

海泡石改性及在酱油废水处理中的应用研究

刘艳娟¹ 杨雅雯² 梁立君³ 葛伟青¹ 王守伟⁴

(1. 唐山学院环境与化学工程系,唐山 063000; 2. 北京市劳动保护科学研究所,北京 100054;
3. 大连交通大学环境与化学工程学院,大连 116028; 4. 中国肉类食品综合研究中心,北京 100068)

摘要 通过正交实验对海泡石改性条件及在酱油废水处理中的应用进行了实验研究。结果表明,酸度是海泡石改性的主要影响因素,海泡石在酸度 4%,温度 120℃,时间 12 h 下改性,对酱油废水的脱色效果较好;当酱油废水浓度为 1 033 mg/L,改性海泡石投加量为 3 g(液固比 70:1),pH 5,反应时间 90 min,改性海泡石对废水 COD 和色度的去除率分别达到 59.6% 和 76.4%。

关键词 海泡石 改性 酱油废水 正交实验

中图分类号 X703.1 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2010)07-1581-04

Study on sepiolite modification and application in sauce wastewater treatment

Liu Yanjuan¹ Yang Yawen² Liang Lijun³ Ge Weiqing¹ Wang Shouwei⁴

(1. Department of Environmental & Chemical Engineering, Tangshan College, Tangshan 063000, China;
2. Beijing Municipal Institute of Labour Protection, Beijing 100054, China;
3. School of Environmental and Chemical Engineering, Dalian Jiaotong University, Dalian 116028, China;
4. China Meats Research Centre, Beijing 100068, China)

Abstract The influence factors of sepiolite modification and application in sauce wastewater treatment by orthogonal test were studied. The results showed that acidity was the main factor of sepiolite modification, and the decoloration effects of sauce wastewater was efficiency at acidity of 4%, reaction temperature of 120℃, time of 12 h. When COD concentration was 1 033 mg/L, the dosage of modified sepiolite was 3 g(the liquid-solid ratio was 70:1), the reaction time was 90 min, the pH value was 5, the removal rates of COD and color could reach 59.6% and 76.4%, respectively.

Key words sepiolite; modification; sauce wastewater; orthogonal test

酱油废水主要来源于原料处理、制曲、发酵等工序,是一种难处理的工业废水,呈现色度和盐度高、冲击负荷大、污染物成分复杂等^[1]问题,而色度的去除是酱油废水处理的技术难题。目前国内通常采用生化处理,后续活性炭、焦炭等吸附过滤工艺,但鲜有达标的报道。海泡石具有比表面积大、吸附能力强等特点,有研究表明^[2,3]将海泡石应用到废水处理,能取得较好的脱色效果。海泡石的链状和层状结构,通过酸改性^[4,5]可使海泡石晶体内部分通道连通,孔隙率增加,使吸附性能增强。

本实验研究海泡石酸改性的条件、改性海泡石处理酱油废水影响因素的确定及在此条件下对废水色度和 COD 的去除效果。

1 实验装置及材料

1.1 实验材料

实验用水取自唐山市某酿造厂,酱油废水水质为:COD 620~3 100 mg/L, BOD₅ 300~1 550 mg/L,色度 500 倍, pH 5.5~6.5。

海泡石取自河南某水处理有限公司,呈碎石状(1~3 mm),将海泡石研碎后过 45 目筛待用。其中的化学成分主要以 SiO₂、MgO、H₂O 含量为主,其中 SiO₂ 所占比例达到 55.41%, MgO 所占比例为 23.37%,还包括 Al₂O₃、Fe₂O₃ 和 FeO 等,这些成分

基金项目:唐山市科技局项目(09110230c)

