

# 几种混凝剂处理印染废水实验研究<sup>\*</sup>

洪金德 蔡 晓

(华侨大学化工学院, 泉州 362011)

**摘要** 通过常用的无机混凝剂, 如  $\text{PFS}$ ,  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  等处理印染废水的实验, 研究这些混凝剂的混凝性能. 实验结果表明: 在各自最佳混凝处理条件下, 这些混凝剂对含硫化、分散、碱性染料及相应助剂的混合印染废水的处理, 都有一定的效果. 混凝剂  $\text{PFS}$  处理的效果较为理想,  $\text{pH}$  范围可达  $5 \sim 11$ , 且色度、浊度的去除率都在  $80\%$  以上,  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  的去除率也在  $60\%$  以上. 因此, 选择  $\text{PFS}$  作为印染废水处理的混凝剂是可行的.

**关键词** 印染废水处理, 混凝剂, 混凝性能

**分类号** X 791

长期以来, 印染废水因其水量大、有机污染物含量高、色度深、碱性大、水质变化快且剧烈, 一直是国内外难以处理的工业废水之一. 特别是近几年化学纤维织物的发展, 仿真丝的兴起和印染后整理技术的进步, 使  $\text{PVA}$  染料、人造丝碱解物、新型助剂等难生化降解的有机物大量进入印染废水, 给处理增加了难度. 原有的生物处理系统  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  去除率大都由原先  $70\%$  下降至  $50\%$  左右, 而传统沉淀气浮法对这类印染废水的  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  去除率也仅为  $30\%$  左右. 另外, 色度的去除亦是印染废水处理的一大难题. 针对这些问题, 国内外开展一系列研究工作, 如新的生化处理工艺、高效脱色菌的筛选、高效脱色混凝剂的研究等等<sup>[1,2]</sup>. 然而, 基于规模、资金等原因, 我国中小企业特别是乡镇企业, 还是普遍采用混凝沉淀法来处理印染废水. 因此, 选择适宜的混凝剂是提高该法处理效果的关键. 文献 [3] 曾报道混凝剂  $\text{PFS}$  的混凝机理, 以及其对若干种废水的处理结果. 本研究在此基础上, 进一步选择  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  等几种无机混凝剂, 把其处理印染废水的效果与  $\text{PFS}$  处理效果进行实验比较.

## 1 实验方法

### 1.1 试剂

聚合硫酸铁  $\text{PFS}$  (自制液体产品): 总铁含量 ( $C_{\text{Fe}}$ ) 为  $2.78 \sim 2.82 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 原液的  $\text{pH}$  值为  $0.5 \sim 0.8$ , 密度 ( $\rho$ ) 为  $1.40 \sim 1.46 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ;  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (CP 级),  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (CP 级),  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  (AR 级),  $\text{AlCl}_3$  (AR 级),  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  (液体),  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (AR 级).

### 1.2 仪器

JJ-4 型六联旋转搅拌器, PHT-P 型酸度计, TL-1A 型污水 COD 速测仪, 721 型分光光度计, GDS 型光电式浊度计。

### 1.3 废水性质

印染废水取自附近乡镇企业, 性质变化大, 所取 20 多批水样性质都不相同。混合印染废水主要含有硫化、分散、碱性染料及相应助剂和浆料等。其水质的基本特征: pH 为 7.5 ~ 11.3,  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  (重铬酸钾法测定的化学需氧量) 为 235 ~ 588  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 色度为 315 ~ 708 倍, 浊度为 76 ~ 808, 外观颜色随染料而异, 久置有异臭。

### 1.4 实验方法

迅速测定印染废水的 pH、 $\text{COD}_{\text{Cr}}$ 、色度和浊度等值。取 1 000 mL 烧杯 6 只, 加入水样 800 mL, 用  $\text{H}_2\text{SO}_4$  或  $\text{NaOH}$  调节 pH 值。分别一次性加入相应混凝剂, 用六联旋转搅拌器快速搅拌 3 min, 慢速搅拌 5 ~ 10 min, 静置沉淀 30 ~ 60 min。取上层清液进行分析比较。

### 1.5 检测方法

(1)  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  值的测定。水样在 TL-1A 型污水 COD 速测仪上消解后, 在 30 mm 光程的比色皿, 610 nm 波长处用 721 型分光光度计测定水样的吸光度 OD 值(蒸馏水作参比)。然后, 将其与  $\text{COD}_{\text{Cr}}$ -OD 标准曲线对照, 查出相对应的  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  值。(2) 浊度用 GDS 型光电式浊度计测定。(3) 色度用稀释倍数法测定。(4) pH 值用 PHT-P 型酸度计测定。

