

文章编号:1673-9981(2007)01-0040-04

# 盐酸酸洗废液制备聚硅酸聚合 氯化铁絮凝剂及其对污水处理的研究

王湘英<sup>1</sup>, 朱建林<sup>1,2</sup>, 庞海亮<sup>2</sup>

(1. 湖南大学环境科学与工程学院, 湖南 长沙 410082;  
2. 宁波大学建筑工程与环境学院, 浙江 宁波 315211)

**摘要:**以盐酸酸洗废液和废铁屑为原料制备聚硅酸聚合氯化铁复合型絮凝剂(PSPFC),其最佳制备条件为:铁硅摩尔比1:1,聚铁中铁浓度0.6 mol/L,复合熟化时间40 min.用PSPFC处理印染废水和生活污水,除浊率分别达93%和92%.

**关键词:**盐酸酸洗废液;聚硅酸聚合氯化铁絮凝剂;污水处理

**中图分类号:**X757

**文献标识码:**A

钢铁热轧所产生的酸洗废液一般含 $H^+$ 0.05~5g/L和 $Fe^{2+}$ 60~250g/L,由于其腐蚀性强,已被列入《国家危险废物名录》.国内外学者对酸洗废液的处理及资源化进行了大量研究,提出了用制备无机高分子絮凝剂、铁磁流体、颜料等方法对酸洗废液进行资源化处理<sup>[1-8]</sup>.因铁系絮凝剂无生物毒性、形成的絮花大、沉降快,因此酸洗废液多用于制备铁系絮凝剂.盐酸酸洗废液通常用于制备聚合氯化铁(PFC)絮凝剂,但PFC的稳定性较差,影响其应用.聚硅酸(PS)作为一种传统的助凝剂,与铝盐或铁盐等配合,对处理低温低浊污水有良好的效果.但聚硅酸极易胶凝、不易贮存,而金属离子有抑制硅酸聚合、延缓其胶凝的作用,如果聚硅酸与金属离子结合,则可能形成一类新型的聚硅酸系列混凝剂,从而引起了国内外研究者的关注<sup>[9]</sup>.本文利用酸洗废液制备了新型复合型无机高分子絮凝剂聚硅酸聚合氯化铁(PSPFC),并研究了PSPFC对印染废水和生活废水的处理效果.

## 1 实验部分

### 1.1 主要仪器

TAS-990 原子吸收分光光度计;PHS-2 型酸度计;Tub555 型浊度仪;722S 型分光光度计;JJ-4A 六联电动搅拌器;D-8401 型多功能搅拌器.

### 1.2 盐酸酸洗废液

盐酸酸洗废液由宁波市某轧钢厂提供.该废液中含质量分数5%盐酸,质量分数22.7% $FeCl_2$ ,75mg/L石油类,pH为0.2~1.0.

### 1.3 聚合氯化铁的制备

采用氯酸钠氧化法<sup>[4]</sup>制备聚合氯化铁.取适量废铁屑,加入质量分数10%的盐酸溶液,在80~90℃下浸泡0.5h后过滤,再浸泡一次,过滤,然后用水冲洗,除去废铁屑表面的铁锈.将洗净的铁屑加至质量分数为15%的碳酸钠溶液中,在80~90℃下浸泡0.5h后过滤,再浸泡一次,过滤,然后用水洗净、晾干,得到精铁屑<sup>[4]</sup>.把精铁屑加至酸洗废液中,使 $Fe^{3+}$ 被还原成 $Fe^{2+}$ ,这样整个溶液变成 $FeCl_2$ 溶液.为了使 $Fe^{3+}$ 完全被还原成 $Fe^{2+}$ ,应加入过量的铁屑.

收稿日期:2007-01-05

作者简介:王湘英(1964-),女,湖南长沙人,副教授,博士研究生.

将含有氯化亚铁和盐酸的混合液加入反应釜中,并加入一定量的稳定剂,然后在搅拌下向反应釜中滴加强氧化剂  $\text{KClO}_3$  溶液(控制好  $\text{KClO}_3$  溶液的滴加速度),反应过程中保持反应温度在  $60\sim 70^\circ\text{C}$ ,以利于络合物的聚合.制得的聚合氯化铁的性能指标为: $\text{Fe}^{3+}$  质量分数为  $25\%\sim 30\%$ ,盐基度为  $10\%\sim 15\%$ , $w(\text{Fe}^{2+})\leq 0.1\%$ .

#### 1.4 聚硅酸的制备

分别称取 2.5, 5, 10, 15, 20g  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  晶体,配成质量分数分别为 2.5%, 5%, 10%, 15%, 20% 的硅酸钠溶液.于常温搅拌状态下缓慢加入盐酸,使其 pH 保持在 2 以下.室温熟化 4~6h,便可得到一定浓度的聚硅酸<sup>[10-12]</sup>.

