

# 含油废水中浮油稳定性的研究

孔庆乐

徐州市沛县环境监测站 江苏徐州 221600

**摘要:** 通过调节含油废水的 pH 值和在水中添加  $\text{Na}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ ，探究影响含油废水中浮油的稳定性和不稳定性的因素，对今后处理含油废水提出积极的方法和措施，主要研究浮油在不同条件下聚结情况的好坏和时间的快慢。

**关键词:** 含油废水；稳定性；聚结

含油废水是工业废水中常见且量大的一种，主要来源于石油开采、加工、运输以及机械加工等行业，对水环境构成威胁。目前处理含油废水的方法包括隔油池、气浮、过滤、絮凝沉淀、粗粒化、膜处理和生化处理等，但这些方法效率不高，存在占地面积大、成本高、操作复杂、反冲洗困难、对油浓度限制严格和设备易堵塞等问题。由于这些处理方法的效率和问题与含油废水的热力学和动力稳定性密切相关，研究这些稳定性及其破坏原理对于提升处理效果和开发新方法具有重要意义。

含油废水的稳定性与油在水中的存在形式有密切的关系，通常将油在水中的存在形式划分为浮油（直径大于  $100\mu\text{m}$ ）、分散油（直径在  $10 - 100\mu\text{m}$ ）、乳化油（直径小于  $10\mu\text{m}$ ）、溶解油及固体附着油。除少量溶解油外，其余各类均为热力学不稳定体系（或暂时稳定体系），但在一定的条件下具有一定程度的热力学稳定性和动力学稳定性，能在较长的时间内存在，而在某些条件下其稳定性可较快地遭到破坏，发生絮凝、聚结、上浮及沉降等过程而与水体分离，此过程的快慢因具体条件会有很大的差异。浮油漂浮在水面上，实际已处在脱稳状态，但仍存在聚结稳定性的问题，在一定的条件下单个浮油的面积可以由小变大，或由大变小，甚至降级变为分散油。影响因素有水体的流态、流速、速度梯度、温度及粘度等。水体的温度和粘度因影响水的运动速度和速度梯度而影响浮油的相互碰撞和聚结。研究浮油和固体附着油的影响因素，对于研究浮油和固体附着油的稳定性具有重要的指导意义和参考价值，对于难处理的含油废水的技术发展提供了可靠的理论依据。

## 1. 实验部分

### 1.1 模拟浮油废水的配制

(1) 配制的机油中一种不添加染色剂用于直接粉碎，另一种在机油中加入少量的苏丹 I，苏丹 I 为油性染料，不易溶于水，可将油染色，以便于实验观察。

(2) 自制模拟浮油水样：在烧杯中注入一定量的水至刻度线，用 5ml 注射器注入数滴上述机油，在水面上生成位置分布均匀，面积大小一定的油珠，使之成为浮油体系。

#### 1.2 模拟含油废水的配制

以上述机油为分散相，以蒸馏水为分散介质，采用超声粉碎仪制备不同浓度乳化油体系。超声波乳化与其它乳化技术比较，可使液滴分散细而分布窄，效率高，分散效果好，增加乳液的稳定性。因此本实验主要是采用超声粉碎仪粉碎乳化法制备实验所需的固体附着油水样。

超声粉碎乳化油制备方法如下：

(1) 经多次测量 5mL 注射器平均滴下一滴油的质量为 12mg；

(2) 用 5ml 的注射器将已不同滴数的机油滴加到装有 400mL 水的烧杯中，使之漂浮在水面上。

(3) 使用超声粉碎仪（设置适当的时间和次数），将水面上的浮油彻底打碎，使之成为粒径较小的乳化油。

#### 1.3 乳化油的观察和测定

将盛有不同浓度乳化油的烧杯置于数码“新视窗”下观察浮油随时间延长的变化规律，并用数码“新视窗”拍照记录乳化油变化情况。

#### 1.4 乳化油变化情况分析

数码“新视窗”记录的照片随后将通过“川大图像分析系统”进行数据分析，将对乳化油颗粒的数量和面积进行计算从而得出分析结果。

## 2. 实验结论与分析

### 2.1 pH值的对浮油稳定性的影响

在温度为 20℃的条件下, 取 4 个烧杯加入 400mL 蒸馏水, 分别用 1mol/L 和 0.1mol/L 的 HCl 和 NaOH 调节烧杯中水样 pH 为 4、6、10、12。加入 5 滴机油, 此时乳化油浓度为 150mg/L; 超声乳化后用数码相机拍照记录观察, 分别记录时间为 0min、2min、10min 和最终稳定后的图像。

分别将浮油水样调至 pH=4、pH=6、pH=7.82、pH=10、pH=12 的条件下进行观察。以原水样 (pH=7.82) 中浮油聚结情况作为基准, 可以看出, 无论是在酸性、还是碱性的条件下都对乳化油聚结的影响很大。尤其是在酸性 (pH=4 和 pH=6) 条件下, 水样中的乳化油聚结效果好, 聚结速度快, 达到最佳状态所需时间较短, 且不易铺展。相对来说, 在碱性 (pH=10 和 pH=12) 的条件下, 油滴聚结情况没有酸性条件下的效果好, 但与 pH=7.82 条件下所观察到的浮油油滴的聚结情况相比较, 效果还是很好的。从稳态的图像上也可以对比观察出来在没有调节 pH 的情况下油的聚结效果并不明显表面悬浮的乳化油很多, 相对来说来看酸性条件下在达到稳定后表面浮油较少; 但是在酸性较高或者碱性较强时效果不是十分理想 (酸性从 pH=4 和 pH=6 稳态图进行对比, 碱性从 pH=10 和 pH=12 对比来看)。由以上分析可知, 弱酸性条件对于含油废水的处理是有利的, 利于浮油油滴的聚结。

