

# PAC-PAM 复合絮凝剂处理燃煤电厂 脱硫废水的研究

郑铭灏<sup>1</sup>, 赵飞<sup>1</sup>, 张净瑞<sup>1</sup>, 陈雨王飞<sup>1</sup>, 林清锦<sup>1</sup>, 苑志华<sup>2\*</sup>

(1. 盛发环保科技(厦门)有限公司, 福建 厦门 361022;

2. 中国科学院城市环境研究所, 福建 厦门 361021)

**摘要:**考察了现阶段燃煤电厂脱硫废水常用水处理药剂聚合氯化铝(PAC)与聚丙烯酰胺(PAM)联合用于预处理脱硫废水时,药剂的离子形态、絮凝剂选择、药剂投加量、反应速率、溶液 pH 对絮凝效果的影响及其影响机理。絮凝试验结果表明,非离子形态 PAM 在低投加量情况下的絮凝效果优于 C-PAM 和 A-PAM;相较于 PAFC、PAFS、PFS 等絮凝剂, PAC 的絮凝效果较好,且其与 PAM 质量比为 10:1, pH=8, 转速为 250 r/min 条件下,除浊率达 99.3%,此时上清液浊度为 30.2 NTU, SS 值为 58 mg/L,可满足脱硫废水水质指标中对 SS 的出水要求。

**关键词:**脱硫废水;聚合氯化铝;聚丙烯酰胺

中图分类号:X703.1

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2022)05-0178-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.05.034

## Study on PAC-PAM compound flocculant for treatment of desulfurization wastewater from coal-fired power plants

ZHENG Ming-hao<sup>1</sup>, ZHAO-Fei<sup>1</sup>, ZHANG Jing-rui<sup>1</sup>, CHEN Yu-wang-fei<sup>1</sup>,  
LIN Qing-jin<sup>1</sup>, YUAN Zhi-hua<sup>2\*</sup>

(1. Shengfa Environmental Protection (Xiamen) Co., Ltd., Xiamen 361022, China;

2. Institute of Urban Environment, Chinese Academy of Sciences, Xiamen 361021, China)

**Abstract:** The impacts of the ion morphology of flocculant, flocculant selection, the dosage of flocculant, reaction rotation speed and solution pH on the flocculation effect are investigated, and the impacting mechanism is explored when polyaluminum chloride (PAC) and polyacrylamide (PAM) are jointly used to pretreat the desulfurization wastewater from coal-fired power plants. The flocculation test results show that the flocculation effect by non-ionic form PAM is better than that by C-PAM and A-PAM under the condition of low dosage. Compared with PAFC, PAFS, PFS and other flocculants, PAC has better flocculation effect. The removal rate of turbidity reaches 99.3% when the mass ratio of PAC to PAM is 10:1, pH=8, and the rotating speed is 250 r·min<sup>-1</sup>. Meanwhile, the turbidity of supernatant is 30.2 NTU and the SS value is 58 mg·L<sup>-1</sup>, which can meet the requirement on SS in effluent for the quality index of desulfurization wastewater.

**Key words:** desulfurization wastewater; polyaluminum chloride; polyacrylamide

目前,国内燃煤电厂多数采用三联箱工艺对脱硫废水中的悬浮物及重金属进行预处理,其工艺流程一般为氧化预调节→中和→沉淀→絮凝→澄清<sup>[1-2]</sup>。三联箱工艺在稳定运行的条件下可有效地处理脱硫废水中的重金属及悬浮物,但在实际运行过程中易受废水水质波动、温度、运行操作不当等因素的影响,使得出水水质达不到设计标准<sup>[3-4]</sup>。此外三联箱加药系统在三联箱工艺实际运行中易出现由于吸收塔浆液浓度、吸收塔内部反应环境和旋流子运行状况的不同导致其水质与设计水质差异较大

