



钙矾石法去除脱硫废水硫酸根沉淀物沉降特性研究

徐 敏¹, 杜洪宇¹, 窦微笑^{2,3}, 李 飞¹, 卢 卫¹,
孙 超¹, 陈 宇¹, 周 振²

(1. 华能国际电力江苏能源开发有限公司南通电厂, 江苏南通 226003;
2. 上海电力大学环境与化学工程学院, 上海 201306;
3. 长春科技材料(扬州)有限公司, 江苏扬州 211417)

[摘要] 硫酸根难以稳定高效去除, 造成浓缩、蒸发单元结垢是工业废水零排放系统面临的主要难题之一。以脱硫废水为研究对象, 开展了钙矾石法深度去除硫酸根与沉淀物沉降条件优化研究, 系统分析了初始 $n(\text{Ca}^{2+})/n(\text{SO}_4^{2-})$ (ICS)、 $n(\text{Al}^{3+})/n(\text{SO}_4^{2-})$ (IAS) 和混合条件的影响机制, 利用扫描电镜、X 射线衍射等手段对沉淀物进行了表征。结果表明, 钙矾石沉淀法的硫酸根去除率可达 99.5%; 由于形成沉淀物的 Zeta 电位较高, 静电斥力影响了沉淀物颗粒的聚集, 造成沉降性能恶化。ICS 和 IAS 的变化可以改变产物的结构、形貌与沉降特性。提升 ICS 有助于提高硫酸根去除率, 并改善沉淀物的沉降特性; 提升 IAS 会造成硫酸根去除率先增大后减小, 沉降特性则能有效改善。投加聚丙烯酰胺能够有效改善沉淀物的沉降性能, 离子度为 39% 的支链高分子阳离子型聚丙烯酰胺可将 30 min 沉降比降低至 30.5%。

[关键词] 硫酸根去除; 钙矾石; 沉降性能; 脱硫废水; 聚丙烯酰胺

[中图分类号] X703.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-829X(2022)03-0123-08

Settleability of ettringite precipitate for sulfate removal from flue gas desulfurization wastewater

XU Min¹, DU Hongyu¹, DOU Weixiao^{2,3}, LI Fei¹, LU Wei¹, SUN Chao¹, CHEN Yu¹, ZHOU Zhen²

(1. Nantong Power Plant, Huaneng International Power Jiangsu Energy Development Co., Ltd., Nantong 226003, China; 2. College of Environmental and Chemical Engineering, Shanghai University of Electric Power, Shanghai 201306, China; 3. Changchun Technomaterial(Yangzhou) Co., Ltd., Yangzhou 211417, China)

Abstract: One of the main challenges in zero liquid discharge of industrial wastewater is ineffective removal of sulfate and the consequent scaling in concentration and evaporation units. Effects of initial $n(\text{Ca}^{2+})/n(\text{SO}_4^{2-})$ (ICS), initial $n(\text{Al}^{3+})/n(\text{SO}_4^{2-})$ (IAS) and mixing conditions on sulfate removal and precipitate settling by ettringite precipitation were investigated by using flue gas desulfurization wastewater. Composition and morphology of the precipitate were characterized by scanning electron microscope, X-ray diffraction, et al. The results showed that ettringite precipitation achieved sulfate removal as high as 99.5%, but harvested precipitate with higher Zeta potential and thus deteriorating settling performance. Changing of ICS and IAS altered structural, morphological and settling properties of the precipitates. Increasing ICS improved both sulfate removal and settleability of the precipitate. Increasing IAS made sulfate removal increased firstly and then decreased, but improved settleability of the precipitate. Dosing polyacrylamide could effectively improve the settling performance of the precipitate, and the 30 min sludge volume of precipitate could decrease to 30.5% after dosing cationic polyacrylamide with branched structure, high molecular weight and cation degree of 39%.

[基金项目] 华能集团科研项目(HNKJ19-G02);上海市曙光计划资助项目(19SG49)

Key words: sulfate removal; ettringite; settling performance; flue gas desulfurization wastewater; polyacrylamide

随着水体污染与水资源短缺问题的加剧,废水零排放受到国内外学者与工程技术人员的普遍关注,目前全球零排放工程年投资额超过2亿美元^[1]。作为一种典型的高盐废水,烟气脱硫废水脱盐零排放已成为电厂废水零排放的焦点问题^[2-3]。其中,“软化预处理-浓缩减量-蒸发结晶”工艺在脱硫废水零排放领域得到了广泛关注和工程应用^[3-4]。在脱硫废水处理中,钙镁离子会在蒸发结晶系统中结垢,增加设备负担,缩短设备使用寿命。目前投运的电厂废水零排放工程实践^[5]表明,软化效果不佳是造成零排放工艺难以稳定运行的关键^[6]。值得注意的是,由于硫酸钙溶解度过高,软化后脱硫废水中硫酸根(SO_4^{2-})质量浓度仍高达2 000~3 000 mg/L^[6-7]。 SO_4^{2-} 含量过高既会影响工业盐品质,又会造成硫酸钙沉积在纳滤膜、浓缩和结晶单元设备表面形成永久性钙垢,影响设备稳定运行^[8]。因此, SO_4^{2-} 的高效去除对保障脱硫废水零排放系统的稳定运行具有重要的意义。

