

JIYU GONGYE FEIQIWU DE
JUGUISUANYAN HUNNINGJI YANJIU

基于工业废弃物的 聚硅酸盐混凝剂研究

李冉 著



化学工业出版社

基于工业废弃物的 聚硅酸盐混凝剂研究

李冉 著



化学工业出版社

· 北京 ·

本书共分为8章,主要介绍了工业废弃物污染现状、混凝剂分类研究进展、聚硅酸金属盐混凝剂发展现状、混凝理论及动力学研究现状;实验材料与方法,聚硅酸盐混凝剂的研制,聚硅酸盐混凝剂的结构与形态表征研究,不同方法制备的聚硅酸盐混凝剂的结构形态比较研究,应用聚硅酸盐混凝剂处理多种工业废水的混凝性能及絮体分形特征研究,混凝剂在圆形辐流式沉淀池中的多相流动及絮凝过程的数值计算模型及模拟结果,研究结论及展望。

本书具有较强的知识性和技术性,可供废水处理、工业废弃物处理等领域的工程技术人员、科研人员和管理人员参考,也可供高等学校环境工程、化学工程及相关专业师生参阅。

图书在版编目(CIP)数据

基于工业废弃物的聚硅酸盐混凝剂研究/李冉著. —北京:
化学工业出版社, 2018.5

ISBN 978-7-122-31829-9

I. ①基… II. ①李… III. ①硅酸盐-混凝剂-研究
IV. ①TQ437

中国版本图书馆CIP数据核字(2018)第058440号

责任编辑:刘兴春 刘 婧
责任校对:王素芹

文字编辑:刘兰妹
装帧设计:关 飞

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印 刷:北京京华铭诚工贸有限公司

装 订:三河市瞰发装订厂

710mm×1000mm 1/16 印张11¼ 字数170千字 2018年 次印刷

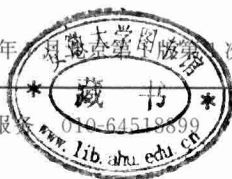
购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:78.00元

版权所有 违者必究



前言

随着社会经济的不断发展,工业废水的排放量日益增大,废水回用和排放处理的标准也越来越严格。混凝处理是最重要的废水深度处理工艺之一,能够破坏废水中胶体的稳定性,去除有机物、固体悬浮物和毒性物质等。混凝剂的质量是影响混凝处理效果的关键因素,开发混凝性能优异、低成本、无毒环保的混凝剂一直是国内外水处理领域的热点研究方向之一。

本书基于工业废弃物回用,提出了“同时聚合法”制备聚硅酸盐混凝剂(PSiC),即从粉煤灰、硫酸烧渣、废硫酸等废弃物中提取硅、金属盐溶液,然后同步进行硅酸聚合、金属盐羟基化聚合以及硅与金属离子聚合得到PSiC。采用X射线衍射(XRD)、红外光谱(IR)、紫外/可见吸收扫描(UV/VIS)以及显微成像等多种方法表征PSiC的形态结构,分析了混凝剂中各组分之间络合过程、形态分布、显微形貌以及絮体分形特征。并采用计算流体动力学软件FLUENT对PSiC在圆形辐流式沉淀池中的多相流动及絮凝过程进行了数值模拟,研究压力场、密度场、速度场和浓度分布等情况,综合深入分析了PSiC的混凝机理;同时应用PSiC处理多种工业废水,比较处理效果。与传统无机混凝剂相比,聚硅酸盐混凝剂具有制备工艺简单、资源化利用率高、生产成本低、污染物去除率高和无二次污染等优点,工业应用前景广阔。

本书分为 8 章,第 1 章为绪论,主要介绍了工业废弃物污染现状、混凝剂研究进展、聚硅酸金属盐混凝剂发展现状、混凝理论及动力学研究现状;第 2~第 6 章为实验研究部分,其中第 2 章介绍了实验材料与实验方法,第 3 章是关于聚硅酸盐混凝剂的研制,第 4 章是关于聚硅酸盐混凝剂结构与形态分析,第 5 章是关于不同方法制备的聚硅酸盐混凝剂的结构与形态,第 6 章是聚硅酸盐混凝剂的混凝性能及絮体分形特征;第 7 章为数值计算部分,介绍了混凝剂在圆形辐流式沉淀池中的多相流动及絮凝过程的数值计算模型及模拟结果,第 8 章为本书研究结论及展望。

