

电厂用阳离子交换树脂高温分解特性研究

荆玲玲 朱志平 张 辉 熊书华

(长沙理工大学 化学与生物工程学院 湖南 长沙 410076)

摘 要: 漏入热力系统破碎阳树脂的高温分解是电站水汽系统 SO_4^{2-} 含量超标的原因之一。针对这一问题, 采用高压釜实验对几种凝结水精处理常用阳树脂的 SO_4^{2-} 高温分解特性进行了研究。结果表明: 阳树脂高温分解后其交换基团 ($-\text{SO}_3\text{H}$) 会从树脂骨架上脱落并产生 SO_4^{2-} , 其分解产生 SO_4^{2-} 的量随分解温度的升高而增大, 当温度超过 200°C 后会出现骤增现象, 并产生大量酸性物质; 旧树脂分解产生 SO_4^{2-} 的量略小于新树脂, 但会产生更多的酸性物质; 在 280°C 条件下, 阳树脂分解产生 SO_4^{2-} 的量随时间的增加而增加, 实测 SO_4^{2-} 结果与红外光谱检测结果都表明某些树脂分解 24 h 后几乎达完全分解。

关 键 词: 阳离子交换树脂; 高温分解; SO_4^{2-} ; 离子色谱法; 红外光谱

中图分类号: TQ322.4 文献标识码: B

引 言

近些年来, 国内外核电站都曾发生过凝结水精处理系统投运后蒸汽发生器液相中 SO_4^{2-} 含量明显升高甚至超标的问题。研究发现, 除了阳树脂的 SO_4^{2-} 溶出问题之外^[1], 漏入水汽系统的强酸性阳离子破碎树脂的高温分解是造成这一现象的另一可能原因^[2~4]。

离子交换树脂是电站除盐系统的主要材料, 正常情况下, 树脂漏入锅炉给水系统的几率非常小^[5]。但是由于凝结水精处理系统与机组热力设备水汽系统直接相连, 故在特殊情况下 (如除盐设备运行不当、树脂再生装置设计不合理或检修不及时等) 就有可能发生树脂漏入水汽系统的现象。而且凝结水精处理系统运行、树脂输送和再生过程中树脂的擦洗、碰撞、水流扰动作用^[4], 以及水中氧化剂的氧化和铁污染等原因导致的老化作用都会致使树脂产生破损^[6], 形成破碎树脂, 进而漏过树脂捕捉器进入给水系统, 在水汽系统的高温高压条件下分解产生一系列有害物质, 严重影响汽水品质, 导致热力系统设备管道的金属腐蚀。运行中强酸阳树

脂的破碎问题比强碱阴树脂更加严重^[6]。

李志刚等人曾对当时所用几种国产阴、阳树脂的高温分解特性进行了研究^[7], 但关于强酸性阳树脂高温分解产生 SO_4^{2-} 的特性研究还未见报道。针对这一问题, 本研究利用高压釜对目前凝结水精处理常用的几种苯乙烯系强酸阳离子交换树脂高温分解产生 SO_4^{2-} 的特性进行了研究。

1 实验部分

1.1 主要实验材料及仪器

1.1.1 主要实验材料

实验用树脂均由生产或使用厂家提供, 如表 1 所示。

表 1 实验用树脂

Tab. 1 Resin for use in the test

树脂分类	树脂型号	生产厂家
国产		
凝胶型	001 × 7(新、旧)	江阴苏青水处理公司
大孔型	D001MB	杭州争光树脂有限公司
进口		
凝胶型	1500H(新、旧)	罗门哈斯公司
	650C	陶氏公司
	S200	德国拜耳公司
大孔型	SP112H(新、旧)	德国拜耳公司

1.1.2 实验仪器

ICS - 900 离子色谱仪 (美国戴安公司); GCF - 1a 型高压釜 (大连自控设备厂); 35 mm × 400 mm 离子交换柱 (GB/T 5476 规定); Nicolet 6700 智能型傅里叶红外光谱仪 (美国 Thermo Electron Scientific Instruments 公司); PHS - 3C 型精密酸度计 (上海理达仪器厂); SHZ - D(III) 循环水式真空泵 (巩义市英峪予华仪器厂) 等。

