

## 电絮凝法处理电脱盐废水的实验研究\*

刘译阳 焦伟 张华

(中国石油集团安全环保技术研究院有限公司)

**摘 要** 采用曝气和温度调节对电脱盐废水进行预处理,并通过电絮凝方法对电脱盐废水进行破乳除油。实验结果表明:一定的曝气可以起到均质调节作用,曝气 15min 时不稳定指数最大,而此时 TOC 也最大,说明通过曝气改变了体系的稳定状态;反应过程中一定的升温 and 曝气作用都可以有效提高处理效率,电絮凝处理电脱盐废水的过程中,最佳电流密度为 5 mA/cm<sup>2</sup>;从紫外三维荧光光谱图可以看出,电絮凝过程破坏了物质的结构;采用电絮凝法处理电脱盐废水,可以有效去除废水的 COD 和浊度。

**关键词** 电脱盐废水; 曝气; 电絮凝法; 破乳除油

DOI:10.3969/j.issn.1005-3158.2019.05.007

文章编号:1005-3158(2019)05-0026-05

## 0 引 言

我国石化行业原料劣质化、重质化造成的石油炼制装置电脱盐废水乳化带油严重、破乳分离困难,电脱盐废水中含油量偏高是目前国内常减压装置的普遍难题<sup>[1]</sup>。在电脱盐过程中,原油在电脱盐罐体内容易发生乳化,在油水界面处生成稳定的乳化界面层,乳化界面层的组成主要有油包水和水包油乳化颗粒、絮状物、泥沙等机械杂质,絮状物包括含油水、沥青质、胶质、蜡、无机盐及金属氧化物,给破乳、脱盐、脱水造成很大困难,脱盐罐油水分离不彻底造成切水带油量<sup>[2]</sup>。电脱盐装置排放的废水有两部分,一是装置正常运行时的排水<sup>[3-4]</sup>;二是反冲洗时排放的含油污水。相较于正常排水,反冲洗废水的组成更加复杂。本文采用电絮凝法处理电脱盐废水,研发以电絮凝技术为核心的脱稳除油技术,实现电脱盐废水的高效处理。

## 1 实验部分

## 1.1 实验水样

实验水样取自某石化厂电脱盐装置的反冲洗水,pH 值为 6.86,COD 值为 2 140 mg/L。

## 1.2 水质指标与分析方法

水质指标及分析方法见表 1。

## 1.3 曝气预处理实验

分别取 100 mL 电脱盐废水水样,分别进行曝气 5,10,15,20,25,30 min,曝气量为 1.5 L/min。

表 1 水质指标及分析方法

水质指标	分析方法	仪器型号及厂家
pH 值	GB/T 6920—1986 玻璃电极法	PHS-2C 酸度计,上海雷磁
氧化还原电位 ORP	多参数数字分析法	HQ40d 多参数数字分析仪,美国 HACH
总有机碳 TOC	GB 13193—1991 燃烧氧化—非分散红外吸收法	岛津 TOC-VE 型,日本岛津
化学需氧量 COD	GB 11941—1989 重铬酸钾法	DR2800 分光光度计,美国 HACH
Zeta 电位	Zeta 电位法	nano z 型 zeta 电位分析仪英国马尔文
紫外三维荧光光谱	UV465 法	Aqualog 紫外可见吸收三维荧光光谱仪美国 HORIBA

曝气结束后,沉降 30 min,取水样的上清液测定 pH 值、氧化还原电位 ORP、粒径中值、Zeta 电位、TOC,确定电脱盐废水预处理最佳曝气量。

不同曝气时间的水质指标分析见表 2。从反应可以看出,曝气后,粒径中值和 TOC 出现降低趋势,pH 值有所升高。曝气具有均质作用,可去除部分还原性物质和有机物,ORP 升高,但曝气量增大,体系乳化程度<sup>[5-6]</sup>增加,粒径中值降低。但过量曝气后,ORP 由负值转为正值。因此,一定的曝气可以起到均质调节作用,但曝气过量则会起到乳化作用。而且,曝气 5 min 的 TOC 去除率最高,其不稳定指数也相对较高。曝气时间对不稳定性的影响见图 1。

\* 基金项目:石化行业水污染全过程控制技术集成与工程实证。

刘译阳,2009 年毕业于重庆科技学院石油工程专业,现在中国石油集团安全环保技术研究院有限公司主要从事负责国家重点实验室石油石化行业的点源废水处理技术的实验室研究工作。通信地址:北京昌平区黄河北街 1 号院 1 号楼,100026。E-mail:yyliu@cnpc.com.cn。

