

玉米深加工废水的混凝实验

辛璐^{1,2} 年跃刚² 李晋生² 何绪文¹ 颀亚玮² 闫海红² 殷勤² 雪梅²

(1. 中国矿业大学(北京)化学与环境工程学院 北京 100083;

2. 中国环境科学研究院 北京 100012)

摘要 在室温条件下,分别选用聚合氯化铝(PAC)、聚合氯化铝铁(PAFC)及三氯化铁(FeCl_3)对玉米深加工废水进行混凝实验。综合考虑各种混凝剂对磷、COD以及SS的去除效果,最终选取PAC作为混凝剂。采用PAC和聚丙烯酰胺(PAM)作为复合混凝剂,对其去除效果做进一步研究,并确定了最佳投加量及pH值。实验结果表明,在PAC投加量25 mg/L, PAM投加量0.5 mg/L, pH为8条件下,混凝效果最佳。磷、COD、SS去除率可分别达到90.1%、53.3%和88.2%,对应的出水质量浓度分别为0.41、26.8和2 mg/L。

关键词 混凝 玉米深加工废水 混凝剂 最佳投加量

中图分类号 X703 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2012)06-1871-04

Coagulation experiment of corn in-depth processing wastewater

Xin Lu^{1,2} Nian Yuegang² Li Jinsheng² He Xuwen¹ Xie Yawei² Yan Haihong² Yin Qin² Xue Mei²

(1. School of Chemical and Environmental Engineering, China University of Mining and Technology (Beijing), Beijing 100083, China; 2. Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China)

Abstract Three kinds of coagulant agents, polyaluminum chloride (PAC), polyaluminum ferric chloride (PAFC) and ferric chloride (FeCl_3), were used to treat the corn in-depth processing wastewater. PAC was chosen as the optimum coagulant agent and the following experiment adopted the PAC mixed PAM as the optimal coagulating agent. The result showed that effect of coagulation is the best with the PAC dosage of 25 mg/L, the PAM dosage of 0.5 mg/L and the pH of 8. The removal rates of phosphorus, COD and SS could be up to 90.1%, 53.3% and 88.2%, respectively, with which concentrations were 0.41, 26.8 and 2 mg/L.

Key words coagulation; corn in-depth processing wastewater; coagulant agents; optimum dosage

玉米深加工企业每年排出大量的废水,其淀粉、蛋白质、纤维素等有机物质含量较高,并含有一定浓度的 SO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 等离子^[1]。深度处理玉米深加工废水二级出水,使其满足工业冷却水的回用标准,对污水回用,节约水资源有着重要的影响作用。

采用曝气生物滤池(biological aerated filter, BAF)作为混凝前的预处理可去除二级出水中一部分的COD以及SS^[2],但是对磷的去除效果不好。磷是引起富营养化的最主要因素,也是影响水体回用的主要污染物质之一^[3,4]。目前,国内外除磷的方法主要有化学法与生物法两大类,一般只采用生物除磷很难满足出水磷含量低于1.0 mg/L^[5-7],并且生物除磷影响因素较多,对其机理及生物学特点的认识还存在争议^[8]。化学除磷是指在一定pH条件下,利用铝盐、铁盐和石灰等化学沉淀剂使磷以化合物的形式沉淀析出^[9],混凝剂的选用是化学除磷的一个重要环节。

本实验选用3种常见的混凝剂聚合氯化铝(PAC)、聚合氯化铝铁(PAFC)以及 FeCl_3 对玉米深加工废水进行混凝对比实验,优选出适宜的混凝剂及其投药量,并得出该种混凝剂结合助凝剂聚丙烯酰胺(PAM)混凝的最佳运行参数和pH值,从而在实际应用中作为BAF的后续处理工艺,对玉米深加工废水进行有效的处理。

1 实验部分

1.1 实验水样及药剂

实验用水为BAF深度处理玉米深加工废水的出水,混凝实验进出水水质见表1。

基金项目:国家水体污染控制与治理科技重大专项(2009ZX07208-006-02)

