

絮凝法处理斑点叉尾鲷鱼宰杀废水的研究

刘晨俊 过世东

(江南大学食品学院,江苏 无锡 214122)

摘要 通过比较不同絮凝剂对斑点叉尾鲷鱼宰杀废水的处理效果,得出聚合硫酸铁(PFS)的絮凝效果最佳的结论。并且研究了静置时间、pH 值、聚合硫酸铁用量、搅拌时间和温度对处理斑点叉尾鲷鱼宰杀废水絮凝效果的影响,得出最佳絮凝条件为:静置时间 4 h, pH 值为 9, 聚铁用量 6 g/L, 搅拌时间 6 min, 温度 20℃。此时蛋白质、COD_{Cr}及 SS 的去处率分别达到了 91.65%、88.42% 和 99.30%。

关键词 絮凝法;斑点叉尾鲷鱼;宰杀废水;废水处理

中图分类号:X703.1 文献标识码:A 文章编号:1004-693X(2007)05-0044-03

Treatment of wastewater from channel catfish slaughtering by flocculation method

LIU Chen-jun, GUO Shi-dong

(College of Food Science and Technology, Southern Yangtze University, Wuxi 214122, China)

Abstract The effects of different flocculants on treatment of wastewater from channel catfish slaughtering were compared, which showed that PFS was the most efficient flocculant. The effects of placing time, pH, dosage of PFS, mixing time and temperature on treatment of wastewater were studied, and the results showed that under the optimum flocculation conditions i.e. placing time is 4 h, pH value 9, dosage of PFS 6 g/L, mixing time 6 minutes, and temperature 20℃, the removal rate of protein, COD_{Cr} and SS can reach 91.65%, 88.42% and 99.30% respectively.

Key words flocculation method; channel catfish; slaughterhouse wastewater; wastewater treatment

2005 年,全国废水排放总量为 524.5 亿 t(其中,工业废水排放量为 243.1 亿 t,生活污水排放量为 281.4 亿 t)^[1],屠宰废水的排放量约占全国工业废水排放量的 6%。屠宰废水来自畜禽类、鱼类宰杀加工,是我国最大的有机污染源之一。与畜禽类相比,鱼类屠宰后血水难以收集,其排放废水主要有有机污染物为蛋白质,同时 COD_{Cr}、SS 等指标均较高。本文通过比较不同絮凝剂对宰杀废水的处理效果研究,得到了最佳絮凝条件。

1 实验部分

1.1 水样及水质

水样取自江苏泰兴江泰食品厂,主要是宰杀斑点叉尾鲷鱼后的血水与自来水的混合物,水样呈红色,有血腥味, pH 值为 6.90~8.00,蛋白质质量浓度(考马斯亮蓝法)为 1.00~2.10 mg/mL, COD_{Cr}值(GB

11914—89)为 2 000~9 000 mg/L,固体悬浮物 SS(GB 11901—89)为 150~700 mg/L,水样会随采样时间和季节不同在上述范围内变化。

1.2 试剂与设备

聚合硫酸铁(固体,常州市清流水处理剂有限公司生产),G-250 考马斯亮蓝(BS),牛血清蛋白(BR),硫酸铝钾(KAl(SO₄)₂),结晶氯化铝(AlCl₃·6H₂O),硫酸亚铁(FeSO₄·7H₂O),硫酸银,硫酸汞,硫酸重铬酸钾,硫酸亚铁铵,邻苯二甲酸氢钾,1,10-菲罗啉,95%乙醇,85%磷酸,氢氧化钠,均为分析纯。

MP200-1 电子天平,DELTA 320S 酸度计,HH 系列恒温水浴锅,UV-2100 紫外可见分光光度计,磁力搅拌器,秒表。

1.3 实验方法

1.3.1 絮凝剂的选择

将硫酸铝钾,结晶氯化铝,硫酸亚铁,聚合硫酸

铁配制成 10 g/L 水溶液。向 250 mL 烧杯中分别加入 200 mL 废水 ,用 H₂SO₄ 和 NaOH 溶液调节 pH 值为 9 ,放置在 30℃ 水浴锅中静置 30 min ,然后在 150 r/min 搅拌下分别加入上述已配好的溶液 20 mL ,搅拌 2 min 后放入水浴锅中静置 2h ,取上清液测定各水样的 COD_{Cr} 及蛋白质质量浓度 ,作 2 个平行 ,取平均值(表 1)。

