

循环水系统氯离子浓度的影响因素及对策

孙波涛 许志东

(中国石化齐鲁分公司氯碱厂, 山东淄博, 255400)

摘要 循环冷却水系统中氯离子会造成金属设备的腐蚀, 分析指出工业水的氯离子浓度以及氯气杀菌是影响循环水系统中氯离子浓度的主要因素。采用在弱酸阳离子交换器后增加一台弱碱阴离子交换器, 去除水中氯离子, 可有效地降低工业水对循环水氯离子浓度的影响。

关键词 循环水 氯离子 影响 对策

中图分类号: TQ085 **文献标识码**: B **文章编号**: 1009-9859(2010)04-0292-04

1 前言

随着我国工业化进程的不断加快, 城镇用水量迅速增加, 而水资源的严重不足、超限度开采和水污染的加剧, 使本来已经紧张的水资源供需矛盾更加突出。工业用水量约占城市总用水量的70%以上, 而加强工业循环冷却水系统的运行与管理, 是工业节水的重要措施之一。提高循环水浓缩倍数是目前比较可行和有效的一种节水途径, 但在浓缩倍数提高的同时, 循环水中各种离子浓度不断上升, 特别是氯离子的增加引起各方面的关注和疑虑。氯离子是一种强腐蚀性离子, 离子半径小, 穿透性强, 容易穿过膜层, 置换氧原子形成氯化物加速阳极过程的进行, 使腐蚀加速, 是引起点蚀的主要原因。此外它还能破坏不锈钢和铝等金属或合金表面的钝化膜, 引起金属的缝隙腐蚀和应力腐蚀破坏^[1]。为此, 循环水中氯离子浓度的控制指标为900 mg/L。为了防止由于循环水浓缩倍数增加而引起的氯离子浓度超标, 循环水场通常采取排污置换的方式降低氯离子浓度, 造成工业用水量和污水排放量增加, 水资源浪费。本文以中国石化齐鲁分公司氯碱厂第八循环水场为例, 对影响循环水中氯离子浓度的因素进行分析, 提出节水减排的措施。

2 循环水系统氯离子浓度的影响因素分析

氯气是一种强氧化性杀菌剂, 用于循环水系统杀菌灭藻, 控制微生物。氯气溶于水后, 迅速发生水解反应, 生成盐酸和次氯酸。水解生成的氯

离子将增加循环水系统氯离子浓度。

循环水由于水分蒸发、风吹等因素损失部分水量, 需要补充工业水保持系统水量平衡。工业水中氯离子进入循环水后其浓度随着循环水浓缩倍数的增加而增加, 当工业水中氯离子浓度为120 mg/L, 循环水系统浓缩倍数控制在5.5时, 工业水带入系统的氯离子浓度达到660 mg/L。

循环水中氯离子主要来源于氯气杀菌和补充工业水, 寻找替代氯气的杀菌剂以及降低补充工业水中氯离子浓度是降低循环水氯离子浓度的有效方法。

3 降低循环水系统中氯离子浓度的措施

3.1 杀菌剂由氯气改为二氧化氯, 降低带入系统的氯离子数量

二氧化氯在水中以溶解气体存在, 不发生水解反应, 投加二氧化氯对系统中氯离子浓度影响不大。但二氧化氯极不稳定, 气态和液态均易爆炸, 必须现场活化制取。目前, 采用强酸与亚氯酸钠制取二氧化氯的方法简单, 产品中无自由氯, 但亚氯酸钠转化成二氧化氯的理论转化率低, 且亚氯酸钠本身价格昂贵(约为氯气的10倍左右), 这就限制了二氧化氯作为杀菌剂的应用。

二氧化氯采用现场制备方式, 即利用亚氯酸

收稿日期: 2010-11-19。

作者简介: 孙波涛(1983-), 男, 2006年毕业于山东建筑大学给水排水工程专业。现在中国石化齐鲁分公司氯碱厂从事循环水管理工作。电话: 0533-7525569。

钠与柠檬酸反应产生二氧化氯,每天投加两次,每天消耗亚氯酸钠约 240 kg。由于现场反应器活化率偏低,二氧化氯对循环水的杀菌效果不明显,且加药间隔时间长,细菌控制不理想,循环水系统的菌数经常维持在 $10^5 \sim 10^6$ 个/mL,超出控制指标(小于 10^5 个/mL),不能对细菌生长进行有效控制。投加二氧化氯杀菌的效果见表 1。

表 1 冲击式投加二氧化氯杀菌效果

日期	异养菌数/个
2009-10-19	1.5×10^5
2009-10-26	1.2×10^5
2009-11-09	4.0×10^5
2009-11-30	1.5×10^5
2009-12-07	1.4×10^5
2009-12-14	3.0×10^4
2009-12-31	5.0×10^4
2010-01-25	1.1×10^5

