

DOI: 10.13364/j.issn.1672-6510.20230211

网络首发日期: 2024-07-13; 网络首发地址: <http://link.cnki.net/urlid/12.1355.N.20240710.0948.002>

## 蛭石絮凝剂与助凝剂耦合对皮革废水预处理的效果及机理

于卓阳<sup>1</sup>, 张启磊<sup>1</sup>, 王少建<sup>2</sup>, 王力<sup>1</sup>, 曾明<sup>1</sup>, 王昶<sup>1</sup>

(1. 天津科技大学海洋与环境学院, 天津 300457;

2. 皓美环境技术有限公司, 石家庄 052400)

**摘要:** 使用无机矿物蛭石絮凝剂与有机高分子聚合物助凝剂聚丙烯酰胺(PAM)的耦合技术,分别考察蛭石絮凝剂及其与助凝剂PAM耦合对高浓度皮革废水絮凝预处理的效果及其机理。实验结果表明,当蛭石絮凝剂投加量为6 g/L时,高浓度皮革废水的浊度、化学需氧量(COD)、悬浮物(SS)质量浓度、总磷(TP)质量浓度和氨氮(NH<sub>3</sub>-N)质量浓度分别由原来的1 240 NTU、4 415 mg/L、911 mg/L、2.49 mg/L和49.50 mg/L降低到35.6 NTU、1 303 mg/L、72 mg/L、0.3 mg/L和41.6 mg/L,去除率分别为97.1%、70.5%、92.1%、88.0%和16.0%;当蛭石絮凝剂投加量和助凝剂阳离子聚丙烯酰胺(C-PAM)投加量分别为6 g/L和12 mg/L时,絮凝后上清液更加清澈,其浊度、COD、SS质量浓度、TP质量浓度和NH<sub>3</sub>-N质量浓度分别可以达到23.90 NTU、1 113 mg/L、28 mg/L、0.25 mg/L和36.1 mg/L。蛭石絮凝剂主要依靠可溶态物质的电中和与颗粒物质的质量力吸附的协同作用,形成以密度较大的无机矿物微粒为骨架的絮体,有效地促进絮体的沉降;而助凝剂C-PAM或阴离子聚丙烯酰胺(A-PAM)主要是利用长链型聚合高分子的卷扫以及它的质量力和带有异性基团的吸附,使蛭石絮凝剂处理的絮体进行二次结团,形成更大的、透水性好、沉降速度快的沉积物,此时沉积物的体积不超过整个处理后浑浊液体积的7.1%;在以电中和为主的絮凝过程中,助凝剂C-PAM或A-PAM均有较好的处理效果,在实际应用中两者均可使用。

**关键词:** 皮革废水; 蛭石絮凝剂; 絮凝机理; 协同作用

中图分类号: X703.1

文献标志码: A

文章编号: 1672-6510(2025)01-0020-08

### Effect and Mechanism of Vermiculite Flocculant Coupled with Coagulant Aid in the Pretreatment of Leather Wastewater

YU Zhuoyang<sup>1</sup>, ZHANG Qilei<sup>1</sup>, WANG Shaojian<sup>2</sup>, WANG Li<sup>1</sup>, ZENG Ming<sup>1</sup>, WANG Chang<sup>1</sup>

(1. College of Marine and Environmental Sciences, Tianjin University of Science and Technology, Tianjin 300457, China;

2. Haomei Environmental Technology Co., Ltd., Shijiazhuang 052400, China)

**Abstract:** The coupling technology of inorganic mineral vermiculite flocculant and organic polymer coagulant aid polyacrylamide(PAM) was used in our current study to investigate the effect and mechanism of vermiculite flocculant alone and in combination with coagulant aid PAM on the flocculation pretreatment of high-concentration leather wastewater. Experimental results showed that when the dosage of vermiculite flocculant was 6 g/L, the turbidity, chemical oxygen demand(COD), suspended solids(SS) mass concentration, total phosphorus(TP) mass concentration, and ammonia nitrogen(NH<sub>3</sub>-N) mass concentration of high-concentration leather wastewater were reduced from the original 1 240 NTU, 4 415 mg/L, 911 mg/L, 2.49 mg/L, and 49.50 mg/L to 35.6 NTU, 1 303 mg/L, 72 mg/L, 0.3 mg/L, and 41.6 mg/L, respectively, with removal rates of 97.1%, 70.5%, 92.1%, 88.0%, and 16.0%; when the dosage of vermiculite flocculant and cationic polyacrylamide(C-PAM) coagulant aid were 6 g/L and 12 mg/L, respectively, the supernatant after flocculation was clearer, with turbidity, COD, SS mass concentration, TP mass concentration, and NH<sub>3</sub>-N mass concentration reaching

收稿日期: 2023-11-06; 修回日期: 2024-03-21

基金项目: 国家自然科学基金项目(22276135)

作者简介: 于卓阳(1998—), 男, 辽宁沈阳人, 硕士研究生; 通信作者: 王昶, 教授, wangc88@163.com

23.90 NTU, 1 113 mg/L, 28 mg/L, 0.25 mg/L, and 36.1 mg/L, respectively. Vermiculite flocculant mainly relied on the synergistic action of soluble substance's charge neutralization and mass force adsorption of particulate matter to form flocs with a dense inorganic mineral particle framework, effectively promoting floc sedimentation; whereas coagulant aids C-PAM or anionic polyacrylamide (A-PAM) primarily utilized long-chain polymer sweeping and their mass force and adsorption with heterogeneous groups to re-cluster flocs treated by vermiculite flocculant, forming larger permeable, fast-settling sediments, with the sediment volume accounting for no more than 7.1% of the total volume of the treated turbid liquid. In the flocculation process primarily driven by charge neutralization, both C-PAM and A-PAM coagulant aids showed good treatment effects and can be used in practical applications.

