

# 超声技术强化处理制革废水中的有机物

李国英, 何有节, 石碧\*, 高兴海(四川大学皮革化学与工程教育部重点实验室, 成都 610065)

**摘要:**采用超声波强化混凝沉淀法处理制革废水,考察了超声波的作用时间和施加方式、混凝剂投加量等因素对降低废水中有机物的影响。实验结果表明:只用超声波作用废水 60s, COD 去除率为 40.6%;混凝剂总浓度为 100 mg/L 时 COD 去除率最高;先施加超声波 60s,再投加混凝剂, COD 去除率最高可达 73.2%,比不用超声波时提高 10%以上。因此,超声技术用于混凝沉淀法处理制革废水有明显的强化作用。

**关键词:**超声波;混凝;制革废水;化学耗氧量

中图分类号:X794 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2001)05-03-0102

## Ultrasonic Removal of Organic Pollutants in Tannery Waste Water

Li Guoying, He Youjie, Shi Bi, Gao Xinghai( The Key Laboratory of Leather Chemistry and Engineering of Ministry of Education, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

**Abstract:** The effect of ultrasonic treatment on flocculating settling of tannery effluent was studied, removal of COD in particular was did. The influences of irradiation method and duration of ultrasonic as well prescription of coagulants on the efficiency of minimizing organic chemicals in waste water were investigated. The results show that: ① when waste water was treated only by ultrasonic for 60s, the removal rate of COD was 40.6%; ② when total concentration of coagulants increased to 100 mg/L, the highest removal rate of COD was achieved; ③ when waste water was firstly treated with ultrasonic for 60s, then flocculated with coagulants, the removal rate of COD came to 73.2%, 10% higher than the control without ultrasonic. Thus the treatment of tannery waste water with flocculating settling technology can be effectively strengthened by ultrasonic.

**Key words:** ultrasonic; flocculating; tannery waste water; chemical oxygen demand

在制革加工过程中,脱脂、脱毛、软化、染色和加脂等工序所产生的废水中含有大量的有机物,一般未经处理的制革综合废水中 COD 值可高达 4000 mg/L ~ 6000 mg/L<sup>[1-2]</sup>。目前,国内外制革厂处理制革废水有机物的方法主要有生物法和混凝固液分离法<sup>[3-4]</sup>,将超声波技术应用于制革废水处理的研究还未见报道。实际上,近年来国内外已有一些将超声波技术应用于水污染控制方面的报道,如超声强化处理高浓度有机废水<sup>[5]</sup>、超声降解水体中的环状有机污染物<sup>[6]</sup>、农药类物质<sup>[7]</sup>、酚类<sup>[8]</sup>等。研究表明,超声降解水体中的化学污染物,可单独或其它水处理技术联合使用,是一种极具发展潜力的水处理新技术。本文探索超声波技术结合混凝沉淀法处理制革废水中有机物的强化途径和处理条件。

### 1 实验部分

#### 1.1 实验仪器

TC 型高温高声强超声波仪(成都市九洲机电工程研究所);搅拌机。

#### 1.2 实验的试剂及水样

碱式氯化铝(工业级),硫酸亚铁(工业级),非离子型高分子混凝剂(本实验室自制)。

实验用废水取自四川温江科嘉制革厂的综合废水。

#### 1.3 实验方法

(1) 超声波作用条件 所用超声波仪声强为 1.47 W/cm<sup>2</sup>,频率为 24 kHz。每个废水样 400 ml,超声波作用于废水的时间分别为 10s、30s、60s、600s、1200s、1800s、3600s、5400s、7200s,测定超声波作用后废水的

基金项目:国家自然科学基金资助项目(20076029)和教育部骨干教师基金资助项目

作者简介:李国英(1967~),女,博士,教授,主要研究方向为制革清洁生产工艺和制革污染物治理。

收稿日期:2001-02-16

\* 通讯联系人

COD 值.超声波与混凝剂结合处理废水时,考虑到能耗和混凝剂的混凝作用,控制超声波作用最长时间为 1800s.

(2) 混凝沉淀法处理废水 选择不同的混凝剂单独使用或混合使用处理废水,混凝剂浓度为 1%,每个废水样为 400 ml,分别加入 0.5 ml、1 ml、2 ml、4 ml、6 ml、8 ml 混凝剂,相当于样液中混凝剂浓度分别为 12.5 mg/L、25 mg/L、50 mg/L、100 mg/L、150 mg/L、200 mg/L,快速搅拌 10 min,静置 2 h,取上层清液测定 COD 值.

