

絮凝技术用于高有机物海水预处理的研究

闫会¹, 张岩¹, 李凤琪¹, 黄泽鑫¹, 齐本坤², 宋伟杰², 沈飞², 万印华²

(1. 沧州临港中科保生物科技有限公司, 河北 沧州 061100;
2. 中国科学院过程工程研究所 生化工程国家重点实验室, 北京 100190)

摘要 为了将盐田海水用作海水淡化水源, 针对高有机物海水的预处理进行了烧杯絮凝实验, 考察了絮凝条件、絮凝剂和助凝剂等参数对絮凝效果的影响。结果表明, 最佳絮凝条件为: 快速搅拌 350 r/min、3 min, 慢速搅拌 80 r/min、8 min, 沉淀时间 30 min。聚合氯化铝铁去除浊度效果最好, 在添加量为 100 mg/L 时, 去除率达到 85.37%; 聚合硫酸铁去除 COD 效果最好, 在同样添加量下, 去除率为 43.63%; 而三氯化铁去除二者的效果均处于中间水平。骨胶和聚丙烯酰胺(PAM)均可以提高絮凝效果, 其中 PAM 效果略好, 在三氯化铁 40 mg/L 时, 添加 1 mg/L 的 PAM 可使浊度和 COD 的去除率分别提高 8.23% 和 8.10%。

关键词 海水淡化; 有机物; 预处理; 絮凝

[中图分类号] TQ028.3

[文献标识码] A

[文章编号] 1007-1865(2016)23-0056-02

Study on Treatment of High Organic Seawater by Flocculation

Yan Hui¹, Zhang Yan¹, Li Fengqi¹, Huang Zexin¹, Qi Benkun², Song Weijie², Shen Fei², Wan Yinhua²

(1. Cangzhou Coastal-port Zhongkebao Biological Technology Co. Ltd, Cangzhou 061100;

2. National Key Laboratory of Biochemical Engineering, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

Abstract: In order to investigate the feasibility of saltern seawater being used as source water for desalination, a beaker flocculation test was conducted for high organic seawater. The effect of flocculation conditions, flocculants and coagulants on flocculation process had been investigated. The results show that the optimum conditions for flocculation were high stirring speed and time being 350 r/min and 3 min, low stirring speed and time being 80 r/min and 8 min, settling time being 30 min. Turbidity removal effect of PAFC was best with the removal rate of 85.37% in the dosage of 100 mg/L; COD removal effect of PFS was best with the removal rate of 43.63% in the same dosage; removal effects of FeCl₃ on both were in the middle levels. The flocculation effect could be improved by bone glue or PAM, but PAM was slightly better. When FeCl₃ was 40 mg/L and PAM was 1 mg/L, the removal rates of turbidity and COD were increased by 8.23% and 8.10%, respectively.

Keywords: seawater desalination; organic matter; pretreatment; flocculation

反渗透海水淡化过程对进海水水质有较高要求, 而海水中所含有的泥沙、悬浮物、胶体、微生物、有机物等均会对反渗过程带来不利影响, 因此必须对进料海水进行适当的预处理, 从而使海水中的各种杂质得以除去或降低到一定程度。本文尝试将盐场前期晒盐池内海水作为海水淡化水源, 该海水在盐池中停留一段时间有机物含量会有所升高, 将会给海水淡化的预处理过程带来较大难题。

现有海水预处理方法主要是石英砂过滤和膜过滤等, 但一般都需要先经过絮凝沉淀预处理^[1-3]。絮凝技术是一种既简便又经济的水处理技术, 已被广泛用于常规海水预处理^[4-6], 但是能否适用于高有机物海水的预处理还有待进一步研究。因此, 本研究针对高有机物海水开展烧杯絮凝实验, 重点在絮凝条件的确定和絮凝药剂的选择两个关键方面开展实验工作, 对絮凝过程的处理效果进行了综合评价。

1 材料与方法

1.1 试剂和仪器

试剂: 三氯化铁, 分析纯, 天津市河东区红岩试剂厂; 聚合硫酸铁、聚合氯化铝铁, 工业级, 焦作亿润化工有限公司; 骨胶, 工业级, 河北阜城县金誉明胶销售处; 阴离子聚丙烯酰胺, 分析纯, 天津光复精细化工研究所; 高锰酸钾、碘化钾、硫代硫酸钠、可溶性淀粉、硫酸, 分析纯, 天津市化学试剂供销公司。

