



冯秀娟<sup>1</sup>, 葛天源<sup>2</sup>

(1.江西理工大学 环境与建筑工程学院,江西 赣州 341000;2.赣州新资源有限责任公司,江西 赣州 341000)

摘要:简要介绍了印染废水的水质特点和处理现状,着重综述了铝系、铁系、镁系及金属聚硅酸复合无机混凝剂的合成方法及在印染废水处理中的应用进展,并对混凝机理进行了归纳。

关键词:印染废水;铝系;铁系;镁系;金属聚硅酸复合无机混凝剂;混凝机理

中图分类号:X791 文献标识码:A 文章编号:1008-9500(2005)10-0006-04

## Study and Progress on Inorganic Coagulants for Treating in Dyeing Wastewater

Feng Xiujuan<sup>1</sup>, Ge Tianyuan<sup>2</sup>

(1.School of Environmental and Architectural Engineering, Jiangxi University of Science and Technology;

2.Ganzhou Advanced Resources Co.Ltd, Ganzhou 341000, China)

**Abstract:** This paper briefly introduces the character and present treatment of dyeing wastewater. The synthetic chemical way of inorganic organic coagulants as aluminium-salt coagulants, ferric-salt coagulants, magnesium-salt coagulants, metal-polysilicate complex coagulants and its application to dyeing wastewater treatment are especially reviewed, inducing the mechanism of coagulation.

**Keywords:** dyeing wastewater; aluminium-salt; ferric-salt; magnesium-salt; metal-polysilicate complex inorganic coagulants; coagulating mechanism

印染行业是工业废水排放大户,据不完全统计,每年印染企业每天排放的废水量达400万t,印染厂每加工100m<sup>2</sup>织物,产生废水3~5m<sup>3</sup>。印染废水具有水量大、有机污染物含量高、色度深、碱性大、水质变化大等特点,属难处理的工业废水<sup>[1]</sup>。

混凝法是最有效、最经济的脱色技术之一,尤其对分散染料、还原染料和硫化染料特别有效。目前所用的混凝剂有无机混凝剂、有机高分子混凝剂、多功能高效复合混凝剂等。国内用于印染废水的无机混凝剂有硫酸亚铁、氯化铁、聚合硫酸铁、硫酸铝、氯化铝、碱式氯化铝(PAC)、含镁脱色剂、Fenton试剂、改性膨润土等<sup>[1,2]</sup>。其中以铁盐、镁盐、铝盐以及硅、钙元素的化合物为主。

### 1 铝系混凝剂

胡恭任等<sup>[3]</sup>研究PAC对深蓝色印染废水的

处理效果较好。500 mL的印染废水pH值在5~7范围内,加入2 mL浓度为10 mg/L的PAC,经过混凝沉淀8 min后,对深蓝色废水(高浓度)的浊度去除率为98%,COD去除率为82%,色度去除率为96%。对红色废水(低浓度)的处理效果比较差,浊度去除率为60%,COD去除率为40%,色度去除率为50%。姜美香<sup>[4]</sup>研究发现, KAl(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>处理COD为281 mg/L,颜色为蓝黑色,色度为640倍的印染废水。脱色率高达81.2%,COD去除率达85.2%。纪兰<sup>[5]</sup>用碱式氯化铝处理酸性染料、分散性染料及直接染料的印染废水,其色度90~110倍, COD 900~1 200 mg/L。其脱色率和COD去除率分别达95.9%和76.1%。

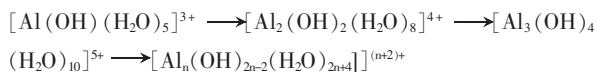
传统铝盐混凝剂的高价金属阳离子,带有很强的正电荷,促使水合膜中的H-O键极化, Al(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub><sup>3+</sup>在不同的pH条件下发生一系列水解反

收稿日期:2005-03-28

作者简介:冯秀娟(1973-),女,安徽砀山人,讲师,硕士,主要从事环境污染与控制方向的研究与教学工作。



随着溶液中  $\text{OH}^-$  浓度的提高, 水解产物之间还会发生羟基架桥聚合反应, 生成不同聚合度的高电荷络离子; 当 pH 值大于 4 时, 羟基架桥使得单核络合物又缩聚为一系列的多核络合物。多核缩聚过程和  $\text{Al}^{3+}$  的水解—聚合反应交替进行, 如此交替进行, 最后可以得到无限聚合度的氢氧化铝沉淀<sup>[6]</sup>。



