

梯级电化学强化油水分离技术的开发与应用

郭 伟¹, 滕厚开², 谢陈鑫², 郝兰锁²

(1. 中海石油(中国)有限公司深圳分公司, 广东深圳 518109;

2. 中海油天津化工研究设计院有限公司, 天津 300131)

[摘要] 研究设计了一种梯级电化学强化油水分离反应器,并以含油污水为处理对象,研究了梯级电化学强化油水分离技术的净水效果。结果表明,该技术能够有效减少清水剂的投加量并降低系统能耗,在最优条件下,梯级电化学强化油水分离技术对含油污水的除油率可达约 86%,比清水剂的除油率高出约 38%,比直接电破乳工艺的除油率高出约 74%,能耗仅为 3.64 kW·h/t,具有良好的稳定性,经济和社会效益显著。该研究为含油污水的处理提供了一种新的处理技术。

[关键词] 梯级电化学;含油污水;油水分离

[中图分类号] X703 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-829X(2021)10-0124-05

Development and application of cascade electrochemical enhanced oil-water separation technology

GUO Wei¹, TENG Houkai², XIE Chenxin², HAO Lansuo²

(1. Shenzhen Branch of CNOOC, Shenzhen 518109, China;

2. CenerTech Tianjin Chemical Research and Design Institute Co., Ltd., Tianjin 300131, China)

Abstract: A cascade electrochemical enhanced oil-water separation reactor was designed. And taking the oily sewage as the treatment object, the water purification effect of cascade electrochemical enhanced oil-water separation technology was studied. The results showed that this technology could effectively reduce the dosage of water clarifier and reduce the energy consumption of the system. Under the optimal condition, the cascade electrochemical enhanced oil-water separation technology had an oil removal rate of about 86% for the oily sewage, which was about 38% higher than that of water clarifier, and about 74% higher than that of the direct electric demulsification process. The energy consumption was only 3.64 kW·h/t. The cascade electrochemical enhanced oil-water separation technology has good stability and remarkable economic and social benefits, which provides a new treatment technology for oily sewage treatment.

