

混凝剂 FAS 的制备及性能研究

吴奇藩 孔庆安 王 超

(华南理工大学应用化学系, 广州 510641)

摘要 报道利用铜矿渣制取固体混凝剂 FAS。实验表明, 该混凝剂具有优良的除浊、除色、除 COD、除硫性能, 尤其对采用常规混凝剂难以除去的亲水性染料, FAS 有独特的去除效果。对各种模拟废水和实际废水, FAS 的脱色率为 95%, 对 COD 的去除率则在 90% 以上。本文还对 FAS 的混凝脱色机理进行了初步的探讨。

关键词 混凝剂, 印染废水, 脱色机理。

混凝法是目前处理印染废水的主要方法之一。但是采用常规的混凝剂(如聚铝、聚铁)成本越来越高, 并且对活性染料、阳离子染料等亲水染料去除效率不高^[1,2]。因此, 在混凝法研究中, 寻找低成本、广谱、高效、无毒的混凝剂就成为一项迫切的任务。笔者利用炼铜时丢弃的铜矿渣制取了一种无机复合型固体混凝剂(FAS)。此混凝剂含有多种成分, 发挥了多组分协同作用, 对各种印染废水的处理有良好的效果, 特别对亲水性染料的除去效果优异。

1 FAS 的制备

采用发射光谱和原子吸收光谱法对矿渣进行定性和定量分析。确定铜矿渣的常量元素有 Fe、Si、Al、Mg 等, 微量元素有 Ca、Mn、Zn 等。定量分析结果表明, $\text{FeO} > \text{SiO}_2 > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{MgO} > \text{CaO}$ 。

FAS 制备工艺流程: 铜矿渣→球磨机研磨→过筛→耐酸陶瓷容器→加一定浓度 H_2SO_4 搅拌→陈化→成品 FAS(淡灰色疏松固体)。

制备时硫酸的浓度是一个重要的因素。酸度过小, 反应不完全, 水不溶物增多; 酸度过大, 产品残存酸过多。

产品的溶解性试验: 取一定量的成品 FAS, 用蒸馏水溶解后, 不溶物总量不超过 15%。加碱中和, 在 $\text{pH}=8$ 时, 原子吸收法测定沉淀上层清液中的各金属离子的浓度均不超过 $0.1 \mu\text{g/ml}$ 。

2 FAS 的除浊试验

2.1 主要仪器、药剂

国产 721 型分光光度计, pH S-3 型酸度计, 78-1 型磁力加热搅拌器, 硫酸脲(AR), 六次甲基四胺(AR)^[3], 聚铁: 含 $\text{Fe}^{3+} \geq 11\%$ (杭州硫酸厂), 聚铝: 含 Al_2O_3 30%—33% (广宁化工厂)。

2.2 FAS 絮凝除浊实验

2.2.1 pH 值对 FAS 絮凝除浊效果的影响

配制一系列不同浊度的标准溶液, 以 680 nm 入射光波长在分光光度计上分别测定各个浊度的吸光度。绘制浊度-吸光度标准曲线。以浊度为 820 度的水样作为模拟水样, 加固体 FAS 200 mg/L, 测量不同 pH 值时上层清液的吸光度, 从标准曲线上求得剩余浊度, 如图 1。结果表明, 在 $\text{pH} 7.0-10.0$ 范围内, FAS 有较好的除浊性能, 浊度的去除率达 98% 以上。

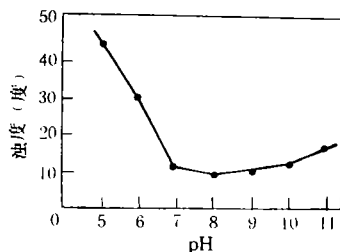


图 1 FAS 在不同 pH 下的除浊效果

2.2.2 沉降时间对絮凝除浊效果的影响

收稿日期: 1994-10-11

用浊度为 820 度的水样, 分别加入 FAS、聚铝, 测不同时间后的剩余浊度, 如图 2 所示。

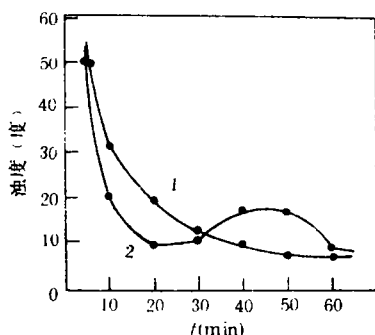


图 2 不同时间下的剩余浊度

1. 聚铝 2. FAS

图 2 表明, 开始时, FAS 的沉降速度大于聚铝的沉降速度, 这是由于 FAS 生成的絮体大。但是经过一段时间后, 采用 FAS 的浊度会增加, 以后又下降。这是由于 Fe^{2+} 被氧化为 Fe^{3+} , 形成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶粒, 不久 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉降, 试液的浊度又下降。

