



聚硅酸铁混凝剂对制革废水的处理

隋智慧^{1,2}, 刘安军¹, 俞从正³

(1. 天津科技大学食品工程与生物技术学院, 天津 300457;
2. 齐齐哈尔大学轻工纺织学院, 齐齐哈尔 161006; 3. 陕西科技大学资源与环境学院, 西安 710021)

摘要: 用鼓风机铁泥作原料, 制备了一种无机高分子混凝剂聚硅酸铁 (PSF), 并将其用于制革废水的处理. 结果表明: PSF 混凝剂与聚硅酸铝 (PSA) 混凝剂配合使用, 在常温, pH7.5, PSF 混凝剂的用量为 75 mg/L 条件下, SS、色度及 COD_{Cr} 的去除率分别为 92.3%、89.5%、82.8%; 温度对 COD_{Cr} 去除率的影响很小; 与传统混凝剂 PAC (聚合氯化铝) 和 PFS (聚合硫酸铁) 相比, PSF 混凝剂具有混凝沉降速度快, 污泥体积小等特点.

关键词: 鼓风机铁泥; PSF 混凝剂; 制革废水; 废水处理

中图分类号: X756 文献标识码: A 文章编号: 1672-6510(2008)02-0006-04

Treatment of Tanning Wastewater with PSF Coagulant

SUI Zhi-hui^{1,2}, LIU An-jun¹, YU Cong-zheng³

(1. College of Food Engineering and Biotechnology, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China;
2. School of Light Industry and Textile, Qiqihar University, Qiqihar 161006, China;
3. School of Resource and Environment, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: A new type of inorganic polymer coagulant polysilicate ferric (PSF) prepared from blast furnace sludge as raw materials was used as coagulant in the treatment of tanning wastewater. The experimental results show that the removal rate of SS, chromaticity and COD_{Cr} is able to reach 92.3%, 89.5% and 82.8% respectively under such conditions as room temperature, pH = 7.5 and dosage of the coagulant 75mg/L, combined with polysilicate aluminium (PSA) flocculant. The temperature has little impact on the removal rate of COD_{Cr}. In comparison with the conventional coagulants, such as PAC (polyaluminium chloride) and PFS (polyferric sulfate), the coagulation performance of PSF is the best. The remarkable characteristics of this method are higher settlement rate and smaller sludge volume.

Keywords: blast furnace sludge; polysilicate ferric coagulant; tanning wastewater; wastewater treatment

我国制革行业每年排放废水 7 000 多万吨, 约占全国工业废水总排放量的 0.3%^[1]. 这些废水成分复杂、色度大、浓度高, 且生物难降解物质多, 是较难处理的一类工业废水. 采用混凝剂处理废水, 具有占地少, 设备简单, 运行管理方便等特点, 是废水处理行之有效的方法. 而高分子混凝剂以其良好的混凝效果广泛地应用于各类工业废水处理过程中. 其中, 聚硅酸铁是一类新型无机高分子混凝剂, 由于它们具有混凝效果好、原料来源广、生产成本低、处理后水中

的残留物少等优点, 已成为国内外无机高分子混凝剂研究的热点^[2-7], 在废水处理中具有广阔的应用前景. 鼓风机铁泥是炼铁过程中鼓风机气净化而产生的一种固体废物, 其粒度通常在 0.1 mm 左右, 它含有大量的氧化铁, 化工利用主要是从铁泥中提取精炭和铁精矿. 近年来, 环保工作者正在致力于开发研究它们的环保利用价值^[8,9].

本文以鼓风机铁泥为主要原料制备聚硅酸铁 (PSF) 混凝剂, 并将其用于制革废水的处理. 考察

收稿日期: 2007-11-23; 修回日期: 2008-03-18

基金项目: 黑龙江省教育厅科学技术研究项目 (10551339)

作者简介: 隋智慧 (1971—), 男, 黑龙江甘南人, 副教授, 博士研究生.

了 pH、混凝剂用量、水温等因素对混凝效果的影响,以获得 PSF 对制革废水的最佳处理效果。

1 聚硅酸铁混凝剂的制备

1.1 原料及化学组成

PSF 混凝剂的主要制备原料为鼓风机铁泥。鼓风机铁泥取自黑龙江某钢铁公司,其主要化学成分见表 1。

表 1 原料的化学组成(以质量分数计)

Tab.1 Chemical composition of the raw materials %

原料名称	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	C
鼓风机铁泥	8.14	4.03	48.94	2.92	1.67	31.46

