

空分系统循环水水质治理的分析与应用

刘永龙, 武逸云, 王仲杨, 张志男

(白银有色集团股份有限公司, 甘肃 白银 730900)

[摘要] 以白银有色集团股份有限公司铜业公司制氧车间空分系统循环水为分析对象,对补充水、循环水、挂片试验进行分析,从而判断空分循环水系统为严重结垢型水质,进一步从 PH、水温、电导度、水的流速及溶解氧对腐蚀的影响和循环水水量平衡计算来分析浓缩倍数及各循环水参数。添加 PF-305 阻垢缓蚀剂对本公司空分循环水系统的应用。

[关键词] 水质分析及判断; 挂片试验; 腐蚀影响; 水量平衡; 缓蚀阻垢剂

[中图分类号] TF811

[文献标志码] B

[文章编号] 1003-8884(2023)04-0052-05

DOI:10.19611/j.cnki.cn11-2919/tg.2023.04.010

0 引言

在循环冷却水系统中,冷却器是工艺生产中不可缺少的设备,其设计性能必须满足工艺流程的需要,才能达到正常生产并提高产量的目的。但实际运行中,冷却水在系统中不断循环使用,由于水的温度升高、水流速度的变化、水的蒸发,各种无机离子和有机物质的浓缩,冷却塔和冷水池在室外受到阳光照射、风吹雨淋,冷却塔相当于一个空气净化站,扬起的灰尘全部洗至冷却池,以及设备结构和材料等多种因素的综合作用,会产生比直流系统更为严重的沉积物的附着、设备腐蚀和微生物的大量滋生,并由此形成的粘泥污垢堵塞管道等问题,使其达不到工艺技术指标的要求,影响和破坏工厂长周期安全生产,甚至造成经济损失。

1 空分循环水系统概况

白银有色集团股份有限公司铜业公司(以下简称“白银铜业”)制氧车间两万八空分系统于 2020 年 7 月试运行并投产至今,期间出现重要设备两万

八空分系统氮压机油冷却器结垢严重,导致油温过高氮压机停车,油冷却器维修清理难度大,需重新采购并安装,但到货周期长、成本高,影响稳定生产。对各设备冷却器开盖检查,均出现不同程度的结垢现象,同时循环水水质较差,各项指标不符合规定范围,浓缩倍数不稳定,导致补充新水量及排污水量逐渐增大。

白银铜业公司两万八空分系统循环水为敞开式循环系统,在运行过程中,由于循环水在冷却塔内降落,二氧化碳大量溢出,水中的碳酸根和盐类几乎全部转变为碳酸盐类,使循环水系统设备、换热器和输水管道结垢,同时各设备中循环冷却水在循环系统中不断循环使用,由于水温升高、流速变化、蒸发、各种无机离子和有机物质的浓缩,以及设备的结垢和材料等多种因素的综合作用,使水中溶解氧含量接近饱和,溶解氧的去极化作用即电化学腐蚀是金属腐蚀的主要原因。这些腐蚀产物本身就是垢,并且随着浓缩倍数的提高,水中溶解固体及空气中杂质将不断浓缩,加之悬浮物的积聚,极大影响了循环水 PH 值、硬度、碱度等指标的变化,使其腐蚀和结垢。比如冷却器结垢、堵塞、设备换热效果差、导致设备升温停车、寿命降低等后果,严重影响整体生产稳定。

2 水质分析与判断

2.1 补充水及循环水水质分析

对空分系统循环水补充水和循环水进行随机取样分析,结果如表 1 所示。

[收稿日期] 2023-05-26

[第一作者] 刘永龙(1975—),男,甘肃古浪人,高级工程师,大学本科,主要从事有色冶炼烟气制酸及工业废水处理和有色冶金设备技术管理工作。

[引用格式] 刘永龙,武逸云,王仲杨,等.空分系统循环水水质治理的分析与应用[J].有色设备,2023,37(4):52-56.

表1 循环水水质随机检验结果

检验项目	补水	循环水	浓缩倍率
pH 值	8.18	8.39	—
电导率/ $(\mu\text{s}\cdot\text{cm}^{-1})$	501	1 015	2.03
浊度 NTU	1.8	0.2	—
总硬度/ $(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	244.22	432.39	1.77
钙离子/ $(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	156.14	168.15	1.08
镁离子/ $(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	88.08	264.24	2.98
总碱度/ $(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	211.61	211.61	1
Cl^- / $(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	32.61	103.51	3.17
总磷酸盐/ $(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	0.03	0.51	—
总溶固/ $(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	375.75	761.25	—