收稿日期:2011-06-16; 修订日期:2011-07-26

作者简介:辛璐(1987~),女,硕士研究生,主要从事水污染控制技术研究。E-mail: xinlu8786@126.com

表1 混凝进出水水质

Table 1 Water quality of the raw wastewater and effluent of coagulation

水样	COD (mg/L)	SS (mg/L)	NH ₃ -N (mg/L)	TP (mg/L)	pH
进水	≤60	≤30	≤2	≤5	8~9
出水	≤30	≤5	/	≤1	7~8

化学药剂: 混凝剂 PAC、PAFC 与 FeCl₃ 均为工业级, 由北京三佳圣达环保科技有限公司提供, 其他药剂如钼酸铵、抗坏血酸、过硫酸钾等均为分析纯。混凝剂成分见表2。

表2 混凝剂中 Al₂O₃、Fe₂O₃ 质量分数和标准中的对照Table 2 Comparison between mass fraction of Al₂O₃, Fe₂O₃ in coagulant and standard

项目	Al (mg/mL)	Fe (mg/mL)	Al ₂ O ₃ (%)		Fe ₂ O ₃ (%)	
			成分	标准	成分	标准
PAC	56.35		9.18	10.0		
PAFC	9.766	1.74	9.57	8.0	1.14	1.5~4.00
PFC		152.4			11.72	11.1

1.2 实验仪器与方法

混凝实验搅拌器(JAR-TESTER型); 紫外-可见分光光度计(752型); pH计(PHS-3C型)。实验采用重量法测定SS(悬浮物), 重铬酸钾法测定COD, 钼锑抗分光光度法测定TP, 纳氏试剂光度法测定NH₃-N^[10]。

取1 000 mL水样于1 L烧杯中, 投加混凝剂, 与此同时以170 r/min的转速快搅拌3 min; 再以80 r/min慢搅拌5 min; 最后静置沉降30 min。取上清液对TP、COD、SS进行测定。混凝剂投药量为10~50 mg/L。助凝剂分别在开始和快搅3 min后投加, 投药量为0.2~1 mg/L。用0.1 mol/L的HCl和NaOH溶液调节pH, pH范围为5~9, 实验在室温条件下进行。

2 结果与分析

2.1 混凝剂及投加量的确定

将PAC、PAFC与FeCl₃分别按10、15、20、25、30、40和50 mg/L投加到1 L的废水中, 进行混凝沉淀, 取上清液对TP、COD和SS(悬浮物)进行检测, 结果如图1所示。

由图1可知, 磷的去除率为FeCl₃ > PAFC > PAC, 其达到最大去除率79.9%、78.5%、75.5%时的投加量分别为: 30、20和25 mg/L, 剩余磷含量在0.94~1.12 mg/L之间。

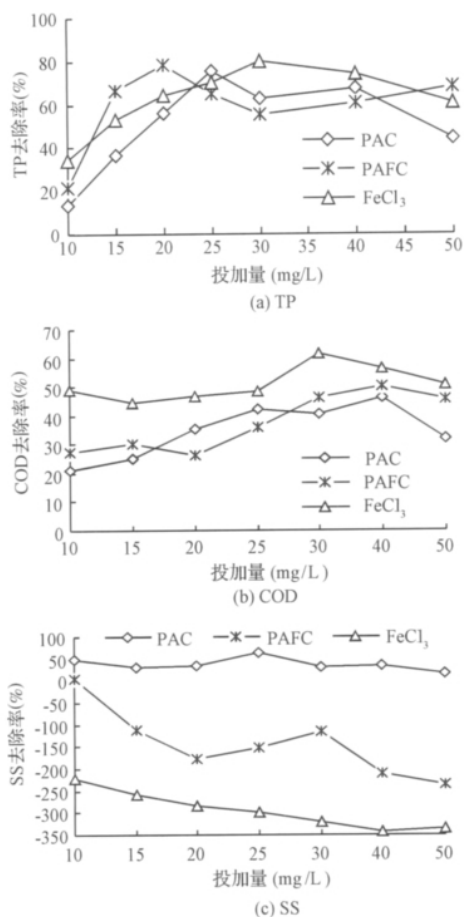


图1 不同混凝剂去除效果对比

Fig. 1 Comparison of removal effect of different coagulant agents

COD的去除率为FeCl₃ > PAFC > PAC, 其达到最大去除率61.3%、50.0%、46.0%时的投加量分别为: 30、40和40 mg/L, 剩余COD含量在19.5~27.2 mg/L之间。当PAC投加量25 mg/L时, COD去除率为42.2%, 出水COD含量为29.1 mg/L, 去除效果接近投加量40 mg/L的。

