text{ANDCO}$ 最新技术。国外磷系配方年腐蚀率一般也是10—20 MPY，主要是指标准难控制，除非自动控制pH。介绍了在美国一个原子能工厂用电子自动控制水质指标，年腐蚀率达到0.1~0.3 MPY。如没有自控，但设有一个专人24小时在凉水塔看着，不出事故可达3—5MPY。

罗马尼亚有一个 M. W. K 氨厂达到过 5MPY, 磷系配方最重要的是 pH 和防沉降药剂。(有机磷等)

介绍的电子控制腐蚀系统如图 8 所示。

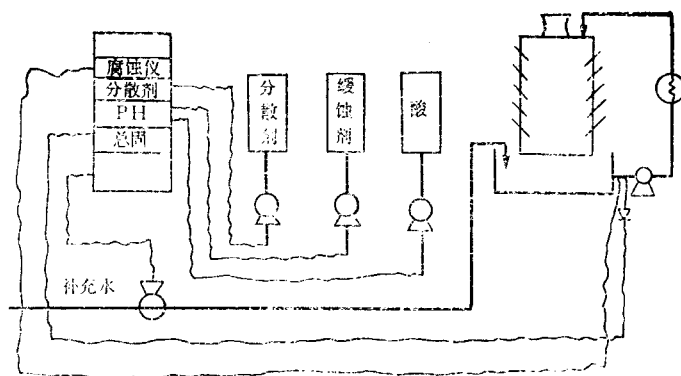


图 8 电子控制腐蚀系统示意图

如腐蚀仪发现腐蚀时, 自动打开阀门, 排污补充水, 并发出警报。

腐蚀仪要根据实际试验结果来调整, 一般仪器指示值高于试验值, 1—2个月校正一次。

BETZ 公司谈到的几项具体事项:

- (1) 对容易腐蚀、水走壳程的水冷器可在水入口处直接加 B 419 (15~20ppm)。
- (2) 用旁滤池效果很好, 滤料为石英砂, 也有其他型式的。
- (3) B 419 用到 80ppm 在高温区可能要有聚丙烯酸盐沉积而引起腐蚀。
- (4) 正常运行循环水的浊度最好在 10ppm 以下, 越低越好。
- (5) 污垢分析判断不出水质是腐蚀和结垢型时要分析水质;
- (6) 国外对换热器的温度 (包括水测、工艺测) 每班记录一次。

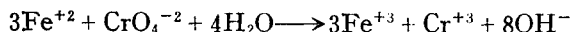
三、循环水的后处理

据 BETZ 公司介绍, 关于 Cr 系配方在冷却塔循环水的排放问题, 美国公共卫生局 (P. H. S) 饮用水标准规定 Cr^{+6} 排放极限为 0.05ppm, 非常严格。如果 Cr^{+6} 的后处理没很好解决: Cr 系配方就无法应用。

脱 CrO_4^{2-} 后处理有三种办法:

- (1) 化学沉淀法 (Chemical precipitation), 用这个方法脱 Cr^{+6} 后还有大量的废物沉下, 其中有石灰和污泥存在, 此法不好。
- (2) 离子交换法 (Ion exchange 法), 用离子交换树脂处理后, 残余的 Cr^{+6} 还有 1.0 ppm, 还要再行处理到 0.05ppm, 才能排放, 这就很困难, 成本太高, 方法也不好。
- (3) 电化学法 (Andco 法), 此方法是 1977 年 11 月份国际水会议发表的新技术, 可供参考*, 如图 9 所示。

美国现用 CrO_4^{2-} 系配方, 凉水塔经浓缩后由排污阀放到 Andco 槽电解, 进行电化学反应:



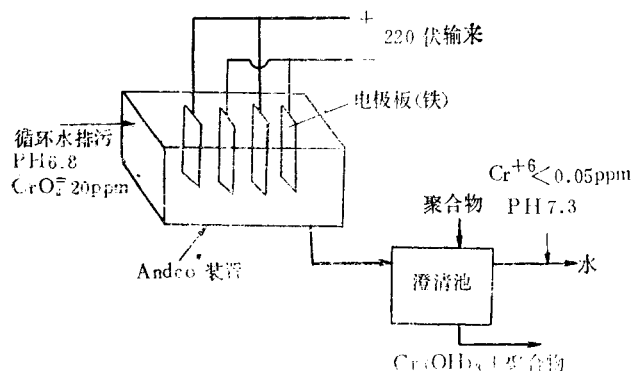


图 9 Andco装置示意图

经过拉美拉(Lamella)澄清池上部流出, 水中 Cr^{+6} 含量降至 $< 0.05\text{ppm}$, 可排到河里或用于饮水, 下部浓缩成 $\text{Cr}(\text{OH})_3$, 在此同时还可以除去 Zn 、 Pb 、 In 、 Sn 、 La 等重金属。但其中缺点之一就是在Andco电解槽内铁电极板易腐蚀, 要经常更换。

BETZ公司还谈到罗马尼亚有个厂(是水稳剂P系配方)凉水塔系统采用 CrO_4 预膜, 排放时, 先放至一个大槽(池)内存集, 而后通入足够的 SO_2 进行吹除, 使 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 沉降。以上的介绍是用 CrO_4^{2-} 系配方中循环水排放不可缺少的工序。

* International Water Conference Pittsburgh P. A. Nor. 2, 1977.

