

复合絮凝法预处理高浓度煤化工废水影响因素研究

连国奇^{1,2}, 全双梅^{1*}

(1.六盘水师范学院化学与材料工程学院, 贵州 六盘水 553004; 2.中国科学院大学, 北京 100049)

摘要:煤化工废水有机污染物种类多, 严重威胁人类的生命健康, 对高浓度煤化工废水进行预处理变得尤为重要。以贵州某煤化工废水为研究对象, 对废水进行过滤酸化, 并加入絮凝剂进行絮凝沉淀处理, 得到最佳 pH 和絮凝剂的配比, 通过改进絮凝沉淀法研究不同因素等对废水处理效果的影响, 进而得到最佳的处理方案。结果表明, 酸化+聚合氯化铝+聚丙烯酰胺的絮凝沉淀法的 COD 去除率达到 80.92%, 废水的处理效率较高。

关键词:煤化工废水; 改进絮凝沉淀法; 酸化法; 复合絮凝

中图分类号: X703

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2017)09-0139-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2017.09.032

Influencing factors for complex flocculation pretreatment of high concentration coal chemical wastewater

LIAN Guo-qi^{1,2}, TONG Shuang-mei^{1*}

(1.School of Chemistry and Materials Engineering, Liupanshui Normal University, Liupanshui 553004, China;

2.University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: There are many kinds of organic pollutants in coal chemical wastewater, which seriously threaten the life and health of human beings. It is very important to pre-treat with high concentration coal chemical wastewater. In this paper, taking the coal chemical wastewater from a project in Guizhou province as research object, the waste water is first filtrated and acidified and then is flocculated and precipitated by adding with flocculant. The best pH value and flocculant dosage are obtained. By improving the flocculation and precipitation method, the effects of different factors on wastewater treatment are studied. Finally, the optimal treatment scheme is obtained. The results show that the removal rate of COD is 80.92% through the flocculation and precipitation method with acidification+polyaluminum chloride+polyacrylamide, and the treatment efficiency for wastewater is higher.

Key words: coal chemical wastewater; improved flocculation sedimentation method; acidification method; compound flocculation

煤化工废水中有机污染物种类多、难降解、色度高、毒性大、浓度高, 成分非常复杂^[1], COD 值一般为 5 000~15 000 mg/L, 严重污染水源生态环境。目前, 对煤化工废水的预处理多采用絮凝沉淀法、溶剂萃取法、化学沉淀法、酸化法和气浮法等单一的物化方法, 但出水 COD 还是较高, 依然存在难降解有机物^[2]。对于煤化工废水的预处理的研究, 秦树林^[3]采用酸化法进行煤化工废水的预处理, 废水 pH 小于 2 时, COD 去除率达到 37%, 出水色度也降低了很多, 但会增加容器的防腐成本。施新锋等^[4]用 PAM 和硫酸铁对焦化废水进行絮凝处理, 结果表明, pH 为 6, 最佳硫酸铁与 PAM 配比下, 废水色度去除率为 72.1%, COD 值为 108.6 mg/L。范树军等^[5]利用萃取溶剂二异丙醚和甲基异丁基甲酮分别对废水进行处理, 结果表明, 对污水中的酚类甲基

异丁基甲酮的脱除效率较好, COD 降低幅度较大。

针对煤化工废水难降解、高浓度的特性, 笔者以贵州某煤化工废水为研究对象, 提出改进絮凝沉淀法对废水过滤酸化处理, 分别加入 3 种不同的絮凝剂进行絮凝沉淀, 得到最佳 pH 和絮凝剂的配比^[6-8]; 将聚丙烯酰胺溶液和最佳絮凝剂溶液加入到酸化处理过的废水中, 研究不同因素对废水处理效果的影响, 进而得到最佳的处理方案。

1 实验材料与方法

1.1 主要试剂及仪器

选用的试剂均为分析纯, 分析用水是超纯水。主要试剂包括: 35% 氢氧化钠溶液、37% 浓盐酸、98% 浓硫酸、硫酸汞、硫酸银、七水合硫酸镁、重铬酸钾、10% 明矾、1% 聚丙烯酰胺、10% 聚合氯化铝、10%

收稿日期: 2017-05-15

基金项目: 贵州省科学技术基金项目(黔科合 J 字 LKLS[2013]17 号); 六盘水师范学院科研计划项目(1pssy201114, 1pssy201210)

