



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102050508 A

(43) 申请公布日 2011. 05. 11

(21) 申请号 200910236093. 7

(22) 申请日 2009. 10. 27

(71) 申请人 中国石油化工股份有限公司

地址 100728 北京市朝阳区朝阳门北大街  
22 号

申请人 中国石油化工股份有限公司石油化  
工科学研究院

(72) 发明人 李本高 侯钰 谭丽

(74) 专利代理机构 北京润平知识产权代理有限  
公司 11283

代理人 刘国平 顾映芬

(51) Int. Cl.

*C02F 1/461* (2006. 01)

*C02F 9/06* (2006. 01)

*C02F 5/08* (2006. 01)

*C02F 1/52* (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 6 页

(54) 发明名称

一种循环冷却水系统排污水处理方法

(57) 摘要

本发明是关于一种循环冷却水系统排污水处理方法。本发明提供了一种循环冷却水系统排污水处理方法,其中,该方法包括将循环冷却水系统排污水进行电解的步骤。使用本发明提供的循环冷却水系统排污水处理方法,可以有效除去循环冷却水系统排污水中的  $Cl^-$ ,并能在一定程度上减少异养菌数量,降低腐蚀速率,使水质达到回用循环冷却水要求;另外,本发明提供的方法操作简便,成本低。

1. 一种循环冷却水系统排污水的处理方法,其特征在于,该方法包括将所述循环冷却水系统排污水进行电解。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述电解在电解装置中进行,所述电解装置包括电解槽和至少一对电极板,所述电解的方法包括将所述电极板和循环冷却水系统排污水置于电解槽中,然后对所述电极板施加电场。

3. 根据权利要求2所述的方法,其中,所述电极板的数量为1-100对,每个电极板的面积为 $0.01-100\text{m}^2$ 。

4. 根据权利要求3所述的方法,其中,所述电极板的数量为1-50对,每个电极板的面积为 $1-50\text{m}^2$ 。

5. 根据权利要求4所述的方法,其中,所述电解的电压为1-10V,所述电解的时间为1min-2h。

6. 根据权利要求5所述的方法,其中,所述电解的电压为1.5-6V,所述电解的时间为10min-1h。

7. 根据权利要求1所述的方法,其中,该方法还包括在所述电解之前和/或电解之后,使所述循环冷却水系统排污水与混凝剂接触,然后分离出其中的絮状物。

8. 根据权利要求1或7所述的方法,其中,该方法还包括在所述电解之前和/或电解之后,使所述循环冷却水系统排污水与软化剂接触。

## 一种循环冷却水系统排污水处理方法

### 技术领域

[0001] 本发明是关于一种循环冷却水系统排污水处理方法。

### 背景技术

[0002] 在敞开式工业循环冷却水系统,随蒸发使水中各种杂质不断浓缩,水质特性发生变化,如硬度和碱度增加使水质的结垢趋势增强,  $\text{Cl}^-$  浓度增加使水质的腐蚀性增强,特别是对不锈钢设备的应力腐蚀趋势大大增加,有机物浓度增加促进生物粘泥滋生。因此为控制循环水水质,必须补充新水(即补充水)和排出浓水(即排污水)。

[0003] 目前,对循环冷却水系统排污水处理回用,一般采用絮凝、沉淀、过滤、再进行膜分离,如电渗析、反渗透、纳滤等。例如《循环水排污水回用技术分析及应用》(齐鲁石油化工,2003,31(3):231-232)中采用混凝沉淀、精密过滤和电渗析组合工艺;US 20030127391A1 提出采用反渗透技术和 CN 101172724A 的絮凝沉淀、过滤处理后,一部分水直接作为循环冷却水的补充水回用,另一部分经过纳滤系统处理后回用,二者按照一定比例混合后返回循环冷却水系统,实现循环冷却水的重复利用,降低循环水系统的补水和排污。这些方法采用的膜分离技术对进水水质要求高,使预处理工艺流程长,导致投资大和技术可靠性降低;且膜的寿命短,导致运行成本昂贵;另外,膜分离产生的浓水仍需要进一步处理。