表 1 不同絮凝剂的絮凝效果

絮凝剂	用量/ (mg·L ⁻¹)	蛋白质去 除率/%	COD _{Cr} 去 除率/%	上清液 颜色	底层絮体 大小
KAl(SO ₄) ₂	1000	16.43	18.64	灰色	较少
AlCl ₃ ·6H ₂ O	1000	12.71	7.86	红色	少
FeSO ₄ ·7H ₂ O	1000	22.74	23.68	浅灰色	多而密
聚铁	1000	32.59	42.10	浅灰色	多而密

注 :原废水 pH 值 7.20 ,蛋白质质量浓度 1 517.84 μg/mL ,ρ(COD_{Cr})为 3 255.70 mg/L。

1.3.2 聚合硫酸铁絮凝处理废水

250 mL 烧杯中加入 200 mL 废水 ,用 H₂SO₄ 和 NaOH 溶液调节 pH 值 4 至 11 ,在 150 r/min 的搅拌条件下加入不同量的 100 g/L 聚合硫酸铁(PFS)溶液 ,放入恒温水浴锅中静置 ,取上清液测定 COD_{Cr} 及蛋白质质量浓度。

2 结果与讨论

2.1 絮凝剂的选择

由表 1 可知聚铁的絮凝效果最佳 ,且聚铁与铝系和人工合成有机絮凝剂相比较 ,无毒性^[2] ,因此可广泛应用于源水、饮用水、自来水、工业用水、工业废水及生活污水的处理^[3]。

2.2 聚合硫酸铁絮凝(PFS)处理废水

通过比较不同絮凝剂的使用效果 ,确定使用聚合硫酸铁絮凝处理斑点叉尾鲷鱼宰杀废水。张景宏等^[4]的研究表明 ,PFS 对屠宰废水的 COD 去除率较高。李亚峰等^[5]试验了 5 种混凝剂处理屠宰废水的效果 ,也得到相似结果。

2.2.1 聚合硫酸铁用量对絮凝效果的影响

实验初始数据如下 :原废水 pH 值为 8.00 ,蛋白质质量浓度 2 171.39 μg/mL ,ρ(COD_{Cr})为 7 403.16 mg/L ,水温 8℃ ,搅拌 2 min ,静置 12 h 后得到 PFS 对絮凝效果的影响(图 1)。

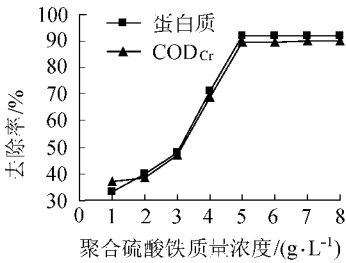


图 1 聚合硫酸铁质量浓度对絮凝效果的影响

由图 1 可知 :聚合硫酸铁的浓度对絮凝效果有很大影响。絮凝效果随着聚合硫酸铁浓度的增加而增大。聚合硫酸铁的质量浓度达到 5 g/L 时 ,出现峰值 ,继续增加浓度 ,絮凝效果趋于平缓。图中 COD_{Cr} 的去除率与蛋白质的去除率相差不大。鱼类屠宰废水相对于畜禽屠宰废水 ,浓度较低 ,所含胶体粒子少 ,因此聚合硫酸铁的浓度较大^[6]。

2.2.2 pH 值对絮凝效果的影响

原废水 pH 值 8.00 ,蛋白质质量浓度 2 171.39 μg/mL ,ρ(COD_{Cr})为 7 403.16 mg/L ,聚合硫酸铁质量浓度为 5 g/L ,水温 14℃ ,搅拌 2 min ,静置 12 h 后可以得到 pH 值对絮凝效果的影响(图 2)。

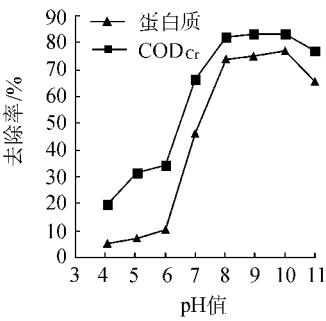


图 2 pH 值对絮凝效果的影响

由图 2 可知 :pH 值对絮凝效果影响很大。随着 pH 值的升高 ,絮凝效果逐渐增大 ,当 pH 值为 8 至 10 时 ,絮凝效果较好。

2.2.3 搅拌时间对絮凝效果的影响

原废水 pH 值为 8.00 ,蛋白质质量浓度为 2 171.39 μg/mL ,ρ(COD_{Cr})为 7 403.16 mg/L ,聚合硫酸铁质量浓度 5 g/L ,水温 14℃ ,静置 12 h 后得到搅拌时间对絮凝效果的影响(图 3)。

