

ICS 19.020

G 76

备案号:16297—2005

HG/T

中华人民共和国化工行业标准

HG/T 3778—2005

冷却水系统化学清洗、预膜处理技术规则

Technical regulations for chemical cleaning
and prefilming of cooling water system

2005-07-10 发布

2006-01-01 实施

中华人民共和国国家发展和改革委员会 发布

前 言

冷却水系统的化学清洗、预膜是冷却水化学处理的一个组成部分。本标准参考了国内外相关标准并依进行化学清洗、预膜时的实际要求而定。

本标准的附录 A 为规范性附录,附录 B 为资料性附录。

本标准由中华人民共和国石油和化学工业协会提出。

本标准由全国化学标准化技术委员会水处理剂分会归口。

本标准负责起草单位:宝山钢铁股份有限公司、上海未来企业有限公司、天津化工研究设计院。

本标准主要起草人:张宜莓、刘昕、朱传俊、朱贻钧、陆军。

本标准由全国化学标准化技术委员会水处理剂分会(SAC/TC63/SC5)负责解释。

冷却水系统化学清洗、预膜处理技术规则

1 范围

本规则适用于冷却水系统因结垢、锈蚀和生物污垢等水质障碍而致使水冷却设备热交换效率下降,影响生产产量、质量时,生产装置在正常运行情况下,对冷却水系统进行化学清洗、预膜,特别适用于长期运行而无法停车检修的冷却水系统的清洗,解除垢、锈、生物污垢等障碍,达到改善或基本恢复热交换设备的传热效率;也适用于新建或大修后冷却水系统开、停车化学清洗;以及大、中型中央空调运行中不停车化学清洗、预膜。预膜处理还适用于冷却水系统低 pH 事故后的补膜处理。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过本标准的引用而成为本标准的条款。凡是注明日期的引用文件,其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修订版均不适用于本标准,然而,鼓励根据本标准达成协议的一方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注明日期的引用文件,其最新版本适用于本标准。

- GB/T 15452 工业循环冷却水中钙、镁离子的测定 EDTA 滴定法
- GB/T 15893.1 工业循环冷却水中浊度测定 散射光法
- GB/T 15893.2 工业循环冷却水中 pH 值的测定 电位法
- GB 50050 工业循环冷却水处理设计规范
- HG/T 2387 工业设备化学清洗质量标准
- HG/T 3523 冷却水化学处理标准腐蚀试片技术条件
- HG/T 3539 工业循环冷却水中铁含量的测定 邻菲罗啉分光光度法
- HG/T 3540 工业循环冷却水中磷含量的测定 钼酸铵分光光度法
- JB/T 6074 腐蚀试样的制备、清洗和评定

3 术语

3.1

冷却水系统化学清洗 On line chemical cleaning of cooling water system

冷却水系统在带热负荷或冷态运行状态下,在冷却水中投加化学清洗剂,清除因垢、锈和生物污垢等引起热交换设备效率下降障碍的清洗。

3.2

预膜 Prefilming

在冷却水中投加预膜剂,在带热负荷或冷态运行的状态下迅速使水冷却设备和管网金属表面生成一层保护膜。

3.3

保有水量 Holding water capacity of the cooling water system

冷却水系统保有水量包括冷却塔水池、旁滤池、集水池、循环水管道、热交换设备等的总容积。

3.4

置换 Replacement

冷却水系统在化学清洗过程中,用大排污、大补水方法,以清洁的补充水逐步将化学清洗下的污水或高浓度预膜液排出系统的过程。

3.5

化学清洗剂 Chemical cleaning agent

投加入冷却水系统中为清除冷却水系统中结垢、锈蚀、生物污垢等障碍物的化学药品。

4 冷却水系统化学清洗、预膜前的准备**4.1 化学清洗时间的选择**

- a) 新装置投运前。
- b) 生产装置由于冷却水化学处理效果不能满足生产工艺要求,影响产量、质量时。
- c) 冷却水系统大修后。
- d) 冷却水系统发生突发事故后。

4.2 化学清洗的方案制订

冷却水系统在明确需要不停车化学清洗、预膜后,在调查研究基础上,针对系统存在问题,应制订一个以确保生产装置安全运行为重点,考虑周到,操作性强,行之有效的化学清洗、预膜方案。

制订方案时应做到:

- a) 了解该系统运行工况,包括循环水量,保有水量,补、排污水量,冷却水温差及其变化,浓缩倍数等运行参数;主要换热设备材质、结构、热负荷等,以及在安全方面需特别注意的要点(参见表 B.1)。
- b) 该装置的循环水和补充水水质情况(参见表 B.2),缓蚀阻垢剂和杀菌剂使用情况,参阅近一、二年的水质月报。
- c) 参阅近两年该系统水冷设备垢样分析报告(参见表 B.3),特别是换热效果下降的和代表性换热设备最近的垢样分析报告。
- d) 观察冷却水现场运行状况,冷却塔的布水器、淋水填料等菌藻繁殖情况,风机、水泵运行状况等现场情况。
- e) 观察换热效果下降的和代表性换热设备运行情况,若有备台或条件允许时,应拆检代表性换热设备,观察内部生成的污垢情况,并拍照和取样分析。
- f) 通过垢样分析,确定清洗重点;通过清洗预备试验,确定清洗主剂、清洗助剂,以及清洗强度和清洗时间等参数。
- g) 在无法得到垢样时,参照最近一、二次大检修垢样分析报告和最近几个月至一年水质月报数据和现场情况,参照以往类似装置清洗的经验,判断该系统清洗重点,确定清洗主剂和助剂品种和数量、清洗时间等参数。
- h) 新系统进行开车前化学清洗时应了解系统的工艺参数、施工进度、水冲洗等情况。

4.3 化学清洗、预膜前的准备工作

4.3.1 方案确认,服务方按照 4.2 要求,制订方案后,应向委托方进行技术交底,取得委托方认可后方可实施,再由委托方根据生产情况和清洗准备情况安排具体实施时间。

4.3.2 委托方的清洗准备工作

- a) 委托方按照清洗方案要求,对冷却水系统加药装置、加酸装置、排污阀门、补充水阀门、在线 pH 仪表、流量计等逐一确认,应能满足清洗时加药、加酸、排污和补水需要,若不能满足,应采取临时增加补充水、排污措施,加药加酸设备等。
- b) 委托方安排 1~2 位熟悉冷却水处理和生产工艺的技术人员和服方人员一起协调解决清洗过程中出现的各种问题。
- c) 委托方安排好冷却水操作人员,按照方案要求在对口技术人员指令下,配合清洗过程,进行冷却水量调节,补水、排水工作,以及使用冷却水系统的加药、加酸装置,加药、加酸时的操作。
- d) 冷却水系统中有电导仪和 pH 计等在线连锁装置时,在化学清洗、预膜过程中应放在手动位置。

e) 在清洗过程中,委托方应安排检修人员对设备加强巡回检查工作,特别是在低 pH 阶段;以及一些在清洗中需要特别关注部位的定时定员观察,发生异常情况时有解决措施和材料准备。

f) 对于新投运的设备和生产装置,特别注意三通和弯头等部位的砂眼,对施工环境相对恶劣部位的焊缝要注意虚焊等施工缺陷。

g) 安排安全专职人员在清洗全过程中做好安全监督和检查工作。

4.3.3 服务方准备工作

a) 服务方清洗人员在清洗前应熟悉现场,确认加药、加酸泵能否满足清洗要求,对加药点、加酸点、药品堆放等是否合理进行检查,和委托方一起确定监测挂片和取样口地点。

b) 设立临时化学清洗分析室,配制标准试剂,调试分析仪器,按照方案分析项目和频率要求安排好分析人员。安装调试自备加药、加酸设备,在清洗前一天呈待命工作状态。

c) 服务方应安排好加药人员。若需人工加药或使用自备加药泵时能按方案要求按时按量投入冷却水中,若用冷却水系统的加药加酸泵时,加药人员应配合做好药剂搬运工作,协助操作工按时按量加入冷却水中。

d) 服务方工程负责人应安排好清洗安全工作,督促所有服务人员遵守清洗安全规程和委托方的各项规章制度;服务方全体施工人员施工前应接受委托方安全部门的安全教育。

e) 在上述各项准备工作完成后,接委托方开始清洗指令后,即按清洗方案步骤实施清洗。

5 化学清洗步骤

5.1 水冲洗

新装置水冲洗时应不上冷却塔,不进水冷器。若不循环,应安装临时管线。采用边排污、边补水的方式,冲洗至浊度 <30 NTU后,再上冷却塔,进水冷器,继续采取边排污、边补水方式连续冲洗,至浊度 <20 NTU为止。必要时应系统排空、清池。

