

输海污水中大豆加工业废水的 絮凝法处理实验研究

杨向平 侯 洋 刘元东 翟绪丽

摘 要 输海污水中含有大量的有机废物,很多来源于大豆加工废水。文章研究了絮凝法对大豆加工废水的处理情况。无机低分子絮凝剂用量大但处理效果一般,无机高分子絮凝剂用量少而且处理效果很好,而其中聚合硫酸铁的处理效果最理想。在室温条件下,调节废水 pH 值至 7 时,PFS 的最佳投加量是 2.5 g/L,蛋白质去除率可达 60%。絮凝反应时的操作条件是快速搅拌(150 r/min 左右)1 min,之后慢速搅拌(50 r/min 左右)5 min。

关键词 大豆蛋白废水;絮凝剂;去除率

国家海洋局 2003 年《中国海洋环境质量公报》指出,2003 年国家重点检测 20 个陆源入海排污口年均排入海污水量约 8.8 亿 t,主要污染物 128 万 t,大多数仅符合国家 4 类或 4 类以下水质。其中污染物虽然种类不少,但经过环境检测部门检测,在超标项目中重要的一项就是溶解氧和生化需氧量。据报道,江苏 20 条主要入海河流每年向黄海汇入 COD 约 567 000 t,石油类有 5 000 t,可见水体中有机物含量大大超标。

随着国家经济的发展,农业产品已经逐步转向精细化加工。我国是大豆生产大国,深加工近年来发展迅速,尤其是沿海发达的地区。但大豆深加工生产过程中产生的工业废水却是一个不

容忽视的问题,由于目前大豆蛋白的生产主要采用碱溶酸沉工艺,产生的废水属高浓度有机废水,成分主要以蛋白质和低聚糖为主,并且含有大量盐分。该废水中有机物含量较高,BOD₅ 达 5 000~8 000 mg/L,COD 达 18 000~20 000 mg/L,而且数量巨大。全国每天产生的乳清水约为 1.5 万 t,年产生 450 万 t 以上的乳清水。这些污水大部分厂家未经处理就直接排放了,经过河流、沟渠等最终进入海洋。

目前,该废水的处理方法主要采用多级生物处理,利用厌氧和好氧生物处理法降低废水中的 COD 和 BOD₅ 值,处理工艺复杂,设备投资大,能耗高,且很难达标排放。近几年膜技术在大豆蛋

白废水处理中的应用研究有所增加,但大都处于试验阶段,实际应用于生产的很少,原因主要在于膜污染和膜的成本高造成设备投资太大。相对地,絮凝法就能弥补以上处理工艺的缺陷。首先,絮凝剂种类繁多,絮凝设备简单,投资相对较低;再者,絮凝能有效脱除 80%~95%的悬浮物和 65%~95%的胶体物质;另外,絮凝对去除水中的细菌、病毒效果稳定,通过絮凝净化,一般能把水中 90%以上的微生物与病毒一并转入污泥,使处理水的进一步消毒、杀菌变得比较容易;最后,考虑到絮凝法不受大豆蛋白废水高浓度、高盐分的影响,可使废水处理工艺大大简化。前人在这方面的工作很少。到目前为止,文献中尚未发现有与本工作相似的内容。

一、絮凝原理

胶体粒子由于布朗运动不易发生沉淀,而絮凝剂可以使小颗粒变成大颗粒,同时发生沉积现象。絮凝剂是一种水溶性的带电荷的、分子量较大的、线型结构的化合物,它带有电荷的官能团吸引和中和蛋白质粒子的异性电荷,并由于其长键,一个絮凝剂可以吸附数个蛋白质粒子,从而起到架桥作用,使小分子变成大分子,最后破坏蛋白分质粒子的胶体系统,达到絮凝沉淀作用。

二、实验部分

实验原料取自现场大豆蛋白废水,其总固含量在 1.82%左右,总固中粗蛋白含量在 25.79%左右, pH 值为 4.49,絮凝实验在 100 mL 带刻度的烧杯中进行。本实验就特定絮凝剂的投加量以及 pH 值对废水蛋白质去除率的影响作了研究,为大豆蛋白废水处理的工作应用提供依据。

