

## 用聚合硫酸铁—壳聚糖复合絮凝剂处理焦化废水

王丽娜<sup>1</sup>, 王凯军<sup>2</sup>, 张 垒<sup>1</sup>, 付本全<sup>1</sup>

(1. 武钢研究院, 湖北 武汉 430080; 2. 武汉平煤武钢联合焦化有限公司, 湖北 武汉 430082)

**摘要:** 利用聚合硫酸铁(PFS)和壳聚糖(CTS)复合絮凝剂絮凝处理焦化二沉池废水, 通过控制复合絮凝剂组成、投加量、pH值及搅拌速度等因素, 对废水絮凝效果进行了分析。实验结果表明, 在最优化絮凝条件下, PFS-CTS复合絮凝剂对焦化二沉池出水有很好的絮凝效果, 废水 TOC 去除率最大可达70%以上, 为 PFS-CTS复合絮凝剂的规模化应用提供了理论依据。

**关键词:** 聚合硫酸铁; 壳聚糖; 复合絮凝剂; 焦化废水

中图分类号: X703 文献标识码: A 文章编号: 1008-4371(2014)03-0008-04

### Research on treatment of coking wastewater with polyferric sulfate—chitosan composite flocculant

WANG Lina<sup>1</sup>, WANG Kaijun<sup>2</sup>, ZHANG Lei<sup>1</sup>, FU Benquan<sup>1</sup>

(1. Research and Development Center of WISCO, Wuhan 430080, China;  
2. Wuhan Pingmei WISCO United Coking & Chemical Co. Ltd, Wuhan 430082, China)

**Abstract:** Coking wastewater was treated by the compound flocculant with polyferric sulfate and chitosan. The flocculation effects were analyzed by adjusting composition of the compound flocculant, flocculant dosage, pH and stirring rate etc. The results showed that polyferric sulfate-chitosan compound flocculant was an excellent flocculant for coking wastewater and above 70% TOC removal efficiency could be achieved in optimal conditions. The experimental results would be served as technologic basis for large scale application of polyferric sulfate-chitosan composite flocculant.

**Key words:** polyferric sulfate; chitosan; composite flocculant; coking wastewater

焦化废水是在煤干馏、煤气净化及化工产品回收精制过程中产生的1种高浓度、高污染、难降解废水, 其有机物浓度高、成分复杂, 主要含有氨氮、酚类、氰类以及单环或多环芳香化合物及杂环化合物等<sup>[1-2]</sup>。目前国内多采用生化法处理焦化废水, 由于焦化废水的难降解性, 经生化处理后出水还远不能达到排放标准, 因此, 后端常辅以混凝沉淀处理, 聚合硫酸铁(PFS)是最常用的混凝剂之一, PFS经水解后可对水中胶体发挥压缩双电层及网捕作用, 且价格便宜<sup>[3-4]</sup>。

近年来, 无机—有机复合絮凝剂的研究开发逐渐成为热点。无机—有机复合絮凝剂可以利用无机絮凝剂压缩双电层作用和有机高分子絮凝剂

的吸附架桥作用, 两者可产生协同作用而取得更好的絮凝效果。用于焦化废水常见的无机有机复合絮凝剂主要是聚合硫酸铁—聚丙烯酰胺(PFS-PAM)复合絮凝剂, 由于丙烯酰胺单体具有毒性, 且聚丙烯酰胺溶解过程较难控制, 因此制约了其使用<sup>[5]</sup>。壳聚糖(Chitosan)是甲壳素脱乙酰基的产物, 在自然界来源非常丰富, 酸性介质中可表现出阳离子聚合电解质性质, 且无毒、易生物降解<sup>[6]</sup>。本文采用焦化废水处理过程中常用的聚合硫酸铁与壳聚糖进行复配, 制备复合絮凝剂PFS—CTS, 并用于焦化废水的混凝处理, 探讨了其组成、用量、pH值等因素对絮凝效果的影响及其合理性和可行性, 以期能为PFS—CTS复合絮凝

