

改性双氰胺-甲醛树脂对再生水的脱色效果

王梦琪¹, 田一梅¹, 李 想¹, 马洪娜², 李育宏²

(1. 天津大学 环境科学与工程学院, 天津 300350; 2. 天津中水有限公司, 天津 300221)

摘 要: 为了降低再生水的色度,通过正交试验的方法,以双氰胺-甲醛树脂为主体,分别以硫酸 1+1(由 1 份浓硫酸与 1 份纯水制成)和氯化铵为改性剂制备改性双氰胺-甲醛脱色剂,并筛选最优脱色剂。结果表明,经氯化铵改性的双氰胺-甲醛脱色剂对再生水的脱色效果更好,且在双氰胺:甲醛:氯化铵:水为 1:2.3:1:4.4(物质的量之比)、温度为 70 ℃、反应时间为 3 h 条件下制备的脱色剂的脱色效果最好。采用该脱色剂进行中试,脱色效果良好,在进水染料浓度为 20 mg/L 的条件下,沉淀池出水浓度在 8 mg/L 以下,脱色率超过 60%。

关键词: 再生水; 絮凝脱色; 氯化铵; 双氰胺-甲醛树脂

中图分类号: TU992.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2019)05-0082-06

Decolorization Effect of Reclaimed Water by Modified Dicyandiamide-formaldehyde Resin

WANG Meng-qi¹, TIAN Yi-mei¹, LI Xiang¹, MA Hong-na², LI Yu-hong²

(1. School of Environmental Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300350, China;

2. Tianjin Water Recycling Co. Ltd., Tianjin 300221, China)

Abstract: Two groups of modified dicyandiamide-formaldehyde decolorizers were prepared in order to reduce the chromaticity of reclaimed water, through orthogonal test with dicyandiamide-formaldehyde resin as the main body and sulfuric acid 1+1 (consisting of 1 part concentrated sulfuric acid and 1 part pure water) and ammonium chloride as the modifier. Meanwhile, optimal decolorizer was selected. The results indicated that the decolorization effect of dicyandiamide-formaldehyde decolorizer modified by ammonium chloride was better, and the best decolorization effect was achieved when the mole ratio of dicyandiamide: formaldehyde: ammonium chloride: water was 1:2.3:1:4.4, reaction temperature was 70 ℃ and reaction time was 3 hours. The decolorizer was used in a pilot test and good decolorization effect was realized. Under the condition of influent dye concentration of 20 mg/L, the effluent concentration was below 8 mg/L, and the decolorization rate was over 60%.

Key words: reclaimed water; flocculation decolorizing; ammonium chloride; dicyandiamide-formaldehyde resin

为了缓解水资源短缺,对再生水的回用研究日益受到人们的关注^[1-3]。但是,再生水中含有一些

发色基团,尽管含量很低,却会导致再生水呈现明显的颜色^[4]。《再生水水质标准》(SL 368—2006)要

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2009ZX07317-005-01)

通信作者: 田一梅 E-mail: ymtian_2000@126.com

求用于工业用水、城市非饮用水及景观用水的再生水色度不超过30度。由于再生水厂采用城镇污水处理厂二级出水作为原水,按照《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB 18918—2002)的要求,其出水色度应小于40度,当上游某些企业的废水超标排放时,常造成污水厂二级出水色度偏高,从而导致再生水厂进水色度较高,有时甚至在120度以上。在众多脱色方法中,絮凝脱色技术因成本低、操作简单等特点被广为使用^[5]。双氰胺-甲醛树脂为常用的絮凝脱色剂,其处理对象多为印染废水、纺织废水等高色度工业废水^[6],而用于再生水脱色的研究较少。单纯使用双氰胺-甲醛树脂进行絮凝脱色时,常因其分子质量较低导致絮体难以沉降,这不仅影响脱色效果,还会增大出水浊度。根据聚合物形成原理,当反应体系为弱酸性时,羟甲基进行醚化缩聚,交联成为热固性树脂;而非酸性条件下,产物仅为羟甲基低聚物,此时聚合物的交联程度较低,很难与染料分子形成较大絮体而从水中分离,故脱色剂制备过程中加入酸性物质是必要的。

