

聚硅氧化铝铁混凝剂 (PSAFC) 的制备及应用研究

万鹰昕^{1,2}, 刘建军^{1,2}, 刘丛强¹, 傅平青^{1,2}, 程鸿德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, 贵州 贵阳 550002;

2. 中国科学院 研究生院, 北京 100039)

摘要: 利用工业废弃物硫铁矿烧渣、结晶氯化铝、工业用水玻璃、工业盐酸为原材料配制聚硅氯化铝铁 PSAFC, 并将其用于印染废水的处理, 取得了良好的净水效果。结果表明: 处理印染废水的最佳 pH 值为 8~9; 碱化度 B 为 1, 印染废水的 COD_{Cr} 去除率达到 90% 以上。

关键词: 混凝剂; 印染废水; 碱化度 B ; 电泳; COD_{Cr} 去除率

中图分类号: X791.031

文献标识码: A

文章编号: 1001-6929(2002)05-0014-03

Preparation and Application of Polysilicic Acid Aluminum Ferric Chloride (PSAFC)

WAN Ying-xin^{1,2}, LIU Jian-jun^{1,2}, LIU Cong-qiang¹, FU Ping-qing^{1,2}, CHENG Hong-de¹

(1. The State Key Lab of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences,

Guiyang 550002, China; 2. Graduate School, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract: The industrial waste pyrite cinder, crystalline AlCl_3 , industrial water glass and industrial hydrochloric acid are used as raw materials to confect polysilicic acid aluminum ferric chloride (PSAFC). The PSAFC is then used as coagulant to treat printing and dyeing wastewater, with good purifying effects obtained. It is shown that the optimal conditions for treating printing and dyeing wastewater are under pH of 8~9 and basification degree (B) of 1. The removal rate of COD_{Cr} can reach over 90%.

Key words: coagulant; printing and dyeing wastewater; basification degree (B); electrophoresis; removal rate of COD_{Cr}

Al^{3+} , Fe^{3+} 在水中随着 pH 值的增高会发生水解、聚合、沉淀, 将铝盐和铁盐这一特性用于水处理已有百年以上的历史。20 世纪 60 年代以来又研制了聚合氯化铝 (PAC) 和聚合氯化铁 (PFC) 两类高效无机高分子混凝剂, 并对 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^[1-2]。大量的研究及应用表明, 聚合铝 (PAC) 和聚合铁 (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。聚合铝具有高效絮凝效能, 水解聚合速度缓慢而易控制, 但沉降速度相对较慢; 铁盐形成的矾花比重较大, 净水效果显著, 受水温影响小, pH 适用范围广, 价格便宜, 但其腐蚀性强, 对设备要求高。因此, 许多研究者研制了铝铁复合型混

凝剂, 如聚合氯化铝铁 (PAFC) 和聚合硫酸铝铁 (PAFS)^[3]。但这类混凝剂普遍存在聚合度不高和电荷数小的缺点, 不利于吸附架桥和沉淀网捕作用, 从而影响其废水处理的效果。根据硅酸具有缩聚作用倾向的性质和易获取性, 笔者在铝铁溶液中加入一定量活化硅酸, 试图增加混凝剂对印染废水的絮凝效果。从研制的聚硅酸铝铁无机高分子混凝剂 (PSAFC) 实际使用情况来看, 这种混凝剂对印染废水具有优良的净水性能^[4-6]。

1 实验材料与方法

1.1 实验材料

1.1.1 混凝剂

以工业用水玻璃、硫铁矿烧渣, 分析纯 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, NaOH 和 HCl 为原料, 在一定条件下制备混凝剂。

1.1.2 印染废水

实验用印染废水由贵州省贵阳市清镇棉纺厂提

收稿日期: 2001-12-25

基金项目: 贵州省人事厅外智办中加合作项目 (985200025); 中国科学院重要方向项目 (KZCX2-105)

作者简介: 万鹰昕 (1976-), 女, 江西黎川人, 博士研究生。

供,为印染车间的清纺 40 还原型染料废水。其 pH 值 10.9,色度 512 倍,浊度 5.89 NTU, COD_{Cr} 411.8 mg/L, BOD_5 144.1 mg/L。

1.2 实验方法

1.2.1 电泳实验

电泳实验在 DYY - III 8B 型双稳定时电泳仪上进行,采用 DYY - III 21 型多用途电泳槽,以层析纸为载体,pH 为 3.5 的柠檬酸 - 柠檬酸钠为缓冲溶液,在外加电压 80 V,电流 120 mA,通电 25 min 条件下完成。

1.2.2 混凝实验方法

混凝实验是在 1 000 mL 的锥形瓶或烧杯中加入 500 mL 的印染废水,调 pH 值,加入一定量混凝剂,搅拌均匀,澄清 20 min 后,取上清液分析 COD_{Cr} , pH, 浊度,色度等。