目前,废水中 SO_4^{2-} 去除技术主要包括膜分离技术、离子交换技术、生物处理法、吸附法和化学沉淀法等^[8-10]。在各类处理技术中,化学沉淀法是最为快速、高效的方法,适用于组分复杂的工业废水处理^[8]。传统的化学沉淀法通常采用钡盐、钙盐实现 SO_4^{2-} 沉淀^[11]。然而,钡盐沉淀法存在成本高、毒性大的问题,而石灰沉淀法则受限于硫酸钙的高溶解度($\text{p}K_{\text{sp}}=3.70$)^[7,9]。近年来,通过投加铝盐和钙盐形成复合沉淀物的钙矾石 $[\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{12}(\text{SO}_4)_3 \cdot 26\text{H}_2\text{O}]$ 沉淀法具有溶解度低($\text{p}K_{\text{sp}}=43.13$)^[7]、毒性小等优势,被认为是非常有前景的 SO_4^{2-} 去除技术^[12-13]。钙矾石法的 SO_4^{2-} 去除率高达99%^[8],可有效降低后续单元的结垢风险。然而,该沉淀工艺会产生大量沉淀物,且钙矾石流动性较差^[14],可能会影响其沉降性能,导致固液分离困难,影响整个零排放工艺的运行^[8]。

本研究针对脱硫废水中 SO_4^{2-} 沉淀物钙矾石的沉降问题开展研究,通过控制钙盐、铝盐投加量调节沉淀反应前的 $n(\text{Ca}^{2+})/n(\text{SO}_4^{2-})$ (ICS)和 $n(\text{Al}^{3+})/n(\text{SO}_4^{2-})$ (IAS),考察了ICS和IAS对 SO_4^{2-} 去除率(SRE)和沉淀物性质的影响,并研究了聚丙烯酰胺

(PAM)对钙矾石沉淀物固体性质与沉降性能的影响,确定了 SO_4^{2-} 去除与沉降性能优化的最佳工艺条件和PAM种类,以期实现钙矾石的良好固液分离。

1 材料与方法

1.1 模拟脱硫废水的配制

在零排放工艺中,脱硫废水通常需要先进行除悬浮物和除镁预处理,因此其 SO_4^{2-} 浓度会略有下降^[6]。为模拟实际工艺的水质特性,将 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶解于去离子水中配制初始 SO_4^{2-} 质量浓度为2 304 mg/L(即24 mmol/L)的储备液。

1.2 钙矾石沉淀动力学

按照ICS=3.2, IAS=1.25,向废水中投加无水 CaCl_2 和 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,并投加NaOH溶液调节pH至11.3。使用混凝试验搅拌机(ZR4-6,深圳中润)在150 r/min下搅拌120 min。分别在0、1、3、5、7.5、10、20、30、45、60、90、120 min时取样,测定 SO_4^{2-} 浓度、Zeta电位和粒径,并计算 SO_4^{2-} 去除率(SRE)。

1.3 反应条件对钙矾石沉降特性的影响

分别按照IAS=1.25(ICS为0.5~5.0)和ICS=3.0(IAS为0.25~5.0),向废水中投加无水 CaCl_2 和 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,并投加NaOH溶液调节pH至11.3。在150 r/min下搅拌30 min,测定反应终点pH,取样测定 Ca^{2+} 浓度、 SO_4^{2-} 浓度、Zeta电位和粒径,计算去除的 $n(\text{Ca}^{2+})/n(\text{SO}_4^{2-})$ (RCS)。将泥水混合物倒入250 mL量筒中测定沉降比,收集固体样品进行固体成分与表面形貌分析。

1.4 PAM种类与投加量对钙矾石沉降特性的影响

实验采用2种阴离子型PAM(aPAM)和4种阳离子型PAM(cPAM),分别为aPAM934、aPAM923、cPAM支链高分子39%(支高39%)、cPAM支链中分子39%(支中39%)、cPAM线性高分子70%(线高70%)和cPAM线性中分子70%(线中70%),其具体物化参数如表1所示。

固定ICS=3.0, IAS=1.25,向废水中投加无水 CaCl_2 和 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,并投加NaOH溶液调节pH至11.3。在250 r/min下搅拌30 min后,分别投加6种PAM各20 mg/L,先于100 r/min下搅拌5 min,再于50 r/min下搅拌10 min。取样,测试Zeta电位和粒

表 1 实验所用PAM物化参数

Table 1 Physicochemical parameters of PAM used in the experiment						
名称	aPAM934	aPAM923	cPAM支高	cPAM支中	cPAM线高	cPAM线中
种类	阴离子型	阴离子型	阳离子型	阳离子型	阳离子型	阳离子型
结构	—	—	支链	支链	线性	线性
相对分子质量/ 10^4	1 800~2 000	1 200~1 400	1 800~2 000	1 200~1 400	1 800~2 000	1 200~1 400
离子度/%	—	—	39	39	70	70
水解度/%	30	20	—	—	—	—

径,并将泥水混合物倒入 250 mL 量筒中测定污泥沉降比,选取最优的 PAM。选取最优 PAM 后,设置投加量分别为 0、5、10、15、20、25、30 mg/L,按上述方法进行实验。取样,测定沉淀物沉降性能。

