

磁混凝工艺处理燃煤电厂脱硫废水应用研究

徐峰*, 徐应星

(国能水务环保有限公司南京分公司, 江苏 南京 210004)

摘要:采用磁混凝技术对燃煤电厂脱硫废水开展实验室和中试实验研究。通过实验室研究优化了磁混凝工艺的药剂投加量等工艺参数;在实验室数据的基础上,通过中试实验验证了磁混凝技术处理燃煤电厂脱硫废水的可行性并评价了该技术的经济性优势。

关键词:磁混凝;脱硫废水;零排放;固液分离

中图分类号:X-1

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2024)S1-0226-03

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.S1.041

Research on application of magnetic coagulation process in treating desulfurization wastewater from coal-fired power plants

XU Feng*, XU Ying-xing

(Nanjing Branch, China Energy Water Industry Environmental Protection Co., Ltd., Nanjing 210004, China)

Abstract:Laboratory and pilot-scale experiments are conducted through using magnetic coagulation technology to treat with desulfurization wastewater from coal-fired power plants. The parameters of magnetic coagulation process are optimized through laboratory beaker experiments. Based on laboratory data, the feasibility of using magnetic coagulation technology to treat with desulfurization wastewater from coal-fired power plants is verified through pilot-scale experiments. Economic advantages of this technology are evaluated.

Key words:magnetic coagulation; desulfurization wastewater; zero discharge; solid-liquid separation

石灰石-石膏湿法脱硫在火电厂烟气处理中广泛应用。随着脱硫装置的运行,浆液中的氯离子和其他重金属离子会逐渐积累,因此,需要定期排放脱硫废水^[1]。作为电厂的终端废水,脱硫废水的排放必须经过严格的处理。随着环保法规逐渐趋严,经济高效的火电厂脱硫废水零排放处理已成为行业发展方向^[2]。

脱硫废水具有悬浮物含量高、水质波动大、含盐量高、重金属超标、腐蚀性强等特点,因此处理难度大,投资成本高^[3]。目前,脱硫废水零排放处理主要包括预处理、浓缩减量、末端处理3个环节^[4]。其中,固液分离是脱硫废水预处理过程中非常重要的一环,其处理效果直接影响零排放系统运行的稳定性。传统预处理工艺通过加药混凝,以及传统的沉淀池实现污染物的分离。然而,传统混凝-沉淀工艺存在诸多不足,如占地面积较大、处理效果不佳,对后续工艺的运行稳定性产生负面影响。

1 磁混凝技术

磁混凝技术是在传统混凝沉淀工艺上加入适量的磁粉,为絮凝提供重介质晶核,以强化絮凝以及固液分离效果。磁混凝相较于传统的混凝沉淀工艺具

有絮体密实度高、占地面积小、出水水质好等技术优势^[5-6]。

磁混凝技术作为一种高效且迅速的水处理方法,凭借其优良的出水水质、紧凑的占地面积、迅速的沉降速度以及较低的投资成本等特性,已在我国水处理领域得到广泛运用^[7-10]。然而,磁混凝技术在脱硫废水预处理中的应用研究鲜有报道。本文通过实验室和中试实验研究,重点考察磁混凝技术应用于燃煤电厂脱硫废水预处理的可行性和经济性,为该技术的工程应用提供数据支撑。

2 实验部分

2.1 实验用水与试剂

实验用水:本研究实验用水来自某电厂经旋流器初步澄清处理后的脱硫废水,其主要水质指标如表1所示。

表1 脱硫废水水质指标

项目	pH	浊度/ NTU	$c(\text{Mg}^{2+})/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	$c(\text{Ca}^{2+})/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	$c(\text{Cl}^{-})/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$
数值	5.5	854	1 972	2 515	12 759

实验试剂:氢氧化钠溶液,有效质量分数 32%;

收稿日期:2024-02-04;修回日期:2024-06-17

作者简介:徐峰(1978-),男,硕士,高级工程师,从事水处理技术研发、工程咨询及设计工作,通讯联系人,12078630@ceic.com。

聚合氯化铝(PAC)溶液,有效质量分数 10%;阴离子型聚丙烯酰胺(PAM),有效质量分数 1%,相对分子质量 1 500 万;磁粉,120 目,主要成分为四氧化三铁,铁氧体质量分数 $\geq 90\%$ 。

