·施工、材料与设备·

改进型复合碱式氯化铝在处理含油废水中的应用*

杨永哲　王志盈　王晓昌

提要　依据协同增效原理,在聚合氯化铝的制备过程中引入 Fe(Ⅲ),使 Al(Ⅲ)和 Fe(Ⅲ)发生共聚合,得到改进型复合碱式氯化铝。间歇溶气气浮试验结果表明:影响改进型复合碱式氯化铝除油性能的主要因素是碱化度*B*,其次是铁铝摩尔比和投量。现场试验结果表明:与聚合氯化铝相比,改进型复合碱式氯化铝是一种更为有效的用于溶气气浮法处理含油废水工艺的破乳剂。

关键词　改进型复合碱式氯化铝　破乳　溶气气浮　含油废水处理　碱化度

0　前言

铝盐是水处理混凝技术中最为广泛应用的无机盐类混凝剂,碱式氯化铝是20世纪六七十年代开发推广的水处理混凝剂,它是介于三氯化铝和氢氧化铝之间的水解产物,是一种多盐基性多价电解质,具有良好的混凝性能,适用于较宽的pH和温度范围。形成的矾花密度较小(对气浮操作是有利的),但是矾花松散易碎(不能很好满足气浮操作中矾花与气泡附着时剪切力的要求)。

铁盐和铝盐一样也是广泛应用的无机盐类混凝剂,它具有水解速度快,形成的矾花密实(可以满足气浮操作中矾花与气泡附着时剪切力的要求),粒径小,但密度较大(对气浮操作是不利的)。

为了制备适应性更好、效能更高的多用混凝剂(破乳剂),拟通过取铝、铁混凝剂各自对气浮操作有利之处,改善碱式氯化铝的混凝性能。

目前,较多采用以下2种方法改进碱式氯化铝的混凝性能:其一,在聚合铝的制造过程中引入一种或一种以上的阴离子,从而一定程度上改变聚合物的形态结构及分布[1~2]。其二,依据协同增效的原理将聚合铝与一种或超过一种的其他物质(包括有机的或无机的)复合而制得一种新型高效混凝剂[2~4]。

因此,在选择改进碱式氯化铝性能的技术路线时,拟依据协同增效原理在制备碱式氯化铝的过程中引入 Fe(Ⅲ),使 Al(Ⅲ)与 Fe(Ⅲ)发生共聚合。

1　制备方法及控制参数的选择

1.1　制备方法

将 $AlCl_3$ 与 $FeCl_3$ 按一定摩尔比混合,配制成一定浓度的水溶液,在加热、快速搅拌的条件下,以不同的碱化剂制得不同碱化度、不同配比的碱式氯化铝。

1.2　控制参数的选择

在溶气气浮法处理含油废水的破乳操作中,主要考虑用混凝剂水解产物的压缩双电层、吸附电中和作用使乳化油脱稳。水解与凝聚动力学研究表明[5~6]:在混凝过程中,铝盐水解反应与其电中和/吸附脱稳作用大致是同步进行的,即在快速混合阶段完成的。因此,铝盐水解产物的存在形态对含油废水的破乳操作是至关重要的。

然而,铝盐水解涉及到反应平衡、水解动力学过程和反应速度等问题。不同投量,不同水质条件,水解产物会有所不同。但在一定条件下,铝离子的水解是经过一系列的中间过程水解度由低向高过渡最终达到平衡的过程。这一过程往往很短,在一般情况下,讨论水解平衡比讨论反应速度更有意义。在水处理工艺过程中,铝系混凝剂中主要发挥作用的是 $Al_{13}O_4(OH)_{24}^{7+}$,当以压缩双电层、吸附电中和为目的时,往往希望铝盐的水解产物以 $Al_{13}O_4(OH)_{24}^{7+}$ 为主。

根据 $Al_{13}O_4(OH)_{24}^{7+}$ 形成的水解反应式:

$$13Al^{3+} + 28H_2O = Al_{13}O_4(OH)_{24}^{7+} + 32H^+$$

可以计算 OH^- 与 Al^{3+} 的摩尔数之比值,即 $\frac{[OH^-]}{[Al^{3+}]} = \frac{28}{13} = 2.15$[7]。这一结果为人们获得高性

