

doi:10.11835/j.issn.1674-4764.2017.04.015



PAC 与 PAM 复合絮凝剂处理泡菜废水

杨红梅^a, 谷晋川^b, 张德航^a, 欧阳杰^a, 冉孟家^a

(西华大学 a. 建筑与土木工程学院; b. 食品与生物工程学院, 成都 610039)

摘要:采用絮凝法对泡菜废水进行了试验,分别考察了絮凝剂的种类、助凝剂的种类、PAM 分子量、投加方式、pH 值、温度、搅拌转速等条件对泡菜废水絮凝处理效果的影响,为泡菜废水的后期生化处理提供了帮助的同时也可为泡菜厂实际絮凝处理提供一定的参考。在含大量 NaCl 的泡菜废水中,利用 PAM 网捕、架桥功能完善了 PAC 单独作用下絮体细小松散的缺陷,改善了絮凝和沉降性能。研究表明:PAC 用量 150 mg/L, PAM 用量 25 mg/L, pH6, 温度 30 ℃, 250 r/min 快搅 2 min, 90 r/min 慢搅 2 min, 静置 30 min 后泡菜废水 COD、浊度去除率分别达到了 37.7%、96.7%。

关键词:泡菜废水;絮凝剂;助凝剂;去除率

中图分类号:X792 **文献标志码:**A **文章编号:**1674-4764(2017)04-0095-07

Analysis of flocculant PAC and PAM in the treatment of pickled cabbage wastewater

Yang Hongmei^a, Gu Jinchuan^b, Zhang Dehang^a, Ouyang Jie^a, Ran Mengjia^a

(1. Architecture and Civil Engineering; b. Institute of Food and Biological Engineering, Xihua University, Chengdu 610039, P. R. China)

Abstract: With the flocculation test carried out on the pickled cabbage water, the type of flocculant and coagulant, molecular mass of PAM, sequence of addition, pH, temperature, and stirring speed are investigated on the effect of flocculation treatment of pickle waste water, which makes the next stages of biochemical treatment more easily and provides a reference for the selection of the flocculation parameters of kimchi factory. In the pickled cabbage wastewater which contains a large number of NaCl, the flocculation and sedimentation performance are improved by the addition of PAM because of its bridging functions. Under the condition of PAC dosage of 150 mg/L, PAM dosage of 25 mg/L, pH6, at the temperature of 30 ℃, by 2 minutes of a magnetic stirrer stirring (250 rpm/min) and a slow stirring (90 rpm/min), static 30min, the best result is obtained. The removal rate of COD and turbidity reaches 37.7%, 96.7%.

Keywords: pickle wastewater; flocculant; coagulant; removal rate

收稿日期:2016-10-31

基金项目:西华大学研究生创新基金(ycyj2016075)

作者简介:杨红梅(1993-),女,主要从事污染控制理论与技术研究,(E-mail)946259903@qq.com。

谷晋川(通信作者),男,教授,(E-mail)gu6471@163.com。

Received:2016-10-31

Foundation item: Graduate School of Xihua University Innovation Fund Project(No. ycyj2016075)

Author brief: Yang Hongmei (1993-), main research interest: pollution control theory and technology, (E-mail)946259903@qq.com.

Gu Jinchuan(corresponding author), professor, (E-mail)gu6471@163.com.

近年来,四川泡菜行业蓬勃发展,泡菜产量位居全国之首,各种各样的泡菜产品受到关注与青睐^[1-3]。泡菜废水的差异随季节变化波动较大,且排放量大。泡菜废水里含有的有机物、氮、磷营养盐可造成水体富营养化,同时,高含盐量的泡菜废水直接排入土壤会造成土壤严重的盐碱化^[1-4]。泡菜废水直接排入水体不仅会对环境造成威胁,也导致大量盐分流失,造成资源的流失,因此,盐分的综合回收利用逐渐引起环境管理部门的重视^[3],而絮凝即是第一步,目的是去除废水中一部分有机物和浊度,为后续处理提供基础。

