

关于氨厂循环水加氯杀菌规律的探索

曹正良, 冯 悦

(锦西天然气化工有限责任公司, 辽宁 葫芦岛 125001)

摘 要: 根据我公司循环冷却水系统 1998 年 11 月至 1999 年 4 月期间水中余氯异常的现象, 和水中 NO_2^- 、 NH_4^+ 含量、pH 值等因素对余氯和菌藻的影响, 论述了氨厂循环水加氯杀菌规律, 同时强调了循环水系统运行管理的重要性。

关 键 词: 循环冷却水; 余氯; 菌藻

中图分类号: TQ 441 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0935(2006)06-0344-03

锦西天然气化工有限责任公司为年产 30 万 t 合成氨、52 万 t 尿素的大型化肥企业, 为之配套的循环冷却水系统循环量为 $18\ 000\ \text{m}^3/\text{h}$, 保有水量 $7\ 000\ \text{m}^3$ 。水质稳定处理采用自然 pH 值全有机磷配方, 菌藻控制冬季每天加氯 1 次, 夏季每天加氯 2 次, 加氯量为 50 kg, 要求水中余氯为 $0.5 \sim 1.0 \times 10^{-6}$, 并根据水中菌藻的繁殖情况投加非氧化性杀菌剂。菌藻控制指标: 异养菌数 $< 5 \times 10^5$ 个/mL; 铁细菌数 < 100 个/mL; 硫酸还原菌数 < 50 个/mL; 粘泥 $< 4\ \text{mL}/\text{m}^3$ 。

1 循环冷却水余氯异常现象

1998 年 11 月 ~ 1999 年 4 月期间, 工厂循环冷却水系统在运行过程中连续出现了余氯不能达标的现象。11 月 21 ~ 25 日期间, 水中余氯的平均值

仅为 0.2×10^{-6} , 有 6 次余氯量分析不出来, 21 日加氯量 95 kg, 分析余氯结果为 0.1×10^{-6} 。22 日加氯 110 kg, 余氯量勉强达到 0.5×10^{-6} 。

1995 年 1 月 17 日, 由于加氯量过大, 致使水的 pH 由 8.6 下降至 8.34, 这是该配方投入使用多年来从没出现过的。表 1 为 1998 年 11 月至 1999 年 4 月的加氯情况。

表 1 1998.11 ~ 1999.4 期间加氯量

月 份	11	12	1	2	3	4
全月加氯量/kg	2 633	2 289	2 745	2 776	2 931	3 573

注: 设计加氯量为 $1\ 500\ \text{kg}/\text{月}$ 。

同时与水中余氯难以达标的情况相对应的是这段时间水中菌藻多次超标。2 表为菌藻超标情况。

表 2 1998.11 ~ 1999.4 异养菌超标情况

月 份	11	12	1	2	3	4
各个月份异养菌超标个数数据/(个·mL ⁻¹)	6.71×10^5	3.75×10^6	1.35×10^6 4.3×10^6	1.14×10^6 1.85×10^6 9.6×10^5	1.1×10^6 6.0×10^5	1.3×10^6 4.1×10^6

注: 异养菌的分析频率为 1 次/周, 异养菌数要求 5×10^5 个/mL。

表 3 投加非氧化性杀菌剂情况及效果

投加时间	药剂名称	投加重 量/kg	投加前异养 菌数个/mL	投加后异养 菌数个/mL
98.11.14	异噻唑啉酮	550	6.71×10^5	4.6×10^5
99.2.1	季铵盐	700	1.88×10^6	9.6×10^5
99.3.21	季铵盐	1 000	1.1×10^6	6.0×10^5

从 1998 年 11 月 ~ 1999 年 4 月期间, 先后数次投加非氯化杀菌剂, 从菌藻分析结果看, 杀菌效果并不理想, 如表 3。

收稿日期: 2005-02-28

作者简介: 曹正良(1962-), 男, 高级工程师。

2 原因分析

在循环冷却水系统中,余氯量与水中菌藻的数量是相互联系、相互作用的。在对循环水的运行状况详细分析后认为,造成上述现象的原因是由于系统中 pH 值、水中 NO₂⁻、NH₄⁺ 含量等几种因素的影响,使水的余氯降低、杀菌的效果降低,从而引起水中菌藻繁殖加剧。反过来菌藻的大量繁殖又消耗了水中的余氯,使水中余氯难以达标,如此反复循环作用,至使水中菌藻处于失控状态。

