

用 3~4 倍于净化剂体积的 3mol/l HCl, 即可以洗脱 97% 的镉(II), 洗脱液中镉(II) 含量为 3.60g/l, 易于再生。

五、净化剂的使用寿命

一种好的净化剂或吸附剂应同时具备交换容量大, 净化效果好和使用寿命长三个主要条件。但从经济效果和实用价值方面考虑, 机械强度好使用寿命长意义更大。为此, 我们对净化剂的使用寿命和循环使用净化效果进行了较长时间的观测试验。

试验方法是: 将 12g 净化剂分装在两支串联交换柱(φ12 × 280mm) 中, 逆流通入 30mg/l、pH 值 3~4 的硝酸镉溶液。

试验从 1983 年 10 月 22 日开始, 到 1984 年 10 月 20 日止, 在一年的运行中(包括再生、转为钙型时间)循环使用五次, 再生五次, 12 g 净化剂累计处理硝酸镉溶液 222 l, 共取水样 85 个。累计饱和和吸镉(II) 量为 3720mg。平均每 g 净化剂的吸镉(II) 量为 310mg。达到排放标准(0.05 mg/l) 时的有效吸附量为 162mg/g。再生效果 > 97%。净化剂虽经多次再生及较长时期循环使用, 吸附能力未见

明显降低, 基本上无破碎现象。故使用寿命良好。

六、结 语

腐植酸类重金属净化剂原料来源广泛, 制造工艺简单, 成本低于合成树脂。本净化剂对重金属离子有很强的选择吸附能力, 其吸附顺序是: $Hg^{2+} > Pb^{2+} > Cd^{2+} > Cr^{3+} > Cu^{2+} > Zn^{2+} > Ni^{2+}$; 使用 pH 值范围广(pH 2~10)。在单一重金属离子或多种共存重金属离子的动态吸附实验中, 没有腐植酸溶出现象; 使用寿命良好, 易于再生且效果较佳。所以本净化剂是处理汞(II) 铅(II) 镍(II) 镉(II) 等重金属离子废水的理想材料。

参 考 文 献

- [1] 许迺鑫, 华东化工学院学报, (2), 31(1980).
- [2] 上海轻工所等, 含酚、含镍废水处理, p. 23 上海科技出版社, 上海, 1978.
- [3] Schnitzer M. and Khan S. U., *Humic substance in the Environment*, Marel Dekker Inc., p244, 1978.
- [4] 吉野谕吉等, 1オン交换法, p. 18 其立出版株式会社.

用聚铁处理印染、洗毛废水研究

杨宝田 屈雪如 金 革

(沈阳化工学院)

一、概 况

聚铁絮凝剂 $[Fe_2(OH)_n(SO_4)_{3-\frac{n}{2}}]_m$ 是一种新型无机高分子化学混凝剂(以下简称聚铁)。它对以硫化染料, 分散染料为主要成分的多种染化料构成的印染废水有较好的净化作用。本文介绍用聚铁处理丹东毛绢厂废水的试验研究情况。

丹东毛绢厂是以棉纱、化纤、蚕丝、羊毛为原料, 生产呢绒毛料的纺织印染厂, 每日排放工业废水 3600t, 目前尚未治理。该厂排放的污水构成见表 1。

该厂使用的染化料种类很多, 其中硫化染料占 50—60%, 媒介染料占 20—30%, 尚有少量直接染料、酸性染料、活性染料及印染助剂。此外, 重油制氢车间的废水中含油和

表 1 各车间排污量及 COD 值

车 间	洗 毛	染 整	精 炼	重油制氢
排污量 (m ³ /d)	600	2400	300	300
日常监测 COD (mg/l)	3000 以上	550~650	3300~6500	600~800
试验前抽样 COD (mg/l)	71083.2*	4016.3*	3052.16	301.2

* 原水取自漂洗槽,未稀释.

