

电凝聚气浮技术处理采油废水的研究

胡 慧¹, 李志健², 迟金娟¹, 缪爱园¹

(1. 陕西科技大学资源与环境学院, 西安 710021; 2. 陕西科技大学制浆造纸工程学院, 西安 710021)

摘 要: 采用铝电极对陕北某油田采油废水进行电凝聚气浮处理试验。静态试验研究表明, 电流密度和电解时间对处理效果有显著的影响。选择电流密度 $3.97 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、极板间距 10 mm 作为操作条件, 对初始含油量为 $632 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、pH 为 7.2 的采油废水电凝聚气浮 40 min 后, 去油率可达 68.08%。动态试验研究表明, 水力停留时间为 40 min, 电凝聚气浮槽电流密度为 $3.70 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, 电解气浮槽电流密度为 $3.30 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, 初始 pH 7.2, 极板间距 10 mm 时, 去油率达到 85.7%, 出水油含量 $92.7 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

关键词: 电凝聚气浮技术; 采油废水; 去油率

中图分类号: X703.1

文献标识码: A

文章编号: 1672-352X(2011)06-0974-04

Oilfield wastewater treatment by electrocoagulation

HU Hui¹, LI Zhi-jian², CHI Jin-juan¹, MIAO Ai-yuan¹

(1. College of Resource and Environment, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021;

2. College of Papermaking Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021)

Abstract: In this paper, the operating conditions of electrocoagulation (EC) for the treatment of oilfield wastewater were investigated. The static experimental results showed that current density and electrolysis time had a significant impact on the treatment. Current density $3.97 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, plate spacing 10 mm and pH 7.2 were selected as operating conditions, and after 40 min EC experiment, the oily wastewater, the initial oil content was $632 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, had been well treated, and the oil removal rate could reach to 68.08%. The continuous experimental results showed that the oil removal rate could reach to 85.7%, and the oil concentration of effluent was $92.7 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ under the operating conditions as follows: HRT (hydraulic retention time) 40 min, current density of EC tank $3.70 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, current density of electro-flotation tank $3.30 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, initial pH 7.2, and plate spacing 10 mm .

Key words: electrocoagulation (EC); oilfield wastewater; oil removal rate

随着石油开采规模的不断扩大, 三次采油开始得到应用, 特别是聚合物驱采油、三元复合驱采油得到广泛应用^[1]。聚合物使采出水的粘度增大, 乳化油更加稳定; 表面活性剂使油珠严重乳化, 微小油珠很难凝聚, 增加了油水分离的难度, 使得常规的水处理方法很难达到回注标准。

含油废水的处理方法主要有物理法、化学法、生物法等^[2-4]。随着污水排放标准的不断提高, 考虑到药剂的选择和成本控制等因素, 电凝聚气浮技术以其优势在采油废水的处理中越来越受到重视。同时, 利用采油废水高盐的特点, 采用电凝聚气浮技

术可有效降低能耗; 此外电解产生的微气泡可有效浮选采油废水中的分散油和溶解油, 电絮凝作用可有效去除聚合物和乳化油。笔者采用铝电极对电凝聚气浮技术处理采油废水进行了研究, 旨在为工业实践提供理论依据。

1 材料与amp;方法

1.1 水样与极板的预处理

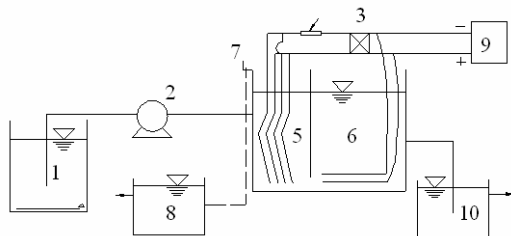
试验前, 将电极放入丙酮溶液中浸泡 5 min 洗去极板上的油脂, 然后在盐酸中浸泡 10 min 后取出, 按一定间距组装好, 置于电解槽中。采油废水

静置 12 小时由恒流泵将废水水样注入电解槽中, 用 10% HCl 或 10% NaOH 调节 pH 值。

1.2 试验工艺流程

1.2.1 静态试验工艺流程 试验装置电解槽采用有机玻璃制成, 有效容积为 1 000 mL。阴极与阳极电极规格均为 70 mm×120 mm×3 mm, 极板间距可调, 电极连接采用单极式。废水进预处理后通过恒流泵进入电解槽, 从电凝聚气浮槽开始通电起计反应时间。在不同影响因素下, 电解反应一定时间后, 用虹吸管在离水面 5 cm 处取样分析。

