

# 中和—混凝法处理三氯氢硅尾气洗涤废水

曾凤春

(四川理工学院化学与制药工程学院, 四川自贡 643000)

[摘要] 采用中和—混凝法处理三氯氢硅生产过程中的尾气洗涤废水。经实验确定最佳工艺条件: 中和后的悬浮液 pH 为 7~9, 混凝剂聚合氯化铝的投加质量浓度为 30 mg/L, 快速搅拌 30 min, 慢速搅拌 40 min, 静置 60 min。实验结果表明: 在最佳工艺条件下对废水进行处理, 出水无色透明, 浊度和 SS 的去除率均在 97% 以上,  $\text{SiO}_2$  去除率在 92% 以上, 可全部返至洗涤系统循环使用。

[关键词] 中和; 混凝; 三氯氢硅; 废水处理

[中图分类号] X703 [文献标识码] A [文章编号] 1005-829X(2011)09-0067-03

## Treatment of tail gas washing wastewater from $\text{SiHCl}_3$ production by neutralization-coagulation process

Zeng Fengchun

(College of Chemical and Pharmaceutical Engineering, Sichuan Institute of Science and Technology, Zigong 643000, China)

**Abstract:** Neutralization-coagulation process has been applied to the treatment of tail gas washing wastewater from  $\text{SiHCl}_3$  production. The optimum conditions are as follows: the pH of the suspending liquid after neutralization is 7-9, the mass concentration of coagulant polyaluminum chloride added dosage is 30 mg/L, fast stirring time is 30 min, slow stirring time is 40 min and standing time 60 min. The results show that the effluent water is colorless and transparent, its removal rates of SS, turbidity and  $\text{SiO}_2$  are 97%, 97% and 92% or more respectively, and the water can return to the washing system and be recycled completely.

**Key words:** neutralization; coagulation; trichlorosilane; wastewater treatment

三氯氢硅( $\text{SiHCl}_3$ )是重要的有机硅单体, 可用于合成有机硅偶联剂和多晶硅等。某化工集团以高纯氯化氢气体和金属级单体硅为原料, 在流化床中经沸腾氯化、气固分离、冷凝液化、精馏提纯等工序制得 $\text{SiHCl}_3$ 产品。其合成尾气和冷凝尾气中含有大量 $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{SiHCl}_3$ 、 $\text{SiCl}_4$ 和 $\text{HCl}$ , 生产中采用水洗工艺进行脱除, 水洗液入废水池。该水洗液为过饱和硅酸溶液, 长期放置会产生无定形的 $\text{SiO}_2$ 沉淀, 并伴有胶态粒子或凝胶出现<sup>[1]</sup>, 不仅酸度和 $\text{SiO}_2$ 含量严重超标, 而且浊度大、SS高, 不能回用于洗涤系统, 也无法直接排放, 严重影响了企业的正常生产运行, 目前尚无有效的处理工艺可供借鉴。笔者采用中和—混凝法处理 $\text{SiHCl}_3$ 尾气洗涤废水, 以期工程化应用提供一定理论参考。

## 1 实验部分

### 1.1 废水水质

实验所用废水取自某化工集团 $\text{SiHCl}_3$ 生产中

的尾气洗涤废水, 其水质为: 浊度 1 180.8 mg/L, SS 6 882.3 mg/L,  $\text{SiO}_2$  863.3 mg/L, pH 为 0.34。

### 1.2 仪器与材料

JJ-1 型增力电动搅拌器(金坛市宏华仪器厂), pHS-2C 型酸度计(上海华侨仪表厂), WGZ-100 型光电浊度仪(上海第三光学仪器厂), AS-01 型隔膜真空泵(北京优晟联合科技有限公司)。

石灰乳, 自制; 聚合氯化铝,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  质量分数为 28%, 盐基度 65%, 工业级; 其余试剂均为分析纯。

### 1.3 分析方法

pH 用酸度计测定, 浊度用浊度仪测定,  $\text{SiO}_2$  采用目视比色法测定, SS 用重量法进行测定。

### 1.4 实验原理

用石灰乳中和洗涤废水, 使其中的硅酸变为  $\text{CaSiO}_3$  沉淀; 调节 pH 至混凝剂的适用范围, 加入混凝剂, 通过电中和、架桥、凝聚等作用沉降其中的胶态粒子、沉淀物、凝胶悬浮颗粒; 最后经真空过滤进行分离, 滤渣运至公司水泥厂作原料, 滤液返回尾气

洗涤系统循环利用。

### 1.5 实验过程

#### 1.5.1 废水中和

取 800 mL 废水置于 2 000 mL 的烧杯中, 搅拌下投加一定量的石灰乳, 测定 pH, 待达到要求后停止加入石灰乳, 得到悬浮液。

#### 1.5.2 混凝沉降

在中和反应后形成的悬浮液中加入适量聚合氯化铝, 快速搅拌一定时间后, 加入 3 滴质量分数为 0.1% 的助沉剂聚丙烯酰胺溶液, 慢速搅拌 40 min, 静置沉降 60 min。

