

新型复合混凝脱色剂处理印染废水试验研究

范迪¹, 王琳¹, 王娟²

(1. 中国海洋大学环境科学与工程学院, 青岛 266101; 2. 青岛理工大学环境与市政工程学院, 青岛 266033)

摘要: 针对某印染厂生产废水, 以 COD 和色度为指标, 用混凝试验方法研究了新型复合混凝脱色剂 SE 对印染废水的处理效果, 并探讨了 SE 投加量及 pH 值、沉淀时间、搅拌强度对其混凝效果的影响, 利用 SE 与 PAC 和 PFS 进行了对比试验。结果表明, SE 可有效地去除印染废水中的 COD 和色度, 当 pH 为 8~10、沉淀时间为 30 min、搅拌强度为 75 r/min、投药量为 155 mg/L 时, 去除效果最佳, COD 和色度的去除率最高可达 83%、94%; 相对于 PAC 和 PFS, SE 产生的絮体大而密实, 沉降速度快, 产生污泥量少, 药剂用量少, 最佳出水水质为: COD 为 139 mg/L, 色度为 37。证明 SE 是印染废水处理高效实用的复合型混凝剂。

关键词: 印染废水; 混凝法; 混凝脱色剂

中图分类号: X703.5 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2007)06-1285-05

Experimental Research on Printing and Dyeing Wastewater Treatment Through New Compound Flocculation Agent

FAN Di¹, WANG Lin¹, WANG Juan²

(1. College of Environmental Science and Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266101, China; 2. College of Environmental and Municipal Engineering, Qingdao Technological University, Qingdao 266003, China)

Abstract: Research on the treatment efficiency and coagulation experiments was done using a new compound flocculation agent SE in printing and dyeing wastewater. Taking COD and chromaticity color as indexes, We did research on the coagulation efficiency under different condition of SE dosage, pH value, settling time, and agitation speed, and then we did comparative experiments between SE and PAC, SE and PFS. The experiments show that SE can effectively remove COD and chromaticity color. The four parameters namely pH of 8~10, settling of 30 min, agitation of 75 r/min and dosage of 155 mg/L were chosen, the COD and chromaticity color removal rate were recorded as high as 83% and 94% respectively, and the optimum effluent COD and chromaticity color were 155 mg/L and 37 respectively. Compared with PAC and PFS, SE produced bigger and more compact floc, settling time was shorter, the amount of mud and chemical dosage were less, and effluent quality was much better. The results show that SE is a high-effective and practical compound coagulant agent.

Key words: printing and dyeing wastewater; coagulation method; flocculation agent

印染废水具有成分复杂、浓度高、色度大、难降解等特点, 是我国主要有害有机废水之一^[1~3], 尤其是色度的去除成为印染废水处理的难点^[4]。混凝法以其工艺简单、适应性强、操作管理方便、基建投资低等优点成为目前印染废水处理广泛采用的重要方法^[5~7]。

混凝剂的选择与应用是混凝法的关键。近年来的研究表明, $Al_3(OH)_{34}^{5+}$ 、 $Al_7(OH)_{17}^{4+}$ 、 $Al_7(OH)_{18}^{3+}$ 、 $Al_8(OH)_{20}^{4+}$ 等离子在混凝过程中有重要作用^[8,9], 并由此开发出了铝盐无机高分子混凝剂, 包括聚合氯化铝、聚合硫酸铝和聚硅酸铝等, 大大提高了处理效果^[10,11]。铝盐的特点为反应速度较慢, 形成的絮体小, 形态较稳定, 对大部分染料废水都能获得较理想的脱色效果, 但在温度过低时投药量大, 有毒性。铁盐系列混凝剂(氯化铁、硫酸铁、硫酸亚铁、聚合硫酸铁和聚合氯化铁等)的开发及应用在印染废水处理中也发挥了重要作用。铁盐的反应速度快, 形成的絮