因此,笔者选择一种常用酸(硫酸)和一种强酸弱碱盐(氯化铵)作为改性剂,通过正交试验合成不同的改性双氰胺-甲醛脱色剂,并比较各种脱色剂的脱色效果,从而优选出最佳脱色剂进行中试,旨在为再生水厂的应急处理提供参考。

1 试验材料与方法

1.1 再生水厂概况

天津市某再生水厂的工艺流程见图1。该厂处理规模为 $5 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$,进水来自某污水处理厂二级出水,总硬度、总碱度、SS、氨氮、COD分别为350~450、35~200、17~24、1.4~2.6、39~68 mg/L,电导率为 $1\,680 \sim 3\,090 \text{ }\mu\text{S}/\text{cm}$,浊度为3.28~9.56 NTU,pH值为6.5~9.0,色度为50~120度。

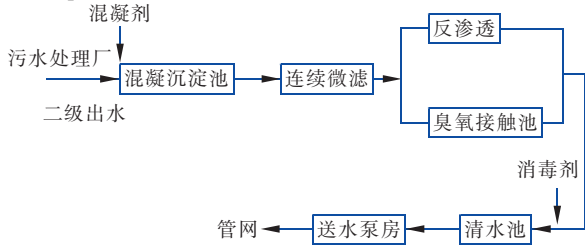


图1 天津市某再生水厂的工艺流程

Fig. 1 Process flow of a reclaimed water treatment plant in Tianjin

1.2 试验材料

通过人工添加染料的方式提高进水色度。郭洪娜利用红外光谱分析该厂反渗透膜污染物时发现,膜片上含有磺酸基、偶氮基、2-甲基蒽醌等染料及中间体^[7]。故添加的染料需含有上述发色基团,且为几种染料的混合水,因此选择酸性兰47、活性艳红X-3B、酸性黄36和直接黄R作为试验染料。

根据再生水厂的水质监测结果,某日再生水厂的进水色度高达120度,因此通过铂钴比色法确定染料浓度为20 mg/L。取2 L再生水放于锥形瓶中,分别称取酸性兰47、活性艳红X-3B、酸性黄36和直接黄R染料各40 mg加入再生水中,混合均匀后即为试验用水,具体水质指标:色度为120度、pH值为7.56、浊度为7.30 NTU、UV₄₁₀为0.82 cm⁻¹。

试验药剂:双氰胺、37%甲醛水溶液、硫酸1+1(由1份浓硫酸与1份纯水制成)、氯化铵、聚合氯化铝(PAC),所用试剂均为分析纯。

1.3 试验方法

1.3.1 改性脱色絮凝剂的制备

本试验采用正交法,先固定双氰胺的物质的量为0.1 mol,其余药剂添加量采用与双氰胺物质的量之比。根据脱色剂中的改性剂是硫酸1+1或者氯化铵,试验分为加酸组和加盐组,正交试验设计见表1。

表1 正交试验的设计

Tab. 1 Design of orthogonal test

编号	甲醛体积/mL	反应温度/℃	加酸组	加盐组	
			硫酸1+1 体积/mL	氯化铵 质量/g	蒸馏水 体积/mL
1	17.023	65	4	4.012 5	6
2	17.023	70	5	5.350 0	8
3	17.023	75	6	6.687 5	10
4	17.023	80	7	8.025 0	12
5	18.503	70	4	4.012 5	10
6	18.503	65	5	5.350 0	12
7	18.503	80	6	6.687 5	6
8	18.503	75	7	8.025 0	8
9	19.983	75	4	4.012 5	12
10	19.983	80	5	5.350 0	10
11	19.983	65	6	6.687 5	8
12	19.983	70	7	8.025 0	6
13	21.464	80	4	4.012 5	8
14	21.464	75	5	5.350 0	6
15	21.464	70	6	6.687 5	12
16	21.464	65	7	8.025 0	10

