

镁对改善絮凝剂处理工业废水性能研究

周润娟

(安徽工程大学 电气工程学院, 安徽 芜湖 241000)

摘要:在优化活化聚硅酸制备工艺基础上,合理确定聚硅酸铝铁硼镁絮凝剂中镁的添加量,研究镁对絮凝剂表观特性及处理工业废水性能的影响。通过响应曲面法设计、开展实验,优化获得活化聚硅酸的最佳制备工艺;改变不同的镁添加量,找出镁的最佳添加剂量,通过絮凝剂储存时间,观察絮凝剂的表观特性;采用3种染料废水和一种焦化废水作为处理对象,对比研究了镁对改善废水化学需氧量(COD)和色度去除性能的影响。结果显示,按 $n_{\text{Mg}}:n_{\text{Si}}=0.4:1$ 加入镁盐的絮凝剂以较快速度凝结成固体形态,对4种工业废水均能获得较好的COD和色度去除效果,对脱色性能的提高更加明显。显示出镁在絮凝剂稳定与提高工业废水脱色性能方面的优势。

关键词:镁盐;聚硅酸;工业废水;絮凝剂;去除性能

中图分类号:X703.1

文献标识码:A

文章编号:1671-5322(2014)01-0074-05

工业废水受生产工艺影响,种类较多、处理工艺复杂^[1]。絮凝工艺作为工业废水的前处理,在降低后续处理难度的同时,减小了废水处理成本,在染料废水脱色、含重金属离子的工业废水、废水脱氮除磷等方面都取得了大量应用成果^[1,2]。阳离子型无机高分子聚硅酸在水体中具有良好的吸附架桥与网捕卷扫作用,有较好的絮凝效果,成为絮凝剂制备方面的研究热点^[3,4]。近年研究发现,在絮凝剂中加入镁盐制成的复合絮凝剂,可在一定程度上提高絮凝剂处理效果^[5]。徐灏龙等为解决染料废水脱色问题时,制备出含镁盐的新型絮凝剂,具有絮体大、沉降速度快、脱色效果较好等优点^[6]。然而,路平^[7]、Boon等人^[8]各自独立研究用镁盐絮凝剂处理染整废水,实验结果显示镁盐絮凝剂在处理水溶性染料时,残余色度仍然较高,难以达到排放标准,尤其是在处理红色、黄色废水时效果更差。含镁絮凝剂在已有研究成果中,其处理效果具有波动性,主要原因可能在于对絮凝剂中各种复合元素的添加量缺少合理确定依据,对制备过程的各个因子之间交互影响作用的忽视,易导致制备出的絮凝剂难以发挥最佳性能。

本文在Zhou等^[9]应用响应曲面法优化聚硅

酸制备工艺研究基础上,制备出考虑活化pH值、Si含量和活化时间3个因子之间交互影响的活化聚硅酸,加入铁、铝、硼元素,调节镁的添加量,制备得到新型絮凝剂,根据絮凝处理效果,合理确定镁的最佳添加量和对絮凝剂表观特性的影响,选取印染废水和焦化废水两类共4种工业废水,进一步验证制备出的新型絮凝剂的处理性能。

1 材料与方法

1.1 实验材料

1.1.1 实验药剂

包括 $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、浓硫酸(98%)、NaOH、 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (以上药剂均为分析纯)。

1.1.2 模拟废水

活性翠蓝K-GP染料,染料外观为蓝灰色粉末,化学类属为铜酞菁染料,易溶于水,属于活性、水溶性染料,水溶液呈深蓝色。

将活性翠兰K-GP染料置入600 mL烧杯中,加水溶解,用玻璃棒搅拌至充分溶解。然后将其移入2 000 mL的容量瓶中,以便实验取用。取少量模拟废水,稀释10倍,用可见分光光度计扫描吸收波峰,记下水样在最大吸收波峰时的吸收

收稿日期:2013-12-02

作者简介:周润娟(1984-),女,安徽太湖人,助教,硕士,主要研究方向为环境污染综合治理。

波长和此时所对应的吸光度 A_0 , 扫描出最大吸收波长为 608 nm, 在此波长下测其吸光度, 通过换算得到原水的吸光度 $A_0 = 7.47$, 采用重铬酸钾法测得其化学需氧量(COD)为 313.92 mg/L。