仪器: S212-90 型机械搅拌机, 上海申生科技有限公司; 2100N 型浊度仪, 美国 HACH 公司; JH502 型电子天平, 上海精科实业有限公司。

实验水样: 所用海水为取自沧州晶山盐业有限公司晒盐池内的海水, 具体参数见表 1。

表 1 所用海水主要参数

Tab.1 The main parameters of seawater

指标	检测值
浊度/NTU	15.2~89.6
电导率/(mS cm ⁻¹)	48.37~51.35
pH	8.10~8.22
COD _{Mn} /(mg L ⁻¹)	17.7~20.3
总氮/(mg L ⁻¹ , 以 N 计)	9.6~12.5

[收稿日期] 2016-11-07

[基金项目] 河北省重点研发计划项目(16273103D)

[作者简介] 闫会(1985-), 男, 黑龙江人, 硕士, 工程师。主要研究方向为海水淡化与浓盐水综合利用。

1.2 实验方法

1.2.1 絮凝实验方法

取一定体积海水倒入烧杯中, 添加一定量的絮凝剂后, 使用搅拌机先快速搅拌一定时间, 再慢速搅拌一定时间, 助凝剂在慢速搅拌的某一时间加入, 搅拌后静置沉淀一定时间, 取上层清液测定浊度和 COD。

1.2.2 分析方法

浊度: 用浊度仪测定实验前海水和实验后上清海水的浊度。

COD_{Mn}: 按照 GB 17378.4—2007《海洋监测规范》规定的的高锰酸钾法测定实验前后海水 COD。

2 结果与讨论

2.1 絮凝条件对絮凝效果的影响

絮凝过程包括快速搅拌混合、慢速搅拌絮凝反应、静置沉淀澄清三个阶段, 为考察各阶段的浊度去除效果, 以快速搅拌 2 min, 慢速搅拌 60 r/min、10 min, 沉淀时间 30 min 为起始条件进行单因素实验, 选取每个因素的最佳值作为后续实验的操作条件, 其中絮凝剂为 80 mg/L 的三氯化铁, 未添加助凝剂。

2.1.1 快速搅拌对絮凝效果的影响

如图 1 可见, 随着快速搅拌转速的升高, 浊度去除率先逐渐升高后快速降低。由于在絮凝过程的第一阶段, 絮凝剂要与海水充分而快速的混合, 才能均匀的水解聚合并使胶体颗粒脱稳凝集, 因此需要有足够高速而剧烈的水力或机械搅拌作用, 在转速 350 r/min 时效果较好, 后续实验中快速搅拌选用此值较为合适。

如图 1 可见, 随着快速搅拌时间的延长, 浊度去除率先逐渐升高后降低。当搅拌强度保持不变, 延长搅拌时间, 反应絮凝过程颗粒碰撞次数相应增大, 絮凝反应初始阶段需要较高的碰撞次数, 但当该值达到一定时, 若继续增大对絮凝效果反而带来不利影响^[7], 因此后续实验中快速搅拌确定为 3 min 较为合适。

2.1.2 慢速搅拌对絮凝效果的影响

如图 2 可见, 随着慢速搅拌转速的增大, 浊度去除率先升高后降低。在絮凝反应过程中, 要使已脱稳的胶体颗粒通过电荷中和、吸附和粘结架桥等作用逐渐增大, 并形成具有良好沉降性能的絮凝体, 即矾花, 其增大和破碎之间存在着一个动态平衡, 最大粒径取决于所用的剪切力, 太低不利于矾花的形成, 太高则容易打碎已形成的矾花, 破碎的矾花则不易沉降, 进而影响浊度的去除效果, 可见絮凝反应阶段搅拌强度不宜过高, 因此后续实验中慢速搅拌确定为 80 r/min 较为合适。

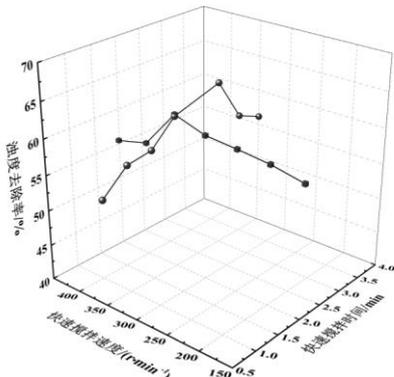


图1 快速搅拌条件对浊度去除率的影响
Fig.1 Effect of high stirring on turbidity removal rate

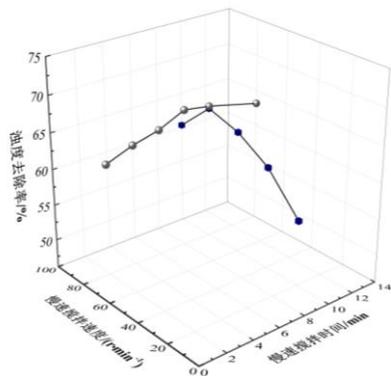


图2 慢速搅拌条件对浊度去除率的影响
Fig.2 Effect of low stirring on turbidity removal rate

如图2可见,随着慢速搅拌时间的延长,浊度去除率先逐渐升高后缓慢降低。由于矾花的生长是个缓慢的过程,而只有形成足够大的颗粒才能通过沉淀去除,但时间又不能过长,否则会使已形成的矾花被打散,因此需要保证一定的絮凝反应时间,在后续实验中慢速搅拌确定为8 min较为合适。

