

陶瓷生产废水强化混凝回用工艺优化及经济分析

楚红亮^{1,2}, 李晓峰^{1,2}, 吴云^{1,2}, 邓逸群³, 王捷^{1,2}, 白茹珍^{1,2}

(1. 天津工业大学 天津市水质安全评价与保障技术工程中心, 天津 300387; 2. 天津工业大学 省部共建分离膜与膜过程国家重点实验室, 天津 300387; 3. 天津工业大学 管理学院, 天津 300387)

摘要: 针对陶瓷生产废水悬浮物高、浊度高、有机污染物含量少等特点, 基于混凝 Zeta 电位及絮体粒径分布特征, 筛选出适合处理陶瓷生产废水的混凝剂。以混凝沉淀出水浊度为优化指标, 通过比较混凝剂投加量和沉淀时间对天津某陶瓷厂生产废水的混凝处理工艺进行优化。试验结果表明, 在进水浊度为 2 100 NTU、pH 值为 7.91、温度约为 20 ℃ 条件下, 投加 70 mg/L 的 PAC 和 5 mg/L 的 PAM, 沉降 60 min, 出水浊度为 2.96 NTU, 去除率达到 99.86%。经过半年的实际运行, 改进工艺的出水水质满足生产回用要求。经济分析表明, 采用 PAC + PAM 强化混凝工艺处理陶瓷生产废水并回用, 具有较好的经济效益。

关键词: 陶瓷生产废水; 强化混凝; Zeta 电位; 絮体粒径; 经济效益

中图分类号: TU993.3 **文献标识码:** C **文章编号:** 1000-4602(2018)09-0080-05

Optimization and Economic Analysis of Enhanced Coagulation Process for Ceramic Production Wastewater Recycling Treatment

CHU Hong-liang^{1,2}, LI Xiao-feng^{1,2}, WU Yun^{1,2}, DENG Yi-qun³, WANG Jie^{1,2}, BAI Ru-zhen^{1,2}

(1. Tianjin Engineering Center for Safety Evaluation of Water Quality & Safeguards Technology, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300387, China; 2. State Key Laboratory of Separation Membranes and Membrane Processes, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300387, China; 3. School of Management, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300387, China)

Abstract: The ceramic production wastewater is characterized as high concentration of suspended solids, high turbidity, and less organic contaminants. The suitable coagulant for the treatment of ceramic production wastewater was analyzed based on the Zeta potential and floc sizes. The turbidity of coagulation precipitation water was used as an index, and the coagulation conditions for the ceramic production wastewater treatment of a ceramics factory in Tianjin was optimized, by comparing the coagulant dosage and precipitation time. The results showed that the turbidity removal rate reached 99.86% (raw water turbidity of 2 100 NTU, pH of 7.91, 20 ℃) when using 70 mg/L PAC + 5 mg/L PAM coagulation method, and settling time was 60 minutes. Compared with the water reuse standard, the coagulation precipitation water had met the requirements for recycling. Through the economic analysis, it was proved that PAC

基金项目: 国家自然科学基金面上资助项目(51678410); 中国博士后科学基金资助项目(2015M571267); 天津市科技计划项目(14ZCDGSF00128、16PTGCCX00070)

通信作者: 吴云 E-mail: wucloud@163.com

+ PAM enhanced coagulation technology was an economic and effective method for the removal of suspended and colloidal particles in the ceramic production wastewater.