作者简介: 连国奇(1981-), 男, 博士, 讲师, 研究方向为环境化学及分析化学, lqg0377@126.com; 全双梅(1983-), 女, 硕士, 副教授, 研究方向为环境与资源科学, 通讯联系人, tsm83@163.com。

聚合硫酸铁、30%双氧水、二水合氯化钙、二氧化锰、磷酸氢二钾、十二水合磷酸氢二钠、磷酸二氢钾、六水合氯化铁、硫酸亚铁。

主要仪器:海门其林贝尔 GL-3250A 型微型磁力搅拌器、卫凯 JJ-DW-90W 型电动搅拌器、LEICI 牌 PHS-3C 型 pH 计、英华 MZY300CPR 型 COD 测定仪、盛奥华 6B-12 型消解器、明蓝 MHWS-P80A 智能恒温恒湿培养箱、ACO-318 型电磁式空气压缩机、边华 HD-2011 型溶解氧仪、ZYKX-PCDX-FB-40 系列超纯水机。

1.2 水质分析

废水来自贵州煤化工废水,主要取自焦化工艺段和气化工艺段的末端处,废水的成分复杂,外观呈不透明棕黑色。水质情况如表 1 所示。

表 1 水质指标分析

类别	pH	色度/度	挥发酚/(mg·L ⁻¹)	COD/(mg·L ⁻¹)
数值	7.2~8.1	7500	1308	22386

1.3 实验方法

将不同阶段的煤化工废水进行等倍数稀释,取稀释样本 10 mL 置于锥形瓶中,加入 0.2 mg 硫酸汞、5 mL 重铬酸钾溶液和 15 mL 硫酸银溶液,对待测液进行恒温加热 2 h 并稀释,冷却后加入 0.05 mL/L 的硫酸亚铁溶液,根据硫酸亚铁溶液的消耗量测量待测水样的 COD 值。利用改进絮凝沉淀法对废水过滤酸化处理。对煤化工废水进行过滤后,加入浓盐酸进行酸化处理,随后分别加入明矾、聚合硫酸铁和聚合氯化铝 3 种絮凝剂进行沉淀处理,将聚丙烯酰胺溶液和最佳絮凝剂溶液进行联合使用,加入到酸化处理过的废水中,研究沉降时间、搅拌时间、废水 pH 和药品投加量等对废水处理效果的影响,进而得到最佳的处理方案。

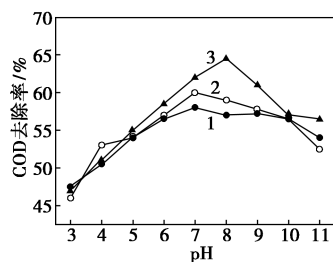
2 实验结果与分析

2.1 最佳混凝剂的选择

2.1.1 最佳 pH 的确定

废水酸化处理后用 NaOH 溶液调节 pH 为 3~11,分别加入明矾溶液、聚合硫酸铁溶液和聚合氯化铝溶液,确定 3 种絮凝剂各自处理废水的最佳 pH,并比较每种絮凝剂在不同 pH 条件下对废水的处理效果。pH 对 3 种絮凝剂处理效果的影响如图 1 所示。

在废水处理过程中,pH 对絮凝剂作用和性质、胶体表面电荷 Zeta 电位等有较大影响,进而影响絮凝效果^[9-11]。不同种类的絮凝剂都有最佳 pH。由



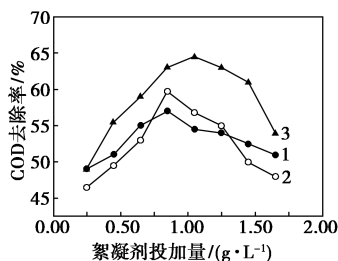
1—明矾;2—聚合硫酸铁;3—聚合氯化铝

图 1 pH 对 3 种絮凝剂处理效果的影响

图 1 可以看出,不同 pH 下,明矾、聚合氯化铝和聚合硫酸铁 3 种絮凝剂发生的水解反应程度是不同的,水解形态不同,絮凝沉淀效率也有所不同。废水 pH 在 3~7 的范围内,3 种絮凝剂随着废水 pH 的增大,COD 去除率都在增大;废水 pH 大于 8 时,废水的 COD 去除率都急剧下降。即明矾、聚合硫酸铁和聚合氯化铝 3 种絮凝剂的最佳絮凝 pH 分别为 7、7 和 8。

