

DOI:10. 3969/j. issn. 1674 - 1951. 2019. 08. 012

电化学技术处理火电厂循环水的试验研究

Experimental study on electrochemical technology for circulating
water treatment in thermal power plant

张爱军¹, 晋银佳², 喻江², 唐国瑞², 王丰吉², 姬海宏²
ZHANG Aijun¹, JIN Yinja², YU Jiang², TANG Guorui², WANG Fengji², JI Haihong²

(1. 华电潍坊发电有限公司, 山东 潍坊 261000; 2. 华电电力科学研究院有限公司, 浙江 杭州 310030)
(1. Huadian Weifang Power Generation Company Limited, Weifang 261000, China; 2. Huadian
Electric Power Research Institute Company Limited, Hangzhou 310030, China)

摘 要:研究了电化学技术在循环水系统运行中的应用效果。通过对比试验研究发现, 电化学装置运行能够有效降低循环水的硬度和化学需氧量(COD)并具有较好地杀菌灭藻效果, 适度降低氯离子含量, 从而使循环水浓缩倍率得到提升, 节水效果明显。电化学处理装置的运行可以减少循环水系统杀菌剂以及阻垢剂、缓蚀剂的用量, 有效降低系统运行的药剂成本。

关键词:火电厂; 电化学技术; 循环水处理; 浓缩倍率; 化学需氧量(COD)

中图分类号:X 511; TM 621. 9 **文献标志码:**A **文章编号:**1674 - 1951 (2019) 08 - 0053 - 04

Abstract:The effects of electrochemical technology on circulating water treatment system were studied. By comparison test, we find electrochemical equipment can effectively decrease the hardness and COD of circulating water, and is great bactericide and algicide. It can also moderately reduce Cl^- concentration, achieving a higher circulating water concentration multiples and significant water saving. Moreover, the electrochemical equipment can reduce the dose of sterilizing agent, scale inhibitor and corrosion inhibitor in circulating water treatment system, which can effectively reduce the cost of the system.

Keywords:thermal power plant; electrochemical technology; circulating water treatment; concentration multiple; COD

0 引言

火力发电厂生产过程中的取水量和耗水量巨大。对于采用循环冷却方式的火电厂, 循环水系统是全厂的用水和耗水大户, 其耗水量通常占到全厂废水排放量的 80% 以上^[1-2]。随着国家和地方政府对火电厂在内的工业企业取用水和排水要求的日益严格, 循环水系统高浓缩倍率运行成为全厂用水优化和减少废水排放的有效手段和必然要求。

目前, 循环水系统主要采用投加阻垢剂等药剂维持循环水的浓缩倍率, 实现循环水系统的稳定运行。循环水的浓缩倍率根据补水水质、凝汽器材质的不同而有所差别, 通常在 2.5 ~ 4.0 倍之间, 系统运行的耗水量大、排水量大的问题难以得到有效解

决^[3]。此外, 循环水系统添加的药剂通常含有磷元素, 由此导致循环水排污水中磷质量浓度较高而难以达到排放标准^[4]。另一方面, 在新的环保形势下, 部分电厂面临废水“零排放”处理的环保压力。在此形势下, 提高循环水浓缩倍率、实现循环水排污水的减量对全厂废水“零排放”改造投资和系统运行成本的降低具有十分重要的意义^[5]。

电化学技术在循环水处理中已有一些应用, 如有研究人员利用量子水处理器在循环水系统的节水运行中取得良好的效果^[6], 利用电化学技术可将循环水中 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 以固态化的形式提取出来, 在维持系统离子平衡的前提下, 实现循环水系统的高浓缩倍率运行^[7]。

目前, 电化学技术在电力系统循环水软化处理中的应用较少, 处于起步阶段^[8-10]。本文以某电厂循环水系统为例, 研究了电化学技术在循环水处理中的应用, 分析了电化学技术的处理效果和运行成本, 为电化学技术在循环水处理中的应用提供参考。

1 循环水系统现状介绍

循环水系统循环水量为 13 500 m³/h,补水水源为城市中水和化学车间反渗透浓水,水量总计约为 215 m³/h。城市中水和化学车间反渗透浓水混合后水质情况见表 1,循环水系统运行参数见表 2。

表 1 循环水补水水质及系统运行控制水质情况

Tab.1 Make-up water quality and system controlling water quality in circulating water system

