

聚合氯化铁的改性及其在印染废水中的应用

鲁秀国 黄林长 过依婷 张 耀

(华东交通大学土木建筑学院,南昌 330013)

摘 要 以废弃的酸洗废液为原料制备出聚合氯化铁(PFC),壳聚糖(CTS)改性 PFC 得到复合型絮凝剂 CTS-PFC,将其用于印染废水的处理。结果表明:投加量相同的情况下,CTS-PFC 的絮凝效果要好于 PFC,而且受废水 pH 的影响更小;当 $m(\text{CTS}):m(\text{PFC})=1:2$ (质量比),投加量为 1.2g/L,沉降时间为 15min,CTS-PFC 对印染废水色度和化学需氧量(COD)的去除率达到了 93.7%和 72.3%。

关键词 印染废水,聚合氯化铁,壳聚糖,复合型絮凝剂

Modification of polyferric chloride and its application in dyeing wastewater

Lu Xiuguo Huang Linzhang Guo Yiting Zhang Yao

(School of Civil Engineering and Architecture, East China Jiaotong University, Nanchang 330013)

Abstract PFC was prepared from waste acid pickling waste as raw material, and modified with CTS to obtain compound flocculant (CTS-PFC). The obtained CTS-PFC was used for the treatment of printing and dyeing wastewater. The results showed that the flocculation effect of CTS-PFC was better than that of PFC under the same dosage, and the flocculation effect was less affected by wastewater pH value. When the mass ratio of CTS and PFC was 1:2, the dosage of 1.2g/L and the settling time was 15min, the removal rate of chroma and COD of dyeing wastewater was up to 93.7% and 72.3% respectively.

Key words dyeing wastewater, polyferric chloride(PFC), chitosan, composite flocculant

目前工业污水的排放量越来越大,使得受纳水体的污染愈发严重,水体的有机物及重金属含量超标,严重时甚至会危害人类的健康^[1]。而工业污水排放量中,印染废水做出了“巨大贡献”,每生产 1t 纺织品需要消耗 100~200t 水,其中废水占到了 80%~90%^[2]。该废水的特点是色度大、碱性强、浓度高、有机物含量高及成分复杂,属于难处理的工业废水^[3-4]。

聚合氯化铁(PFC)作为一种无机高分子絮凝剂,对于低温低浊度的水处理效果好,可以避免 Al^{3+} 的低毒性,但 PFC 的稳定性差^[5],影响其大规模的推广。壳聚糖(CTS)是近年兴起的一种有机高分子絮凝剂,也是一种在自然界中可再生、无毒副作用和降解性好的天然氨基多糖^[6]。CTS 分子链上的氨基和羟基很活泼,易与金属离子发生螯合作用,通过吸附架桥的作用去除水中的有机物和重金属离子^[7]。采用混凝法处理印染废水,具有占地面积小、操作简单以及处理效果良好等优点^[8]。本实验通过 CTS 改性 PFC 得到复合型絮凝剂 CTS-PFC,利用 PFC 和 CTS 的协同作用,达到强化絮凝弥补不足的

特点^[9-10],将得到的 CTS-PFC 用于印染废水的处理,为现实中印染废水的处理提供一定的依据。

1 实验部分

1.1 主要原料与仪器

氯酸钠、浓硫酸、浓盐酸、氢氧化钠、重铬酸钾、硫酸亚铁铵等,均为分析纯;实验水样:综合性印染废水,以活性染料为主,还有部分分散染料、不同助剂以及浆料等,其中化学需氧量(COD)为 800~1000mg/L,色度为 500~800 倍, $\text{pH}=9.0$ 。

智能型混凝实验搅拌机(SC2000-6E),武汉恒岭科技有限公司;分光光度计,上海高致精密仪器有限公司; pH 计(JPHS-3E 型),上海精科雷磁仪器厂;微波消解仪,汕头市环海工程总公司。

