

混凝-沉淀法预处理 VAE 乳液废水的效能

杨艳玲¹, 方克华², 李 星¹, 许留柱³, 周伟宁³, 吴之丽¹

(1. 北京工业大学 北京市水质科学与水恢复工程重点实验室, 北京 100124; 2. 北京华利嘉环境工程技术有限公司, 北京 100021; 3. 北京东方石化有限公司有机化工厂 安全环保部, 北京 100022)

摘 要: 采用混凝-沉淀法对 VAE 乳液废水进行预处理, 比较了 FeCl_3 和聚合硫酸铁 (SPFS) 混凝对浊度及 COD 指标的去除效果, 重点考察了 pH 值变化对 FeCl_3 混凝效果的影响以及不同助凝剂对 FeCl_3 的助凝效能。结果表明, FeCl_3 对 VAE 乳液废水的混凝效果明显好于 SPFS, 其最佳混凝 pH 值为 7~9; 阳离子型 PAM CZ4060 对 FeCl_3 有明显的助凝效果。

关键词: FeCl_3 ; 阳离子型 PAM; 浊度; COD; 混凝-沉淀; VAE 乳液废水

中图分类号: TU 991.2

文献标识码: A

文章编号: 0254-0037(2009)04-0527-05

VAE 乳液废水具有 COD 含量高(达 1~10 g/L)、浊度高(达到 1 000 NTU 以上)以及呈稳定乳液状等特点, 属较难处理的工业废水, 一般不宜直接排入常规的废水处理系统, 需要进行单独预处理^[1-5]。目前生产 VAE 乳液的某有机化工厂采用 SPFS 作为混凝剂, 使用中存在投药量大及处理效果较差的问题, 为了获得更好的处理效果, 作者采用 FeCl_3 作为混凝剂, 考察其对沉后浊度及 COD 指标的去除效果, 确定其混凝的最佳 pH 范围, 在此基础上考察了不同助凝剂的助凝效果, 为实际工程应用提供技术参考。

1 试验材料与方法

1.1 试验水样及药剂

取自某有机化工厂生产过程中排放的 VAE 乳液废水。主要水质参数为: 浊度为 2 600~2 900 NTU; $\rho(\text{COD})$ 为 2 500~3 500 mg/L; pH 值为 7.28。混凝剂有 FeCl_3 , SPFS; 助凝剂有非离子型 PAM, 两性 PAM, 阳离子型 PAM-CZ3090(阳离子度 90%), 阳离子型 PAM-CZ4020(阳离子度 20%), 阳离子型 PAM-CZ4060(阳离子度 60%), 阳离子型 PAM-CZ5015(阳离子度 15%)。

1.2 试验方法

采用六联搅拌机进行混凝试验, 取 1 000 mL 水样于烧杯中, 投加不同的絮凝剂, 以 6 00 r/min 快速搅拌 1 min, 150 r/min 中速搅拌 10 min, 70 r/min 慢速搅拌 6 min, 静置 20 min, 取上清液测定各项指标。 $\rho(\text{COD})$ 采用 COD 快速测定仪测定, 浊度采用 WTW TURB350IR 浊度仪测定, pH 值采用奥立龙 MODEL868 型 pH 计测定。

2 试验结果与讨论

2.1 FeCl_3 与 SPFS 处理效果的对比

图 1、图 2 考察了 FeCl_3 和 SPFS 去除浊度及 COD 的效果, 实验中原水 $\rho(\text{COD})$ 为 3 055 mg/L, 浊度为

收稿日期: 2007-09-03。

基金项目: 国家“863”计划资助项目(2004AA601020); 北京市属市管高校人才强教计划资助项目(05004014200607)。

作者简介: 杨艳玲(1964—), 女, 辽宁法库人, 副研究员。

2 800 NTU, pH 值为 7.28.

可以看出, 投量相同情况下, FeCl_3 的混凝效果明显好于 SPFS. 当 $\rho(\text{FeCl}_3)$ 为 150 mg/L 时, 沉后水浊度 n 降为 30.3 NTU, $\rho(\text{COD})$ 降为 127.9 mg/L, 去除率 η 分别达到 98.9% 和 95.8%, 而 SPFS 混凝的沉后水浊度仅降为 352.3 NTU, $\rho(\text{COD})$ 仍高达 450 mg/L, 去除率 η 分别为 87.4% 和 85.2%.