SS的去除率为PAC > PAFC > FeCl₃, PAC投加量为25 mg/L时, 去除效果最好, SS去除率可达到64.7%, 剩余SS含量在6 mg/L左右。随着PAC投加量的继续增大, SS处理率下降, 可能原因是由于水中细小颗粒被过量絮体所覆盖, 悬浮在上清液中, 从而增大SS含量^[11]。而FeCl₃、PAFC对SS的去除率均为负值, 滤纸上残留有Fe(OH)₃黄褐色沉淀, 即使可考虑加入助凝剂帮助去除沉淀, 但效果仍然不佳且会增加混凝废水的后续处理难度。

综合考虑TP、COD与SS的去除效果, 选择PAC作为混凝剂, 投加量为25 mg/L。

2.2 以PAC和PAM为复合混凝剂

以PAM为助凝剂, 分别在实验开始和快搅3 min

后按 0.2、0.5、0.7 和 1.0 mg/L 投加到 1 L 的废水中 (已加入 25 mg/L PAC) 进行混凝沉淀,取上清液对 TP、COD 和 SS 进行检测,结果如图 2 所示。

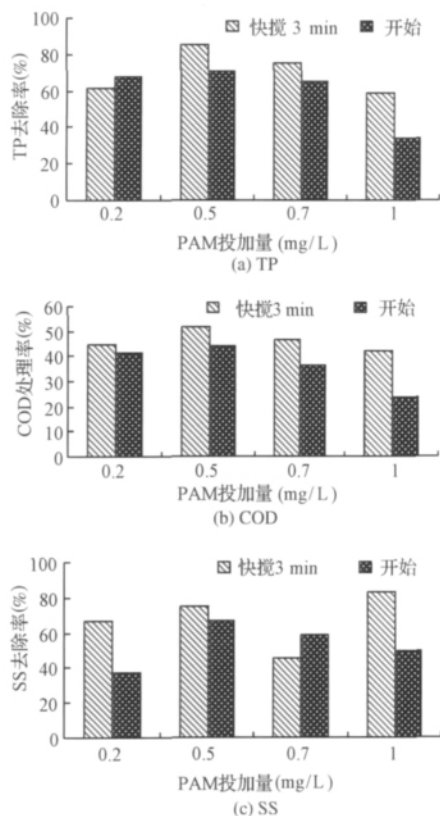


图2 助凝剂对去除效果的影响

Fig. 2 Effect of coagulant-aid on removal

由图 2 可以看出,在快搅 3 min 后再投加助凝剂的去除效果优于一开始就加入助凝剂的。在 PAM 投加量 0.5 mg/L 时,对 TP、COD 和 SS 的去除率分别为 85.2%、51.6% 和 75%。当 PAM 投加量到 1.0 mg/L 时,TP、COD 去除率大幅度下降,可能原因是 PAC 与 PAM 投加量存在一个最佳比例,若 PAM 过量会造成絮体沉降过快,导致 PAC 未能及时与水中带电胶体反应就被 PAM “联桥”快速沉降下去,从而影响到 PAC 的去除效果。

2.3 pH 影响

用 0.1 mol/L HCl 和 NaOH 调节废水 pH 为 5.6、7.8 和 9。分别投加 25 mg/L PAC 做混凝剂,快搅 3 min 后再投加 0.5 mg/L PAM 做助凝剂,再慢搅 5 min, pH 对 TP、COD 和 SS 去除效果的影响如图 3 所示。

从图 3 可以看出,当原水 pH 在 7 以下时,去除效果随着 pH 的增加不断提高。TP 和 SS 在 pH 为 8 时去除效果最好,TP 浓度为 0.41 mg/L,去除率为 90.1%,SS 浓度为 2 mg/L,去除率为 88.2%。COD 在 pH 为 7 时去除效果最好,但在 pH 为 8 时出水浓

