

两级串联絮凝预处理煤化工浓盐水研究

韩洪军, 刘晓鹏

(哈尔滨工业大学 环境学院, 黑龙江 哈尔滨 150090)

摘要: 通过梯度试验确定了煤化工浓盐水的絮凝预处理工艺中药剂的种类及最佳投加量。结果表明, CaO 、 MgO 、聚合氯化铝(PAC)、聚丙烯酰胺(PAM)和 Na_2CO_3 的最佳投加量分别为 80、2 500、120、2.0、70 mg/L。当 pH 值为 9 时, 浓盐水中活性硅、金属离子和碱度的综合去除率最高可达 416.10%, 表明两级串联絮凝预处理工艺可以为后续结晶分质资源化提供有利条件。

关键词: 两级串联絮凝; 煤化工浓盐水; 零排放

中图分类号: TU993.3 **文献标识码:** C **文章编号:** 1000-4602(2018)11-0093-05

Pretreatment of Coal Chemical Industry Concentrated Brine by Two-stage Series Flocculation Process

HAN Hong-jun, LIU Xiao-peng

(School of Environment, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China)

Abstract: Through the gradient test, types and optimal dosage of the agents in the flocculation pretreatment process of coal chemical industry concentrated brine were determined. The results showed that the optimal dosages of CaO , MgO , polyaluminium chloride (PAC), polyacrylamide (PAM) and Na_2CO_3 were 80 mg/L, 2 500 mg/L, 120 mg/L, 2.0 mg/L and 70 mg/L respectively, and the comprehensive removal rate of active silicon, metal ion and alkalinity was 416.10% when the pH was 9. It was indicated that the two-stage series flocculation pretreatment process could provide favorable conditions for subsequent crystallization for recycling.

Key words: two-stage series flocculation process; coal chemical industry concentrated brine; zero liquid discharge

煤化工浓盐水的主要处理方式包括蒸发塘和蒸发结晶,但对上述方法所得杂盐的处理费用较高,若采用填埋的方式进行处理,很容易造成二次污染^[1]。因此,笔者依托煤化工浓盐水蒸发结晶的分质处理,通过两级串联絮凝预处理、离子交换树脂、高级氧化和蒸发结晶等工艺分离出工业级的 NaCl 和 NaNO_3 ,可有效处理煤化工浓盐水并实现资源化利用,具体工艺流程如图 1 所示。

两级串联絮凝预处理工艺主要是对后续处理设

备进行保护、控制运营成本以及提高盐的纯度。首先,预处理工艺去除活性硅、金属离子及部分 COD,可有效降低碟管式纳滤系统(DTNF)的膜清洗周期、缓解膜污染状况、延长膜的使用寿命。通过对 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的去除,可以在蒸发结晶环节避免高盐母液输送管路的结垢和堵塞,延长蒸发结晶器的使用寿命。再者,预处理对后续 DTNF 和蒸发结晶工艺均有良好的保护作用,由于已去除大部分 COD,在高级氧化环节可以减少臭氧投加量、降低运营成

本、节能环保。最后,通过预处理及一系列其他工艺,煤化工浓盐水蒸发结晶分离的 NaCl 、 NaNO_3 的纯度才得以提高,满足资源化利用的工业级要求。

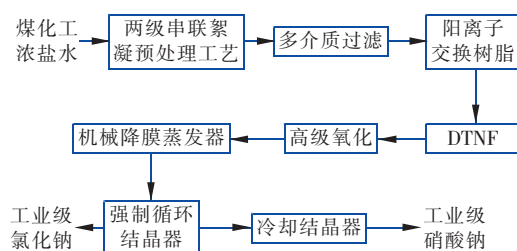


图1 煤化工浓盐水蒸发结晶分离工业盐流程

Fig.1 Flow chart of separating industrial salt from chemical industry concentrated brine by evaporation and crystallization