表2 不同曝气时间的水质指标分析

分类	pH 值	ORP/mV	粒径中值/ $\mu\text{m}$	TOC/( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	TOC 去除率/%	Zeta 电位/mV	现象
原水	6.86	-78.8	18.51	692.4		-7.93	
曝气 5 min	7.45	-69.7	17.13	412.5	40.4	-4.83	有分层现象
曝气 10 min	8.31	-33.5	17.18	428.1	38.2	-8.04	有悬浮颗粒,分层不明显
曝气 15 min	8.42	-54.8	15.574	499.8	27.8	-8.16	悬浮颗粒物多
曝气 20 min	9.29	-40.7	10.02	467.4	32.5	-9.20	悬浮物明显增多
曝气 25 min	9.15	39.4	9.93	471.4	31.9	-7.73	均质,悬浮颗粒少
曝气 30 min	8.53	37.3	9.98	450.5	34.9	-8.50	均质,悬浮颗粒少

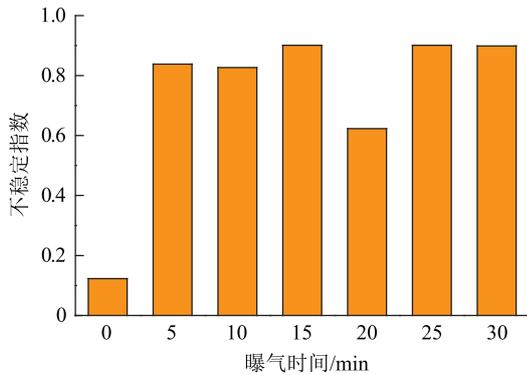


图1 曝气时间对不稳定性的影响

不同曝气时间下粒径分布见图2<sup>[7]</sup>。图2可以看出,随着曝气时间的增加,粒径中值的排列顺序为原水>5 min>10 min>20 min>25 min>30 min>15 min,在曝气15 min时粒径最小为8.574  $\mu\text{m}$ 。从右边的不稳定性指数可以看出,曝气15 min时不稳定性指数最大,证明最不稳定,而此时TOC也最大,说明通过曝气改变了体系的稳定状态。

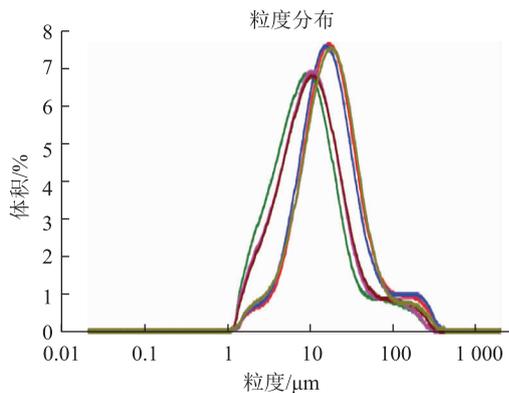


图2 不同曝气时间下粒径分布

### 1.4 电化学破乳除油

#### 1.4.1 几种不同的处理工艺

考察了直接电絮凝、加热预处理—电絮凝、曝气预处理—电絮凝、曝气加热预处理—电絮凝4种工艺

条件下<sup>[8-9]</sup>COD去除效果,其中电流密度为5  $\text{mA}/\text{cm}^2$ 。不同工艺条件下的水质指标见表3。

表3 不同工艺条件下的水质指标

处理方法	电絮凝	加热预处理—电絮凝	曝气预处理—电絮凝	曝气加热预处理—电絮凝
pH 值	8.3	9	8.6	9.1
ORP/mV	-461.6	-546.1	-36	-113.2
浊度/NTU	210	91.7	68.1	43.7
COD/( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	715/765	375/385	475/485	345/320
COD 去除率/%	66.40	81.90	77.20	83.80