Key words: cascade electrochemistry; oily sewage; oil-water separation

~~~~~

Industrial & Engineering Chemistry Research, 2019, 58(1):461-468.

[7] ZASLAVSCHI I, SHEMER H, HASSON D, et al. Electrochemical CaCO<sub>3</sub> scale removal with a bipolar membrane system[J]. Journal of Membrane Science, 2013, 445:88-95.

[8] ZHI Shili, ZHANG Keqiang. Hardness removal by a novel electrochemical method[J]. Desalination, 2016, 381:8-14.

[9] 栾谨鑫, 李鑫浩, 王立达, 等. 复合网状阴极增强电化学水软化系统性能研究[J]. 工业水处理, 2020, 40(2):67-70.

[10] 汤茜, 孙娟, 任小蕾, 等. 泡沫镍和泡沫铜阴极电类 Fenton 氧化

降解对硝基酚的比较[J]. 化工进展, 2017, 36(7):2653-2659.

[11] 于化江, 熊亮, 熊中琼, 等. 复合电沉积制备 TiO<sub>2</sub>/泡沫镍光催化材料及其催化活性[J]. 化工进展, 2011, 30(9):1972-1976.

[12] 林伟, 袁蛟, 徐建民, 等. 阴极材料及结构对电化学法水处理性能的影响[J]. 工业水处理, 2019, 39(7):81-84.

**[作者简介]** 陈东(1990—), 工学博士。电话:13163266051, E-mail: 2009302600019@whu.edu.cn。

**[收稿日期]** 2021-07-13(修改稿)

三次采油技术是 20 世纪发展起来的一种采油技术,该技术具有较高的原油产量,但在三元复合驱油田开采过程中会产生大量的含油污水<sup>[1]</sup>。该类污水具有成分复杂、乳化程度高、稳定性强和难处理的特点<sup>[2]</sup>,采用通常的沉降和过滤工艺对其进行处理,不能达到良好的处理效果。因此,有必要开发新型高效含油污水处理技术。

破乳剂可以有效降低油水乳状液的稳定性,实现油水分离,但其存在处理效率低的问题,且大量投加清水剂会造成二次污染。电化学破乳技术是一种新型污水处理技术,具有处理效率高、无二次污染和条件温和的特点。在电场作用下,吸附在油-水界面的聚合物能够得到有效降解,进而降低了油水界面膜的强度,从而实现油水分离<sup>[3]</sup>。此外,由于油滴表面的带电性,电场可为油滴移动提供动能,从而加速了乳状液中油滴的聚结。但是,传统的电化学破乳技术能耗较高,因此工程应用较少。

近年来,为了提高含油污水的油水分离效果和降低工艺成本,对电化学破乳技术进行了广泛研究,但研究主要集中于对电极板的开发<sup>[4]</sup>,针对电破乳油水分离装备的研究很少。本研究设计了一种梯级电化学强化油水分离反应器,并研究了梯级电化学辅助破乳技术对含油污水的处理效果。结果表明,通过优化设备参数,设计合理的极板高度和极板间距,并通过优化工艺条件,实现了含油污水的高效分离,且该技术能够有效减少清水剂的投加量并降低系统能耗,具有显著的经济和社会效益。

## 1 实验部分

### 1.1 电化学油水分离设备设计方案

在传统电化学油水分离过程中,随着油水逐渐分层,溶液电阻由下至上逐渐增大,极板间电场越来越弱,导致电极板上电流分布不均匀,既不利于破乳作用,也会影响极板寿命。对此,本实验设计了低工作电压高电流油水分离设备。实验装置结构如图 1 所示。

将反应器内部极板布局为上、中、下 3 个区域,3 个区域分别设计不同的极板间距和极板高度,同时采用惰性气体吹扫的方法防止极板污染。设置 A、B 2 组阶梯电化学辅助破乳装置,每一组装置的极板区底部设置惰性气体吹扫口。当 A 装置通电时,

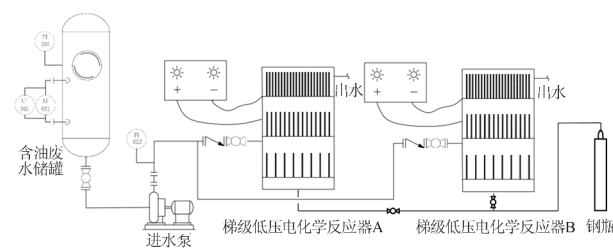


图 1 梯级电化学强化油水分离装置结构示意图

Fig. 1 Structural schematic diagram of cascade electrochemical enhanced oil-water separation reactor

关闭其惰性气体吹扫阀门,此时 B 装置不通电,但开启其惰性气体吹扫阀门,使极板在惰性气体的吹扫保护下,免受油类物质的污染;一段时间后,切换 A、B 2 组装置的运行状态,具体切换时间由运行状态确定。阳极采用石墨烯电极,阴极采用常规不锈钢电极,并通过调节上、中、下极板高度和极板间距,保持电场强度稳定,以达到更优的电化学辅助破乳效果。

作为对比,设计均匀非梯级电场强化油水分离装置,极板高度为 5 cm,极板间距为 2 cm,阳极采用石墨烯电极,阴极采用常规不锈钢电极。

电源采用 KXN-3020D 型直流稳压电源,深圳市欧瑞佳科技有限公司。

