

氢氧化镁混凝过程应用于活性黄 X-R 废水脱色研究*

王元刚^{1,2} 刘诗雨³ 赵建海³ 黄丽丽¹

(1. 天津市环境保护科学研究院,天津 300191; 2. 南开大学 环境科学与工程学院,天津 300071;

3. 天津城建大学 环境与市政工程学院,天津 300384)

摘要: 对氢氧化镁混凝过程应用于活性黄 X-R 废水脱色进行了研究,考察了 pH 值、药剂投加量、搅拌速度和时间对活性染料废水色度去除率的影响,同时运用 iPDA 在线监测系统对混凝过程中染料废水的絮体形成进行监测,并进一步探求了不同搅拌条件对絮体生长特性和混凝过程的影响。结果表明:对于色度去除率,其最佳 pH 值为 12.0,在 pH 为 11.5 和 12.0 时最佳药剂投加量分别为 144、216 mg/L。搅拌过程中快速搅拌最佳速度为 200 r/min,时间为 40 s,慢速搅拌最佳速度为 40 r/min,时间为 10 min。搅拌条件对混凝过程至关重要,搅拌速度和时间增加都会对絮体形成及增长产生负面影响。根据 Zeta 电位的变化可知,混凝的主要机制是电荷中和及吸附。

关键词: X-R; 活性染料; 氢氧化镁; 混凝机理

DOI: 10.13205/j.hjgc.201507014

REMOVAL OF COLOR FROM REACTIVE YELLOW X-R WASTEWATER BY MAGNESIUM HYDROXIDE COAGULATION PROCESS

Wang Yuangang^{1,2} Liu Shiyu³ Zhao Jianhai³ Huang Lili¹

(1. Tianjin Academy of Environmental Sciences, Tianjin 300191, China;

2. College of Environmental Sciences and Engineering, Nankai University, Tianjin 300071, China;

3. School of Environmental and Municipal Engineering, Tianjin Chengjian University, Tianjin 300384, China)

Abstract: This article studied removal of color from reactive yellow X-R wastewater by magnesium hydroxide coagulation process, and discussed the influences of pH values, coagulant dosages and different mixing conditions on color removal efficiency. The floc formation of dye wastewater was monitored by the intelligent Particle Dispersion Analyzer (iPDA), and further the effects of different stirring conditions on growth characteristics of floc and coagulation process were also discussed. The experiment results showed that the maximum removal of chrominance ratio appeared when pH of the solution was enhanced to 12.0. The optimum magnesium ion dose was 216, 144 mg/L for pH level reached to 11.5 and 12.0, respectively. The coagulation performance was better when rapid stirring speed at 200 r/min for 40 s, and low stirring speed at 40 r/min for 10 min. Stirring condition was essential for coagulation process. Increasing the stirring speed and time would have a negative impact on the floc formation and growth. Based on the changes of zeta potential, charge neutralization and adsorption were proposed to be the main coagulation mechanisms.

Keywords: X-R; reactive dyes; magnesium hydroxide; coagulation mechanisms

0 引言

我国是纺织品生产大国,印染废水在我国工业废水中占据很大比例。据统计,国内印染厂每天排放废水 6.5 亿 t 左右,占整个纺织工业废水排放的 80%^[1]。印染废水因其废水量大,有机污染物组分复

杂且含量高、色度深、碱性大、水质变化大等特点而成为国内外公认的难处理的工业废水之一^[2]。所以,具有高碱度的活性染料废水必须经过有效方式方法处理后才能排入河流,否则不仅危害生态环境的可持续发展,如果排入人类饮用水源,更会导致人体健康遭受危害。目前国内比较常见的印染废水处理工艺,一般采用物化、生化工艺技术路线,一级处理以絮凝

* 国家自然科学基金项目(41173102)。

收稿日期: 2014-10-24

为主,二级处理主要采用生化技术,但是这些处理工艺和技术存在着 COD(化学需氧量)难以降解、高色度废水难以脱色等问题^[3]。混凝技术,作为一种水和废水的化学处理方式,由于操作费用低、处理效果明显,无论是在预处理、后处理还是作为主要处理技术一直被广泛应用^[3-4],但是混凝过程受混凝剂的种类与投量、水中颗粒物浓度及尺寸、原水 pH 值、搅拌强度和持续时间等影响^[5]。