作者简介: 王丽娜(1981-), 女, 工程师, 主要从事废水处理及资源优化技术研究工作

剂工程应用提供借鉴。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

聚合硫酸铁(工业品,液态,其全铁含量11.0%~11.5%,盐基度10.5%~11.5%,pH值1.0~2.0),壳聚糖,脱乙酰度94%,邻苯二甲酸氢钾、重铬酸钾、浓盐酸、氢氧化钠等都为分析纯。

仪器:上海精科 PHS-3B 型 pH 值测定仪, SHIMADZU 电子天平, 国华 JJ-4 型搅拌机, MultiN/C2100TOC/TN 测定仪(德国耶拿), HaCH 2100p 型浊度分析仪及其他常规实验仪器等。

实验水样:采自华中某焦化公司 O/A/O 生化后二沉池废水,其水质指标如下:TOC 80~150 mg/L, pH 值 7~8, 电导率约 5 000  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , 浊度约 30 NTU。

### 1.2 壳聚糖絮凝剂的制备

配置0.5%乙酸溶液,称取1g壳聚糖,将壳聚糖溶于0.5%乙酸溶液中,配置成1g/L的壳聚糖溶液。将该溶液在70℃水浴下加热搅拌2h,冷却后备用。

### 1.3 实验方法

采用烧杯模拟对焦化二沉池废水进行絮凝实验。取一定量二沉池废水于烧杯中,调节 pH 后加入一定量絮凝剂,再以 300 r/min 速度搅拌 30 s 后以 100 r/min 的速度搅拌一定时间,静沉 30 min 后用移液管在液面下 3 cm 处取上清液,测量 TOC 浓度及浊度,并计算其去除率。

## 2 实验结果及讨论

### 2.1 聚合硫酸铁投加量对絮凝效果的影响

为了找出 PFS 和 CTS 的最佳投加量,先确定 PFS 投加量,然后再确定 CTS 的最佳投加量,从而确定复合絮凝剂合适的加量配方。这是因为在絮凝过程中以 PFS 为絮凝主体,CTS 的加入作为助凝剂。在室温条件下取 1 L 焦化二沉池废水,在搅拌条件下投加不同量 PFS 溶液,以 300 r/min 的速度搅拌 30 s 后以 100 r/min 的速度搅拌 5 min,静沉 30 min 后用移液管在液面下 3 cm 处取上清液测量 TOC 浓度和浊度,结果如图 1 所示。

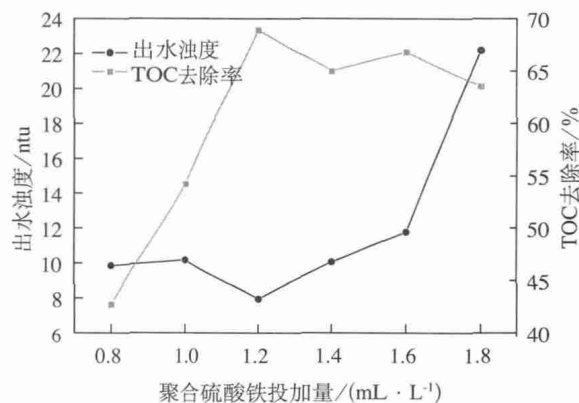


图1 PFS 投加量对絮凝效果的影响

由图 1 可以看出,PFS 投加量为 1.2 mL/L 时,TOC 去除率可达 70%,出水浊度可达最低为 7.98 ntu,此后随着 PFS 投加量的不断增加,TOC 的去除率有轻微下降,出水浊度则增加较快。一般来说,在絮凝过程中高分子絮凝剂通过电中和、架桥、网捕等作用,与水中微粒吸附在一起,若投加量过小,胶体离子表面没有足够的絮凝分子就不能形成大的絮体,废水中的胶体不能完全脱稳,因此达不到理想的絮凝效果;但投加量过大,离子表面活性降低,会发生再稳现象,絮凝效果变差,出水浊度增加,药剂费用也会相应增加<sup>[7]</sup>。在实验过程中,投加量 0.2 mL/L 时,水中已经出现了絮体。因此,可以确定最佳投加量为 1.2 mL/L。