**Key words:** leather wastewater; vermiculite flocculant; flocculation mechanism; synergistic effect

#### 引文格式:

于卓阳,张启磊,王少建,等. 蛭石絮凝剂与助凝剂耦合对皮革废水预处理的效果及机理[J]. 天津科技大学学报, 2025, 40(1): 20-27.

YU Z Y, ZHANG Q L, WANG S J, et al. Effect and mechanism of vermiculite flocculant coupled with coagulant aid in the pretreatment of leather wastewater[J]. Journal of Tianjin university of science and technology, 2025, 40(1): 20-27.

中国是世界皮革生产大国,全球皮革总需求量约为 1.0 亿平方米,中国皮革产量约占全球皮革产量的 23.33%<sup>[1]</sup>。皮革生产要经过浸泡脱毛、鞣制、整理等处理过程,会产生大量废水,我国每年排出的皮革废水高达  $2 \times 10^8$  t 以上,并呈逐步上升的发展态势<sup>[2]</sup>。皮革废水含有包括动物蛋白质、染料、硫化物、油脂、毛渣在内的多种有害物质,而且存在污水量大、浓度高、耗氧量高、悬浮物多样化等诸多处理难点,难以直接进行生化处理<sup>[3]</sup>,如果不加以及时而有效的处理,就会造成环境污染。预处理对皮革废水的生化处理极为关键,现阶段常采用絮凝的预处理模式<sup>[4-5]</sup>。通常使用的传统无机高分子聚合物聚合氯化铝(PAC)或聚合硫酸铁(PFS)有较好的絮凝效果<sup>[6]</sup>,但研究表明,这些絮凝剂具有生物毒性<sup>[7]</sup>,絮凝沉降的大量沉积物难以资源化,且具有生物累积性,不利于生态环境的可持续性发展<sup>[8]</sup>。无生物毒性的无机矿物絮凝剂引起了人们的关注,本团队在国内率先开发了无生物毒性的生态型无机矿物蛭石絮凝剂,已在不同废水预处理中得到了应用<sup>[9]</sup>。

本研究使用无生物毒性的生态型无机矿物蛭石絮凝剂以及传统助凝剂聚丙烯酰胺(PAM),对皮革废水进行预处理,分别考察蛭石絮凝剂及其与助凝剂 PAM 耦合的絮凝效果,对上清液的浊度、化学需氧量(COD)、悬浮物(SS)质量浓度、总磷(TP)质量浓度、氨氮(NH<sub>3</sub>-N)质量浓度以及 Zeta 电位进行分析,通过絮凝后的沉降性能,分别探讨蛭石絮凝剂及其与助凝剂 PAM 耦合的絮凝机理,揭示内在规律,为实际

应用提供可靠的科学数据。

## 1 材料与方法

### 1.1 原料与仪器

阳离子聚丙烯酰胺(C-PAM)、阴离子聚丙烯酰胺(A-PAM)、硫酸银、钼酸铵,分析纯,天津市光复精细化工研究所;硫酸汞、抗坏血酸、过硫酸钾,分析纯,上海麦克林生化科技股份有限公司;硫酸,优级纯,天津风船化学试剂科技有限公司;酒石酸钾钠,分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司;纳氏试剂,分析纯,天津市津北精细化工有限公司。

实验用的皮革废水来自河北一家皮革生产企业的综合废水,此废水外观呈灰黑色,内含悬浮颗粒物,有异味。该皮革废水浊度为 1 240 NTU,电导率为 779  $\mu$ S/cm,盐度(S)为 0.3%,pH 为 6.43,水质指标 COD、五日生化需氧量(BOD<sub>5</sub>)、SS 质量浓度、TP 质量浓度、NH<sub>3</sub>-N 质量浓度分别为 4 415 mg/L、400 mg/L、911 mg/L、2.49 mg/L 和 49.50 mg/L。

JJ-4 型六联同步混凝搅拌机,常州市金坛区城西瑞昌实验仪器厂;便携式浊度仪,德国 WTW 公司;激光粒度及 Zeta 电位分析仪,英国马尔文仪器有限公司;紫外-可见分光光度计,北京东西分析仪器有限公司。

### 1.2 蛭石絮凝剂的制备

使用无机矿物蛭石(主要含有 Si、Al、Fe 3 种元素)制备絮凝剂的具体方法和表征可参见文献[10]。将蛭石原料粉碎,通过 200 目筛网得到粒径小于

74  $\mu\text{m}$  的粉末;用质量分数 25% 的硫酸溶液进行改性,最后在 105  $^{\circ}\text{C}$  烘箱中干燥 12 h 至质量恒定;将干燥后的固体絮凝剂放入研磨机中研磨成粉末。

采用以下方法分离蛭石絮凝剂的两种组分:将 30 g 蛭石絮凝剂放入 1 L 超纯水中,用磁力搅拌器以 300 r/min 的转速搅拌 30 min,使蛭石絮凝剂中的可溶性盐完全溶解。用布氏漏斗将固体和液体进行分离,用超纯水反复冲洗蛭石絮凝剂并分离出颗粒部分,使可溶态物质与蛭石絮凝剂的颗粒部分完全分离后,将蛭石絮凝剂分离出的颗粒部分放在表面皿中,在 105  $^{\circ}\text{C}$  的烘箱中干燥至质量恒定。冲洗后的超纯水与布氏漏斗分离的液体混合后,放入烧杯中,加热蒸发至液体呈黏稠状后,置于 105  $^{\circ}\text{C}$  的烘箱中进行干燥,直到质量恒定。蛭石絮凝剂中可溶态物质占 25.38%,而颗粒态物质占 74.62%,主要含有 Si、Al、Fe 3 种元素<sup>[11]</sup>。