#### 1.5 聚硅酸铁絮凝剂(PSPFC)的制备

将所得的聚合氯化铁溶液与聚硅酸混合,在常温下熟化 40~60min,便得到 PSPFC<sup>[4]</sup>.

#### 1.6 絮凝除浊试验

用硅藻土制成浊水(浊度  $10\sim 70\text{NTU}$ ),加入一定量的 PSPFC,然后快速搅拌 1 min(200r/min),再慢速搅拌 3 min(70r/min),充分静置后,取上层清液测定浊度,同时用分光光度法测定色度<sup>[13]</sup>.

#### 1.7 印染废水及生活污水处理试验

分别取印染废水及生活污水各 200ml,加入一定量的 PSPFC(添加量为 30mg/L)进行絮凝试验.所用印染废水色度(420 nm)为 1.017,浊度 23.6NTU;生活污水色度(420 nm)为 0.963,浊度 11.0NTU.

## 2 结果与讨论

### 2.1 聚硅酸浓度对 PSPFC 絮凝效果的影响

固定  $\text{Fe}^{3+}$  浓度为 0.3mol/L,将聚合氯化铁溶液分别与不同浓度的  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  溶液混合制备 PSPFC. PSPFC 对污水的除浊率列于表 1.由表 1 可知,随着硅酸钠溶液浓度的增大,硅酸聚合程度提高, PSPFC 的絮凝效果越好.这主要是因为聚硅酸有较强的粘附架桥能力.但硅酸钠溶液浓度太高时, PSPFC 的絮凝效果有降低趋势.实验中发现,在  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  溶液酸化时,在质量分数为 25.0% 的  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  溶液中会出现淡蓝色絮状物,进而在数秒内发生凝胶现象.因此,  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  溶液的质量分数应

控制在  $5.0\%\sim 15.0\%$ .

表 1  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  溶液浓度对絮凝效果的影响  
Table 1 Influence of  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  concentration on flocculation efficiency

$w(\text{Na}_2\text{SiO}_3)/\%$	絮体大小	沉降速率	除浊率/%
2.5	小	慢	91.0
5.0	大	较快	97.5
10	大	快	98
15	大	快	97.8
20	大	较快	94.3

### 2.2 铁硅摩尔比对絮凝效果的影响

PSPFC 综合了聚硅酸与聚合氯化铁的优越性,但由于聚合氯化铁是阳离子型聚合物,而聚硅酸是阴离子型聚合物,二者混合后,会使 PSPFC 的电荷及有效成分降低,一定程度上削弱了电中和能力.因此,应严格控制聚铁和聚硅酸的混合比例<sup>[9]</sup>.将不同量的聚合氯化铁与质量分数为 15% 的聚硅酸混合,熟化 40min,可制备不同铁硅比的 PSPFC.表 2 为铁硅摩尔比对 PSPFC 絮凝效果影响的试验结果.从表 2 可知,铁硅摩尔比对 PSPFC 的絮凝效果有较大的影响.当  $n(\text{Fe}) : n(\text{Si})$  低于  $1 : 1$  时, PSPFC 的絮凝效果随铁硅摩尔比的增加而提高;当铁硅摩尔比过高时, PSPFC 的絮凝效果降低,而且色度有加深趋势.所以,在制备 PSPFC 时,适当的铁硅摩尔比为  $1 : 1\sim 2 : 1$ .

表 2  $n(\text{Fe}) : n(\text{Si})$  对絮凝效果的影响  
Table 2 Influence of  $n(\text{Fe}) : n(\text{Si})$  on flocculation efficiency

$n(\text{Fe}) : n(\text{Si})$	1 : 2	1 : 1	1.5 : 1	2 : 1	3 : 1
除浊率/%	90.1	94.2	93.7	92.3	91.4

### 2.3 聚铁中铁浓度对絮凝效果的影响

聚硅酸带负电荷,对水体中的胶粒有很强的吸附架桥能力<sup>[10-11]</sup>,而铁盐在水溶液中水解可形成系列带有正电荷的水解羟基铁离子,它具有较强的电中和能力.因此, PSPFC 中的铁盐含量应有适当的比例.由图 1 可以看出,聚铁中  $\text{Fe}^{3+}$  浓度对 PSPFC ( $n(\text{Fe}) : n(\text{Si}) = 1 : 1$ ) 的絮凝效果影响较大.  $\text{Fe}^{3+}$  浓度过低(小于 0.01mol/L),絮凝效果很差;随  $\text{Fe}^{3+}$  浓度增大,絮凝效果逐渐好转;当  $\text{Fe}^{3+}$  浓度达到 0.2mol/L 以上时,除浊率已无明显变化.这说明:只有  $\text{Fe}^{3+}$  浓度适量(0.2mol/L)时, PSPFC 才能发挥良好的电荷中和作用及吸附架桥的作用,对低浊污水(10NTU)具有很好的絮凝效果.

