



DOI:10.13364/j.issn.1672-6510.20170324

混凝剂协同复配对丙烷脱氢废水的处理效果

胡朗¹, 郭丽梅², 杨志远²

(1. 天津科技大学海洋与环境学院, 天津 300457; 2. 天津科技大学化工与材料学院, 天津 300457)

摘要: 丙烷脱氢废水 COD 高(5 200~5 600 mg/L)、浊度大(1 700~1 800 NTU), 难以直接进行生化处理, 需要在进行生物法处理前, 先进行混凝处理. 使用聚丙烯酰胺(PAM)与常用的无机混凝剂聚合氯化铝(PAC)和聚合硫酸铁(PFS)进行配合使用对丙烷脱氢废水进行处理, 以 COD、浊度为指标, 考察了 PAC 和 PFS 的适应性以及不同离子型的 PAM 与 PAC 复配的混凝效果. 结果显示, 单一使用时, PAC 适应性好, 达到同样效果投加量至多是 PFS 投加量的 10%, 总体而言 PAC 和 PFS 絮体小, 难以固液分离, 处理效果不佳; PAM 与 PAC 配合使用时处理效果显著提高, 两性离子的 PAM 效果不佳, 阴离子和阳离子聚丙烯酰胺与 PAC 协同处理废水效果最好, 絮体成型好, 当废水 pH=8, PAC 投加量为 6 mg/L, $m(\text{PAC}) : m(\text{PAM1}) : m(\text{PAM2}) = 6 : 0.15 : 0.35$ 时, COD 和浊度去除率分别达到了 85.6% 和 98.5%, 为实际处理丙烷脱氢废水提供了参数指导.

关键词: 丙烷脱氢废水; 混凝; 聚合氯化铝; 聚丙烯酰胺

中图分类号: X703

文献标志码: A

文章编号: 1672-6510(2019)03-0055-05

Treatment Effect of Synergistic Coagulant on Propane Dehydrogenation Wastewater

HU Lang¹, GUO Limei², YANG Zhiyuan²

(1. College of Marine and Environmental Sciences, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China;
2. College of Chemical Engineering and Materials Science, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China)

Abstract: Propane dehydrogenation wastewater, with high COD (5 200-5 600 mg/L) and turbidity (1 700-1 800 NTU), is difficult to treat directly with biochemicals, so it needs to be treated by coagulation. PAM and inorganic coagulants (PAC or PFS) were used together to treat propane dehydrogenation wastewater. With COD and turbidity as indicators, the adaptability of PAC and PFS, and the coagulating effect of PAC and PAM with different ions were studied. Results showed that using PAC only, the adaptability was good, and to achieve the same coagulation effect, the dosage of PAC was at most 10% of the dosage of PFS. Using PAC and PFS, the floc was small, so it was difficult to separate solid from liquid, resulting in poor treatment effect. PAM and PAC used together significantly improved the coagulating effect, but the compounding effect of zwitterionic PAM and PAC was not good. However, the compounding effect of anion and cationic polyacrylamide and PAC was the best, and the floc was well formed. when pH was 8, the dosage of PAC was 6 mg/L, and the mass ratio was PAC : PAM1 : PAM2 = 6 : 0.15 : 0.35, the removal rates of COD and turbidity could be up to 85.6% and 98.5%, which can provide guidance for the actual treatment of propane dehydrogenation wastewater.

Key words: propane dehydrogenation wastewater; coagulation; polyaluminium; polyacrylamide

近年来, 丙烷脱氢制丙烯工艺在我国正逐步工业化, 该工艺生产过程中会产生一定量的废水. 此类废水中含有丙烷聚合物、阻聚剂、易挥发的轻质烃类、

硫化物^[1]等有害物质, 如若得不到有效处理, 这类废水会对生态环境和厂区工作人员的健康造成极大的影响.