循环水在运行过程中,如果系统在不结垢的情况下,循环水中的各种离子浓度应随浓缩倍率的增加而增加,由于氯化物在循环水运行过程中很难结晶析出,通常循环水的浓缩倍率以氯离子计算。通过水质分析,氯离子和镁离子的浓缩倍率在3左右,而碱度和钙离子的浓缩倍率只有1倍左右,结论为钙离子和碳酸碱度生成了碳酸钙,说明循环水系统结垢较严重。

2.2 挂片腐蚀性试验

在空分系统现场循环水水池中进行72 h挂片腐蚀性分析,挂片采用Q235B碳钢材质,每隔24 h分别为三次取出挂片,对挂片进行厚度、重量、表面附着物分析。腐蚀情况如图1所示。

对图1所示的腐蚀试验进行分析:腐蚀速率随

时间增加而增加。循环冷却水在冷却塔中和空气充分接触,水中的溶解氧就不断增加,高达8~10 mg/L,极易促成腐蚀。溶解氧的去极化作用促进了金属的电化学腐蚀,这种腐蚀只要有溶解氧,就不断进行下去。如果长时间不处理,整个系统设备会被长期均匀腐蚀,造成设备使用周期短、投资大、影响设备稳定生产。

2.3 循环水水质判断

根据碳酸钙稳定指数判断,补充水在32~42℃下,碳酸钙稳定指数在6.18~5.84之间,属于中型水质。循环水在运行过程中,由于温度升高,循环水不断蒸发,水中各种阴、阳离子不断浓缩,结垢倾向逐渐增强,当浓缩倍率达到3倍时,碳酸钙的稳定指数为3.03,判断为严重结垢型水质。如果处理不当不仅会产生结垢危害,而且会产生垢下腐蚀。菌藻滋生带来的危害也会日趋严重,整个循环冷却水系统因此而产生一个恶性循环,将严重影响系统的正常运行。

循环水水质控制指标按GB 50050—2017《工业循环冷却水处理设计规范》中3.1.7和3.1.10要求,即总碱度+钙硬度 $\leq 1\ 100$ mg/L,总碱度+钙硬度大于1 100 mg/L或稳定指数RSI小于3.3时,循环水应加酸或软化处理。本循环水系统中浓缩倍率在不加酸的条件下应控制在2.5倍以下。因此在运行过程中主要考虑阻垢问题,同时也要考虑腐蚀问题。解决结垢问题是增加 Ca^{2+} 的溶解度,需投加的阻垢缓蚀剂,一方面整合 Ca^{2+} ,另一方面分散形成的 CaCO_3 晶粒。



