

印染废水处理的磁混凝-高梯度磁分离协同作用

韩虹¹ 陈文松^{1,2} 韦朝海^{1*}

(1. 华南理工大学环境科学与工程学院, 广州 510640; 2. 广东工业大学环境科学与工程学院, 广州 510643)

摘要 混凝过程作为工业废水的预处理技术普遍受到重视,在混凝过程中降低污泥产生量并提高污泥分离速度是该技术发展的方向,基于上述目标,通过将磁粉引入絮体使之磁化并在自行研制的高梯度磁分离装置中实现磁混凝与磁分离的协同作用。以高浊度的印染废水作为试验废水,以色度、COD及SS作为考核指标,重点考察了磁混凝反应及磁分离的影响因素。当印染废水的色度约为900倍、COD约为595 mg/L、SS约为500 mg/L时,在pH=8.5、FeSO₄500 mg/L、PAM 3.5 mg/L、磁粉400 mg/L的适宜磁混凝反应条件下,相应指标去除率比传统混凝法分别高出17.3%、21.7%及24.2%,此时絮团沉降速度增大了64.3%,污泥体积减少了61%,污泥压缩比为0.39。在电流强度8 A、流速2.5 L/min和介质填充率1%的操作条件下,该磁性絮体流经高梯度磁分离装置时的水力表面负荷达到61.0 m³/m²·h,处理出水达到国家二级排放标准。

关键词 磁混凝 高梯度磁分离 印染废水 协同作用

中图分类号 X703 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2007)01-0064-04

Synergistic effect of magnetic coagulation-high gradient magnetic separation on dyeing wastewater treatment

Han Hong¹ Chen Wensong^{1,2} Wei Chaohai¹

(1. College of Environmental Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640;
2. College of Environmental Science and Engineering, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510643)

Abstract The coagulation process has been paid wide attention as pre-treatment technology in industrial wastewater treatment. The main progressing direction of this technology is to reduce sludge volume and to improve sludge separating rate. Based on these goals, the synergistic effect of magnetic coagulation-high gradient magnetic separation was realized on a self-manufactured high gradient magnetic separation (HGMS) device through magnetization of flocs. Dyeing wastewater with high turbidity was used as pilot water; color, COD and SS were inspected as assessed indexes; and the factors that influenced magnetic coagulation and separation were investigated. The result showed that, when color was about 900 times, COD was about 595 mg/L and SS was about 500 mg/L, at pH value of 8.5, FeSO₄ dosage of 500 mg/L, PAM dosage of 3.5 mg/L, and magnetic seeds dosage of 400 mg/L, the removal rates of color, COD and SS were increased by 17.3%, 21.7% and 24.2% respectively compared to conventional coagulation. Moreover, flocs' sedimentation rate was increased by 64.3%, sludge volume was decreased by 61%, and at this point sludge compressing ratio was 0.39. Under the operating conditions, that were electric current intensity of 8 A, flow rate of 2.5 L/min and medium packing density of 1%, when these magnetic flocs flowed through the device of HGMS, the hydraulic surfacing charge reached 61 m³/m²·h, and the drainage achieved national standards of second grade.

Key words magnetic-coagulation; high gradient magnetic separation (HGMS); dyeing wastewater; synergistic effect

我国印染行业排出的废水在工业有机废水中占有很大的比重,印染废水处理中普遍采用混凝法作为预处理方法,往往存在处理速度慢、分离困难、构筑物占地面积大、污泥压缩时需要投加大量药剂等缺点。高梯度磁分离技术应用于废水处理是近年发展起来的新技术,它借助于外加磁场的作用对废水

中的悬浮颗粒进行分离,与传统的沉降分离相比表现出诸多优点^[1]。该技术可直接应用于钢铁工业

收稿日期:2006-05-08; 修订日期:2006-06-10

作者简介:韩虹(1980~),女,硕士研究生,主要从事混凝技术方面的研究工作。

* 通讯联系人, E-mail: cechwei@scut.edu.cn

之类具有磁性污染物废水的处理,而本身没有磁性污染物的废水如印染废水及酵母废水,就需要投加磁种以增加体系的磁化率,从而实现强化的分离效果^[2]。本文作者以实际废水为实验对象,研究传统混凝反应基础上的磁反应与磁分离协同对主要污染物指标去除的增效作用,重点考察自制的高梯度磁分离装置处理废水的相关影响因素及优化的操作参数。

