



文章栏目：水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.201901028

中图分类号 X52

文献标识码 A

黄雪琪, 靖波, 陈文娟, 等. 电絮凝过程中倒极消除极板钝化[J]. 环境工程学报, 2019, 13(11): 2661-2667.

HUANG Xueqi, JING Bo, CHEN Wenjuan, et al. Elimination of electrode passivation by reversing electrodes in the process of electroflocculation[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2019, 13(11): 2661-2667.

电絮凝过程中倒极消除极板钝化

黄雪琪^{1,2}, 靖波^{3,4}, 陈文娟^{3,4}, 尹先清^{1,2,*}, 李赓^{1,2}

1. 长江大学, 石油石化污染控制与处理国家重点实验室, 荆州 434023

2. 长江大学化学与环境工程学院, 荆州 434023

3. 海洋石油高效开发国家重点实验室, 北京 100027

4. 中海油研究总院, 北京 100027

第一作者: 黄雪琪(1995—), 女, 硕士研究生。研究方向: 水处理工程与技术。E-mail: 1198068444@qq.com

*通信作者: 尹先清(1962—), 男, 硕士, 教授。研究方向: 油田化学工程。E-mail: jzyinxq@126.com

摘要 针对电絮凝处理污水过程中极板易发生钝化影响电絮凝效果的问题, 采用倒极方法消除了极板钝化, 并通过 SEM 和 EDS, 定性、定量分析不同反应时间段极板的表面形态和元素含量的变化, 研究了表面钝化层成分及含量随处理时间的变化趋势。结果表明: 电絮凝处理压裂废水中 Al 阳极钝化层的主要成分是 Al_2O_3 , 阴极钝化层的主要成分是 $CaCO_3$; 倒极后的阴极板表面 Al_2O_3 含量在 20 h 内由 48.94% 下降到 18.73%, 阳极板 Al_2O_3 含量由 11.87% 降低到 9.28%, 这表明倒极能有效消除 Al_2O_3 氧化膜对极板钝化的影响; 对于 Ca^{2+} 含量较低的压裂废水, 倒极使 $CaCO_3$ 的吸附量控制在 0.01%~0.34%, 可有效控制极板钝化现象的发生。

关键词 电絮凝净水; 油田压裂废水处理; 极板钝化; 极板倒极

电絮凝法中, 可溶性阳极在外加电场的作用下产生大量阳离子, 进而发生水解、聚合, 生成一系列氢氧化物、羟基络合物, 这些物质能迅速聚结水中的胶态杂质并使其沉淀, 最终实现污染物与水的分离。同时, 阴、阳极产生的 H_2 、 O_2 等微气泡可吸附在污染物絮体表面, 其产生的气浮作用能将悬浮物带到水面, 从而去除废水中的污染物^[1-2]。电絮凝净水的主要机理包括电气浮作用、电氧化还原作用以及电絮凝作用^[3-4]。胡承志等^[5]发现, 以铝为阳极的电化学方法合成高含量 Al_3 絮凝形态是提高水处理效果的关键。新型电极材料、电解质、反应器结构与耦合工艺开发是电絮凝水处理技术的研究趋势。然而, 电絮凝中极板钝化问题一直制约着电絮凝技术的发展和应用, 钝化膜的形成会增加电耗, 降低阳极反应速率, 减缓絮凝反应速率, 进而影响絮凝效果。因此, 研究倒极法控制极板钝化具有重要意义。

引起极板钝化的原因主要有 2 种^[6-7]: 1) 成相膜理论认为, 在金属表面可以生成较薄的复合分子氧化膜, 这层薄膜使溶液和金属表面之间有新电阻产生, 导致阳极电势增大, 电流主要在析氧、生成高价反应物等反应过程中消耗, 使阳极板溶解速度下降, 而且少量极板溶解产生的金属离子也会与溶液中其他物质反应, 生成固态物质附着于极板表面; 2) 吸附理论认为, 电极的钝化是由于氧、氧化剂等单分子在金属表面形成吸附层所引起的, 致使溶液和金属界面结构发生变