### 1.2 净水性能评价实验方法

开发最优设备参数的梯级电化学油水分离实验装置,进行梯级电化学强化清水剂油水分离性能的室内实验研究。设备处理量为 0.5 m<sup>3</sup>/h,实验采用现场含油污水,含油质量浓度为 6 300 mg/L。使用含聚醚类清水剂 BH-04。优化工艺条件,确定最佳的电压值和清水剂投加量等。污水含油量按照《碎屑岩油藏注水水质推荐指标及分析方法》(SY/T 5329—1994)进行测定。

## 2 结果与讨论

### 2.1 设备参数优化与分析

#### 2.1.1 电极高度优化

含油污水在电破乳处理过程中会出现油水分层现象,造成电极板在相同电压条件下,电流自下而上变小。为探索极板高度对油水分离效果的影响,在电压 5 V,极板高度 30 cm,极板间距 5.0 cm,极板宽度 15 cm 的条件下,考察极板不同高度(从下至上分别为 0~5、5~10、10~15、15~20、20~25、25~30 cm)的电流值,结果如表 1 所示。

表 1 不同极板高度的电流值

| Table 1 Current values of different polar plate height |      |            |
|--------------------------------------------------------|------|------------|
| 极板高度/cm                                                | 电流/A | 每档距离电流差值/A |
| 0~5                                                    | 115  | —          |
| 5~10                                                   | 111  | 4          |
| 10~15                                                  | 106  | 5          |
| 15~20                                                  | 98   | 8          |
| 20~25                                                  | 88   | 10         |
| 25~30                                                  | 75   | 13         |

由表 1 可见,在相同电压下,反应器电流自下而上变小,1~15 cm 处的电流在 110 A 左右,且每档距离的电流差值较小;25~30 cm 处的电流较 20~25 cm 处明显下降。为使系统平稳运行,采取以下分区方式:最下层电极板处于 0~15 cm 区域,中层电极板处于 15~20 cm 区域,上层电极板处于 20~25 cm 区域。因此确定反应器最佳电极高度:下层 15 cm,中层 5 cm,上层 5 cm。

### 2.1.2 极板间距优化

为提高油水分离效果,稳定梯级电化学辅助油水分离体系,需将系统内场强控制在一定范围内。根据含油污水电阻由下至上逐渐增大,优化 3 层极板的极板间距,将极板间距设计为下层最大,中间层次之,上层最小的排布,使得各层的电流密度保持一致。实验方案如下:电压为 5 V,下层极板有效阳极面积为 0.225 m<sup>2</sup>,极板高度为 15 cm,上层和中层极板有效阳极面积均为 0.075 m<sup>2</sup>,极板高度均为 5 cm,下层极板间距为 10 cm,中层极板和上层极板间距分别选取 10、7.5、5、4、3、2 cm。不同极板间距下的电流密度如表 2 所示。

表 2 不同极板间距对上层、中层、下层电流密度的影响

| Table 2 Influence of different polar plate spacing on upper, middle and lower current density |                               |                               |                               |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| 极板间距/cm                                                                                       | 下层极板电流密度/(A·m <sup>-2</sup> ) | 中层极板电流密度/(A·m <sup>-2</sup> ) | 上层极板电流密度/(A·m <sup>-2</sup> ) |
| 10                                                                                            | 489                           | 440                           | 387                           |
