การใช้โคโพลีเมอร์ของกรดอะคริลิคและกรดซัลโฟนิกสำหรับการบำบัดน้ำหล่อเย็น

นายจะเด็ด บุญญสิริ

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาเทคโนโลยีปิโตรเคมี
บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
พ.ศ. 2538

ISBN 974-631-541-2

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

I17839798

USE OF COPOLYMER OF ACRYLIC ACID AND SULFONIC ACID FOR COOLING WATER TREATMENT

Mr. Jaded Boonyasiri

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Engineering
Program of Petrochemical Technology
Graduate School
Chulalongkorn University
1995

ISBN 974-631-541-2

Thesis Title	Use of Co-polymer of Acrylic Acid and Sulfonic Acid for Cooling Water Treatment
By	Mr. Jaded Boonyasiri
Department	Petro-Polymer Interprogram
Thesis Advisor	Sujitra Dhumrongvaraporn, Ph.D.
Thesis Co-advisor	Mongkol Srirueng, B.Sc.

Accepted by the Gradute School, Chulalongkorn University in Partial Fulfillment of the Requirements for a Master's Degree.

.....Santi Thoongsuwan..... Dean of Graduate School

(Associate Professor Santi Tungsuvan, Ph.D.)

Thesis committee

..... Chairman

(Associate Professor Pattarapan Prasassarakich, Ph.D.)

..... Thesis Advisor

(Sujitra Dhumrongvaraporn, Ph.D.)

..... Thesis Co-advisor

(Mongkol Srirueng, B.Sc.)

..... Member

(Associate Professor Kroekchai Sukanjanajtee, Ph.D)

พิมพ์ต้นฉบับบทคัดย่อวิทยานิพนธ์ภายในกรอบสีเขียวนี้เพียงหน้าเดียว

จะเด็ด บุญญสิริ : โคโพลีเมอร์ของกรดอะครีลิคและกรดซัลโฟนิกสำหรับการบำบัดน้ำหล่อเย็น (USE OF CO-POLYMER OF ACRYLIC ACID AND SULFONIC ACID FOR COOLING - WATER TREATMENT) อ. ที่ปรึกษา : ดร.สุจิตรา ธำรงวราภรณ์, อ. ที่ปรึกษาร่วม : นายมงคล ศรีเรือง, 118 หน้า. ISBN 974-631-541-2

การไฟฟ้าฝ่ายผลิตแห่งประเทศไทย (กฟผ.) มีโรงไฟฟ้าพลังไอน้ำหลายแห่งที่ใช้ระบบน้ำหล่อ - เย็นหมุนเวียนแบบเปิด (Open recirculating cooling system) สำหรับการหล่อเย็น Turbine Condenser และอุปกรณ์ย่อย การปรับสภาพน้ำให้เหมาะสมเพื่อหลีกเลี่ยงการเกิดปัญหาการกัดกร่อน การ- เกิดตะกรันและ Biological Fouling ต่ออุปกรณ์ในระบบจำเป็นต้องใช้สารเคมีช่วยซึ่งปัจจุบัน กฟผ. ใช้สารเคมีในรูปของผลิตภัณฑ์สำเร็จรูปจากบริษัทที่เชื่อถือได้ โดยค่าใช้จ่ายในส่วนนี้จะทวีคูณขึ้นเป็นลำดับตาม อัตราการขยายกำลังการผลิตไฟฟ้าที่จะเพิ่มขึ้นในอนาคต งานวิจัยนี้เป็นการพยายามลดค่าใช้จ่ายด้านสารเคมี โดยการนำสารเคมี (Chemical name) ที่สามารถหาซื้อได้ง่ายในประเทศมาทดสอบเปรียบเทียบประสิทธิ- ภาพการป้องกันการเกิดตะกรัน ผลการทดลองพบว่า Sodium hexametaphosphate ร่วมกับ co- polymer ของ Acrylic acid/Sulfonic acid มีประสิทธิภาพในการป้องกันการเกิดตะกรัน แคลเซียมคาร์บอเนตและแคลเซียมฟอสเฟตอยู่ในระดับสูงแต่ราคาอยู่ในระดับต่ำ เมื่อนำมาทดสอบประสิทธิภาพ การป้องกันการเกิดตะกรันและการกัดกร่อนใน plant จำลอง พบว่าให้ผลดีกว่า Treatment program ที่ กฟผ. ใช้งานอยู่ในปัจจุบัน

ภาควิชา สหสาขาปิโตรเคมี-โพลิเมอร์ ลายมือชื่อนิสิต .....