2.2 烧杯实验

在烧杯中加入 500 mL 水样,加入 NaOH 溶液调节实验样品达到指定的 pH。加入 PAC 搅拌 1 min 后,加入 5 g 重介质磁粉,之后持续搅拌 1 min。最后,加入指定量的 PAM 后,继续搅拌 2 min,静置 1 min 后取上层清液检测溶液浊度。

2.3 中试实验

磁混凝澄清一体化中试实验装置设计水量 $5 \text{ m}^3/\text{h}$,磁混凝中试实验装置工艺流程如图 1 所示,主要包括絮凝反应区、沉淀区、磁分离区。絮凝反应系统设置 3 格反应槽,分别投加 PAC、磁粉和 PAM,最终形成的重介质絮体进入澄清区。该中试装置还包括回流污泥泵、剩余污泥泵、初效分离器、高剪切机和磁分离装置、絮凝剂搅拌机、混凝剂搅拌机、重介质粉末搅拌机、管道、阀门、仪表等附件。

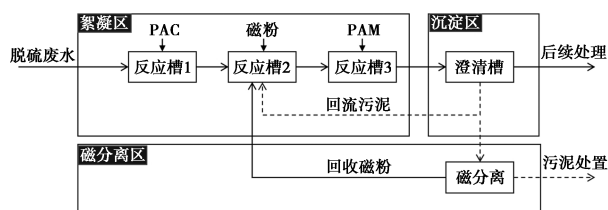


图1 磁混凝中试实验装置工艺流程

3 结果与讨论

3.1 烧杯实验

3.1.1 pH 对悬浮物去除的影响

pH 值的变化会影响污染物与重介质磁粉的表面电荷等特性以及 PAC 的水化学反应,进而影响颗粒间的相互作用,最终影响混凝和絮凝的效果。在 PAC 投加量为 100 mg/L 、PAM 为 2 mg/L 时,探究了 pH 值对磁混凝效果的影响。pH 值对磁混凝效果的影响见图 2。

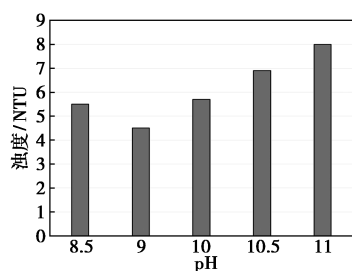


图2 pH 值对磁混凝效果的影响

从图 2 可以看出,随着 pH 上升出水浊度有一定的下降趋势,并在 pH 为 9 左右时达到最低。继续升高 pH 值至 11 时,出水浊度出现了上升。出现该现象的原因是 PAC 和 PAM 在碱性较高的环境效果相对较差;此外,随着 pH 升高,粒径和密度较小的氢氧化镁沉淀不断增多,影响了混凝和沉降的效果。

3.1.2 PAC 和 PAM 对悬浮物去除的影响

所考察的脱硫废水的悬浮颗粒中存在较多胶体颗粒,因此选用 PAC 与 PAM 分别作为混凝剂和絮凝剂。由于脱硫废水中存在大量悬浮固体颗粒,加之投加的磁粉重介质颗粒,可以为絮体提供充足的晶核,因此,首先考察了混凝剂 PAC 的投加对于污染物去除的必要性。在 pH 为 9、PAM 投加量为 4 mg/L 时,PAC 投加对磁混凝效果的影响结果见图 3。

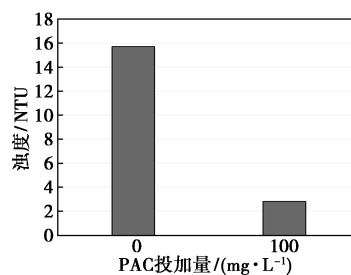


图3 PAC 投加量对磁混凝效果的影响

图 3 表明,单独投加 PAM 对悬浮颗粒去除效果较差,而 PAC 与 PAM 联合投加可以显著降低磁混凝出水的浊度。PAC 是一种常用的无机高分子混凝剂,在压缩双电层和吸附电中和机理的作用下,促进悬浮固体微粒脱稳,能有效清除水体中的悬浮物及有机物质。PAC 具备优异的凝聚性能,短时间内可生成较大且密实的絮体。因此,脱硫废水中含有较多胶体颗粒时,单独投加 PAM 对胶体脱稳的效果不佳,最终导致该部分粒径较小的悬浮物颗粒未能与重介质磁粉以及废水中本身存在的粒径较大的颗粒形成絮体。