(3) 强化混凝沉淀时超声波施加方式的选择 400 ml 废水中加入 1% 的非离子高分子混凝剂 2 ml,比较先加混凝剂然后超声波作用 60s 和先超声波作用 60s 再加混凝剂这 2 种处理方法的效果,静置 2 h 后,取上层清液测定 COD 值.

2 实验结果及讨论

2.1 超声波作用制革综合废水

从表 1 可以看出,超声波直接作用于综合废水时,废水的 COD 值短时间内先迅速降低后又缓慢增大,1800s 后又逐渐降低,5400s 后趋于平衡.这一现象不仅是因为超声波可以使有机物发生降解,而且与 COD 的测定方法有关.超声波作用初期,一部分有机物发生降解,而这部分有机物可能大部分正是 COD 测定中所用重铬酸钾易于氧化的成分,因此表现出 COD 值明显降低.但超声波可能也同时产生另外 2 种作用.一是打碎废水中的部分悬浮颗粒以及使油脂被乳化分散在水中,致使废水中溶解的有机物增多;二是使废水中不易被重铬酸钾氧化的有机物发生降解,成为可以被重铬酸钾氧化的有机物.这 2 种作用均导致 COD 值增加.

表 1 超声波作用制革废水试验结果

Table 1 Influence of ultrasonic on COD of tannery waste water

超声波作用时间/s	COD/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	COD 去除率/ $\%$
0	4420	0
10	4180	5.4
30	3525	20.2
60	2625	40.6
600	2994	32.3
1200	3760	14.9
1800	4136	6.4
3600	3854	12.8
5400	3269	26.0
7200	3293	25.5

这可能是超声波作用超过 60s 后 COD 值增加的原因.当进一步用超声波处理时,可被超声波作用的有机物又逐渐被分解,使 COD 又逐渐降低,最后达到平衡.因

此,适当的超声波作用时间对于最大限度降低水样中的有机物含量十分重要.采用本文使用的超声波发生器,作用 60s 效果最好,可使 COD 去除率达到 40.6%.

2.2 强化混凝沉淀时超声波施加方式的确定

表 2 结果表明,先施加超声波再加混凝剂对废水中 COD 的去除效果明显优于先加混凝剂后施加超声波,且混凝沉淀体积较小.可见当投加混凝剂后,超声波的作用使已聚集的较粗大的颗粒被击碎,而凝聚的较小颗粒则又变得难以沉降.而先施加超声波,可使废水中有机物的热运动加快,比表面提高,有机组分与混凝剂碰撞形成共沉淀的速率提高,从而提高了 COD 去除率.

表 2 非离子高分子混凝剂与超声波先后作用于废水的效果对比

Table 2 Comparison of treated waste waters using non-ionic polymer coagulant and ultrasonic in different sequence

作用方式	COD 去除率/ $\%$	混凝现象
先加混凝剂后 施加超声波	44.7	悬浮颗粒仍较多, 沉淀较疏松
先施加超声波 后加混凝剂	65.8	悬浮颗粒较少, 沉淀较紧实

2.3 混凝剂用量的确定

单独使用硫酸亚铁、碱式氯化铝或高分子混凝剂处理废水时,实验结果见图 1.将无机和有机混凝剂配合使用,即硫酸亚铁和高分子混凝剂或碱式氯化铝和高分子混凝剂配合使用处理废水时,无机和有机混凝剂等量加入,实验结果见图 2.

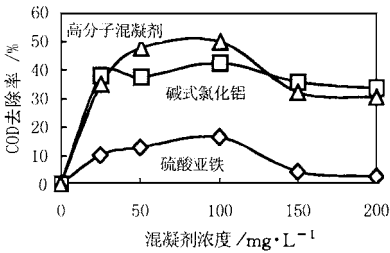


图 1 使用一种混凝剂处理废水结果  
Fig.1 COD reduction of waste water by single coagulant

由图 1 可见,使用 1 种混凝剂处理废水,混凝剂浓度为 100 mg/L 时,COD 去除率达到最高,再增加混凝剂浓度,COD 去除率反而降低.图 2 表明,当无机和有机混凝剂搭配使用时,无机和有机混凝剂浓度分别为 50 mg/L 时,COD 去除率最高.由此可见,投加混凝剂

并不是越多越好,如果投加过量,易使悬浮的胶体颗粒处于稳定状态,不利于混凝沉淀.从 COD 去除率考虑,碱式氯化铝和高分子混凝剂配合使用效果最好.

