

doi:10.11835/j.issn.1674-4764.2013.05.001

聚合硫酸铁铝处理印染废水

郑怀礼¹, 冯力¹, 蒋贞贞¹, 尹航², 阳春¹, 谭铭卓³, 唐晓旻¹

(1. 重庆大学 教育部三峡库区生态环境重点实验室, 重庆 400045; 2. 重庆市水利投资(集团)有限公司, 重庆 401121;
3. 江门市慧信净水材料有限公司, 广东 江门 529000)

摘要:以钛白粉副产品七水硫酸亚铁和工业含铝材料为原料, 研制了1种无机高分子复合絮凝剂聚合硫酸铁铝(PFAS)用于印染废水处理, 通过扫描电镜分析发现新合成的聚合硫酸铁铝具有独特的空间立体褶皱状结构。在单因素的基础上, 探究了pH和PFAS投加量对印染废水的COD、浊度去除效果和形成污泥体积的影响, 以及PFAS与常见絮凝剂(PFS、PAC和CPAM)对印染废水除COD、除浊效果和生成污泥体积的比较研究。试验结果表明: 当PFAS投加量为0.30 g/L, pH为8.5时, 印染废水的COD去除率达到83.0%, 浊度去除率可达到95.0%, 生成污泥体积为52.8 mL, PFAS对印染废水的COD和浊度去除效果优于PFS、PAC和CPAM。

关键词:水处理剂; 聚合硫酸铁铝; 印染废水; 水处理

中图分类号: X703 文献标志码: A 文章编号: 1674-4764(2013)05-0001-06

Analysis on Polymeric Aluminum Ferric Sulfate (PFAS) in Printing and Dyeing Wastewater Treatment

Zheng Huaili¹, Feng Li¹, Jiang Zhenzhen¹, Yin Hang², Yang Chun¹, Tan Mingzhuo³, Tang Xiaomin¹

(1. Key Laboratory of the Three Gorges Reservoir Regions Eco-Environment, Ministry of Education,

Chongqing University, Chongqing 400045, P. R. China;

2. Chongqing Water Investment Group Ltd., Chongqing 401121, P. R. China;

3. Jiangmen Wealth Water Purifying Agent Co., Ltd., Jiangmen 529000, Guangdong, P. R. China)

Abstract: Polymeric aluminum ferric sulfate (PFAS) was developed by Industrial Grade ferrous sulfate heptahydrate and industrial aluminum sulphate (16% Al_2O_3). PFAS was used for printing and dyeing wastewater treatment. The new synthetic Polymeric aluminum ferric sulfate (PFAS) with a unique spatial fold-like structure was discovered by scanning electron microscopy analysis (SEM). The treatment efficiency was evaluated by investigated sludge volume and the reduction of removal rate of COD and turbidity of printing and dyeing wastewater by using single factor. The results show that the removal rate of COD is achieved 83.0%, the removal rate of turbidity is achieved 95.0% and the sludge volume is 52.8 mL when the coagulant dosage is 0.3 g/L and pH is 8.5. Meanwhile, compared with the common coagulant (PFS, PAC and CPAM) in application of printing and dyeing wastewater treatment, the performance on the removal of COD and turbidity of self-make PFAS is better than those of PFS, PAC and CPAM.

Key words: water treatment chemical; PFAS; printing and dyeing wastewater; water treatment

收稿日期: 2013-03-15

基金项目: 国家自然科学基金(51078366); 重庆市工业发展基金(产研专项: 10-cxy-09)

作者简介: 郑怀礼(1957-), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事水处理剂的合成及应用、水资源保护与利用研究, (E-mail) zhl@cqu.edu.cn.