收稿日期: 2019-01-04; 录用日期: 2019-04-08

基金项目: 国家科技重大专项资助项目(2016ZX05025-003)

化, 阳极反应活化能升高, 减缓阳极反应速率。对于 Al 电极的电絮凝过程来说, 在金属/氧化物界面, O^{2-} 向内迁移与金属反应形成 Al_2O_3 ; 而在氧化物/电解液界面, Al^{3+} 向外迁移与水反应形成 Al_2O_3 , 最终在 Al 阳极表面形成了致密的 Al_2O_3 钝化膜。目前, 消除电极钝化的方法主要有电化学清洗法、机械去除法和倒极法^[8-10]。电化学清洗法是极板上的钝化膜在通入电流的情况下被酸、碱或盐溶液溶解的一种方法, 操作复杂, 消耗清洗药剂, 增加去钝成本; 机械去除法即在外力的作用下将钝化膜直接从极板上剥离, 是一种可靠的去钝方法, 但不适用于大规模的电絮凝设备; 倒极法是在正常处理污水的同时, 通过极板阴阳极的倒换来除钝, 相对于电化学清洗法和机械去除法更加经济、有效且不影响装置运行。

极板钝化限制了电絮凝技术的工业现场应用, 但目前对于电絮凝处理具体废水操作过程中如何经济、有效消除极板钝化的研究尚较少。本研究采用电絮凝法处理油田压裂废水, 通过扫描电镜 (SEM) 和能谱 (EDS), 定性、定量分析了倒极前后铝极板表面形态和元素的变化量, 研究了极板钝化层成分及量变趋势, 为倒极法控制极板钝化提供了理论支持和控制参数, 对现场电絮凝反应器的设计及操作运行具有重要的参考意义。

1 材料与方法

1.1 实验原料

水样为某油田现场的压裂废水, 其离子组成及水质分析结果如下: K^+ 2 101.36 $mg \cdot L^{-1}$, Na^+ 1 501.35 $mg \cdot L^{-1}$, Ca^{2+} 423.70 $mg \cdot L^{-1}$, Mg^{2+} 51.63 $mg \cdot L^{-1}$, Cl^- 5 102.35 $mg \cdot L^{-1}$, SO_4^{2-} 24.00 $mg \cdot L^{-1}$, HCO_3^- 922.35 $mg \cdot L^{-1}$, CO_3^{2-} 14.53 $mg \cdot L^{-1}$ 。

根据废水离子含量的分析结果, 按照 Stiff-Davis 稳定指数结垢理论方法^[11] 计算结垢指数, 计算方法如式 (1) 所示。

$$I_{SI} = S_{pH} - S_{pHS} \quad (1)$$

式中: I_{SI} 为结垢指数, 若 $I_{SI} < 0$, $CaCO_3$ 未饱和不结垢, $I_{SI} > 0$, 可能结垢; S_{pH} 为系统中实际的 pH; S_{pHS} 为系统中 $CaCO_3$ 达饱和时的 pH。压裂废水 $CaCO_3$ 结垢趋势理论预测 $I_{SI} = 6.6 - 6.931 = -0.331$, 压裂废水本身无结垢倾向。

1.2 实验装置

ICS2100 离子色谱仪 (ICS2100, 美国 Dionex 公司); 扫描电镜 (MIRA3, 捷克 TESCAN 公司); 能谱仪 (XFlash Detector 630M, 德国 Bruker 公司); 稳流自动倒极直流电源 (WYK-60V30A, 上海意泽电气公司), 电流调节为 3 ~ 30 A。

PFR 电絮凝反应器 (自制): 由透明有机玻璃制成, 尺寸为 260 mm × 216 mm × 242 mm, 有效容积为 3.9 L, 极板间距可调为 40 ~ 60 mm, 极板为 Al 板。实验装置流程结构见图 1。

1.3 实验方法

1) 设置电絮凝反应器极板间距 44 mm, 电流控制为 6 ~ 10 A, 电流密度为 130 $A \cdot m^{-2}$ 。启动泵连续向反应器中输入污水, 总时间为 20 h, 在不同时间段 (0、4、12、20 h), 从阴、阳极板上取小块极板进行 SEM 和 EDS 分析。

