

PSAF-PD 絮凝剂的研制 及在造纸废水中的应用

熊丽丽,高丽,秦冬玲,杨刚*,邢卫红

(材料化学工程国家重点实验室,南京工业大学化学化工学院,江苏南京210009)

摘要:在单因素法考察絮凝剂稳定性和絮凝性能的基础上,采用响应曲面法建立 Box-Behnken Design (BBD) 数学模型,优化聚硅酸铝铁-聚二甲基二烯丙基氯化铵 (PSAF-PD) 絮凝剂制备条件。结果表明,对响应值的影响顺序为:铝铁摩尔比 $[n(\text{Al})/n(\text{Fe})] > \text{PD}$ 质量分数 $[\omega(\text{PD})] > \text{反应温度}(T)$,最佳制备条件为 $n(\text{Al})/n(\text{Fe}) = 2.33$, $\omega(\text{PD}) = 0.44\%$, $T = 41.12^\circ\text{C}$ 。PSAF-PD 投加量为 0.04 mL/mL 时,模拟液浊度、色度、木质素磺酸钠的去除率分别为 96.89% 、 97.70% 、 89.02% 。造纸废水絮凝实验表明,PSAF-PD 投加量为 0.8 mL/mL ,其化学需氧量(COD)、色度、浊度、 UV_{254} 的去除率分别为 78.88% 、 92.06% 、 96.07% 、 79.12% 。PSAF-PD 比某商品 PSAF 的投加量少,反应速率快,絮体紧凑,处理效果好。

关键词:复合絮凝剂;响应曲面法;PSAF-PD;造纸废水

中图分类号:X703.5

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2016)09-0104-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2016.09.025

Preparation of PSAF-PD composite coagulant and its application in papermaking wastewater

XIONG Li-li, GAO Li, QIN Dong-ling, YANG Gang*, XING Wei-hong

(State Key Laboratory of Materials-Oriented Chemical Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 210009, China)

Abstract: The coagulant stability and performance of a novel double machine coagulant polyaluminum silicate iron-polydimethyldiallylammonium chloride (PSAF-PD) is studied by using single factor analysis method. Then the Box-Behnken Design (BBD) mathematical model is used to optimize the preparation conditions of PSAF-PD. The influence of the conditions on the response value is: $n(\text{Al}):n(\text{Fe}) > \omega(\text{PD}) > T$. The optimum preparation conditions are: 2.33 of $n(\text{Al}):n(\text{Fe})$, 0.44% of $\omega(\text{PD})$ and 41.12°C of reaction temperature. The removal rate of COD, chromaticity, turbidity, UV_{254} from papermaking wastewater are 78.88% , 92.06% , 96.07% and 79.12% , respectively, by using 0.8 mL/mL of PSAF-PD as coagulation agent. In comparison with the commercial PSAF, PSAF-PD exhibits higher coagulation efficiency.

Key words: composite coagulant; response surface methodology; PSAF-PD; papermaking wastewater

造纸废水成份复杂,含有难降解的木质素及其衍生物^[1]。絮凝沉淀法操作方便、效果较好、价格低廉,被广泛应用于造纸废水处理。2008年国家提高了制浆造纸废水排放标准,为满足市场需求,制备综合性能更优异的絮凝剂成为人们研究的热点。

聚硅酸铝铁(PSAF)是一种集铁盐、铝盐和聚硅酸絮凝剂优点于一体的复合无机絮凝剂^[2]。聚二甲基二烯丙基氯化铵(PD)是一种高效阳离子有机改性剂^[3],正电荷密度较高,高效无毒,水溶性好,不易受环境影响。PD改性无机絮凝剂的合成方向已有一些报道^[4]。

笔者采用PD与PSAF进行复配,模拟造纸废水,考察絮凝剂对模拟液浊度、色度、木质素磺酸钠的去除效果。

响应曲面法是一种结合实验设计与数学模型的

方法,已经应用于化工应用领域,但应用于絮凝剂合成的优化报道较少。在单因素法的基础上,采用BBD建立数学模型,并验证PSAF-PD的最佳制备条件,考察复合絮凝剂对模拟液浊度、色度、木质素磺酸钠去除的效果,同时考察复合絮凝剂在造纸废水中的应用。

