

电絮凝净化含聚污水影响因素研究

武峡岳¹, 陈义美², 陈明灿², 杨杰², 刘杨², 蒋文明²

(1. 中石化石油工程设计有限公司, 山东 东营 257061;

2. 中国石油大学(华东) 储运与建筑工程学院, 山东 青岛 266580)

摘要: 目的 为保障油田正常安全生产, 促进油田含聚污水的循环利用。方法 采用电絮凝技术单因素研究方法开展净化含聚污水的静态实验研究, 探讨外加电流密度、极板间距、初始 pH 及聚合物浓度等因素对净化效果的影响规律。结果 当初始 pH 为 7.0, 电流密度为 4.0 mA/m², 极板间距为 1.0 cm, 电解 16 min 时, 综合处理效果最佳。此时, 含油量与浊度去除率分别为 98.85%, 99.93%, 处理每克油平均消耗为 0.0494 g 的 Al, 处理每立方米含聚污水的能耗为 0.2895 kWh。污水中的聚合物浓度越小, 净化效果越好。结论 中性处理, 极板间距为 1.0 cm, 外加电流密度为 4.0 mA/m², 通电 16 min 是最佳处理条件。

关键词: 电絮凝; 含聚污水; 静态实验; 单因素; 净化效果; 能耗

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2018.08.002

中图分类号: TJ04; TG172

文献标识码: A

文章编号: 1672-9242(2018)08-0010-06

Experiment of Polymer-contained Wastewater by Electrocoagulation

WU Xia-yue¹, CHEN Yi-mei², CHEN Ming-can², YANG Jie², LIU Yang², JIANG Wen-ming²

(1. Sinopec Petroleum Engineering Corporation, Dongying 257061, China;

2. College of Pipeline and Civil Engineering, China University of Petroleum, Qingdao 266580, China)

ABSTRACT: **Objective** To guarantee normal safety production of oil field and promote cyclic utilization of polymer-contained wastewater in oil field. **Methods** The electrocoagulation single factor analysis method was used to carry out the experimental study on the purification of poly-contaminated wastewater to investigated effects of different current density, plate spacing, initial pH, polymer concentration and other factors on the purification effect. **Results** When the initial PH was 7.0, the current density was 4 mA/cm², and the electrode spacing was 1 cm, the comprehensive treatment effect was the best after 16min of electrolysis. Under these operating conditions, the oil removal rate and turbidity removal rate were 98.85% and 99.93%. The consumption of aluminum and energy were 0.0494 g/g and 0.2895 kWh/m³ respectively. In addition, the smaller the polymer concentration, the better the purification effect. **Conclusion** For neutral treatment, the treatment condition is the best when the electrode spacing, current density and electrolysis duration are 1.0 cm, 4.0 mA/m² and 16 min.

KEY WORDS: electrocoagulation; polymer-contained wastewater; static experiment; single factor; purification effect; power consumption

收稿日期: 2018-04-10; 修订日期: 2018-05-22

基金项目: 国家自然科学基金项目(51406240); 山东省自然科学基金项目(ZR2014EEQ003); 中央高校基本科研业务费专项资金(14CX02211A/12CX04070A/17CX02064A); 青岛市源头创新计划应用基础研究项目(17-1-1-88-jch)

作者简介: 武峡岳(1982—), 男, 山东聊城人, 高级工程师, 主要研究方向为油气田地面工程、天然气处理等。

通讯作者: 蒋文明(1982—), 男, 博士, 副教授, 硕士生导师, 主要从事油气储运方面的教学与科研工作。

随着三次采油技术在油田的广泛应用,含油污水采出量增加,处理难度增大。三次采出水与常规水驱采出的含油污水相比较,不仅具有常规含油污水的水温高、矿化度高、细菌含量大、残存化学药剂等特点,而且“三采”过程中聚合物的加入增加了含油污水黏度与乳化度,且其携带固体悬浮物能力强、油滴和固体颗粒上浮或下沉过程中受到的阻力大、对化学吸附剂的吸附损耗严重^[1],不利于油田正常安全生产。目前,传统污水处理方法由于自身的一些局限性,处理含聚污水的效果不太理想,污水处理领域亟需新技术的出现。