的状况,此时三联箱工艺的加药系统还停留在人工加药上,会使加药系统无法精准加药<sup>[5]</sup>。当投药量过低时会导致三联箱的运行出水水质难以达标,当投药量过高时会使得电厂处理成本大幅增加,还会引起废水出现的“二次污染”问题<sup>[6]</sup>。

絮凝是影响三联箱工艺处理效果的决定性因素,其处理效果直接影响着脱硫废水达标情况、后续深度处理工艺的运行情况及整体工艺的运行成本。现阶段,三联箱中多采用聚合氯化铝和聚丙烯酰胺来预处理脱硫废水。聚合氯化铝(PAC)是现阶段

收稿日期:2021-06-04;修回日期:2022-03-11

基金项目:厦门市科技计划项目(3502Z20203076)

作者简介:郑铭灏(1996-),男,本科,助理工程师,研究方向为电厂脱硫废水前端预处理技术,minghaozheng233@qq.com;苑志华(1983-),男,博士,副研究员,硕士生导师,研究方向为废水处理技术及其对新兴污染物的影响,通讯联系人,zhuan@iue.ac.cn。

燃煤电厂中常用的预处理药剂,该物质溶于水后会形成带正电荷的絮凝胶团,从而对废水中带负电的胶体和悬浮物起到电中和及压缩双电层作用<sup>[7]</sup>。聚丙烯酰胺(阴离子型聚丙烯酰胺 A-PAM、阳离子型聚丙烯酰胺 C-PAM 和非离子型聚丙烯酰胺 PAM)是丙烯酰胺均聚物或与其他单体共聚而得聚合物的统称,由于其结构单元中含有酰胺基使之具有良好的桥连网捕的作用,在对高悬浮物及高浊度的废水处理中应用广泛<sup>[8]</sup>。从絮凝反应机理分析,无机高分子絮凝剂在絮凝反应中主要起颗粒脱稳的作用,反应所产生的絮体分子链较短,沉降较为困难,而将有机高分子絮凝剂引入无机高分子絮凝剂体系,可以通过架桥及卷扫作用将短分子链的絮体形成密实的大絮团<sup>[9]</sup>,从而达到协同增效的效果。

笔者以中国天津市某火电厂的脱硫废水原水为试验水样,将工业废水处理行业中常用的无机高分子絮凝剂(聚合氯化铝 PAC、聚合硫酸铁 PFS、聚合氯化铝铁 PAFC、聚合硫酸铝铁 PAFS)和 PAM 复合使用,比较各无机高分子絮凝剂与 PAM 复配时对絮凝效果的影响,并探究不同离子形态的 PAM、絮凝剂质量比、搅拌转速、反应 pH 等影响因素对絮凝性能的影响,同时,验证了 PAC-PAM 复合絮凝剂对反应体系中 $\zeta$  电位及粒度的影响。

## 1 材料与方法

### 1.1 试验仪器

联华 ZR8 型六联混凝试验搅拌器;联华 5B-3A 型水质参数分析仪;联华 S-1 型便携式 pH 计;力辰 YH21 型精密分析天平;联华 WGZ-300 型浊度计;马尔文 MS2000 型亚微米/微米级激光粒度分析仪;马尔文 ZetaPALS 型 $\zeta$  电位仪等。

### 1.2 试验水样

试验用脱硫废水取自中国天津市某电厂的旋流器出水,其水质指标如表 1 所示。

表 1 脱硫废水原水水质表

指标	数值	指标	数值
pH	6.21	Zeta 电位/mV	-17.47
电导率/(mS·cm <sup>-1</sup> )	27.7	$\rho(\text{Ca}^{2+})/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	559
浊度/NTU	4327	$\rho(\text{Mg}^{2+})/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	7870
SS/(mg·L <sup>-1</sup> )	15467	$\rho(\text{SO}_4^{2-})/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	13116
COD/(mg·L <sup>-1</sup> )	285.7	$\rho(\text{Cl}^-)/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	6559
粒度/ $\mu\text{m}$	3.739		