1.1.3 实际废水

直接墨绿 NB 染料, 来源于安徽工程大学纺织服装学院实验室, 其中直接墨绿 NB 属于直接染料, 化学类别为三偶氮染料, 外观为灰黑色粉末, 溶于水, 水溶液呈墨绿色, 其在水溶液中带负电荷。用紫外-可见分光光度计扫描出其最大吸收波长为 624 nm, 在此波长下测得的原水吸光度 $A_0 = 5.50$, 原水 pH 值 = 8。

活性艳红 K-2BP 染料, 与直接墨绿染料来源相同, 为活性染料范畴, 化学类别为单偶氮类染料, 外观为红色粉末, 为水溶性染料, 水溶液呈红色, 可见分光光度计扫描其最大吸收波长为 532 nm, 原水吸光度 $A_0 = 2.93$ 。

焦化废水, 取自芜湖市新兴铸管有限公司一沉池出水, 原水 COD 为 3 850.6 mg/L, 颜色略显黑色, 用稀释倍数方法测得其色度为 20, 较浑浊。

1.1.4 主要仪器

包括 PHS-25C 型酸度计, FA1004N 型电子天平, HH-2 恒温水浴锅, JJ-4A 六联电动搅拌器, 721 可见分光光度计。

1.2 实验方法

1.2.1 聚硅酸制备方法

首先根据单因素实验确定影响聚硅酸制备的主要因子和影响范围, 根据响应曲面法设计实验方案。根据文献[9], 采用 3 因素 3 水平共 15 个实验样本, 应用 Design-Expert 软件处理实验数据, 确定最优制备条件。

实验中采用活性翠兰模拟废水为主要处理对象, 设定新型絮凝剂中各复合元素与 Si 元素的摩尔比 $n_{(Fe+Al)}:n_{Si}:n_B:n_{Si}:n_{Mg}:n_{Si}$ 分别为 5:1、0.1:1、0.4:1, 制备出含不同性质活化聚硅酸的 15 种新型絮凝剂, 分别用于絮凝处理活性翠兰模拟废水, 记录 COD、色度去除率, 用于响应曲面法寻优。

为避免因酸度不够而造成聚硅酸在碱性条件下的凝胶现象, 实验中改变以往将酸加入到硅酸钠溶液中的做法, 而将硅酸钠溶液缓慢地加入酸中。在某一实验方案情况条件下, 称取一定量的 $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$ 固体, 置入 600 mL 的烧杯中, 加 50 mL 的超纯水, 充分搅拌至其完全溶解, 其水溶

液 pH 值在 9~10 之间。

取 600 mL 的烧杯一只, 慢慢的向里滴入 98% 的浓硫酸, 然后将已配好的硅酸钠溶液缓缓引入烧杯中, 待其冷却后, 用 PHS-25C 型酸度计测溶液的 pH 值, 根据实验要求, 通过加入氢氧化钠或浓硫酸调 pH 值至实验所需值。将配置好的溶液置入 60 °C 水浴锅中, 活化某一时间段后, 制备出对应某一实验方案的活化聚硅酸。

1.2.2 新型絮凝剂的制备方法

采取常用的共聚法制备新型絮凝剂, 在药剂的加入顺序上有严格的要求, 实验中铁盐最后加入。根据比例计算出所需各试剂的量, 按计算出的量称取 $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ 、 $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 、 $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ 、 $Fe_2(SO_4)_3 \cdot xH_2O$, 将称好的试剂按一定的顺序加入到已制备好的聚硅酸中, 置入烘箱熟化一段时间后, 即得到聚硅酸铝铁硼镁絮凝剂。

在研究活化聚硅酸制备阶段, 铁、铝、硼、镁等元素与硅含量的比值均采用 1.2.1 节中比值, 通过改变影响聚硅酸制备的活化 pH 值、Si 含量、活化时间值, 共制备出 15 种不同性质的絮凝剂。

在研究镁对絮凝剂处理性能影响阶段, 铁、铝、硼等元素与硅含量仍采用 1.2.1 节数据, 镁硅比 $n_{Mg}:n_{Si}$ 比从 0.1:1 到 1.0:1 变化, 共包括 6 组数据, 除 0.4:1 比值絮凝剂与 1.2.1 节制备出的 15 种絮凝剂中的某一种性质相同外, 共制备出 5 种不同性质的新型絮凝剂。