电絮凝是一种高效、清洁的水质净化技术,主要是在外部施加电场的作用下,阳极发生氧化反应,生成的阳离子溶于水后发生复杂的水解反应,生成氢氧化物及复杂的多核羟基配合物;阴极产生众多直径小、气浮作用强的氢气,在絮凝、气浮、电解氧化还原的综合作用下将污染物去除,使含油污水得到净化。作为一种高效环保的水质净化技术,电絮凝结合了化学絮凝和电化学法进行污水处理的优点,以其净化彻底,且可以处理传统方法无法去除的复杂污染物,引起众多科研工作者的广泛关注。

早在 19 世纪,英国首次报道了用电化学方法进行污水处理。20 年后,美国又第一次使用新型铝-铁电极进行污水处理的探究。随后 1911 年,在俄克拉荷马州及加州建立起了相应的污泥处理设备。由于当时的技术不发达,极板消耗与能耗等问题限制了技术的进一步发展。直到 1930 年所有的污水净化工厂都停止了此技术的应用。随着科学技术的进步与发展,研究者在电能消耗方面取得了一定的成就,处理成本随之减小,电絮凝再次成为一项具有竞争力的水处理技术。

电絮凝技术发展到现在,它不仅仅只适用于含油污水处理,还广泛的应用于各个领域,如餐饮废水、电镀废水、重金属污水、垃圾渗滤液、船舶舱底污水等。大量研究表明,电絮凝技术对含油量、浊度、COD、重金属离子及固体悬浮物的去除率都比较高,对水中的各种污染物起到了很好的去除效果。

早在 1976 年, Kaliniichuk^[2]等人利用电絮凝技术去除废水中的乳化油达到了污水净化的目的。这项研究表明,在电絮凝处理污水过程中,作为牺牲阳极的铝被溶解形成氢氧化物,这类物质吸附污水中的油滴,起到絮凝网补的作用。同时阴极产生氢气,气泡起到气浮的作用。

Chen 等^[3]人结合电絮凝与电气浮技术,对餐馆高油脂的污水进行处理。通过改变不同的实验参数,如溶液初始 pH 值、通电量、电导率、处理时间、电能消耗等条件进行研究。结果表明,电絮凝-电气浮技术对污水处理具有可行性,通电量和处理时间两个因素对结果影响较大,当初始 pH 在 6~7 的范围内时,

电导率对最终处理结果没有明显影响。

Nafaa Adhoum 等^[4]人采用铝板作为电絮凝反应的阳极,探究此技术对电镀污水的处理效果。研究表明,当电流密度控制在 $0.8 \sim 4.8 \text{ A/dm}^2$, pH 在 4~8 范围内时,处理 20 min,效果最理想。

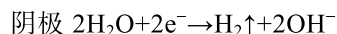
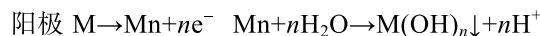
幸福堂等^[5]人采用电絮凝法处理造纸厂废水,实验结果表明,当电流密度为 4.3 mA/cm^2 时,持续通电 45 min 后可使废水的 COD 去除率达到 91.7%。与加药絮凝法相比较,电絮凝技术具有良好的效果,操作简单、易于实现自动化等优点。

马敬环等^[6]人采用电絮凝法处理油田三次采油污水。最终实验确定最佳工况为:电流密度控制在 7.0 mA/cm^2 ,极板间距为 2.0 cm, pH 为 9.1,处理时间为 40 min,聚合物和 COD 的去除率分别达到 49.7% 和 68.5%。

文中利用电絮凝技术开展了净化含聚污水的单因素静态影响实验研究,得出了实验条件下含聚污水的最佳处理条件。以期今后电絮凝技术应用于现场含聚污水的处理提供理论基础,为改进含聚污水处理工艺及保证油田安全生产提供技术支撑。

1 电絮凝原理

电絮凝技术电极反应如下:



电絮凝技术反应机理复杂,文中主要介绍普遍认可的几个反应机理:电解气浮、絮凝作用、电解氧化-还原作用。

1) 电解气浮主要是利用电解过程中阴极产生气体的浮力作用将杂质去除。在电流作用下,溶液中的氢离子发生还原反应生成氢气。与传统的加压气浮相比,电絮凝反应产生的气泡体积小、表面积大,与水中油滴、悬浮物等杂质结合的机会增加,因而对污染物的去除效果好。

