

乳化液破乳试验研究

田颖¹, 樊俊珍², 聂晓峰¹

(1. 包钢集团节能环保科技产业有限责任公司, 内蒙古 包头 014010;
2. 内蒙古包钢钢管有限公司, 内蒙古 包头 014010)

摘要: 废乳化液是轧钢过程中排放的高浓度含油废水, 处理的关键是破乳。文章通过试验研究选择合适的破乳方法, 对电氧化破乳和化学混凝破乳的试验条件进行选择。结果表明, 最适宜的破乳方法是电氧化, 电氧化破乳最佳电流范围为 2.0 ~ 3.8 A, 最佳电压范围为 140 ~ 200 V; 化学混凝破乳最佳混凝剂为聚合氯化铝, 当加入量为 1.5 g/L、pH 值调整至 7 ~ 9 时, 废乳化液中 COD 降低至 8 000 mg/L 以下, 油含量降低至 1 000 mg/L 以下, 悬浮物降低至 1 500 mg/L 以下。

关键词: 乳化液; 破乳; 电氧化; 化学混凝

中图分类号: X703

文献标识码: B

文章编号: 1009 - 5438(2022)03 - 0001 - 03

Experimental Study on Demulsification of Emulsion

Tian Ying¹, Fan Jun-zhen², Nie Xiao-feng¹

(1. Baotou Steel Group Energy Conservation and Environmental Protection Technology Industry Co., Ltd., Baotou 014010, Inner Mongolia Autonomous Region, China;
2. Inner Mongolia Baotou Steel Tube Co., Ltd., Baotou 014010, Inner Mongolia Autonomous Region, China)

Abstract: The waste emulsion is the oily wastewater in high concentration discharged in steel rolling process and the key of treatment is demulsification. In this paper, the suitable demulsification methods are selected through experimental study as well as the experimental conditions of electrooxidation demulsification and chemical flocculation demulsification are selected. The results showed that the most suitable demulsification method was electrooxidation, its optimum current range was 2.0 ~ 3.8 A and optimum voltage range was 140 ~ 200 V; the optimum coagulant for chemical flocculation demulsification was polyaluminum chloride. When the quantity added to is 1.5 g/L and pH value is adjusted to 7 ~ 9, the chemical oxygen demand (COD) in waste emulsion reduces to less than 8 000 mg/L, oil content reduces to less than 1 000 mg/L and suspended solids reduces to less than 1 500 mg/L.

Key words: emulsion; demulsification; electrooxidation; chemical flocculation

乳化液和打压液属于水包油乳化液, 在冶金行业中被广泛应用, 其作用主要有冷却、润滑、防腐以及传递压力等。该类乳化液的主要特点是有机物浓度高、油含量高、化学耗氧量 (COD) 大、生化降解性

差, 是一种高稳定性的多相分散体系^[1], 属于一般处理方法难以处理的废水。

目前, 关于乳化液的处理主要有重力法、粗化法、过滤法、化学混凝法、气浮法、膜分离法、吸附法、

电解法、电磁分离法、生物膜法等。破乳除油、水中溶解性有机物的削减是处理乳化液废水的 2 个关键^[2]。化学混凝破乳能够针对特定乳化液,选择与之相适配的破乳剂达到较好的破乳效果;电氧化对难生化降解废水的有机物进行分解,从而达到削减废水 COD、提高可生化降解性的目的。本文对酸化破乳、盐析破乳以及电氧化破乳效果进行对比,选择合适的破乳方法,然后对电氧化结合化学破乳处理乳化液废水进行了研究,考察相关因素对处理效果的影响,并深入研究了电氧化和化学混凝相结合破乳的工艺参数,能够为乳化液废水处理规模化运行