近年来,在纺织工业中,印染废水^[1]的污染越来越严重^[2],据不完全统计,每年生产 1×10^5 t 染料,要产生 7×10^5 t 左右的印染废水^[3],对环境造成极大的破坏。印染废水中含有大量的有机物,成分复杂,其 COD_{Cr} 值高,碱性大,难以处理^[4-7]。印染废水的处理方法主要有曝气法、物化法^[8-10]、生物法^[11-12]、中和法、絮凝法、氧化法、吸附法、膜分离法等^[13-14]。邹华生等^[15]采用超声场耦合曝气生物填料塔处理印染废水,对印染废水的 COD_{Cr} 去除和色度都有较好的去除率,但是此方法处理过程麻烦,耗能高,不能够大范围使用。刘久清等^[16]采用混凝-膜生物反应器工艺处理印染废水,出水 COD_{Cr} 去除率高达 86.6%,BOD、色度、浊度以及悬浮固体(SS)质量浓度几乎为 0,虽然对印染废水的去除效果较好,但技术不太成熟,处理费用高。絮凝法对印染废水的处理具有效果稳定,成本低等特点,絮凝法被广泛应用与印染废水处理中^[17]。李荣庭等^[18]采用聚二甲基二烯丙基氯化氨(PDMDAAC)及其复合絮凝剂对 4 种模拟印染废水进行处理,PFAS-FeSO₄-PDMDAAC 复合絮凝剂处理直接黄棕和碱性玫瑰精模拟废水,其脱色率均较高,分别达到 95.17% 和 90.30%,具有较好的效果。混凝法用于印染废水具有较好的前景。

本文以钛白粉副产物七水硫酸亚铁和工业含铝材料为原料,制备出絮凝性能优越的聚合硫酸铁铝,具有水解强、絮凝时体积大、凝聚力强、沉降快、强度高、残余色度小等特点。主要研究了 PFAS 的制备方法,PFAS 投加量和印染废水的 pH 对印染废水的 COD、浊度去除效果的影响,并将自制的 PFAS 与市售絮凝剂(PFS、PAC 和 CPAM)进行了絮凝性能的比较,絮凝试验表明自制的 PFAS 絮凝性能优于市售絮凝剂(PFS、PAC 和 CPAM)。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

仪器: TU1900 紫外-可见分光光度计,北京普析仪器通用有限责任公司; ZR4-6 混凝试验搅拌机,深圳; DR2800 COD 仪,美国; ZBX-4 型浊度计,西南师范大学电子产品开发部; HJ-4 型多位磁力搅拌机,深圳天南海北实业有限公司; DK-S22 型电热恒温水浴锅,上海精宏实验设备有限公司。

试剂: 钛白粉副产物七水硫酸亚铁(重庆渝钛白有限公司); 工业含铝材料(山东); 工业浓 H₂SO₄(重庆川东化学试剂厂); 工业浓 HNO₃(重庆川东化学试剂厂); 工业 H₃PO₄(重庆川东化学试剂厂); 工

业 NaOH(重庆川东化学试剂厂); 除特别标注外均为分析纯,水为蒸馏水。

1.2 PAFS 絮凝剂的制备

将七水硫酸亚铁置于烧杯中,加入蒸馏水搅拌均匀的糊状硫酸亚铁混合液; 然后加入一定量的浓硫酸进行酸化; 在酸化后的混合液中加入一定量工业硫酸铝,搅拌均匀后加适量的蒸馏水稀释并搅匀; 将烧杯放入水浴锅中搅拌并加入浓硝酸,在一定温度下加热 30~60 min,同时缓慢搅拌; 在合成过程中加入适量磷酸促进聚合; 在搅拌的同时边缓慢滴加氢氧化钠溶液调节其碱化度,此后将所得产品静置熟化 24 h 得到棕色的液体。

1.3 絮凝实验

印染废水: 取自重庆市某印染厂,水质呈黑色,有臭味,浊度: 250~300 NTU, COD: 1 400~2 800 mg/L, pH: 8.4~8.9。

试验方法: 分别取 500 mL 废水置于烧杯中进行絮凝试验。加入一定量的絮凝剂后,用 ZR4-6 搅拌机以 $200 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 快速搅拌 2 min, $60 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 慢速搅拌 8 min, 沉降 30 min, 测污泥体积, 取上清液检测 COD 和浊度去除率, 实验皆在室温下进行。

COD 的测定采用重铬酸钾法(GB119142-89), 浊度采用 ZBX-4 型浊度计快速测定。

2 结果与讨论

2.1 扫描电镜分析(SEM)