### 1.3 废水处理

单独使用蛭石絮凝剂<sup>[12]</sup>的絮凝过程:首先将蛭石絮凝剂与 250 mL 皮革废水在烧杯中混合,最初以 300 r/min 的转速搅拌 2 min,然后将转速改为 50 r/min,持续搅拌 1 min 后静置 5 min。

蛭石絮凝剂和 PAM 协同作用下的絮凝过程:加入蛭石絮凝剂后进行 2 min 300 r/min 的快速搅拌,快速搅拌即将结束时加入预混合的质量分数为 0.1% 的 PAM 溶液,以 200 r/min 的速度继续搅拌 1 min,再减速至 50 r/min 搅拌 1 min,最后静置 5 min。

在絮凝实验结束时,使用塑料注射器在水面以下约 2 cm 处获取液体样品,按照 GB 30486—2013《制革及毛皮加工工业水污染物排放标准》<sup>[13]</sup>进行分析测定。为考察沉降速度,絮凝搅拌结束后,将絮凝后的废水迅速倒入 250 mL 量筒,记录不同时刻沉降物沉降后的高度。

实验共分 3 个部分:实验 1 研究蛭石絮凝剂的絮凝效果,实验 2 对蛭石原料、蛭石絮凝剂的可溶态物质和颗粒态物质、蛭石絮凝剂对皮革废水的絮凝效果进行研究,实验 3 则对蛭石絮凝剂与 C-PAM、A-PAM 耦合作用下的絮凝效果进行比较。

## 2 结果与讨论

### 2.1 蛭石絮凝剂对皮革废水的预处理效果

在六联同步混凝搅拌器上,针对 6 种相同的皮革废水,按照絮凝实验的程序,分别投加 2、4、6、8、10、

12 g/L 蛭石絮凝剂。絮凝实验结束后,分别提取上清液液面以下 2 cm 处的水样,分析每一个水样的水质以及上清液的 Zeta 电位,结果见表 1。

表 1 不同投加量的蛭石絮凝剂对皮革废水的处理效果  
Tab. 1 Effects of different dosages of vermiculite flocculant on the treatment of leather wastewater

蛭石絮凝剂投加量/(g·L <sup>-1</sup> )	浊度/NTU	COD/(mg·L <sup>-1</sup> )	$\rho(\text{SS})$ /(mg·L <sup>-1</sup> )	$\rho(\text{TP})$ /(mg·L <sup>-1</sup> )	$\rho(\text{NH}_3\text{-N})$ /(mg·L <sup>-1</sup> )	Zeta 电位/mV
0	1 240	4 415	911	2.49	49.5	-12.70
2	76.9	1 473	90	0.46	40.3	-11.60
4	47.2	1 393	78	0.32	38.3	-10.40
6	35.6	1 303	72	0.30	41.6	-8.14
8	44.9	1 423	75	0.28	42.6	-9.07
10	51.7	1 483	79	0.30	41.9	-9.20
12	52.6	1 523	80	0.30	41.6	-9.50

由絮凝实验可知,投加蛭石絮凝剂之后,在快速搅拌下,很快就可以看到混合液中出现大小不同的絮体,这些絮体的密度与蛭石絮凝剂投加的量有密切关系,都具有明显的絮凝效果。当蛭石絮凝剂投加量只有 2 g/L 时,浊度由浑浊度很高的 1 240 NTU 降低到 76.90 NTU,去除率达到 93.8%,同时 SS 质量浓度也由原水的 911 mg/L 降低到 90 mg/L,去除率高达 90.1%,COD 和 TP 质量浓度分别从 4 415 mg/L 和 2.49 mg/L 降低到 1 473 mg/L 和 0.46 mg/L,去除率分别为 66.6% 和 81.5%。这是由于 Al 和 Fe 的部分离子很容易与皮革加工过程中添加的有机溶剂中的酮类和醇类物质形成难溶复合物,与带有磷酸根离子的化合物形成难溶的磷酸盐,这些难溶物被形成的絮体吸附或者是夹带后进入沉积物中。 $\text{NH}_3\text{-N}$  的去除效果十分有限,只有 18.6% 的去除率,这可能是由于阳离子铵根离子以水合离子的形式存在,并非胶体,它十分稳定,去除的那部分也可能是由于絮凝形成的絮体具有一定的吸附和夹带作用。从水相的 Zeta 电位的明显增加可以推测,经过絮凝处理后,水相中胶粒因电中和而减少,胶粒带有负电荷,而蛭石絮凝剂的可溶态物质中含有大量的 Al、Fe 等金属元素的阳离子,它们能对胶粒产生电中和效应,使原有的胶体脱稳,易于聚集形成较大的团块,提高了质量力,促进了这些颗粒的吸附并不断形成絮体。随着投加量的逐步增加,处理效果也有所增加,当蛭石絮凝剂投加量为 6 g/L 时,皮革废水的浊度、COD、SS 质量浓度、TP 质量浓度和  $\text{NH}_3\text{-N}$  质量浓度分别降低到 35.6 NTU、1 303 mg/L、72 mg/L、0.30 mg/L 和 41.60 mg/L,去除率分别达到 97.1%、70.5%、92.1%、88.0%

