

文章编号:1008-0244(2003)01-0082-05

新型混凝剂处理印染废水的实验研究

傅平青^{1,2},程鸿德¹,刘丛强¹

(1.中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室,贵阳 550002;

2.中国科学院研究生院,北京 100039)

摘要:采用自行制备的具有不同 $\text{SiO}_2:\text{Al}:\text{Fe}$ (摩尔比值)和碱化度的两类新型无机高分子混凝剂聚硅酸氯化铝铁(PSAFC)和聚硅酸硫酸铝铁(PSAFS)各7种,直接对印染废水进行处理。从中选出2种混凝剂,考察了pH值、混凝剂投量等对混凝效果的影响,并对混凝处理后,印染废水出水中残留混凝剂主要成分Al、Fe、 SiO_2 的含量进行分析。实验结果表明,氯化物型(PSAFC)和硫酸盐型(PSAFS)混凝剂对印染废水的色度、浊度、 COD_Cr 均有良好的去除效果;总体而言,PSAFS的混凝效果略优于PSAFC;混凝处理后印染废水出水中残留铝、铁、硅的含量均比较低;pH值和碱化度对混凝剂在水体中残留铝含量有影响。

关键词:混凝;印染废水;无机高分子混凝剂;残留铝

中图分类号:X703 **文献标识码:**A

印染废水由印染厂家的各种加工工序、生产过程中流失的物料,以及冲刷地面的污水组成,是一类对环境危害极大的工业废水^[1-4]。其特点是:废水量大,一般可达工厂总用水量的70%~90%;废水色度高,组成成分复杂,它的有机成分大多是芳烃和杂环化合物,其中带有各类显色基团(如 $-\text{N}=\text{N}-$, $-\text{N}=\text{O}$ 等)以及极性基团($-\text{SO}_3\text{Na}$, $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$),还可能混有各类卤代物、苯胺、酚类及各种助剂; COD_Cr 较高,而 BOD_5 相对较小,可生化性差;印染废水水质随原材料、生产品种、生产工艺、管理水平的不同而有所差异;废水排放稳定性差,具有明显的易变性。其处理方法常见的有物理化学处理法、化学处理法及生物处理法等^[1-4],而染料在氢氧化镁^[5]或天然锰矿界面^[6]吸附脱色也有报道。目前,印染废水的治理仍是工业废水治理中的难题之一。本文采用自行研制的两类新型无机高分子混凝剂聚硅酸氯化铝铁(PSAFC)和聚硅酸硫酸铝铁(PSAFS)来处理贵州省某棉纺厂总排放口的印染废水,取得了良好效果。

1 混凝实验方法及混凝剂的选择

用于实验的印染废水水质如表1所示。

表1 印染废水水质状况

Table 1. Water quality of printing and dyeing wastewater

pH	色度	浊度	$\text{COD}_\text{Cr}/(\text{mg/L})$	$\rho(\text{SiO}_2)/(\text{mg/L})$	$\rho(\text{Al})/(\text{mg/L})$
6.90	512	600	722.0	2.71	1.23

在实验室用所配制的14种编号为1~14,具有不同 $\text{SiO}_2:\text{Al}:\text{Fe}$ 摩尔比值的混凝剂,其中1~7号为PSAFC,8~14号为PSAFS。采用烧杯混凝沉降方法,取200ml水样,用搅拌器搅拌均匀,然后加入一定量不同编号的混凝剂,搅拌后静置沉降20min,观察絮体的形状及沉降速度,取其上清液(未加过滤)测定 COD_Cr 、pH、浊度、色度等相关指标。

从图1可以看出,14种不同配比的混凝剂对印染废水色度的去除率几乎都达到96%以上,6号混凝剂对印染废水色度的去除率相对较差,但也达到93.8%。由所配制的混凝剂各成分比值可知,1、2、4、11、13和14号混凝剂色度去除率最好,其 $\text{SiO}_2:(\text{Al}+\text{Fe})$ 摩尔比为1:1或是1:3,Al:Fe为1:1或是2:1。

图2显示了这14种混凝剂对浊度去除效果,一般在90%以上。一个明显的特征是1~7号氯化物型混凝剂PSAFC的混凝效果比8~14号硫酸型混凝剂PSAFS的效果好。

收稿日期:2002-03-21;修回日期:2002-11-04

基金项目:贵州省人事厅外智办中加合作项目(98520025)

第一作者简介:傅平青(1974—),男,博士研究生,主要从事水环境地球化学研究。

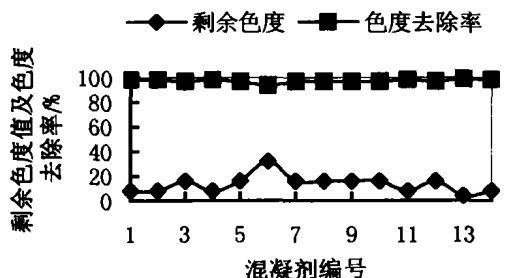


图 1 不同混凝剂混凝性能对色度的影响

Fig. 1. The effects of different coagulants on residual chroma.