1.5 分析方法

Ca^{2+} 浓度采用 EDTA 滴定法测定。 SO_4^{2-} 浓度采用火力发电厂水汽试验方法(SS-15-2-84)中的分光光度法测定。pH 采用便携式 pH 计(HQ30d,美国哈希)测定。Zeta 电位采用 Zeta 电位仪(Nano-ZS90,英国马尔文)测定。沉淀物粒径采用激光衍射式粒度分布测量仪(SALD-2201,日本岛津)测定。沉淀物的沉降性能采用 360 min 沉降比(SV_{360})表示,具体操作:将 1 L 污泥混合液迅速倒进 1 L 量筒中,静置 360 min 后读取污泥层高度。沉淀物形貌通过场发射扫描电子显微镜(SEM,JSM-7800 F,日本岛津)拍摄,X 射线衍射仪(XRD,D8 Advance,德国 Bruker 公司)用于测定沉淀物的成分。

2 结果与讨论

2.1 反应时间对 SRE 和沉淀物性质的影响

反应时间对 SO_4^{2-} 去除和沉淀物性质的影响如图 1 所示。

由图 1 可知,从反应开始至反应 10 min 时,SRE 快速增长,反应至 30 min 后,SRE 增长减缓并趋于平稳。当反应时间为 30 min 时,SRE 为 99.5%,出水 SO_4^{2-} 质量浓度为 12.5 mg/L。其与 Weixiao DOU 等^[8]的研究结果较为接近。反应过程中,钙矾石的 Zeta 电位和平均粒径基本保持不变,分别为 (44.0 ± 3.3) mV 和 (326.7 ± 44.1) μm 。钙矾石的高表面电位会导致钙矾石的沉降性能较差^[15]。就微观结构而言,钙矾石沉淀物层间存在较多的 SO_4^{2-} ,这易于造成层间电荷过多,层间静电斥力增大,进而造成较低的压实度^[16]。

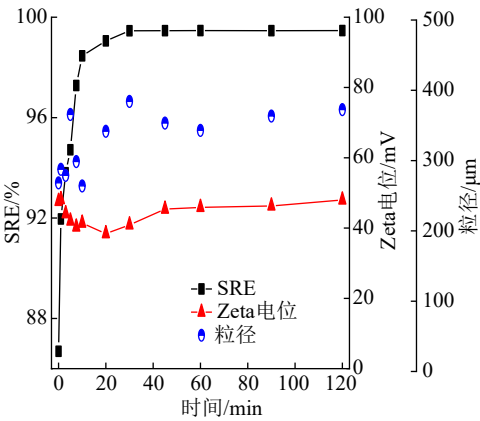


图 1 反应时间对 SRE 和沉淀物 Zeta 电位、粒径的影响

Fig. 1 Effect of reaction time on SRE, and Zeta potential and particle size of precipitate

2.2 ICS 对 SRE 和沉降性能的影响

初始 ICS 对 SO_4^{2-} 的去除和沉淀物沉降效果的影响见图 2。

由图 2(a)可以看出,随着 ICS 的增大,SRE 呈现先上升后趋于平稳的变化趋势,当 $\text{ICS}=3.0$ 时,SRE 达最高值 99.4%。硫酸铝钙复合沉淀物包括钙矾石($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot3\text{CaSO}_4\cdot32\text{H}_2\text{O}$, AFt) 和单硫酸盐($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaSO}_4\cdot12\text{H}_2\text{O}$, AFm) 2 种物质^[17]。两者有显著的结构和组成差异^[18],AFt 为独特的棱形晶体结构,含有 3 个分子的 CaSO_4 ;而 AFm 则呈现结晶良好的六边形层状结构^[19],只含 1 个分子的 CaSO_4 。RCS 则随 ICS 的增大先减小后缓慢增大,当 $\text{ICS}\leq1.0$ 时,RCS 高于 4,虽满足 AFm 的 Ca^{2+} 与 SO_4^{2-} 的比,但是在 Ca^{2+} 浓度低而 SO_4^{2-} 浓度高的条件下,一般不生成 AFm, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 吸收空气中 CO_2 生成 CaCO_3 ;当 $\text{ICS}=1.8$ 时, $\text{RCS}=2$,正好满足 AFt 的 Ca^{2+} 与 SO_4^{2-} 的比;当 ICS 超过 1.8 后,RCS 从 2 增大到 2.3,表明当 Ca^{2+} 含量较高时,可能会有 AFm 共沉淀。

由图 2(b)可知,沉淀物的粒径始终为 300~400 μm ,不随 ICS 的变化而变化;Zeta 电位和 SV_{360} 则随 ICS 的增加先增大后趋于平稳。因此,ICS 变化对

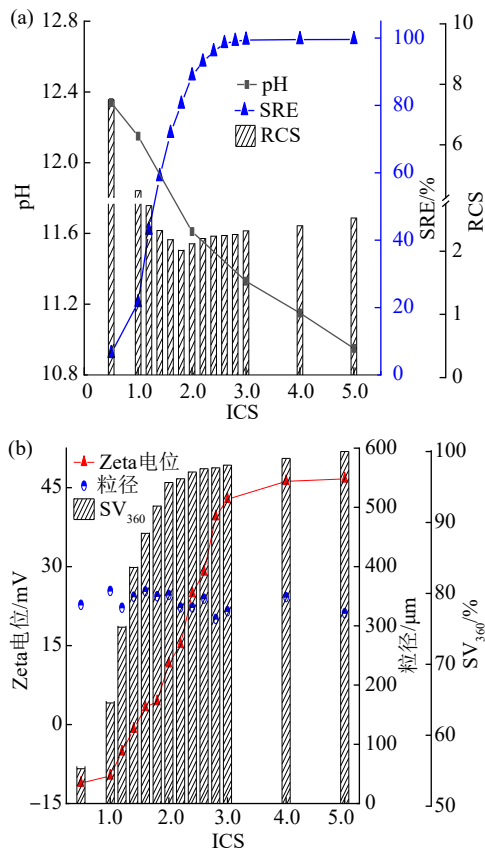


图2 ICS对废水SRE、RCS及沉淀物Zeta电位、粒径和SV₃₆₀的影响

Fig. 2 Effect of ICS on SRE and RCS of wastewater, and Zeta potential, particle size and SV₃₆₀ of precipitate

