

Study on Pretreatment of Waste Emulsion from Cold Rolling by Coagulation

Wei Zhang¹, Mingjun Shan², Nan Wang¹

¹University of Science and Technology Liaoning, Anshan

²Beijing Water Business Doctor Co. Ltd., Beijing

Email: 690807767@qq.com

Received: Nov. 27th, 2013; revised: Dec. 2nd, 2013; accepted: Dec. 5th, 2013

Copyright © 2014 Wei Zhang et al. This is an open access article distributed under the Creative Commons Attribution License, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited. In accordance of the Creative Commons Attribution License all Copyrights © 2014 are reserved for Hans and the owner of the intellectual property Wei Zhang et al. All Copyright © 2014 are guarded by law and by Hans as a guardian.

Abstract: In this study, the process of coagulation is adopted to pretreat the waste emulsion from cold rolling. The turbidity of waste emulsion is 3900 mg/L. The COD (Chemical Oxygen Demand) is 16,400 mg/L. The results show that PAFC has the dual advantages of general aluminum and iron salts. It is one of the most suitable demulsifiers. It has achieved such a good result when making the PAFC and the non-ionic PAC used in combination to pretreat the waste emulsion from cold rolling. To treat the waste emulsion from cold rolling, the optimum conditions are pH 7.3, 1600 mg/LPAFC and 1.5 mg/L non-ionic PAC.

Keywords: Coagulation; Waste Emulsion; PAFC; PAM

混凝法预处理冷轧钢废乳化液的研究

张 薇¹, 单明军², 王 楠¹

¹辽宁科技大学, 鞍山

²北京万邦达环保技术股份有限公司, 北京

Email: 690807767@qq.com

收稿日期: 2013 年 11 月 27 日; 修回日期: 2013 年 12 月 2 日; 录用日期: 2013 年 12 月 5 日

摘 要: 本实验采用混凝法对某钢厂冷轧钢废乳化液进行预处理, 该废乳化液的浊度为 3900 NTU, COD 为 16,400 mg/L。实验结果表明, 聚合氯化铝铁具有一般铝盐和铁盐破乳剂的双重优点, 将它与非离子型聚丙烯酰胺联合使用对冷轧钢废乳化液进行预处理时取得了良好的效果。在 pH 值为 7.3, 聚合氯化铝铁用量为 1600 mg/L, 非离子型聚丙烯酰胺用量为 1.5 mg/L 的情况下处理废乳化液, 出水剩余浊度为 75 NTU, COD 去除率可达 97.2%。

关键词: 混凝法; 废乳化液; 聚合氯化铝铁; 聚丙烯酰胺

1. 引言

钢材轧制过程中通常要使用乳化液冷却、润滑轧件。乳化液循环使用多次后会变质、失效形成废乳化剂, 化学性质稳定, 成分复杂^[1], 如直接排放可造成严重环境污染, 又由于废乳化液的可生化性差, 直接

进入生化系统可能造成系统瘫痪。所以, 废乳化液不宜直接进入常规的废水处理系统, 需要对其进行单独的预处理。一般情况下, 废乳化液的处理方法有: 混凝气浮法^[2]、电气浮法^[3]、浮选法^[4]、超滤法^[5]、臭氧协同盐效应破乳法^[6]。目前, 大多数钢铁企业采用的

是超滤法,超滤法的优点是占地面积小,不产生新污泥;但是超滤法要在较高的温度下进行,而且会对膜造成严重的污堵,清洗费用较高,一次性投资也较大。还有一种使用较多的方法是混凝气浮法,它的优点是一次性投资小,设备简单,维护操作易于掌握,处理效果较好,但筛选高效、绿色的破乳剂是关键。本文拟采用混凝法对某钢铁厂冷轧车间的废乳化液液进行预处理,原水 COD 为 16,400 mg/L,浊度为 3900 NTU。可大幅度降低废乳化液的 COD 和浊度,改变了后续处理难的现状,并为后续气浮处理选择最佳混凝剂。

2. 实验材料

2.1. 实验材料

聚合氯化铝(PAC)、聚合硫酸铁(PFS)、聚合氯化铝铁、聚丙烯酰胺(阴离子型、阳离子型、非离子型);氯化铝、氢氧化钠、盐酸等试剂均为分析纯。

2.2. 实验仪器

WGZ-100 散射式光电浊度仪、JJ-4 六联电动搅拌器、JA-2603B 电子天平、PHK-616 台式 pH 计、电子炉、全玻璃回流装置酸式滴定管、容量瓶、移液管、烧杯等。