目前,食品废水的处理方法主要有生物法、吸附法、氧化法等,混凝法是常用方法之一^[4-7]。絮凝处理主要是去除水体中的溶胶和悬浮体,包括无机物和有机物。从表面而言就是常用的浊度、色度、COD、BOD 等指标,同时,也能部分地去除一些溶解性的杂质^[6-7]。选择合适的絮凝剂很关键,无机高分子混凝剂可以提高混凝效能,同时价格较低。常用的无机混凝剂有聚合氯化铝铁(PAFC)、聚合氯化铝(PAC)、氯化铁、聚合硫酸铁(PFS)、碱式氯化铝等。聚合氯化铝(PAC)的特点是对设备的腐蚀性小,经它处理的废水色度较浅,但其沉降性能不如聚铁类絮凝剂^[7,8-11],同时,泡菜废水中含有的大量的氯离子对胶体的稳定性和絮凝体的成长都有影响,当水中的 NaCl 含量在 500×10^{-6} 以上时,絮体的形成受到阻碍而变成微细絮体,生成的矾花较细小松散^[11-14]。为了改善 PAC 的沉降功能,采用阴离子聚丙烯酰胺为助凝剂,它具有强大的网捕、架桥功能,从而加大矾花粒度、密度和结实性以达到增强絮凝的效果^[7]。本文采用絮凝法对泡菜废水进行了絮凝试验,分别考察了絮凝剂的种类、助凝剂的种类、PAC 与 PAM 的用量、PAM 分子量、投加方式、pH 值、温度、以及搅拌转速对泡菜废水絮凝处理效果的影响,为泡菜废水的后期生化处理及水资源回用、盐分回收减小了负担。

1 实验材料与方法

1.1 实验材料

废水:实验用泡菜废水取自新繁食品有限公司,为青菜盐渍后的头次清洗废水,呈淡黄色,废水的主要指标见表 1。

表 1 泡菜废水水质指标

Table 1 Quality indexes of pickle wastewater

项目	含量
COD	1 000~3 500 mg/L
pH	5.5~6.5
浊度	300~400
含盐量	0.5%~1.5%
SS	800~1 000 mg/L

混凝剂 PAC:分析纯,使用时配成 1% 的溶液。

助凝剂 PAM:阴离子型,使用时配成 1‰ 的溶液。

1.2 实验设备

WXJ-III 型微波消解装置(青岛弘海环保设备有限公司);B11-2 型恒温磁力搅拌器(上海司乐仪器有限公司);DZKW 型电热恒温水浴锅(北京市永光明医疗仪器厂);WGZ-I 型数字式浊度仪(上海珊科仪器厂)。

1.3 实验方法

选择聚合氯化铝(PAC)、聚合氯化铝铁(PAFC)、聚合硫酸铁(PFS)、碱式氯化铝、壳聚糖作为备选絮凝剂,在同种实验条件下处理泡菜废水,通过测定处理先后的 COD 值选出最佳絮凝剂。选择 6 种不同 PAM 作为备选助凝剂,在同种实验条件下处理泡菜废水,过测定处理先后的 COD 值选出最佳助凝剂。再通过单因素试验确定 PAC 与 PAM 的最佳投加量、投加方式、搅拌速度、最适温度、pH 值。具体操作方法为:取 200 mL 泡菜废水水样置于 250 mL 烧杯中,调节各影响因子后在磁力搅拌器上搅拌,快搅 2 min,慢搅 2 min,静置 30 min 后于液面 2 cm 处取上清液测其 COD 与浊度值。

COD 测定:采用微波消解测 COD 法。

氯离子测定:采用硝酸银滴定法。

浊度测定:采用浊度仪法。

2 实验结果

2.1 絮凝剂的筛选

选择聚合氯化铝(PAC)、聚合氯化铝铁(PAFC)、聚合硫酸铁(PFS)、碱式氯化铝、壳聚糖作为备选絮凝剂,在 pH=6、温度 30℃ 下各絮凝剂最佳投加量与 COD 去除效率结果如表 2 所示。

