



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107892411 A

(43)申请公布日 2018.04.10

(21)申请号 201711257821.3

(22)申请日 2017.12.04

(71)申请人 中国石油天然气集团公司

地址 100007 北京市东城区东直门北大街9号

申请人 中国石油集团安全环保技术研究院

(72)发明人 张晓飞 刘译阳 张华 罗臻

王毅霖

(74)专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司

11127

代理人 刘鑫 沈金辉

(51)Int. Cl.

C02F 9/06(2006.01)

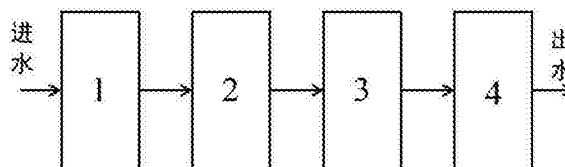
权利要求书2页 说明书6页 附图1页

(54)发明名称

一种废液电絮凝除硬装置及方法

(57)摘要

本发明提供了一种废液电絮凝除硬装置及方法。该废液电絮凝除硬装置包括缓冲调节池、电絮凝反应池、水质调节池和沉降分离池，其依次相连通；缓冲调节池内部设置有搅拌机；电絮凝反应池的入口处和内部分别设置有水质在线检测系统，该系统设置有自动采配水系统、多探头在线监测装置和微电脑程序控制模块，定期自动监测水质以及pH、TDS、ORP指标，并反馈到微电脑程序控制模块，实现药剂添加、曝气强度和水质监测的连锁控制；电絮凝反应池采用铁或铝作为阳极材料，并采用脉冲式电源进行供电；水质调节池用于调节废液pH值；沉降分离池为斜管沉降分离池。本发明能够有效提高硬度离子的去除效率，使废液总硬度去除率稳定达到80%以上。



1. 一种废液电絮凝除硬装置,其特征在于:该废液电絮凝除硬装置包括缓冲调节池、电絮凝反应池、水质调节池和沉降分离池;

所述缓冲调节池、所述电絮凝反应池、所述水质调节池和所述沉降分离池依次相连通;

所述缓冲调节池内部设置有搅拌机;

所述电絮凝反应池的入口处和内部分别设置有水质在线监测系统,该水质在线监测系统设置有自动采配水系统、多探头在线监测装置和微电脑程序控制模块,通过自动采配水系统定期自动监测水质指标以及多探头在线监测装置监测pH、TDS、ORP指标,并反馈到微电脑程序控制模块,通过微电脑程序控制模块实现药剂添加、曝气强度和水质监测的连锁控制;

所述电絮凝反应池采用铁或铝作为阳极材料,并采用脉冲式电源进行供电;

所述水质调节池用于调节废液pH值;

所述沉降分离池为斜管沉降分离池。

2. 一种废液电絮凝除硬方法,其采用权利要求1所述的废液电絮凝除硬装置进行工艺处理,包括以下步骤:

步骤一,废液进入缓冲调节池,启动缓冲调节池内部搅拌机,实现废液的缓冲调节;

步骤二,经过缓冲调节后的废液进入电絮凝反应池内,通过电絮凝反应池入口处和反应器内部的水质在线监测系统自动采配水系统定期自动监测水质指标以及多探头在线监测装置监测pH、TDS、ORP指标,并反馈到微电脑程序控制模块,通过微电脑程序控制模块实现药剂添加、曝气强度和水质监测的连锁控制;电絮凝反应池内部采用铁或铝作为阳极材料,利用脉冲电源供电进行电絮凝反应,实现废水除硬;

步骤三,经过除硬后的废水进入水质调节池,通过投入pH调节药剂控制水质pH为碱性,实现絮凝吸附;

步骤四,经过水质调节池处理后的废水进入斜管沉降分离池,废水由斜管沉降分离池装置的下部向上流动,形成沉淀与水体分离,从而实现泥水分离。

3. 根据权利要求2所述的废液电絮凝除硬方法,其特征在于:在步骤二中,进行电絮凝反应的电流密度控制为 $7-12\text{mA}/\text{cm}^2$;

优选地,进行电絮凝反应的电流密度控制为 $8.1-8.5\text{mA}/\text{cm}^2$ 。

4. 根据权利要求2所述的废液电絮凝除硬方法,其特征在于:在步骤二中,利用脉冲电源进行供电,其脉冲电源频率控制为 $2750-4200\text{Hz}$;