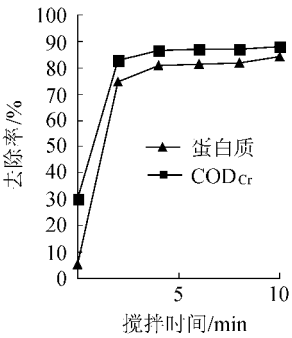


图 3 搅拌时间对絮凝效果的影响

由图 3 可知 :搅拌时间对絮凝效果有一定影响 ,搅拌与不搅拌对絮凝效果的影响很大。随着搅拌时间的增加 ,絮凝效果不断增大 ,但趋势较为平缓。

2.2.4 静置时间对絮凝效果的影响

由图 4 可知 :静置时间对絮凝效果的影响相对较小。随着静置时间的延长 ,絮凝效果缓慢增大 ,当静置时间超过 2.5 h 时 ,絮凝效果反而减小。

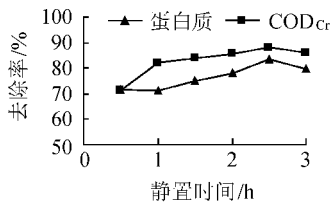


图4 静置时间对絮凝效果的影响

2.2.5 最佳絮凝条件的确定

正交实验及结果见表2至表4。静置时间 ,pH 值 ,聚合硫酸铁质量浓度 ,搅拌时间 ,温度分别设为 A ,B ,C ,D ,E。

表2 正交实验因素水平

水平	静置时间 (A)/h	pH 值 (B)	聚合硫酸铁 质量浓度 (C)(g·L ⁻¹)	搅拌时间 (D)/min	温度 (E)/℃
1	1	7	3	4	10
2	2	8	4	6	20
3	3	9	5	8	30
4	4	10	6	10	40

表3 正交实验结果

实验 序号	水平值					蛋白质 去除率/ %	COD _{Cr} 去除率/ %
	静置 时间	pH 值	聚合硫酸铁 质量浓度	搅拌 时间	温度		
1	1	1	1	1	1	6.07	22.51
2	1	2	2	2	2	46.23	62.81
3	1	3	3	3	3	86.47	86.90
4	1	4	4	4	4	92.40	90.54
5	2	1	2	3	4	27.51	44.00
6	2	2	1	4	3	13.93	40.34
7	2	3	4	1	2	91.68	90.39
8	2	4	3	2	1	84.31	85.02
9	3	1	3	4	2	82.14	82.31
10	3	2	4	3	1	91.96	87.78
11	3	3	1	2	4	29.68	40.34
12	3	4	2	1	3	43.55	59.88
13	4	1	4	2	3	91.24	83.23
14	4	2	3	1	4	86.04	83.67
15	4	3	2	4	1	53.31	66.33
16	4	4	1	3	2	34.88	54.38

注 :原废水 pH 值 7.25 , ρ (蛋白质)为 2113.37 $\mu\text{g}/\text{mL}$, ρ (COD_{Cr})为 8120.11 mg/L 。

由表4的极差分析可知 :①对于蛋白质去除率 ,各个因素的影响大小主次分别为 :聚合硫酸铁用量 > pH 值 > 静置时间 > 搅拌时间 > 温度 ,A₄B₃C₄D₂E₂ 是蛋白质去除率可能好的水平。②对于 COD_{Cr} 去除率 ,各个因素的影响大小主次分别为 :聚合硫酸铁质量浓度 > pH 值 > 温度 > 静置时间 > 搅拌时间 ,A₄B₄C₄D₄E₂ 是 COD_{Cr} 去除率可能好的水平。上述两个可能好的水平 ,主要不同在于 pH 值和搅拌时间。pH 值都是两者的第二大影响因素 ,搅拌时间是蛋白质去除率的第四大影响因素 ,是 COD_{Cr} 去除率的最小影响因素。

通过平衡蛋白质去除率与 COD_{Cr} 去除率可能好

表4 正交实验结果分析

参数	蛋白质去除率/%				
	K ₁	K ₂	K ₃	K ₄	极差 R
静置时间	231.17	217.43	247.33	265.47	48.04
pH 值	206.96	238.16	261.14	255.14	54.18
聚铁含量	84.56	170.60	338.96	367.28	282.72
搅拌时间	227.34	251.46	240.82	241.78	24.12
温 度	235.65	254.93	235.19	235.63	19.74

参数	COD _{Cr} 去除率/%				
	K ₁	K ₂	K ₃	K ₄	极差 R
静置时间	262.76	259.75	270.31	287.61	27.86
pH 值	232.05	274.60	283.96	289.82	57.77
聚铁含量	157.57	233.02	337.90	351.94	194.37
搅拌时间	256.45	271.40	273.06	279.52	23.07
温 度	261.64	289.89	270.35	258.55	31.34