这些络合物不断缩聚, 逐渐形成一系列高分子聚合物, 聚合物的电荷不断升高, 更有利于吸附印染废水中悬浮的胶体杂质。

## 2 铁系混凝剂

1989 年, 印度最早用硫酸亚铁和石灰脱色,  $\text{COD}_{\text{cr}}$  去除率达 40%。1990 年 Kom 用硫酸亚铁和石灰处理脱色,  $\text{COD}_{\text{cr}}$  去除率可达 28%~41%。傅曼玲等<sup>[8]</sup>研究以废铁屑和工业硫酸亚铁为原料, 在常压和加热条件下, 用氯酸钾作为氧化剂制得聚合硫酸铁 (PFS), 聚磷硫酸铁 (PPPS) 和聚氯硫酸铁 (PFCS), 处理印染废水  $\text{COD}_{\text{cr}}$ 、色度的去除率分别是 65.9%, 73.0%, 67.6% 和 87.5%, 91.3%, 97.1%。

铁盐混凝剂其混凝作用机理与铝盐相似。但铁较铝有更强的亲  $\text{OH}^-$  能力, 因此, 水解的速度远远快于铝盐, 铁盐中  $\text{Fe}^{3+}$  对非水溶性染料在 pH 值 5~11 的范围内色度去除率高。硫酸亚铁辅以适当的助凝剂, 对不溶性染料和大部分水溶性染料均有较好的脱色效果。

铁 (Ⅲ) 在水溶液中不以简单  $\text{Fe}^{3+}$  离子形式, 而以水合离子  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$  的形态存在, 当溶液的 pH 值增大, 水合铁 (Ⅲ) 离子会发生配位水分子的离解, 即水解反应生成各种羟基铁 (Ⅲ) 离子。

## 3 镁及其它混凝剂

近年来国内外对镁剂脱色进行了多项研究, 其原理是利用镁盐和碱生成带正电荷的氢氧化镁沉淀, 强烈吸附带负电荷的阴离子染料而使染料废水得以脱色。尤其对含磺酸基团的水溶性染料具有良好的处理效果。

秦葵<sup>[9]</sup>研究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, 脱色率、 $\text{COD}_{\text{cr}}$  去除率分别可达 98% 和 70% 以上。路平等<sup>[10]</sup>对于酸性蓝纳洒脱蓝 (红) 废水, 含有活性紫 K-3R, 活性红 K-2BP 和活性橙 K-GN 等染料混合废水以及含有多种印染助剂的废水, 用镁盐作处理剂进行脱色处理, 具有良好的脱色效果。在镁盐添加量为 600 mg/L, pH 值 11.0~11.5 的条件下, 脱色率在 91% 以上。Soldatkin<sup>[11]</sup>研究了氢氧化镁对水溶性染料的吸附规律。这些染料能有效地被氢氧化镁吸附。并探讨了不同染料被氢氧化镁吸附的热力学参数和 Langmuir 常数。被试废水中的染料包括: 酸性橙、酸性红、直接红和直接橙。Boon<sup>[12]</sup>比较了镁盐、硫酸铝和聚合氯化铝处理印染废水, 氯化镁较后两者具有优越性, 且能减少沉淀物沉降时间。对 Prai (马来西亚) 印染厂废水处理结果显示: 脱色率 97.9%,  $\text{COD}$  和悬浮物脱除率分别为 88.4% 和 95.5%。嵇雅颖<sup>[13]</sup>研制  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  对水溶性活艳红 X-3B (100 mg/L)、直接耐晒黑 G (400 mg/L) 和酸性艳红 3B (100 mg/L) 的高色度混合废水脱色率可达 99%, 其机理被认为是含镁脱色剂能与水溶性染料分子结构中的磺酸基团和羧基发生作用, 生成不溶性产物, 而从废水中分离去除。嵇鸣等<sup>[14]</sup>针对某厂废水 (黑色, pH 值 9~10, 色度 150~250, 悬浮固体浓度 100~200 mg/L, 染色成分为直接灰、直接耐晒蓝和染整助剂等), 采用氢氧化镁进行脱色处理, 结果表明, 氢氧化镁具有良好的脱色效果, 在镁盐添加量为 600 mg/L, pH 值为 11 的条件下, 脱色率在 98% 以上。