3. 实验分析

取 500 mL 废乳化液倒入 1000 mL 烧杯中,加入不同种类、不同量的破乳剂,用盐酸和氢氧化钠调节废水 pH 值,放在六联搅拌器上,搅拌、静止沉降 20 min,取上清液测量 pH 和浊度。

3.1. 氯化铝(AC)

1) pH 值对废乳化液处理效果的影响

不同 pH 值条件下的混凝效果,实验结果见表 1。

当 pH 值在 7.7 时,AC 有较好的破乳效果,处理过的出水浊度很小。当 pH 值在 5.9~9.0 之间时,水中会出现 $[Al_3(OH)_{35}]^{n+}$ 此类的聚合粒子及多核络合物,它们会在胶体核表面聚集,随着分子量增加,吸附现象越明显,如 $[Al_3(OH)_{35}]^{7+}$ 核表面的吸附力大于 $[Al_3(OH)_4]^{5+}$ 和 $[Al_2(OH)_2]^{4+}$ 的核表面的吸附力,因为前者电荷数高于后者,而且前者分子量远大于后者^[7]。

Table 1. The effect of pH on waste emulsion
表 1. pH 值对废乳化液处理效果的影响

pH (无量纲)	5.9	6.2	6.8	7.3	7.7	8.3	9.0
浊度(NTU)	1862	1590	685	398	346	470	767

当 pH 值在 5.9~7.7 之间时,随着 pH 值的升高,会生成分子量较大的 $[Al_3(OH)_{35}]^{n+}$,它们的吸附力更大,吸附效果更好,所以处理效果随 pH 升高而变好。当 pH 值大于 7.7 时,随着 pH 值的升高,会生成越来越多的 $Al(OH)_3$ 沉淀,吸附效果会下降,所以当 pH 值在 7.7~9.0 之间时,处理效果会有所下降。

2) AC 用量对废乳化液处理效果的影响

由上述实验结果,将 pH 控制在 7.6 左右,研究不同用量情况下,AC 对混凝效果的影响,结果见表 2。

用 AC 作混凝剂时,当用量大于 2500 mg/L 时,混凝效果缓慢的下降。随着用量的增加出水上清液变浑浊,因为当投加过量的混凝剂后,可能由于已经破乳的乳化液胶体粒子重新稳定所致。

3.2. 聚合硫酸铁(PFS)

聚合硫酸铁(PFS),分子式为 $[Fe_2(OH)_n(SO_4)_{3-n/2}]_m$ (m, n 为整数)。本实验使用的是淡黄色固体粉末 PFS,铁含量 19%,1% 水溶液的 pH 值为 2~3。

1) pH 值对废乳化液处理效果的影响

不同 pH 值条件下的实验结果见表 3。

当 pH 值 7.4 时,PFS 有最佳的破乳效果。实验过程中发现,PFS 与一般铁盐相比,pH 值适宜范围较宽,因为聚铁在产生过程中,能按比例控制对铁离子、氢氧根离子、硫酸根离子的水解,因而能解离出较多的络合离子,体现为在实验中出水浊度比一般铁盐的要低。但不是在所有的 pH 值范围内都有较好的处理效果,受 pH 影响也很大。

2) PFS 用量对废乳化液处理效果的影响

将 pH 控制在 7.4 左右,研究不同用量情况下,PFS 对混凝效果的影响,结果见表 4。

当 PFS 用量小于 3000 mg/L 时,随着用量的增加,出水浊度急剧下降,效果较明显;当用量大于 3000 mg/L 时,对浊度的去除帮助不大。实验过程中发现,PFS 产生絮体的速度较快,并且絮体比较密集,对浊度的去除效果明显高于一般的铝盐和铁盐。

Table 2. The effect of amount of AC on waste emulsion
表 2. AC 用量对废乳化液处理效果的影响

AC (mg/L)	500	1000	1500	2000	2500	3000	3500
浊度(NTU)	2850	1850	982	453	330	505	713

Table 3. The effect of pH on waste emulsion
表 3. pH 值对废乳化液处理效果的影响

pH (无量纲)	4.3	5.5	6.2	7.4	8.1	9.3	10.5
浊度(NTU)	1931	943	281	190	325	430	662

Table 4. The effect of amount of PFS on waste emulsion
表 4. PFS 用量对废乳化液处理效果的影响

PFS (mg/L)	1000	1500	2000	2500	3000	3500	4000
浊度 (NTU)	1840	1352	933	469	212	267	311

3.3. 聚合氯化铝(PAC)

聚合氯化铝, 化学式为 $[Al_2(OH)_n(Cl)_{(6-n)}]_m$ (m, n 为整数)。本实验使用的是黄色树脂状固体 PAC, Al_2O_3 含量 32%, 1% 水溶液的 pH 值为 4。

