

聚硅酸铝铁在含油废水处理中的应用

林佳轩

兰州大学资源环境学院

DOI:10.12238/pe.v3i2.12411

[摘要] 现阶段,我国工业化得到持续快速发展,使得工业废弃物累积越来越多,同时加重了环境负担。而粉煤灰主要是由于现有能源供给模式产生的大宗固体废弃物,其含重金属且铝元素丰富,并且大量堆积于大气、土壤和水环境中,造成了对生态环境的不良影响。但是粉煤灰中的铝元素含量较为丰富,提取后可制备絮凝剂等产品,减少铝土矿等资源的消耗。此外,油田采油进入后期,废水处理成难题,常用化学药剂难以满足要求。因此,必须加强对粉煤灰的“减量化”和含油废水的净化提供新的解决方案等方面进行研究,主要内容为粉煤灰(CFA)中铝元素的提取和以含铝液为原料制备聚硅酸铝铁(PSAF)两个体系,并且对除油效能进行探究。

[关键词] 粉煤灰; 聚硅酸铝铁; 混凝; 含油废水; 除油

中图分类号: TV331 **文献标识码:** A

Application of aluminum aluminum silicate in oily wastewater treatment

Jiaxuan Lin

School of Resources and Environment, Lanzhou University

[Abstract] China is in the middle of industrialization, and the accumulation of industrial waste increases the environmental burden. Fly ash is a bulk solid waste produced by the existing energy supply mode, containing heavy metals and rich in aluminum elements, and a large accumulation of atmosphere, soil and water environment has caused adverse effects. The element content of aluminum in fly ash is relatively rich, and flocculant and other products can be prepared after extraction to reduce the consumption of bauxite and other resources. At the same time, the oil field production into the late stage, wastewater treatment into a difficult problem, commonly used chemical agents are difficult to meet the requirements. Therefore, the research provides a new solution for the "reduction" of fly ash and the purification of oily wastewater. The main contents are the extraction of aluminum in fly ash (CFA) and the preparation of aluminum polysilicate (PSAF) with aluminum solution as raw material, and the efficiency of oil removal can be explored.

[Key words] fly ash; aluminum ferric silicate; oily waste water; oil removal

1 绪论

1.1 含油废水污染概述

目前,国内大部分油田已进入采油后期,随着采油深度的增加,采出油中含水量急剧增大,废水变得更加稳定,含油废水的处理已成为国内各大油田亟待解决的问题^[1]。

油在水中的存在形式一般可分为溶解油、浮油、乳化油、分散油^[2]。因来源、组成及存在形式不同,含油废水的处理方法也有所差异。房平^[3]等对PVDF进行共混改性,采用PAA/OMWCNTs/PVDF共混膜对乳化含油废水进行过滤处理。王小平^[4]等采用硫酸镁协同臭氧氧化处理O/W型乳化含油废水。潘国强^[5]等采用气浮-陶瓷膜耦合工艺对炼油厂含油废水进行处理。王赫名^[6]等采用微生物燃料电池进行含油废水处理。

1.2 粉煤灰回收利用概述

粉煤灰是现有能源供给模式产生的大宗固体废弃物,含有多种微量重金属元素,大量堆积对大气、土壤和水环境造成了不良影响^[7]。粉煤灰中铝元素含量较为丰富,提取后可制备絮凝剂等产品,减少铝土矿等资源的消耗^[8]。

使用碱熔剂活化粉煤灰,经焙烧-酸浸可高效提取Al、Si等元素制聚硅酸铝铁絮凝剂,性能优于市售PAC^[9-13]。还有研究制得聚硅酸硫酸铝铁和铝铁复合絮凝剂,对废水处理效果好,粉煤灰基金属盐类絮凝剂应用潜力大^[14]。

1.3 论文选题背景和意义、研究内容

1.3.1 选题背景和意义。碱熔剂活化粉煤灰,焙烧-酸浸提Al、Si制聚硅酸铝铁絮凝剂,性能超PAC。聚硅酸硫酸铝铁和铝

铁复合剂废水处理佳, 粉煤灰基金属盐絮凝剂潜力大。

1.3.2 研究内容。这次主要以破乳过程和混凝除油为突破点, 通过制备聚硅酸铝铁絮凝剂, 并且探究除油过程中的影响因素, 为含油废水的处理提供实际的参考意义。

粉煤灰基聚硅酸铝铁的制备试验: 以粉煤灰酸浸液为原料制备聚硅酸铝铁絮凝剂。通过单因素试验分别考察制备条件: 碱化度、Al:Fe摩尔比在不同投加量下对含油废水除油效果的影响, 进而确定最佳投加量和合理的因素水平范围。

