

浅析煤化工循环水泄漏的影响及处理措施

郝燕

国能包头煤化工有限责任公司

[摘要]煤是一种可以用作燃料或工业原料的矿物。经过深加工,可以生产许多工业产品,如普通煤制甲醇、化肥、煤制油等。在煤制甲醇生产中,甲醇、丙烯、CO等泄漏是常见的,大量泄漏会严重影响循环水系统的运行和维护。甲醇企业的循环水系统一般主要用于空分、动力、净化、气化、合成等车间的换热和冷却。发生物料泄漏时,循环水的相关水质数据会发生变化,会出现许多白色气泡。在日常分析检验中,设置异养菌、铁离子、COD等指标,监测是否有物料泄漏。

[关键词]煤化工; 甲醇泄漏; 循环水系统; 处理措施

【DOI】10.12252/j.issn.2096-6288.2020.04.173

在工业企业生产中,换热器是常见设备。经过长期运转,随着设备老化或日常维护不到位,很易换热管路破裂乃至泄漏现象。一般煤制甲醇企业循环水系统中常见的泄漏物料有着较高的毒性,针对于循环水系统,解析了煤化工甲醇企业物料泄漏带来的系统影响。结合生产实际,采纳合适的处理措施。

一、腐蚀的机理

碳钢在水中的腐蚀是一个电化学过程。由于碳钢组织表面的不均一性(材料中存在缺陷、杂质和溶质等),因此,当其侵入水中时,在其表面就会形成许多微小的腐蚀电池,腐蚀机理可知:造成碳钢腐蚀的是碳钢的阳极溶解反应,因此,碳钢的腐蚀破坏仅出现在腐蚀电池的阳极区,而腐蚀电池的阴极区是不腐蚀的。且反应属于共轭反应,即阳极氧化反应和阴极还原反应必须同时进行,如其中一个反应被停止,则整个反应就会停止。

二、煤化工装置循环水质量的影响因素

1. pH。pH是控制循环水酸碱度的关键指标。循环水站正常运行时,pH指标的控制范围为8.0~9.2。当pH大于9.2时,易在换热器内析出白色的碳酸钙和碳酸镁结晶,尤其是循环水在换热器管程流通时,随着结垢物厚度的增加,可影响热交换效果,起不到冷却降温作用。最终可能堵塞换热器,而影响工艺装置的正常运行,甚至导致停车处理。当pH小于8.0时,尽管循环水显中性,但已经具有一定的腐蚀性,因为其中含有大量的酸性介质,在大量酸性介质存在的前提下,只有在弱碱性的环境中,方可消除循环水的腐蚀性。

2. 总铁质量浓度。总铁质量浓度是衡量循环水腐蚀程度的主要指标,其控制限值为不大于1.0 mg/L。当总铁质量浓度大于1.0 mg/L时,说明换热器等设备管道正在遭受严重腐蚀,应立即调整pH,向指标上限靠拢。即使pH在指标控制范围之内,也应向上调整。当然,也并非总铁质量浓度越低越好,否则换热器可能会出现结垢堵塞现象。

3. 浊度。浊度是指水中悬浮物对光线透过时所发生的阻碍程度。循环水中的悬浮物一般是泥土、砂粒、细微的有机

物和无机物、浮游生物、微生物和胶体物质等。循环水浊度不仅与水中悬浮物质的浓度有关,而且与其大小、形状及折射系数等有关。

4. 电导率。循环水电导率高低主要取决于循环水中所含可溶盐的浓度,或其它会分解为电解质的化学杂质,其中包括了循环水自身带来并富集的含盐、含离子类所添加的药剂对电导率的影响,诸如自身带来的有Cl⁻、所添加的药剂中有硫酸、次氯酸钠和磷酸盐等。其它影响循环水电导率的主要因素是换热器所泄漏的工艺介质进入循环水中,如甲醇、氨氮、H₂S等。循环水越纯净,电导率越低。在煤化工生产中,循环水电导率的指标限值为不大于3 000 μs/cm。