使用二氧化氯对循环水的运行成本影响较大,氯气和二氧化氯对循环水成本的影响见表 2。

表 2 二氧化氯与氯气价格比较

项目	单价/(元·t ⁻¹)	用量/t	总额/元
二氧化氯	6 500	42	273 000
氯气	1 400	36	50 400

通过以上分析可知,采用二氧化氯杀菌可降低投加杀菌剂对循环水氯离子浓度的影响,杀菌效果不理想,成本较高。

3.2 采用系统排污,降低循环水系统氯离子浓度

氯离子进入系统后,其含量不随水分蒸发而降低。设补充水中氯离子的浓度为 C_M ,而循环水中氯离子浓度 C 只是随着补充水量和排污水量的变化而变化,那么对系统中氯离子浓度的瞬时变化可作如下的分析^[2]。

氯离子的瞬时变化量为 $d(V C)$,氯离子随补充水的加入而引起的瞬时增加量为 $M C_M dt$,氯离子随排污水的排出而引起的瞬时减少量为 $B C dt$,根据物料衡算的概念,系统中氯离子瞬时变化量应该等于进入系统的瞬时量和排出系统的瞬时量的代数之和。以公式表示如下:

$$\frac{dC}{\left(\frac{M C_M}{V} - \frac{B C}{V}\right)} = dt \quad (1)$$

式中: V ——系统中水的总容量, m^3 ;

C ——系统中氯离子的瞬时浓度, mg/L ;

M ——补充水量, m^3/h ;

C_M ——补充水中氯离子浓度, mg/L ;

B ——排污水量, m^3/h 。

设系统在 t_0 时,氯离子的浓度为 C_0 ,经 t 后,氯离子的浓度为 C 。对式(1)积分,可得式(2):

$$\int_{C_0}^C \frac{dC}{\frac{M C_M}{V} - \frac{B C}{V}} = \int_0^t dt \quad (2)$$

经整理后可得式(3):

$$C = \frac{M C_M}{B} + \left(C_0 - \frac{M C_M}{B} \right) e^{-\frac{B}{V}(t-t_0)} \quad (3)$$

由式 $K = \frac{M}{B}$, $\Delta T = t - t_0$,最后整理得式(4):

$$B = \frac{V}{\Delta T} \ln \frac{C_0 - K C_M}{C - K C_M} \quad (4)$$

式中: ΔT ——系统排污时间, h ;

K ——系统浓缩倍数。

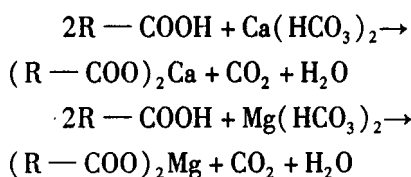
循环水中氯离子浓度的控制指标为 $900 mg/L$,假定系统排污前的氯离子浓度 $C_0 = 900 mg/L$,以 24 h 氯离子浓度降低 $100 mg/L$ 为合格,即 $C = 800 mg/L$ 。系统浓缩倍数 $K = 5.5$,补充水中氯离子浓度 $C_M = 120 mg/L$,系统中水的总容量 $V = 8 000 m^3$,系统排污时间 $\Delta T = 24 h$,计算 $B = 180 m^3/h$,排污一次的水量为 $4 320 m^3$,以每月排污量 2 次计算,年排污量为 $1.04 \times 10^5 m^3$ 。由此可见采用系统排污的方法,降低循环水系统氯离子浓度,水资源浪费严重。

3.3 采用离子交换树脂,降低补充水的氯离子浓度

由于离子交换树脂具有选择性,弱碱性阴离子交换树脂只能与强酸阴离子发生离子交换,不能吸附弱酸阴离子,因此氯离子容易被弱碱性阴离子交换树脂吸附交换^[3]。但树脂上的活性基团在水中离解能力很低,受水的 pH 值影响很大, pH 值升高,水中氢氧根离子抑制交换反应的进行,因此弱碱阴离子树脂对氯离子的交换反应,只能在酸性条件下进行。第八循环水场为了控制循环水中钙镁离子浓度,部分工业水经过软化处理后进入循环水,软化器采用弱酸阳离子交换器,处理后水的 pH 值降至 2~4,在软化器之后增设 1 台弱碱阴离子交换器,以除去补充水中的氯离子,

从而达到降低补充水氯离子浓度的目的。

现有的软化水处理流程是工业水通过装有 D113 大孔弱酸丙烯酸系阳离子交换树脂的交换器后,去除了水中的碳酸盐硬度,反应式如下:



由软化器底部流出的软化水进入脱碳塔上部,遇到从脱碳塔底部由脱碳风机自下而上吹进来的空气时,酸性软化水中的 H₂CO₃ 被分解成二氧化碳和水。脱掉 CO₂ 后的软化水贮存在软化水池中,并靠重力流到集水池中,作为补充水。

软化水处理系统见图 1。

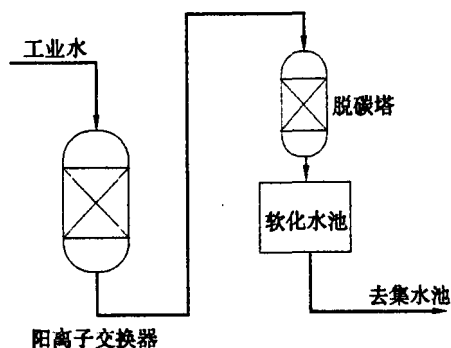
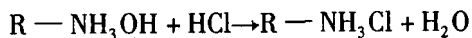


