

# 印染废水复合混凝剂的研究

贺启环 张 勇

(南京理工大学环境科学与工程系, 南京 210094)

**摘要** 本文分析了各种混凝剂的混凝机理与优缺点, 讨论了特定的混凝剂在印染废水处理中的特性及不同混凝剂之间的相互作用关系, 论述了染料分子结构与其存在状态及混凝效果之间的关系, 在此基础上提出了复合混凝剂处理印染废水的复配原则。

**关键词** 印染废水 混凝 复合混凝剂

## 1 概述

印染废水<sup>[1]</sup>主要含有染料、浆料、助剂、油剂、酸、碱、纤维杂质及无机盐等。具有成份复杂、高浓度、高色度、难降解等特点, 是我国主要有害废水之一。该类废水的治理首先要解决脱色问题, 目前常用的脱色处理方法有中和法、氧化法、吸附法、反渗透法、混凝法等。其中, 混凝法以其适应性强, 操作管理简单、基建投资低等优点而被广泛使用。但印染废水品种繁多, 同一种混凝剂应用于不同的印染废水其混凝效果存在很大的差异。因此, 结合染料分子结构, 通过对各种混凝剂的作用机理的深入研究, 研制开发高效复合混凝剂是目前混凝技术发展的主要方向之一。本文深入研究了各种无机混凝及有机高分子絮凝剂的作用机制, 在此基础上结合印染废水特点提出了印染废水复合混凝剂的复配原则, 为混凝法处理印染废水提供了理论指导。

## 2 混凝机理及混凝剂特性

在混凝过程中, 混凝剂在水中首先发生水解、聚合等化学反应, 生成的水解、聚合产物再与水中的颗粒发生静电中和、粒间架桥、粘附卷扫等作用生成粗大絮凝体再经沉淀除去。以上几种作用可能同时产生, 在不同条件下某种作用可能是主导因素。混凝反应的过程控制即通过对混凝剂的筛选、混凝反应条件的确定等使混凝反应能以最小的投药量达到最佳的处理效率。高效复合混凝剂能同时发挥几种混凝剂的优点, 使混凝法用于印染废水处理既经济, 又适用。

### 2.1 无机混凝剂及其特性分析

无机混凝剂主要包括 Al 盐和 Fe 盐两大系列, 此外, Mg 盐也有少量应用。传统的无机铝盐混凝剂包括硫酸铝和氯化铝, 因传统铝盐混凝剂在水解混凝过程中并未能完成具有优势混凝效果的形态(如  $Al_4(OH)_8^{4+}$ 、 $Al_7(OH)_{17}^{4+}$ 、 $AlO_4Al_{12}(OH)_{24}^{7+}$  等)<sup>[2-3]</sup>, 投药量