1. 实验步骤

(1) 水样过滤:将原污水样品用定性滤纸过滤,用 250 mL 的烧杯接收,每次准备 100 mL 过滤水样。

(2) 絮凝处理:将配好的絮凝剂溶液均匀加入过滤好的水样中。在烧杯中放入转子,置于电磁搅拌器上,首先快速搅拌 1 分钟,然后慢速搅拌 5 分钟(这是经过反复实验得出的经验结论),之后取下,静置 20 分钟。

(3) 过滤:絮凝物沉降于烧杯底部后,把上层清液用定性滤纸过滤,除去样中的不溶絮体,取过滤后出水(至少要 50 mL 左右)备用。

(4) 按照 GB5009.5-85 用微量凯氏定氮法测定过滤后水样的蛋白质含量。

(5) 空白对比:先用 10 mL 去离子水作空白样进行消化、蒸馏、滴定,测定蒸馏的空白水样所消耗的盐酸标准溶液体积,以便在测定原污水消耗量后减去,消除背景干扰;取过滤污水 10 mL,测定原污水中蛋白质的含量。

(6) 计算去除率:通过比较处理后污水中蛋白质含量与原污水中蛋白质含量即可得在此操作条件下选定絮凝剂的蛋白质去除率。

2. 氯化铝的应用

实验显示 pH 对絮凝剂氯化铝的蛋白质去除率没有明显的影响,因此在这里只讨论未调节污水 pH 时氯化铝的应用情况。 AlCl_3 投加量对蛋白质去除率如图 1 所示。随着 AlCl_3 投加量的增加,初始阶段污水中蛋白质的去除率逐渐提高,在加入量为 50 g/L 时,去除率达到最高的 26.35%。

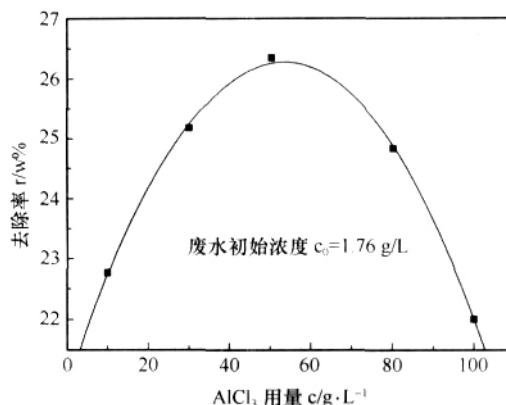


图 1 不同质量 AlCl_3 的蛋白质去除率

继续提高氯化铝的加入量后,蛋白质去除效果却逐渐下降,因此实验中 AlCl_3 的最佳投加量应为 50 g/L。

3. CaCl_2 与 Na_3PO_3 的应用

因为无机铝系絮凝剂存在对水体污染的问题,所以其他无机絮凝剂也被同时考虑。经研究发现 CaCl_2 与 Na_3PO_3 反应时产生的絮状沉淀可以起到降低污水中污染物的作用,同时过滤后的沉淀物可以被加工成饲料再利用,因此本实验也研究了 CaCl_2 与 Na_3PO_3 对大豆蛋白污水中蛋白质的去除情况。

实验显示 pH 对絮凝剂 CaCl_2 与 Na_3PO_3 的蛋白质去除率没有明显的影响,因此在这里只讨论未调节污水 pH 时的应用情况。 CaCl_2 投加量(因 CaCl_2 与 Na_3PO_3 比例固定为 1 : 2.3,所以这里只采用 CaCl_2 的投加量)对蛋白质去除率如图 2 所示。

由图 2 可见,随着 CaCl_2 和 Na_3PO_3 投加量的增加,初始阶段污水中蛋白质的去除率逐渐提高,在 CaCl_2 加入量为 5 g/L、 Na_3PO_3 加入量为 11.5 g/L 时,去除率达到最高的 28.2%。继续提高 CaCl_2 和 Na_3PO_3 的加入量后,蛋白质去除效果却逐渐下降。

