

低温、低浊、低碱度水助凝效能试验研究

周志伟¹, 杨艳玲¹, 李 星¹, 梁 恒², 李圭白²

(1. 北京工业大学北京市水质科学与水环境恢复工程重点实验室, 北京 100124;
2. 哈尔滨工业大学市政环境工程学院, 黑龙江哈尔滨 150090)

[摘要] 针对低温、低浊、低碱度水,以聚合氯化铝为絮凝剂,通过烧杯试验,确定了生石灰(CaO)、阴离子型聚丙烯酰胺(APAM)、活化硅酸(AS)单独助凝的最优条件,进一步考察了 APAM、AS 分别与 CaO 联用的助凝效果。研究表明:5 种助凝剂均能起到一定的助凝作用,但 APAM、AS 分别与 CaO 联用的助凝效果不理想。滞后聚合氯化铝 30 s 投加 0.3 mg/L APAM,浊度去除率可达 88.1%;AS 投加时间对有机物去除效果影响显著,延迟聚合氯化铝 30~60 s 投加时,对 COD_{Mn} 和 TOC 去除效果最好。兼顾除浊和除有机物,AS 助凝效果最佳,是提高混凝沉淀工艺污染物去除率的有效途径之一。

[关键词] 低温低浊;微污染;碱度;阴离子型聚丙烯酰胺;活化硅酸;吸附架桥

[中图分类号] TU991.2 [文献标识码] A [文章编号] 1005-829X(2012)03-0027-05

Efficiency of coagulation aids in the wastewater with low temperature, low turbidity, and low alkaline

Zhou Zhiwei¹, Yang Yanling¹, Li Xing¹, Liang Heng², Li Guibai²

(1. Key Laboratory of Beijing for Water Quality Science and Water Environment Recovery Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China;

2. Municipal Environmental Engineering College, Harbin University of Technology, Harbin 150090, China)

Abstract: Aiming at wastewater with low temperature, low turbidity, and low alkaline, polyaluminum chloride has been used as coagulant. It is determined that the optimum conditions for sole coagulant aids of calcium oxide (CaO), anionic polyacrylamide (APAM) and activated silicic acid (AS). The coagulant aid effectiveness of APAM and AS combined respectively with CaO is further investigated. The research results indicate that all of the five kinds of coagulant aids have coagulating capacity, to a certain extent. However, APAM and AS respectively combined jointly with CaO are not good. APAM is suitable for turbidity removal, the removing efficiency reaches up to 88.1% when 0.3 mg/L APAM is dosed 30 s after polyaluminum chloride. The dosing time of AS has a remarkable influence on organics removal, the best efficiency of COD_{Mn} and TOC removal could be obtained when added 30-60 s after polyaluminum chloride. It is efficient to evaluate and choose AS as flocculant aid with respect to turbidity and organic substance removal for increasing pollutants removing efficiency in coagulation and sedimentation.

Key words: low temperature and low turbidity; micro-pollution; alkaline; anionic polyacrylamide; activated silicic acid; adsorption bridging

根据低温、低浊水的水质特点⁽¹⁾, 净水厂在既有土建基础上, 通常采用投加助凝剂的方法来减少混凝剂投加量和污泥量, 提高沉淀效率, 从而节约制水成本⁽²⁾。生石灰(CaO)、聚丙烯酰胺(PAM)、活化硅酸(AS)以及改性活化硅酸等常见助凝剂, 已在实际生产中得到广泛应用。CaO 可以促进混凝剂水解, 同时

缓解因混凝造成的出水 pH 降低, 尤其对低碱度水的助凝作用甚为明显。Mingquan Yan 等⁽³⁾认为, 利用 CaO/NaHCO₃ 调节原水碱度后, 再配合低盐基度聚合氯化铝(PACl)处理低碱度水, 可以大大提高对天然有机物和颗粒物的去除效果。王桂荣等⁽⁴⁾也认为, 调节原水碱度/pH 后, 能改善聚合氯化铝对低温、低

[基金项目] 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2009ZX07424-005-01)

浊、低碱度水的混凝效能。APAM 和 AS 对低温、低浊水具有较强的助凝作用,大量研究表明^[5-9],其投加量和投加点对混凝效果影响较大,且助凝效果与混凝剂种类密切相关,但有关 APAM 和 AS 对低碱度水的助凝效果的报道较少。