2) 通过 EDS 定性、定量分析阴、阳极板表面各种元素的含量, 进而得出极板表面

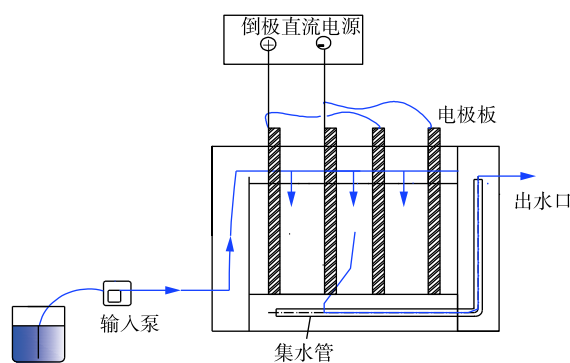


图 1 电絮凝反应装置流程结构示意图
Fig. 1 Structure diagram of the flow structure electroflocculation reactor

Al_2O_3 和 CaCO_3 的含量，考察含量(钝化程度)随电絮凝时间的变化规律。

3) 处理废水 20 h 后，自动倒极同以上操作，考察倒极对极板钝化的缓解效果，取样通过 EDS 定性分析来确定钝化物的含量。

4) 极板取样：按照不同时间(0、4、12、20 h)，取极板样品(大小约 8 mm×8 mm)进行 SEM 和 EDS 分析。

1.4 分析方法

废水离子含量通过离子色谱仪按照《油田水分析方法》(SY/T 5523-2016)^[12]测定；极板表面形貌采用 SEM 分析，加强电压为 30.0 kV；电极表面原子含量采用 EDS 分析测定。

2 结果与讨论

2.1 倒极前后极板表面形态的变化

在电絮凝处理中，阳极是牺牲性电极，变化最为明显，实验中不同时间段的阳极板表面形态如图 2 所示。从图 2(a)可以看出，反应开始前，阳极表面较为致密，电絮凝反应 4 h 后(图 2(b))，阳极表面发生电化学溶解，有明显开裂；电絮凝处理 20 h 后(图 2(c))，阳极表面出现致密的蚀坑，蚀坑周围有一些沉积物。阳极倒极 20 h 后(图 2(d))，极板表面蚀坑周围的沉积物减少，变得凹凸不平，致密的蚀坑消失。

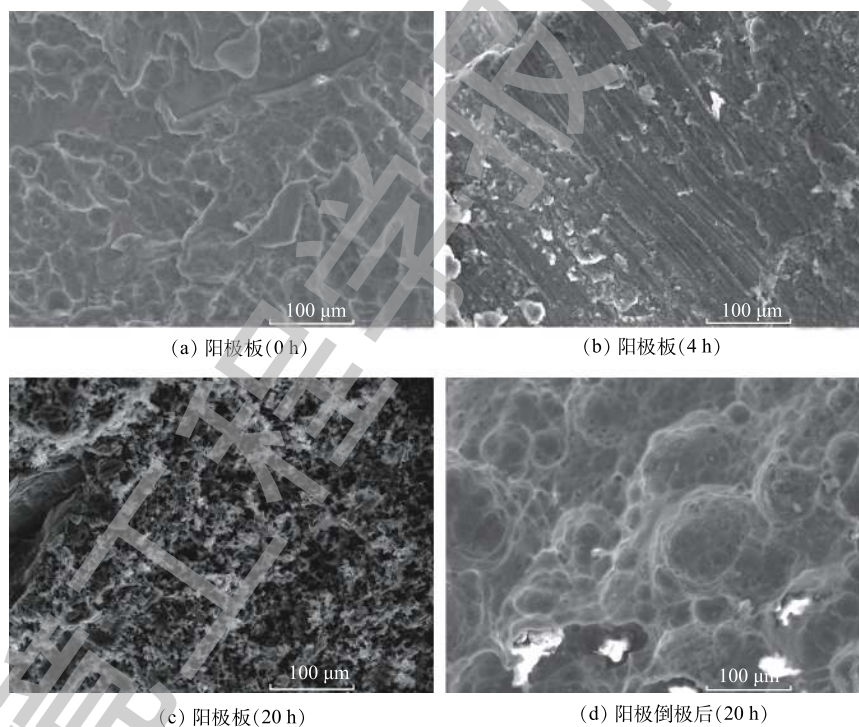


图 2 不同反应时间段阳极板表面 SEM 图

Fig. 2 SEM images of anode electrode surface during different reaction time intervals

