

混凝-微气泡气浮处理含油废水的研究进展

张路广¹, 尤朝阳^{1*}, 陈纪赛², 檀净², 孙永军¹, 张攀¹, 夏钱华¹

(1. 南京工业大学城市建设学院, 江苏南京 211800;

2. 南京中船绿洲环保有限公司, 江苏南京 210039)

摘要: 为了提高含油废水的处理效率以及降低运行成本, 对混凝-微气泡气浮法处理含油废水的机理、影响因素、最新理论成果等理论方面和混凝剂的种类、投加量、气浮方式对混凝微气泡气浮法除油的影响, 混凝微气泡气浮设备的研制以及与其他水处理工艺联用除油等应用方面进行了研究。展望了其规模化、工业化的发展方向以及亟需解决的问题。

关键词: 混凝剂; 微气泡; 含油废水

中图分类号: X703

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2016)05-0021-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2016.05.006

Research progress of the treatment of industrial oily wastewater by coagulation-microbubble flotation

ZHANG Lu-guang¹, YOU Zhao-yang^{1*}, CHEN Ji-sai², TAN Jing², SUN Yong-jun¹, ZHANG Pan¹, XIA Qian-hua¹

(1. Urban Construction College, Nanjing University of Technology, Nanjin 2118002, China;

2. CSSC-Nanjing LuZhou Environment Protection Equipment Engineering Co., Ltd., Nanjing 210039, China)

Abstract: In order to improve the processing efficiency of oily wastewater and reduce the operation cost, the influence factors, mechanism and newest theory achievement of coagulation-microbubbles air flotation treatment of oily wastewater are analyzed in detail. The effects of types of coagulant, dosage of coagulant and air floating ways on the removal of oil are also studied. The development of coagulation-microbubble air flotation equipment and its combination with other methods to remove the oily materials from the wastewater are introduced. The development direction of industrialization and the problems urgent to solve are prospected as well.

Key words: coagulant; microbubbles; oily wastewater

含油废水一般由重油和轻质油、乳化剂和水组成, 由于废水中含有大量的表面活性剂, 会使废水的黏度增大、油珠带有电荷, 增加了处理的难度^[1]。如果不对其妥善处理就排入自然水体会阻隔水体和大气的交换、影响光合作用的进行, 进而破坏水体生态的平衡。因此, 海上环境保护委员会规定排放水体中油类含油不能超过 5×10^{-6} ^[2]。

常规的水处理方法如重力法、粗粒化法等只能去除浮油, 不能对废水进一步地处理; 膜分离法、吸附法等只能处理含油量低的废水, 并且易堵塞、造价高; 生物法处理含油废水停留时间长、占地面积大, 对高浓度含油废水处理效果不理想^[3]。而混凝法作为一种高效的化学预处理法能够有效去除含油废水中的浮油、乳化油、悬浮固体、COD、浊度等。将其和微气泡气浮法联合使用可以对废水进行深度处理, 进一步降低出水的含油量和浊度。因此, 国内外越来越多的人着重研究混凝微气浮的处理机理和影

响因素, 以开发小型、高效、经济的含油废水处理设备。

1 混凝气浮机理及影响因素

水处理中的混凝机理主要有压缩双电层、吸附电中和、吸附架桥和网捕卷扫^[4]。

微气泡除油的机理是微气泡能与疏水性的油结合在一起, 带着油滴一起上升, 相对于普通气浮上浮速度可提高近千倍, 油水分离效率很高^[5]。将混凝、气浮结合在一起处理含油废水会进一步提高除油的效率。

混凝微气泡气浮除油的影响因素的研究方面, Eric^[6]认为降低乳化液滴表面电荷密度和增加乳化液滴能够加速絮凝反应的发生。Koroleva等^[7]发现乳化液中乳相与水相的浓度比对混凝以及沉降有很大的影响, 浓度比越大, 油水分离的速度越慢。Wanli等^[8]发现含油废水中油滴的聚结是控制破乳

收稿日期: 2015-10-11

基金项目: 国家科技支撑计划(2013BAG25B02); 国家自然科学基金项目(51508268); 江苏省自然科学基金项目(BK20150951)

作者简介: 张路广(1989-), 男, 硕士生; 尤朝阳(1970-), 男, 博士, 副教授, 研究方向为污水生物处理, 通讯联系人, 025-58139655, 575703849@qq.com。

