混凝法处理炭黑废水的研究

刘建华
（北京橡胶工业研究设计院　100039）
纪树兰　吕晓猛　应启锋　郭忠信
（北京工业大学化学与环境工程学系　100022）

摘要　采用混凝法对炭黑废水进行治理，通过正交试验摸索出各影响因素对混凝效果的作用规律。结果表明，碱铝与聚丙烯酰胺组合处理炭黑废水的效果比石灰乳与聚丙烯酰胺组合好。经混凝法处理的炭黑废水其化学需氧量(COD_{Cr}值)为 20 $mg \cdot L^{-1}$，低于国家标准，透光率从 57%提高到 98%，接近蒸馏水，处理效果非常显著且不会造成二次污染。
关键词　混凝法，炭黑废水，正交试验法，化学需氧量

用洗涤剂对炭黑包装袋进行洗涤后所得的炭黑废水主要含有炭黑粒子以及由洗涤剂带来的三聚磷酸钠、硅酸钠和表面活性物质。炭黑粒子粒径很小，属于胶体粒子范围。由于废水中含有的表面活性物质的影响，炭黑废水呈现一种较稳定、均匀的胶体状态，废水的化学需氧量(COD_{Cr}值)不很高，但色度很高，直接排放会对水体环境造成较大影响。目前，国内对炭黑废水的研究较少。本试验采用正交试验法对影响炭黑废水混凝效果的因素进行了分析，探讨了用混凝法治理炭黑废水的可行性。

1　实验

1.1　试验仪器与设备

D25-1 型电动搅拌器，杭州仪表电机厂产品；XJ-Ⅰ型 COD 消解装置，广州市环境保护仪器设备厂产品；721 型分光光度计，上海市第三分析仪器厂产品；DF206 型电热鼓风箱，北京市西城区医疗器材厂产品。

1.2　检测方法

本试验处理效果通过测定水样的透光率和 COD_{Cr}值来评价。

试验步骤如下：

(1)用 3 组平行样测定原水的透光率和 COD_{Cr}值；

(2)取 100 mL 原水，待水温达到需要的温度时，测 pH 值；

(3)对水样进行搅拌试验，按顺序投加定好的药量，若需调节 pH 值，则在调节后测定 pH 值；

(4)将搅拌转速调至 180 $r \cdot min^{-1}$，快速搅拌 0.5 min 后，将转速缓慢调至 90 $r \cdot min^{-1}$，慢速搅拌至试验规定的时间；

(5)搅拌过程完成后停机，将水样静置规定时间，记录矾花沉淀情况，测定水样的透光率和 COD_{Cr}值。

以上试验步骤第 1 步只做一次，第 2 ~ 5 步需来回重复，直至试验结束。

2　结果与讨论

2.1　透光率及 COD_{Cr}值的测定

(1)透光率的测定

透光率的大小可反映水样中悬浮浓度的高低。本试验采用 721 分光光度计在 350 nm 处对原水和处理后水样进行透光率测定和比较，观察水样中悬浮物的去除效果。

作者简介　刘建华，男，1955 年出生。工程师。1979 年毕业于清华大学化工系。主要从事轮胎设计与研究等方面的工作。

(2)COD_{Cr}值的测定

采用重铬酸钾法和 XJ-Ⅰ 型 COD 消解装置对 COD_{Cr} 值进行测定，判断水样的 COD_{Cr}去除效果。

在测定 COD_{Cr} 值前，需先做出一条 COD_{Cr}值相对于吸光度的标准工作曲线，以求得其它水样的 COD_{Cr}值。工作曲线制作步骤如下：

①称取 0.850 2 g 基准邻苯二钾酸氢钾于二次蒸馏水中，溶解后移入 1 000 mL 容量瓶中并用二次蒸馏水稀释至刻度，摇匀。标准 COD_{Cr}值为 1 000 $mg\cdot L^{-1}$。

②分别吸取上述配制好的溶液 5，10，20，40，60，80，100 mL 于一系列 100 mL 容量瓶中，加二次蒸馏水稀释至刻度，摇匀。COD_{Cr}值分别为 50，100，200，400，600，800，1 000 $mg\cdot L^{-1}$。