2.2 极板表面 EDS 分析

电絮凝反应进行时，在电极板表面发生溶解反应，不同时段表面成分含量会发生变化，取不同反应时段极板进行 EDS 分析。图 3 和表 1 分别是反应 12 h 时段阴极板 EDS 图和各种元素的含量结果。可以看出，O、Al、C 原子比例较高，C 含量属于极板自身特征且对后续分析基本没有影响。Fe、Ar 含量较小，应是极板本身组成的微量杂质元素，Ca 来源于废水电絮凝处理过程中吸附于极板表面的钙垢，因此，确定由 O、Al、Ca 元素来分析极板表面沉积物的摩尔百分含量。

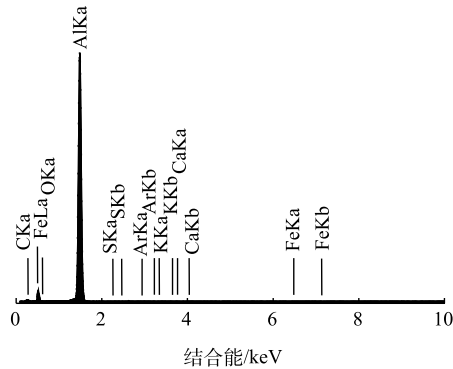


图3 反应12 h阴极板的EDS图谱

Fig. 3 EDS spectrum of the cathode electrode after 12 hours of reaction

表1 反应12 h阴极板的EDS分析结果
Table 1 Analysis of EDS results of cathode electrode after 12 hours of reaction %

元素	质量百分比	原子百分比
C	20.39	32.43
O	23.32	27.85
Al	55.77	39.49
S	0.12	0.07
Ar	0.14	0.06
K	0.02	0.01
Ca	0.05	0.02
Fe	0.19	0.07

按照上述分析方法，取不同时段极板样品，在每个样品表面选不同位置的3个点进行EDS分析。取3个点的平均值作为该时段极板表面的元素含量值(主要为O、Al和Ca含量)，将原子含量转换为相应沉积物(Al、Al₂O₃、CaCO₃)分子摩尔百分含量，其变化趋势如图4和图5所示。

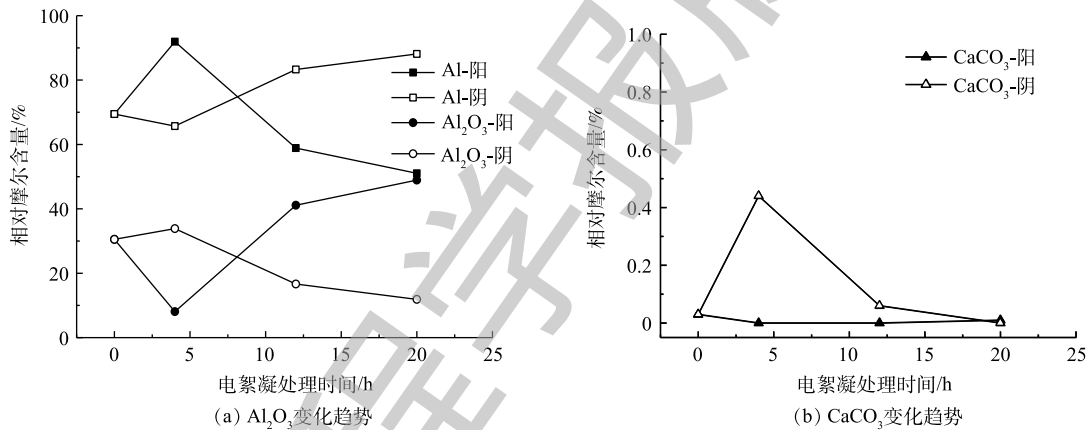


图4 倒极前阴-阳极板表面钝化层成分随电絮凝时间的变化趋势

Fig. 4 Variation trends of composition of surface passivation layer in the cathode-anode electrodes with electricflocculation time before reversing electrodes