大, 混凝效果较差。鉴于此, 科学工作者开发了众多铝盐无机高分子混凝剂, 包括聚合氯化铝(PAC)、聚合硫酸铝(PAS)等, 大大提高了效果。铝盐混凝剂的缺点是矾花较多且松散, 不易沉降。因铝盐水解是吸热反应, 温度过低( $< 5^{\circ}C$ )时投药量较大, 另外, 铝对人体有毒害作用, 我国在 2000 年暂行水质目标中增加了铝的标准值为  $0.2mg/l^{[4]}$ 。为减少铝盐混凝剂对出水残留铝的影响, 除以无铝混凝剂(如铁盐)代替外, 还可通过复合的方法降低铝盐的用量。铁盐混凝剂包括硫酸铁、硫酸亚铁、氯化铁、聚合硫酸铁(PFS)、聚合氯化铁(PFC)等, 其混凝作用机理与铝盐相似, 但铁较铝有更强的亲 OH<sup>-</sup> 能力, 因此, 水解的速度远远快于铝盐, 铁盐当中  $Fe^{3+}$  对非水溶性染料在 pH 值 5~11 的范围内色度去除率高, 其主要机理是压缩双电层、吸附架桥等, 对绝大多数水溶性染料效果不理想, 但对水溶性酸性染料, pH 值在 5~7 的范围内由于吸附作用, 色度去除率较高, COD 去除率达 60%~70%。pH  $> 7$  时染料分子以阴离子形态存在而发生解吸, 导致色度及 COD 去除效率下降。对于  $Fe^{2+}$ , 因大多数染料分子均含有  $-SO_3H$ 、 $-NH_2$ 、 $-OH$  等基团, 在条件适当时(投加量和 pH 值)可与  $Fe^{2+}$  形成大分子络合物而降低其水溶性<sup>[5]</sup>, 混凝效果一般优于  $Fe^{3+}$ 。特别用  $Fe^{2+}$  处理水溶性偶氮染料, 在脱色的同时还可将其还原为胺类化合物, COD 去除率虽不高, 但废水 B/C 比显著提高, 为后续生化处理提供了可靠的保证。但  $Fe^{2+}$  对 pH 值在 8~9 范围内要求较高, 且在缓慢氧化为  $Fe^{3+}$  的过程中将消耗水中的  $O_2$ , 使出水溶解氧偏低。铁盐混凝剂, 如  $FeCl_3$  对设备的腐蚀能力较铝强, 采用聚铁时腐蚀性大大减弱。铁盐混凝剂所形成的矾花比铝盐易沉降, 且脱水性能好, 污泥量也少, 出水残留铁量一般远小于  $10mg/l$  的排放标准, 对水温的敏感性也不及铝。在无机混凝剂中, 镁盐作为单独的混凝剂用于废水处理中尚不广泛, 但 Mg 盐对印染废水的处理有特殊的功效, 其机理主要是

吸附作用。秦蓁<sup>[6]</sup>等通过实验发现镁盐对活性染料、酸性染料、直接染料等水溶性阴离子染料废水的脱色效果较好,染料分子中的磺酸基、羧基、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{OH}$ 等阴离子基团容易作为氢氧化镁表面的吸附作用点,因吸附是将整个染料分子去除,除色度去除率好外,COD去除率常可高于70%。Mg盐最佳pH值为11.5,若将其与 $\text{Fe}^{2+}$ 复合使用,则因共沉淀作用最佳pH可降至8.5~9。因有 $\text{Fe}^{2+}$ 的参与,该复合型混凝剂还可用于偶氮类染料的处理。Sato等<sup>[7]</sup>用1% MgO处理20mg/l的酸性染料废水,经混凝沉淀、过滤处理,脱色率达100%。对于个别染料分子如甲基橙,镁盐混凝剂在很小的投加量及低的pH值下即可达到较好效果,其机理是镁盐与染料分子化合为不溶性盐而去除。此外,镁盐作为混凝剂兼有脱氮除磷的效果<sup>[8]</sup>,其机理是形成不溶性络合物如 $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,是高效复合混凝剂的有效组成成份之一。聚硅酸<sup>[9]</sup>作为一种传统的助凝剂,其对胶体的混凝是通过吸附架桥使胶粒粘连完成,在聚硅酸中加入铁盐或铝盐后,聚硅酸所带电荷由负变正,水中胶粒一般带负电荷,可同时发挥电中和、吸附架桥、粘附卷扫等作用,达到良好的混凝效果。