检测项目	补水水质	循环水控制水质
pH 值		7.5 ~ 8. 8
电导率/(μS · cm ⁻¹)	2 829	6 000
浊度/NTU	3	≤20
总硬度(以 CaCO ₃ 计)/(mg · L ⁻¹)	623	≤1 100
总碱度(以 CaCO ₃ 计)/(mg · L ⁻¹)	384	≤220
w(Ca ²⁺)(以 CaCO ₃ 计)/(mg · L ⁻¹)	443	≤880
w(Cl ⁻)/(mg · L ⁻¹)	324	≤950
总磷(以磷元素计)/(mg · L ⁻¹)	1	3 ~ 10

表 2 循环水系统运行参数控制情况

Tab.2 Control of operating parameters of circulating water system

项目内容	数值
循环水量/(m ³ · h ⁻¹)	13 500
保有水量/m ³	5 000
补水量/(m ³ · h ⁻¹)	215
蒸发量/(m ³ · h ⁻¹)	180
排污量/(m ³ · h ⁻¹)	50
飞溅损失量/(m ³ · h ⁻¹)	20
浓缩倍率	3. 0
管道材质	316L

通过对冷却循环水及补水的水质对比,目前循环水的浓缩倍率(以补排水量及电导率、总硬度等指标综合分析对比)为 2.5 ~ 3.0,基本满足 GB/T 50050—2017《工业循环冷却水处理设计规范》中第 3.1.11 条中“间冷开式系统设计浓缩倍率不宜小于 5.0,且不应小于 3.0”的规定^[11]。该循环水系统水质具有北方水质共性的高硬度、高碱度的特点,属结垢性水质,同时又因采用城市中水和化学车间反渗透浓水,腐蚀性 Cl⁻ 富集,因而具腐蚀性特征。

低浓缩倍率非常不利于循环水系统的节水减排,在低浓缩倍率情况下,采用化学药剂方式水处理,缓蚀阻垢以及杀菌灭藻的功效不能有效得到发挥,药剂在循环水系统里没有足够的停留和反应时间,造成药剂的浪费。另外,化学药剂的特性(缓蚀阻垢剂)只能延缓腐蚀及结垢,自身并不能改善水

质,投加药剂循环水的排放还会污染水体,导致循环水中的化学需氧量(COD)、浊度等指标偏高。

2 电化学处理系统

2.1 技术原理

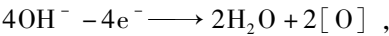
电化学水处理技术的原理是充分发挥阴、阳极的氧化、还原反应,并通过直流电源扫频和混频的交叉作用,使阳极发生氧化反应产生 OH, H₂O₂, O₃, HClO 等氧化性物质,发挥防腐除锈、杀菌灭藻的作用;阴极发生还原作用。

(1)成垢盐类直接从阴极板析出。循环水中 Ca²⁺, Mg²⁺ 一般以 Ca(HCO₃)₂ 和 Mg(HCO₃)₂ 的形态存在。在直流电场作用下, Ca²⁺, Mg²⁺ 等阳离子会在阴极板上析出,生成 CaCO₃ 等固体,循环水硬度的下降,起到防结垢的作用,代替阻垢剂的使用^[12-13]。CaCO₃ 等固体其物质的量同硬度值、电量、通电时间成正比。

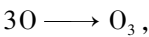
(2)强氧化性基团的杀菌灭藻作用。水在直流电场作用下可电离成 H⁺ 和 OH⁻, 即



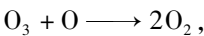
在电场力的作用下, OH⁻ 向阳极移动并在阳极放电,阳极附近出现密度较大的电子,发生如下反应



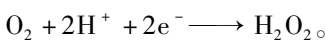
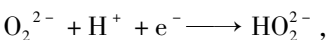
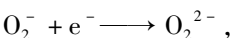
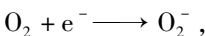
活性氧原子可氧化成臭氧



臭氧极不稳定又氧化成氧分子



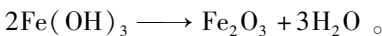
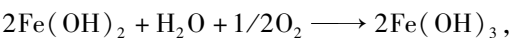
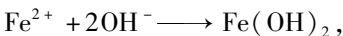
同时氧分子还可氧化成



上述 O₂²⁻, H₂O₂, OH⁻, O₃, HO₂^{·-} 等称为线态氧。线态氧有强氧化性,能直接破坏微生物细胞膜,导致微生物死亡,从而达到较好的杀菌灭藻效果^[14-16]。

(3)去除水中的 Cl⁻。Cl⁻ 在电场作用下会在极板处生成 Cl₂, HOCl, OCl⁻, 既可减少水中的 Cl⁻, 又能充分利用 Cl⁻ 的形态变化发挥杀菌灭藻的作用^[17-21]。

(4)防锈蚀。



通过上述反应生成红锈($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$),对钢有腐蚀作用。在电场作用下,红锈与电子发生如下反应

$$3\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{Fe}_3\text{O}_4 + 1/2\text{O}_2 + 3n\text{H}_2\text{O}$$