Key words: ceramic production wastewater; enhanced coagulation; Zeta potential; floc size; economic efficiency

近年来,随着人们生活水平的提高,对陶瓷产品的需求日益剧增。由于陶瓷生产废水产生量大、悬浮物高、有机物含量少,如果处理不当,不仅会浪费巨大的淡水资源,污染环境,还会增加产品的成本,所以对陶瓷生产废水进行有效治理势在必行。针对陶瓷生产废水的特点,目前几乎都是进行简单“加矾”处理。有研究表明,采用 PAC、壳聚糖及其衍生物等效果不错。但单独投加 PAC 存在加药量大、沉降速度慢等缺点;而壳聚糖因价格昂贵,使其推广应用受到抑制。因此,对大多数中小型陶瓷生产企业来说,仍缺乏一种针对陶瓷生产废水精细化和集约化的处理方式,以提高出水水质。

在混凝沉淀水处理工艺中,按一定的配比投加混凝剂和助凝剂可以达到药剂复合增效、降低成本的效果。因此笔者首先比较了向废水中投加不同混凝剂后的 Zeta 电位、絮体粒径分布及浊度去除率,筛选出适合处理陶瓷生产废水的混凝剂;然后以浊度去除率作为主要评价指标,优化强化混凝过程的工艺参数;最后将优化结果用于实际工程以验证工艺的可行性和经济性,旨在为处理陶瓷生产废水提供有效的解决方案。

1 材料与方法

1.1 试验水质

试验使用的陶瓷生产废水取自天津市某陶瓷厂,主要来源于球磨机浆料中直径细小的不合格浆料、洗球水、各车间粉尘、废料、冲洗设备、施釉(清洗)、压滤机滤布清洗、砖坯增湿、冲洗地面等过程。具体水质如下:pH 值为 7.8~8.2,浊度为 2 000~2 700 NTU, COD、SS、石油类、Zn 浓度分别为 50~70、540~660、0~5、1~5 mg/L。可见该厂排放的陶瓷生产废水以无机悬浮物和胶体颗粒为主,其他指标对废水排放或回用影响不大,出水水质需要满足《陶瓷工业污染物排放标准》(GB 25464—2010)和《城市污水再生利用 工业用水水质》(GB/T 19923—2005)的要求。

试验期间所用水样的水质:pH 值为 7.91、SS 约为 600 mg/L、浊度约为 2 100 NTU、温度约为 20℃。

目前该厂采用明矾进行混凝沉淀,明矾投加量为 2 g/L,静沉 120 min,SS 和浊度最低分别约可降低至 40 mg/L 和 10 NTU,最大去除率分别为 93% 和 99.5%。经该方法处理后的水回用于车间冲洗设备或地面,由于 SS 和浊度高,待水干后会留下大量白色水渍,无法达到希望的回用要求。因此,迫切需要一种经济、高效的方法进行升级改造。

1.2 试验药剂及分析方法

试验药剂:工业明矾(1 000 目,铝含量 $\geq 15.8\%$)、PAC(Al_2O_3 含量 $\geq 29\%$)、阳离子型 PAM [相对分子质量为 $(800 \sim 1\,500) \times 10^4$,含固量 $\geq 90\%$,离子度为 10%~60%]。

Zeta 电位采用 Nano-ZS90 测定,絮体粒径分布采用马尔文 Mastersizer2000 激光粒度仪测定,絮体形态采用 CCD 相机拍摄,浊度采用便携式浊度分析仪测定,SS 采用重量法(GB 11901—89)测定,COD 采用快速消解分光光度法(HJ/T 399—2007)测定。

1.3 试验方法

向 1 L 水样中加入混凝剂,快速(200 r/min)搅拌 1 min,再慢速(70 r/min)搅拌 10 min,静沉,测定上清液 Zeta 电位和浊度,分析絮体粒径分布,筛选混凝剂,并优化混凝工艺参数。

2 结果与讨论

2.1 混凝剂的筛选

常用混凝剂主要有铁盐系(硫酸铁、氯化铁、聚合硫酸铁、聚合氯化铁等)和铝盐系(硫酸铝、氯化铝、聚合氯化铝等)。其中,如果铁盐系混凝剂投加量控制不当,易出现出水带颜色及 pH 值偏低的问题,不适合用于陶瓷生产废水回用。目前企业一般使用明矾作为混凝剂,但其投加量大(实际投加量为 2 g/L),沉降时间长,处理效果不能完全达到回用要求。本试验比较了 PAC 与明矾对高浊度废水的处理效能。PAC 的投加量分别为 70、80、90、100、110、120 mg/L,明矾投加量分别为 100、200、300、400、500、600 mg/L,通过混凝试验测定上清液的 Zeta 电位,确定废水混凝达到等电点时的混凝剂投加量;比较混凝剂达到等电点后絮体粒径及浊度的