2 聚硅酸铝铁的制备及其除油效能的研究

2.1 聚硅酸铝铁的制备

粉煤灰与氢氧化钠焙烧活化后研磨粉碎。

取焙烧阶段中的熟料5g于烧杯中, 按照固液比(1:12)缓慢加入一定量的2.5mol/L硫酸, 之后按照设定的温度置于集热式恒温加热磁力搅拌器中进行浸取试验, 酸浸时间为50min。收集酸浸阶段的浸出液, 使用高速离心机(4000r/min)进行固液分离, 重复洗涤固体三次, 然后将含铝酸液定容到250mL容量瓶中, 使用ICP-OES测定其中的铝元素浓度。

采用共聚法制备PSAF, 具体制备方法如下:

(1) 活化硅酸。称取一定量的 $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 配置成2.5mol/L的 Na_2SiO_3 溶液, 在剧烈的磁力搅拌条件下, 将其引入3mL的稀硫酸溶液(1+4), 活化30min得到低聚合度的硅酸溶液。(2) 通过ICP-OES测得酸浸液中Al和Si的浓度分别为1945mg/L和1234mg/L(Fe浓度太低, 忽略不计)。将收集的含铝酸液按照一定的 $n(\text{Al}):n(\text{Fe})$ 的比例在磁力搅拌条件下缓慢加入到活化之后的硅酸溶液中, 充分反应10min, 缓慢滴加 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液, 调节摩尔比为设定值, 充分反应5min, 即得预聚合硅酸铝铁溶液。这样的反应顺序解决了Al、Fe与硅酸溶液反应不同步的问题^[15]。(3) 调节碱化度。在磁力搅拌条件下, 缓慢滴加0.5mol/L的NaOH溶液调节预聚合硅酸铝铁溶液的碱化度直至设定值。(4) 将制得的预聚合硅酸铝铁溶液置于集热式恒温加热磁力搅拌器中, 设定聚合温度, 熟化24h即可得到聚硅酸铝铁絮凝剂, 命名为PSAF。

2.2 絮凝实验

取原含油废水样100mL于1L烧杯中, 加入300mL去离子水稀释至400mL, 置于四联电动搅拌器中, 按照设定值加入一定的量PSAF絮凝剂。设置搅拌条件, 快速搅拌(200r/min)1min, 然后缓慢(40r/min)搅拌10min, 最后静置沉淀30min, 取下清液测定水样中剩余石油浓度。

2.3 测定剩余石油浓度

石油浓度测定按照HJ 970-2018进行实验。实验原理为在 $\text{pH} \leq 2$ 的条件下, 样品中的油类物质被正己烷萃取, 萃取液经无水硫酸钠脱水, 再经硅酸镁吸附除去动植物油类等极性物质后, 于225nm波长处测定吸光度, 石油类含量与吸光度值符合朗伯-比尔定律。

2.3.1 标准曲线的建立。准确移取0.00mL、0.25mL、0.50mL、1.00mL、2.00mL和4.00mL石油类标准使用液于6个25mL容量瓶中, 用正己烷稀释至标线, 摇匀。标准系列浓度分别为0.00mg/L、1.00

mg/L、2.00mg/L、4.00mg/L、8.00mg/L和16.0mg/L。在波长225nm处, 使用2cm石英比色皿, 以正己烷作参比, 测定吸光度。以石油类浓度(mg/L)为横坐标, 以相应的吸光度值为纵坐标, 建立标准曲线。

2.3.2 萃取。将样品全部转移至1000mL分液漏斗中, 量取25.0mL正己烷洗涤采样瓶后, 全部转移至分液漏斗中。充分振摇2min, 期间经常开启旋塞排气, 静置分层后, 将下层水相全部转移至1000mL量筒中, 测量样品体积并记录。

2.3.3 脱水。将上层萃取液转移至已加入3g无水硫酸钠的锥形瓶中, 盖紧瓶塞, 振摇数次, 静置。若无水硫酸钠全部结块, 需补加无水硫酸钠直至不再结块。

2.3.4 测定。同标准曲线操作一致。

2.4 PSAF制备影响因素探究

2.4.1 $n(\text{Al}):n(\text{Fe})$ 的影响。PSAF中 Al^{3+} 和 Fe^{3+} 通过水解, 生成 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体, 发挥吸附、电中和、网捕或卷扫等作用去除水中的油。对于 Al^{3+} 的水解有了比较详细的研究, 但是 Fe^{3+} 的水解是否会影响 Al^{3+} 的水解还没有系统的研究。所以有必要探究 Al^{3+} 和 Fe^{3+} 对于各自水解的影响, 从而对于合成过程中 $n(\text{Al}):n(\text{Fe})$ 的影响进行分析。保持碱化度为50%、聚合温度为30℃的条件下, 按照 $n(\text{Al}):n(\text{Fe})=9:1$ 、8:2、7:3和6:4的设定值制备PSAF絮凝剂, 并且探究投加量为2、3、4、6、8mL/400mL下水样中剩余石油浓度的变化规律。