1.2 性能测试

COD 的测定采用重铬酸钾法,色度的测定采用稀释倍数法,沉降率通过分光光度计测定吸光度来计算沉降率(%),见式(1)。

$$\text{沉降率} = \frac{A_0 - A}{A_0} \times 100\% \quad (1)$$

基金项目:国家自然科学基金项目(51168013);国家自然科学基金资助(51768018);国家科技支撑计划项目(2014BAC04B03)

作者简介:鲁秀国(1964-),男,博士,教授,主要从事水污染控制的研究。

式中, A_0 为絮凝前的吸光度; A 为絮凝后静置一段时间后上清液的吸光度。

1.3 絮凝剂的制备

PFC: 以钢铁厂的盐酸酸洗废液为主要原料, 先对酸洗废液加入铁粉将其中的铁离子氧化成亚铁离子, 然后采用直接氧化法加入氧化剂氯酸钠, 待氧化反应结束后, 用氢氧化钠调节溶液的 pH (1% 的溶液) = 2~3, 最后陈化 12h, 得到具有一定盐基度的 PFC 溶液^[11], 将其配制成浓度为 20g/L 的溶液。

CTS: 白色粉末, 相对分子量 n 为 70 万~80 万, 脱乙酰度为 90%, 用 1% 的乙酸 (HAC) 配制成浓度为 1.0g/L 的 CTS 溶液, 现配现用。

CTS-PFC: 分别取上述 PFC 和 CTS 的溶液, 按一定的质量比搅拌混合, 陈化 1~2h 得到 CTS-PFC, 将其配制成浓度为 20g/L 的溶液。

1.4 絮凝实验

取 500mL 印染废水于 1000mL 烧杯中, 通过混凝实验搅拌机先快速搅拌 (150r/min) 1min, 其后以不同的速度搅拌 15min, 最后沉淀 30min 取上清液进行水质分析。通过 CTS-PFC 的质量比、投加量、沉降时间及印染废水的 pH 等因素考察 CTS-PFC 的絮凝效果。

2 结果与讨论

2.1 CTS 和 PFC 质量比对高岭土絮凝性能的影响

将高岭土配制成 5‰ 的模拟水样, 分别控制高岭土水样的 pH=8、9、10, 取 500mL 高岭土溶液, 将 CTS 和 PFC 按质量比为 1:3、2:3、1:2、1:1、2:1、3:2、3:1 混合, 分别陈化 1~2h, 向 500mL 高岭土溶液中投加不同质量比的 CTS-PFC, 投加量固定为 0.5g/L, 絮凝实验结束后沉淀 30min 去上清液测定吸光度, 结果见图 1。由图可知, CTS 是一种弱阳性的高分子聚合物^[12], 随着 CTS 在复合型絮凝剂中比重增加, 高岭土的沉降率呈现出先增加后下降的趋势, 在 $m(\text{CTS}):m(\text{PFC})=1:2$, pH=10 时, 沉降