2) 电絮凝过程中阳极电解产生的阳离子在溶液中生成具有吸附作用的氢氧化物或多核水解产物,可吸附水中的油滴、悬浮物等杂质。吸附杂质后,絮凝体经沉淀、气浮作用去除。与化学絮凝相比,电絮凝反应产生的氢氧化物活性高,吸附杂质的能力强,因而净化效果更好。

3) 含聚污水中复杂的有机物也可经电絮凝过程中阳极的氧化作用与阴极的还原作用直接去除。

2 实验原理与方法

2.1 污水制备

根据油田三次采出水油滴粒径小 ($<10 \mu\text{m}$, 大部分在 $0.1 \sim 2 \mu\text{m}$ 之间)、含油浓度高 ($1000 \sim 2000 \text{ mg/L}$)、

矿化度高（一般在 1000 mg/L 以上）以及含有聚合物（一般在 200 mg/L 左右）等特点^[7]，配制实验污水。在 1.2 L 自来水中加入 0.3 g 十二烷基苯磺酸钠、3 g 0# 柴油和 1 g 分子量大于 1000 万的阴离子型聚丙烯酰胺，经高速剪切仪剪切搅拌 10 min 后倒入分液漏斗中静置 12 h，待表面浮油与含油污水分层，取下层含油污水 1 L 作为模拟污水。此外，实验中加入 2 g NaCl，以增大污水电导率，并用 0.1 mol/L 的 H₂SO₄ 调节模拟污水的 pH 值到 7.0。模拟含聚污水的初始含油量和聚合物的质量浓度分别为 600 mg/L 和 300 mg/L，而现场含油污水含油量一般在 300 mg/L 左右。由于柴油配置污水分散性好，经剪切处理、去除浮油操作后，剩下的油主要是乳化油。此外，对比发现，实验室配置污水含油浓度更大，因而比现场污水处理难度大。

2.2 实验装置

如图 1 所示，在该探究实验中，采用自制有机玻璃槽作为反应容器。该反应器主要由直流电源、反应槽、电极板三部分组成。装置尺寸（以内径计算）为 100 mm×80 mm×150 mm，壁厚为 10 mm，有效容积为 10.8 L，极板尺寸为 130 mm×100 mm，板厚为 3 mm，纯铝板。极板间距可在 10~60 mm 之间调节。

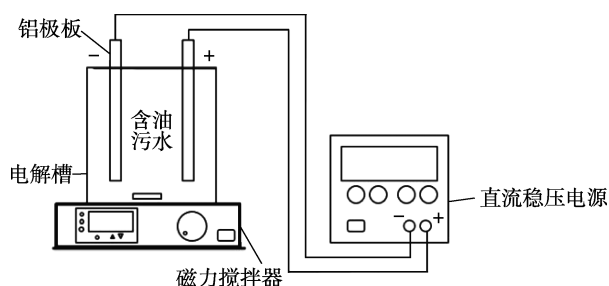


图 1 电絮凝除油实验系统

2.3 实验方法

采用单因素法进行电絮凝处理污水的静态实验研究，探讨了电流密度、极板间距、初始 pH 值、聚合物浓度等因素对处理效果（含油率和浊度的去除率）的影响，并根据实验结果计算了实验的电极和电能消耗。

1) 含油率的测量。将配制好的 30 L 含油污水倒入新型电絮凝装置中，分别控制容器出入口流速为 8 L/h 和 20 L/h。保持电流恒定进行电絮凝实验，定期抽取 10 mL 处理液，采用紫外分光光度计进行含油量测量，并根据公式（1）计算除油率：

$$\eta = \frac{C_0 - C_1}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中：C₀ 为污水中初始含油浓度，mg/L；C₁ 为净化处理后水中含油浓度，mg/L。

2) 浊度的测量。浊度采用浊度仪来测量，单位

为 NTU。浊度计原理为光线透过时，水中悬浮物对光线的阻碍程度。浊度去除率 ω 的计算公式为：

$$\omega = \frac{M_0 - M_1}{M_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中：M₀ 为含油废水的初始浊度；M₁ 为处理后水样的浊度。