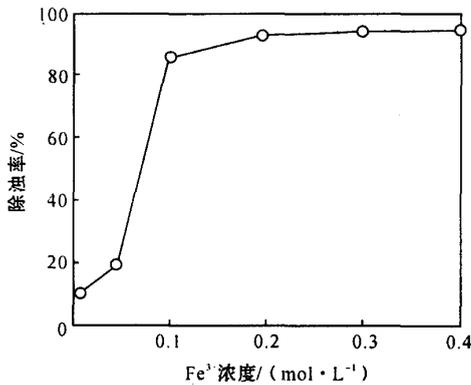


图1 聚铁中 Fe<sup>3+</sup> 浓度对絮凝效果的影响

Fig. 1 Influence of Fe<sup>3+</sup> concentration on flocculation efficiency

#### 2.4 PSPFC 最佳聚合条件分析

由以上单因素探索性试验可知, PSPFC 的絮凝效果受许多因素的影响. 为综合考查各因素的影响, 确定制备 PSPFC 的最佳条件, 本文在固定硅酸活化 pH 为 1.0、熟化温度为 30℃ 的条件下, 对铁硅摩尔比 A、聚铁中铁浓度 B(mol/L) 及熟化时间 C(min) 等影响因素设计了 3 因素 3 水平的正交试验<sup>[12]</sup>. 用硅藻土配制成浊度为 36.8NTU 的浊水, 对在各条件下制备的 PSPFC 进行絮凝试验, 因素水平及试验结果列于表 3. 由表 3 可知, 不同条件下制备的 PSPFC 均有较好的絮凝效果, 除浊率高达 96.5%; 制备复合型 PSPFC 絮凝剂的最佳条件为 A<sub>2</sub>B<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, 即 n(Fe) : n(Si) = 1 : 1, 聚铁中铁浓度 0.6 mol/L, 复合后熟化时间 40 min.

表 3 3 因素 3 水平正交试验结果

Table 3 Results of quadrature experiment with 3 factors and 3 levels

序号	A	B	C	除浊率 / %
1	1 : 2(1)	0.2(1)	60(3)	93.0
2	1 : 1(2)	0.2(1)	20(1)	88.2
3	2 : 1(3)	0.2(1)	40(2)	94.3
4	1 : 2(1)	0.4(2)	40(2)	94.8
5	1 : 1(2)	0.4(2)	60(3)	93.0
6	2 : 1(3)	0.4(2)	20(1)	90.0
7	1 : 2(1)	0.6(3)	20(1)	92.6
8	1 : 1(2)	0.6(3)	40(2)	96.5
9	2 : 1(3)	0.6(3)	60(3)	90.8

#### 2.5 PSPFC 添加量对絮凝效果的影响

用正交试验中所制备的 8 号 PSPFC 样品处理浊度为 10NTU 的污水, 其结果见图 2. 从图 2 可以看出, 当 PSPFC 添加量为 5mg/L (以 Fe 计) 时, 除浊率约为 65%; 当 PSPFC 添加量为 10mg/L 时, 除浊率达到 90% 以上; 当 PSPFC 添加量为 30mg/L 时, 絮凝效果达到最好, 除浊率达 95% 以上. 但当絮凝剂 PSPFC 加入量过多时, 絮凝效果反而下降, 水样中不仅有微小絮体难以沉降, 影响浊度去除率, 而且水样处理后颜色发黄.

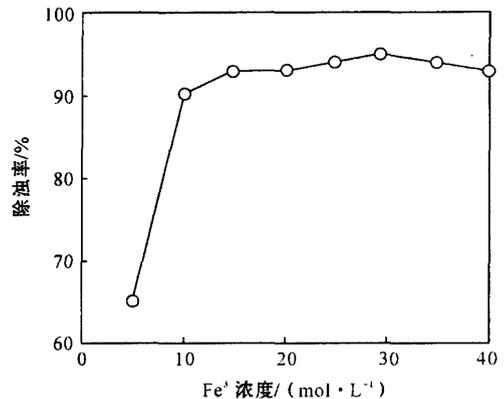


图 2 PSPFC 添加量对絮凝效果的影响

Fig. 2 Influence of PSPFC dosage on flocculation efficiency

#### 2.6 PSPFC 对印染废水和生活污水的处理效果

用正交试验中所制备的 8 号 PSPFC 样品对印染废水和生活污水的稀释水样分别进行处理, 5 次处理平均结果为: 印染废水色度去除率为 90%, 浊度去除率为 93%; 生活污水色度去除率为 89%, 浊度去除率为 92%. 试验中发现, 用 PSPFC 处理废水形成的絮体矾花大、沉降快, 且污泥脱水性好. 因此, 用盐酸洗废液制备的 PSPFC 絮凝剂具有较好的应用价值.