将制备好的 PFAS 置于真空干燥箱中,于 70℃ 左右烘干,进行喷金预处理,扫描其形貌结构。其结果如图 1 所示,分别是扩大 50、500、2 000、3 000 倍。

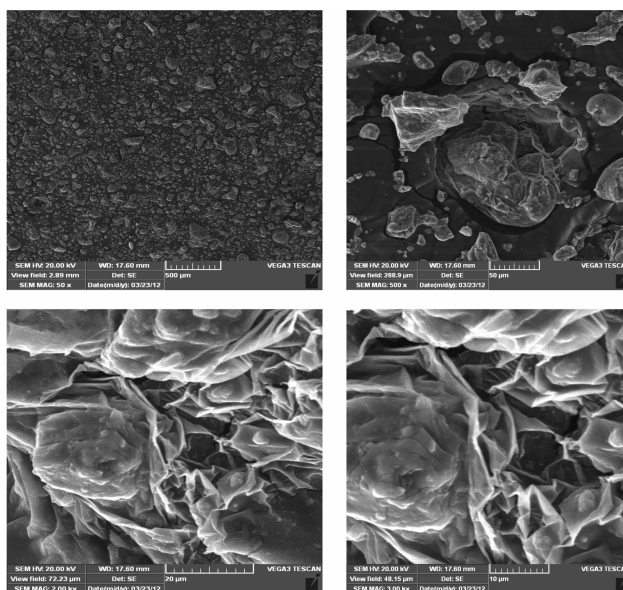


图 1 聚合物 PFAS 的扫描电镜图

通过电镜扫描,对合成的 PFAS 的形貌结构进行分析,结果见图 1。由图 1 可以看出合成后的聚合硫酸铁铝呈褶皱类花瓣状结构,呈现很强的凝聚态,与实际显示的外观粘稠性相符,这说明新合成的聚合硫酸铁铝具有独特的空间立体褶皱状结构,这种结构形状具有较大的比表面积和较强的吸附架桥能力,这样处理污染物时,通过网捕和吸附中的小颗粒,将胶体和悬浮物颗粒卷扫下来,形成絮状沉淀^[19]。

2.2 pH 对 PFAS 处理印染废水的影响

试验通过用浓度为 0.1 mol/L 的 HCl 和 NaOH 对印染废水进行 pH 调节,使得 pH 分别为 4.5、5.5、6.5、7.5、8.5、9.5、10.5。考察不同 pH 对 PFAS 处理印染废水的影响,其结果如图 2、图 3 所示。

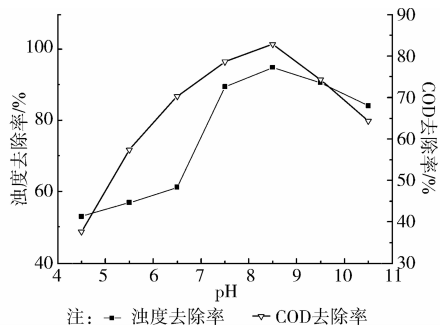


图 2 pH 对 PFAS 处理印染废水 COD 去除率的影响

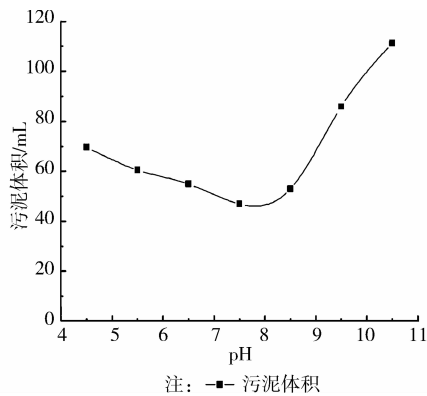


图 3 pH 对 PFAS 处理印染废水形成污泥体积的影响

由图 2 可知,当 pH 值为 7.5~9.5 时,浊度去除率均大于 89.7%,当 pH 值为 8.5 时,浊度去除率为 95.0%,水样的 pH 值对 COD 的去除率影响也较大。当 pH 值在 7.5~9.5 时,COD 去除率均较高,在 74.0% 以上,当 pH 值为 8.5 时,COD 去除率为 83.0%。这可能因为:当 pH 值过低时,印染废水中阳离子絮凝剂电中和能力减弱,从而混凝效果降低;随着 pH 值的增大,Fe(III)和 Al(III)水解形成很多单核及多核羟基络离子,具有极强的电中和能力,能吸附微粒以压缩双电层,使微粒脱稳,加之生成的聚