表2 6种絮凝剂最佳投加量与COD去除效率

Table 2 The optimum dosage of and the removal efficiency of COD

絮凝剂	最佳投加量/ (mg·L ⁻¹)	进水 COD/ (mg·L ⁻¹)	出水 COD/ (mg·L ⁻¹)	COD去 除率/%
PAC	150	2 032	1 353	33.40
PAFC	150	1 803	1 521	15.64
PFS	150	2 048	1 460	28.70
碱式氯化铝	120	1 923	1 325	31.10
壳聚糖	30	2 032	1 941	4.50

从表2可见,这6种絮凝剂对泡菜废水都有一定的处理效果,并且PAC的处理效果最好,对COD与浊度的去除率分别达到了33.4%、57.1%。因此,确定PAC为处理泡菜废水的絮凝剂。

2.2 助凝剂的筛选

PAC絮凝形成的矾花松散而细小,极易因扰动再次分散,且对浊度的去除效果有待提升^[8-10]。实验考察了不同分子量PAM、阳离子PAM、阴离子PAM对PAC絮凝效果的辅助作用,对比结果见图1。

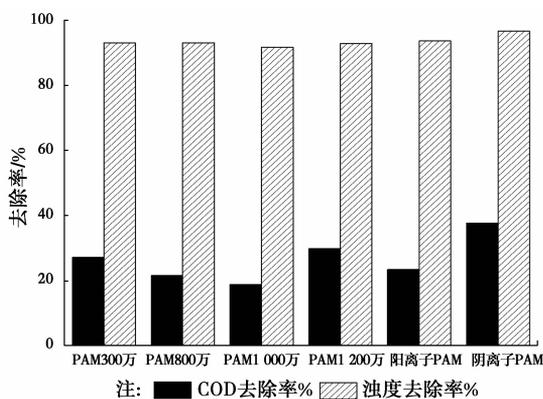


图1 助凝剂种类对絮凝效果影响

Fig. 1 Effect of coagulant aid on flocculation

当水中的NaCl含量在 500×10^{-6} 以上时,絮体的形成受到阻碍而变成微细絮体,生成的矾花较细小松散^[11-14]。泡菜废水中含有大量的氯离子,因此,PAC絮凝作用下形成的絮体因微细的形态容易再次脱稳。聚丙烯酰胺具有强大的网捕、架桥功能,通过网捕和架桥的作用将PAC作用下形成的微小絮体聚集到一起,从而加大了絮体的矾花粒度、密度和结实性。而不同种类的PAM会因为分子量与内部分子链接方式的不同其网捕架桥的作用也出现差

异。在pH6、30℃条件下,阴离子PAM较其他助凝剂具有更显著的絮凝效果。因此,选择阴离子PAM作为助凝剂。

2.3 投加方式对絮凝效果的影响

固定温度30℃、pH为6,PAC投加量为150 mg/L,阴离子PAM投加量为25 mg/L,考察以下3种投加方式对絮凝效果的影响。1[#]、先加PAC再加PAM。2[#]、先加PAM再加PAC。3[#]、将PAM与PAC混合后再投加。对比结果见图2。

