

文章编号: 1673 - 9620 (2008) 02 - 0020 - 04

## 印染前处理废水的混凝沉淀研究<sup>\*</sup>

黄荣荣<sup>1</sup>, 石大安<sup>2</sup>, 胡琦<sup>3</sup>

(1. 江苏工业学院 化学化工学院, 江苏 常州 213164; 2. 江苏工业学院 环境与安全工程学院, 江苏 常州 213164; 3. 溧阳市环保局, 江苏 溧阳 213300)

**摘要:** 印染前处理废水水质成分复杂, 污染物含量极高, 是印染厂污水处理难以达标的重要原因。实验针对常州某棉纺织印染厂印染前处理车间废水水质特性, 选取硫酸亚铁 ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ )、聚合硫酸铁 (PFS)、聚合硫酸铝 (PAS)、聚合氯化铝 (PAC) 及钢铁厂废酸对印染前处理废水进行了混凝试验研究, 得出 PFS、PAC、PAS 及硫酸亚铁的最佳 pH 范围分为: 6.5、6、3、10 左右; 对于水质 的废水, PFS、PAC、PAS、硫酸亚铁及钢铁厂废酸的最佳投药量分为: 1 g/L、1.6 g/L、526.32 mg/L、4.4 g/L 及 40 mL/L, 对于水质 的废水, PFS、PAC、PAS、硫酸亚铁及钢铁厂废酸最佳混凝剂投药量分为: 1 g/L、2.1 g/L、210 mg/L、2.2 g/L 及 20 mL/L; 混凝最佳搅拌方式为: 快速搅拌 300 r/min 搅拌 2 min, 慢速搅拌 40 r/min 搅拌 10 min, 助凝剂阳离子型聚丙烯酰胺 (CPAM) 以投加 4 mg/L 为宜, 最佳沉淀时间为 20 min。在最佳混凝条件下, 钢铁厂废酸对原水的 COD 去除率可达 35% 左右。

**关键词:** 棉纺织印染; 前处理废水; 混凝剂筛选; 混凝条件优化

中图分类号: X 703.5

文献标识码: A

## Coagulation - Sedimentation Study of Dyeing Pre - Treatment Wastewater

HUANG Rong - rong<sup>1</sup>, SHI Da - an<sup>2</sup>, HU Qi<sup>3</sup>

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Jiangsu Polytechnic University, Changzhou 213164, China; 2. School of Environmental and Safety Engineering, Jiangsu Polytechnic University, Changzhou 213164; 3. Liyang Environmental Protection Bureau, Liyang 213300)

**Abstract:** The components of cotton dyeing pretreatment wastewater are very complex, including lots of pollutants. It is an important reason why the dyeing wastewater treatment is hard to meet the emission standard. According to the quality of the dyeing pretreatment wastewater from a cotton dyeing pretreatment plant, ferrous sulfate ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ), polymer ferric sulfate (PFS), Polymerization of aluminum sulfate (PAS), polyaluminum chloride (PAC) and the waste acid from steel plant were chosen to do the coagulation - sedimentation experiment, the best coagulant pH of PFS, PAC, PAS and  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  is about 6.5, 6, 3, 10; and the best dosage of PFS, PAC, PAS,  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  and waste acid for the first kind of wastewater are 1 g/L, 1.6 g/L, 526.32 mg/L, 4.4 g/L and 40 mL/L, for the second kind of waste water. The best dosage is: 1 g/L, 2.1 g/L, 210 mg/L, 2.2 g/L and 20 mL/L. The best mixing methods are: rapid stirring for 2 min with the speed of 300 r/min, slow stirring for 10 min with the speed of 40 r/min, the best polyacrylamide (CPAM) dosage is 4 mg/L and the most proper precipitation

<sup>\*</sup> 收稿日期: 2007 - 11 - 19

基金项目: 欧盟国际合作项目资助 (EC Project BD Asia Pro Eco/07/96638)

作者简介: 黄荣荣 (1945 - ), 男, 上海人, 教授。

time is 20 min. Under the best coagulant condition , the COD removal rate of waste acid from steel plant to the wastewater could arrive at about 35 %.