混凝方法主要有混凝沉淀法和混凝气浮法,所采用的混凝剂以铝盐或铁盐为主,其中碱式氯化铝(PAC)的架桥吸附性能较好,而以硫酸亚铁的价格为最低^[6]。近年来国内外开展了以氢氧化镁为代表的镁系絮凝剂的研究,氢氧化镁具有活性大、吸附能力强、缓冲能力强、不具腐蚀性、且安全、无毒、无害等优点,是一种“环境友好型”的水处理剂^[7]。美国氢氧化镁产量的 60% 用于环保领域,日本、意大利、澳大利亚等国这方面工作也开展得非常活跃,在对大多数阴离子染料脱色方面,取得了良好的效果,脱色率达 98% 左右^[8]。Gohary 等采用氢氧化镁对活性艳红染料废水进行脱色处理,研究了镁盐投加量、pH 值、反应时间和反应温度等因素对脱色效果的影响^[9]。Boon^[10]通过比较镁盐与铝盐处理印染废水的特点后发现,氯化镁有很多优势,且能降低沉降时间。

本研究以氢氧化镁作为混凝剂,以活性染料废水水样为研究对象,运用 iPDA 在线监测系统对混凝过程中絮体形成进行监测,利用紫外分光光度计测定沉后色度去除率,探求了不同 pH 值、药剂投加量、搅拌速度及时间等操作条件对絮体特性和混凝过程的影响以及对色度的去除效果。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

氯化镁(化学纯,天津市化学试剂三厂)、活性黄 X-R(化学纯,江苏纳琪染料厂)、氢氧化钠(分析纯,天津市大茂化学试剂厂)。

电子天平(EL-410S 型,美国 SETRA 公司);磁力搅拌器(JB-4A 型,上海雷磁仪器厂);pH 计(pHS-25 型,上海精科实业有限公司);节能型智能恒温槽(SDC-6,宁波新芝生物科技股份有限公司);Zeta 电位分析仪(zetasizer Nano ZS,英国马尔文);光学散射絮凝度测定仪(EcoNovel Company Ltd,韩国);混凝试验搅拌机(ZR4-6,深圳市中润水工业技术发展有限公司);紫外可见分光光度计(UV2550 SHIMADZU,日本)。

1.2 实验装置

采用六联混凝搅拌器进行实验,利用在线混凝测定仪观测絮体形成特性,其中循环泵流量为 20 mL/min,数据直接进行电脑分析,实验装置如图 1 所示。

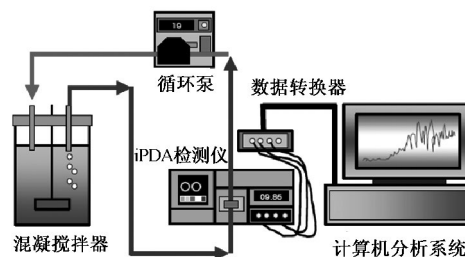


图 1 氢氧化镁混凝实验装置

Fig. 1 Experiment apparatus for coagulation of magnesium hydroxide

1.3 实验方法

分别称取 0.1 g 活性染料加入 1 L 去离子水的搅拌容器中作为活性染料废水水样。逐滴加入浓度为 0.1 g/L 的氢氧化钠溶液,将染料废水水样的 pH 调节为 9.5 ~ 12。MgCl₂·6H₂O 用于实验中的混凝剂,镁离子投加量从 54 mg/L 至 900 mg/L 进行实验。采用六联混凝搅拌器进行实验,分别进行快速搅拌转速为 200 ~ 350 r/min,快搅时间为 40 ~ 100 s;慢速搅拌转速为 40 ~ 80 r/min,慢搅时间为 10 ~ 20 min,沉降 30 min,pH 值采用 pH 计测量,Zeta 电位是由 Zeta 纳米粒度仪 ZS 进行分析,采用 ICS-4500 来分析镁离子,利用紫外可见分光光度计测定沉降后活性染料色度去除率。色度去除率计算公式如式(1)所示,其中 A₀ 为最大吸收波长测定的吸光度,A₁ 为在进行搅拌沉降实验后测定的吸光度。

$$\text{脱色率}(\%) = \frac{A_0 - A_1}{A_0} \times 100\% \quad (1)$$

2 结果与讨论

2.1 pH 值的影响

调节活性染料水样 pH 值 9.5 ~ 12,温度为 (20 ± 1) °C,快速搅拌速度为 200 r/min,时间为 60 s,慢速搅拌速度为 50 r/min,时间为 15 min。搅拌初始投加量为 144 mg/L 的镁离子。不同 pH 值对活性染料废水的 Zeta 电位影响以及色度去除率之间的关系变化趋势,如图 2 所示。