图 1 软化水处理系统

软化处理后的水质指标 pH 值为 2 ~ 4, 钙离子浓度不大于 40 mg/L, 氯离子、硫酸根等阴离子浓度保持不变。

在弱酸阳离子交换器后增加 1 台弱碱阴离子交换器,去除水中氯离子^[4]。反应式为:



增加弱碱阴离子交换器的水处理系统如图 2 所示。

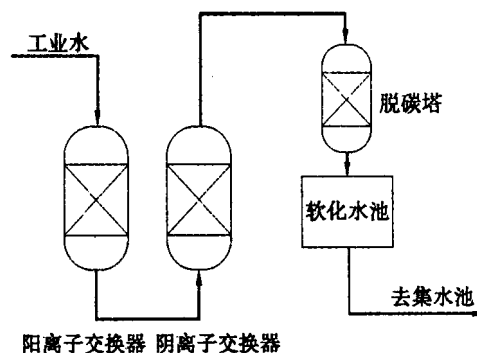


图 2 增加弱碱阴离子交换器后的水处理系统

增加弱碱阴离子交换器后的水质指标 pH 值为 6 ~ 7, 钙离子浓度不大于 40 mg/L, 氯离子浓度不大于 5 mg/L, 有效地降低了工业水对循环水氯离子浓度的影响。

4 结论

影响循环水中氯离子浓度的主要因素是工业水的氯离子浓度以及氯气杀菌,采用二氧化氯杀菌可降低投加杀菌剂对循环水氯离子浓度的影响,杀菌效果不理想,成本较高。采用系统排污降低氯离子浓度,水资源浪费大。采用在弱酸阳离子交换器后增加 1 台弱碱阴离子交换器,去除水中氯离子,可有效地降低工业水对循环水氯离子浓度的影响。

参考文献

- 1 齐冬子. 敞开式循环冷却水系统的化学处理. 北京: 化学工业出版社, 2005
- 2 周本省. 工业水处理技术. 北京: 化学工业出版社, 2002
- 3 严煦世, 范瑾初. 给水工程. 北京: 中国建筑工业出版社, 1999
- 4 王一平. 浅除盐技术的原理及应用. 南京: 江苏教育出版社, 1996

ANALYSIS AND COUNTERMEASURES ON FACTORS INFLUENCING CHLORIDION CONCENTRATION IN CIRCULATING COOLING WATER SYSTEM

Sun Botao and Xu Zhidong

(Chloro - Alkali Complex of Qilu Branch Co. , SINOPEC, Zibo, Shandong, 255411)

Abstract Chloridion existing in the circulating cooling water system can cause corrosion of all - metal plant. This paper analyzed and pointed out that chloridion concentration in indus-

trial water and chlorine sterilization were the major factors influencing chloridion concentration in the circulating cooling water system. A weak - base anion exchanger was added behind the weak - acid cation exchanger to remove chloridion in the water, which can reduce effectively the influence of industrial water on chloridion concentration in the circulating water.

Key words circulating water, chloridion, influence, countermeasure

(上接第 285 页)

SUMMARY ON CAPACITY EXPANSION AND REFORM OF 150 kt/a MTBE DEVICE

Zhou Tie

(SINOPEC Zhenhai Refining & Chemical Company, Ningbo, Zhejiang, 315200)

Abstract Combined the industrial running course of Zhenhai 150kt/a MTBE device after the capacity expansion and reform, the problems existing in the device operation were analyzed, and the applied measures and acquired effectiveness were summarized.

Key words capacity expansion and reform, MTBE, catalyst, isobutene, optimization

(上接第 291 页)

APPLICATION OF DBD PLASMA TECHNOLOGY IN TREATMENT OF STINK GAS OF ACRYLIC FIBER PLANT

Qiu Chunshu

(Qilu Branch Company of SINOPEC, Zibo, Shandong, 255400)

Abstract Dimethylamine existed in evacuation gas of solvent recovery unit in Acrylic Fiber Plant of Qilu Branch Company, which caused stink emission in the complex zone. After the evacuation gas was treated with low - temperature plasma generated by DBD, the removal rate of dimethylamine reached over 99.6%. The stench concentration in the chimney off - gas was less than 1000, which met the discharge standard requirement of the state environmental protection. The stink emission problem in the complex zone was solved.

Key words stink, dimethylamine, DBD plasma body, dielectric barrier discharge

聚合釜 DCS 生产 PVC 温控技术获专利

天业化工中发公司研发的小型聚合釜 DCS 生产 PVC 反应温度的控制方法获得国家发明专利。该技术首次使用 DCS 控制聚合反应釜的升温、过渡、恒温、停釜过程,预设 3 个辅助参数值,进行顺序投料后再打开蒸汽调节阀至指定阀位控制,由程序进行判断,达到设定值进入反应阶段。该技术能使反应温度达到理想控制标准,从而使反应平稳,保证并优化了产品质量,实现了聚合生产关键工序的自动控制。

(本刊摘编)