收稿日期: 2017-12-01; 修回日期: 2018-04-07

基金项目: 国家科技重大专项(2017ZX05023003)

作者简介: 胡朗(1991—), 女, 湖北英山人, 硕士研究生; 通信作者: 郭丽梅, 教授, glmei@tust.edu.cn

这类废水有较高的 COD, 较低的 BOD, 使得废水难以直接进行生化处理, 因此前期需要对废水进行处理^[2]. 混凝法是废水处理中应用较多的一种方法, 混凝效果的好坏会影响后续流程的运行工况^[3]. 常用的无机混凝剂有铝盐和铁盐^[4], 其中铝盐混凝剂在应用过程中主要存在残留铝的潜在生物毒性问题^[5]; 铁盐使用过程中需要严格控制投加量, 防止出现投加量不足导致效果不佳, 或者投加过量使得混凝出水颜色不佳等问题^[6]. 相较于无机混凝剂, 有机高分子混凝剂投加量少, 更适用于处理高浓度、高浊度以及具有特殊臭味的废水^[7], 且其作为助凝剂与无机混凝剂复配使用, 能更大程度地提高出水水质^[8-9].

不同来源废水混凝效果的好坏很大程度上受混凝剂的种类和使用方法的影响. 因此筛选合适的无机高分子混凝剂和有机混凝剂及其投料方式是提高处理效果的有效途径. 以天津渤化石化有限公司丙烷脱氢制丙烯工艺生产废水为研究对象, 探讨了不同的无机混凝剂、无机混凝剂和有机高分子混凝剂复配对废水的处理效果, 为实际工程提供参数范围.

1 材料与方法

1.1 原料与仪器

聚合氯化铝(PAC), 化学纯, 天津市北方天医化学试剂厂; 聚合硫酸铁(PFS), 工业级, 天津市北辰方正试剂厂; 阳离子聚丙烯酰胺(PAM1, 黏均相对分子质量 1.74×10^6), 实验室自制; 阴离子聚丙烯酰胺(PAM2, 相对分子质量 1.20×10^7), 工业级, 郑州永坤环保科技有限公司; 两性聚丙烯酰胺(PAM3, 黏均相对分子质量 1.60×10^6), 实验室自制.

丙烷脱氢制丙烯工艺废水, 天津渤化石化有限公司, 以下简称废水. 废水 pH 为 5.7 ~ 6.1, 浊度为 1 700 ~ 1 800 NTU, COD_{Cr} 为 5 200 ~ 5 600 mg/L.

Turb 550 型浊度仪, 德国 wtw 公司; UV-5100 型紫外分光光度计, 上海元析仪器有限公司; Nano ZS90 型马尔文 Zeta 电位仪, 英国 Malvern 公司.

1.2 混凝实验

1.2.1 无机混凝实验

取 500 mL 废水, 用质量分数 3% 的氢氧化钠溶液或质量分数 10% 的盐酸溶液调节 pH, 将无机混凝剂(PAC 或 PFS) 配成一定浓度的溶液加入废水中, 先以 300 r/min 的转速快速搅拌 1 min, 充分混匀, 再以 60 r/min 的转速慢搅 5 min, 形成絮体, 静置 30 min, 取上清液测 COD、浊度及 Zeta 电位.

1.2.2 无机/有机混凝实验

取 500 mL 废水, 用质量分数 3% 的氢氧化钠溶液或质量分数 10% 的盐酸溶液调节 pH, 将无机混凝剂配成一定浓度的溶液加入废水中, 以 300 r/min 搅拌 3 min, 调节转速至 200 r/min 的同时, 分别加入一定浓度的有机混凝剂 PAM1、PAM2、PAM3 溶液, 搅拌 2 min; 再以 60 r/min 搅拌 3 min, 静置 30 min, 取上清液测 COD、浊度及 Zeta 电位.

1.2.3 无机/有机协同混凝实验

按照 1.2.2 方法, 调节 pH 后, 将无机混凝剂配成一定浓度的溶液加入废水中, 以 300 r/min 搅拌 3 min, 再在 200 r/min 转速下加入一定浓度 PAM1 溶液搅拌 2 min, 然后继续加入一定浓度 PAM2 溶液, 搅拌 2 min; 60 r/min 搅拌 3 min, 静置 30 min, 取上清液测 COD、浊度及 Zeta 电位.