### 发明内容

[0004] 本发明的目的在于克服现有技术中循环冷却水系统排污水处理中去除  $\text{Cl}^-$  的工艺复杂,并且不能通过同一工艺同时降低  $\text{Cl}^-$  和异养菌含量的缺点,提供一种成本低、操作简单的降低循环冷却水系统排污水中的  $\text{Cl}^-$  以及异养菌含量的方法。

[0005] 本发明提供了一种循环冷却水系统排污水处理方法,其中,该方法包括将循环冷却水系统排污水进行电解的步骤。

[0006] 本发明采用电解法降低循环冷却水排污水中的  $\text{Cl}^-$  浓度,使大部分  $\text{Cl}^-$  在电解槽中通过阳极氧化反应转化为  $\text{Cl}_2$ ,大部分  $\text{Cl}_2$  从水中逸出从而降低排污水中的  $\text{Cl}^-$  浓度,少部分  $\text{Cl}_2$  与水反应生成具有杀菌活性的  $\text{HClO}$ ,可以用于循环水杀菌。

[0007] 使用本发明提供的循环冷却水系统排污水处理方法,可以有效除去循环冷却水系统排污水中的  $\text{Cl}^-$ ,并能明显减少异养菌数量,降低腐蚀速率,使水质达到回用循环冷却水要求;另外,本发明提供的方法操作简便,成本低。

### 具体实施方式

[0008] 根据本发明提供的循环冷却水系统排污水处理方法,其中,该方法包括将循环冷却水系统排污水进行电解的步骤。

[0009] 本发明所述的电解可以在电解装置中进行,所述电解装置可以包括电解槽和整流电源,其中整流电源向电解槽提供直流电。

[0010] 根据本发明的方法,所述循环冷却水系统排污水的  $\text{Cl}^-$  含量没有特别的限制,可以因水质不同,在很大范围内变化。

[0011] 本发明所述的电解槽内,电极极板数可以为 1-100 对,优选 1-50 对,更为优选 1-40 对。每个电极板面积可以为  $0.01-100\text{m}^2$ ,优选  $1-50\text{m}^2$ ,更为优选  $1-30\text{m}^2$ 。根据处理水量确定;各对极板可以串联也可以并联。其中,每个电极极板的面积是指每个电极与电解液接触的单面面积。

[0012] 本发明所述电解槽使用的电极为常规耐腐蚀电极,例如基体材料为钛,表面镀有金属铂、铱、钌、钽、钼中的一种或几种,或者上述金属氧化物中的一种或几种。所述电解槽使用电极的阴极和阳极材料可以相同也可以不同。

[0013] 本发明所述电解的每对极板电压可以为 1-10V,优选 1.5-6V。

[0014] 本发明所述电解的时间可以为 1min-2h,优选 10min-1h。

[0015] 根据本发明,本发明的方法可以与现有的循环冷却水系统排污水处理方法相结合,例如,可以在电解之前或之后,加入软化剂、混凝剂等中的一种或多种,还可以包括过滤的步骤。现有循环水处理方法的选择可以根据待处理的循环冷却水系统排污水水质进行选择。当排污水的悬浮物含量过高时,可以采用过滤的方法降低悬浮物含量。当排污水的硬度过高时,可以采用加入软化剂的方法降低硬度。当循环水中的石油类含量过高时,可以采用加入混凝剂的方法降低石油类含量。

[0016] 优选情况下,本发明的方法还包括使所述循环冷却水系统排污水与混凝剂接触,然后分离出其中的絮状物。

[0017] 优选情况下,本发明的方法还包括在所述电解之前和 / 或电解之后,使所述循环冷却水系统排污水与软化剂接触。

[0018] 所述软化剂的种类和用量为本领域技术人员所公知,例如,所述软化剂可以选自钙的氧化物和氢氧化物以及锂、钠和钾的氧化物、氢氧化物、碳酸盐、碳酸氢盐和磷酸盐或其混合物。例如,可以是  $\text{CaO}$ 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{LiOH}$ 、 $\text{NaOH}$ 、 $\text{KOH}$ 、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{K}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{LiHCO}_3$ 、 $\text{NaHCO}_3$ 、 $\text{KHCO}_3$ 、 $\text{Li}_3\text{PO}_3$ 、 $\text{Na}_3\text{PO}_3$ 、 $\text{K}_3\text{PO}_3$  中的一种或多种。软化剂的用量可以为 50-2000mg/L,优选 150-800mg/L。