1.2 制备方法

PSF 混凝剂是经过一系列物理化学加工处理制备而成的,其制备工艺流程如图 1 所示。

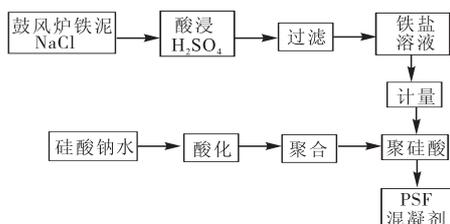


图 1 聚硅酸铁混凝剂制备工艺流程

Fig. 1 Technological flow of PSF preparation

酸浸是制备 PSF 混凝剂的关键一步,是在反应釜中进行的,要求铁的浸出率越高越好。实验表明,配合适量的助溶剂 (NaCl),硫酸对鼓风机铁泥中铁的浸出效果较好。实验确定酸浸条件为:浸取液中硫酸质量分数 20%,NaCl 质量分数 8%,浸取压力 0.4 MPa,浸取温度 85 °C,浸取时间 1.5 h,灰酸比 0.4。在此条件下,铁的浸出率在 95% 以上。制备时, $n(\text{Fe}):n(\text{Si})=(0.8\sim 1):1$;熟化时间 2~4 h。

PSF 混凝剂外观为淡黄色液体,有效质量分数约 8%,pH2.0 左右,平均相对分子质量 4×10^5 。该混凝剂主要成分为 Fe^{3+} 、 SO_4^{2-} 和聚硅酸阳离子,在通常条件下组分带正电,兼具混凝、吸附架桥和吸附脱色等多种功效^[10]。由存放实验确定其贮存稳定期至少 6 个月。

2 实验部分

2.1 主要试剂

PSF (自制);PSA (聚硅酸铝,自制);以煤矸石

灰渣 (电厂沸腾炉排渣)为主要原料制备而成,制备方法参见文献[11],pH2~3,有效质量分数 6.5%,相对分子质量 20 万左右;PAC (聚合氯化铝,工业品);PFS (聚合硫酸铁,工业品)。

2.2 废水水质

废水水样取自某制革厂综合废水,废水总排口 pH 8.9,硫化物 43.2 mg/L,SS 1 840 mg/L,COD_{Cr} 2 350 mg/L,BOD₅ 438 mg/L,Cr³⁺ 46.4 mg/L,色度 920。

2.3 废水处理工艺

将 PSF 混凝剂与 PSA 配合使用,对制革废水进行处理,其处理工艺流程如图 2 所示。

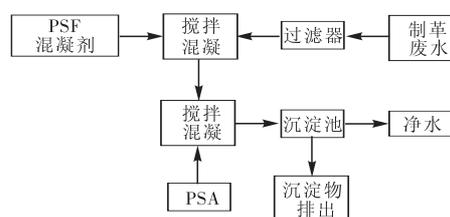


图 2 制革废水处理工艺流程

Fig. 2 Technological flow of wastewater treatment

2.4 实验方法

用 DBJ-621 型定时变速搅拌机在 1 L 的烧杯中进行实验。取 500 mL 废水,加入适量的 PSF 混凝剂,在转速为 260 r/min 下搅拌 2 min,使混凝剂充分分散。随后降低转速至 120 r/min,继续搅拌 8 min;然后加入一定量 (15.3 mg/L) 的 PSA 絮凝剂,以 180 r/min 搅拌 1 min,调节转速为 60 r/min 搅拌 8 min,静置 20 min 后取距液面 25 mm 处的上清液分析水质。用国家标准法测定 SS,用稀释倍数法测定色度,用标准重铬酸钾法测定 COD_{Cr}。

3 结果与讨论

配合适量 PSA 絮凝剂,用自制的 PSF 混凝剂对制革废水进行处理,结果如下。

3.1 pH 对混凝效果的影响

在常温及 PSF 混凝剂用量为 75 mg/L 的条件下,用稀硫酸和氢氧化钠溶液调节废水的 pH,考察 pH 对混凝效果的影响,结果见图 3。

图 3 表明,pH 对混凝剂的混凝效果有很大的影响,在 pH6~9 的范围内,混凝剂都具有很好的混凝效果。这是因为制革废水中的胶体物质带负电,而混凝剂中含有大量的 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 离子,在最佳 pH 范围内, $\text{Fe}(\text{III})$ 和 $\text{Al}(\text{III})$ 水解成单核及多核羟基络离子,

具有电中和能力,能吸附微粒以压缩双电层,使微粒脱稳,加之聚硅酸为高分子结构,具有很强的吸附架桥作用,因此,配合 PSA、PSF 混凝剂具有较好的混凝效果. 最佳处理效果为: pH7.5 时,SS 的去除率 92.3%, 色度的去除率 89.5%, COD_{Cr} 的去除率 82.8%.