1) pH 值对废乳化液处理效果的影响

不同 pH 值条件下的混凝出水浊度, 实验结果见表 5。

PAC 的破乳最佳 pH 范围在 6.5~8.1, 当 pH 值在 7.3 时, 出水浊度只有 155NTU。随着 pH 值的上升, 破乳效果趋于平稳。因为 PAC 水解产生的络合物受 pH 的影响较大, 在 pH 较低的情况下, 很难生成此种络合物, 絮凝效果差; pH 在 6.5~8.1 时, 绝大多数的铝离子都会生成此种络合物, 絮凝效果较好。

2) PAC 用量对废乳化液处理效果的影响

将 pH 控制在 7.3 左右, 研究不同用量情况下, PAC 对混凝效果的影响, 结果见表 6。

随着 PAC 用量的增加, 破乳效果趋于明显, 当 PAC 用量在 2000 mg/L 时, 破乳效果最好, 但是絮体沉降较慢, 而且松散, 出水中可以看到细小的絮体, 出水不太清澈。将沉淀时间延长 2 h, 悬浮的细小絮体仍较难去除。从实验结果可以看出 PAC 的混凝效果较一般的铁盐、铝盐等低分子混凝剂效果好, 并且所需的碱量少。

3.4. 聚合氯化铝铁(PAFC)

1) pH 值对废乳化液处理效果的影响

Table 5. The effect of pH on waste emulsion
表 5. pH 值对废乳化液处理效果的影响

pH (无量纲)	4.3	5.2	6.5	7.3	8.1	9.3	10.1
浊度(NTU)	1340	703	220	155	186	232	353

Table 6. The effect of amount of PAC on waste emulsion
表 6. PAC 用量对废乳化液处理效果的影响

PAC (mg/L)	500	1000	1500	2000	2500	3000	3500
浊度(NTU)	1540	891	292	163	273	402	533

不同 pH 值条件下的混凝效果, 实验结果见表 7。

当 pH 大于 6.2 时, PAFC 都有较好的破乳效果, pH 为 6.2 时, 上清液浊度只有 115NTU。当 pH 值在 6.2~8.3 之间时, 聚合氯化铝铁的破乳效果优于聚合氯化铝和聚合硫酸铁。实验过程中发现聚合氯化铝铁集聚合氯化铝和聚合硫酸铁的优点于一身, 既有铝盐脱色能力强、絮体较大、沉淀较快的特点, 又有铁盐絮体紧密、卷扫作用强的特点, 上清液较清澈。

2) PAFC 用量对废乳化液处理效果的影响

将 pH 控制在 7.3 左右, 研究不同用量情况下, PAFC 对混凝效果的影响, 结果见表 8。

当 PAFC 的用量为 1600 mg/L 时破乳效果最好, 逐步增大投药量, 对浊度的去除影响不大, 较 PAC 和 PFS 而言, 具有它们的双重优点, 是一种较适合的混凝剂。

3.5. 聚丙烯酰胺(PAM)加入的影响

1) PAM 种类对絮凝效果的影响

用 PAM 处理乳化液废液时, 要加一种絮凝剂对废液进行破乳, 本实验选取上文 2.4 中的 PAFC 作为破乳剂。另外选用 3 种 PAM 有机絮凝剂, 分别是阳离子型有机絮凝剂、阴离子型有机絮凝剂和非离子型有机絮凝剂^[8]。取 500 mL 的废乳化液入 1000 mL 的烧杯中, 将 pH 值调整到 7 左右, PAFC 用量为 1600 mg/L, PAM 用量为 1.0 mg/L, 放在六联搅拌器上, 搅拌、静止沉降 20 min, 取上清液测量浊度和 COD 值, 实验结果见表 9。

实验结果表明, 非离子型 PAM 和 PAFC 的组合最好, 上清液浊度最小, COD 去除率最高, 实验过程中发现, 投加 PAM 之后, 矾花颗粒大和紧密, 下沉速度快, 上清液清澈。

Table 7. The effect of pH on waste emulsion
表 7. pH 值对废乳化液处理效果的影响

pH (无量纲)	4.4	5.5	6.2	7.3	8.3	9.1	10.2
浊度(NTU)	1783	537	133	115	176	239	297

Table 8. The effect of amount of PAFC on waste emulsion
表 8. PAFC 用量对废乳化液处理效果的影响

PAFC (mg/L)	400	800	1200	1600	2000	2400	2800
浊度(NTU)	1462	803	460	119	140	178	283