[0019] 所述过滤的方法为本领域技术人员所公知,例如,所述的过滤可以为砂滤、微滤、超滤和纤维过滤等中的一种或多种。

[0020] 所述混凝剂的种类和用量为本领域技术人员所公知,例如,所述混凝剂可以选自铝盐、铁盐及其聚合物和有机聚合物中的一种或多种,优选为硫酸铝、明矾、三氯化铁水合物、硫酸亚铁水合物、聚合硫酸铝、聚合氯化铝、聚合氯硫铝、聚合硫硅铝、聚合铁、聚丙烯酰胺、聚丙烯酸钠、聚乙烯吡啶、聚乙烯亚胺中的一种或多种,进一步优选为聚合氯化铝和聚丙烯酰胺。混凝剂的用量可以为 50-2000mg/L,优选 150-800mg/L。

[0021] 所述石油类是指污水中各种烃类的混合物。

[0022] 根据本发明提供的方法,可以处理各种循环冷却水系统排污水,例如化工厂的循环冷却水系统排污水、电厂的循环冷却水系统排污水和炼油厂的循环冷却水系统排污水中的一种或多种。本发明提供的方法在用于处理氯离子含量高的循环冷却水系统排污水时,其优点更加显著。使用本发明提供的方法处理氯离子含量高的循环冷却水系统排污水时,通过电解,氯离子形成氯气,一部分氯气直接溢出,另一部分氯气溶解在水中,形成次氯酸,

由于次氯酸是一种强氧化剂,能够用于灭菌,因此本发明提供的方法处理氯离子含量高的循环冷却水系统排污水时,一方面能够降低循环冷却水系统排污水中的氯离子含量,从而降低对设备的腐蚀,达到回用标准,另一方面还能够杀灭循环冷却水系统排污水中的细菌,从而进一步改善水质。

[0023] 下面结合具体实施例对本发明进行进一步说明。

[0024] 实施例 1-6 中涉及的悬浮物含量、 $\text{Ca}^{2+}$  浓度、 $\text{Cl}^-$  浓度、石油类和腐蚀速率的分析方法分别为:

[0025] 悬浮物:水质悬浮物的测定重量法(GB 11901-89);

[0026]  $\text{Ca}^{2+}$ :工业循环冷却水中钙、镁离子的测定,EDTA 滴定法(GB/T15452-1995);

[0027]  $\text{Cl}^-$ :工业循环冷却水中氯离子的测定,硝酸银滴定法(GB/T15453-1995);

[0028] 石油类:水质、石油类和动植物的测定,红外光度法(GB/T16488-1996);

[0029] 腐蚀速率:水处理剂缓释性能的测定,旋转挂片法(GB/T 18175-2000)。

[0030] 异养菌总数的分析采用《水和废水监测分析方法》(国家环境保护总局,水和废水监测分析方法编委会,中国环境科学出版社,2002 年 12 月,第四版第一次印刷,第 694-697 页)公开的平皿计数法。

[0031] 实施例 1

[0032] 某发电厂循环水系统的排污水, $\text{Cl}^-$  含量高(阳离子主要是  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ),其处理前的成份如表 1 所示。采用本发明方法的电解法进行处理,电解槽的大小为  $5\text{m} \times 2\text{m} \times 2\text{m}$ ,电解槽内安装 5 对串联电极极板,阳极和阴极基体材料均为钛,表面镀铂,每个电极板面积为  $2\text{m}^2$ ,每对电极极板电压为  $2.5\text{V}$ ;电解  $15\text{min}$ ,分析电解后  $\text{Cl}^-$  浓度、异养菌总数和腐蚀速率,结果如表 1 所示。

[0033] 表 1

[0034]

项目	电解前	处理后
$\text{Cl}^-/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	832	150
异养菌总数 / 个 $\cdot \text{mL}^{-1}$	$1.0 \times 10^5$	$6.3 \times 10^4$
腐蚀速率 / $\text{mm} \cdot \text{a}^{-1}$	0.0500	0.0025