本研究结合低温、低浊、低碱度水的特点,以 PACl 为絮凝剂,对 CaO、APAM 和 AS 的单独助凝条件进行了优化,并进一步考察了 APAM 和 AS 分别与 CaO 联用的助凝效果,旨在找出适合低温、低浊、低碱度水的助凝技术。

1 试验材料与方法

1.1 试验材料

天然胶体储备液(用深层泥土配制,浊度为 1 000 NTU);聚合氯化铝(PACl, Al_2O_3 质量分数为 28%);生石灰储备液(CaO 质量分数为 50%);阴离子型聚丙烯酰胺(APAM, 相对分子质量 500 万以上);活化硅酸(AS, 活化度为 80%, 活化时间为 1 h)。上述储备液在 4℃ 条件下保存。

将天然胶体储备液、滤后生活污水和某城市自来水按体积比 3:5:142 混合,冷冻保存 24 h,模拟低温、低浊、微污染地表水。模拟水水质:温度为 3~5℃,碱度(以 CaO 计)为 0.31~0.44 mmol/L, pH 为 6.92~7.18,浊度为 9.98~11.50 NTU, COD_{Mn} 为 3.25~3.47 mg/L, TOC 为 3.41~3.68 mg/L。

1.2 试验方法

分别取若干个 1 L 模拟水样于 2 L 烧杯中,将其置于 ZR4-6 六联搅拌机上,先以 300 r/min 快速搅拌 1 min;然后以 120 r/min 中速搅拌 1 min;再以 50 r/min 慢速搅拌 15 min;最后静置 20 min,测定上清液浊度、 COD_{Mn} 和 TOC 等指标。于 300 r/min 快速混合阶段投加 3~18 mg/L 的 PACl,以确定其最佳投加量;然后在不同的投加位置投加不同量的助凝剂,考察助凝剂的助凝效能,以此优化助凝条件。

1.3 分析方法

pH 采用 pHS-3C 型酸度计进行测定;浊度采用 HACH2100P 浊度仪进行测定;TOC 采用 TOC 测定仪(Shimadzu, TOC-VCPN)进行测定;碱度和 COD_{Mn} 的测定参照《水和废水检测分析方法》。

2 结果与讨论

单独采用 PACl 处理模拟低温、低浊、微污染地表水的试验结果表明,当 PACl 投加量为 9 mg/L 时,

出水浊度最小为 3.67 NTU,浊度去除率为 65.1%。此时, COD_{Mn} 和 TOC 的去除率分别为 16.3%和 14.3%。同时观察到生成的矾花松而细,而且凝聚缓慢。

2.1 CaO 投加量的确定

铝离子的水解反应是吸热反应,水温低则水解速度慢,投加适量的 CaO 能加快水解反应速率,也可以使 PACl 水解产物形态更佳。PACl 投加量为 9 mg/L,在 PACl 之前 30 s 投加 0.25、0.5、1.0 mmol/L 的 CaO,原水 pH 分别调至 7.5、8.0 和 9.0 左右。CaO 投加量对混凝处理效果的影响如图 1 所示。