③根据消解装置要求的测试步骤进行比色测定，求出直线回归方程，作出工作曲线。

消解装置测定的试验数据如表 1 所示。工作曲线如图 1 所示。

设回归方程为

表 1　消解装置测定的试验数据

项　目	试　样　编　号							
	1	2	3	4	5	6	7	8
COD_{Cr}值/($mg\cdot L^{-1}$)	0	50	100	200	400	600	800	1 000
吸光度/%								
第 1 次	0.046	0.052	0.057	0.070	0.079	0.095	0.114	0.129
第 2 次	0.048	0.050	0.055	0.066	0.077	0.095	0.113	0.127
平均值	0.047	0.051	0.056	0.068	0.078	0.095	0.113	0.128

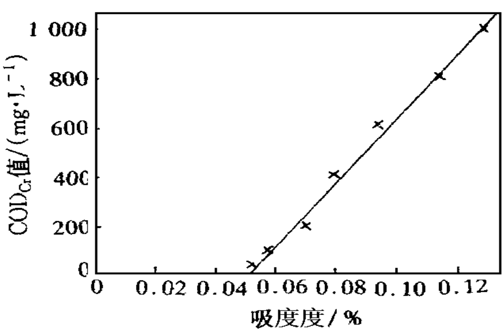

图 1　COD_{Cr}值测定的工作曲线

$$Y = bX + a$$

其中　$a = \bar{Y} - b\bar{X}$

$$b = \frac{\left[\sum (X_i - \bar{X})(Y_i - \bar{Y})\right]}{\sum (X_i - \bar{X})^2}$$

经计算

$$\bar{X} = 0.090$$

$$\bar{Y} = 516.667$$

得出

$$a = 11\ 958.250$$

$$b = -559.576$$

故回归方程为：

$$Y = 11\ 958.25X - 559.576$$

2.2　正交试验

碱铝是世界上采用最广泛的混凝剂之一，其作用机理是静电中和，沉降效果比较显著，而且具有投放剂量小、对原水水温及 pH 值的变化适应性较强等优点。故本试验的第一种混凝剂组合方案采用的是碱铝和聚丙烯酰胺（聚丙烯酰胺起的是粒间架桥，增大矾花的助凝作用）；第二种混凝剂组合采用石灰乳与聚丙烯酰胺。

通过对大量参考文献[1~4]的分析以及对试验条件的初步摸索，决定将混凝剂投加量、助凝剂投加量、搅拌时间、沉降时间和水温作为混凝效果的主要影响因素，同时考虑混凝剂投加量与助凝剂投加量之间的交互作用因素，最终选取了一个六因素三水平正交试验因素水平表，结果见表 2 和 3。

按照六因素三水平的要求，选取 $L_{27}(3^{13})$型正交试验表（见表 4），再根据正交试验表的要求进行正交试验，观察试验现象，记

表 2 碱铝与聚丙烯酰胺混凝试验因素水平

因 素	水 平		
	1	2	3
A	50	100	200
B	0. 35	0. 70	1. 05
C			
快搅	0. 5	0. 5	0. 5
慢搅	1	2	3
D	3	5	7
E	13	19	25

注: A 为碱铝投加量(单位 $mg \cdot L^{-1}$); B 为聚丙烯酰胺投加量(单位 $mg \cdot L^{-1}$); C 为搅拌时间(单位 min); D 为沉降时间(单位 min); E 为水温(单位 ℃)。

录试验数据。

2.3 混凝最佳投料条件的确定

按照检测方法的要求, 对混凝处理后的水样进行 COD_{Cr}值和透光率测定, 并根据测定结果进行极差分析和水平优选, 测定结果和优选结果见表 4 和 5。

表 3 石灰乳与聚丙烯酰胺混凝试验因素水平

因 素	水 平		
	1	2	3
A	470	570	670
B	0. 35	0. 70	1. 05
C			
快搅	0. 5	0. 5	0. 5
慢搅	1	2	3
D	3	5	7
E	13	19	25