钙矾石沉降性能的改变主要是由于影响了沉淀物的Zeta电位。ICS的提高使得沉淀物的Zeta电位从负电位增大至等电点(ICS=1.4),又进一步增大至较大的正电位。虽然Ca²⁺的增加能使胶体颗粒的扩散层被压缩,产生疏松庞大的絮凝体^[20],但沉淀物含水率高,紧密度差,导致SV₃₆₀值升高。

不同ICS条件下沉淀物的XRD和SEM表征结果如图3所示。

图3(a)显示,不同ICS下的产物均是以AFt为主^[12]。在ICS=0.5的低ICS与高OH⁻条件下,XRD图谱中出现了CaCO₃特征峰^[8],使得RCS升高。当ICS升高时,CaCO₃的特征峰减弱,因此RCS趋向于AFt的Ca²⁺与SO₄²⁻的比。

由图3(b)~3(e)可见,不同ICS的产物均以棱状的AFt为主^[21]。当ICS=0.5时,产物中有团聚的立方体CaCO₃,与XRD结果一致;随着ICS的增大,立方体晶体减少,而AFt的棱状形貌由细长变为粗短,并

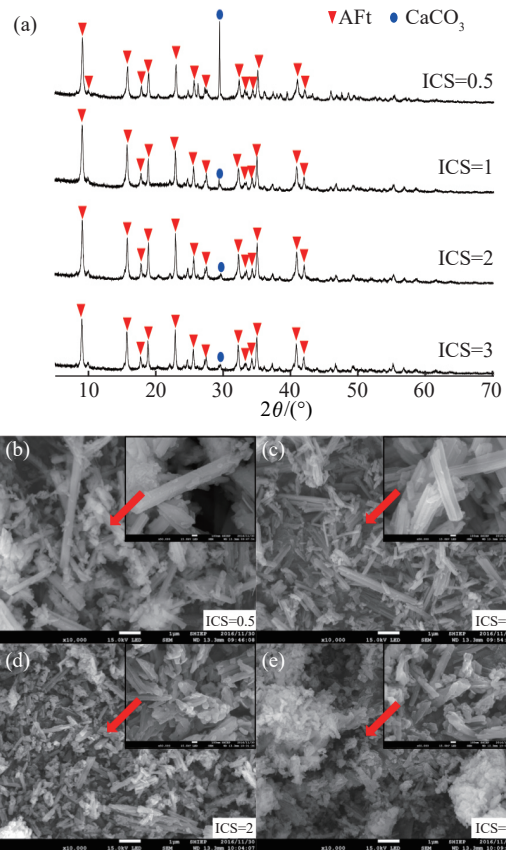


图3 不同ICS下SO₄²⁻去除沉淀物的XRD图谱与SEM图像

Fig. 3 XRD patterns and SEM images of SO₄²⁻ removal precipitate under different ICS

出现少量的片状AFm晶体,与图2(a)中结论一致。但由于絮体松散和Zeta电位偏离等电点,在ICS为2~3时,沉淀物沉降性能极差。

2.3 IAS对SRE和沉降性能的影响

不同IAS对SO₄²⁻的去除和沉淀物沉降效果的影响如图4所示。

图4(a)显示,SRE随着IAS的增大而先快速上升,并在IAS高于0.75后缓慢增长,在IAS=1.25时达到99.4%;随后,随着IAS的继续增长而下降,并在IAS=2.0时降到最低值15.3%。此后,随着IAS的增大,SRE逐渐上升并在IAS=3.0处达到第二峰值71.4%,之后SRE又缓慢减小。在IAS增大的过程中,反应终点pH呈现逐渐减小的趋势,并在IAS=2.0时出现拐点,此后pH急剧下降,当IAS超过2.75后,pH趋于平稳并稳定在4.0~4.5之间。RCS随IAS的增大先减小,当IAS增大至0.75~1.50,RCS略高于2,表明此段产物以AFt为主,因而SRE较高,同时有少

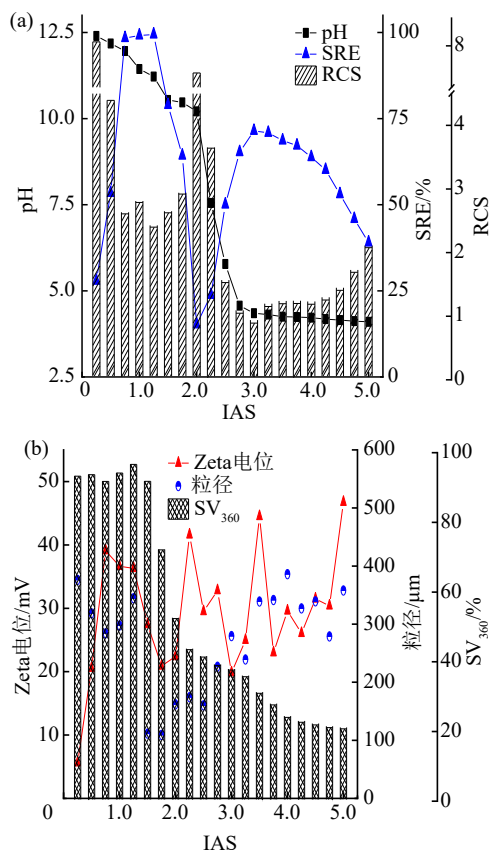


图4 IAS对废水SRE、RCS及沉淀物Zeta电位、粒径和SV₃₆₀的影响

Fig. 4 Effect of IAS on SRE and RCS of wastewater, and Zeta potential, particle size and SV₃₆₀ of precipitate

