



电化学与药剂联合处理循环水控制节水技术应用研究

穆道彬¹, 杨 军², 张程蕾², 聂荣健³

(1. 中海石油炼化有限责任公司, 北京 100010; 2. 中海油天津化工研究设计院有限公司, 天津 300131;
3. 天津力神新能源科技有限公司, 天津 300384)

[摘要] 某炼厂基于节水减排的需求, 采用增设电化学装置作为改造方案, 对循环水系统进行升级改造。为将循环水钙硬度+总碱度控制在 1 000 mg/L 以下, 综合考虑电化学装置的处理能力、补水水质情况和业主要求的 2 a 回收改造成本的目标, 确定将升级改造后系统的浓缩倍率提高至 7 倍。以该电化学节水技术升级改造的电化学与药剂联合处理循环水控制的节水系统为案例进行分析, 连续运行 0.5 a 后, 升级改造后使该循环水系统的浓缩倍率由 4 倍提高到 7 倍以上, 循环补水量降低了 19.7%, 排污量降低了 64.5%。并分析了电化学节水技术的经济性。升级改造后, 系统的缓蚀阻垢剂和杀菌剂投加量分别降低了 50% 和 98%, 每年可节省约 155 万元。

[关键词] 循环水; 电化学; 节水减排; 杀菌

[中图分类号] TQ085 **[文献标识码]** B **[文章编号]** 1005-829X(2023)05-0188-06

Research on the application of water saving technology of circulating water controlled by electrochemistry and agent combining treatment

MU Daobin¹, YANG Jun², ZHANG Chenglei², NIE Rongjian³

(1. CNOOC Oil & Petrochemicals Co., Ltd., Beijing 100010, China;

2. CenerTech Tianjin Chemical Research and Design Institute Co., Ltd., Tianjin 300131, China;

3. Tianjin Lishen New Energy Technology Co., Ltd., Tianjin 300384, China)

Abstract: Based on the demand of water saving and emission reduction, a refinery adopted the addition of electrochemical device as a transformation plan to upgrade the circulating water system. In order to control the sum of the calcium hardness and total alkalinity of circulating water below 1 000 mg/L, considering the treatment capacity of the electrochemical device, the water quality of the water and the owner, the concentration rate of the upgraded system is increased to 7 times. The water-saving system of electrochemical and pharmaceutical joint treatment of circulating water control upgraded by the electrochemical water-saving technology were analyzed. After half a year of continuous operation, the concentration rate of the circulating water system was increased from 4 times to more than 7 times, the circulating water supplement was reduced by 19.7%, and the sewage discharge amount was reduced by 64.5%. The economy of the electrochemical water-saving technology was also analyzed. After the upgrade, the amount of corrosion inhibitor and fungicide of the system was reduced by 50% and 98%, respectively, saving 1.55 million yuan every year.

Key words: circulating water; electrochemistry; water saving and emission reduction; sterilization

工业用水量在我国总用水量中占有较大的比例, 其中循环冷却水又在工业用水中占据着重要的地位, 因此提高循环水系统的水资源利用率至关重要^[1-2]。为了减少系统排污量, 提高循环水系统的节水率, 电化学、超声波、电磁阻垢等新型节水技术已

成为国内外水处理技术研究的热点。其中, 电化学节水技术可一步实现除垢、杀菌灭藻, 成为最有应用前景的技术之一^[3]。电化学节水技术的作用机理: 在极板附近产生大量的 OH⁻, 直接或间接沉淀水中的钙镁离子, 降低成垢离子, 从而帮助提升循环水到

更高的浓缩倍数,减少外排量^[4]。同时电解可产生强氧化性物质羟基自由基或有效氯,抑制系统中菌藻的滋生^[5-6]。

由于水资源的定额管理,某炼厂急需减少用水量和排污水量。企业为减少循环水量的消耗、提高节水效率,往往采用提高浓缩倍率的方法。然而浓缩倍率会受到药剂的作用极限能力限制,当钙硬度+总碱度>1 100 mg/L,药剂就难以控制系统的结垢和腐蚀情况发生。对于高硬高碱循环水系统,加药剂的方法仅能保证系统的浓缩倍率维持在4以下的水平^[7-8]。此外,循环水药剂的大量投加会造成二次污染。