2.1 pH 的影响

由于水质稳定处理采用自然 pH 值全有机磷配方,要求不控制 pH 值,水的 pH 值一般在 8.7 以上,而使用氯杀菌起主要作用的是氯在水中生成的分子状态的次氯酸,有资料显示,水中 pH 值越高,投加到水中的氯以次氯酸形式存在的百分比越小,在 pH 值大于 8.5 时,次氯酸只占不到 10%。这就造成了在高 pH 值的循环水系统中氯杀菌效果明显降低,不能把微生物控制在要求的范围内。

2.2 水中[NH₄⁺]的影响

根据资料,由于氯在冷却水中与氨、有机物、微生物和其它还原性物质发生作用而被消耗,加氯量与水中的余氯量的关系如图 1。

在 pH 值大于 7.5, 水中有 NH₄⁺ 存在的情况下,其反应见图 1。

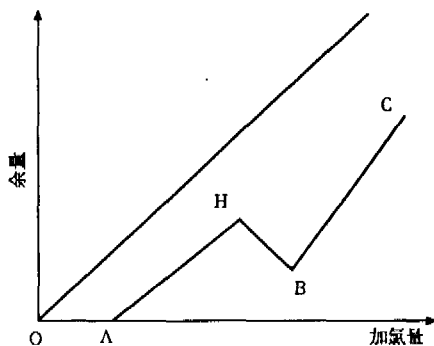
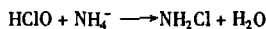
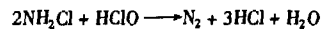


图 1 在水中含氨时的理论折点加氯图



其中所生成的氯胺对细菌、真菌、藻类都有杀生的作用,但效果都比次氯酸差。有文献证明,组织溶解菌(E. histolytica)的孢子在可比较的条件下, NH₂Cl 的杀菌率仅为次氯酸的 22%。

由图 1 可知,如果循环水中存在有一定量的氨时,在开始加氯时,OA 段的加氯量被水中的微生物、粘泥、有机物等还原性化合物消耗掉,余氯量为 0,此时细菌大部分被杀灭,但效果并不可靠,没有余氯来抑制细菌再度繁殖,在 AH 段,表示有余氯增加,但是此时只是化合性余氯(大部分为氯胺),杀菌效果远不如下次氯酸,而在 HB 段,余氯量反而有所下降,是由于有如下反应:



化合性余氯(氯胺)转化生成氮气,当到达 B 点后,生成的才是自由性余氯次氯酸,只有过了 B 点才能保证氯的杀菌效果。这就要求在加氯杀菌时,只要条件允许,尽量保证加氯量在 B 点后。

另外,由于主装置运行不稳定,存在工艺泄漏,造成凉水塔周围的空气中的氨含量过高,空气中氨在冷却塔中与循环水接触时,就会溶入水中,使水中的 NH₄⁺ 含量升高。另外,在凉水塔南侧几米处,有一工业冷凝液的排放点。经取样分析,排放蒸汽中的 [NH₄⁺] 含量为 300 ~ 1 500 × 10⁻⁶。大部分蒸汽被风机抽入冷水塔中,冷却塔又成了氨吸收塔,使水中氨含量增加。表 4 是循环冷却水中 NH₄⁺ 含量情况。

表 4 水中 NH₄⁺ 含量情况

NH ₄ ⁺ 含量	11	12	1	2	3	4
水中 NH ₄ ⁺ 的平均值 × 10 ⁻⁶	6.92	5.01	5.29	6.96	5.74	7.64
水中 NH ₄ ⁺ 的最大值 × 10 ⁻⁶	44.76	16.86	40.98	44.6	33.0	49.5

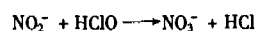
由表 4 可见,水中氨含量有时很高, NH₄⁺ 与次氯酸反应生成氯胺,使氯的杀菌效果大为降低,水中的微生物得不到有效的控制,同时也造成水中余氯过低。