优选地,脉冲电源频率控制为 $2750-3100\text{Hz}$ 。

5. 根据权利要求2所述的废液电絮凝除硬方法,其特征在于:在步骤二中,进行电絮凝反应的反应时间为 $10-30\text{min}$;

优选地,进行电絮凝反应的时间为 30min 。

6. 根据权利要求2所述的废液电絮凝除硬方法,其特征在于:在步骤二中,还包括控制废液中氯离子含量和合理设计倒极周期的步骤。

7. 根据权利要求6所述的废液电絮凝除硬方法,其特征在于,控制废液中氯离子含量的方法为:

在废液电絮凝除硬装置中电絮凝反应池的前端设置来液混配调节池,根据进水的 Cl^- 含量的监测结果,及时调整不同来源废水的混合比例,保证 Cl^- 含量控制在总阴离子含量的

18%-25%。

8. 根据权利要求6所述的废液电絮凝除硬方法,其特征在于,合理设计倒极周期的方法为:

在废液电絮凝除硬装置运行过程中,定期监测极板表面状态,并用采样刮板对极板表面污垢情况和污垢厚度进行检查,及时根据极板结垢情况调整倒极周期,当结垢情况较为严重,适当缩短倒极周期;当极板表面较为清洁,可增加倒极周期。

9. 根据权利要求8所述的废液电絮凝除硬方法,其特征在于:电极倒极周期控制在15-20min。

10. 根据权利要求2所述的废液电絮凝除硬方法,其特征在于:在步骤三中,所述pH调节药剂包括氢氧化钠;优选地,通过投入pH调节药剂控制水质pH值为9-10.5。

一种废液电絮凝除硬装置及方法

技术领域

[0001] 本发明属于工业废水处理技术领域,涉及一种废液电絮凝除硬装置及方法。

背景技术

[0002] 油田生产作业过程中产生的作业废液主要包括酸化、压裂、洗井、试修井废液、钻井废水等,上述作业废液水质差别较大、污染成分较为复杂且多变。目前部分油田采用集中存放后调质处理的方式进行处置,经调质处理后废液中油、水、固三相实现分离,浮油经隔油处理后回收,底泥掺入固化处理剂后无害化处理,分离出水则进入联合站随采出水一并处理后回注地层。

[0003] 但由于作业废液成分复杂,分离出水中石油类、悬浮物、易成垢离子等污染物负荷较高,极易造成对采出水处理工艺的冲击。此外,由于各类作业废液返排过程中由地层带出的易成垢离子较多,导致回注水中硬度离子含量较高,造成回注管网腐蚀和结垢现象严重,亟待在进入联合站的前端对作业废液进行深度处置,降低各类污染物负荷,降低对后续处理工艺的冲击。

[0004] 针对作业废液高污染负荷的水质特性,国内油田作业废液处理技术多采用混凝(絮凝)、催化氧化法、气浮分离等多工艺组合方式,实现污染物去除和污水深度处理。其中化学混絮凝单元是作业废液处理过程中,去除悬浮物、胶体物质和可溶性有机物的关键环节,化学混絮凝过程通常采用以聚合氯化铝、聚合硫酸铁为主的混凝剂和以各类聚丙烯酰胺及其复配产品为主的絮凝剂为主要药剂。混絮凝过程也兼有部分除硬效果,通过合理控制反应终点pH值或在混絮凝过程中投加石灰/苏打等软化药剂,可实现硬度离子的有效控制。

[0005] 但由于多种来水水源的污染物负荷叠加和冲击性来水影响,作业废液污染负荷波动范围很大,因此在混絮凝处理环节,往往为了保证污染物去除效果,混絮凝药剂过量投加,造成污泥产生量大、药剂消耗多,不仅给后续污泥处理造成了压力,也使处理成本居高不下。在混絮凝过程中,专门投加除硬药剂往往会与前期加入的混絮凝剂发生反应,造成除硬药剂无法充分发挥作用,除硬效率降低。此外,由于聚丙烯酰胺等聚合物的过量投加,造成后续过滤等精细处理单元的滤料板结和堵塞情况增多。因此,选择一种高效脱稳分离工艺代替化学混絮凝工艺实现作业废液的高效污染物去除的需求十分迫切。