限于水质条件,目前系统浓缩倍率已达到纯药剂法的最高处理限值,为了提高浓缩倍率,必须引入新的技术。电化学装置的操作和维护简单,不产生浓水,不仅可以提升浓缩倍率,同时还有很好的杀菌作用;经过厂家多种技术优选,最后选定电化学与药剂联合处理循环水的方案,对循环水系统进行升级改造。为将循环水钙硬度+总碱度控制在1 000 mg/L以下,综合考虑电化学装置的处理能力、补水水质情况和业主要求的2 a收回改造成本的目标,确定将升级改造后系统的浓缩倍率提高至7倍。笔者以该电化学节水技术升级改造的节水系统为案例进行分析,根据电化学节水系统中循环水的除硬率、浓缩倍数和补水率等状况,分析电化学节水系统的特点和环境效益,并通过对比电化学与药剂联合处理循环水控制节水系统和药剂节水系统的运行成本,分析其经济效益。

1 案例介绍

1.1 水质情况和纯药剂处理方案

该厂循环水系统保有水量为4 000 m³,循环水量为10 000 m³/h,端差在7℃左右。药剂法用缓蚀阻垢剂为三元共聚物(马来酸酐、丙烯酸和AMPS)与氨基酸衍生物、有机膦的复配体系,药剂投加量为60 mg/L(循环水量计),并投加次氯酸钠,控制循环水系统菌藻的滋生。持续加酸调节pH,仅能将浓缩倍数控制在4倍左右,循环水系统水质分析如表1所示。

表1 药剂法运行循环水系统状况

项目	补充水(自来水)	循环水
pH	7.3	8.4
电导率/($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	420	1 630
总硬度(以 CaCO_3 计)/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	210	670
钙硬度(以 CaCO_3 计)/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	166	522
总碱度(以 CaCO_3 计)/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	110	230
氯离子/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	55	226
浊度/NTU	3	16

另外,该循环水的碳钢腐蚀速率为0.069 mm/a,污垢热阻为 $8.52\times 10^{-4}\text{ m}^2\cdot\text{K}/\text{W}$,异养细菌总数为 $0.9\times 10^5\text{ mL}^{-1}$,综上可知,该系统的结垢趋势非常明显。

1.2 电化学与药剂联合处理循环水控制节水工艺及装置

本研究以增设电化学处理装置的方案提高节水效果,药剂仍采用泵直接输送至集水池。电化学处理装置采用旁路安装方式,从循环水系统原旁滤系统出水引水,引入水量为480 m³/h。8台电化学装置采用4并2串方式,即2台串联为1组,4组并联运行;水流通过电化学装置后,出水回到集水池,工艺流程如图1所示。

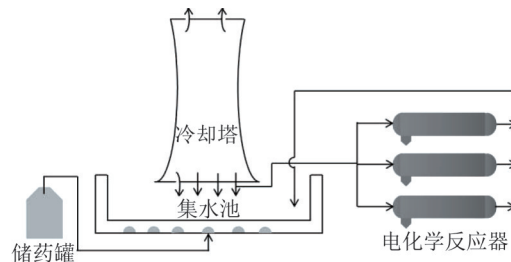


图1 电化学与药剂联合处理循环水控制方案工艺流程

Fig. 1 Process flow of circulating water control scheme for electrochemical and pharmaceutical combined treatment

电化学反应装置示意($D\ 0.92\text{ m}\times 1.5\text{ m}$)如图2所示。

阴阳极均采用钛基析氯电极,单块极板面积为约0.5 m²。电极板排布采用折式,且下端极板和筒体间设计有适当空隙,以便垢渣的顺利流出。与传统的电化学装置不同的是:(1)在电化学装置出水端设置金属过滤器过滤和拦截水垢颗粒,从而提高处理的整体性能^[9];(2)为延长处理周期,在过滤部件与出水口间安装叶片。在处理循环水时,当进出水