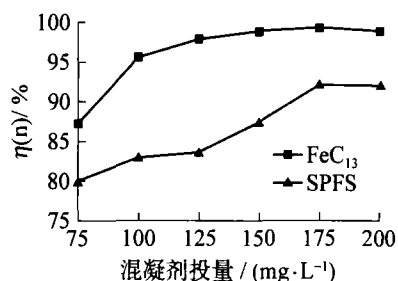


图 1 投药量对浊度去除效果的影响

Fig. 1 Effect of dosage on turbidity removal efficiency

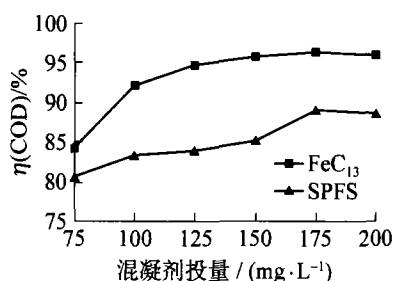


图 2 投药量对 COD 去除效果的影响

Fig. 2 Effect of dosage on COD removal efficiency

VAE 乳液废水中的胶体颗粒, 由于聚乙烯醇对胶体的溶剂化保护作用, 在其周围有一层较厚的水化层, 产生空间阻碍作用, 使其处于稳定状态. FeCl_3 的水解速度比较快, 在溶液中多以 Fe^{3+} 、 $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ 等高电荷低聚合度的多核络离子存在, 可以较好地发挥压缩双电层及电中和作用; 而 SPFS 水解后产生大量多核羟基络合物, 如 $\text{Fe}_2(\text{OH})_3^{3+}$ 、 $\text{Fe}_2(\text{OH})_4^{4+}$ 、 $\text{Fe}_3(\text{OH})_5^{5+}$ 、 $\text{Fe}_4(\text{OH})_6^{6+}$ 等, 以及高度交联的疏水性氢氧化物聚合体, 具有良好的吸附架桥作用, 但其具有的单铁原子的平均正电荷数不如 FeCl_3 , 而 VAE 乳液本身是乙酸乙烯酯-乙烯共聚物, 具有较长的分子结构链, 因此更易与 FeCl_3 水解后产生的大量高电荷、低聚合度的络合离子结合, 从而脱稳沉淀下来^[6-8].

2.2 pH 值对混凝效果的影响

调节水样的 pH 值分别为 6、7、8、9 和 10, 考察了 pH 值变化对 FeCl_3 混凝效果的影响. 实验中原水的浊度为 2 662 NTU, $\rho(\text{COD}) = 2\ 633$ mg/L, pH = 7.28, $\rho(\text{FeCl}_3) = 150$ mg/L. 试验结果见图 3.

可以看出, pH 值在 7~9 时, FeCl_3 混凝对 COD 均有较好的去除效果, 去除率均达到 94% 以上; 当 pH > 9 或者 pH < 7 时, 对 COD 的去除效果明显下降.

分析原因, FeCl_3 投入水中, 发生水解, 产生大量的 H^+ , 使体系 pH 值降低, 当 pH 值过低时, 则会抑制 FeCl_3 的水解, 使 FeCl_3 的絮凝破乳作用减弱, 随着 pH 值的升高, 才有大量的多核络合离子生成, 对 COD 表现出良好去除效果, 当 pH 值 > 9 的时候, FeCl_3 水解产物中氢氧化铁逐渐增多, 压缩双电层和电中和的能力减弱, 去除效果变差^[9-10].

2.3 助凝剂的助凝效果研究

2.3.1 不同助凝剂的助凝效果

图 4 为单独投加 FeCl_3 和同时投加不同助凝剂对 COD 去除效果的比较. 实验中原水的浊度为 2 850 NTU, $\rho(\text{COD}) = 3\ 130.5$ mg/L, pH = 7.28, $\rho(\text{FeCl}_3)$ 分别为 100 mg/L 和 125 mg/L, 各种助凝剂的投量均为 1 mg/L.

可以看出, 所使用的助凝剂均有一定的助凝效果, 阳离子型 PAM 的助凝效果要好于非离子型 PAM 和两性 PAM, 其中 CZ4060 的助凝效果最好. $\rho(\text{FeCl}_3)$ 为 100 mg/L 时, 出水 $\rho(\text{COD})$ 由 3 130.5 mg/L 降为 385 mg/L 时, COD 去除率为 71.67%; 如同时投加 1 mg/L 的 CZ4060, 则 $\rho(\text{COD})$ 降为 132.4 mg/L, COD 去除率达 95.77%, 提高了 24 个百分点.