图1 循环水挂片腐蚀试验

3 循环水的 pH 值、水温、电导度、水的流速及溶解氧对腐蚀的影响

3.1 pH 的影响

如图 2 所示,pH 值、水温、电导度、水的流速及溶解氧对腐蚀有影响。

1) pH < 4 时,碳钢表面氧化膜持续被冷却水溶解。

2) pH = 4 ~ 10 时,冷却水腐蚀率随着 pH 值上升而逐渐下降。

3) pH > 10 时,碳钢的化学活性随着 pH 值上升而下降。

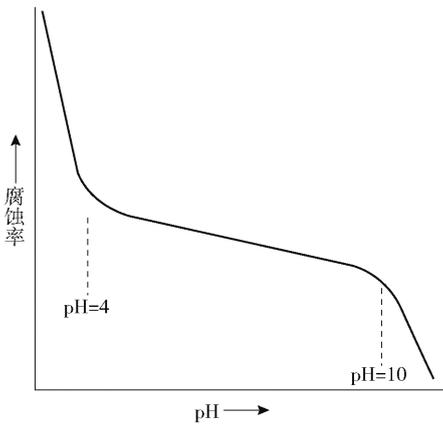


图 2 pH 值、水温、电导度、水的流速及溶解氧对腐蚀的影响

3.2 温度的影响

如图 3 所示,温度对开放、密闭系统中溶氧量有影响。

1) 温度越高时,金属的腐蚀率会跟随增加。

2) 在密闭系统中,因为水温的上升,而氧气溶解度下降;在开放系统中,溶氧量随着水温的上升而上升。

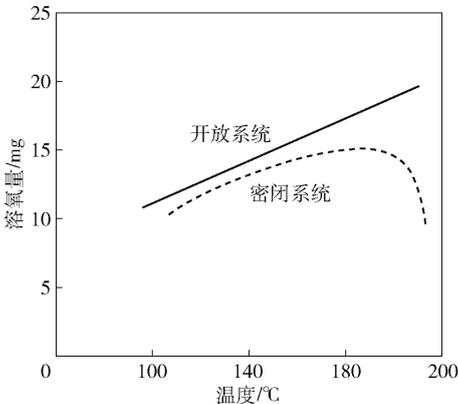


图 3 温度对开放、密闭系统中溶氧量的影响

3.3 电导度对腐蚀率的影响

水的电导度越高时,电化学反应加快,所以腐蚀率会上升,如图 4 所示。

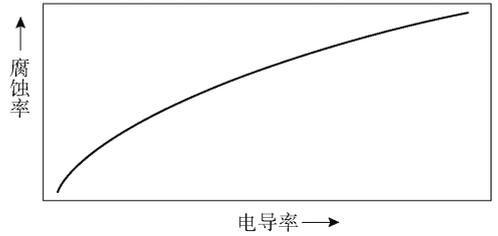


图 4 电导率对腐蚀率的影响

3.4 水流速对腐蚀率的影响

水流速对腐蚀率的影响如图 5 所示。

1) 活跃区域:水流速开始增加时,氧气扩散到阴极表面速率增加,所以腐蚀速度加快。

2) 被动、消极区域:水流速达到一定速度时,金属表面的氧化物会形成足够厚度的保护膜,腐蚀速率会变的很低。

3) 钝化区域:水流速达到一定程度时,氧化物保护膜会崩破剥落,腐蚀率会快速增加。

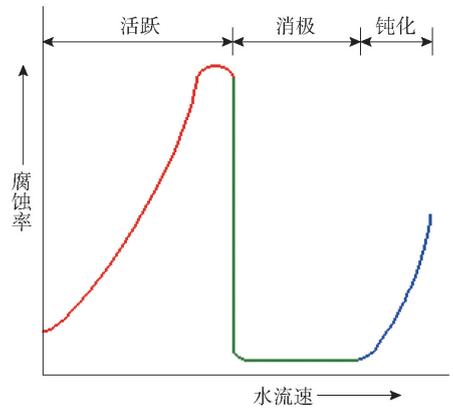


图 5 水流速对腐蚀率的影响

3.5 溶解氧对腐蚀率的影响

腐蚀率随着氧浓度和温度升高而升高,如图 6 所示。由此可见,控制循环水的 pH 值、水温、电导度、水的流速及溶解氧对整体设备的腐蚀性起重要的作用。

4 循环水系统水量平衡计算

以本公司空分系统循环水正常运转,各参数以某月每周的平均值作为分析对象,每周空分系统循环水平均消耗补充水 7 856 t。每周中速过滤

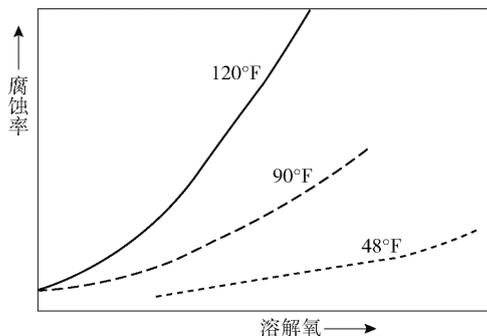


图6 溶解氧对腐蚀率的影响

器反冲排污量平均为 4 383.44 t, 正常生产过程中的蒸发量平均为 3 144.96 m³, 风吹损失量平均为 327.6 t。

1) 循环水蒸发损失量 Q_e 计算式见式(1)。

$$Q_e = K \times \Delta T \times Q_r \quad (1)$$

式中: K 为蒸发损失系数, 取值 0.001 2; ΔT 为循环水进出温差, 目前大气温度约 10℃; Q_r 为循环水量, m³/h。

正常运行期间空分循环水系统循环量平均为 1 950 m³/h, 计算得循环水蒸发损失量平均为 18.72 m³/h, 每周平均值为 3 144.96 m³。

2) 循环水风吹损失量 Q_w 计算式见式(2)。

$$Q_w = G \times R \quad (2)$$

式中: G 为循环水量, 正常运行期间平均为 1 950 m³/h; R 为损失系数, 带收水器的冷却塔, R 取值 0.1%。

因此, 风吹损失量平均为 1.95 m³/h, 每周平均为 327.6 m³。

3) 循环水浓缩倍率 N 计算式见式(3)。

$$N = Q_m / (Q_b + Q_w) \quad (3)$$

式中: Q_m 为补充水量, 每周平均为 7 856 t; Q_b 为排污量, 每周平均为 4 383.44 t。

通过上式计算出循环水浓缩倍数 N 平均为 1.67, 可以看出随着浓缩倍数的减少, 补充水量明显增加, 不利于节约水资源。

当浓缩倍数 N 值不同时, 补充水量 Q_m 及排污水量 Q_b 的百分率变化如表 2 所示。

由表 2 可知, 当 $N = 1$ 时, 补充水量等于循环水量, 即循环水变成直流水, 但当 $N > 1$ 时, 随着 N 值的增大, 所需的补充水量迅速下降; 当浓缩倍数增至 8 ~ 10 倍以后, 补充水全部从冷却塔顶部汽化逸出, 排污量等于零。从节约补水来看, 浓缩倍数过低和过高都没什么意义, 应该选择适宜的最高浓缩倍数。

