

# 絮凝法去除玉米淀粉废水COD条件的研究

周继柱, 冯春晖, 王国瑞, 沈天曦, 马 凯, 张志平

神美科技有限公司, 河北 河间  
Email: zhoujizhu@126.com

收稿日期: 2021年3月2日; 录用日期: 2021年4月2日; 发布日期: 2021年4月12日

## 摘 要

玉米淀粉是一种重要工业原料, 但生产过程会产生大量废水, 为减小对环境的污染, 需要对玉米淀粉废水进行处理, 以使水质能够达到排放标准。本文研究了絮凝法对玉米淀粉废水COD去除的条件, 如: 絮凝剂的种类、助凝剂类型、合适的水溶液pH以及絮体的沉降时间。通过多次实验结果, 可以看出聚合硫酸铁作絮凝剂投加1000 ppm, 阴离子聚丙烯酰胺做助凝剂投加1 ppm, 水溶液pH值控制在6~8, 沉降时间在30 min左右时较为合适, 有较高的经济适用性。

## 关键词

玉米淀粉废水, 絮凝, COD去除

## Study on the Condition of COD Removal from Corn Starch Wastewater by Flocculation

Jizhu Zhou, Chunhui Feng, Guorui Wang, Tianmeng Shen, Kai Ma, Zhiping Zhang

Smedic Technology Co. Ltd., Hejian Hebei  
Email: zhoujizhu@126.com

Received: Mar. 2<sup>nd</sup>, 2021; accepted: Apr. 2<sup>nd</sup>, 2021; published: Apr. 12<sup>th</sup>, 2021

## Abstract

Corn starch is an important industrial raw material, but the production process will produce a lot of wastewater, in order to reduce the environmental pollution, it is necessary to treat the waste-

文章引用: 周继柱, 冯春晖, 王国瑞, 沈天曦, 马凯, 张志平. 絮凝法去除玉米淀粉废水 COD 条件的研究[J]. 水污染及处理, 2021, 9(2): 53-63. DOI: 10.12677/wpt.2021.92007

water of corn starch, so that the water quality can meet the discharge standard. This paper studies the conditions of COD removal of corn starch wastewater by flocculation, such as the types of flocculants, the types of coagulant AIDS, the appropriate pH of aqueous solution and the sedimentation time of flocculates. Through many experimental results, it can be seen that 1000 ppm of poly-ferric sulfate is used as flocculant, 1 ppm of anionic polyacrylamide is used as coagulant, pH value of the aqueous solution is controlled at 6~8, and the sedimentation time is about 30 min. It is more appropriate and has high economic applicability.

## Keywords

Corn Starch Wastewater, Flocculation, COD Removal

Copyright © 2021 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

玉米是世界的三大粮食作物之一，每年产量可达 6 亿吨左右，美国和中国的玉米产量分别占据世界总产量的 34% 和 22%，分别位于世界第一和第二位[1]。玉米产量丰富，用途广泛，是粮食作物中用量最大的工业原料[2]。玉米深加工产业也因此被誉为“黄金产业”。自 20 世纪 80 年代以来，玉米深加工产业开始在我国快速发展，不断引进先进技术及设备，建起了一批生产规模在 10 万吨甚至百万吨以上的玉米深加工企业[3]。玉米深加工行业的发展，为提高玉米附加值、稳定玉米产区经济、稳定提高农民收益、服务三农做出了重大贡献[4]。

其中玉米淀粉是一种非常重要的工业原料，被广泛应用于各种行业，如食品工业、制酒、制药、纺织、化工等。但是玉米淀粉生产过程用水量很大，通常为 5~13 m<sup>3</sup>/吨玉米，也就意味着随着淀粉的生产，会产生大量的淀粉废水，有人估计每生产 1 体积的淀粉就会产生 10~20 倍的废水。废水主要来源于玉米输送洗涤水、玉米浸泡水、胚芽分离、黄浆废水等工艺过程水，除此以外，还有少量地面冲洗水。玉米淀粉废水为酸性高浓度有机废水，COD 值在 8000~30,000 mg/L 之间，BOD 值在 5000~20,000 mg/L 之间，SS 值为 3000~5000 mg/L，pH 4~6。这些废水主要含有淀粉、蛋白质、有机酸、尘土、矿物质及少量的油脂，易腐败发酵，排入江河消耗水中的氧气，促进藻类及水生植物繁殖，排入量过大时，会使得河流严重缺氧，发生厌氧腐败，散发臭味，鱼、虾、贝类等水生动物可能窒息死亡，对环境造成重大污染。