和 16.0%, 此时上清液的 Zeta 电位上升到  $-8.14$  mV。投加量继续增加, 絮凝效果反而有所下降, 过多的絮凝剂不仅干扰絮凝, 而且自身多余的可溶态物质和颗粒态物质也会残留在上清液中, 阻碍电中和颗粒的结合, 导致上清液浊度增加。从去除率和投加量的经济性综合考虑, 投加量  $2$  g/L 比较适中, 但从科学性来说, 投加量  $6$  g/L 时的去除率和絮凝效果最好。 $6$  g/L 蛭石絮凝剂的絮凝沉降效果如图 1 所示。由图 1 可知: 絮凝后静置  $20$  s, 絮体沉积物就已经开始沉降,  $10$  min 后沉降基本完成, 与皮革废水相比, 预处理后废水中的黑色物质和颗粒物基本得到了有效去除, 而且还具有很好的沉降性能, 这为实际预处理提供了更加便捷的分选过程。

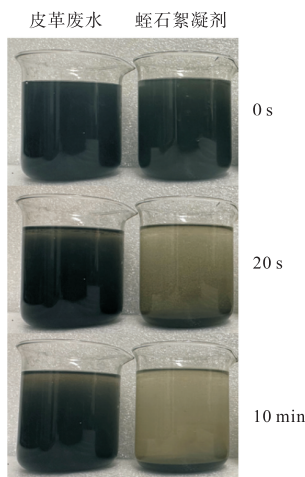


图 1 6 g/L 蛭石絮凝剂的絮凝沉降效果

Fig. 1 Flocculation and settling effects of 6 g/L vermiculite flocculant

## 2.2 蛭石絮凝剂中的可溶态物质和颗粒态物质对皮革废水絮凝效果的影响

由前期研究可知, 蛭石经过酸改性后, 形成了可溶态物质和颗粒态物质两个重要的组成部分, 可溶态物质占 25.38%, 颗粒态物质占 74.62%。蛭石絮凝剂在最佳投加量为  $6$  g/L 的条件下, 获得了很好的絮凝效果, 其中可溶态物质 ( $1.52$  g/L) 和颗粒态物质 ( $4.48$  g/L) 在絮凝过程中都发挥了各自的作用。向皮革废水分别加入  $6$  g/L 未改性的蛭石、 $4.48$  g/L 颗粒态物质、 $1.52$  g/L 可溶态物质以及  $6$  g/L 酸改性蛭石絮凝剂, 在同等操作条件下, 测定上清液液面以下  $2$  cm 处的水质和 Zeta 电位, 结果见表 2。颗粒态物质与未改性的蛭石一样, 几乎没有絮凝效果, 水质指标和 Zeta 电位基本相同, 甚至处理后废水液面以下  $2$  cm 处的浊度还会因颗粒态物质的大量存在而升

高, 这说明二者不具有电中和作用; 可溶态物质的絮凝效果却有了明显的增加, 浊度、COD、SS、TP 和  $\text{NH}_3\text{-N}$  的去除率分别可以达到 95.1%、62.1%、91.1%、82.3% 和 8.5%, 而且 Zeta 电位由  $-12.70$  mV 上升到  $-9.30$  mV, 从而说明可溶态物质中的 Al、Fe 等金属元素离子的电中和作用使皮革废水中的胶体脱稳, 形成负电性很弱或者中性的颗粒, 然后依据这些颗粒的质量力, 在慢搅拌的作用下, 相互碰撞和吸引吸附, 由小变大, 形成体积更大的絮体, 在静置时逐步下沉而沉降; 但可溶态物质的絮凝效果与酸改性蛭石絮凝剂相比相差很多, 尤其是上清液的浊度和 Zeta 电位, 不难看出可溶态物质处理后废水的浊度和 Zeta 电位分别为  $60.5$  NTU 和  $-9.30$  mV, 而蛭石絮凝剂处理后废水的浊度和 Zeta 电位分别为  $35.6$  NTU 和  $-8.14$  mV。

表 2 蛭石絮凝剂中可溶态物质和颗粒态物质对皮革废水絮凝效果

Tab. 2 Effects of soluble and particulate matters of vermiculite flocculant on the flocculation of leather wastewater

絮凝剂	浊度/ NTU	COD/ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	$\rho(\text{SS})$ / ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	$\rho(\text{TP})$ / ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	$\rho(\text{NH}_3\text{-N})$ / ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	Zeta 电 位/mV
未改性 蛭石	1 200	4 007	903	2.4	49.1	$-12.00$
颗粒态 物质	1 190	4 003	897	2.37	48.9	$-12.10$
可溶态 物质	60.5	1 673	81	0.44	45.3	$-9.30$
蛭石絮 凝剂	35.6	1 303	72	0.3	41.6	$-8.14$