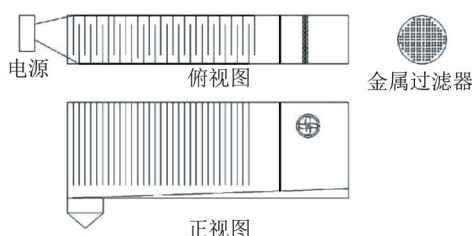


图2 电化学节水装置示意

Fig. 2 A Schematic diagram of the electrochemical water-saving device

口压差小于 0.05 MPa 时, 叶轮由水压带动叶片旋转。当压差增大, 即膜表面产生污堵时, 由传感器控制叶轮电机启动, 进而产生负压, 可增强传质效果和处理能力。当压差超过 0.2 MPa 时, 暂停进水, 进行卸渣操作: 由电机带动, 叶片倒旋, 使渣垢顺利从金属过滤器上脱落进入垢渣收集槽; (3) 采用周期倒极方式进行脱垢。通过倒极使附在阴极的水垢脱落, 利用水压将水垢冲至金属过滤器前端的垢渣槽, 由于密度差, 绝大部分垢渣会自然沉降到垢渣收集槽, 残余难以沉降的垢渣则由金属过滤器进行拦截, 保证出水的质量。最终出水流至水塔集水池, 定期清理垢渣收集槽中的垢渣即可。电化学装置配有酸洗系统, 定期对电极进行清洁。

1.3 测试仪器和分析方法

测试仪器: Ultima IV 型 X 射线衍射仪, 株式会社理学; DR3900 型可见光分光光度计, 美国哈希公司。分析方法: 余氯利用美国 HACH 试剂测定^[10]; 系统中细菌检测采用绝迹稀释法的小瓶测试法^[11], 将水样按 10、100、1 000、10 000 的倍数进行逐级稀释, 依次将稀释液接种入测试瓶中, 并于 37 °C 培养箱中连续培养 24 h。根据阳性反应测试瓶颜色深浅计算所检测水样中的细菌总数(含异养菌、铁细菌以及硫酸盐还原菌等); 循环水的硬度采用国标法 GB 7477—1987 测定; 浓缩倍率为循环水和补水中 Cl^- 浓度的比值。

2 试验运行分析

2.1 电化学装置性能分析

每串联的 2 台电化学装置处理水量为 120 m³/h, 停留时长约为 30 s。为使设备稳定运行, 该电化学系统采用恒电流运行方式, 运行电压 <36 V, 控制装

置的运行电流密度为 2 mA/cm² 左右, 单个单元运行功率为 10~11 kW。经过连续运行, 通过设备的进出水的硬度、余氯变化和垢样的 XRD 来分析系统的运行状态, 电化学与药剂联合处理循环水控制方案运行期间循环水硬度的变化趋势如图 3 所示。

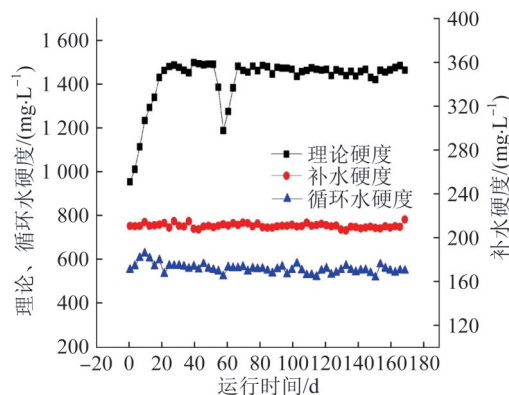


图3 电化学与药剂联合处理循环水控制处理后循环水硬度的变化趋势

Fig. 3 Change trend of circulating water hardness after combined treatment of electrochemical and pharmaceutical treatment

由图 3 可知, 电化学装置运行后, 每天产生的垢渣量大约为 400 kg(不含水), 循环水总硬度控制在 500~600 mg/L 的水平, 硬度去除率 >60%(按照 7 倍浓缩, 不结垢的情形下, 系统总硬度将达到 1 470 mg/L 左右), 极大地缓解了药剂的阻垢压力, 得以保证循环水系统能实现浓缩倍率由 4 倍提高到 7 倍水平。

连续运行 0.5 a 期间电化学进出水余氯的变化趋势如图 4 所示。

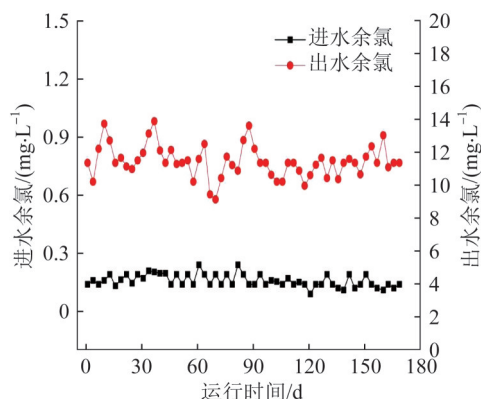


图4 电化学与药剂联合处理循环水控制方案的进出水余氯变化趋势

Fig. 4 Change trend of residual chlorine in inlet and outlet water in combined treatment of electrochemical and agent

