

乳状液与含油污水 处理技术

马自俊 编著



中国石化出版社

[HTTP://WWW.SINOPEC-PRESS.COM](http://www.sinopec-press.com)

乳状液与含油污水处理技术

马自俊 编著

中国石化出版社

内 容 提 要

本书通过对乳状液的物理化学性质、乳状液的稳定性及乳状液脱稳等机理的论述,揭示了以水包油乳状液为特征的含油污水的性质,在此基础上详细阐述了含油污水的各种处理方法和工艺,重点介绍了含油污水的物理处理方法、化学处理方法和生物处理方法和工艺,并给出了含油污水的处理实例。书中涉及了各个行业含油污水的处理,重点介绍了油田含油污水的处理和原油的破乳脱水。

本书可供从事污水处理的专业技术人员使用,亦可供相关大专院校的师生阅读参考。

图书在版编目(CIP)数据

乳状液与含油污水处理技术/马自俊编著
—北京:中国石化出版社,2006
ISBN 7-80229-175-5

I.乳… II.马… III.含油废水—废水处理
IV.X703

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2006)第 100491 号

中国石化出版社出版发行

地址:北京市东城区安定门外大街 58 号

邮编:100011 电话:(010)84271850

读者服务部电话:(010)84289974

<http://www.sinopec-press.com>

E-mail:press@sinopec.com.cn

北京精美实华图文制作中心排版

北京大地印刷厂印刷

全国各地新华书店经销

*

850×1168 毫米 32 开本 13.875 印张 362 千字

2006 年 9 月第 1 版 2006 年 9 月第 1 次印刷

定价:36.00 元

前 言

石油开发是含油污水的主要来源。陆上石油开发中，从钻井到采油的各个生产环节，都产生大量含油污水，尤其是以注水为主要手段的二次采油和以注聚合物溶液为主要手段的三次采油会产生大量含油污水。随着海上石油开发的推进，海上钻井、采油过程中的原油泄漏，是造成海洋油污染的主要原因，油轮的泄漏也会严重污染海洋。石油化工行业也产生大量含油污水，另外机械行业、食品加工业、餐饮业等也会产生含油污水。

随着国家经济的快速发展，尤其是工业生产的快速发展，产生的含油污水量越来越多，含油污水的处理难度也越来越大，含油污水对环境造成污染的可能性也就越来越大。

在我多年从事含油污水处理的工作中，参看了很多资料，发现系统研究含油污水稳定存在机理和处理方法的专著很少，很多相关知识都是支离破碎的，于是萌发了编写本书的想法，想从研究乳状液的物理化学性质出发，通过探讨乳状液稳定存在的机理及脱稳絮凝机理，阐述含油污水的处理技术，并结合生产实际，论述含油污水的物理处理方法、化学处理方法和生物处理方法。

当我写这简短的前言时，正在现场为含油污水的处理试验忙碌着。看到黑色的含油污水经过我们的处理，变得透明澄清时，心里感觉到了欣慰。抬眼望去，蓝天白云，碧野无际，在赞叹祖国秀美山川的同时，也使我们产生了更大的责任感。我们所从事的专业，与环境保护有直接的关系，我相信通过大家的努力，我们一定会让祖国的山更绿、水更清。

如果本书能为您的工作提供些许帮助，那是我最为快乐的事情。书中不妥之处，敬请指正。

目 录

第一章 概论	(1)
第二章 乳状液的性质及其形成	(8)
第一节 乳状液概述	(8)
一、乳状液的物理性质	(8)
二、乳状液类型的鉴别方法	(10)
第二节 乳状液的类型理论	(11)
一、相体积理论	(11)
二、楔型理论	(12)
三、溶解度规则	(13)
四、聚结速度理论	(13)
五、固体粉末乳化剂与乳状液的类型	(13)
第三节 影响乳状液稳定性的因素	(15)
一、界面张力	(15)
二、界面膜的性质	(15)
三、界面电荷	(18)
第四节 乳状液的形成	(19)
第五节 液滴的形成	(26)
第六节 其他类型的乳状液	(28)
一、多重乳状液	(28)
二、其他类型的乳状液	(31)
三、微乳状液	(32)
第三章 乳状液稳定性理论	(35)
第一节 乳化剂对乳状液稳定性的早期研究	(35)
第二节 定向楔与乳状液类型	(36)