3 FAS 的混凝脱色试验

染料: 活性红 X-3B, 活性黄 X-RG, 阳离子蓝 RL, 分散红 3B, 分散灰 N, 还原蓝 RSN, 硫化黑等。将各种染料配成浓度为 25—50 mg/L 的水溶液, 使其具有适当的吸光度。

药剂: FAS、 FeSO_4 、聚铝、聚铁。将各种混凝剂配成含金属离子 0.1 mg/L 的溶液使用。

试验方法: 取 100 ml 染料模拟废水, 分别滴加要求量的混凝剂, 在酸度计上用碱调节 pH 值, 在磁力搅拌器上搅拌 0.5 min, 静置 30 min。用分光光度计, 在该染料溶液最大吸收波长处, 测量处理前后试液的吸光度。

3.1 FAS 对单色染料试液的脱色效果

选取活性染料、阳离子染料、还原染料、分散染料, 在 pH 8.0 处, 不同 FAS 加入量(计算成所含金属离子 mol/L 浓度)对各种染料的脱色率曲线, 如图 3 所示。

结果表明, 疏水性染料较亲水性染料容易除去。采用 FAS, 活性红、分散红、阳离子蓝、还原蓝、分散灰的去除率都在 95% 以上。活性

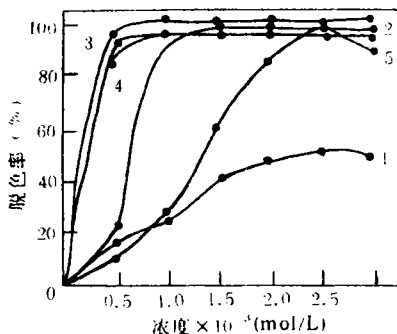


图 3 FAS 用量对染料脱色的影响

1. 活性黄 X-RG 2. 分散红 3B 3. 还原蓝 RSN
4. 阳离子蓝 RL 5. 活性红 X-3B 6. 分散灰 N

黄 X-RG 的去除率较差(但仍然比同样条件下的聚铝、聚铁好)。这是因为少量未沉淀的 Fe^{2+} 呈黄色, 经过一段时间后, Fe^{2+} 被氧化成 Fe^{3+} 。 Fe^{3+} 水解物溶解度小, 容易沉淀除去, 试液又变得无色透明。

3.2 几种混凝剂对各种染料的除色对比试验

对疏水性染料, 在各自的最佳 pH 条件下, FAS, FeSO_4 、聚铝、聚铁都能达到 97% 以上的脱色率。但是对于亲水性染料, 采用不同的混凝剂, 脱色效果有显著不同。对于活性红 X-3B, 如图 4 所示。在 pH 8—9, FAS 和 FeSO_4 都可达到 95% 以上的脱色率。聚铝和聚铁在 pH 8—9 时脱色效果很差。聚铝在 pH 5 时, 脱色率可达 80%。对阳离子蓝 RL 染料, 如图 5 所示。FAS 与 FeSO_4 相当, pH 8—9 均可达到 95% 的脱色率, 聚铁也可达到 80%, 但聚铝的效果则很差。这表明, 不论是活性染料还是阳离子染料, FAS 和 FeSO_4 都有很高的脱色率。脱色后吸收峰完全消失, 而聚铝只使吸收峰稍下降(图 6)。