量的AFm与CaCO₃生成。当IAS逐步增加至2.0时,RCS迅速上升,说明硫酸铝钙复合沉淀物逐渐由AFt形态转变为AFm,这造成SRE的快速下降。随着IAS进一步提高至3.0,过量的Al³⁺造成pH下降,Al³⁺与OH⁻反应形成多核物质Al₆和胶体或固相Al₆的沉淀物^[22],从而将SO₄²⁻吸附或共沉淀^[10],此时SRE逐渐回升。继续投加铝盐,造成溶液酸化,抑制了吸附或共沉淀效应,SO₄²⁻去除率下降。

由图4(b)知,当IAS由0.5增加至1.5时,Zeta电位表现为较高的正电位,为20~40 mV。在该条件下,SV₃₆₀均在90%以上,说明沉淀物沉降性能较差。这是因为碱性条件下,Al³⁺水解产物为AlO₂⁻,不能通过降低体系的Zeta电位来改善沉降效果^[23]。当IAS≤1.25时,粒径没有显著变化,为300~400 μm;在IAS=1.50时,粒径突然降低至100 μm,说明该区域形成了理化性质与钙矾石显著不同的物质。此后,随着IAS的进一步增大,沉淀物粒径增长,SV₃₆₀逐渐

降低,沉淀物沉降性能得到优化。

不同IAS条件下沉淀物的XRD和SEM表征结果如图5所示。

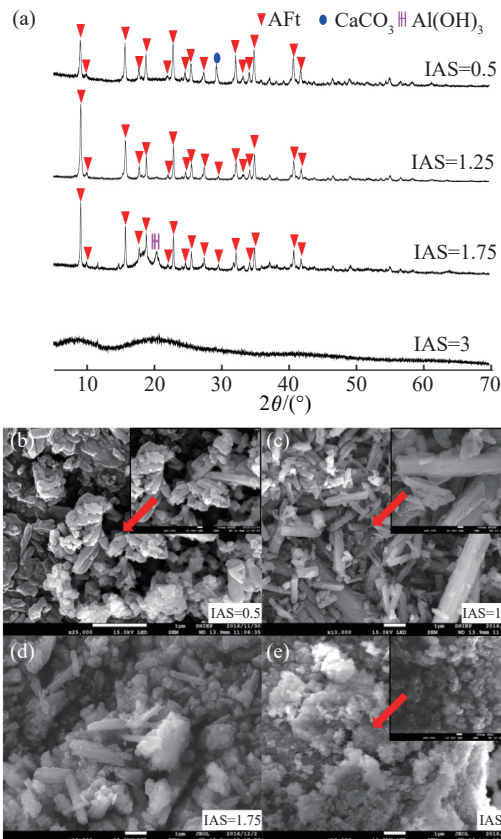


图5 不同IAS下SO₄²⁻去除沉淀物的XRD图谱与SEM图像

Fig. 5 XRD patterns and SEM images of SO₄²⁻ removal precipitate under different IAS

由图5可知,IAS=0.5时,XRD图谱中主要为AFt的特征峰^[13],还存在1处CaCO₃的特征峰;产物形貌以AFt的棱状结构为主,还有少量AFm片状物质,因此RCS较高。IAS升至1.25时,XRD图谱中AFt峰增强增强,SEM图显示产物主要呈现棱状形貌。IAS升至1.75时,XRD图谱中的特征峰仍然以AFt为主,但在20.4°处出现1个Al(OH)₃(PDF#20-0011)的特征峰^[24],因此在SEM图中除了有AFt的棱状结构,还有少量块状物质沉积在固体表面。IAS升至3时,产物形貌发生了显著变化,AFt的棱状结构消失,而以块状物质大量沉积于固体表面,可以推测为大量SO₄²⁻吸附或共沉淀在Al(OH)₃表面^[10],从而表现为较高的SRE。然而XRD无法检测出IAS=3时的物质结构,仅表现为在8.2°和19.9°处有2个宽峰。

