

## 正交试验优选絮凝法处理甘草酸废水的研究

李 祝, 胡立新, 程 亮, 万端极

(湖北工业大学化学与环境工程学院, 湖北 武汉 430068)

甘草酸广泛应用于食品、医药、化妆品、烟草等工业。甘草酸废水是在工业提取甘草中甘草酸时酸沉后产生的上清液。废水具有强酸性, 而且在废水中含有大量氨基酸和黄酮类物质, 其采用重铬酸钾作为氧化剂测定出的化学耗氧量(COD<sub>Cr</sub>) 在 15 000 mg/L 左右, 电导率为 15 000 us/cm, 色度在 1 000 倍左右。废水色度高, 用生化法不易处理。目前可以采用膜技术来处理该类废水, 能够得到甘草黄酮、甘草酸等副产品, 但是废水本身含盐量过高带来用膜处理能耗过高和膜设备一次性投资过大的问题。絮凝法是一种简单有效的固液两相体系分离方法, 既可作为独立的操作单元, 也可和其他固液方法组合使用, 作为预处理、中间处理或深度处理的手段, 不需要发生相变和化学变化, 能耗低、分离效果好。因此本研究结合甘草酸废水的特性, 利用絮凝法处理甘草酸废水, 筛选合适的絮凝剂并寻找最佳的絮凝方案。

### 1 仪器与材料

755S 紫外分光光度计, PHS—2C 数显酸度计, FA2004N 分析天平, Anke TDL—5 离心机, THZ—82 水浴恒温振荡器, HH—4 数显恒温水浴锅, 101—1 型电热鼓风恒温干燥箱, SX—4—10 型马弗炉。

5% XF-5 高效絮凝剂(河北大鹏环保科技有限公司), 0.4% 聚二甲基二烯丙基氯化铵(HCA)、0.5% DC-491 脱色絮凝剂、0.4% 聚合氯化铝(PAC)[凯米沃特(宜兴)净化剂有限公司], 0.5% SG 田菁胶(灌南县宏图植物胶厂), 0.5% SW—01 型阳离子淀粉(东营国丰精细化工有限责任公司)。复合絮凝剂由单一絮凝剂按一定体积配比制备。

甘草酸废水是甘草在提取生产过程中酸沉后的上清液, pH 值大都在 2.5 左右, COD<sub>Cr</sub> 值在 15 000 mg/L 以上, 色度在 1 000 倍左右。

### 2 方法与结果

2.1 絮凝剂的筛选: 取若干容器, 各加入相同量的废水, 分别加入不同种类的单一絮凝剂或复合絮凝剂, 先快搅再慢搅, 静置, 立刻开始观察并持续观察

30 min, 记下初始矾花产生的时间、形态和沉降时间, 测定水样的色度和吸光度, 计算絮凝率, 衡量各种絮凝剂的絮凝效果, 结果见表 1。可见 PAC、DC-491、XF-5 对甘草酸废水处理效果明显, 其絮凝率分别达到了 60.6%、76.3%、56.1%, 故选择 PAC 和 DC-491 进行复合絮凝剂试验。PAC 和 DC-491 按体积比 8:1.4:1.1:1 配比进行絮凝试验, 结果复合絮凝剂的絮凝率要明显低于单一絮凝剂 DC-491。因此选择单一絮凝剂 DC-491。

絮凝率 = (未絮凝前水样的吸光度值 - 絮凝后水样的吸光度值) / 未絮凝前水样的吸光度值 × 100%

表 1 不同絮凝剂的絮凝效果

Table 1 Flocculent effects of different flocculants

絮凝剂	絮凝率/%	絮凝剂	絮凝率/%
田菁胶	13.40	HCA	5.44
PAC	60.60	PAC-DC-491 (8:1)	63.50
XF-5	56.10	PAC-DC-491 (4:1)	67.20
阳离子淀粉	10.70	PAC-DC-491 (1:1)	59.10
DC-491	76.30		

2.2 DC-491 处理甘草酸废水影响因素的考察: 取若干容器, 各加入相同量的废水, 其中一只作为空白对照, 考察投加量、温度、pH 值的影响, 其中改变一个因素时其他两个因素均保持不变, 记录絮凝现象。

2.2.1 pH 值变化的影响: 见图 1。

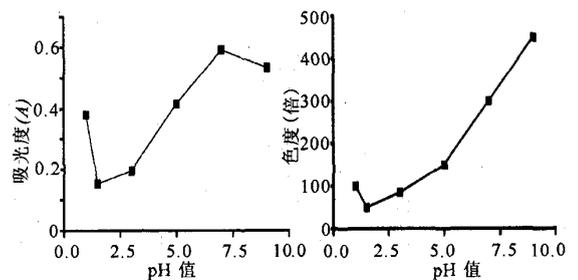


图 1 pH 值的变化对 DC-491 絮凝效果的影响

Fig. 1 Effect of pH value changes on flocculation of DC-491

在 pH 为 1.5 左右, 其絮凝效果显著, 对色度去除作用也较好, DC-491 在 pH 值低时水解产生大量的阳离子可以通过吸附电中和作用, 使溶液中的负

电荷被中和而失稳,与此同时加入的絮凝剂因水解产生大量的絮状物;当 pH 值降低至 1.5 时,溶液中无絮凝现象发生,是由于溶液中的聚合物不能形成聚合体产生絮凝;随着 pH 的增加絮凝效果下降,由于随着 pH 值的上升超过 1.5 时,影响了 DC-491 的水解,从而影响了絮凝效果。同时色度是因为 pH 值的不断升高促进溶液内的黄酮类化合物结构产生可逆性变化,主要是电子转移和重排,使颜色加深至深黄色。