磷酸为高分子结构,具有很强的吸附架桥作用,因此 PFAS 混凝剂具有良好的混凝效果。当 pH 过高时,絮凝剂容易水解,混凝效果较低^[20]。印染废水水样的 pH 值为 8.4~8.9,所以不需要调节印染废水水样的 pH 值,就能达到很好的 COD 和浊度去除效果。

由图 3 可知,在 PFAS 投加量为 0.30 g/L 时,处理印染废水时,生成的污泥体积在 pH 为 7.5~8.5 时,污泥体积增长较少,这是因为在 pH 为 7.5~8.5 时 PFAS 絮凝剂具有极强的吸附架桥作用和良好的混凝效果,使得生成的污泥体积较为密实,易沉淀。

2.3 投加量对处理印染废水影响

试验考察了絮凝剂的投加量对印染废水处理效果的影响,PFAS 投加量分别为 0.10~1.10 g/L。由于印染废水本身的 pH 在 8.4~8.9 之间,试验水样不进行 pH 调节,研究结果如图 4、图 5 所示。

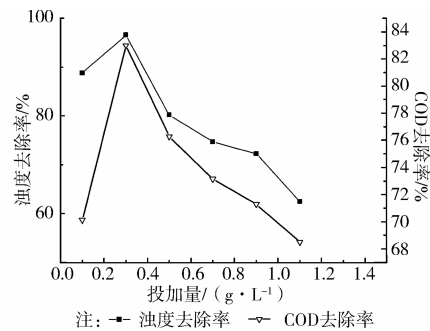


图 4 PFAS 投加量对处理印染废水 COD、浊度去除率的影响

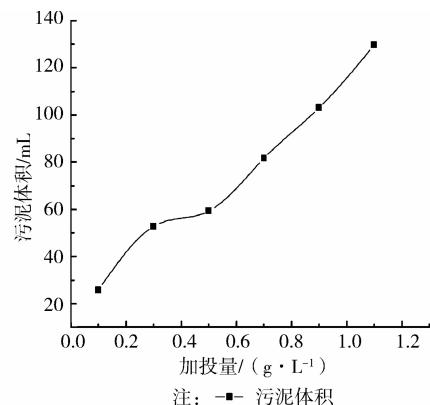


图 5 PFAS 投加量对处理印染形成污泥体积的影响

图 4 表明,随着 PFAS 絮凝剂投加量增大,印染废水中浊度及 COD 的去除率先逐渐增大,当混凝剂的投加量为 0.30 g/L 时,混凝效果最好,浊度去除率达到 95.0%,COD 去除率达到 83.0%,投加量继续增大,混凝效果反而变差,浊度和 COD 去除率下降。原因可能是开始投加絮凝剂时,由于能够降低微粒的表面 ζ 电位,胶粒之间的表面斥力下降,废水

中的微粒开始絮凝,随着 PFAS 投加量的增加,微粒的表面电位逐渐下降至零,印染废水的微体颗粒产生快速絮凝,继续增大 PFAS 的投加量,印染废水的微粒被过多的絮凝剂包裹,失去与其它微体胶粒结合的机会,这时微体胶粒的表面 ζ 电位又开始回升,斥力增加,达到另一种相对稳定的状态,出现反稳现象不易凝聚,导致絮凝效果变差^[21]。

由图 5 可知,生成的污泥体积都是随着 PFAS 投加量的增大而增大,但是在 PFAS 投加量为 0.30~0.50 g/L 时,污泥体积增长较少,这可能是因为在 pH 为 8.5 左右时,PFAS 投加量为 0.30~0.50 g/L 时,PFAS 絮凝剂具有极强的吸附架桥作用和吸附电中和作用,能够降低微粒的表面 ζ 电位,使得胶粒之间快速絮凝。