1 材料与方 法

1.1 实验材料

试剂:磁粉(CR), Fe_3O_4 含量>98%,粒径2~10 μm ,0~11 μm 占90%; $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (AR),含量>99%,使用时配成5.5%的溶液;聚丙烯酰胺(PAM),平均分子量为1500~2000万,使用时配成2‰的溶液;硫酸(AR),含量95%~98%,使用时配成5%的溶液;高岭土(CR);常规试剂均为AR。

水样:印染废水,主要含酸性染料、活性染料、直接染料、元明粉、表面活性剂和草酸等,呈紫红色,为了产生较高的浊度,向印染废水中添加高岭土粉末。得到水样的pH为9,色度约为900倍,COD约为595 mg/L,SS约为500 mg/L。

仪器:自制高梯度磁分离装置(图1);JB90-D型强力电动搅拌机(上海标本模型厂);GDS-3A光电式浊度仪(无锡科达仪器厂);WMX微波密封消解COD快速测定仪(国家环境保护总局华南环境科学研究所);其他为常规仪器。

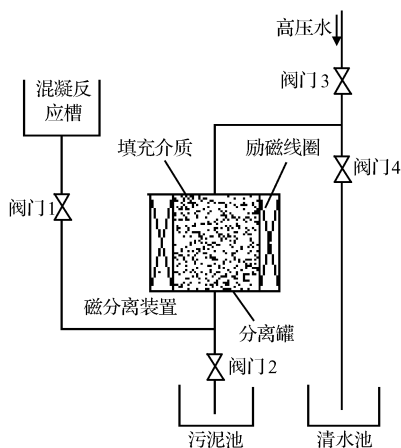


图1 磁混凝-高梯度磁分离协同装置

Fig.1 Synergistic device of magnetic coagulation-high gradient magnetic separation

1.2 分析方法

COD:重铬酸钾微波消解法;色度:比色法;SS:浊度仪测定^[3];污泥体积:将磁混凝反应后的污泥倒入10 mL量筒中,使其在重力作用下自然沉降,记录5 min后沉降在量筒底部的污泥高度(cm),折算

为体积分数(%)=(污泥高度/10)×100%;絮团沉降速度:在100 mL量筒中进行混凝实验,反应完毕后,使絮团在重力作用下自然沉降,用秒表计时,记录污泥从量筒的100 mL刻度处下降到50 mL刻度处的时间。可作近似计算:絮团沉降速度=沉降距离/沉降时间(cm/min)。

1.3 实验方法

1.3.1 磁混凝基础实验

采用正交法考察 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 投加量、PAM投加量、pH值及反应时间的4因素在5水平条件下对出水去除率的影响,由此确定混凝反应最佳条件。反应中快速搅拌速度为200 r/min,慢速搅拌速度为70 r/min,快速搅拌与慢速搅拌时间均为2 min,反应后静置30 min,测定反应前后的色度、COD及SS,选用COD去除率进行评价。接着按文献[4]的方法进行投加磁粉的磁混凝反应,即磁粉和铁盐同时先于PAM投加以利于磁性絮团的形成。再分析磁性接种后废水色度、COD、SS、污泥体积与絮团沉降速度的变化。

1.3.2 高梯度磁分离实验

按上述磁混凝基础实验中确定的混凝剂和磁粉投加量进行反应,然后于自制的高梯度磁分离装置上实验磁场强度、流速及介质填充率对水样色度、COD及SS去除效果的影响。具体方法为:在磁混凝反应槽内完成反应后,开启阀门1和4,同时关闭阀门2和3,使废水进入高梯度磁分离装置完成磁分离净化。测定出水中色度、COD及SS的去除率,以此考核高梯度磁分离的效果。