1 实验部分

1.1 药品与仪器

硅酸钠、硫酸、氢氧化钠、硫酸铝、硫酸铁,腐殖酸、木质素磺酸钠、硅藻土、聚二甲基二烯丙基氯化铵(质量分数为45%),均为分析纯;废水取自南通某造纸厂。DR2800-分光光度仪;HACH 2100Q-浊度仪;Lambda 950-紫外可见分光光度计;PerkinElmer生产。

收稿日期:2015-03-31

基金项目:国家科技支撑计划,造纸达标尾水膜法处理工艺包设计与应用示范(2013BAE11B03)

作者简介:熊丽丽(1986-),女,硕士研究生,主要从事水处理药剂的研究,905530723@qq.com;杨刚(1965-),博士,教授,主要从事膜分离过程与水处理方向的研究,通讯联系人,yanggang@njut.edu.cn

1.2 实验方法

1.2.1 PSAF-PD 双机絮凝剂的制备^[5-6]

25℃条件下,取硫酸溶液(20 mL,体积分数为20%)置于三口烧瓶中,转速为350 r/min,取硅酸钠溶液(20 mL,质量分数为6.4%)置于分液漏斗,调节流速(约1 mL/min),液体加完之后密封(防止水分挥发),搅拌30 min。用氢氧化钠(质量分数为20%)溶液调节pH至2,活化60 min。加入一定量的铝盐、铁盐混合溶液。室温下搅拌30 min,静置30 min,加入PD溶液,一定温度下搅拌1 h,静置30 min,室温下陈化一段时间。

1.2.2 絮凝实验方法

室温下,500 mL烧杯中加入200 mL水样,搅拌均匀(350 r/min),加入絮凝剂,搅拌2 min,静置1 min,200 r/min速度下搅拌2 min,调整速度为150 r/min搅拌1 min,静置30 min,取上清液分析浊度、色度、COD等性能指标。

1.2.3 模拟液配制

称取一定质量的硅藻土、腐殖酸、木质素磺酸钠加入去离子水中(硅藻土质量浓度为1 g/L,腐殖酸质量浓度为2.5 mg/L,木质素质量浓度为2.5 mg/L),剧烈搅拌3 h,静置30 min,取其上层清液,待用。模拟液水质约为:浊度=129 NTU,色度=1525,UV₂₈₀=0.38,pH=7.60,C_{Si}=1.650 mg/L,C_{Al}=0.023 mg/L,C_{Fe}=0.036 mg/L。

1.2.4 实验方案

单因素法:絮凝剂的稳定性可以用凝胶时间来评估,凝胶时间(絮凝剂合成反应结束至停止流动的时间,30℃)越长,稳定性越好。采用n(Al+Fe)/n(Si)=2进行实验简化^[7-8],分别改变n(Al)/n(Si)、n(Fe)/n(Si)、n(Al)/n(Fe),考察絮凝剂的稳定性^[9],将絮凝剂应用于模拟液,根据浊度、色度去除效果来确定制备条件的最佳范围。

响应曲面法:根据BBD设计原理,以n(Al/Fe)、ω(PD)、T为考察对象,浊度、色度、木质素磺酸钠去除效果为响应值,将絮凝剂应用于模拟液(投加量为0.04 mL/mL),设计3水平3因素共17组的实验方案(见表1),二次多项式进行数据拟合,实验

表1 BBD设计因素编码水平

因素	编码	水平		
		-1	0	1
n(Al):n(Fe)	A	1	5	9
ω(PD)/%	B	0.2	0.6	1
T/℃	C	20	35	50

表2 实验设计及分析

序号	A	B	C	浊度去除率/%	色度去除率/%	木质素磺酸钠去除率/%
1	0	1	-1	82.8837	87.6393	74.7361
2	1	0	1	73.2558	78.5902	68.732
3	-1	0	-1	88.5271	91.8689	83.4181
4	0	1	1	87.6744	90.1967	84.4293
5	0	0	0	93.7984	94.9508	83.8692
6	-1	-1	0	94.6667	96.7869	87.3548
7	0	0	0	92.4031	93.7377	84.2963
8	1	-1	-1	75.9690	79.6393	69.6835
9	1	0	0	70.7752	75.7705	65.0902
10	0	0	0	92.9302	93.4918	82.6286
11	1	1	0	70.0698	74.7213	64.1052
12	0	0	0	92.7132	94.8689	84.6498
13	0	0	0	92.3101	92.2295	84.4213
14	0	0	-1	93.2713	94.623	86.9702
15	-1	-1	1	85.6589	89.6393	79.3229
16	-1	-1	1	90.0000	92.7869	84.9806
17	1	1	0	89.3023	92.459	84.7478