1.2.2 动态试验工艺流程 对极板进行预处理后, 将废水由集水槽通过恒流泵提升, 进入集成式电凝聚气浮装置, 通过电阻器调节电凝聚气浮槽电压。从通电起一个水力停留时间后考察水力停留时间对集成式电凝聚气浮装置的最佳操作条件。试验工艺流程如图 1 所示。



1. 集水池/Collecting tank; 2. 恒流泵 Constant flow pump; 3. 电阻 Electric resistance; 4. 变阻器 Rheostat; 5. 电凝聚气浮槽 Electro-coagulation flotation equipment; 6. 电解气浮槽 Electro-flotation equipment; 7. 刮泥机 Mud scraper; 8. 浮渣槽 Scum groove; 9. 电源 Power source; 10. 集水池
图 1 集成式电凝聚气浮装置试验流程

Figure 1 Experiment process of integrated form Electro-coagulation

1.3 仪器与材料

仪器: 紫外可见光谱仪; PB-10 型 pH 计; LXN-1510 型稳压电源。

极板材料: 极板采用铝极板 (纯度>97%)。

试验用水为自陕北某油田采油废水, 其含油量 600~800 mg·L⁻¹, pH 7.2。

2 结果与分析

2.1 静态试验

影响电凝聚法废水处理效果的因素有很多, 电流强度、pH 值、电解时间、初始油含量等因素均可能对废水处理效果产生很大的影响^[5-8]。

2.1.1 电流密度对油去除率的影响 选取电流密度分别为 1.98、3.97、4.76、5.95 mA·cm⁻², 在 pH 为

7.2、极板间距为 10 mm 的条件下, 测定不同电解时间时的去油率, 结果见图 2。

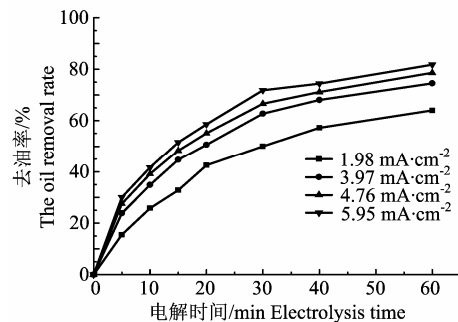


图 2 电流密度对去油率的影响
Figure 2 Effects of current density on the oil removal rates

从图 2 可知, 电流密度越小, 电凝聚气浮对油的去除率越低, 随着电流密度的增加, 去油率越来越大。在电解初始的 40 min 内, 电流密度对去油率的影响较大, 这是由于电流强度增大时, 铝极板水解产生的多核羟基配合物增多, 混凝效果较好。电解 40 min 时, 电流密度为 1.98、4.76 和 5.95 mA·cm⁻² 的去油率和电流密度为 3.97 mA·cm⁻² 时的去油率分别相差 9.83%、3.1% 及 7.38%。这可能是由于电流密度增大后, 在一定程度上影响气泡的有效性, 使得去油率的增加与电流密度的增加不成线性关系。另外, 实际应用中电流密度为 4.76、5.95 mA·cm⁻² 的极板消耗和能耗均大于电流密度为 3.97 mA·cm⁻² 的情况。考虑到处理效果与处理成本, 选取电流密度为 3.97 mA·cm⁻² 进行后续试验。

2.1.2 电解时间对油去除率的影响 电解时间对去油率有很大的影响。由图 3 可知, 在电解初始的 20 min 内去油率迅速增加, 这是由于电解开始时, 阳极析出的铝离子经水解后形成的新生态混凝剂对废水中油的混凝吸附作用较为明显, 在阴极析出的氢气的作用下絮体上浮从而降低废水的油含量。当电解时间在 20~40 min 之间时, 去油率的增加幅度较为缓慢, 这可能是由于电解时间变长, 废水中气泡数量增多, 在一定程度上影响了新生态混凝剂对油的去除作用。当电解时间大于 40 min 时, 去油率无明显变化。

2.1.3 废水 pH 对油去除率的影响 控制废水 pH 值分别为 4.0、7.2、10.0, 在电流密度为 3.97 mA·cm⁻²、极板间距为 10 mm 的条件下, 改变电解时间并测定去油率, 结果见图 3。