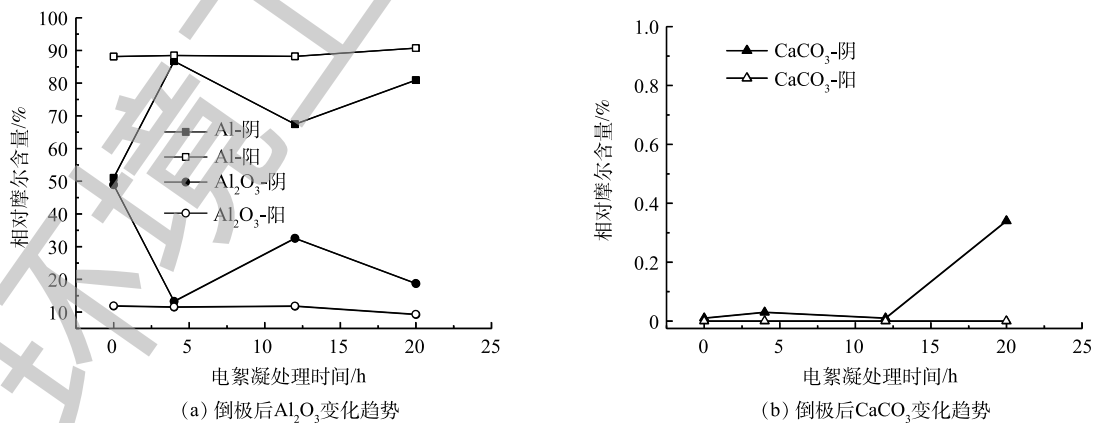


图5 倒极后阴-阳极板表面钝化层成分随电絮凝时间的变化趋势

Fig. 5 Variation trends of composition of surface passivation layer in the cathode-anode electrodes with electricflocculation time after reversing electrodes

可以看出, 倒极前阳极板溶解较快, 阳极板的快速溶解使吸附在阴极板表面的 CaCO_3 吸附量迅速上升, 在 4 h 时, 其相对摩尔百分含量达到最高值, 为 0.44%。此后, 随着阳极板的溶解呈快速下降, 导致与之对应的是阳极板表面上 Al_2O_3 含量上升, 这表明阳极板表面吸附有新生成的 Al_2O_3 氧化膜, 同时阴极板上 CaCO_3 的摩尔百分含量较初期 0.03% 有所增长, 二者含量的增加导致 Al 阳极溶解速度变慢, 引起电絮凝效率下降, 即引起极板钝化。在倒极后阳极板上 Al_2O_3 含量变化幅度较小, 由 11.87% 下降到 9.28%, 阴极板表面 CaCO_3 吸附量的变化为 0.01%~0.34%, 控制在较小的范围内。

2.3 阳极的钝化过程

在 Al 阳极溶解的同时, 其表面亦发生反应, 反应式见式 (2) 和式 (3)。



反应所产生的 Al_2O_3 逐渐覆盖在 Al 阳极表面而形成致密的绝缘氧化膜, 氧化膜会一直生长到该膜的电阻能够阻止电流通过阳极时才停止, 这一过程称为 Al 阳极的“钝化”^[8]。所用阴阳极板放置在空气中, 因空气氧化形成了部分 Al_2O_3 , 其含量为 30.53%。由图 4(a) 可知, 电絮凝开始时, Al 阳极表面的 Al_2O_3 迅速溶解, 4 h 后, 阳极板表面的 Al_2O_3 含量随时间的延长而增大, 经过 20 h, 增加了 18.41%, 这表明阳极板表面由于 Al_2O_3 的覆盖发生钝化, Al_2O_3 含量与反应时间呈线性关系, 线性方程如式 (4) 所示。

$$y = 0.915 1t + 30.423, R^2 = 0.999 2 \quad (4)$$

根据上述实验数据结果, 电絮凝过程每反应 1 h, 电极表面 Al_2O_3 含量增大 1%。

2.4 阴极的钝化过程

电絮凝过程中阴极发生析氢反应, 阴极区域会有大量的 OH^- 富集, 当废水中的阳离子经过该区域时, 会析出相应的氢氧化物沉淀。此外, 废水中的 $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$ 与阳离子反应产生的碳酸盐沉淀吸附在阴极板上, 也会引起阴极板钝化, 见式 (5) 和式 (6)。



