

一类新型的废水处理药剂——PSAFC的研制 及对印染废水的处理

汤顺林,程鸿德

(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,贵州 贵阳 550002)

[摘要] 利用 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 的共聚合特性和硅酸的盐效应机制,选择廉价而广泛的原料:工业用的 $AlCl_3$ 、废铁屑或硫铁矿提取硫酸后的废渣、工业用水玻璃以及工业盐酸,在常温常压下聚合出的 PSAFC 废水处理药剂,对贵阳棉纺厂的几种印染废水在实验室条件下进行处理,处理效果比目前市场上普遍使用的碱式氯化铝(PAC)的效果要好。

[关键词] 聚硅酸氯化铝铁;印染废水;混凝剂

[中图分类号] X703.5;TQ085+.412 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-829X(2001)06-0020-04

New coagulant for wastewater treatment——preparation of PSAFC coagulant and its application to the treatment of printing and dyeing wastewater

TANG Shun-lin, CHENG Hong-de

(National Key Lab of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry,
Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China)

Abstract: The copolymeric characteristic of Al^{3+} and Fe^{3+} and the salt effects of silicic acid are made use of. Cheap raw materials, such as industrial $AlCl_3$, iron scrap or iron slag from pyrites after sulfuric acid has been extracted, industrial water glass and industrial hydrochloric acid are used to polymerize a kind of new coagulant—Polysilicic Acid Aluminium Ferric Chloride (PSAFC) under normal temperature and atmospheric pressure conditions. Some sorts of the printing and dyeing wastewater in Guiyang Textile Factory are treated in laboratory and have got a better effect, compared to current coagulant of PAC.

Key words: PSAFC; printing and dyeing wastewater; coagulant

混凝沉淀是目前应用最广的水处理方法之一,因此,废水处理药剂的性能是混凝处理效果好坏的最关键因素。传统的无机废水处理药剂由于成本高不能被大多数工矿企业所接受而限制了推广和普及。因此高效低耗的废水处理药剂的研制、开发和混凝机理的研究就显得更为重要。

在水处理领域,高聚合的硅酸与金属离子一起可产生良好的混凝效果。将金属盐引入到聚硅酸所制得的废水处理药剂称为聚硅酸金属盐废水处理药剂。由于这种废水处理药剂的平均相对分子质量高达 200 000,在水处理领域中又增添了一类新型的无机高分子废水处理药剂。

近年来国内外在新型废水处理药剂和助凝剂的研制和应用方面的发展十分迅速。目前,各类废水处理药剂种类繁多,使用最广的有铝盐和铁盐两类无机高分子混凝剂,近年来还出现了锌盐和镁盐混

凝剂,以及几种盐类的复合混凝剂,虽各有优缺点,但普遍存在成本高以及生产工艺复杂等缺点,不能被大多数工矿企业所接受而限制了推广和普及。

根据铝、铁、硅的无机废水处理药剂的特性,选用廉价的原料,研制了一类高效低耗的废水处理药剂——聚硅酸氯化铝铁(polysilicic acid aluminium ferric chloride,以下简称 PSAFC),并在印染废水处理中得到了良好的效果。

1 PSAFC 废水处理药剂研制的原理

1.1 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 的共聚合特性

通常,铁离子和铝离子被用作偶联金属离子,偶联金属离子与硅酸的物质的量之比可随不同的污水水质特点加以调整。

目前,利用 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 的水解—聚合—沉淀特性,已分别制备了铝盐^[1~5]和铁盐^[6~12]两类高效无机高分子废水处理药剂,同时已对 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 各自

的聚合机理、聚合物形态特征及转化规律等进行了深入的研究^[12-14]。大量的研究及应用表明 PAC、PFC 作为净水剂, 由于 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 的化学属性不同而各具优缺点。但铝和铁的共聚合物比 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 各自的聚合物有更好的混凝效果^[25]。

1.2 硅酸的盐效应机制

活性硅酸作为一种价廉物美的废水处理药剂在水质净化中已有 60 年的历史。由于密度大而使所产生的絮体沉降速度快。但硅酸溶胶具有强烈的缩聚趋势, 随缩聚反应的进行, 相对分子质量不断增大, 最终转化为高分子凝胶, 失去混凝活性^[24]。因而活性硅酸不能长期存放, 必须现场配置使用, 从而降低了其实用价值。另外, 活性硅酸是阴离子无机高聚物, 不稳定性及阴离子性制约了活性硅酸在废水处理中的推广应用。