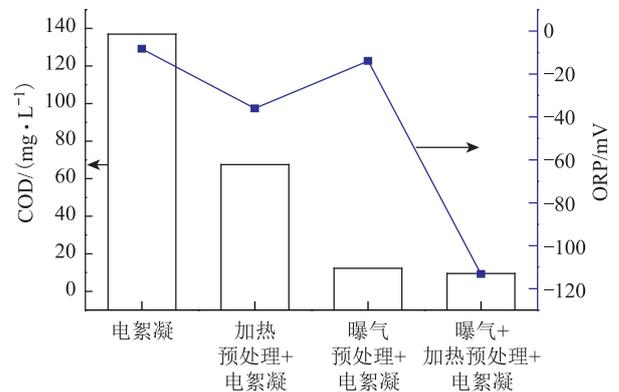


图3 不同工艺条件下的COD去除效果

不同工艺条件下的COD去除效果见图3。由图3可以看出,保持废水的一定温度可以提高处理效果,从COD去除率可以看出,其中曝气加热预处理—电絮凝工艺COD去除率最高,为83.8%,其次为加热预处理—电絮凝工艺,COD去除率为81.9%,说明曝气加热的预处理过程可以有效的提高处理效率,主要是因为反应过程中曝气使反应均质化,促进了电子的迁移与反应速率,由于电脱盐废水进水在40℃左右,因此在反应过程中一定的升温 and 曝气作用都可以有效提高处理效率。

1.4.2 不同电流密度下的电絮凝实验

考察了电脱盐废水在不同电流密度反应时间为 15 min 的条件下 COD 和浊度的去除效果。

不同电流密度下的 COD 和浊度去除效果见图 4。

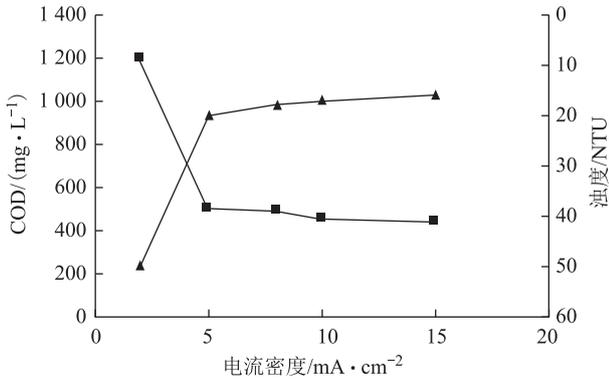


图 4 不同电流密度下的 COD 和浊度去除效果

由图 4 可以看出,当电流密度由 2 mA/cm<sup>2</sup> 变为 5 mA/cm<sup>2</sup> 时,COD 由 1 200 mg/L 降到 500 mg/L,浊度也由 52 NUT 降低到 21 NTU,但是随着电流密度增大到 8 m,10 m,15 mA/cm<sup>2</sup>,COD 和浊度有降低趋势,但是去除率没有明显降低,电流密度 14 mA/cm<sup>2</sup> 时其 COD 和浊度最低,但其能耗很高,而在电流密度为 5 mA/cm<sup>2</sup> 时可有效降低 COD(500 mg/L 以下)和浊度,因此最佳电流密度为 5 mA/cm<sup>2</sup>。

2 机理研究

2.1 紫外三维光谱分析

1)取某石化厂的电脱盐废水,分别在电流密度为 2,4,6,8 mA/cm<sup>2</sup> 进行电絮凝反应,考察出水指标,并进行紫外三维荧光光谱分析<sup>[10-11]</sup>。不同电流密度下的水质指标见表 4。电脱盐原水、电流密度 2,4,6,8 mA/cm<sup>2</sup> 的紫外三维荧光光谱分别见图 5~图 9。

表 4 不同电流密度下的水质指标

电流密度 / (mA·cm <sup>-2</sup> )	2	4	6	8
I/V	0.1/7.2	0.2/11.2	0.3/14.8	0.4/19.3
pH 值	8.12	5.51	7.63	8.36
电导率 / (μS·cm <sup>-1</sup> )	987	743	779	1 182
ORP/mV	-453	-321.2	-480.2	-500.1
COD / (mg·L <sup>-1</sup> )	845	820	1840	790
表面张力/N	44.861	49.673	46.218	50.519