2.2.2 温度变化的影响:见图 2。在温度为 30 ℃ 时,吸光度最低,其絮凝效果显著,而且对色度的去除效果也较好。在 15~30 ℃ 时,吸光度是不断降低的,其絮凝效果越来越明显,随着温度的升高溶液中的颗粒在水分子热运动的碰撞下作不规则的布朗运动,这种无规则运动必然导致颗粒相互碰撞且其碰撞速率也不断增大。当颗粒完全脱稳后,一经碰撞就发生絮凝。但是随后絮凝效果反而下降,是由于温度使溶液内的分子热运动加强,胶体的布朗运动也更加明显,使胶体的运动速度加快使其有足够的动能来克服重力作用从而悬浮在溶液中,同时水温的不断升高也会影响 DC-491 的水解,使其絮凝效果降低。

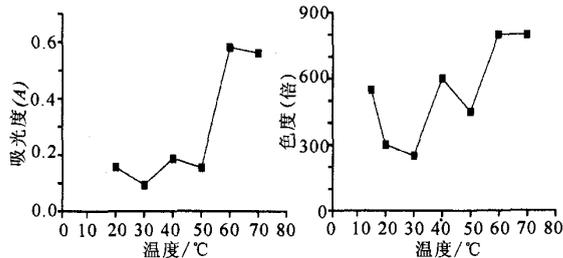


图 2 温度的变化对 DC-491 絮凝效果的影响  
Fig. 2 Effect of temperature changes on flocculation of DC-491

2.2.3 投加量变化的影响:见图 3。DC-491 投加量在 1~7 mL 絮凝效果明显,色度去除的效果也越来越明显,其原因在于通过吸附电中和作用和吸附-架桥作用产生絮凝体进行絮凝。在 DC-491 的投加量不断升高时,絮凝效果反而下降,是由于 DC-491 相对过量,对溶液中的胶体产生了“胶体保护”作用,反而影响了絮凝效果。

2.3 正交试验设计和结果:根据单因素试验结果选择絮凝剂投加量(A)、pH 值(B)和温度(C)为考察因素,每个因素选择 3 个水平,采用  $L_9(3^4)$  正交表进行试验。因素水平见表 2,结果见表 3。

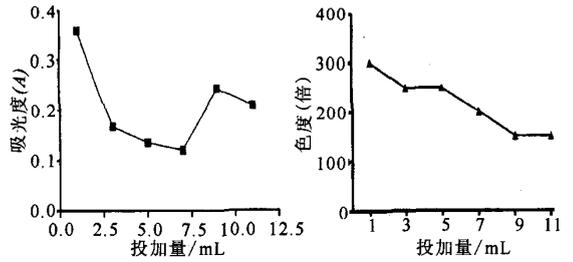


图 3 投加量的变化对 DC-491 絮凝处理效果的影响  
Fig. 3 Effect of concentration changes on flocculation of DC-491

表 2 因素水平  
Table 2 Factors and levels

水 平	因 素		
	A/mL	B	C/℃
1	6.8	1	30
2	7	1.5	40
3	7.2	2	50

表 3  $L_9(3^4)$  正交试验结果

Table 3 Results of  $L_9(3^4)$  orthogonal test

试验号	A	B	C	浊度
1	1	1	1	200
2	1	2	2	180
3	1	3	3	204
4	2	1	2	24
5	2	2	3	23
6	2	3	1	22
7	3	1	3	26
8	3	2	1	43
9	3	3	2	25
$K_1$	195	83	88	
$K_2$	23	76.3	76	
$K_3$	31	84	84	
R	3.02	0.61	0.96	

由极差大小可知因素重要性为投加量>温度>pH 值。可见最佳絮凝方案为  $A_2B_2C_2$ , 即 pH 值为 1.5, 温度为 40 ℃, 投加量为 7 mL。

### 3 讨论

结果可见,合适的絮凝剂和絮凝方案可以使絮凝效果高达 76.3%, 但并未达到 100%, 要从根本上解决此类废水的污染问题,考虑絮凝法与其他技术结合构成集成技术来彻底解决,如将絮凝法与膜技术结合,单纯采用膜技术处理此类废水膜的负荷大,故投资大、运行费用高,采取本絮凝法大量减轻膜的负荷,必定会降低废水处理投资和运行成本;絮凝法与生化法结合,此废水的化学需氧量(COD)值高,单纯采用生化法很难降解且投资大,采用本絮凝法大大降低 COD 值,能使生化处理极易完成。