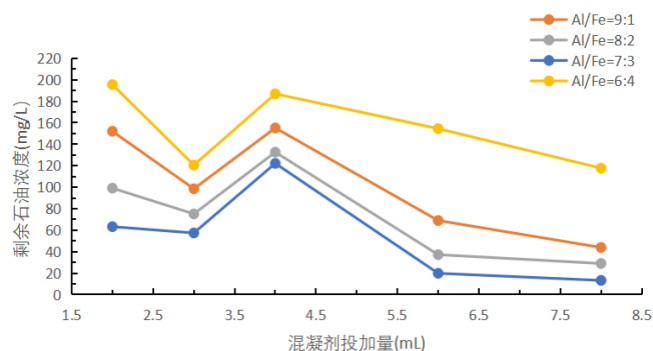


图2.1 不同 $n(\text{Al}):n(\text{Fe})$ 对于水样中剩余石油浓度的影响

图2.1显示, 不同 $n(\text{Al}):n(\text{Fe})$ 下, 除油率随PSAF投加量先增后减, 过量投加使胶体复稳且水样 pH 下降, 影响水解。在同一投加量下, 随 $n(\text{Al}):n(\text{Fe})$ 减小, 除油率先增后减。综合分析, $n(\text{Al}):n(\text{Fe})=7:3$ 时除油效果最佳, 余油浓度最低达19mg/L。

2.4.2 碱化度的影响。复合絮凝剂在水解过程中会生成羟基络合物、聚合物或者无机大分子, 这一水解过程的特征参数称之为碱化度, 即 $B=[\text{OHadd}]/[\text{Al}+\text{Fe}]$ 。在制备过程中, 一般认为碱化度会直接影响 Al^{3+} 和 Fe^{3+} 产生羟基络合物的聚合度。碱化度与聚合度成正比关系。碱化度对于絮凝剂的形态有着较大影响, 絮凝剂形态对于絮凝效果有着一定程度的影响, 所以, 在制备过程中要关注碱化度的变化对于除油效果的影响。保持 $n(\text{Al}):n(\text{Fe})=7:3$, 聚合温度为30℃的条件下, 按照 $B=30\%$ 、40%、50%和60%的设定值制备PSAF絮凝剂, 并且探究投加量为2、3、4、6、8mL/400mL下水样中剩余石油浓度的变化规律。

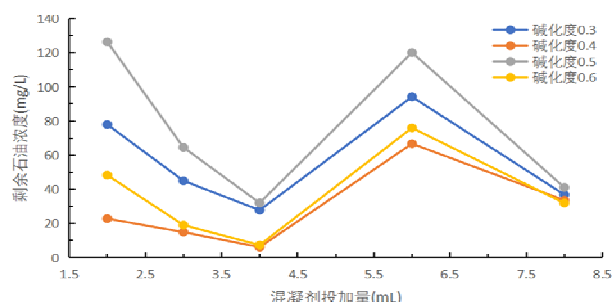


图2.2 不同碱化度对于水样中剩余石油浓度的影响

图2.2显示,随PSAF投加量增加,除油率上升,但过量投加会使胶体失稳影响除油。适量提高碱化度可提高除油率,40%~60%时PSAF除油效果好,易产生高活性多核羟基铝、铁聚合物。碱化度过高则生成沉淀影响絮凝。综合分析,碱化度40%时出水余油浓度最低,为6mg/L。

3 结论与展望

3.1 结论

絮凝作用是最为经济有效的除油方式之一。目前国内大部分油田已进入采油后期,随着采油深度的增加,采出油中含水量急剧增大,废水变得更加稳定,探究简单易行、经济高效的除油方式一直是研究的热点,化学加药法,最常用的方法难以满足要求,所以复合类高分子絮凝剂成为含油废水除油的最佳选择。研究以粉煤灰为原料,成功制备了粉煤灰基聚硅酸铝铁絮凝剂,并且将其用于含油废水的处理。此外,对其除油性能以及除油机理进行了分析探讨。结果表明,制备的PSAF对含油废水具有良好的处理效果。