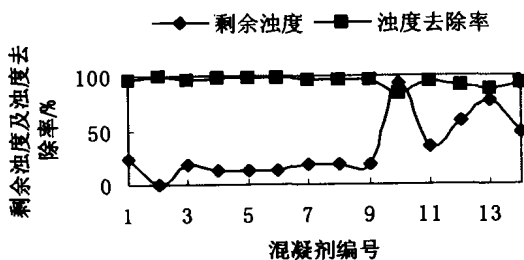


图 2 不同混凝剂混凝性能对浊度的影响

Fig. 2. The effects of different coagulants on residual turbidity.

从图 3 可见,14 种聚硅酸铝铁类混凝剂对印染废水有着良好的去除 COD_{Cr} 效果,在较宽的 pH 值范围内,混凝剂对印染废水的 COD_{Cr} 去除率均达到 90% 以上,PSAFS 对印染废水 COD_{Cr} 去除率优于 PSAFC。而经测定处理后上层清液的 pH 值,其分布见表 2。在后面实验当中我们选用对印染废水的色度、浊度和 COD_{Cr} 均有良好去除效果的 2 号和 11 号混凝剂来研究各种影响混凝效果的因素。其中 2 号混凝剂 $SiO_2:(Al+Fe)$ 为 1:3, $Al:Fe$ 为 2:1;11 号混凝剂 $SiO_2:(Al+Fe)$ 为 1:1, $Al:Fe$ 为 1:1。

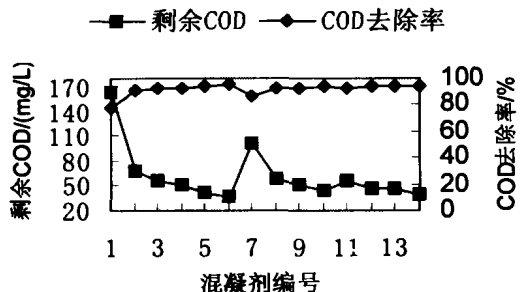


图 3 不同混凝剂对 COD_{Cr} 去除率的影响

Fig. 3. The effects of different coagulants on the removal of COD_{Cr} .

2 实验结果及讨论

2.1 pH 值对无机高分子混凝剂混凝效果的影响

不同 pH 值,无机高分子混凝剂中铝和铁的水解形态是不一样的,混凝效果也各异,因此 pH 值是影响混凝的主要因素。本实验选用 2 号与 11 号混凝剂在相同投量、不同 pH 值条件下处理印染废水,其处理结果见图 4。我们可以看出,随着 pH 值的提高,混凝效果增强,在 pH 值为 6~10 范围内对印染废水色度去除率达 90% 以上,pH 值继续提高时,混凝效果反而下降。

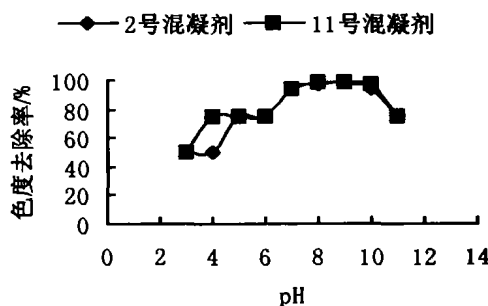


图 4 pH 值对印染废水色度去除率的影响

Fig. 4. The effects of different pH values on the removal of wastewater chroma.

2.2 混凝剂投量对其混凝效果的影响

为了讨论混凝剂用量对印染废水处理效果的影响,采用 2 号和 11 号混凝剂、pH 值为 8.0 时进行混凝实验,结果见图 5。由图 5 可以得出,混凝剂的最佳投量为 1.5~2.0 ml/L, COD_{Cr} 去除率均可达 90% 以上。当投量再增大时,2 号混凝剂对 COD_{Cr} 去除率趋于稳定,而 11 号混凝剂对 COD_{Cr} 去除率反而略有下降趋势。而且,在处理过程中,发现投量在 2.0 ml/L 时,废水中产生的絮体大、沉降速度快,出水清澈透明。对于混凝剂投量增加,

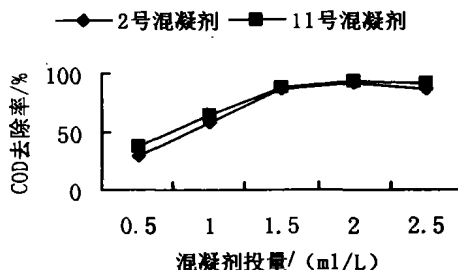


图 5 混凝剂投量对印染废水 COD 去除率的影响

Fig. 5. The effects of different quantities of coagulants on the removal of COD .