[0035] 实施例 2

[0036] 某发电厂循环水系统的排污水, $\text{Cl}^-$  和  $\text{Ca}^{2+}$  含量高,其处理前的成份如表 2 所示,采用本发明方法进行电解,电解槽的大小为  $5\text{m} \times 3\text{m} \times 5\text{m}$ ,电解槽内安装 2 对串联电极极板,阳极和阴极基体材料均为钛,表面分别镀钨和钼,每个电极板面积为  $20\text{m}^2$ ,每对电极极板电压  $3.5\text{V}$ ;电解  $30\text{min}$ 。分析电解后  $\text{Cl}^-$  浓度、异养菌总数和腐蚀速率,结果如表 2 所示。电解后加入软化剂  $\text{NaOH}$ ,投加浓度为  $200\text{mg/L}$ 。分析  $\text{Ca}^{2+}$  浓度和腐蚀速率,结果如表 2 所示。

[0037] 表 2

[0038]

项目	处理前	电解后	处理后
$\text{Ca}^{2+}/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	497	-	106
$\text{Cl}^{-}/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	526	103	-
异养菌总数 / 个 $\cdot \text{mL}^{-1}$	$2.5 \times 10^5$	$8.4 \times 10^4$	-
腐蚀速率 / $\text{mm} \cdot \text{a}^{-1}$	0.0195	0.0040	-

## [0039] 实施例 3

[0040] 某化工厂第一循环水系统的排污水,  $\text{Cl}^{-}$  和悬浮物含量高, 其处理前的成份如表 3 所示, 采用本发明方法的电解进行处理。电解槽的大小为  $10\text{m} \times 4\text{m} \times 4\text{m}$ , 电解槽内安装 8 对并联电极极板, 阳极基体材料为钛, 表面镀铂, 阴极基体材料为钛, 表面镀铌; 每个电极板面积为  $9\text{m}^2$ , 每对电极极板电压为 4.5V; 电解 20min; 分析电解后  $\text{Cl}^{-}$  浓度、异养菌总数和腐蚀速率, 结果如表 3 所示。电解后进行纤维过滤 (滤料为聚酯长纤维, 丝径为  $14\text{-}16\ \mu\text{m}$ , 孔隙率 90%, 比表面积  $8000\text{m}^2/\text{m}^3$ , 滤层高度为 2m), 分析悬浮物浓度和腐蚀速率, 结果如表 3 所示。

## [0041] 表 3

## [0042]

项目	处理前	电解后	处理后
悬浮物/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	50.0	-	8.0
$\text{Cl}^{-}/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	425	98	-
异养菌总数 / 个 $\cdot \text{mL}^{-1}$	$2.0 \times 10^5$	$9.6 \times 10^4$	-
腐蚀速率/ $\text{mm} \cdot \text{a}^{-1}$	0.0134	0.0035	-

## [0043] 实施例 4

[0044] 某化工厂第三循环水系统的排污水,  $\text{Cl}^{-}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$  和悬浮物含量高, 其处理前的成份如表 4 所示, 采用本发明方法的电解, 电解槽的大小为  $10\text{m} \times 5\text{m} \times 5\text{m}$ , 电解槽内安装 40 对串联电极极板, 阳极基体材料为钛, 表面镀铌, 阴极基体材料为钛, 表面镀铂, 每个电极板面积为  $8\text{m}^2$ , 每对电极极板电压为 5.0V; 电解 40min; 分析电解后  $\text{Cl}^{-}$  浓度、异养菌总数和腐蚀速率, 结果如表 4 所示。加入软化剂 NaOH, 投加浓度为  $300\text{mg}/\text{L}$ ; 然后进行砂滤 (滤料为石英砂, 粒径  $0.5\text{-}1.2\text{mm}$ , 孔隙率为 44%, 比表面积为  $5600\text{m}^2/\text{m}^3$ , 滤层高度为 2m), 分析悬浮物浓度、Ca 浓度和腐蚀速率, 结果如表 4 所示。

## [0045] 表 4

## [0046]

项目	处理前	电解后	处理后
悬浮物/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	31.0	—	6.5
$\text{Ca}^{2+}$ / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	354	—	107
$\text{Cl}^{-}$ / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	720	182	—
异养菌总数 / 个 $\cdot\text{mL}^{-1}$	$3.4\times 10^5$	$6.1\times 10^4$	—
腐蚀速率/ $\text{mm}\cdot\text{a}^{-1}$	0.0200	0.0032	—