用天平称取固体药剂加入反应瓶中,用移液枪吸取相应体积的甲醛溶液、硫酸 1+1 溶液或蒸馏水(改性剂为氯化铵时需配蒸馏水)加入到反应瓶中。对于加酸组,将硫酸 1+1 均分为 4 份,首先加入 3 份,待反应瓶恢复至室温后再加入剩余的 1 份。将混合药剂放入水浴锅中,按照预定的温度加热 3 h,待反应结束后冷却至室温。

1.3.2 混凝试验

取 1 L 试验用水放于烧杯中,进行混凝搅拌试验。搅拌器转速为 120 r/min,运行 1 min,然后转速调为 20 r/min,运行 8 min。

本试验中,絮凝脱色剂的投加量为 0.1 mL/L,搅拌机启动时用移液管先加入脱色剂,20 s 后向染

料水中加入 PAC (12 mg/L),搅拌结束后静置 30 min,取上清液测定 pH 值、浊度、 UV_{410} 和各染料吸光度等指标。

1.3.3 检测分析方法

采用紫外分光光度计分别在 638、537、441 和 411 nm 处测定酸性兰 47、活性艳红 X-3B、酸性黄 36 和直接黄 R 的吸光度,采用 pH 计测定 pH 值,采用浊度仪测定浊度。在 15 ℃ 室温下,采用黏度计测定改性脱色剂的黏度。

2 结果与讨论

2.1 不同条件制备的脱色剂的脱色效果

加酸组和加盐组制备的 16 种脱色剂经混凝沉淀后的脱色效果如表 2 所示。

表 2 不同脱色剂的性质及处理后的出水水质

Tab. 2 Character of different decolorizers and effluent quality

编号	脱色剂黏度/(mPa·s)		pH 值的变化		浊度/NTU		UV_{410}/cm^{-1}	
	加酸组	加盐组	加酸组	加盐组	加酸组	加盐组	加酸组	加盐组
1	48.8	59.7	-0.41	-0.20	5.52	1.71	0.212	0.094
2	50.4	93.2	-0.48	-0.23	4.37	2.10	0.197	0.077
3	40.9	68.5	-0.65	-0.17	2.53	1.81	0.190	0.091
4	31.5	14.6	-0.77	-0.21	3.20	1.87	0.231	0.086
5	56.6	24.7	-0.38	-0.21	6.43	1.98	0.177	0.093
6	35.3	17.9	-0.72	-0.21	4.58	1.79	0.217	0.109
7	29.7	室温胶状	-0.64	-0.19	3.41	1.86	0.216	0.090
8	29.8	室温胶状	-0.77	-0.21	4.29	1.92	0.273	0.077
9	46.5	20.9	-0.47	-0.19	3.19	2.09	0.201	0.103
10	27.9	22.1	-0.55	-0.19	2.92	2.01	0.218	0.104
11	32.5	室温胶状	-0.69	-0.22	3.80	1.71	0.272	0.083
12	30.9	室温胶状	-0.67	-0.22	3.78	1.98	0.249	0.076
13	26.6	35.0	-0.48	-0.17	3.15	1.79	0.193	0.100
14	33.9	室温胶状	-0.52	-0.18	4.10	1.68	0.283	0.086
15	29.9	33.2	-0.43	-0.22	3.35	2.17	0.237	0.094
16	25.1	室温胶状	-0.64	-0.23	3.92	1.97	0.314	0.084

由表 2 可知,加酸组制备的 16 种脱色剂的黏度在 25.1 ~ 56.6 mPa·s 之间,在 15 ℃ 室温下能保持一定的流动性,这是加酸组的优势。而加盐组的 7、8、11、12、14 和 16 号脱色剂在 15 ℃ 室温下容易凝固为胶状。分析原因,在制备这 6 种脱色剂过程中,氯化铵与双氰胺的物质的量之比 $\geq 1:1$,大量氯化铵的加入加速了缩聚反应,可以较快形成高分子质量的缩聚物,相对分子质量和电荷密度增加^[6],在冷却至室温过程中,脱色剂的黏度不断增加,最终失去流动性,凝固为胶状。另外,在这些脱色剂凝固为胶状之前,仍具有一定的脱色效果,但将其放置 1 ~