| 7.5                                                                                           | —                             | 467                           | 427                           |
| 5                                                                                             | —                             | 480                           | 440                           |
| 4                                                                                             | —                             | 493                           | 453                           |
| 3                                                                                             | —                             | 507                           | 467                           |
| 2                                                                                             | —                             | 520                           | 480                           |

从表 2 可以看出,当板极间距下层选用 10 cm,中层选用 5 cm,上层选用 2 cm 时,在电压为 5 V 的条件下,上、中、下 3 层极板间的电流密度能够保持相对一致,可解决电场分布不均的问题。

综上,确定反应器的最佳参数:下层电极高度

15 cm,间距 10 cm;中层电极高度 5 cm,间距 5 cm;上层电极高度 5 cm,间距 2 cm。后续实验所用反应器均采用此参数。

## 2.2 强化含油污水净水性能评价

### 2.2.1 电压对油水分离效果的影响

电压对油水分离效果有着很大的影响。在清水剂投加量为 40 mg/L,进水含油质量浓度约为 6 300 mg/L 的条件下,考察了施加电压对油水分离效果的影响,结果如图 2 所示。

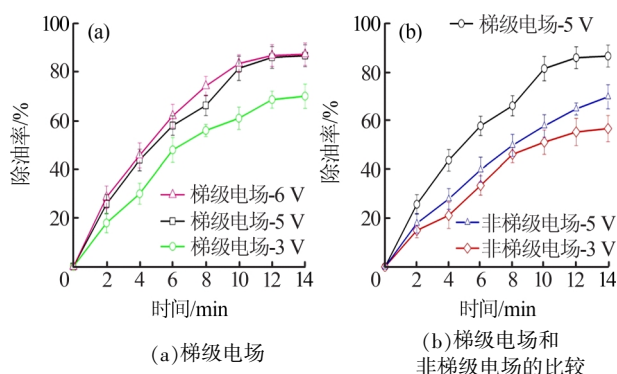


图 2 电压对油水分离效果的影响

Fig. 2 Influence of potential on oil and water separation effect

由图 2(a)可见,电压升高有利于油水分离,但当电压达到 6 V 时,含油污水的除油率并无明显提高,这是因为电压过高会带来更多的副反应。确定 5 V 为较合适的电压,在此电压下通电 12 min,出水含油质量浓度为 875 mg/L,小于 1 500 mg/L,符合设计要求,且该过程的能耗为 3.64 kW·h/t。

由图 2(b)可以看出,当施加电压为 5 V,通电时间为 12 min 时,梯级电场的油水分离效果比非梯级电场高约 21%。这是因为梯级电场反应器的不同部位设计了不同的极板高度和极板间距,将各区域场强控制在了一定范围内,液滴能高效聚集,进而提高了油水分离效果<sup>[3]</sup>。此外,在非梯级电场中,电压为 5 V 时的油水分离效果明显高于 3 V,这是因为在较高电场作用下,油滴的电流体动力学运动增加,加速了油水分离<sup>[5]</sup>。

### 2.2.2 清水剂投加量对油水分离效果的影响

为确定梯级电场中清水剂的最佳投加量,在施加电压为 0 V 和 5 V,进水含油质量浓度约为 6 300 mg/L 的条件下,研究了清水剂投加量对油水分离效果的影响,结果如图 3 所示。

由图 3(a)可知,不加电场单独使用清水剂,当

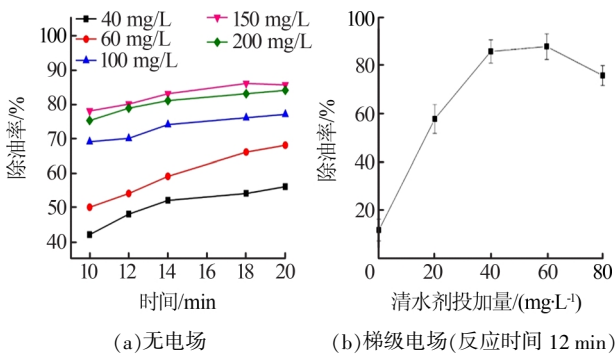


图3 清水剂投加量对油水分离效果的影响

Fig. 3 Influence of clear water clarifier dosage on oil and water separation effect

清水剂投加量为 150 mg/L 时,油水分离效果最佳,18 min 时的除油率约为 86%。由图 3(b)可知,施加梯级电场,反应时间为 12 min 时,随着清水剂投加量的增加,除油率呈现先升高后缓慢下降的趋势,这与单独投加清水剂的结果一致<sup>[6]</sup>;当清水剂加量为 60 mg/L 时,处理效果最好,除油率高达 88%;而当清水剂加量为 40 mg/L 时,除油率已达到 86%,此时出水含油量满足要求。确定清水剂投加量为 40 mg/L。此外,实验结果表明,梯级电化学强化油水分离技术的清水剂投加量比单独投加清水剂工艺降低了 73%,停留时间降低了 33%,有效降低了污水处理设备体积和药剂成本。