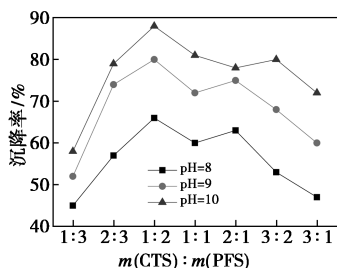


图 1 不同 pH 下 CTS 和 PFC 质量比对高岭土絮凝性能的影响

效果最好, 达到了 88%。这主要是由于 CTS 的相对分子质量比 PFC 小得多, CTS 比重增加, 会阻碍架桥的形成, 因此絮凝效果下降, 沉降率降低。

2.2 CTS-PFC 投加量对印染废水色度和 COD 去除率的影响

调节废水 pH=10, 选取质量比为 1:2 的 CTS-PFC, 控制投加量分别为 0.3、0.6、0.9、1.2、1.5 和 1.8g/L, 考察 CTS-PFC 投加量对印染废水色度和 COD 去除率的影响, 结果分别见图 2 和图 3。由图可知, 改性后 CTS-PFC 的絮凝效果要强于 PFC, 在投加量相同的情况下, CTS-PFC 对印染废水色度和 COD 的去除效果要好于 PFC; 色度随絮凝剂投加量的增加呈现出先增加后变化不大, 甚至有下降的趋势; COD 去除率呈现出一开始随絮凝剂投加量的增加而增加, 后逐渐减小的趋势, 当 CTS-PFC 投加量为 1.2g/L 时, 色度去除率和 COD 去除率达到最高, 分别为 95.7% 和 75.6%。原因是印染废水含有大量带负电的胶体物质, CTS-PFC 中含有大量带正电的离子, 在合适的 pH 下, 通过电性中和及吸附架桥去除有机物, 当絮凝剂投加量过多时, 废水中的胶粒被絮凝剂包围, 使其难以与其他胶粒结合, 难以凝聚, 故絮凝效果下降。

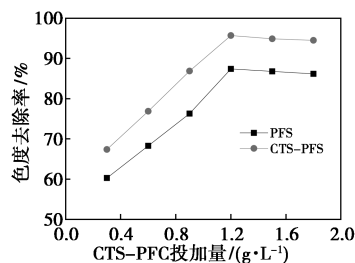


图 2 CTS-PFC 投加量对印染废水色度去除率的影响

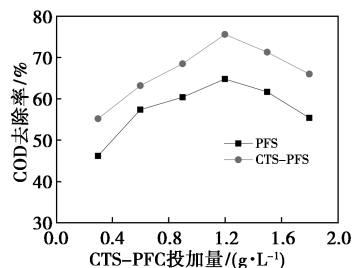


图 3 CTS-PFC 投加量对印染废水 COD 去除率的影响

2.3 pH 对印染废水色度和 COD 去除率的影响

选取 1.2g/L 质量比为 1:2 的 CTS-PFC 进行絮凝实验, 将废水的 pH 分别调至 6~7、7~8、8~9、9~10、10~11 及 12~13, 考察废水 pH 对实际絮凝效果的影响, 结果见图 4 和图 5。由图可知, pH=10~12 时, CTS-PFC 在色度和 COD 去除率方面有着比较好的效果, 而 PFC 在 pH=9~10 时, 去除效

果最好,说明 CTS-PFC 对于 pH 的适应性更广,在某些情况下不需要调节 pH。原因是 Fe^{3+} 易水解形成单核及多核羟基络合离子,这些离子具有电性中和能力,通过压缩双电层使得废水中的胶粒脱稳,此外 PFC 与 CTS 都是高分子絮凝剂,具有很强的吸附架桥能力。因此,CTS-PFC 具有很强的絮凝效果。

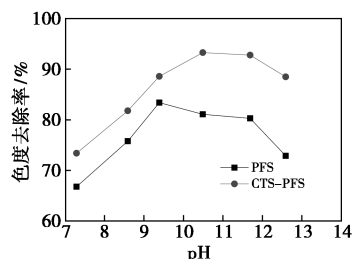


图 4 pH 对印染废水色度去除率的影响

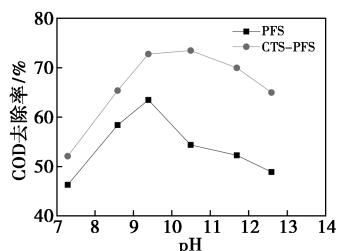


图 5 pH 对印染废水 COD 去除率的影响

2.4 沉降时间对印染废水色度和 COD 去除率的影响

在 pH=9~10, 添加 1.2g/L 质量比为 1:2 的 CTS-PFC 进行絮凝实验,通过分析改性前后絮凝剂的絮凝性能,考察沉降时间对其絮凝效果的影响,结果见图 6 和图 7。由图可知,色度和 COD 去除率随沉淀时间先升高,后基本维持不变。CTS-PFC 在去除色度的时候,沉降时间只需要 10min, PFC 却需要 15min; 在 COD 的去除方面, CTS-PFC 只需要