2.4 PAM对沉淀物沉降性能的影响

PAM种类对沉淀物沉降性能的影响如图6所示。

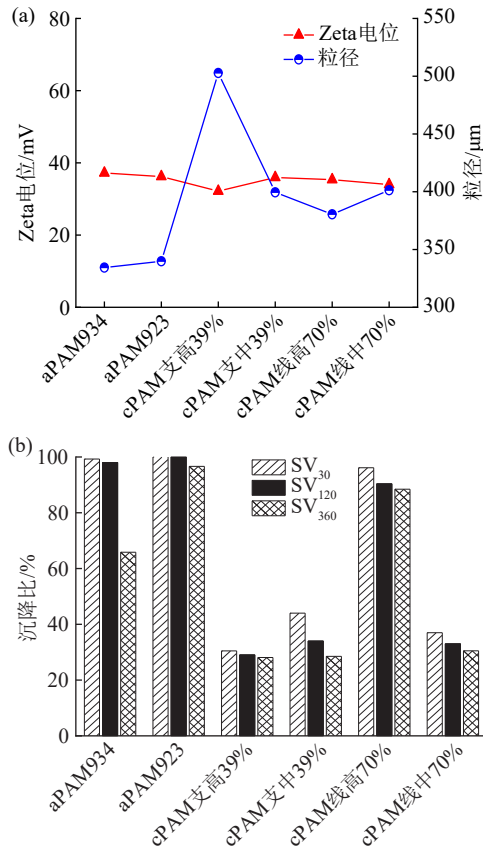


图6 PAM种类对沉淀物Zeta电位、粒径(a)和沉降比(b)的影响

Fig. 6 Effects of PAM types on Zeta potential, particle size (a), and settling ratio (b) of precipitate

由于无机絮凝剂 Ca^{2+} 和 Al^{3+} 不能改善胶体沉降性能,故考虑加入有机高分子絮凝剂以改善沉降性能。如图6(a)所示,PAM的投加略微降低了胶体Zeta电位,而明显增大了AFt胶体粒径,尤其是cPAM对粒径增长的效果更为显著。对应地,如图6(b)所示,aPAM的沉降比均较高,对胶体沉降没有明显改善。而除线性高分子70%,其余3种cPAM均能显著改善胶体沉降性能,其中cPAM支链高分子39%的絮凝沉降效果最好, SV_{30} 已达到30.5%, SV_{120} 降到29.0%, SV_{360} 进一步降至28.1%。由于AFt胶体的Zeta电位较高,在絮凝沉降过程中,aPAM不能通过电荷中和作用使胶体正电性明显减弱,无法实现胶体脱稳沉降。而cPAM的 $-\text{CONH}_2$ 和 $-\text{COOH}$ 在

pH为10~12的碱性环境中可水解为 $-\text{COO}^-$,分子链发生卷曲,无法实现吸附架桥作用;而由舒展变为卷曲的过程中,cPAM可以包裹大量细小颗粒共沉,同时沉降较快的絮体碰撞接触黏附细小的絮体,将其卷扫沉降^[25-27]。通过投加cPAM形成的沉淀物在后续污泥脱水处理环节可减少调理药剂投加,降低运行成本^[15,28]。

图7显示了不同投加量下cPAM支链高分子39%对AFt胶体沉降效果的影响。

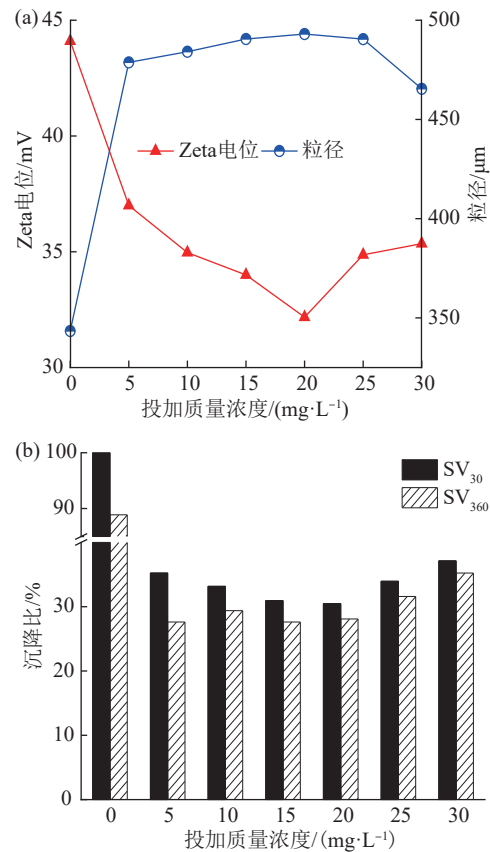


图7 cPAM支链高分子39%投加量对Zeta电位、粒径(a)和沉降比(b)的影响

Fig. 7 Effects of dosage of cationic polyacrylamide with branched structure, high molecular weight and cation degree of 39% on Zeta potential, particle size (a), and settling ratio (b) of precipitate

由图7(a)可知,随着cPAM投加量的增大,Zeta电位呈现先下降后上升的趋势,而粒径则先上升后小幅度地下降,当cPAM投加量为20 mg/L时,Zeta电位最低,粒径最大。

由图7(b)可知,随着cPAM投加量的增大, SV_{30} 和 SV_{360} 均呈现先降后升的趋势,在cPAM投加量为

15、20 mg/L时, SV_{30} 均能达到 30%, SV_{360} 则进一步降至 28%, 沉降时间明显缩短。因此, 投加 15~20 mg/L 的 cPAM 支链高分子 39% 可有效提升 AFt 胶体的絮凝沉降性能。

2.5 技术经济分析

为规避其他无机离子对 SO_4^{2-} 去除的影响^[8], 采用钙矾石法除 SO_4^{2-} 工艺前端通常会增设预沉池和除镁池, 通过投加混凝剂和氢氧化钠, 分别实现悬浮物和镁离子的高效去除。 SO_4^{2-} 去除的成本主要为 $CaCl_2$ 、 $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ 和 cPAM 的药剂成本。工业级 $CaCl_2$ 、 $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ 和 cPAM 的单价分别为 450~600、650~800、1 100~1 600 元/t。综合考虑 SO_4^{2-} 的去除效果和钙矾石沉淀物沉降性能, 各药剂投加质量浓度分别为 7.99 ($CaCl_2$)、5.12 ($AlCl_3 \cdot 6H_2O$)、0.015 (cPAM) g/L。经预处理后, 典型脱硫废水的 SO_4^{2-} 质量浓度为 2 304 mg/L, 由此计算得到钙矾石法的吨水药剂成本为 6.94~8.91 元, 其中各药剂占比分别为 51.7% (钙盐)、47.9% (铝盐) 和 0.23% (PAM)。