和混凝发生的关键因素,并且分散相中油水界面膜对油滴聚结抑制的减弱也有利于破乳的发生。Li 等^[9]研究发现节杆菌能够产生絮凝剂,其絮凝是通过离子介导和电荷中和机制发生的。Ahmad 等^[10]通过黄曲霉产生的絮凝剂和 PAC 的絮凝机理对比发现,电荷中和是微生物絮凝剂的重要机理。Tuan 等^[11]研究发现微气泡直径、反应体系的温度和盐度是影响微气泡浮选处理乳化油废水的关键因素。Ran 等^[12]认为较高的气含率和更微小的气泡都有利于提高除油的效率。Liu 等^[13]发现微气泡能够降低絮凝剂的用量和提高预处理效率,相对于普通气浮法对油的处理效率提高 40%。

2 混凝剂对混凝气浮除油的影响

混凝剂对浮选法的影响主要表现在混凝剂的种类和投加量 2 个方面。混凝剂可分为无机混凝剂、有机混凝剂、生物混凝剂、复配混凝剂,每种混凝剂对含油废水的去除机理并不完全相同;混凝剂的投加量直接影响混凝的效果,进而影响气浮的效果。而聚合混凝剂处理含油废水效果远好于无机盐混凝剂,药剂投加量小,能够处理水质结构复杂的含油废水。Zawawi 等^[14]对比了硫酸铝投加 450 mg/L、聚合氯化铝投加 300 mg/L、氯化铁投加 350 mg/L、硫酸铁投加 450 mg/L、明矾投加 500 mg/L 的条件下处理含油量为 2 680 mg/L 的生物柴油废水的效果,研究发现,当聚合氯化铝的投加量为 300 mg/L 时处理效果最好,除油率可达 97%,能够对生物柴油废

水进行有效地预处理。基于聚合氯化铝较好的除油性能,张志辉等^[15]采用 PAC 混凝结合微气泡气浮处理含油废水,进水含油在 114 ~ 233 mg/L,投加 50 mg/L 的 PAC 处理后的出水含油在 8.5 mg/L 以下,除油效率高达 82.2%,并且在微气泡存在的条件下能够明显减少混凝剂的投加量。有机高分子混凝剂具有较好的破乳除油能力,Karhu 等^[16]采用二烯丙基二甲基氯化铵作为絮凝剂与溶气气浮联合使用处理乳化液废水,COD 的去除率可达 70%。复配混凝剂结合微气泡除油技术具有药剂投加量少、反应速度快、除油效率高等优点已被广泛研究应用,吴飞^[17]投加 PAC 和 PAM 对含油量为 400 mg/L 的废水进行混凝微气泡气浮处理,出水油含量小于 30 mg/L,处理率高达 92.5%。郝雁军等^[18]采用涡凹气浮结合季胺多元复合混凝剂处理最大含油为 215.23 mg/L 的进水,除油率可达 74.58%,并且和 PAC 作絮凝剂进行对比发现,季胺多元复合混凝剂的投药量和浮渣量明显减少,而且还在一定程度上减少了曝气机结垢堵塞的现象,有效地延长了曝气机的使用寿命。为了进一步改善混凝剂破乳除油效果,近年来,越来越多的研究者对现有的混凝剂进行改性以提高其除油率,这将是未来研究无机混凝剂的一个发展方向。

3 气浮方式对混凝气浮除油的影响

Roshni 等^[5]研究发现,气浮除油的实现依赖于气泡附着到分散的油粒表面,普通微气泡都可以去

(上接第 20 页)

[19] 李立华,田治,李丽虹,等.聚乳酸膜等离子接枝聚合 PVP 及表面性能研究[J].中国生物医学工程学报,2006,(5):618-622.

[20] Gutierrez-Villarreal M H, Ulloa-Hinojosa M G, Gaona-Lozano J G. Surface Functionalization of Poly(lactic acid) Film by UV-Photografting of *N*-Vinylpyrrolidone[J]. J Appl Polym Sci, 2008, 110: 163-169.

[21] Xiao Y M, Xu Y Z, Lu J, et al. Preparation and characterization of collagen-modified polylactide microparticles[J]. Mater Lett, 2007, 61: 2601-2605.

[22] Yang Y, Porté M C, Marmey P, et al. Covalent bonding of collagen on poly(*L*-lactic acid) by gamma irradiation[J]. Nucl Instr Meth in Phys Res B, 2003, 207: 165-174.

[23] 顾龙飞,马景宜.马来酸酐接枝聚乳酸与淀粉混合物的研究[J].南京林业大学学报,2013,37(6):111-115.

[24] Luo Y F, Wang Y L, Niu X F, et al. Synthesis and characterization of a novel biomaterial: Maleic anhydride modified poly(*D, L*-lactic acid)[J]. Chin Chem Lett, 2004, 15(5): 521.