2.2.3 进水含油量对油水分离效果的影响

在清水剂投加量为 40 mg/L,电压为 5 V,通电 12 min 的条件下,研究了进水含油量对油水分离效果的影响,结果见表 3。

结果表明,在原水含油质量浓度<7 400 mg/L 的情况下,梯级电化学+清水剂处理技术的出水含油质量浓度均<1 500 mg/L,满足设计要求。

2.2.4 连续实验

在进水含油质量浓度约为 6 300 mg/L,电压为

表 3 进水含油量对油水分离效果的影响

Table 3 Influence of oil content of influent on oil and water separation effect

| 进水含油质量<br>浓度/(mg·L <sup>-1</sup> ) | 出水含油质量浓度/(mg·L <sup>-1</sup> ) |       |           |
|------------------------------------|--------------------------------|-------|-----------|
|                                    | 加清水剂                           | 梯级电化学 | 梯级电化学+清水剂 |
| 6 300                              | 2 900                          | 5 600 | <1 100    |
| 3 500                              | 1 300                          | 3 000 | <600      |
| 7 400                              | 3 700                          | 6 500 | <1 400    |

5 V,清水剂投加量为 40 mg/L 的条件下,梯级电化学强化油水分离反应器连续运行 20 周,运行结果如图 4 所示。

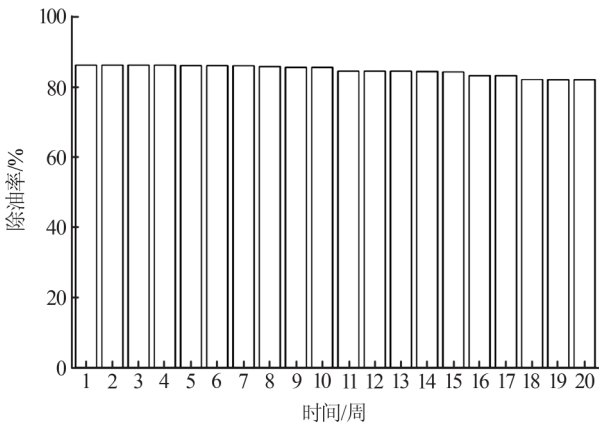


图4 梯级电化学强化油水分离工艺的稳定性考察

Fig. 4 Stability investigation of cascade electrochemical enhanced oil-water separation process

结果显示,梯级电化学强化油水分离反应器连续运行 20 周后的除油率较首次使用仅降低了 4.92%。该梯级电化学强化油水分离工艺中的间接吹扫模块能够防止油滴在电极表面聚集,有效避免了电极表面的污染,该系统具有良好的稳定性。

2.3 电化学强化油水分离过程动力学分析

依据实验数据分别对梯级电化学、清水剂、清水剂+梯级电化学体系的油水分离过程进行动力学分析,结果见表 4。

表 4 油水分离过程反应的动力学分析

Table 4 Kinetics analysis of oil-water separation process

| 类型          | 零级反应动力学模型                                             |         | 一级反应动力学模型           |         | 二级反应动力学模型                                             |         |
|-------------|-------------------------------------------------------|---------|---------------------|---------|-------------------------------------------------------|---------|
|             | $k/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1})$ | $R^2$   | $k/\text{min}^{-1}$ | $R^2$   | $k/(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1})$ | $R^2$   |
| 梯级电化学体系     | 38.16                                                 | 0.896 5 | 0.006 88            | 0.901 5 | $1.169\times10^{-6}$                                  | 0.906 3 |
| 清水剂体系       | 119.7                                                 | 0.960 6 | 0.038 4             | 0.975 2 | $1.242\times10^{-5}$                                  | 0.982 3 |