为消除偶然误差，保证实验数据的有效性，每组实验数据至少测两次，取平均值作为最终实验结果。

3) 电极消耗的计算公式为：

$$m = \frac{1000iFtM}{zV\Phi(C_0 - C_1)} \quad (3)$$

式中：C₀ 为污水中的初始含油浓度，mg/L；C₁ 为净化后水中含油浓度的平均值，mg/L；m 为极板耗材质量，g；i 为外加电流密度，A/m²；F 为极板有效面积，m²；M 为 Al 的摩尔质量，g/mol；z 为电子摩尔数；Φ 为法拉第常数；t 为电絮凝反应时间，s；V 为污水体积，L。

4) 电能消耗^[8]可用式（4）计算：

$$E = \frac{iFU t}{3.6V(C_0 - C_1)} \quad (4)$$

式中：E 为处理每千克油所需能耗，kWh/kg；U 为槽压，V。

3 实验结果与讨论

3.1 电流密度的影响

由法拉第电磁感应定律^[9]可知，电流密度对污水处理效果的影响较大。电絮凝过程中絮凝体的产生量及阴极气泡的大小、产生速率均取决于外加电流的大小，且电流密度为电絮凝反应过程中为数不多的可控因素之一，因此在本探究实验中首先研究了电流密度对含聚污水的影响。调节 pH 为中性，极板间距为 1.0 cm，搅拌速率设置为 300 r/min，分别控制电流密度为 1, 2, 3, 4, 5, 6 mA/m²，电解 28 min，探究不同电流密度下含聚污水的去除效果。实验结果如图 2 和图 3 所示。

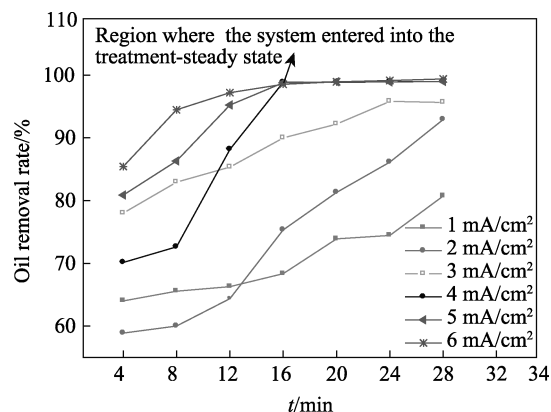


图 2 除油率随电流密度的变化曲线

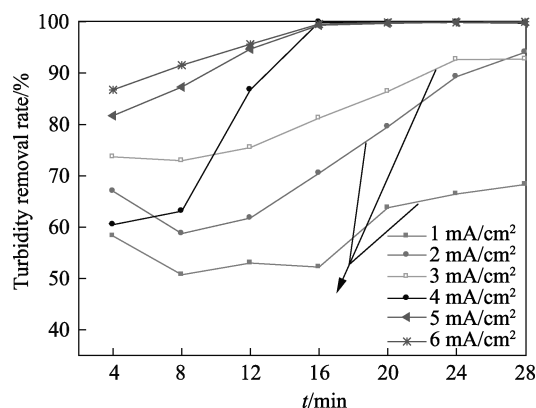


图3 浊度去除率随电流密度的变化曲线

由图2和图3可以看出,电流密度小于 3.0 mA/m^2 和大于 3.0 mA/m^2 时整体规律呈现明显区别。当电流密度小于 3.0 mA/m^2 时,整体除油率不高,且电解过程没有出现稳定阶段;而当电流密度高于 3.0 mA/m^2 时,整体除油率较高,且电流密度越大,趋于稳定的时间越短。电流密度较大时,净化效果较好的原因主要是:电流密度增大,阳离子产生量增加,絮凝效果越明显。同时阴极产生的气泡逐渐增多,增加了装置内的传质效果,促进了高聚物的快速形成,显著提高了处理效果。

由图2和图3还可以看出,存在最佳的处理时间和电流密度。电解一定时间后,电极如果继续通电,并保持磁力搅拌可能会使之前形成的大的絮团被打破,被聚集的胶体、悬浮物重新分散到溶液中^[10],因而除油率可能不再上升,且处理液的浊度有所升高。这就是电流密度为 2 mA/m^2 时,电解最后浊度去除率略高于 3 mA/m^2 的原因。增大电流密度或者延长电解时间,除油率略有提高,但能耗却大大增加。当通电时间和电流密度分别为 16 min 和 4 mA/m^2 时,除油率与浊度去除率均已大于 95% 。故确定通电时间为 16 min 时,电流密度为 4 mA/m^2 为最佳通电时间和最佳电流密度。