体大, 容易失去稳定性发生沉淀, 在某些情况下容易返黄, 有腐蚀性, 对疏水性染料脱色效率高, 但对亲水性染料脱色效果差, COD 去除率低^[12,13]。镁盐作为单独的混凝剂用于废水处理尚不广泛, 但镁盐用于印染废水处理有特殊功效, 染料分子中的磺酸基、羧基、氨基、羟基等阴离子基团容易作为氢氧化镁表面的吸附作用点。镁盐对活性染料、酸性染料、直接染料等水溶性阴离子染料废水的色度、COD 去除能力较好。另外, 镁盐能生成不溶性络合物 $MgHN_3PO_4 \cdot 6H_2O$, 从而能有效的去除氮、磷^[14~16]。随着染料工业的迅速发展, 目前, 全世界使用的染料品种已达数万种^[17], 由于染料品种繁多, 单一混凝剂已很难适应不同水质的印染废水处理要求, 同一种混凝剂应用于不同印染废水, 其混凝效果往往存在较大差异。另

收稿日期: 2007-01-09; 修订日期: 2007-02-11

作者简介: 范迪(1963~), 男, 博士研究生, 高级工程师, 主要研究方向为水处理, E-mail: fd0896@126.com

外, 药剂成本也是一个不可忽视的问题, 如近年来研制的有机高分子混凝剂及各种生物絮凝剂虽然得到了理想的处理效果, 但往往因处理成本高而无法推广使用. 因此, 研制开发具有广泛适用性的高效经济复合型混凝剂是混凝技术的主要发展方向之一^[18~22]. 笔者研究了各种混凝剂的作用机理, 结合印染废水特点, 本着一剂多能、高效经济的原则, 在多年工程实践的基础上, 研制开发了新型混凝脱色剂(以下简称 SE), 旨在进一步提高印染废水处理的出水水质, 同时降低处理成本.

1 SE 简介

SE 为无机复合型混凝剂, 其配料均为水处理中常用的混凝剂、氧化剂及废渣, 主要成分中含有铁盐、铝盐、镁盐及氧化核(氧化剂及载体, 载体采用粉煤灰和活性炭), 是根据多年的印染废水处理运行经验, 针对印染废水的特点, 通过改善工艺及控制条件, 对几种混凝剂采用不同的配比进行优化组合, 并与氧化核复合而成.

SE 为深褐色粉状固体或液体, 具腐蚀性, 易氧化, 非易燃易爆物品, 宜在室温下贮存, 不可在烈日下曝晒或在潮湿的环境中存放. 在使用过程中, SE 一般以稀释方式投加, 稀释比一般为 1% ~ 2%, 可以用塑料储槽和搅拌器来配置溶液, 尽量做到现配现用. 在间歇运行的工艺操作中, 也可直接投入粉状固体 SE 使用.

SE 可产生水解、多羟基化作用, 如: 铝盐和铁盐成分在水溶液中可生成各种形式的多核羟基配位化合物, 可产生凝聚、电性中和与絮凝作用, 染料分子中的磺酸基、羧基、氨基、羟基等阴离子基团, 容易作为铝盐、铁盐的水解产物以及氢氧化镁表面的吸附作用点, 产生电中和、压缩扩散层及吸附架桥作用. SE 的氧化核具有强氧化性, 其载体具有吸附、离子交换作用, 同时各成分间还可产生协同桥连、絮凝等作用. 因此, SE 具有原料易得、一剂多能、快速高效的特点.

2 材料与方法

2.1 废水来源及水质

本试验废水为某纺织印染厂的生产废水, 该厂生产工艺中所使用的染料以活性染料为主, 还有少量的分散染料、直接染料、浆料及各种助剂等, 为综合性印染废水. 其水质为: COD = 785 mg/L, 色度 = 620, pH 为 9.5.

2.2 试验仪器设备与分析方法

2.2.1 试验仪器设备及药品

试验仪器设备: 智能型混凝搅拌机, COD 测试仪, pH-S-3 型测试仪. 试验药品: PAC、PFS、SE 等.