设计及结果如表2所示。为了减少实验误差,每组设计3个平行试验,取平均值。

拟合方程^[10]:

$$Y = A_0 + \sum_{j=1}^m A_j X_j + \sum_{j=1}^m \sum_{i=1, j, i}^m A_{ji} X_j X_i + \sum_{j=1}^m A_{jj} X_j^2 \quad (1)$$

式中:Y为响应值;X_j、X_i为影响因子;A₀为偏移项;A_j为X_j线性效应系数;A_{ji}为X_j和X_i交互效应系数;A_{jj}为X_j二次效应系数。

BBD编码方程:

$$X_j = (x_j - x_0)/x \quad (2)$$

式中:X_j为自变量编码值;x_j为自变量真实值;x₀为中心点处的真实值;x为变化步长。

2 结果与讨论

2.1 单因素法考察结果与分析

2.1.1 n(Al)/n(Fe)对稳定性的影响

n(Al)/n(Fe)对稳定性的影响如图1所示。

由图1可知,铝盐和铁盐能提高絮凝剂的稳定性,聚硅酸表面带有部分正电荷,与铝铁阳离子发生排斥效应,抑制了自聚。随着n(Al)/n(Fe)的增加,絮凝剂的稳定性先增加后减少,当n(Al)/n(Fe)=1时,稳定性最好。

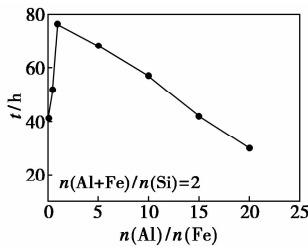
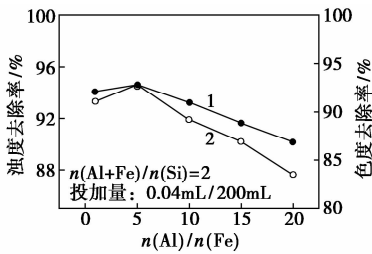


图1 稳定性分析

2.1.2 n(Al)/n(Fe)对絮凝性能的影响

n(Al)/n(Fe)对絮凝性能的影响如图2所示。



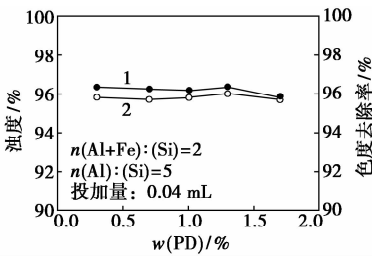
1—浊度去除率;2—色度去除率

图2 n(Al/Fe)对絮凝性能分析

由图2可以看出,随着n(Al)/n(Fe)的增加,絮凝性能先增加后减少,当n(Al+Fe)/n(Si)=2、n(Al)/n(Fe)=5时,絮凝性能最好。PSAF对模拟液浊度和色度去除率分别为94.63%和92.82%。

2.1.3 ω(PD)对絮凝性能的影响

ω(PD)对絮凝性能的影响如图3所示。



1—浊度;2—色度去除率

图3 ω(PD)絮凝性能分析

由图3可知,随着ω(PD)的增加,絮凝性能先增加后减少,当n(Al+Fe)/n(Si)=2、n(Al)/n(Fe)=5、ω(PD)=0.3%时,PSAF-PD对模拟液浊度和色度去除率最好,分别为96.36%和95.81%,PSAF-PD絮凝性能高于PSAF。