由图4可知,电化学进出水前后余氯变化较为明显,平均余氯由进水的0.2 mg/L升高到出水的10 mg/L以上,回到循环水系统后基本可以保证系统余氯在0.2 mg/L以上,不需要添加额外的次氯酸钠杀菌剂。但在夏季菌藻滋生严重、气温高余氯损耗大、以及有物料泄漏的情况发生时,有必要少量冲击性地投加次氯酸钠,以保证菌藻控制效果。

对设备运行期间产生的水垢进行XRD分析,结果如图5所示。

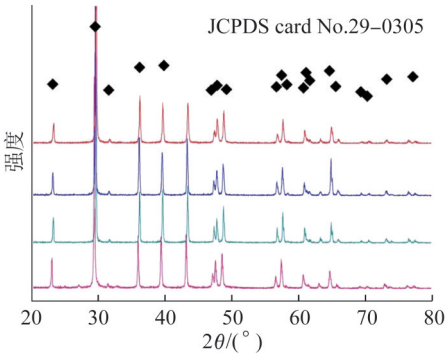


图5 运行中产生水垢的XRD
Fig. 5 The XRD generating scale in operation

由图5可知,水垢中大部分成分为CaCO₃,且晶型均属于方解石型CaCO₃。2θ为23.05°、29.4°、35.97°、39.41°、43.16°、47.50°、48.50°、56.56°、57.40°分别对应方解石型CaCO₃的(102)、(104)、(110)、(113)、(202)、(016)、(116)、(121)、(122)晶面^[12]。常见的CaCO₃晶型有方解石型、文石型和六方方解石型等,方解石型CaCO₃是比较稳定的晶型。

2.2 循环水补水量控制指标分析

电化学与药剂联合处理循环水控制方案试运行160 d,主要运行参数(均值)对比如表2所示。

循环水系统补水率和循环水浓缩倍数的变化如图6所示。

由图6可知,循环水系统的浓缩倍率由初期的4.0倍左右提升至7.0倍左右,补水率由浓缩倍率为4倍时的1.41%减少到1.19%,补水量由147 m³/h减少到118 m³/h左右,排污量则减少了64.5%,具有明显的节水减排效果。在电化学系统运行50~60 d时补水率和浓缩倍数出现明显的波动,这是由于生产工艺在运行过程中发生泄漏,紧急调试大排大补导致。电化学系统运行稳定后,循环水的碳钢腐蚀速

表2 主要运行参数(均值)对比

Table 2 Comparison of the main operating parameters (mean value)		
水质指标	纯药剂	电化学与药剂联合
pH	8.4	8.9
出水温度/℃	38.9	38.6
回水温度/℃	31.9	31.4
温差/℃	7.0	7.2
循环量/(m ³ ·h ⁻¹)	10 900	9 920
补水量/(m ³ ·h ⁻¹)	147	118
排污量/(m ³ ·h ⁻¹)	31	11
补水率/%	1.41	1.19
浓缩倍数(以Cl ⁻ 计)	4.0	7.2

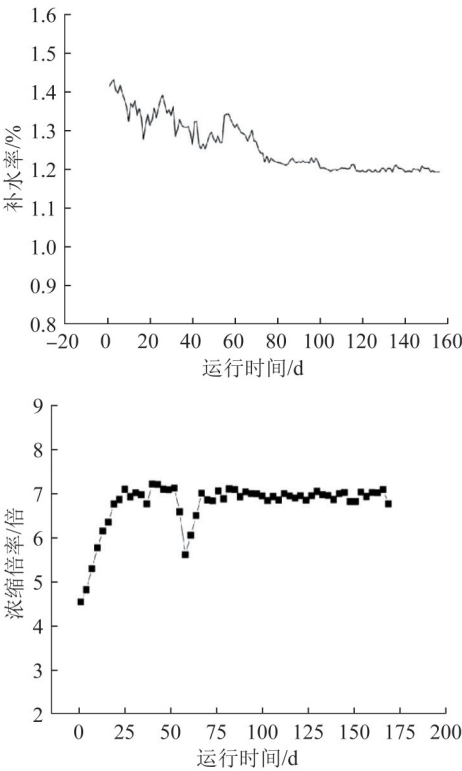


图6 循环水系统补水率和循环水浓缩倍数的变化
Fig. 6 Change of circulating water system and concentration ratio of circulating water