2.1.3 沉淀时间对絮凝效果的影响

如图3可见,随着沉淀时间的延长,海水剩余浊度先快速降低,30 min后保持基本不变。在沉降过程中矾花之间产生相互碰撞继续发生絮凝作用,其颗粒粒径和重量逐渐增大,沉降速度也就不断增加,某一时间后较大的矾花沉淀完全,较小的矾花悬浮在液体中,形成基本稳定的状态,这即是再延长沉淀时间也无法提高絮凝效果的原因,因此后续实验中沉淀时间确定为30 min即可。

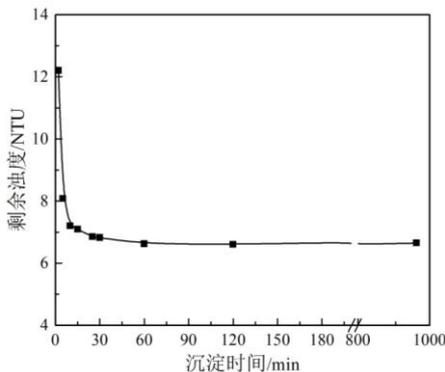


图3 沉淀时间对剩余浊度的影响
Fig.3 Effect of settling time on residual turbidity

2.2 絮凝剂对絮凝效果的影响

选取聚合硫酸铁、聚合氯化铝铁和三氯化铁三种代表性的絮凝剂,采用2.1中确定的絮凝条件,分别考察三者对海水浊度和COD的去除效果。

从图4可见,随着絮凝剂添加量的增大,添加三种絮凝剂的浊度去除率均表现为先快速升高后保持平稳最后略有降低,其中聚合硫酸铁后期浊度去除率下降幅度较大,聚合氯化铝铁比三氯

化铁去除浊度效果略好。絮凝剂的絮凝效果取决于初始颗粒的脱稳状态和颗粒间的结合强度,絮凝剂的添加量达到一定值时会出现峰值,添加过量会使初始颗粒发生电位逆转,影响矾花的成长速度和平衡粒径,另外过量的絮凝剂本身也会形成小的胶体颗粒,这些都会导致剩余浊度升高而影响絮凝效果。

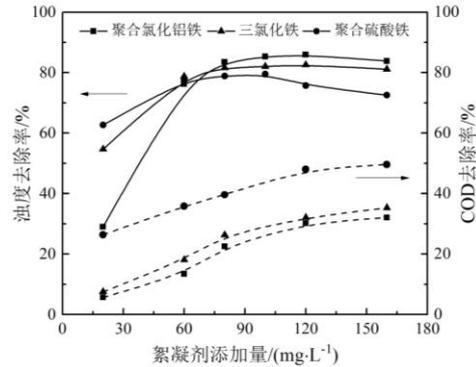


图4 絮凝剂对海水浊度和COD去除率的影响
Fig.4 Effect of flocculants on removal rate of turbidity and COD

如图4可见,添加三种絮凝剂后COD去除率均随添加量的增大而缓慢升高,其中聚合氯化铝铁去除COD效果最差,聚合硫酸铁效果最好,可能是由于其水解产生较多的 $Fe(OH)_3$,而 $Fe(OH)_3$ 絮体上有更多的活性吸附空间^[8],能够更好的吸附有机物,但是过高的添加量会对浊度的去除带来不利影响,还会造成铁含量超标的问题,因此需要综合考虑COD和浊度的去除效果来确定絮凝剂的添加量。

2.3 助凝剂对絮凝效果的影响

以40 mg/L的三氯化铁为絮凝剂,选取骨胶和PAM作为助凝剂,考察二者对海水浊度和COD的去除效果。

如图5所示,随着两种助凝剂添加量的升高,浊度去除率均呈现出先升高后降低的趋势,二者均在1~3 mg/L的范围内去除浊度效果较好;而COD去除率均变为逐渐升高,其中PAM对COD的去除效果略好。由于PAM的单体丙烯酰胺具有毒性,在饮用水处理时不宜添加过多^[9],因此后续实验中可以将助凝剂添加量确定为1~2 mg/L。