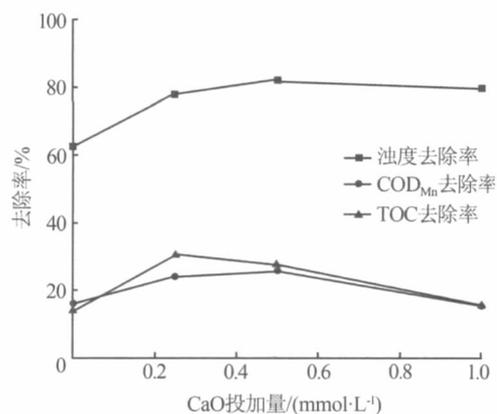


图1 CaO 投加量对混凝处理效果的影响

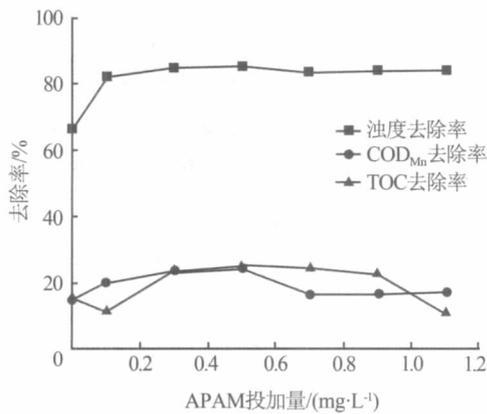
由图1可知,当 CaO 投加量为 0.5 mmol/L 时,浊度去除率达到 80%,较单独采用 PACl 混凝提高了 14.9%; COD_{Mn} 和 TOC 去除率分别在 CaO 投加量为 0.5、0.25 mmol/L 时得到明显提升,但随后急剧下降,当 CaO 投加量增至 1.0 mmol/L 时,出水 COD_{Mn} 和 TOC 较单独投加 PACl 时还高。综合考虑,确定 CaO 投加量为 0.5 mmol/L,此时出水 pH 满足 GB 5749—2006 标准的要求。

2.2 APAM 投加量和投加点的确定

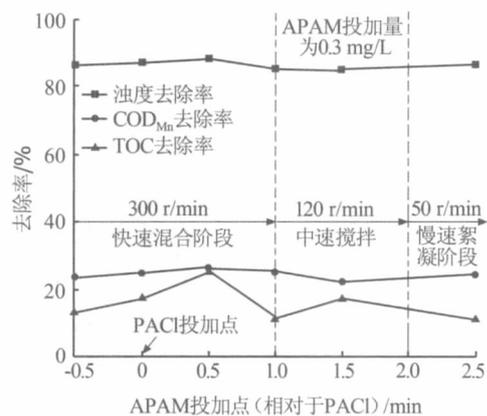
APAM 的水解产物中部分酰胺基带负电,可改善絮体结构,提高沉降速度和固液分离效率。由于单体丙烯酰胺具有毒性,APAM 投加量不宜过大。本研究在 PACl 投加量为 9 mg/L 的条件下,考察了 APAM 投加量及投加点对混凝处理效果的影响,结果见图 2。

由图 2(a)可知,投加 APAM 后,浊度去除率明显提升,基本维持在 84%左右。 COD_{Mn} 和 TOC 去除率均在 APAM 投加量为 0.3 mg/L 时达到最大,为 24.7%和 25.5%,较单独采用 PACl 混凝分别提高了 8.4%和 11.2%。同时试验过程中发现,投加 APAM 后,形成矾花的速度比单独投加 PACl 时快(约在投

加PACl之后5 min),且絮体较大、沉降快。



(a) APAM投加量的确定



(b) APAM投加点的确定

图2 APAM投加量及其投加点对混凝处理效果的影响

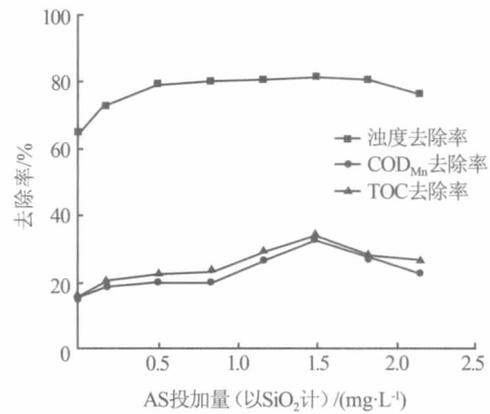
由图2(b)可知,在APAM投加量为0.3 mg/L时,其投加点对浊度、COD_{Mn}去除率影响较小,不同投加点的浊度、COD_{Mn}去除率分别维持在85%、24%左右。但投加点对TOC去除率影响较大,其投加点越接近PACl投加点,TOC去除率越大。延迟PACl 30 s投加APAM去除效果最好,浊度、COD_{Mn}和TOC去除率分别为88.1%、26.6%和25.3%,故APAM最佳投加点为滞后PACl 30 s。