5. COD。循环水COD(化学耗氧量)指标限值为不大于100 mg/L。正常添加各类有机药剂,不会使COD超过此指标值。只有换热器泄漏时,大量有机物进入循环水中,才会造成COD超标。循环水中COD一旦超标,不仅会引起电导率、浊度等升高或超标,而且会导致循环水滋生大量生物黏泥,对循环水系统、乃至煤化工装置带来诸多不良影响。只要营养充足,就为生物黏泥提供了生存空间,生物黏泥就会以几何倍数繁衍生息。

6. 氯离子。循环水中Cl⁻质量浓度指标的控制值为不大于500 mg/L,否则既会腐蚀普通碳钢材质的换热器,又会使铜Cu和普通不锈钢304遭受腐蚀,甚至会对耐酸不锈钢316、316L产生腐蚀。Cl⁻的腐蚀形式一般呈点状腐蚀(腐蚀后的金属表面出现麻点或蜂窝状),这种腐蚀更具有隐秘的破坏性,直至造成严重后果,即换热器出现泄漏方被发现。循环水中Cl⁻主要来源于原水,如地下水或地表水中本身就含有Cl⁻,原水中Cl⁻质量浓度多为20~40 mg/L。当循环水浓缩倍数增大后,其中Cl⁻质量浓度也会随之升高,直至达到指标限值或超标。

三、改善循环水质量的调控策略

1. pH。(1)调整pH最有效的手段就是在循环水中添加硫酸。正常情况下,循环水流量为37000m³/h,硫酸添加量20~40 L/h即可控制pH在8.0~9.2之间。(2)所采取的具体

措施是经计量槽计量后,由硫酸泵连续、稳定地添加在吸水池内。冬季使用93%硫酸,其它季度使用98%硫酸,以防设备管道冻结而影响输送和添加。(3)硫酸属于危险化学品和易制毒化学品,储存、经营、运输和使用时,必须在当地县级公安部门报批和备案,故应提前做好储备工作,以防节假日供给不足而中断添加。(4)当硫酸泵及管道出现泄漏和故障而不能正常添加硫酸时,应采取临时措施,譬如在吸水池上所架设的方形塑料槽(1000mm×1000mm×1000mm)内注满硫酸,再通过控制旋塞阀添加至吸水池内。

2. 总铁质量浓度。(1)即使循环水pH控制在8.0~9.2,总铁质量浓度指标也可能存在超标现象,这就要求摸索出最优化的pH控制范围,以保证总铁质量浓度达标。(2)该公司循环水pH控制在8.5~8.7,总铁质量浓度指标即可保持在0.2~0.4 mg/L,这也是换热器既不腐蚀,又不结垢的最为理想的运行状态。(3)总铁质量浓度指标并非控制得越低越好,因为长时间趋近0时,则换热器就可能出现结垢堵塞现象,而影响煤化工装置的正常运行。

3. 浊度。(1)部分或全部开启循环水站配套安装的旁滤器,并保持正常运行,这是防范循环水浊度超标的主要调整措施。(2)该公司正常工况下,旁滤器为1组4台同时开启,另外1组4台备用,即可保证循环水浊度达标;当浊度超标后,同时投运2套8台旁滤器,可满足循环水除污降浊的要求。(3)细化旁滤器的运行管理和考核,定时、定点、定人按程序进行反洗。(4)加强旁滤器的维护保养,保持搅拌器完好运行,及时更换老化、硬化和碎化的纤维球,以降低浊度,改善水质。(5)降低浊度的辅助措施是大量补充新鲜水或中水站的回用水,对系统循环水进行全面置换是旁滤器过滤效果不佳时最有效的降浊措施。(6)杜绝换热器泄漏、消除设备漏油、减少或抑制厂区扬尘、更换凉水塔老化碎化粉化的塑料填料等,以保持循环水浊度常态化达标。

