

# 循环水余氯偏低且不易控制原因分析及处理

梁艳文 赵江宜 李 伟 (重庆卡贝乐化工有限责任公司, 重庆 401256)

**摘要:** 分析重庆卡贝乐化工有限责任公司 80 万 t/a 甲醇循环水装置余氯偏低影响因素, 并针对 pH 值和温度的影响因素、氨氮和微生物的影响因素、循环水采用回用水补水对加氯量的影响因素、加药方式和加氯速度的影响因素进行调整, 得出余氯控制及循环水整体杀菌控制要点。即加强循环水杀菌, 并适当大排大补进行置换水体, 结合循环水 ORP 值进行杀菌, 严格监控水体微生物量。

**关键词:** 循环水; 余氯、微生物; 氨氮; COD; ORP

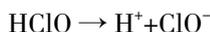
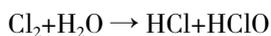
重庆卡贝乐化工有限责任公司循环水系统主要由 5 台冷却塔风机、4 台循环水泵, 水保有量 10000m<sup>3</sup>, 循环量 20000m<sup>3</sup>, 向甲醇及辅助装置提供冷却水。装置日常采用氯气作为氧化型杀菌剂, 余氯控制指标为 0.2~0.5mg/L<sup>[1]</sup>。2021 年 1 月 30 日循环水在化学清洗预膜逐步投入正常运行后, 于 2 月 22 日余氯逐步开始持续偏低, 且不易控制。若不分析原因, 及时处理, 会造成细菌藻类大量滋生, 严重可导致水冷器堵塞, 引起系统波动, 甚至装置停车。因此找到余氯偏低原因, 并进行恰当处理成为亟待解决的问题。

## 1 循环水余氯控制因素分析

水中加氯量可以分为需氯量和余氯两部分。需氯量指用于灭活水中微生物、氧化有机物和无机还原性物质等所消耗的氯<sup>[2]</sup>。实际生产中会由于水中含有耗氯物质和温度等因素的影响, 使加氯量、余氯的关系变得非常复杂。循环水系统日常采用氧化性杀菌剂氯气杀菌。月度根据系统细菌情况冲击投加非氧化性杀菌剂杀菌剥离, 以保证循环水系统细菌和粘泥在可控范围。正常情况, 余氯会随加氯量的增多而增加, 但当循环水中细菌、有机物、还原性无机物等耗氯物质存在时就会造成余氯偏低<sup>[3]</sup>。

### 1.1 氯气杀菌基本原理

为了更好的控制余氯, 保证水质, 应了解循环水中氯气的存在状态和作用机理。当氯气溶解在水中时, 会发生下列两个反应:



氯气杀菌主要通过 HClO, 当 HClO 分子到达细菌内部时, 与有机体发生氧化作用而使细菌死亡。ClO<sup>-</sup> (次氯酸盐) 虽然有氧化作用, 但由于静电斥力难于接近带负电的细菌, 杀菌作用有限<sup>[4]</sup>。

### 1.2 影响余氯的因素

#### 1.2.1 pH 值、温度和光照的影响

2021 年循环水系统自运行以来, 逐步提升浓缩倍数, 水体碱度提高, 加氯后 HClO 的含量逐渐减少, ClO<sup>-</sup> 含量逐渐增加, 杀菌效果下降, 耗氯量增加, 余氯偏低。日常控制循环水的 pH 值在 7.8~8.4, 当系统浓缩倍数提升后, 应适当提高浓硫酸加入量, 控制碱度, 使加氯时

HClO 的含量维持在较高水平。同时, 循环水温度和光照也是影响余氯的重要因素, 温度越高氯气溶解度下降, 且易挥发, 光照也会使 HClO 分解<sup>[5]</sup>。故而夏天加氯量比冬天大, 日常光照比较强或气温高时余氯会偏低。

#### 1.2.2 氨氮和微生物的影响

循环水系统是敞开式系统, 凉水塔将回水冷却时会吸入大量的空气, 空气中的氨氮类物质溶入循环水系统, 也会消耗一定量氯气。微生物随补充水不断进入循环冷却水系统, 与此同时, 从冷却塔喷淋下来的冷却水又从空气中捕集了大量的微生物。充沛的水量为微生物的生长提供了水源。水温通常在 28~42℃ 之间 (平均温度为 35℃), 特别有利于某些微生物的生长。冷却水在冷却塔内的喷淋曝气过程中溶入了大量的氧气, 为好氧性微生物提供了必要条件; 而冷却水中悬浮物形成的淤泥又为厌氧微生物提供了庇护所。