目前淀粉废水通常采用絮凝法来处理，为研究絮凝法去除淀粉废水 COD 的合适条件，经与邢台某集团协商，取现场二沉池出水进行水中 COD 的去除实验。

## 2. 水处理系统概况

### 2.1. 系统简介

该污水处理系统日处理污水约 1.5 万方，水处理工艺为厌氧 + 好氧 + 深度处理工艺，出水水质指标执行《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB18918-2002)一级 A 排放标准。

### 2.2. 水厂进、出水水质参数

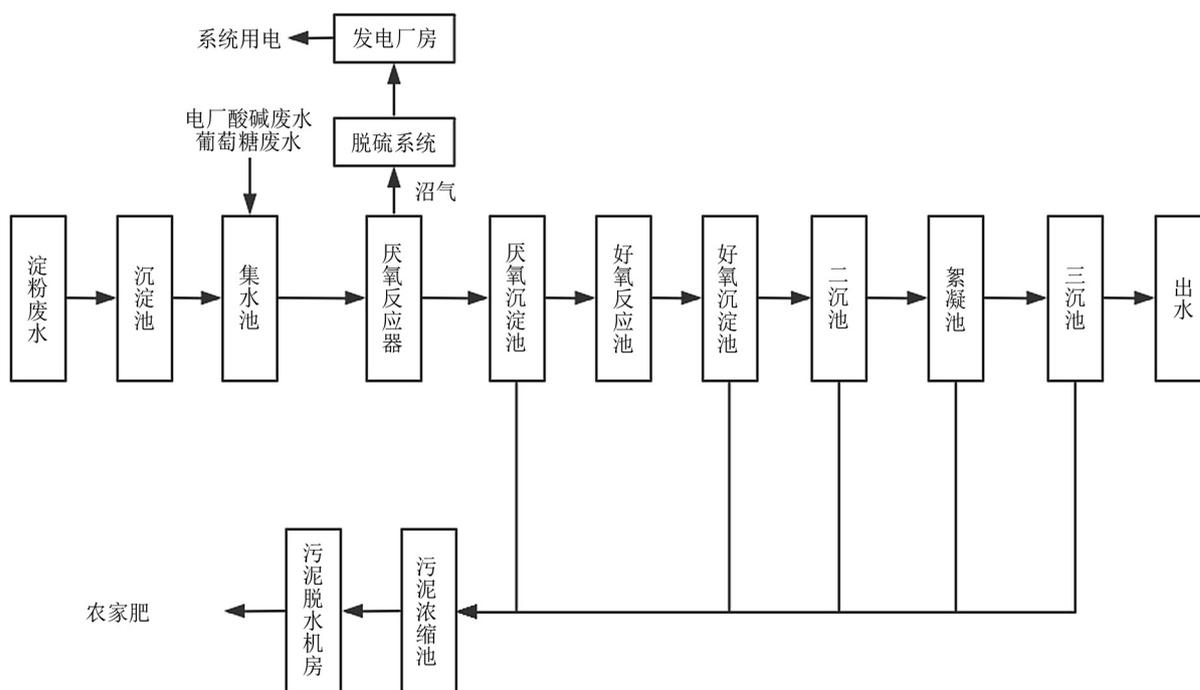
水厂进、出水水质如表 1 所示：

**Table 1.** The water quality of the in and out of the sewage treatment plant**表 1.** 水厂进、出水水质

参数	COD (mg/L)	NH <sub>4</sub> -N (mg/L)	SS (mg/L)	TN (mg/L)	TP (mg/L)
进水	8000	75	1200	300	50
出水	≤50	≤5	≤10	≤15	≤0.5