1.2.3 絮凝实验方法

取 1.2.2 节制备出的 20 种絮凝剂, 分别用于处理活性翠兰、直接墨绿、活性艳红及焦化废水。印染废水絮凝处理实验中, 取原水 600 mL, 用 NaOH 和硫酸调节溶液 pH 值, 加入一定量的新型絮凝剂, 用搅拌器搅拌, 先以 200 r/min 搅拌 4 min, 使絮凝剂充分分散在废水中, 随后降低转速至 100 r/min, 搅拌 5 min, 静置 20 min, 取上清液分析水质的 COD 和色度。

1.2.4 测试与分析方法

COD 采用《水和废水监测分析方法》(2002) 标准分析方法^[8]中的重铬酸钾法测定; 处理后的模拟废水透光率 A 采用 721 可见分光光度计测得。

分析方法中采用 Box-Behnken 中心组合设计原理^[10], 确定 15 组实验样本方案, 制备工艺优化采用响应曲面法寻优, 分析软件为 Design-Expert 8.0。

2 结果与讨论

2.1 活化聚硅酸制备

在单因素实验基础上,确定了影响聚硅酸活化效果的影响因素:活化 pH 值、Si 含量和活化时间,分别记为变量 X_1 、 X_2 、 X_3 。综合考虑聚硅酸活化效果,3 个因素的取值范围分别选取为 2~4、0.4~0.6、90~120。根据 Box - Behnken 中心组合设计原理,设计 3 因素 3 水平共 15 个实验点的实验方案。

依次开展实验,并记录 COD 与色度去除率数据,采用 Design - Expert 软件进行分析处理,进而得到活化聚硅酸的 3 因素最佳配比。综合考虑影响 COD 和色度去除效率的各因素,充分考虑生产成本和实验中的准确性,3 因素分别确定为活化 pH = 3、Si 含量为 0.5 mol/L、活化时间 100 min。由于活化聚硅酸制备内容已在文[9]中详

细说明,限于篇幅,本文不再赘述。

2.2 最佳镁盐添加量的确定

为考察镁硅比 $n_{Mg}:n_{Si}$ 在提升絮凝剂处理方面的作用,确定最佳镁盐添加量,分别选取 $n_{Mg}:n_{Si}$ 为 0.1:1、0.2:1、0.4:1、0.6:1、0.8:1、1.0:1。在已制备出的活化聚硅酸基础上,根据 Si 含量,依据 $n_{Mg}:n_{Si}$ 确定镁的相应添加量。以活性翠兰 K - GP 染料废水处理过程中,COD 和色度去除率为考察指标,分析不同的镁盐添加量情况下,新型絮凝剂 COD、色度去除率。

各种絮凝剂实验中,为验证絮凝剂中镁的加入对提高处理效果的影响,消除 pH 值、投加量、水力条件等絮凝实验因素的影响,废水 pH 值均调节为 6,活性翠兰、直接墨绿和活性艳红 3 种染料废水中新型絮凝剂的投加量均采用 0.6 mg/L,焦化废水较难处理,投加量采用 0.8 mg/L。实验结果见图 1 所示。

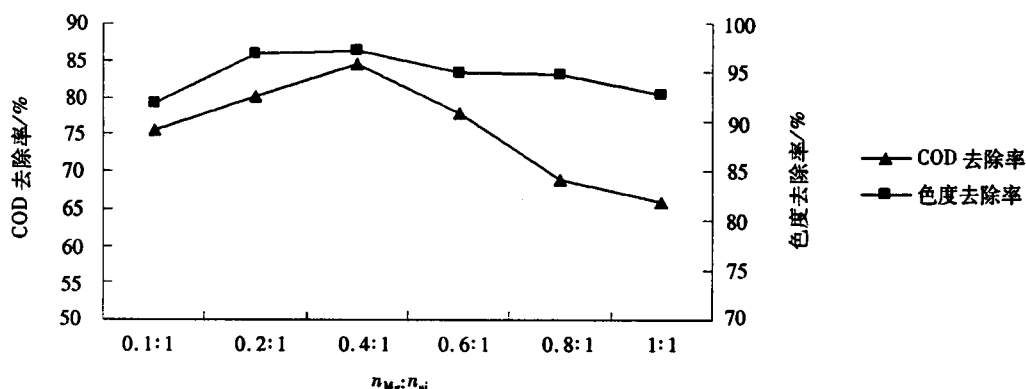


图 1 不同 $n_{Mg}:n_{Si}$ 对絮凝效果的影响

Fig.1 Effect of different $nMg:nSi$ on removal of COD and Color

从图 1 中可看出,当 $n_{Mg}:n_{Si}$ 在 0.4:1 到 0.6:1 之间时,絮凝处理后的上清液 COD 去除率和色度去除率均较高,分别达到 85% 左右和 95% 左右,结合实验原材料成本综合考虑,取 $n_{Mg}:n_{Si} = 0.4:1$ 作为新型絮凝剂的最佳添加量。