废水 pH 值是影响电凝聚气浮过程的重要因素,

由图3可知,去油率大小依次为中性条件、碱性条件、酸性条件,中性条件下去油率高于碱性条件和酸性条件,且碱性条件与酸性条件下去油率相差不大。当pH为7.2时,铝的水解聚合形态是带正电的多核羟基聚合物或氢氧化物,在脱稳微粒间发挥粘结构架桥和卷扫作用,去油率达到最高,在电解40 min时,达到68.08%,优于酸性条件下的63.08%和碱性条件下的64.42%。酸性条件下,铝的水聚合形态以单体或低聚合物为主,主要通过压缩双电层起絮凝作用,处理效率较低;而在碱性条件下,电解可能主要产生低电荷低聚态对胶体颗粒进行絮凝,且电解过程中OH⁻会使Al(OH)₃溶解生成Al(OH)₄⁻,从而影响处理效率。由于废水初始pH为7.2,控制在中性条件不需要调节pH,且中性条件下去油效果较好,因此后续实验控制废水pH为7.2。

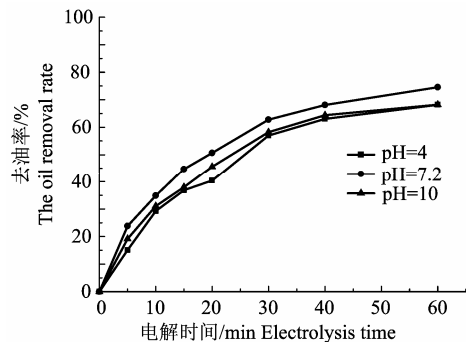


图3 pH对去油率的影响

Figure 3 Effects of pH on the oil removal rates

2.1.4 初始进水含油量对油去除率的影响 浓缩或稀释原废水,使得含油量分别为原废水含油量的0.5、1、2和3倍,即进水油含量为327、632、1148及1784 mg·L⁻¹,在电流密度为3.97 mA·cm⁻²、pH为7.2、极板间距为10 mm条件下,测定不同电解时间下的去油率,结果见图4。

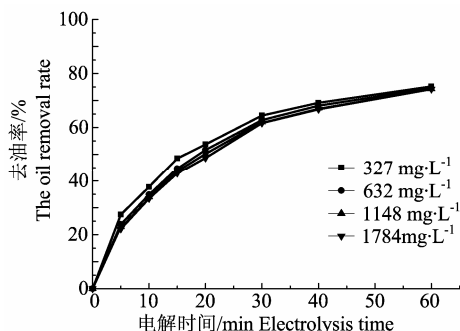


图4 初始进水含油量对去油率的影响

Figure 4 Effects of initial oil content on the oil removal rates

图4可知,在相同的处理条件下,随着初始进水含油量的增加,电凝聚气浮的处理效率略微降低,进水含油量对去油率的影响较小。电凝聚气浮对不同浓度采油废水的处理效果比较稳定,电解反应40 min时,去油率分别为69.19%、68.08%、67.24%、66.75%。当电解时间大于40 min时,不同进水油含量在电解时间相同的情况下,去油率相差不大。可见电凝聚技术适用于含油量变化较大的采油废水的处理,而对采油废水进行连续实验室不对采油废水做稀释浓缩处理。

2.2 动态试验

选取电凝聚槽电流密度为3.70 mA·cm⁻²,电解气浮槽电流密度为3.30 mA·cm⁻²。进水pH为7.2,进行电凝聚气浮槽的连续流试验,选取水力停留时间为10、20、30、40、50、60 min,每次试验在一个水力停留时间后取样,并测定反应器出水含油量,如图5所示。

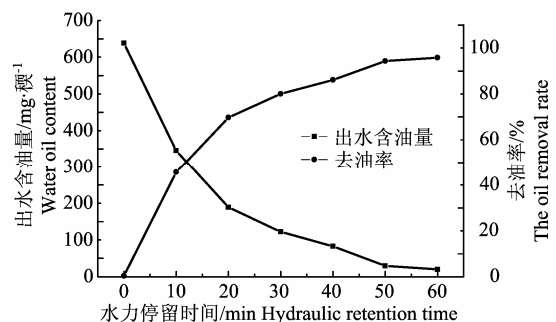


图5 水力停留时间对去油率的影响

Figure 5 Effects of HRT on the removal of oil

水力停留时间影响整个反应器的流态,水力停留时间过短,则导致反应器水流速度过快,絮体产生拥挤上浮,水力停留时间较大时,水的流速较低,不利于电解时金属离子的迅速扩散、絮体的形成。另外低的流速不能及时将电解地铝离子迁移出电极表面的滞留层,造成极板钝化,过电位升高、电耗增加等不利后果。由图5可以看出,在停留时间为60 min时,油类去除率即可达到95.4%,出水含油量随着水力停留时间的增大而减小,当水力停留时间大于20 min时,出水含油量下降减缓。从能耗角度考虑,选取水力停留时间为40 min。停留时间为40 min时,油类去除率即可达到85.7%,出水含油量为92.7 mg·L⁻¹。