2 结果与讨论

2.1 磁粉对混凝过程的增效作用

2.1.1 主要污染物的变化

由正交实验确定了在pH=8.5、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 500 mg/L、PAM 3.5 mg/L的条件下,色度、COD及SS去除率分别为80.2%、70.5%及60.8%。由观察发现,只加入混凝剂时,絮体形成较慢且絮团蓬松,久置后液相中仍有大量悬浮颗粒,固液界面不明显;接磁种后,絮团变得密实,液相中悬浮颗粒数目大为减少,形成明显的固液界面。图3给出了不同磁粉投加量的磁混凝处理效果。当磁粉投加量达到400 mg/L(40 mg/100 mL)时,色度去除率达到94.1%,比未接磁种时(80.2%)增加了17.3%;COD去除率达到85.8%,比未接入磁粉时(70.5%)增加了21.7%;同时SS去除率达到75.5%,比未接入磁粉时(60.8%)增加了24.2%。磁粉在搅拌下呈悬浮状态,增加了胶体颗粒间的碰撞机率,从而促进了絮体形成。磁粉因吸附在絮体内形成了磁性共

絮团而强化了传统混凝的效果。磁粉在絮团表面的吸附程度可用絮团磁化率 χ 表示^[5],随着磁粉投加量增大,主要污染物去除率保持不变,这是由于磁粉在絮团表面已达到吸附饱和,絮团磁化率保持不变。

2.1.2 污泥体积

图2显示了不同磁粉投加量时磁混凝反应后静置5 min的污泥体积的变化。图中,污泥压缩比=实际污泥体积分数/(磁粉体积分数+混凝污泥体积分数),它反映了磁混凝反应前后污泥体积的减少程度。由图可见,磁粉投加量在0~40 mg/100 mL间变化时,污泥体积显著减少,当磁粉投加量在40 mg/100 mL时,污泥体积减少了61.0%,此时的污泥压缩比为0.39,达到了极限值。随着投加量增加,污泥压缩比又缓慢增大。磁粉通过范德华力及电子间作用力等结合在污染物絮体内,同时磁粉因比重大于絮团比重而压缩絮团,使絮团紧密结实,体积也随之减少。但由于磁粉本身也占具一定的体积,所以随着投加量的进一步增加污泥体积又再次增大。可理解为磁粉的加入对污泥有压缩作用,使污泥相密实。污泥压缩比最小值为磁粉的最适投加量。在后续的研究中磁粉投加量为40 mg/100 mL,即400 mg/L。

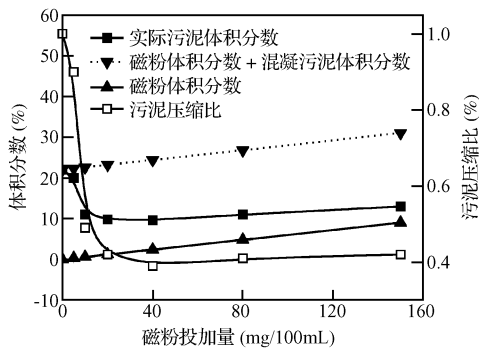


图2 磁粉投加量对污泥体积的影响

Fig.2 Effect of magnetic seeds dosage on sludge volume

2.1.3 絮团沉降速度

投加40 mg/100 mL磁粉,比较混凝和磁混凝的絮团沉降速度,得出磁粉投加前后的絮团沉降速度分别为45.4 cm/min和74.6 cm/min,即加入磁粉后絮团沉降速度增大了64.3%。磁粉因其本身具有较大密度而使磁性絮团的密度也显著增加,更易于沉降分离,因而有利于缩短处理周期、节约处理成本。

2.2 高梯度磁分离反应相关因素对水处理效果的影响

2.2.1 影响因素分析

经磁混凝处理后的高浊度废水流经高梯度磁分离器时,磁性絮团受到的磁力(F_m)、重力(F_g)和流

体拽力(F_d)的影响因素表述为^[6]: (1) $F_m = \chi VH \frac{dH}{dX}$; (2) $F_g = 4/3\pi b^3(\rho_p - \rho_f)g$; (3) $F_d = 6\pi\mu b v$ 。在