2.2 响应曲面法考察结果与分析

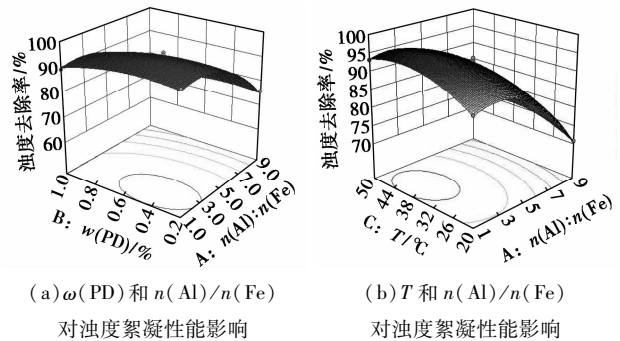
2.2.1 浊度去除效果分析

利用浊度仪测定模拟液浊度的变化,考察制备条件对浊度去除效果的影响,回归拟合得到模型方程为:

$$Y_1 = +92.83 - 9.46 \times A - 2.05 \times B + 2.04 \times C - 0.13 \times A \times B - 0.57 \times A \times C + 0.11 \times B \times C - 7.71 \times A^2 - 2.62 \times B^2 - 3.66 \times C^2 \quad (3)$$

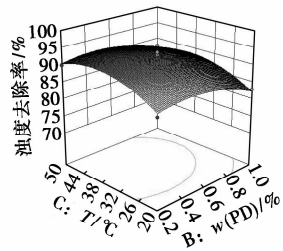
模型显著性与可信度分析: $F=135.07$, ($Prob > F$) < 0.05 , $P < 0.0001$, Lack of Fit = 4.91, 失拟项 = 0.0792 > 0.05 , 不显著;模型的回归系数 $R^2 = 0.9943$, 调整系数 $R^2_{adj} = 0.9869$, 预测系数 $R^2_{pred} = 0.9261$, 模型的预测值与真实值的相关性一致,拟合度较高,可信度好,实验误差较小;信噪比为31.32 > 4 ,表明模型真实性好。

合成条件对浊度去除效果的影响如图4所示。



(a) ω(PD)和n(Al)/n(Fe)对浊度絮凝性能影响

(b) T和n(Al)/n(Fe)对浊度絮凝性能影响



(c) T和ω(PD)对浊度絮凝性能影响

图4 合成条件对絮凝剂浊度去除性能效果

由图4可知,n(Al)/n(Fe)是最显著的影响因子,n(Al)/n(Fe)增加,浊度去除率先增加后减少,n(Al)/n(Fe)=3时,去除效果最好;ω(PD)增加,浊度去除率先增加后减少,ω(PD)=0.4%时,存在最大值;温度升高,浊度去除率先增加后减少,T=40℃时,去除率存在最大值。各因素的影响次序:n(Al)/n(Fe) > T > ω(PD)。

2.2.2 色度去除效果的分析

用色度仪测定模拟液中色度变化,考察制备条件对色度去除效果的影响,回归拟合得到模型方程为:

$$Y_2 = +93.38 - 8.38 \times A - 1.73 \times B + 1.41 \times C - 0.15 \times A \times B - 0.016 \times A \times C + 0.15 \times B \times C - 6.40 \times A^2 - 1.55 \times B^2 - 2.24 \times C^2 \quad (4)$$

模型显著性与可信度分析: $F=73.47$, ($Prob > F$) < 0.05 , $P < 0.0001$, Lack of Fit = 0.97, 失拟项 =

0.488 5 > 0.05, 不显著; 模型的回归系数 $R^2 = 0.989 5$, 调整系数 $R_{adj}^2 = 0.976 1$, 预测系数 $R_{pred}^2 = 0.919 8$, 模型的预测值与真实值的相关性一致, 拟合度较高, 可信度好, 实验误差较小; 信噪比为 23.95 > 4, 表明模型真实性好。