本书的研究工作受到国家自然科学基金项目(No. 51504192)、陕西省自然科学基金项目(No. 2016JQ5102)、陕西省教育厅专项科研计划项目(No. 17JK0616)、陕西省高校科协青年人才托举计划项目(No. 20160119)、陕西科技统筹创新工程计划项目(No. 2011KTCL03-06, 2011KTZB03-03-01)、陕西省“13115”科技创新工程(No. 2011 工程中心 01)以及陕西延长石油集团有限责任公司等的资助和支持,同时得到了西安交通大学贺延龄教授的指导与帮助,使本书研究工作受益匪浅。在此向支持本书研究工作的单位和个人表示衷心的感谢。

限于著者水平和时间,书中不妥之处在所难免,恳请读者批评指正。

著者

2018 年 1 月

目 录

1 绪论 / 001

1.1 工业废弃物污染现状	003
1.1.1 工业废水	003
1.1.2 固体废弃物	004
1.2 混凝剂研究进展	005
1.2.1 无机高分子混凝剂	005
1.2.2 有机高分子混凝剂	006
1.2.3 生物混凝剂	008
1.2.4 复合混凝剂	008
1.3 聚硅酸金属盐混凝剂	010
1.3.1 聚硅酸金属盐混凝剂种类	010
1.3.2 聚硅酸金属盐混凝剂的研究进展	012
1.4 混凝理论研究	014
1.4.1 混凝剂形态学	014
1.4.2 絮体分形理论	016
1.4.3 混凝作用机理	017
1.5 混凝动力学	019
1.5.1 计算流体动力学	019
1.5.2 群体平衡模型	023
1.6 本书研究目的、意义和内容	026
1.6.1 研究目的和意义	026
1.6.2 主要研究内容	027

2 实验材料与实验方法 / 029

2.1 实验材料及仪器设备 031

2.1.1 实验材料 031

2.1.2 仪器设备 032

2.2 混凝实验及水质分析方法 033

2.2.1 混凝实验 033

2.2.2 水质分析 033

2.3 形态结构表征方法 034

2.3.1 X射线衍射仪 (XRD) 法 034

2.3.2 红外光谱 (FT-IR) 法 034

2.3.3 紫外/可见吸收 (UV/VIS) 扫描法 034

2.3.4 显微成像系统分析 034

2.4 分型维数测定方法 035

2.4.1 分型维数计算 035

2.4.2 分型维数测定 035

3 聚硅酸盐混凝剂 (PSiC) 的研制 / 037

3.1 PSiC 制备 040

3.1.1 工业废弃物浸取 040

3.1.2 PSiC 聚合 041

3.2 制备条件对 PSiC 性能的影响 041

3.2.1 正交试验设计 041

3.2.2 正交试验结果 042

3.2.3 正交试验结果分析 043

3.3 本章小结 046

4 聚硅酸盐混凝剂 (PSiC) 结构与形态分析 / 047

4.1 X射线衍射 (XRD) 分析 050

4.1.1 不同 Si/(Fe+Al) 比的 PSiC XRD 分析 051

4.1.2 不同 pH 值的 PSiC XRD 分析 053

4.2	红外光谱 (IR) 分析	056
4.2.1	不同 Si/(Fe+Al) 比的 PSiC IR 分析	057
4.2.2	不同 pH 值的 PSiC IR 分析	060
4.3	紫外/可见吸收 (UV/VIS) 扫描分析	063
4.3.1	不同 Si/(Fe+Al) 比的 PSiC UV/VIS 分析	063
4.3.2	不同 pH 值的 PSiC UV/VIS 分析	068
4.4	显微成像分析	071
4.4.1	不同 Si/(Fe+Al) 比的 PSiC 显微成像分析	071
4.4.2	不同 pH 值的 PSiC 显微成像分析	076
4.5	本章小结	079