5.2 脱脂处理

适用于新建或大修后冷却水装置开车,水洗至浊度 <20 NTU后,加入脱脂清洗剂,进行脱脂清洗,清洗过程中监测水中浊度并维持 $2\text{ h}\sim 4\text{ h}$ 不变或有下降时,即为脱脂清洗终点。置换水至浊度 <30 NTU。

5.3 黏泥剥离处理

适用于冷却水系统因生物污垢等障碍影响水冷设备热交换效果、生产装置开车后或清洗后不久系统发生物料泄漏而产生大量菌藻繁殖,影响水冷设备热交换效果时。

a) 黏泥剥离剂种类

氧化性杀菌剂和非氧化性杀菌剂。

b) 黏泥剥离清洗辅助剂

配合氧化性杀菌剥离剂的辅助剂有清洗缓蚀剂等。

配合非氧化性杀菌剥离剂(表面活性剂)辅助剂有消泡剂、渗透剂等。

辅助剂不可和杀菌剂产生拮抗作用。

c) 杀菌剥离清洗终点判定,以水中浊度达到最高并维持 $2\text{ h}\sim 4\text{ h}$ 或有下降趋势时即为黏泥剥离清洗终点。

d) 置换至浊度 <20 NTU。

5.4 除垢清洗

a) 杀菌剥离清洗后,置换至浊度 <20 NTU,冷却水系统中投加以除垢为目的的化学清洗剂,并按清洗要求,降低或提高 pH,在冷却水运行温度下清洗。

b) 除垢清洗剂按清洗方案确认的浓度投加。

c) 清洗时的 pH 控制范围应根据服务方清洗剂的特点,控制在最佳范围内。

d) 除垢清洗辅助剂

清洗缓蚀剂:碳钢缓蚀剂、铜缓蚀剂。

消泡剂。

e) 除垢清洗终点判断:在冷却水 pH 维持不变的情况下,冷却水的钙硬度或总硬度维持 2 h 不变或下降时,即为除垢清洗终点。

f) 置换至冷却水水质符合下一步清洗要求时停止置换。

5.5 除锈处理

a) 除锈清洗剂按清洗方案确定的浓度投加。

b) 选用的除锈剂如和除垢清洗剂产生拮抗作用,应当排弃置换后再投加除锈剂。

c) 除锈处理时,依据实验室试验和现场经验,在除锈清洗剂基础上,再适量增加清洗辅助剂,如清洗缓蚀剂、消泡剂、渗透剂、分散剂等以增加清洗效果和控制金属腐蚀速率和抑制泡沫产生。

d) 除锈处理终点判定,在清洗方案工艺条件下,水中总铁、浊度、 Ca^{2+} 达到稳定趋向平稳,且 2 h~4 h 不再升高或出现下降时,即可认为清洗已达到终点。

e) 置换至预膜允许的水质条件。

6 系统预膜

6.1 开路系统的预膜

6.1.1 预膜处理的时机

a) 新装置开车时。

b) 系统化学清洗后。

c) 大修后开车。

d) 系统停车 72 h 以上,未进行保膜处理的。

e) 系统物料泄漏造成冷却水 pH 变化时。

6.1.2 预膜基本条件

a) 一个清洁、活化的金属表面。

b) 有足够的溶解氧。

c) 冷却水浊度 < 10 NTU。

d) 总铁 < 2 mg/L。

e) 合理的预膜方案。

f) 适宜的 pH 控制范围。

6.1.3 预膜实施

a) 分析水中浊度、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等金属离子。

b) 水质符合基本要求后,按方案投加预膜剂,并分析水中预膜剂应达到预膜方案要求,并调节冷却水 pH 至工艺要求范围。

c) 预膜过程中分析浊度,当浊度 > 20 NTU 时应投加预膜辅助剂,降低浊度至 < 20 NTU,确保预膜正常进行。

d) 为了防止产生结垢,热态预膜剂量比冷态预膜剂量低,热态预膜过程较长,循环水在运行中有各种损耗,为了保证热态预膜,必须定时分析预膜剂浓度并及时补足剂量,确保热态预膜正常进行。

e) 预膜终点确认,以预膜剂投入后,pH 调节至工艺范围,挂入三块按 HG/T 3523 处理过的 20# 碳钢监测挂片,预膜过程中,经常观察监测挂片,当监测挂片上出现明显蓝紫色色晕时即为预膜终点。