合成条件对色度去除效果的影响如图 5 所示。

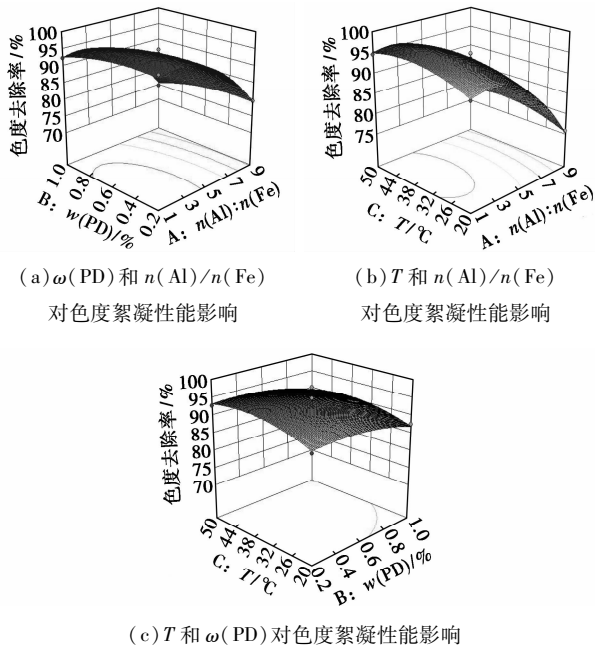


图 5 合成条件对絮凝剂色度去除性能效果

由图 5 可知, $n(\text{Al})/n(\text{Fe})$ 是最显著的影响因子, $n(\text{Al})/n(\text{Fe})$ 增加, 色度去除率先增加后减少, 当 $n(\text{Al})/n(\text{Fe}) = 3$ 时, 去除效果最好; $\omega(\text{PD})$ 增加, 色度去除率先增加后减少, 当 $\omega(\text{PD}) = 0.4\%$ 时, 存在最大值; 同样, 当 $T = 40^\circ\text{C}$ 时, 色度去除率存在最大值。各因素影响次序: $n(\text{Al})/n(\text{Fe}) > \omega(\text{PD}) > T$ 。

2.2.3 木质素磺酸钠去除效果分析

对木质素磺酸钠进行紫外扫描分析, 木质素磺酸钠在 203、280 nm 处有紫外吸收特征峰, 且 280 nm 处的紫外吸收峰最强, 利用 280 nm 处的紫外光强度反应模拟液中木质素磺酸钠的变化, 考察合成条件对木质素磺酸钠去除效果的研究, 结果如图 6 所示。回归拟合得到模型方程为:

$$Y_3 = +83.97 - 9.36 \times A - 1.67 \times B + 2.82 \times C - 0.74 \times A \times B - 0.022 \times A \times C + 1.01 \times B \times C - 6.16 \times A^2 - 1.34 \times B^2 - 1.76 \times C^2 \quad (5)$$

模型显著性与可信度分析: $F = 61.54$, ($Prob > F$) < 0.05, $P < 0.000 1$, Lack of Fit = 5.09, 失拟项 = 0.074 9 > 0.05, 不显著; 模型的回归系数 $R^2 = 0.987 5$, 调整系数 $R_{adj}^2 = 0.971 5$, 预测系数 $R_{pred}^2 = 0.837 7$,