镁盐在一定的 pH 溶液中发生水解反应, 生成各种羟基络合物<sup>[6]</sup>。在高 pH 值 (10.4~12.4) 时, 经水解反应生成具有聚合作用的物质氢氧化镁胶体; 在低 pH 值时,  $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{MgOH}^+$  可在多种表面上发生专属吸附作用。

一方面  $\text{Mg}^{2+}$  与羟基、羧基或硫酸根离子反应生成稳定的螯合物可通过混凝作用从废水中去除。另一方面染料离子则被吸附到  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  表面, 形成凝胶沉淀物, 可被有效去除。但镁盐也存在 pH 范围窄的缺点。



好。聚硅酸盐是一类新型无机高分子混凝剂,把铝盐或铁盐引入到聚硅酸中制成混凝剂可预先羟基化聚合后再混合,也可先混合再聚合,这类混凝剂具有聚硅酸和聚铝或聚铁的优点,混凝脱稳性能远超过单独的聚硅酸或聚金属离子,同聚硅酸相比,不但提高了稳定性,且增加了电中和能力,同聚金属离子相比,则增强了黏结架桥效能<sup>[6]</sup>。

韦晓燕<sup>[15]</sup>研制的聚硅硫酸铝处理丝绸厂印染废水,COD去除率达到4.5%、脱色率达80.2%。黄新文等<sup>[16]</sup>研制的两种聚硅酸系混凝剂分别处理印染废水,1#混凝剂COD去除率可达60%,色度去除率可达80%,2#混凝剂COD去除率可达45%,色度去除率可达77%;杜桂荣等<sup>[17]</sup>研制的混凝剂Y280处理对印染废水的COD去除率为67.78%,色度去除率为75%,COD去除率为68.16%。吴敦虎等<sup>[18]</sup>自制的硼泥复合混凝剂在处理印染废水中,脱色率均可达92%以上。党西胜<sup>[19]</sup>以 $Al(OH)_3$ 、 $FeCl_3$ 、 $MgCl_2$ 和HCl为原料制备的一种新型复合混凝剂FMA,其对印染废水的混凝性能比其它混凝剂效果好。裘兆蓉等<sup>[20]</sup>以硅酸钠,硫酸和硫酸铝为原料制备的无机高分子复合聚硅酸铝铁混凝剂Q6a及Q6b。对靛蓝废水混凝处理后透光率达到99%,与以原料淀粉,丙烯酰胺,ETA研制的有机高分子阳离子混凝剂F2配合,混凝效果更好。魏玉娟等<sup>[21]</sup>研制的一种高效混凝剂PACRES,使废水的色度去除率达90%以上,COD去除率达到65%以上。赵华章<sup>[22]</sup>对聚铝铁硅复合混凝剂的研究表明,铁和硅酸阴离子的含量增加会导致合成制备的混凝剂电中和能力下降,混凝效果下降。高宝玉等<sup>[23]</sup>采用 $MgCl_2$ 和 $Ca(OH)_2$ 处理活性染料和分散性染料废水,其效果要好于 $Al_2(SO_4)_3$ 、PAC、 $FeSO_4/Ca(OH)_2$ 。

## 5 结束语

大量的研究和应用实践表明,采用无机混凝剂包括铁盐、铝盐、镁盐及无机聚合混凝剂对以胶体或悬浮状态存在于废水中的染料具有良好

的脱色效果,如分散染料、硫化染料、氧化后的还原染料以及分子量较大的直接染料和中性染料;而对不易形成胶体微粒的水溶性染料如酸性染料、活性染料及部分小分子的直接染料废水则混凝脱色效果不理想。因此,开发研制价廉、无毒、高效的新型无机复合混凝剂,目前已成为混凝法的主要研究方向之一。