### 2.3. 系统工艺简介

淀粉废水首先进入沉淀池进行沉淀，在集水池中与电厂酸碱废水及葡萄糖废水混合进行初步 pH 调节，然后进入生化池进行生化处理，其中厌氧系统所产生的沼气进入发电系统，污水再进入好氧系统，然后进入二沉池实现泥水分离，部分污泥回流至生化池，另一部分进入储泥池进行污泥处理；上清液经絮凝池进行深度处理，再进入三沉池沉淀，上清液溢流排出。具体工艺流程图如下(图 1):

**Figure 1.** Process flow chart of water plant**图 1.** 水厂工艺流程图

### 3. 絮凝机理

絮凝沉淀法属于物理化学处理法的代表方法，将絮凝剂与助凝剂加入，使胶体溶液的稳定性降低，去除分散状态有机物的稳定性，使之形成凝聚状态的大颗粒物质，并将其从水中分离出来[5] [6]。该方法的主要处理对象是水中的胶体杂质和微小悬浮物[7]。无机絮凝剂、有机絮凝剂和微生物絮凝剂是絮凝剂的三类主要代表。无机絮凝剂用量小、沉降速度快、对浊度和色度去除效果较好、造价低、适用性强，主要为聚铝类絮凝剂和聚铁类絮凝剂；有机絮凝剂以季铵盐、聚胺盐和聚丙烯酰胺类絮凝剂为主；由于微生物絮凝剂具有无二次污染，毒害性小，絮凝效果好等优点，近年来逐渐成为研究焦点。对研究者而言，高效、环保、成本低的絮凝剂是研究的主要目标[8] [9] [10] [11] [12]。

## 4. 实验方案

### 4.1. 化学需氧量(COD)检测方法

GB/T11914-1989《水质-COD 的测定重铬酸钾法》。

### 4.2. 实验药剂

#### 4.2.1. 检测试剂

1) 重铬酸钾标准溶液  $c(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0.250 \text{ mol/L}$ 。

将重铬酸钾( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ )置于  $120^\circ\text{C}$  烘干 2 h, 准确称取 12.258 g 重铬酸钾溶于水中, 定容至 1000 ml。

2) 硫酸-硫酸银溶液: 称取 10g 硫酸银( $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ )加到 1000 mL 浓硫酸( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )中使之溶解, 放置 1~2 天使其溶解, 避光保存, 使用前小心摇动。  $\rho = 100 \text{ g/L}$ 。

3) 试亚铁灵指示剂。

1,10-菲绕啉(1,10-phenanthroline monohy drate, 商品名为邻菲罗啉、1,10-菲罗啉等)指示剂溶液。

溶解 0.7 g 七水合硫酸亚铁于 50 ml 水中, 加入 1.5 g 1,10-菲绕啉, 搅拌至溶解, 稀释至 100 ml。

4) 硫酸亚铁铵标准溶液。

$\text{C}[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] \approx 0.05 \text{ mol/L}$ 。

称取 19.5 g 硫酸亚铁铵溶解于水中, 加入 10 ml 硫酸, 待溶液冷却后稀释至 1000 ml。

临用前, 必须用重铬酸钾标准溶液准确标定硫酸亚铁铵溶液的浓度; 标定时应做平行双样。

取 5.00 ml 重铬酸钾标准溶液置于锥形瓶中, 用水稀释至约 50 ml, 缓慢加入 15 ml 硫酸, 混匀, 冷却后加入 3 滴(约 0.15 ml)试亚铁灵指示剂, 用硫酸亚铁铵滴定, 溶液的颜色由黄色经蓝绿色变为红褐色即为终点, 记录下硫酸亚铁铵的消耗量  $V(\text{ml})$ 。以此计算硫酸亚铁铵标准溶液的浓度。

#### 4.2.2. 实验试剂

三氯化铁、聚合硫酸铁(PFS)、硅酸铝铁、聚合氯化铝(PAC)、阴离子聚丙烯酰胺溶液(1/1000)、阳离子聚丙烯酰胺溶液(1/1000)、非离子聚丙烯酰胺溶液(1/1000)、氢氧化钠、硫酸。

### 4.3. 实验设备

COD 消解仪、锥形瓶、酸式滴定管、pH 计、烧杯等。

### 4.4. 实验水样

实验用水取自邢台某集团污水处理系统中二沉池出水, 水质情况如下表 2:

Table 2. Experimental water quality

表 2. 实验水样水质

PH	COD (mg/L)	SS (mg/L)	氨氮(mg/L)
5.6	158	18	0.4

### 4.5. 实验方案

① 取水厂二沉池出水, 测量其中 COD 含量, 分别放入几个 500 ml 的烧杯中, 加入不同的实验药剂搅拌均匀, 再投加氢氧化钠溶液调节水中 pH 值, 使水中的 pH 值维持在中性环境, 再投加聚丙烯酰胺搅拌絮凝, 沉降 30 min 后, 取各个水样的上清液测量其 COD 含量;

② 选取①中 COD 去除效果较好的药剂,使用氢氧化钠及硫酸进行 pH 值的调节,验证 pH 值对 COD 去除的影响。

③ 选取①中 COD 去除效果较好的药剂,维持②中合适的 pH 值,选用三种型号的聚丙烯酰胺(PAM)进行对比实验,筛选适合实际应用的聚丙烯酰胺。

④ 选取①中 COD 去除效果较好的药剂,维持②中合适的 pH 值,以及③中筛选出的聚丙烯酰胺,搅拌均匀后,沉降不同时间,分析沉降时间对对 COD 去除的影响。

通过以上步骤,逐步筛选出确定适合玉米淀粉废水 COD 去除的絮凝剂、助凝剂、pH 及沉降时间等影响因素。

## 5. 实验数据分析

### 5.1. 絮凝剂筛选

絮凝剂是进行絮凝沉降的关键,筛选一款合适的絮凝剂,能够极大地提高玉米淀粉废水 COD 的去除效果。本次实验选用三氯化铁、聚合硫酸铁、硅酸铝铁、聚合氯化铝进行絮凝实验,实验结果如表 3:

**Table 3.** Flocculation experimental data

**表 3.** 絮凝实验数据

组别	实验药剂	投加量	COD 含量(mg/L)	COD 去除率(%)
原水水样	—	—	158	—
A	1 三氯化铁 + PAM	0.3 ml + 0.5ml	102	35.44
	2 三氯化铁 + PAM	0.4 ml + 0.5 ml	92	41.77
	3 三氯化铁 + PAM	0.5 ml + 0.5 ml	73	53.80
	4 三氯化铁 + PAM	0.6 ml + 0.5 ml	79	50.00
	5 三氯化铁 + PAM	0.7 ml + 0.5 ml	78	50.63
	6 三氯化铁 + PAM	0.8 ml + 0.5 ml	81	48.73
B	1 PAC + PAM	0.3 ml + 0.5 ml	99	37.34
	2 PAC + PAM	0.4 ml + 0.5 ml	85	46.20
	3 PAC + PAM	0.5 ml + 0.5 ml	81	48.73
	4 PAC + PAM	0.6 ml + 0.5 ml	76	51.90
	5 PAC + PAM	0.7 ml + 0.5 ml	74	53.16
	6 PAC + PAM	0.8 ml + 0.5 ml	79	50.00
C	1 硅酸铝铁 + PAM	0.3 ml + 0.5 ml	108	31.65
	2 硅酸铝铁 + PAM	0.4 ml + 0.5 ml	97	38.61
	3 硅酸铝铁 + PAM	0.5 ml + 0.5 ml	90	43.04
	4 硅酸铝铁 + PAM	0.6 ml + 0.5ml	86	45.57
	5 硅酸铝铁 + PAM	0.7 ml + 0.5 ml	85	46.20
	6 硅酸铝铁 + PAM	0.8 ml + 0.5 ml	87	44.94
D	1 聚合硫酸铁 + PAM	0.3 ml + 0.5 ml	95	39.87
	2 聚合硫酸铁 + PAM	0.4 ml + 0.5 ml	72	54.43
	3 聚合硫酸铁 + PAM	0.5 ml + 0.5 ml	61	61.39
	4 聚合硫酸铁 + PAM	0.6 ml + 0.5 ml	58	63.29
	5 聚合硫酸铁 + PAM	0.7 ml + 0.5 ml	56	64.56
	6 聚合硫酸铁 + PAM	0.8 ml + 0.5 ml	61	61.39