2.2.2 分析方法

pH 值采用玻璃电极法测定, COD 测定采用重铬酸钾法, 色度分析采用稀释倍数法^[23].

3 结果与讨论

3.1 SE 投加量对 COD、色度去除率的影响

在混凝沉淀过程中, 混凝剂投加量的多少会直接影响到印染废水的处理效果以及处理成本的高低. 各取 600 mL 的印染废水水样置于 1 000 mL 的烧杯中, 加入不同量的 SE, 快速搅拌(200 r/min)30 s, 然后慢速搅拌(75 r/min)10 min, 沉淀时间 30 min 后取上清液进行测定, 试验结果见图 1.

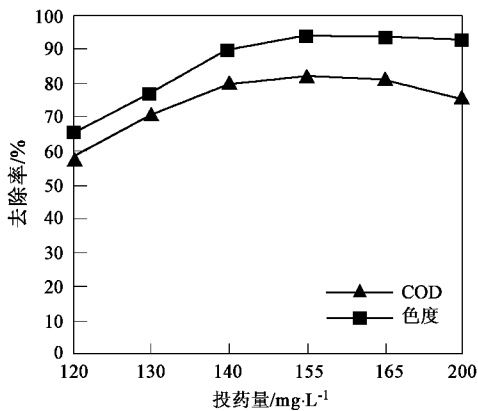


图 1 投药量对 COD 和色度去除率的影响

Fig.1 Effect of chemical dosage on the removal rate of COD and chromaticity color

由图 1 可以看出, 在开始阶段, COD 和色度的去除率随着投药量的增加而大幅度增大, 在投药量为 155 mg/L 时, COD 和色度的去除率达到最大, 分别可达 82.2% 和 94%, 此后随着投药量的增加 COD 和色度的去除率逐渐下降, 但色度去除率的下降幅度较小, 这可能是由于新型混凝剂 SE 中氧化核的脱色作用而产生的. 综合考虑, 其最佳投药量为 155 mg/L.

3.2 pH 值对 COD、色度去除率的影响

各取 600 mL 的印染废水水样置于 1 000 mL 的烧杯中, 将水样 pH 值分别调至 4、6、8、10、12, 加入相同量的 SE, 快速搅拌(200 r/min)30 s, 然后慢速搅拌(75 r/min)10 min, 沉淀时间 30 min 后取上清液进行测定, 试验结果见图 2.

由图 2 可见, pH 值为 4 时, COD 及色度的去除

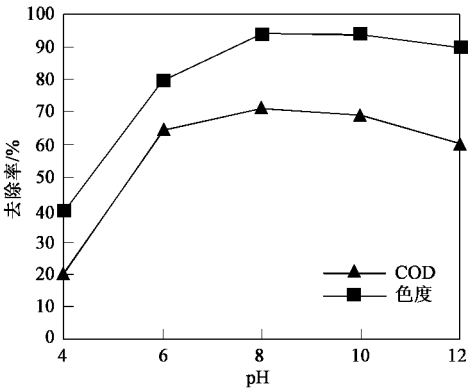


图2 pH值对COD和色度去除率的影响

Fig.2 Effect of pH value on the removal rate of COD and chromaticity color

率均很低;pH值为6时,COD及色度的去除率大幅度增加;pH在6~10范围内,COD及色度均有较好的去除率;对于COD,最佳pH为8,去除率为71%.当pH大于10,COD的去除率变小;对于色度,当pH为8~10时,色度的去除率达到最大(94%),在此范围内pH对色度去除率几乎没什么影响,当pH为12时,色度去除率开始有所下降,但影响很小,这说明SE具有较大的pH值适应范围.综合考虑,最佳pH为8~10.对于实际印染废水,大多pH为9~10,故SE对印染废水的处理是非常有效的,尤其适用于对色度处理要求较高的印染废水.