## 2.2 有机高分子絮凝剂及其特性分析

高分子絮凝剂可分为阴离子型(基团 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{OSO}_3\text{H}$ 等),阳离子型(基团 $-\text{NH}_3\text{OH}$ 、 $-\text{NH}_2\text{OH}$ 、 $-\text{CONH}_3\text{OH}$ 等)、两性型(同时含有两种基团)、非离子型(不能电离的非电解质)。高分子絮凝剂由于分子量较大,溶入水中后分散为巨大数量的线性分子,对水中胶体悬浮粒子的吸附架桥能力强,对染料分子,尤其是水溶性染料废水比无机混凝剂具有更好的脱色性能,且对废水pH值要求较宽,但价格较高,一般为无机混凝剂的20~40倍。此外,一些合成的有机高分子絮凝剂如聚丙烯酰胺,因其单体具有毒性,用量要求较为严格。天然有机高分子絮凝剂无毒、可降解,处理效果好,如淀粉等,但存储易腐烂,经过改性的天然高分子絮凝剂克服了上述缺点,如华南理工大学研制的CGA<sup>[4]</sup>,由天然植物改性而成,有效成份是百万级多聚糖和纤维素衍生物,与PAC复合使用效果较好。合成有机高分子絮凝剂使用比较广泛,一些新型有机高分子絮凝剂如:(1)DC-491(季铵型阳离子高分子化合物),脱色效果较好;(2)611阳离子型高分子絮凝剂,适用于疏水性染料的处理;(3)PAN-DCD,以聚丙烯腈为高分子链,用双腈双胺与聚丙烯腈大分子上的腈基改性制得,对中性、酸性等水溶性染料废水处理脱色率在90%以上,COD去除率高于50%<sup>[10]</sup>;(4)FA-2号阳离子絮凝剂,是胺与甲

醛的缩合物,对酸性染料脱色效果优良,用量仅为无机絮凝剂的1/3<sup>[11]</sup>;(5)聚丙烯酰胺类有机高分子絮凝剂,该类絮凝剂占国内有机絮凝剂产量的80%,单独用于印染废水脱色率较差,一般用作助凝剂。有机高分子絮凝剂因其价格、毒性等方面的限制,制约了在工业废水处理中的使用。在具体应用上可将其与无机混凝剂复合,一方面降低运行成本及毒性,同时可发挥两种混凝剂的优点,达到较好的处理效果。

## 2.3 混凝助剂

在混凝剂中合理复合进助剂可大大提高其混凝效果。混凝助剂主要起调节pH值、提供碱度、提高低温低浊时的混凝效果及破坏亲水性有机杂质的稳定性、降低共存杂质,如 $\text{SO}_3^{2-}$ 、高级有机酸离子、 $\text{Cl}_2$ 、螯合物、表面活性物质等的不良影响。常用的助剂有(1)石灰乳,是最廉价的助剂,除可调节pH值外还有利于矾花的形成及污泥脱水,石灰乳中的 $\text{CaCO}_3$ 沉淀本身可提供凝聚的核心且有一定的吸附性能,其效果一般优于NaOH,缺点是析出泥量较多,后续处理负担加重;(2)NaOH、 $\text{NaHCO}_3$ 及 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,用于调节pH值及碱度;(3)一些氧化剂,如 $\text{Cl}_2$ 、 $\text{ClO}_2$ 、 $\text{O}_3$ 等也参与助凝过程,可将一些水溶性染料分子氧化为更易于混凝的形态,从而大大提高混凝效果;(4)有机助凝剂,如聚丙烯酰胺,可改善矾花沉降性能及脱水性能;(5)一些废弃物及天然物质如粉煤灰、膨润土、菱苦土、酸性白土、硅藻土等在印染废水处理中可起到很好的助凝作用。桑敏慧等<sup>[12]</sup>通过对比实验发现,粉煤灰在印染废水的混凝处理中为最优的助凝剂,0.1%加入量可使污泥沉降比减少5.2%,污泥相对体积缩小为原来的67.5%。

## 3 染料结构<sup>[1,13]</sup>与混凝

染料品种很多,处理时应建立在对染料结构及性质的充分了解之上。按染料分子中相同的基本化学结构或共同的基团以及染料共同合成方法和性质来分类,染料包括偶氮染料、蒽醌染料、蒽族染料、硫化染料、菁染料、三芳甲烷染料及含有杂环结构的染料;按其应用分类可归纳为直接染料、硫化染料、还原染料、酸性染料、分散染料、酸性络合染料、活性染料、冰染染料、阳离子染料等。各种染料在水中均以溶解态、胶体态或悬浮态存在,后者较易混凝除去。染料分子在水溶液中的存在状态与其结构密切相关。当染料中不含或少含亲水性基团如 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{OH}$ 时,在水中多以悬浮态存在,用无机混凝剂即可达到很高的去除率,如还原染料、分散染料、硫化染料、偶合后的冰染染料等;染料分子中含有亲