**Key words :** cotton dyeing ; pretreatment wastewater ; coagulants choosing ; coagulation condition optimizing

常州某印染厂前处理车间主要从事各种全棉和棉弹类梭织面料的印染前处理加工。车间每天排放废水约 300 ~ 400 t , COD (化学耗氧量) 值波动范围约为 6 000 ~ 30 000 mg/L , pH 为 13 左右。目前工厂对该车间废水先做一些简单的预处理措施 , 然后再与与染色废水混合集中处理 , 但处理效果并不是很好 , 最终的生化池出水 COD 值经常在 100 mg/L 左右波动 , 难以达到一级排放标准。

针对印染前处理废水的水质特性 , 本研究采取分质处理的思路对该车间的废水单独进行处理 , 以期使该车间废水在与其它工序废水混合之前水质大为改善、污染负荷大幅降低<sup>[1]</sup>。实验选取聚合氯化铝 (PAC)、聚合硫酸铝 (PAS)、聚合硫酸铁 (PFS)、硫酸亚铁 (FeSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O) 和钢铁厂废酸对印染前处理废水进行混凝沉淀实验 , 筛选出最适宜于印染前处理废水水质理的混凝剂 , 并进一步对混凝条件进行优化 , 以期使混凝效果达到最佳<sup>[2]</sup>。

1 实验部分

1.1 实验水质

实验用水取自该印染厂印染前处理车间。考虑到原水 COD 含量波动较大 , 选取 COD 含量较高 (水质 ) 与 COD 含量为年平均值左右 (水质 ) 的两种不同水质的废水来进行研究。最佳 pH 范围的确定实验水质为水质 , 最佳投药量实验用水水质为水质 和水质 , 见表 1。

表 1 实验用水水质状况

Table 1 The quality of the wastewater in the experiment

	(COD <sub>Cr</sub> ) / (mg/L)	pH	色度/倍	电导率/ms	(SS) / (mg/L)
水质	31 999	13. 27	1 000	37. 9	41 200
水质	10 661	12. 64	400	19. 3	21 300

1.2 实验主要仪器、药品

主要实验仪器有: 梅宇 MY- 3000 K 型六联搅拌机及其它水质分析仪器 , 水质分析按相应国家标准方法进行<sup>[3]</sup>。

实验使用的水处理药剂 PAC、PAS、PFS 使用时配成质量分数为 5 % 的水溶液 , w (FeSO<sub>4</sub> ·

7H<sub>2</sub>O) 配为 10 % 的水溶液 , 阳离子型聚丙烯酰胺 (CPAM) 配为 0. 2 % 的水溶液。钢铁厂废酸取自某钢铁厂 , 主要成分包括: 游离酸、Fe<sub>2</sub> SO<sub>4</sub>、Fe<sub>2</sub> (SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 及少量 Cr ( )、Cr、Ni、氟化物等。原水 pH 的调节用质量浓度为 15 % 的盐酸。

1.3 实验方法

在混凝剂的筛选工作中 , 确定废水的 pH 和混凝剂的投加量为主要考察对象。在考察 pH 对废水 COD 去除影响时 , 在 1 000 mL 烧杯中加入 500 mL pH 调为一定梯度的废水 , 固定混凝剂投加量为 10 mL , 搅拌 , 静置 30 min 后取上清液测定其 COD 值。计算 COD 去除率 , 得出最佳 pH 范围。在考察混凝剂投加量对废水 COD 去除影响时 , 调节废水 pH 至由前面实验得出的最佳 pH , 建立投药量序列 , 搅拌 , 静置 30 min 后取上清液测定其 COD 值。计算 COD 去除率 , 得出最佳投药量。