注 :K₁ ,K₂ ,K₃ ,K₄ 分别对应水平 1 2 3 4 的 4 次去除率之和 ,R 为对应 K₁ ,K₂ ,K₃ ,K₄ 中的最大数减去最小数。例如 :根据表3 可看出 :pH 值的蛋白质去除率中 ,K₁ = 6.07 + 27.51 + 82.14 + 91.24 = 206.96 ;K₂ = 46.23 + 13.93 + 91.96 + 86.04 = 238.16 ;K₃ = 86.47 + 91.68 + 29.68 + 53.31 = 261.14 ;K₄ = 92.40 + 84.31 + 43.55 + 34.88 = 255.14 ,对应的 R = 261.14 - 206.96 = 54.18。

的水平 ,得出使用聚合硫酸铁絮凝处理斑点叉尾鲷鱼宰杀废水最佳条件为 A₄B₃C₄D₂E₂ ,这里的下标分别代表各水平值(表2) ,即静置时间 4 h ,调节废水 pH 值为 9 ,聚合硫酸铁质量浓度 6 g/L ,搅拌时间 6 min ,温度 20℃。

2.3 最佳絮凝条件下的废水处理效果

表5 数据反映了在聚合硫酸铁最佳絮凝条件下对废水的处理效果。

表5 废水处理效果

指标	上清液 颜色	pH 值	ρ (蛋白质)/ ($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	ρ (COD _{Cr})/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	ρ (SS)/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)
原废水	深红 ,浑浊	6.94	2026.51	7220.65	359.68
絮凝后 废水	浅黄 ,透明	4.19	169.21	836.15	2.51
去除率/%	—	—	91.65	88.42	99.30

3 结 论

实验中 ,通过比较不同絮凝剂对斑点叉尾鲷鱼宰杀废水处理效果 ,得出聚合硫酸铁絮凝效果较好 ,并对其絮凝条件进行了研究 ,得出最佳絮凝条件为 :静置时间 4h ,pH 值 9 ,聚合硫酸铁质量浓度为 6g/L ,搅拌时间 6min ,温度 20℃。此时蛋白质 ,COD_{Cr} 及 SS 的去除率分别达到了 91.65% ,88.42% 和 99.30%。

一般来说 ,单独靠一种方法实施是不能达到很高净化率的 ,由于化学絮凝法具有设备简单、费用低、适用性强、维护操作易掌握、间歇或连续运行皆可等优点^[7] ,因此可作为斑点叉尾鲷鱼宰杀废水的预处理 ,配合超滤和纳滤方法一起使用 ,从而使废水的蛋白质浓度和 COD_{Cr} 值达到排放标准。

(下转第 54 页)

吸附到藻细胞表面 ,聚合物的数量、分子量、聚合物中正电荷密度影响混凝剂的除藻效率 ,混凝剂制备时应综合考虑以上因素。

致谢 :此研究得到哈尔滨工业大学马军教授的支持与指导 ,特此致谢 !

参考文献 :

[1] POURIS S. A fatal microcystin in intoxication in haemodialysis nmit in caruan[J]. Brazil Lancet ,1998 ,35(2) 21-26.
[2] CHENG WEN-po ,YU Ruey-fang ,CHI Chen-hsun. Influence of eutrophication on the coagulation efficiency in reservoir water

(上接第 40 页)

由以上计算结果可见 ,南宁污水处理厂全部投产运行后 ,各功能区的水环境容量 ,除邕江饮用、工业用水区的 C_0 因不受南宁市的排污影响而不变外 ,其他功能区的增加值均为正值 ,而且最小增加量为 235 t/a。

6 结 语

由以上分析计算结果可知 ,南宁市污水处理厂投入运行后 ,排入邕江的 COD 和 NH_3-N 比投产前分别减少了 86.2% 和 98.2% ;邕江的 COD 和 NH_3-N 的环境容量分别增加了 1 786 t/a、479 t/a。总之 ,南

(上接第 46 页)

参考文献 :

[1] 国家环境保护总局 . 2005 年中国环境状况公报[R]. 北京 :国家环境保护总局 ,2006 :27.
[2] 董士平 ,熊剑娟 ,龚效忠 ,等 . 聚合硫酸铁混凝剂的毒性测定[J]. 工业水处理 ,198(4) :55.
[3] 何铁林 . 水处理化学品手册[K]. 北京 :化学工业出版社 ,2000 :82-83.