电絮凝处理 Ca^{2+} 含量较低的水样时, 少量的 CaCO_3 会沉积在阴极板表面, 并不会迅速造成电极的快速钝化, 但当电絮凝装置运行时间足够长时, CaCO_3 沉淀可成为电极钝化的主要因素。由图 5(b) 可知, 经过 20 h 后, 倒极后的阴极板 CaCO_3 的含量增长了 0.33%。 CaCO_3 分子的面积约为 Al 原子的 2.5 倍, 当极板表面 CaCO_3 所覆盖面积占到 10% 以上, 即 CaCO_3 含量约为 4% 时, 就可能对电极造成较为明显的影响, 在运行约 200 h 后, 才能达到这一覆盖率, 此时, 极板须清洗去除 CaCO_3 。

2.5 倒极消除极板钝化

倒极后, 原来的阳极变为阴极, 在阴极板表面发生还原反应, 使 Al_2O_3 含量随电絮凝时间的延长而减小。如图 5(a) 所示, 倒极后的阴极板表面 Al_2O_3 含量在 20 h 内由 48.94% 下降到 18.73%, 倒极不仅溶解了该电极作为阳极板时因钝化产生的 Al_2O_3 , 同时也溶解了极板本身因空气氧化形成的 Al_2O_3 。以上结果表明倒极对消除 Al_2O_3 引起的极板钝化效果良好。

如图 4(a) 所示, 电絮凝 20 h, 阴极板 Al_2O_3 含量由 30.53% 下降到 11.87%, 表明 Al 极板作阴极时发生还原反应, 难以生成 Al_2O_3 钝化膜。倒极使原来的阴极变为阳极, 在前期 4 h, 倒极后的阳

极板的溶解较快,极板表面吸附的 Al_2O_3 含量降低。当电极表面的钝化速率小于阳极电化学溶解速率时,钝化膜难以形成^[13],倒极后阳极表面 Al_2O_3 含量随电絮凝时间的延长而减小,在运行 20 h 之内,由 11.87% 降低至 9.28%,表明倒极对原阴极表面 Al_2O_3 同样具有溶解性,不会引起极板的钝化。倒极后,极板表面 CaCO_3 的吸附量变化较小,由于水样中 Ca^{2+} 含量较低,倒极使 CaCO_3 的吸附量控制为 0.01%~0.34%,可有效控制极板钝化。

3 结论

1) 在电絮凝处理油田压裂废水过程中,阳极钝化层的主要成分是 Al_2O_3 ,阴极钝化层的主要成分是 CaCO_3 。

2) 铝电极表面本身有较为致密的氧化膜,电絮凝反应 4 h 后,铝阳极表面有明显的溶解反应发生;电絮凝反应 20 h 后,铝阳极表面出现致密蚀坑,溶解速度变慢;阳极倒极 20 h 后,极板表面变得凹凸不平,致密的蚀坑消失,表明倒极对消除阳极板钝化层具有一定的作用。

3) 倒极对极板表面吸附的 Al_2O_3 有溶解性,倒极后的阴极板表面 Al_2O_3 含量在 20 h 内由 48.94% 下降到 18.73%,阳极板 Al_2O_3 含量由 11.87% 降低到 9.28%,这表明倒极可以有效消除 Al_2O_3 氧化膜对极板钝化的影响;对于 Ca^{2+} 含量较低的压裂废水,倒极使 CaCO_3 的吸附量控制为 0.01%~0.34%,其可有效控制极板的钝化发生。