1.3 水质测定

COD 按照 HJ/T 399—2007《水质·化学需氧量的测定·快速消解分光光度法》进行测定; 浊度按照 GB 13200—1991《水质·浊度的测定》进行测定. COD 去除率和浊度去除率分别按照式(1)和式(2)进行计算.

$$\text{COD 去除率} = \frac{\text{COD}_0 - \text{COD}_1}{\text{COD}_0} \times 100\% \quad (1)$$

$$\text{浊度去除率} = \frac{N_0 - N_1}{N_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中: COD₀ 为实验前废水 COD_{Cr}, mg/L; COD₁ 为混凝后上清液 COD_{Cr}, mg/L; N₀ 为实验前废水浊度, NTU; N₁ 为混凝后上清液浊度, NTU.

2 结果与讨论

2.1 PFS 处理废水的效果

2.1.1 pH 对废水处理效果的影响

废水的 pH 变化会影响水中胶体颗粒的表面电荷和混凝剂的水解^[10], 因此考察 pH 对废水 Zeta 电位及处理效果的影响. 按照 1.2.1 节的方法, PFS 投加量为 400 mg/L, 考察废水 pH 对 Zeta 电位及处理效果的影响, 结果如图 1 所示.

由图 1 可知: 在 pH 为 9.0 附近时, 上清液 Zeta 电位最接近等位点, 此时电中和作用较强, PFS 对 COD 和浊度的去除率都达到最高, 分别为 71.2% 和 83.3%. 随着 pH 的增加, 浊度和 COD 去除率出现了急剧下降, 这是因为过高的 pH 使电中和作用减弱, 混凝效果较差, 浊度和 COD 的去除率也开始下降.

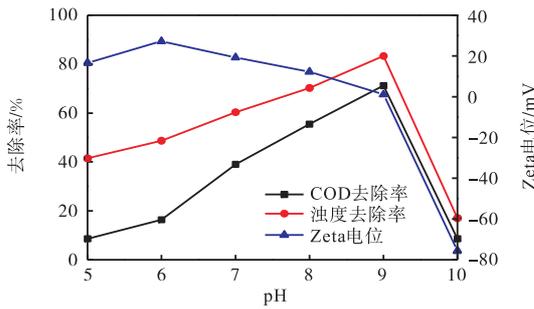


图1 pH对PFS混凝效果和Zeta电位的影响

Fig.1 Effect of pH on coagulation efficiency and Zeta potential

2.1.2 PFS投加量对废水处理效果的影响

PFS作为一种高效处理剂,对废水pH有较好适用性,选择pH为9的条件进行混凝实验.调节废水pH为9,在废水中加入不同量的PFS,考察PFS投加量对废水处理效果的影响,结果如图2所示.

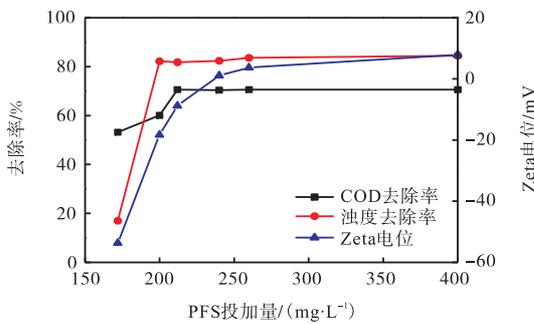


图2 PFS投加量对混凝效果和Zeta电位的影响

Fig.2 Effect of PFS dose on coagulation efficiency and Zeta potential

由图2可知:当PFS的投加量达到200 mg/L, COD和浊度去除率为60.0%和82.2%,继续增大PFS投加量至260 mg/L, Zeta电位最接近等位点,此时混凝电中和作用最强,浊度和COD的去除率较高.随着PFS投加量持续增加至400 mg/L,浊度和COD的去除效果基本与PFS投加量为260 mg/L时的去除效果持平,同时Zeta电位略有提升也在0附近,说明此时仍具有较强电中和作用,随着PFS投加量的提升,网捕作用会有一定提升,所以当PFS投加量为400 mg/L时, COD和浊度去除率也较高,分别可达70.6%和84.5%.