สาขาวิชา เทคโนโลยีปิโตรเคมี ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา .....

ปีการศึกษา 2537 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม .....

C385030 : MAJOR PETROCHEMICAL TECHNOLOGY
KEY WORD: CO-POLYMER OF ACRYLIC ACID AND SULFONIC ACID/CALCIUM CARBONATE STABILIZER/CALCIUM PHOSPHATE STABILIZER. THESIS ADVISOR : SUJITRA DHUMRONGVARAPORN, Ph.D., THESIS CO-ADVISOR : MONGKOL SRIRUENG, B.Sc., 118 pp. ISBN 974-631-541-2.

Electrical Generating Authority of Thailand (EGAT.) have many steam power plants in which cooling water are required for turbine condensate and - auxillary equipment. It was necessary to feed the chemicals for corrosion, scale and biological fouling control of any equipments. At present, EGAT. uses chemicals in commercial trade name. The chemical cost was higher by multiplier depending on increasing power generating in future. The purpose of this experiment was to decrease the chemical cost by using basic chemicals which are easy to supply in our country. From the experimental results, it was concluded that sodium hexametaphosphate co-operated with co-polymer of acrylic acid and sulfonic acid had the highest efficiency for Calcium carbonate and Calcium phosphate scale prevention the chemical price were the lowest. The final experiment by simulating the plant showed that the test program was successful and better than using EGAT. old treatment program.

ภาควิชา สหสาขาปิโตรเคมี-โพลิเมอร์ ลายมือชื่อนิสิต Jaded Boonyapiri

สาขาวิชา เทคโนโลยีปิโตรเคมี ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา Sujitra Dhumrongvaraporn

ปีการศึกษา 2537 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม Mongkol Sriruang

ACKNOWLEDGEMENTS

I would like to express my sincere appreciation and gratitude to my advisor, Dr. Sujitra Dhumrongvaraporn and my co-advisor, Mr. Mongkol Srirueng, for providing valuable advice, various techniques and useful papers concerning my thesis, encouragement throughout this study and proof of my thesis.

I am very grateful to the EGAT for the use of equipments, materials and excellent facilities. The special thanks are also extended to the thesis committee for their valuable comments.

Finally, thanks are due to my best friends and my family for their assistance and suggestions and to everyone who has contributed some supports for this successful thesis.

CONTENTS

pages

ABSTRACT IN THAI..... I

ABSTRACT IN ENGLISH..... II

ACKNOWLEDGEMENTS..... III

CONTENTS..... IV

LIST OF FIGURES..... VI

LIST OF TABLES..... IX

ABBREVIATIONS..... X

CHAPTER 1: INTRODUCTION

The Cooling System..... 1

Corrosion Processes in Water-Recirculating Systems..... 3

Influence of Water Quality..... 11

Scale Deposition..... 22

Fouling Deposition..... 32

Objectives For This Study..... 35

CHAPTER 2: THEORETICAL CONSIDERATION AND LITERATURE REVIEW

Corrosion Control..... 36

Anodic Inhibitors..... 38

Cathodic Inhibitors..... 43

Multicomponent Systems..... 49

Copper Inhibitors..... 58

CONTENTS (Continued)