当镁离子投加量都为 144 mg/L 时,随着溶液 pH 值的不断增大活性染料的 Zeta 值趋于增加。当 pH 值达到 12 时且接近于零电位点,沉降后的 Zeta 电位

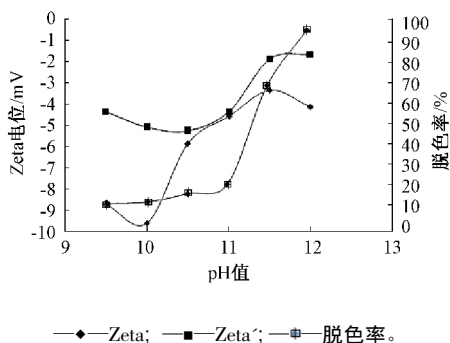


图2 不同 pH 值对活性染料废水沉后 Zeta 电位及脱色率的影响

Fig. 2 Effect of pH on Zeta potential and the removal efficiency of reactive dyes

比搅拌后的 Zeta 电位值有一定的增大,这说明表面带正电荷的氢氧化镁与带负电荷的胶体颗粒发生电性中和作用,碱性越强其效果越好。当 pH 值在 11 以下时,其脱色效果并不明显,脱色率低于 20%,当 pH 值由 11 逐渐增大到 12 时脱色率增长,尤其是溶液 pH 值由 11.5 到 12 时脱色效果显著增加。当溶液 pH 值为 12 时,脱色率能够达到 90% 以上,为最佳 pH 值。碱性越高,溶液中几乎所有游离的镁离子都能够转化成具有可沉淀性能的氢氧化镁,这一沉淀过程是通过吸附混凝机理体现的^[11],其化学结构为混凝过程中提供了大的吸附表面积,表面积上的正电荷能够使其成为有效的混凝剂^[12]。

由此可知,溶液处于高的 pH 时,混凝效果好,有利于染料的脱色效果,这一实验结果与 Gao 等^[13]的一致。

2.2 氯化镁投加量的影响

调节染料废水溶液 pH 值为 11~12,温度为(20±1)℃,快速搅拌速度为 200 r/min,时间为 60 s,慢速搅拌速度为 50 r/min,时间为 15 min。搅拌初始时加入镁离子 54~900 mg/L,染料 X-R 脱色率与药剂投加量之间的关系变化趋势如图 3 所示。

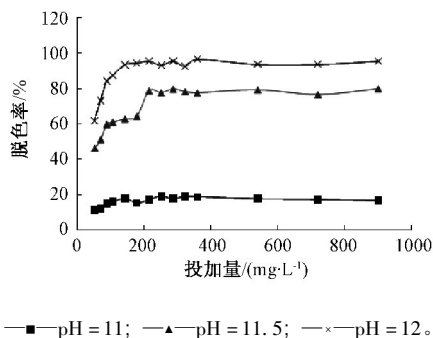


图3 不同药剂投加量对活性染料废水脱色率的影响

Fig. 3 Effect of coagulant dose on the color removal efficiency of the dyeing wastewater

由图 3 可看出:随着氯化镁投加量的增加,溶液色度去除率增大。pH 为 11.5 和 12 时最佳混凝剂投加量分别为 216, 144 mg/L。随着药剂量的增加其脱色效果趋于一致。当溶液 pH 值为 11.5 时,大剂量的氧化镁投入染料废水时其脱色效果仍低于 pH 值为 12 时的脱色率,这说明在此实验中 pH 值对其实验效果起到决定性的作用。染料 X-R 沉降 30 min 后 Zeta 电位与药剂投加量之间的关系变化趋势,如图 4 所示。

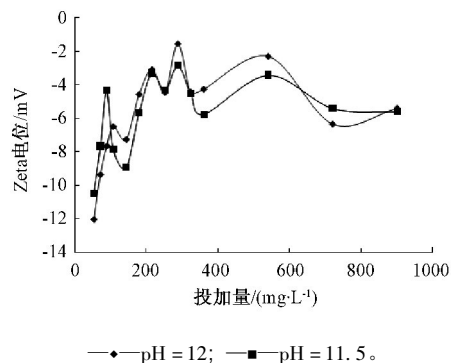


图4 不同药剂投加量对 Zeta 电位的影响

Fig. 4 Effect of coagulant dose on Zeta potential of treating reactive dyeing wastewaters