提供理论依据。

1 试验水样及检测方法

1.1 试验水样

试验采用的水样来自钢管公司管加工分厂产生的乳化液废水,COD 为 70 000 ~ 90 000 mg/L,pH 为 7 ~ 8,颜色为暗灰色,上有浮油。

1.2 检测方法

乳化液主要污染物有有机污染物、油和悬浮物,其检测方法如表 1 所示。

表 1 污染物测量方法

序号	检测项目	检测分析方法	测试方法依据
1	悬浮物	水质悬浮物的测定 重量法	GB 11901—89
2	COD	水质化学需氧量的测定 重铬酸钾法	HJ 828—2017
3	油	水质石油类和动植物油类的测定方法 红外光度法	HJ 637—2018

2 试验内容及结果讨论

2.1 破乳方法选择

2.1.1 试验方法

取 1 000 mL 乳化液废水三份,在 1[#]试样加入 98% H₂SO₄ 的硫酸 10 mL,2[#]试样加入氯化钙 1.8 g/L 和明矾 4 g/L。快速搅拌 1 min,转速为 120 r/min,慢速搅拌 10 min,转速为 40 r/min;混凝搅拌反应停止后静置沉淀 10 min,取上清液测定 COD、油和悬浮物的浓度。3[#]试样采用电氧化破乳,加入电氧化小型试验装置,通电 10 min,取上清液测定 COD、油和悬浮物的浓度。

2.1.2 试验结果及分析

采用酸化破乳、盐析破乳以及电氧化破乳三种方法进行破乳,乳化液不同破乳方法处理后污染物的去除效果见表 2。

表 2 不同破乳方法污染物去除效果 mg/L

破乳方法	COD	油	悬浮物
酸化破乳(硫酸)	42 558.00	1 857.15	7 545.6
盐析破乳(CaCl ₂ 和明矾)	25 178.72	1 196.83	5 030.4
电氧化破乳	26 868.84	1 239.69	5 130.8

由表 2 可以看出,酸化破乳效果较差,盐析破乳和电氧化破乳后 COD、油和悬浮物含量相差不大。

而相对于盐析破乳,电氧化破乳不用加药剂,操作简单,成本低,故选用电氧化破乳更合适。

2.2 电氧化破乳工艺参数的选择

2.2.1 电氧化破乳试验方法

取 1 000 mL 乳化液废水,加入到电氧化小型试验装置中,施加不同的电压和电流持续 10 min,取上清液测定 COD、油浓度。

2.2.2 电氧化破乳试验结果

调整电氧化装置的工艺参数,考察电压和电流对破乳效果的影响,不同试验条件破乳效果如表 3 所示。

表 3 电氧化参数与污染物去除率的关系

序号	电压/V	电流/A	COD 去除率/%	油去除率/%
1	100	1.2	35.4	28.6
2	120	1.6	45.8	39.8
3	140	2.0	58.5	49.2
4	160	2.5	62.9	54.3
5	180	3.1	65.2	56.3
6	200	4.8	66.9	59.7
7	220	4.5	68.6	61.3
8	240	5.0	70.4	64.4
9	260	6.0	71.2	66.3

由表 3 的结果可见,随着电压和电流的增加,

COD 和油的去除率也逐渐增加,在电流大于 2.0 A,电压大于 140 V 之后,污染物的去除率增幅变小。电流越大,电场作用越强,污染物的去除效率就越大,但并不成正比关系。根据试验结果,最佳电流范围为 2.0 ~ 3.8 A,最佳电压范围为 140 ~ 200 V, COD 和油的去除率基本达到 50% 以上。

2.3 化学混凝试验条件的选择

2.3.1 化学混凝试验方法

取电氧化破乳后的的清液 500 mL (COD 为 25 178.72 mg/L,油含量为 1 396.83 mg/L,悬浮物

为 5 030.4 mg/L),加入絮凝剂聚合硫酸铁(PFS)和聚合氯化铝(PAC),快速搅拌 1 min,搅拌转速 120 r/min,慢速搅拌 10 min,搅拌转速 40 r/min,混凝搅拌反应停止后静置沉淀 10 min,取上清液测定 COD、油和悬浮物的浓度。