水性基团但染料分子量较大或分子内芳环在同一平面内,此时由于分子间的氢键缔合作用使染料分子有较大的聚集倾向,多以胶体态存在,用无机混凝剂也较易除去,如直接染料、部分活性染料等,其中直接染料分子的缔合程度与pH值关系密切,pH值越低则缔合程度越高,混凝效果越好;水溶性染料中含较多亲水性基团,分子量小不易发生分子间缔合,一般以接近真溶液的状态存在,如部分活性染料、中性染料、酸性染料、酸性络合染料、阳离子染料等,常规混凝剂通常不能达到满意的效果,用混凝法或混凝法后续生化处理时,选用高效复合混凝剂,实行无机-无机,无机-有机及助凝剂之间的复配,充分发挥各种混凝剂的不同混凝机理之间相互配合协同作用,通常能取得较好的处理效果。陈润铭等<sup>[14]</sup>用适量十二烷基苯磺酸钠做助剂,以复合混凝剂PFAS处理阳离子染料废水,助剂与染料分子发生化学反应转化为带负电荷的粒子,该粒子再与带正电荷PFAS胶体微粒发生电中和、吸附架桥等絮凝作用,脱色率高达99.5%。

#### 4 复合混凝剂复配原则

(1) 从经济性的角度进行复配。高效复合混凝剂的经济性应从四个方面考虑:降低混凝剂对水质如pH值等的要求,节约废水预处理费用;通过复合的方法,选用效果好,价格低的混凝剂种类进行复配;发挥复合混凝剂的高效性,降低用量,节约药剂费;降低污泥产生量,提高其沉降性能,节约后续处理成本。

(2) 确保复合混凝剂的高效性。为减少复配的盲目性,除要求对各种无机、有机混凝剂的特性有所了解外,还应了解各混凝剂之间的相互作用关系。例如,对于铝盐混凝剂<sup>[15]</sup>,在阴离子当中, $\text{SO}_4^{2-}$ 有较好的脱稳能力,具有最强的混凝作用, $\text{PO}_4^{3-}$ 对聚合铝有强的增聚作用,可增强聚合氯化铝的配位络合能力;在阳离子中将Fe盐复合进PAC中可大大提高处理效果<sup>[16]</sup>。聚硅酸作为混凝剂或助剂以其优异的性能越来越受到人们的关注,但因其稳定性等方面的原因限制了它的广泛应用。秦蓁<sup>[17]</sup>通过实验发现,金属离子可增加聚硅酸形成的絮凝体积,提高其低温絮凝效果,一些金属离子,尤其是 $\text{Fe}^{3+}$ 还可大大提高聚硅酸的稳定性能<sup>[18]</sup>。另一方面,有的两种电解质凝聚离子在扩散中互相影响,在吸附层中争夺吸附位置,电解质发生相互对抗而起减弱作用。充分发挥无机混凝剂强大的电中和能力和有机高分子絮凝剂的吸附架桥性能,从而保证了复合混凝剂的高

效性。李暖菲<sup>[19]</sup>以PAC、阳离子型高分子絮凝剂、助凝剂以一定比例配制而成三元复合絮凝剂TQC,该絮凝剂处理含酸性、活性染料及助剂的染色废水,脱色率可达95%,COD去除率可达90%,且用量少,pH值适应范围广,性能远优于无机高分子絮凝剂,也优于无机和有机絮凝剂并用效果。