#### 1.5.3 过滤分离

将混凝沉降液转入真空过滤器进行过滤分离, 取滤液测定其 SiO<sub>2</sub>、浊度和 SS。用 SiO<sub>2</sub> 去除率、浊度去除率和 SS 去除率表征废水的处理效果。

## 2 结果与讨论

### 2.1 悬浮液 pH 对废水处理效果的影响

对中和悬浮液进行后续混凝处理前, 其 pH 必须处于混凝剂的适用范围。pH 过低时中和反应不彻底, 会导致 SiO<sub>2</sub> 去除效果降低。因此, 该悬浮液的 pH 是影响废水处理效果的重要因素。实验在混凝剂投加量为 20 mg/L, 快速搅拌 20 min 的条件下, 调节悬浮液的 pH 为 6、7、8、9、10, 考察 pH 对处理效果的影响, 结果见表 1。

表 1 中和悬浮液的 pH 对废水处理效果的影响

pH	6	7	8	9	10
浊度去除率/%	89.2	91.9	92.5	93.8	87.8
SS 去除率/%	90.1	92.2	94.1	94.9	82.3
SiO <sub>2</sub> 去除率/%	73.1	86.7	88.4	91.8	93.6

从表 1 可知, 悬浮液的 pH 越高, 对 SiO<sub>2</sub> 的去除效果越好, 浊度和 SS 去除率也越高。但 pH 超过 9 时, 浊度和 SS 的去除效果逐步降低。这可能是因为 pH ≤ 9, 混凝剂的水解反应正常, 高分子链伸展较好, 因此混凝效果较好; 当 pH > 9 时, 混凝剂聚合氯化铝中的铝核羟基配合物会生成氢氧化铝沉淀, 导致高分子链发生卷曲, 混凝效果下降<sup>[2]</sup>。综合考虑各方面因素, 确定中和反应终点 pH 的最佳控制范围在 7~9 之间。

### 2.2 聚合氯化铝投加量对废水处理效果的影响

pH 为 9 时, 向悬浮液中分别投加 20、25、35、40 mg/L 的聚合氯化铝混凝剂, 快速搅拌 20 min, 以确定混凝剂的最佳投加量, 结果见表 2。

由表 2 可知, 废水的 SS 去除率和浊度去除率均

随聚合氯化铝投加量的增加而提高。当聚合氯化铝投加量为 30 mg/L 时, 继续增加其用量, 废水处理效果反而下降。这是由于混凝过程中聚合氯化铝的一端首先吸附于胶粒上, 而另一端随时可以通过碰撞接触吸附其他胶粒, 起到架桥的作用<sup>[3]</sup>。当投加量过多时, 每个胶粒都吸附了多余的聚合氯化铝分子, 则胶粒没有空余表面, 因而架桥作用变得困难; 同时胶粒之间因相互排斥而出现分散现象, 使形成的絮凝体重新变成稳定的胶体。因此, 聚合氯化铝混凝剂最适宜的投加量为 30 mg/L。

表 2 PAC 投加量对废水处理效果的影响

投加量/(mg·L <sup>-1</sup> )	20	25	30	35	40
浊度去除率/%	93.6	94.1	95.8	89.1	80.3
SS 去除率/%	94.8	95.2	96.1	90.5	79.9
SiO <sub>2</sub> 去除率/%	90.3	91.5	91.9	92.0	91.8

### 2.3 搅拌时间对废水处理效果的影响

搅拌时间为悬浮液加入聚合氯化铝后的快速搅拌时间, 对聚合氯化铝的混凝性能影响较大。在悬浮液 pH=9, 聚合氯化铝投加量为 30 mg/L 时, 考察快速搅拌 10、20、30、40、50 min 时的混凝效果, 见表 3。

表 3 搅拌时间对废水处理效果的影响

搅拌时间/min	10	20	30	40	50
浊度去除率/%	82.9	95.9	97.1	95.3	78.5
SS 去除率/%	86.0	95.8	97.8	90.1	78.5
SiO <sub>2</sub> 去除率/%	91.1	91.4	91.9	90.8	91.3

由表 3 可见, 废水的浊度去除率和 SS 去除率均随搅拌时间的增加而增加, 30 min 时达到最大, 此后又逐渐降低。原因可能是搅拌时间太短时, 混凝剂水解反应不完全, 发挥混凝作用的有效成分较少, 浊度和 SS 的去除率不理想; 当搅拌时间过长时, 已形成的聚集体又会重新溶于水, 导致浊度和 SS 偏高。因此, 选定混凝过程的快速搅拌时间为 30 min。