变化,以筛选合适的混凝剂及其投加量。图1为PAC和明矾对上清液Zeta电位的影响。

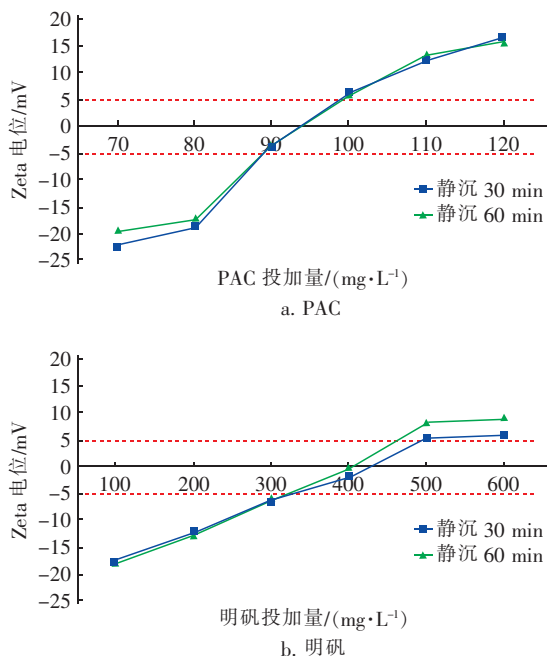


图1 PAC和明矾对上清液Zeta电位的影响

Fig.1 Effect of PAC or alum dosage on Zeta potential of supernatant of mixed solution

有文献表明,废水在混凝过程中,理论上Zeta电位值为零时胶体颗粒最不稳定,混凝效果最好,而实际操作中Zeta电位值很难达到零,通常Zeta电位值在 $-5 \sim 5$ mV范围内即可获得较好的混凝效果^[1]。由图1可知,单独投加90 mg/L的PAC,上清液的Zeta电位可以达到设定值,而使用明矾则投加量超过300 mg/L,投加量是PAC的3倍多。

当混凝过程中上清液的Zeta电位达到设定值时,测定了混凝絮体的粒径分布情况。结果表明,原水、向原水中投加400 mg/L的明矾或90 mg/L的PAC后形成的絮体颗粒平均粒径分别为19.046、62.998和143.718 μm 。可以看出,投加混凝剂对废水中悬浮颗粒的粒径产生了较大影响,并且投加PAC形成的絮体颗粒粒径要远大于投加明矾的絮体。这是由于使用PAC过程中伴随有电中和与吸附架桥作用,其水解生成的氢氧化铝初生颗粒以聚合形态为主^[2];而明矾的凝聚主要是压缩悬浮颗粒双电层并与颗粒发生电中和作用,其生成的氢氧化铝初生颗粒以单体为主,所以投加PAC生成的絮体要大于明矾的。

投加PAC与明矾后上清液浊度与静沉时间的

关系如图2所示。

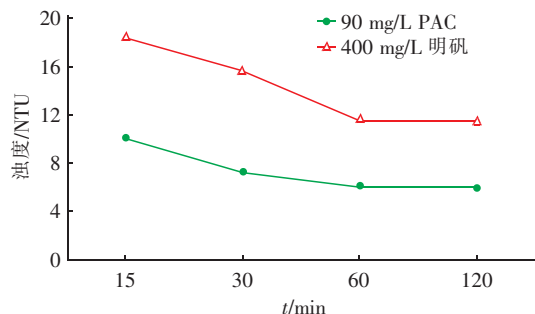


图2 上清液浊度与静沉时间的关系

Fig.2 Relationship between turbidity and settling time

由图2可知,投加PAC体系的剩余浊度明显小于投加明矾的,而且剩余浊度随静沉时间的变化曲线比较平缓,这说明投加PAC后在较短的静沉时间内即可去除大部分悬浮颗粒且浊度去除率较高。对于该企业的陶瓷生产废水,相对于明矾混凝工艺,采用PAC不仅投药量小,而且生成的絮体颗粒较大,有助于提高固液分离速率,可获得较好的处理效果。