(3) 结合废水性质及污染物结构、形态,研制开发系列化专用复合混凝剂。印染废水种类繁多,开发专用复合混凝剂应结合具体废水的性质如染料品种、色度、废水pH值等,选择合适的混凝剂进行复配。如对于水溶性阴离子染料,可选用Mg盐进行复配, $\text{Fe}^{3+}$ 适用于水溶性酸性染料废水处理, $\text{Fe}^{2+}$ 处理水溶性偶氮染料废水可提高其可生化性。各种混凝剂对废水最佳pH值的要求存在很大差异,例如 $\text{Fe}^{3+}$ pH值是5~7, $\text{Fe}^{2+}$ 8~9, $\text{Al}^{3+}$ 6~7, $\text{Mg}^{2+}$ 11.5,阳离子高分子絮凝剂在 $\text{pH} < 7$ 时易产生沉淀,而阴离子高分子则在 $\text{pH} > 7$ 时易产生沉淀。一些染料分子在水中的存在状态亦随废水pH值的变化而变化,如直接染料分子在酸性废水中聚集程度高,混凝效果好。对于以胶体态或悬浮态存在的染料品种,选用无机混凝剂进行复配即可取得较好的效果,而对于以溶解态存在的废水用无机与有机相结合的方法处理效果较好。

(4) 利用“三废”研制生产复合混凝剂。以废治废是印染废水处理中最经济、最实用的方法,某些行业废弃物如粉煤灰、煤碱石、铜矿渣等含有 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{MgO}$ 等,是制备复合混凝剂的极好原料。吴奇藩等<sup>[20]</sup>用铜矿渣制备了复合混凝剂FAS,其对印染废水的脱色率大于95%;刘万毅等<sup>[21]</sup>利用煤碱石制成复合混凝剂聚合硫酸氯化铝铁,该混凝剂用于分散染料废水的处理效果远远高于PAC;黄彩海等<sup>[22]</sup>用粉煤灰通过处理制成粉煤灰基混凝剂,该混凝剂对印染废水色度及COD的去除率均高于普通无机混凝剂。

(5) 节水回用原则。混凝法以其电中和、吸附、共沉淀等多种机制作用于废水,对废水中的多种组分均有较高的去除率,在水资源日趋紧张的今天,对于一些特定的废水如漂洗水、冷却水等废水的处理,结合工厂回用水的水质要求研制高效复合混凝剂,将大大节约用水量。

#### 5 结束语

混凝法用于废水处理目前在国内的运用已相当普遍。对于特定的印染废水,混凝剂的选择和投加量的多少是决定混凝效果的关键因素。复合混凝剂

的高效性在于各种混凝剂相互协调作用,在废水中充分发挥各自的优点,从而达到较好的处理效果。混凝剂的复配应建立在对混凝机理、混凝剂特性、废水性质等方面的充分了解之上。复合混凝剂用于印染废水的处理已有不少文献报道,其优越性也在实际应用中逐步得到体现,除印染废水外,复合混凝剂在含油废水、制革废水、高浊度原水及其它工业废水等方面的应用也取得了很大的成果。今后,复合混凝剂将在越来越多的方面得到应用,如目前国内普遍推广的城市污水一级强化处理,若利用高效复合混凝剂对色度、浊度、重金属离子等的高去除率将大大减轻后续处理负担,从而在经济性的基础上大幅度提高出水水质。复合混凝剂将成为混凝法主要研究方向之一。