由表 1 可知,该电厂的脱硫废水呈弱酸性,废水中固含量和含盐量较高,是较为恶劣也比较具有代表性的脱硫废水水样。

### 1.3 试验药剂

0.5% A-PAM 溶液(分子质量为 1 200 万)、0.5% C-PAM 溶液(分子质量为 1 200 万)、0.5% PAM 溶液(分子质量为 1 200 万),阿拉丁试剂有限公司生产;5% PAC 溶液,山东西亚化学股份有限公司生产;5% PFS 溶液,山东辰远化工股份有限公司生产;5% PAFS 溶液,河南正远化工股份有限公司生产;5% PAFC 溶液,亿升化工股份有限公司生产。

### 1.4 试验方法

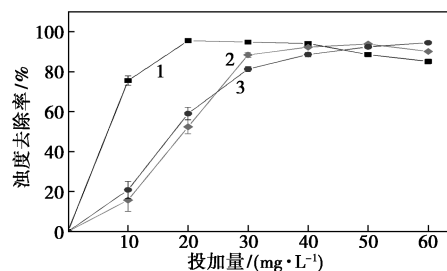
在六联混凝试验搅拌器中加入 1 L 的脱硫废水原水,并用酸液或碱液调节 pH,随后分别加入不同质量的絮凝剂溶液,降下搅拌桨后开始絮凝反应。絮凝反应时间持续 3 min(转速为 250 r/min),反应结束后静置 10 min,待絮团彻底沉降。静置结束后取水样上清液测定其浊度和 $\zeta$  电位变化情况,用吸管吸取搅拌杯底部的混凝絮体测试其粒度变化。

## 2 结果与讨论

### 2.1 影响絮凝效果的关键因素探究试验

#### 2.1.1 不同离子形态 PAM 对絮凝效果的影响

不同离子形态 PAM 对脱硫废水絮凝反应出水浊度变化的影响如图 1 所示。



1—非离子型 PAM;2—阴离子型 PAM;3—阳离子型 PAM

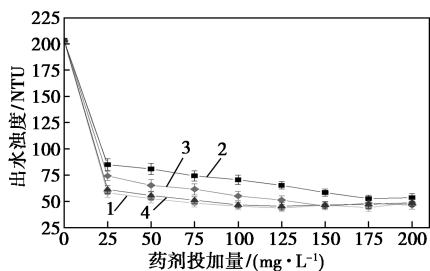
图 1 不同离子形态 PAM 对浊度去除率的影响

由图 1 可知,不同离子形态的聚丙烯酰胺的浊度去除率随着投加量的增大而增大,达到最高点后趋于平缓。其中非离子型 PAM 有效率最高,当其投加量达 20 mg/L 时,最高浊度去除率为 95.5%。而 A-PAM 和 C-PAM 在投加量 50、60 mg/L 时的最高浊度去除率分别为 93.8%、94.5%。原因为聚丙烯酰胺在偏弱酸性和中性的脱硫废水中水解时易发生酰亚胺化反应,这种反应会随 pH 的降低而增强,而该反应产物会在酸性和中性的反应环境中稳定性较

强,使得聚丙烯酰胺在水中形成互相交联的凝胶,从而无法产生较好的絮凝效果。因此由于 C-PAM 和 A-PAM 具有较高的水解度,在脱硫废水的絮凝处理中效果反而不如非离子型 PAM。