2.2 PAC + PAM 强化混凝工艺优化

试验结果表明,当投药量为90 mg/L时,对浊度的去除效果最好,静沉30 min时出水浊度降低至7.27 NTU,去除率达到99.65%;静沉60 min时浊度降低至6.08 NTU,去除率达到99.71%。时间延长1倍,出水浊度仅降低1.19 NTU,提高幅度为16.37%。而进一步加大投药量后,浊度去除率有降低的趋势。

此外,回用水水质标准要求浊度 ≤ 5 NTU,单独投加PAC无法满足回用要求,因此需要投加助凝剂以提高处理效果,并减少PAC投加量。根据废水Zeta电位值约为 -24 mV可知,陶瓷生产废水污染因子以阴离子无机颗粒为主,可选用阳离子型PAM作为助凝剂,采用PAC + PAM强化混凝工艺对陶瓷生产废水进行处理。单独投加70 mg/L的PAC与先投加70 mg/L的PAC再投加5 mg/L的PAM后絮体的形态照片表明,先投加70 mg/L的PAC再投加5 mg/L的PAM后形成的絮体呈团簇状,而单独投加PAC生成的絮体细小分散,这说明PAM的投加对改变絮体形态及其行为特征具有明显的增效作用。PAM水解产物的网状表面结构在颗粒之间起网捕和吸附架桥作用,可使粗颗粒形成更大、更密实的絮团,从而显著提高絮体的沉降性能^[3,4]。试验过程中选取PAC的投加量分别为50、60、70、80 mg/

L, PAM 的投加量分别为 3、5、8 mg/L, 比较静沉时间对浊度去除率的影响, 结果如图 3 所示。

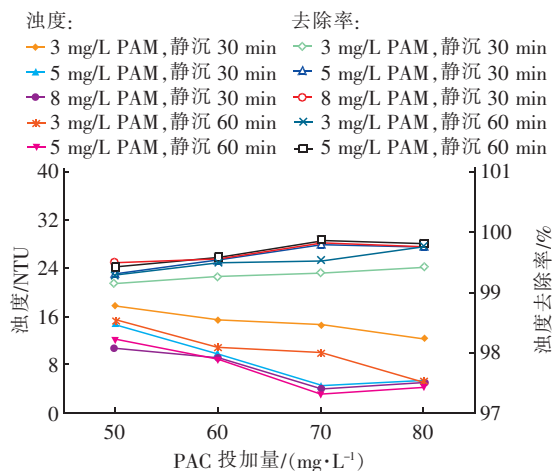


图3 不同 PAC 和 PAM 投加量下静沉 30 和 60 min 对上清液浊度的影响

Fig. 3 Supernatant turbidity under different PAC and PAM dosages after 30 min and 60 min

由图 3 可知, 当 PAM 投加量为 3 mg/L 时, 静沉 30 min 后, 浊度去除率随 PAC 投加量的增加变化不大, 剩余浊度在 12.34 ~ 17.8 NTU 之间, 低于单独投加 90 mg/L PAC 的效果。而当 PAM 投加量提高到 5 和 8 mg/L 时, 静沉 30 min, 只需投加 70 mg/L 的 PAC, 对浊度的去除效果即可达到最佳, 分别为 4.52 和 3.97 NTU, 浊度去除率分别为 99.78% 和 99.81%。而当 PAC 投加量达到 80 mg/L 时, 浊度去除率反而出现降低的趋势。这主要是由于投加 PAC 后废水中的胶体由于电中和作用而脱稳形成细小的矾花, 再投入 PAM 可以进一步中和胶体表面的负电荷, 通过吸附架桥作用使矾花体积增大且快速下沉, 达到良好的浊度去除效果, 但是过多的阳离子会导致胶体表面带有多余的正电荷, 使体系 Zeta 电位上升, 高于等电点, 部分胶体颗粒重新脱稳, 使浊度去除率下降。因此, 在静沉 30 min 的情况下, 仅考虑药剂成本, PAC 投加量为 70 mg/L、PAM 投加量为 5 mg/L 进行混凝效果最佳, 此时对浊度的去除效果基本满足回用要求。