5 不同方法制备的聚硅酸盐混凝剂 (PSiC) 结构与形态 / 081

5.1	不同方法制备 PSiC	083
5.1.1	同时聚合法	084
5.1.2	共聚法	085
5.2	XRD 分析	085
5.2.1	不同 Si/(Fe+Al) 比的 PSiFA 的 XRD 分析	085
5.2.2	PSiC 与 PSiFA 的 XRD 对比分析	087
5.3	IR 分析	089
5.3.1	不同 Si/(Fe+Al) 比的 PSiFA 的 IR 分析	089
5.3.2	PSiC 与 PSiFA 的 IR 对比分析	091
5.4	UV/VIS 分析	092
5.4.1	不同 Si/(Fe+Al) 比的 PSiFA 的 UV/VIS 分析	092
5.4.2	PSiC 与 PSiFA 的 UV/VIS 对比分析	094
5.5	显微成像分析	096
5.5.1	不同 Si/(Fe+Al) 比的 PSiFA 的显微成像分析	096
5.5.2	PSiC 与 PSiFA 的显微成像分析	096
5.6	本章小结	099

6 聚硅酸盐混凝剂 (PSiC) 的混凝性能及絮体分形特征 / 101

6.1 PSiC 的混凝性能	104
6.1.1 采油废水	104
6.1.2 其他工业废水	110
6.2 废水 pH 值对 PSiC 混凝性能的影响	113
6.3 PSiC 对天然有机物 (NOMs) 的去除效果	114
6.3.1 pH 值的影响	115
6.3.2 投加量的影响	117
6.4 Si/(Fe+Al) 比对 PSiC 混凝性能和絮体分形维数的影响	119
6.4.1 Si/(Fe+Al) 比对 PSiC 混凝性能的影响	119
6.4.2 Si/(Fe+Al) 比对 PSiC 絮体分形维数的影响	120
6.5 PSiC 的 pH 值对混凝性能和絮体分形维数的影响	123
6.5.1 PSiC 的 pH 值对混凝性能的影响	123
6.5.2 PSiC 的 pH 值对絮体分形维数的影响	124
6.6 PSiC 与其他混凝剂性能和絮体分形维数比较	128
6.6.1 PSiC 与其他混凝剂性能对比	128
6.6.2 PSiC 与 PSiFA 絮体分形维数对比	129
6.7 本章小结	133

7 聚硅酸盐混凝剂 (PSiC) 混凝动力学 / 135

7.1 物理模型	139
7.2 网格划分	141
7.3 数学模型	141
7.3.1 模型假设	141
7.3.2 多相流模型	142
7.3.3 湍流模型	144
7.3.4 边界条件及求解方法	145
7.4 计算结果及分析	146
7.4.1 压力场	146
7.4.2 密度场	146

7.4.3 速度场	147
7.4.4 浓度场	150
7.5 本章小结	152

8 结论与展望 / 153

8.1 本书主要结论	155
8.2 研究展望	157

参考文献 / 159

1

绪 论



1.1 工业废弃物污染现状

1.1.1 工业废水

工业废水是指工业生产过程中产生的废水、污水和废液，随着经济和社会不断发展，工业废水排放日益增加。2014 年我国工业废水排放量大达 $1.895 \times 10^{10} \text{ t}$ ，到 2020 年预计将达到 $3.056 \times 10^{10} \text{ t}$ 。工业废水是水体的主要污染源，目前全国 500 多条河流中有 80% 以上受到不同程度的污染，与生活污水相比工业废水具有以下显著特点：a. 污染物成分复杂，不同行业之间废水成分差异大；b. 污染物浓度高且波动较大；c. 污染物难降解，生物毒性高；d. 处理要求、标准差别较大，根据处理后回用或排放途径不同，对出水水质要求不同。工业废水排放量较大、污染严重的行业包括造纸、石油、纺织、钢铁等。由于生产和环保的要求，工业废水处理的标准越来越严格。未来新增工业废水处理投资将主要集中在石化、钢铁、煤化工、电力等行业。工业废水领域“十二五”期间的总投入达到 8324 亿元，“十三五”期间将进一步提升至 9722 亿元。