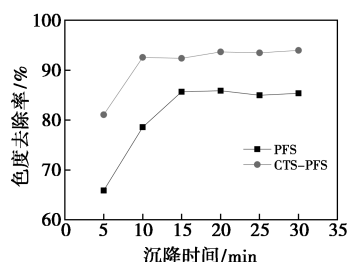


图 6 沉降时间对印染废水色度去除率的影响

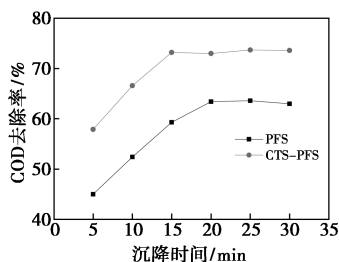


图 7 沉降时间对印染废水 COD 去除率的影响

15min 即可,而 PFC 的沉降时间需要 20min。

综上,反应最佳条件为:CTS:PFC=1:2,投加量为 1.2g/L,废水 pH=9~10,沉降时间为 15min,此时,CTS-PFC 对于色度和 COD 的去除率达到了 93.7%和 72.3%。说明复合型絮凝剂沉降迅速,沉降性能好,可以克服单一絮凝剂的缺点,故所需的沉降时间更短。

3 结论

(1)采用 CTS 改性 PFC 得到复合型絮凝剂 CTS-PFC,复合型絮凝剂可以“取长补短”,在分子链上的铁盐、氨基和羟基相互作用下,对废水的负电荷胶粒发挥电性中和、吸附架桥和网捕卷扫作用,表现出良好的协调效应。

(2)CTS-PFC 与 PFC 在投加量相同的情况下,CTS-PFC 絮凝效果要好于 PFC,同时改性后的 CTS-PFC 受废水 pH 影响更小。

(3)在废水 pH=9~10、CTS:PFC=1:2,投加量为 1.2g/L,沉降时间为 15min 的条件下,CTS-PFC 对印染废水色度和 COD 去除率分别达到 93.7%和 72.3%。

参考文献

- [1] 于清跃.印染废水处理研究进展[J].工业安全与环保,2011,37(8):41-43.
- [2] 孟范平,易怀昌.各种吸附材料在印染废水处理中的应用[J].材料导报,2009,23(13):69-73.
- [3] 王士峰,吴静,程澄,等.某印染废水的水质指纹特征[J].光谱学与光谱分析,2015,35(12):3440-3443.
- [4] 李昊,周律,李涛,等.臭氧氧化法深度处理印染废水生化处理出水[J].化工环保,2012,32(1):30-34.
- [5] 张瑜,任福民,张琼.聚合氯化铁复合型絮凝剂的性能比较研究[J].工业用水与废水,2007,38(1):73-77.
- [6] 宋庆平,王崇侠,高建纲.N-羧甲基壳聚糖的制备及其对重金属离子吸附研究[J].离子交换与吸附,2010,26(6):559-564.
- [7] Varma A J, Deshpande S V, Kennedy J F. Metal complexation by chitosan and its derivatives: a review[J]. Carbohydrate Polymers, 2004, 55(1): 77-93.
- [8] 陈凌,沙琳,张正红,等.聚硅酸铝铁(II)镁混凝剂的制备及其对印染废水的处理[J].水处理技术,2011,37(12):42-45.
- [9] 朱巨建,周衍波,张永利,等.壳聚糖的改性及其在印染废水处理中的应用[J].生态环境学报,2016,25(1):112-117.
- [10] 鲁秀国,刘艳,刘雪梅.改性聚氯化铝铁的制备及其处理印染废水研究[J].华东交通大学学报,2008,25(1):4-6.
- [11] 鲁秀国,黄林长,杨凌焱,等.聚合氯化铁的制备及相关改性研究进展[J].科学技术与工程,2016,16(34):134-140.
- [12] 田国鹏,张雯,魏刚,等.壳聚糖-铁絮凝剂的制备及其絮凝性能[J].北京化工大学学报(自然科学版),2008,35(4):47-51.

收稿日期:2017-03-14

修稿日期:2017-08-22