3.3 搅拌速度对COD、色度去除率的影响

各取600 mL的印染废水水样置于1 000 mL的烧杯中,分别加入相同量的SE,快速搅拌(200 r/min)30 s,然后对每个水样以不同的速度搅拌10 min,沉淀时间30 min后取上清液进行测定.其试验结果见图3.

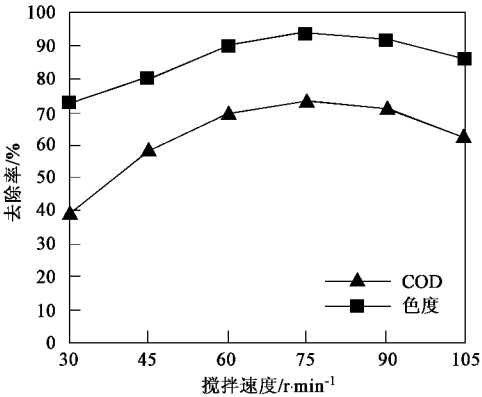


图3 搅拌速度对COD和色度去除率的影响

Fig.3 Effect of mixing speed on the removal rate of COD and chromaticity color

由图3可以看出,最佳搅拌速度为75 r/min,COD和色度的去除率分别为73.2%和94%.这是因为,搅拌速度太小,不利于吸附架桥作用的进行,生成的絮体碎小,不易沉淀去除,搅拌速度太大时,由于过度的碰撞和剪切作用,使得已形成的絮体又被打散,不利于沉淀去除.

3.4 沉降时间对COD、色度去除率的影响

分别取600 mL的印染废水水样置于1 000 mL的烧杯中,各加入相同量的SE,快速搅拌(200 r/min)30 s,然后慢速搅拌(75 r/min)10 min,沉淀后取上清液进行测定.其试验结果见图4.

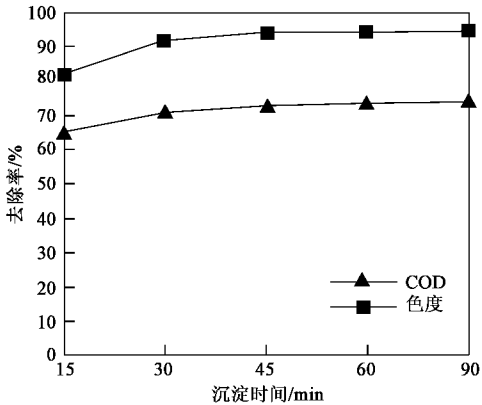


图4 沉降时间对COD和色度去除率的影响

Fig.4 Effect of the precipitation time on the removal rate of COD and chromaticity color

由图4可以看出,从总体趋势上来说,COD及色度的去除率随沉降时间的增加而增大.当沉降时间为30 min时,色度的去除率达到92%、COD的去除率达到71%,而后随着沉降时间的增加,COD及色度的去除率虽有增加,但增加很少,而沉降时间的增加将导致处理设备体积的增大,增加投资成本.因此,从经济角度考虑,最佳沉淀时间取30 min.

3.5 PAC、PFS及SE不同投加量对印染废水对比试验

在相同条件下,分别采用PAC、PFS及SE对印染废水(原水COD=785 mg/L、色度=620、pH=9.5)进行不同投加量试验,其试验结果见表1和表2.

由表1可以看出,PAC投加量在165 mg/L时,COD的去除率最高(56.7%);PFS投加量在155 mg/L时,COD的去除率最高(74%);SE投药量为155 mg/L时,COD的去除率最高(82.2%),SE为最好.由表2可以看出,虽然3种絮凝剂的投加量均是在155 mg/L时,色度的去除效果达到最好,但其色度去除率却相差很大,PAC、PFS及SE的色度去除率分别为57%、81%和94%,显然,SE为最好.