2.4 不同絮凝剂对处理印染废水的影响

根据絮凝试验方法,考察了不同絮凝剂 PFAS、CPAM、PFS、PAC 对印染废水的处理效果的影响,由于印染废水本身的 pH 在 8.4~8.9 之间,试验水样不进行 pH 调节,研究结果如图 6~图 8 所示。

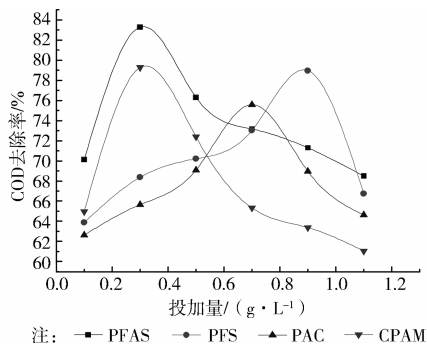


图 6 投加量对处理印染废水 COD 去除率的影响

由图 6 知:随着絮凝剂 PFAS、CPAM、PFS、PAC 投加量的增大,生活污水 COD 去除率的曲线均呈现出先增大后减小的趋势,PFAS、CPAM、PFS 与 PAC 的投加量分别在 0.30、0.30、0.90、0.70 g/L 时,印染废水 COD 去除率达到最大值,分别为 83.0%、79.0%、75.6%、79.3%。可见新合成的絮凝剂 PFAS 印染废水 COD 去除效果优于 CPAM、PFS 和 PAC。这是因为,PFAS 的水解产物是 1 种具有高正电荷、高聚合度的高分子化合物,通过扫描电镜发现聚合硫酸铁铝呈褶皱类花瓣状结构,这种结构形状具有较大的比表面积和较强的吸附架桥能力,因此在碱性条件下其 COD 去除效果强于 CPAM、PFS 和 PAC。

从图 7 可见,4 种絮凝剂对印染废水的浊度都具有一定的处理效果,但 PFAS 絮凝剂对印染废水

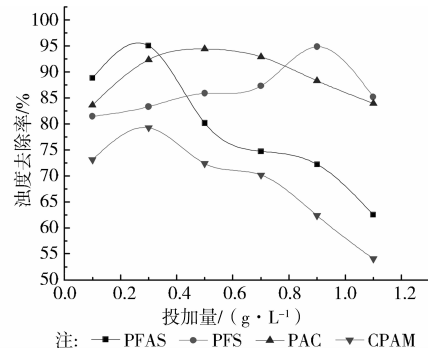


图 7 投加量对处理印染废水浊度去除率的影响

的浊度去除效果明显优于 CPAM、PFS 和 PAC,在 PFAS 的投加量为 0.30 g/L 时,浊度去除率为 95.0%。主要因为 PFAS 絮凝剂中含有大量的 Fe^{3+} 和 Al^{3+} 离子,具有较高的正电荷,可有效降低印染废水胶粒的电位,使其脱稳。PFAS 絮凝剂中的铁离子和铝离子在碱性条件下水解,不断生成带电的氢氧化物络合离子并形成多核羟基络合物,该络合物在较高的 pH 下的吸附架桥和网捕能力强,混凝效果好,能使难溶化合物及细小的颗粒从水中分离出来,更加强了吸附与絮凝沉降的过程^[22]。因此,PFAS 絮凝剂具有凝聚-絮凝两个过程,在处理印染废水时,集吸附电中和、凝聚-吸附架桥-沉淀网捕于一体。所以,与 CPAM、PFS 和 PAC 相比 PFAS 絮凝剂具有更好的絮凝沉降性能,其对印染废水的浊度去除效果好。

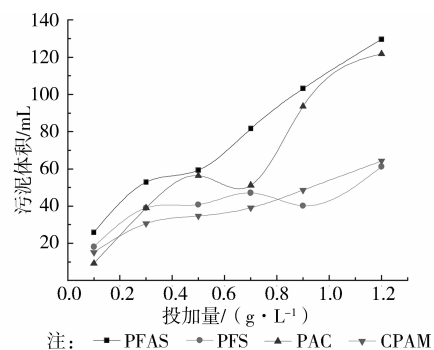


图 8 投加量对处理印染形成污泥体积的影响

由图 8 知,4 种不同的絮凝剂在投加量相同的时候,PFAS 在处理印染废水时生成的污泥体积多于 CPAM、PFS 和 PAC,同时 PFAS 在投加量为 0.30~0.50 g/L 时,污泥体积增加量较少,这主要是因为新合成的 PFAS 絮凝剂中 $\text{Fe}(\text{III})$ 和 $\text{Al}(\text{III})$ 水解形成很多单核及多核羟基络离子,具有极强的电中和网捕作用,电中和作用使印染废水中大多数胶体微粒脱稳,而网捕作用便将脱稳之后的胶粒紧紧网捕在一块,生成较多的污泥。