收稿日期: 2010 - 02 - 25; 修订日期: 2011 - 01 - 07

基金项目: 湖南省自然科学基金资助项目 (09JJ6067); 湖南省科技攻关项目基金资助 (2010GK3171)

作者简介: 荆玲玲 (1980 -), 女, 河南郑州人, 长沙理工大学硕士研究生。

1.2 树脂的预处理

为使实验结果具有可比性,所有树脂均先水洗再进行酸、碱处理的预处理,具体预处理方法参照 GB/T 5476-1996 执行^[8]。

1.3 高温分解实验

高温分解实验以树脂的实际分解温度为起点,通常情况下 Na 型阳树脂的最高使用温度为 120℃,且考虑到高压釜的温度使用范围,故将高温分解的实验温度定为 120、160、200、240 和 280℃。实验时将树脂和水以一定比例放入高压釜中(如表 2 所示),加热至设定温度后恒温一定时间。待冷却至室温后,打开高压釜取出树脂和溶液,用离子色谱法检测溶液中 SO_4^{2-} 的含量,并测定其 pH 值,同时观察树脂的形貌变化。

表 2 不同分解温度对应的树脂与水体积比

Tab.2 Resin/water proportion at different pyrolysis temperatures

温度/℃	树脂与水体积比/mL
120	10/700
160	5/700
200	2/700
240	1/700
280	1/700

由表 2 可知,不同温度下对应树脂和水的体积比也不相同,这主要是考虑到阳树脂在不同温度条件下分解产生 SO_4^{2-} 的量也不同,且分解产生的 SO_4^{2-} 可能会对高压釜筒体内壁产生腐蚀^[9]。此外,为了防止前次实验在高压釜筒体内壁上吸附的 SO_4^{2-} 在下一实验中释放影响实验结果的准确性,每次实验前后均需用浓度约 1% 的稀 NaOH 溶液对高压釜进行清洗。

1.4 红外光谱检测

对经 280℃ 高温分解 24 h 后及实验前的树脂分别进行红外光谱测试。

2 结果与讨论

2.1 树脂形貌变化

实验结果表明,当温度低于 240℃ 时,高温分解实验前后阳树脂形貌变化不明显;但温度升至 280℃ 后,其颜色和粒径均发生明显变化。如经 280℃ 高温分解 2 h 后,001×7 由黄棕色变为深褐色,而 D001MB 则部分由米白色变为黑色且带有金属光泽;280℃ 高温分解 24 h 后,SP112H 由米白色变为

红棕色,而 S200 则由红棕色变为黑色,且粒径明显缩小(如图 1 所示)。

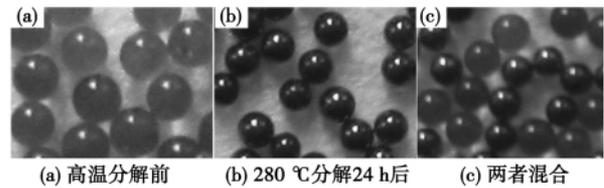


图 1 S200 高温分解前后形貌对比

Fig.1 Morphological contrast of S200 before and after a pyrolysis

2.2 不同温度条件下高温分解结果

图 2 是几种凝结水精处理常用苯乙烯系强酸阳离子交换树脂在不同温度条件下高温分解 2 h 产生 SO_4^{2-} 的情况。由于数据相差较大,图 2(a) 无法反映 120~200℃ 分解产生 SO_4^{2-} 量的变化,故由图 2(b) 补充说明。