4. 聚合氯化铝(PAC)的应用

(1) 未调节污水 pH 时 PAC 的应用

PAC 投加量对蛋白质去除率如图 3 所示。实

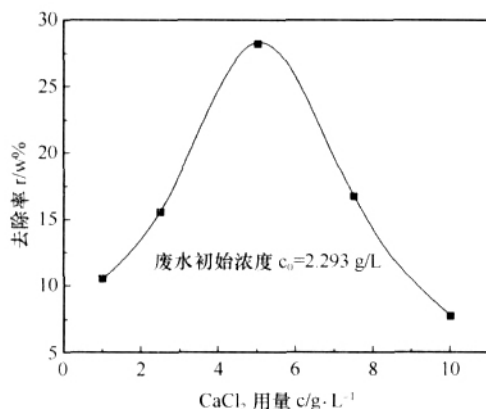


图 2 不同质量 CaCl_2 和 Na_3PO_3 的蛋白质去除率

验结果表明: 高分子 PAC 的絮凝效果明显好于低分子 AlCl_3 , 用量少去除率高, 而且絮凝反应时沉淀分层快, 出水中铝离子的残留量也明显小于低分子的 AlCl_3 。由图 3 可见, 应用 PAC 为絮凝剂的最佳投加量为 5 g/L, 蛋白质去除率达到最大值 39.56%。

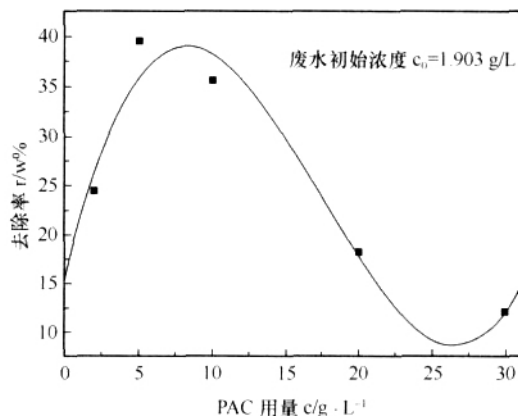


图 3 未调节污水 pH 值时不同质量 PAC 的蛋白质去除率

(2) 调节污水 pH=7 时 PAC 的应用

以 PAC 投加量对蛋白质去除率作图 4 如下所示。蛋白质去除率随 PAC 投加量的变化情况同未调节污水 pH 值时 PAC 絮凝剂的反应情况相似, 在 PAC 投加量为 5 g/L 时达到最高的 76.7% 后回落。实验结果表明: 调节污水 pH 值至 7 时高分子 PAC 的絮凝效果远远好于未调节污水 pH 值时的反应情况, 用量更少去除率更高,