铝盐、铁盐系列的废水处理药剂虽为带正电的无机高分子废水处理药剂, 但因沉降速度慢、污泥疏松、体积大, 所以也难得进一步的推广和普及。

向活性硅酸溶胶中加入一定浓度的金属离子不仅能够有效缓解硅酸溶胶的缩聚过程, 也能改变活性硅酸的 ζ 电位, 使其转化为带正电的阳离子高聚物, 增强电性中和及压缩胶粒双电层而产生的混凝作用, 从而大大改善废水处理药剂的混凝性能^[22, 25]。

根据以上原理, 我们制得了一种新型高效的多元 PSAFC 废水处理药剂。

2 PSAFC 的聚合

2.1 PSAFC 的聚合步骤

图 1 为聚合多元 PSAFC 混凝剂的工艺流程。

从图 1 可看出 PSAFC 的生产工艺简单, 在常温

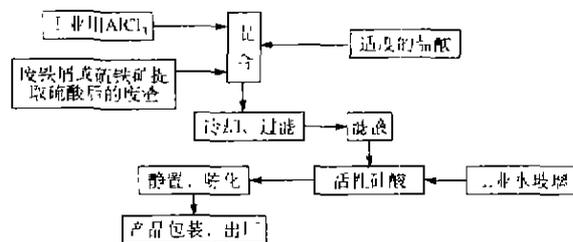


图 1 生产工艺流程

常压下即可进行; 原料来源广泛, 特别是含铁原料的废铁屑或硫铁矿提取硫酸后的废渣为固体废弃物, 利用这样的原料即可以达到变废为宝, 以废治废的目的, 又可降低生产 PSAFC 的原料成本。

2.2 PSAFC 混凝剂的基本物理化学性质

PSAFC 混凝剂的基本物理化学性质见表 1。

表 1 PSAFC 混凝剂的基本物理化学性质

项目	数据
主要化学成分(质量分数)/%	$Al_2O_3: 1 \sim 5; Fe_2O_3: 1 \sim 8; SiO_2: 2$
颜色	黄褐色~褐色
状态	液态(胶体)
密度/ $g \cdot cm^{-3}$	1.2~1.3
粘度/ $mPa \cdot s$	2~5
ζ 电位/ mV	5~10
相对分子质量	$2 \times 10^5 \sim 4 \times 10^5$
稳定性	稳定保存 40 d

3 PSAFC 对印染废水的处理效果

3.1 印染废水的水质

分别三次于贵阳棉纺厂采集不同类型的印染废水水样。水样颜色变化大, 色泽深, 发臭。颜色主要呈鲜红色、棕褐色、淡蓝绿色、深蓝色及黄褐色。废水水质基本如表 2 所示。

表 2 贵阳棉纺厂印染废水水质情况

颜色	pH	色度/倍	浊度/ $mg \cdot L^{-1}$	COD/ $mg \cdot L^{-1}$	微量重金属/ $mg \cdot L^{-1}$								
					Fe	Pb	Cd	Cr	Ni	Mn	As	Cu	Fe
鲜红色	12.08	400	517.6	2245.3	0.29	0.01	0.50	93.9	7.30	0.02	3.50	3.72	0.29
蓝色	7.45	160	213.1	549.8	0.32	0.00	0.24	92.0	5.65	0.02	8.39	1.10	0.32
淡蓝色	8.15	160	147.1	441.9	0.55	0.64	0.70	47.2	0.03	0.12	4.19	0.67	0.55
赭红色	11.07	400	989.4	1987.8	0.36	0.03	0.49	84.6	12.2	0.03	2.83	0.13	0.36
黄褐色	11.42	160	30.4	264.5	0.40	0.02	0.29	99.0	9.90	0.02	3.27	0.76	0.40

3.2 混凝实验及废水水质的测试方法

混凝实验是在 1000 mL 的锥型瓶中加入 500 mL 不同类型的印染废水, 加入不同剂量的混凝剂, 充分搅拌后静置一定时间取上清液分析 COD、浊度、色度以及微量重金属。浊度的测定用分光光度