表 2 试验期间染料和助剂投用量

染化料名称	12 月 4 日		12 月 5 日		12 月 6 日		12 月 7 日		12 月 8 日	
	kg	%								
媒介棕 RH	25.2	8.45	21.6	11.45	37.8	15.39	28.2	11.44	29.0	11.63
媒介红 SW	4.5	1.51	—	—	2.7	1.1	3.6	1.46	3.5	1.4
硫化黑	49.35	16.54	38.95	20.65	32.9	13.4	40	16.22	41	16.45
硫化砷	114	38.20	62	32.86	76	30.95	84	34.07	84	33.69
硫化兰 BRN	19.5	6.54	6.5	3.45	13	5.29	13	5.27	13	5.21
硫化宝兰 CV	19.5	6.54	6.5	3.45	13	5.29	13	5.27	13	5.21
媒介漂兰 B	6	2.0	—	—	24	9.77	15	6.08	15	6.02
媒介黄 GG	5.2	1.74	3.6	1.91	6.96	2.83	5.3	2.15	5.3	2.12
媒介红 SW	4.14	1.39	—	—	5.52	2.25	4.5	1.83	4.6	1.85
酸性红 B	—	—	4.32	2.29	—	—	—	—	—	—
匀染剂 SEZ	—	—	10.8	5.72	—	—	—	—	—	—
直接黑 ^{TB} _{RN}	4.41	1.48	4.41	2.33	4.41	1.79	4.41	1.79	4.41	1.77
阳离子染料	15.68	5.26	12.28	6.51	7.5	3.05	12.2	4.95	13	5.21
平平加	6	2.0	5.2	2.75	3.6	1.46	4.9	1.99	5	2.0
太古油	21	7.04	7.0	3.71	14	5.70	14	5.68	14	5.61
拉开粉	2.4	0.8	4	2.12	3.2	1.30	3.2	1.30	3.2	1.28
肥皂	1.5	0.5	1.5	0.79	1.0	0.41	1.2	0.48	1.3	0.52
合计	298.38	100	188.66	100	245.59	100	246.51	100	249.31	100

碳黑。试验期间染化料投用数据见表 2。

90%。

二、小 试

取 500ml 废水于烧杯中,加入聚铁搅拌,再调到一定 pH 值,待絮凝物沉降后,取清液测 COD_{Cr},计算 COD 去除率。废水样品采自总排放口,用采样器连续收集。聚铁投药量以 ppm Fe 计算,试验结果列于表 3。

表中 1、2、4、5 号样品不含洗毛废水,投药量 140ppm Fe, pH7—8,处理后 COD 在 170mg/l 以下。3、6 号样品是综合废水,在室温下,控制 pH7—8.5,投药量 180ppm Fe,处理后 COD 在 200mg/l 左右,去除率接近

单独对洗毛废水进行试验的结果列于表 4。其中“二级”指沉降一次以后的清水再进行一次絮凝沉降,第二次絮凝剂加入量是第一次投加量的一半。

从表 3、表 4 的结果看出,聚铁的处理效果很好。但是第二次絮凝的效果不十分明显,故原则上不宜采用。

三、中 试

流程示于图 1。试验在连续流动装置中进行。试验规模:每日处理 5m³ 废水。预先将有代表性的废水贮于原水池中,经原水泵

表 3 综合废水小试结果

序 号	1	2	3	4	5	6	平均
原水 COD (mg/l)	334.66	621.5	1846.3	641.4	625.5	1906.2	995.9
处理后 COD (mg/l)	111.5	167.33	185.26	167.33	149.4	213.4	165.66
COD 去除率 (%)	66.7	73.1	89.9	73.9	76.1	88.8	78.08

表 4 洗毛废水小试数据

序 号	原水 COD (mg/l)	投药量 (一级) ppm Fe	pH	处理后 COD (mg/l)		COD 去除率 (%)	
				一 级	二 级	一 级	二 级
1	6240.8	270	8.0	1751.8	1350.4	71.9	78.4
2	1934.3	180	7.0	328.5	109.5	83.0	94.3
3	6058.3	250	8.5	839.4	620.4	86.1	89.8
4	1751.8	150	7.0	438.0	291.7	75.0	83.3
5	735.3	135	7.5	147.0	73.5	80.0	90.0
6	772.0	135	7.5	110.3	73.5	85.7	90.5
平均	2915.4	187	—	602.5	419.8	80.28	87.72