Zeta 电位是测量胶体粒子稳定性的重要参数之一,在胶体稳定性理论分析中占据重要地位^[14]。由图 4 可以看出:随着镁离子投加量的增大 Zeta 电位也逐渐趋近于零电位点。当溶液 pH 值为 11.5 时接近于零电位点的投加量出现在 216 mg/L 以上,但这一结果说明了 216 mg/L 的镁离子已经能够满足其脱色效果,加大混凝剂的投加量对后续反应影响不大,脱色效果不会增强。当溶液 pH 值为 12 时,从图 4 看到当镁离子为 288 mg/L 时 Zeta 电位点更加趋于零电位点,但当投加量继续增大后又出现了低于 144 mg/L 时的 Zeta 电位,这可以说明镁离子投加量过多并不能增进絮体的混凝吸附作用。故当 pH 值为 11.5 和 12 时,氯化镁混凝剂的最佳投加量分别为 216, 144 mg/L。

2.3 快速搅拌的影响

2.3.1 快速搅拌速度的影响

染料废水溶液 pH 值为 11.5,温度为(20±1)℃,快搅速度分别为 200, 250, 300, 350 r/min,时间为 60 s,慢速搅拌速度为 50 r/min,时间为 15 min,投加 144 mg/L 镁离子,搅拌后沉降 30 min,分析不同快搅速度对色度去除率与絮体形成大小的影响。染料 X-R 脱色率及 zeta 电位变化与快搅速度之间的关系变化趋势如图 5 所示。

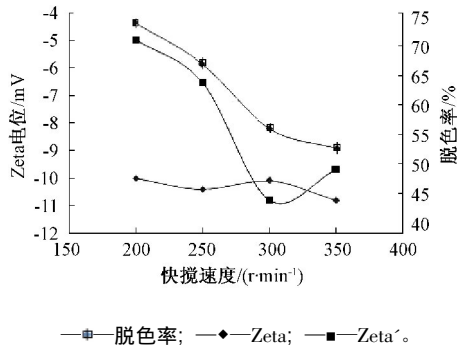


图5 不同快搅速度对活性染料废水脱色率及 zeta 电位的影响
Fig.5 Effect of the rapid mixing speed for treating reactive dyeing wastewaters on removal rate and Zeta potential

随着快搅速度的不断增大其色度去除率呈现逐渐下降的趋势,当快搅速度为 200 r/min 时,其脱色率能够达到接近 80%,而当快搅速度达到 300 r/min 时其脱色率明显下降,这说明,快搅速度增大到一定范围时不能促进混凝过程中絮体的形成和增长,而是将大的絮体颗粒打碎且很难使其再凝聚生长。对比搅拌后(Zeta)与沉降 30 min 后(Zeta'),能够清楚的看到搅拌后的 Zeta 电位都位于 -10.0 mV 以下,而当沉降 30 mins 后 Zeta 电位都有从 -10.0 mV 逐渐上升至零电位点的趋势,但随着快搅速度的增大,也能看到由于快搅速度的增大使得 Zeta 电位有下降的趋势,这也能够更好的说明快搅速度增加对混凝产生了不利的影响。

2.3.2 快速搅拌时间的影响

调节染料废水溶液 pH 值为 11.5,温度为(20 ± 1) °C,快搅速度为最佳快搅速率 200 r/min,快搅时间分别为 40,60,80,100 s,慢速搅拌速度为 50 r/min,时间为 15 min。投加 144 mg/L 镁离子,搅拌后沉降 30 min 测定其色度去除率以及 Zeta 电位,分析不同快搅速度对色度去除率与絮体形成大小的影响。染料 X-R 脱色率及 Zeta 电位与快搅时间之间的关系变化趋势,如图 6 所示。

最佳快搅时间在 60 s 左右,快搅过程是絮体快速生长的关键过程,在此期间由于加药后经过快速搅拌絮体得以形成生长从而产生凝聚吸附作用。当快搅时间过长,其对染料废水中的颗粒混凝吸附效果减弱,时间过长使得本以生长壮大的絮体颗粒被打散形成了细小的悬浮颗粒,而在后续的慢搅以及沉降过程中这些细小的颗粒不能再凝聚和生长,无法作用于活性染料废水,使其脱色。虽然没有强烈的 Zeta 变化趋势,但从图 6 也能看到快搅时间较短时其电位值更