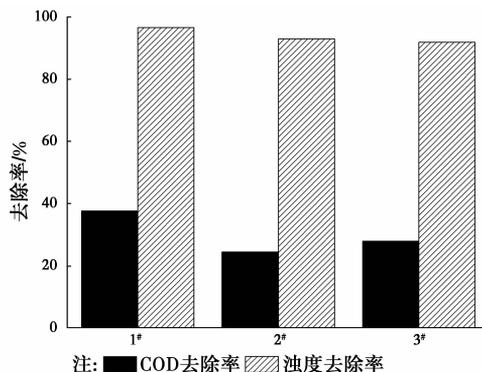


图2 投加方式对絮凝效果影响

Fig. 2 Effect of adding ways on flocculation

由图2可以看出,方式1[#]的效果都优于其他两种。因此,絮凝剂的投加方式确定为:先加PAC再加PAM。

2.4 PAC投加量对絮凝效果的影响

取200 mL水样置于250 mL烧杯中,调节pH为6,在30℃条件下投加25 mg/L阴离子PAM,改变PAC用量,絮凝效果见图3。

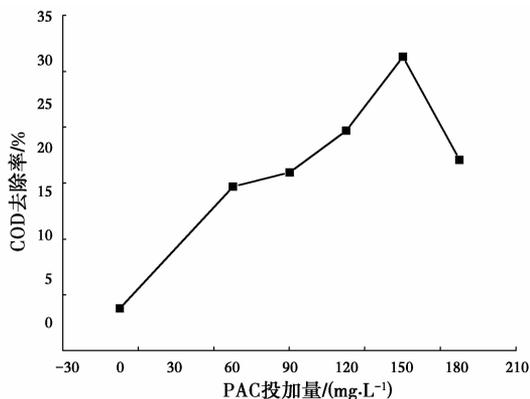


图3 PAC投加量对絮凝效果影响

Fig. 3 Effect of PAC dosage on flocculation

实验结果表明,在一定范围内随着PAC用量的增加,COD去除率随之增大,当用量为150 mg/L

时,去除率达到最大,再增加用量,絮凝效果呈急剧下降的趋势。当絮凝剂不足时,由于废水中胶体与悬浮物过量未达到完全絮凝,因此,在一定范围内絮凝效果随絮凝剂的增加而增强;当絮凝剂过量时,水中胶粒被过量絮凝剂包围,失去与其他胶粒结合的机会,导致形成的矾花越细小不易沉降。因此,确定 PAC 用量为 150 mg/L。

2.5 PAM 投加量对絮凝效果的影响

取 200 mL 水样置于 250 mL 烧杯中,调节 pH 为 6,在 30 °C 条件下投加 150 mg/L PAC,改变阴离子 PAM 用量,絮凝效果见图 4。

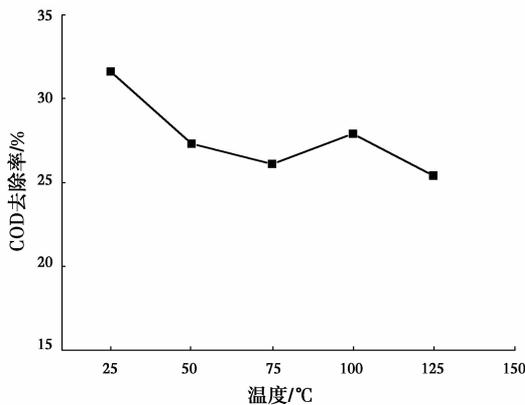


图 4 PAM 投加量对絮凝效果影响

Fig. 4 Effect of PAM dosage on flocculation

实验结果表明,随着 PAM 用量的增加,COD 去除率逐渐降低。PAM 作为有机高分子聚合物,强化了对水中在 PAC 作用下形成的微细颗粒的吸附架桥作用,PAM 对水中胶粒进行席卷、包裹,因而对 COD 和浊度去除率都因 PAM 的加入有所提高,且沉淀致密稳定,但过量的 PAM 导致胶粒表面因负荷过多的 PAM 分子而使胶粒之间斥力增大,从而出现复稳现象^[15]。因此,确定 PAM 投加量为 25 mg/L。

2.6 pH 对絮凝效果的影响

取 200 mL 水样置于 250 mL 烧杯中,在 30 °C 条件下投加 150 mg/L 的 PAC、25 mg/L 阴离子 PAM,调节不同的 pH,絮凝效果见图 5。