发明内容

[0006] 针对油田混合作业废液高污染负荷、水质波动幅度大、分离出水易造成后续处理单元冲击的问题,本发明的目的在于提供一种作业废液电絮凝高效除硬方法。其以电絮凝工艺为主体工艺,通过合理控制反应条件,可实现悬浮物、硬度离子的高效去除,从而为后续深度处理和回注创造有利条件。

[0007] 一方面,本发明提供一种废液电絮凝除硬装置,该废液电絮凝除硬装置包括缓冲调节池、电絮凝反应池、水质调节池和沉降分离池;

[0008] 所述缓冲调节池、所述电絮凝反应池、所述水质调节池和所述沉降分离池依次相连通；

[0009] 所述缓冲调节池内部设置有搅拌机；

[0010] 所述电絮凝反应池的入口处和内部分别设置有水质在线监测系统,该水质在线监测系统设置有自动采配水系统、多探头在线监测装置和微电脑程序控制模块,通过自动采配水系统定期自动监测水质指标以及多探头在线监测装置监测pH、TDS、ORP指标,并反馈到微电脑程序控制模块,通过微电脑程序控制模块实现药剂添加、曝气强度和水质监测的连锁控制；

[0011] 所述电絮凝反应池采用铁或铝作为阳极材料,并采用脉冲式电源进行供电；

[0012] 所述水质调节池用于调节废液pH值；

[0013] 所述沉降分离池为斜管沉降分离池。

[0014] 另一方面,本发明还提供一种废液电絮凝除硬方法,其采用上述的废液电絮凝除硬装置进行工艺处理,包括以下步骤：

[0015] 步骤一,废液进入缓冲调节池,启动缓冲调节池内部搅拌机,实现废液的缓冲调节。

[0016] 步骤二,经过缓冲调节后的废液进入电絮凝反应池内,通过电絮凝反应池入口处和反应器内部的水质在线监测系统自动采配水系统定期自动监测水质指标以及多探头在线监测装置监测pH、TDS、ORP指标,并反馈到微电脑程序控制模块,通过微电脑程序控制模块实现药剂添加、曝气强度和水质监测的连锁控制；电絮凝反应池内部采用铁或铝作为阳极材料,利用脉冲电源供电进行电絮凝反应,实现废水除硬。

[0017] 该监测系统根据电絮凝除硬装置特点,设计了自动采配水系统和多探头在线监测装置,可以自动定期由反应装置的不同取样点采集进出口水样,并自动完成水质指标检测；该系统可间隔1~360min自动采样,单样品检测时间不大于20min,可快速实现装置进出水水质的实时判断。根据水质检测信息,采用微电脑程序控制的设备调节控制模块,重要的是可以根据水体的pH值、浊度、OPR等指标对pH调节剂投加泵、混絮凝剂投加泵、鼓风机等设备进行变频控制,精准调节各类药剂投加量和曝气强度,实现水质监测结果连锁控制的进水水质调节过程。

[0018] 根据浊度控制曝气量的程序设计,要求1min内浊度检测结果波动范围不超过20%,则表示由于曝气强度不足导致污水没有充分混匀,将根据微电脑控制器及时调整鼓风机变频器,提高曝气强度；如2min内浊度检测结果波动范围小于5%,则按一定预设比例降低曝气风量,控制装置能耗。

[0019] 装置出水pH调节过程,则是重点关注出水的pH范围和出水浊度变化范围,精准控制出水pH值为9.0-10.5,同时根据出水浊度的变化进行药剂投量条件,出水浊度应控制在200NTU-350NTU之间,如果浊度过高,说明pH偏低、絮凝剂投加量偏小,细小絮体过多,需要加大药剂投加量；如浊度偏低,说明絮凝剂投加量过多,可以适当降低絮凝剂投加量。

[0020] 步骤三,经过除硬后的废水进入水质调节池,通过投入pH调节药剂控制水质pH为碱性,实现絮凝吸附。

[0021] 步骤四,经过水质调节池处理后的废水进入斜管沉降分离池,废水由斜管沉降分离池装置的下部向上流动,形成沉淀与水体分离,从而实现泥水分离。

[0022] 上述的废液电絮凝除硬方法中,优选地,在步骤二中,进行电絮凝反应的电流密度控制为 $7-12\text{mA}/\text{cm}^2$;