Table 9. The result of different organic flocculants PAM
表 9. 不同 PAM 有机絮凝剂的处理结果

型号	出水浊度 (NTU)	COD 去除率 (%)	实验现象
阳离子型	89	93.7	有细小矾花, 上清液有细小絮体
阴离子型	114	94.6	有较大矾花, 上清液有少量絮体
非离子型	84	96.1	矾花大而密集, 下沉速度快, 上清液清澈

2) PAM 用量对絮凝效果的影响

取 500 mL 废乳化液倒入 1000 mL 烧杯中, PAFC 固定量为 1600 mg/L, 再加入不同浓度的非离子型 PAM, 调节废水 pH 值至 7.3, 放在六联搅拌器上, 搅拌、静止沉降 20 min, 取上清液测量浊度和 COD 值, 实验结果如表 10, 图 1。

实验结果显示, 当非离子型 PAM 用量为 1.0 mg/L~3.0 mg/L 时, 对浊度和 COD 的处理效果都较好。当非离子型 PAM 用量大于 2.0 mg/L 时, 随着 PAM 用量的增加, 浊度和 COD 的去除效果有所下降, 从最大限度去除浊度、COD 和节省药剂费用的角度出发, 非离子型 PAM 的最佳用量是 1.5 mg/L。

4. 结论

1) 单一的铝盐或者铁盐破乳剂水解后会产生带正电荷的物质, 将带负电的油珠中和, 能降低油珠表面的电荷, 油珠的相互作用力有所减小, 但是絮凝作用不明显, 降低了混凝的效果。PAFC 集 PAC 和 PFC 的优点于一身, 既有铝盐脱色能力好、絮体较大、沉淀较快的特点, 又有铁盐絮体紧密、卷扫作用强的特点, 上清液较清澈。它的处理效果优于 AC、PFS、PAC

Table 10. The effect of amount of PAM on waste emulsion
表 10. PAM 用量的对废乳化液处理效果影响

PAM (mg/L)	0.5	1.0	1.5	2.0	3.0	5.0	10.0
剩余浊度(NTU)	113	82	75	77	89	111	143
COD 去除率(%)	94.5	95.8	97.2	96.7	94.9	93.3	92.9

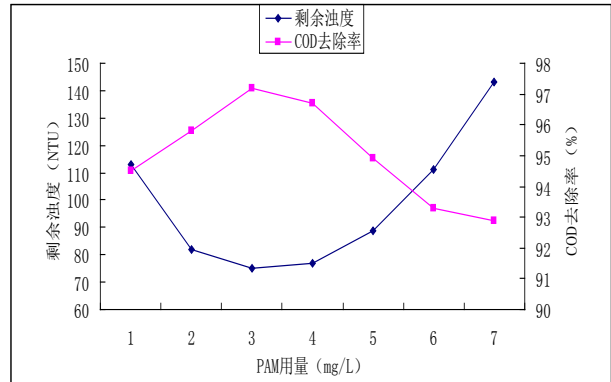


Figure 1. The effect of amount of PAM on waste emulsion
图 1. PAM 用量的对废乳化液处理效果影响

的处理效果, 是一种理想的复合型破乳剂。

2) 以 PAFC 作为破乳剂, 非离子型 PAM 作为絮凝剂, 在 pH 为 7.3, PAFC 用量为 1600 mg/L, 非离子型 PAM 用量为 1.5 mg/L 的情况下处理冷轧钢废乳化液, 出水剩余浊度为 75NTU, COD 去除率可达 97.2%。

参考文献 (References)

- [1] 高红, 张天胜 (2005) 含油废水处理技术进展. *天津化工*, **1**, 28-31.
- [2] 倪伟敏, 陈春明, 徐根良 (2003) 混凝法处理废乳化液的研究. *环境污染与防治*, **1**, 39-42.
- [3] Li, Z.Y., Song, C.Y. and Wang, L. (2008) Technique and application of treating cold rolling emulsion wastewater. *Journal of Environmental Engineering*, **26**, 48.
- [4] 黄敏 (2007) 包钢冷轧含油废水处理工艺分析及生物降解特性分析. 西安建筑科技大学, 西安.
- [5] 刘万, 胡伟 (2006) 浅谈超滤法处理钢铁企业冷轧厂乳化液废水. *工业水处理*, **7**, 24-28.
- [6] 梁民勤, 彭仕军 (2009) 冷轧废水处理及新技术应用. *柳钢科技*, **1**, 30-33.
- [7] 张耀斌, 王鸿道 (1996) 混凝-生物接触氧化-煤渣灰吸附工艺治理废乳化液的研究. *环境保护*, **1**, 16-17.
- [8] 咚瑞利, 赵娜娜, 刘成蹊等 (2007) 有机高分子絮凝剂絮凝机理及进展. *河北化工*, **3**, 3-6.