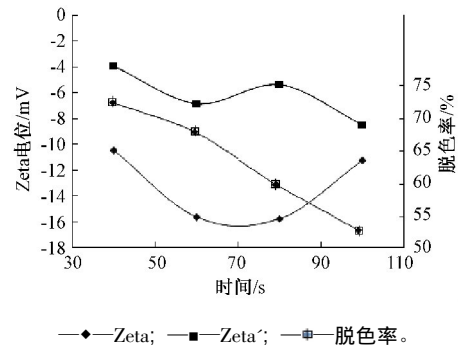


图6 不同快搅时间对活性染料废水脱色率及 Zeta 电位的影响
Fig.6 Effect of the rapid mixing times for treating reactive dyeing wastewaters on removal rate and Zeta potential

接近于零电位点,对颗粒吸附效果最好。

2.4 慢速搅拌的影响

2.4.1 慢速搅拌速度的影响

调节染料废水溶液 pH 值为 11.5,温度为(20 ± 1) °C,慢搅速度分别为 40,50,60,70,80 r/min,时间为 15 min,快速搅拌速度为 200 r/min,时间为 40 s,投加 144 mg/L 镁离子,搅拌后沉降 30 min 测定其色度去除率以及 Zeta 电位,分析不同快搅速度对色度去除率与絮体形成大小的影响。染料 X-R 脱色率及 Zeta 电位与慢搅速度之间的关系变化趋势如图 7 所示。

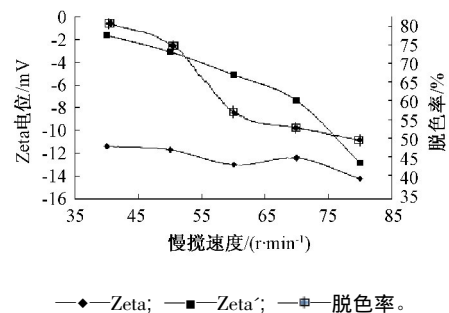


图7 不同慢搅速度对活性染料废水脱色率及 zeta 电位的影响
Fig.7 Effect of the slow mixing speed for treating reactive dyeing wastewaters on removal rate and Zeta potential

脱色率的峰值出现在 40 r/min 时,而随着慢搅速度的逐渐增加其脱色率明显下降,说明慢搅阶段速度为 40 r/min 时絮体颗粒的聚集度已经达到理想效果。当慢搅频率增大初期颗粒聚集物粒径大,但是慢搅频率过大会使大的絮体又被打碎,而后难以再凝聚,对染料废水中的颗粒吸附效果减弱,导致去除率降低。

但 Zeta 电位总体趋势随着慢搅速度的增大逐渐减小,不管是搅拌后还是沉降 30 min 后,Zeta 电位都呈现下降趋势。沉降 30 min 后,慢搅速度较缓时其

电位值更接近于零电位点,对颗粒吸附效果亦是最好。

2.4.2 慢速搅拌时间的影响

调节染料废水溶液 pH 值为 11.5,温度为 (20 ± 1) °C,慢速搅拌速度为 40 r/min,慢搅时间分别为 10,15,20 min,快速搅拌速度为 200 r/min,时间为 40 s。投加 144 mg/L 镁离子,搅拌后沉降 30 min 后测定其色度去除率以及 Zeta 电位,分析不同快搅速度对色度去除率与絮体形成大小的影响。染料 X-R 脱色率及 Zeta 电位与慢搅时间之间的关系变化趋势如图 8 所示。

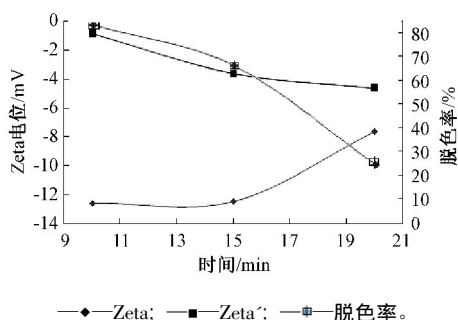


图 8 不同慢搅时间对活性染料废水脱色率及 zeta 电位的影响
Fig.8 Effect of the slow mixing speed for treating reactive dyeing wastewaters on removal rate and Zeta potential