[0023] 更加优选地,进行电絮凝反应的电流密度控制为 $8.1-8.5\text{mA}/\text{cm}^2$ 。

[0024] 上述的废液电絮凝除硬方法中,优选地,在步骤二中,利用脉冲电源进行供电,其脉冲电源频率控制为 $2750-4200\text{Hz}$;

[0025] 更加优选地,脉冲电源频率控制为 $2750-3100\text{Hz}$ 。

[0026] 上述的电絮凝反应中电流密度、脉冲电源频率的设定是发明人经过创造性的劳动研究获得的适合于本发明电絮凝反应的最优值,本发明的脉冲电源为纳秒脉宽脉冲电源,脉冲上升前沿可控制在 $20\sim 80\text{ns}$,脉冲上升时间越短,在极板表面形成的冲击性电压作用越强,极板结垢趋势越不明显,经过试验确定的上述最佳参数能够实现脉冲上升前沿为 $20\sim 40\text{ns}$,脉冲宽度 $280\sim 320\text{ns}$,对极板的抗结垢和抗穿孔作用最强。

[0027] 上述的废液电絮凝除硬方法中,优选地,在步骤二中,进行电絮凝反应的反应时间为 $10-30\text{min}$;

[0028] 更加优选地,进行电絮凝反应的时间为 30min 。

[0029] 上述的废液电絮凝除硬方法中,优选地,在步骤二中,还包括控制废液中氯离子含量和合理设计倒极周期的步骤。

[0030] 上述的废液电絮凝除硬方法中,优选地,控制废液中氯离子含量的方法为:在废液电絮凝除硬装置中电絮凝反应池的前端设置来液混配调节池,根据进水的 Cl^- 含量的监测结果,及时调整不同来源废水的混合比例,保证 Cl^- 含量控制在总阴离子含量的 $18\%-25\%$ 。

[0031] 作业废液中含有的 Cl^- 可有效缓解电极的钝化现象,这个是发明人在深入学习电化学反应相关机理及实践过程中产生的,现有技术中未曾有过类似报道,在实践中,控制 Cl^- 离子含量取得了良好效果,可以在不增加药剂成本的前提下,利用污水中原有物质进行极板抗结垢过程的调控, Cl^- 的活化作用主要体现在其几何尺寸较小且渗透性较强,可破坏反应过程中形成的钝化层。本发明利用不同来源作业废液中 Cl^- 不同,且复配后理化性质变化较小的特点,于电絮凝反应前期研究确定的最适宜 Cl^- 浓度范围。

[0032] 上述的废液电絮凝除硬方法中,优选地,合理设计倒极周期的方法为:在废液电絮凝除硬装置运行过程中,定期监测极板表面状态,并用采样刮板对极板表面污垢情况和污垢厚度进行检查,及时根据极板结垢情况调整倒极周期,当结垢情况较为严重,适当缩短倒极周期;当极板表面较为清洁,可增加倒极周期。

[0033] 上述的废液电絮凝除硬方法中,优选地,电极倒极周期控制在 $15-20\text{min}$ 。

[0034] 电极倒极周期是决定极板表面吸附的污染物和溶出的 Fe 离子形成的氢氧化物絮体能否及时剥离,并保持极板表面活性的关键操作参数。本发明根据进水中胶体物质、悬浮物、易成垢离子(Ca^{2+} 、 Mg^{2+})等物质含量,对电极倒极周期进行优化。

[0035] 上述的废液电絮凝除硬方法中,优选地,在步骤三中,所述 pH 调节药剂包括氢氧化钠。

[0036] 上述的废液电絮凝除硬方法中,优选地,在步骤三中,通过投入 pH 调节药剂控制水质 pH 值为 $9-10.5$ 。

[0037] 上述的废液电絮凝除硬方法中,废液进入电絮凝反应池后,因电絮凝反应过程中,在 $\text{pH}=4-9$ 的范围内,阴极会析出 H_2 导致 OH^- 浓度的升高 pH 上升;当 $\text{pH}>9$ 时,因大量 OH^- 与溶

出的金属离子结合形成氢氧化合物,出水pH会降低。而本发明电絮凝工艺在处理过程中对污水的pH调节作用和较宽的pH值适应范围,不同于常规化学混絮凝反应,在电絮凝反应池前不投加任何酸碱调节剂,可降低药剂消耗量。电絮凝反应池控制进水pH范围为3.5-10,不投加任何酸碱调节剂。