实验结果表明,随着 pH 的增加,COD 去除率也相应增大,当 pH 为 6 时,去除效果达到最佳,当 pH 继续增大时,去除效果都呈现出不同程度的下降。pH 值对絮凝作用的影响非常大,对胶体颗粒表面的电荷(Zeta 点位)、絮凝剂的性质和作用以及絮凝作用本身都有很大的影响^[16-19]。在 pH6 条件

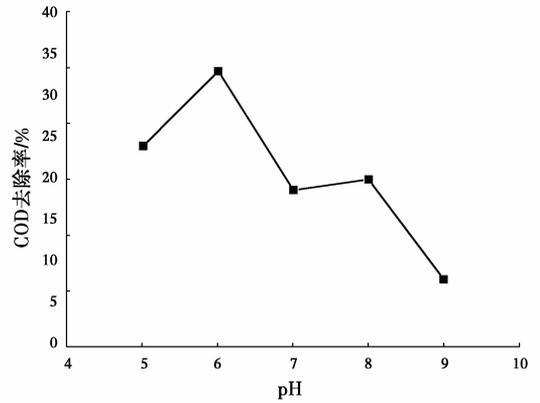


图 5 pH 对絮凝效果影响

Fig. 5 Effect of pH on flocculation

下,胶体颗粒表面的 Zeta 点位更有利于与絮凝剂的结合,从而发挥了絮凝剂的最大作用。因此,确定 pH=6。研究表明泡菜废水的 pH 范围在 5.5~6.5,因此,絮凝前无需调节 pH,在保证良好的絮凝效果的同时节省了絮凝剂,降低了成本。

2.7 温度对絮凝效果的影响

取 200 mL 水样置于 250 mL 烧杯中,在 pH 为 6 条件下投加 150 mg/L 的 PAC、25 mg/L 阴离子 PAM,调节不同的温度,絮凝效果见图 6。

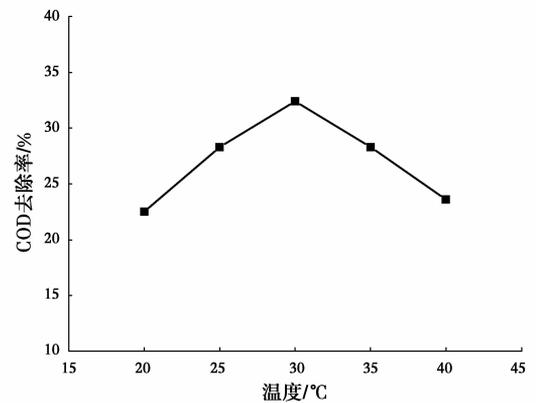


图 6 温度对絮凝效果影响

Fig. 6 Effect of temperature on flocculation

实验结果表明,在一定范围随着温度的增加,胶粒与絮凝剂结合反应的速度加快,从而絮体成长速度加快,COD 去除率增大;当温度控制在 30 °C 时,絮凝效果达到最佳,COD 去除率达到 32.4%,当温度继续升高,絮体水和作用也随之增大,去除率开始下降。水体的温度是絮凝反应、絮体成长、沉降分离等过程的重要控制因素^[20]。水温过低,水的黏度增大,水的剪切力对形成的絮体形成强大的撕裂作用使絮体细小而不易分离;水温过高,絮体水和作用增

大。总之,水温过高过低对絮凝作用均不利。因此,确定温度为 30 ℃。

2.8 搅拌速度对絮凝效果的影响

2.8.1 快搅速度 取 200 mL 水样置于 250 mL 烧杯中,在 pH 为 6、温度 30 ℃ 条件下投加 150 mg/L 的 PAC、25 mg/L 阴离子 PAM,固定慢搅速度为 90 r/min 搅拌 2 min,改变快搅速度搅拌 2 min,絮凝效果见图 7。