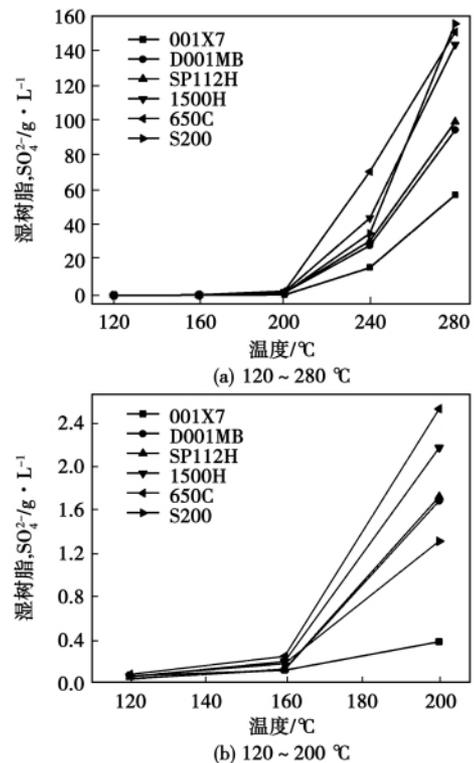


图 2 新树脂分解产生 SO_4^{2-} 随温度变化曲线

Fig.2 Curves showing a change of the quantity of SO_4^{2-} produced in the pyrolysis of the new resin with temperature

从图 2 可以看出,虽然不同阳树脂高温分解产生 SO_4^{2-} 的量稍有差异,但整体变化趋势一致,即随

着温度的升高阳树脂分解产生 SO_4^{2-} 的量也随之增加,而且,当温度超过 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 后各阳树脂分解产生 SO_4^{2-} 的量会出现骤增,如 1500H 和 650C 在温度从 200 升到 $240\text{ }^\circ\text{C}$ 时分解产生的 SO_4^{2-} 分别从 2.18 和 2.54 g/L (湿树脂) 骤增至 44.26 和 70.92 g/L ,当分解温度达到 $280\text{ }^\circ\text{C}$ 时,这两种树脂分解产生的 SO_4^{2-} 分别高达 143.46 和 150.57 g/L 。实验结果还表明,在高温条件下 ($280\text{ }^\circ\text{C}$),不同阳树脂分解产生 SO_4^{2-} 的量与各自的全交换容量相关,全交换容量大则分解产生 SO_4^{2-} 的量也多。

不同温度条件下新、旧树脂高温分解 2 h 产生 SO_4^{2-} 的情况对比如图 3 所示。其中,旧树脂的运行时间已超过 4 年,但仍在使用中(未报废)。从图 3 可以看出,旧树脂不同温度条件所对应高温分解产生 SO_4^{2-} 量的变化趋势与新树脂一致,二者的区别仅在于相同温度条件下旧树脂分解产生 SO_4^{2-} 的量略小于新树脂,如 $280\text{ }^\circ\text{C}$ 高温分解 2 h 条件下,1500H 新树脂产生 SO_4^{2-} 的量仅比旧树脂多 6.95 g/L 。

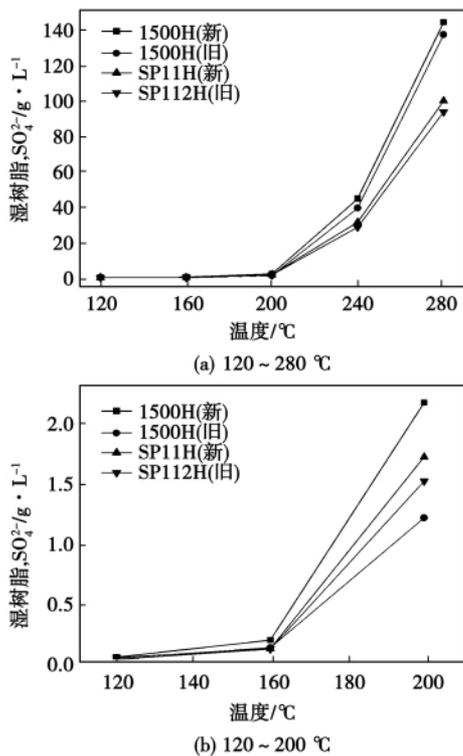
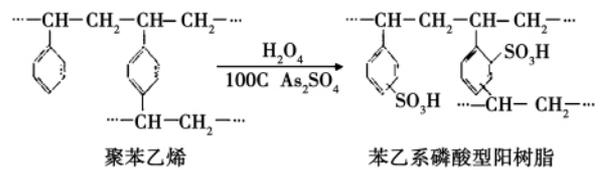


图 3 新、旧树脂 SO_4^{2-} 高温分解量对比曲线

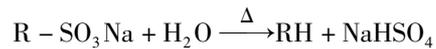
Fig. 3 Curves showing the contrast of the quantities of SO_4^{2-} produced in the pyrolysis of the old and new resin