模型的预测值与真实值的相关性一致, 拟合度较高, 可信度好, 实验误差较小; 信噪比为 23.82 > 4, 模型真实性好。

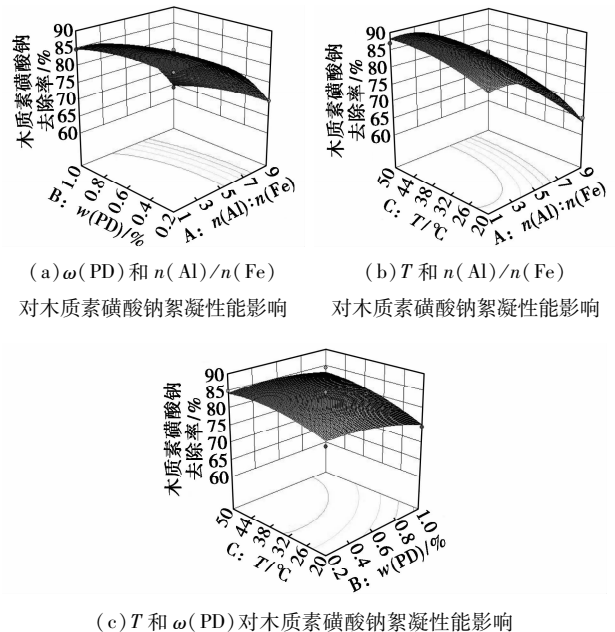


图 6 合成条件对絮凝剂木质素磺酸钠去除性能效果

由图 6 可知, $n(\text{Al})/n(\text{Fe})$ 是最显著的影响因子, 木质素磺酸钠去除率随着 $n(\text{Al})/n(\text{Fe})$ 增加而降低; $\omega(\text{PD})$ 增加, 木质素磺酸钠去除率降低; 温度升高, 木质素磺酸钠去除率升高。各因素影响次序: $n(\text{Al})/n(\text{Fe}) > T > \omega(\text{PD})$ 。

2.3 模型参数与结果分析

利用 Design Expert 8.0 中 BBD 设计分别对式 (3)、式 (4)、式 (5) 回归曲线二次多项式方程求一阶偏导等于零, 推测出最佳点: $n(\text{Al})/n(\text{Fe}) = 2.33$, $\omega(\text{PD}) = 0.44\%$, $T = 41.12^\circ\text{C}$ 。PSAF-PD 对浊度、色度、木质素磺酸钠去除率预测值分别为 97.71%、97.81%、90.88%, 3 组平行验证实验结果如表 3 所示。由表 3 可以看出, 浊度、色度、木质素磺酸钠去除偏差率分别为 1.11%、0.11%、2.05%。

表 3 验证实验结果

水样	浊度/ NTU	浊度去 除率/%	色度	色度去 除率/%	UV ₂₈₀ / abs	UV ₂₈₀ 去 除率/%
1	3.91	96.97	35	97.70	0.041	89.28
2	4.68	96.37	39	97.44	0.048	87.45
3	3.45	97.33	31	97.97	0.037	90.33
平均值	4.01	96.89	35	97.70	0.042	89.02

2.4 造纸废水评估絮凝剂性能

UV₂₅₄ 一般用来表示水中复杂的有机物, 如含

C=C 双键和 C=O 双键的芳香族化合物和腐殖质类大分子有机物,UV₂₅₄是用来衡量水体中有机物的重要参数^[11]。利用自制絮凝剂与某商品 PSAF 处理南通某造纸厂废水,结果表 4 所示。通过 COD、浊度、色度、UV₂₅₄的变化来评估絮凝剂的性能,结果如图 7 所示。

表 4 造纸废水水质

浊度/ NTU	COD/ 色度 (mg· L ⁻¹)	电导率/ pH (ms· cm ⁻¹)	TDS/ (mg· L ⁻¹)	SS/ (mg· L ⁻¹)	TOC/ (mg· L ⁻¹)	UV ₂₅₄ / (abs)		
57.4	865	425	7.5	2.35	12800	120	129.62	94.42

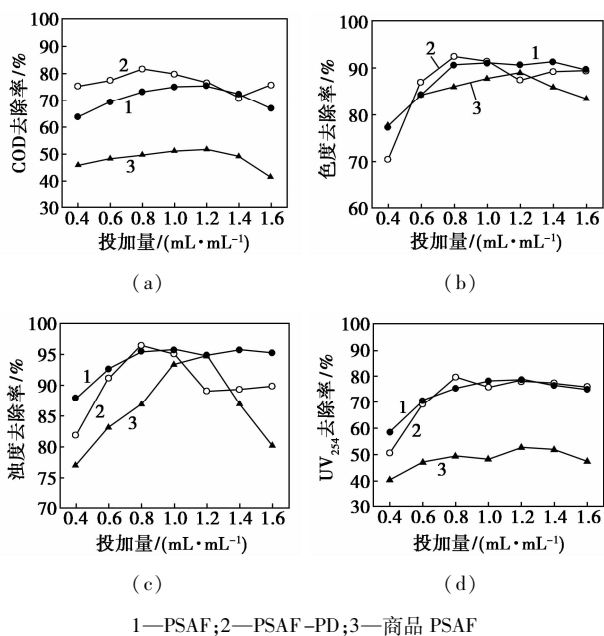


图 7 絮凝性能分析

图 7 可以看出,PSAF 的最优投加量为 1.0 mL/mL,COD、色度、浊度、UV₂₅₄ 的去除率分别为 72.06%、88.10%、92.75%、75.08%;PSAF-PD 的最优投加量为 0.8 mL/mL,COD、色度、浊度、UV₂₅₄ 的去除率分别为 78.88%、92.06%、96.07%、79.12%;某商品 PSAF 最优投加量为 1.2 mL/mL,COD、色度、浊度、UV₂₅₄ 的去除率分别为 51.76%、89.12%、94.06%、52.11%。PSAF-PD 比某商品 PSAF 的投加量少,反应速率快,絮体紧凑,处理效果好。