未改性蛭石、可溶态物质、颗粒态物质和酸改性蛭石絮凝剂这几种样品在不同时间下的絮凝沉降效果如图 2 所示。

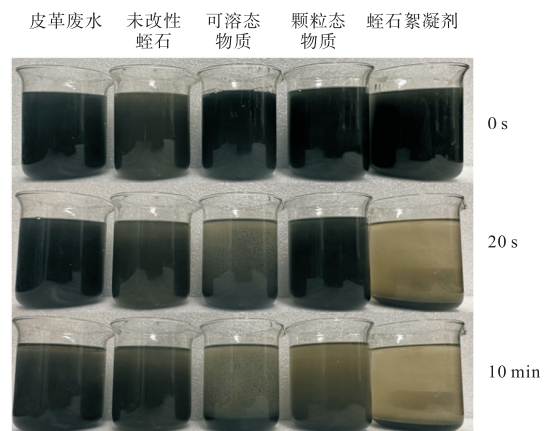


图 2 不同样品的絮凝沉降效果

Fig. 2 Flocculation and settling effects of different samples

结合水质指标和 Zeta 电位可以看出,未改性的蛭石和颗粒态物质几乎没有效果;而可溶态物质具有絮凝效果,但从絮凝的过程来看,所形成的絮体较小而松散,沉降速度缓慢,20 s 后,上清液仍然很少,更多的絮体还在缓慢沉降;酸改性蛭石絮凝剂拥有可溶态和颗粒态两种物质,絮凝效果较好,20 s 后絮体绝大多数都已经沉降,形成了比较清晰的上清液,10 min 后效果更为明显,此时可溶态物质的絮体仍然在缓慢沉降中。通过对比不难发现,可溶态物质和颗粒态物质形成了协同效应,在絮凝过程中各自发挥了自身的优势。

为了进一步分析絮体形状对沉降效果的影响,将沉降后的絮体作为样品,使用显微镜观测絮体状态,结果如图 3 所示。

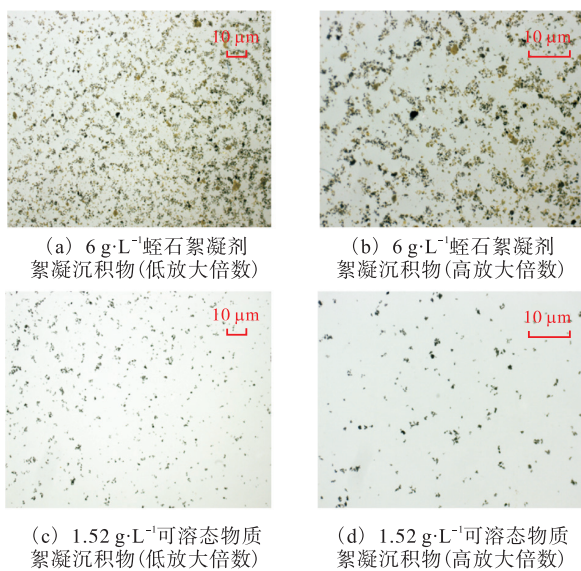


图 3 絮凝后沉积物的显微镜图像

Fig. 3 Microscopic images of sediments after flocculation

蛭石絮凝剂形成的絮体要比可溶态物质形成的絮体大很多,这就说明可溶态物质发挥了很好的电中和作用,使原先排斥的胶粒所带的负电荷变少,有的甚至是电中性的微颗粒。这些微颗粒和颗粒态物质在慢搅拌的外力作用下,一边相互碰撞,一边靠自身的质量力相互吸引而聚合;颗粒态物质相对胶粒要大很多,不仅质量力大,而且自身的密度也大,大的质量力可以加快絮凝速度,吸附更多的颗粒,大的密度可以加快絮体的沉降速度,充分显示出可溶态物质与颗粒态物质形成了很好的协同效应。这个结果也揭示了絮凝过程中无机颗粒物有助于提升絮凝效果和加快沉降速度的规律,对实际应用有很好的指导作用。传统的 PAC 属于无机高分子聚合物,由于水环

境中的离子干扰,引发了 PAC 的强化水解,形成特别松散的云状絮体,在处理的水相中无机颗粒物很少时,如在城市污水厂的深度除磷过程中,就可以添加一些无机颗粒物,加速絮体的沉降,提高处理效率。

以上水质分析结果和絮凝效果,揭示了蛭石絮凝剂预处理皮革废水产生的絮凝效果主要是可溶态物质与颗粒态物质之间的电中和作用和质量力协同作用的结果,其作用机理如图 4 所示。蛭石絮凝剂一旦进入混合液中,可溶态物质和颗粒态物质就会迅速以离子态和矿物粒子分散其中,混合液中带有负电荷的大量胶粒在与带有正电荷的 Al 和 Fe 等金属元素的离子的电中和作用下导致胶体脱稳,形成大量微颗粒,在范德瓦耳斯力作用下,相互之间吸引聚合,由小到大。矿物微粒不仅相互之间吸引团聚,而且还以超大的质量力去吸附脱稳后稳定性很弱的微颗粒,团聚颗粒越多,而不同大小的絮体在慢搅拌的作用下,也相互作用,不断增大,更多的絮体聚集在一起,形成了如图 3 所示的絮体状态。在絮凝过程中可以看到,这些絮体在密度很大的矿物微粒的作用下能够快速沉降,并且在团聚过程和沉降过程中对混合液中的一些大分子有机物产生吸附和夹带,大幅降低污染物负荷的 COD,促进了污染物的去除,可以说絮凝效果的好坏决定了对污染物去除能力的强弱。

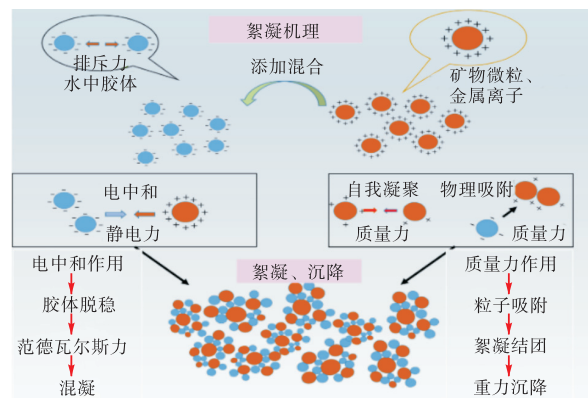


图 4 蛭石絮凝剂絮凝过程中的作用机理

Fig. 4 Mechanism of action of vermiculite flocculant during the flocculation process