#### 参考文献

- [1] 李家珍.染色工业废水处理.化学工业出版社.1997.第一版
- [2] 汤鸿霄.羟基聚合氯化铝的絮凝形态学.环境科学学报.1998:18(1)
- [3] Bottero J Y, Axelos M, Tchoubar D, et al. Mechanism of formation of aluminum trihydroxide form keggins  $Al_{13}$  polymers[J]. J. Colloid Interface Sci. 1997,117:47~45
- [4] 周勤等.给水原水处理中的混凝技术.工业水处理.1999:19(2),3~5
- [5] 苏玉萍等.活性染料印染废水混凝脱色研究.上海环境科学.1999:18(2),88~90
- [6] 秦策等.镁盐对水溶性阴离子染料废水的脱色研究.中国环境科学.1994:14(5),356~360
- [7] Sato Hirosh et al. Jap. Pat. No. 77,115, 562
- [8] 郭如新.氢氧化镁在工业水处理中的应用.工业水处理.2000:20(2),1~4
- [9] 胡翔等.聚硅酸系列混凝剂混凝过程动力学和机理研究.水处理技术.1999. 25(2): 114~117
- [10] 王艳等.PAN-DCD用于染料废水的脱色研究.环境化学.1995:14(6),531~536
- [11] 高华星等.高分子絮凝剂用于染色废水处理研究.环境污染与防治.1993:15(6),2~5
- [12] 桑敏慧等.印染废水处理中的助凝助沉试验.水处理技术.1999:25(4),239~242
- [13] 卢建杭等.印染废水混凝脱色与染料结构及混凝剂种类间的关系.工业水处理. 1999. 19(4):28~30
- [14] 陈润铭等.阳离子染料废水的脱色方法及其机理的研究.环境化学.1994:13(2),163~168
- [15] 李凡修.铝盐混凝剂作用机理研究进展.工业水处理.1999:19(5),15~17
- [16] 田宝珍等.铝铁共聚复合絮凝剂的研制及应用.工业水处理.1998:18(1),17~19
- [17] Hasegawa T, Hashimoto K, Onitsuka T, et al. Characteristics of metal-polysilicate coagulants[J]. Water Science and Technology, 1991,23:1713~1722
- [18] 秦策.金属离子对聚硅酸絮凝效果影响.工业水处理.1996:16(3),8~9
- [19] 李暖非.三元复合絮凝剂在染色废水处理中的应用.环境保护.1995: (1),15~16
- [20] 吴奇藩等.混凝剂FAS的制备及性能研究.环境科学.1995:16(3),41~43,51
- [21] 刘万毅等.复合絮凝剂PAFCS的絮凝研究.工业水处理.1996:16(4),29~30
- [22] 黄彩海等.粉煤灰基混凝剂制备及应用研究.环境科学.1995:16(2),47~49

## A Study on Complex Coagulants for Treating Wastewater in Dyeing and Printing Works

He Qihuan Zhang Yong

(Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094)

**Abstract** A discussion on the coagulants being employed in the treatment of wastewater in dyeing and printing works is presented. The mechanism of the treatment, special properties of each coagulant, the interaction relationship of different coagulants, the relationship between dye molecule structures, the state of dyeing with respect to coagulation effects as well as the advantages and disadvantages of various coagulants chosen were discussed briefly. The principle of setting complex coagulants postulated.

**Keywords** wastewater from dyeing and printing works complex coagulants

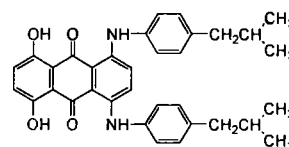
(收稿日期:2001年10月)

## 用5,8-二氯醌茜合成溶剂染料

据德国拜耳公司2001年申请的专利EP1074568介绍,由氯代羟基蒽醌在碱和惰性溶剂中,与伯芳胺反应可制备高收率和高纯度的溶剂染料。

5,8-二氯蒽醌(即5,8-二氯-1,4-二羟基蒽醌)9.30份、对叔丁基苯胺108份、磷酸氢二钠22.5份、邻二氯苯300份在150℃~170℃加热15小时,90℃加甲醇375份,回流1小时,得到结构为5,8-二(对叔丁基苯胺基)-1,4-二羟基蒽醌。它是一只性能优良的溶剂染料,其化学结构如下:

在上述结构中,若将对叔丁基苯胺基用乙醇胺基(即羟乙氨基)或邻甲苯胺基或对正丁基苯胺基取代。可分别得到C.I.溶剂蓝69、C.I.溶剂蓝101和C.I.溶剂绿28。



上述三只溶剂染料国外皆有生产,其中以C.I.溶剂绿28最为重要,国内宁波龙欣染化有限公司、杭州下沙恒升化工有限公司、昆山华旭精化有限公司等已投入生产。若将C.I.溶剂绿28进一步磺化可生成C.I.酸性绿28,后者也是一只重要的酸性染料品种,国内外均有多家工厂生产。

(冉华文)