[0038] 上述废液絮凝除硬方法中,分别在电絮凝反应池入口处和反应器内部设水质在线检测系统各1套,通过对污水pH、TDS、ORP、悬浮物等水质参数的过程监控,准确控制极板电流密度、反应时间,同时采用脉冲式电源,保证在电絮凝反应过程中金属离子的释放和OH⁻的生成同时进行,使水中存在着金属离子和OH⁻的浓度梯度和连续的非平衡状态,避免出现在化学混絮凝过程中因体系平衡定向移动造成的再稳定现象。因此,在较宽的pH值范围内,产生的金属离子的水解络合产物可保持较高的反应活性,对水中的Ca²⁺、Mg²⁺等离子产生强烈的吸附作用,一方面有效提高硬度离子去除效率,另一方面可降低反应全过程所需的金属离子溶出量,大幅削减污泥产生量。

[0039] 上述废液絮凝除硬方法中,经电絮凝处理后的废水进入水质调节罐,在该单元投加pH调节药剂,将废水pH控制在9.0-10.5之间,使电絮凝反应过程中形成的金属离子与OH⁻发生反应,同时利用Fe和Al离子形成水解产物的高比表面积和高吸附活性,将水中残留的细小颗粒物吸附卷扫形成大体积颗粒物。

[0040] 上述废液絮凝除硬方法中,经水质调节后的废水进入沉降分离池,沉降分离池主体形式为斜管沉降分离池,废水在沉降分离池中由装置下部向上部流动,在上升过程中水中的颗粒物与斜板发生碰撞,不断聚集长大,形成沉淀与水体分离,实现泥水分离。

[0041] 上述废液絮凝除硬方法中,利用作业废液中原有Cl⁻离子的防钝化作用并合理设计倒极周期,可高效控制极板结垢钝化现象的发生。在电絮凝反应过程中,Al/Fe电极极板表面易形成氧化物或阴极极板附近pH升高造成的极板结垢钝化情况,是影响电絮凝反应效率的关键。而作业废液中含有的Cl⁻可有效缓解电极的钝化现象,Cl⁻的活化作用主要体现在其几何尺寸较小且渗透性较强,可破坏反应过程中形成的钝化层。通过合理设计倒极周期,可同步实现阳极极板钝化层和阴极极板碳酸钙垢层的破坏作用,提高反应效率。

[0042] 本发明中,电絮凝工艺反应原理是以铝、铁等可溶性金属为阳极材料,在直流电的作用下,阳极溶蚀产生金属离子,再经一系列水解、聚合及氧化过程,形成多种羟基络合物、多核羟基络合物以及氢氧化物,水中的胶态杂质、悬浮杂质所带电荷被中和,与络合物结合后实现凝聚沉淀分离。与化学絮凝法相比,本发明电絮凝工艺靠溶出的金属离子的络合物发挥絮凝、卷扫、吸附作用,以铝铁为代表的金属离子在水解络合初期的絮凝吸附活性最高,因此絮凝效率明显优于化学絮凝工艺,产生污泥量大幅减少。同时,通过合理控制反应过程pH条件,在无需投加专门的除硬药剂的情况下,电絮凝工艺表现出较高的硬度离子去除效率,可以显著降低除硬除浊药剂成本。

[0043] 本发明提供的废液电絮凝除硬装置及方法,利用电絮凝工艺适用pH范围广、对水体pH值具有调节中和作用的特点,在进入电絮凝池前,无需pH调节装置,拓宽技术应用范围;利用在线监测系统对反应过程水质的实时监测,精准控制电流密度、脉冲频率等工艺参数,保持水中金属离子络合物的反应活性,有效提高硬度离子的去除效率;利用作业废液中原有的Cl⁻离子和合理设计倒极周期,缓解阳极极板钝化层和阴极极板碳酸钙垢层的形成,提高反应效率,延长反应器寿命。经上述优化调节后,作业废液总硬度(以CaCO₃计)去除率

