

脉冲电源三维电极法处理钻井废水的实验研究

庞凯¹, 梁宏¹, 肖惠文¹, 吴思斯¹, 刘嘉²

(1. 西南石油大学化学化工学院, 成都 610500; 2. 中石油西南油气田分公司龙岗天然气净化厂, 四川 南充 637000)

摘要:采用脉冲电源三维电极法处理钻井废水,分别考察了各因素对废水 COD_{Cr}去除率的影响,并针对脉冲电源和直流电源供电的能耗进行了对比研究。实验结果表明:在最佳实验条件下电解钻井废水, COD_{Cr}去除率可达 66.7%, 脉冲电源三维电极法处理钻井废水时 COD_{Cr}去除率相较直流电源供电提高 21.7%; 采用脉冲电源供电的单位质量能耗比直流电源供电节能 80%。

关键词:钻井废水; 脉冲电源; 直流电源; 三维电极法

中图分类号: X741

文献标志码: A

钻井废水是石油天然气开发过程中产生的主要污染物之一,可将其看成钻井泥浆的高倍稀释物和油类混合物。它既含有细小粘土悬浮颗粒、重金属离子、油、酚类和硫化物,又含有多种可溶性有机添加剂,具有高度的不稳定性、多变性、复杂性和分散性等特点^[1-2]。单独采用化学混凝法难以去除钻井废水中可溶性有机物,处理后水质难以达到《污水综合排放标准》(GB8978 - 1996)^[3-5]。因此,为了实现钻井废水的达标排放,本研究对钻井废水的处理主要集中在后期的深度处理上,即采用脉冲电源三维电极法处理钻井废水。

近年来,电化学法中的三维电极法因其操作简单,占地面积小,不产生二次污染等特点,在各类难降解废水的处理中越来越受到人们的重视^[6-10]。三维电极是在二维电解槽电极间填充粒状或其他碎屑状工作电极材料,依靠外加电场使其表面带电,形成新的一极(第三极)。三维电极与传统的二维电极相比,除了在电极表面能发生电化学反应之外,在第三极材料表面也能发生降解反应,因此能够增加电解槽的面体比,加快物质传质速度,相应提高了电流效率和处理效果。此外,脉冲电源在电化学处理难降解废水中的应用,可显著改善直流电源电解污染物能耗高、电极消耗大等缺陷^[11],国内

外研究者对其应用于废水处理方面进行了广泛的探索^[12-14]。本研究采用三维电极法处理钻井废水,利用脉冲电源、直流电源分别对三维电解反应槽进行供电。处理对象为川庆遂宁磨溪 19 号井钻井废水,研究指标为钻井废水的 COD_{Cr}(化学耗氧量)去除率、单位质量能耗,同时考察了废水初始 COD_{Cr}、废水 pH 值、脉冲频率、占空比、电流和电解时间等因素对钻井废水 COD_{Cr}去除率的影响,并对脉冲电源和直流电源的电解处理钻井废水的能耗进行了比较。

1 实验部分

1.1 实验仪器及材料

自制反应器:尺寸为 13 cm × 11 cm × 15 cm, PV 材质;间距 10 cm 的双石墨电极板:10 cm × 9.4 cm;活性炭粒:6 - 12 目;增力搅拌机:JB50 - D 型。pH 计:pHS - 25 型;电导率仪:DDS - 11A 型;电子天平:FA1004 型。

实验装置如图 1 所示。

1.2 实验方法

(1) 将活性炭用蒸馏水清洗,去除灰尘和粉末,置于烘箱 105 °C 下干燥 24 h,移至干燥器中冷却备用。

(2) 将清洁后的活性炭分别浸泡于不同浓度的钻井

收稿日期:2014-12-24

基金项目:四川省教育厅自然科学重点基金项目(13ZA0195)