| 清水剂+梯级电化学体系 | 389.7                                                 | 0.926 2 | 0.157 1             | 0.966 5 | $7.753\times10^{-5}$                                  | 0.918 6 |

由表 4 可知,梯级电化学和清水剂体系的油水分离过程均能较好地符合二级反应动力学规律,清

水剂+梯级电化学体系的油水分离过程更加符合一级反应动力学规律,并证实了梯级电化学能够有效

强化油水分离过程。其中,电化学强化油水分离过程的宏观动力学方程为  $\ln(C_{A0}/C_A)=0.1571t-0.02133$ 。 $C_{A0}$  和  $C_A$  分别为进水和  $t$  时出水的含油质量浓度。

#### 2.4 电化学强化油水分离机理

为了研究清水剂+梯级电化学体系的油水分离机理,在进水含油质量浓度约为 6 300 mg/L,反应时间为 12 min 的条件下,对比考察了清水剂、梯级电化学、清水剂+梯级电化学体系的油水分离效果,结果如图 5 所示。

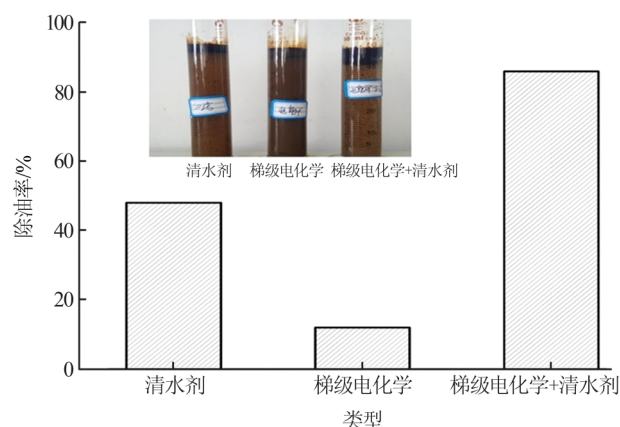


图 5 不同处理方案油水分离效果对比

Fig. 5 Comparison of oil-water separation effects of different treatment schemes

由图 5 可知,单独使用清水剂,投加量为 40 mg/L 时含油污水的除油率约为 48%;电压为 5 V,直接电破乳处理的除油率约为 12%;二者配合使用后含油污水的除油率达到约 86%,梯级电化学强化破乳效果更加显著。因此,在梯级电场和清水剂的协同作用下,能够有效提高油水分离效果<sup>[7]</sup>。电场破坏了维持乳状液体系稳定的油合物、表面活性剂等物质的结构,进而促进了原有乳化体系的失稳进程;同时,在电场的作用下,产生大量气泡,污水中的乳化油粒和细小油粒被气泡吸附,并随气泡上升到水面,形成油渣<sup>[8]</sup>,这将有利于清水剂进一步改变油水界面膜,大大提高了油水分离效率。

### 3 结论及展望

(1)本研究设计了梯级电化学强化油水分离设备,最佳设计参数:下、中、上层极板高度分别取 15、

5、5 cm,极板间距分别为 10、5、2 cm。

(2)采用最佳设计的反应器,研究了梯级电化学辅助破乳技术的油水分离效率。结果表明,在最佳条件下,梯级电化学辅助破乳技术对含油污水的除油率可达约 86%,比清水剂除油率高出约 38%,比直接电破乳工艺除油率高出约 74%,能耗仅为 3.64 kW·h/t。

(3)梯级电场促进了原有乳化体系的失稳进程,能有效促进油滴聚集,因此该梯级电化学辅助强化油水分离设备能实现高效的油水分离,且抗冲击能力较强。其在低能耗和清水剂投加量较少的情况下实现了油水分离,具有较高的经济效益和社会效益。

(4)未来对含油污水油水分离工艺的研究可以从以下几方面着手:通过向体系中投加颗粒(介质),增强传质效果,提高油水分离效率和速率;开发电化学、吸附、膜分离等联合工艺等。

#### 参考文献

- [1] 周勇,郭靖,梁家豪,等.三元复合驱含油污水处理技术研究进展[J].工业水处理,2020,40(8):7-10.
- [2] 杨栋.含油污水处理工艺及关键技术分析[J].化工设计通讯,2020,46(6):259-260.
- [3] 翟磊,靖波,王秀军,等.电化学脱稳技术处理油田含聚污水[J].化工环保,2016,36(3):243-249.
- [4] CHEN Peng, YIN Di, SONG Pengfei, et al. Demulsification and oil recovery from oil-in-water cutting fluid wastewater using electrochemical micromembrane technology[J]. Journal of Cleaner Production, 2020, 244: 118698.
- [5] LU Hao, PAN Zhicheng, MIAO Zhiqiang, et al. Combination of electric field and medium coalescence for enhanced demulsification of oil-in-water emulsion[J]. Chemical Engineering Journal Advances, 2021, 6: 100103.
- [6] 李家俊,齐玉.一种油田清水剂的合成及应用研究[J].工业水处理,2020,40(1):66-68.
- [7] 李庆,尹先清,翟磊,等.电化学处理海上油田含聚污水矿场[J].水处理技术,2016,42(5):78-81.
- [8] 路严伟.含油污水处理和回用水处理工艺设计[J].中国石油和化工标准与质量,2019,39(22):235-236.

[作者简介] 郭伟(1981—),高级工程师。E-mail: guowei3@cnoc.com.cn。通讯作者:谢陈鑫,高级工程师。E-mail: tony1718@163.com。

[收稿日期] 2021-08-16(修改稿)