1 试验材料与方法

试验所需煤化工浓盐水为厂区浓盐水分站原水,具体水质: Na^+ 、 K^+ 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Fe^{3+} 、 Mn^{2+} 、 Si 、 Al^{3+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、碱度分别为 22 330、263.3、15 731.6、15 731.4、3 105.2、5.85、0.04、76.1、0.22、1.87、0.12、319.51 mg/L。可见,原水中含有大量的 Na^+ 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Si 以及少量硬度及高价金属离子,在高 pH 值(8~10)的高效反渗透(HERO)工况条件下,浓盐水中的 Si 元素以活性硅形式存在,若不能及时去除,将在后续 DTNF 工艺的纳滤膜表面沉积,形成硅垢而无法去除,对纳滤膜造成永久性污染^[2~4]。因此,预处理的主要目的是去除浓盐水中的硅及金属离子。

试验需配制质量分数为 2% 的 CaO 溶液、5% 的 MgO 溶液、1% 的 PAC 溶液、0.05% 的 PAM 溶液以及 1% 的 Na_2CO_3 溶液。其中一级絮凝为钝化工艺,主要去除大部分金属离子及部分活性硅。二级絮凝为络合工艺,主要去除硅化合物以及部分硬度。

一级絮凝过程中,需取 200 mL 浓盐水放于 250 mL 锥形瓶中,加入 CaO 、 MgO ,然后置于恒温磁力搅拌器上,调整转速为 300 r/min,搅拌 10 min,加入 PAC,调整转速为 100 r/min,搅拌 5 min,继续加入 PAM,调整转速为 50 r/min,搅拌 5 min,停机静置 1 h,检测上清液,以确定 CaO 、 MgO 、PAC 及 PAM 的最佳投药量。

二级絮凝继一级絮凝之后,加入 Na_2CO_3 ,调整转速为 300 r/min,搅拌 10 min,加入 PAC,调整转速为 100 r/min,搅拌 5 min,加入 PAM,调整转速为 50 r/min,搅拌 5 min,停机静置 1 h,检测上清液,以确

定 Na_2CO_3 的最佳投药量。

通过电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)和离子色谱(IC)对浓盐水中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Mn^{2+} 、 Na^+ 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 等离子进行检测,检测前对上清液进行稀释并采用过膜(0.45 μm)处理,碱度的测定采用酸碱指示剂法(盐酸浓度为 0.024 4 mol/L)。

2 结果与讨论

2.1 絮凝剂的选择

一级絮凝过程中,向浓盐水中投加 CaO (120 mg/L)、 MgO (1 500 mg/L)、PAM (2.0 mg/L),再分别投加 FeSO_4 和 PAC 各 80 mg/L,试验结果如图 2 所示。

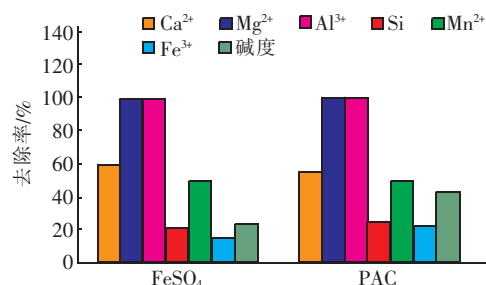


图2 FeSO_4 和 PAC 对离子去除效果的影响

Fig.2 Effect of FeSO_4 and PAC on ions removal

当投加 PAC 后,各金属离子及碱度的去除率之和(综合去除率)可达 394.79%。投加 FeSO_4 后,综合去除率为 369.65%。相比之下,PAC 的絮凝效果更好。采用 PAC 絮凝剂处理水样,对活性硅的去除率较加入 FeSO_4 高,去除率为 24.77%,碱度去除率也较高,为 43.25%,这可能是由于加入 PAC 后,有少量 Al^{3+} 存在,在弱碱性浓盐水中易与 HCO_3^- 发生双水解反应,在去除碱度的同时生成 $\text{Al}(\text{OH})_3$,更易形成胶体以加强絮凝效果。而采用 FeSO_4 处理水样,上清液中 Ca^{2+} 的残留率较低,但引入 Fe^{2+} 后反应体系对 Fe^{3+} 的去除率较低,只有 15.74%,而 PAC 基本不向系统中引入 Al^{3+} ,且上清液中 Al^{3+} 去除率较高,为 99.84%,最终选择 PAC 作为该试验的絮凝剂。