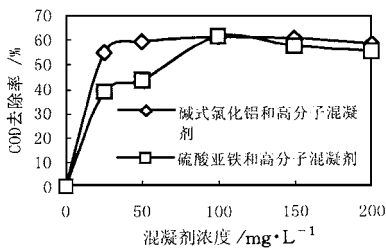


图 2 使用 2 种混凝剂处理废水结果  
Fig.2 COD reduction of waste water  
by polymer-inorganic coagulant

2.4 混凝沉降时超声波作用时间的确定

图 3 和图 4 分别为使用 1 种混凝剂和 2 种混凝剂处理废水时,先用超声波作用不同时间对混凝效果的影响.

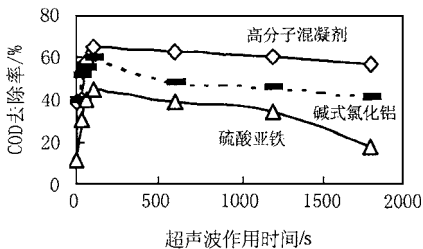


图 3 使用一种混凝剂结合超声波处理废水结果  
Fig.3 COD reduction of waste water by single  
coagulant following ultrasonic treating

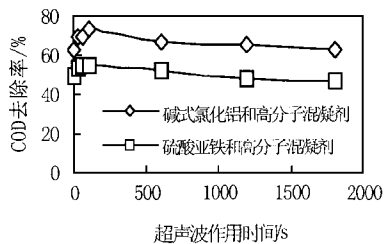


图 4 使用 2 种混凝剂结合超声波处理废水结果  
Fig.4 COD reduction of waste water by polymer-  
inorganic coagulants following ultrasonic treating

图 3 和图 4 表明,短时间超声波作用能明显提高 COD 去除率,超声波作用废水 60s 时,COD 去除率最高.从表 3 可看出:碱式氯化铝、硫酸亚铁和高分子混凝剂分别处理废水时,超声波作用 60s,COD 去除率分别提高 17.7 % 31.7 %和 14.4 %;而硫酸亚铁和高分

表 3 超声波强化混凝效果比较

Table 3 Comparison of COD removal by coagulants with  
and without ultrasonic treatment

混凝剂	无超声波作用	超声波作用 60s
	COD去除率 %	COD去除率 %
碱式氯化铝	42.6	60.3
硫酸亚铁	12.9	44.6
高分子混凝剂	49.9	64.3
硫酸亚铁和高分子混凝剂	43.7	54.5
碱式氯化铝和高分子混凝剂	59.5	73.2

子混凝剂或碱式氯化铝和高分子混凝剂配合使用时,超声波作用 60s,COD 去除率分别提高 10.8 %和 13.7 %.继续延长超声波作用时间,混凝效果反而降低,原因可能为:①超声场作用使废水中的有机组分与混凝剂碰撞形成共沉淀的速率提高,从而提高 COD 去除率;②当超声波作用时间过长,超声场中声波的“粉碎作用”,使大分子有机物裂解成小分子,从而使胶体微粒的稳定性提高,不利于沉淀的除去.因此,在稳定的声强和频率下,控制恰当的超声波作用时间非常重要.

3 结论

- (1) 只用超声波作用制革废水,超声波作用时间 60s,可使废水中 COD 去除率达到 40.6 %.
- (2) 超声波技术与混凝沉淀法结合用于制革废水处理,先施加超声波 60s,再投加混凝剂,混凝剂总浓度 100 mg/L,可使废水中 COD 去除率比不用超声波时提高 10 %以上.其中以碱式氯化铝和高分子混凝剂配合使用处理效果最好,结合超声波作用,废水 COD 去除率达到 73.2 %.

参考文献:

1 高忠柏. 污水综合排放标准与制革工业废水排放. 中国皮革,1997,(12):26~28.

2 常明,张铭让. 治理制革污水的技术措施及其发展. 四川皮革,1997,(5):33~36.

3 成都科技大学,西北轻工业学院. 制革化学与工艺学(下册). 北京:中国轻工业出版社,1982.

4 佟玉衡. 实用废水处理技术. 北京:化学工业出版社,1998.

5 王继荣. 高浓度有机废水强化处理工艺调研报告. 机械给排水,1997,(2):1~4.

6 Petrier C, Micolle M, Merlin G et al. Characteristics of Pentachlorophenate Degradation in Aqueous Solution by Means of Ultrasound. Environ. Sci. Technol., 1992, 26(8):1639~1642.

7 Kotronatou A, Mills G, Hoffmann M R. Decomposition of Parathion in Aqueous Solution by Ultrasonic Irradiation. Environ. Sci. Technol., 1992, 26(7):1460~1462.

8 Drijvers D, Langenhove H V, Beckers M. Decomposition of Phenol and Trichloroethylene by the Ultrasound/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/ CuO Process. Wat. Res., 1998, 33(5):1187~1194.