### 2.2 壳聚糖投加量对絮凝效果的影响

在 PFS 最佳投加量为 1.2 mL/L 基础上确定复合絮凝剂的最佳投加量。设计 5 组不同 CTS 加量配方,在同等条件下对等量焦化废水进行混凝实验,待静置沉淀后,取上清液测定各水样 TOC 及浊度值,计算去除率。结果如图 2 所示。

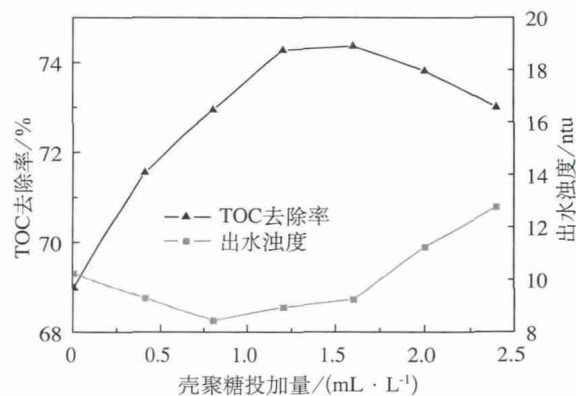


图2 不同壳聚糖投加量对絮凝效果的影响

从图 2 可以看出,壳聚糖溶液的加入对 PFS 的混凝作用有一定的促进作用,TOC 的去除率较

单独使用 PFS 时都有不同程度提高,且随着壳聚糖投加量的增加,TOC 去除率呈现出先增加后略微降低的趋势,CTS 投加量为 1.6 mg/L 时,TOC 去除率可达 74.37 % 左右,这比单独使用等量的 PFS 时可提高了 5.4 % 左右。此外,在实验中观察到,投加 CTS 后产生的絮体较单独使用 PFS 时还要密实,沉降速度更快。分析其原因,是因为聚合硫酸铁多聚体中的羟基与壳聚糖分子链上的氨基之间发生了氢键作用,在壳聚糖高分子链上节枝了很多羟基无机絮体,电中和能力和架桥作用都得到了进一步增强<sup>[8]</sup>,但随着 CTS 投加量的增加,CTS 溶液中乙酸分子会贡献小部分 TOC 值,引起其去除率的下降。因此,可以确定 1.6 mg/L 为壳聚糖的最佳投加量。

### 2.3 pH 值对絮凝效果的影响

废水的 pH 值也是影响絮凝效果的 1 个重要因素。在确定了 PFS 和 CTS 最佳投加量的基础上,在室温条件下,调节焦化废水 pH 值在 4~9 的范围,在同等条件下进行混凝实验,待静置沉淀后,取上清液测定各水样 TOC 及浊度值。结果见图 3 所示。

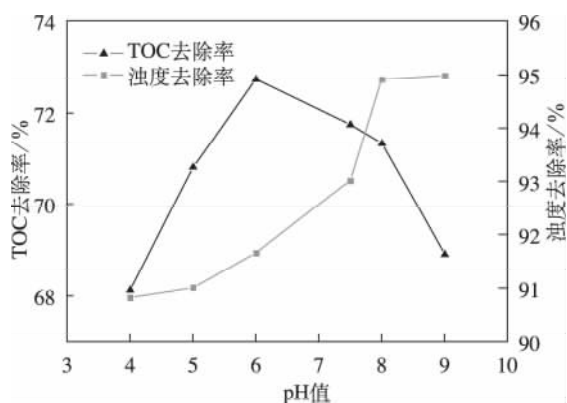


图 3 pH 值对复合絮凝剂絮凝效果的影响

由图 3 可以看出,在 pH 值为 6 时,TOC 去除率最高可达 72.74 %;在 pH 值为 7.5 时,其浊度去除率最大可达 92 %。pH 值超过 8 时,TOC 的去除率急剧下降,浊度去除率反而升高。分析其原因,可能是因为在 PFS 的水解絮凝过程中,若 pH 值降低,则  $\text{Fe}^{3+}$  水解过程受阻,对废水中悬浮性胶粒的脱稳作用下降,影响其絮凝效果,pH 值升高时,水中碱性物质会促使  $[\text{Fe}_2(\text{OH})_3]^{3+}$ 、 $[\text{Fe}_2(\text{OH})_2]^{4+}$ 、 $[\text{Fe}_3(\text{OH})_4]^{5+}$  等多核羟基络离子转化为  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  沉淀物,因此,TOC 去除率会下降;对于壳聚糖来说,pH 值较低时,其所携带的氨基质子化后削弱了与聚合