注: A 为石灰乳投加量(单位 $mg \cdot L^{-1}$), 其它注同表 2。

从表 5 可以看出, 在石灰乳与聚丙烯酰胺的混凝试验中, 以COD_{Cr}值和透光率为指

表 4 石灰乳与聚丙烯酰胺混凝处理测定结果

试验次数	因 素						COD_{Cr}值/ ($mg \cdot L^{-1}$)	透光率/ %
	A	B	C	D	E	F		
1	1	1	1	1	1	1	504. 708	68. 9
2	1	1	1	2	2	1	636. 249	83. 9
3	1	1	1	3	3	1	363. 376	88. 0
4	1	2	2	1	1	2	385. 126	73. 0
5	1	2	2	2	2	2	444. 917	88. 9
6	1	2	2	3	3	2	301. 418	96. 1
7	1	3	3	1	1	3	540. 583	73. 5
8	1	3	3	2	2	3	253. 585	81. 2
9	1	3	3	3	3	3	253. 585	86. 1
10	2	1	3	1	2	2	576. 458	78. 0
11	2	1	3	2	3	2	229. 668	97. 0
12	2	1	3	3	1	2	361. 209	75. 3
13	2	2	1	1	2	3	314. 386	83. 9
14	2	2	1	2	3	3	212. 366	93. 3
15	2	2	1	3	1	3	344. 917	78. 1
16	2	3	2	1	2	1	239. 460	77. 2
17	2	3	2	2	3	1	253. 585	94. 5
18	2	3	2	3	1	1	636. 249	75. 2
19	3	1	2	1	3	3	265. 543	94. 1
20	3	1	2	2	1	3	313. 376	64. 0
21	3	1	2	3	2	3	253. 585	80. 7
22	3	2	3	1	3	1	313. 376	95. 7
23	3	2	3	2	1	1	456. 875	66. 0
24	3	2	3	3	2	1	253. 585	80. 1
25	3	3	1	1	3	2	465. 543	90. 5
26	3	3	1	2	1	2	432. 959	67. 2
27	3	3	1	3	2	2	456. 875	79. 2

注: F 为 A 与 B 的交互作用因素, 其余注同表 3。

表 5 COD_{Cr}值和透光率的极差分析及优选结果

项 目	因 素					
	A	B	C	D	E	F
COD_{Cr}值/($mg\cdot L^{-1}$)						
第1组	3 683.547	3 504.172	3 731.379	3 604.173	3 976.002	3 657.463
第2组	3 168.298	3 026.966	3 093.259	3 234.590	3 428.090	3 654.173
第3组	3 211.717	3 532.424	3 238.924	3 224.799	2 659.470	2 751.926
极差值	515.249	505.458	638.120	379.374	1 316.532	905.537
较优水平	A_2	B_2	C_2	D_3	E_3	F_3
透光率/%						
第1组	739.6	729.6	733.0	734.8	641.2	729.5
第2组	752.5	755.1	743.7	736.0	733.1	745.2
第3组	717.5	724.6	732.9	738.8	835.3	734.9
极差值	35	30.5	10.8	4	194.1	15.7
较优水平	A_2	B_2	C_2	D_3	E_3	F_2

注：同表4。

标的最优生产条件分别是$E_3F_3C_2A_2B_2D_3$(按因素影响从主到次排列，以下未说明的与之类似)和$E_3A_2B_2F_2C_2D_3$。其中交互作用因素F，从排位来看，它是COD_{Cr}指标的较主要因素，因此还需进一步分析。交互作用因素F分析如表6所示。

表 6 交互作用因素 F 分析表

因 素	因 素		
	B_1	B_2	B_3
A_1	1 504.333	1 131.461	1 047.753
A_2	1 167.335	871.669	1 129.294
A_3	832.504	1 023.836	1 355.377

由表6可知，A_2B_2组合与A_3B_1组合的COD_{Cr}值较低，但A_2B_2组合也符合单项因素作用规律，因此石灰乳与聚丙烯酰胺混凝试验最优生产条件为$A_2B_2C_2D_3E_3$(以字母顺序排列)。

碱铝与聚丙烯酰胺混凝处理测定结果及根据测定结果进行的极差分析和水平优选结果分别见表7和8。

由表8可知，在碱铝与聚丙烯酰胺的混凝试验中，以COD_{Cr}值和透光率为指标的最优生产条件分别是$E_3A_2D_2C_2F_2B_2$和$E_3B_2F_3A_2C_2D_3$。其中交互作用因素F对两个指标的影响都不大。故碱铝与聚丙烯酰胺混凝试验的最优生产条件为$A_2B_2C_2D_3E_3$(以字母顺序排列)。