Fe_3O_4 为磁性氧化铁,可隔开钢管壁和水,起到防腐作用。

(5)改变碳酸钙结晶形态,去除老垢。在直流电场作用下, CaCO_3 垢从有规则的、成片延伸的、以方解石为主形态的硬垢变成无规则的、以文石为主形态的疏松的颗粒堆集的软垢。

2.2 电化学处理系统构建

根据系统水量、水质分析结果,循环水电化学处理系统设置 6 台内置式 8 极组电化学水处理器(单台电化学处理器处理水量在 $2\,400 \sim 2\,600 \text{ m}^3/\text{h}$,可根据水质情况确定),将极组通过专用吊具安置在循环冷却水池内,智能主机就近安装在循环水水池附近。

电化学处理系统供电电源为交流 AC 220 V 电源,单台处理器最大用电功率为 7 kW(装机容量),由就近电气室接至智能主机。交流电经智能主机转换为直流电源后,经电缆接到电化学水处理器的 8 个电极组,智能主机设置显示屏,可以实时监测循环水水质数据并能传输到后台服务器。通过智能主机可以实现对处理器每个极组的电压、电流分别调控。电控柜内电气元件模块化布置,便于故障查找和更换。

每台内置式电化学水处理器由 1 台智能主机和 8 个电极组组成;每个电极组由 2 片阳极和 3 片阴极组成,其样式如图 1 所示。每片电极长 60 cm,宽 40 cm,每台处理器控制 8 组电极,总共 40 片。双面电极,电极面积为 19.2 m^2 ,电极厚度为 $1.5 \sim 2.0 \text{ mm}$ 。

3 电化学处理系统运行效果

电化学水处理设备运行后,循环水中的盐类物质以固态或气态的形式从循环水中析出,从而维持系统内盐类物质的动态平衡,达到了较好的循环水处理效果。

集垢器中带有负电荷的集垢外网,将带有正电荷的钙镁铁等导致生垢(锈)的金属离子吸附到集垢外网上,3~5 d 即可形成明显的水垢,循环水中钙镁离子含量出现明显降低。电化学处理装置运行过程中,能够将自然状态下的水分子团打散成单个的水分子,并产生适量的 H^+ ,这种单个的水分子包围 $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ 离子、 CO_3^{2-} 离子,能够有效阻止 $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ 离子等析出结晶,防止生成水垢。此外,单个的水分子具有较强的渗透力和溶解力,而氢离子的



图 1 电极组样式实物
Fig. 1 Example of electrode group

还原性很强,能够清除已经结晶的 CaCO_3 和 MgCO_3 以及 Fe_2O_3 水垢。

电极通过电化学反应生成的磁性 Fe_2O_3 附着在管壁上,能够起到很好的防腐效果;电极通过电化学反应产生的 $[\text{O}]$, H_2O_2 , HClO 等,具有极强的氧化能力,可以降解循环水中的有机物,有效降低循环水中的 COD。另外, Cl^- 在电化学反应中通过形成 Cl_2 , HClO , OCl^- ,可降低水中的 Cl^- 质量浓度^[21]。

为验证电化学水处理设备在改善循环水水质的作用,建议评估周期为 3 个月,分为两个阶段进行,每个阶段为 1.5 个月;第 1 阶段,在现有补充水水质及浓缩倍率不变的情况下,观察循环水水质变化情况下的改善数据;第 2 阶段,将浓缩倍率由现在的 2.5~3.0 提到 5.0 或更高,观察水质改善情况及当时情况下的节约水量、减少的排污量。

在循环水电化学处理应用研究中,将循环水浓缩倍率控制在 3.0 时,循环水水质明显改善,并试验了将循环水浓缩倍率控制在 5.0 时的水质分析结果。具体水质指标见表 3。

由表 3 数据可以看出,电化学处理装置运行一段时间后,按照原有循环水浓缩倍率不变情况下,循环水水质明显改善;循环水浓缩倍率控制在 5.0 时,循环水水质依然能够满足系统运行要求。此外,电化学处理装置的运行能够大大减少杀菌剂的用量,阻垢剂和缓蚀剂不再添加,每年减少循环水系统运行的药剂成本超过 48 万元。由于循环水系统浓缩倍率提高,循环水系统补水量减少,每年节约取水费

表 3 电化学处理前后循环水水质情况
Tab.3 Circulating water quality before and after electrochemical treatment