(上接第 49 页)

参考文献 :

[1] 刘凌 ,崔广柏 ,郝振纯 . 多氯联苯在土壤水环境中生物降解过程规律研究[J]. 水利学报 ,2000(6) 6-13.
[2] 吴文海 ,徐杰 . 多氯联苯降解方法研究进展[J]. 宁夏大学学报 :自然科学版 ,2001 ,22(2) 203-205.
[3] 贾凌云 ,付彦 ,杨凤林 . 生物降解多氯联苯的研究进展[J]. 现代化工 ,2002 ,22(增刊) 24-28.
[4] 吴春芳 ,吴星五 . 有机污染物的微生物处理研究进展[J]. 四川环境 ,2006 ,25(5) 71-80.
[5] 殷培杰 ,李培军 . 土壤和沉积物中多氯联苯污染的生物修复机理研究进展[J]. 环境污染治理技术与设备 ,2005 ,6(1) :1-7.
[6] 张玉玲 ,张兰英 ,任何军 ,等 . 高产絮凝剂复合菌的基因

[J]. Chemospher ,2003 ,53(7) :773-778.
[3] 栾兆坤 ,汤鸿霄 . 聚合铝形态分布特征及转化规律[J]. 环境科学学报 ,1988 ,8(2) :146-155.
[4] 周群英 ,高廷耀 . 环境工程微生物学[M]. 北京 :高等教育出版社 ,2002 :324-326.
[5] 和彦苓 . 铭天青 S—溴化十六烷基三甲胺分光光度法测定水中钼[J]. 中国卫生检验杂志 ,2000 ,10(4) :431-432.
[6] 赵华章 ,杨宏伟 ,蒋展鹏 ,等 . 混凝沉淀过程中铝系混凝剂的形态转化规律[J]. 中国环境科学 ,2005 ,25(2) :183-187.
[7] 王志红 ,崔福义 . 混凝-沉淀工艺对残余铝去除的影响[J]. 水处理技术 ,2005 ,31(7) 69-72.

(收稿日期 2007-02-04 编辑 :高渭文)

宁市污水处理厂全部投入运行后 ,邕江的水质将得到明显的改善。

参考文献 :

[1] 方子云 . 水资源保护工作手册[K]. 南京 :河海大学出版社 ,1988 :435-436.
[2] 广西南宁市水利局 ,广西水文水资源南宁分局 . 邕江水域纳污能力分析计算[R]. 2005 :30-35.
[3] 袁弘任 ,魏开涓 ,吴国平 . 水资源保护管理基础[M]. 北京 :中国水利水电出版社 ,1996 :104-108.
[4] 广西壮族自治区水利厅 . 广西壮族自治区水功能区划研究[R]. 南宁 :广西壮族自治区水利厅 ,2002 :150-151.

(收稿日期 2006-03-21 编辑 :徐 娟)

[4] 张景宏 ,陆书凯 ,陈宗仁 . 用化学法处理屠宰污水的试验研究[J]. 工业水处理 ,1988 ,8(2) 39.
[5] 李亚峰 ,陈思荣 . 混凝沉淀法处理屠宰废水的试验研究[J]. 化工给排水设计 ,199(4) :15.
[6] 常青 . 水处理絮凝学[M]. 北京 :化学工业出版社 ,2003 :52-53.
[7] 王占生 ,刘文君 . 微污染水源饮用水处理[M]. 北京 :中国建筑工业出版社 ,1999 :57-58.

(收稿日期 2006-11-30 编辑 :高渭文)

分型及絮凝效果研究[J]. 中国给水排水 ,2006 ,22(11) :36-44.

[7] BLANCHARD M ,TEIL M J ,OLLIVON D ,et al. Origin and distribution of polyaromatic hydrocarbons and polychlorobiphenyls in urban effluents to wastewater treatment plants of the Paris area (France) [J]. Water Research ,2001 ,35(15) 3679-3687.
[8] 张景明 ,胡冠九 ,周春宏 ,等 . 多氯联苯的气相色谱/质谱/质谱(GC/MS/MS)法测定[J]. 中国环境监测 ,2003 ,19(3) 5-8.
[9] 杨琦 ,刘海珠 ,尚海涛 ,等 . 反硝化菌对萘的吸附实验研究[J]. 油气田地面工程 ,2006 ,25(3) 29.
[10] 房芳 ,张兰英 ,杨雪梅 ,等 . 双酚 A 高效降解菌的筛选与降解特性[J]. 吉林大学学报 :理学版 ,2005 ,43(6) :874-876.

(收稿日期 2006-09-13 编辑 :高渭文)