### 2.1.2 不同无机高分子絮凝剂对出水浊度的影响

不同絮凝剂与 20 mg/L 的 PAM 复配对脱硫废水絮凝反应出水浊度的影响如图 2 所示。



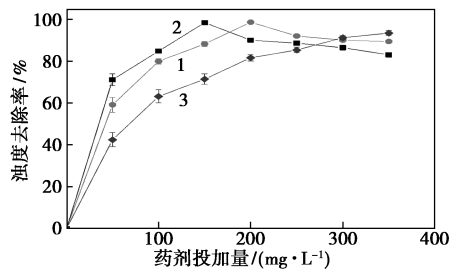
1—PAC;2—PFS;3—PAFS;4—PAFC

图 2 不同无机高分子絮凝剂对出水浊度的影响

从图 2 可知,在混凝试验过程中,出水浊度随着药剂的投加量的提高而降低,达到最低值后趋于平稳。无机高分子絮凝剂对脱硫废水的絮凝能力排序为 PAC>PAFC>PAFS>PFS。其中 PAC 投加量为 125 mg/L 时出水浊度最高,为 43.6 NTU。聚合氯化铝铁的絮凝能力次之,而聚合硫酸铝铁和聚合硫酸铁的絮凝能力较差,并且在试验中出现随投加量增大而溶液色度逐渐增大、pH 逐渐减小的特点,当 PSF 和 PAFS 投加量达 150 mg/L 时,溶液 pH 分别降低至 3.4 和 4.1,后续需要继续调节 pH 才可达到达标排放标准的要求。综上,选择 PAC 与非离子型 PAM 复配具有较好的经济性和絮凝效果。

### 2.1.3 PAC-PAM 质量比对絮凝效果的影响

PAC 与 PAM 不同投加质量比  $P [m(\text{PAC}) : m(\text{PAM})]$  复配对脱硫废水原水处理效果的影响如图 3 所示。



1—P=5:1;2—P=10:1;3—P=15:1

图 3 PAC 与 PAM 不同质量比  $P$  对浊度去除率的影响

由图 3 可知,浊度去除率随总投药量的增加先

增加后缓慢下降,而不同质量比复合絮凝剂在同一投加量条件下絮凝效果大不相同。其中 PAC 与 PAM 质量比为 10:1 的复合絮凝剂组合在投药量达 200 mg/L 时具有最佳的处理效果,其浊度去除率可达 98.7%。原因是絮凝过程中一般随着投药量增加而絮凝效果逐渐增强,故投药量过小时,胶体分子无法完全脱离稳态形成团状絮体,此时絮凝效果无法达到预期;而当投药量过多时,溶液中  $\zeta$  电位由负转正,此时颗粒会受范德华力的作用与絮凝剂产生的带正电的胶体粒子相互排斥,发生再稳现象,导致絮凝效果相较于最优点有所下降<sup>[10]</sup>。从经济性角度分析,PAC 与 PAM 质量比为 10:1 时,投药量为 200 mg/L 的投加成本比投药量为 250 mg/L 的少约 10% (以市场价 PAC 2 000 t/元, PAM 20 000 t/元计),所以最佳投加量为 200 mg/L 和最佳投加质量比为 10:1。

### 2.1.4 转速对絮凝效果的影响

搅拌转速对絮凝出水的影响如图 4 所示。

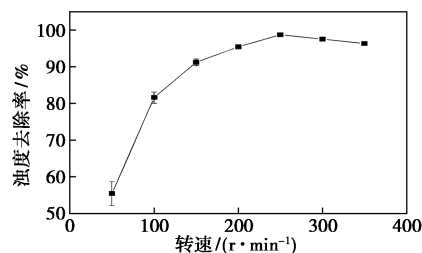


图 4 转速对浊度去除率的影响

由图 4 可知,转速对浊度去除率的影响较为明显,当搅拌转速低于 250 r/min 时,浊度去除率随着转速增大而增大;当搅拌转速达到 250 r/min 时,浊度去除率达到最高;当反应搅拌转速高于 250 r/min 时,浊度去除率随着转速增大而减小。这主要是由于转速较低时,废水难以与药剂充分混合,从而导致药剂无法完全发挥脱稳及吸附架桥作用;而当转速较高时,于絮凝初期形成的絮花会受到来自搅拌产生的强剪切力的破坏,此时絮花难以形成大絮团,反应结束后部分絮花会停留于上清液,影响出水澄清度。只有当搅拌转速较为合适时,药剂中的高分子链产物和阳离子水解产物才能在水溶液中保持较为稳定的状态,从而充分发挥吸附电中和及絮凝架桥作用<sup>[11]</sup>。因此最佳搅拌转速为 250 r/min,此时其对应的混凝搅拌速度梯度  $G$  值为 142.9。