### 2.3 蛭石絮凝剂与助凝剂 PAM 耦合对皮革废水絮凝效果的影响

皮革废水中的有机污染物浓度太高,仅使用无机矿物絮凝剂,对有机污染物的亲和性并不是很好,进而使用传统的有机高分子聚合物助凝剂 PAM 对酸改性蛭石絮凝剂产生的絮体产生作用,构建更大的二次

结团的絮体。在蛭石絮凝剂最佳投加量 6 g/L 的基础上,按照相同的操作条件,分别对 C-PAM 和 A-PAM 的投加量进行实验,以提高 COD 去除率为目标,获得各自最佳的投加量为 12 mg/L,结果见表 3。为了便于对比,同时也把未改性蛭石和酸改性蛭石絮凝剂的处理结果一同列出。

表 3 最佳投加量下添加 PAM 对皮革废水絮凝效果

Tab. 3 Effects of adding PAM at optimal dosage on the flocculation of leather wastewater

所用絮凝剂	浊度/ NTU	COD/ (mg·L <sup>-1</sup> )	$\rho$ (SS)/ (mg·L <sup>-1</sup> )	$\rho$ (TP)/ (mg·L <sup>-1</sup> )	$\rho$ (NH <sub>3</sub> -N)/ (mg·L <sup>-1</sup> )	Zeta 电 位/mV
未改性蛭石	1 200	4 007	903	2.4	49.1	-12.00
蛭石絮凝剂	35.6	1 303	72	0.3	41.6	-8.14
蛭石絮凝剂+C-PAM	23.9	1 113	28	0.25	36.1	+4.44
蛭石絮凝剂+A-PAM	29.8	1 213	34	0.28	38.7	-9.01

相比之下,C-PAM 要比 A-PAM 具有更好的污染物去除效果,上清液的浊度、COD、SS 质量浓度、TP 质量浓度和 NH<sub>3</sub>-N 质量浓度分别可以达到 23.90 NTU、1 113 mg/L、28 mg/L、0.25 mg/L 和 36.10 mg/L,去除率分别为 98.1%、74.8%、96.9%、90.0% 和 27.1%,在酸改性蛭石絮凝剂处理的基础上,去除率均有提升。这充分证明有机高分子聚合物 C-PAM 有助于蛭石絮凝剂的二次絮体结团,这是由于蛭石絮凝剂絮凝过程主要依靠可溶态物质的金属离子的电中和与颗粒态物质的质量力的协同作用,由更多的脱稳微粒和大量的矿物微粒形成絮体,这些颗粒物基本是依赖于范德瓦耳斯力的相互吸引,由小变大;而 C-PAM 属于相对分子质量巨大(50 万以上)的长链型有机高分子聚合物,在慢搅拌的作用下,会卷扫和网捕由蛭石絮凝剂产生的絮体,形成更大的结团絮体,同时依据相似相溶和异性基团相吸的原理,有效地吸附水相中的有机污染物,进一步提高对污染物的去除能力<sup>[14]</sup>。由表 3 中的 Zeta 电位的变化可知,投加 C-PAM 后,上清液的 Zeta 电位由原来的负值转变为正值,说明此时上清液中的胶体已基本消除,溶解在上清液中的微量 C-PAM 决定了上清液中胶体的稳定性。阴离子助凝剂的絮体二次结团也体现了比较好的效果,这说明蛭石絮凝剂的电中和基本消除了混合液中的胶体。A-PAM 受负电性物质的干扰很小,这给实际使用蛭石絮凝剂提供了一个很有价值的

科学依据。因为 A-PAM 的市场价格低于 C-PAM 市场价格的十分之一,而处理后的上清液水质与阳离子 C-PAM 处理后的相差不大,所以综合考虑下使用 A-PAM 更具有经济性。传统的无机高分子聚合物 PAC 在应用时,由于强化水解,更多的 Al 离子水解后与电负性较强的羟基结合在一起,对胶粒的电中和作用远不如蛭石絮凝剂中的 Al、Fe 等金属的离子,所以在后续投加助凝剂时,往往选择使用絮凝效果较好、更容易与 PAC 水解絮体结合的 C-PAM,而不选择 A-PAM。

4 种不同组合絮凝剂预处理皮革废水的絮凝效果如图 5 所示。由图 5 可知:投加助凝剂后,不论是 C-PAM,还是 A-PAM,相对蛭石絮凝剂都具有较好的絮凝效果。从沉降时间来看,助凝剂投加后,迅速出现大的矾花,静置 20 s 后,二次结团的更大絮体就会快速下沉,到达底部;即使 10 min 后,其变化甚微,C-PAM 的沉积物也要比 A-PAM 的沉积物更能向中心汇聚,沉积物体积小而紧密,此时 C-PAM 和 A-PAM 的沉积物分别只占整个处理后浑浊液体积的 5.5% 和 7.1%。

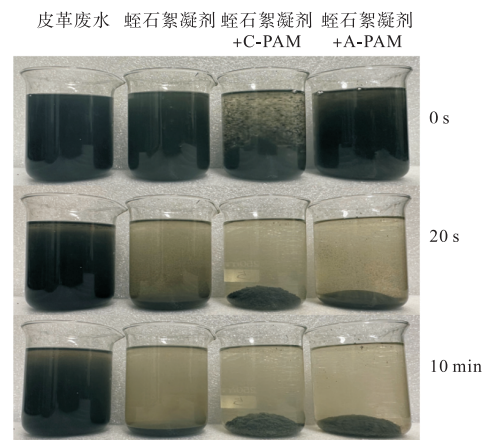


图 5 4 种不同组合絮凝剂预处理皮革废水的絮凝效果  
Fig. 5 Flocculation and settling effects of four different combinations of flocculants in the pretreatment of leather wastewater