*国家环保总局科技发展项目(97107)。

能混凝剂提供了线索:控制一定的$\frac{[OH^-]}{[Al^{3+}]}$(即碱化度 B),可以得到所需要的水解产物。

根据以上讨论,控制参数选碱化度(B),其控制范围为 2.15 左右。由碱化度定义,用所测得改进型复合碱式氯化铝$[OH^-]$与$[Al^{3+}]+[Fe^{3+}]$的摩尔数之比表示:

$$B=\frac{[OH^-]}{[Al^{3+}]+[Fe^{3+}]}$$

其中$[OH^-]$可由酸碱滴定法测得,$[Al^{3+}]$和$[Fe^{3+}]$用 EDTA 滴定法确定。

2 改进型复合碱式氯化铝的配比及除油性能试验

2.1 最佳配比试验

影响改进型复合碱式氯化铝的除油性能的因素主要有:碱化度(B),铝铁比(Al∶Fe),投量及聚合时选用的碱化剂[8]等。采用 4 因素、3 水平正交试验,通过间歇溶气气浮试验(见图 1)确定影响改进型复合碱式氯化铝除油性能的主要因素,试验结果见表 1。

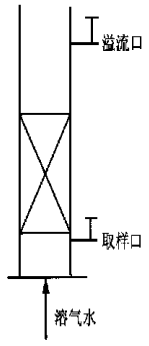

图 1 间歇溶气气浮试验装置示意

试验结果表明:

(1)影响改进型复合碱式氯化铝除油性能的主要因素是碱化度,其次为铝铁比和投量,碱化剂种类影响最小。

(2)初步可以确定处理延河主要流域采油废水的改进型复合碱式氯化铝的最佳条件为:碱化度 B = 2.0,配比 Al∶Fe = 5∶5,其处理最佳投量为 100 mg/L。

(3)碱化剂种类不是影响改进型碱式氯化铝除油性能的主要因素,但是值得注意的是:以 CaO 为碱制备的碱式氯化铝,其除油性能优于其他碱化剂得到的改进型复合碱式氯化铝。

表 1 改进型复合碱式氯化铝除油性能正交试验结果

水平 \ 因素 / 试验号	碱化度 B	Al∶Fe	投量	碱化剂	除油效率 / %
1	1	1	1	1	61.77
2	1	2	2	2	62.68
3	1	3	3	3	63.21
4	2	1	2	3	65.69
5	2	2	3	1	80.84
6	2	3	1	2	69.76
7	3	1	3	2	76.95
8	3	2	1	3	67.11
9	3	3	2	1	62.37
k_{i1}	190.67	204.98	199.34	201.63	
k_{i2}	227.55	193.59	214.15	202.53	
k_{i3}	193.09	212.74	197.82	207.15	
k_{i1}	47.67	51.25	49.84	50.41	
k_{i2}	56.89	48.40	53.54	50.63	
k_{i3}	48.27	53.19	49.46	51.79	
极差	8.22	4.79	4.08	1.38	

注:原水含油 140.23 mg/L,pH = 7.15。

2.2 实际废水试验

用改进型复合碱式氯化铝对延河流域采油废水进行试验。

图 2 所示为投量 100 mg/L 时,不同碱化度,不同 Al∶Fe 对改进型复合碱式氯化铝除油性能的影响。

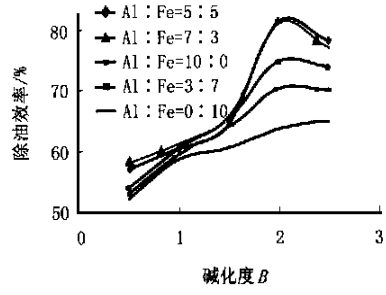

图 2 不同碱化度、不同铝铁比对改进型复合碱式氯化铝除油性能的影响

图 3 所示为碱化度 B = 2.0,Al∶Fe = 5∶5 时,投量对复合碱式氯化铝除油性能的影响。

通过图 2,图 3 分析可知:

(1)以上试验结果进一步确定了复合碱式氯化铝用于溶气气浮法处理含油废水工艺中的最佳条件为:碱化度 B = 2.0,Al∶Fe = 5∶5,投量为100 mg/L。