由此表明,APAM不仅能改善絮体结构,还能显著提高浊度去除率并起到吸附架桥的作用,其本身可作为混凝剂进一步增强对COD_{Mn}和TOC的去除效果。

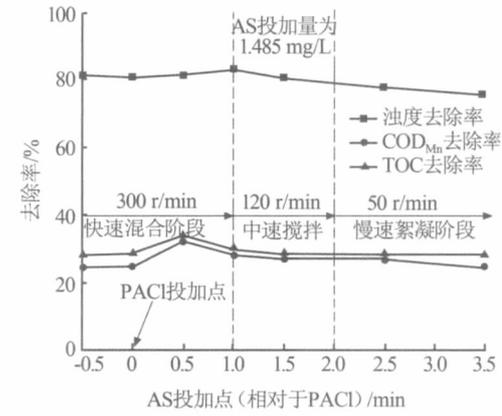
2.3 AS投加量和投加点的确定

水玻璃经酸中和后形成具有絮凝作用的高聚硅酸,其分子链上的活性基团可与胶体颗粒表面间的氢键相结合表现出很强的吸附架桥作用。本研究以PACl为絮凝剂,在其投加量为9 mg/L的条件下,考察了AS投加量及其投加点对混凝处理效果的影

响,结果如图3所示。



(a) AS投加量的确定



(b) AS投加点的确定

图3 AS投加量及其投加点对混凝处理效果的影响

由图3(a)可知,当AS投加量为0.485~1.985 mg/L时,浊度去除率基本稳定在81.7%,比单独采用PACl混凝高16%左右。随着AS投加量的增加,COD_{Mn}和TOC去除率均先增大后减小,当AS投加量为1.485 mg/L时,COD_{Mn}和TOC去除率最大,分别为31.8%和32.2%,较单独采用PACl混凝分别提高了16.2%和16.8%。同时试验过程中发现,投加AS后形成矾花的速度比APAM慢(约在投加PACl之后7 min),但絮体较投加APAM时大,沉降更快。

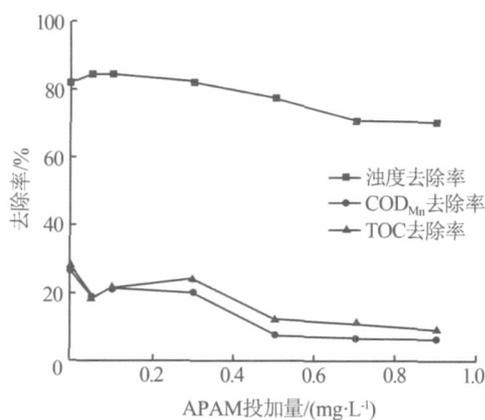
由图3(b)可知,当AS投加量为1.485 mg/L时,在1.5 min的快速混合阶段,浊度去除率基本稳定,此后浊度去除率开始降低,于混凝剂投加60 s后投加AS,浊度去除率最高,达83%。COD_{Mn}和TOC去除率随AS投加点的变化基本相同,投加时间延迟30~60 s,COD_{Mn}和TOC去除率最大,分别为32.6%和34.2%。

由此可知,AS对有机物有强化助凝作用,这可能是由于AS与PACl形成的多核高聚物和

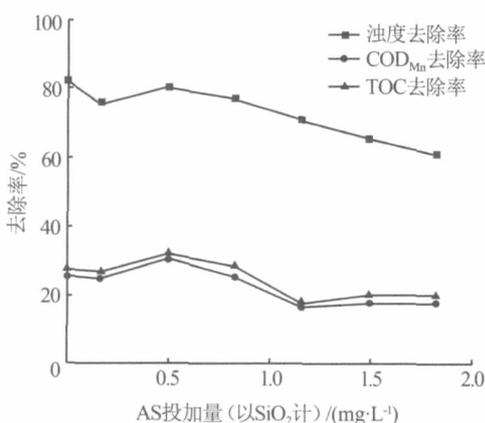
Al(OH)₃(Alc)共同对有机物进行电中和、络合和吸附作用的结果。

2.4 APAM、AS 分别与 CaO 联用的助凝效果

CaO 与 APAM、CaO 与 AS 联用的助凝效果如图 4 所示。其中 CaO 的投加量为 0.5 mmol/L, 将原水 pH 调节至 8.0 左右, 然后滞后 PACl 30 s 和 60 s 分别投加不同量的 APAM 和 AS。PACl 投加量为 9 mg/L。