表 2 补充水量及排污水量百分率变化

浓缩倍数 N	补充水量 Q_m	浓缩倍数 N	补充水量 Q_m
1	Q_r	2	$2aQ_r$
1.1	$11aQ_r$	3	$1.5aQ_r$
1.2	$6aQ_r$	4	$1.3aQ_r$
1.4	$3.5aQ_r$	6	$1.2aQ_r$
1.6	$2.7aQ_r$	8	$1.14aQ_r$
1.8	$2.3aQ_r$	10	$1.1aQ_r$

注: a 为蒸发损失率%。

5 缓蚀应用

5.1 空分循环水系统阻垢缓蚀剂的投加

正常运行时, 由于系统水不断蒸发浓缩, 为了维持水中各种离子浓度的平衡, 必须进行排污、补水。由于排污时带走一定量的药剂, 为了维持水中药剂浓度, 需补加阻垢缓蚀剂, PF-305 阻垢缓蚀剂补加量根据补充水量计算, 补加浓度按 60 mg/L 计算, 阻垢缓蚀剂投加量计算公式见式(4)。

$$X = \frac{V_{\text{补}} \times C \times 24}{1\,000} = 67 \text{ kg/d} \quad (4)$$

式中: $V_{\text{补}}$ 为系统每小时补水量, m³/h; C 为阻垢缓蚀剂投加浓度, mg/L。

5.2 加药位置及方式

如图 7 所示, 药剂加入循环水池, 其位置以保证混合均匀原则, 不要靠近排污口, 以免药剂不进入循环系统被排走, 应保证药剂在池中有充分的混合时间混合均匀, 不要靠近某一台泵的入口处加药, 以防止药剂分布不均。对缓蚀阻垢剂添加方式进行设计改造, 选择计量泵 24 L/h 及搅拌罐, 在循环水水池循环泵入口上方处打两孔, 循环泵入口处与设备管

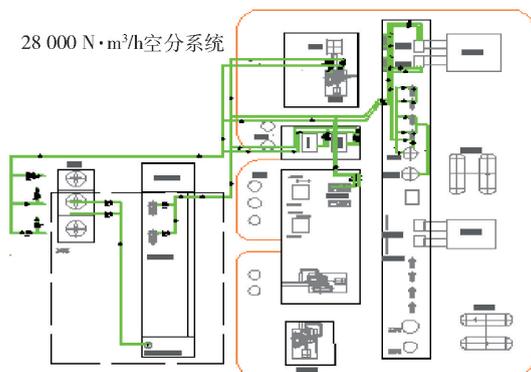


图7 空分系统水管路布局

道连接,管道伴热处理。运行整套系统将缓蚀阻垢剂定量放入搅拌罐中稀释搅拌,计量泵打入循环水泵入口处,通过泵压力再次形成搅拌,药剂对各设备及管道中循环水均匀发生作用,同时定量 24 小时连续对循环水进行添加,并通过对循环水池挂片理性试验,分析循环水中腐蚀速率及各离子稳定情况。同时根据水中药剂的分析数量调整加药量。连

续加药的药剂浓度稳定,波动范围小,化学处理要求保证低剂量的药剂浓度,连续加药时的最低剂量和最高剂量相差小,因而药剂的利用率高且效果好。

5.3 加药后试验

本公司空分系统循环水添加 PF-305 阻垢缓蚀剂后每日连续对循环水水质进行化验分析,分析结果如表 3 所示。

表 3 循环水水质化验分析表

时间	pH 值	硬度	氯离子	氯离子浓缩倍率	硬度浓缩倍率	ΔA
第 1 天	8.4	379.64	101.94	3.05	1.76	1.29
第 2 天	8.4	369.72	98.02	2.94	1.71	1.23
第 3 天	8.4	373.07	99.98	3.00	1.73	1.27
第 4 天	8.4	374.71	101.94	3.06	1.74	1.32
第 5 天	8.4	381.29	99.98	3.00	1.77	1.23
第 6 天	8.4	371.43	103.90	3.12	1.73	1.39
第 7 天	8.5	420.73	103.98	3.12	1.95	1.17
第 8 天	8.6	468.39	101.94	3.06	2.18	0.88
第 9 天	8.6	491.40	105.86	3.18	2.28	0.90
第 10 天	8.6	575.22	105.86	3.18	2.67	0.51
第 11 天	8.7	655.75	103.90	3.12	3.05	0.07
第 12 天	8.7	670.54	101.91	3.06	3.11	-0.05