## 参 考 文 献

- 1 李旭东,等.编著.废水处理技术及工程应用[M].北京:机械工业出版社,2003
- 2 唐受印,等编著.废水处理工程.北京:化学工业出版社,2004
- 3 胡恭任,于瑞莲.PAC和PASS对印染废水的混凝效果研究[J].环境技术,2004,22(5):35~39,43
- 4 姜美香.化学混凝法处理印染废水[J].承德石油高等专科学校学报,2002,4(2):9~11
- 5 纪兰.几种混凝剂对印染废水处理的比较[J].环境工程,1993,13(2):59~61
- 6 汤鸿霄编著.环境化学[M].北京:化学工业出版社,2002
- 7 A.Bespiu,J.A.Mendoza-Roca.Combination of physical-chemical treatment and Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> to reuse wastewater of a printing, dyeing and finishing textile industry.Desalination.2003,157(1~3):73~80
- 8 侯曼玲,卫艳新,武战,等.高分子铁盐絮凝剂制备及其应用研究[J].化学推进剂与高分子材料,2003,19(4):1~3
- 9 秦 蓁.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
- 10 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
- 11 Soldatkina L M, Adsorption of dyes on magnesium hydroxide[J].Adsorption Science & Technology. 2001,19(4):267~272
- 12 Boon Hai Tan,Tjoon Tow Teng,Mohd Omar A K. Removal of Dyes and Industrial Dye Wastes by Magnesium Chloride[J].Water Res.,2000,34(2):597~601



- 废水脱色处理[J].水处理技术,2000,26(4):245~248
- 15 韦晓燕.新型无机高分子混凝剂聚硅硫酸铝的混凝性能[J].嘉兴学院学报,2003,15(3):41~43
- 16 黄新文,陈红英.聚硅酸系混凝剂处理印染废水的研究[J].浙江工业大学学报,2002,30(5):511~514
- 17 杜桂荣,黄克玲,等.印染废水专用混凝剂 Y280 的性能研究[J].净水技术,2002,21(3):20~22
- 18 吴敦虎,王毅力.硼泥复合混凝剂处理印染废水的研究[J].环境污染与防治,1997,19(5):11~13
- 19 党酉胜.FMA 絮凝剂的制备及其对印染废水的絮凝性能[J].工业水处理,2000,20(1):19~21
- 20 裘兆蓉,裴峻峰.聚硅酸铝铁 Q6a 及有机絮凝剂 F2 处理印染废水[J].硅铝化合物,2002,(4):37~38
- 21 魏玉娟,朱俊萍,尹云芳.刘海文稀土复合混凝剂的制备与应用[J].河北科技大学学报,2003,24(2):31~35
- 22 赵华章.以 TEOS 为硅源的聚硅氯化铝中铝及硅形态分布[J].环境科学学报,2004,24(2):215~219
- 23 高宝玉,刘总纲,等.聚合硅酸硫酸溶液中铝的形态分布及转化规律[J].环境化学,2004,23(2):208~212
- (责任编辑/赵建国)

● 广而告之

## 标书网址导航 [wz.biaoshu.com](http://wz.biaoshu.com)

# 2006 年《上海有色金属》征订启事

《上海有色金属》是原国家科委批准,由上海有关人员“标书”相关的工作免费介绍)

上海市有色金属学会和上海有色金属行业协会联合主办的有色金属科学技术刊物,创刊于 1979 年,国内外公开发行。主要报道我国有色金属材料行业的现状、动态和市场趋势,刊登国内外有色金属材料各学科具有创新性的学术论文和科研成果,报道有色金属材料科技发展的最新动向和综述评论。本刊设有专论、述评、学术讲座、考察报告、技革成果、科技简讯、行业信息等栏目。本刊是《中国期刊网》、《中国学术期刊(光盘版)》收录期刊、《中国学术期刊综合评价数据库》来源期刊、《万方数据资源系统数字化期刊群》入网期刊、《中国核心期刊(遴选)数据库》收录期刊。

《上海有色金属》读者对象为有色金属、钢铁、机械、化工、机电、汽车、仪表、轻工、建材、通讯、航空航天、能源、环保等行业的工矿企业、科研院所、设计院所、高等院校和经营管理单位的

《上海有色金属》为季刊,大 16 开,48 页。定价每期 8.00 元,全年 32.00 元(含邮费)。国内单位或个人订阅请直接向《上海有色金属》编辑部办理订阅手续,也可向全国非邮发报刊联订服务部(天津市大寺泉集北里别墅 17 号,邮编:300385)订阅。国外读者请向中国国际图书贸易总公司(北京 399 信箱)预订,本刊国外发行代号:Q7550。国内统一刊号:CN 31-1646/TF, 国际标准刊号:ISSN 1005-2046,国际刊名代码:CODEN SYJIEX。

地址:上海市中山北一路 82 号 307 室

邮编:200083

电话/传真:021-55600072

E-mail:ysjsxh@online.sh.cn

账号:1001213909014413414

开户行:工行虹口武分

收款单位:上海市有色金属学会