分析原因, FeCl_3 混凝主要通过电性中和、压缩双电层作用降低胶体颗粒的 Zeta 电位, 使胶体颗粒间的静电斥力减小, 增加了胶体颗粒间的碰撞机会, 进而结合形成小的絮体; 所加入的高分子助凝剂具有高分子长链, 与小的絮体颗粒发生吸附, 使小絮体通过高分子长链连接成大絮体, 增强其沉降性; 同时, 在大

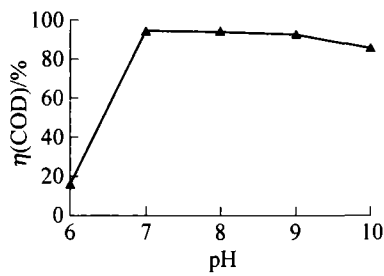


图 3 pH 值对 FeCl_3 混凝去除 COD 效果的影响

Fig.3 Effect of pH value on COD removal efficiency

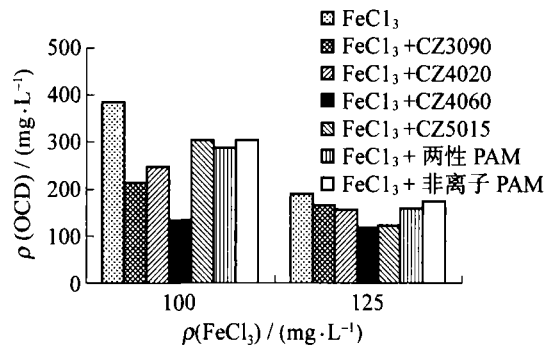


图 4 助凝剂助凝去除 COD 效果

Fig.4 Coagulation aid effect of defferent coagulation aids to COD removal

絮体沉降过程中,“卷扫”作用可携带出更多的污染物,从而提高处理效果. 阳离子型助凝剂除了具有这些作用外,由于其本身带有正电荷,因此还兼有压缩双电层和电中和的作用,因此与非离子型聚丙烯酰胺和两性聚丙烯酰胺相比,具有更好的助凝效果^[11]. 在阳离子型助凝剂 CZ3090-CZ5015 系列中,所带的电荷量是不断增加的,从图 4 上可以看出,随着电荷的增加,助凝效果随之增强,但是,当电荷达到一定值后,过多的电荷反而使胶体颗粒所带电荷变号,发生再稳定现象,使处理效果变差.

2.3.2 助凝剂 CZ4060 投加时间对处理效果的影响

图 5 研究了助凝剂 CZ4060 不同投加时间对 FeCl_3 助凝效果的影响,试验中原水的浊度为 2 850 NTU, $\rho(\text{COD}) = 3\ 130.5\ \text{mg/L}$, $\text{pH} = 7.28$, $\rho(\text{FeCl}_3) = 100\ \text{mg/L}$, $\rho(\text{CZ4060}) = 1.0\ \text{mg/L}$, A、B、C 和 D 分别代表同时投加、高速搅拌 20 s 后投加、中速搅拌开始时投加和中速搅拌 5 min 后投加.

从图 5 可以看出,助凝剂紧随混凝剂同时投加的处理效果最好. 分析原因,混凝剂 FeCl_3 刚加入水中,对 VAE 乳液产生破乳作用,可以看到有大量细小的絮体生成,紧随其后投加助凝剂 CZ4060,一方面所带的正电荷可以发挥电中和作用,提高破乳效果,另一方面,较长的分子链及时捕捉细小的絮体,通过吸咐架桥的作用形成较大的絮体,增加其沉降性能. 而在高速搅拌 20 s 之后和中速搅拌的时候,矾花不断增大,破乳过程基本完成,此时投加带正电荷的助凝剂 CZ4060,反而会使已脱稳的絮体复稳,大量的聚丙烯酰胺无法发挥作用,被分散到废水中,试验中可以看到,絮体已经成片状,处理效果较差^[12].

2.3.3 助凝剂 CZ4060 投量对处理效果的影响

图 6 考察了助凝剂 CZ4060 的投量对 COD 去除效果的影响. 实验中原水的浊度为 2 810 NTU, $\rho(\text{COD}) = 3\ 105\ \text{mg/L}$, $\text{pH} = 7.28$, $\rho(\text{FeCl}_3)$ 分别为 100、125、150 和 175 mg/L , 投加不同量的助凝剂 CZ4060.