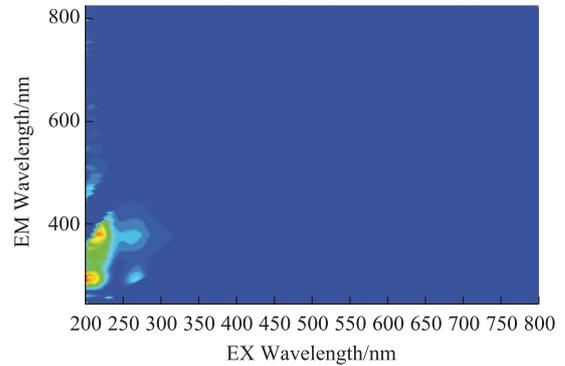


图 5 电脱盐原水的紫外三维荧光光谱

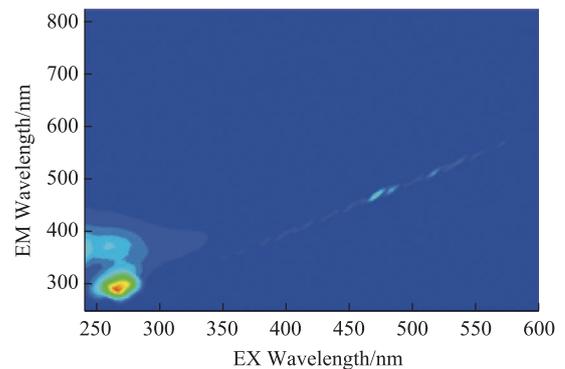


图 6 电流密度为 2 mA/cm<sup>2</sup> 的紫外三维荧光光谱

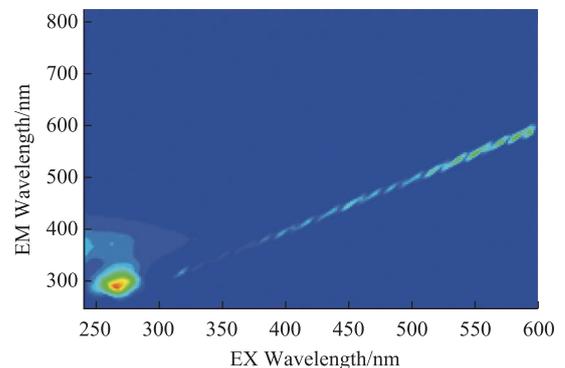


图 7 电流密度为 4 mA/cm<sup>2</sup> 的紫外三维荧光光谱

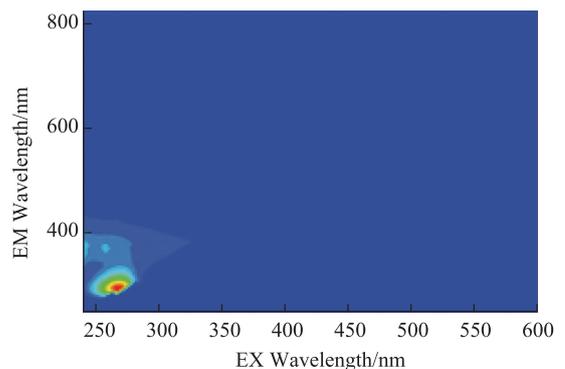
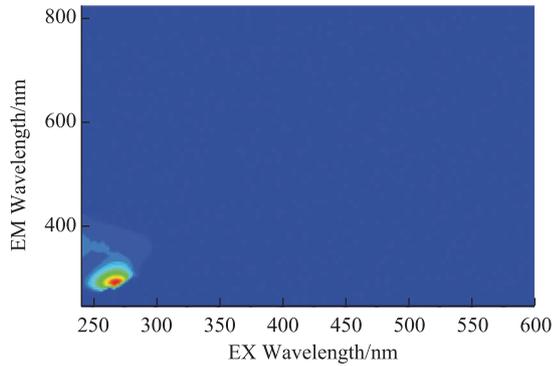


图 8 电流密度为 6 mA/cm<sup>2</sup> 的紫外三维荧光光谱

图9 电流密度为  $8 \text{ mA/cm}^2$  的紫外三维荧光光谱

从紫外三维荧光光谱图看,电脱盐原水有两个峰,  $209/300.61, 4107.82, 221/378.07, 4599.76$  在电流密度为  $2 \text{ mA/cm}^2$  时变为一个峰,  $E_x/E_m$  的位置为  $270/291.57$ , 可以判断出原水中物质结构发生了变化,而在电流密度为  $2, 4, 6, 8 \text{ mA/cm}^2$  的条件下,可以看出,荧光峰的位置几乎不变,说明在后续电絮凝过程中没有产生新的物质。由此可以看出,电絮凝过程破坏了物质的结构,在直流电的作用下,使废水中的胶态杂质、悬浮杂质凝聚沉淀而分离,同时,带电的污染物颗粒在电场中泳动,其部分电荷被电极中和而促使其脱稳聚沉。