[25] 朱久进,王远亮,谢家庆,等.环糊精改性聚乳酸及其体外降解性研究[J].材料导报 B, 2011, 25(1): 20-22.

[26] Gao H, Yang Y W, Fan Y G, et al. Conjugates of poly(*D, L*-lactic acid) with ethylenediamino or diethylenetriamino bridged bis(β -cyclodextrin)s and their nanoparticles as protein delivery systems[J]. J Control Rel, 2006, 112(3): 301-310.

[27] Yi H, Gao C Y, Ying X, et al. Collagen-coated polylactide microspheres as chondrocyte microcarriers[J]. Biomaterials, 2005, 32(26): 6305-6313.

[28] Li X, Liu L L, Yang P F, et al. Preparation of collagen modified polylactide and its application in drug delivery[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2013, 129: 3290-3296.

[29] Cui M M, Liu L L, Guo N, et al. Preparation, cell compatibility and degradability of collagen-modified poly(lactic acid)[J]. Molecules, 2015, 1(20): 595-607.

[30] Su R X, Liu L L, Li X, et al. Study on synthesis and properties of collagen modified polylactic acid[J]. Polymer Composite, 2014, 1(36): 88-93. ■

除废水中粒径大于 40 μm 的油粒。所以选择何种微气泡气浮方式直接影响浮选法除油的效果。微气泡气浮方式主要有涡凹微气泡气浮法、气水旋流气浮法、加压溶气气浮法和微气泡发生装置气浮等。殷芳芳等^[19]采用微气泡高效溶气气浮处理进水含油为 5.54 ~ 7.02 mg/L 的废水,出水含油小于 0.28 mg/L,并对比了微气泡气浮装置和涡凹微气泡气浮、电解气浮、传统加压器气浮的除油效果。试验表明,微气泡高效溶气气浮技术耐冲击负荷能力强,乳化油去除效果显著,能够用于深度处理乳化油废水的研究。陈青^[20]采用有机高分子混凝剂结合涡凹微气泡气浮处理含油最大可达 16 000 mg/L 的进水,出水含油量最低可达 35 mg/L。蔡宏镇等^[21]利用二甲基二烯丙基氯化铵/丙烯酰胺共聚物结合环流气浮法处理含油量为 1 000 mg/L 的废水,除油效率可达 90.48%,并在相同条件下和空桶式柱气浮法做除油对比,环流浮选法的除油效率提高了至少 10%。朱米家等^[22]采用 80 ~ 100 μm 的微孔曝气头对油含量 ≤ 173.5 mg/L 的进水进行浮选,除油率可达 72.4% 以上。基于此,研究者又对混凝-微气泡气浮的研究进行了进一步的拓展,Han 等^[23]采用混凝- N_2 气浮处理含油量为 70 mg/L 的废水,单独利用 PAC 为混凝剂除油率为 29.36%,而混凝剂结合 N_2 气浮的除油率为 46.28%,另外, N_2 气浮法与常规溶气气浮相比提高了出水的可生化性,能够有效预防二次难降解物质的产生。综上所述,混凝-微气泡气浮对低、高浓度含油废水均有良好的处理效果,既可以对高浓度含油废水进行预处理,又可以作为深度处理工艺处理低浓度含油废水。

4 混凝气浮和其他工艺联用处理含油废水

将混凝气浮法与其他水处理工艺联合应用处理含油废水既可以将混凝气浮作为预处理工艺提高出水的可生化性,又可以将其作为深度处理工艺以稳定出水水质,Sylos 等^[24]采用浮选-光芬顿法除油效率高达 99%,并且在试验中发现浮选阶段能够加快光芬顿降解除油的进程。贾永强等^[25]采用混凝气浮预处理结合 OAO 生物膜深度处理技术处理含油量为 150 ~ 210 mg/L 的煤气化废水,出水油含量低至 3.5 mg/L。承雪航等^[26]利用混凝气浮-UASB-生物接触氧化工艺处理含乳化油 200 ~ 2 000 mg/L 的冷轧废水,出水含油 ≤ 5 mg/L。Jessica 等^[27]利用吸附-混凝-溶气气浮工艺处理油含量为 100 mg/L 的废水,并对比了混凝气浮、吸附气浮和三者联用处

理含油废水的效果,实验发现,三者分别处理后能够把废水中的油含量降低至 10、15、7 mg/L 左右,除油效果显著。综上所述,混凝微气泡气浮和其他水处理工艺联用不但提高了除油效率,而且降低了系统的运行负荷,减少了运行成本。