由图 8 可知:脱色率的峰值出现在 10 min,随着慢搅时间的逐渐增加其脱色率明显下降,说明慢搅阶段时间为 10 min 时絮体颗粒的聚集度已经达到理想效果,当慢搅时间增加初期颗粒聚集物粒径变大,但是慢搅时间过长使得原本已经形成的较大絮体又被打碎,而后难以再凝聚,颗粒吸附效果减弱,从而去除率降低。

沉降前后 Zeta 电位都有所下降,沉降后的 Zeta 都更趋于零电位点,但另一方面也能看到由于慢搅时间增加,沉降 30 min 后的 Zeta 电位又呈现了逐渐下降的趋势,慢搅时间过长对絮体的形成和絮体吸附能力都会产生负面影响。

3 结 论

1) 在碱性条件下,活性染料废水水样 pH > 11.5 时,对其色度去除率有明显效果,且当溶液 pH 值为 12 时,色度去除率达到最佳。氯化镁混凝剂的最佳投加量为 216 mg/L (pH = 11.5)、144 mg/L (pH = 12)。

2) 当转速过快,时间过长时,搅拌产生的剪切力使絮体被打碎,打碎的絮体不能再次聚集和沉降,快速搅拌最佳速度为 200 r/min,时间为 40 s。

3) 当慢搅速度变大时,前期搅拌过程中产生的絮体易被打碎,且打碎的絮体不可逆,不利于吸附沉降;慢搅时间增加也会使絮体被打碎,慢速搅拌最佳速度为 40 r/min,时间为 10 min。

4) 通过对 Zeta 分析,可以得出混凝机理主要为电性中和及吸附作用。

参考文献

- [1] 开吴珍.常用染整废水处理方法[J].纺织信息周刊,2004(30):14.
- [2] 王军芳,朱世云,程鼎,等.臭氧化法处理染料废水技术进展[J].工业水处理,2008,28(6):8-11.
- [3] 储金宇,曹凯杰,吴春筇.印染废水处理技术综述[J].安徽农业科学,2007,35(7):2041-2042,2060.
- [4] 许良英,孙爱华.活性染料染色废水脱色效果的研究[J].环境工程,2010,28(5):13-16.
- [5] 俞文正,杨艳玲,卢伟,等.低温条件下絮体破碎再絮凝去除水中颗粒的研究[J].环境科学学报,2009,29(4):791-796.
- [6] 阮晨,黄庆.活性炭吸附法去除印染工业废水色度的试验与研究[J].四川环境,2006,47(4):115-126.
- [7] 嵇鸣,赵宜江,张艳,等.氢氧化镁对印染废水脱色处理[J].水处理技术,2000,26(4):245-248.
- [8] 于泊梁,秦哲.镁盐混凝剂在印染废水脱色方面的应用研究进展[J].煤炭技术,2010,44(6):29-36.
- [9] El-Gohary F, Tawfik A. Decolourisation and COD reduction of disperse and reactive dyes wastewater using chemical-coagulation followed by sequential batch reactor (SBR) process [J]. Desalination, 2009, 249(3):1159-1164.
- [10] Kang S F, Liao C H, Po S T. Decolorization of textile wastewater by photo-fenton oxidation technology [J]. Chemosphere, 2000, 41(8):1287-1294.
- [11] Bouyakoub A Z, Lartiges B S, Ouhib R, et al. MnCl₂ and MgCl₂ for the removal of reactive dye Levafix Brilliant Blue EBRA from synthetic textile wastewaters: An adsorption/aggregation mechanism [J]. Journal of Hazardous Materials 2011, 187(1/3):264-273.
- [12] Zhao J H, Lin W, Chang Q G, et al. Effects of operational conditions on the floc formation time and rate in magnesium hydroxide coagulation process [J]. Desalination and Water Treatment, 2012, 45(1/3):153-160.
- [13] Gao Baoyu, Yue Qinyan, Wang Yan, et al. Color removal from dye-containing wastewater by magnesium chloride [J]. Journal of Environmental Management 2007, 82(2):167-172.
- [14] Yu W, Gregory J, Campos L, et al. The role of mixing conditions on floc growth, breakage and re-growth [J]. Chemical Engineering Journal 2011, 171(2):425-430.

第一作者:王元刚(1979-),男,博士,高级工程师,主要研究方向为环境管理及水污染控制。13602165373@163.com

通信作者:黄丽丽,硕士,助理工程师。tjhuangli@163.com