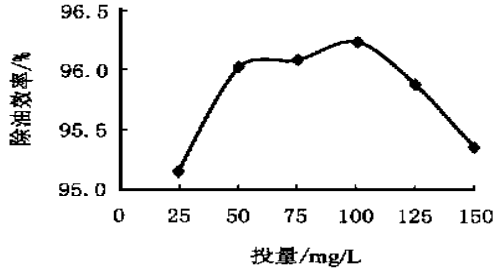

图 3　改进型复合碱式氯化铝的投量对除油性能的影响

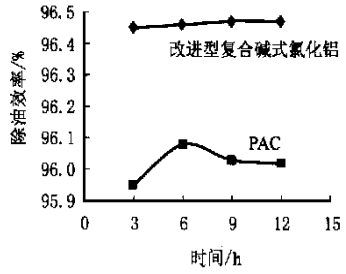

图 4　现场动态试验结果

(2)改进型复合碱式氯化铝的除油性能优于碱式氯化铝。

2.3　现场动态试验

拟通过现场动态试验进一步验证和比较改进型复合碱式氯化铝的除油性能,以获得其推广应用所必需的试验支持。

试验过程中主要考虑混合反应时凝聚、絮凝、气浮三个过程对加药顺序、混合强度、反应时间的要求,使 pH 调节剂、无机混凝剂、有机破乳剂分别在反应器三个不同位置加入;混合部分平均速度梯度 G = 500 s^{-1}, T = 30 s[9],GT = 1.5 ×10^4。参考 Matsui Y. 等人的试验数据[10],反应部分平均速度梯度 G = 2 s^{-1}, T = 160 s,上部 2/3 体积装有填料,空隙率 0.68。

溶气气浮的主要工艺条件及运行参数见表 2。

表 2　主要工艺条件及运行设计参数

项　　目	参　　数
溶气压力/ kPa(表压)	196～450
溶气时间/ min	2～20
溶气效率/ %	70～80
空气饱和系数	0.7～0.8
溶气罐过流密度/ m^3/ (m^3·h)	0.3
气固比/ L/ kgSS	18～53
气浮分离时间/ min	60～70
气浮柱表面负荷/ m^3/ (m^2·h)	4.44

动态试验原水来源于陕西延安川口选油站含油废水,浓度为 146.30～183.40 mg/L,pH = 6.72。溶气压力 198～450 kPa。每个工况连续处理历时 12 h,流量 70～100 L/h,稳定出水后,除油效率历时变化情况见图 4。结果表明,改进型复合碱式氯化铝除油性能优于碱式氯化铝,且在达到同样最佳处理效果条件下,前者较后者的投药量少 20 %左右。

3　结论

(1)确定了影响改进型复合碱式氯化铝的主要因素是碱化度、铝铁比和投量,这一结果为选择用适合的矿渣、煤矸石、工业废弃物生产改进型复合碱式氯化铝提供了初步试验资料和要求。

(2)改进型复合碱式氯化铝用于溶气气浮法处理含油废水工艺时,其最佳碱化度为 2.0,铝铁比为 5∶5。

(3)现场动态试验结果表明:改进型复合碱式氯化铝除油性能优于碱式氯化铝,在达到同样最佳处理效果条件下,前者较后者节省投药量 20 %左右,因而产生的浮渣量相对较少,运行费用相对较低。

参考文献

1　日本特许公告. 61-113
2　胡勇有. 新型混凝剂聚磷氯化铝的研究:[学位论文]. 北京:清华大学,1990
3　胡勇有,顾国维. 新型混凝剂聚磷氯化铝的研究. 水处理技术,1993,19(5):281～285
4　陈青山. 絮凝化学与絮凝剂. 环境科学出版社,1998
5　Stol R J, et al. Hyerolysis-precipitation studies of aluminum(Ⅲ) solution, 2. A Kinetic study and model. Collid & Inter Sci, 1976, 57:115
6　Amirthjaraiah A, Mills K M. Rapid-mix design for mechanisms of alum coagulation. AWWA, 1982, 74:210～216
7　王晓昌. 浅论铝盐的水解和吸附电中和过程中被凝聚物浓度的影响. 环境化学,1996,15(6):530～535
8　章兴华,田应富,阳光奎,等. 不同碱化剂合成聚合氯化铝铁的性能研究. 贵州工业大学学报,1999,28(3):18～22
9　Edzwald, J K Walsh, J P Kaminski, et al. Flocculation and air requirements for dissolved air floatation. AWWA, 1992, 84:92～100
10　Matsal Y, Fukushi K, Tambo N. Modeling, Simulation and operational parameters of dissolved-air floatation. J Water SRT-Aqua, 1998, 47(1):9～20

◇作者通讯处:710055 西安建筑科技大学环境与市政工程学院
收稿日期:2001-5-21

WATER & WASTEWATER ENGINEERING Vol. 27 No. 12 December 2001