第三节	相体积与乳状液类型	(36)
第四节	其他的早期观点	(38)
第五节	界面膜的性质	(39)
第六节	混合乳化剂的膜	(41)
第七节	界面膜与界面黏度	(44)
第八节	界面膜的大小厚薄	(45)
第九节	界面膜与液珠直径	(48)
第十节	展开系数与稳定性	(49)
第十一节	其他理论	(50)
第十二节	乳状液稳定性的电理论	(50)
	一、液珠上电荷的来源及符号	(50)
	二、Helmholtz 双电层	(51)
	三、扩散双电层内的电荷与电势分布	(53)
	四、双电层的 Stern 模型	(57)
	五、电动现象	(60)
第十三节	聚沉现象与 DLVO 理论	(71)
	一、电解质的聚沉作用	(72)
	二、乳状液稳定性的 DLVO 理论	(73)
第四章	乳化剂	(79)
第一节	表面活性剂的概念	(79)
第二节	表面活性剂分类	(80)
	一、阴离子表面活性剂	(80)
	二、阳离子表面活性剂	(86)
	三、两性表面活性剂	(91)
	四、非离子表面活性剂	(95)
第三节	乳化剂的选择	(102)
	一、亲水-亲油平衡值的概念(<i>HLB</i>)	(102)
	二、相转变温度概念(<i>PIT</i>)	(105)
	三、表面活性剂的乳化能力	(107)

第五章 乳状液的分层和聚沉	(109)
第一节 乳状液分层、聚沉速率.....	(109)
第二节 乳状液浮层和聚沉层的性质.....	(113)
第三节 乳状液分层和聚沉的防止.....	(114)
一、油相和连续相密度匹配.....	(115)
二、使用增稠剂.....	(115)
三、控制乳状液的絮凝.....	(116)
四、耗散絮凝.....	(117)
第六章 乳状液的絮凝	(119)
第一节 静电稳定乳状液的絮凝.....	(119)
一、快速絮凝.....	(119)
二、慢速絮凝.....	(120)
第二节 空间稳定乳状液的絮凝.....	(122)
第七章 乳状液的变型和破乳	(126)
第一节 乳状液的变型.....	(126)
一、变型的简单理论.....	(126)
二、变型的机理.....	(128)
三、变型的滞后现象.....	(129)
四、温度对变型的影响.....	(131)
第二节 乳状液的破乳.....	(134)
一、物理机械方法.....	(135)
二、物理化学方法.....	(137)
三、电破乳法.....	(140)
第八章 原油乳状液的破乳与破乳剂	(141)
第一节 原油乳状液的破乳.....	(141)
第二节 现场原油脱水工艺流程.....	(142)
一、一段电化学脱水.....	(142)
二、两段电化学脱水.....	(143)
三、三段电化学脱水.....	(144)

第三节 原油乳状液破乳机理研究现状·····	(144)
第四节 原油破乳剂·····	(149)
一、国内外原油破乳剂发展概况·····	(149)
二、破乳剂的制备和生产·····	(157)
三、破乳剂应用实例·····	(166)
第九章 含油污水概论·····	(176)
第一节 含油污水简介·····	(176)
第二节 油田污水来源·····	(178)
一、油田环境污染源的构成·····	(178)
二、油田开发生产的主要含油污水来源·····	(180)
第三节 海洋油污染·····	(184)
一、海洋油污染简介·····	(184)
二、海洋油污染来源·····	(184)
第十章 物理法处理含油污水·····	(187)
第一节 重力沉降法除油·····	(187)
一、基本原理·····	(187)
二、自然除油罐·····	(188)
三、斜板除油罐·····	(200)
第二节 粗粒化除油·····	(210)
一、粗粒化除油机理·····	(210)
二、粗粒化材料的选择·····	(211)
三、粗粒化除油装置·····	(212)
四、粗粒化除油器实例·····	(213)
第三节 气浮除油·····	(215)
一、气浮除油的基本原理·····	(215)
二、气浮过程中气泡的作用·····	(218)
三、气浮方法及其流程·····	(219)
四、气浮处理系统的设计计算基础·····	(223)
五、加压溶气气浮系统的设计计算·····	(224)