2.2 PAC处理废水的效果

2.2.1 pH对废水处理效果的影响

按照1.2.1节的方法, PAC投加量为21 mg/L,考察废水pH对Zeta电位及处理效果的影响,结果如图3所示.由图3可知:pH对废水的COD和浊度的去除率影响较大, pH在7.0~8.0,上清液的Zeta电位

最接近等位点,此时电中和作用最强, PAC对COD的去除率达到最高,且有较高的浊度去除率.随着pH的增加,浊度和COD的去除率没有明显的变化,表明pH从7.0增至10.0,对PAC混凝效果影响不大,因为在一定范围内,随着溶液pH的升高,混凝剂在碱性环境下会生成相应的氢氧化物的沉淀或胶体,这些沉淀物具有良好的吸附凝聚性,对水中的有机物会产生较好的混凝效果.因此, PAC在中性至碱性条件下处理此种废水有较好的pH适应性.与图1相比, PAC对废水pH的适应性明显强于PFS.

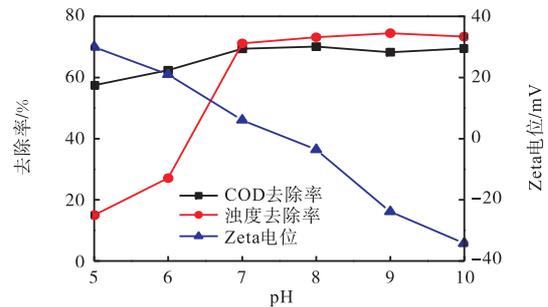


图3 pH对PAC混凝效果和Zeta电位的影响

Fig.3 Effect of pH on coagulation efficiency and Zeta potential

2.2.2 PAC投加量对废水处理效果的影响

PAC作为一种高效处理剂,对废水pH有较好适用性,选择pH为8进行混凝实验.调节废水pH为8.0,向其加入不同量的PAC,考察PAC投加量对废水处理效果的影响,结果如图4所示.

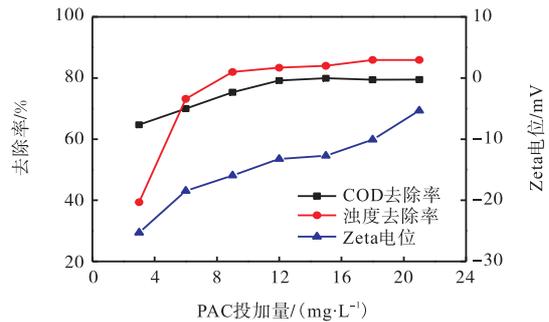


图4 PAC投加量对混凝效果和Zeta电位的影响

Fig.4 Effect of PAC dose on coagulation efficiency and Zeta potential

由图4可知:当PAC投加量从3 mg/L增至9 mg/L, COD和浊度的去除率有明显的上升,当PAC投加量从9 mg/L增至18 mg/L, COD和浊度的去除率增长缓慢.当PAC投加量为21 mg/L时, COD和浊度的去除率达到最大,分别可达79.5%和85.9%.从图4的Zeta电位数据中可看出,当PAC投

加量不断增加时, Zeta 电位缓慢增加至 -5 mV , 表明 PAC 投加量的增加使得电中和作用不断增强, 同时废水的混凝絮体颗粒明显增大, 絮体成型性好, 说明此阶段混凝过程是电中和作用和吸附架桥作用共同作用的结果。