混凝优化主要考虑助凝剂的投加量、搅拌方式及沉淀时间对废水 COD 去除的影响。搅拌方式的正交实验按表 2 中选取的因素和水平作 L<sub>9</sub> (3<sup>4</sup>) 正交实验 , 计算 COD 去除率 , 通过极差分析得出最佳搅拌方式。在助凝剂最佳投加量的确定实验中 , 废水 pH、混凝剂投加量、搅拌方式均调至最优值 , 建立助凝剂投加量梯度 , 助凝剂在快速搅拌结束前 30 s 投加 , 废水静置 30 min 后取上清液测定其 COD 值 , 计算 COD 去除率 , 得出最佳投药量。在最佳沉淀时间的确定实验中 , 废水 pH、混凝剂助凝剂投加量、搅拌方式均调至最优值 , 搅拌后分别沉淀 10 min、20 min、30 min、1 h、2 h , 取上清液测定其 COD 值 , 计算 COD 去除率 , 得出最佳沉淀时间 (以上实验均作废水空白对照实验)。

表 2 正交实验因素及水平

Table 2 The factors and levels of orthogonal experiments

水平	快搅速度 (A)	快搅时间 (B)	慢搅速度 (C)	慢搅时间 (D)
	/ (r/min)	/ min	/ (r/min)	/ min
1	500	5	60	30
2	300	2	40	20
3	100	1	20	10

2 实验结果与讨论

## 2.1 混凝剂的筛选

### 2.1.1 pH 对混凝效果的影响

由图 1 可知, PFS、PAC、PAS 及硫酸亚铁的最佳 pH 范围分别为: 6.5、6、3、10 左右。相对于其它混凝剂, PAS 有着较好的混凝效果, 且出水较为清澈, 浊度去除率较高。但是其要求原水 pH 调至 5 以下才适宜于混凝处理, 而出水 pH 则需再用碱由 3 左右调至 7 左右才适宜于生物处理, 这需要消耗大量的酸和碱, 使其在棉纺织印染前处理废水的处理应用中受到较大的限制。

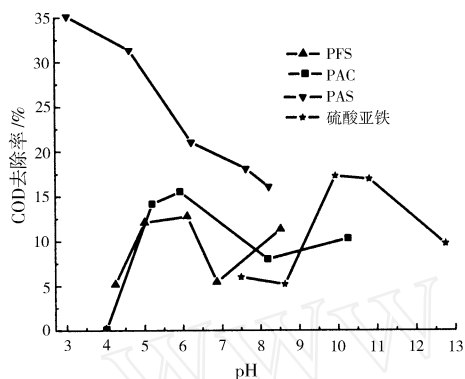


图 1 各种混凝剂不同 pH 条件下的混凝效果

Fig 1 Effect of different coagulants under different pH

### 2.1.2 投药量对混凝效果的影响

由图 2 知, 对于水质 的废水 (高浓度废水), PFS 需投加 1 g/L 以上方能达到较好的效果, COD 去除率为 15 % 左右; PAC 在投加 1.6 g/L 时达到最佳去除效果, COD 去除率为 25 % 左右; PAS 在投加 526.32 mg/L 时去除率最高, COD 去除率可达 35 %; 硫酸亚铁的投加量对其 COD 去除效果影响不大, 但 COD 去除效果不是很好, 基本

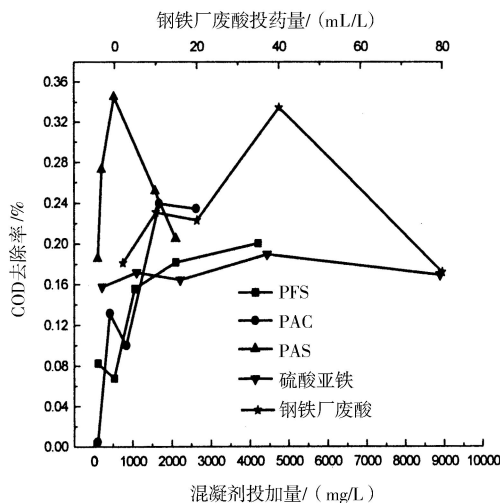


图 2 各种混凝剂不同投加量下的混凝效果 (水质)

Fig 2 Effect of different coagulants under different dosages (quality)