2.3 新型絮凝剂表现特性影响

在制备过程中,发现未加入镁的体系在熟化阶段仍呈液体状,絮凝剂活化时间较长,而加入镁盐的体系则很快凝结为固体。经 2 d 活化时间制备出的新型絮凝剂呈固体状,稍加碾磨,即得粉末状药剂。对比加镁和不加镁两种絮凝剂在分别存放 1 d 和 30 d 后的新型絮凝剂,加镁絮凝剂在存

放 30 d 后仍能保持固体特性,而不加镁絮凝剂 30 d 后发生部分液化。

GU^[11]曾对按常规工艺制备出的复合铁镁絮凝剂 PFMS,采用溴化钾压片法进行了红外光谱结构分析,证实实验中产生了新的羟基络合物聚合形态,认为加入镁盐所形成的絮凝剂以羟基桥联作用为主,可在一定程度上改变絮凝剂表现特性。刘占孟^[12]等的红外实验结果,在波峰 990~1 230 cm^{-1} 测出 Fe - OH - Fe、Mg - OH - Mg 的吸收峰,在波峰 512、625 cm^{-1} 处测出 Mg - OH 和 Fe - OH 的弯曲振动,进一步证实了新型聚合物的产生。

本文在研究聚硅酸铝铁硼镁絮凝剂制备过程中,再次观察到 GU^[1]、刘占孟^[2] 等人的实验现象,说明加入镁盐后的新型絮凝剂具有较好的稳定性,适合于大规模工业生产和推广应用。

2.4 镁对工业废水 COD 去除率的影响

通过加镁、不加镁两种情况,将制备出的絮凝剂分别用于处理直接墨绿 NB、活性艳红 K-2BP 染料废水及焦化废水。

通过不同工业废水的对比实验结果可知,加镁后制备出的新型絮凝剂在 COD 去除方面,均获得了一定程度上的提升。由于活性翠兰等 3 种染料废水性质相对单一,不加镁的新型絮凝剂已能取得不错的处理效果,加镁后对 3 种染料废水的处理效果均提升至 84.46%~88.57%,提升效果明显。

焦化废水一直以来都是污废水治理方面的一大难点,其所含难降解苯酚、吡啶等大分子有机

物,给预处理及后期的生化处理造成很大的困难^[1]。目前对焦化废水的预处理大多采用混凝沉淀法,一般采用聚合硫酸铁或聚合氯化铝,辅以聚丙烯酰胺为助凝剂进行处理,絮凝处理效果有限,特别当进水浓度过高时,处理后的出水难以满足后续处理单元的要求。

表 1 中,不加镁的新型絮凝剂对焦化废水的仅有 37.18%,微量镁盐加入后,其 COD 去除率增加至 60.85%,对提高焦化废水的絮凝处理作用更为明显,高于其它 3 种染料废水的 COD 去除率,提升达 23.7%,进一步说明了聚合物形态的改变对提高絮凝处理效果的影响。

2.5 镁对工业废水色度去除率的影响

在同样的实验条件下,分别针对活性翠兰等 4 种工业废水,取部分上清液,测试其脱色性能,实验结果见表 2 所示。

表 1 镁的加入对 COD 去除率的影响

Table 1 Effect of the addition of magnesium to the removal rate of COD				%
镁的加入情况	活性翠兰 K-GP	染料废水 活性艳红 K-2BP	直接墨绿 NB	焦化废水
加 Mg ($n_{Mg}:n_{Si}=0.4:1$)	84.46	88.57	88.34	60.85
不加 Mg	79.45	63.31	71.71	37.18

表 2 镁的加入对色度去除率的影响

Table 2 Effect of the addition of magnesium to the removal rate of Color				%
镁的加入情况	活性翠兰 K-GP	染料废水 活性艳红 K-2BP	直接墨绿 NB	焦化废水
加 Mg ($n_{Mg}:n_{Si}=0.4:1$)	97.32	75.77	92.46	84.36
不加 Mg	76.71	70.62	84.35	44.52