#### 1.2.3 循环水补水水质影响

目前循环水补水主要有工业水约 150t/h。回用水主要有脱盐水浓水 80t/h、工艺冷凝液约 40t/h 和烟气洗涤水约 20t/h。工业水源为长江水, 经混凝杀菌等初处理, 控制余氯低于 0.05mg/L。工业水源整体比较稳定, 水厂清水池壁未见青苔藻类明显滋生, 工业水水质无明显异常。

回用水中工艺冷凝液对余氯的影响最大, 根据分析工艺冷凝液中的 COD 以及余氯消耗情况以及前期工艺冷凝液回收至原水箱后引起的微生物滋生严重等现象, 可以判断, 工艺冷凝液中存在少量的“有机物”, 这些“有机物”被循环水中的微生物提供营养源, 消耗大量的氯气, 使得余氯偏低。通过微生物培养试纸及系统余氯数据, 可以推断当水中细菌基数较高时候, 回收的工艺冷凝液中的“有机物”为细菌微生物所吸收, 消耗氯气较多。当水体中细菌基数保持非常低的水平的时候, 这些工艺冷凝液中的“有机物”便不能被充分吸收, 消耗氯气较少。

#### 1.2.4 加氯方式和加氯速度

系统采用冲击式加氯, 使循环水中微生物的数量急剧降低到一个很低的数值, 到这个数值后, 微生物就不容易恢复到原来的状况<sup>[6]</sup>。目前加氯方式可行, 但氯气的蒸发速度受环境温度和氯瓶内存量等因素限制, 每天

加氯的速度很难统一，也会出现氯瓶余量不足时，加氯速度慢，分析余氯偏低。

## 2 调试处理过程

### 2.1 调整循环水 pH 值

当循环水电导  $\leq 2500 \mu\text{s/cm}$  时，浓度倍数在 5 左右，碱度在 250mg/l，控制 pH 值在 8.2-8.4。当循环水电导  $2500 \mu\text{s/cm}-3000 \mu\text{s/cm}$  时，浓度倍数在 6 左右，碱度在 250mg/l-300mg/l，要增加浓硫酸加入量，调整 pH 在 8.1-8.3，并增加连排量，控制浓缩倍数和碱度。同时根据环境温度情况，提高氯气加入量。

### 2.2 控制微生物、细菌等数量

综合循环水整体水质情况，每周做一次细菌数（通过细菌培养试纸）控制水体中异养菌  $< 10000$  个 /mL，近期水体中异养菌数最大在 4000 左右，细菌基本可控，如图 1 所示。同时根据系统余氯和细菌情况，间歇性采用氯气和次氯酸钠组合杀菌。月度采用季胺盐和异噻唑啉酮交替冲击性对系统杀菌剥离。

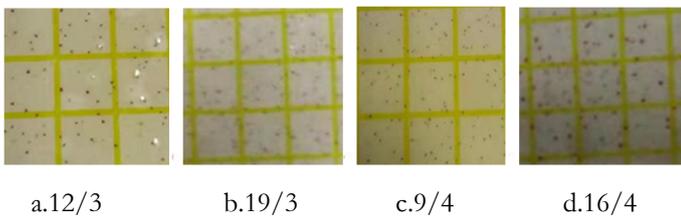


图 1 微生物细菌测试图

### 2.3 排除循环水回用水带入有机物

对工艺冷凝液和机封冷却水回水做了水样分析，机封水中 COD 偏低，未检出甲醇，排除了甲醇泄露进系统。工艺冷凝液分析 COD 未检出，但仍不排除带入少量有机物。4月4日，将工艺冷凝液退出循环水系统后，同样加药量情况下，余氯均冲到较高值，如表 1 所示。基本可以推断，工艺冷凝液在水体温度较高，水体细菌量较高时，会消耗较多的氯气。

考虑到工艺冷凝液电导较生产水低，在同样浓缩倍数情况，工艺冷凝液退出循环水后，装置水耗较大。因此，在循环水细菌基本可控，整体水质较好的前提下，余氯可控后，对工艺冷凝液也作回收处理。