2.1.2 最佳投加量的确定

在各自最佳 pH 的条件下,分别用明矾、聚合氯化铝和聚合硫酸铁 3 种絮凝剂对煤化工废水进行絮凝沉淀处理。试验过程为:将饱和 NaOH 溶液滴加至酸化的煤化工废水中,调节废水的 pH 至絮凝剂的最佳 pH,并加入 0.25~1.65 g/L 的絮凝剂。絮凝剂加入后剧烈搅拌 5 min,静置沉淀 45 min,然后测量上清液的 COD 值,计算 COD 去除率。3 种絮凝剂的加入量对废水处理的影响如图 2 所示。



1—明矾;2—聚合硫酸铁;3—聚合氯化铝

图 2 3 种絮凝剂加入量对 COD 去除率的影响

絮凝剂投加量与絮凝体在废水中的产生数量有直接的关系,决定废水中胶体的脱稳作用,对于絮凝起着关键作用。由图 2 可以看出,絮凝剂的投加量对废水 COD 去除率有较大的影响,絮凝剂加入量较少时,吸附架桥作用较弱,絮凝剂的水解反应较弱,胶体表面电荷 Zeta 电位中和少,对污水的絮凝效果较差,无明显分层现象,絮凝体无弹性较松散;沉降后,透光率较低,部分有机污染物没有发生絮凝,导致 COD 的去除率减小;在一定范围内,随着絮凝剂

投入量的增加,絮凝剂的水解活性增大,对污水的絮凝效果明显增加,COD去除率增大;絮凝剂投入过量时,会包围离子表面吸附活性点,进而影响架桥作用,使得废水中有机物趋于稳定,COD去除率降低,絮凝效果变弱。在最佳絮凝pH下,明矾、聚合硫酸铁和聚合氯化铝3种絮凝剂的最佳投加量分别为0.85、0.85 g/L和1.05 g/L。

2.1.3 最佳絮凝剂确定

明矾、聚合硫酸铁和聚合氯化铝单独对煤化工废水进行处理时的最佳pH分别为7、7和8;与明矾、聚合硫酸铁相比,当pH=7时,聚合氯化铝的絮凝效果较好,pH=8为聚合氯化铝的最佳絮凝效果;3种絮凝剂的加入量都为0.85 g/L时,聚合氯化铝的COD去除率明显高于明矾和聚合硫酸铁。主要由于聚合氯化铝可以提供多羟基络合离子,通过交联、架桥和粘附作用,强烈吸附胶体微粒,利于有机物的降解。因此,聚合氯化铝的最佳絮凝条件:pH值为8,投加量为1.05 g/L。

2.2 改进絮凝沉淀法对处理效果的影响

2.2.1 聚丙烯酰胺对复合絮凝处理效果的影响

煤化工废水酸化处理后,加入饱和NaOH溶液至pH为8,聚合氯化铝的投加量为1.05 g/L,然后加入0.013~0.027 g/L聚丙烯酰胺,剧烈搅拌5 min,静置沉淀45 min,然后测量上清液的COD值,计算COD去除率。聚丙烯酰胺投加量对COD去除率的影响如图3所示。

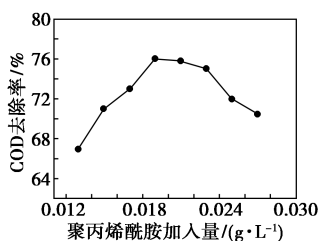


图3 聚丙烯酰胺加入量对COD去除率的影响

无机絮凝剂与聚丙烯酰胺联合使用可以加速絮凝体的沉淀,絮体颗粒凝结变大,净化效果比较显著。由图3可以看出,当聚丙烯酰胺的投加量小于0.019 g/L时,随着投加量的增加,废水COD去除率显著增大。主要由于聚丙烯酰胺水解会产生高分子长链,增加与胶体微粒吸附和碰撞的机会,形成吸附架桥,使污染物颗粒变大下沉,使得废水的COD去除率增加;聚丙烯酰胺投加量为0.019 g/L时,废水的COD去除率最大;投加量在0.019~0.021 g/L时,随着聚丙烯酰胺投加量的增加,COD去除率变化较小,表明聚丙烯酰胺网捕和吸附作用达到饱和