混凝效果反而下降的现象,可以用吸附电中和机理来解释^[7]。混凝剂投量过大,可造成废水中胶体的电性发生逆转,导致某些污染组分重新悬浮,使絮凝效果反而下降。

2.3 混凝处理后印染废水出水中残留组分分析

混凝法处理废水后,其出水中必然带有残留的混凝剂成分。正因为如此,我国利用工业废料

如废铝灰、铝矾土、煤矸石等含有重金属成分,难以制备成高品质的混凝剂^[8]。本文对混凝剂中含有的主要成分 Al、Fe、SiO₂ 的含量进行测定,以便对聚硅酸铝铁类混凝剂处理印染废水出水的的水质有一个定量的印象。我们在上述选择混凝剂实验的同时测定出 14 种混凝剂处理印染废水后出水中的残留组分,其实验结果见表 2。

表 2 混凝处理后出水中的残留组分

Table 2. Residual components of the wastewater after coagulation treatment

混凝剂编号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
pH	7.50	9.00	7.05	8.75	6.80	6.50	6.90	8.10	7.60	6.25	8.60	6.00	3.60	5.25
$\rho(\text{SiO}_2)/(\mu\text{g/L})$	432.5	596.1	1009	549.3	448.1	658.4	666.1	160.0	160.0	814.1	463.3	1678	1141	1087
$\rho(\text{Al})/(\mu\text{g/L})$	378.7	854.7	108.2	140.6	129.8	129.8	151.5	227.2	313.7	194.7	216.4	216.4	3343	2597
$\rho(\text{Fe})/(\mu\text{g/L})$	291.2	515.2	246.4	408.8	72.8	229.6	162.4	372.4	403.2	28.0	448.0	22.4	95.2	61.6

注: SiO₂、Al 用分光光度法, UV3000; Fe 用氧化还原方法测定; 上清液未经过滤。

从表 2 可以看出,经过混凝处理的印染废水出水中,残留硅的含量在 0.16 ~ 1.68 mg/L 之间;残留铁的含量在 0.022 ~ 0.52 mg/L 之间;残留铝的含量在 0.11 ~ 3.34 mg/L 之间。不同配方的混凝剂处理印染废水后,其出水中的残留铝和残留铁含量,大部分比废水本底值低,但有的比废水本底值还高。说明残留组分的含量与不同混凝剂本身的 SiO₂:Al:Fe 摩尔比值以及由其所决定的混凝剂的不同混凝效果有关。

2.3.1 pH 值对残留铝含量的影响 在 2.1 测定色度的同时,我们还测定了其残留铝含量,结果见图 6。从图中可以看出,11 号混凝剂处理印染废水后其残留铝含量明显低于 2 号混凝剂,在 pH 值为 7.15 时残留铝含量为 0.15 mg/L 左右。在 pH 大约 3 ~ 11 的范围内,两种混凝剂残留铝含量随着 pH 值升高,其变化趋势均是先降后升,在近中性时达到最小值。

据文献报道,当 pH < 6 时,铝盐在水体中残

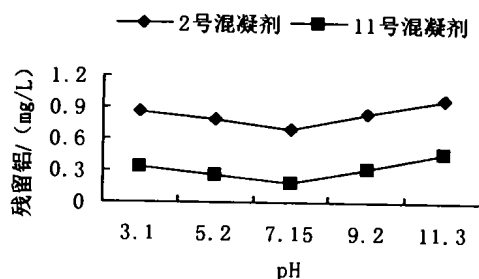


图 6 pH 值对 2、11 号混凝剂残留铝含量的影响
Fig. 6. The effects of pH on the residual aluminum in Nos. 2 and 11 coagulants.