表 1 不同絮凝剂对印染废水 COD 的处理效果

Table 1 COD treatment efficiency of different flocculation agents on printing and dyeing wastewater						
絮凝剂投加量 /mg•L ⁻¹	PAC		PFS		SE	
	COD/mg•L ⁻¹	去除率/%	COD/mg•L ⁻¹	去除率/%	COD/mg•L ⁻¹	去除率/%
120	549	30	455.3	42	328	58.2
130	455	42	342	56.4	225	71.3
140	403.5	48.6	219.8	72	149.2	81
155	342	56.4	204	74	139	82.2
165	340	56.7	204.2	74	141.3	82
200	355	54	251	68	155	80.3

表 2 不同絮凝剂对印染废水色度的处理效果

Table 2 Chromaticity color treatment efficiency of different flocculation agents on printing and dyeing wastewater						
絮凝剂投加量 /mg•L ⁻¹	PAC		PFS		SE	
	色度	去除率/%	色度	去除率/%	色度	去除率/%
120	421	31.5	350	43	216	65
130	380	38	210	66	142	77
140	320	48	136	78	49	92
155	260	57	117	81	37	94
165	277	55	166	73	49	92
200	290	53	222	64	93	85

综合表 1 和表 2 可看出,当进水 COD 为 785 mg/L,色度为 620 倍,pH 为 9.5,若出水水质要求在 COD≤342 mg/L,色度≤277 倍时,PAC 的用量为 155 mg/L,PFS 的用量为 130 mg/L,SE 的用量则为 120 mg/L,SE 的用量比 PAC 减少 22.6%,比 PFS 减少 7.7%;如果要使 COD、色度达到《国家污水综合排放标准》(GB 8972-1996)二级标准,只有 SE 可一步达到(投加量在 155 mg/L 时,出水 COD 为 139 mg/L,色度为 37),而用 PFS 和 PAC 则不理想,尤其是色度问题.由于 SE 的价格低于 PAC 和 PFS,可大量节约药剂费开支,降低运行费用.

另外,从试验直观效果看,投加 SE 所产生的絮体大而密实,沉降速度最快,其次是 PFS,而 PAC 的絮体最小,沉降最慢.从产生的污泥量上看,投加 SE 所产生的污泥量最少,其次是 PAC,而 PFS 的污泥量最大.

4 SE 混凝脱色机理分析

从试验结果可看出,SE 无论是对色度的去除率,还是对 COD 的去除率均高于 PAC 和 PFS,这是由 SE 的组成决定的.SE 能与染料分子产生凝聚、电性中和、强氧化,吸附、离子交换,桥连、絮凝等多重作用,且可协同互补.

SE 的铝盐、铁盐组分在水中可水解生成各种形式的羟基多核配位化合物,这些水解产物具有凝聚和絮凝 2 种作用特性,废水中的染料分子和杂质对水解及聚合的各种产物进行强烈吸附.对于印染废水中的分散染料、直接染料、还原染料、硫化染料等疏水性或大分子染料,因其不溶于水而呈分散状态,很容易通过网捕作用而聚沉;对于印染废水中的活性染料等亲水性染料,SE 中的金属离子(铝离子、铁离子和镁离子)能与单个的染料分子发生化学反应,即可与可溶性染料形成结构复杂的大分子络合物(或螯合物),降低其水溶性,再被吸附在金属离子的水解产物上而沉降除去.同时,金属离子形成的氢氧化物能与某些水溶性染料分子中的发色团(—SO₃ 磺酸基)形成不溶性的磺酸盐沉淀.另外,这些氢氧化物具有较强的吸附作用可将染料分子吸附去除,降低印染废水的 COD 和色度.而 SE 氧化核中的氧化剂可以把染料的中间体氧化成醛、酸,最后再变成 CO₂ 和 H₂O,可将某些不饱和发色团的双键段打开,破坏发色团,将大分子断裂成小分子,使颜色变浅或去除,并且,SE 氧化核中的载体采用粉煤灰和活性炭,也具有吸附和离子交换作用,使脱色作用更加明显.正是由于 SE 的上述多重作用,才使 SE 具有较高的去除污染物能力,具有反应快、用量小、絮体大等

特点,而 PAC、PFS 的作用只是其中的一部分.