## 2 实验结果

由于混凝处理包括吸附、凝聚和沉淀等一系列过程, 因而影响因素也较多。本实验研究各种混凝剂投加量和体系 pH 值对印染废水处理效果的影响。

### 2.1 混凝剂用量对色度、浊度和 $\text{COD}_{\text{Cr}}$ 去除率的影响

一般情况下, 废水处理效果随混凝剂用量的增加而增大。但当其用量增至一定值时, 再增加用量处理效果反而会降低。这是由于混凝剂的混凝沉淀作用要有吸附架桥机会。当混凝剂投加过量时, 虽然增加了络离子的数量, 但架桥所必需的粒子表面吸附活性点却少了, 架桥变得困难。同时, 由于同种粒子间相互排斥而出现分散稳定现象, 使所形成絮凝体重新变成稳定胶体<sup>[6]</sup>。实验发现, 混凝剂用量与废水中胶体与悬浮物含量有关<sup>[6,5]</sup>。由于印染废水性质变化很大, 每批废水最佳混凝剂投加量都必须由实验确定。PFS 用量(以体积分数  $\varphi_{\text{PFS}}$  表示)和  $\text{AlCl}_3$  用量( $C_{\text{AlCl}_3}$ )与色度去除率( $d_1$ )、浊度去除率( $d_2$ )、 $\text{COD}_{\text{Cr}}$  去除率( $d_3$ )的关系如图 1, 2 所示。从图 1 可以看出, 当  $\varphi_{\text{PFS}}$  为  $6.0 \times 10^{-4} \sim 1.8 \times 10^{-3}$ , 介质 pH 为 8.0 时, 色度和浊度的去除率都在 80% 以上,  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  去除率也达 60% 以上。

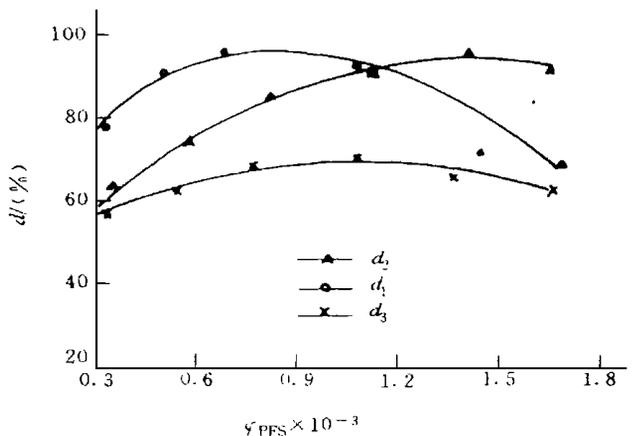


图 1  $\varphi_{\text{PFS}}$  与色度、浊度和  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  去除率的关系

从图 2 中可看到, 当  $AlCl_3$  用量为  $40 \sim 200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 介质的 pH 为 6.0 时, 色度去除率( $d_1$ )和浊度去除率( $d_2$ )在 80% 以上. 但  $COD_{Cr}$  去除率( $d_3$ )最高只有 60% 左右, 最低仅 30% 左右. 综合考虑,  $AlCl_3$  用量最好在  $40 \sim 120 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ .

### 2.2 pH 值对色度、浊度、 $COD_{Cr}$ 去除率的影响

体系 pH 值对混凝沉淀处理印染废水效果的影响是个综合因素, 不同混凝剂适宜的 pH 值范围也各不相同. 而且, 在不同 pH 值条件下, 各混凝剂水解聚合的形态也不一样<sup>[6,4,5]</sup>, 对印染废水中胶体颗粒和微小悬浮物混凝沉淀效果也不相同. 从图 3 可见, 当  $\varphi_{ES}$  为  $6.0 \times 10^{-4}$ , pH 值从 5 至 11 都可以得到较为满意的结果. 其余几种混凝剂最佳 pH 及用量范围见表 1.

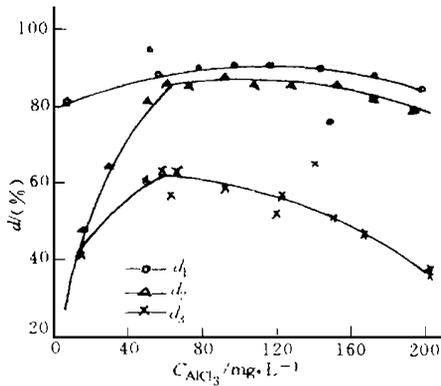


图 2  $AlCl_3$  用量与色度、浊度和  $COD_{Cr}$  去除率的关系

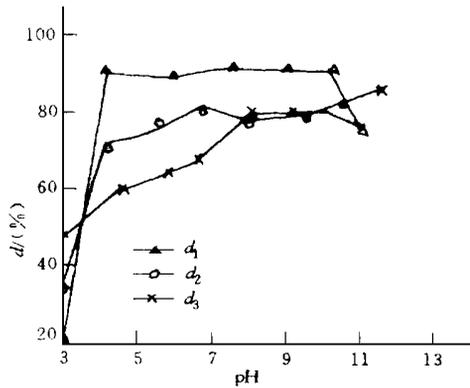


图 3 pH 值与色度、浊度和  $COD_{Cr}$  去除率的关系

表 1 几种混凝剂最佳 pH 及其用量<sup>[6]</sup>

项目	$AlCl_3$	$KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	$FeCl_3 \cdot 6H_2O$
pH	4 ~ 6	4 ~ 6	8 ~ 12	7 ~ 10
$C / \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	40 ~ 80	200 ~ 400	50 ~ 100	40 ~ 60