法; 色度的测定用稀释倍数法; COD 的测定用重铬酸钾法; 微量重金属测定用原子吸收法。

3.3 PSAFC 与碱式氯化铝的混凝效果对比

为了验证 PSAFC 的混凝处理效果, 我们用目前市场上使用最多的混凝剂——碱式氯化铝(PAC)与

PSAFC 作了对比。混凝实验是分别取 1 000 mL 同样颜色的印染废水于 2 000 mL 的锥形瓶中,然后在每个锥形瓶中加入 PSAFC 混凝剂 2 mL、PAC 混凝剂 2 g(固体,相当于 2 mL PSAFC 中含的铝、铁、硅量),于不同的时间取上清液分析。结果见表 3。

表 3 PSAFC 与碱式氯化铝(PAC)的混凝效果对比

水样	加混凝剂	混凝时间/min	剩余浊度	浊度去除率/%	剩余 COD/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	COD 去除率/%	剩余色度/倍	色度去除率/%
深兰色	PSAFC	0	213.14	0	549.8	0	160	0
		3	27.34	87.2	82.5	85.0	80	50
		15	9.79	95.4	51.1	90.7	8	95
	PAC	0	213.14	0	549.8	0	160	0
		3	87.08	59.1	150.3	72.7	80	50
		15	66.96	68.6	123.5	77.5	8	95
淡兰色	PSAFC	0	147.13	0	442.0	0	160	0
		3	38.98	73.5	96.7	82.4	80	50
		15	11.31	92.3	27.9	94.9	8	95
	PAC	0	147.13	0.0	442.0	19.6	160	0
		3	64.44	56.2	105.9	80.7	80	50
		15	40.55	72.4	67.4	87.7	8	95
棕褐色	PSAFC	0	989.4	0.0	1 987.8	0.0	400	0
		3	158.4	84.0	420.0	78.9	120	70
		15	71.2	92.8	284.0	85.7	32	92
	PAC	0	989.4	0.0	1 987.8	0.0	400	0
		3	231.2	76.6	436.0	78.1	160	60
		15	106.4	89.2	396.0	80.1	60	85

表 3 结果表明,PSAFC 混凝剂的处理效果在相同条件下要比碱式氯化铝的效果好。

表 4 PSAFC 与碱式氯化铝(PAC)对印染废水微量重金属的去除

颜色	加混凝剂	混凝时间/min	微量重金属/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$							
			Fe	Pb	Cd	Cr	Ni	Mn	As	Co
深蓝色印染废水	PSAFC	0	0.55	0.64	0.70	47.2	0.03	0.12	4.19	0.67
		3	3.41	0.15	0.28	0.01	0.00	0.04	3.37	0.65
		15	2.06	0.11	0.25	0.00	0.00	0.04	2.41	0.43
	PAC	0	0.55	0.64	0.70	47.2	0.03	0.12	4.19	0.67
		3	1.82	0.50	0.25	0.00	0.00	0.03	4.03	0.78
		15	0.55	0.06	0.13	0.00	0.00	0.03	2.39	0.75
淡蓝色印染废水	PSAFC	0	0.36	0.03	0.49	84.6	12.2	0.03	2.83	0.13
		3	4.36	0.03	0.13	0.00	0.03	0.04	0.00	0.02
		15	1.41	0.02	0.05	0.00	0.03	0.02	0.00	0.02
	PAC	0	0.36	0.03	0.49	84.6	12.2	0.03	2.83	0.13
		3	0.41	0.02	0.13	0.00	0.03	0.04	0.00	0.02
		15	0.13	0.02	0.05	0.01	0.04	0.01	0.00	0.31
红色与蓝色混合	PSAFC	0	0.42	0.33	0.60	70.5	3.67	0.12	2.83	2.20
		3	7.15	0.05	0.39	0.01	0.11	0.02	0.7	0.06
		15	4.63	0.18	0.11	0.01	0.09	0.01	1.32	0.05
	PAC	0	0.42	0.33	0.60	70.5	3.67	0.12	3.85	2.20
		3	0.37	0.03	0.23	0.10	0.04	0.00	0.87	0.02
		15	0.20	0.07	0.24	0.09	0.03	0.01	1.92	0.02
地面水Ⅲ级标准			1.0	0.1	0.01	0.5	0.5	0.5	0.08	1.0