5.3.1 pH 值的说明

循环水的 pH 值随着浓缩倍率的增加而升高,计算公式为 $\text{pH} = 6.75 + 0.204\text{pH}_{\text{补}} + 0.0819N + 0.0022M_{\text{补}}$ 。当浓缩倍率为 3 时,实际 pH 值应为 9.13,因此循环水 pH 值上升是自然的。如果 pH 值较低时说明循环水有碳酸盐析出,会使循环水中的碳酸碱度和硬度降低。

5.3.2 极限碳酸盐硬度

计算浓缩倍率 N 和经验系数 ΔA ,按下列公式计算 ΔA 。

$$\Delta A = \frac{Cl_{\text{循}}^-}{Cl_{\text{补}}^-} - \frac{YD_{\text{循}}}{YD_{\text{补}}} = NCL - NYD \leq 0.2 \quad (5)$$

式中: $NCL = Cl_{\text{循}}^- / Cl_{\text{补}}^-$,定义为浓缩倍数;当 $\Delta A = 0$ 时, NCL 值为稳定浓缩倍数; $\Delta A = 0.2$ 时, NCL 值为最高浓缩倍数;如果 $\Delta A > 0.2$ 时,说明系统结垢;如果 $\Delta A < 0.2$ 时,说明系统没有结垢。根据极限碳酸盐硬度分析,在没有加药之前,循环水系统有结垢现象,通过投加阻垢缓蚀剂后,循环水的极限碳酸盐硬

度达到要求。

5.3.3 补充水量

通过对循环水系统水平衡计算,浓缩倍数增高,补充水量降低,节约水资源。

6 结语

本公司空分系统循环水经过分析,判断为严重结垢型水质,同时通过水量平衡计算得出,循环水系统浓缩倍数低,补充水量增加。通过对循环水系统添加 PF-305 阻垢缓蚀剂后进行试验分析可以看出,pH 值随着浓缩倍率的增加而升高、极限碳酸盐硬度达到要求,设备不易结垢,保证了生产的稳定运行。

[参考文献]

- [1] 李化治. 制氧技术(第二版)[M]. 北京:冶金工业出版社,2009.
- [2] 汤学忠. 新编制氧工问答[M]. 北京:冶金工业出版社,2001.

(下转第 65 页)

Research and Application of Silo Pump Pneumatic Conveying Equipment in Long-distance Material Transportation

LV Xin-kuan, ZHANG Ye-xin, SHEN Jian, HOU Chen-ru, KOU Xiao-fei

Abstract: Pneumatic conveying is a transportation technology that utilizes the energy of air to continuously transport powder and granular bulk materials, and has wide applications in industries such as chemical, metallurgical, steel, and coal. The pneumatic conveying system generally consists of three basic parts: a feeding device, a conveying pipeline, and an air power source. A copper smelting enterprise utilizes the advantages of the silo pump pneumatic conveying equipment and combines it with the actual production operation situation to transport the quenched flue gas to an ash storage tank 500 meters away using the silo pump pneumatic conveying equipment. The on-site application shows that the packaging efficiency, transportation efficiency, energy conservation, and pollution reduction of the pneumatic conveying equipment using silo pumps are significantly better than those of ton bag packaging products, providing a good reference value for the transportation of dust like materials and has broad promotion value.

Key words: sudden cooling of soot; ton bags; bunker pump pneumatic conveying equipment ▲

(上接第 56 页)

Analysis and Application of Recycling Water Quality Treatment in Air Separation System

LIU Yong-long, WU Yi-yun, WANG Zhong-yang, ZHANG Zhi-nan

Abstract: In silver non-ferrous group co, LTD, copper company oxygen workshop air separation system circulating water as the analysis object, the supplement water, circulating water, hanging test analysis, so as to judge the air separation circulating water system for serious scale type water quality, further from pH, water temperature, conductivity, water flow rate and dissolved oxygen influence on corrosion and circulating water balance calculation to analyze the concentration multiple and the circulating water parameters. Application of PF-305 corrosion inhibitor to the air separation circulating water system.

Key words: water quality analysis and judgment; hanging test; corrosion impact; water balance; corrosion and scale inhibitor ▲