从表 2 加镁与不加镁两种新型絮凝剂的处理效果可知,不加镁的絮凝剂对 3 种染料废水已可取得 70.62%~84.35% 的处理效果,而添加镁盐后的处理效果均得到一定程度提升,其中对活性翠兰的处理效果达到 97.32%,脱色效果非常明显。说明新型加镁絮凝剂在处理染料废水时,水解生产的氢氧化镁沉淀表现出了较好的吸附脱色性能,其脱色效果明显优于未加镁盐的絮凝剂。

加镁新型絮凝剂对焦化废水脱色性能提升也较为明显,达到 84.36% 的去除率。实验中,通过肉眼观察加镁新型絮凝剂对活性翠兰和焦化废水,处理前后的效果,也可直观地验证镁对絮凝剂处理性能的显著提高。

3 结论

(1) 镁硅比 $n_{Mg}:n_{Si}$ 取 0.4:1 时,新型絮凝剂可以发挥较大的絮凝处理性能,其对活性翠兰模拟染料废水的 COD 去除率可达 84.46%,对色度的去除率达到 97.32%。

(2) 加镁制备出的新型絮凝剂性能较为稳定,可用较短的活性时间制备出固体状新型絮凝剂,且在储存期为 30 d 时,仍表现出稳定特性。

(3) 加镁新型絮凝剂,对活性翠兰、活性艳红、直接墨绿 3 种染料废水处理性能方面有较大提升,对难处理的焦化废水也能获得不错的处理效果,显示出新型絮凝剂的推广应用价值。

参考文献:

- [1] 刘尚超,薛改凤,张垒,等. 焦化废水处理技术研究进展[J]. 工业水处理,2012,32(1):15-17.
- [2] 毛艳丽,张延风,罗世田,等. 水处理用絮凝剂絮凝机理及研究进展[J]. 华中科技大学学报:城市科学版,2008,25(2):78-82.
- [3] 姜波,李芬,张彦平,等. 含硫化黑染料废水混凝脱色的试验研究[J]. 环境科学与管理,2009,34(12):78-80,84.
- [4] 秦秦,乌锡康. 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.
- [5] 刘梅红. 印染废水处理技术研究进展[J]. 纺织学报,2007,28(1):116-119.
- [6] 徐灏龙,彭振华. 新型染料废水脱色絮凝剂的合成及应用研究[J]. 环境科学与技术,2010,33(12):94-98.
- [7] 路平,王敏娟. 镁盐对印染废水脱色处理研究[J]. 工业水处理,2002,22(6):35-37.
- [8] Boon H T, Tjoon T T, Mohd O A K. Removal of dyes and industrial dyewastes by magnesium chloride[J]. Water research, 2000,34(2):597-601.
- [9] ZHOU R J, XU J P. Response surface methodological analysis on the optimization of poly-silicate preparation[C]. International Conference on Electric Technology and Civil Engineering, 2011:4 428-4 431.
- [10] 徐建平,周润娟. 响应曲面法优化复合絮凝剂的制备工艺及对染料废水处理研究[J]. 环境工程学报,2012,6(7):3 063-3 067.
- [11] GU Q B, LIU S S, ZHUANG X N, et al. Preparation and performance of in organic coagulant for landfill leachate pre-treatment [J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 2006,76(1):98-104.
- [12] 刘占孟,聂发辉,汪群慧,等. 新型铁镁复合絮凝剂的制备及其处理印染废水的实验研究[J]. 环境污染与防治, 2011,33(4):29-32.

Effect on the Magnesium Added Flocculant to the Industrial Wastewater

ZHOU Runjuan

(College of Electrical Engineering, Anhui Polytechnic University, Wuhu 241000, China)

Abstract: The aim of this study confirms the hypothesis that Magnesium added flocculants can improve the performance in wastewater treatment. Based on the optimal preparation of polysilicate by response surface methodology, the experiment was carried out. During the experiment, by varying the amount of magnesium added, we find the optimum amount of additive magnesium. By contrasting 1d and 30d storage time in both cases, we observed the apparent characteristic of flocculant. Three dyes wastewater and one coking wastewater were used to validate the newer magnesium added flocculant by comparative study of COD and color removal performance. The results shows that the newer flocculant with the addition of magnesium of $n_{Mg}:n_{Si}=0.4:1$ has a faster rate condense into solid form and the four industrial wastewater can obtain better removal efficiency of COD and color, but the bleaching performance improvement more obvious. Magnesium flocculant shows stability and improve industrial performance advantages Wastewater.

Keywords: Magnesium salt; Ppolysilicate; Industrial wastewater; Flocculant; Removal performance

(责任编辑:李华云)