3.2 初始 pH 的影响

废水的初始 pH 值会影响最终生成絮凝剂的种类,因而对最终处理效果影响很大。在极板间距为 1.0 cm ,磁力搅拌器的速度为 300 r/min 时,控制电流密度为 4.0 mA/m^2 ,电解 28 min ,调节初始 pH 值,最终的去除效果如图4和图5所示。

由图4和图5可知,中性或酸性条件下,整体除油率较高,且中性条件下处理效果最好,碱性条件下净化效果相对较差。分析原因,这可能是以下三方面因素造成的。

1) pH 值不同,电絮凝过程中生成的絮状物种类不同。当 pH 值偏酸性时, Al^{3+} 主要以单核铝络合离子、金属阳离子的形态存在;而溶液 pH 值接近中性时, Al^{3+} 主要以多核铝络合离子及无定型 $[\text{Al}(\text{OH})_3]_n$

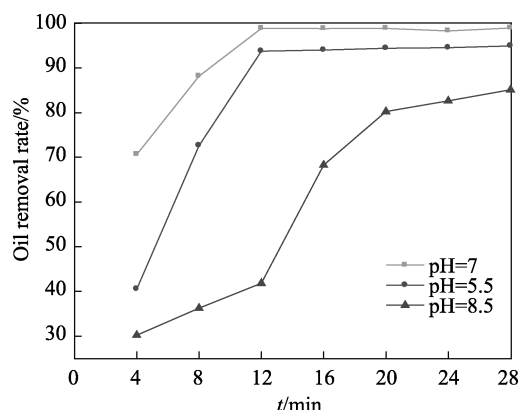


图4 除油率随 pH 的变化曲线

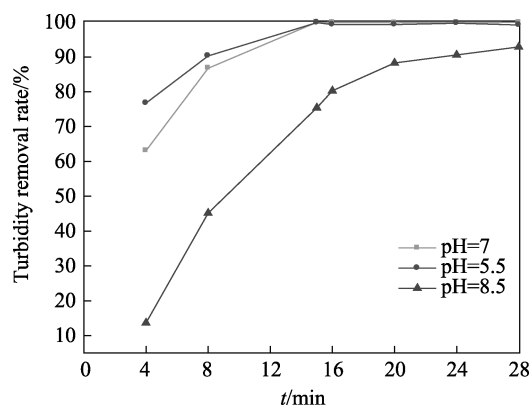


图5 浊度去除率随 pH 的变化曲线

的形式存在; pH 过高时,聚铝易解离成带负电的 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$,不同絮状物除油机理及效率不同。

2) 随着 pH 值的升高,含油污水稳定性增强。酸性条件下, H^+ 浓度较高,聚丙烯酰胺分子链段水解产生的羧基以 $-\text{COOH}$ 形式存在于污水中,极性增强,且具有油水两相润湿性,易吸附在油水界面上,起到表面活性剂的作用,增强了油水乳状液的稳定性。

3) 随着 pH 值的升高,含聚污水的黏度增加,增加了油滴聚并的阻力。如上所述,随着 pH 值的升高, $-\text{COOH}$ 与碱性物质反应,形成 $-\text{COO}^-$,分子间的静电斥力增大,分子逐渐舒张,溶液黏度增大。

综上所述,实验时控制初始 pH 值为中性时处理效果最好,此时除油率为 98.99% ,浊度去除率为 99.74% 。

3.3 极板间距的影响

极板间距与电解电压、电流及能耗有着密切关系。在 pH 为中性,极板间距为 1 cm ,搅拌速率为 300 r/min 条件下,依次调节极板间距为 $1, 2, 3, 4, 5 \text{ cm}$,电解 28 min ,净化效果如图6和图7所示。

可以看出,极板间距在 $1\sim 5 \text{ cm}$ 之间时,对污染物去除率的影响较小。随着极板间距的增加,极板间电解液阻抗也呈线性增大,槽电压也呈线性上升,这会导致电极表面负反应发生,降低电解效率。另一方