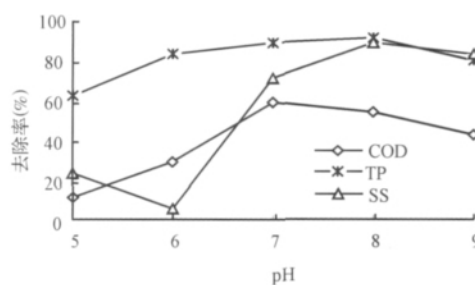


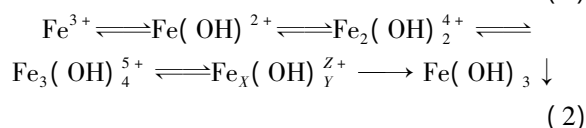
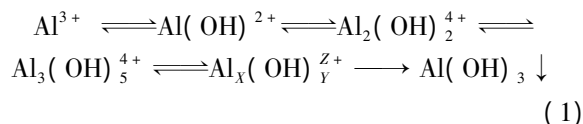
图3 pH 对去除效果的影响

Fig. 3 Effect of pH on removal

度为 26.8 mg/L,去除率为 53.3%,也可达到标准。综合选取最佳 pH 为 8。

2.4 机理探讨

铝铁系混凝剂的作用机理实际是 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 的水解—络合—聚合—胶凝—沉淀过程。混凝剂投药量和 pH 值变化影响着 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 的聚合形态,从而进一步影响混凝效果好坏。 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 在溶液中一些聚合形态如下:



PAC、PAFC 对 TP 的去除率随着投药量增加呈现升高—降低—再升高—再降低的趋势。PAC、PAF 投入水中后迅速水解,其阳离子水解产物通过吸附电中和作用去除水中的 PO_4^{3-} 。当投加过量时会引起 PO_4^{3-} 表面覆盖的粒子过多,从而改变电性,发生再稳现象。但随着投药量进一步增加至足以迅速形成沉淀物时,水中待去除的沉淀、胶粒等可被这些沉淀物在形成时所网捕,使去除率再次升高^[11-14]。 FeCl_3 对 TP 的去除率并没有呈现再升高的趋势,可能是由于其投加量未达到能发生网捕作用时所需的投加量。

PAC 主要通过吸附电中和作用和网捕作用去除水中的污染物,而 PAM 属于有机高分子絮凝剂,分子中含有 $10^5 \sim 2 \times 10^5$ 个 $-\text{CONH}_2$ ^[15],能与悬浮物发生吸附架桥作用,增大絮体尺寸,利于其快速沉降。从它们作用原理的互补性可推断出,以 PAM 作为助凝剂与 PAC 一起使用,混凝效果较佳。

中性偏碱性能使水中有更多的一OH,有利于混凝剂发生水解,并且助凝剂能更好地与一OH 结合发挥架桥作用,可有利于絮凝和沉降。另外磷在水中严格地受 pH 控制,在较低 pH 下,主要以 H_2PO_4^-

存在,溶解度较高,故可导致去除率较低。

3 结 论

(1) 选取 PAC 作为混凝实验的混凝剂,其最佳投加量为 25 mg/L。TP、COD 和 SS 去除率分别为 75.5%、42.2% 和 64.7%,出水浓度分别为 1.12、29.1 和 6 mg/L。

(2) 快搅 3 min 后,PAM 投加量为 0.5 mg/L 时,TP、COD 和 SS 的去除率分别为 85.2%、51.6% 和 75%,出水浓度分别为 0.71、28.7 和 6 mg/L。去除效果优于一开始就投加助凝剂。

(3) pH 为 8 时,TP、COD、SS 去除率分别为 90.1%、53.3% 和 88.2%,相应出水浓度为 0.41、26.8 和 2 mg/L。可达到出水水质要求。