4. COD。(1)每天坚持检测循环回水中COD,并根据检测结果和上涨趋势,及时判断和检查煤化工装置循环水换热器是否出现泄漏现象。(2)循环水中COD大于100 mg/L,说明个别换热器已出现泄漏,应重点排查工艺介质为有机物的换热器,如甲醇装置的低温甲醇洗工序、甲醇合成工序和精馏工序等。(3)在排查过程中,应采样和检测所有涉事换热器进出口循环水,对比进出口COD的变化状况。若变化幅度较大,则要再次检测,并结合工艺侧的变化,直至确认泄漏点为止。(4)一旦确认换热器泄漏,应立即切出运行,进行检修处理;无法切出时,应采取相应措施,维持工艺侧和循环水侧的压力平衡,设法减少或杜绝工艺介质漏入循环水中。(5)当循环水中出现生物黏泥时,应采取大量添加氧化性和非氧

化性杀菌剂、剥泥剂和防蚀阻垢剂等措施,并大量置换循环水,尽快恢复循环水系统的正常运行。

5. NH₃-N质量浓度。(1)循环水中NH₃-N质量浓度大于10 mg/L,说明气化装置换热器出现泄漏的几率较大,应重点排查煤气化炉工序、灰水闪蒸和过滤工序、变换工序的换热器。(2)与COD超标后处置措施不同的是NH₃-N质量浓度超标后,若大量滋生生物黏泥,则循环水pH会大幅下降,故必须立即停止在循环水中添加硫酸,并关注pH的变化情况。

(3)当停止添加硫酸后pH仍继续下降,则应在循环水中大量添加烧碱(氢氧化钠),以遏制pH下降的趋势,并保持pH在8.4~8.6。(4)利用换热器消漏、堵漏之机,抓紧处理循环水水质问题,不仅要加药、置换,而且要化洗、预膜。只有这样,换热器漏点消除后,循环水站才能恢复安全、稳定运行。

6. Cl⁻。(1)Cl⁻对不锈钢和耐酸不锈钢换热器会产生点状腐蚀,应严格控制循环水中Cl⁻质量浓度不大于500 mg/L,最好不大于300 mg/L,且越低越好。(2)控制Cl⁻质量浓度的主要手段是加强循环水置换,采取大排大补、边排边补的措施可有效置换循环水,以控制浓缩倍数指标在3.0~4.0之间。(3)采用置换循环水的方式,可调整各种水质指标达标。要求所有排出系统的循环水应送入中水站或污水站处理后,进行反复利用或达标排放,禁止直接排放。

7. 余氯。(1)按规定时间、频次添加氧化性和非氧化性杀菌剂,严格控制循环水中余氯质量浓度(夏季为0.5~0.8 mg/L,其它季节为0.3~0.5 mg/L)。(2)循环水吸水池采取冲击式添加非氧化性和氧化性杀菌剂,每隔7 d交错添加1次。(3)按常规,每次添加非氧化性杀菌剂和氧化性杀菌剂,均为一次性加完。当循环水中余氯含量不达标时,应增加氧化性杀菌剂的添加量约20%,尤其是夏季时更应引起高度重视。

总之,在循环水系统中,物料泄漏会恶化水质,影响系统的正常运行,严重时甚至威胁正常的安全生产。通过分析仪器的监测、日常的水质分析、巡查巡检等措施,可以及时发现和判别物料的泄漏;及时采用相应的处理措施和手段,可以减缓和避免泄漏对于循环水系统以及生产系统的冲击,确保生产的安全、平稳、高效的运行。

参考文献

[1]刘付岗.煤化工循环水冷却器堵塞原因及对策[J].神华科技,2017(6):18-22.

[2]王浩宇.煤化工装置循环水温度居高不下的主要原因及对策.《煤炭加工与综合利用》[J].2018年10期(23-26).