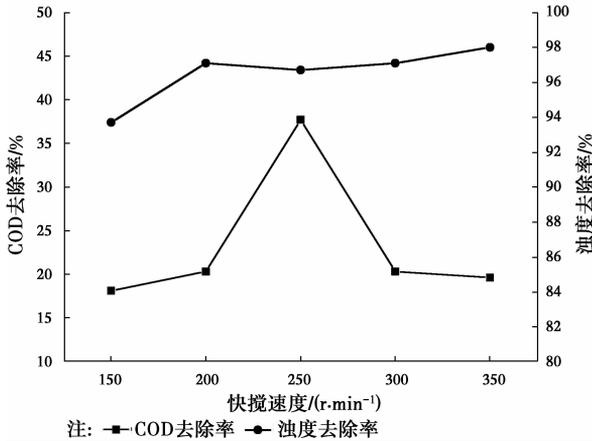


图 7 快搅速度对絮凝效果影响

Fig. 7 Effect of rapid stirring speed on flocculation

实验结果表明,随着快搅转速的增加,絮凝剂在水体中扩散和水力混合作用增强,从而不断增加絮凝剂与颗粒充分接触的机会,因此 COD 和浊度去除率都相应的提高了;当快搅转速设置为 250 r/min 时,絮凝效果达到最佳,COD 和浊度分别去除了 37.7%、96.7%;当转速继续增加时,浊度去除效果保持平稳,但过度的机械搅拌使得已形成的絮体在强大的水体作用下被打散,因而 COD 去除率开始呈下降趋势。因此,合适的机械搅拌可以增加絮凝剂与颗粒的接触机会使絮凝效果达到最佳^[20-22]。因此,确定快搅转速为 250 r/min,搅拌 2 min。

2.8.2 慢搅速度 取 200 mL 水样置于 250 mL 烧杯中,在 pH 为 6、温度 30 ℃ 条件下投加 150 mg/L PAC、25 mg/L 阴离子 PAM,固定快搅速度为 250 r/min 搅拌 2 min,改变慢搅速度搅拌 2 min,絮凝效果见图 8。

实验结果表明,随着慢搅转速的增加,对吸附和架桥的促进作用增强,COD 和浊度去除率都有不同幅度的提升,当慢搅速度为 90 r/min 时絮凝效果达到最好,COD 和浊度分别去除了 32.6%、98%;当转速继续增加时,过度的机械搅拌使得已形成的絮体

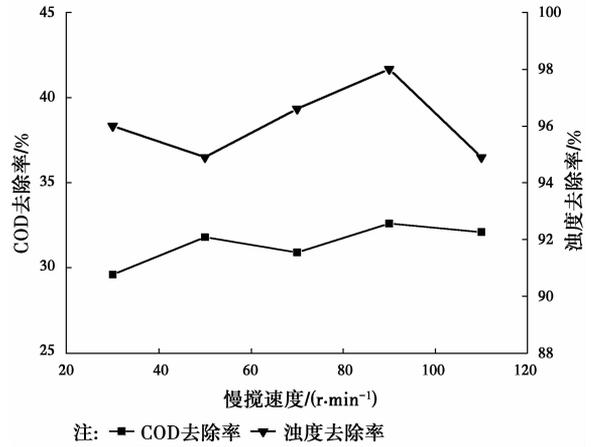


图 8 慢搅速度对絮凝效果影响

Fig. 8 Effect of slow stirring speed on flocculation

在强大的水体作用下被打散,因而浊度去除效果开始下降,COD 去除率也呈下降趋势。慢速搅拌是属于第二阶段的机械搅拌,目的是促进吸附和架桥作用,促使絮体生长^[20-22]。转速过低,不能达到迅速均匀的效果,转速过高,会导致已经形成的絮体结构再次分散。因此,确定慢搅速度为 90 r/min,慢搅 2 min。