### 2.1.5 pH 对絮凝效果的影响

反应环境溶液 pH 对絮凝出水的影响如图 5

所示。

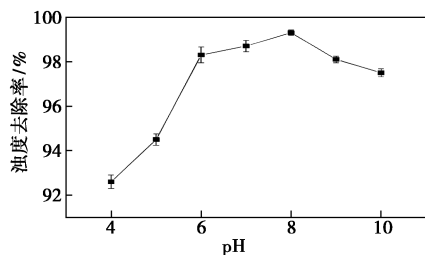


图5 pH对浊度去除率的影响

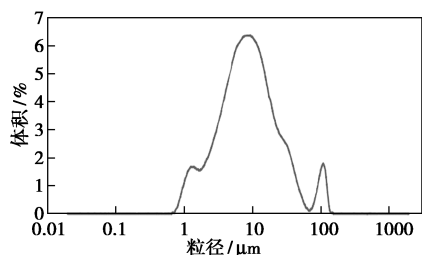
由图5可知,反应体系中pH达到8以前,浊度去除率随着pH的增大而增加;当反应体系中pH达到8时絮凝效果最好,除浊率为99.3%;当pH继续增大至10时,浊度去除率随着pH的增大而小幅下降。这是由于pH变化引起废水中悬浊液颗粒及污染物胶体电荷量及带电性质的改变,同时也改变了絮凝剂的水解形态及水解产物,进而影响到絮凝效果<sup>[12]</sup>。脱硫废水中悬浊液颗粒一般带负电荷,而PAC中含有的金属离子及其水解产物多核羟基络合物会在合适的条件下与悬浊液颗粒发生电中和及双电层吸附作用,此外,PAM的线型高分子结构也会引起絮凝架桥及网捕作用,从而增强絮凝效果<sup>[13]</sup>。当反应环境pH较低时,无机高分子絮凝剂的水解会受到抑制;而当反应环境pH较高时,溶液中的OH<sup>-</sup>还会与悬浊液颗粒发生竞争性吸附,高分子链上的吸附电位会被更多的OH<sup>-</sup>取代并生成沉淀,使得絮凝效果变差。仅当反应环境pH=8时,溶液中OH<sup>-</sup>增多,絮凝剂更易于发生水解,金属离子的水解产物单核及多核羟基络合物增加,使得絮凝作用增强<sup>[16-17]</sup>。

## 2.2 絮凝性能研究

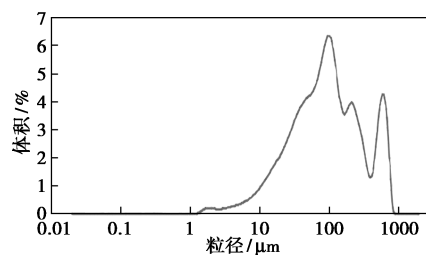
### 2.2.1 PAC和PAM的应用对絮体粒度的影响

絮凝剂对最终絮体粒度的影响如图6所示。

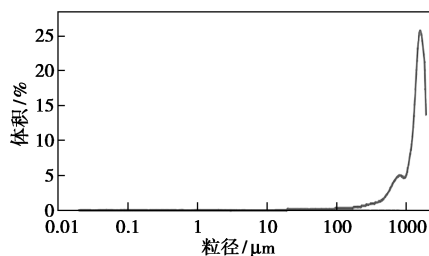
由图6可知,絮凝剂溶液中,平均粒度大小规律是PAM最大、PAC-PAM次之、PAC最小。其中PAC粒度分布的 $D_{50} = 15.387 \mu\text{m}$ 、PAC-PAM的 $D_{50} = 167.2 \mu\text{m}$ 、PAM的 $D_{50} = 1441 \mu\text{m}$ 。在相同絮