如果选择通过延长静沉时间来减少药剂投加量, 从图 3 可以看出, 若静沉时间延长到 60 min, PAM 投加量为 3 mg/L、PAC 投加量为 80 mg/L 时, 混凝效果最好, 此时浊度去除率为 99.73%, 剩余浊度为 5.96 NTU; PAM 投加量为 5 mg/L、PAC 投加量

为 70 mg/L 时, 混凝效果最好, 此时浊度去除率达到了 99.86%, 剩余浊度为 2.96 NTU。此外, 经过 PAC + PAM 强化混凝工艺处理后的陶瓷废水 SS 均未测出。

综上所述, PAC 和 PAM 的最佳投加量分别为 70 和 5 mg/L, 静沉 30 和 60 min 体系的剩余浊度分别下降到 4.52 和 2.96 NTU, 浊度去除率分别达到 99.78% 和 99.86%, 而且体系剩余 SS 均未检出, 去除率达到了 100%, 皆能够满足陶瓷生产过程中对回用水水质的要求。

3 PAC + PAM 强化混凝工艺的应用

3.1 工艺流程

经过优化后, 现场陶瓷生产废水的处理工艺流程如图 4 所示。针对该陶瓷厂的生产废水, 筛选的 PAC 和 PAM 最佳投加量分别为 70 和 5 mg/L, 但是考虑到实际生产过程中废水水质和水量会有所波动, 为了保证出水水质, PAC 和 PAM 的现场实际投加量分别为 80 和 5 mg/L。经过半年多的实际运行, 该工艺出水水质稳定达到回用标准, 并回用于生产过程。

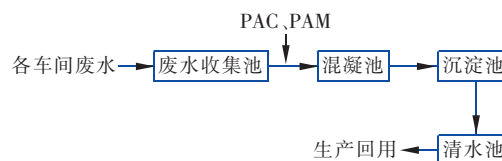


图4 工艺流程示意

Fig. 4 Flow chart of enhanced coagulation process

3.2 工程应用效果和经济性分析

自改进工艺稳定运行以来, 平均日处理陶瓷生产废水量达到 300 m³/d, 强化混凝出水水质如下: pH 值为 7.62 ± 0.23, 浊度 ≤ 4 NTU, SS ≤ 5 mg/L, COD ≤ 45 mg/L。可见经过 PAC + PAM 强化混凝处理后的水质达到《城市污水再生利用 工业用水水质》(GB/T 19923—2005) 要求。所以, 可将强化混凝处理出水直接回用于冲洗地面或设备, 且水迹干后不会留下白色水渍, 满足企业回用要求。

由于该工艺运行比较简单, 日常维护仅需要保证正常加药即可, 所以可以安排两名车间人员轮流定时检查加药, 人工费按照每人每月为 1 000 元核算, 用电设备主要有 PAC、PAM 加药计量泵以及配药搅拌器、混凝池搅拌器、变频回用泵, 总装机功率为 3.65 kW, 运行功率约为 1.5 kW, 每天运行 20 h,

电费按照 0.8 元/(kW·h) 核算,经济成本分析如 表1 所示。

表1 药剂用量及经济成本

Tab.1 Coagulant dosage and economic costs

项 目	加药量/ (mg·L ⁻¹)	日用量/ (kg·d ⁻¹)	单价/ (元·kg ⁻¹)	药剂成本/ (元·d ⁻¹)	人工、水电成 本/(元·d ⁻¹)	处理成本/ (元·m ⁻³)
PAC + PAM	80 + 5	24 + 1.5	2.5 + 10	75	90.67	0.55
投加明矾	400	120	1.5	180	84.27	0.87

