



累托石在啤酒废水处理中的应用研究*

曾德芳 方 勇 袁继祖

(武汉理工大学资源与环境工程学院, 湖北 武汉 430070)

摘 要 利用累托石作为主要原料,制备出一种用于啤酒废水处理的新型复合絮凝剂;该絮凝剂的最佳配方为,改性累托石:有机高分子絮凝剂=40:1(质量比);该复合絮凝剂处理啤酒废水时的最佳加量为,1%复合絮凝剂(ml):啤酒废水 $COD(mg \cdot L^{-1})=1:210$;它可除去啤酒废水中有机污染物(COD)77.5%,除去固体悬浮物(SS)94.5%,达到国家综合污水I级排放标准。与目前采用的“厌氧-好氧生物法”相比,啤酒废水的处理效率提高了33.3%、处理成本下降了31.7%、设备投资减少50%左右。

关键词 啤酒废水 累托石 复合絮凝剂 废水处理

Study on Application of Rectorite in Treatment of Beer Wastewater

Zeng Defang Fang Yong Yuan Jizu

(School of Resource and Environmental Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan, Hubei 430070)

Abstract Using rectorite as the main raw material, a novel composite flocculant used for beer wastewater treatment has been prepared. Its prescription should be that modified rectorite: organic polymer flocculant = 40:1 (mass rate), and the best dosage for this flocculant to treat beer wastewater should be that 1% composite flocculant (ml): $COD(mg \cdot L^{-1}) = 1:210$. The efficiencies for this flocculant to remove COD and SS in beer wastewater come to 77.5% and 94.5% respectively, so that beer wastewater treated by this flocculant was able to pass the standard I of wastewater synthesis drainage of our country. The efficiency, cost and investment for this flocculant to treat beer wastewater enhanced 33.3%, reduce 31.7% and about 50% respectively, compared with traditional biochemical process of treating beer wastewater.

Key words beer wastewater rectorite composite flocculant wastewater treatment

我国是世界五大啤酒生产国之一^[1],在生产大量啤酒的同时,也向环境中排放大量废水,对环境造成污染。据统计,我国每生产1t啤酒就要产生15t废水^[2]。目前,我国每年排放的啤酒生产废水已达2.5亿t。因此,提高啤酒废水处理效率、降低处理成本,已成为啤酒行业急待解决的重要课题。我们从我国国情出发,利用累托石作主要原料,制备出一种复合絮凝剂,用于啤酒废水的一级强化处理,取得了较好的效果,对有机污染物(COD)的去除率达77.5%,固体悬浮物(SS)的去除率达94.5%。与目前的“厌氧-好氧生物法”相比,在同样达到国家排放标准的前提下,本法处理效率提高了33.3%,处理成本下降31.7%,设备投资减少50%左右,经济效益明显,在啤酒废水处理领域具有重要应用价值。

1 实验部分

1.1 主要实验仪器和药剂 SZ-1型六联搅拌机, QM-500陶瓷球磨机,1000W可调电炉,24号标准口10球玻璃回流冷凝器,24号标准口250ml锥形烧瓶,孔径为 $0.45\mu m$ 、直径为60mm的CN-CA滤膜,吸滤瓶,MP-10微型真空泵,中速定量滤纸,50ml酸式滴定管,pHS-2C数字酸度计,BA210型1/万克数

显式微量电子称,FN101-3A型鼓风干燥箱,CS-111自动纯水蒸馏器,5ml移液管,1000ml烧杯。

天然累托石,累托石含量70%,细度 ≤ 325 目,比表面积 $260m^2/g$,密度 $2.77g/cm^3$,湖北钟祥产;水溶性有机高分子絮凝剂,为分子量40万左右的多糖类有机高分子,简称PX,自制;三氯化铝,分析纯;重铬酸钾,分析纯;硫酸亚铁铵,分析纯;硫酸,分析纯;硫酸银,化学纯;邻苯二甲酸氢钾,分析纯;1,10-菲绕啉指示剂,分析纯;多聚磷酸钠,分析纯;碳酸钠,分析纯;氢氧化钠,分析纯。

1.2 处理水样 取自武汉华润啤酒厂水处理工段初沉池出水, $COD=420mg \cdot L^{-1}$, $SS=680mg \cdot L^{-1}$, $pH=6\sim 9$ 。