PAM 是常用的高分子絮凝剂,通过吸附架桥和网扑卷扫的作用,使电荷中和之后的微粒在一定水力条件下,凝聚形成微小絮体,随后逐渐聚集形成越来越多的尺寸较大、沉降性好的“矾花”。在 pH 为 9、PAC 投加量为 100 mg/L 时,PAM 投加量对磁混凝效果的影响结果见图 4。

图 4 表明,随着 PAM 投加量的增加,出水浊度逐渐降低,并在 PAM 投加量为 2 mg/L 时达到最大。

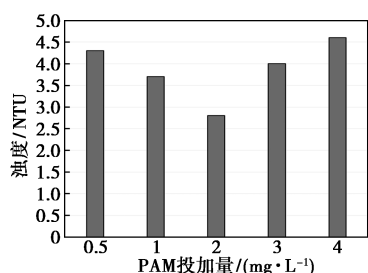


图 4 PAM 投加量对磁混凝效果的影响

继续增加 PAM 投加量,出水浊度不降反升。这是因为当 PAM 加入量过少时,悬浮颗粒和 PAC 混凝形成的微小絮体无法与重介质磁粉有效快速的结合,导致污染物无法通过沉降被去除。然而,当 PAM 加入过量时,会因分子间的斥力阻碍颗粒间碰撞,且重介质磁粉未能与污染物充分反应就被聚集沉淀,导致出水浊度升高。

3.1.3 重介质磁粉对悬浮物去除的影响

通过以上烧杯实验考查得磁混凝工艺最佳的参数为:在 pH=9 的条件下 PAC 的投加量为 100 mg/L、PAM 投加量为 2 mg/L 时效果最佳。在该工艺条件下,投加了重介质磁粉的实验组经过 1 min 的重力沉降,取得了良好的澄清效果,出水浊度 2.8 NTU。而未投加磁粉的对照组,经过 30 min 沉降后上清液浊度为 5.2 NTU。该实验结果表明,磁粉可以作为晶核,形成更加密实的絮体,沉淀所需停留时间更短,可以有效降低混凝沉淀工艺的占地面积。

3.2 中试实验

3.2.1 上升流速对出水浊度的影响

中试实验最大处理水量为 5 m³/h,在烧杯实验优化的磁混凝工艺条件下(pH=9,PAC=100 mg/L,PAM=2 mg/L),通过不断增加进水量考察了上升流速对出水浊度的影响。磁混凝中试实验上升流速对污染物去除效果的影响见图 5。

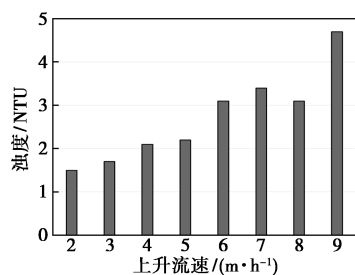


图 5 上升流速对污染物去除效果的影响

从图 5 可以看出,随着上升流速的升高,出水浊度不断上升。当上升流速达到 9 m/h 时(对应进水

流量为 4.5 t/h),出水浊度 4.7 NTU,满足用户对预处理出水悬浮物的要求。而相较于原有传统混凝沉降工艺,达到该出水指标时上升流速仅可达到 2 m/h,且 PAC 和 PAM 的投加量分别为 300 ppm 和 4 ppm,是磁混凝工艺投加量的 3 倍和 2 倍。虽然磁混凝过程的 PAC 和 PAM 投加量较少,但是磁分离回收过程会有少量磁粉损失,需要定期对系统补充新鲜磁粉,增加了额外的药剂费用。因此,下面对传统混凝和磁混凝工艺的药剂费用进行了核算,以评价磁混凝工艺的经济性。