2.2 CaO 最佳投加量的确定

试验过程中, CaO 投加的浓度梯度分别为 50、80、120、150、200 mg/L,其他药剂的投加量如下: MgO 为 1 500 mg/L,PAC 为 80 mg/L,PAM 为 3.0 mg/L。一级絮凝过程中, CaO 投加量对活性硅、金

属离子及碱度去除效果的影响如图3所示。

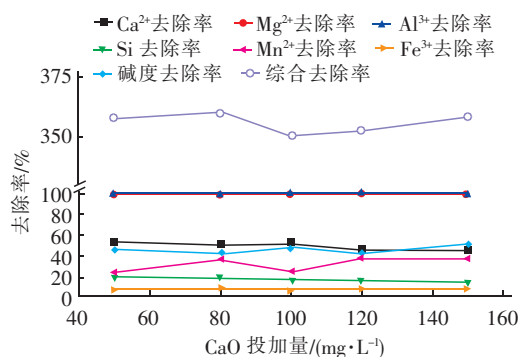


图3 CaO投加量对离子去除效果的影响

Fig. 3 Effect of CaO dosage on ions removal

由图3可知, Al^{3+} 和 Mg^{2+} 的去除率较高, 均在99%以上。CaO的投加量为80 mg/L时, 综合去除率最高, 为359.36%, 同时活性硅的去除率也较高, 为20.03%。随着CaO投加量的增加, 活性硅的去除率逐渐降低, 而 Mg^{2+} 在溶液中的残留量也逐渐降低。当CaO投加量为150 mg/L时, 溶液中含有的 Mg^{2+} 只有2.21 mg/L, 可能是由于形成的硅酸钙沉淀与絮凝剂作用形成了大的絮体, 并对 Mg^{2+} 产生吸附作用, 进一步降低溶液中的 Mg^{2+} , 同时可减少 Mg^{2+} 与活性硅的结合, 使活性硅的去除率呈降低趋势。上清液中 Ca^{2+} 的残留率在45%~55%之间, 碱度去除率在40%~50%之间, 而 Fe^{3+} 的去除率不足10%, 这意味着絮凝效果不明显。因此, 确定CaO的适宜投加量为80 mg/L。

2.3 MgO最佳投加量的确定

MgO投加的浓度梯度分别为500、1 000、1 500、2 000、2 500 mg/L, PAC的投加量为80 mg/L, PAM的投加量为3 mg/L。MgO投加量对活性硅、金属离子及碱度去除效果的影响如图4所示。

由图4可知, 随着MgO投加量增加, 活性硅、金属离子以及碱度的综合去除率呈现先降低后升高并趋于稳定的趋势。当MgO投加量为2 000 mg/L时, 综合去除率最高, 但此时活性硅的去除率仅为12.81%, 不同试验条件下对活性硅的去除率均不高。当MgO投加量为2 500 mg/L时, 综合去除率也较高, 此时对应的活性硅去除率最高, 为14.19%, 且对 Al^{3+} 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的去除率都较高, 分别为99.73%、55.96%和99.89%, 对碱度的去除也能达到很好的效果, 去除率为53.56%。因此, 确定MgO