在 20 % 左右; 钢铁厂废酸在投加 40 mL/L 时效果最明显, COD 去除率达 33 % 左右。

而对于水质 的废水 (低浓度废水), PFS、PAC、PAS、硫酸亚铁及钢铁厂废酸在最佳 pH 下的最佳混凝剂投药量分为: 1 g/L、2.1 g/L、210 mg/L、2.2 g/L 左右 (往上投加效果不明显) 及 20~30 mL/L (20 mL/L 以上效果差别不大), 见图 3。与图 2 相比, 在最佳投药量时, 低浓度原水的 COD 去除率普遍要比高浓度原水去除率高 10 % 左右, 且药剂消耗量明显更少。

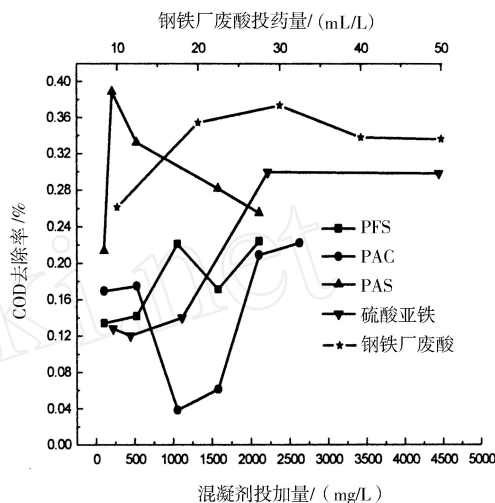


图 3 各种混凝剂不同投加量下的混凝效果 (水质)

Fig 3 Effect of different coagulants under different dosages (quality)

综合以上结果, 结合印染前处理废水的水质特性及后续生物处理的要求, 并考虑到处理成本, 认为钢铁厂废酸是最适宜的混凝剂, 因为: 使用钢铁厂废酸不需药剂费, 但混凝效果却不亚于其它混凝剂; 钢铁厂废酸在最佳投加量处可使出水的 pH 降低 4 个 pH 单位, 稍作 pH 调节即可用于后续的生物处理工艺, 既省去了调节 pH 的步骤, 又降低了处理成本; 钢铁厂废酸为钢铁厂的副产品, 由钢铁厂单独处理费用不低, 而用于处理印染前处理废水则实现了“以废治废”的目的。当然, 钢铁厂废酸也存在着一些缺陷: 比如钢铁厂废酸对废水的浊度去除率并不高, 且会增加出水的色度和盐度。另外, 废酸中含有的部分重金属离子可能会对生物存在一定的副作用。但总的来说使用钢铁厂废酸作为组合工艺的第一级预处理措施是可行的。

## 2.2 混凝实验条件的优化

### 2.2.1 搅拌方式的正交实验

搅拌方式的正交实验见表 3<sup>[4]</sup>。

通过对各因素的极差分析可以发现：最佳的搅拌方式为  $A_2B_2C_2D_3$ ，即快速搅拌转速为 300 r/min，搅拌时间为 2 min；慢速搅拌转速为 40 r/min，搅拌时间为 10 min。各因素对 COD 去除率影响的重要程度排序为： $A > C > D > B$ 。

表 3 正交实验及其分析  $L_9(3^4)$

Table 3 Results and analysis of the orthogonal experiments					
实验样	A/ (r/min)	B/min	C/ (r/min)	D/min	COD 去除 率/%
1	500	5	60	30	14.20
2	500	2	40	20	20.15
3	500	1	20	10	17.82
4	300	5	40	10	24.71
5	300	2	20	30	21.10
6	300	1	60	20	22.79
7	100	5	20	20	20.17
8	100	2	60	10	23.45
9	100	1	40	30	23.77
$K_1/\%$	17.39	19.69	20.15	19.69	
$K_2/\%$	22.87	21.57	22.88	21.70	
$K_3/\%$	22.46	21.46	19.70	21.33	
$R/\%$	5.48	1.88	3.18	2.01	