3 结论

1) 对于所研究的泡菜废水,在聚合氯化铝(PAC)、聚合氯化铝铁(PAFC)、聚合硫酸铁(PFS)、碱式氯化铝、壳聚糖这 5 种絮凝剂单独作用的条件下,以 COD 去除率作为衡量指标时,聚合氯化铝(PAC)的絮凝效果最好,对 COD 与浊度的去除率分别达到了 33.4%、57.1%。当采用阴离子 PAM 作为助凝剂时,COD 与浊度的去除率分别提升至 37.7%、96.7%。并且,PAC 单独作用下生成矾花细小松散不易沉降,引入 PAM 后矾花较大密实沉于杯底,这说明 PAC 与 PAM 联合处理泡菜废水是有效的,并且对后续处理有很大的帮助。

2) 对于所研究的泡菜废水,先投加 150 mg/L 的 PAC,再投加 25 mg/L 的 PAM,在 pH=6、温度 30 ℃ 条件下快搅(250 r/min)2 min,再慢搅(90 r/min)2 min 絮凝效果达到最佳,COD 和浊度去除率分别达到了 37.7%、96.7%。

3) 由于废水中含有大量的氯离子,絮凝对 COD 有一定去除效果且对浊度的去除效果比较显著,这为泡菜废水的后期处理过程提供了很好的基础。

参考文献:

- [1] 四川省农业厅. 三年翻一番 四川泡菜产业上新台阶[J]. 四川农业科技, 2012(3):6.
Sichuan provincial agriculture department . Three years to double the new level of Sichuan pickles industry [J]. Science and Technology of Sichuan Agriculture, 2012 (3):6. (in Chinese)
- [2] 李燕群, 冉丹, 杨坪, 等. 关于四川泡菜行业废水排放的几点思考[J]. 环境科学与管理, 2012(2):19-21.
LI Y Q, RAN D, YANG P, et al. Some considerations about the wastewater discharge of Sichuan pickle industry [J]. Environmental Science and Management, 2012(2):19-21. (in Chinese)
- [3] 赵希锦, 常明庆, 王敏. 四川泡菜行业高浓含盐废水资源化处理技术研究[C]//2013 中国环境科学学会学术年会论文集(第五卷), 2013.
ZHAO X J , CHANG M Q, WANG M. Pickles, Sichuan Style industries with high concentration of salt resources wastewater treatment technology research institute of environmental science [C]//Chinese Environmental Science Society Symposium (Fifth Volumes). China: Institute of Environmental Sciences, 2013. (in Chinese)
- [4] HOSANG Y, JAEHONG K, HOON H, et al. Cleaner production option in a food (kimchi) industry [J]. Journal of Cleaner Production, 2001(1): 35-41.
- [5] 李琛, 葛红光, 刘军海, 等. 超声波辅助活性炭吸附处理高浓度食品废水的研究[J]. 食品工业科技, 2014(11): 202-205.
LI C, GE H G, LIU J H, et al. Study on the treatment of high concentration food wastewater by ultrasonic assisted active carbon adsorption [J]. Food Industry Science and Technology, 2014 (11): 202-205. (in Chinese)
- [6] 常明庆, 赵希锦, 刘继宁, 等. 四川泡菜产业面临的环境问题及对策研究[J]. 环境科学与管理, 2014(9): 167-170.
CHANG M Q, ZHAO X J, LIU J N, et al. Environmental problems pickles, Sichuan style industry and countermeasures [J]. Environmental Science and Management, 2014(9):167-170. (in Chinese)
- [7] 骆丽君, 沈澄英. 用 PAC 与 PAM 复合絮凝剂处理印染废水[J]. 化工时刊, 2003(8):49-51.
LUO L J, SHEN C Y. Treatment of printing and dyeing wastewater with PAC and PAM composite flocculant [J]. Journal of Chemical Industry, 2003(8): 49-51. (in Chinese)
- [8] GUDE V G. Wastewater treatment in microbial fuel cells-an overview [J]. Journal of Cleaner Production, 2016(5):287-307.
- [9] VILLE K, TOIVO K, RÄMÖ J, et al. Recent applications of electrocoagulation in treatment of water and wastewater; a review [J]. Green and Sustainable Chemistry, 2013, 3(2):89-121.
- [10] 赵芳, 蒲彪, 刘兴艳, 等. PAFC 与 PAM 复合絮凝剂处理泡菜废水[J]. 食品与发酵工业, 2011(12):81-83.
ZHAO F, PU B, LIU X Y, et al. PAFC and PAM composite flocculant to treat wastewater pickled cabbage [J]. Food and Fermentation Industry, 2011 (12):81-83. (in Chinese)
- [11] ZHE L, YONG J L, PETER K, et al. Poly aluminum chloride (PAC) enhanced formation of aerobic granules: Coupling process between physicochemical-biochemical effects [J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 284:1127-1135.
- [12] OZANA S, PIES M. Application of H-infinity robust controller on PAC [J]. IFAC Proceedings Volumes, 2010, 43(24):126-131.
- [13] 严镜海, 蔡树芝. 细颗粒泥沙絮凝沉降与含盐量关系的初步分析[J]. 海洋通报, 1984(1):71-78.
YAN J H, CAI S Z. Preliminary analysis of the relationship between fine particle sediment flocculation settling and salt content [J]. Ocean Bulletin, 1984(1): 71-78. (in Chinese)
- [14] 王振北. 水处理絮凝工艺强化及颗粒形态控制技术[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2013.
WANG Z B. Water treatment flocculation process intensification and particle morphology control technology research [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2013. (in Chinese)
- [15] 包雨云, 黄雄斌, 施力田, 等. 机械搅拌用于水处理中混凝过程的研究[J]. 水处理技术, 2003(1):28-31.
BAO Y Y, HUANG X B , SHI L T, et al. Study on the coagulation process in water treatment [J]. Water Treatment Technology, 2003(1):28-31. (in Chinese)
- [16] 李峰. 絮凝剂、助凝剂联合强化混凝改善水质的研究[D]. 天津: 天津大学, 2007.
LI F. Study on the improvement of water quality by the combination of flocculant and coagulant aid [D]. Tianjin: Tianjin University, 2007. (in Chinese)
- [17] LI X X, ZHANG Y J, ZHAO X L, et al. The characteristics of sludge from enhanced coagulation