表 1 工艺冷凝液退出前后余氯变化

| 时间         | 4月1日 | 4月2日 | 4月3日 | 4月4日 | 4月5日 | 4月6日 | 4月7日 |
|------------|------|------|------|------|------|------|------|
| 加氯气 (kg)   | 80   | 80   | 80   | 80   | 80   | 80   | 80   |
| 加次氯酸钠 (kg) | 600  | 600  | 600  | 600  | 600  | 600  | 600  |
| 余氯值 (mg/L) | 0.08 | 0.09 | 0.12 | 0.13 | 1.53 | 2.21 | 0.99 |

### 2.4 优化加氯方式和加氯速度

#### 2.4.1 及时更换氯瓶，保证加氯速度

由 1 次加氯 120kg，改为 2 次加氯，每次 75kg，第 2 次加氯后余氯能控制在 0.5-0.7mg/l。由于第 1 次加氯后，氯瓶蒸发结冰，为保证加氯速度，更换氯瓶加氯。氯瓶频繁换管，操作安全风险大，同时，总加氯量过大，

系统氯离子明显升高。调试 3 天后，恢复每班 1 次加氯，操作上调整氯瓶加完 600kg 后，更换氯瓶。

#### 2.4.2 引入 ORP 表，在线监控余氯水平

循环水 ORP 值，反映了水体的氧化还原电位值，能定性的反映水体余氯水平。安装在线 ORP 表，经操作摸索 ORP 值在 450mv 以上时余氯基本合格，如表 2 所示。

表 2 ORP 值对应循环水余氯测试值

| 时间          | 4月13日 | 4月15日 | 4月16日 | 4月17日 | 4月18日 | 4月19日 |
|-------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| ORP 峰值 (mv) | 660   | 309   | 303   | 535   | 690   | 570   |
| 余氯值 mg/L    | 0.49  | 0.1   | 0.09  | 0.24  | 0.48  | 0.29  |

### 3 余氯控制及循环整体杀菌控制要点

通过分析余氯影响因素，环境温度、水体微生物量、工艺冷凝液的回收等关键因素交织在一起，导致系统余氯阶段性偏低且不易控制，现制定控制要点：

①回收工艺冷凝液后，循环水各项指标需要严格控制，特别是余氯值、异养菌数量、浊度以及水体中悬浮物的情况。如余氯长期偏低，不能很好控制，则暂时停止回收，加强循环水杀菌，并适当大排大补进行置换水体，尽快使循环水恢复正常；②结合循环水 ORP 值，若加氯时 ORP 低于 450mv，可同时投加 200-300kg 次氯酸钠组合杀菌；③严格监控水体微生物量，根据系统水质情况，每周至少做一次微生物细菌试纸测试，控制水体中异养菌  $< 10000$  个 /mL；④氯气杀菌贡献一定的氯离子，导致水体氯离子含量较高。氯离子过高，不锈钢设备发生应力腐蚀的风险增大，所以，在保证水体杀菌效果的同时，不能为了提升余氯而过度加大氯气量。否则，氯离子高，水体置换量大，各类药剂加入量、水耗都会大幅度提升。

### 4 总结

循环水系统回收水种类较多，余氯指标控制有一定难度，通过引入 ORP 表对循环水进行在线监控，间接地表征了水体余氯水平，并根据循环水细菌数量调整加氯方式和加氯量，日常控制循环水 ORP 值在 450mv-600mv，基本解决了循环水余氯偏低且不易控制问题，这为整个装置的安全稳定运行提供了有力保障。

#### 参考文献：

- [1] GB/T 50050-2017. 工业循环冷却水处理设计规范 [S]. 中华人民共和国住房和城乡建设部, 2017.
- [2] 陆善忠, 窦从容. 工业循环冷却水中微生物的危害及控制 [J]. 给水排水, 2004, 30(6): 34-39.
- [3] 郑卫东, 冯梅堂, 田利. 循环水系统微生物产生原因及杀菌方案 [J]. 清洗世界, 2008, 24(8): 46-48.
- [4] 李圆圆. 工业循环水处理技术研究 [J]. 化工管理, 2021 (14): 24-25.
- [5] 胡雍, 张洪林, 钱新华. 炼油循环水系统微生物问题分析及对策 [J]. 油田节能, 2005, 16(3): 24-27.
- [6] 齐冬子. 敞开式循环冷却水系统的化学处理 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2001.