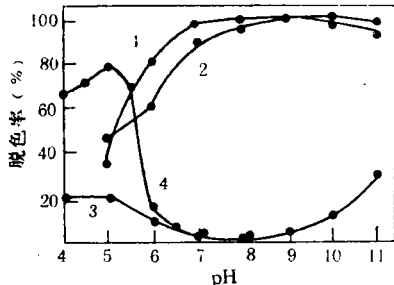


图 4 不同混凝剂处理活性红的效果

1. FAS 2. FeSO_4 3. 聚铁 4. 聚铝

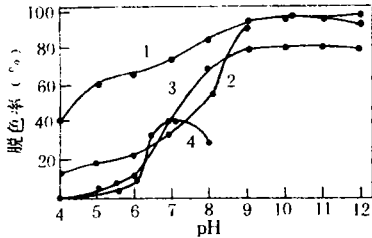


图 5 不同混凝剂处理阳离子蓝效果
1. FAS 2. FeSO₄ 3. 聚铁 4. 聚铝

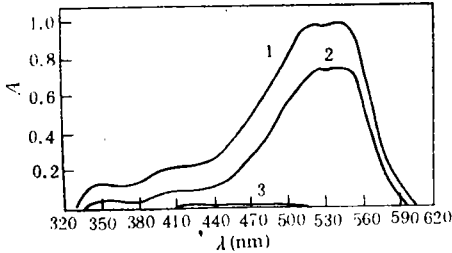


图 6 活性红加聚铝和 FeSO₄ 后吸附曲线
1. 活性红 X-3B 2. 加聚铝 3. 加 FeSO₄

4 FAS 对实际废水的处理效果

东莞某印染厂废水组成以活性染料为主，并有各种助剂。采用多种混凝剂，试验不同用量及不同 pH 值时的处理效果(图 7, 8)。从图 7

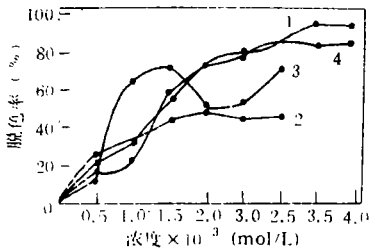


图 7 不同混凝剂处理效果
1. FeSO₄ 2. 聚铁 3. 聚铝 4. FAS

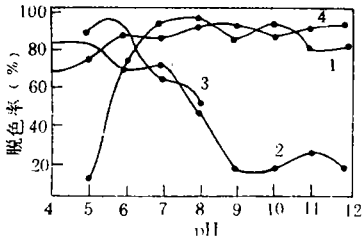


图 8 pH 值对处理效果的影响
1. FeSO₄ 2. 聚铁 3. 聚铝 4. FAS

可知，FAS 与 FeSO₄ 相似，与聚铝、聚铁相比有较好的脱色率，均可达 90% 以上；pH 对混凝效果有很大影响。FAS 在 pH 7—11 有很好的混凝效果，去除率可达 93% 以上。但聚铝、聚铁应用的 pH 范围较窄。

再取 2 种有代表性实际废水，东莞某印染厂(A)和广州某印染厂(B)的废水，其组成如表 1 所示。

表 1 2 种实际废水的性质

项 目	东莞某印染厂(A)	广州某印染厂(B)
主要成分	阳离子染料	硫化染料
外观	蓝色混浊	黑色混浊
pH	12.3	10.2
色度(稀释)	1200	3100
COD _{Cr} (mg/L)	840	1820
S (mg/L)		8.33

对 A 厂废水和 B 厂废水分别加入金属含量为 2.0×10^{-3} mol/L 和 1.5×10^{-3} mol/L 的聚铁、聚铝、FAS。对聚铁、聚铝用 HCl、石灰水将废水 pH 值调节在 5—6；对 FAS 则控制在 pH8.0—8.5。搅拌 2—3 min，取 100 ml 溶液于 100 ml 量筒中，静置一段时间后，测其污泥含量，结果如表 2。

表 2 不同混凝剂的污泥产量(%, V/V)

混凝剂	A 厂污泥沉降时间 (min)		B 厂污泥沉降时间 (min)	
	30	300	30	300
聚铁	34.2	30.0	28.0	24.5
聚铝	40.6	36.7	34.0	31.4
FAS	32.4	22.2	24.0	16.5