1.2.3 测定项目及分析方法

化学需氧量(COD_{Cr}):标准重铬酸钾法;pH 值:pHS - 25 型酸度计,玻璃电极法;浊度:AN2100 浊度仪仪器分析;色度:稀释倍数法。

2 混凝剂的制备及其电泳性质

2.1 混凝剂的制备

比较 Al, Fe 与 SiO_2 的反应聚合速度,由 Al 到 Fe 到 SiO_2 是趋向强烈的,铝的亲 OH^- 能力较弱,聚合反应进行缓慢,常需加碱或高温促进聚合。铁具有较强的亲 OH^- 能力,可以非常快的速度聚合形成多核聚合物。活性硅酸呈酸性,与 OH^- 反应极快。同时由羟基桥联转向氧基桥联的趋势也按此顺序。因此先将盐酸与硫铁矿烧渣反应,用提取出的铁溶液与 $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ 按一定的比例聚合,然后再加入一定量活化的水玻璃,最后加碱聚合,即得到聚硅氯化铝铁混凝剂。

2.2 电泳性质

实验测定了 $n(Al):n(Fe):n(SiO_2)$ 分别为 1:1:1, 1:1:2 和 0.5:0.5:2 的 3 种混凝剂,其中前两种配方的混凝剂带正电,后一种混凝剂带负电。这说明了混凝剂中 SiO_2 所占比例对混凝剂的电荷性质有重要影响。同时,以前的实验证明 SiO_2 的参与对铝铁共聚物溶液的水解 - 沉淀过程有很明显的影响,活性 SiO_2 的存在可促进 Al^{3+} 与 Fe^{3+} 溶液水解 - 沉淀过程的进行。

根据电泳试验,铝、铁和硅按不同摩尔比聚合制成的复合聚硅氯化铝铁电荷数有很大区别。如果组成中以活性硅为主,加入铝盐和铁盐作为稳定剂以

延长保存时间,则混凝剂产品仍是阴离子型。如果组成中以铝和铁为主,加入硅酸是聚合剂,则会加强其粘结混凝效能。由于阳离子和阴离子的结合会使产品的电荷及有效成分发生变化,在废水处理中,应根据废水水质配制电性适合的混凝剂产品。根据印染废水的水质特点,笔者采用了 $n(Al):n(Fe):n(SiO_2)$ 为 1:1:1 的混凝剂对其进行处理。

3 聚硅氯化铝铁 PSAFC 处理印染废水实验结果及讨论

3.1 pH 值对混凝效果的影响

在混凝反应中,pH 是影响混凝反应的重要因素之一。任何一种废水,使用混凝剂都存在着一个最佳 pH 值范围,在这个 pH 值范围内,混凝反应进行得最充分,污染物去除率最高。

将印染废水的 pH 值调至 3 ~ 11,然后加入混凝剂,20 min 后测定色度、浊度、pH 和 COD_{Cr} 。实验结果表明(图 1),pH 影响混凝剂对印染废水的色度和 COD_{Cr} 的去除率,其中对 COD_{Cr} 去除率影响较大,且色度和 COD_{Cr} 的去除率有一定的相关性。聚硅氯化铝铁混凝剂处理清镇纺织印染厂 40 还原型印染废水最佳 pH 为 8 ~ 9,在此范围内,色度和 COD_{Cr} 的去除率在 90% 以上。在 pH 值为 5 ~ 8 时,其色度去除率超过 80%, COD_{Cr} 的去除率在 70% 以上。超出此范围,处理效果较差;当 $pH > 9$ 时,混凝剂中的一些离子难以生成聚合物,所以处理效果较差;当 $pH < 5$ 时,混凝剂中的一些离子也难以生成聚合物。

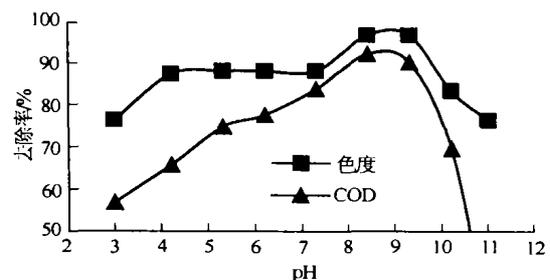


图 1 COD_{Cr} 去除率和色度去除率随 pH 变化

Fig. 1 Removal rate of COD_{Cr} and colority as a function of pH

在废水处理和水质评价中,浊度是衡量水质好坏的重要指标,观察到的混凝反应前后的浊度变化见图 2,将图 1 与图 2 对照可以看出,有些絮凝处理效果较好的样品,反应后的浊度比反应前的浊度有所增加,这是由于其反应后产生了大量絮凝物,在短期内不能完全沉淀下来,导致浊度有所增加。所以