### 2.3 几种混凝剂在最佳条件下处理效果比较

PFS 混凝剂的最佳混凝条件由实验中得出,  $Al_2(SO_4)_3$  混凝剂最佳混凝条件由印染厂提供, 其余参考文献 6. 实验结果如表 2 所示. 从表 2 中可以看到, 几种混凝剂对色度和浊度的处理效果都很不错, 但对  $COD_{Cr}$  的处理效果, PFS 混凝剂显得比较好一些. 在实验中还发现,

表 2 几种混凝剂处理效果比较

项目	PFS	$FeCl_3 \cdot 6H_2O$	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	$AlCl_3$	$KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	$Al_2(SO_4)_3$
$m$ <sup>①</sup>	0.6	60.0	100.0	60.0	400.0	4.0
pH	8.0	10.0	12.0	6.0	6.0	7.0
$d_1 / (\%)$	93.3	83.5	77.0	90.4	93.8	85.4
$d_2 / (\%)$	87.0	78.9	75.8	86.1	91.0	85.3
$d_3 / (\%)$	68.8	65.5	67.1	60.0	53.9	59.9

①  $m$  为每升废液中混凝剂的用量, 其中 PFS 和  $Al_2(SO_4)_3$  的用量单位为 mL, 其它试剂的用量单位为 mg. PFS 处理印染废水时, 絮凝体形成速度和沉淀速度都较其余几种混凝剂快, 颗粒大而且致密. 在停止搅拌 5 min 后, 絮凝沉淀已有明显效果, 20 ~ 30 min 后絮凝体沉淀已较完全. 这是由于

PFS 是一种盐基性高价铁的大分子化合物,液体混凝剂本身就含有大量高价多核络离子,如  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ,  $[\text{Fe}_2(\text{OH})_2]^{4+}$ ,  $[\text{Fe}_2(\text{OH})_4]^{2+}$  等等,能与水以任意比例快速混溶,而无需先经水解聚合这一步骤.正是利用这些多核络离子对水体中胶体微粒的强烈吸附,通过吸附、架桥及交联,促进微粒聚集而产生絮凝.而且,它在吸附胶体微粒的同时,还发挥了电性中和的作用,中和悬浮物及胶体表面的电荷,降低电位颗粒失去稳定态,互相碰撞凝聚形成疏水性絮凝体从水中分离出来<sup>6,4,5]</sup>.因此,PFS 比其余几种混凝剂絮凝能力强、效果好的原因就在于此.

### 3 结论

(1) 上述几种混凝剂对印染废水处理均有一定效果.一般情况下,色度去除率几乎都在 80% 以上,最高达到 93%. 浊度去除率也基本上在 80% 以上.  $\text{COD}_{\text{cr}}$  去除率相对低一些,其中有 4 种混凝剂处理效果达到 60% 以上,最低也有 54%. (2) 通过反复实验比较,PFS 处理印染废水,其絮凝体大、沉淀速度快、pH 适应范围较宽.而且,从色度、浊度和  $\text{COD}_{\text{cr}}$  去除率等几项指标的综合考虑,PFS 作为印染废水处理适宜的混凝剂是值得考虑的.

### 参 考 文 献

- 1 沈东升,沈益民,冯孝善等.我国印染废水处理技术的现状和发展趋势.环境污染与防治,1996,18(1): 26~28
- 2 朱云,邓忠良.絮凝法处理印染废水研究新进展.广州化工,1996,25(2):6~11
- 3 蔡晓,洪金德.聚铁处理印染废水实验研究.华侨大学学报(自然科学版),1998,19(2):189~192
- 4 张建英,梁缘东,陈曙光.染色废水吸附混凝效应研究.环境污染与防治,1998,20(3):9~12
- 5 姚重华,顾国伟.混凝剂和絮凝剂.北京:中国环境科学出版社,1995.6~9
- 6 陈立丰.混凝法处理高浊度水.水处理技术,1995,(2):46~51

## Experimental Study on the Treatment of Wastewater from Textile Printing by Several Kinds of Coagulant Agents

Hong Jinde      Cai Xiao

(College of Chem. Eng., Huaqiao Univ., 362011, Quanzhou)

**Abstract** An experiment of treating wastewater from textile printing is performed by such inorganic coagulant agents as PFS,  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  for studying the coagulability of these coagulant agents. As shown by experimental results, these coagulant agents have some effects on the treatment of mixed textile printing wastewater containing sulfur dye, disperse dye, basic dye and corresponding assistants under respective optimal condition of coagulation treatment; among them, PFS brings about a fairly ideal effect, with an acidity of pH 5~11, a removal rate of color and cloudiness over 80%, and a removal rate of  $\text{COD}_{\text{cr}}$  over 60%. Thus it is feasible to choose PFS as suitable coagulant agent to treat wastewater from textile printing.

**Keywords** treatment of wastewater from textile printing, coagulant agent, coagulability