加入 C-PAM 或 A-PAM 絮凝后沉积物的显微镜图像如图 6 所示。与图 3 中蛭石絮凝剂的絮体相比,絮体沉积物的大小在量级上发生了很大的变化,絮体聚集成块状,助凝剂有效地促进了絮体的二次结团,显示出更好的沉降速度。助凝剂所发挥的作用机理可以用图 7 表示,在蛭石絮凝剂的基础上,通过有机高分子聚合物助凝剂 PAM 的长链型聚合高分子的卷扫及其质量力和带有异性基团的吸附,使由矿物微粒

为骨架的絮体进行二次结团,形成更大的透水性好、沉降速度快的沉积物。一般来说,絮凝效果不仅要看上清液的水质指标,而且还要关注沉降速度和沉积物体积<sup>[15]</sup>,因为上清液的体积会因絮凝剂不同而不同,若沉降时间很长,而上清液仍然很少,即使上清液的污染物去除率很高,也会因后续分离的负荷过大而失去应用价值。

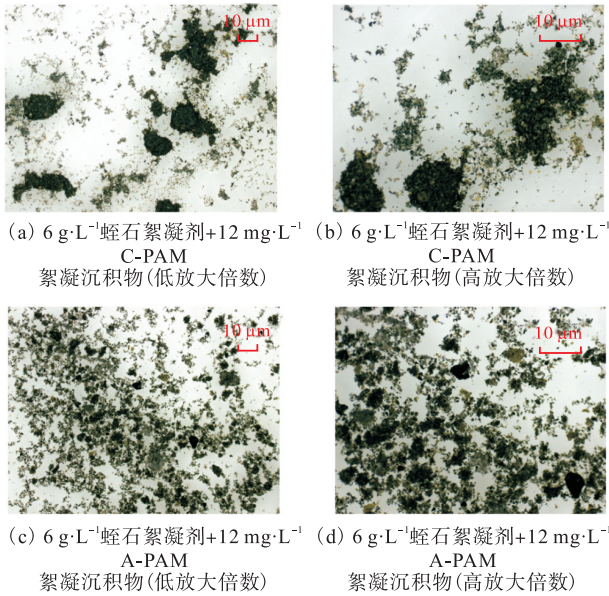


图6 加入 C-PAM或 A-PAM絮凝后沉积物的显微镜图像  
Fig. 6 Microscopic images of sediments after flocculation with C-PAM or A-PAM

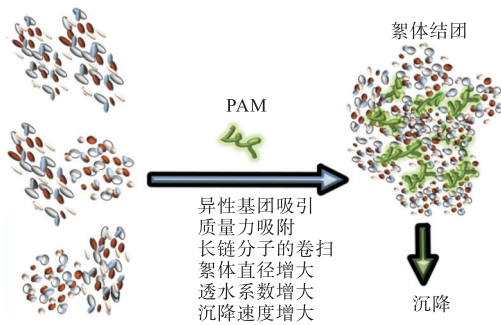


图7 有机高分子聚合物 PAM助凝剂的作用机理  
Fig. 7 Mechanism of action of organic polymer PAM coagulant aid

### 3 结论

(1)在蛭石絮凝剂投加量为 6 g/L 时,高浓度皮革废水的浊度、COD、SS 质量浓度、TP 质量浓度和 NH<sub>3</sub>-N 质量浓度由原来的 1 240 NTU、4 415 mg/L、911 mg/L、2.49 mg/L 和 49.50 mg/L 分别降低到 35.60 NTU、1 303 mg/L、72 mg/L、0.30 mg/L 和 41.60

mg/L,去除率分别为 97.1%、70.5%、92.1%、88.0%和 16.0%。

(2)在蛭石絮凝剂投加量和助凝剂 C-PAM 投加量分别为 6 g/L 和 12 mg/L 时,上清液更加清澈,其浊度、COD、SS 质量浓度、TP 质量浓度和 NH<sub>3</sub>-N 分别可以达到 23.90 NTU、1 113 mg/L、28 mg/L、0.25 mg/L 和 36.10 mg/L。

(3)蛭石絮凝剂主要依靠可溶态物质的电中和作用和颗粒态物质的质量力吸附作用形成的协同作用,促进了以密度大的无机矿物微粒为骨架的絮体的形成,可有效地促进絮体的沉降。

(4)助凝剂 C-PAM 或 A-PAM 利用长链型聚合高分子的卷扫及其质量力和带有异性基团的吸附,使蛭石絮凝剂处理的絮体进行二次结团,形成更大的透水性好、沉降速度快的沉积物,而沉积物的体积不超过整个处理后浑浊液体积的 7.1%。

### 参考文献:

[1] RECH H A, AGUSTINI C B, SOARES M G. Treatment of tannery wastewater through the moving-bed biofilm reactor[J]. *Mini-reviews in organic chemistry*, 2021, 18(4): 402-411.

[2] 孙瑞霞. 化工领域脱氮工艺在皮革废水处理中的应用研究[J]. *西部皮革*, 2022, 44(11): 59-61.

[3] 游伟民. 皮革废水治理技术的研究进展[J]. *皮革与化工*, 2009, 26(2): 16-20.