参 考 文 献

- [1] 缪凯,俞南强,王宝刚. 高效厌氧反应器与生物接触氧化工艺处理玉米淀粉生产中的废水. 粮食与食品工业, 2005, 12(6): 22-24
Miao Kai, Yu Nanqiang, Wang Baogang. Treatment of wastewater during cornstarch production by UASB-contact biological oxidation combined processes. Cereal and Food Industry 2005, 12(6): 22-24(in Chinese)
- [2] 黄瑞敏,王欣,林德贤,等. 曝气生物滤池法处理工业用微污染水源水. 华南理工大学学报(自然科学版), 2004, 32(6): 63-66
Huang Ruimin, Wang Xin, Lin Dexian et al. Treatment of slightly contaminated industrial source water by using biological aerated filter. Journal of South China University of Technology (Natural Science) 2004, 32(6): 63-66(in Chinese)
- [3] 尹军,王建辉,王雪峰. 污水生物除磷若干影响因素分析. 环境工程学报 2007, 1(4): 6-11
Yin Jun, Wang Jianhui, Wang Xuefeng. Influencing factors of biological phosphorus removal in sewage treatment. Chinese Journal of Environmental Engineering 2007, 1(4): 6-11(in Chinese)
- [4] 夏宏生,向欣. 废水除磷技术及进展分析. 环境科学与管理 2006, 31(1): 125-128
Xia Hongsheng, Xiang Xin. Technology of phosphorus removal for wastewater and development analysis on it. Environmental Science and Management 2006, 31(1): 125-128(in Chinese)
- [5] 李柱,陈慧,徐得潜. 混凝法处理城市再生水中磷的实验研究. 工业水处理 2008, 28(11): 42-44
Li Zhu, Chen Hui, Xu Deqian. Experimental study on phosphorus removal of recycled water by coagulating sedimentation. Industrial Water Treatment 2008, 28(11): 42-44(in Chinese)
- [6] 赵艳梅,刘起峰,李涛,等. 混凝强化除磷的模拟实验研究. 环境工程学报 2007, 1(5): 11-14
Zhao Yanmei, Liu Qifeng, Li Tao et al. Phosphorus removal by enhanced coagulation in simulative and treated wastewater. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2007, 1(5): 11-14(in Chinese)
- [7] 王立立,张娜,胡勇有,等. 生活污水化学强化混凝除磷实验研究. 工业水处理 2006, 26(3): 26-30
Wang Lili, Zhang Na, Hu Yongyou et al. Study on chemical enhanced coagulation for phosphorus removal from domestic sewage. Industrial Water Treatment 2006, 26(3): 26-30(in Chinese)
- [8] Clark T, Stephenson T, Pearce P. A. Phosphorus removal by chemical precipitation in a biological aerated filter. Water Res. 1997, 31(10): 2557-2563
- [9] 孟永进,李旭峰. 浅析化学除磷在城市污水处理中的应用. 河北建筑工程学院学报 2005, 23(3): 19-21
Meng Yongjin, Li Xufeng. An elementary analysis on the application of chemical phosphorus removal in municipal wastewater disposal. Journal of Hebei Institute of Architectural Engineering 2005, 23(3): 19-21(in Chinese)
- [10] 国家环保总局. 水和废水监测分析方法(第4版). 中国环境科学出版社 2002
- [11] 廖昆生. 混凝法处理含磷废水的实验研究. 云南化工, 2000, 27(1): 8-11
Liao Kunsheng. Experimental study on the treatment of phosphate containing wastewater with coagulation method. Yunnan Chemical Technology 2000, 27(1): 8-11(in Chinese)
- [12] Ebeling J. M., Sibrell P. L., Ogden S. R. Evaluation of chemical coagulation-flocculation aids for the removal of suspended solids and phosphorus from intensive recirculating aquaculture effluent discharge. Aquacult. Eng., 2003, 29(1-2): 23-42
- [13] 白少元,解庆林,李艳红,等. 混凝法处理污水处理厂出水中磷的实验研究. 环境科学与技术 2006, 29(8): 67-69
Bai Shaoyuan, Xie Qinglin, Li Yanhong et al. Experiment on phosphorus removal of effluent from municipal wastewater plant by coagulating sedimentation method. Environmental Science & Technology 2006, 29(8): 67-69(in Chinese)
- [14] 王秋阳,李涛,王东升,等. 不同混凝剂除磷性能的对比研究. 供水技术 2008, 2(1): 33-36
Wang Qiuyang, Li Tao, Wang Dongsheng et al. Comparison of phosphorus removal by various coagulants. Water Technology 2008, 2(1): 33-36(in Chinese)
- [15] 石宝友,汤鸿霄. 聚合铝与有机高分子复合絮凝剂的絮凝性能及其吸附特性. 环境科学 2000, 21(1): 18-22
Shi Baoyou, Tang Hongxiao. The coagulating behaviors and adsorption properties of polyaluminum organic polymer composites. Environmental Science 2000, 21(1): 18-22(in Chinese)