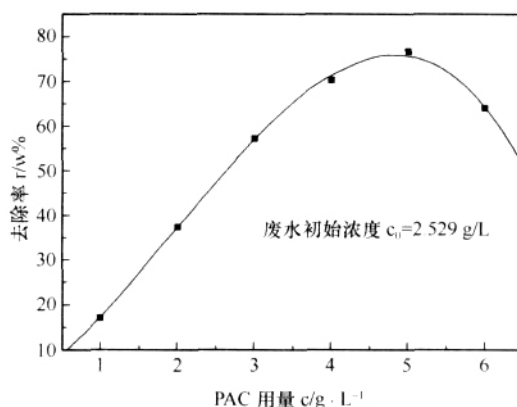


图 4 pH=7 时不同质量 PAC 的蛋白质去除率

而且絮凝反应时沉淀较快, 出水中铝离子的残留量也明显小于低分子的 AlCl_3 絮凝剂。

(3) 调节污水 pH=8 时 PAC 的应用

以 PAC 投加量对蛋白质去除率作图 5 如下所示。蛋白质去除率随 PAC 投加量的变化情况同未调节污水 pH 值时 PAC 絮凝剂的反应情况相似, 在 PAC 投加量为 5 g/L 时达到最高的 58.6% 后回落, 其原因可能也与未调节污水 pH 值时 PAC 的絮凝反应现象原因相似。实验结果表明: 调节污水 pH 值至 8 时高分子 PAC 的絮凝效果明显好于未调节污水 pH 值时的反应情况, 用量更少去除率更高, 而且絮凝反应时沉淀分层较快, 出水中铝离子的残留量也明显小于低分子的 AlCl_3 絮凝剂, 但絮凝效果不如调节污水 pH 值至 7 时 PAC 的絮凝情况。调节污水 pH 值至 8 时应用 PAC 为絮凝剂的最佳投加量为 5 g/L。

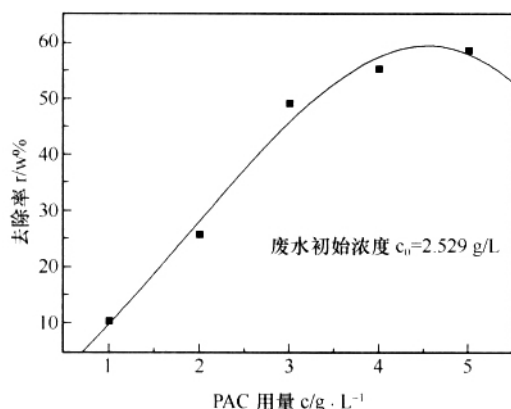


图 5 pH=8 时不同质量 PAC 的蛋白质去除率

三、聚合硫酸铁 (PFS, 简称聚铁) 的应用

本实验中所采用的是聚合硫酸铁溶液, 其中聚合硫酸铁的质量分数是 10% (以 Fe_2O_3 计), 分子量约为 5×10^5 。为方便使用, 将其稀释成质量分数是 2% 的溶液。

1. 未调节污水 pH 时聚铁的应用

以聚铁投加量对蛋白质去除率作图 6 如下所示。蛋白质去除率随聚铁投加量增加而

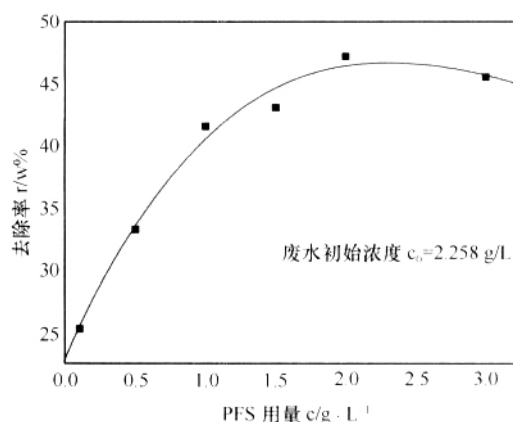


图 6 未调节污水 pH 时不同质量聚铁的蛋白质去除率

增加, 当投加量达到 2 g/L 时蛋白质去除率达到最大值 47.23%, 之后开始回落。实验结果表明: 未调节污水 pH 值时, 高分子聚合硫酸铁的絮凝效果好于聚合氯化铝, 更明显好于低分子 AlCl_3 , 用量少去除率高, 而且絮凝反应时沉淀分层较快, 出水残留物含量低, 只是出水稍带颜色。应用聚铁为絮凝剂的最佳投加量为 2 g/L。

2. 调节污水 pH=7 时聚铁的应用

以聚铁投加量对蛋白质去除率作图 7 如下所示。蛋白质去除率随聚铁投加量的增加而增加, 当投加量达到 2.5 g/L 时蛋白质去除率的增长达到最大值 60%, 然后开始回落。实验结果表明: 调节污水 pH 至 7 后高分子聚合硫酸铁的絮凝效果不如聚合氯化铝, 也不如未调节污水 pH 值时的情况, 但明显好于低分子 AlCl_3 , 用