我国大多数油田已经进入中、后期开发阶段，人工注水增加压力的二次开采方法是提高石油采收率的重要工艺。陕北采油区块属于低渗透油藏，且具有分散面积广、地形致密、水资源短缺等特点。该采油区块石油采收率较低，多数为 10%~15%，远小于全国油田 30% 的平均采收率。为提高采收率，陕北区域性石油开采过程中注入大量水采油，导致产生大量采油废水。采油废水含有较高浓度的原油、固体悬浮物、无机盐和有机污染物，可生化性差，并且残留的化学添加剂吸附于固体悬浮物与原油形成稳定胶体，处理难度比较大。

采油废水来自油层，与储层岩石和流体配伍性较高，经处理后适合于回注，既能减少污染也降低了开发成本。低渗透、超低渗透油层的有效孔隙度低，孔喉半径小，所以对注水水质的要求很高，如果处理后污水达不到油田注水水质标准，则会引起地层伤害，设备管线结垢、腐蚀甚至使油井报废。国家能源局 2012 年新颁布了中华人民共和国石油

天然气行业标准《碎屑岩油藏注水水质推荐指标及分析方法》(SY/T 5329—2012),随着注入层平均空气渗透率的降低,对回注水的水质要求会越高,注水水质推荐指标如表 1-1 所列。采油废水如处理不达标会堵塞油层,造成注水量和吸水指数下降,而注水压力升高。因此必须深度精细处理采油废水,减小其不利影响。

表 1-1 碎屑岩油藏注水水质推荐指标

注入层平均空气渗透率/ μm^2	≤ 0.01	$>0.01 \sim \leq 0.05$	$>0.05 \sim \leq 0.5$	$>0.5 \sim \leq 1.5$	>1.5
固体悬浮物含量/(mg/L)	≤ 1.0	≤ 2.0	≤ 5.0	≤ 10.0	≤ 30.0
悬浮物粒径中值/ μm	≤ 1.0	≤ 1.5	≤ 3.0	≤ 4.0	≤ 5.0
含油量/(mg/L)	≤ 5.0	≤ 6.0	≤ 15.0	≤ 30.0	≤ 50.0

制浆造纸工业废水排放量大、浓度高、成分复杂、可生化性差、色度高并含有一些有毒物质。而造纸工业废水污染物排放标准也由 GB 3544—2001 标准中 COD 排放量低于 150mg/L 和 SS 排放量低于 100mg/L 提高到 GB 3544—2008 标准中 COD 排放量低于 100mg/L、SS 排放量低于 50mg/L 和色度 50 倍。传统的生物处理方法已难以满足排放要求。因此,废水需经过深度处理,去除生物处理残余的污染物,达到回用或排放标准。

综上所述,提高工业废水的污染物去除率对其排放或回用愈加重要。废水的深度处理已经成为国内外的研究热点之一,光催化、臭氧氧化、膜过滤和吸附处理等技术发展迅速,然而上述处理技术由于运行费用高、实际操作复杂,没有得到广泛应用。目前,混凝处理是最佳的深度处理技术,常用的混凝药剂包括聚合氯化铝、聚合硫酸铝铁、聚合硫酸铁等,但是这些药剂处理效果较差,并且铝系药剂会导致处理出水中残留铝,具有一定的生物毒性。因此,开发性能优异、低成本、无毒环保的混凝药剂符合我国迫切的环保需求。

1.1.2 固体废弃物

固体废弃物严重污染土壤、水体和大气,已经成为全球最严峻的环境问题之一。粉煤灰是煤粉燃烧产生的固体废弃物,主要来源于燃煤火电厂。2009 年美国排放的粉煤灰为 $3.8 \times 10^8 \text{ t}$,欧洲煤炭燃烧产物协会(ECOBA)会员国家排放的粉煤灰达 $3.714 \times 10^7 \text{ t}^{[1]}$ 。我国是一个煤炭资源十分丰富的大国,约 70% 的煤用于火力发电。2008 年粉煤灰排放