与图 2 相比, PFS 投加量明显高于 PAC 投加量, 可能的原因是废水中的某些物质和 PFS 发生了拮抗作用, 导致 PFS 需要很高的投加量. 综合投加量和 pH 对 PFS 和 PAC 混凝效果的影响, PAC 比 PFS 更适合处理丙烷脱氢废水。

2.3 有机高分子混凝剂与 PAC 配合使用对废水混凝效果的影响

无机高分子混凝剂虽然有与有机高分子混凝剂相似的作用机理, 但由于相对分子质量和尺度远低于有机高分子混凝剂^[8], 在吸附架桥和网捕卷扫作用上弱于有机高分子混凝剂, 因此适当添加有机高分子混凝剂可提高 PAC 混凝作用, 同时减少 PAC 投加量, 从而降低 PAC 在水溶液中的残留和污泥的含量。

按照 1.2.2 的方法, 在废水中加入一定量 PAC 后, 加入 3 种有机混凝剂 PAM1、PAM2、PAM3, 静置 30 min, 以混凝后 COD、Zeta 电位和浊度为指标, 考察 3 种 PAM 投加量对废水处理效果的影响, 浊度及 COD 去除效果分别如图 5、图 6 所示。

由图 5 可知: 与 PAC 单独使用相比, 3 种 PAM 的加入均显著提高了浊度去除率. 当 PAC 投加量较低为 3 mg/L 时, PAM1 和 PAM2 在较小的投加量 0.25 mg/L 条件下便能显著提高浊度的去除率, 当 PAM1、PAM2 的投加量继续增大至 0.5 mg/L 和 1.0 mg/L 时, 对废水浊度仍具有较高的去除率但没有进一步的提升. 向废水中加入 PAM3 时, 其投加量达到 1.0 mg/L 时, 才能显著提高浊度的去除率. 对于去除浊度, PAM1 与 PAC 复配对废水的混凝处理效果最好, 较佳用量为 PAC 投加量为 12 mg/L , PAM1 的投加量为 0.5 mg/L 时浊度去除率可达 96.07% 。

由图 6 可知: 与 PAC 单独投加相比, 有机高分子混凝剂的加入对 COD 去除率也有显著提升. 对于去除 COD 而言, PAM1 效果明显, 在用量超过 0.25 mg/L 时, 在低 PAC 用量时, COD 去除率可以在 80% 以上; 而 PAM2 在相同用量下, 必须增加 PAC 用量才能达到同样的处理效果, PAM3 趋势与 PAM2 相似. 对于 COD 去除效率而言, PAC 投加量为 12 mg/L , PAM1 投加为 0.5 mg/L 和 1.0 mg/L , 废水 COD 去除率较佳, 分别可达 83.07% 和 83.6% 。

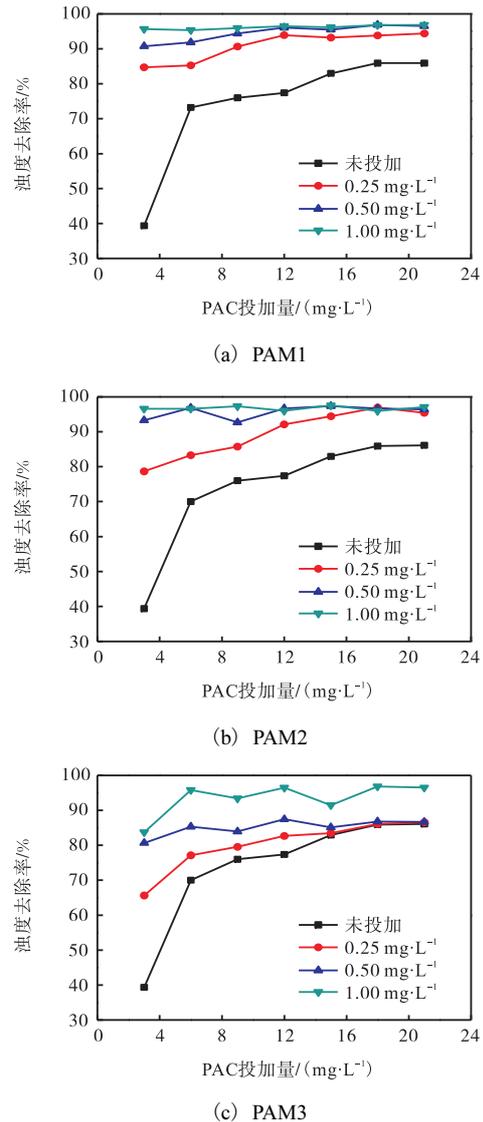
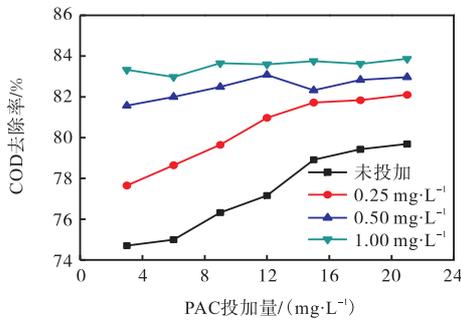