率≤0.042 mm/a,污垢热阻≤2.90×10⁻⁴ m²·K/W,异养细菌总数≤2.5×10³ mL⁻¹,比电化学装置投运前有较明显的改善。

3 经济效益分析

电化学与药剂联合处理循环水控制方案在运行0.5 a后,升级前后药剂投加量对比如图7所示。

由图7可知,由于系统中的硬度降低,减缓了循

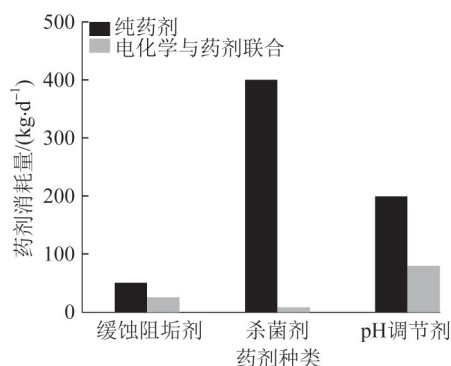


图7 升级前后药剂投加量对比

Fig. 7 Comparison of agent dosage before and after upgrade

环水体的硬度累积,极大地节省了阻垢剂的投加量。缓蚀阻垢剂投加量由使用前的 50 kg/d 减少到 25 kg/d,缓蚀阻垢剂投加量降低了 50%;pH 调节剂投加量下降了 60%;在设备运行前杀菌剂次氯酸钠的投加量约为 400 kg/d,设备运行后由于阳极产生强氧化性物质,使得次氯酸钠减少,只是在夏季的 1 个月菌藻滋生高峰期补充投加 100 kg/d。综合核算,杀菌剂投加量每年减少约 98%。

根据运行数据,经济效益分析(按照年运行时间 8 600 h 计算)如表 3 所示。

表 3 经济效益分析

Table 3 Economic benefit analysis

项目	年节约量	年节约效益/万元	备注
能耗	-750 000 kW·h	-42.0	电费为 0.56 元/(kW·h)
补水减少量	249 400 m ³	137.17	补水自来水水费为 5.5 元/m ³
排污减少水量	172 000 m ³	44.72	排污费为 2.6 元/m ³
运维、耗材费用	—	-2.0	主要是电化学装置易损件和电极更换费用
药剂费用减少	缓蚀阻垢剂 9 t、次氯酸钠 140 t	48	
设备折旧费	—	-30	10 a 折旧
合计		155.89	不含人员费用等其他费用计算

由表 3 可知,由于浓缩倍率的提升,节水减排非常明显,也是最主要的经济效益来源;同时由于几乎不用杀菌剂、缓蚀阻垢剂投加量减半,也带来了极为明显的经济和环保效益;经电化学节水技术升级改造后,该循环水系统预计每年可节省约 155 万元,不到 2 a 就可以全部收回电化学处理设备的投资费用。

4 结论及建议

电化学与药剂联合处理循环水控制节水方案在循环水系统中的应用具有明显的除硬、杀菌灭藻效果。通过采用增设电化学水处理装置对循环水系统升级改造可以减少系统的补水量和排污量,每年可节水近 25 万 m³,减排 17.2 万 m³,并几乎全部取消了氧化性杀菌剂的投加,缓蚀阻垢剂投加量也减少了近 50%,每年可节省约 155 万元。

通过对电化学循环水处理技术的工艺性能、节水率、加药量等方面的综合对比分析,认为电化学节水技术应用在循环水系统上是完全可行的,具有广阔的市场前景。但在电化学技术的应用方面,必须

把握以下两个基本原则:一是循环水系统必须是结垢型水质;二是补水和排污水费用较高。第一个原则决定电化学技术的技术场景;第二个原则决定电化学技术的经济可行性,二者结合才能带来正向的收益。例如,电化学节水技术只能降低结垢趋势,并无缓蚀作用。尤其对于碳钢换热器系统,若不提供缓蚀药剂,系统仍具有腐蚀的风险。