硫酸铁中羟基之间的作用力,因此也会降低其助凝作用,pH 值升高时,由于絮凝主体聚合硫酸铁效果下降,因此,壳聚糖助凝作用也不再显现<sup>[9]</sup>。浊度的去除率随 pH 值的升高而逐渐升高,但考虑到 TOC 的去除率,因此,复合絮凝剂最好的 pH 值范围为中性,即 6~8 的范围。焦化废水经前端生物法处理后二沉池出水一般在 7.5 左右,因此,在使用该复合絮凝剂对焦化废水二沉池废水进行絮凝实验时无需进行 pH 值调节。

### 2.4 搅拌速度对絮凝效果的影响

在确定了 PFS、CTS 最佳投加量及废水最佳 pH 值的基础上,取一定量焦化废水二沉池出水,快速混合过程搅拌速度一样,改变不同的混凝阶段搅拌速度,在同等条件下进行混凝实验,待静置沉淀后,取上清液测定各水样 TOC 及浊度值。结果见图 4 所示。

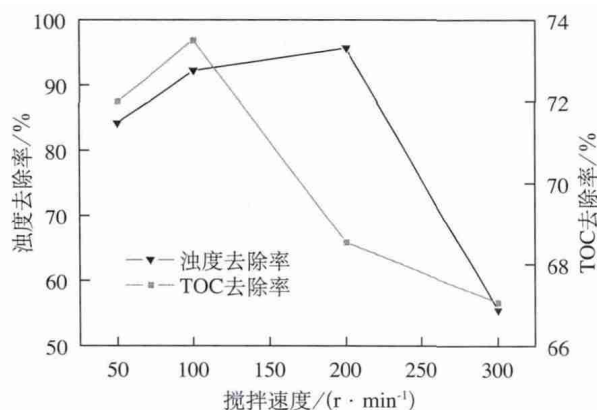


图 4 不同搅拌速度对絮凝效果的影响

从图 4 可以看出,搅拌速度对 TOC 和浊度的去除都有一定的影响。搅拌速度在 100 r/min 时,TOC 去除率最大可达 73.51 %,此时浊度去除率为 92.5 %。在搅拌速度大于 100 r/min 后,废水 TOC 的去除率下降较快;浊度最佳去除速度为 200 r/min,最大去除率为 95.75 %,搅拌速度为 200 r/min 时,TOC 去除率下降至 68.54 %。分析其原因,对于 TOC 来说,在絮凝阶段,要求水流有适宜的水流剪切力,即适宜的紊动性,使得絮体能够进一步碰撞聚集,最后形成尺寸较大的絮凝体,若搅拌速度过高,水流剪切力较大,絮凝体在长时间高强度的搅拌作用下会发生破碎,高分子絮凝剂的长链也易因高强度搅拌而被打碎,从而导致混凝效果下降。对于浊度来说,搅拌速度过大时,絮凝体被打碎后自然不易沉降,出水浊度反而升高。对于 PFS-CTS 复合絮凝剂来说,为了获得最好的有机物去除效果,在保证出水浊度满足

要求的条件下,可以选择100 r/min作为最佳搅拌速度。

### 3 结 论

采用 PFS 和 CTS 复合絮凝剂处理焦化二沉池废水时,絮凝效果与絮凝剂的用量、废水 pH 值及搅拌速度等有密切的关系。在 PFS 用量为 1.2 mL/L、CTS 用量为 1.6 mg/L、搅拌速度 100 r/min 条件下,经混凝后废水 TOC 去除率可达 70 % 以上,较单独使用 PFS 絮凝剂可提高 5 % 左右,且使用时无需调节废水 pH 值。此外,PFS 和 CTS 制备原料来源广泛,价格低廉,由其制备的复合絮凝剂无二次污染,是 1 种新型的绿色环保型水处理剂,应用前景广阔。

#### [参 考 文 献]

[1] 杜 宪,岳秀萍,王孝维,等. 厌氧复合床处理模拟焦化废水的反硝化动力学[J]. 化工学报,2013,64(7):2 650-

2 655.