## [0047] 实施例 5

[0048] 某炼油厂第一循环水系统的排污水,  $\text{Cl}^{-}$ 、悬浮物和石油类含量高, 其处理前的成份如表 5 所示, 采用本发明方法的电解, 电解槽的大小为  $6\text{m}\times 2\text{m}\times 6\text{m}$ , 电解槽内安装 1 对电极板, 阳极和阴极均为基体材料为钛, 表面镀铂, 每个电极板面积为  $25\text{m}^2$ , 每对电极板上的电压为  $4.5\text{V}$ , 电解  $1\text{h}$ ; 分析电解后  $\text{Cl}^{-}$  离子浓度、异养菌总数和腐蚀速率, 结果如表 5 所示。加入硫酸铝和聚丙烯酰胺混合物, 投加浓度分别为  $300\text{mg/L}$  和  $50\text{mg/L}$ , 共  $350\text{mg/L}$ ; 并采用纤维过滤 (滤料为聚酯长纤维, 丝径为  $14\text{--}16\ \mu\text{m}$ , 孔隙率  $80\%$ , 比表面积  $7400\text{m}^2/\text{m}^3$ , 滤层高度为  $3\text{m}$ ), 分析悬浮物、石油类和腐蚀速率, 结果如表 5 所示。

## [0049] 表 5

## [0050]

项目	处理前	电解后	处理后
悬浮物 / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	28.0	—	4.3
石油类 / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	204.4	—	8.3
$\text{Cl}^{-}$ / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	835	136	—
异养菌总数 / 个 $\cdot\text{mL}^{-1}$	$3.0\times 10^5$	$7.0\times 10^4$	—
腐蚀速率 / $\text{mm}\cdot\text{a}^{-1}$	0.0134	0.0023	—

## [0051] 实施例 6

[0052] 某炼油厂第二循环水系统的排污水,  $\text{Cl}^{-}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、悬浮物和石油类含量高, 其处理前的成份如表 6 所示, 采用本发明方法的电解, 电解槽的大小为  $8\text{m}\times 7\text{m}\times 7\text{m}$ , 电解槽内安装 10 对串联的电极板, 阳极和阴极均为基体材料为钛, 表面镀钯, 每个电极板面积为  $36\text{m}^2$ , 每对电极板上的电压为  $3.5\text{V}$ , 电解  $15\text{min}$ ; 分析电解后  $\text{Cl}^{-}$  浓度、异养菌总数和腐蚀速率, 结果如表 6 所示。加入软化剂为  $\text{NaOH}$ , 投加浓度为  $250\text{mg/L}$ ; 加入混凝剂, 混凝剂为聚合氯化铝和聚丙烯酰胺的混合物, 投加浓度分别为  $100\text{mg/L}$  和  $50\text{mg/L}$ , 共  $150\text{mg/L}$ ; 并采用微滤 (6 组规格为  $4.0\text{inch}\times 40\text{inch}$  的聚砜微滤膜组件)。分析悬浮物浓度、 $\text{Ca}^{2+}$  浓度、石油类含量和腐蚀速率, 结果如表 6 所示。

[0053] 表 6

[0054]

项目	处理前	电解后	处理后
悬浮物 / $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	20.0	—	2.5
$\text{Ca}^{2+}$ / $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	295	—	74
石油类 / $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	133.6	—	7.7
$\text{Cl}^{-}$ / $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	394	83	—
异养菌总数 / 个 $\cdot \text{mL}^{-1}$	$2.2 \times 10^5$	$8.7 \times 10^4$	—
腐蚀速率 / $\text{mm} \cdot \text{a}^{-1}$	0.0168	0.0036	—

[0055] 从表 1-6 的结果可以看出,本发明提供的方法可以有效地降低循环水中的  $\text{Cl}^{-}$  含量,同时能够降低水中的异养菌总数,使腐蚀速率降低。而且,本发明的方法可以与现有的软化、混凝以及过滤等水处理方法相结合。