3.2.2 技术经济性核算

研究吨水药剂费用按照片碱 4.6 元/kg、PAC 3 元/kg、PAM 15 元/kg、磁粉 3 元/kg 计算。经过中试实验考察,磁粉损耗量为 8 mg/L。基于上述数据,传统混凝沉淀与磁混凝沉淀工艺的吨水药剂费用核算结果如表 2 所示。

表 2 混凝沉淀工艺吨水药剂费用对比

名称	传统混凝沉淀	磁混凝沉淀
最大上升流速/(m·h ⁻¹)	2	9
碱投加量/(mg·L ⁻¹)	150	150
PAC 投加量/(mg·L ⁻¹)	300	100
PAM 投加量/(mg·L ⁻¹)	4	2
磁粉损耗量/(mg·L ⁻¹)	0	8
吨水药剂费用/元	1.65	1.04

吨水药剂费用核算结果表明,虽然磁混凝技术需要不断补充新鲜磁粉,但是由于可以大幅降低 PAC 和 PAM 的加药量,吨水药剂费用相较于传统混凝沉淀工艺可以降低 38%。此外,由于磁混凝工艺的絮体沉降性能更好,最大上升流速更高,所需停留时间更短,因此所需占地面积较小,可以解决很多燃煤电厂废水处理车间空间紧张的难题。

4 结论

烧杯实验结果同样在中试装置进行了验证,在磁粉投加量 5 g/L、PAC 投加量 100 mg/L、PAM 投加量 2 mg/L、pH=9 时,上升流速为 9 m/h 的工艺条件下出水浊度 4.7 NTU,满足出水浊度指标要求。相较于传统混凝沉淀工艺,磁混凝工艺在更高的上升流速条件下可以降低吨水药剂成本 38%。本研究通过实验室研究与中试实验考察,验证了磁混凝工艺应用于脱硫废水预处理的可行性和经济性,所取得的结论可以有效指导工程实践。

(下转第 234 页)

的影响研究将为该型浸渍炭的性能提升和广谱、高效的浸渍炭催化剂创新发展提供理论基础。

参考文献

- [1] 尹维东, 乔惠贤, 栾志强. ASZM-TEDA 浸渍活性炭在化学防护器材中的应用 [C]. 2008 中国活性炭学术研讨会论文集, 2008: 157-159.
- [2] Kibong K, Olga G T, David A A, *et al.* Destruction and detection of chemical warfare agents [J]. *Chemical Reviews*, 2011, 111(9): 5345-5403.
- [3] Hincal F, Erkekoglu P. Toxic industrial chemicals (TICs)-chemical warfare without chemical weapons [J]. *Scientific Review*, 2006, 31(4): 220-228.
- [4] Lodewyckx P. Adsorption of chemical warfare agents [M]. Amsterdam: Elsevier Ltd., 2006: 475-528.
- [5] Krishnan P N, Katz S A, Birenzve A, *et al.* The role of chromium in ASC wheatleyite [J]. *Carbon*, 1988, 26(6): 914.
- [6] Lata S, Singh P K, Samadder S R. Regeneration of adsorbents and recovery of heavy metals: A review [J]. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2015, 12(4): 1461-1478.
- [7] 王馨博, 苏茹月, 栗丽, 等. 铅基金属-有机骨架呼吸道防护材料研究进展 [J]. *材料导报*, 2020, 34(23): 23121-23130.
- [8] 崔洪, 金彦任, 韩万飞. 防护浸渍炭的再生和资源化利用 [J]. *化工环保*, 2021, 41(4): 410-417.
- [9] 徐州, 李伟, 刘守新. 载铜活性炭的制备及其气相苯吸附性能的研究 [J]. *林产化学与工业*, 2022, 42(3): 1-9.
- [10] 佟国宾, 徐州, 李伟. 载钼活性炭的制备、表征及其苯吸附性能 [J]. *林产化学与工业*, 2018, 38(3): 33-40.
- [11] 吴宁安, 蒲大全. 防化滤毒用浸渍活性炭的防护原理 [J]. *当代化工研究*, 2019, 14: 35-36.
- [12] 黄振兴. 活性炭技术基础 [M]. 北京: 兵器工业出版社, 2006: 449-455.
- [13] 中国人民解放军总装备部陆军装备科研订购部. GJB 6239—2008 军用活性炭和浸渍活性炭通用规范 [S]. 北京: 总装备部军标出版发行部, 2008.
- [14] Wang T, Zhang X X, Zhu X J, *et al.* Hierarchical CuO@ZnCo LDH hetero structured nanowire array toward enhanced water oxidation electrocatalysis [J]. *Nanoscale*, 2020, 12(9): 5359-5362.
- [15] Bridgette J D, Khadar D, Anthony J S, *et al.* The solvation of Cu²⁺ with gas-phase clusters of water and ammonia [J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 2007, 111(24): 5158-5165.
- [16] 朱伯仲, 林钰, 尚雪亚, 等. 钼酸铵的热分解机理研究 [J]. *兰州大学学报(自然科学版)*, 1997, 33(3): 72-76.
- [17] Li Y Y, Ding Y. Porous AgCl/Ag nanocomposites with enhanced visible light photocatalytic properties [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2010, 114(7): 3175-3179.
- [18] 冒爱琴, 王华, 谈玲华, 等. 活性炭表面官能团表征进展 [J]. *应用化工*, 2011, 40(7): 1266-1270.
- [19] Jansen R J J, Bekkum H Van. XPS of nitrogen-containing functional groups on activated carbon [J]. *Carbon*, 1995, 33(8): 1021-1027.
- [20] Wang S B, Zhu Z H. Effects of acidic treatment of activated carbons on dye adsorption [J]. *Dyes and Pigments*, 2007, 75(2): 306-314.
- [21] Qiao W M, Song Y, Seong H Y, *et al.* Modification of commercial activated carbon through gasification by impregnated metal salts to develop mesoporous structures [J]. *New Carbon Materials*, 2005, 20(3): 198-204.
- [22] Grunwaldt J D, Atamny F, Gobel U, *et al.* Preparation of thin silver films on mica studied by XRD and AFM [J]. *Applied Surface Science*, 1996, 99(4): 353-359.
- [23] Liu S W, Huang W O, Chen S G, *et al.* Synthesis of X-ray amorphous silver nanoparticles by the pulse sonoelectrochemical method [J]. *Journal of Non-Crystall Solids*, 2001, 283(1-3): 231-236. ■