本系统中,可近似认为磁性絮团受到的磁力合力(F_m)垂直向上,而重力(F_g)及流体拽力(F_d)垂直向下。可见,只有当 $F_m > F_g + F_d$ 时,磁性絮团才能被磁场中的聚磁介质吸引,达到磁分离净化废水的目的。影响磁分离效果的因素有:絮团磁化率大小、磁场强度、磁场梯度以及流速等。

2.2.2 磁场强度

根据电磁原理得,磁场强度与电流强度成正比,故实验中以电流强度代替磁场强度。在磁粉投加量400 mg/L、流速2.5 L/min、介质填充率1%的条件下,磁场强度对磁分离效果的影响如图4所示。即随着电流强度增加,主要污染物的去除率增大,但当电流强度增至8 A后,去除率的增长速度减缓。理解为随着励磁线圈电流强度的增加,分离罐中的磁场强度增强,磁性絮团所受的磁力增加,分离效果提高。同时考虑到能耗、设备容量等经济及安全因素^[7],根据实验结果,当电流强度 $I = 8$ A时,主要污染物指标都已达到国家二级排放标准,故选择8 A为后续试验的电流强度。

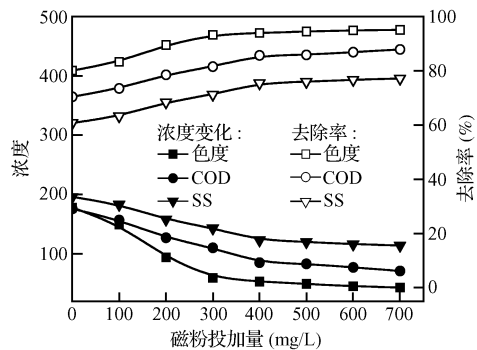


图3 磁粉投加量对色度和COD的影响

Fig.3 Effect of magnetic seeds dosage on color and COD

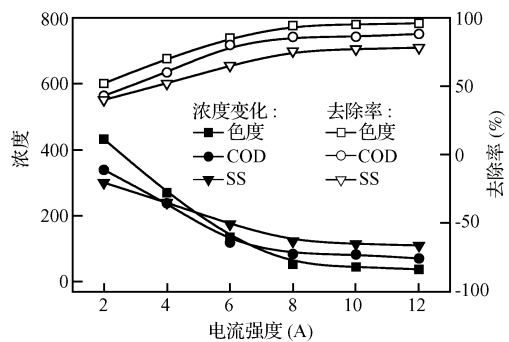


图4 磁场强度对磁分离效果的影响

Fig.4 Effect of magnetic field intensity on magnetic separation

2.2.3 水样流速

当电流强度为 8 A、磁粉投加量为 400 mg/L、介质填充率 1% 时,流速对磁分离效果的影响规律如图 5 所示。当过水面积一定,流速的大小决定了作用于吸附在磁性介质表面上磁性絮团的剪切力、停留时间及装置处理量。由图 5 可知,主要污染物去除率随水样流速增大而下降。理解为作用于磁性絮团的流体拽力增大使得污染物逃脱磁场的机率也相应增大,处理效果变差;但流速过小又会造成处理能力的下降。实验指出,水样流速低于 2.50 L/min 时可获得良好的磁分离效果,出水指标符合国家二级排放标准。根据磁分离装置分离区横截面面积($2.46 \times 10^{-3} \text{ m}^2$)及水样流速(2.50 L/min)求得相应的表面负荷能力为 $61 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{h}$,是一般混凝分离法的 30 倍以上,表明磁分离技术具有相当高的效率。