六、气浮设备实例·····	(227)
第四节 水力旋流器除油·····	(233)
一、水力旋流器简介·····	(233)
二、水力旋流器的优缺点·····	(234)
三、液-液水力旋流器的结构特征·····	(236)
四、液-液水力旋流器分离的基本原理·····	(237)
五、水力旋流器实例·····	(239)
第五节 过滤·····	(243)
一、过滤的基本原理·····	(243)
二、过滤工艺设计·····	(244)
三、滤料及垫层·····	(250)
四、压力式过滤罐·····	(256)
五、过滤设备实例·····	(258)
第六节 含油污水的深度净化·····	(260)
一、活性炭吸附·····	(261)
二、活性碳纤维·····	(265)
三、精细过滤·····	(268)
四、微过滤·····	(270)
五、含油污水深度净化处理设备实例·····	(272)
第十一章 化学法处理含油污水·····	(276)
第一节 絮凝剂、助凝剂·····	(276)
一、絮凝剂·····	(276)
二、絮凝作用机理·····	(278)
三、絮凝动力学·····	(279)
四、影响絮凝的因素·····	(280)
五、絮凝设备·····	(282)
第二节 化学氧化法除油和 COD ·····	(286)
一、概述·····	(286)
二、空气氧化法·····	(287)

三、湿式氧化法·····	(287)
四、臭氧氧化法·····	(288)
五、氯氧化法·····	(290)
六、 H_2O_2 氧化法 ·····	(293)
七、Fenton 试剂氧化法 ·····	(294)
第三节 常用含油污水处理剂·····	(296)
一、无机絮凝剂·····	(296)
二、有机高分子絮凝剂·····	(301)
三、微生物絮凝剂·····	(308)
四、反相破乳剂·····	(309)
五、复配型除油剂·····	(311)
第十二章 生物法处理含油污水 ·····	(312)
第一节 微生物及其生化特性·····	(312)
一、微生物的种类·····	(312)
二、微生物的营养及影响因素·····	(314)
第二节 微生物生长动力学·····	(318)
第三节 污水的可生化性·····	(321)
一、污水可生化性·····	(321)
二、可生化性的评价方法·····	(323)
第四节 活性污泥法·····	(324)
一、基本原理·····	(324)
二、活性污泥法的基本流程·····	(327)
三、活性污泥的性能指标·····	(327)
四、影响活性污泥净化反应的因素·····	(330)
五、各种活性污泥系统·····	(331)
六、活性污泥系统的工艺设计基础·····	(335)
七、二次沉淀池·····	(341)
八、活性污泥的培养与驯化·····	(343)
九、活性污泥法运行中常见的问题·····	(344)

第五节 生物膜法	(347)
一、生物膜法基本原理	(347)
二、生物膜的形成及特点	(348)
三、生物膜净化污水的原理	(349)
四、生物滤池	(350)
五、塔式生物滤池	(361)
六、生物转盘	(362)
第六节 厌氧生物处理技术	(364)
一、厌氧生物处理的机理	(364)
二、影响厌氧生物处理的主要因素	(367)
三、污泥的厌氧消化	(370)
四、含油污水的厌氧生物处理方法	(372)
第十三章 含油污水处理实例	(377)
实例1 油水分离剂在化学驱采出液和含油污水 处理中的应用	(377)
一、概述	(377)
二、实验结果	(378)
实例2 低渗透油藏回注含油污水的深度处理	(381)
一、概述	(381)
二、含油污水处理工艺及结果	(381)
实例3 组合式含油污水处理装置在小区块油田的 应用	(385)
一、概述	(385)
二、组合式含油污水处理装置介绍	(386)
三、现场应用	(388)
实例4 横向流除油器处理油田含油污水	(388)
一、概述	(388)
二、横向流含油污水除油设备基本原理	(389)
三、横向流除油器处理聚合物驱含油污水	(390)

实例 5	水力旋流器处理含油污水	(392)
一、概述		(392)
二、现场配套工艺试验		(393)
实例 6	生物处理法在含油污水 COD 处理工艺中的 应用	(396)
一、概述		(396)
二、中试试验结果		(396)
实例 7	低温含油污水处理工艺	(400)
一、概述		(400)
二、高效水质净化与稳定技术原理		(400)
三、含油污水处理工艺		(401)
四、现场处理结果		(403)
实例 8	油田含油污水精细过滤技术	(403)
一、概述		(403)
二、滤材的优选		(404)
三、现场工业性试验		(404)
实例 9	电絮凝法处理洗槽站高乳化含油污水	(406)
一、概述		(406)
二、电絮凝试验		(407)
实例 10	絮凝床在热电厂含油污水处理系统中的 应用	(409)
一、概述		(409)
二、絮凝床污水处理工艺系统及其工作原理		(409)
三、污水处理系统的运行		(411)
实例 11	斜管沉淀与混凝气浮联合处理厨房含油 污水	(412)
一、概述		(412)
二、污水环境分析及处理工艺		(412)