从表1 可以看出,PAC + PAM 强化混凝工艺比原来的明矾混凝工艺更经济,虽然增加的加药设备和回用泵用电成本有所提高,每天增加 6.4 元,但每天仅药剂成本就节约 105 元,节约成本 58.3%。所以,总成本大幅降低,处理成本减少 0.32 元/m³,节约 36.78%。而且由于强化混凝工艺静沉时间比明矾混凝短,这不仅可以减少沉淀池容积,也可以避免生产高峰期废水产生量增多而导致沉淀池负荷增加、出水水质超标。此外,明矾混凝工艺出水水质无法满足回用要求,甚至超标排放,冲洗地面和设备还需使用自来水。而改进为强化混凝工艺后出水不但可以达标排放,还能回用,节约了大量自来水。按天津市工业、行政事业、经营服务自来水用水价格为 8.10 元/m³ 计算,废水回用率按 80% 计算,即回用 240 m³/d,每天将节约 1 944 元的自来水用水成本。相对于药剂成本和人工水电成本,节约自来水的用水成本经济效益可观。综上所述,PAC + PAM 强化混凝工艺对陶瓷生产废水是一种经济有效的处理方法,不仅能够减少污染物排放量,同时还能降低企业自来水使用量,带来巨大的经济效益。

4 结论

① 基于 Zeta 电位,针对陶瓷生产废水,单独投加 PAC 的最佳加药量为 90 mg/L,单独投加明矾的最佳加药量为 400 mg/L。而相对于单独投加 PAC 或明矾,PAC + PAM 强化混凝工艺具有加药量小、处理效果好等优点。

② 采用 PAC + PAM 强化混凝工艺时,PAC 和 PAM 的最佳投加量分别为 70 和 5 mg/L,此工艺生成的絮团密实,沉降性能好。静沉时间为 60 min 时,体系剩余浊度和 SS 分别降低至 2.96 NTU 和零,去除率分别达到 99.86% 和 100%。

③ 实际工程应用中,对于该厂陶瓷生产废水采用 PAC + PAM 强化混凝工艺(PAC 投加量为 80 mg/L、PAM 投加量为 5 mg/L)相较于明矾混凝工艺(明矾投加量为 400 mg/L)加药量大幅减小,药剂成

本节约 58.3%,自来水用水成本节约 1 944 元/d。

参考文献:

- [1] 张玉华. Zeta 电位实时在线测定方法与监测系统[D]. 南宁:广西大学,2014.
Zhang Yuhua. Real-time and Online Measurement Method of Zeta Potential and Monitoring System[D]. Nan-ning:Guangxi University,2014(in Chinese).
- [2] 张志军. 铝盐絮凝剂絮体形态特性研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学,2006.
Zhang Zhijun. Research on the Morphological Characteristics of Alumino-salt Flocculant[D]. Harbin:Harbin Institute of Technology,2006(in Chinese).
- [3] 李志伟,孙力平,吴立. PAC 和 PAM 复合混凝剂处理垃圾渗滤液的研究[J]. 中国给水排水,2009,25(23):85-87.
Li Zhiwei, Sun Liping, Wu Li. Treatment of landfill leachate by composite coagulant of polyaluminum chloride and polyacrylamide[J]. China Water & Wastewater, 2009,25(23):85-87(in Chinese).
- [4] Annadurai G, Sung S S, Lee D J. Simultaneous removal of turbidity and humic acid from high turbidity stormwater[J]. Adv Environ Res,2004,8(3/4):713-725.



作者简介:楚红亮(1989-),男,山东济宁人,硕士研究生,研究方向为膜法水处理技术。

E-mail:627051154@qq.com

收稿日期:2017-09-12