5 混凝气浮除油设备的研制

近年来,混凝气浮法处理含油废水的设备研究偏向于小型化、高效化。现有的混凝气浮除油设备既有利用常规浮选工艺研制的除油设备,又有对常规工艺设备进行改进使其运行更加高效、投入更低。严超宇等^[28]设计环流浮塔处理含油量为 500 ~ 750 mg/L 的乳化油废水,除油率可达 57.3%。Santander 等^[29]通过对喷射浮选工艺进行优化研究出一种快速浮选设备,对油含量为 50 ~ 600 mg/L 的废水,除油率可达 81%。Liu 等^[30]利用微气泡旋流浮选处理油含量为 2 000 ~ 2 500 mg/L 的废水,除油率可达 83.25%。江岩等^[31]利用自制混凝气浮装置,以复配絮凝剂结合溶气气浮处理含油量为 16 ~ 65 mg/L 的含油废水,出水油含量小于 4 mg/L,除油率达 85% 以上。Mastouri 等^[32]通过叶轮转动形成涡流的原理设计了诱导气浮装置处理含油量为 150 mg/L 的废水,除油率高达 95%。而 Painmanakul 等^[33]又对诱导气浮工艺进行了改良,通过气体扩散器产生气泡能够提高 28% 的除油率,减少了药剂的投加量。Qi 等^[34]采用两级浮选反应器处理油含量为 2 000 mg/L 左右的含油废水,除油率可达 85%。除油设备技术参数要求精确,在运行过程中不易控制,应建立精确的数学模型和分离动力学模型,使每个影响因素都可以由单个的参数表示,这样就更易于数据的分析,进而便于实际应用的操作。

6 结语

混凝-微气泡气浮法作为预处理和深度处理工艺能够有效去除含油废水中的油类物质、浊度、COD、悬浮物等,并且具有工艺简单、药剂投加量小、设备易维护管理、运行成本低、易与其他水处理工艺联用等优点。未来应着重于研究新型高效的混凝剂以增强预处理的效果,还应尝试将微生物絮凝剂和微气泡气浮相结合处理含油废水,进一步研究混凝剂和微气泡的作用机理,建立系统的数学模型以优化试验参数,开发更加小型、高效、经济的混凝微气泡气浮除油设备。