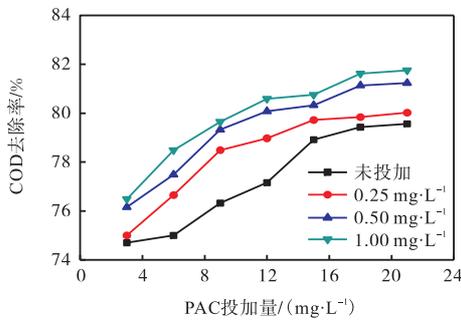
图 5 PAM 投加量对废水浊度去除率的影响
Fig. 5 Effect of PAM dose on turbidity removal efficiency

PAM1 投加量对废水 Zeta 电位的影响如图 7 所示. 原水 Zeta 电位为 -36.39 mV , 表明未处理废水里含有很多带负电荷的有机物. 当加入 PAC 进行混凝后, 使得带负电荷的有机颗粒物与之发生电中和作用. 由图 7 可知: PAC 的投加量为 21 mg/L 时, Zeta 电位依旧在 0 mV 以下, 表明废水经 PAC 处理后依旧是带有负电荷的颗粒物占大多数, 因此阳离子型的 PAM1 会加强混凝过程中的电中和作用. 而阴离子 PAM2 和两性 PAM3 对废水电中和作用贡献不大, 不再讨论其对 Zeta 电位的影响. Zeta 电位随着 PAM1 的加入迅速从负值到达等电位点附近, PAM1 的加入增强了混凝过程中的电中和作用. 单独投加 3 mg/L PAC 时电位值为 -25.3 mV , 加入 0.25 mg/L 的 PAM1, Zeta 电位值为 0.14 mV , 迅速从负值达到等电

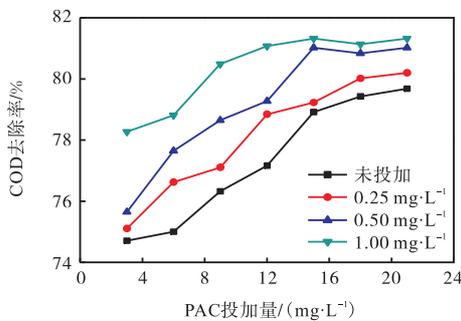
位点附近. 随着 PAC 和 PAM1 的投加量继续增加, Zeta 电位值都在等电位点附近, 可以认为在 PAM1 与 PAC 复配处理丙烷脱氢废水工艺中, 电中和作用是主要混凝机理, 但不是唯一机理.