的适宜投加量为2 500 mg/L。

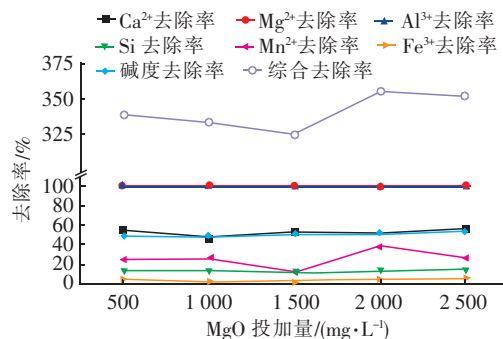


图4 MgO投加量对离子去除效果的影响

Fig. 4 Effect of MgO dosage on ions removal

2.4 PAC最佳投加量的确定

PAC投加的浓度梯度分别为40、60、80、100、120 mg/L, PAM的投加量为3 mg/L, 絮凝结果如图5所示。

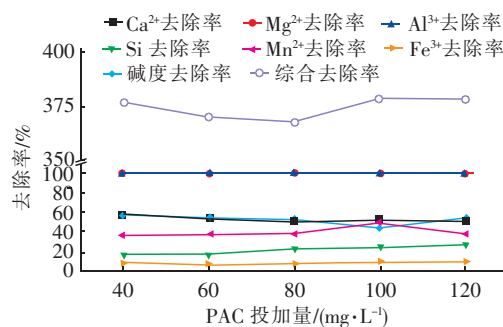


图5 PAC投加量对离子去除效果的影响

Fig. 5 Effect of PAC dosage on ions removal

由图5可知, 随着PAC投加量的增加, 综合去除率呈现先逐渐降低后升高至稳定的趋势, 在PAC投加量为40、100、120 mg/L时, 综合去除率均较高, 分别为376.56%、378.93%和378.69%, 同时活性硅的去除率随着PAC投加量的增加而逐渐增大, 在PAC投加量为120 mg/L时, 对应活性硅的去除率最高, 为27.73%。试验过程中, 对 Al^{3+} 和 Mg^{2+} 的去除率均较高, 稳定在99.6%~100%之间。但是对 Fe^{3+} 的去除率不高, 最高只有9.07%。当PAC投加量为100 mg/L时, Mn^{2+} 去除率最高, 为50%, 但是此时对碱度的去除率只有44.10%。对 Ca^{2+} 的去除率在PAC投加量为80 mg/L时最低, 为48%, 而在其他浓度梯度下, 去除率为51%~56%。综上所述, 根据综合去除率和活性硅去除率以及金属离子和碱度的去除率, 确定PAC的适宜投加量为120 mg/L。

2.5 PAM 最佳投加量的确定

PAM 投加的浓度梯度分别为 0.75、1.25、2.0、3.0、4.0 mg/L, 结合上述确定的 CaO、MgO 和 PAC 适宜投加量, PAM 投加量对絮凝的影响如图 6 所示。

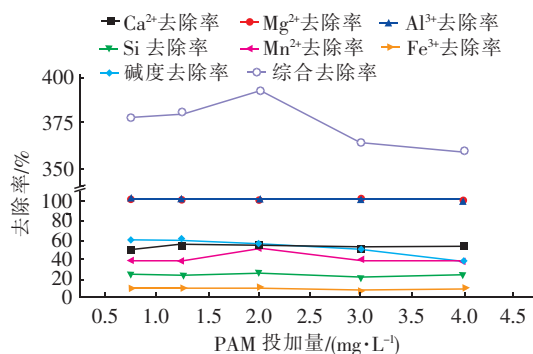


图6 PAM 投加量对离子去除效果的影响

Fig. 6 Effect of PAM dosage on ions removal

由图 6 可知,随着 PAM 投加量的不断增加,综合去除率呈现先增加后降低的趋势。当 PAM 投加量为 2.0 mg/L 时,综合去除率最高,为 392.76%,在此试验条件下,对 Mn^{2+} 的去除率最高,约为 50%。在不同试验条件下,对 Mg^{2+} 和 Al^{3+} 的去除率均很高,维持在 99.75% ~ 99.99% 之间,去除效果较好。对碱度的去除呈现先上升后逐渐下降的趋势,当 PAM 投加量为 1.25 mg/L 时,碱度去除率最高,为 58.29%。对活性硅的去除率稳定在 22% ~ 25% 之间,当 PAM 投加量为 2.0 mg/L 时,其去除率最高,为 24.84%。当 PAM 投加量为 1.25 mg/L 时, Ca^{2+} 的去除率最高,为 53.54%;当 PAM 投加量为 2.0 mg/L 时, Ca^{2+} 的去除率次之,为 52.95%。不同试验条件下,对 Fe^{3+} 的去除率均较低,仅维持在 7% ~ 11%,当 PAM 投加量为 2.0 mg/L 时, Fe^{3+} 的去除率最高,为 10.86%。综上所述,确定 PAM 的适宜投加量为 2.0 mg/L。