3 结论

(1) 钙矾石沉淀法的 SO_4^{2-} 去除率可达 99.5%, 但由于形成沉淀物的 Zeta 电位较高, 静电斥力影响了沉淀物颗粒的聚集, 造成沉降性能恶化。

(2) 钙矾石沉淀物的沉降比随 ICS 的增大而增大, 随 IAS 的增大而降低。综合考虑 SRE 和沉淀物沉降性能, 最佳投药量宜控制 ICS 为 3.0, IAS 为 1.25。

(3) ICS 和 IAS 的变化显著改变了产物的结构与形貌, 增大 ICS 有利于提高 SRE, 促使产物由 AFt 转变为 AFm。随着 IAS 的增大, SRE 呈现先增大后减小再增大的趋势; IAS 在 0.75~1.25 时, SRE 达到最高值, 该阶段产物以 AFt 为主; IAS 由 1.25 增加至 2.0 时, 沉淀产物由 AFt 转变为 AFm, SRE 迅速下降; 此后, 随着 $Al(OH)_3$ 相的出现, AFt 相消失, SO_4^{2-} 被吸附或共沉淀去除。

(4) 在高 pH 下 cPAM 可水解产生 $-COO^-$, 可以通过吸附电中和絮凝沉淀物。当 cPAM 支链高分子 39% 的投加量为 15~20 mg/L 时, 沉淀物的 Zeta 电位最接近等电点, 粒径可达 480 μm 以上, 沉淀物的 SV_{30} 可降低至 30.5%。

参考文献

- [1] TONG Tiezheng, ELIMELECH M. The global rise of zero liquid discharge for wastewater management: Drivers, technologies, and future directions [J]. Environmental Science & Technology, 2016, 50(13): 6846-6855.
- [2] 赵晓丹, 黄景, 辛仪. 燃煤电厂氯平衡测试分析 [J]. 上海电力学院学报, 2020, 36(1): 61-66.
ZHAO Xiaodan, HUANG Jing, XIN Yi. Research on test and analysis of chlorine balance of coal-fired power plant [J]. Journal of Shanghai University of Electric Power, 2020, 36(1): 61-66.
- [3] 李兵, 张其龙, 王学同, 等. 燃煤电厂废水零排放处理技术 [J]. 水处理技术, 2017, 43(6): 24-28.
LI Bing, ZHANG Qilong, WANG Xuetong, et al. Wastewater zero discharge technology of coal-fired power plant [J]. Technology of Water Treatment, 2017, 43(6): 24-28.
- [4] 施云芬, 王旭晖. 湿法烟气脱硫废水处理研究进展 [J]. 工业水处理, 2015, 35(12): 14-17.
SHI Yunfen, WANG Xuhui. Research progress in the wastewater treatment of wet flue gas desulfurization [J]. Industrial Water Treatment, 2015, 35(12): 14-17.
- [5] 刘海洋, 江澄宇, 谷小兵, 等. 燃煤电厂湿法脱硫废水零排放处理技术进展 [J]. 环境工程, 2016, 34(4): 33-36.
LIU Haiyang, JIANG Chengyu, GU Xiaobing, et al. Development of zero liquid discharge technologies for desulfurization wastewater from coal-fired power plant [J]. Environmental Engineering, 2016, 34(4): 33-36.
- [6] 蒋路漫, 周振, 田小测, 等. 电厂烟气脱硫废水零排放工艺中试研究 [J]. 热力发电, 2019, 48(1): 107-113.
JIANG Luman, ZHOU Zhen, TIAN Xiaocce, et al. Pilot-scale study on zero liquid discharge technology of flue gas desulfurization wastewater in coal-fired power plants [J]. Thermal Power Generation, 2019, 48(1): 107-113.
- [7] ALMASRI D, MAHMOUD K A, ABDEL-WAHAB A. Two-stage sulfate removal from reject brine in inland desalination with zero-liquid discharge [J]. Desalination, 2015, 362: 52-58.
- [8] DOU Weixiao, ZHOU Zhen, JIANG Luman, et al. Sulfate removal from wastewater using ettringite precipitation: Magnesium ion inhibition and process optimization [J]. Journal of Environmental Management, 2017, 196: 518-526.
- [9] RUNTTI H, LUUKKONEN T, NISKANEN M, et al. Sulphate removal over barium-modified blast-furnace-slag geopolymers [J]. Journal of Hazardous Materials, 2016, 317: 373-384.
- [10] 王玉东, 赵丹, 董延茂, 等. 钙矾石沉淀法去除镁剂脱硫废水中硫酸根离子研究 [J]. 工业水处理, 2015, 35(6): 54-57.
WANG Yudong, ZHAO Dan, DONG Yanmao, et al. Research on the removal of sulfate from magnesium flue gas desulfurization wastewater by ettringite precipitation method [J]. Industrial Water Treatment, 2015, 35(6): 54-57.