[4] 孙飞龙. 皮革废水处理中絮凝沉降工艺的改进探讨[J]. *皮革制作与环保科技*, 2020, 1(3): 44-48.

[5] 张正旺. 皮革废水处理中絮凝沉降工艺的改进与应用[J]. *皮革制作与环保科技*, 2022, 3(5): 12-14.

[6] 王同成. PAC、PFS 混凝剂去除微污染水体中 PCBs 效果研究[J]. *工业用水与废水*, 2019, 50(1): 34-39.

[7] 王力, 张启磊, 邵维敏, 等. 蛭石絮凝剂在养猪废水一级强化絮凝预处理中的絮凝机理[J]. *天津科技大学学报*, 2023, 38(2): 42-49.

[8] NIQUETTE P, MONETTE F, AZZOUZ A, et al. Impacts of substituting aluminum-based coagulants in drinking water treatment[J]. *Water quality research journal*, 2004, 39(3): 303-310.

[9] 王力, 陈冠仪, 郝林林, 等. 生态型一级强化絮凝预处理养猪废水的研究[J]. *农业环境科学学报*, 2022, 41(7): 1575-1581.

[10] 王昶, 林鹏, 豆宝娟, 等. 黏土矿物为原料絮凝剂的制备及应用研究[J]. *天津科技大学学报*, 2015, 30(1):

62-66.

- [11] 王昶,刘芳,胡文红,等. 改性蛭石无机矿物絮凝剂的性能研究[J]. 天津科技大学学报,2018,33(2):49-53.
- [12] 王昶,林鹏,张稔. 以蛭石矿物为原料的无机絮凝剂的制备方法及其应用:201410553661.7[P]. 2014-10-16.
- [13] 环境保护部标准司. 制革及毛皮加工工业水污染物排放标准:GB 30486—2013[S]. 北京:中国环境科学出版社,2013.
- [14] 李劲,董连平,高建川,等. 不同离子类型 PAM 对煤气化细渣絮凝沉降效果分析[J]. 矿业研究与开发,2023,43(8):180-185.
- [15] 张勇,刘祎阳,付志婷,等. 不同絮凝剂对废弃钻孔泥浆的絮凝效果试验研究[J]. 浙江工业大学学报,2023,51(4):412-417.
- [23] CABANTOUS S, P?DELACQ J D, MARK B L, et al. Recent advances in GFP folding reporter and Split-GFP solubility reporter technologies. Application to improving the folding and solubility of recalcitrant proteins from *Mycobacterium tuberculosis*[J]. Journal of structural and functional genomics, 2005, 6: 113-119.
- [24] LENZ P, HILGERS F, BURMEISTER A, et al. The iSplit GFP assay detects intracellular recombinant proteins in *Bacillus subtilis*[J]. Microbial cell factories, 2021, 20(1):1-14.
- [25] CABANTOUS S, TERWILLIGER T C, WALDO G S. Protein tagging and detection with engineered self-assembling fragments of green fluorescent protein[J]. Nature biotechnology, 2004, 23(1):102-107.
- [26] JAVIER S A, MARK D, GEOFFREY S W, et al. In-depth high-throughput screening of protein engineering libraries by Split-GFP direct crude cell extract data normalization[J]. Chemistry & biology, 2015, 22(10):1406-1414.
- [27] JACKREL M E, CORTAJARENA A L, LIU T Y, et al. Screening libraries to identify proteins with desired binding activities using a Split-GFP reassembly assay[J]. ACS Chemical biology, 2010, 5(6):553-562.
- [28] ZHANG S F, MA C, MARTIN C. Combinatorial marking of cells and organelles with reconstituted fluorescent proteins[J]. Cell, 2004, 119(1):137-144.
- [29] JEEVITHAN E, BAO B, BU Y, et al. Type II collagen and gelatin from silvertip shark (*Carcharhinus albimarginatus*) cartilage: isolation, purification, physicochemical and antioxidant properties[J]. Marine drugs, 2014, 12: 3852-3873.
- [30] 苏俊豪,贺友铎,崔佳,等. 内蒙古地区鲤鱼鳞片胶原的提取及其结构性能的研究[J]. 食品与发酵工业, 2024, 50(13):247-255.
- [31] MERRETT K, WAN F, LEE C J, et al. Enhanced collagen-like protein for facile biomaterial fabrication[J]. ACS Biomaterials science and engineering, 2021, 7: 1414-1427.
- [32] OLIVEIRA V M, ASSIS C R D, COSTA B A M, et al. Physical, biochemical, densitometric and spectroscopic techniques for characterization collagen from alternative sources: a review based on the sustainable valorization of aquatic by-products[J]. Journal of molecular structure, 2021, 1224: 129023.
- [33] SHOULDERS M D, RAINES R T. Collagen structure and stability[J]. Annual review of biochemistry, 2009, 78(1):929-958.
- [34] 高贵贤. 胶原蛋白的酶法交联及成膜特性研究[D]. 天津:天津科技大学,2020.
- [35] 高玲玲,侯成立,高远,等. 胶原蛋白热稳定性研究进展[J]. 中国食品学报,2018,18(5):195-207.
- [36] 李金凤. Split-GFP 系统检测肽片段插入蛋白的研究[D]. 合肥:安徽农业大学,2020.
- [37] GUERREIRO M R, FERNANDES A R, COROADINHA A S. Evaluation of structurally distorted Split-GFP fluorescent sensors for cell-based detection of viral proteolytic activity[J]. Sensors, 2020, 21(1):24.

责任编辑:周建军

(上接第 19 页)

责任编辑:郎婧