6.2 闭路系统预膜

对于闭路循环系统而言,化学清洗后用提高正常运行缓蚀剂浓度的方法进行基础投加处理。

基础投加的基本条件:

- a) 有一个干净活泼的金属表面。
- b) 浊度 <20 NTU。
- c) 和基础投加药剂相适应的 pH 范围。
- d) 基础投加后如系统水质符合运行条件可不置换,直接转入正常运行处理。

7 转入正常运行

- 置换至冷却水水质符合正常运行水质。
- 按照正常运行工艺控制上限投入所需的水质稳定剂。
- 若是碱性运行药剂,当药剂投入后,水中碱度离工艺要求较大,可以用 Na_2CO_3 或者 NaHCO_3 进行适当调节,使之尽快达到工艺要求范围。

8 化学清洗、预膜处理时水质分析项目及频率

根据表 1 中所提供的分析项目及频率按 GB/T 15452、GB/T 15893.1、GB/T 15893.2、HG/T 3539、HG/T 3540 进行分析,并填写分析记录单(参见表 B.4)。

表 1 化学清洗、预膜处理时水质分析项目及频率

工序	浊度	总铁	Ca^{2+}	pH	药剂浓度	总碱度
水洗	4 h	4 h				
脱脂清洗	4 h					
置换	4 h					
化学清洗	2 h	2 h	2 h	2 h	2 h	调 pH 时
置换	4 h	4 h				
预膜	4 h		4 h	4 h	4 h	
基础投加	4					
置换	4 h				4 h	4 h

(转入日常运行)

9 化学清洗、预膜处理的验收

- 代表性换热设备若在运行时可以具备解体条件的,可观察和记录垢、锈、黏泥情况,照相,清洗后再检查并照相对比。
- 代表性换热设备有流量,温度显示和记录时,可以以温度和流量变化来观察清洗效果,若清洗前后换热设备运行工艺不变(即进出口流量、压力恒定)时,物料温差应上升 1°C 以上,冷却水温差应上升 0.5°C 以上。
- 清洗过程中监测挂片(20[#]碳钢)腐蚀速率 $\leq 3\text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。不锈钢、铜材试片的腐蚀速率 $\leq 0.5\text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。
- 冷却塔壁上所长的菌藻部位(水流能流到,流速 $>0.5\text{ m/s}$ 以上),经化学清洗后,80%应被清洗掉。
- 碳钢挂片上无明显的镀铜现象。
- 委托方和服务方共同商定的其他技术要求。
- 经磷系、钼系药剂预膜后,监测挂片上应有明显的蓝紫色色晕,膜对硫酸铜溶液滴液反应色变时间差应 $\geq 10\text{ s}$ 。
- 清洗预膜后的冷却水须调至 pH 6~9 的范围内才能排放。

10 清洗方案效果试验

根据现场实际情况,对编制的化学清洗、预膜方案进行认证,包括除油脱脂试验、除垢试验、除锈试验、密封件耐腐蚀试验等试验,也可根据现场实际情况和委托方的其他要求进行试验。现推荐以下几种试验方法。

10.1 除油试验

按 GB/T 6070 在一个 2 000 mL 烧杯中,加入除油脱脂清洗剂,烧杯放入旋转挂片腐蚀试验仪中,控制恒温 $(35 \pm 1)^\circ\text{C}$ 。三片 20[#] 碳钢 (I 型),新挂片按 HG/T 3523 要求处理,浸入 20[#] 润滑油 10s,取出悬空挂置,沥去多余润滑油至不滴为止。然后挂在旋转挂片仪的挂片架上,旋转速度 75 r/min。清洗 24 h,取出,挂片表面应可覆盖一层水膜,按水膜的大小和均匀程度判断除油效果。