3 结 论

通过扫描电镜分析发现新合成的聚合硫酸铁铝具有特的空间立体褶皱状结构。对于浊度为 250~300 NTU, COD 为 140~2 800 mg/L, PH 为 8.4~8.9 的印染废水, 最佳投加量为 0.30 g/L, 最佳的 pH 为 8.5, 自制聚合硫酸铁铝絮凝剂的浊度去除率达到 95.0% 左右, COD 去除率达到 83.0% 左右, 生成污泥体积为 52.8 mL, 形成絮体较为密实。PFAS 和 PFS、PAC、CPAM 相比较而言, PFAS 在投加较小的情况下就可以获得较好的 COD 和浊度去除效果。

参考文献:

- [1] Ramesh B B, Parande A K, Raghu S, et al. Cotton textile processing: waste generation and effluent treatment [J]. *Journal of Cotton Science*, 2007, 11: 141-153.
- [2] Yue Q Y, Gao B Y, Wang Y, et al. Synthesis of polyamine flocculants and their potential use in treating dye wastewater [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 152: 221-227.
- [3] Lee J W, Choi S P, Thiruvenkatachari R, et al. Evaluation of the performance of adsorption and coagulation processes for the maximum removal of reactive dyes [J]. *Dyes Pigments*, 2006, 69: 196-203.
- [4] 孙超, 刘鹏飞, 曹建云, 等. 电解絮凝/水解酸化/MBR 工艺处理印染废水 [J]. *中国给水排水*, 2010, 26(8): 71-77.
Sun C, Liu P F, Cao J Y, et al. Electrocoagulation/hydrolysis acidification/MBR process for treatment of printing and dyeing wastewater [J]. *China Water & Wastewater*, 2010, 26(8): 71-77.
- [5] Shi B Y, Li G H, Wang D S, et al. Removal of direct dyes by coagulation: the performance of preformed polymeric aluminum species [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 143: 567-574.
- [6] Yuksel E, Gurbulak E, Eyvaz M. Decolorization of a reactive dye solution and treatment of a textile wastewater by electrocoagulation and chemical coagulation: Techno-economic comparison [J]. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 2012, 31(4): 524-535.
- [7] 张永利. 催化湿式氧化法处理印染废水的研究 [J]. *环境工程学报*, 2009, 3(6): 1011-1014.
Zhang Y L. Research of printing and dyeing wastewater treatment with catalytic wet oxidation technology [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2009, 3(6): 1011-1014.
- [8] Llegre C A, Moulin P, Maisseu M, et al. Treatment and reuse of reactive dyeing effluents [J]. *Journal of Membrane Science*, 2006, 269: 15-34.
- [9] Chu L B, Xing X H, Yu A F, et al. Enhanced treatment of practical textile wastewater by microbubble ozonation [J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2008, 86: 389-393.
- [10] Korbathi B K, Tanyola A. Continuous electrochemical treatment of simulated industrial textile wastewater from industrial components in a tubular reactor [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 170: 771-778.
- [11] 张永利, 李亮, 胡筱敏. 印染废水 CWAO 法处理中均相催化剂的研制 [J]. *东北大学学报: 自然科学版*, 2009, 30(9): 1189-1192.
Zhang Y L, Li L, Hu X M. Preparation of homogeneous CWAO catalysts to treat dyeing-printing wastewater [J]. *Journal of Northeastern University: Natural Science*, 2009, 30(9): 1189-1192.
- [12] Farabegoli G, Chiavola A, Rolle E, et al. Decolorization of Reactive Red195 by a mixed culture in an alternating anaerobic-aerobic sequencing batch reactor [J]. *Biochemical Engineering Journal*, 2010, 52: 220-226.
- [13] 孙超, 刘鹏飞, 曹建云, 等. 电解絮凝/水解酸化/MBR 工艺处理印染废水 [J]. *中国给水排水*, 2010, 26(8): 71-77.
Sun C, Liu P F, Cao J Y, et al. Electrocoagulation/hydrolysis acidification/MBR process for treatment of printing and dyeing wastewater [J]. *China Water & Wastewater*, 2010, 26(8): 71-77.
- [14] 冯勇, 吴德礼, 马鲁铭. 结构态亚铁羟基化合物还原预处理印染废水的效果和机制 [J]. *化工学报*, 2011, 62(7): 2033-2041.
Feng Y, Wu D L, Ma L M. Reductive pretreatment of printing and dyeing wastewater by ferrous hydroxy complex [J]. *CIESC Journal*, 2011, 62(7): 2033-2041.
- [15] 邹华生, 闫晓满, 黎民乐. 超声场耦合曝气生物填料塔处理印染废水 [J]. *华南理工大学学报*, 2009, 37(10): 140-144.
Zou H S, Yan X M, Li M L. Treatment of dyeing effluent by coupling ultrasonic field with aerated bio-packing tower [J]. *Journal of South China University of Technology*, 2009, 37(10): 140-144.
- [16] 刘久清, 刘婉蓉, 蒋彬. 混凝-膜生物反应器工艺处理印染废水 [J]. *中南大学学报*, 2009, 40(6): 1488-1493.
Liu J Q, Liu W R, Jiang B. Dyeing and printing wastewater treatment by combined coagulation-MBR technology [J]. *Journal of Central South University*,