(a) PAM1



(b) PAM2



(c) PAM3

图 6 PAM 投加量对废水 COD 去除率的影响

Fig. 6 Effect of PAM dose on COD removal efficiency

综合图 5—图 7 结果: 相同 PAC 投加量, 相同 PAM 投加量 0.5 mg/L, PAM1 综合效果最好; 如果高分子混凝剂混凝机理主要为桥接作用, PAM2 相对分子质量最大, 应该效果最佳; PAM1 和 PAM3 相对分子质量相当, 具有相似的网捕作用, 但实验数据显示, PAM1 与 PAC 复配效果最佳; 可以看出电中和作用的影响更大, 单独使用 PAC 尽管在等电位附近, 但去除率不高, 与 PAM1 复配, 在低 PAC 用量下, PAM1 的加入迅速使废水体系达到了等电位, 加之 PAM1 的桥接作用, 处理效果显著提高.

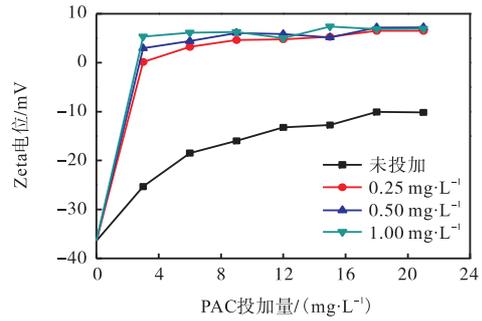


图 7 PAM1 投加量对废水 Zeta 电位的影响

Fig. 7 Effect of PAM1 dose on Zeta potential

2.4 阴阳离子高分子混凝剂与 PAC 协同作用对废水的处理效果

分析上述处理数据结果看出: PAM1 具有电中和作用和桥接作用, 使得在与 PAC 复配使用时效果最佳, 若增加相对分子质量, 会导致桥接作用更大, 处理效果更好; 由于阳离子 PAM 合成相对分子质量增加有限, 设计阴阳离子高分子混凝剂一同使用, 加强桥接作用, 尽管前面研究显示, PAC 较佳投料量为 12 mg/L (图 5(a)), 由于用量与处理效果差别不大, 为了减少污泥产生量, 选择较好结果中 PAC 投加量较低的 6 mg/L, pH 为 8 条件下进行混凝实验. 控制有机高分子混凝剂用量不变, 改变比例, 按照 1.2.3 节的实验方法考察阴阳离子高分子混凝剂对处理丙烷脱氢废水的效果, 结果见表 1.

表 1 混凝剂协同复配对废水处理效果的影响

Tab.1 Effect of coagulant synergism on wastewater treatment

混凝剂	COD 去除率/%	浊度 去除率/%	絮体状态
1#	70.0	73.2	颗粒较小,
2#	82.0	91.8	成型一般, 颗粒中等
3#	85.3	97.1	成型较好, 颗粒较大
4#	85.6	98.5	成型好, 颗粒较大

注: 1#混凝剂为 PAC; 2#混凝剂 $m(\text{PAC}) : m(\text{PAM1}) = 6 : 0.5$;
3#混凝剂 $m(\text{PAC}) : m(\text{PAM1}) : m(\text{PAM2}) = 6 : 0.25 : 0.25$;
4#混凝剂 $m(\text{PAC}) : m(\text{PAM1}) : m(\text{PAM2}) = 6 : 0.15 : 0.35$.

由表 1 分析可知: 有机无机混凝剂协同作用效果显著, 在 PAC 投加量为 6 mg/L, $m(\text{PAC}) : m(\text{PAM1}) : m(\text{PAM2}) = 6 : 0.25 : 0.25$ 时, COD 和浊度去除率比单独 PAM1 分别复配提高了 3.3% 和 5.3%, PAM2 的桥接作用得到了发挥. 当继续提高阴离子聚丙烯酰胺比例, 即 $m(\text{PAC}) : m(\text{PAM1}) : m(\text{PAM2}) = 6 : 0.15 : 0.35$, COD 及浊度去除率比单独复配 PAM1 时候分别提高了 3.6% 和 6.7%, 且此时

(下转第 67 页)

2014, 29(3): 143-149.