2.3.2 混凝剂的选择

在破乳后清液中,分别加入不同剂量的混凝剂聚合硫酸铁(PFS)和聚合氯化铝(PAC),加入量见表 4,调节 pH 值至 7 ~ 8,加入聚丙烯酰胺(PAM)。对比 PFS 与 PAC 的混凝后污染物的去除效果,见表 4。

表 4 不同混凝剂加入量与污染物去除效果的关系

加入量 /(g · L ⁻¹)	加入 PAC 后			加入 PFS 后		
	COD/(mg · L ⁻¹)	油/(mg · L ⁻¹)	悬浮物/(mg · L ⁻¹)	COD/(mg · L ⁻¹)	油/(mg · L ⁻¹)	悬浮物/(mg · L ⁻¹)
0.5	9 682	935.11	1 656.90	9 852	965.69	1 882.63
1.0	8 555	877.43	1 305.00	8 758	875.69	1 482.63
1.5	7 458	847.93	1 155.00	7 968	844.44	1 255.69
2.0	7 582	836.93	1 111.65	7 386	815.96	1 086.55
2.5	7 796	872.45	1 220.56	7 465	826.33	1 128.95
3.0	8 084	902.77	1 392.64	7 621	877.58	1 216.64

由表 4 可见,当 PAC 的投加量达到 1.5 g/L,废水的 COD 达到最低,进一步增加 PAC 的投加量,废水的 COD 值趋于稳定并有所上升。PFS 投加为 2 g/L 时 COD 去除效果达到最好,继续增加 PFS 的投加量,因为产生了无机高分子胶体保护现象,废水 COD、油和悬浮物浓度有所增加,对于该类废水同等剂量的 PAC 对 COD、油和悬浮物去除效果略优于 PFS。

2.3.3 pH 值对 PFS 与 PAC 混凝沉淀效果的影响

pH 值对 PAC 和 PFS 混凝沉淀效果的影响见图 1。

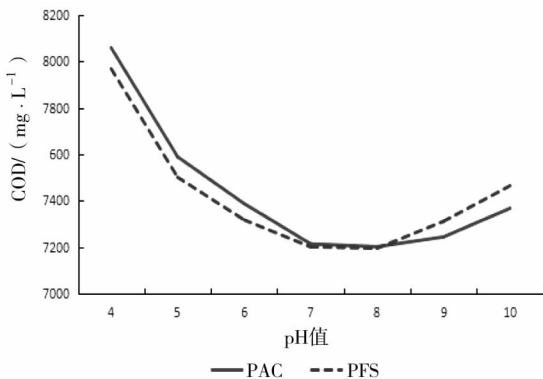


图 1 pH 值对混凝沉淀效果的影响

由图 1 可见,PFS 最佳的混凝 pH 值范围为 7 ~ 8,PAC 在 pH 值 7 ~ 9 之间破乳效果最好,废水 COD 最小值对应的 pH 为 7。

pH 值低时,PFS 主要以低分子量的、小比表面积的单核络合离子形式存在,虽然油滴间静电斥力很小,但由于不存在大分子 PFS 的吸附架桥、卷扫作用,油滴分散体系脱稳受到限制,COD 去除效果较低;pH 值高时,易生成凝胶沉淀物,油滴间静电斥力较大,虽然存在网捕卷扫作用,但油滴间静电斥力对油滴分散体系的脱稳有着更大的影响,油滴不容易聚集。

由上述试验可见,PAC 的混凝沉淀效果略优于 PFS,适宜 pH 值范围要宽一些,故乳化液经破乳后选择的混凝剂为聚合氯化铝,最佳加入量为 1.5 g/L,最适宜的 pH 值为 7 ~ 9。

3 结论

(1) 盐析破乳和电氧化破乳效果相当,由于电氧化破乳不用加药剂,操作简单,成本低,故最适宜的破乳方法是电氧化破乳。

(下转第 21 页)

管盖、导烟除尘孔盖,通过一定的空气流通,烧掉一部分沉积在炉顶、上升管根部的石墨,避免炉顶空间、上升管根部大量沉积石墨。

2.3.2 及时调整推焦车石墨刮刀

及时更换、调整推焦车推焦杆前端刮刀,清除炭化室炉顶空间、两侧炉墙上的石墨,可减少煤饼的塌饼,有效提高装煤高度,降低炉顶空间温度,减少炉顶空间石墨沉积,避免荒煤气导出不畅。