状态;当聚丙烯酰胺投加量高于0.021 g/L时,COD去除率呈下降趋势,主要由于聚丙烯酰胺本身是难降解的有机物,用量增加到一定数值时,会导致废水的COD去除率下降。

2.2.2 pH对复合絮凝效果的影响

煤化工废水经过酸化处理后,加入聚合氯化铝1.05 g/L,聚丙烯酰胺0.019 g/L,用饱和NaOH溶液调节废水的pH,剧烈搅拌5 min,静置沉淀45 min,然后测量上清液的COD值,计算COD去除率,pH对废水处理效果的影响如图4所示。

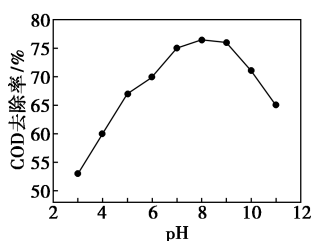


图4 pH对复合絮凝效果的影响

聚合氯化铝和聚丙烯酰胺的最适pH范围相似,若pH高于8时,影响对废水的处理效果,因此,对聚合氯化铝和聚丙烯酰胺联合使用处理煤化工废水时应研究pH对处理效果的影响。由图4可以看出,随着pH的增加,煤化工废水的COD去除率先增大后降低,pH为8时去除效果最好,pH为7~9时COD去除率相对较高。这主要是由于pH较小时,聚合氯化铝水解产物易与有机物形成金属络合物,COD去除率相对较低;废水溶液为强碱性时,聚合氯化铝的水解产物易转化为凝胶,电荷较低,进而影响混凝作用;煤化工废水为偏碱性或中性时,产生的胶体较多,对废水中有机物的吸附作用较强;加入聚合氯化铝后使胶体颗粒产生脱稳,再加入聚丙烯酰胺后,在pH为8时网捕和架桥作用最大,絮体也聚集最快,胶体颗粒物迅速长大,沉降性和密实性较好;溶液为强酸或强碱性时,使得聚丙烯酰胺分子链上的电荷量增加,聚合物分子的伸展度降低。因此,聚合氯化铝+聚丙烯酰胺的最佳pH=8。

2.2.3 搅拌时间对复合絮凝处理效果的影响

煤化工废水酸化处理后,加入聚合氯化铝1.05 g/L,聚丙烯酰胺0.019 g/L,用饱和NaOH溶液调节废水的pH为8,搅拌3~17 min,静置沉淀45 min,然后测量上清液的COD值,计算COD去除率,搅拌时间对复合絮凝效果的影响如图5所示。

由图5可以看出,搅拌时间小于9 min时,随着搅拌时间的增加,COD去除率逐渐增加。主要由于增加搅拌时间,絮凝体易形成大矾花并快速沉降。

若搅拌时间太短,絮凝体不能与废水充分融合,且絮凝体生长时间不足,絮凝效果较低;当搅拌时间为 9 min 时,絮凝体生长充分,废水的处理效果最佳,吸附效果最强;若搅拌时间过长会使得絮凝体破碎,导致煤化工废水 COD 去除率不断下降。

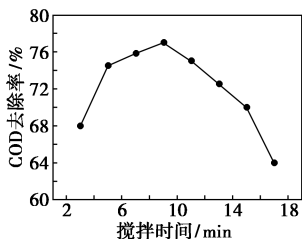


图 5 搅拌时间对复合絮凝效果的影响

2.2.4 沉降时间对复合絮凝处理效果的影响

废水酸化处理后,加入聚合氯化铝 1.05 g/L,聚丙烯酰胺 0.019 g/L,用饱和 NaOH 溶液调节废水 pH 为 8,搅拌 8 min,静置沉淀 15~95 min,然后测量上清液的 COD 值,计算 COD 去除率,沉降时间对复合絮凝效果的影响如图 6 所示。