1.3 实验方法 先用碳酸钠、三氯化铝试剂等对天然累托石进行改性并制成铝改性累托石,以提高累托石的吸附性能,然后将它与水溶性有机高分子絮凝剂PX按质量比20:1至70:1等6种不同比例混合后,再将它们与水配制成质量分数为1%的改性累托石复合絮凝剂水溶性工作液,分别在相同加量(ml数)和工艺条件下,对啤酒废水进行同比絮凝实验,从中找出性价比最好的改性累托石与PX复合的最佳配方。复合絮凝剂最佳配方确定后,

*湖北省2004年科技攻关项目(项目编号:2004AA301C77)

再进行最佳加量(ml 数)的同比试验,以确定它在不同浓度啤酒废水中所对应的最佳加量。最后,将最佳处理结果与目前的生物法进行对比,以确定本絮凝剂及其处理工艺的性价比或优劣势所在。

1.4 改性累托石制备 将一定量的碳酸钠和多聚磷酸钠加入到含量为 20% 的天然累托石水合浆液中,经 1500r/min 的高速搅拌后,将其投入到陶瓷球磨机中滚磨 3h,取出并密封陈化 24h 后得到钠化累托石浆液,备用;再用一定量的氢氧化钠和三氯化铝配制成饱和溶液,并在 70℃ 和 100r/min 下搅拌 3h,然后将其密封陈化 24h,得铝交联剂备用;最后,将制得的钠化累托石浆液与铝交联剂按一定质量比混合后,在常温和 100r/min 条件下搅拌 5h,过滤、烘干、粉碎研磨后,获得改性累托石絮凝剂粉料。

1.5 改性累托石复合絮凝剂制备 将改性累托石絮凝剂粉料与水溶性有机高分子絮凝剂(PX),按质量比 20:1 至 70:1 等 6 种不同比例混合后,再将它们与水配制成质量浓度为 1% 的改性累托石复合絮凝剂水溶性工作液,供絮凝实验用。

1.6 絮凝实验及其分析 共做两组絮凝实验,一组是确定累托石复合絮凝剂最佳配方比例的絮凝实验;另一组是确定其最佳加量的絮凝实验。最佳配方比例的确定实验:分别向 6 个盛有 500ml 相同污水的 1000ml 烧杯中,加入相同体积、不同混合比例的 1% 的累托石复合絮凝剂工作液,加毕在 SZ-1 型六联搅拌机和 100r/min 转速下搅拌 5 min,然后让其其自然沉降完全(约 10min),取各样上清液按国标^[3-4]进行 COD、SS 含量测定,COD、SS 去除率最高时的比例,即为该复合絮凝剂的最佳配方比例。最佳投加量的确定实验是:按以上确定的最佳配方比例,将改性累托石与 PX 混合后,再与水配制出 1% 的改性累托石复合絮凝剂工作液,以 6 种不同的加量(ml)分别加入 6 个盛有 500ml 相同污水的 1000ml 烧杯中,在 SZ-1 型六联搅拌机和 100r/min 转速下搅拌 5min,然后让其其自然沉降完全(约 10min),取各样上清液按国标^[3-4]进行 COD、SS 含量测定,COD、SS 去除率最高时的加量,即为该复合絮凝剂处理此浓度啤酒废水的最佳加量。

2 结果与讨论

2.1 累托石复合絮凝剂最佳配方确定 将改性累托石与 PX,按 20:1 至 70:1 等 6 种不同的比例(质量比)混合后,再将它们与水配制成质量浓度为 1% 的改性累托石复合絮凝剂水溶性工作液,然后分别向 6 个盛有 500ml 相同污水的 1000ml 烧杯中加

入 3ml 复合絮凝剂工作液,加毕在 SZ-1 型六联搅拌机和 100r/min 转速下搅拌 5min,然后让其其自然沉降完全(约 10 min),取各样上清液按国标^[3-4]进行 COD、SS 含量的测定,结果见表 1。