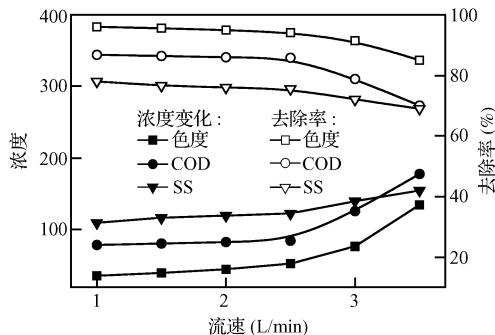


图 5 流速对磁分离效果的影响

Fig. 5 Effect of flow rate on magnetic separation

2.2.4 介质填充率

介质填充率是指分离罐中填充的不锈钢丝介质体积占分离罐总体积的百分比,其大小影响分离罐磁场空间的磁场梯度。本实验装置充填的不锈钢丝介质横截面尺寸为 $40 \times 150 \mu\text{m}$ 。在电流强度 8 A、磁粉投加量 400 mg/L 和水样流速 2.50 L/min 的条件下,介质填充率对磁分离效果的影响如图 6 所示,发现不锈钢丝的填充率为 1% ~ 1.4% 时具有较好的效果。主要污染物去除率受介质填充率的影响可理解为分离罐中的空间场强密度随填充率增大而增大^[8]。较小的填充率会增加分离罐中的低磁吸引力区,使污染物流经分离罐时逃逸的机率大,出水效果下降;但过大的填充率将使不锈钢丝介质过于挤压,导致介质的有效捕获面积降低并增加流体阻力。本实验选用的填充率为 1%。

3 结 论

(1) 磁性接种混凝后印染废水的色度、COD 及 SS 去除率比传统混凝分别高出了 17.3%、21.7% 及 24.2%, 适宜条件下絮团沉降速度增大了 64.3%,

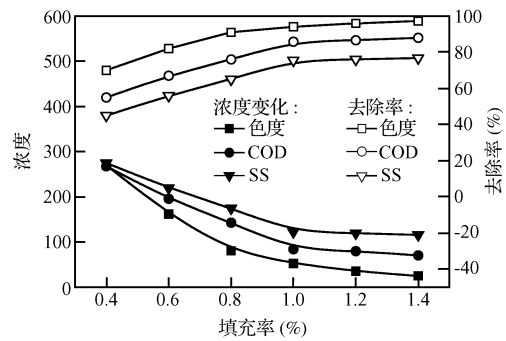


图 6 介质填充率对磁分离效果的影响

Fig. 6 Effect of medium packing density on magnetic separation

污泥体积减少了 61%, 污泥压缩比为 0.39, 实现高梯度磁分离的水力负荷达到 $61 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{h}$, 远高于一般混凝分离技术。

(2) 影响高梯度磁分离装置处理效果的因素有: 磁性絮团的磁化率大小、磁场强度、磁场梯度以及流速等。对本实验装置, 在 $\text{pH} = 8.5$ 、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 500 mg/L、PAM 3.5 mg/L、磁粉 400 mg/L、电流强度为 8 A、流速为 2.5 L/min、介质填充率为 1% 的条件下, 色度 900 倍、COD 595 mg/L、SS 500 mg/L 的印染废水经处理后出水达到国家二级排放标准, 证明这种技术是印染废水预处理的有效方法之一。

参 考 文 献

- [1] Ying T. Y., Yiacoumi S., Tsouris C. High-gradient magnetically seeded filtration. *Chemical Engineering Science*, **2000**, 55(6): 1101 ~ 1113
- [2] 韦朝海, 谢波, 陈勇, 等. 废水处理中磁分离技术的发展趋势. *广州环境科学*, **2000**, 15(2): 25 ~ 28
- [3] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法(第 4 版). 北京: 中国环境科学出版社, **2002**
- [4] 陈文松, 韦朝海, 韩虹. 磁性絮团形成的最佳参数及机理研究. *四川环境*, **2004**, 23(1): 1 ~ 4
- [5] Liu-Robert L. H., Hui-Mei Chiu., Yeh-Ruth Y. L. Colloid interaction and coagulation of dye wastewater with extra application of magnetite. *International Journal of Environmental Studies*, **2002**, 59(1): 143 ~ 158
- [6] C. Galindo-Gonzalez, J. De Vicente, M. M. Ramos-Tejada. Preparation and sedimentation behavior in magnetic fields of magnetite-covered clay particles. *Langmuir*, **2005**, 21: 4410 ~ 4419
- [7] 陈文松, 韦朝海. Fenton 氧化-混凝法处理印染废水的研究. *工业水处理*, **2004**, 24(4): 39 ~ 41
- [8] Svoboda J. A realistic description of the process of high-gradient magnetic separation. *Minerals Engineering*, **2001**, 14(11): 1493 ~ 1503