检测项目	当前水质	电化学处理后水质 (浓缩倍率为 3.0)	电化学处理后水质 (浓缩倍率为 5.0)
pH 值	7.5 ~ 8.8	7.5 ~ 8.5	7.5 ~ 8.5
电导率/($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	6 000	$\leq 5\,500$	$\leq 8\,000$
浊度/NTU	≤ 20	≤ 20	≤ 20
总硬度(CaCO_3 计)/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	$\leq 1\,100$	$\leq 1\,100$	$\leq 1\,500$
总碱度(CaCO_3 计)/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	≤ 220	≤ 400	≤ 500
$w(\text{Ca}^{2+})(\text{CaCO}_3 \text{ 计})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	≤ 880	≤ 880	$\leq 1\,000$
$w(\text{Cl}^{-})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	≤ 950	≤ 900	$\leq 1\,400$
总磷(以磷元素计)/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	3 ~ 10	不增加	不增加

134 万元。因此,循环水系统采用电化学处理装置实现循环水的在线处理,能够显著改善循环水水质,降低系统运行成本。

4 结束语

研究了电化学处理技术在循环水系统运行中的应用效果,电化学装置能够有效降低循环水的硬度和 COD,并具有较好的杀菌灭藻效果,能够使 Cl^{-} 形成 Cl_2 ,适度降低 Cl^{-} 含量,从而能够使循环水浓缩倍率得到提升,节水效果明显。此外,电化学处理装置的运行可以减少循环水系统杀菌剂以及阻垢剂、缓蚀剂的用量,有效降低系统运行的药剂成本。

参考文献:

[1]汪岚,孙灏,张利权,等. 火电厂循环水零排放工艺路线及可行性分析[J]. 水处理技术,2015,41(6):125-128.

[2]李乐,马志环,翟绍晶,等. 纳滤处理火电厂循环水补充水提高浓缩倍率试验研究[J]. 中国电力,2017,50(7):133-138.

[3]龙潇,何彩艳,石景燕,等. 循环水排污水回用工艺中反渗透系统污堵原因分析[J]. 中国电力,2012,45(7):38-41.

[4]罗利家,何绍良,王传军,等. 中水回用于循环冷却水系统的研究[J]. 中国电力,2006,39(11):17-21.

[5]胡大龙,李美珍,王园园,等. 强化混凝去除循环水溶解性有机物特性研究[J]. 中国电力,2018,51(5):111-117.

[6]刘婕. 量子水处理器在循环水系统应用的可行性分析[J]. 科学管理,2016(2):272.

[7]王晨晨,施杰,肖丙彦. 电化学循环水水质稳定处理技术的原理及应用[J]. 宝钢技术,2012(2):63-67.

[8]何为,王博. 工业循环水高频电磁场阻垢机理和试验分析[J]. 重庆大学学报,2012,35(1):45-51.

[9]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.

[10]张秀丽,黄治娟,王应高,等. 火力发电厂循环水管道内壁牺牲阳极阴极保护设计及施工[J]. 中国电力,2014,47(12):32-36.

[11]工业循环冷却水处理设计规范: GB/T 50050—2017[S].

[12]谭丽,李本高. 电化学杀菌技术在水处理中的研究进展[J]. 工业水处理,2006,26(2):1-5.

[13]徐浩,延卫,汤成莉. 水垢的电化学处理工艺与机理研究[J]. 西安交通大学学报,2009,43(5):104-108.

[14]BAKER J S, JUDD S J. Magnetic amelioration of scale formation[J]. Water Research,1996,3(2):247-260.

[15]KOBÉ S, MCGUINNESS P J. The influence of the magnetic field on the crystallization form of calcium carbonate and the testing of a magnetic water-treatment device[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials,2001,236(1-2):71-76.

[16]XING X K. Research on the electromagnetic anti-fouling technology for heat transfer enhancement[J]. Applied Thermal Engineering,2007,28(7):889-894.

[17]ALIMI F. Influence of magnetic field on calcium carbonate precipitation in the presence of foreign ions[J]. Surface Engineering and Applied Electrochemistry,2009,45(1):56-62.

[18]吴星五,高廷耀. 低压静电阻垢水处理的研究[J]. 同济大学学报,1996,24(4):411-416.

[19]李敏哲,迟娟,湛蓝. 微电解用于循环冷却水的实验研究[J]. 工业水处理,2006,26(2):39-42.

[20]延卫,徐浩,汤成莉. 水系统的积垢及其物理控制技术[J]. 净水技术,2008,27(3):9-13.

[21]潘旭东,王向明. 循环水中氯离子控制及对不锈钢腐蚀机理探讨[J]. 工业水处理,2013,33(3):14-16.

(本文责编:齐琳)

作者简介:

晋银佳(1986—),男,河南偃师人,高级工程师,理学博士,从事火电厂环保技术开发与研究(E-mail:757107023@qq.com)。