3.4 PSAFC 混凝剂对微量重金属的混凝效果

分别取 1 000 mL 印染废水于 2 000 mL 的锥形瓶中,然后在每个锥形瓶中加入 PSAFC 混凝剂 2 mL,于不同的时间取上清液 100 mL,分别加 5 mL 硝酸加热硝化,定容至 10 mL,在原子吸收分析仪上测定各种微量重金属。分析结果如表 4。

从表 4 可以看出,PSAFC 混凝剂对印染废水的微量重金属 Pb、Cd、Cr、As、Mn、Ni、Co 都有明显的去除效果,且处理效果不低于碱式氯化铝。Fe 的含量有所增加,但都低于地面水三级排放标准。

3.5 PSAFC 处理印染废水的原理

混凝的主要原理是通过向废水中投加适量的 PSAFC 废水处理药剂,使其中微粒杂质脱稳,并聚集成粗大的絮凝体,由于形成的絮凝体密度比水大而经过一段时间的自然沉淀,从而达到固液分离。这样上清液的 COD(BOD_5)、色度、浊度也就随之降低。

4 结论

利用 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 的共聚合特性和硅酸的盐效应机制原理,选择廉价而广泛的原料,采用简单易行的工艺聚合出的 PSAFC 废水处理药剂,对贵阳棉纺厂的几种印染废水色度、浊度、COD 及微量重金属都有较好的处理,处理效果比目前市场上普遍使用的碱式氯化铝(PAC)的效果要好。

[参考文献]

- [1]李润生. 水处理新药剂碱式氯化铝[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 1981: 30~50.
- [2]李硕文, 等. 聚硅酸硫酸铝制备及在染色废水处理中的应用的研究[J]. 环境科学研究, 1994, 7(3): 31~34.
- [3]吴绍清, 唐永星. 聚铝及其絮凝性[J]. 工业水处理, 1994, 14(4): 1~2.
- [4]胡万里, 高静. 铝屑制备聚合铝的研究[J]. 工业水处理, 1995, 15(1): 7~9.
- [5]高宝玉, 于慧, 等. 用煤矸石制备聚合氯化铝铁絮凝剂的研究[J]. 环境科学, 1996, 17(3): 62~66.
- [6]王裕卿. 聚合硫酸铁混凝剂在低浊度水净化处理中的应用实验[J]. 工业水处理, 1994, 14(4): 12~14.
- [7]李小江. 聚合硫酸铁生产新工艺[J]. 工业水处理, 1995, 15(1): 5~6.
- [8]邵维仁, 朱传俊. 聚合硫酸铁产品的质量检验[J]. 工业水处理, 1994, 14(1): 30~32.
- [9]张民权, 黄炳禄. 聚合硫酸铁 PFS 生产新工艺的研究[J]. 工业水处理, 1994, 14(1): 23~25.
- [10]陈益明. 新型固体聚合硫酸铁(PFS)混凝剂在处理乳化液中的应用[J]. 工业水处理, 1993, 13(3): 24~25.
- [11]林齐平. 聚合硫酸铁的开发与应用[J]. 工业水处理, 1994, 14(2): 9~11.
- [12]田秀君, 张葆宗. 聚合铝混凝处理水中残余铝测定方法的研究[J]. 工业水处理, 1995, 15(2): 23~24.
- [13]高宝玉. 铝离子与聚硅酸的相互作用[J]. 环境化学, 1993, 12(4): 268~273.
- [14]高宝玉. 聚合氯化铝铁的性能研究[J]. 环境化学, 1994, 13(5): 12~15.
- [15]高宝玉. Al-Fe 络合比色法研究 PACS 中铝的水解聚合形态[J]. 环境化学, 1996, 15(3): 134~139.
- [16]高宝玉. PACS 的形态及电导特性研究[J]. 环境科学学报, 1994, 14(2): 137~143.
- [17]高宝玉. PACS 的电镜结构特征及絮凝性能研究[J]. 环境化学, 1994, 13(2): 113~118.
- [18]梁兆坤. 混凝过程中铝与聚合铝水解形态的动力学转化及其稳定性[J]. 环境科学学报, 1997, 17(3): 321~326.
- [19]高宝玉. 含铝离子的聚硅酸絮凝剂研究[J]. 环境科学, 1990, 11(5): 37.
- [20]吴早春, 胡勇有, 王忠民. 新型混凝剂聚磷酸氯化铝在污水处理中的特性[J]. 工业水处理, 1996, 16(5): 15.
- [21]胡勇有, 王占生, 汤鸿霄. Al(III) 溶液的水解-沉淀特性研究—热力学模型[J]. 环境科学学报, 1994, 7(2): 29~34.
- [22]胡勇有, 王占生, 汤鸿霄. Al(III) 溶液的水解-沉淀特性研究—磷酸根的作用[J]. 环境科学学报, 1994, 14(2): 137~143.
- [23]胡勇有, 王占生, 汤鸿霄. 显微电泳技术研究聚磷酸氯化铝的混凝特性[J]. 中国环境科学, 1995, 15(4): 289~292.
- [24]高宝玉, 等. 聚硅酸硫酸铁混凝剂的性能研究[J]. 环境科学, 1997, 18(2): 46~48.
- [25]赵春禄, 等. Al(III) 与 Fe(III) 溶液共聚研究[J]. 华南理工大学学报(自然科学版), 1996, 15(1): 21~25.