3 结论

(1) 采用 BBD 设计实验, $n(\text{Al})/n(\text{Fe})$ 、 $\omega(\text{PD})$ 、 T 为考察对象,浊度、色度、木质素磺酸钠去

除率为响应值,共进行 17 组实验。结果表明,模型显著性和拟合性较好,可用来考察制备条件。考察对象对响应值的影响顺序为 $n(\text{Al})/n(\text{Fe}) > \omega(\text{PD}) > T$,最优制备条件为: $n(\text{Al})/n(\text{Fe}) = 2.33$, $\omega(\text{PD}) = 0.44\%$, $T = 41.12^\circ\text{C}$ 。验证实验表明,PSAF-PD 对模拟液浊度、色度、木质素磺酸钠的去除率分别为 96.89%、97.70%、89.02%,去除偏差率分别为 1.11%、0.11%、2.05%。

(2) 采用造纸废水评估絮凝剂絮凝性能,结果表明:PSAF-PD 投加量少,反应速率快,絮体紧凑,絮凝效果好。PSAF-PD 最优投加量为 0.8 mL/mL,COD、色度、浊度、UV₂₅₄ 的去除率分别为 78.88%、92.06%、96.07%、79.12%。PSAF-PD 比某商品 PSAF 的投加量少,反应速率快,絮体紧凑,处理效果好。

参考文献

- [1] 中国造纸协会编. 2014 中国造纸年鉴[M]. 造纸协会, 2014.
- [2] 顾玲, 马宇锋, 李政, 等. 聚硅酸铝铁絮凝剂的制备及其在印染废水处理中的应用[J]. 化工环保, 2010, 30(3): 254-257.
- [3] Sun C Z, Yue Q Y, Gao B Y, *et al.* Synthesis and flocc properties of polymeric ferric aluminum Chloride-polydimethylallylammonium chloride coagulant in coagulating humic acid-kaolin synthetic water [J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 185: 29-34.
- [4] Wang J P, Chen Y Z, Ge C X, *et al.* Optimization of coagulation-flocculation process for a paper-recycling waste water treatment using response surface methodology [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2007, 302(1): 204-210.
- [5] Fu Y, Yu S L. Characterization and phosphorus removal of poly-silicic-ferric coagulant [J]. Desalination, 2009, 247: 442-455.
- [6] 田玲, 黄雪莉, 王雪枫. 聚硅酸铝铁絮凝剂对含汞废水处理的研究 [J]. 现代化工, 2014, 34(10): 84-87.
- [7] Tolkou A K, Zouboulis A I. Synthesis and coagulation performance of composite poly-aluminum-ferric-silicate-chloride coagulants in water and wastewater [J]. Desalination and Water Treatment, 2015, 53: 3309-3318.
- [8] 胡俊虎, 陈江平, 刘智安, 等. 不同 $n(\text{Al}^{3+})/n(\text{Fe}^{3+})$ 的絮凝剂 PAFC 的合成及性能表征 [J]. 工业水处理, 2014, 34(2): 51-54.
- [9] Dietzel M. Dissolution of silicates and the stability of polysilicic acid [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2000, 64(19): 3275-3281.
- [10] Ahamad A L, Ismail S, Bhatia S. Optimization of coagulation-flocculation process for palm oil mill effluent using response surface methodology [J]. Environ Sci Technol, 2005, 39: 2828-2834.
- [11] 蒋绍阶, 刘宗源. UV₂₅₄ 作为水处理中有机物控制指标的意义 [C]. 重庆建筑大学学报, 2002, 24(2): 61-65. ■