实例 12	火力发电厂含油污水处理	(415)
一、概述		(415)
二、含油污水处理方案		(415)
三、除油剂		(415)
四、处理费用		(416)
实例 13	机械行业含油污水处理方法	(417)
实例 14	炼油污水的二级气浮	(418)
一、概述		(418)
二、浮选工艺选择		(418)
三、工艺方案的确定		(419)
四、改造后的工艺流程的优点		(420)
实例 15	炼油污水生化处理中的二沉池改造	(421)
一、概述		(421)
二、实验部分		(421)
三、实验结果		(423)
参考文献		(427)

第一章 概 论

乳状液(emulsion)理论的发展是相当零乱的,它有一部分是经典胶体化学的结果,另一部分是古代制备药膏工艺的继续,因此在这门科学中所使用的术语中有些是含糊的。例如英文中“emulsifier”这个词既可以指乳化剂,也可以指乳化设备,就是指设备时也常常有疑问,有时称为均质器,而正确的名称应当是胶体磨。

有关乳状液的定义也有各种不同的表述。这些定义也颇值得我们探讨。

(1) 乳状液是一种液体在另一种和它不相混溶的液体中的极细的分散体。

(2) 乳状液是一个含有两个液相的体系,其中的一相是以球状分散于另一相之中。

(3) 乳状液是两种或多种液体所组成的机械混合物。在一般情况下,这些液体不相混溶。静置、加热、冷冻、搅拌或加入其他化合物,可使此混合物分为两层。

(4) 乳状液是一个两相的体系,其中有一种液体在另一液体中成粗分散体。这两种液体不相混溶。

(5) 乳状液是两种不相混溶的液体混合的极均匀的混合物,其中之一以极细的液珠形式分散于另一液体之中。

(6) 乳状液是在显微镜下可以看见的一种液体的小珠悬浮于另一种液体之中。

(7) 乳状液是油和水所形成的稳定而且均匀的混合物。

(8) 乳状液是一种液体在另一种液体中的稳定分散体。

这些定义都是有价值的,但只有定义(7)和(8)提到稳定性,只有定义(3)提到不稳定性。

应当指出，对于乳状液，有时我们强调的是稳定性。例如将某种类型的溶剂萃取体系当作极不稳定的乳状液，是一个很有价值的概念；又如在原油的乳状液中，我们所希望的是不稳定，这样有利于原油的破乳和含油污水的处理。

对于一相或两相都不是液体的体系是否应包括在乳状液的范围之内，McLachlan 提出了这个问题，并将乳状液定义为一相在另一相中的悬浮体，且此相在界面的作用下状态不变。根据这个定义，那么泡沫和固体在液体中的分散体系皆可当作乳状液。

但根据本书的编写目的，乳状液还是定义为是一种或几种液体以微粒(液滴或液晶)形式分散在另一种不相混溶的液体中构成具有相当稳定性的多相分散体系，由于它们外观往往呈乳状，所以称为乳状液或乳化液。形成的新体系内由于两液相的界面增大，在热力学上是不稳定的。当把油和水放在一起，并通过强力搅拌，可以使一种液体分散在另一种液体中，但停止搅拌很快就会分成不相混溶的两相。但如果加入第三种物质就可以使分散体系稳定性大大增加。把这种使不相混溶的油水两相发生乳化形成稳定乳状液的物质叫乳化剂。乳化剂大多是由亲水基和亲油基组成两亲结构的表面活性剂。在乳状液中以液珠形式被分散的一相叫分散相(或称内相、不连续相)，因此一般乳状液是由分散相、分散介质和乳化剂组成的。

常见的乳状液的一相是水或水溶液(水相)，另一相是与水不相混溶的有机相(通称油相)。外相是水，内相为油的乳状液叫做水包油乳状液，常以 O/W 表示“水包油”；而把外相是油，内相是水的乳状液称为油包水乳状液，常用 W/O 表示“油包水”。

此外，还存在两种互不相溶的有机液体组成的油包水乳状液，但实际应用较少。水和油相在一定的条件下还可以形成油包水乳状液分散在水中或水包油乳状液分散在油中形成的多重乳状液，但最常见的乳状液仍是油包水和水包油两种类型。