2 h 后,便失去流动性变为胶状。实际应用中,水厂使用的脱色剂可能会储存一段时间后再使用,若脱色剂易凝固为胶状,则在管道内难以流动且无法与水混合均匀,影响使用。因此,在选择脱色剂时,应关注脱色剂的黏度和分散性。

由于 pH 值减小可能会降低臭氧氧化的脱色效率^[8],所以脱色后相对较高的 pH 值有利于后续工艺的运行。从表 2 还可知,经加盐组脱色剂处理后,pH 值的最大变化值为 -0.23,说明该系列脱色剂投加后并未使水中 pH 值发生明显变化。而经加酸组脱色剂处理后出水的 pH 值变化较大,最大可使 pH

值降低0.77。因此,用加盐组脱色剂处理后再生水的pH值更加稳定,有利于后续工艺的运行。

经加盐组脱色剂处理后,对浊度的去除率均达到70%以上。而加酸组脱色剂对浊度的去除效果波动较大,去除率为11.92%~65.34%。可见,加盐组脱色剂对浊度的去除效果较好,这是由于氯化铵在双氰胺与甲醛缩聚过程中,既可以作为催化剂,又参加了反应。氯化铵的加入为聚合物分子提供铵离子,从而增加聚合物分子质量,由聚合物分子和染料分子形成的絮体更易沉降,因此可达到脱色除浊的效果。

UV₄₁₀能够反映再生水中具有较大共轭体系的有机物,如大分子腐殖酸,能够导致再生水显色^[9],因此UV₄₁₀与水体色度具有良好的相关性,可以作为评价水体色度的指标。加酸组的16号和加盐组的6号脱色剂对UV₄₁₀的去除率分别为61.71%和86.71%,在本组试验中均最低。由于该两组脱色剂的合成条件均为65℃,故认为65℃不是最优脱色剂的合成条件。另外,加盐组的脱色剂对UV₄₁₀的去除率较高,均大于86%,其中2号脱色剂对UV₄₁₀的去除率高达90.61%。相同条件下,加酸组对UV₄₁₀的去除率小于加盐组,且去除率全部低于80%。因此,加盐组脱色剂对腐殖酸有更好的去除效果。

不同脱色剂对酸性兰47、活性艳红X-3B、酸性黄36和直接黄R染料的脱色效果如图2所示。

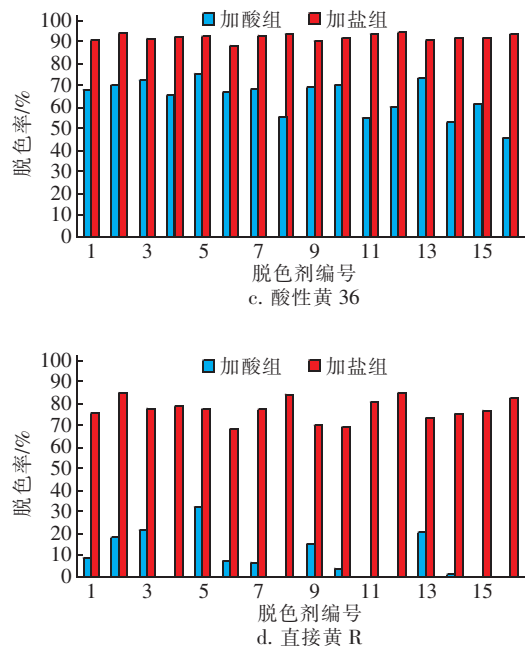
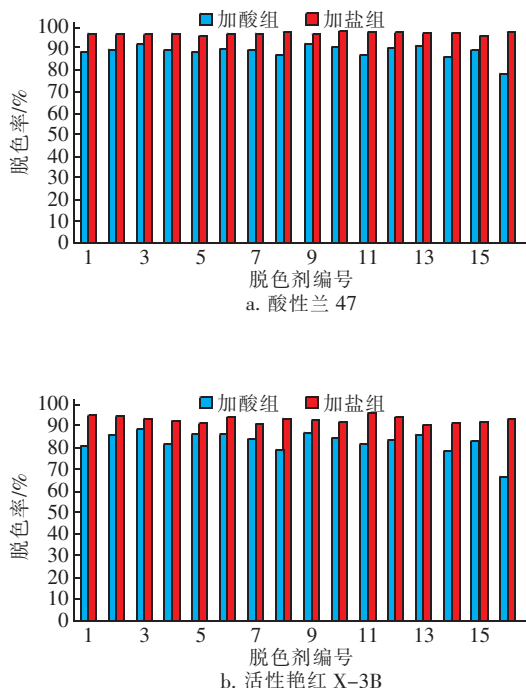