絮凝效果较好的 2 个样品 (pH 值为 6.2 和 7.3), 浊度最高。另外, pH 值为 8.4 和 9.3 的 2 个样品, 不仅 COD_{Cr} 去除率高, 浊度也有所降低, 这是由于采用 PSAFC 处理后, 形成的矾花大, 沉降速度快, 使得处理后浊度减小。

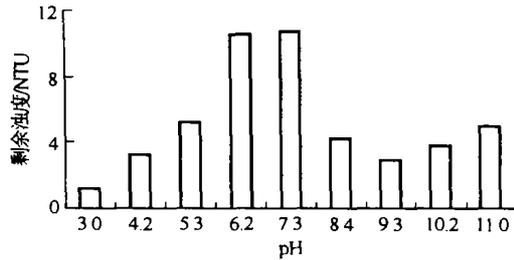


图 2 剩余浊度随 pH 变化关系图

Fig.2 Remaining turbidity degree as a function of pH

3.2 混凝剂种类和用量对混凝效果的影响

将清纺 40 还原型染料废水的 pH 值调到 8.0, 加入不同剂量、不同碱化度 (B) 的混凝剂, 处理后的 COD_{Cr} 去除率见图 3。从图 3 可见, 对同一种废水, 经不同碱化度的混凝剂处理后, 加碱混凝剂的处理效果明显优于未加碱的混凝剂。同时, 混凝剂的用量并不是越多越好, 必须控制用量。

4 结论

a. 对于所研制的混凝剂, pH 值是影响混凝剂处理效果的重要因素, 处理印染废水的最佳 pH 值为 8~9, 在此范围内, 色度和 COD_{Cr} 的去除率在 90% 以上。

b. 相同的投加量和混凝时间下, 加碱的聚硅氯

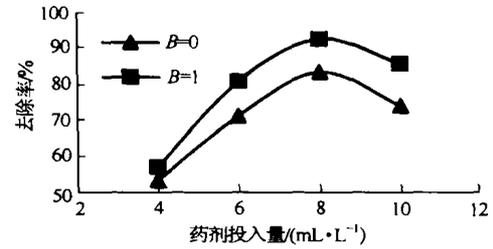


图 3 不同碱化度 (B) 的混凝剂投入量与 COD_{Cr} 去除率的关系

Fig.3 Removal rate of COD_{Cr} as a function of the amount of coagulation

化铝铁比普通的聚硅氯化铝铁对 40 还原型印染废水有更好的处理效果。

c. 由于废水性质的差异, 将混凝剂应用到废水处理时, 还应根据具体废水的性质进行实验, 找到最佳的混凝剂配方。

参考文献:

- [1] De Hek H, Stol R J, De Bruyn P L. Hydrolysis-precipitation studies of aluminum(IV) solution[J]. J Colloidal Interface Sci, 1978, 64: 72 - 89.
- [2] 田宝珍, 汤鸿霄. 含磷酸盐的三氯化铁水解溶液的化学特征[J]. 环境化学, 1995, 14(4): 329 - 336.
- [3] 高宝玉, 王秀芬, 于慧, 等. 聚合氯化铝铁絮凝剂的性能研究[J]. 环境化学, 1994, 13(5): 154 - 159.
- [4] 万鹰昕, 彭绍松. 聚硅氯化铝铁 (PSAFC) 絮凝剂的形态分析[J]. 地质地球化学, 2001, 29(2): 82 - 85.
- [5] 万鹰昕, 程鸿德. 无机高分子絮凝剂絮凝机制的研究进展[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2001, 20(1): 62 - 65.
- [6] 万鹰昕. 无机高分子絮凝剂 PSAFC 化学组成的改进及其絮凝机理的研究[D]. 贵州: 中国科学院地球化学研究所, 2000.

欢迎订阅 2003 年《环境科学研究》

《环境科学研究》是由国家环境保护总局主管, 中国环境科学研究院主办的综合性学术期刊, 为全国中文核心期刊和中国生物医学核心期刊。

《环境科学研究》为“中国科技论文统计”、“中国科学引文数据库”、“中国科学文献库”、“环境科学文献数据库”、“联合国水科学和渔业情况系统总部 ASFIS 数据库”等的来源期刊。被《环境科学文摘》、《中国医学文摘·卫生学》、《中国水产文摘》等检索类期刊收录。

《环境科学研究》已加入“中国期刊网” (<http://www.chinajournal.net.cn>) 和“万方数据资源系统数据化期刊群” (<http://www.chinainfo.gov.cn>), 在因特网上可查询该刊全文。

《环境科学研究》为双月刊, 大 16 开, 64 页。每单月 30 日出版, 2003 年定价为 12 元。全国各地邮局均可订阅, 国内邮发代号: 82—384, 国外发行代号: DK11025。亦可向编辑部直接订阅 (免邮费)。