苯乙烯系磺酸型阳离子交换树脂是由苯乙烯和

二乙烯苯聚合制得的白球在加热的条件下经磺化处理而制得的,其化学结构式为:



在高温条件下, C—S 会发生断裂,从而致使磺酸基团 ($-\text{SO}_3\text{H}$) 从树脂骨架上脱落并最终在水溶液中生成 SO_4^{2-} :



因此,阳树脂的高温分解反应实际上是磺化反应的逆反应(称为去磺化反应),且在高温下的热分解反应是不可逆的。

2.3 高温分解结果随时间的变化

图 4 给出了 S200 和 SP112H (新、旧) 在 $280\text{ }^\circ\text{C}$ 高温条件下分解产生 SO_4^{2-} 的量随分解时间的变化情况。在 $280\text{ }^\circ\text{C}$ 高温条件下,阳树脂分解产生 SO_4^{2-} 的量随时间的增加而增加。其中, S200 在高温分解 12 h 后产生 SO_4^{2-} 的量随时间变化仅稍有增加,分解 24 h 产生 SO_4^{2-} 的量为 201.58 g/L 。S200 的最小全交换容量为 2.1 mol/L ,据此可计算出其完全分解产生 SO_4^{2-} 的量应大于等于 201.6 g/L ,这也就是说, S200 在 $280\text{ }^\circ\text{C}$ 高温条件下分解 24 h 时几乎已达到完全分解。但是, SP112H 分解 24 h 后产生 SO_4^{2-} 的量为 158.68 g/L ,未达到完全分解(其最小全交换容量为 1.8 mol/L ,故完全分解产生 SO_4^{2-} 的量应大于等于 172.8 g/L)。

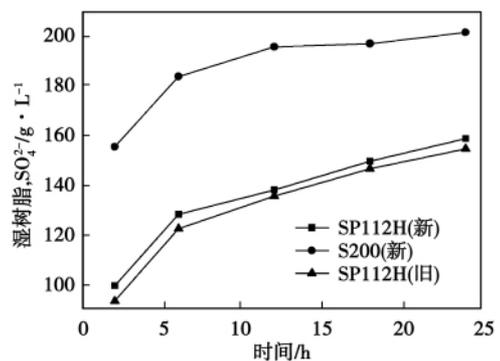


图 4 阳树脂分解产生 SO_4^{2-} 的量随分解时间变化曲线

Fig. 4 Curves showing a change of the quantity of SO_4^{2-} produced in the pyrolysis of the cation resin with time

实验结果还表明,在 $280\text{ }^\circ\text{C}$ 高温条件下新、旧树脂分

解产生 SO_4^{2-} 的量随分解时间的变化趋势一致,区别仅在于旧树脂分解产生 SO_4^{2-} 的量略小于新树脂,如 SP112H 旧树脂分解 24 h 产生 SO_4^{2-} 的量为 154.57 g/L,仅小于新树脂 4.11 g/L。

2.4 高温分解溶液 pH 值的变化

图 5 为几种树脂在不同温度条件下高温分解 2h 后所得分解溶液的 pH 值变化曲线。从图中可以看出,温度从 120 升至 200 $^{\circ}\text{C}$ 时,溶液 pH 值仅略有下降且均呈中偏碱性;当温度升至 240 $^{\circ}\text{C}$ 后,溶液 pH 值急剧下降并明显呈现酸性;当温度从 240 升至 280 $^{\circ}\text{C}$ 时,溶液 pH 值持续下降。这一变化趋势与 240 和 280 $^{\circ}\text{C}$ 分解产生 SO_4^{2-} 量骤增的结果一致,这说明常用 Na 型树脂在温度高于 200 $^{\circ}\text{C}$ 时才会分解产生大量酸性物质。而且,相同温度下旧树脂分解溶液的 pH 值低于新树脂,尤其是温度较高的情况下,如 280 $^{\circ}\text{C}$ 条件下,1500H 新、旧树脂分解溶液的 pH 值分别为 2.62 和 1.44,这说明相对于新树脂而言,旧树脂分解将产生更多的酸性物质。