(1)本研究以粉煤灰为原料,成功制备了聚硅酸铝铁絮凝剂。我方通过反复查阅文献,在老师和学长长期的细心指导下,在不断的试错和吸取教训中,从零基础到可以完全自己上手操作到最后很熟练地完成该项研究。(2)通过单因素试验探究了制备条件 $n(\text{Al}):n(\text{Fe})$ 和碱化度对于含油废水除油效果的影响。其中失误4次,经文献分析,原因可能出自原油样品底部浓度变化,沉淀等因素有关。同时吸光度数据在某些组实验中出现偏离,我方及时重做并分析实验过程中存在大误差的原因,如移液管沾有原油,絮凝剂放置时间较长沉淀等因素,在我方不断分析错误和改进操作方法后,最终找到了效果很好的因素数值,即 $n(\text{Al}):n(\text{Fe})$ 为7:3时,出水余油浓度最低为19mg/L,碱化度为40%时,出水余油浓度最低为6mg/L。(3)之后对于PSAF进行表征分析,结果表明其具有良好的三维结构和较大的表面积, Fe^{3+} 、 Al^{3+} 与硅酸发生了一定反应,生成了新的物质。(4)最后,对PSAF的除油机理进行了探究。

以上便是我方这一年来实验的全部内容,立项计划全部按时完成。

3.2 不足与展望

本文对于粉煤灰的减量化处理和含油废水除油提供了一定的参考意义。但是由于时间和实验条件有限,存在着以下不足之处还需改进:

(1)本文只探究了聚硅酸铝铁絮凝剂的制备及影响其制备的部分主要因素,并未对其铝元素的提取和对制备条件的优化进行研究。(2)本文只对PSAF的结构成分进行了分析,并未对其物相、结构组成、形态分布等进行分析。

今后在这些方面还需继续研究。

[参考文献]

- [1]王欢,聂松,王庆.聚硅酸铝铁絮凝剂的制备及应用于含油废水处理[J].精细石油化工进展,2010,11(11):16-18+45.
- [2]龙川,柯水洲,洪俊明,等.含油废水处理技术的研究进展[J].工业水处理,2007(8):4-7.
- [3]房平,张萌,梁右才,等.PAA/OMWCNTs/PVDF共混膜处理乳化油废水[J].水处理技术,2021,47(9):46-48.
- [4]王小平,刘威,梅洁,等.催化臭氧-混凝协同处理O/W乳化含油废水[J].水处理技术,2021,47(8):60-64.
- [5]潘国强,邓亮.气浮-陶瓷膜耦合工艺处理炼油厂含油废水[J].中国给水排水,2020,36(18):118-121.
- [6]王赫名,桂程,王刚,等.单室空气阴极微生物燃料电池处理含油废水[J].环境科学与技术,2020,43(11):148-153.
- [7]李琴,杨岳斌,刘君.我国粉煤灰利用现状及展望[J].能源研究与管理,2022,No.50(01):29-34.
- [8]谭强,沈吉敏,祝鑫炜.聚硅酸铝铁强化处理低温低油高有机物原水研究[J].给水排水,2020,56(S2):64-9.
- [9]余乐,吴世红,李金钊.复合型聚硅酸硫酸铝铁絮凝剂对炼油厂废水的处理[J].天津工业大学学报,2019,38(02):32-7.
- [10]郑永杰,邢成砚,田景芝.改性粉煤灰制备聚硅酸氯化铝铁的研究[J].化学试剂,2014,36(06):541-5.
- [11]SUN T,SUN C-H,ZHU G-L,et al.Preparation and coagulation performance of poly-ferricaluminum-silicate-sulfate from fly ash[J].Desalination,2011,268(1):270-5.
- [12]劳德平,丁书强,倪文等.聚硅酸铝铁絮凝剂的制备、性能与混凝机理研究[J].金属矿山,2018,(09):191-6.
- [13]李柏林,梁亚楠,张程琛.粉煤灰-铝土矿改性制备铝铁复合絮凝剂的除磷性能及混凝机理研究[J].环境科学学报,2016,36(07):2503-11.
- [14]KIMURA M,MATSUI Y,KONDO K,et al.Minimizing residual aluminum concentration in treated water by tailoring properties of polyaluminum coagulants[J].Water Research,2013,47(6):2075-84.
- [15]ZHANG H,LIN H,LI Q,et al.Removal of refractory organics in wastewater by coagulation/flocculation with green chlorine-free coagulants[J].Science of The Total Environment,2021,787:147654.

作者简介:

林佳轩(2004—),男,甘肃省兰州市人,本科,单位:兰州大学资源环境学院,研究方向:聚硅酸铝铁在含油废水处理中的应用。