(a) APAM 与 CaO 联用



(b) AS 与 CaO 联用

图 4 APAM 与 CaO、AS 与 CaO 联用的助凝效果

由图 4(a)可知,在投加 CaO 情况下,随着 APAM 投加量的增加,浊度去除率先增加后急剧减少,当 APAM 投加量为 0.05~0.1 mg/L 时效果较好,浊度去除率维持在 82.3%,比单独 CaO 助凝时高。但随着 APAM 投加量的增加,COD_{Mn}和 TOC 去除率一直在减小直至持平,COD_{Mn}和 TOC 去除率最高点均在 APAM 投加量为 0 时,说明 CaO 与 APAM 联用对有机物的去除效果较单独采用 CaO 助凝时差。

由图 4(b)可知,在投加 CaO 情况下,随着 AS 投加量的增加,浊度去除率先降低再升高后一直降低,COD_{Mn}和 TOC 去除率则先增大后减小至持平。当 AS 投加量为 0.495 mg/L 时,浊度、COD_{Mn}和 TOC

去除率均较高,分别为 80.5%、30.8%和 32.1%,但浊度去除率较单独采用 CaO 助凝时低 1.6%,而 COD_{Mn}和 TOC 去除率则分别高 5%和 5.4%。

研究表明,在 CaO 改变碱度/pH 的情况下,当 APAM 和 AS 均处于较低投加量时混凝效果较好,整体而言,浊度和有机物去除效果不理想。

2.5 不同助凝剂助凝效能对比分析

不同助凝剂助凝效能对比分析结果如图 5 所示。其中:A 为单独 PACl;B 为 CaO 助凝;C 为 APAM 助凝,且 APAM 延迟 PACl 30 s 投加;D 为 APAM 与 CaO 共同助凝;E 为 AS 助凝,且在 PACl 之后 30~60 s 投加;F 为 AS 与 CaO 共同助凝。

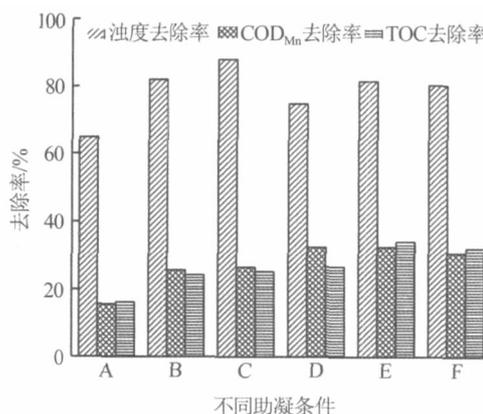


图 5 不同助凝剂助凝效能对比

由图 5 可知:5 种助凝剂均能提高对浊度和有机物的去除效果,但 APAM、AS 分别与 CaO 联用的助凝效果不理想。浊度去除率的大小顺序为:APAM (88.1%)>AS(83%)>CaO(80.1%)≈AS+CaO(80.5%)>APAM+CaO(75.2%)>单独 PACl(65.1%);对 COD_{Mn}和 TOC 的去除效能依次为:AS>AS+CaO>CaO>APAM+CaO≈APAM>单独 PACl。因此,兼顾除浊和除有机物,AS 助凝效果最佳。

3 结论

(1)对低温、低浊、低碱度水,以 PACl 为絮凝剂,APAM 的助凝除浊能力最强,浊度去除率为 88.1%,其投加点对助凝效果影响较小;AS 的投加量和投加点对混凝处理效果影响显著,延迟 PACl 30~60 s 投加 AS,当 AS 投加量(以 SiO₂ 计)为 1.485 mg/L 时,对 COD_{Mn}和 TOC 的去除效果最佳,去除率分别为 32.6%和 34.2%。

(2)APAM、AS 分别与 CaO 联用的助凝效果不佳,这可能是由于 PACl 水解产物平衡被打破及胶体颗粒与有机物表面电荷发生了变化造成的。

钼酸盐复合缓蚀剂对海冰融水中碳钢的缓蚀作用

程 方^{1,2}, 况宇飞^{1,2}, 罗大兵³, 何 怡^{1,2}, 苏雅丽³

(1. 天津城市建设学院环境与市政工程系, 天津 300384; 2. 天津市水质科学与技术重点实验室, 天津 300384; 3. 中海油天津化工研究设计院, 天津 300131)