作者简介:庞凯(1988-),男,四川南充人,硕士生,主要从事水污染治理方面的研究,(E-mail)pangkai1217@163.com

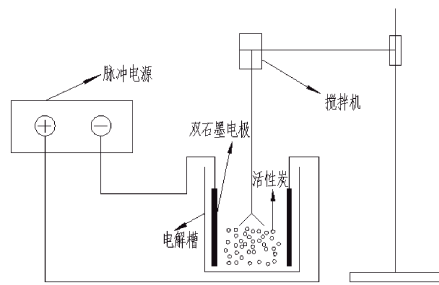


图 1 实验装置图

废水中至活性炭吸附饱和,风干备用。

(3)取定量不同浓度的钻井废水,根据要求调节其 pH 值和电导率。

(4)将吸附饱和的活性炭和满足实验条件的钻井废水加入两电极间,控制搅拌速度,调节电流到预定值,通电后计时并取样测试。

(5)分别考察废水初始 COD_{Cr} 、pH 值、脉冲频率、占空比、电流和电解时间等因素对钻井废水 COD_{Cr} 去除率的影响。

(6)分别采用脉冲电源、直流电源供电,进行钻井废水电解处理,比较不同电源的能耗大小。

1.3 主要研究指标

COD_{Cr} 去除率 = (电解前 COD_{Cr} - 电解后 COD_{Cr}) / 电解前 $\text{COD}_{\text{Cr}} \times 100\%$ 。

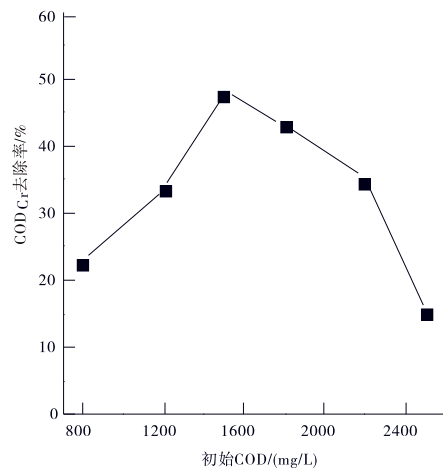
单位质量能耗 = 电流 \times 电压 \times 电解时间 / (进水 $\text{COD}_{\text{Cr}} \times \text{COD}_{\text{Cr}}$ 去除率 \times 钻井废水体积),若脉冲电源的占空比为 r ,则脉冲电压、脉冲电流的平均值为直流供电时电压、电流的 r 倍。

2 结果与讨论

2.1 初始 COD_{Cr} 的影响

在废水 pH 值为 2、电流 1.5 A、脉冲频率 2000 Hz、占空比 50%、电解时间 40 min,改变钻井废水初始 COD_{Cr} ,得到 COD_{Cr} 去除率与初始 COD_{Cr} 之间的关系如图 2 所示。

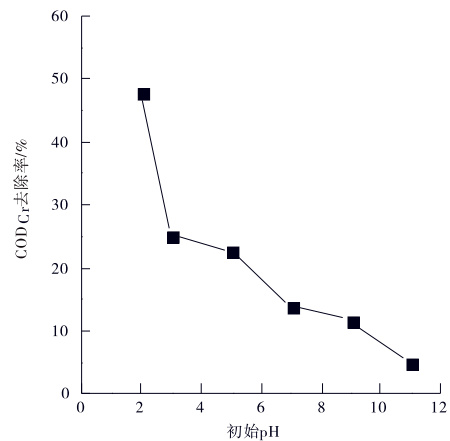
由图 2 可知,随着废水初始 COD_{Cr} 的增加, COD_{Cr} 去除率逐渐升高,但当初始 COD_{Cr} 达到 1500 mg/L 后, COD_{Cr} 去除率随着废水初始 COD_{Cr} 的增加反而降低。浓度差是污染物扩散的主要推动力,当废水浓度过低时,浓度差小,传质效果差,随着浓度的增加,有机物在较高浓度差的作用下扩散更快,加速了污染物与电极极板及电解生成的氧化性强的活性物质的接触,因此 COD_{Cr} 去除率也随之升高。由法拉第定律可知,在电极表面发生反应的物质的量与通过电极的电量成正比,在电流密度

图 2 初始 COD_{Cr} 对 COD_{Cr} 去除率的影响

不变的前提下,增大废水浓度可能导致 COD_{Cr} 去除率降低。因此,确定废水的最佳初始 COD_{Cr} 为 1500 mg/L。

2.2 废水 pH 值的影响

在废水 COD_{Cr} 值为 1500 mg/L、电流为 1.5 A、电源频率为 2000 Hz、占空比为 50%、电解时间 40 min 的实验条件下,改变废水的 pH 值,得到 COD_{Cr} 去除率与初始 pH 之间的关系如图 3 所示。

图 3 初始 pH 对 COD_{Cr} 去除率的影响

由图 3 可知,随着废水初始 pH 值的升高,废水的 COD_{Cr} 去除率逐渐降低,并且在酸性条件下的 COD_{Cr} 去除率明显高于碱性条件下的 COD_{Cr} 去除率。这是因为钻井废水中含有大量氯离子,在酸性条件下电解生成的氧化性强的次氯酸和氯气同时参与污染物的降解,显著增大了废水的 COD_{Cr} 去除率。因此该钻井废水电解的最佳 pH 值为 2。