2.6 Na_2CO_3 最佳投加量的确定

二级絮凝过程中 PAC 及 PAM 的投加量依据一级絮凝试验确定的最佳值,分别为 120 和 2.0 mg/L。当 Na_2CO_3 投加量分别为 40、50、60、70、80 mg/L 时,絮凝效果如图 7 所示。

由图 7 可知,随着 Na_2CO_3 投加量的不断增加, Mg^{2+} 和 Fe^{3+} 的去除率略有升高,当 Na_2CO_3 投加量为 80 mg/L 时, Mg^{2+} 和 Fe^{3+} 对应的去除率分别为

99.85%、9.32%。试验过程中对 Mg^{2+} 和 Al^{3+} 的去除率均较高,基本稳定在 99.4% ~ 99.9% 之间。而 Al^{3+} 的去除率呈现先稍有升高后慢慢下降的趋势,当 Na_2CO_3 投加量为 50 mg/L 时,其去除率最高,为 99.63%。

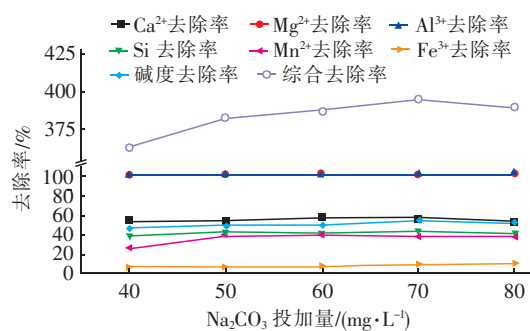


图7 Na_2CO_3 投加量对离子去除效果的影响

Fig. 7 Effect of Na_2CO_3 dosage on ions removal

二级絮凝过程中引入 Na_2CO_3 是为了去除部分一级絮凝引入的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} , 结合加入的 PAC 和 PAM, 进一步去除总硅。通过引入 Na_2CO_3 , Ca^{2+} 的残留率有所降低,随着 Na_2CO_3 投加量的增加呈现先升高后降低的趋势。当 Na_2CO_3 投加量为 60 mg/L 时, Ca^{2+} 去除率较高,为 55.89%,投加量为 70 mg/L 时次之。二级絮凝过程对目标去除物总硅的去除效果提高明显,去除率可增加至 37% ~ 42%。当 Na_2CO_3 投加量为 70 mg/L 时,总硅的去除率最高。另外,该试验中对 Mn^{2+} 的去除率较高,呈现先增加后趋于稳定的趋势,其最高去除率为 37.5%。对碱度的去除率呈现先增加后稍有降低的趋势,当 Na_2CO_3 投加量为 70 mg/L 时,碱度去除率最高,为 52.7%,此时综合去除率也最高,为 395.33%。因此,确定 Na_2CO_3 的适宜投加量为 70 mg/L。

2.7 pH 值对絮凝效果的影响

原始水样 pH 值为 9.43, 调整原水样的 pH 值分别为 3、5、7、9、11, pH 值对絮凝效果的影响如图 8 所示。可知,随着 pH 值的升高,综合去除率呈现先升高后趋于稳定且稍有降低的趋势。当 pH 值 = 9 时,综合去除率最高,为 416.1%,此时对 Mg^{2+} 和 Al^{3+} 的去除率较高,为 98.3% ~ 99.7%,即在高 pH 值条件下,更容易形成 $Mg(OH)_2$ 沉淀,当 pH 值 = 9 时, Al^{3+} 的去除率最高,为 99.7%。随着 pH 值的升高, Fe^{3+} 和 Mn^{2+} 的去除率也不断升高,当 pH 值 = 11 时, Fe^{3+} 的去除率最高,为 15.4%,此时 Mn^{2+} 的