2.4 各因素对混凝效果作用规律分析

根据表4和7对试验数据进行处理，可画出各因素对COD_{Cr}值和透光率的作用规律(图2和3)。

从图中可以看出，当混凝剂投加量不足或过大时，都得不到很好的处理效果。投加量不足，水中杂质不能得到充分的逆反电荷而脱稳，不能凝聚结大；投加量过大，胶体表面会带上相反的电荷，使得刚脱稳的胶体又重新获得稳定。同时发现，助凝剂聚丙烯酰胺的投加也会产生相同的现象。这是由于当投加量不足时，聚丙烯酰胺不能起到足够好的粒间架桥的作用，矾花不能结大而使胶体沉降；当投加量过大时，聚丙烯酰胺也能产生胶体保护作用而使胶体由解稳转向再悬浮。

从混凝剂投入水中到矾花结大、靠重力下沉的过程分为混合和反应两个阶段。混合阶段时间为10～30 s，要进行快速搅拌($\geqslant$180 $r\cdot min^{-1}$)，产生激烈的涡流，然后将转速缓慢调低(90 $r\cdot min^{-1}$)，进入反应阶段。对于大型反应设备，这一阶段所需时间一般为10～20 min，小型烧杯试验时间可较短些。本试验的最佳慢速搅拌时间为2 min，过长的搅拌时间也会使处理效果降低。

混凝剂与水中杂质在混合和反应完成以

表 7　碱铝与聚丙烯酰胺混凝处理测定结果

试验次数	因素						COD_{Cr}值/(mg·L^{-1})	透光率/%
	A	B	C	D	E	F		
1	1	1	1	1	1	1	540.583	87.0
2	1	1	1	2	2	1	193.784	92.2
3	1	1	1	3	3	1	126.378	94.9
4	1	2	2	1	1	2	436.249	91.9
5	1	2	2	2	2	2	153.585	93.9
6	1	2	2	3	3	2	32.462	94.0
7	1	3	3	1	1	3	480.791	95.3
8	1	3	3	2	2	3	145.961	97.5
9	1	3	3	3	3	3	138.336	90.5
10	2	1	3	1	2	2	181.836	95.9
11	2	1	3	2	3	2	134.002	93.8
12	2	1	3	3	1	2	301.418	88.1
13	2	2	1	1	2	3	134.002	98.1
14	2	2	1	2	3	3	50.295	94.7
15	2	2	1	3	1	3	301.418	94.5
16	2	3	2	1	2	1	169.877	96.5
17	2	3	2	2	3	1	24.420	94.2
18	2	3	2	3	1	1	253.585	94.5
19	3	1	2	1	3	3	38.336	94.0
20	3	1	2	2	1	3	289.460	91.8
21	3	1	2	3	2	3	157.919	97.1
22	3	2	3	1	3	1	98.128	95.3
23	3	2	3	2	1	1	385.126	93.2
24	3	2	3	3	2	1	181.836	96.8
25	3	3	1	1	3	2	169.877	94.3
26	3	3	1	2	1	2	313.376	95.1
27	3	3	1	3	2	2	210.086	91.2

表 8　COD_{Cr}值和透光率的极差分析及优选结果

项　目	因素					
	A	B	C	D	E	F
COD_{Cr}值/(mg·L^{-1})						
第 1 组	2 248.129	1 963.716	2 039.799	2 249.679	3 302.006	1 973.717
第 2 组	1 551.853	1 773.101	1 555.893	1 690.009	1 528.886	1 732.891
第 3 组	1 844.144	1 906.309	2 047.434	1 703.438	812.234	1 736.518
极差值	697.276	190.615	491.541	559.670	2489.772	237.199
较优水平	A_2	B_2	C_2	D_2	E_3	F_1
透光率/%						
第 1 组	837.2	834.8	842.0	843.3	831.4	844.6
第 2 组	850.3	852.4	847.9	846.4	842.7	838.2
第 3 组	848.8	849.1	846.4	846.6	862.2	853.5
极差值	13.1	17.6	5.9	3.3	30.8	15.3
较优水平	A_2	B_2	C_2	D_3	E_3	F_3