[作者简介] 汤颖林(1969—), 1998年获中国科学院地球化学研究所环境地球国家重点实验室硕士学位, 助研。

[收稿日期] 2000-11-22

国际水会议(IWC)论文摘要

零排污新战略——用冷却塔排污水作锅炉补水——ALLEN R. BOYCE, 等. IWC-1999-80

用含有高浓度 SiO_2 的冷却塔排污水(CTBD)作锅炉补水, 为了表明其可行性进行了中试研究。二氧化硅质量浓度为 120~170 mg/L 的 CTBD, 用 RO 膜处理, 几个月的实践表明, RO 膜截留的 SiO_2 质量浓度为 1 062~1 567 mg/L, RO 膜不结垢。 SiO_2 截留率达 99.9% 以上。本项研究证明了该专利方法(称之为 HERO, 即高效反渗透)的技术上可靠性和经济上的可行性。

冷却塔及其用二次废水作补水: 四年运行实践——ROBERT DEBENEDETTO. IWC-1999-42

论述了某 650 MW 的联合循环的电厂的冷却塔中引进了生物膜, 用二次污水作补水的 4 年运行实践, 其污垢控制采用二氧化氯。为实施该水处理方案成立了专门工作组, 研究开发了解决出现的化学和机械方面问题的方法。

用于阻垢和缓蚀的耐卤素的水处理方案——JASBPR S. GILL, 等. IWC-1999-40

讨论了控制碳钢及铜合金表面结垢和腐蚀的耐卤素的

水处理方案。许多常用的阻垢剂, 其性能都局限于处理 $LSI = 2.2 \sim 2.4$ 的循环冷却水, 其中有许多品种在与氯和溴杀菌剂复合使用时稳定性较差。该新的水处理方案适用的水质和运行条件范围宽, 从软化水直到严重结垢型水皆可适用, 且在卤素存在的情况下高度稳定。该新方案对碳酸钙的抑制性能可与目前常用的优秀抑制剂如 HEDP、聚丙烯酸等相媲美; 对腐蚀的控制能力可与 Zn/磷酸盐方案相当。配方中加入耐卤素的唑类缓蚀剂, 使铜和铜合金设备的腐蚀得以抑制。该方案为达到良好的腐蚀保护所需之总磷剂量低, 因此也降低了总的处理成本。该水处理剂环境友好。数据表明, 对沉积和腐蚀控制的效果优异, 对卤素稳定。

联合循环和热电联产系统的水化学及其运行——K ANTHONY SELBY, IWC-1999-13

采用热回收蒸汽发生器(HRSG)的联合循环和水电联产装置需要密切注意水化学问题。需要从整体过程考虑来平衡锅炉、透平和热电联产系统工艺过程对水化学的需要, 各个部分对蒸汽的要求必须予以满足, 所采用的水处理方案在经济上也必须合理。

(以上纪永亮供稿)