图2 不同脱色剂对染料的脱色效果

Fig. 2 Decolorization effect of dye wastewater by different decolorizers

由图2可以看出,加酸组的脱色剂对4种染料的脱色率远远低于加盐组,且加酸组中4、8、11、12、15和16号脱色剂对直接黄R染料无去除效果,这是由于这几种脱色剂中硫酸1+1用量较大(6、7 mL),反应体系的pH值较低,脱色剂缩聚反应十分剧烈,难以控制,易导致脱色剂固化。根据聚合物形成原理,当反应体系为弱酸性时,羟甲基进行醚化缩聚,交联成为热固性树脂。氯化铵与硫酸相比更有利于双氰胺与甲醛缩聚,一方面是因为铵盐酸性不强,含量便于控制;另一方面可以增加脱色剂主体上附着的一NH₃⁺数量,便于其与染料分子结合。

加盐组的2号脱色剂对活性艳红X-3B、酸性黄36和直接黄R染料的脱色效果均较好,且对酸性兰47染料的脱色率高达96.74%。分析原因,制备2号脱色剂过程中甲醛的加入量较少,双氰胺与甲醛的物质的量之比为1:2.3。由于双氰胺与甲醛的反应首先是羟甲基化过程,然后缩聚形成大分子,若甲醛用量过大,将导致聚合物分子质量过大,降低了水解性,从而使脱色能力减弱。相较于对其他染料的去除效果,加盐组脱色剂对直接黄R的去除效果较差,去除率基本为70%~85%,这是由于水中引起色度的发色基团和发色物质的溶解性存在差异。直接染料的溶解性比酸性染料和活性染料

差,其分散在水中形成大量细小颗粒,加入的脱色剂未能起到絮凝沉降作用。总体来看,加盐组脱色剂对酸性兰 47 染料和活性艳红 X-3B 染料的脱色率均大于 90%,高于对两种黄颜色染料的脱色率。这种现象符合再生水厂的实际情况。

2.2 脱色剂的选择

综上所述,加盐组中 2 号脱色剂的脱色效果最好,对水中 4 种染料的脱色率均大于 85%,处理后出水 pH 值基本稳定,且对浊度的去除效果较好,不会对后续处理工艺造成影响。另外,制备该脱色剂所需的成本相对较低,具有一定的经济效益。因此,确定 2 号添加氯化铵作为改性剂的双氰胺-甲醛脱色剂进行中试。

2.3 中试结果

中试处理规模为 $72\text{ m}^3/\text{d}$,处理流程与再生水厂相同。为了进一步验证添加氯化铵作为改性剂的双氰胺-甲醛脱色剂的脱色效果,试验模拟常见的较难除色的黄色再生水原水。将酸性黄 36 和直接黄 R 染料加入混合池中,经搅拌后形成各染料浓度均为 20 mg/L 的待处理水。试验中利用加药管向混合池的染料水中加入脱色剂(0.1 mL/L)和混凝剂 PAC(12 mg/L),充分搅拌。混凝搅拌桨转速:混合池为 110 r/min ,絮凝池分别为 15.2 、 13.4 、 8.7 和 6.2 r/min ,每阶段停留时间均为 5 min 。经斜管沉淀池沉淀 30 min 后,测定出水浊度、色度及各染料吸光度等指标。