- [11] BENATTI C T, TAVARES C R G, LENZI E. Sulfate removal from waste chemicals by precipitation [J]. *Journal of Environmental Management*, 2009, 90(1): 504-511.
- [12] TOLONEN E T, HU Tao, RÄMÖ J, et al. The removal of sulphate from mine water by precipitation as ettringite and the utilisation of the precipitate as a sorbent for arsenate removal [J]. *Journal of Environmental Management*, 2016, 181: 856-862.
- [13] TIAN Xiaoce, ZHOU Zhen, XIN Yi, et al. A novel sulfate removal process by ettringite precipitation with aluminum recovery: Kinetics and a pilot-scale study [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 365: 572-580.
- [14] VLADU C M, HALL C, MAITLAND G C. Flow properties of freshly prepared ettringite suspensions in water at 25 °C [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2006, 294(2): 466-472.
- [15] TIAN Xiaoce, ZHOU Zhen, WU Wei, et al. Sulfate removal by Mg-Al layered double hydroxide precipitates: Mechanism, settleability, techno-economic analysis and recycling as demulsifier [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 242: 118503.
- [16] QIAO R L, WEN C S. The effect of electrostatic double layer repulsion on gravitational coagulation [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1996, 180: 302-304.
- [17] TANG S W, ZHU H G, LI Z J, et al. Hydration stage identification and phase transformation of calcium sulfoaluminate cement at early age [J]. *Construction & Building Materials*, 2015, 75: 11-18.
- [18] PARK J Y, BYUN H J, CHOI W H, et al. Cement paste column for simultaneous removal of fluoride, phosphate, and nitrate in acidic wastewater [J]. *Chemosphere*, 2008, 70(8): 1429-1437.
- [19] CHOI W H, GHORPADE P A, KIM K B, et al. Properties of synthetic monosulfate as a novel material for arsenic removal [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 227/228: 402-409.
- [20] WANG Dongsheng, TANG Hongxiao, CAO Fucang. Particle speciation analysis of inorganic polymer flocculants: An examination by photon correlation spectroscopy [J]. *Colloids & Surfaces A: Physicochemical & Engineering Aspects*, 2000, 166(1): 27-32.
- [21] MEIER M R, PLANK J. Crystal growth of $[\text{Ca}_3\text{Al}(\text{OH})_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]_2 \cdot (\text{SO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ettringite) under microgravity: On the impact of anionicity of polycarboxylate comb polymers [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2016, 446: 92-102.
- [22] ZHOU Weizhi, GAO Baoyu, YUE Qinyan, et al. Al-Ferron kinetics and quantitative calculation of $\text{Al}(\text{III})$ species in polyaluminum chloride coagulants [J]. *Colloids & Surfaces A: Physicochemical & Engineering Aspects*, 2006, 278(1): 235-240.
- [23] 周振, 胡大龙, 李昊, 等. 不同混凝剂对深度脱水污泥水的预处理效果研究 [J]. *给水排水*, 2014, 40(3): 128-131.
- ZHOU Zhen, HU Dalong, LI Hao, et al. Study on pretreatment effects of different coagulants on wastewater from advanced sludge dewatering process [J]. *Water & Wastewater Engineering*, 2014, 40(3): 128-131.
- [24] YOON H J, KIM S K, LEE S W, et al. Stalagmite $\text{Al}(\text{OH})_3$ growth on aluminum foil surface by catalytic CO_2 reduction with H_2O [J]. *Applied Surface Science*, 2018, 450: 85-90.
- [25] 刘娟, 武耀锋, 张晓慷. 水分散型阳离子聚丙烯酰胺絮凝剂的絮凝性能及其机理 [J]. *环境工程学报*, 2015, 9(1): 119-124.
- LIU Juan, WU Yaofeng, ZHANG Xiaokai. Flocculation capability of aqueous dispersion polyacrylamide flocculant and its mechanism [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2015, 9(1): 119-124.
- [26] 刘浩, 湛含辉, 常笑丽. PAM-絮体强化低浊细泥悬浮液絮凝试验研究 [J]. *工业水处理*, 2015, 35(4): 28-31.
- LIU Hao, ZHAN Hanhui, CHANG Xiaoli. Experimental research on the PAM-flocs enhancement for the flocculation of suspension with low turbidity and fine mud [J]. *Industrial Water Treatment*, 2015, 35(4): 28-31.
- [27] 朱书卉, 许红林, 韩萍芳. 超声波-复合絮凝剂对石化厂剩余污泥脱水的研究 [J]. *工业水处理*, 2007, 27(4): 31-34.
- ZHU Shuhui, XU Honglin, HAN Pingfang. Study on the application of ultrasonic-composite flocculants to residual sludge dewatering in petrochemical water treatment plants [J]. *Industrial Water Treatment*, 2007, 27(4): 31-34.
- [28] 周振, 陈柳宇, 吴炜, 等. 污泥脱水性能指标表征体系的构建 [J]. *上海电力学院学报*. 2020, 36(1): 51-56.
- ZHOU Zhen, CHEN Liuyu, WU Wei, et al. Research on establishment of characterization system for sludge dewatering indicators [J]. *Journal of Shanghai University of Electric Power*, 2020, 36(1): 51-56.
-
- [作者简介] 徐敏(1975—), 高级工程师。E-mail: xmxm2005@163.com。通讯作者: 周振, 博士, 教授。E-mail: zhouzhen@shiep.edu.cn。
- [收稿日期] 2021-12-06(修改稿)