2.3 脉冲频率的影响

在废水初始 COD_{Cr} 为 1500 mg/L、pH 值为 2、电流为 1.5 A、占空比为 50%、电解时间为 40 min 的实验条件下,改变电源脉冲频率,得到废水 COD_{Cr} 去除率与脉冲频

率之间的关系如图4所示。

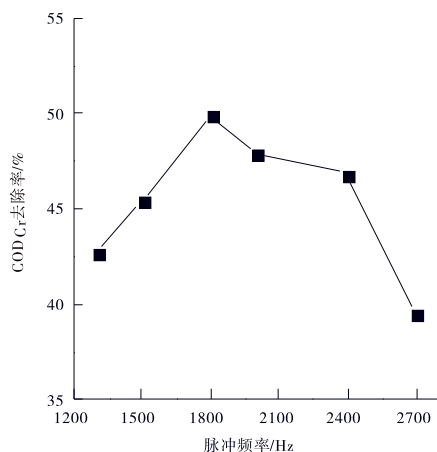


图4 脉冲频率对 COD_{Cr}去除率的影响

由图4可知,随着电源脉冲频率的增加,COD_{Cr}去除率逐渐升高,但当脉冲频率达到1800 Hz后,COD_{Cr}去除率随着脉冲频率的增加反而降低。频率过低电流断开时间长,电源被激发的次数减少,不能有效地进行污染物的电解反应;频率过高,电流触发频繁,容易出现浓差极化现象,不利于污染物的电解反应。因此钻井废水电解的最佳脉冲频率为1800 Hz。

2.4 占空比的影响

在钻井废水初始 COD_{Cr} 为 1500 mg/L、废水 pH 值为 2、电流为 1.5 A、脉冲频率为 1800 Hz、电解时间 40 min 实验条件下,改变占空比,得到废水 COD_{Cr} 去除率与占空比之间的关系如图5所示。

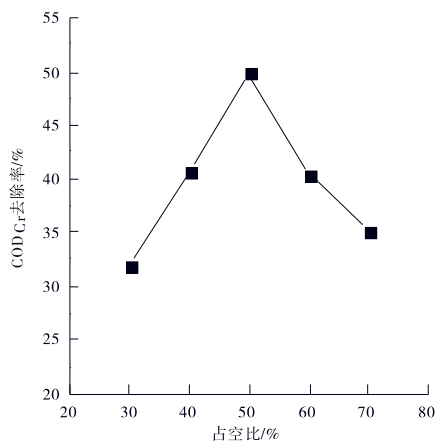


图5 占空比对 COD_{Cr}去除率的影响

由图5可知,占空比对于 COD_{Cr} 去除率的影响是随着占空比增大,COD_{Cr} 去除率随之增大,在占空比为 50% 时,COD_{Cr} 去除率达到最大,继续增大占空比,COD_{Cr} 去除率反而随之降低了。这是因为随着占空比的增加,导通时间占脉冲周期的比例增大,电源提供的电量也随之增

多,能降解的有机物自然更多;而当占空比过大时,脉冲间隙随之缩短,脉冲电流更接近直流,在电解过程中浓差极化现象加重,COD_{Cr} 去除率则降低。此外,占空比增大,能耗更高,因此钻井废水电解最佳占空比为 50%。

2.5 电流的影响

在钻井废水初始 COD_{Cr} 为 1500 mg/L、废水 pH 值为 2、脉冲频率为 1800 Hz、占空比为 50%、电解时间为 40 min 的实验条件下,改变电流,得到钻井废水 COD_{Cr} 去除率与电流之间的关系如图6所示。