(上接第 228 页)

参考文献

- [1] 马双忱, 陈嘉宁, 万忠诚, 等. 高盐脱硫废水水泥化固定技术的研究现状与发展 [J]. *化工进展*, 2019, 38(9): 4275-4283.
- [2] 熊日华, 何灿, 马瑞, 等. 高盐废水分盐结晶工艺及其技术经济分析 [J]. *煤炭科学技术*, 2018, 46(9): 42-48.
- [3] 王靖宇, 陈成, 高志刚, 等. 燃煤电厂脱硫废水处理技术路线选择分析 [J]. *现代化工*, 2023, 43(7): 44-49.
- [4] 何灿, 刘兆峰, 熊日华. 膜浓缩技术在高盐废水零排放处理中的应用 [J]. *现代化工*, 2019, 39(10): 42-45, 50.
- [5] 李静, 鲍东杰, 田云阁, 等. 磁混凝处理垃圾渗滤液的絮凝效果与絮凝机理研究 [J]. *水处理技术*, 2021, 47(5): 57-61, 66.
- [6] 徐应星, 徐峰, 金志伟, 等. 一体化高效澄清法处理脱硫废水的实验研究 [J]. *当代化工*, 2023, 52(1): 44-49.
- [7] 刘楚玉, 黄自力, 袁晨光, 等. 磁分离技术在水处理中的应用 [J]. *现代化工*, 2022, 42(4): 72-76.
- [8] 王磊, 俞健, 张敏君. AA/RPIR+磁混凝工艺在城市污水处理厂扩能改造中的应用 [J]. *净水技术*, 2023, 42(12): 154-161.
- [9] 钟克师, 徐少华, 王俊, 等. 磁混凝沉淀技术在印染废水深度处理中的应用 [J]. *印染*, 2023, 49(11): 74-76, 80.
- [10] 房燕, 贾伯林, 朱忠华, 等. 磁混凝技术在造纸废水处理厂气浮池改造中的工程应用 [J]. *广东化工*, 2022, 49(24): 183-186. ■