### 2.2 离子强度和离子类型对浮油稳定性的影响

在 pH 为 7.82, 温度为 20℃的条件下, 在 400mL 原水样中分别加入浓度为 1mol/L 的 NaCl 溶液、CaCl<sub>2</sub> 溶液、AlCl<sub>3</sub> 溶液各 4ml, 滴入 5 滴机油后进行超声粉碎使之成为浓度为 150mg/L 的乳化油。分别选取搅拌时间为 0min、2min、6min 在数码“新视窗”下进行观察记录。

加入 NaCl 溶液和 CaCl<sub>2</sub> 溶液的水样中乳化油的聚结效果好, 聚结速度快, 时间较短, 聚结达到最佳状态时所形成的单块浮油的面积小, 不易铺展。在同等条件下, 加入 NaCl 溶液的水样中的油滴聚结所需要的时间和聚结效果明显优于加入 CaCl<sub>2</sub> 溶液的水样。随着阳离子价态的增大, 在同样浓度的水样中, 油滴聚结到最佳状态时所需的时间越来越长, 聚结的效果也越来越差。在加入 AlCl<sub>3</sub> 溶液的水样中, 油滴在碰撞聚结的同时也在铺展, 油滴不易聚结更易铺展。随着离子浓度的增加, 油滴聚结速度变慢, 聚结达到最佳状

态时所需时间变长, 油滴的聚结效果较之加入 NaCl 溶液和 CaCl<sub>2</sub> 溶液的水样中的油滴明显变差。

## 3. 结论

本文在查阅部分国内外相关文献、书籍、资料以及大量实验的基础上, 研究了影响浮油废水稳定性的因素, 主要用数码“新视窗”和数码相机拍照记录的方法测定不同条件下乳化油变化规律以及用川大图像分析系统分析所拍照片, 分析确定多种不同条件下含油废水中浮油稳定性的影响因素。主要研究结论归纳如下:

(1) 对于含油废水浮油的处理, 静置是必要的, 但有悖于高效节能的原则, 因此静置不能作为水处理的有效途径。

(2) 分别用 1mol/L 和 0.1mol/L 的 NaOH 和 HCl 调节浮油水样的 pH 值。分别在 pH=4、pH=6、pH=7.82、pH=10、pH=12 的条件下对水样中的乳化油进行研究。可以看出, 无论在酸性、碱性条件下, 含有乳化油的废水的稳定性均变差, 尤其是在酸性条件下浮油的稳定性更差。在酸性条件下, 系统稳定性差, 利于油滴的凝并聚结。

(3) 在浮油水样中分别加相同浓度不同体积的 NaCl、CaCl<sub>2</sub>、AlCl<sub>3</sub> 溶液进行比较。实验表明: 加入 NaCl 和 CaCl<sub>2</sub> 溶液的水样中的乳化油的聚结效果好, 随着加入这两种电解质溶液体积逐渐升高, 油滴的聚集效果越来越好, 尤其是加入 NaCl 溶液的水样, 乳化油的聚结效果最好。而加入 AlCl<sub>3</sub> 溶液的水样中的乳化油聚结效果相对较差, 油滴不易聚结易铺展, 随着其溶液浓度的增大, 这种现象越明显。离子的价态越高越不利于浮油的聚结。

### 参考文献:

- [1] 冈秦麟. 化学驱油论文集. 北京: 石油工业出版社, 1998, 1—9.
- [2] 杨小莉, 陆婉珍. 有关原油乳状液稳定性的研究. 油田化学 1998, 15 (1): 87—96.
- [3] Andheria A.P., Bhagwat S.S., Solubilization of water in water-in-oil microemulsion Of kerosene. J. Colloid Interface Sci., 1995, 171(1): 211—217
- [4] 顾惕人, 朱瑶, 李外郎, 马季铭, 戴乐蓉, 成虎民. 表面化学. 北京: 科学出版社, 2001, 162—181.
- [5] Nishida Y., Ishiwatari M., Oil-in-water type emulsified composition. Jpn. Kokai Tokkyo Koho: JP 11279021, 1999.
- [6] [美] 贝歇尔著. 傅鹰译. 乳状液理论与实践. 北京:

科学出版社, 1, 64, 112—117.

[7] 杜巧云, 葛虹. 表面活性剂基础及应用. 北京: 中国石化出版社, 1996, 41—43.

[8] Van den Tempel M., Stability of oil-in-water emulsions I The electrical double Layer at the oil-water interface. Rec. Trav. Chim, 1953, 72, 419—432

[9] 方晓烈, 覃守风, 李外郎. 无机离子对破乳剂浊点和破乳效果的影响. 油田化学 1989, 石 (3): 221—225.

[10] 覃守风, 李外郎. 破乳剂破乳效果的影响. 油田化学 1998, 5(1): 6—10.

[11] 周小兵, 麻远, 覃守风, 李外郎. 阴离子对 AP22: 破乳剂破乳效果的影响. 油田化学 1992, 9(1): 26—30.

[12] 李外郎, 戴乐蓉. 破乳剂的油-水界面性质与破乳效果的关系. 油田化学 1986, 3(1): 16—20.

[13] 王丹, 常青, 乳化油废水稳定性研究 [J]. 净水技术, 2008, 27 ( 1 ) : 41—45

[14] 徐根良等. 含油废水处理技术综述. 水处理技术, 1991, 17(1): 1—11

[15] Sun Dezhi., Jong Shik Chung, Duan Xiaodong, Zhou Ding. Demulsification of water-in-oil emulsion by wetting coalescence materials in stirred- and packed-columns, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 150 (1999) 69 — 75