

试验研究

吸附-混凝法预处理丙烯酸羟基酯废水研究

冯雪冬^{1,2}, 栾兆坤¹, 常青², 马艳飞²

(1. 中国科学院生态环境研究中心国家重点环境水质学实验室, 北京 100085;

2. 兰州交通大学环境科学与工程学院, 甘肃 兰州 730070)

[摘要] 丙烯酸羟基酯产品工艺废水含有大量有毒重金属铜离子, 具有 COD 高、pH 值低、高浊、高色等特点。采用吸附-混凝联合处理工艺对丙烯酸羟基酯废水进行预处理研究。遴选了不同吸附剂、混凝剂, 考察了投加量、pH 值、吸附时间的影响。结果表明: pH 值 7.0~8.5, 吸附剂采用粉煤灰, 混凝剂采用 PASC 时, 铜离子去除率在 98.5% 以上, COD 去除率达到 25%~35%, 处理出水可进行生化处理。

[关键词] 吸附; 混凝; 羟基酯废水; 预处理

[中图分类号] X703.1 [文献标识码] B [文章编号] 1005-829X(2004)09-0017-02

Pretreatment of acrylate-hydroxy ester wastewater by adsorption-coagulation

Feng Xuedong^{1,2}, Luan Zhaokun¹, Chang Qing², Ma Yanfei²

(1. State Key Laboratory of Environmental Aquatic Chemistry, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China; 2. College of Environmental Science and Engineering, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou 730070, China)

Abstract: There is a great deal of Cu^{2+} , COD, SS, which has high colourity and turbidity in the acrylate-hydroxy ester wastewater. The technology of adsorption coagulation is used to pretreat acrylate-hydroxy ester wastewater. Several adsorbents and coagulants are selected. The effects of dose of adsorbents and coagulants, pH, the time of adsorption are studied. The final experimental results show that the removal rate of copper ion could be 98.5% and the removal rate of COD_{Cr} could be 25%~35% when pH is in the range of 7.0 to 8.0, the adsorbent is fly ash, the coagulant is PASC.

Key words: adsorption; coagulation; acrylate-hydroxy ester wastewater; pretreatment

丙烯酸羟基酯产品一般由不同种类的醇在铜离子催化下与过量的丙烯酸化合而成, 其工艺废水含有大量有毒重金属铜离子、剩余醇和丙烯酸等有害物质, 具有化学需氧量高、pH 值低、高浊、高色等特点。废水对环境污染严重且处理困难。单纯普通二级生物处理法受重金属离子影响, 生物无法存活; 而采用膜分离法处理时, 因其高浊且浮游性悬浮物质污染膜, 所以必须对其进行预处理。根据工艺废水铜离子含量高、高浊、高色的特点, 预处理工艺采用吸附-混凝联合处理工艺。废水经调节 pH 值后, 采用吸附法去除废水中大量铜离子, 强化混凝工艺去除废水中浮游性悬浮质及部分有机物质。实验表明: 吸附剂采用粉煤灰, 混凝剂采用 PASC 时, 废水中铜离子

的去除率达 98.5% 以上, COD 去除率达到 25%~35%, 预处理出水可进行生化处理或膜分离法处理。试验所用废水取自北京某化工厂, 主要成分如表 1。

表 1 丙烯酸羟基酯产品工艺废水水质

COD _{Cr}	pH	SS	TON	TOP	Cu ²⁺	浊度	总溶固
15 880	2~5	500	6	0.1	263	800	400

注: 除 pH 和浊度 (NTU) 外, 其余项目单位均为 mg/L。

1 实验部分

1.1 仪器和药剂

1.1.1 主要仪器

JJ-1 精密定时电动搅拌机, ORION 酸度计, JJY 型混凝实验搅拌器, HACH-2100N 光散射浊度

仪, HACH-DR/4000U 紫外分光光度计, 日立 Z-8000 型偏振塞曼原子吸收分光光度计。

1.1.2 主要药品

PASC(中国科学院生态环境研究中心研制), PAC(天津大港产品), $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, 碱石灰(工业级), 粉煤灰(中国矿业大学提供), 膨润土(北京化学试剂公司提供)。

1.2 废水处理方法

量取 100 mL 的丙烯酸羟基酯废水, 以碱石灰调节 pH 值, 投加不同吸附剂, 搅拌 1 h。投加不同种类混凝剂, 快搅 1 min, 转速 300 r/min, 慢搅 10 min, 转速 40 r/min, 停止搅拌, 静置沉降 15 min, 取表面下 2 cm 处的上清液测 COD; 过滤, 滤液经原子吸收检测剩余铜离子浓度。