2.3 加氯设备的影响

由于循环水系统运行 3 年多,加氯机长期使用,故障频繁,使加氯很难达到要求。主要表现为:不能保证定时加氯;加氯速度慢,在所要求时间内达不到设计要求的加氯量。因此,不能达到冲击式加氯应有的杀菌效果。

2.4 水中其它耗氯物质的影响

氯容易与水中的还原性物质发生反应,而被消耗。在循环冷却水日常分析结果中,曾有多次 NO₂⁻ 含量在 2 × 10⁻⁶ 以上, NO₂⁻ 与 HClO 会发生以下反应:



有资料显示,水中 NO_2^- 含量大于 1×10^{-6} 时,加氯就会有困难。从图 1 中,可以看出加氯曲线在 OA 段,余氯为零。氯都有消耗在与一些还原性物质的反应上了。关于水中各种物质的耗氯作用还有待于我们进一步研究,在加氯过程中应给予足够的重视。

3 措 施

根据对余氯异常现象的分析,有针对性采取了措施。

3.1 提高加氯量

根据 pH 值高的现状,适当地加大加氯量,从 3 月起,改为 1 天加氯两次,在分析水中余氯大于 0.5×10^{-6} 后,再维持加氯 1 h,以保证水中余氯,保证杀菌效果。

3.2 减小 NH_4^+ 污染

主装置优化操作减少氨的排放,减少空气中 NH_3 的含量,从而降低循环水中的 NH_4^+ 含量。并且将凉水塔前的冷凝液排放量管道改入地下,消除含氨蒸汽的逸出对循环水的影响。在主装置停车期,空气中氨气含量过大时,应及时提高加氯量或投加非氯化余菌剂,以保证杀菌效果。

3.3 更换加氯设备并作好设备日常维护

将加氯机更换为新型瑞高加氯机,加强加氯系统的日常维护,保证定时加氯,提高了加氯速度。并根据氯瓶中的液氯蒸发状况,增加淋水装置,以加快液氯的蒸发,确保在尽短的时间内达到有效余氯浓度,保证杀菌效果。

3.4 注意气候、运行状况变化等因素对循环水运行的影响

注意风向、气温等气候因素,主装置开停时和设备有泄漏时对加氯的影响,及时采取措施。比如风向为南风时,若有含氨的空气吹向凉水塔,就需要调整加氯量。

经采取以上措施后,在 1999 年 5 月循环水余氯和水中的菌藻都恢复了正常状态。

4 结 论

通过这次事故,说明了循环水在采用了较好的水处理方案后,加强管理的重要性。技术人员应根据配方要求,针对整个系统运行情况和各种影响因素的变化,有预见性的进行调整,以保证水质的稳定运行。

Research on the Rule of Anti - bacteria with Adding Chlorine Into the Cooling Water in Ammonia Plant

CAO Zheng-liang, FENG Yue

(Jinxi Natural Gas Chemical Co. Ltd P.O. B. Huludao 125001, China)

Abstract: According to the abnormal phenomena of the residual chlorine in cooling water system in our plant from November 1998 to April 1999, the rule of anti - bacteria with adding chlorine in the system was introduced and the influencing factors such as the pH, the contents of NO_2^- and NH_4^+ were discussed. Meanwhile, the importance of the operating management in the cooling water system was emphasized.

Key words: Cooling Water; Residual Chlorine; Bacteria and moss

年产 100 万吨甲醇项目在内蒙古乌审旗开工

该项目由鄂尔多斯市荣程能源化工公司投资,总体规划为年产 500 万 t 兰炭、100 万 t 甲醇,分三期进行。其中,一期工程为年产 100 万 t 兰炭、20 万 t 甲醇,总投资 10 亿元。

该项目以乌审旗煤田的不粘煤为原料,选择国内先进的采用煤气熄焦技术直立炭化炉装置生产气焦和炭化煤气,利用炭化煤气制取甲醇。年产值可达 10 亿元,上缴税金 1.9 亿元。在生产兰炭的同时,联产甲醇、焦油、粗笨、硫氨等产品,充分利用煤炭资源进行转化,形成煤化工产业链。