四、水稳剂的监测手段

BETZ公司介绍了国外水稳剂的监测手段, 主要有三种: 旁路挂片、监测换热器和电化学测试(即腐蚀仪)。指出循环水颜色的变化不是判断水质好坏的依据, 而要根据水质指标来确定。循环水主要控制好 pH、钙离子、总溶固、总磷四项指标。对我们通过对循环水出水与回水的水质成份分析来判断水质变化的做法表示赞同。当我们问到分散剂用量如何判断时, 该公司向我们推荐了测量沉淀的定型装置, 并答应协助我们购买。这种装置即可装在巡回测量车上, 也可装在循环水质线上。(在原文上有说明)。该公司还介绍了一种结垢观察器, 外套管可用有机玻璃管, 内部为带电热金属管, 管外结垢可以观察。

当我们问到他们如何测点蚀时, 对方说用双目显微镜, 采用白光与单色光结合起来看点蚀, 但此法很麻烦也看不清。

现将这几种监测方法整理如下, 仅供参考。

1. 旁路挂片:

旁路挂片挂于换热器回水管线上, 夹持器、螺丝、试片应与换热器的材质相同。这样, 试片的腐蚀情况与换热器相似。从试片看腐蚀与结垢趋势。若夹持器用塑料棒, 则试片腐蚀比换热器腐蚀要稍轻。

旁路挂片管的水流速为 1 米/秒, 几个挂片可分不同时间取出(例如30天, 60天, 90天), 测其年腐蚀率, 并画出时间(天)与年腐蚀率的曲线, 看其腐蚀趋势。

后来沧州化肥厂介绍他们的旁路挂片是在内径为60mm的有机玻璃管中, 试片用有机玻璃棒连接, BETZ公司认为很好。

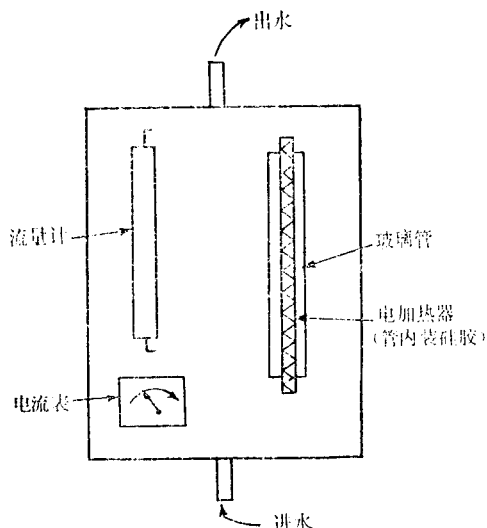


图 10 测量沉积装置的简单结构示意图

为使金属管受热均匀，金属管内装有硅胶。金属管两头都装有热电偶、热电偶一头接在金属管内壁，一头接在电流表上。

测量沉积装置的作用原理：

将金属管装入有机玻璃套管内，金属管外走水，水流速同换热器水的流速，循环水水温不变。当水流通过时，在金属管上形成沉积。使金属管的热阻增大，金属管本身温度升高，电流表指针就发生偏移。我们可根据电流表指针变化大小来调整B419的加入量。

2. 监测换热器：

BETZ 公司承认此法存有试验管不易抽出的缺点，但目前还得用它。认为它是水稳剂配方与改变配方的最好依据。

3. 电化学测试（即腐蚀仪）

BETZ 公司指出，电化学测试必须与旁路挂片联合使用，腐蚀仪看腐蚀趋势，无固定值，要根据试片腐蚀情况来不断调整其读数。实际腐蚀情况看试片。根据实验数据表明：腐蚀仪测出的年腐蚀率比试片大。

4. 测量沉积的装置

测量沉淀装置的简单结构如图10所示。

用一根壁较厚的金属管，其材质同换热器。镍铬电阻丝装在金属管内，电阻丝接110V的交流电或24V的直流电。金属管的温度同换热器

五、水的预处理

1. 为什么要进行预处理？

主要是去掉浊度，有的还要脱除 CaCO_3 。

因为水中存在很小的颗粒（只有0.1~10微米）它们一般都显负电性。原子中的电子在高速转动，具有很大的能量，所以99%的这种微小颗粒带负电荷。由于电斥作用，使它们彼此分开，游离于水中，而不能结合在一起。（见培训教材第八章PK15的双电图）预处理就是设法使它们互相结合起来，从而把它们除去。

2. 如何处理？

一般采用 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$

$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$

$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$

- (1) 当采用明矾时 $\text{pH} = 5.7 \sim 7.5$ ，其生成物不溶解；
 $\text{pH} < 5.7$ 其生成物溶解，出现 Al^{3+} ；
 $\text{pH} > 7.5$ 其生成物为 Al_2O_3

可见，采用明矾时的 pH 值很重要，如图11所示。

我们需要的是 Al^{3+} ，它与胶体微粒外围的 OH^- 结合成沉淀以后，颗粒就剩下了正电荷，