CHAPTER 3: EXPERIMENTAL

Static Test..... 62

General Information..... 62

Procedure..... 63

Experiments for Cooling Tower System Model..... 65

General Information..... 65

Procedure..... 68

CHAPTER 4: RESULTS AND DISCUSSIONS

Static Test..... 71

Calcium Carbonate Stabilizer..... 71

Calcium Phosphate Stabilizer..... 78

Model on Cooling Tower System..... 80

CHAPTER 5: CONCLUSION..... 96

REFERENCES..... 98

APPENDIX

A. Material Balances and Concentration Relationships... 101
in Open Recirculating Systems

B. Standard Test Method for Corrosivity of Water..... 104
(Coupon Test)

C. Calculation of Saturation Index (Langelier)..... 113
and Stability Index (Ryznar)

VITA..... 118

LIST OF FIGURE

Figure — Page

1.1 Schematics of three types of cooling system..... 1

1.2 Schematics of localized corrosion..... 6

1.3 Corrosion rate versus calcium concentration..... 20

1.4 Solubility of three forms of $CaSO_4$..... 28

2.1 General structure of sodium polyphosphate..... 45

2.2 Structure of AMP..... 47

2.3 Structure of HEDP..... 47

3.1 Heat Exchanger in Model Cooling Tower Systems..... 66

3.2 Cooling Tower in Model Cooling Tower Systems..... 66

3.3 Make-up water Tank..... 67

3.4 Corrosion Test Rack..... 67

3.5 Open Recirculating Cooling Water Treatment Systems.... 68

4.1 Static Test Condition 330 ppm TH, 300 ppm TA,..... 72
pH 8.6, 40°C.

4.2 Static Test Condition 540 ppm TH, 450 ppm TA,..... 73
pH 8.6, 40°C.

4.3 Static Test Condition 700 ppm TH, 600 ppm TA,..... 73
pH 8.6, 40°C.

4.4 Static Test Condition 350 ppm TH, 300 ppm TA,..... 74
pH 9.1, 40°C.

4.5 Static Test Condition 360 ppm TH, 300 ppm TA,..... 74
pH 9.6, 40°C.

LIST OF FIGURE (Continued)

Figure Page

4.6 Static Test Condition 530 ppm TH, 450 ppm TA,..... 75
pH 8.6, 60°C.

4.7 Static Test Condition 530 ppm TH, 450 ppm TA,..... 76
pH 9.1, 60°C.

4.8 Static Test Condition 530 ppm TH, 450 ppm TA,..... 76
pH 10.1, 60°C.

4.9 Static Test Condition 360 ppm TH, 300 ppm TA,..... 77
pH 9.1, 80°C.

4.10 Static Test Condition 540 ppm TH, 450 ppm TA,..... 77
pH 10.1, 80°C.

4.11 Calcium Phosphate Static Test..... 79

4.12 Calcium Phosphate Static Test..... 79

4.13 The scale deposition on non treatment program..... 85

4.14 The heat exchanger tube on non treatment program..... 85

4.15 The heat exchanger tube on test No.1..... 86

4.16 The scale deposition on test No.1..... 86

4.17 The corrosion meter probe on test No.1..... 87

4.18 The coupon before cleaning on test No.1..... 87

4.19 The coupon after cleaning on test No.1..... 88

4.20 The coupon after cleaning on test No.1..... 88

4.21 The heat exchanger tube on test No.2..... 89

4.22 The scale deposit on heat exchanger tube on..... 89
test No.2

LIST OF FIGURE (Continued)

Figure Page

4.23 The corrosion meter probe on test No.2..... 90

4.24 The corrosion meter probe on test No.2..... 90

4.25 The coupon before cleaning on test No.2..... 91

4.26 The coupon after cleaning on test No.2..... 91

4.27 The scale deposit on cooling tower on test No.2..... 92

4.28 The scale deposit on cooling tower on test No.2..... 92

4.29 The heat exchanger tube on test No.3..... 93

4.30 The heat exchanger tube before cleaning..... 93
on test No.3.

4.31 The coupon before cleaning on test No.3..... 94

4.32 The coupon after cleaning on test No.3..... 94

4.33 The corrosion meter probe before cleaning..... 95
on test No.3.

4.34 The corrosion meter probe after cleaning..... 95
on test No.3.

B-1 Installation of corrosion coupons..... 106

LIST OF TABLE

Table		Page
1.1	Galvanic series of some commercial metals and alloys... in seawater	9
1.2	Prediction of water characteristics by LSI and RSI.....	25
3.1	Synthetic water composition (Scaling Test).....	63
4.1	Condition of model cooling tower system.....	81
4.2	Results of water analysis in Model Cooling..... Tower System	82
4.3	Results of corrosion and deposit in Model Cooling..... Tower System	83
5.1	The chemical cost comparision in open recirculating... treatment program	97
A-1	Amount of make-up water required at various cycles..... of concentration	103
C-1	Data for calculation of saturation and stability..... indexes	114

ABBREVIATIONS

AMP	=	Amino tri (methylene phosphonic acid)
AA/AMPS	=	Acrylic-2-Acrylamido-2-Methyl Propyl Sulfonic acid
C	=	cycle of concentration
g	=	gram
HEDP	=	1-Hydroxyethylidiene-1,1,diphosphonic acid
hrs	=	hours
l	=	litre
pc	=	Polycarboxylate
PBTC	=	2-Phosphonobutene-1,2,4-Tricarboxylic acid
PPMC	=	Phosphono-Phosphino-Maleic acid Copolymer
SHMP	=	Sodium Hexametaphosphate
TH	=	Total Hardness
TA	=	Total Alkalinity
mpy	=	mils per yer
min	=	minutes
ppm	=	part per million