3 结论

采用电凝聚气浮技术处理采油废水, 取得了很好的处理效果。

静态试验结果表明: 电流密度和 pH 对处理效果有显著的影响。废水在中性条件下的处理效果要好于酸性和碱性条件; 考虑到耗电量、极板消耗情况及废水处理效果, 选择电流密度 $3.97 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、极板间距 10 mm 作为操作条件, 对初始含油量为 $632 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、pH 为 7.2 的采油废水电解气浮 40 min 后, 去油率可达 68.08%。

动态试验表明: 水力停留时间对去油率的影响较明显, 在水利停留时间为 40 min, 电凝聚气浮槽电流密度为 $3.70 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, 电解气浮槽电流密度为 $3.3 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时, 去油率分别达到 85.7%。

参考文献:

- [1] 陈雷, 祁佩时. 三元复合驱采石油废水的处理与回用研究[J]. 中国给水排水, 2001, 17(6): 4-6.
- [2] 祝威. 采油废水处理方法与技术研究进展[J]. 环境工程, 2007, 25(5): 40-43.
- [3] 苏德林, 王建龙, 刘凯文, 等. ABR-BAF 工艺处理采油废水的中试研究[J]. 中国给水排水, 2006, 22(1): 22-26.
- [4] 王永广, 杨剑峰. 电气浮—接触氧化处理油田含油污水的研究[J]. 工业用水与废水, 2004, 35(5): 58-60.
- [5] 陶映初. 环境电化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.
- [6] Pablo C, Fabiola M. Coagulation and electrocoagulation of oil-in-water emulsions[J]. Hazard. Mater, 2008, 151: 44-51.
- [7] Hanafi F, Assobhei O. Detoxification and discoloration of Moroccan olive mill wastewater by electrocoagulation [J/OL]. Hazard Mater (2009), doi:10.1016/j.jhazmat.2009.09.124.
- [8] Agustin M B, Sengpracha W P. Electrocoagulation of palm oil mill effluent [J]. International Journal of Environmental Research and Public Health, 2008, 5(3): 177-180.

本刊外聘编委 朱军教授

朱军, 男, 汉族, 江苏宿迁人, 1949 年 5 月生, 1969 年 1 月参加工作, 1986 年 5 月加入中国共产党。美国北卡罗来纳州立大学统计系和遗传系毕业, 研究生学历, 统计学和遗传学博士, 教授。

1969 年 1 月至 1973 年 9 月在安徽省蒙城县插队。1973 年 9 月至 1976 年 9 月在安徽农学院农学系农学专业学习。1976 年 9 月至 1979 年 9 月任安徽省蒙城县楚村区农技站技术员。1979 年 9 月至 1982 年 9 月在浙江农业大学农学系农学专业学习, 获硕士学位。1982 年 9 月至 1998 年 9 月在浙江农业大学任教, 其中 1986 年 6 至 1989 年 6 月在美国密西西比州立大学农学系、美国北卡罗来纳州立大学统计系和遗传系学习, 获统计学和遗传学专业博士, 1989 年 6 月至 1990 年 7 月在美国北卡罗来纳州立大学统计系做博士后研究。1991 年 7 月晋升教授, 1993 年 12 月任博士生导师。1994 年 9 月至 1998 年 9 月任浙江农业大学副校长。1999 年 7 月任浙江大学农业与生物技术学院院长。2005 年 2 月任浙江大学党委常委、副校长。

中国数学会生物数学会副理事长, 中国农学会农业应用数学分学会理事长, 浙江省遗传学会副理事长, 国家自然科学基金委员会生命科学部遗传学评审组成员, 农业部教学指导委员作物学科组成员。《生物数学学报》编委, 《中国棉花学报》编委。先后主持了 3 项国家自然科学基金项目、1 项国家教委跨世纪优秀人才专项基金项目、1 项国家自然科学基金重大项目子课题、2 项浙江省自然科学基金和 1 项棉花育种国家攻关项目。至今已在国外发表论文 37 篇(其中 SCI 检索的 25 篇), 国内核心刊物发表论文 50 余篇(其中国家学会一级刊物 28 篇)。有 4 篇论文获浙江省自然科学优秀论文一等奖。主持的《作物数量性状遗传分析新方法的研究》获 1994 年国家教委科技进步二等奖。