[摘要] 通过正交试验筛选、复配以钼酸盐为主剂的多元复合缓蚀剂, 以失重法和极化曲线法研究了该钼酸盐复合缓蚀剂在海冰融水中对 Q235 碳钢的缓蚀效果, 并对其在高浓缩倍数(2~5 倍)海冰融水中的缓蚀作用进行了验证。结果表明: 该钼酸盐复合缓蚀剂在海冰融水中对碳钢的缓蚀效果良好, 缓蚀率最高达到 99.35%; 该钼酸盐复合缓蚀剂为阳极抑制型缓蚀剂。

[关键词] 海冰融水; 碳钢; 钼酸盐; 缓蚀剂; 循环冷却水

[中图分类号] TG174.42 [文献标识码] A [文章编号] 1005-829X(2012)03-0031-04

Inhibitive effect of molybdate-based inhibitor for carbon steel in sea ice melt water

Cheng Fang^{1,2}, Kuang Yufei^{1,2}, Luo Dabing³, He Yi^{1,2}, Su Yali³

(1. Department of Environmental and Municipal Engineering, Tianjin Institute of Urban Construction, Tianjin 300384, China; 2. Tianjin Key Laboratory of Aquatic Science and Technology, Tianjin 300384, China; 3. CNOOC Tianjin Chemical Research & Design Institute, Tianjin 300131, China)

Abstract: By orthogonal experiment screening, the molybdate-based multiple corrosion inhibitor has been composed. The corrosion inhibiting effect of molybdate composite corrosion inhibitor in sea ice melt water on Q235 carbon steel is studied by weight loss method, and polarization curve method. And the corrosion inhibiting effect of it in sea ice melt water with high concentration multiple (2-5 times) is verified. The results show that this molybdate-based inhibitor in sea ice melt water presents good effects of corrosion inhibition. The optimum inhibition rate of molybdate composite corrosion inhibitor is up to 99.35%, which functions as an anodic inhibitor.

Key words: sea ice melt water; carbon steel; molybdate; corrosion inhibitor; circulating cooling water

[基金项目] “十一五”国家科技支撑计划项目(2006BAB03A03)

(3) 兼顾除油和除有机物, 采用 AS 助凝剂助凝是提高类似水体混凝沉淀工艺污染物去除率的有效途径之一。

[参考文献]

- [1] 霍明昕, 刘馨远. 低温低浊水质特性的分析[J]. 中国给水排水, 1998, 14(6): 33-34.
- [2] 严熙世, 范瑾初. 给水工程[M]. 4 版. 北京: 中国建筑工业出版社, 1999: 262-264.
- [3] Yan Mingquan, Wang Dongsheng, Yu Jianfeng, et al. Enhanced coagulation with polyaluminum chlorides: Role of pH/alkalinity and speciation[J]. Chemosphere, 2008, 71(9): 1665-1673.
- [4] 王桂荣, 张杰. 强化混凝处理低温低浊水的研究[J]. 工业用水与废水, 2004, 35(5): 19-21.
- [5] 付昆明, 李冬, 朱兆亮, 等. 呼延水厂低温低浊水的絮凝试验研究[J]. 中国给水排水, 2008, 24(11): 39-42.
- [6] 黄正杰, 张玉先, 缪丽英, 等. 活化硅酸助凝剂在给水处理中的应用[J]. 给水排水, 2009, 35(增刊 2): 63-67.
- [7] 潘海祥, 任基成, 熊珍奎. 活化硅酸在低温、低浊水库水处理中的应用[J]. 水处理技术, 2008, 34(6): 59-61.
- [8] 石健, 朱永刚, 王东升, 等. 活性硅酸的助凝作用[J]. 工业水处理, 2008, 28(7): 39-41.
- [9] 石明岩, 崔福义, 张海龙, 等. 低温低浊受污染水处理中混凝剂的优化选择[J]. 工业水处理, 2002, 22(10): 29-31.

[作者简介] 周志伟(1985—), 在读硕士研究生。电话: 15204505279, E-mail: hubeizhouzhiwei@163.com。联系人: 杨艳玲, E-mail: yangyanling@bjut.edu.cn。

[收稿日期] 2011-12-12(修改稿)