后，结成了较大的矾花，接下来要停止搅拌，让矾花在非常平静的水力条件下靠重力下沉，从而达到泥水分离的目的。对于较大、较密实的矾花，可以在相当短的时间里沉降完

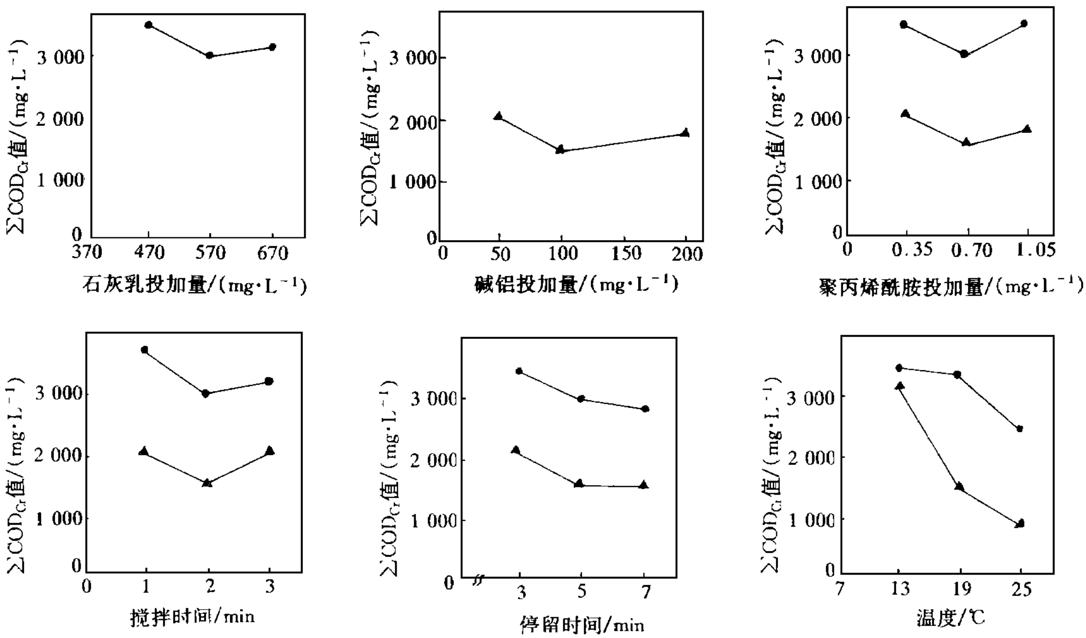

图2 各因素对 COD_{Cr}值的影响规律

•—石灰乳与聚丙烯酰胺混凝试验; ▲—碱铝与聚丙烯酰胺混凝试验

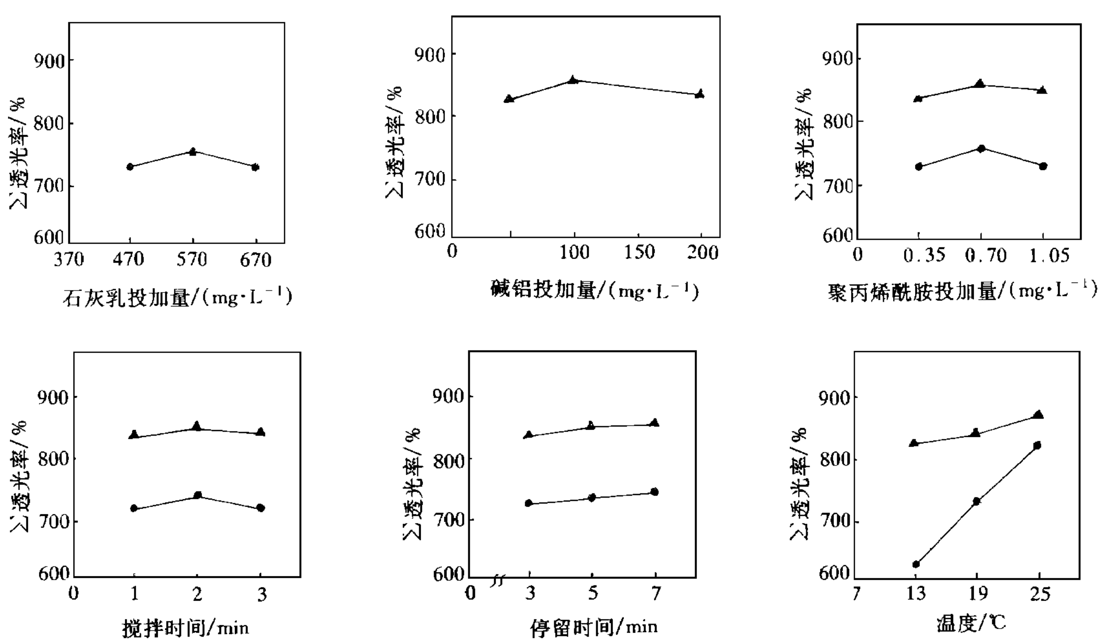

图3 各因素对透光率的影响规律

注同图2

全,而较小、较松散的矾花则要经过较长的时间才能沉降完全。从理论上分析,沉降时间越长,沉降效果越好,从本试验数据中也可以证实这一点,但其中也要考虑到效率因素。本试验沉降时间达到5 min以后,沉降效果基本稳定,因此本试验最佳沉降时间为5

min。

从图表分析可以清晰地看出，水温对混凝效果的影响最大，而且混凝效果随水温的提高而提高，这主要是由于水温对混凝效果产生三方面的影响：一是影响药剂与水中碱起反应的速度，因金属盐类混凝剂水解时是吸热反应，水温低时水解困难；二是影响矾花的形成和质量，水温低时，尽管投药量增大，絮凝体的形成还是很慢，而且结构松散，颗粒细小，较难去除；三是水温低时，水中杂质微粒的布朗运动减弱，微粒之间的彼此碰撞机会减少，不利于脱稳胶粒相互凝聚，当水的粘度大时，水流剪力也增大，因而又影响絮凝体的形成。虽然水温高时混凝效果非常好，但也要根据实际情况，在条件许可的前提下适当地提高水温。

2.5　验证试验与最佳混凝剂组合方案的确定

根据对正交试验数据的处理和分析，得出了两组混凝剂组合方案各自最优生产条件，并用试验进一步检验最优生产条件的正确性，结果见表 9。

从验证试验的表观效果以及所获得的 COD_{Cr}值和透光率数据来看，这两种生产条件确实是两种混凝剂组合方案各自最优的生产条件。