量随着 pH 的升高而降低;在 pH = 6 ~ 7 时,由于铝盐水解生成大量的无定形沉淀物而易于下沉,使得水体中铝残留量下降至最低值;当 pH > 7 时,由于生成较多的 [Al(OH)₄]⁻ 溶解形态,铝的残留量随着 pH 值的升高而增加^[9,10]。此实验结果与文献报道的情况完全符合。

2.3.2 残留铝含量与碱化度的关系 为了了解碱化度(B)对残留铝含量的影响,我们配制了 Si:Al:Fe 为 1:1:1, 2:1:1, 具有不同 B 值的聚硅酸氯化铝铁混凝剂 (PSAFC), 其组分当中用部分硫酸根代替氯离子。其中铝浓度为 0.1 mol/L。实验水样还是印染废水,由表 1 知废水中铝含量本底值为 1.23 mg/L,混凝剂的投量分为低浓度和高浓度两种(0.5 ml/L 和 2.0 ml/L),实验结果见图 7。

图 7 的结果表明,混凝剂投量无论是低浓度还是高浓度,残留铝含量与碱化度 B 值之间有着很好的负相关关系,即随着 B 值的增大,残留铝含量降低;总体而言,混凝剂投量为 2.0 ml/L 时的残留铝含量显著低于投量为 0.5 ml/L 时的残留铝含量。同时还可以看出,在相同混凝剂投量和 B 值条件下, Si/Al = 1.0 的混凝剂要比 Si/Al = 2.0 的混凝剂残留铝含量高,出现这种情况的原因是:在低 B 值时,混凝剂中的优势形态为单体铝或二聚体铝,此时的混凝效果不好,使得印染废水处理残留铝比较多;随着 B 值升高,铝水解产物中聚合形态的聚合度逐渐增大,中等聚合形态的铝和高聚态铝成为优势形态,混凝效果的增加降低了废水中残留铝含量^[11]。在 PSAFC 中,起混凝作用的并不仅仅是铝盐,而是聚硅铝铁综合

作用的结果。一方面聚硅酸与铝、铁的水解产物聚合生成更大的聚合体,使单体铝和二聚体铝含量减少,高聚态铝和溶胶态铝含量增加,而且硫酸根取代了部分氯离子,更能够增加 PSAFC 的聚合

度,发挥出良好的吸附架桥作用;另外,PSAFC 混凝剂中未参加聚合反应的聚硅酸大分子可以单独与水中的铝水解产物作用,使之沉降。所以,混凝剂的 Si/Al 比值增大,出水中残留铝含量就降低。

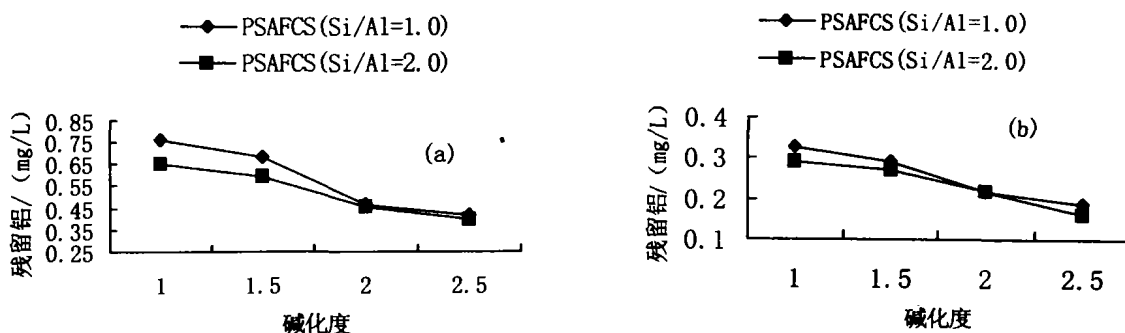


图 7 碱化度(B)对残留铝含量的影响

Fig. 7. Effects of basicity(B) of coagulants on the content of residual aluminum in the wastewater after treatment.

a. 混凝剂投量 0.5 ml/L; b. 混凝剂投量 2.0 ml/L

2.3.3 铝的环境效应 铝盐混凝剂在使用中存在的问题是它对生物体的影响。目前有关铝毒性问题的研究主要集中在生物地球化学领域进行,以探讨大范围的酸沉降致使地球岩石圈中的丰量元素铝的析出、溶解进入水体后产生的环境问题^[12]。在水处理领域对铝盐混凝剂的生物效应的研究还比较少。近几年的研究表明,铝经过各种渠道进入人体后,通过蓄积和参与许多生物化学反应,能将体内必需的营养元素和微量元素置换流失或沉积,干扰破坏各部位的生理功能,导致各种病症。

正常情况下,人体平均含铝量是 50 ~ 100 mg,每天从饮食中摄入铝平均 45 mg,进入胃肠道的铝吸收率为 0.1%,其他的排出体外。有报道说^[13],在正常情况下,铝对人体可能是有益的,它可以抵抗铅的某些毒害作用。随着环境土壤的铝污染,城市给水采用铝盐混凝处理,以致造成人体铝过剩。我国的调查表明,井水中铝含量低,酸性水铝含量高。近些年来,一些国家相继制定了生活饮用水中铝含量的限值标准,但各标准间的差别很