稳定达到80%以上。

附图说明

[0044] 图1为本发明实施例中废液电絮凝除硬装置的工艺流程示意图；

[0045] 附图符号说明：

[0046] 1缓冲调节池,2电絮凝反应池,3水质调节池,4斜管沉降分离池。

具体实施方式

[0047] 为了对本发明的技术特征、目的和有益效果有更加清楚的理解,现对本发明的技术方案进行以下详细说明,但不能理解为对本发明的可实施范围的限定。

[0048] 实施例

[0049] 本实施提供一种废液电絮凝除硬装置,如图1所示,该废液电絮凝除硬装置包括缓冲调节池1、电絮凝反应池2、水质调节池3和斜管沉降分离池4,其依次相连通；

[0050] 缓冲调节池1内部设置有搅拌机；电絮凝反应池2的入口处和内部分别设置有水质在线检测系统,该水质在线监测系统设置有自动采配水系统、多探头在线监测装置和微电脑程序控制模块,通过自动采配水系统定期自动监测水质指标以及多探头在线监测装置监测pH、TDS、ORP指标,并反馈到微电脑程序控制模块,通过微电脑程序控制模块实现药剂添加、曝气强度和水质监测的连锁控制；电絮凝反应池2采用铁或铝作为阳极材料,并采用脉冲式电源进行供电；水质调节池3用于调节废液pH值；沉降分离池4为斜管沉降分离池。

[0051] 本实施还提供一种废液电絮凝除硬方法,其采用本实施例的废液电絮凝除硬装置进行工艺处理,包括以下步骤：

[0052] 步骤一,废液进入缓冲调节池,启动缓冲调节池内部搅拌机,实现废液的缓冲调节。

[0053] 步骤二,经过缓冲调节后的废液进入电絮凝反应池内,通过电絮凝反应池入口处和反应器内部的水质在线检测系统,调节控制污水pH、TDS、ORP和悬浮物水质参数；电絮凝反应池内部采用铁或铝作为阳极材料,利用脉冲电源供电进行电絮凝反应,实现废水除硬；进行电絮凝反应的电流密度控制为 $8.1-8.5\text{mA}/\text{cm}^2$,脉冲电源频率控制为 $2750-3100\text{Hz}$,电絮凝反应的时间为 30min ；氯离子含量控制在总阴离子含量的 $18\%-25\%$ ；电极倒极周期控制在 $15-20\text{min}$ 。

[0054] 步骤三,经过除硬后的废水进入水质调节池,通过投入pH调节药剂氢氧化钠控制水质pH值为 $9-10.5$,实现絮凝吸附。

[0055] 步骤四,经过水质调节池处理后的废水进入斜管沉降分离池,废水由斜管沉降分离池装置的下部向上流动,形成沉淀与水体分离,从而实现泥水分离。

[0056] 采用本实施的废液电絮凝除硬装置及方法,重点考察了通过优化工艺条件对作业废液除硬效率的影响。处理对象为某油田废液处理厂混合池内作业废液,处理规模 $1.5\text{m}^3/\text{h}$,pH值为 $4.1-9.9$ 、总硬度(以 CaCO_3 计)为 $1240-2200\text{mg}/\text{L}$ 、TDS为 $9600-15100\text{mg}/\text{L}$ 、 Cl^- 为 $1900\sim 3100\text{mg}/\text{L}$ 。

[0057] 在不投加酸碱调节剂,采用上述方法中的步骤及参数设定,装置出水总硬度稳定 $\leq 280\text{mg}/\text{L}$,硬度去除率稳定保持在 83% 以上。

[0058] 综上,经上述优化调节后,废液总硬度(以CaCO₃计)可降低至120-300mg/L,去除率稳定达到80%以上。

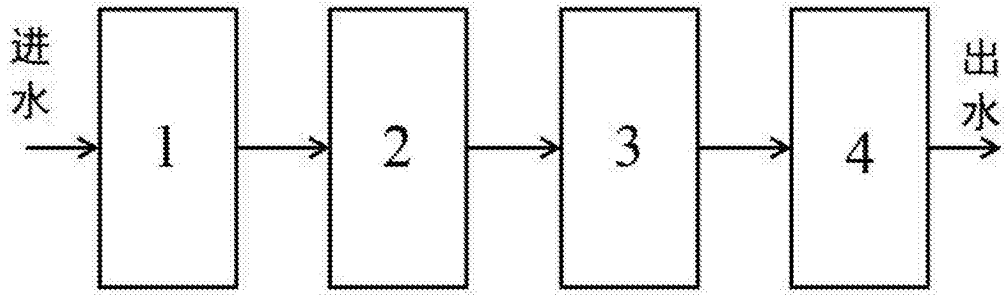


图1