量达 $3.98 \times 10^8 \text{ t}$, 2015 年排放量达 $5.8 \times 10^8 \text{ t}$ 。粉煤灰已经成为我国固体废弃物的最大单一污染源。硫酸烧渣是硫酸生产中的副产品, 我国硫酸生产行业每年约产 $7 \times 10^6 \text{ t}$ 硫铁矿烧渣, 绝大部分都闲置堆放, 少量作为工业生产的添加剂使用^[2]。大量粉煤灰和硫酸烧渣的堆积, 严重污染环境、侵占土地、不能最大化利用剩余矿产资源。粉煤灰和硫酸烧渣的主要成分是硅、铝、铁和钙的化合物以及少量镁、钠、钾和钛的化合物^[3,4], 有很大的利用潜力。硫酸是我国生产较多的化学产品, 在化工、制药和农业等行业应用广泛。2007 年我国工业废硫酸量约 $8.9 \times 10^6 \text{ t}$ ^[5]。废硫酸具有强腐蚀性, 且含有一定量的无机或有机杂质, 容易造成环境污染。

20 世纪 80 年代, 我国倡导关于治理固体废弃物的可持续发展政策, 即无害化、减量化和资源化。固体废弃物的资源化再利用既可以减少环境污染、保护自然资源, 又可以降低生产成本、提高经济效益, 是处理固体废弃物的最佳方法。

1.2 混凝剂研究进展

混凝在废水处理、饮用水净化以及污泥处理等过程中发挥重要作用, 广泛应用于去除固体悬浮物、染料、有机污染物、臭味、有毒物质、氮、磷和油脂等。混凝处理是通过投加化学或生物药剂, 打破水中分散的微细污染物的稳定性, 使之聚集成絮体或絮团从而分离。混凝中使用的药剂称为混凝剂或絮凝剂。传统的铝盐、铁盐和硅酸等因为性能较差逐渐被淘汰。近代发展起来的混凝剂包括无机高分子混凝剂、有机高分子混凝剂、生物混凝剂和复合混凝剂。

1.2.1 无机高分子混凝剂

无机高分子混凝剂是在传统混凝的基础上以不同工艺制备的产品, 其结构易排列成有规则的微晶型, 进而组成链状和分枝状, 比传统的混凝剂有更强的吸附架桥作用。20 世纪 60 年代初期日本和苏联首先开展

了碱化预制铝盐的研究和生产应用,随着 20 世纪 60 至 70 年代聚合类混凝剂不断发展,碱式氯化铝 (BAC)、聚合氯化铝 (PAC)、聚合硫酸铝 (PAS)、聚合硫酸铁 (PFS) 和聚合氯化铁 (PFC) 等相继出现。瑞典的 Kemwater 公司生产出了碱化度不同的液体 PAC。活化硅酸由于具有很强的自聚能力,容易凝胶,多作为助剂用于水处理中。随着对混凝剂研究的深入,发现金属离子与聚硅酸复配能够提高稳定性和混凝效果。

我国对无机高分子混凝剂的研究也于 20 世纪 60 年代起步,在生产、应用和技术水平方面不断发展进步。在 60 年代初期,主要以废铝灰、煤矸石和铝矾土矿石等为原料生产聚合铝混凝剂,但以矿石为原料时制备工艺复杂,难以大规模生产;70 年代末期,开始出现以氢氧化铝凝胶为原料制备聚合铝的工艺;80 年代,聚合铁混凝剂的研究开始发展,参照日本铁矿业株式会社制备 PFS 的工艺^[6],国内一些研究者以铁矿石、废渣和废液为原料,通过多种氧化和催化工艺制备聚合铁混凝剂^[7]。中科院生态环境研究中心研制了 PFC,并开发了稳定剂^[8~10]。