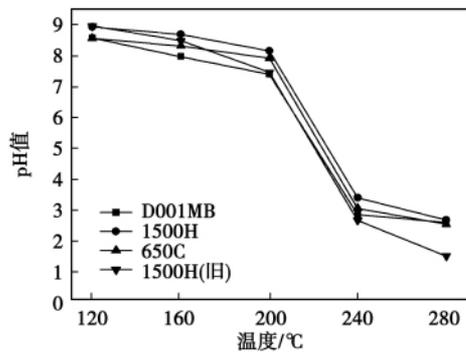


图 5 阳树脂分解液 pH 值随温度变化曲线

Fig. 5 Curves showing a change of the PH value of the cation resin pyrolytic solution with temperature

此外,240 和 280 $^{\circ}\text{C}$ 条件下产生的酸性物质及硫酸盐还会对高压釜筒体内壁造成一定程度的腐蚀,表现在实验现象上为分解溶液中含有红褐色悬浮物(铁氧化物),且米白色大孔型树脂部分变为红色(铁污染)。

2.5 树脂结构的变化

为了解高温分解后树脂结构的变化,采用 KBr 压片法对高温分解(280 $^{\circ}\text{C}$, 24 h)前后的 S200 树脂进行了红外光谱分析,结果如图 6 所示。

从图中可以看出,高温分解前后的树脂谱图中均在 3440 cm^{-1} 处有一强而宽的吸收带,说明存在 $-\text{OH}$;在 2921 cm^{-1} 和 2852 cm^{-1} 处的弱吸收峰为 $-\text{CH}_2$ 基团的 C-H 反对称和对称伸缩振动吸收

峰;在 1628 cm^{-1} 、1450 cm^{-1} 附近处的较强吸收峰为苯环中 C=C 键伸缩振动吸收峰;在 1036 ~ 1155 cm^{-1} 之间的吸收峰为 S=O 伸缩振动吸收峰,说明存在 $-\text{SO}_3\text{H}$;而位于 752 cm^{-1} 和 697 cm^{-1} 附近处的吸收峰主要为苯环 C-H 面外变形振动吸收峰,说明苯环邻位(或间位、对位)上存在取代基^[10]。由图 6 曲线对比分析可知,表现在谱图上的主要区别为高温分解后的树脂谱图在 1036 ~ 1155 cm^{-1} 之间无明显吸收峰,这一结论与实测溶液中 SO_4^{2-} 得出的结果一致,进一步说明了 S200 树脂在 280 $^{\circ}\text{C}$ 高温条件下分解 24 h 后磺酸基团已基本完全损失。

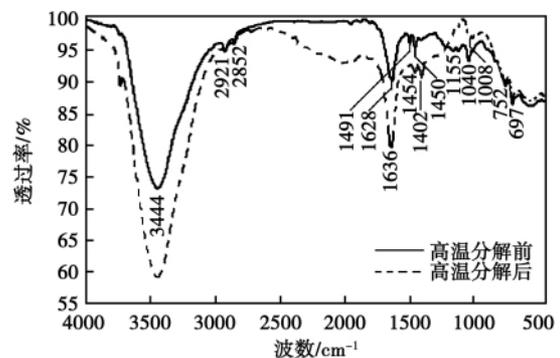


图 6 S200 高温分解(280 $^{\circ}\text{C}$ /24 h)前、后红外光谱图

Fig. 6 Infrared spectrum of S200 before and after a pyrolysis (280 $^{\circ}\text{C}$ /24 h)

3 结 论

目前电厂常用阳树脂(无论新、旧)均会在高温条件下发生分解产生 SO_4^{2-} 和酸性物质。这是因为在高温条件下,阳树脂交换基团($-\text{SO}_3\text{H}$)会从树脂骨架上脱落并最终在水溶液中生成 SO_4^{2-} ,且 SO_4^{2-} 的量随分解温度的升高和分解时间的延长而增加。当温度超过 200 $^{\circ}\text{C}$ 后,不但分解产生 SO_4^{2-} 的量会骤增,而且会产生大量酸性物质。个别阳树脂在 280 $^{\circ}\text{C}$ 条件下高温分解 24 h 后几乎已达到完全分解。