## 2.2 自由基定性分析

电化学使污染物质在电极上发生直接电化学反应或是利用电极表面产生强氧化性活性物质发生氧化反应而被转化,电化学体系的作用方式分为直接电化学反应和间接电化学反应<sup>[12]</sup>,而后者是依靠电化学反应过程中产生的中间产物,包括  $\cdot\text{OH}, \text{HO}_2\cdot, \cdot\text{O}_2$  等自由基,以  $\cdot\text{OH}$  为主,因此对自由基的检测对电化学反应的机理研究尤为重要。

在电流密度为  $5 \text{ mA/cm}^2$  的条件下,分别反应 5, 10, 15, 20 min, 在反应结束后用捕获剂 DMPO 进行捕获,并直接用电子自旋共振波谱仪进行自由基检测,考察反应过程中自由基的产生以及变化情况。见图 10~图 13。

自由基,也称“游离基”,是指化合物的分子在光热等外界条件下<sup>[13]</sup>,共价键发生均裂而形成的具有不成对电子的原子或基团。有机废水由于产生量大,

尤其是一些化工废水,浓度高,并常含高浓度的有毒有害物质,羟基自由基是一种重要的活性氧,因其有极高的氧化电位与大多数有机污染物都可以快速的链式反应,无选择性把有害的物质氧化成  $\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}$  或矿物盐,无二次污染。可使废水的 COD 值大大降低。