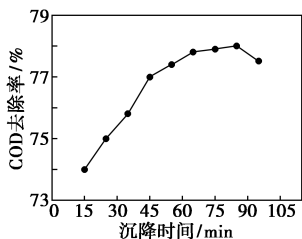


图 6 沉降时间对复合絮凝效果的影响

沉降时间过长,不仅浪费时间,而且会使悬浮物质重新溶解;沉降时间较短,不容易除去沉淀。由图 6 可以看出,沉降时间小于 85 min 时,随着沉降时间的增加,絮凝处理效果不断提高,煤化工废水 COD 去除率也不断增加。沉降时间 15~45 min 的絮凝效果增加更明显,沉降时间在 65~95 min 的范围内,废水 COD 去除率基本不变,表明最佳沉降时间为 65 min。

在最佳加入量、pH、搅拌时间、沉淀时间条件下对改进絮凝沉淀方案进行分析,最佳复合絮凝预处理方案为:酸化+聚合硫酸铁+聚丙烯酰胺,该方案 COD 去除率为 80.92%,成本较低。改进絮凝沉淀处理方案比较结果如表 2 所示。

表 2 改进絮凝沉淀处理方案比较

改进方案	成本/ [元·(t 废水) ⁻¹]	COD 去除率/%
酸化+明矾+聚丙烯酰胺	1.832	66.31
酸化+聚合硫酸铁+聚丙烯酰胺	1.753	67.52
酸化+聚合氯化铝+聚丙烯酰胺	1.324	80.92

3 结论

针对煤化工废水难降解、高浓度的特性,通过改进絮凝沉淀法对废水进行预处理,系统分析了复合絮凝的最佳条件,得出以下结论:

(1)明矾、聚合硫酸铁和聚合氯化铝 3 种絮凝剂的最佳絮凝 pH 分别为 7、7 和 8;明矾、聚合硫酸铁和聚合氯化铝 3 种絮凝剂的最佳投加量分别为 0.85、0.85 g/L 和 1.05 g/L。

(2)当聚丙烯酰胺的投加量小于 0.019 g/L 时,随着投加量的增加,废水 COD 去除率显著增大,聚丙烯酰胺最适的加入量为 0.019 g/L。聚合氯化铝+聚丙烯酰胺复合絮凝时,随着 pH 的增加,煤化工废水的 COD 去除率先增大后降低,pH 为 8 时去除效果最好,pH 为 7~9 时 COD 去除率相对较高。

(3)聚合氯化铝+聚丙烯酰胺复合絮凝时,搅拌时间为 9 min 时去除效果最好;随着沉降时间的增加,絮凝处理效果不断提高,沉降时间为 65 min 最佳。

(4)在最佳加入量、pH、搅拌时间、沉淀时间进行研究,所得最佳复合絮凝预处理方案:酸化+聚合氯化铝+聚丙烯酰胺,该方案 COD 去除率为 80.92%,且成本较低。

参考文献

- [1] 王香莲,湛含辉,刘浩.煤化工废水处理现状及发展方向[J].现代化工,2014,34(3):1-4.
- [2] 王香爱,张洪利,杨珊,等.工业污水处理技术及前景[J].应用化工,2017,46(2):216-221.
- [3] 秦树林.高浓度切削废液多元预处理工艺的影响研究[J].环境科学与技术,2013,36(S1):177-179,222.
- [4] 施新锋,娄明华,钱佩琪.消除絮凝沉淀法测定氨氮的干扰[J].干旱环境监测,2013,27(1):37-39,48.
- [5] 范树军,张焕彬,付建军.铁炭微电解/Fenton 氧化预处理高浓度煤化工废水的研究[J].工业水处理,2010,30(8):93-95.
- [6] 冯一伟,柴涛.酸化-复合絮凝法预处理煤化工废水[J].环境工程学报,2016,10(3):1310-1316.
- [7] 范树军,张焕彬,付建军.铁炭微电解/Fenton 氧化预处理高浓度煤化工废水的研究[J].工业水处理,2010,30(8):93-95.
- [8] 钟琼,王朝明,蔡宏辉,等.絮凝沉淀法处理电解金属锰废水的研究[J].环境工程,2013,31(2):35-37.
- [9] 胡佳欣,汤洁,谢添,等.混凝-芬顿联合预处理煤化工废水分析[J].河南科技大学学报(自然科学版),2015(6):96-99.
- [10] 张文存,王丽莉,姜玥.氨氮吹脱+Fenton 氧化预处理煤化工污水[J].现代化工,2015(5):129-132.
- [11] 孙秀君.超声波预处理含酚废水技术研究[J].应用化工,2016,45(1):190-191. ■