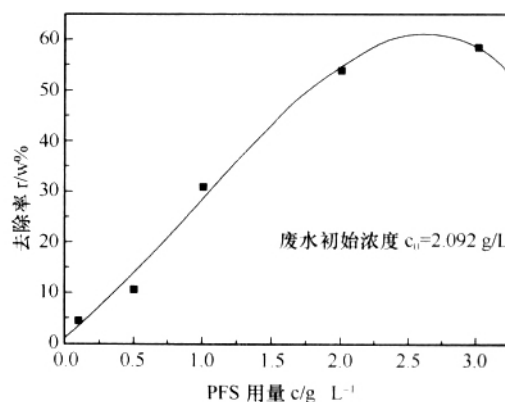


图 7 调节污水 pH=7 时不同质量聚铁的蛋白质去除率

量少去除率高，而且絮凝反应时沉淀分层较快，出水残留物含量低，只是出水稍带颜色。调节污水 pH 至 7 时应用聚铁为絮凝剂的最佳投加量为 2.5 g/L。

3. 调节污水 pH 至不同值时聚铁的应用

以 pH 值对蛋白质去除率作图 8 如下所示。蛋白质去除率随 pH 值的提高反而下降，pH 在 6~8 之间时去除率变化平缓，因此可得到以下结论：当采用聚铁做絮凝剂时，污水的 pH 值调节到 6~8 之间有利于反应的平稳进行。

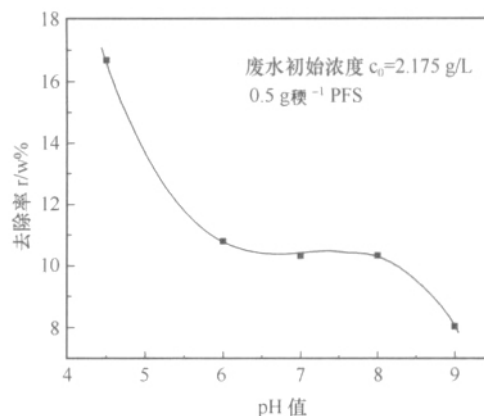


图 8 调节污水 pH 至不同值时聚铁的蛋白质去除率

四、各絮凝剂效果及效益分析

表 1 各絮凝方案的效果及费用

	絮凝方案	最佳投加量/ $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	蛋白质去除率/w%	费用/元 $\cdot$ 吨 $^{-1}$ 污水
1	氯化铝	50	26.35	120
2	氯化钙	5	28.2	27.7
	磷酸三钠	11.5		
3	聚合氯化铝	5	76.7	7.75
4	聚合硫酸铁	2.5	60	3

五. 结论

(1) 简单无机絮凝剂絮凝效果不好，不宜单独使用。

(2) 高分子无机絮凝剂效果很好，对于聚合氯化铝，最佳投加量是 5 g/L，蛋白质去除率可达 76.7%，最佳 pH 值是 7；对于聚合硫酸铁，最佳投加量是 2.5 g/L，蛋白质去除率可达 60%，最佳 pH 值在 6~8 之间。

(3) 本实验认为对于大豆蛋白废水 PFS 的处理效果最理想，其最佳投加量是 2.5 g/L，蛋白质去除率可达 60%，最佳 pH 值是 7，单位废水处理费用为 3 元/t，在室温条件下搅拌速度为快速搅拌 150 rpm 左右) 1min，慢速搅拌 50 rpm 左右) 5 min。

参考文献

- 路学军, 许榕. 连云港近岸海域水质污染特征及综合防治措施 [J]. 江苏环境科学, 2001, 14 (1): 34-35
- 金海波, 黄卫. 江苏沿海地区水污染现状及防治对策 [J]. 环境导报, 2001, (1): 42-44
- 周本省. 工业水处理技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1996: 18-24
- 范瑾初. 混凝技术 [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1992: 45-49
- 房秀福, 李浩然, 王玉兰. 水处理中絮凝剂的研究进展 [J]. 黑龙江水利科技, 2005, 33 (3): 36
- 侯洋. 絮凝法处理大豆蛋白废水的实验研究 [D]. 山东东营: 中国石油大学, 2007: 25-44

(作者单位 中国石油大学(华东)化学化工学院)