为防止阳树脂热分解产物对水汽品质和热力设备造成严重后果,根本措施是防止阳树脂的破碎及泄露。而核电站凝结水处理具有流量大、流速高、水温高及含腐蚀产物等特点,这就要求核电站凝结水处理用树脂必须具有更高的抗渗透冲击性能及抗氧化稳定性能,根据 DL/T 519-2004 和 DL/T 771-

2001 中“凝结水处理用树脂的选择”原则,应选用强渗磨圆球率大于 90% 的强酸型树脂。因此,还应进一步对实验用树脂进行抗反复渗透压冲击能力测试,以确定更适合于核电站凝结水处理用的阳树脂。此外,必须合理设计精处理设备进水装置,防止因树脂扰动导致破碎;并改进再生装置和树脂捕捉器,或增加精密过滤器及时排除混床运行过程中产生的破碎树脂。

参考文献:

[1] 荆玲玲,朱志平,熊书华,等. 凝结水精处理阳树脂硫酸根溶出特性研究[J]. 离子交换与吸附, 2011, 27(5): 435-443.
JING Ling-ling, ZHU Zhi-ping, XIONG Shu-hua, et al. Study of Sulfate Leaching Characteristics of Cation Exchange Resin Used in a Condensate Polishing System[J]. Ion Exchange and Adsorption, 2011, 27(5): 435-443.

[2] 张海宾. ATE 系统运行产生硫酸根的原因探析及解决方法[J]. 锅炉制造, 2008(2): 54-58.
ZHANG Hai-bin. Exploratory study of the causes of and solutions to production of sulfate radical in an ATE system[J]. Boiler Manufacturing, 2008(2): 54-58.

[3] 朱兴宝,熊京川,梁桥洪. 岭澳核电站二期凝结水处理系统重大技术改进[J]. 核动力工程, 2009, 30(6 增): 1-5.
ZHU Xing-bao, XIONG Jing-chuan, LIANG Qiao-hong. Major technical improvement in the condensate water treatment system in Phase II of Lingao Nuclear Power Station[J]. Nuclear Power Engineering, 2009, 30(6-S2): 1-5.

[4] 田浩. 核电站水系统硫酸根超标问题分析[J]. 核工程研究与设计, 2009(4): 72-73.

TIAN Hao. Analysis of the Problems of the Sulfate Radical Exceeding the Standard in a Water System of a Nuclear Power Plant[J]. Research & Design of Nuclear Engineering, 2009(4): 72-73.

[5] 李兴,郝慧煜. 离子交换树脂进入锅炉的原因分析与处理[J]. 工业水处理, 2009, 29(7): 80-81.
LI Xing, HAO Hui-yu. Analysis of the Causes and Treatment of the Ion Exchange Resins Entering into Boilers[J]. Industrial Water Treatment, 2009, 29(7): 80-81.

[6] 桑俊珍,王晓攀,李红. 水处理用离子交换树脂运行中存在的问题及预防措施[J]. 河北电力技术, 2009, 28(1): 43-44.
SANG Jun-zhen, WANG Xiao-pan, LI Hong. Problems Existing in and Preventive Measures for Ion Exchange Resins for Water Treatment during Operations[J]. Hebei Electric Power, 2009, 28(1): 43-44.

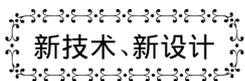
[7] 李志刚,孙永. 离子交换树脂在高温高压下的分解[J]. 热力发电, 1986(5): 50-57.
LI Zhi-gang, SUN Yong. Pyrolysis of Ion Exchange Resins at a High Temperature and Pressure[J]. Thermal Power Generation, 1986(5): 50-57.

[8] GB/T 5476-1996, 离子交换树脂预处理方法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2004.
GB/T 5476-1996, Methods for Pretreating Ion Exchange Resins[S]. Beijing: China Standard Press, 2004.

[9] Patrice Nassoy, Francis P. An analytical investigation of the thermal degradation of a cation-exchange resin— part 1 [J]. Analytical and Applied Pyrolysis, 1989, 16(3): 255-268.

[10] 朱明华. 仪器分析[M]. 北京: 高等教育出版社, 2000.
ZHU Ming-hua. Instrumental Analysis[M]. Beijing: Higher Education Press, 2000.