乳化剂是乳状液赖以稳定的关键。乳化剂的品种很多，大致可以分为四类，第一类是合成表面活性剂，这类目前用得最多，

它又可分为阴离子型、阳离子型和非离子型三大类。阴离子型应用普遍，非离子型近年来发展较快，因其有耐硬水、不受介质 pH 值限制等优点。第二类是高分子乳化剂。天然的动植物胶、合成的聚乙烯醇等都可以看作高分子乳化剂。这些化合物的分子量大，在界面上不能整齐排列，虽然降低界面张力不多，但它们能被吸附在油水界面上，既可以改进界面膜的机械性质，又能增加分散相和分散介质的亲和力。从而提高了乳状液的稳定性。常用的高分子乳化剂有聚乙烯醇、羧甲基纤维素钠盐以及聚醚型非离子表面活性剂及其他类型的高分子聚合物。其中有些分子量很大，能提高 O/W 型乳状液水相的黏度，增加乳状液的稳定性。第三类是天然产物。磷脂类(如卵磷脂)、植物胶(如阿拉伯胶)、动物胶(如明胶)、纤维素、木质素、海藻胶类等可作 O/W 型乳状液的乳化剂。羊毛脂和固醇类(如胆固醇)等可作 W/O 型乳状液的乳化剂。天然乳化剂的乳化性能较差，使用时常需与其他乳化剂配合。天然乳化剂的价格较高，且有易于水解、对 pH 敏感等缺点。但是，人造食品乳状液和药物乳剂等还缺不了它们，因它们无毒甚至有益，这是合成乳化剂难以比拟的。第四类是固体粉末。一般情况下，用固体粉末稳定的乳状液液滴较粗，但可以相当稳定。常用的有粘土(主要是蒙脱土)、二氧化硅、金属氢氧化物、炭黑、石墨、碳酸钙等。

已知油、水两种互不相溶的液体，在混合分散过程中界面积及界面能增大而形成一种热力学不稳定体系，所以液滴有自发聚结以减少界面积、降低体系总界面能的倾向。为保持乳状液稳定，必须加入第三种物质即乳化剂。

乳化剂吸附在相界面上形成界面膜并使乳状液稳定。乳化剂的作用表现在：降低界面张力使分散体系的势能下降；在界面上形成韧性或高黏度界面膜阻止碰撞而引起的液滴聚并；当乳化剂分子带有电荷时，使液滴表面带电形成双电层，减少液滴接近和碰撞而聚并的几率。

为增强乳状液的稳定性可采取以下措施：

(1) 改变界面膜的物理性质

乳化剂形成的界面膜机械强度越大,液滴相互碰撞时膜被破坏的可能性就越小,为提高界面膜的强度,通常使用混合表面活性剂乳化剂。混合乳化剂体系一般由一种水溶性表面活性剂和一种油溶性表面活性剂组成。两种表面活性剂分子间的相互作用使界面膜中分子排列更紧密,增强了界面膜的机械强度。如司盘型的山梨醇酯(油溶性表面活性剂)与吐温型聚氧乙烯山梨醇酯(水溶性表面活性剂)常被用作混合乳化剂。由于聚氧乙烯山梨醇酯与水能发生强烈的相互作用,而它的亲油基比亲油性强的山梨醇酯更多地伸向水相,使两者的亲油基在界面膜上相互更接近,形成比单独使用时更强的界面膜。

为提高界面膜的强度,有时也加入极性有机物。在表面活性剂的界面膜中加入脂肪醇、脂肪酸及脂肪胺等极性有机物,可使界面膜的强度大为提高(表现为界面黏度增大),不易破裂。这是由于界面吸附层中表面活性剂分子与极性有机分子形成“复合物”的结果。由于脂肪醇等极性有机物具有较小的亲水端基,能更有效吸附在界面上和插入表面活性剂分子之间,形成更紧密的定向排列。即极性有机物与表面活性剂形成协同作用的复合物,可更好地发挥界面膜的保护作用。

(2) 高分子聚合物的吸附

乳状液可以很好地被高分子聚合物(简称高聚物)吸附而稳定。当乳状液的分散的液滴表面吸附高聚物时形成高分子吸附层,有阻止液滴间的聚并作用而使乳状液稳定。聚合物分子可以以链轨、链环及链尾等三种形式吸附在界面上,但其稳定作用只决定于足够长的链尾和链环,这些高聚物分子的突出部分才是起到有效的位阻稳定作用的。

高聚物的吸附能与液滴稳定作用有关。吸附能太低,高聚物不能吸附到界面上;吸附能太高,导致所有链节都能吸附粘结在界面上,达不到链环和链尾的位阻作用,只能吸附在两者之间合适范围内才能起到稳定作用。