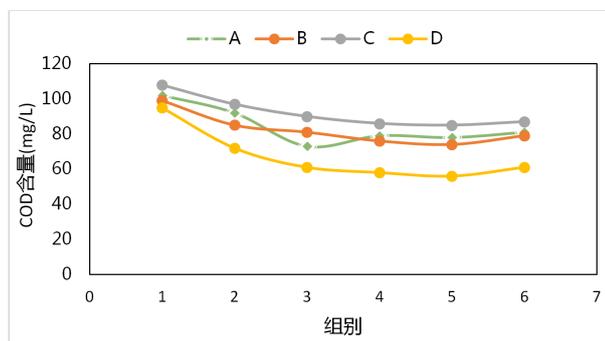


Figure 2. Flocculation experimental data map

图 2. 絮凝实验数据图

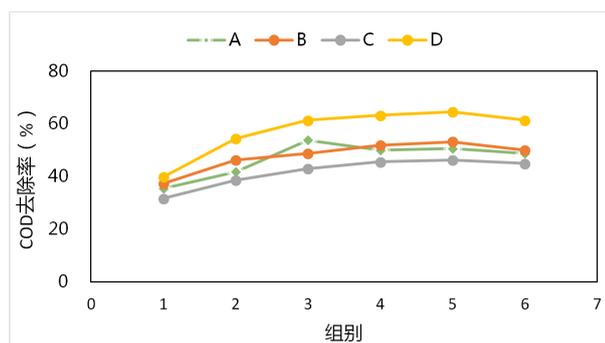


Figure 3. COD removal rate

图 3. COD 去除率

分析图 2 及图 3 的数据,可以看出,水中化学需氧量(COD)的含量随着各种实验药剂投加量的增长,先降低后又有所提升。当各种实验药剂的投加量为 0.7 ml 时,水中的化学需氧量(COD)降至最低,当各实验药剂的投加量超过 0.5 ml 时,对水中化学需氧量(COD)的去除效果明显降低。其中聚合硫酸铁对水中化学需氧量(COD)的去除效果最好。

这说明当实验药剂投加量过少时,对胶体颗粒的粘附、架桥、交联作用都不充分,胶粒不能充分地发生凝聚;当实验药剂投加量过大时,单个胶粒表面都吸附铁离子或铝离子达到饱和,无法再与其它胶粒发生交联作用,使胶体颗粒处于再稳定状态不易凝聚,因此影响到废水中有机物的去除。

## 5.2. pH 值对 COD 去除的影响

为验证水溶液 pH 值对化学需氧量(COD)去除的影响,本次实验选用聚合硫酸铁做絮凝剂,取 500 ml 水样,再投加 0.5 ml 聚合硫酸铁,通过加入不同量氢氧化钠或硫酸来调节水中 pH,再加入聚丙烯酰胺絮凝沉淀,最终测量水中 COD 含量,数据如下(表 4):

Table 4. Removal efficiency of the pH on the COD removal rate

表 4. pH 对 COD 去除率的影响

水样	pH 值	COD 含量(mg/L)	COD 去除率(%)
原水	5.6	158	—
1	3	121	23.42
2	5	88	44.30
3	7	60	62.03