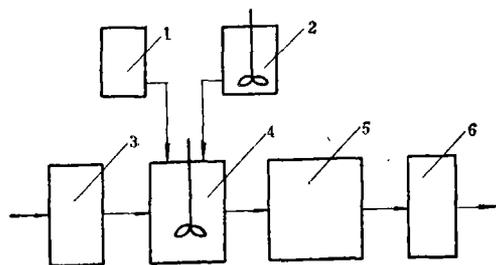


图 1 中试流程示意图

- 1. 絮凝剂贮槽 2. 石灰乳配制槽 3. 原水池
- 4. 中和槽 5. 斜板沉淀池 6. 砂滤器

打入中和槽 4, 同时加入石灰乳和聚铁絮凝剂 (由计量泵定量), 其后废水进入沉淀池中

心部位, 在缓慢的搅拌下进入分离区, 达到更好的分离效果。清水经溢流堰至砂滤器连续排放; 污泥由沉淀池底部间歇排出。

由小试结果可知, 用药量为 135—180 ppm Fe 即可达到满意效果, 中试的投药量仍控制在上述范围之内, 控制 pH 值 7—8.5, 干石灰投加量 0.2kg/t 水, 反应时间 8min, 沉淀池停留时间 90min, 斜板沉淀池的面积负荷为 8.15t/m²d。

中试废水 COD_{Cr}、BOD₅、SS、色度等处理效果见表 5—8, 其中 1—4 号样品不含洗毛废水, 5、6 号样含洗毛废水。试验期间

表 5 中试废水 COD_{Cr} 去除效果

序 号	原水 COD (mg/l)	投药量 ppm Fe	pH	处理后 COD _{Cr} (mg/l)		COD _{Cr} 去除率 (%)	
				上 午	下 午	上 午	下 午
1	522.0	135	7.0	93.78	92.24	82.03	82.33
2	1257.6	135	7.5	100.35	125.97	92.02	89.98
3	623.5	110	7.0	144.87	144.87	76.77	76.77
4	593.3	110	8.0	112.91	114.62	80.97	80.68
5	1897.2	180	8.5	178.5	202.84	90.59	89.31
6	1964.2	180	8.5	140.61	161.91	92.84	91.76
平均	1143.0	141.7	—	128.5	140.41	85.87	85.14

表 6 中试废水 BOD, 去效果

序 号		1	2	3	4	5	6	平 均
原水 BOD, (mg/l)		125.2	175.3	180.2	78.2	640.2	522.0	286.85
处理后 BOD, (mg/l)	上午	44.7	44.3	13.2	36.7	40.2	43.3	37.07
	下午	44.7	55.3	25.2	76.7	36.7	73.3	51.98
BOD, 去除率(%)	上午	64.30	74.73	92.67	53.06	93.72	91.7	78.36
	下午	64.30	68.45	86.02	—	94.27	85.96	79.80

表 7 中试废水 SS 去除情况

序 号		1	2	3	4	5	6	平 均
原水 SS (mg/l)		98	144	168	189	77.6	733	234.9
处理后 SS (mg/l)	上午	12	7.6	16.3	12.5	34	12.0	15.73
	下午	7.6	6.4	17.0	12.3	12.8	11.3	11.23
SS 去除(%)	上午	87.75	94.72	90.30	93.39	56.19	98.36	86.79
	下午	92.24	95.55	89.88	93.49	83.50	98.46	92.19

表 8 中试废水脱色情况

序 号		1	2	3	4	5	6	平 均
原水色度(倍)		32	64	512	128	512	256	250.7
处理后色度(倍)		16	8	32	64	64	64	41.33
脱色率(%)		50.0	87.5	93.75	50.0	87.5	75.0	73.96

环境温度 5—10℃, 水温 3—6℃。

此外, 处理后的废水 pH 合格, 抽样化验 S^{2-} 、 Cr^{6+} 等项符合国家排放标准。

中试 COD_{Cr} 去除率优于小试, 可能是由于废水在斜板沉淀池中停留的时间长、分离污泥之前的搅拌条件好之故。

从以上结果看出: BOD_5 、SS、色度、pH 等项达到国家排放标准, COD_{Cr} 接近国家排放标准, 经评议认为可用于工业装置。

絮凝法的主要缺点是污泥的处理问题。本法沉降速度快, 污泥量不多, 见表 9。污泥中除 $CaSO_4$ 、未溶解的石灰和 $Fe(OH)_3$ 外, 还有被矾花吸附的染化料。把印染废水的污泥用于建材助剂的研究正在进行中。目前采