- 2009,40(6):1488-1493.
- [17] Gao B Y, Wang Y, Yue Q Y, et al. Color removal from simulated dye water and actual textile wastewater using a composite coagulant prepared by polyferric chloride and poly dimethylallyl ammonium chloride [J]. Separation and Purification Technology, 2007, 54: 157-163.
- [18] 李荣庭, 郑雅杰, 彭振华, 等. PDMDAAC 及其复合絮凝剂对模拟印染废水的处理[J]. 中南大学学报, 2008, 39(4): 658-664.
- Li R T, Zheng Y J, Peng Z H, et al. Simulated dyeing wastewater treated by PDMDAAC and its composite flocculants [J]. Journal of Central South University, 2008, 39(4): 658-664.
- [19] 郑怀礼, 张会琴, 蒋绍阶, 等. 聚磷硫酸铁的形貌结构与絮凝机理[J]. 光谱学与光谱分析, 2011, 31(5): 1409-1413.
- Zheng H L, Zhang H Q, Jiang S J, et al. Topography structure and flocculation mechanism of polymeric phosphate ferric sulfate (PPFS) [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2011, 31(5): 1409-1413.
- [20] 郑怀礼, 陆兰英, 范伟, 等. 聚合氯化铝的制备及在微污染水处理中的应用[J]. 化学研究与应用, 2012, 24(4): 626-629.
- Zheng H L, Lu L Y, Fan W, et al. Preparation of poly aluminum chloride and application in micro-polluted raw water [J]. Chemical Research and Application, 2012, 24(4): 626-629.
- [21] 郑怀礼, 余炳宏, 阳春, 等. 聚磷氯化铝的制备新方法及其性能研究[J]. 土木建筑与环境工程, 2011, 33(5): 125-131.
- Zheng H L, Yu B H, Yang C, et al. On novel synthetic method and performance of polymeric phosphate-aluminum chloride (PPAC) [J]. Journal of Civil, Architectural & Environmental Engineering, 2011, 33(5): 125-131.
- [22] 郑怀礼, 焦世珺, 邓晓莉, 等. 响应面法优化聚磷硫酸铁的制备及其应用[J]. 环境工程学报, 2012, 6(1): 9-14.
- Zheng H L, Jiao S J, Deng X L, et al. Optimization of preparation and application of PPFS by response surface methodology [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2012, 6(1): 9-14.

(编辑 王秀玲)