Continued

4	9	73	53.80
5	11	102	35.44

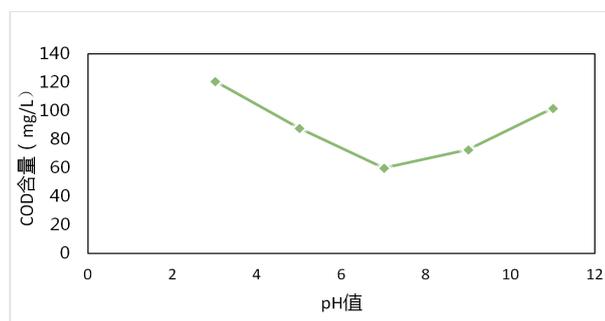


Figure 4. Figure of pH experiment data

图 4. pH 实验数据图

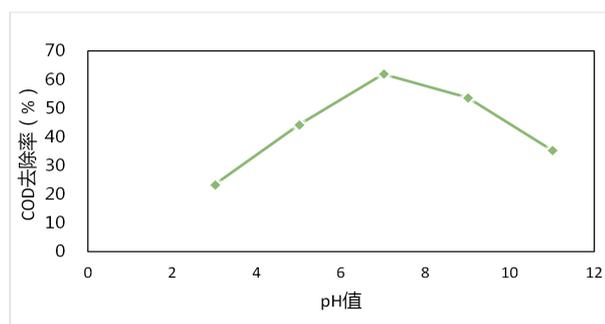


Figure 5. COD removal rate

图 5. COD 去除率

分析图 4 及图 5 的数据,可以看出随水溶液 pH 值的上升,絮凝剂对 COD 的去除效果先提高后降低。水中 pH 值在 6~8 时,聚合硫酸铁对 COD 的去除效果最好。玉米淀粉废水原水样的 pH 值为 5.6 左右,而聚合硫酸铁(1%水溶液)的 pH 值在 2~3,是强酸性溶液,加入到淀粉废水后会使水中 pH 降低,为提高 COD 的去除效果,在投加聚合硫酸铁后需投加氢氧化钠调节水溶液中的 pH 值。

### 5.3. 聚丙烯酰胺类型对 COD 去除的影响

为验证聚丙烯酰胺类型对化学需氧量(COD)去除的影响,本次实验继续使用聚合硫酸铁做絮凝剂,取 500 ml 水样,再投加 0.5 ml 聚合硫酸铁,通过加入氢氧化钠来调节水中 pH,使水溶液 pH 维持在 6~8 之间,再加入不同类型的聚丙烯酰胺进行实验,最终测量水中 COD 含量,数据如下(表 5):

Table 5. Effect of polyacrylamide on COD removal

表 5. 聚丙烯酰胺对 COD 去除的影响

水样	聚丙烯酰胺类型	投加量(ml)	COD 含量(mg/L)	COD 去除率(%)
1		0.00	103	34.81
2		0.50	59	62.66
3	阴离子型	1.00	58	63.29
4		1.50	58	63.29
5		2.00	71	55.06

Continued

6		0.00	99	37.34
7		0.50	63	60.13
8	阳离子型	1.00	60	62.03
9		1.50	58	63.29
10		2.00	59	62.66
11		0.00	94	40.51
12		0.50	67	57.59
13	非离子型	1.00	62	60.76
14		1.50	60	62.03
15		2.00	65	58.86

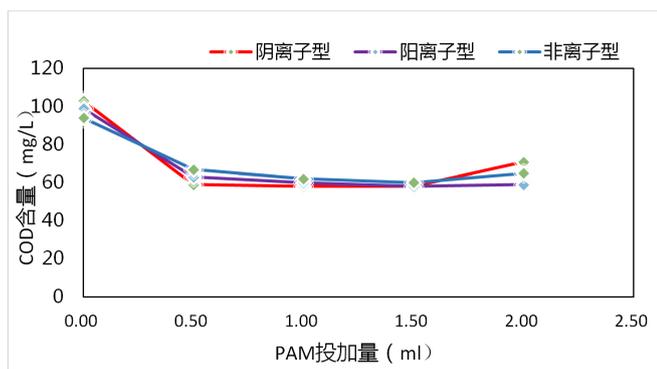


Figure 6. Polyacrylamide experimental data graph

图 6. 聚丙烯酰胺实验数据图

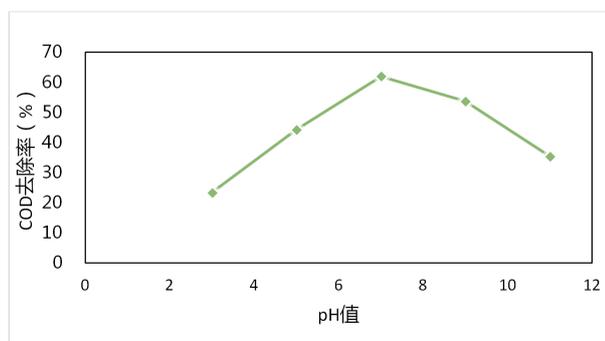


Figure 7. COD removal rate

图 7. COD 去除率

分析图 6 及图 7 的数据,可以看出在聚合硫酸铁投加 0.5 ml,水溶液 pH 值为 6~8 的条件下,等量投加时,各种型号的聚丙烯酰胺对 COD 的去除效果相差不大;聚丙烯酰胺投加量超过 0.5 ml 时,COD 的去除效果没有明显提升。