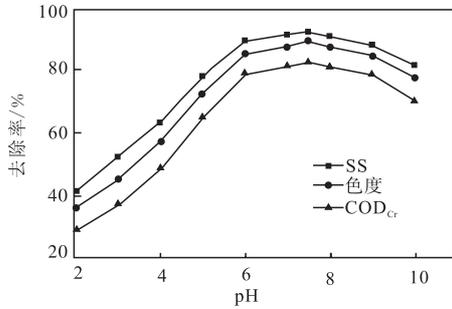


图3 pH对混凝效果的影响
Fig. 3 Effect of different pH on coagulation

3.2 混凝剂用量对混凝效果的影响

在常温及 pH7.5 条件下,分别用 PSF、PAC、PFS 混凝剂处理实验水样,其混凝剂用量与 COD_{Cr} 去除率的关系见图 4.

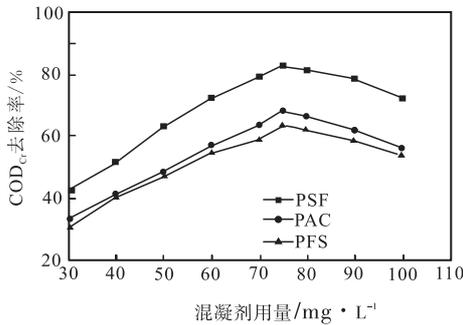


图4 混凝剂用量对混凝效果的影响
Fig. 4 Effect of different dosage on coagulation

从图 4 可以看出: PSF 混凝剂对废水的处理效果明显优于 PAC 和 PFS 两种混凝剂. 随着混凝剂用量的增加, COD_{Cr} 去除率先是明显增加; 当混凝剂的用量达 70 mg/L 后, 其变化减慢, 且当混凝剂用量为 75 mg/L 时, COD_{Cr} 去除率达到最大值; 之后, 随着混凝剂用量的增加, COD_{Cr} 去除率又逐渐下降. 这是因为混凝剂加入量少时, 混凝不充分, 混凝效果不好; 而混凝剂用量过大时, 废水中胶粒被过多的混凝剂所包围, 会使胶粒表面饱和, 失去同其他胶粒结合机会, 达到另一种稳定状态, 不易凝聚, 因而混凝效果也不好.

3.3 水温对混凝效果的影响

在 pH7.5, PSF 混凝剂用量为 75 mg/L 条件下,

考察废水温度对混凝效果的影响, 结果见图 5.

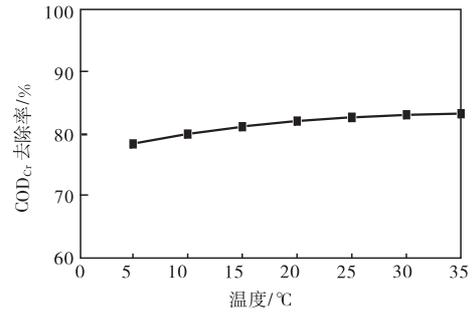


图5 水温与 COD_{Cr} 去除率的关系
Fig. 5 Relationship between temperature and removal rate of COD_{Cr}

由图 5 可见, 随着温度的升高, COD_{Cr} 去除率略有增加, 但这种影响很小, 当温度达到 25 °C 以上时, COD_{Cr} 去除率基本无变化. 当温度升高时, 水的黏度降低, 布朗运动加剧, 且无机混凝剂水解速度加快, 提高混凝反应速度. 因为在本实验条件下, 反应及沉降时间较充分, 因而温度对 COD_{Cr} 的去除率影响很小. 由此可见, 温度对 PSF 混凝剂的混凝效果影响甚微, 其使用可不受季节、区域的限制.

3.4 不同混凝剂对制革废水混凝效果的比较

配合 PSA, 分别用 PSF (最佳条件 pH7.5, 用量 75 mg/L)、PAC (最佳条件 pH6.8, 用量 92 mg/L)、PFS (最佳条件 pH6.3, 用量 104 mg/L) 三种不同混凝剂处理实验水样, 测定处理后水质 SS、色度、COD_{Cr} 及沉降速度, 其结果见表 2.