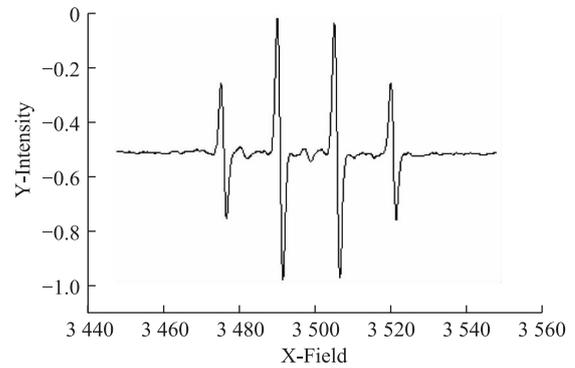


图10 电絮凝 5 min 时电子自旋共振波谱

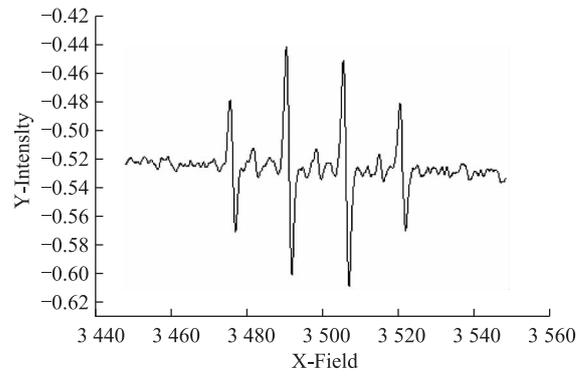


图11 电絮凝 10 min 时电子自旋共振波谱

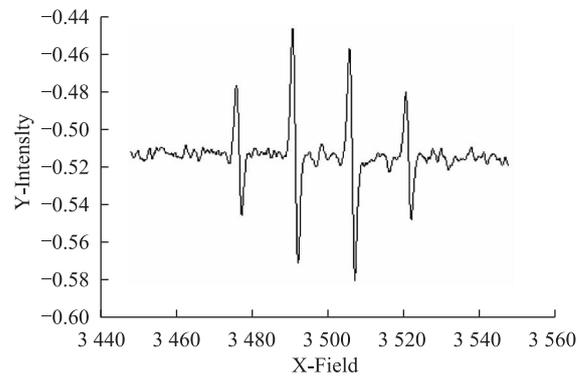


图12 电絮凝 15 min 时电子自旋共振波谱

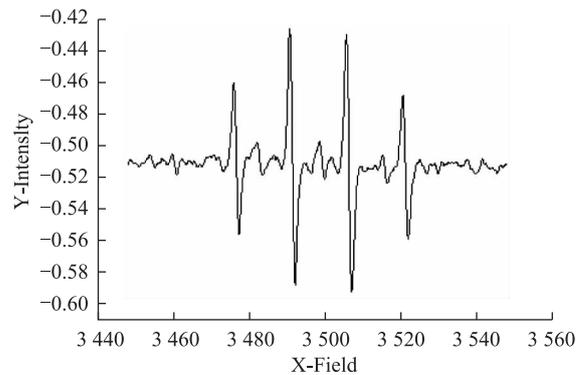


图13 电絮凝 5 min 时电子自旋共振波谱

根据谱图可以看出,反应过程产生的自由基均为羟基自由基<sup>[14]</sup>,区别在于反应时间的不同,其磁场强度不同,羟基自由基表现的信号强度不同,其中反应 5 min 时的信号最强,而反应 10,15,20 min 下信号在减弱,可以推断出随着反应时间的增加,羟基自由基和某些物质发生了反应,在逐渐消耗。

### 3 结 论

1)一定的曝气可以起到均质调节作用,但曝气过量则会起到乳化作用。随着曝气时间的增加,从不稳定性指数可以看出,曝气 15 min 时不稳定指数最大,证明最不稳定,而此时 TOC 也最大,说明通过曝气改变了体系的稳定状态。

2)曝气加热的预处理过程可以有效的提高处理效率,主要是反应过程中曝气使反应均质化,促进了电子的迁移与反应速率,在反应过程中一定的升温 and 曝气作用都可以有效提高处理效率。电絮凝处理电脱盐废水的过程中,最佳电流密度为 5 mA/cm<sup>2</sup>。

3)从紫外三维荧光谱图可以看出,不同的电流密度下其三维荧光峰出现的位置不同,说明电絮凝过程破坏了物质的结构。

4)从自由基的谱图可以看出,电絮凝反应过程产生的自由基均为羟基自由基,随着反应时间的增加,羟基自由基的信号强度在减弱,通过定性的分析,推断羟基自由基和某些物质发生了反应,在逐渐消耗。

#### 参 考 文 献

[1] 丁禄彬. 臭氧和 Fenton 试剂处理石化电脱盐废水研究[J]. 试验研究, 2015, 15(3): 34-36.  
[2] 程斌, 周冕, 莫建松, 等. 混凝-Fenton 法预处理模拟电脱

盐废水[J]. 环境工程, 2010, 12(28): 45-47.  
[3] 陈家庆, 李汉勇, 常俊英, 等. 原油电脱水(脱盐)韵电场设计及关键技术[J]. 石油机械, 2013, 35(1): 53-58.  
[4] 刘标铭. 高酸劣质原油深度脱盐的探讨[J]. 广石化科技, 2012(4): 26-30.  
[5] 达建文, 苟社全. 超声波强化原油破乳电脱盐技术的工业实践[J]. 炼油技术与工程, 2012, 36(8): 13-14.  
[6] 田青, 徐衍柱, 张宁宁, 等. 用于脱盐水生产的反渗透新技术[J]. 石油和化工节能, 2012(1): 13-15.  
[7] 白志山, 汪华林. 原油旋流脱盐脱水试验研究[J]. 石油学报, 2011, 22(4): 56-60.  
[8] 李金玉, 韩巍, 王西奎, 等. 电化学方法处理邻硝基氯苯的研究[J]. 环境工程学报, 2010, 4(4): 861-864.  
[9] 陈奇强, 杜星星, 张鹏. 水处理过程中化学絮凝的原理和应用[J]. 中国化工贸易, 2012, 7(7): 172-174.  
[10] 常青, 薛锦花. 絮凝沉淀法处理含油废水的絮凝优化复配研究[J]. 安全与环境学报, 2006, 6(1): 54-57.  
[11] 牛丽娜, 周文斌. 无机有机复合絮凝剂[J]. 水资源与水工程学报, 2004, 15(1): 59-62.  
[12] JUNG-HWA KIM, KYUNG-KEUN OH, SUNG-TAIK LEE, et al. Biodegradation of phenol and chlorophenols with defined mixed culture in shake-flasks and a packed bed reactor[J]. Process biochemistry, 2002(2): 26-29.  
[13] KANAGARAJ J, MANDAL A B. Shake-Flasks and a Packed Bedreact [J]. Proc Biochem, 2012, 37 ( 10 ): 1367-1373.  
[14] SKOWRONSKI J M, KRAWCZY K P. Improved electrooxidation of phenol at exfoliated graphite electrodes [J]. Journal of solid state electrochemistry, 2012, 11(2): 23-45.

(收稿日期 2019-08-04)

(编辑 李娟)

**保护环境 从我做起**