- processes using PAC/PDMDAAC composite coagulants in treatment of micro-polluted raw water [J]. Separation and Purification Technology, 2015(6): 125-131
- [18] ZENG Y B, YANG C Z, ZHANG J D, et al. Feasibility investigation of oily wastewater treatment by combination of zinc and PAM in coagulation/flocculation [J]. Journal of Hazardous Materials, 2007 (8): 991-996.
- [19] YANG Y Y, SONG S S, ZHAO Z D. Graphene oxide (GO)/polyacrylamide (PAM) composite hydrogels as efficient cationic dye adsorbents [J]. Physicochemical and Engineering Aspects, 2017, 513: 315-324.
- [20] 孙翠珍. 新型聚合铝铁—有机复合絮凝剂的混凝性能及其絮体特性研究[D]. 济南: 山东大学, 2012.
- SUN C Z. Study on coagulation performance and flocculation characteristics of a new type of polymeric aluminum ferric organic composite flocculant [D]. Jinan: Shandong University, 2012. (in Chinese)
- [21] SERKAN B, YALÇIN Ş Y, ALPER E Y, et al. The effect of stirring speed and current density on removal efficiency of poultry slaughterhouse wastewater by electrocoagulation method [J]. Desalination, 2011, 10: 103-107.
- [22] GUILLAUME G, OLIVIER L, AZA A, et al. Wastewater treatment by radial freezing with stirring effects [J]. Water Research, 2003(5): 2520-2524.

(编辑 王秀玲)