10.2 除垢试验

a) 试验材料:取三片 20[#] 碳钢 (I 型) 新挂片,一段 $\phi 20$ mm 直径的内部结垢厚度 > 2 mm 的管道 (长度 400 mm~500 mm)。

b) 将试验管的一端用闷头堵上,向试验管中缓慢加入工业水,直至水加满。

c) 记录试验管中加入水的数量 V_1 ,精确到 0.1 mL。

d) 将试验管中的水倒出,重新加入预先按清洗方案配制好的清洗液,浸泡 24 h~48 h。

e) 倒出清洗液,重新向试验管中缓慢加入工业水,并记录加满后的水的体积 V_2 。

f) 按照试验管的直径和长度,计算出试验管的实际体积 V_0 。

g) 清洗率的计算 $M = (V_2 - V_1) / (V_0 - V_1)$,清洗率应大于 90%。

h) 在试验管试验中,同时做新试片的腐蚀速率试验。

10.3 除锈试验

取三块 20[#] 新挂片,浸入水中三天,然后取出置于室内三天,让其表面生成一层均匀的锈蚀面。另取三块新挂片按 HG/T 3523 要求处理,挂在旋转腐蚀仪的挂片架上,然后分别置于二只 200 mL 盛有除锈清洗剂的烧杯中,旋转速度为 75 r/min,温度 $(35 \pm 1)^\circ\text{C}$ 下清洗 24 h~48 h,取出观察,锈蚀挂片 85%~90% 表面积应露出金属本色,同时新的挂片腐蚀速率应 $< 3 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。

除锈试验的步骤可按清洗方案的要求,控制 pH、清洗剂浓度、药剂投加顺序。

经以上试验后,腐蚀率、除垢率应符合方案要求,同时能满足委托方的其他要求。

10.4 预膜试验

10.4.1 预膜方法

取 3~6 块 20[#] 碳钢 (I 型) 新挂片,按 HG/T 3523 要求处理,然后浸入已配好的 500 mL 预膜液中,预膜液控制 $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$,并进行微量充空气,预膜 48 h。取出,挂片上应有明显的蓝紫色色晕。

10.4.2 效果检验

a) 试膜液配制:用 15.0 g 氯化钠和 5.0 g 硫酸铜 ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 溶于 100 mL 蒸馏水中,摇匀备用。

b) 将试膜液滴在挂片蓝紫色色晕明显的部位,膜对硫酸铜试膜液反应变色时间差应 $\geq 10\text{s}$ 。

附 录 A

(规范性附录)

化学清洗、预膜安全操作规程

- A.1 方案确认后，应建立相应指挥系统，明确分工、各负其责，实行统一计划、统一管理、统一指挥。
- A.2 方案确认后须制订施工进度表、施工方案，确定施工负责人，制订安全措施及验收标准。
- A.3 施工工作进度和施工方案编写完毕后，必须得到委托方有关部门的认可，做好技术交底工作后方可实施。
- A.4 施工负责人应对施工时所有仪器、设备、分析试剂认真检查，做好各项安全检查工作。
- A.5 施工人员须受到委托方的安全教育后，方可进行施工。
- A.6 施工人员进入现场应穿戴好工作服、安全帽、防护手套等。
- A.7 施工中遇到用电、动火等情况必须按委托方的要求办理有关手续。
- A.8 施工时遇加药、加酸等作业必须有两人以上，其中一人负责安全监护。

以上各条规程施工人员必须严格遵守。

附录 B

(资料性附录)
标准中所使用的表式

表 B.1 冷却水系统现场调查表

单位名称		日期		调查者姓名	
调查项目		内容		备注	
水冷器设备材质					
走水一侧设备材质					
冷却水的流速, m/s					
换热表面最高温度, °C					
水冷设备类型					
冷却塔参数	循环水量, m ³ /h				
	保有水量, m ³				
	排污水量, m ³ /h				
	补充水量, m ³ /h				
	蒸发水量, m ³ /h				
	冷却水进口温度, °C				
	冷却水出口温度, °C				
	浓缩倍数				
旁滤水量, m ³ /h					
有无处理装置					
有无旁滤装置					
有无加酸装置					
有无通 Cl ₂ 装置					
有无其他防腐措施					
目前运行药剂名称、用量					
目前存在主要问题					

表 B.3 垢样分析报告

单位名称:	系统名称:
取样设备位号:	取样部位:
样品名称:	报告日期:
取样日期:	分析者:
项 目	结 果
外观	
550 ℃灼烧失重, %	
950 ℃灼烧失重, %	
Fe ₂ O ₃ , %	
P ₂ O ₅ , %	
CaO, %	
MgO, %	
ZnO, %	
SiO ₂ , %	
Al ₂ O ₃ , %	
CuO, %	
其他	
合计	
取样部位照片	取样部位照片