(丛敏 编辑)



第一艘 FREMN 护卫舰进行港口验收试验

据《Warship Technology》2011 年 5 月刊报道,按照预定计划,DCNS 集团最近完成了第一艘 FREMN 级多使命护卫舰 Aquitaine 的装备集成和港口验收试验。

进行港口验收试验的主要系统包括信息和通讯系统、导航系统(导航雷达、预警雷达)、电力和配电系统(包括 4 台柴油发电机)、战斗系统和推理系统。

完成了电力推进电动机和燃气轮机的首次试验,并首次运转了整个传动系统。

FREMN 计划包括 12 艘护卫舰,其中 11 艘将用于法国海军,1 艘将用于摩洛哥海军。

这些新护卫舰装有 Thales Heracles 多功能雷达、SCALP 巡航导弹、Aster 面对空导弹、Exocet MM40 反舰导弹和 Eurotorp MU90 鱼雷。

FREMN 级护卫舰长 142 m,宽 20 m,排水量 6000 t。最大速度 27 节,舰员 108 人,在 15 节巡航速度下的续航力达 6000 海里。

(吉桂明 摘译)

action of SO_4^{2-} will mainly dominates to contain the corrosion to the stainless steel ,thus enhancing the corrosion-resistant property of the material. At a high temperature SO_4^{2-} will become corrosive ions to quicken the pitting of the material ,thus forming pittings with serrated rims ,of which the critical pitting concentration will be 1 mg/L. At a normal temperature ,the mechanism to contain the Cl^- pitting by SO_4^{2-} lies in its competitive adsorption while at a high temperature ,the mechanism to promote the pitting by SO_4^{2-} lies in its local acidification theory. **Key words:** waterwall tube ,15CrMo SO_4^{2-} pitting

电厂用阳离子交换树脂高温分解特性研究 = **Study of the Pyrolytic Characteristics of Power-plant-purposed Cation Exchange Resin** [刊,汉] JING Ling-ling , ZHU Zhi-ping , ZHANG Hui , XIONG Shu-hua (College of Chemical and Biological Engineering , Changsha University of Science and Technology , Changsha , China , Post Code: 410076) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. -2012 27(1) . -96 ~ 100

The pyrolysis by SO_4^{2-} leaked into a thermal system to break up cation resin represents one of the causes that the SO_4^{2-} content in a water-steam system of a power plant exceeds the standard. To solve such a problem ,the authors have studied the SO_4^{2-} pyrolysis characteristics of the commonly-used cation resin polished by condensate water in an autoclave. The research results show that after a pyrolysis of the cation resin ,its exchange functional group ($-\text{SO}_3\text{H}$) will fall off from the resin skeleton and produce a great quantity of acidic substances. The quantity of SO_4^{2-} produced by the pyrolysis will increase with the pyrolytic temperature and a surge phenomenon will emerge after the temperature exceeds 200 °C. The quantity of SO_4^{2-} produced by the old resin will be slightly less than that produced by the new resin ,however ,more acidic substances will be generated. At 280 °C ,the quantity of SO_4^{2-} produced by the cation resin will increase with an elapse of time. Both actually measured SO_4^{2-} and the result obtained from the infrared spectrum show that a certain quantity of resin is almost completely decomposed after 24 hours. **Key words:** cation exchange resin ,pyrolysis SO_4^{2-} ,ion chromatography ,infrared spectrum

海水脱硫散堆填料塔流体流动及传热研究 = **Study of the Fluid Flow and Heat Transfer in a Seawater Desulfurization Bulk Packing Tower** [刊,汉] GAO Mei-shan , WANG Shi-he (College of Civil Works , Southeast University , Nanjing , China , Post Code: 210096) , WANG Xiao-ming (Guodian Environmental Protection Research Institute , Nanjing , China , Post Code: 210013) , GUO Ming-chun (Shanghai Huolin Chemical Equipment Engineering Co. Ltd. , Shanghai , China , Post Code: 200127) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. -2012 27(1) . -101 ~ 106

On a large-sized movable type seawater desulfurization test rig , a pilot-scale test was performed. On the basis of the volumetric average method , in combination with the pressure loss fitting formula obtained from the test data , a mod-