表 1 不同配方复合絮凝剂处理啤酒废水的结果

序号	改性累托石:PX(质量比)	COD 去除率		SS 去除率	
		原水 COD / mg·L ⁻¹	COD 去除率 / %	原水 SS / mg·L ⁻¹	SS 去除率 / %
1	20:1	420	61	680	85
2	30:1	420	67	680	88
3	40:1	420	71	680	93
4	50:1	420	70	680	92
5	60:1	420	67	680	90
6	70:1	420	66	680	85

由表 1 可看出,3 号样的处理效果最好,即 COD、SS 的去除率分别达到 71% 和 93%,高于其它 5 个水样,因此该复合絮凝剂的最佳配方应为,改性累托石:PX = 40:1(质量比)。

2.2 累托石复合絮凝剂最佳投加量确定 按以上确定的最佳配方(40:1),将改性累托石与 PX 混合后,再与水配制出 1% 的改性累托石复合絮凝剂工作液,以 6 种不同的加量(ml)分别加入 6 个盛有 500ml 相同污水的 1000ml 烧杯中、在 SZ-1 型六联搅拌机和 100r/min 转速下搅拌 5min,然后让其其自然沉降完全(约 10min),取各样上清液按国家标准^[3-4]进行 COD、SS 含量的测定,结果见表 2。

表 2 不同加量复合絮凝剂处理啤酒废水结果

序号	复合絮凝剂加量 / ml	吨污水耗絮凝剂成本 / 元·t ⁻¹	COD 去除率		SS 去除率	
			原水 COD / mg·L ⁻¹	COD 去除率 / %	原水 SS / mg·L ⁻¹	SS 去除率 / %
1	0.5	0.21	420	59	680	84.0
2	1.0	0.42	420	66	680	89.0
3	1.5	0.63	420	73	680	92.0
4	2.0	0.82	420	77.5	680	94.5
5	2.5	1.03	420	77.2	680	95.0
6	3.0	1.24	420	77.0	680	95.5

由表 2 可看出,4 号样的处理效果最好,即 COD、SS 的去除率分别达到 77.5% 和 94.5%,虽然 SS 的略低于 5 号、6 号,但从整个性价比来看,仍是 4 号最好。因此,复合絮凝剂的最佳加量:1% 复合絮凝剂(ml):啤酒废水 COD(mg·L⁻¹) = 1:210。

2.3 絮凝剂一级强化处理工艺与传统工艺比较

2.3.1 处理工艺比较:本絮凝剂的一级强化处理工艺为,啤酒废水→格栅→调节池→初沉池→絮凝沉淀池→过滤→达标排放。传统处理工艺^[2,9]为,啤酒废水→格栅→调节池→初沉池→厌氧生化池→好氧生



化池→二沉池→过滤→达标排放。

从比较结果可看出,本絮凝剂的一级强化处理工艺,在同样达到国家排放标准的前提下,较传统工艺大为简化,处理成本低、投资少、效率高。

2.3.2 两种工艺主要技经指标比较:结果见表 3。

表 3 两种工艺主要技经指标比较

比较项目		处理工艺	
		本絮凝剂一级强化	传统生化
原水	SS/mg·L ⁻¹	680	680
	COD/mg·L ⁻¹	420	420
出水	SS/mg·L ⁻¹	37.4	57.8
	COD/mg·L ⁻¹	94.5	51.24
去除率/%	SS	94.5	91.5
	COD	77.5	87.8
达标情况		达到综合排放 I 级	
日处理污水/m ³ ·d ⁻¹		20000	15000
吨废水处理成本/元·t ⁻¹		0.82	1.20
设备投资/万元		4000	8000
主要参数的性价比		94.5	73.2

从表 3 可看出,本絮凝剂的一级强化处理工艺与传统的生化处理工艺相比,在同样达到国家 I 级排放标准($SS \leq 70$, $COD \leq 100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)的前提下^[9],污水的处理效率提高了 33.3%,处理成本下降 31.7%,设备投资减少 50%,经济优势明显;虽然本工艺较传统工艺的 COD 去除率低 10%,但由于其吨废水处理成本(0.82 元·t⁻¹)低于传统工艺的(1.2 元·t⁻¹),故总的主要参数的性价比(77.5/0.82)仍要高出传统工艺(87.8/1.2)29%,更符合我国国情。