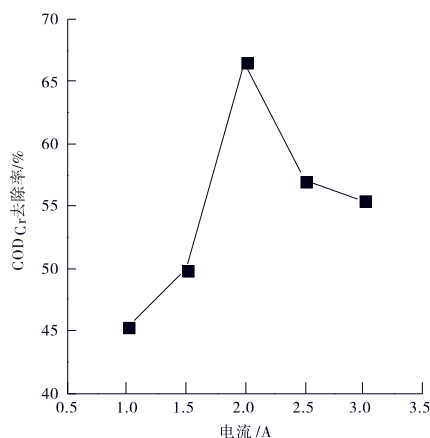


图6 电流对 COD_{Cr}去除率的影响

由图6可知,COD_{Cr} 去除率随着电流的增大而提高,但当电流达到 2 A 后,随着电流的继续增大,COD_{Cr} 去除率反而降低。这是因为在增大电流是通过增加槽电压实现的,电流越大,槽电压越高,活性炭粒子被复极化程度也越强,电解过程中产生的强氧化性活性基团(如 H₂O₂、·OH) 的量就越多,导致更多的污染物通过直接和间接的氧化还原作用得到降解;但继续增大槽电压,会使阴极反应活化能提高,析氢副反应加剧,从而使 COD_{Cr} 去除率降低。同时能耗增加,使废水温度升高过快,对反应器的材质要求高。因此,确定最佳电流为 2 A。

2.6 电解时间的影响

在废水初始 COD_{Cr} 为 1500 mg/L、初始 pH 为 2、电流为 2 A、脉冲频率为 1800 Hz、占空比为 50% 实验条件下,改变电解时间,得到废水 COD_{Cr} 去除率与电解时间之间的关系如图7所示。

由图7可知,COD_{Cr} 去除率随着电解时间的延长呈上升趋势,电解 40 min 内 COD_{Cr} 去除率随电解时间增长显著,而后趋于平缓。这是因为液相中污染物浓度差是其扩散的主要推动力,电解初期废水中污染物浓度较高,较高浓度差导致污染物能快速扩散到电极表面参与电解反应;随着电解时间的延长,大部分污染物被降解

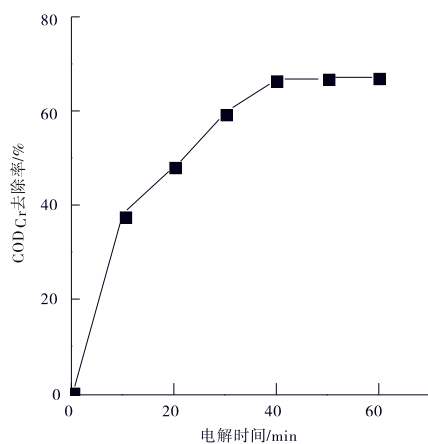


图 7 电解时间对 COD_{Cr} 去除率的影响

去除,电极表面和液相中的污染物浓度差减小,单位时间内扩散到电极表面的污染物量减小,因而曲线趋于平缓。考虑到电解时间越长能耗越高,因此,确定最佳电解时间为 40 min。

2.7 电源能耗对比

在废水初始 COD_{Cr} 为 1500 mg/L、废水 pH 值为 2、电流为 2 A、脉冲频率为 1800 Hz、占空比为 50%、电解时间为 40 min 的实验条件下,分别采用脉冲电源和直流电源作为三维电极反应器的电源,对钻井废水进行电解处理,得到脉冲电源与直流电源分别作为供电电源时的能耗(表 1)。

表 1 脉冲电源和直流电源能耗对比

电源类型	COD _{Cr} 去除率	单位质量能耗 / (kW·h/kg)
脉冲电源	66.7%	15.4
直流电源	45%	77

由表 1 可知,在相同实验条件下,采用直流电源供电时钻井废水 COD_{Cr} 去除率比采用脉冲电源供电时的低 21.7%;采用脉冲电源供电的单位质量能耗仅为 15.4 kW·h/kg,而采用直流电源供电的单位质量能耗高达 77 kW·h/kg,脉冲电源比直流电源节能 80% 左右。

3 结论

由实验结果讨论和分析,可得出以下结论:

(1) 以遂宁磨溪 19 号井钻井废水为处理对象,采用脉冲三维电极法的最佳处理条件为:废水初始 COD_{Cr} 为 1500 mg/L 左右,废水 pH 值为 2,脉冲频率为 1800 Hz,占空比为 50%,电流大小为 2 A,电解时间为 40 min。在最佳实验条件下,钻井废水 COD_{Cr} 去除率达到 66.7%。

(2) 在同样实验条件下,脉冲电源三维电极法处理钻井废水的 COD_{Cr} 去除率比直流电源三维电极法高 21.7%。

(3) 脉冲电源节能效果显著,在相同实验条件下,脉冲电源三维电极法处理钻井废水的单位质量能耗比直流电源三维电极法的单位质量能耗低 61.6 kW·h/kg,节能达 80% 左右。

参考文献:

- [1] 范青玉,何焕杰,王永红,等.钻井废水和酸化压裂作业废水处理技术研究进展[J].油田化学,2002,19(4):387-390.
- [2] 李巨峰,操卫平,冯玉军,等.利用聚硅酸铝处理气田钻井废水[J].钻采工艺,2007,30(4):138-140.
- [3] 张雷,欧阳峰,廖千家骅.我国钻井废水处理研究进展[J].中国环保产业,2007(6):30-34.
- [4] 何俐臻,丁瑶,罗宇思,等.两性高分子絮凝剂 P(FA/NVP/DMC)处理钻井废水的研究[J].化学研究与应用,2013,25(6):902-906.
- [5] 郭继香,崔永杰,曾倩倩,等.复合絮凝剂 PAC-CPAM 的制备及其处理钻井废水研究[J].应用化工,2011,40(5):775-781.
- [6] Wang C T, Hu J L, Chou W L. Removal of color from real dyeing wastewater by Electro-Fenton technology using a three-dimensional graphite cathode[J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 152(2):601-606.
- [7] Wang Hao, Chen Jianwei, Li Xuejin. Electrochemical advanced treatment of organics from coking wastewater using three-dimensional electrodes[J]. Asian Journal of Chemistry, 2013, 25(14):7915-7917.
- [8] Xiong Ya, He Chun, Karlsson H T, et al. Performance of three-phase three-dimensional electrode reactor for the reduction of COD in simulated wastewater-containing phenol[J]. Chemosphere, 2003, 50(1):131-136.
- [9] Wei Lingyong, Guo Shaohui, Yan Guangxu, et al. Electrochemical pretreatment of heavy oil refinery wastewater using a three-dimensional electrode reactor[J]. Electrochimica Acta, 2010, 55(28):8615-8620.
- [10] 梁宏,王林元,吴思斯,等.三维电极法处理钻井废水影响因素分析[J].环境工程学报,2013,7(5):1854-1858.
- [11] 占伟.脉冲点催化氧化处理染料废水研究[D].武汉:华中科技大学,2013.
- [12] Svetashova E, Dobrevskij A, Sabeva J. Effect of electric current pulse shape on efficiency of electrochemical treatment of water containing petroleum products[J].

Khedival Technological,1992(11):856-859.

4(1):13-16.

[13] 杨红斌,荆秀艳,杨胜科,等.石墨电极-低压脉冲电
解含油废水影响因素研究[J].环境工程学报,2010,

[14] 王孝武,朱又春,宋卫锋,等.脉冲电源电凝聚处理废
水的研究[J].环境工程学报,2009,3(10):1835-1838.

Study on Treating Drilling Wastewater by Three-dimensional Electrode Method of Pulse Power Supply

PANG Kai¹, LIANG Hong¹, XIAO Huiwen¹, WU Sisi¹, LIU Jia²

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China;

2. Longgang Natural Gas Purification Plant, PetroChina Southwest Oil & Gasfield Company, Nanchong 637000, China)

Abstract: Drilling wastewater is treated by three-dimensional electrode technology of pulse power supply. The effect of all factors on COD_{Cr} removal rate is respectively discussed, and the energy consuming of pulse power supply is compared with that of direct current (DC) power supply. The results show: under the optimum experimental conditions, the COD_{Cr} removal rate of wastewater is 66.7%. When three-dimensional electrode reactor is powered by pulse power supply, the COD_{Cr} removal rate can be 21.7% higher than that by DC power supply. The energy consuming per unit mass of using pulse power supply can save 80% than that of using DC power supply.

Key words: drilling wastewater; pulse power supply; DC power supply; three-dimensional electrode technology

(上接第 39 页)

The Design of Multi-station Progressive Die of Micro-motor Cover

WANG Chunxiang

(Department of Mechanical Engineering, Anhui Technical College of Mechanical and
Electrical Engineering, Wuhu 241002, China)

Abstract: In order to solve the problems which appear in single-step die production of micro-motor cover, such as high cost, low precision and low production efficiency, a new stamping scheme of multi-position progressive die was proposed. Based on the analysis of stamping usability of micro-motor cover, the processing schemes of a series of technical problems, such as layout and die structure design, were introduced in detail. The rolling precision die set was selected, which has been operated smoothly without deflection. The pressure discharge device was designed to improve guiding precision of terrace die and protect small punches. The feeding precision and stationarity were assured by combination mechanism containing rough location by automatic feed machine, accurate position by pilot pin and floating device. The production practice showed that the layout scheme and 10 positions progressive die structure designed were reasonable and feasible, which can meet the production desires for mass production, high efficiency and good quality.

Key words: coverplate; multistation; progressive die; optimal layout; die structure