2 实验结果与讨论

2.1 pH 值对去除 Cu^{2+} 、SS、COD 的影响

取 100 mL 废水, 加入碱石灰调节 pH 值, 搅拌 30 min, 静置 1 h, 测上清液 Cu^{2+} 、SS、COD。结果见图 1。图 1 表明, 随着 pH 值的逐渐升高, Cu^{2+} 的去除率逐渐升高, pH 值大于 7.5 时, 废水中产生大量 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 沉淀, pH 值为 9.0 时, Cu^{2+} 去除率达 88.5%; SS 的去除率随 Cu^{2+} 的去除率的升高而升高, pH 值为 9.0 时, SS 的去除率达 72.4%, 主要因为 Cu^{2+} 生成 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 的过程中产生的大量絮体对 SS 起到混凝的作用; pH 值对 COD 的去除影响不大, COD 下降趋势明显低于 SS 下降趋势。主要原因: 大量有机质以溶解态存在, 悬浮性有机物含量较低, SS 中 COD 含量占废水 COD 总量比例较低, 所以 SS 的去除对废水 COD 总量影响不大。

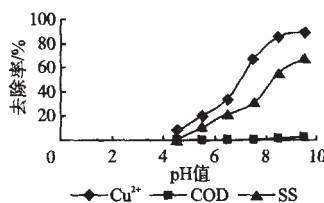


图1 pH 值对 Cu^{2+} 、SS、COD 的影响

2.2 不同吸附剂对 Cu^{2+} 及 COD 的去除比较

实验过程中, 随 pH 值的升高, 废水中大部分铜离子以沉淀析出, 剩余部分以吸附去除, 选用膨润土、粉煤灰作为吸附剂比较其处理效果。膨润土主要矿物成分为二八面体蒙脱石(montmorillonite), 按照膨润土所含蒙脱石交换性阳离子的种类以及比例, 膨润土分为钠基膨润土、钙基膨润土和天然漂白土

三种, 本实验用品为钠基膨润土。粉煤灰为中国矿业大学提供, 粒度分布如表 2。

表2 粉煤灰粒度分布

粒度/mm	<0.045	0.045 ~ 0.09	0.09 ~ 0.154	>0.154
质量分数/%	51.98	32.72	8.13	5.01

废水经投加碱石灰处理后, pH 值为 8.5, 铜离子质量浓度为 33.5 mg/L, 比较不同投加量下膨润土、粉煤灰处理效果, 结果如图 2。图 2 表明, 相同投加量时, 粉煤灰吸附铜离子及 COD 效果均优于钠基膨润土, 粉煤灰及膨润土对 COD 的去除率均较低, 这与吸附剂的投加量较低以及废水 COD 总值太高有关, 此外, 若后续工艺采取生物处理工艺时, 铜离子浓度为影响生物处理的主要因素, 因此对吸附而言以铜离子的去除为主要因素考虑。粉煤灰粒度越小, 处理铜离子效果越好, 粒度对去除 COD 影响不大。吸附剂投加量较大时, 膨润土吸水膨胀后吸附底泥较多, 加大处理费用, 粉煤灰体积变化不大。综合以上因素, 本实验处理废水时优先采用粉煤灰作为吸附剂, 粉煤灰粒度以小于 0.045 mm 为佳。

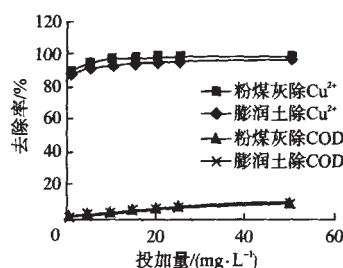


图2 粉煤灰、膨润土去除 Cu^{2+} 、COD 曲线

2.3 不同混凝剂对 COD 及浊度的去除效果

后续工艺若采取膜处理, 废水中 SS 及浊度对其影响较大, 采用强化混凝处理工艺作为后继处理工艺, 对悬浮性物质及分子质量较大的有机质进行去除。选用三种不同混凝剂聚合氯化铝、聚合氯化铁、聚合氯化硫酸铝, 考察了不同投加量下混凝剂对 COD 及浊度的去除作用。实验结果见图 3。

图 3 表明: 三种不同混凝剂投加质量浓度大于 30 mg/L 时, 废水 COD 去除率升高幅度不大, 此时废水中悬浮性有机物已基本已全部去除, 对于溶解性有机物, 混凝处理影响不大, COD 去除率的缓慢升高与混凝形成的絮体吸附有一定关系, 混凝剂投加质量浓度大于 45 mg/L 时, 废水发生脱稳, 浊度回升。实

(下转第 31 页)