试验结果表明,沉淀池出水的染料浓度在 8 mg/L 以下,脱色剂对水中酸性黄 36 和直接黄 R 染料的脱色率均超过 60%,出水色度为 50 度。虽然中试的脱色率小于小试,但根据再生水厂现行处理工艺,混凝沉淀对再生水原水进行絮凝脱色处理后,还会经过微滤、部分臭氧氧化(75%处理水量)、部分反渗透(25%处理水量)等后续处理工艺,均可进一步脱色。水厂各处理单元实际运行数据表明,后续处理工艺的综合脱色率为 45%~55%,即混凝沉淀出水色度低于 54~66 度时,再经后续工艺处理便可达到色度 ≤ 30 度的出水标准,故中试结果满足要求。在混凝沉淀时加入脱色剂,可大幅降低再生水色度,减少后续处理工艺的负荷,即降低膜污染和臭氧量^[10-11],从而大幅降低再生水厂的运营成本。

3 结论

分别以硫酸 1+1 和氯化铵作为改性剂,通过正

交法合成了两组改性双氰胺-甲醛脱色剂,比较了不同试验条件制备的脱色剂的黏度、脱色率、对浊度的去除率、对 UV_{410} 的去除率和 pH 值的变化等,发现以氯化铵为改性剂的双氰胺-甲醛脱色剂具有良好的脱色除浊效果,当双氰胺:甲醛:氯化铵:水为 $1:2.3:1:4.4$ (物质的量之比)、反应温度为 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 、反应时间为 3 h 时制备的脱色剂的脱色除浊效果较好。在 $20\text{ }^\circ\text{C}$ 、脱色剂投加量为 0.1 mL/L 的条件下,对水中酸性兰 47、活性艳红 X-3B 和酸性黄 36 染料的脱色率均达到 90% 以上,对直接黄 R 的脱色率为 85.07%。中试过程中,选择的改性脱色剂对酸性黄 36 和直接黄 R 染料的脱色率均达到 60% 以上,再经后续工艺进一步处理后,出水色度可以满足相关标准。

参考文献:

- [1] 范育鹏,陈卫平.北京市再生水利用生态环境效益评估[J].环境科学,2014,35(10):4003-4008.
Fan Yupeng, Chen Weiping. Assessment of ecological environment benefits of reclaimed water reuse in Beijing [J]. Environmental Science, 2014, 35(10): 4003-4008 (in Chinese).
- [2] 李昆,魏源送,王健行,等.再生水回用的标准比较与技术经济分析[J].环境科学学报,2014,34(7):1635-1653.
Li Kun, Wei Yuansong, Wang Jianxing, et al. Water reclamation: Standards comparison and cost analysis [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2014, 34(7): 1635-1653 (in Chinese).
- [3] Chen W P, Lu S D, Pan N, et al. Impact of reclaimed water irrigation on soil health in urban green areas[J]. Chemosphere, 2015, 119: 654-661.
- [4] Hurlimann A C, McKay J M. What attributes of recycled water make it fit for residential purposes? The Mawson Lakes experience[J]. Desalination, 2006, 187(1/3): 167-177.
- [5] Vijayaraghavan G. Acanthocereus tetragonus an effective natural coagulant for decolorization of synthetic dye wastewater[J]. J Mater Environ Sci, 2017, 8(9): 3028-3033.
- [6] 耿仁勇,吕雪川,李国轲,等.双氰胺甲醛改性脱色剂的合成及在模拟染料废水中的应用[J].化工进展, 2016, 35(1): 308-313.
Geng Renyong, Lü Xuechuan, Li Guoke, et al. Synthesis