- [9] 丁文, 梁得亮. 一种开关磁阻电机非线性磁链与转矩建模方法[J]. 电机与控制学报, 2008, 12(6): 659-665.
- [10] Cai J, Deng Z Q, Qi R Y, et al. A novel BVC-RBF neural network based system simulation model for switched reluctance motor[J]. IEEE Transactions on Magnetics, 2011, 47(4): 830-838.
- [11] 吴红星, 赵凯岐, 王胜劲, 等. 一种新型混合励磁开关磁阻电机[J]. 电工技术学报, 2013, 28(7): 56-63.
- [12] 蒋全, 周鸮. 开关磁阻电机静特性的有限元分析[J]. 东南大学学报, 1989, 19(6): 93-99.
- [13] Arumugam R, Lowther D, Krishnan R, et al. A magnetic field analysis of a switched reluctance motor using a two dimensional finite element model[J]. IEEE Transactions on Magnetics, 1985, 21(5): 1883-1885.
- [14] 詹琼华, 吴莹, 郭伟. 开关磁阻电机绕组连接方式的研究[J]. 电机与控制学报, 2002, 6(2): 93-95.

责任编辑: 常涛, 郎婧

(上接第 59 页)

絮体生长情况更好. 分析原因, 在 PAM1 投加量为 0.25 mg/L 时, 已经达到了等电位(图 7), 即电中和作用基本满足, 增加高分子阴离子混凝剂比例, 桥接作用增大, 混凝后颗粒增大, 整体性好, 处理效果好.

3 结 论

(1) PAC 对丙烷脱氢废水进行混凝适应性比 PFS 好, 投加量少.

(2) 有机高分子混凝剂与 PAC 复配使用, 处理效果明显提高, 阳离子高分子 PAM1 可以显著降低 PAC 投加量, 减少污泥产生量, 电中和作用对 COD 及浊度降低贡献显著.

(3) 阳离子和阴离子高分子混凝剂与 PAC 协同作用效果显著, 当废水 pH = 8, PAC 投加量为 6 mg/L, $m(\text{PAC}) : m(\text{PAM1}) : m(\text{PAM2}) = 6 : 0.15 : 0.35$ 时, COD 和浊度去除率分别达到了 85.6% 和 98.5%.

参考文献:

- [1] 韩宁. 浅谈丙烷脱氢装置含硫废水的产生情况及治理技术[J]. 化学工程与装备, 2012(9): 190-192.
- [2] 李向富. ABS 装置生产废水可生化性研究[J]. 化工环保, 2004, 24(增刊): 53-55.
- [3] 罗坚, 杨殿海. 聚合氯化铝混凝机理及混凝条件对余铝的影响[J]. 海南医学院学报, 2005, 11(4): 343-346.
- [4] 羊小玉, 周律. 混凝技术在印染废水处理中的应用及研究进展[J]. 化工环保, 2016, 36(1): 1-4.
- [5] 陈刚, 陈晔, 周赛捷, 等. 铝盐混凝剂的制备及其在水处理中的应用研究[J]. 环境科学与技术, 2010, 33(11): 162-164.
- [6] 齐心, 黄文龙. 无机高分子聚合铁盐混凝剂的新研究进展[J]. 化学工程与装备, 2011(9): 188-189.
- [7] Wang B, Zhang Y, Miao C. Preparation of cationic chitosan-polyacrylamide flocculant and its properties in wastewater treatment[J]. Journal of Ocean University of China, 2011, 10(1): 42-46.
- [8] 佟瑞利, 赵娜娜, 刘成蹊, 等. 无机、有机高分子絮凝剂絮凝机理及进展[J]. 河北化工, 2007, 30(3): 3-6.
- [9] Gregory J, Barany S. Adsorption and flocculation by polymers and polymer mixtures[J]. Advances in Colloid & Interface Science, 2011, 169(1): 1-12.
- [10] Wang Q, Gao B, Wang Y, et al. Effect of pH on humic acid removal performance in coagulation-ultrafiltration process and the subsequent effects on chlorine decay[J]. Separation & Purification Technology, 2011, 80(3): 549-555.

责任编辑: 周建军