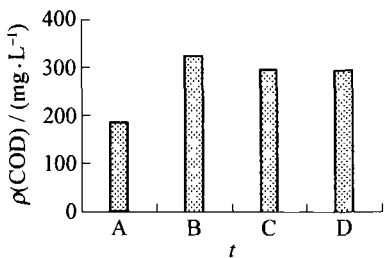


图 5 投加时间对 CZ4060 助凝效果的影响

Fig.5 Coagulation aid effect of dosing time of CZ4060 on COD removal efficiency

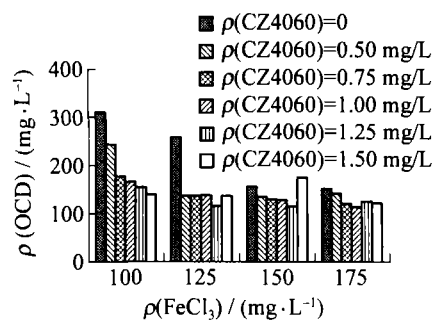


图 6 CZ4060 的投量对其助凝效果的影响

Fig.6 Coagulation aid effect of CZ4060 dosage on COD removal efficiency

从图 6 可以看出,助凝剂 CZ4060 具有明显的助凝效果,尤其是在 FeCl_3 投量较低的情况下,随着

CZ4060 投量的增加,助凝效果不断提高.这充分说明了阳离子型聚丙烯酰胺中的阳离子对废水中的胶体颗粒起到了电中和及压缩双电层的作用,进一步增强了破乳效果,尤其是其所具有的长分子链能在形成的细小絮体间架桥,从而形成大而坚韧的絮凝体,改善了絮体的性能.当 CZ4060 投量增加至某一值,出现了胶体颗粒复稳现象,助凝效果变差,这一方面是由于过多的正电荷使胶体颗粒表面带正电荷,从而使胶体颗粒重新稳定,另一方面是由于有机絮凝及分子将水中的胶体颗粒表面的活性点包裹,使架桥变得困难,导致助凝效果变差.

根据图 6 的实验结果,FeCl₃ 与助凝剂 CZ4060 的最佳复配投量是 $\rho(\text{FeCl}_3) = 125 \text{ mg/L}$ 与 $\rho(\text{CZ4060}) = 1.25 \text{ mg/L}$ 同时投加,沉后出水 $\rho(\text{COD})$ 可降为 115.6 mg/L,达到《污水综合排放标准》GB 8978—1996 中要求的二级排放标准.

3 结论

- 1) FeCl₃ 混凝处理 VAE 乳液废水的效果好于 SPFS, $\rho(\text{FeCl}_3) = 150 \text{ mg/L}$ 时,可使沉后浊度及 COD 的去除率分别达到 97.4% 和 95.8%;
- 2) FeCl₃ 混凝处理 VAE 乳液废水的最佳 pH 值为 7~9;
- 3) 阳离子型 PAMCZ4060 具有良好的助凝效果,其最佳投加时间是紧随 FeCl₃ 之后投加;
- 4) FeCl₃ 与助凝剂 CZ4060 的最佳复配投量是 $\rho(\text{FeCl}_3) = 125 \text{ mg/L}$ 与 $\rho(\text{CZ4060}) = 1.25 \text{ mg/L}$ 同时投加,沉后出水 $\rho(\text{COD})$ 可降为 115.6 mg/L,达到《污水综合排放标准》GB 8978—1996 中要求的二级排放标准.

参考文献:

- [1] 李子东,李广宇,于敏. VAE 乳液及其粘胶剂[J]. 粘接, 2001, 22(6): 27-30.
LI Zi-dong, LI Guang-yu, YU Min. VAE emulsion and its adhesives[J]. Technology on Adhesion & Sealing, 2001, 22(6): 27-30. (in Chinese)
- [2] 刘卫红. VAE 废水和废渣的利用[J]. 重庆环境科学学报, 2000, 22(5): 61-62.
LIU Wei-hong. Utilization of VAE waste water and waste residue[J]. Chongqing Environmental Science, 2000, 22(5): 61-62. (in Chinese)
- [3] 陈沛智,赵奇志. VAE 乳液水解产物性能研究[J]. 中国粘胶剂, 1999, 8(2): 13-16.
CHEN Pei-zhi, ZHAO Qi-zhi. Properties of hydrolyzed vinyl acetate-ethylene emulsion[J]. China Adhesives, 1999, 8(2): 13-16. (in Chinese)
- [4] 李维盈,凌爱莲. VAE 乳液的复合改性研究[D]. 北京:北京工业大学, 2001.
LI Wei-ying, LING Ai-lian. Research on blending and graft modification of VAE emulsion[D]. Beijing: Beijing University of Technology, 2001. (in Chinese)
- [5] 钱汉卿,左宝昌. 化工水污染防治技术[M]. 北京:中国石化出版社, 2004: 10-12.
- [6] 杜锡蓉,陈冬辰,王珊珊. 聚合硫酸铁的混凝机理[J]. 山东建筑工程学院学报, 1998, 13(1): 78-80.
DU Xi-rong, CHEN Dong-chen, WANG Shan-shan. Coagulation mechanisms of polyferric sulfate[J]. Journal of Shandong Institute of Architecture and Engineering, 1998, 13(1): 78-80. (in Chinese)
- [7] 王红宇,陈福泰,王亚宜,等. 聚合氯化铁与三氯化铁吸附电中和特征的比较研究[J]. 中国给水排水, 2006, 22(5): 62-67.
WANG Hong-yu, CHEN Fu-tai, WANG Ya-yi, et al. Comparative study on adsorption and charge neutralization characteristics of poly-ferric chloride and ferric chloride[J]. China Water & Wastewater, 2006, 22(5): 62-67. (in Chinese)
- [8] 夏爽,李进,张琼. 聚铁混凝剂的形态分布及分析方法[J]. 中国给水排水, 2006, 22(10): 9-10.
XIA Shuang, LI Jin, ZHANG Qiong. Morphologies of polyferric coagulant and the analysis methods[J]. China Water & Wastewater, 2006, 22(10): 9-10. (in Chinese)
- [9] 刘宏. 化学破乳特性与高分子聚合物破乳[J]. 工业水处理, 2000, 20(9): 22-24.
LIU Hong. Research on influence factors of chemical demulsification and polymer demulsification[J]. Industrial Water

- Treatment, 2000, 20(9): 22-24. (in Chinese)
- [10] 朱志平. 铝盐(铁盐)混凝过程行为分析与最佳 pH 值预测[J]. 水处理技术, 1993, 19(2): 111-114.
ZHU Zhi-ping. The process analysing and the optimum pH predicting of the coagulation of aluminum (and ferric) salts[J]. Technology of Water Treatment, 1993, 19(2): 111-114. (in Chinese)
- [11] 栾兆坤, 字振东. 高分子絮凝剂的机理及其应用[J]. 环境污染治理技术与设备, 1981, 2(3): 50-53.
LUAN Zhao-kun, YU Zhen-dong. Mechanism and application of polymer flocculents [J]. Techniques and Equipment for Environmental Pollution Control, 1981, 2(3): 50-53. (in Chinese)
- [12] 于尔捷, 陈浩, 姜安玺. 阳离子型有机絮凝剂处理含油乳化废水的研究[J]. 工业用水与废水, 2002, 33(5): 31-33.
YU Er-jie, CHEN Hao, JIANG An-xi. Treatment of oily emulsified wastewater with cationic organic flocculants[J]. Industrial Water & Wastewater, 2002, 33(5): 31-33. (in Chinese)

Performance on Coagulation-sedimentation Pretreatment of VAE Emulsion Wastewater

YANG Yan-ling¹, FANG Ke-hua², LI Xing¹, XU Liu-zhu³, ZHOU Wei-ning³, WU Zhi-li¹

(1. Beijing Key Laboratory of Water Quality Science and Water Environment Recovery Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124; 2. Beijing Herocan Environmental Engineering Technology Co., Ltd, Beijing 100021, China;

3. Safety and Environment Department, Organic Chemical Plant, Beijing Eastern Petrol Chemical Co., Ltd, Beijing 100022, China)

Abstract: Coagulation-sedimentation process was used for VAE emulsion wastewater pretreatment. Turbidity and COD removal efficiency by FeCl_3 and poly-ferric sulfate (SPFS) were compared. Influence of pH value on coagulation effect of FeCl_3 and coagulation aid efficiency of different coagulant aids were investigated to achieve more effective pretreatment method of the VAE emulsion wastewater. Results indicate that coagulation effect of FeCl_3 is better than that of SPFS. Optimum rang of pH value is 7 – 9. Coagulation aid effect of cationic PAM-CZ4060 to FeCl_3 is obvious.

Key words: FeCl_3 ; cationic PAM; turbidity; COD; coagulation-sedimentation; VAE emulsion wastewater

(责任编辑 张 蕾)