另外,电化学节水技术在实际应用中仍需投入人力定期维护,因此发展智能化系统是十分必要的,实现设备的远程控制、水质的在线监控、药剂的智能投加等。本研究中电化学节水系统的电流效率较低(10%~15%),还有很大的提升空间。可以将电化学技术与其他技术联合使用,提高系统节水效率,例如与膜工艺结合以提高系统的性能。

参考文献

- [1] 李森,王海峰. 电化学法处理冷却循环水技术的应用[J]. 化工进展, 2013, 32(10): 2514-2517.
LI Sen, WANG Haifeng. Application of electrochemical technology in the treatment of circulating cooling water[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2013, 32(10): 2514-2517.

- [2] 王仕文,贺胜如,张连波,等.循环水电化学处理技术在大榭石化的工业化应用[J].工业水处理,2018,38(6):96-99.
WANG Shiwen, HE Shengru, ZHANG Lianbo, et al. Industrial application of electrochemical treatment technology to the circulating water system in Daxie Petrochemical Co., Ltd. [J]. Industrial Water Treatment, 2018, 38(6): 96-99.
- [3] ZHANG Chunhui, TANG Jiawei, ZHAO Guifeng, et al. Investigation on an electrochemical pilot equipment for water softening with an automatic descaling system: Parameter optimization and energy consumption analysis [J]. Journal of Cleaner Production, 2020, 276: 123178.
- [4] 周树峰.电化学除垢技术处理石化循环水的研究进展[J].石化技术,2018,25(9):175.
ZHOU Shufeng. Research progress of electrochemical descaling technology in treating petrochemical circulating water [J]. Petrochemical Industry Technology, 2018, 25(9): 175.
- [5] 夏静.电化学技术控制军团菌的机理和应用研究[D].上海:同济大学,2008.
XIA Jing. The study on mechanism and application of electrochemical technology with legionella [D]. Shanghai: Tongji University, 2008.
- [6] GUO Wuqi, XU Hao, YAN Wei. Ex-situ electrochemical disinfection with the PbO_2 anode [J]. International Journal of Electrochemistry, 2015, 10(11): 9605-9620.
- [7] 龙建华,袁永新.浅谈循环水系统节水的方法与技术[J].资源节约与环保,2007(1):24-25.
LONG Jianhua, YUAN Yongxin. Discussion on water saving methods and technologies of circulating water system [J]. Resources Economization & Environment Protection, 2007(1): 24-25.
- [8] 郭跃英.循环冷却水系统节水减排技术分析[J].化工进展,2009,28(S2):9-13.
GUO Yueying. Analysis of water saving and emission reduction technology in circulating cooling water system [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2009, 28(S2): 9-13.
- [9] GUO Yifei, XU Zhicheng, GUO Siyuan, et al. Practical optimization of scale removal in circulating cooling water: Electrochemical descaling-filtration crystallization coupled system [J]. Separation and Purification Technology, 2022, 284: 120268.
- [10] 张程蕾,韩恩山,滕厚开,等. MnO_2/Gh 的制备及对亚甲基蓝的降解研究[J].工业水处理,2020,40(5):44-48.
ZHANG Chenglei, HAN Enshan, TENG Houkai, et al. Study on preparation of MnO_2/Gh and its degradation of methylene blue [J]. Industrial Water Treatment, 2020, 40(5): 44-48.
- [11] 廖启丰,袁斌,吕松.直链亚烷基三丁基双季磷盐的合成与性能[J].工业水处理,2014,34(4):31-33.
LIAO Qifeng, YUAN Bin, LÜ Song. Synthesis and performance of the linear alkylene tributyl double quaternary phosphonium salts [J]. Industrial Water Treatment, 2014, 34(4): 31-33.
- [12] ZHU Haifeng, ZHENG Feng, LU Sijia, et al. Effect of electrochemical pretreatment on the control of scaling and fouling caused by circulating cooling water on heat exchanger and side-stream reverse osmosis membrane [J]. Journal of Water Process Engineering, 2021, 43: 102261.
- [作者简介] 穆道彬(1972—), 中级工程师。电话: E-mail: mudb@cnooc.com.cn。通讯作者: 聂荣健, 硕士研究生。电话: E-mail: 289281182@qq.com。
- [收稿日期] 2023-03-27(修改稿)