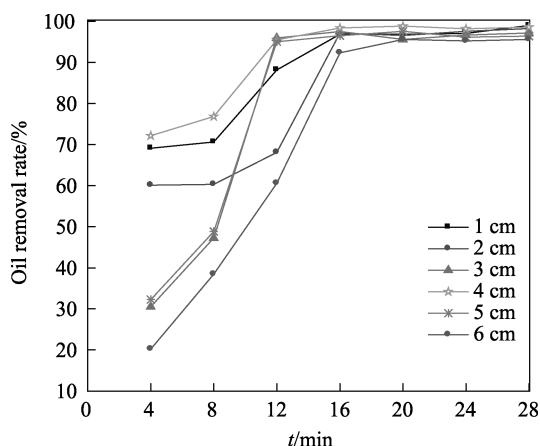


图6 除油率随极板间距的变化曲线

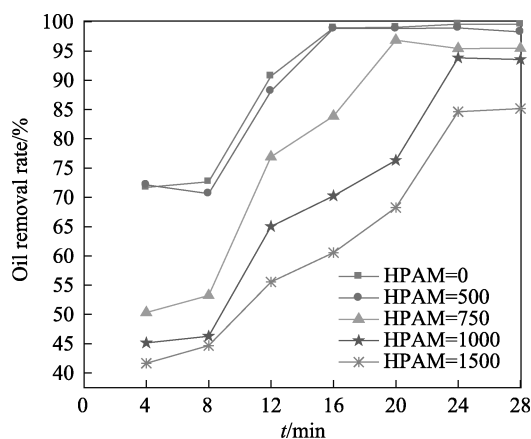


图8 除油率随聚合物浓度的变化曲线

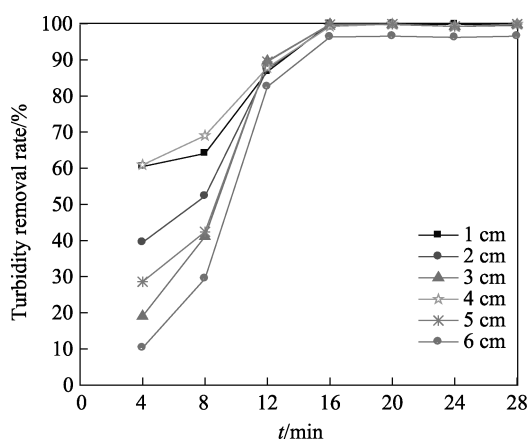


图7 浊度去除率随极板间距的变化曲线

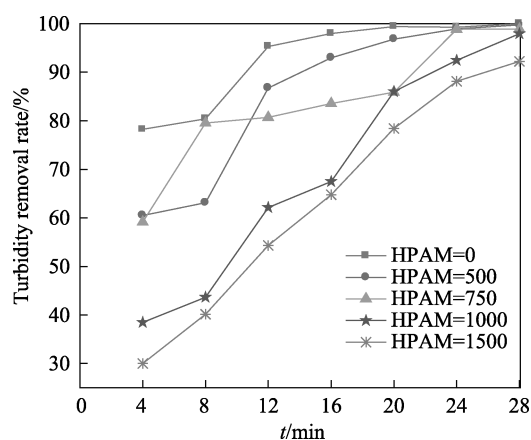


图9 浊度去除率随聚合物浓度的变化曲线

面,当极板间距增大时,离子产生速度变慢,形成的絮体体积较大且疏松,同时电絮凝过程中的气浮作用随之减弱,影响了阳极表面氧化物复合物的脱落,导致了电极反应速度的下降。在实际操作中,极板间距过小,可能会引起短路现象,实际操作困难^[11],因此极板间距控制为1 cm,此时除油率为97.76%,浊度去除率为99.52%。

3.4 聚合物浓度的影响

调节初始 pH 值为中性,搅拌速度为 300 r/min,极板间距为 1 cm,外加电流密度为 4.0 mA/m²,电解 28 min,探究不同聚合物的浓度对最终净化效果的影响,如图 8 和图 9 所示。

可以看出,污水净化效果受初始聚合物浓度影响很大。污水中聚合物浓度越小,净化效果越好;且聚合物浓度较小时,处理 16 min 时已趋于稳定;聚合物浓度越高,趋于稳定的时间越长,且净化效果变差。

分析其原因:一是聚合物分子链上负电荷产生静电斥力,增大了分子运动的内摩擦力和流动阻力,故聚合物浓度增加,使得油珠之间相互碰撞的阻力增大,从而增强了采油污水的稳定性。二是由于聚合物中的分子链上带有羧基钠^[12],溶于水后,羧基钠会电离成羧基,使得部分水解聚丙烯酰胺分子链上带负电