参考文献

- [1] 吴涛, 颀慧娣, 高敏. 含油废水处理技术研究进展[J]. 河南化工, 2013, 30(3): 28-31.
- [2] 吴明建. 含油废水处理技术浅谈[J]. 水工业市场, 2012, (4): 74-77.
- [3] 方思, 李雅婕. 含油废水处理方法概述[J]. 广东化工, 2012, 39(4): 120-121.
- [4] Chengjin Wang, Alla Alpatova, Kerry N, *et al.* Coagulation/flocculation process with polyaluminum chloride for the remediation of oil sands process-affected water: Performance and mechanism study [J]. *Journal of Environmental Management*, 2015, 160: 254-262.
- [5] Roshni Moosai, Richard A Dawe. Gas attachment of oil droplets for gas flotation for oily wastewater cleanup [J]. *Separation and Purification Technology*, 2003, 33: 303-314.
- [6] Eric Dickinson. Flocculation of protein-stabilized oil-in-water emulsions [J]. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2010, 81: 130-140.
- [7] Koroleva M, Tokarev A, Yurtov E. Simulation of flocculation in W/O emulsions and experimental study [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2015, 481: 237-243.
- [8] Wanli Kang, Liming Guo, Haiming Fan, *et al.* Flocculation, coalescence and migration of dispersed phase droplets and oil-water separation in heavy oil emulsion [J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2012, 81: 177-181.
- [9] Li Yumei, Li Qiang, Hao Dakui, *et al.* Characterization and flocculation mechanism of an alkali-activated polysaccharide flocculant from *Arthrobacter sp. B4* [J]. *Bioresource Technology*, 2014, 170: 574-577.
- [10] Ahmad H Rajab Aljuboori, Azni Idris, Hamid Hussain Rijab Aljoubory, *et al.* Flocculation behavior and mechanism of bioflocculant produced by *aspergillus flavus* [J]. *Journal of Environmental Management*, 2015, 150: 466-471.
- [11] Tuan Van Le, Tsuyoshi Imai, Takaya Higuchi, *et al.* Performance of tiny microbubbles enhanced with "normal cyclone bubbles" in separation of fine oil-in-water emulsions [J]. *Chemical Engineering Science*, 2013, 94: 1-6.
- [12] Ran Jincui, Liu Jiongtian, Zhang Chunjuan, *et al.* Experimental investigation and modeling of flotation column for treatment of oily wastewater [J]. *International Journal of Mining Science and Technology*, 2013, 23: 665-668.
- [13] Liu Shu, Wang Qunhui, Ma Hongzhi, *et al.* Effect of micro-bubbles on coagulation flotation process of dyeing wastewater [J]. *Separation and Purification Technology*, 2010, 71: 337-346.
- [14] Zawawi Daud, Halizah Awang, Ab Aziz Abdul Latif, *et al.* Suspended solid, color, COD and oil and grease removal from biodiesel wastewater by coagulation and flocculation processes [J]. *Procedia-Social and Behavioral Sciences*, 2015, 195: 2407-2411.
- [15] 张志辉, 鄞婧轩, 郑天龙, 等. 混凝-微气泡气浮法预处理油田采出废液 [J]. 水处理技术, 2014, 40(5): 103-107.
- [16] Karhu M, Leiviska T, Tanskanen J. Enhanced DAF in breaking up oil-in-water emulsions [J]. *Separation and Purification Technology*, 2014, 122: 231-241.
- [17] 吴飞. 气浮净水技术在处理含油污水中的应用 [J]. 氮肥技术, 2012, 33(4): 49-52.
- [18] 郝雁军, 王京, 刘涛, 等. 石化公司含油污水预处理涡凹气浮系统的应用 [J]. 环境监测与污染防治, 2013, 6(15): 51-53.
- [19] 殷芳芳, 毕业亮, 何小强. 微气泡高效溶气气浮处理含油废水的应用研究 [J]. 广州化工, 2013, 41(11): 170-172.
- [20] 陈青. CAF 涡凹气浮装置在炼油污水处理中的应用 [J]. 中外能源, 2011, 16(1): 112-115.
- [21] 蔡宏镇, 沈忱, 任满年, 等. 环流气浮法处理含油水体工艺 [J]. 化工学报, 2015, 66(2): 605-611.
- [22] 朱米家, 王大勇, 尹先清. 气浮法处理聚合物驱采油废水的影响因素 [J]. 净水技术, 2012, 31(6): 43-45.
- [23] Han Hong-jun, Zhao Qian, Xu Chun-yan, *et al.* Coal gasification wastewater pretreatment with coagulation and N₂ flotation combined system [J]. *Journal of Harbin Institute of Technology (New Series)*, 2013, 20(5): 20-24.
- [24] Syllós Santos da Silva, Osvaldo Chivone-Filho, Eduardo Lins de Barros Neto, *et al.* Oil removal from produced water by conjugation of flotation and photo-Fenton processes [J]. *Journal of Environmental Management*, 2015, 147: 257-263.
- [25] 贾永强, 李伟, 王丽梅, 等. 新型组合工艺对高浓度煤气化废水处理试验研究 [J]. 工业水处理, 2013, 33(11): 64-67.
- [26] 承雪航, 王一淦, 张振家. 混凝气浮-厌氧-好氧工艺处理含乳化油冷轧废水 [J]. 工业水处理, 2010, 30(4): 71-74.
- [27] Jessica M Younker, Margaret E Walsh. Bench-scale investigation of an integrated adsorption-coagulation-dissolved air flotation process for produced water treatment [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2014, 2: 692-697.
- [28] 严超宇, 刘艳升, 曹睿, 等. 环流浮选塔用于含油污水处理的实验研究 [J]. 过程工程学报, 2010, 10(6): 1110-1114.
- [29] Santander M, Rodrigues R T, Rubio J. Modified jet flotation in oil (petroleum) emulsion/water separations [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2011, 375: 237-244.
- [30] Liu Jiongtian, Xu Hongxiang, Li Xiaobing. Cyclonic separation process intensification oil removal based on microbubble flotation [J]. *International Journal of Mining Science and technology*, 2013, 23: 415-422.
- [31] 江岩, 杨岳, 王军, 等. 炼油厂循环水系统在线除油中试试验研究 [J]. 石化技术与应用, 2013, 31(5): 422-425.
- [32] Mastouri R, Borghei S M, Nadim F, *et al.* The effect of temperature and impeller speed on mechanically Induced Gas Flotation (IGF) performance in separation of oil from Oilfield produced water [J]. *Petroleum Science and Technology*, 2010, 28: 1415-1426.
- [33] Painmanakul P, Sastaravet P, Lersjintanakarn S, *et al.* Effect of bubble hydrodynamic and chemical dosage on treatment of oily wastewater by Induced Air Flotation (IAF) process [J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2010, 88: 693-702.
- [34] Qi Wei-kang, Yu Zhong-chen, Liu Yu-yu, *et al.* Removal of emulsion oil from oilfield ASP wastewater by internal circulation flotation and kinetic models [J]. *Chemical Engineering Science*, 2013, 91: 122-129. ■