1.2.2 有机高分子混凝剂

按照来源不同,可以将品种繁多的有机高分子混凝剂大致分为天然高分子混凝剂和人工合成高分子混凝剂两大类。

(1) 天然高分子混凝剂

将存在于自然界或动植物体内的高分子物质如淀粉、纤维素、植物胶类和甲壳素等提取后进行改性,制备的产品称为天然高分子混凝剂。20 世纪 70 年代,国外开始对此类混凝剂进行改性研究,目前已有商品化产品。但国内相关研究起步较晚,发展相对缓慢。

1) 淀粉改性混凝剂 由于其具有来源广泛、价格较低和无毒无害等特点,因此成为研究热点。对淀粉进行改性,一般是利用其与丙烯酸胺、丙烯腈和丙烯酸酯等发生接枝共聚反应,生成分子空间体积大、支链细长、混凝能力强的产物。淀粉还可与胺类化合物发生醚化改性反应,生成阳离子型混凝剂。国外淀粉改性技术较为成熟,如 Budond (巴克曼公司)、Aerofloc (氨氰公司) 等,已经开发了多种产品。国内对淀粉改性的研究也很多,于洪海采用 α -淀粉酶对玉米淀粉进行水解,以

硝酸铈铵作为引发剂,与丙烯酰胺接枝共聚,生成改性淀粉混凝剂,并考察其溶解性。结果表明:水解接枝改性淀粉混凝剂效果良好,其溶解度也明显提高^[11]。武世新等以过硫酸铵为引发剂,淀粉、丙烯酰胺为原料,采用反相乳液聚合合成改性淀粉混凝剂,确定了最佳反应条件,混凝实验表明其除浊率为89%,吸水率达350%^[12]。李艳平等将马铃薯淀粉与2-氯-3-羟丙基氯化铵进行醚化反应合成交联阳离子淀粉为混凝剂,并对含油废水进行混凝实验,发现其除油和COD的效果较好^[13]。

2) 壳聚糖 甲壳素在自然界中的含量仅次于纤维素。壳聚糖是甲壳素脱乙酰化的产物,是一种线性分子,有良好的络合、混凝和生物降解性能。20世纪70年代,日本首先将壳聚糖混凝剂用于废水处理^[14,15],壳聚糖主要用于去除废水中的固体悬浮物和胶体^[16]。Rizzo等用壳聚糖混凝剂处理橄榄油厂废水,固体悬浮物最佳去除率为81%^[17],但是关于其去除有机物的报道较少^[18]。

(2) 人工合成高分子混凝剂

根据不同需求人工制备的具有不同链长度和官能团的高分子混凝剂,可以分为阳离子型、阴离子型、两性型和非离子型四大类型。在合成类有机高分子混凝剂中,聚丙烯酰胺(PAM)及其衍生物应用最为广泛,占聚合型高分子混凝剂总量的55%以上^[19]。全世界PAM的产量在2000年已高达 $49 \times 10^4 \text{ t}$,我国PAM的产量约为 $10 \times 10^4 \text{ t}$ 。PAM分子量在 $5 \times 10^5 \sim 1 \times 10^7$ 之间,具有电中和和架桥连接能力。阴离子型PAM由非离子型PAM水解或PAM与丙烯酸盐等共聚制备产生。阳离子型PAM是PAM的阳离子改性或PAM与阳离子共聚产生的。两性型PAM可通过大分子改性法或共聚合成法制备,其兼具阴、阳离子两种基团,适用于处理带有不同电荷的污染物,用量少,絮体含水率低。杨爱丽^[20]采用不同分子量的阳离子PAM结合 MgCl_2 助剂对低放含钚废水进行混凝处理,钚去除率大于95%,处理后钚放射性浓度低于 1 Bq/L 。薛媛利用PAM处理炼油废水,确定了PAM处理炼油废水的最佳条件,石油类物质的去除率达97.96%,COD去除率达90.92%, $\text{NH}_3\text{-N}$ 去除率达54.36%^[21]。

有机高分子混凝剂具有种类多、受pH值影响小和絮体量少等优点,其生产和应用都已取得了长足发展,但是仍存在一些问题和不足,例如天然有机高分子混凝剂电荷密度小、分子量小,发生生