由表 2 可知，FAS 的污泥量要比聚铝、聚铁少。值得注意的是，随着沉降时间的增大，FAS 的污泥有结晶现象，污泥量明显降低。

对上述 2 种废水经处理并静置 0.5 h 后，测定各项指标，结果如表 3。

可见，用 FAS 处理阳离子染料废水，COD 及色度去除率比聚铁和聚铝效果好。从对硫化染料废水处理可以看出，对 COD、色度的除去，FAS 与聚铝的效果相当，但 FAS 显示出良好的除硫效果。原因是 Fe^{2+} 与 S^{2-} 生成难溶的硫化亚铁沉淀而除去。FAS 对 2 种废(下转第 51 页)

考虑到大量硫化物会降低吸收液中碘的浓度和析出单质硫,故仍用乙酸铅棉消除其影响。

2.6 砷化氢的吸收率与校正曲线

实验结果示于图 3。经发生 AsH_3 绘制的校

正曲线,其斜率较低。由 2 条回归线比较,计算出砷化氢平均吸收率为 89.1%。

2.7 精密度和加标回收率

实验结果见表 2, 3。

表 2 方法精密度

样品来源	测定结果 X_i (mg/L)				平均值 $\bar{X}$	标准差 S	变异系数 CV(%)
地表水	0.034	0.031	0.035	0.032	0.034	0.00183	5.4
	0.035	0.036	0.035				
赣州钴冶炼厂生产废水	0.498	0.510	0.494	0.506	0.496	0.0098	1.98
	0.482	0.486	0.500	0.488			

表 3 样品加标回收试验结果

样品来源	样品原含量 (μg)	加标量 (μg)	测得量 (μg)	回收率 (%)
地表水	1.71	2	3.66	97.5
		3	4.65	98.0
		4	5.84	103.3
赣州钴冶炼厂 生产废水	2.48	4	6.29	95.3
		4	6.41	98.3
		6	8.51	100.5
		6	8.56	101.3

3 结语

本文所述方法简单、快速、精确、灵敏、选

择性好、测定砷的范围宽。适用于水中砷的测定。

参考文献

1 国家环保局编. 水和废水监测分析方法. 第三版. 北京: 中国环境科学出版社, 1989; 126-132
2 黄祖贤. 分析化学. 1981, 9(3): 329
3 刘福宁等. 分析化学. 1981, 9(3): 374
4 吴乾丰等. Talanta. 1983, 30(4): 275
5 《水和废水监测分析方法指南》编委会编. 水和废水监测分析方法指南. 上册. 北京: 中国环境科学出版社, 1990; 14.

(上接第 43 页)

表 3 几种混凝剂处理实际废水效果比较

混凝剂	A 厂			B 厂			
	外观	COD 去除率 (%)	色度去除率 (%)	外观	COD 去除率 (%)	色度去除率 (%)	剩余 S^{2-} (mg/L)
聚铁	蓝透明	71.2	56.0	无色透明	94.2	90.3	未检出
聚铝	蓝透明	75.6	70.5	无色透明	97.8	97.5	0.16
FAS	无色透明	92.5	96.5	无色透明	96.0	98.0	未检出

水的脱色率都在 95% 以上, 处理后的水质无色透明, 达到排放标准。

5 FAS 混凝脱色机理探讨

FAS 是从铜矿渣制得的复合型无机高分子混凝剂, 其主要成分是 Fe^{2+} 、 SO_4^{2-} 、 SiO_3^{2-} , 次要成分是 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Mg^{2+} 等, 它除了对以胶体状态存在的疏水性染料有良好的去除效果外, 对亲水性染料也表现出优异的净化效果, 并且脱色性能远远优于铝盐和高铁盐。这种混凝脱色的机理可能是: ① Fe^{2+} 先与染料分子发生化

学反应, 如与水溶性染料形成结构复杂的大分子络合物, 使染料的水溶性降低, 随后被吸附在金属离子的水解产物上沉降除去; ② Fe^{2+} 与某些染料产生难溶性化合物沉淀; ③ FAS 混凝性能与它的多组分协同效应有关。