2.4 改善鼓风机吸力调整状况

鼓风机由液力耦合调节方式改造成变频调节方式,采用集气管压力模糊控制系统,根据4座焦炉装煤情况,及时调整鼓风机转速、各个集气管的压力,保证装煤炉号吸力及时得到调节,荒煤气顺利导出,避免烟尘逸散。

2.5 其他辅助设施

装煤车车载导烟除尘器、炉头集尘罩要保持良好,这样装煤过程中逸散出来的少量烟尘可以通过装煤车车载导烟除尘器和导烟车侧导进行收集,避免烟尘的无组织排放。

3 进一步改进的建议

针对1[#]、2[#]焦炉无组织排放改造后冒烟严重情况,通过以上措施,取得了明显的效果,下一步3[#]、4[#]焦炉进行无组织排放改造时进行以下改造。

3.1 机侧采用地面除尘站

随着环保要求越来越严格,车载导烟除尘器的除尘效果达不到环保要求,将逐步被淘汰,因此下一步3[#]、4[#]焦炉无组织排放改造时,机侧应采用地面除尘站。

3.2 炉顶导烟车增加自动揭盖装置

在导烟除尘车上安装自动揭盖装置,可以有效降低工人的劳动强度,推焦装煤时打开下一出炉号

的导烟除尘孔盖,使每一推焦循环中每个炭化室推焦前均可进入一部分空气,烧掉炉顶空间、上升管根部的石墨。

3.3 导烟除尘口水封座改为插入式

1[#]、2[#]焦炉导烟除尘口水封座直接放在导烟除尘口上,水封座稍微受外力刮蹭就发生位移,水封座底部就冒烟。为此,导烟除尘口水封座底部要增加一圈,使水封座插入导烟除尘口,这样可以有效避免水封座位移的现象。

3.4 捣固焦炉集气管设置在焦侧

根据生产实践,建设捣固焦炉时,集气管布置在焦侧,对焦炉烟尘逸散的控制有很大好处。集气管布置的焦侧,装煤时,可配合使用装煤号的高压氨水,将装煤过程中产生的部分烟尘吸入集气管,送到回收车间。集气管在焦侧时,使用高压氨水,不会将机侧敞开的炉口部位的空气吸入集气管,而造成荒煤气氧含量超标,影响后续回收、甲醇工段的生产。焦侧放置集气管时,机侧钢柱上可以很方便的架设导烟除尘系统,以收集机侧炉口部位逸散出来的烟尘。

4 结束语

捣固焦炉烟尘逸散是生产过程中的一大问题,在捣固焦炉生产实践中,通过对煤车设备设施、煤气导出系统相关设备进行改造,焦炉装煤烟尘逸散得到有效治理,到达环保要求。

参 考 文 献

- [1] 于振东,蔡承祐. 炼焦生产技术[M]. 沈阳:辽宁科学技术出版社,2002.
- [2] 杨双新. 捣固焦炉技术[J]. 山西化工,2005,(3):46-48.

(上接第3页)

(2)电氧化法破乳最适宜的电流值为2.0~3.8 A,最适宜的电压值为140~200 V,COD和油的去除率基本达到50%以上。

(3)电氧化法破乳后优先选择PAC为混凝剂进行混凝沉淀,聚合氯化铝最佳加入量为1.5 g/L,适宜pH值为7~9。废乳化液经电氧化法破乳、混凝沉淀后COD小于8 000 mg/L,油小于1 000 mg/L,悬浮物小于1 500 mg/L。

参 考 文 献

- [1] 李新东,黄万抚. 废乳化液处理技术研究进展[J]. 中国资源综合利用,2009,27(12):38-40.
- [2] 刘宏. 化学破乳特性与高分子聚合物破乳[J]. 工业水处理,2000,20(9):22-24.