大,比如俄罗斯为 0.5 mg/L,美国为 0.05 mg/L,世界卫生组织为 0.2 mg/L,我国新制定的含量限值为 0.2 mg/L^[11,14]。

另外,关于铝对水生生物的毒性效应^[15],对植物体的毒性效应^[9]也有报道。

3 结论

印染废水的混凝脱色处理由于投资费用低、设备占地少、处理量大,是一种被普遍采用的处理方法^[2]。PSAFC 与 PSAFS 作为两类新型的无机高分子混凝剂,其实验结果表明,它们对印染废水有着良好的混凝效果。经过混凝处理后,出水中残留铝、铁、硅的含量都比较低,其中残留硅的含量在 0.16 ~ 1.68 mg/L 之间、残留铁的含量在 0.022 ~ 0.52 mg/L 之间、残留铝的含量在 0.11 ~ 3.34 mg/L 之间。残留铝含量随 pH 值升高有先降后升的趋势;混凝剂投量无论是低浓度还是高浓度,残留铝含量与碱化度 B 值之间有着很好的负相关关系,即随着 B 值的增大,残留铝含量降低。

参 考 文 献

- [1] 张林生, 蒋岚岚. 染料废水的脱色方法[J]. 化工环保, 2000, 20(1): 14 ~ 18.
- [2] 郑冀鲁, 范娟, 阮文昌. 印染废水脱色技术与理论述评[J]. 环境污染治理技术与设备, 2000, 1(5): 29 ~ 35.
- [3] 陈鸿林, 张长寿, 苏静. 混凝-二氧化氯组合法处理印染废水[J]. 工业水处理, 1999, 2(2): 32.
- [4] 戴日成, 张统, 郭茜, 等. 印染废水水质特征及处理技术综述[J]. 给水排水, 2000, 26(10): 33 ~ 34.
- [5] 嵇鸣, 赵宜江, 张艳, 等. 氢氧化镁对印染废水脱色处理[J]. 水处理技术, 2000, 26(4): 245 ~ 248.

- [6]刘瑞霞,汤鸿霄.不同染料化合物在天然锰矿界面的脱色特性[J].环境化学,2000,19(4):341~346.
- [7]顾夏声,黄铭荣,王占生,等.水处理工程[M].北京:清华大学出版社,1991.
- [8]栾兆坤,汤鸿霄.我国无机高分子絮凝剂产业发展现状与规划[J].工业水处理,2000,20(11):1~6.
- [9]Jekel M R, Heinmann B. Residual aluminum in drinking - water treatment[J]. *JWSRT - Aqua*, 1989, 38:281~288.
- [10]Miller R G, Kopfler F C. The occurrence of aluminum in drinking water[J]. *J. AWWA*, 1981, 84:84~91.
- [11]高宝玉,岳钦艳,王占生,等.聚硅氯化铝的混凝效果及在处理水中的残留铝研究[J].中国给水排水,1999,15(7):1~3.
- [12]刘文新,栾兆坤,李莉莉,等.天然水体及生活饮用水中铝的含量及形态分布[J].环境科学学报,1997,17(2):167.
- [13]J.J.莫尔维德特.中国农业科学院上海肥料研究所(翻译).农业中的微量元素[M].北京:农业出版社,1984:332.
- [14]崔蕴霞,肖锦.铝盐絮凝剂及其环境效应[J].工业水处理,1998,18(3):8.
- [15]黄德丰.环境铝的生物化学毒性[J].环境科学丛刊,1990,13(3):32.

STUDY ON THE COAGULATION TREATMENT OF PRINTING AND DYEING WASTEWATER

Fu Pingqing^{1,2}, Cheng Hongde¹, Liu Congqiang¹

(1. Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002;

2. Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039)

Abstract

In this paper 14 newly developed inorganic polymer coagulants were prepared by ourselves, which have different $\text{SiO}_2:\text{Al}:\text{Fe}$ molar ratios and different values of basicity (B), and used to treat printing and dyeing wastewater. The experimental results indicate that the two series of coagulants PSAFC and PSAFS have good coagulation efficiency in treating the wastewater. In general, the coagulation effect of PSAFS is better than that of PSAFC. The residual aluminum, ferric and silica contents in water treated by PSAFC and PSAFS are affected by the pH values of water solution and the B values of the coagulants.

Key words: coagulation; printing and dyeing wastewater; inorganic polymer coagulant; residual aluminum