每年省去了大量的酸,减轻了工作量和环境的污染,而且还降低了制水成本,具有很好的应用前景。

5 结论

(1)静态阻垢、分散及在反渗透小装置上综合性能评价试验结果表明, LB-2000 阻垢分散剂的阻垢分散性能与进口药剂 191 相当。

(2) LB-2000 阻垢剂与进口 191 阻垢剂相比有明显的优点,该药剂不含有机磷、无毒且在药剂加入过程中不需要加酸,就能达到与 191 同样的阻垢效果,是一种环保型的阻垢剂。

(3)通过对 LB-2000 阻垢剂的阻垢、分散性能及 RO 小装置的运行对比试验,该药剂在工业反渗

透装置上应用不仅是可行的,而且因有环保、经济等优点,应用前景广阔。

参考文献

- [1]邵刚.膜法水处理[M].北京:冶金工业出版社,2000.195
 - [2]滕厚开.德士古水煤浆加压气化装置水系统阻垢分散剂应用研究[C].1999 工业水处理技术研讨会论文集,1999.119-122
 - [3]美国海德能公司.产品技术手册[Z].美国海德能公司北京代表处,2000.42-45
- [作者简介] 郝俊刚(1966—),1988年毕业于兰州化工学校有机化工专业,从事锅炉化学处理的技术管理工作多年,现在齐鲁石化公司橡胶厂锅炉车间工作,工程师。电话:(0533)7544887。E-mail:lszbecx@163.com。
- [收稿日期] 2004-02-10

(上接第 18 页)

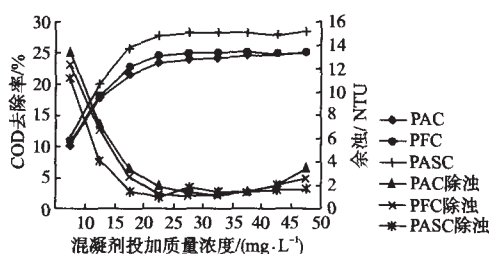


图3 不同混凝剂对 COD 及浊度的去除效果

实际处理废水时,PASC 去除 COD 与浊度方面均优于 PAC、PFC,这与 PASC 的混凝机理有关。PASC 的铝聚合形态对负电荷表面颗粒的强烈吸附/电中和作用及絮凝架桥和网捕卷扫作用从而导致其高效的絮凝性能。PASC 由于硫酸根在聚铝分子间的架桥作用,分子质量一般大于 PAC、PFC,混凝吸附能力得到增强。

3 结论

吸附-混凝联合工艺对丙烯酸羟基酯产品工艺废水的 SS、 Cu^{2+} 、浊度、色度均有较高的去除率。通过不同吸附剂和混凝剂的对比实验,发现:丙烯酸羟基酯

产品工艺废水经加碱石灰调节后,pH 值为 8.5 时,吸附剂采用粉煤灰,重金属铜离子去除率 98.5%以上,混凝剂采用 PASC 时,COD 去除率比普通 PAC 提高 20%~30%,COD 去除率达到 25%~35%,效果较佳,出水可直接进行生化处理或膜处理。

[参考文献]

- [1]汤鸿霄,钱易,文湘华,等.水体颗粒物和难降解有机物的特性与控制技术原理[M].北京:环境科学出版社,2000.24-29
 - [2]梁兆坤.混凝基础理论研究进展与发展趋势[J].环境科学学报,2001,21(6):1-9
 - [3]张建平.粉煤灰处理废水机理及应用[J].粉煤灰综合利用,1996,10(4):33-36
 - [4]Keizer P, et al. Adsorption of heavy metals by clay-aluminum hydroxide complexes[J]. Environmental Progress, 1991, 10(6):177-203
 - [5]Letterman R D, Iyer D R. Modelling the effects of hydrolyzed aluminum and solution[J]. Environ. Sci. & Technol., 1985, 19:673-679
- [作者简介] 冯雪冬(1978—),2001年兰州交通大学铁道学院毕业,现为中科院硕士研究生。电话:010-62849150,62849198。E-mail:fair955@163.com。
- [收稿日期] 2004-02-10

水处理动态

2004 年全国大氮肥企业水处理技术交流会在九江召开

2004年5月11-15日,全国大氮肥企业水处理技术交流会于庐山召开,前来与会的化肥企业及水处理供应商约35家,共有代表近百人。

本次会议共征集专业论文近百篇,内容涉及大氮肥企业水处理技术攻关、水质管理与节水工作等3个方面,包括水的预处理、除盐、循环冷却水及污水处理系统的工艺技术、管理及改造

方面。会议着重围绕循环冷却水的化学处理、水质稳定配方、微生物控制方面的技术管理工作;水处理工作对保证工艺系统高效长周期运行的作用;水处理药剂的发展现状、最新研究成果和在企业的实际应用情况;反渗透等脱盐技术的最新进展和企业的应用成果等方面进行了专题讨论与交流。

(本刊通讯员唐安中供稿)