- [2] Lim B R, Hu H Y, Fujie K. Biological degradation and chemical oxidation characteristics of coke-oven wastewater [J]. Water Air Soil Pollut, 2003, 146(4): 23-33.
- [3] 潘碌亭,束玉保. 聚合氯化铝絮凝剂的制备及其在焦化废水深度处理中的应用[J]. 环境污染与防治, 2009, 31(9): 27-30.
- [4] 王爱武,武志强,李日强,等. 焦化废水的混凝预处理研究[J]. 天津化工, 2010, 24(3): 58-60.
- [5] 姚淑华,石中亮,宋守志. 壳聚糖复合净水剂处理再生造纸废水的研究[J]. 东北大学学报(自然科学版), 2004, 25(12): 1 195-1 198.
- [6] 肖筱瑜,张 静,李 恒,等. 水处理絮凝剂研究进展[J]. 矿产与地质, 2003, 17(1): 90-95.
- [7] 张 哲,杨云龙. 磁絮凝技术深度处理焦化废水的实验研究[J]. 工业用水与废水, 2012, 43(2): 25-29.
- [8] 谢玲玲,何国利,张 垒,等. 新型污水处理复合絮凝剂的制备及应用研究[J]. 广东化工, 2011, 38(218): 124-125.
- [9] 何兆照,王九思,鲍志新,等. PFSS-CTS 复合絮凝剂用于黄河水的处理[J]. 精细石油化工进展, 2010, 11(9): 54-56.

(收稿日期:2013-12-27)

(上接第 3 页)

焦反应性低,反应后强度高,虽其成焦粗粒镶嵌结构略低于国内优质焦煤,但适当比例参与配煤炼焦,其焦炭热强度仍较高,图 7 所示配用澳洲 A 矿焦煤与配用优质的山西 D 矿焦煤接近,高于河南 B 矿焦煤和山西 C 矿焦煤。因此,基于澳洲 A 矿焦煤之类的膨胀度较高的焦煤,在配煤中不能简单替代优质焦煤配用,需控制配合煤的膨胀度。

### 3 结 语

1) 澳洲 A 矿焦煤 G 值、Y 值高,流动度低、膨胀度高,坩埚自由膨胀序数达 9,胶体性质比较特殊。

2) 澳洲 A 矿焦煤单种煤成焦反应性低,反应后强度高,配用焦炭的热强度尚可;但由于其高膨胀特性,对冷强度不利,对焦炉炉墙损坏也较大,将其配煤炼焦,需控制配合煤的膨胀度。

3) 炼焦企业在新增炼焦煤资源开发中,需重视坩埚膨胀序数、流动度、膨胀度等国际通用指标,每个指标后面隐含不同的炼焦煤煤质特征。

#### [参 考 文 献]

- [1] 孟庆波. 深化焦炭质量研究 采用工艺和配煤技术措施控制焦炭质量[C]//中国炼焦行业协会,2010 年煤资源、焦炭质量及其与高炉冶炼关系技术学术研讨会,合肥,2010:10-16.
- [2] 周师庸,赵俊国. 炼焦煤性质与高炉焦炭质量[M]. 北京:冶金工业出版社,2005:77-79.
- [3] 薛改凤,项 茹,陈 鹏,等. 炼焦煤质量指标评价体系研究[J]. 武汉科技大学学报(自然科学版),2009,32(4):36-40.
- [4] 项 茹,张雪红,薛改凤,等. 蒙古焦煤的煤质研究[J]. 燃料与化工,2012,43(2):18-20.
- [5] 宴善成,郑明东,严文福. 配煤技术的发展[J]. 山东冶金,2006,28(5):31-33.

(收稿日期:2013-10-17)