5 结论

采用 SE 处理印染废水, COD 和色度的去除率可达 83%、94%,具有反应快、用量小、絮体大、产生的污泥量少、出水水质好等特点. SE 对印染废水适用范围广,原料易得成本低,可作为印染废水处理高效实用的复合型混凝剂.

参考文献:

[1] 李家珍. 染色工业废水处理[M]. 北京:化学工业出版社, 1997. 74 ~ 75.

[2] 朱虹,孙杰,李剑超. 印染废水处理技术[M]. 北京:中国纺织出版社,2004. 16 ~ 18.

[3] 赵宜江,张艳,嵇鸣,等. 印染废水吸附脱色技术的研究进展[J]. 水处理技术,2000,26(6):315 ~ 319.

[4] 宋光溥,曹德身,汪永辉. 活性染料染色废水脱色的研究[J]. 环境化学,1986,5(4):25 ~ 29.

[5] 国家环境保护局. 纺织工业废水治理[M].北京:中国环境科学出版社,1999. 32 ~ 34.

[6] 季民,张宏伟,杨秀文. 染色废水混凝脱色机理的研究[J]. 中国给水排水,1992,8(5):4 ~ 8.

[7] 张林生. 印染废水处理技术及典型工程[M].北京:化学工业出版社,2005. 109 ~ 112.

[8] 汤鸿霄,羟基聚合氯化铝的混凝形态学[J]. 环境科学学报, 1998,18(1):1 ~ 10.

[9] Bottero J K, Axelos M, Tchoubar D, *et al.* Mechanism of formation of aluminum trihydroxide from keggin Al13 polymers [J]. J Colloid

Interface Sci, 1987, 177(1):47 ~ 57.

[10] 张自杰. 废水处理理论与设计[M]. 北京:中国建筑工业出版社,2003. 124 ~ 125.

[11] 张自杰. 环境工程手册(水污染防治卷)[M]. 北京:高等教育出版社,1996. 261 ~ 269.

[12] 何慧琴,童仕唐. 水处理中絮凝剂的研究进展[J]. 应用化工, 2001,30(6):14 ~ 16.

[13] 严瑞瑄. 水处理剂应用手册[M]. (第二版). 北京:化学工业出版社,2003. 188 ~ 190.

[14] 秦葵. 镁盐对水溶性阴离子染料废水的脱色研究[J]. 中国环境科学,1994,14(5):356 ~ 360.

[15] 贺启环,方华,张勇. 复合混凝剂处理染料废水的研究[J]. 环境污染治理技术与设备,2003,4(10):48 ~ 51.

[16] 余刚,杨志华,祝万鹏,等. 染料废水物理化学脱色技术的现状与进展[J]. 环境科学,1994,15(4):75 ~ 79.

[17] McMullan G, Meehan C, Conneely A, *et al.* Microbial decolourisation and degradation of textile dyes[J]. Appl Microbial Biotechnol, 2001,56:81 ~ 87.

[18] 方旭,刘强,边明华. 复合型混凝剂处理印染废水的研究[J]. 环境保护科学,2005,31(4):30 ~ 32.

[19] 贺启环,张勇,方华. 处理印染废水的复合混凝剂的研究进展[J]. 工业水处理,2002,22(4):1 ~ 4.

[20] 苏玉萍,奚旦立. 活性染料印染废水混凝脱色研究[J]. 上海环境科学,1999,18(2):88 ~ 90.

[21] 北京水环境技术与设备研究中心等. 三废处理工程技术手册(废水卷)[M]. 北京:化学工业出版社,2000. 68 ~ 69.

[22] 庞建峰,费学宁,王连生,等. 印染废水处理中混凝剂的研究与进展[J]. 天津城市建设学院学报,2003,9(1):16 ~ 18.

[23] 国家环保局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法[M]. (第三版). 北京:中国环境科学出版社,1997.