从验证试验中还可以看出，不论从混凝剂投加量、出现矾花快慢、矾花的粒度密度、矾花沉降情况来看，还是从出水的 COD_{Cr}值和透光率来看，碱铝与聚丙烯酰胺组合方案的处理效果均高于石灰乳与聚丙烯酰胺的组合方案。因此，最终优选的混凝剂组合方案为碱铝与聚丙烯酰胺组合。

表 9　验证试验数据记录

项　　目	石灰乳与聚丙烯酰胺	碱铝与聚丙烯酰胺
污水体积/mL	100	100
水温/℃	25	25
原水 pH 值	7	7
混凝剂投加量/($mg\cdot L^{-1}$)	570	100
助凝剂投加量/($mg\cdot L^{-1}$)	0.70	0.70
调节后 pH 值	12	—
出现矾花时间/min	0.5	0.2
矾花状况	中等粒度，较密实	大粒，密实
矾花沉降情况	2.5 min 内澄清	2 min 内澄清
COD_{Cr}值/($mg\cdot L^{-1}$)		
第 1 次	98.128	26.378
第 2 次	86.170	14.420
平均值	92.149	20.399
透光率/%		
第 1 次	95.6	98.1
第 2 次	96.1	98.5
平均值	95.8	98.5

3　结论

(1)通过试验研究发现，混凝法对炭黑废水处理以后可将 COD_{Cr}值从 370 $mg\cdot L^{-1}$降至20 $mg\cdot L^{-1}$，透光率从 57%提高到 98%，具有较好的治污效果。

(2)从混凝剂组合方案的角度来看，碱铝与聚丙烯酰胺组合的处理效果比石灰乳与聚丙烯酰胺组合好。

(3)不论在哪一种混凝组合方案中，温度是最主要的影响因素。因此，必须控制好温度，才能保证对炭黑废水产生良好的处理效果。

参考文献

1　《正交试验法》编写组．正交试验法．北京：国防工业出版社，1973．15～20

2　朱月海．投药与混合技术．北京：中国环境科学出版社，1992．21～28

3　姚重华．混凝剂与絮凝剂．北京：中国环境科学出版社，1992．38～42

4　张自杰．环境工程手册．北京：高等教育出版社，1996．261～265

收稿日期　1998-05-29