综合上述实验结果, 最终确定中和—混凝法处理 SiHCl<sub>3</sub> 尾气洗涤废水的最佳工艺条件为: 以石灰乳中和废水 pH 至 7~9, 聚合氯化铝投加质量浓度为 30 mg/L, 快速搅拌 30 min, 滴加 3 滴聚丙烯酰胺后慢速搅拌 40 min, 静置 60 min。在此最佳条件下, 废水的处理效果见表 4。

表 4 处理后的废水水质

pH	SiO <sub>2</sub> /(mg·L <sup>-1</sup> )	浊度/(mg·L <sup>-1</sup> )	SS/(mg·L <sup>-1</sup> )	SiO <sub>2</sub> 去除率/%	浊度去除率/%	SS 去除率/%
8.6	71.1	82.3	32.1	92.1	97.6	98.3

由表 4 可见, 按实验得出的最优方案处理尾气

# 季磷盐 KP550 和 KP580 静态杀菌 性能评价及工业应用

楼琼慧<sup>1</sup>, 郗和生<sup>1</sup>, 秦俊伟<sup>2</sup>

(1. 中国石油化工股份有限公司北京燕山分公司研究院, 北京 102500;  
2. 北京瑞仕邦精细化工技术有限公司, 北京 100085)

[摘要] 静态杀菌试验时, KP550 和 KP580 在 1 h 的杀菌效果不明显, 但随着时间延长杀菌性能增强, 持续时间  
长; 在一定范围内 KP550、KP580 的 pH 及温度适用范围均较广。工业应用中 KP550 和 KP580 可作为剥离剂使用, 在  
低质量浓度 20 mg/L 时即具有较好的剥离效果和一定的杀菌效果。

[关键词] 季磷盐; 杀菌剂; 剥离

[中图分类号] TQ085+.4 [文献标识码] A [文章编号] 1005-829X(2011)09-0069-03

## Bactericidal performance evaluation of quaternary phosphonium salts KP550 and KP580 and its application to industry

Lou Qionghui<sup>1</sup>, Li Hesheng<sup>1</sup>, Qin Junwei<sup>2</sup>

(1. Research Institute of Beijing Yanshan Petrochemical Co., Ltd., SINOPEC, Beijing 102500, China;  
2. Beijing Response-Chem Specialty Chemical Technologies Co., Ltd., Beijing 100085, China)

**Abstract:** Through static sterilization tests, the bactericidal effectiveness of quaternary phosphonium salts KP550 and KP580 is not remarkable at the first hour, but as the time goes on, it gets better and could last for a long time. In a certain range, the suitability ranges of pH and temperature of both KP550 and KP580 are wide. Moreover, KP550 and KP580 should be used as stripping agents in industrial application. When the mass concentration is low (20 mg/L), the peeling-off effect and bactericidal performance of the both are good.

**Key words:** quaternary phosphonium salt; bactericide; peeling-off

控制冷却水系统中微生物生长的最有效和常用方法之一是投加杀菌剂。季铵盐因具有良好的杀菌性能, 在循环水系统中得到广泛应用。但其长期使用  
洗涤废水, 其效果比上述实验都好, 进一步证实该  
工艺条件为处理 SiHCl<sub>3</sub> 尾气洗涤废水的最优方案。

### 3 结论

(1) 采用中和—混凝法处理 SiHCl<sub>3</sub> 生产中的尾  
气洗涤废水, 取得了良好效果, 处理出水无色透明,  
浊度去除率和 SS 去除率都在 97% 以上, SiO<sub>2</sub> 去除  
率在 92% 以上, 可全部返回洗涤系统循环使用, 较  
好地解决了污染问题。

(2) 中和—混凝处理洗涤废水的最佳工艺条  
件: 石灰乳中和废水 pH 至 7~9, 聚合氯化铝投加质  
量浓度为 30 mg/L, 快速搅拌 30 min, 慢速搅拌  
40 min, 静置 60 min。

用时会出现药效持续时间短、微生物易产生抗药性、  
使用剂量大、费用高, 且使用时泡沫多、不易清除等  
缺点<sup>(1)</sup>。季磷盐类阳离子杀菌剂是一种新型、高效、  
(3) 中和—混凝处理工艺简单可行、原料易得、  
成本低廉, 具有较好的经济效益和社会效益。

### [参考文献]

- [1] 傅积贵. 化工百科全书: 有机硅化物[M]. 北京: 化学工业出版社, 1994: 370.
- [2] 张开仕, 曾凤春. 聚合硫酸铁铝的制备及混凝效果研究[J]. 无机盐工业, 2005, 37(10): 44-46.
- [3] 周本省. 工业水处理技术[M]. 3 版. 北京: 化学工业出版社, 2003: 16.

[作者简介] 曾凤春(1964—), 1986年毕业于重庆师范大学, 副教授。电话: 13890010210, E-mail: zfcunzg@126.com。

[收稿日期] 2011-06-23(修改稿)