### 3 结论

以盐酸洗废液和废铁屑为原料制备的聚合氯化铁与聚硅酸混合, 可制备一种高效复合型 PSPFC 絮凝剂, 其最佳制备条件为铁硅摩尔比为 1 : 1, 聚铁中 Fe<sup>3+</sup> 浓度为 0.6 mol/L, 熟化时间为 40 min. PSPFC 对印染废水和生活污水的浊度去除率分别

达93%和92%。用PSPFC处理低浊污水,不仅用料省、适用pH范围宽,而且形成的絮体矾花大、沉降快、污泥脱水性好,有利于污泥的深度处理。用酸洗废液制备PSPFC絮凝剂的成本低,无二次污染,为其综合利用提供了一条切实可行的途径。

#### 参考文献:

- [1] 郑隆鳌,刘文夫. 钢铁酸洗废液的处理技术及其评价[J]. 钢铁研究,1997(1):58-62.
- [2] 李泰康,黄小兵,金建钢. 含铁酸洗废液中分离酸和提取电解铁粉的研究[J]. 粉末冶金工业,2002,12(4):37-41.
- [3] 刘翠霞,殷军港,邓昌亮. 电镀酸洗液(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 酸洗)的闭路循环及综合利用工艺研究[J]. 山东化工,1995(3):13-18.
- [4] 俞敦义,顾本可,朱波. 由酸洗废液制取新型混凝剂[J]. 水处理技术,1996,22(4):233-236.
- [5] 马淑兰,阎立荣. 利用钢铁酸洗废液处理印染废水[J]. 化工环保,1995,15(4):228.
- [6] 张洪朴. 钢厂废酸液复配混凝剂处理印染废水[J]. 水处理技术,1995,21(4):34.
- [7] 席美云,郭榕. 聚硅酸硫酸铁絮凝剂的制备及应用[J]. 环境科学与技术,2000(3):12-14.
- [8] 胡翔,周定. 聚硅酸铁处理低温低浊水的研究[J]. 工业水处理,1997,17(5):13-14.
- [9] 胡翔,周定. 高效无机混凝剂聚硅酸铁铝的研究[J]. 中国环境科学,1999,19(3):266-269.
- [10] 孙向东,王云详,常同胜. 聚硅酸铁的合成及性能研究[J]. 工业水处理,2001,21(1):20-25.
- [11] 栾兆坤. 聚硅酸金属盐絮凝剂的制备和絮凝性能[J]. 环境化学,1997,16(6):535-541.
- [12] 高宝玉,岳钦艳,王占生,等. 聚硅氯化铝(PASC)混凝剂的混凝性能[J]. 环境科学,2000,3(12):46-49.
- [13] 许佩瑶,丁志农. 粉煤灰、硫铁矿渣制备聚铁铝硅混凝剂及应用研究[J]. 环境工程,2000,18(2):46-49.
- [14] 白玉兴,刘君,李杨. 聚合硫酸铁合成中催化剂的研究[J]. 工业水处理,1996,16:92.

## PSPFC preparation employing hydrochloric acid pickling wastewater and its application in wastewater treatment

WANG Xiang-ying<sup>1</sup>, ZHU Jian-lin<sup>1,2</sup>, PANG Hai-liang<sup>2</sup>

(1. College of Environmental Science and Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China; 2. Faculty of Architectural, Civil Engineering & Environment, Ningbo University, Ningbo 315211, China)

**Abstract:** Hydrochloric acid pickling wastewater and scrap iron were employed as raw materials to prepare polysilicate polyferric chloride (PSPFC) flocculant under different conditions, and the flocculation properties of the PSPFC in wastewater treatment were investigated. The results show that the flocculation efficiency of the PSPFC is influenced by the Fe : Si molar rate, the concentration of Fe<sup>3+</sup>, and the aging time. The optional conditions for PSPFC preparation are as follows; the Fe : Si molar rate is 1 : 1, the concentration of Fe<sup>3+</sup> is 0.6 mol/L and the aging time is 40 min. The turbidity removal efficiency of the PSPFC on textile wastewater and domestic wastewater is 93% and 92% respectively.

**Key words:** hydrochloric acid pickling wastewater; polysilicate polyferric chloride flocculant; wastewater treatment