参考文献

1 黄长盾. 印染废水处理. 北京: 纺织工业出版社, 1987; 118
2 季 民等. 中国给排水. 1992, 8(5): 4
3 国家环保局《水和废水监测分析方法》编委会编. 水和废水监测分析方法(第三版). 北京: 中国环境科学出版社, 1989; 98
4 汤鸿霄. 环境化学. 1990, 9(3): 1
5 杜仰民. 给排水. 1992, (5): 20

cessfully manufactured by a granulation and sintering process from coal gangue, fly ash, and waste gypsum or sludge from flue gas desulphurization, which are the principal sources of solid wastes from coal combustion. Formation of green granules and their durability were affected basically by both the mixture partition and the particle size distribution of the wastes when water was added only as a binder in a pan agglomerator. Temperature was the most important factor in the sintering process, though the others could also affect the quality of the aggregates. Granules were sintered at a temperature in the range of 950–1250°C and the highest compression strength of the sintered ceramsite occurred at a temperature of $1200 \pm 50^\circ\text{C}$ for the coal gangue/fly ash/gypsum granules. The products had a very high strength exceeding the national standard (GB2838-81 specification). The granulation and sintering process was found to achieve the purpose of utilization and stabilization of coal combustion solid wastes.

Key words: ceramsite, coal gangue, fly ash, flue gas desulphurization sludge, utilization of wastes.

Removal of SO_2 from Flue Gas by Mn^{2+} Catalytic Oxidation. Chen Zhaoqiong et al. (Dept. of Chem. Eng., Xiangtan Univ., Xiangtan 411105); *Chin. J. Environ. Sci.*, **16**(3), 1995, pp. 32–34

In order to develop a low price and highly efficient process, the mechanisms and processes for removal of SO_2 from flue gas by Mn^{2+} catalytic oxidation have been studied. The results show that the optimum conditions for the processes are pH 5–6 and the Mn^{2+} concentration of 0.06–0.13 mol/L. The use of limestone to neutralize H_2SO_4 in the absorbing solution may keep a high absorbing efficiency and produce the by-product gypsum. In comparison with traditional limestone method, it may avoid scaling on the walls of equipment and slugging, and may not need a oxidation process for producing gypsum. For these reasons, there is a low investment in equipment and a low operation cost.

Key words: flue gas, desulphurization, manganese ion, catalytic oxidation.

New Method for the Efficient Removal of Soluble Mercury from Wastewater. Ye Yuhua et al. (Dept. of Chem., Ningbo Normal Univ., Ningbo 315020); *Chin. J. Environ. Sci.*, **16**(3), 1995, pp. 35–38

A new process for efficiently removing soluble mercury from wastewater has been developed by using a TiO_2/CoO (TC) catalyst developed by the authors. The TC catalyst was stirred with wastewater to be treated at pH 7.5 for 2 min, allowing the concentration of mercury in wastewater to be reduced from initial 50 mg/L to final 0.00044 mg/L. The TC catalyst can be repeatedly used, and can be regenerated by HCl if its activity has been reduced to a certain extent. This process has been applied to the treatment of five different wastewaters containing soluble mercury from factories, giving satisfactory results.

Key words: soluble mercury, wastewater treatment, catalyst.

A Pilot Study on the Treatment of Starch Wastewater with Photosynthetic Bacteria. Wang Yuxin et al. (Microbiology Institute, Shandong Univ., Jinan 250100); *Chin. J. Environ. Sci.*, **16**(3), 1995, pp. 39–40

A starch wastewater was continually treated with photosynthetic bacteria under the optimum conditions in a pilot plant with a treating capacity of 4 m^3 wastewater per day, a maximum COD volume load of 6.71 $\text{kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$, and a COD removal rate of 95.7%. Not only can the pollution of wastewater be eliminated effectively but the bacterial mud can also be used as an important source of feed additive.

Key words: photosynthetic bacteria, wastewater treatment, removal rate of COD, COD volume load.

Preparation of a New Coagulant-FAS and a Study on Its Properties. Wu Qifan and Kong Qingan (Dept. of Applied Chemistry, South China Univ. of Technology, Guangzhou 510641); *Chin. J. Environ. Sci.*, **16**(3), 1995, pp. 41–43

A process for preparing a new decoloring coagulant-FAS from copper slag was developed. The results show its superior properties for removing turbidity, sulphur, color and COD. Especially, for those hydrophilic dyes which couldn't be well removed by conventional coagulants, FAS has a special ability to remove them. The removal rates of color and COD are over 95% and 90%, respectively. The decoloring mechanism of dyes was found to be mainly through forming their coordination compounds with metal ions in FAS.

Key words: coagulant, dyeing wastewater, decoloring mechanism.