2.4 絮凝剂絮凝机理研究 首先看累托石的结构特征与其吸附性能之间的关系。天然累托石属于钠钙层状结构的铝硅酸盐黏土矿物,其晶体结构由钠云母结构层($(\text{Na}, \text{Ca}, \text{K})_2(\text{Al})_4[\text{Si}_6\text{Al}_2]\text{O}_{20}(\text{OH})_4$)与蒙脱石结构层($(\text{Na}, \text{Ca})_{0.33}(\text{Al}, \text{Mg})_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)构成的规则混层,结构单元层高 2.47nm(含 2 层水分子),包含了 4 个硅(铝)-氧四面体晶片,2 个铝(镁)-氧八面体晶片和 2 个分别对应于钠云母与蒙脱石结构的层间域。其中,蒙脱石层间域中存在着可交换的水合阳离子(如 Ca^{2+} 、 Na^+ 、 K^+ 等)和层间水等,就决定了它在垂直层面方向有可膨胀性和较大的内、外表面积,使其具有较强的吸附和阳离子交换性能,因而对水中的金属阳离子和微粒均有一定的吸附性^[7]。但因天然累托石的层间域较小,使之吸附分子的能力受限^[9]。累托石钠化后,其亲水性和离子交换性增强^[9],加入铝交联剂后使其层间域中引入聚合交联柱,来取代原先存在的可交换阳离子,此时累

托石的混层结构变为层柱状二维分子筛型结构,而导致其粒径变小、外表面积变大、吸附性能提高^[10],层间域进一步开放、撑大,吸附范围进一步扩大。所以,钠化铝交联改性累托石的吸附性能,明显优于未改性天然累托石。

另一方面,絮凝剂中 PX 作为水溶性有机高分子絮凝剂,分子中含大量 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{COOH}$ 等亲水的富电子基团,不仅可通过螯合作用除去水中的金属离子,还可通过电中和、氢键和架桥作用将水中微粒(包括 COD 等物)凝聚成较大絮体而聚沉下来。

因此,絮凝剂中主要起吸附作用的改性累托石,与主要起架桥作用的 PX 相互协同互补,使絮凝性能大增,将水中细小絮粒凝结在一起,形成更大更致密的絮体,聚合度和凝聚能力大为增强,从而使该絮凝剂的沉降速度和吸附性能都远高于其他絮凝剂^[11]。

3 结论

利用累托石作为主要原料制备出一种新型复合絮凝剂,用于啤酒废水的一级强化处理,效果明显。在试验最佳条件下处理的啤酒废水, COD 去除率达 77.5%、SS 的去除率达 94.5%,均达到国家综合污水 I 级排放标准。它与目前的“厌氧-好氧生物法”相比,处理效率提高了 33.3%,处理成本下降 31.7%,设备投资减少 50%左右,在我国啤酒废水处理行业具有推广应用价值。

参考文献

- 1 小雨. 2003 年世界啤酒产量前 25 个国家[J]. 酿酒科技, 2005(20)
- 2 李庆召,等. 啤酒废水处理技术进展[J]. 工业水处理, 2005, (4)
- 3 GB 11901-89, 水质悬浮物的测定(重量法)[S]
- 4 GB 11914-89, 水质化学需氧量的测定(重铬酸钾法)[S]
- 5 Kudita I, et al. A study of industrial anaerobic treatment of opaque beer brewery wastewater in a tropical climate using a full-scale UASB reactor seeded with activated sludge[J]. Process Biochemistry, 2005, 40(2):593~599
- 6 GB 8978-1996, 污水综合排放标准[S]
- 7 王晓蓉,等. 有机黏土矿物对污染环境修复的研究进展[J]. 环境化学, 1997, 16(1):1~13
- 8 赵小蓉,等. 累托石处理氨氮废水的试验研究[J]. 工业水处理, 2003, 23(2):37~39
- 9 鲍世聪,等. 改性黏土矿物的吸附机理初探[J]. 矿物岩石地球化学通报, 1997(16):29~30
- 10 孙家寿,等. 累托石层孔材料在废水处理中的应用研究(VI)——糖蜜废水的处理[J]. 武汉化工学院学报, 2003, 25(12):26~29
- 11 陈复. 水处理技术及药剂大全[M]. 北京:中国石化出版社, 2000