表 2 不同混凝剂对制革废水的混凝效果

Tab. 2 Results of treating tanning wastewater with different coagulants

混凝剂种类	SS 去除率 / %	色度去除率 / %	COD _{Cr} 去除率 / %	沉降速度 / cm · s ⁻¹
PSF	92.3	89.5	82.8	0.81
PAC	73.7	70.4	68.3	0.53
PFS	70.5	66.8	63.5	0.48

从表 2 可见, 三种混凝剂对制革废水都具有一定的处理效果, 但 PSF 的处理效果远远优于 PFS 和 PAC 的处理效果. 从实验现象也可证明这一点, 加入 PSF 的废水絮体量大, 沉降迅速, 絮体沉降速度最快. 这是因为 PSF 混凝剂与 PSA 配合具有如下特性: (1) PSF 混凝剂中含有大量的 Fe³⁺ 离子, 而 PSA 中含有大量的 Al³⁺ 离子, 它们具有高的正电荷, 可有效降低或消除水中悬浮胶粒的 ζ 电位, 使其脱稳; (2) Fe³⁺ 离子、Al³⁺ 离子在中性和弱碱性溶液中可发生水解而形成单核、多核羟基络离子, 随着缩聚反应的进行, 聚合物的电荷升高, 这些络离子能使水中胶

体杂质脱稳并相互结合成一定大小的粒子,发生电中和凝聚作用;(3)由于PSF和PSA中含有聚硅酸大分子,其相对分子质量达 10^5 数量级,具有较强的吸附架桥和网捕能力,能使难溶化合物及细小的颗粒从水中分离出来。这更加强了吸附与絮凝沉降的过程。因此,PSF具有凝聚—絮凝两个过程,在处理制革废水时,集电中和凝聚—吸附架桥—沉淀网捕于一体。所以,与PAC和PFS相比,PSF混凝剂具有优越的混凝沉降性能。

废水用PSF混凝剂处理后,废水中 COD_{Cr} 值为404 mg/L, BOD_5 值为166 mg/L, $\text{BOD}_5/\text{COD}_{\text{Cr}}=0.41$,可见,经PSF处理后的废水可生化性较好,可采用生化法进一步去除污染负荷。

4 结 论

(1) PSF混凝剂的使用范围较宽,在pH6~9范围内均具有很好的混凝效果,适用于弱酸、中性、弱碱性废水。

(2) PSF混凝剂与PSA絮凝剂配合使用,能有效降低制革废水中的SS、色度及 COD_{Cr} 。在常温、pH7.5及混凝剂用量为75 mg/L的条件下,SS、色度和 COD_{Cr} 的去除率分别为92.3%、89.5%和82.8%,其对废水的混凝沉降性能大大优于PAC和PFS混凝剂。

(3) PSF混凝剂的生产原料来源丰富,可以利用工业废渣和废酸碱,制备工艺简单,生产成本低,处理废水时用量较少,因此,费用较低,是一种较理

想的无机高分子混凝剂。

参 考 文 献:

- [1] 高忠柏,苏超英. 制革工业废水处理[M]. 北京:化学工业出版社,2001:3.
- [2] Hasegawa T, Hashimoto K, Onitsuka T, et al. Characteristics of metal-polysilicate coagulants[J]. Water Science and Technology, 1991 (23): 1713—1722.
- [3] Burnet G. Newer technologies for resource recovery from coal combustion solid wastes[J]. Energy, 1986, 11 (11): 1363.
- [4] 胡翔,周定. 高效无机混凝剂聚硅酸铁铝的研究[J]. 中国环境科学, 1999, 19 (5): 266—269.
- [5] 刘小平,马晓鸥,尹庚明,等. 活性红染料染色漂洗废水的混凝脱色[J]. 印染, 2005, 31 (1): 36—38.
- [6] 汤鸿霄. 无机高分子复合絮凝剂的研制趋向[J]. 中国给水排水, 1999, 15 (2): 1—4.
- [7] 田宝珍,张云. 铝铁共聚复合絮凝剂的研制及应用[J]. 工业水处理, 1998, 18 (1): 17—19.
- [8] Fornacht D R. Recycling of ferrous steel plant fines[J]. Iron and Steelmaking, 1981 (4): 22—26.
- [9] Felix A Lopez, Carlos Perez, Enrique Sainz, et al. Adsorption of Pb^{2+} on blast furnace sludge[J]. J Chem Tech, 1995, 62: 200—205.
- [10] 徐晓军. 化学絮凝剂作用原理[M]. 北京:科学出版社, 2005: 165.
- [11] 夏畅斌,何湘柱,易清风,等. 煤矸石灰渣研制硅酸铝混凝剂及应用研究[J]. 中国环境科学, 1996, 16 (5): 396—400.

作者署名须知

为使作者署名规范化,现将《中华人民共和国国家标准》(GB7713—87)中的有关规定节录于下:

“在封面和题名页上,或学术论文的正文前署名的个人作者,只限于那些对于选定研究课题和制订研究方案、直接参加全部或主要部分研究工作并作出主要贡献、以及参加撰写论文并能对内容负责的人,按其贡献大小排列名次。至于参加部分工作的合作者、按研究计划分工负责具体小项的工作者、某一项测试的承担者、接受委托进行分析检验和观察的辅助人员等,均不列入。这些人可以作为参加工作的人员一一列入致谢部分,或排于脚注”。

本刊编辑部