荷,带负电荷的聚丙烯酰胺吸附于油珠的表面时,增强了油珠的负电性,使油珠之间静电斥力作用增强,增加了乳化液的稳定性,阻碍油水的分离。此外,聚合物在油珠表面的吸附使其本身所带有的负电荷也随之增加,Zeta 电位也越来越负^[13],使得油珠之间的排斥力增大,更加难以形成有效碰撞、聚并,形成大油珠,从而也增加了采出污水稳定性^[14]。污水越稳定,处理越困难,达到稳定状态的时间延长,处理效果也大大降低^[15]。

4 结论

文中采用单因素分析法分别探讨了外加电流密度、极板间距、含油污水初始 pH、聚合物浓度等因素对净化效果的影响。模拟含聚污水的初始含油量为 600 mg/L 左右,净化后污水含油量为 10~20 mg/L,可见净化效果较好。

1) 处理效果随着电流密度的升高不断上升,当电流密度增大到一定值时,处理效果不再上升。

2) 酸性条件处理效果要优于碱性条件,综合除油率和浊度去除率,中性条件下处理效果最好。

3) 极板间距对最终的处理效果的影响略低于电

流密度和 pH 值的影响,结合能耗进一步分析得出最佳极板间距取 1 cm。

4) 经探究确定最佳操作条件为:中性条件下,电流密度为 4 mA/m²,极板间距为 1 cm,电解时间为 16 min。

参考文献:

- [1] 加内什·c.萨克尔,阿卜杜勒·萨塔尔.油田注水开发综合管理[M].北京:石油工业出版社,第一版,2001.
- [2] KALINIICHUK E M, VASILENKO I I, SHCHEPANYUK V Y, et al. Treating Refinery Wastewaters to Remove Emulsified Oils by Electrocoagulation and Electroflotation[J]. Angewandte Chemie, 1976, 16(3): 434-435.
- [3] CHEN X, CHEN G, YUE P L. Separation of Pollutants from Restaurant Wastewater by Electrocoagulation[J]. Separation and Purification Technology, 2000, 19(1-2): 65-76.
- [4] ADHOUM N, MONSER L, BELLAKHAL N, et al. Treatment of Electroplating Wastewater Containing Cu²⁺, Zn²⁺ and Cr(VI) by Electrocoagulation[J]. Journal of Hazardous Materials, 2004, 112(3): 207.
- [5] 幸福堂,刘成焱,刘红.电凝聚法处理造纸中段废水的研究[J].工业水处理,2005,25(4): 40-43.
- [6] 马敬环,李强,裴孝君,等.电絮凝法处理含聚采油污水的研究[J].天津科技大学学报,2009,24(4): 54-56.
- [7] 邓述波,周抚生,余刚,等.油田采出水的特性及处理技术[J].工业水处理,2007,20(7): 10-12.
- [8] 梁吉燕,杨蕴哲,胡筱敏.铁阳极电絮凝法处理活性红 241 染料废水能耗分析[J].能源环境保护,2007,21(3): 29-33.
- [9] ASSELIN M, DROGUI P, BENMOUSSA H, et al. Effectiveness of Electrocoagulation Process in Removing Organic Compounds from Slaughterhouse Wastewater Using Monopolar and Bipolar Electrolytic Cells[J]. Chemosphere, 2008, 72(11): 1727-1733.
- [10] 胡海.脉冲电絮凝处理三次采油污水技术研究[D].武汉:华中科技大学,2011.
- [11] MOLLAH M Y A, MORKOVSKY P, GOMES J A G, et al. Fundamentals, Present and Future Perspectives of Electrocoagulation[J]. Hazardous Materials, 2004, 114: 199-210.
- [12] 石国峰.胜利油田聚合物驱采油污水处理技术研究[D].东营:中国石油大学(华东),2014.
- [13] 方洪波.聚合物驱采出液破乳机理研究[D].东营:胜利油田博士后科研工作站,2004.
- [14] 刘文杰.强碱体系三元复合驱采出液油水分离特性研究[D].大庆:大庆石油学院,2007.
- [15] 艾广智,胡德强.聚合物驱采出水的黏度问题[J].油田化学,1998,15(4): 336-339.