参考文献

- [1] 周振,姚吉伦,庞治邦,等.电絮凝延缓陶瓷微滤膜污染[J].环境工程学报,2016,10(5):2279-2283.
- [2] 刘玉玲,陆君,马晓云,等.电絮凝过程处理含铬废水的工艺及机理[J].环境工程学报,2014,8(9):3640-3644.
- [3] AMMAR S H, AKBAR A S. Oilfield produced water treatment in internal-loop airlift reactor using electrocoagulation/flotation technique[J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2018, 26(4): 879-885.
- [4] 袁金刚,朱继双,韩勇,等.电絮凝技术处理煤气化灰水[J].化工环保,2018,38(5):541-545.
- [5] 胡承志,刘会娟,曲久辉.电化学水处理技术研究进展[J].环境工程学报,2018,12(3):677-696.
- [6] 徐龙乾,刘树丽,徐晓军,等.电絮凝法在重金属废水处理中钝化机理的研究进展[J].现代化工,2017,37(12):33-37.
- [7] 周川.交变电絮凝处理垃圾渗滤液的试验研究[D].镇江:江苏大学,2009.
- [8] 罗亚田,曾勇辉,张列宇,等.电凝聚过程中消除电极钝化方法的研究进展[J].能源环境保护,2006,20(3):4-6.
- [9] 陈德淑,廖振方.电化学法清洗金属表面附着物的试验研究[J].表面技术,2007,36(2):16-17.
- [10] 徐海音.电絮凝处理重金属废水的优化控制策略及其钝化/破钝机理的研究[D].长沙:湖南大学,2016.
- [11] 朱义吾,等.油田开发中的结垢机理及其防治技术[M].西安:陕西科学技术出版社,1995.
- [12] 中海油能源发展股份有限公司工程技术分公司中海油实验中心,中国石油西南油气田分公司勘探开发研究院,中国石油辽河油田勘探开发研究院.油田水分析方法:SY/T 5523-2016[S].北京:中国石油出版社,2016.

- [13] NESIC S. Key issues related to modelling of internal corrosion of oil and gas pipelines: A review[J]. *Corrosion Science*, 2007, 49(12): 4308-4338.

(本文编辑: 金曙光, 曲娜, 郑晓梅)

Elimination of electrode passivation by reversing electrodes in the process of electroflocculation

HUANG Xueqi^{1,2}, JING Bo^{3,4}, CHEN Wenjuan^{3,4}, YIN Xianqing^{1,2,*}, LI Geng^{1,2}

1. State Key Laboratory of Petroleum Pollution Control, Yangtze University, Jingzhou 434023, China

2. College of Chemical and Environmental Engineering, Yangtze University, Jingzhou 434023, China

3. State Key Laboratory of Offshore Oil Exploitation, Beijing 100027, China

4. China National Offshore Oil Corporation Research Institute, Beijing 100027, China

*Corresponding author, E-mail: jzyinxq@126.com

Abstract To solve the problem that the electrode plate is frequently passivated which will affect the electroflocculation efficiency in the process of sewage treatment, reversing electrodes operation was used to eliminate electrode passivation. The variations of surface morphology and element contents of the electrodes at different reaction time intervals were qualitatively and quantitatively analyzed by SEM and EDS. The variation trends of composition and element content of surface passivation layer with processing time were investigated. The results show that, in the electroflocculation treatment of fracturing wastewater, the main components of passivation layers on the aluminum anode and cathode were Al_2O_3 and CaCO_3 , respectively. After 20 h reversing electrodes operation, the content of Al_2O_3 on the surface of the cathode electrode decreased from 48.94% to 18.73%, and it on the surface of anode electrode decreased from 11.87% to 9.28%. The results indicate that the reversing electrodes method can effectively eliminate the effect of the Al_2O_3 oxide film on electrode passivation. When electroflocculation method was used to treat fracturing wastewater with low content of Ca^{2+} , the content of CaCO_3 could be controlled within the range of 0.01%~0.34% on the surface of the electrode by reversing electrodes operation, which can effectively control the electrode passivation.

Keywords water purification by electroflocculation; oilfield fracturing wastewater treatment; electrode passivation; reversing electrodes