取掺在煤中烧掉的办法处理。

目前, 一些印染厂用硫酸亚铁 ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$) 作为絮凝剂, 可起到一定的脱色、脱硫和去除 COD_{Cr} 的作用。但硫酸亚铁的溶解度较大, 在 0℃ 时其溶解度为 16g/100g 水。 Fe^{2+} 在水中耗氧变成 Fe^{3+} , 进而形成 $Fe(OH)_3$ 沉淀, 使处理后的水在离开排污点一定距离以后变得浑黄。已算出 0℃ 时硫酸亚铁饱和溶液的理论耗氧量 Th. OD 为 456mg/l。硫酸亚铁的絮凝范围在 pH8—11 (如图 2 所示), 一旦 pH 较低, 处理后的水中 Fe^{2+} 浓度增加, 甚至出现出水 COD_{Cr} 高于原水 COD_{Cr} 的现象。这种方法在国外是禁用的。

目前工业硫酸铝、聚合铝的用量也不少。

表 9 沉降速度与沉降比测试结果

序 号	1	2	3	4	5	6	平均
原水 COD _{Cr}	522	1257.6	623.5	593.3	1897.2	1964.2	1142.96
投药量 ppm Fe	188	188	141	141	188	188	172.3
沉降比(%)	13	10	14	11	16	17	13.5
沉降速度 (mm/s)	0.534	0.463	0.556	0.651	0.479	0.548	0.539

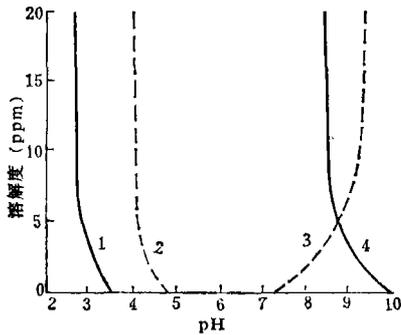


图 2 Fe²⁺、Fe³⁺、Al³⁺ 的溶解度与 pH 关系曲线

1. [Fe³⁺][OH⁻]³ = 4 × 10⁻³⁸
2. [Al³⁺][OH⁻]³ = 1.9 × 10⁻³³
3. [Fe²⁺][OH⁻]² = 1.65 × 10⁻¹⁵
4. [AlO₂⁻][H⁺] = 4 × 10⁻¹³

其主要缺点是絮凝物沉降速度小，约为 0.3 mm/s，而 Fe³⁺ 的絮凝物沉降速度为 0.5—0.8mm/s。铝系絮凝剂脱色不稳定，放置一定时间后，吸附的色素又溶解出来。铝离子不能与 S²⁻ 在水中生成稳定的沉淀物，所以脱硫效果差。铝的水解 pH 范围小，处理后的水中残留的铝多（如图 3），可能影响水的回用。

聚铁中的铁是 Fe³⁺，在 pH4—11 范围内水解而絮凝，絮凝的最佳 pH = 8。处理后的水中残留 Fe³⁺ 低于 10⁻⁸mol/l，它可与 S²⁻ 生成稳定的沉淀，其溶度积为 4 × 10⁻³⁸，因此脱硫效果好。处理后的水久置不变色，不沉淀，不发臭，可适当回用。聚铁的这些性质

比前述两种絮凝剂优越得多。

四、经济效果估计

据我院中试数据，含铁 90g/l 的液体聚铁，每吨成本为 35.00 元，考虑用药量 180 ppm Fe，每吨废水加石灰 0.2kg，以及水电费、人工费，设备大修费等项（以丹东毛绢厂的规模为参考）预计每吨废水的处理费用为 0.16 元。（不含回收用水的经济效益），其中药品费约占 50%。

五、结 论

1. 用聚铁絮凝剂处理含洗毛车间废水在内的印染综合废水，COD_{Cr} 可接近国家标准，BOD₅、SS、色度、pH、S²⁻、Cr⁶⁺ 等项可达到标准。处理后的水可考虑适当回用。

2. 聚铁是用硫酸酸洗废液制成的，原料易得，以废治废，成本低。使用不受季节限制，宜于北方地区和不适宜生化处理的废水。

3. 铁的絮凝物沉降速度快，污泥量较少。由于絮凝物对微气泡有强烈的吸附作用，本絮凝剂也适用于上浮装置（已由工业规模试验证明）。不论哪种装置，都具有流程短、占地少、能耗低、投资少的优点，便于工业化。

致谢：本工作得到丹东市环保局、丹东毛绢厂、丹东市环保监测中心的大力协助，对此深表谢意。