去除率也最高,为63%。 Ca^{2+} 的去除率随着pH值的升高呈现先升高后稍有降低的趋势。当pH值=3时, Ca^{2+} 的去除率最低,仅为4.56%。当pH值=9时, Ca^{2+} 的去除率最高,为55.89%。由于二级絮凝过程中引入了 Na_2CO_3 ,因此对硅的去除率较高,稳定在42.3%~51.3%,且随着pH值的升高呈现先升高后降低的趋势,当pH值=9时,活性硅的去除率最高,为51.21%。对碱度的去除效果波动较大,当pH值=5时,碱度去除率最高,为60.87%;当pH值=7时,碱度去除率最低,为31.19%;当pH值=9时,碱度去除率又较高,为47.54%。不同原水pH值条件下,絮凝后的水样pH值为7.8~11,可见絮凝剂的加入对原水pH值具有调节作用。通过以上分析,pH值=9为原水絮凝的适宜pH值条件。

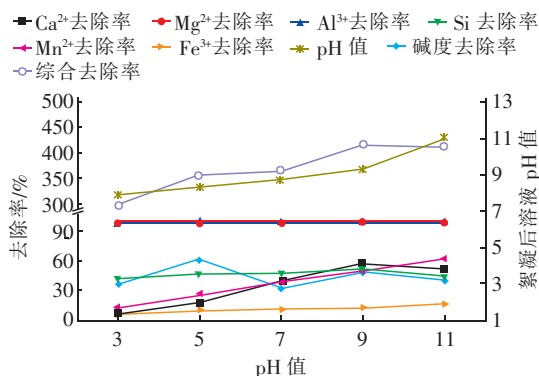


图8 pH值对离子去除效果的影响

Fig. 8 Effect of pH on ions removal

3 结论

煤化工浓盐水的两级串联絮凝预处理试验确定了 CaO 、 MgO 、 Na_2CO_3 、PAC、PAM的适宜投加量分别为80、2 500、70、120、2.0 mg/L,可使浓盐水中活性硅、金属离子、碱度等达到较好的去除效果。预处理工艺的引入可降低浓盐水对后续工艺设备的危害,并可有效控制运营成本。通过预处理和一系列工艺组合,可实现工业级 NaCl 、 NaNO_3 的分离和资源化利用,相比单纯蒸发结晶产生的杂盐,更具有节能环保价值,可进一步实现煤化工废水的“零排放”。

参考文献:

[1] 毕利君. 水处理零排放放在煤化工系统中的应用[J]. 山

西煤炭,2015,35(2):90-92.

Bi Lijun. Application of wastewater treatment with zero-discharge in coal chemical industry [J]. Shanxi Coal, 2015,35(2):90-92 (in Chinese).

[2] 初永宝,孟霞,薛建利. 不同聚硅酸硫酸铁去除有机物及膜污染的影响[J]. 环境科学与技术,2013,36(7):81-84.

Chu Yongbao, Meng Xia, Xue Jianli. Polyferric silicate sulfate prepared in different methods for organic pollutant removal in membrane fouling control [J]. Environmental Science & Technology, 2013, 36(7):81-84 (in Chinese).

[3] 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,2015,36(6):96-99.

Hu Jiaxin, Tang Jie, Xie Tian, et al. Treatment of coal chemical wastewater by using coagulation and Fenton oxidation [J]. Journal of Henan University of Science and Technology: Natural Science, 2015, 36(6):96-99 (in Chinese).

[4] 纪钦洪,于广欣,张振家. 煤化工含盐废水处理与综合利用探讨[J]. 水处理技术,2014,40(11):8-12.

Ji Qinhong, Yu Guangxin, Zhang Zhenjia. Investigation of the treatment and comprehensive utilization of saline [J]. Technology of Water Treatment, 2014, 40(11):8-12 (in Chinese).



作者简介:韩洪军(1955-),男,安徽蚌埠人,博士,教授,主要研究方向为煤化工废水零排放。

E-mail: han13946003379@163.com

收稿日期:2017-11-24