- of a novel modified decolorant and its application in the treatment of simulated dyestuff wastewater[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2016, 35(1): 308 – 313 (in Chinese).
- [7] 郭洪娜. 臭氧与反渗透协同运行处理再生水试验研究[D]. 天津: 天津大学, 2012.
Guo Hongna. Study on Ozone and RO for Reclaimed Water Treatment[D]. Tianjin: Tianjin University, 2012 (in Chinese).
- [8] Toh Y C, Yen J J L, Obbard J P, *et al.* Decolourisation of azo dyes by white-rot fungi (WRF) isolated in Singapore [J]. Enzyme & Microbial Technology, 2003, 33(5): 569 – 575.
- [9] Andersen D O, Alberts J J, Takács M. Nature of natural organic matter (NOM) in acidified and limed surface waters[J]. Water Res, 2000, 34(1): 266 – 278.
- [10] Shkavro Z N, Kochkodan V M, Goncharuk V V. Intensification of the ultrafiltration process when separating aqueous solutions of acid dyes[J]. J Water Chem Technol, 2009, 31(5): 292 – 296.
- [11] Adeleye A S, Conway J R, Garner K, *et al.* Engineered nanomaterials for water treatment and remediation: Costs, benefits, and applicability [J]. Chem Eng J, 2016, 286: 640 – 662.



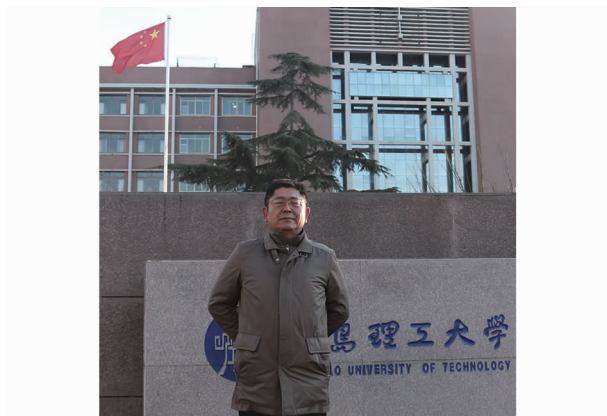
作者简介: 王梦琪 (1992 –), 女, 北京人, 硕士研究生, 主要研究方向为再生水处理技术。

E-mail: cuty0416@126.com

收稿日期: 2018 – 08 – 12

(上接第81页)

- [8] Vergili I, Golebatmaz U, Kaya Y, *et al.* Performance and microbial shift during acidification of a real pharmaceutical wastewater by using an anaerobic sequencing batch reactor (AnSBR) [J]. J Environ Manage, 2018, 212: 186 – 197.
- [9] 王娟, 买文宁, 沈小华. 内循环厌氧反应器处理制药废水的酸化及其恢复[J]. 水处理技术, 2011, 37(1): 80 – 83.
Wang Juan, Mai Wenning, Shen Xiaohua. Study on acidification and its recovery of IC reactor for treatment of pharmaceutical wastewater[J]. Technology of Water Treatment, 2011, 37(1): 80 – 83 (in Chinese).
- [10] 陈小华. IC反应器在木薯酒精综合废水处理中的应用[J]. 中国给水排水, 2015, 31(24): 88 – 90, 94.
Chen Xiaohua. Application of IC reactor to cassava alcohol comprehensive wastewater treatment[J]. China Water & Wastewater, 2015, 31(24): 88 – 90, 94 (in Chinese).
- [11] 周群英, 王士芬. 环境工程微生物学[M]. 北京: 高等教育出版社, 2008.
- Zhou Qunying, Wang Shifen. Microbiology of Environmental Engineering [M]. Beijing: Higher Education Press, 2008.



作者简介: 管锡珺 (1964 –), 男, 山东日照人, 博士, 教授, 主要研究方向为水污染控制与资源化利用。

E-mail: guanxj@qtech.edu.cn

收稿日期: 2018 – 08 – 12