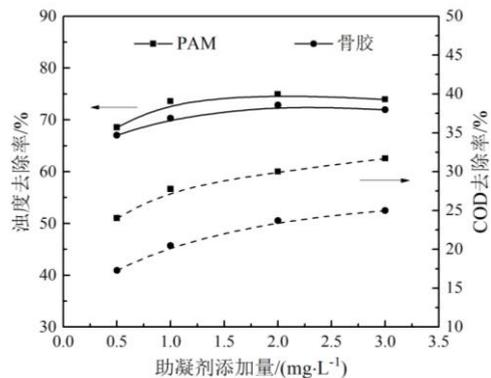


图5 助凝剂加入量对絮凝效果的影响
Fig.5 Effect of coagulant dosage on flocculation

3 结论

(1)通过实验初步确定烧杯絮凝最佳条件为:快速搅拌350 r/min,3 min;慢速搅拌80 r/min,8 min;沉淀时间30 min。

(2)聚合氯化铝铁、三氯化铁和聚合硫酸铁去除浊度和COD的效果恰好相反,去除浊度效果较差的聚合硫酸铁去除COD的效果反而相对最好,三氯化铁去除二者的效果均处于中间水平,在后续实验中可以综合考虑选用三氯化铁作为絮凝剂。

(3)骨胶和PAM作为助凝剂均可以提高絮凝效果,而PAM效果略好,但是由于PAM单体有毒,使用过程中有可能会带来危害,因此加入量不宜过高。

综上所述,絮凝过程对高有机物海水的浊度和COD均有一定的去除效果,但是还需要进一步研究并联合其它处理方法,以获得更好的预处理效果,使该海水最终能满足海水淡化进水要求。

(下转第55页)

形成气泡能力越强。

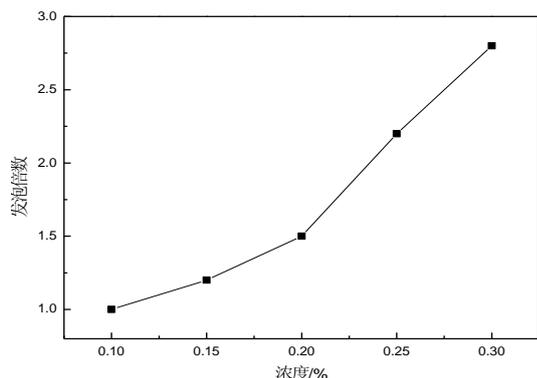


图2 月桂酰胺丙基二甲基氧化胺的泡沫性能

Fig.2 Foaming property of lauryl amidopropyldimethylamine oxide

2.3 乳化性能

月桂酰胺丙基二甲基氧化胺的乳化性能见图3。

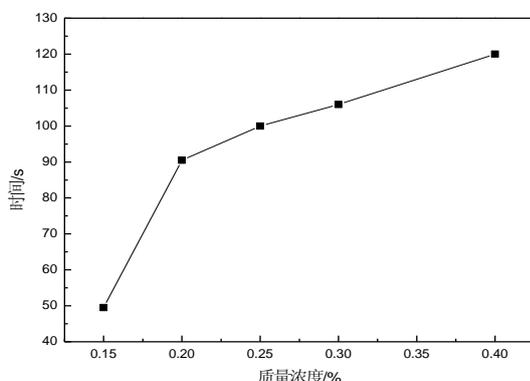


图3 月桂酰胺丙基二甲基氧化胺的乳化性能

Fig.3 Emulsifying property of lauryl amidopropyldimethylamine oxide

由图3可得出,随着月桂酰胺丙基二甲基氧化胺浓度的增大,其乳化性能增加。这可能是由于表面活性剂的浓度越高,水相和油相分离所需的时间就越长,其产品的乳化性能越好。

2.4 润湿性能

月桂酰胺丙基二甲基氧化胺的润湿性能见图4。

由图4可以看出,随着月桂酰胺丙基二甲基氧化胺在水中的浓度增加,布块到达底部的时间并不是简单呈直线关系,而是在某处达到最低值,再继续上升。由此可以得出,在质量浓度为0.12%时,润湿性能最好。这可能是由于月桂酰胺丙基二甲基氧化胺吸附在布块的表面,增加了对它的润湿作用,且随着月桂酰

胺丙基二甲基氧化胺浓度的增加,有更多的活性物吸附在布块的表面,润湿性能也增强。但继续增加月桂酰胺丙基二甲基氧化胺的浓度,溶液表面将会形成大量的胶团,阻碍了布块与水分子接触,反而降低了溶液的润湿性。