#### 5.4. 沉降时间对 COD 去除的影响

在实验中,加入给各种药剂搅拌后,一般会有一个静置沉降的过程,使得形成的絮体可以在重力的

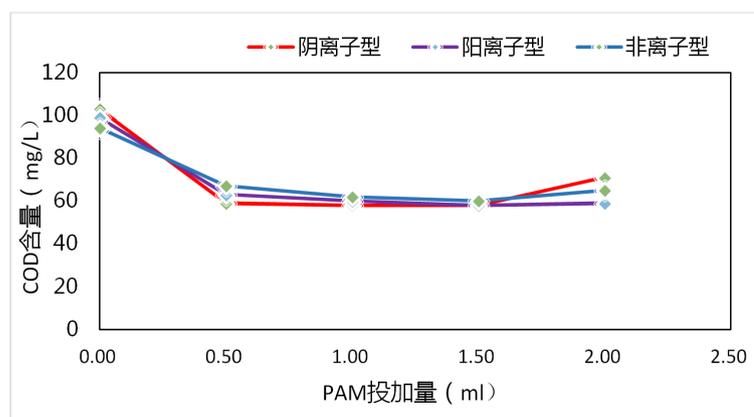
作用下自行沉降到容器底部，完成固液分离。沉降时间过短则不利于絮凝产物的完全沉降，时间过长则是一种浪费。

为验证沉降时间对 COD 去除的影响，本次实验选用聚合硫酸铁做絮凝剂，取 500 ml 水样，再投加 0.5 ml 聚合硫酸铁，通过加入氢氧化钠调节水中 pH，使水溶液 pH 维持在 6~8 之间，再加入阴离子聚丙烯酰胺进行絮凝沉淀，沉降不同的时间，测量不同时间段内水中 COD 含量，数据如下(表 6)：

**Table 6.** Effect of settling time on COD removal

**表 6.** 沉降对 COD 去除的影响

沉降时间(min)	COD 含量(mg/L)	COD 去除率(%)
10	129	18.35
20	79	50.00
30	61	61.39
40	59	62.66
50	56	64.56
60	58	63.29
70	58	63.29
80	57	63.92
90	55	65.19
100	59	62.66
110	56	64.56
120	57	63.92



**Figure 8.** Settlement time experimental data diagram

**图 8.** 沉降时间实验数据图

由以上实验数据(图 8 和图 9)可以看出，在投加完各种实验药剂，搅拌均匀后，随沉降时间的增长，COD 去除效果迅速增长，但沉降时间超过 30 min 之后，COD 去除效果无明显变化。这说明在 30 min 时，溶液中的有机污染物就基本被絮凝下来了。再增加沉降时间没有太多意义，反而会影响处理的效率。

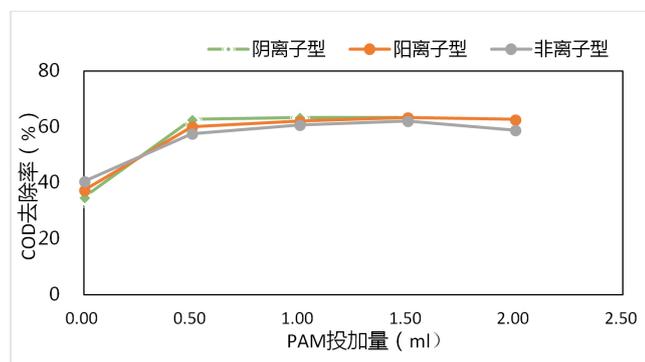


Figure 9. COD removal rate

图 9. COD 去除率

## 6. 实验结论

本次实验针对玉米淀粉废水 COD 的去除问题展开研究, 主要采用絮凝的手段, 使用化学絮凝剂进行实验, 再分析一些影响实验的因素, 得出如下结论:

1) 采用室内对比实验, 研究聚合硫酸铁(PFS)、硅酸铝铁、聚合氯化铝(PAC)、三氯化铁对玉米淀粉废水的絮凝效果。实验结果显示, 聚合硫酸铁对玉米淀粉废水 COD 的去除效果较好。综合考虑 COD 的去除成本, 对于该水样, 聚合硫酸铁的投加量控制在 1000 ppm 时, 有较高的性价比。

2) 由于聚合硫酸铁溶液呈强酸性, 为能够达到最好的处理效果以及使出水能够达标排放, 在投加该药剂时需要加入氢氧化钠调节水溶液 pH 值。通过实验验证, 在其他实验条件一致时, 水中 pH 值控制在 6~8 时, 水中 COD 的去除效果最好。

3) 对于助凝剂(聚丙烯酰胺)的选择, 在实验中, 水中 pH 值控制在 6~8, 聚合硫酸铁的投加量控制在 1000 ppm 时, 三种型号的聚丙烯酰胺对水中 COD 去除效果影响的差别不大。但考虑到实际工程处理时的经济成本, 认为阴离子聚丙烯酰胺作为玉米淀粉废水 COD 去除的助凝剂较好。

4) 药剂投加结束, 搅拌均匀后, 需要进行一段时间的静置沉降, 经实验验证, 沉降时间控制在 30 min 左右, 可以使得水中多数絮体重力沉降, 实现水溶液的固液分离, 从而达到 COD 的去除效果。

限于实验条件, 通过以上方法处理后的淀粉废水 COD 含量依旧未能达到《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB18918-2002)一级 A 排放标准。通过分析水体中的剩余部分 COD 无法通过絮凝方法有效去除, 属于小粒径可溶解性分子, 故建议通过强氧化的方式来进行后续处理。

本次实验所筛选条件对于水厂的实际应用有一定的指导意义, 可大量减少实际应用中药剂筛选及现场工艺调整所需时间及相关工作, 从而降低水厂的运行成本, 有较高的实际应用价值。

## 参考文献

- [1] 王红. 吉林省玉米深加工产业循环经济模式研究[D]: [博士学位论文]. 长春: 吉林大学, 2007.
- [2] 王红, 汤洁. 玉米深加工过程中异味气体的来源及其治理措施[J]. 环境保护, 2007(7): 21-23.
- [3] 张忠祥, 钱易. 废水生物处理新技术[M]. 北京: 清华大学出版社, 2005.
- [4] 尤新. 玉米深加工的循环经济发展道路[J]. 粮食加工, 2007, 32(1): 14-18.
- [5] 沈连峰, 王谦. 淀粉废水处理技术研究进展[J]. 河南农业大学学报, 2006, 40(4): 440-444.
- [6] 张连凯, 张仁志. 淀粉废水处理方法研究进展[J]. 污染防治技术, 2008, 21(3): 61-64.
- [7] 刘耕耘, 李亚威, 赛音. 淀粉废水的絮凝沉淀及生物处理[J]. 内蒙古大学学报自然科学版, 2002, 23(2): 230.
- [8] 肖彼瑜, 张静, 李衡. 水处理絮凝剂研究进展[J]. 矿产与地质, 2003, 17(1): 90-95.

- 
- [9] 殷永泉, 单文坡. 淀粉废水处理方法综述[J]. 环境污染与防治, 2005, 27(8): 625-629.
- [10] Bratby, J. (2006) Coagulation and Flocculation in Water and Wastewater Treatment. IWA Publishing, London, 186-218.
- [11] Sharma, B.R., Dhuldhoya, N.C. and Merchant, U.C. (2006) Flocculants: An Ecofriendly Approach. *Journal of Polymers and the Environment*, **14**, 195-202. <https://doi.org/10.1007/s10924-006-0011-x>
- [12] Golob, V., Vinder, A. and Simonic, M. (2005) Efficiency of the Coagulation/Flocculation Method for the Treatment of Dyebath Effluents. *Dyes Pigments*, **67**, 93-97. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2004.11.003>