2.2.2 助凝剂最佳投药量的确定

由图 4 知 CPAM 的最佳投加量为 4 mg/L，且 CPAM 投加量是一个比较敏感的因素，投加量若适当，则可较大幅度地改善混凝效果、提高 COD 去除率，如果投加量不是很恰当，非但不能改善混凝效果，反而会使 COD 去除率低于不投加 CPAM 时的情况。这可能是由于过量的 CPAM 会使废水中的胶体物质带有过量的正电荷，使胶体之间相互排斥、絮凝性能变差。

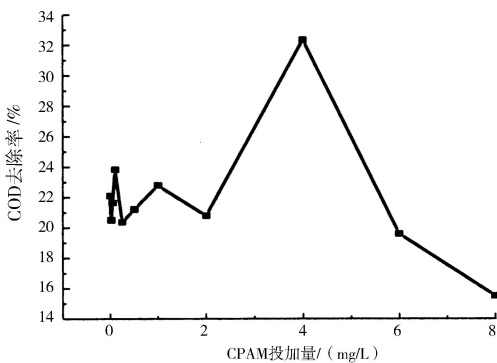


图 4 CPAM 投加量对 COD 去除的作用

Fig 4 Effect of the CPAM dosage on COD removal

2.2.3 最佳沉淀时间的确定

从图 5 中可以看出，沉淀 20 min 与沉淀 30 min 具有同等的 COD 去除率，沉淀 1 h 时去除率达到最高值，沉淀更长的时间后，胶体可能会发生再稳，导致出水 COD 值上升。故选取最佳沉淀时间为 20 min。

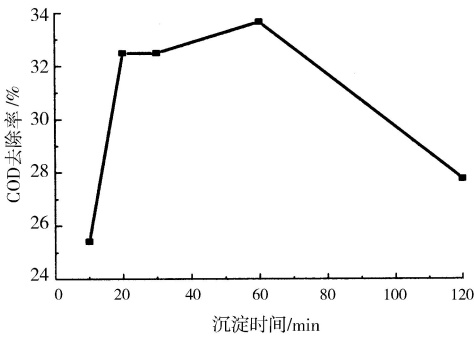


图 5 沉淀时间对 COD 去除的作用

Fig 5 Effect of precipitation time on COD removal

3 结 论

(1) 实验选取了 PFS、PAC、PAS、硫酸亚铁及钢铁厂废酸对印染前处理废水进行了混凝沉淀研究，得出 PFS、PAC、PAS 及硫酸亚铁的最佳 pH 范围分为：6.5、6、3、10 左右；对于水质 的废水，PFS、PAC、PAS、硫酸亚铁及钢铁厂废酸的最佳投药量分为：1 g/L、1.6 g/L、526.32 mg/L、4.4 g/L 及 40 mL/L；对于水质 的废水，PFS、PAC、PAS、硫酸亚铁及钢铁厂废酸最佳混凝剂投药量分为：1 g/L、2.1 g/L、210 mg/L、2.2 g/L 左右及 20 mL/L。

(2) 钢铁厂废酸相对于其它混凝剂有着较好的混凝效果，且不需对废水进行 pH 调节，操作方便，同时可实现以废治废，具有较好的经济效益与环境效益。

(3) 以钢铁厂废酸为混凝剂对混凝条件进行优化，得出最佳搅拌方式为：快速搅拌 300 r/min 搅拌 2 min，慢速搅拌 40 r/min 搅拌 10 min；最佳沉淀时间为 20 min；助凝剂 CPAM 以投加 4 mg/L 为宜。在最佳混凝条件下，原水 COD 去除率可达 35 % 左右。

参考文献：

[1] 黄理辉，马鲁铭，张波，等．几种印染废水的预处理研究 [J]．工业用水与废水，2005，36（6）：11-13.  
[2] 郑书忠，王忠诚，徐庆源，等．混凝-缺氧-好氧工艺处理纺织印染废水 [J]．工业水处理，2000，20（8）：33-36.  
[3] 国家环境保护总局，水和废水监测分析方法编委会．水和废水监测分析方法 [M]．第四版．北京：中国环境科学出版社，2002.88-211.  
[4] 方开泰，马长兴．正交与均匀试验设计 [M]．北京：科学出版社，2001.40-45.