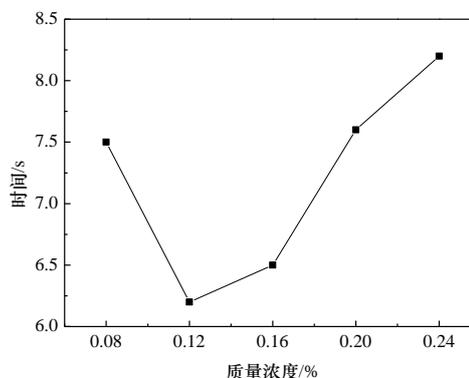


图4 月桂酰胺丙基二甲基氧化胺的润湿性能

Fig.4 Wettability of lauryl amidopropyldimethylamine oxide

3 结论

(1)以月桂酸甲酯、N,N-二甲基-1,3-丙二胺为原料,合成月桂酰胺丙基叔胺,然后通过月桂酰胺丙基叔胺与双氧水反应,合成目标产物月桂酰胺丙基二甲基氧化胺,并利用红外光谱对目标产物结构进行了表征。

(2)目标产物的泡沫性能和乳化性能均随着其在水溶液中浓度的增加逐渐增强,而润湿性能则是先增强后下降。

参考文献

- [1]梁汉国. 氧化胺型表面活性剂[J]. 广东化工, 1993(4): 11-14.
- [2]方云. 两性表面活性剂[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2001: 2-6.
- [3]Raymond, Ebilbo, 等. 两性表面活性剂的结构功能研究[J]. 日用化学译丛, 1991, 14(3): 13-17.
- [4]刘书秀. 氧化胺的制备、性质及应用[J]. 河北化工, 2004, 27(4): 21-22.
- [5]刘庆刚, 刘机灵, 黄奇然. 脂肪酰胺丙基二甲基氧化胺的合成及在酸性体系中的增稠研究[J]. 日用化学科学, 2012, 35(5): 28-31.
- [6]方灵丹, 夏雄燕, 雷小英, 等. 脂肪酰胺丙基氧化胺的性能及应用研究[J]. 日用化学科学, 2010, 33(5): 22-24.
- [7]Xue L, Stoyan I, Karakashev M. Effect of environmental humidity on static foam stability[J]. Langmuir, 2012, 28(9): 4060-4068.
- [8]章健民, 孟志刚. 某些两性表面活性剂结构与性能的研究[J]. 上海大学学报(自然科学版), 1998, 4(6): 704-706.

(本文文献格式: 谢妃军, 余培荣, 梁子钦, 等. 月桂酰胺丙基二甲基氧化胺的合成及性能研究[J]. 广东化工, 2016, 43(23): 54-55)

(上接第57页)

参考文献

- [1]Ma W, Zhao Y Q, Wang L. The pretreatment with enhanced coagulation and a UF membrane for seawater desalination with reverse osmosis [J]. Desalination, 2007, 203(1-3): 256-259.
- [2]Hyun J Y, Han S K. Effect of coagulation on MF/UF for removal of particles as a pretreatment in seawater desalination[J]. Desalination, 2009, 247(1-3): 45-52.
- [3]Mitrouli S T, Karabelas A J, Yiantsios S G, et al. New granular materials for dual-media filtration of seawater: pilot testing[J]. Separation and Purification Technology, 2009, 65(2): 147-155.
- [4]胡桂兰, 程方, 张玉. 强化混凝在海水处理中的应用[J]. 天津城市建设学院学报, 2006, 12(4): 281-284.
- [5]张海春, 范会生, 郁小芬, 等. 不同絮凝剂用于高浊度海水净化的试验

- 研究[J]. 广州化工, 2011, 39(22): 5-7.
- [6]张雨山, 张秀芝, 王静, 等. 海水预处理过程絮凝剂的絮凝效能研究[J]. 盐业与化工, 2009, 38(2): 1-5.
- [7]李冬梅, 施周, 金同轨, 等. 含沙高浊水最佳絮凝条件的确定[J]. 水处理技术, 2006, 32(3): 15-18.
- [8]张玉. 近岸海水反渗透淡化预处理工艺研究[D]. 天津: 天津城市建设学院, 2007.
- [9]章诗芳, 曾文江. 聚丙烯酰胺应用于饮用水处理研究[J]. 精细与专用化学品, 2001(15): 12-14.

(本文文献格式: 闫会, 张岩, 李凤琪, 等. 絮凝技术用于高有机物海水预处理的研究[J]. 广东化工, 2016, 43(23): 56-57)