(a) PAC 粒度分布图



(b) PAC-PAM 粒度分布图



(c) PAM 粒度分布图

图6 絮凝剂对最终絮体粒度的影响

凝条件下,单独使用PAM絮凝剂所生成的絮体粒度较大,这与絮凝剂的分子质量有关,其高分子链易在悬浮粒子间架桥,促进小颗粒成长,增强了网捕作用,使得在宏观上絮体粒度更大<sup>[14]</sup>。在工程应用上,粒度的大小与絮凝的沉降速度有着直接关联,当粒度较小时,絮体表现松散,不易沉降;粒度过大时,使得沉降速度过快,导致絮团在沉降池底淤积,难以排出,并且会在后续使用膜工艺进行进一步处理时导致膜的污堵。所以选择PAC-PAM复合絮凝剂更加符合实际使用需求。

### 2.2.2 复合絮凝剂质量浓度对絮凝效果的影响

复合絮凝剂质量浓度对絮凝反应体系中 $\zeta$ 电位的影响如图7所示。

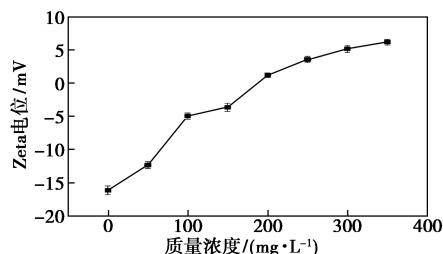


图7 药剂质量浓度对 $\zeta$ 电位的影响

由图7可知,当复合絮凝剂质量浓度从0增加到200 mg/L时, $\zeta$ 电位逐渐升高,此时溶液中的絮凝体系主要以电中和为主,PAC通过水解产生中间产物对悬浮粒子和胶体进行絮凝作用;当达到200 mg/L时, $\zeta$ 电位值达到1.31 mV且其增长趋势有所减缓,此时絮凝体系中颗粒的脱稳与复稳随着

$\zeta$  电位的变化而改变,颗粒间总作用力由于溶液电荷的反转,从相互吸引的趋势转为相互排斥增强,在这一阶段,絮体脱浊体系主要以高分子有机物的网捕和吸附架桥作用为主<sup>[15]</sup>。因此在  $\zeta$  电位接近或者达到等电位时,药剂的架桥以及电中和作用才能维持最佳效果,此时絮凝效果达到最佳。

### 2.2.3 搅拌转速对复合絮凝剂絮凝效果的影响

搅拌转速对复合絮凝剂絮凝体系粒度的影响如图 8 所示。

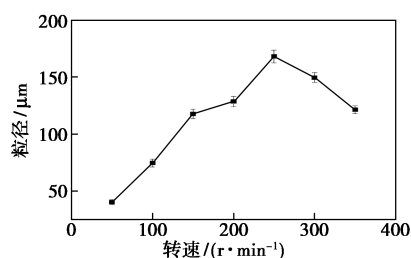


图 8 不同转速对粒度的影响

由图 8 可知,废水中絮体的粒度随着转速的加快先增大后减小。这是由于在转速达到 250 r/min 以前,转速的增大促进了水体中的分子运动,使水体中悬浊液颗粒碰撞更加剧烈,有益于絮体的生长;达到最佳絮凝转速以后,继续增大转速,絮体粒度由于过快的转速产生的剪切力破坏大颗粒絮体而变小<sup>[16]</sup>。

## 3 结论

针对三联箱工艺运行不稳定且运行效果不佳的现状,考察了三联箱常用的无机高分子絮凝剂的絮凝效果和 PAC-PAM 复合絮凝剂在处理脱硫废水的过程中离子形态、投加量、转速、pH 对絮凝效果的影响及其影响机理。絮凝试验结果表明:

(1) 无机高分子絮凝剂对脱硫废水的絮凝能力排序为 PAC>PAFC>PAFS>PSF,且在 PAC-PAM 复合絮凝剂在质量比  $P$  为 10:1、总投加质量浓度为 200 mg/L、pH=8、转速为 250 r/min 条件下,对废水的除浊率可达 99.3%,此时上清液浊度为 30.2 NTU,出水 SS 值为 58 mg/L,可满足标准要求。

(2)  $\zeta$  电位与药剂投加量的关系表明,当 PAC-PAM 复合絮凝剂质量浓度达到 200 mg/L 时,废水

体系达到零电点,继续增大药剂投加量,电位由负转正,此时絮凝体系以吸附架桥和网捕作用为主。

(3) 絮凝剂处理脱硫废水时,上清液中平均粒度大小规律是 PAM 最大、PAC-PAM 次之、PAC 最小。但是在实际工程应用中,粒度过大会影响后续固液分离、膜法减量等工艺的处理效果。

## 参考文献

- [1] 夏赛,卫新来,金杰,等.燃煤电厂脱硫废水处理技术研究进展[J].现代化工,2020,40(1):46-49.
- [2] 李飞.燃煤电厂脱硫废水零排放技术应用与研究进展[J].水处理技术,2020,46(12):17-24.
- [3] 张娟,刘平元,吉顺健,等.燃煤电厂脱硫废水零排放预处理工艺选择与实践[J].动力工程学报,2019,39(10):840-846.
- [4] 张建华,池毓菲,邹宜金,等.燃煤电厂脱硫废水处理技术工程应用现状与展望[J].工业水处理,2020,40(10):14-19.
- [5] 费锡智,张琪,杨茹,等.火电厂脱硫废水处理工程实例[J].水处理技术,2015,41(5):128-131,135.
- [6] 庞冬,贾尔恒·阿哈提,何秉宇,等.某火电厂湿法脱硫废水水质分析及处理工艺优化[J].水处理技术,2018,44(8):89-93.
- [7] 刘海洋,李飞,刘一苇,等.酸性条件下 PAC 对燃煤电厂脱硫废水絮凝性能的研究[A].中国环境科学学会环境工程分会.中国环境科学学会 2019 年科学技术年会——环境工程技术创新与应用分论坛论文集(四)[C].中国环境科学学会环境工程分会:《环境工程》编辑部,2019:6.
- [8] 康晶.燃煤电厂脱硫废水处理工艺研究[D].北京:北京交通大学,2019.
- [9] 夏雄,刘威,许霞,等.PSAF-CPAM 高分子无机-有机复合絮凝剂表征及其对印染废水除磷效果分析[J].工业安全与环保,2018,44(3):82-85.
- [10] 韩明虎,胡浩斌,曹强,等.黄土/聚合铝铁盐基絮凝剂的制备及性能[J].水处理技术,2021,47(1):83-86.
- [11] 牛福生,李卓林,张晋霞.搅拌流场对微细粒赤铁矿絮凝体特性的影响[J].矿产综合利用,2018,(1):150-154.
- [12] 李玉莹,张浩,王希越,等.硼改性聚硅酸铝铁的制备及絮凝性能研究[J].化学试剂,2020,42(8):921-925.
- [13] 王春晓,陈平清,张小凤.疏水改性阳离子聚丙烯酰胺絮凝剂的制备及絮凝性能测试[J].净水技术,2021,40(5):92-96.
- [14] 张雪菲,闵凡飞,陈军.不同类型聚丙烯酰胺对微细石英颗粒的絮凝特性研究[J].煤炭工程,2020,52(6):134-141.
- [15] 王昶,张颖,陈洪安,等.火山岩絮凝剂的制备与絮凝效果研究[J].水处理技术,2019,45(4):31-36.
- [16] 劳德平.粉煤灰与氧化铁皮制备复合型混凝剂及混凝性能研究[D].北京:北京科技大学,2019. ■

欢迎订阅《现代化工》杂志,邮发代号 82—67。