收稿日期:2009-12-03; 修订日期:2010-03-02

作者简介:刘艳娟(1975~),女,硕士,讲师,主要从事废水处理及环境影响评价工作。E-mail: juan1809@163.com

的含量较低,所占比例在 0.1% ~ 0.4%。

1.2 实验方法

1.2.1 海泡石的改性

取 5 g 海泡石,50 mL 盐酸水溶液(液固比为 10:1),在不同温度、酸度及浸取时间等条件下进行表面改性处理,处理流程如图 1 所示。



图 1 海泡石改性流程图

Fig. 1 Procedures of sepiolite modified

1.2.2 改性方法影响因素的优化实验

海泡石多采用强酸进行处理。主要是由于其结构中的弱碱遇弱酸会生成沉淀,能沉积在海泡石的微孔中,进而能减少海泡石空隙率的缘故。

影响海泡石改性过程的因素主要包括盐酸浓度、处理时间和反应温度。实验采用正交实验法,设计了三因素四水平 $L_{16}(4^3)$ 正交实验表,以酱油废水色度和 COD 去除率作为评价指标,确定改性最佳工艺条件。

1.2.3 改性海泡石处理酱油废水工艺条件的确定

改性海泡石处理酱油废水效果的主要影响因素:pH 值、反应时间、改性海泡石的投加量和废水 COD 浓度。设计了四因素五水平 $L_{25}(5^4)$ 正交实验表,以废水色度和 COD 去除率作为评价指标,确定改性海泡石处理酱油废水的最佳工艺条件。

称取一定量的改性海泡石于 250 mL 锥形瓶内,加入 200 mL 酱油废水,调整 pH 值,30 °C 条件下恒温反应一段时间,静置 30 min,取上清液分析检测各指标,COD 采用重铬酸盐法;色度采用稀释倍数法^[6]。

2 结果与讨论

2.1 海泡石改性正交实验结果分析

表 1 为海泡石改性正交实验的因素水平表,表 2 为正交实验方法及实验结果分析。

表 2 正交实验结果可得出以下结论:

(1) 比较每个因素的极差 R_m ,该值越大所对应的因素影响越大,即为主要因素,影响色度去除率的因素从主到次依次为酸度 > 反应时间 > 温度,与对

表 1 因素水平表

Table 1 Factor level table

水平	因子		
	A 温度(°C)	B 酸度(%)	C 时间(h)
1	60	2	8
2	80	4	12
3	100	6	16
4	120	8	20

表 2 海泡石改性影响因素正交实验表

Table 2 Effects of sepiolite modification

序号	A	B	C	a	b
1	1	1	1	55	12
2	1	2	2	42	15
3	1	3	3	52	6
4	1	4	4	48	3
5	2	1	2	45	44
6	2	2	3	58	29
7	2	3	4	55	18
8	2	4	1	59	37
9	3	1	3	17	38
10	3	2	4	79	26
11	3	3	1	30	33
12	3	4	2	82	28
13	4	1	4	45	60
14	4	2	1	79	56
15	4	3	2	66	3
16	4	4	3	55	47
$K_{1(a)}^{A,B,C}$	197	162	223		
$K_{2(a)}^{A,B,C}$	217	258	235		
$K_{3(a)}^{A,B,C}$	208	203	182		
$K_{4(a)}^{A,B,C}$	245	244	227		
$k_{1(a)}^{A,B,C}$	49.25	40.5	55.75		
$k_{2(a)}^{A,B,C}$	54.25	64.5	58.75		
$k_{3(a)}^{A,B,C}$	52	50.8	45.5		
$k_{4(a)}^{A,B,C}$	61.25	61	56.75		
R_a	12	24	13.25		
$K_{1(b)}^{A,B,C}$	36	154	138		
$K_{2(b)}^{A,B,C}$	128	126	90		
$K_{3(b)}^{A,B,C}$	125	60	120		
$K_{4(b)}^{A,B,C}$	166	115	107		
$k_{1(b)}^{A,B,C}$	9	38.5	34.5		
$k_{2(b)}^{A,B,C}$	32	31.5	22.5		
$k_{3(b)}^{A,B,C}$	31.25	15	30		
$k_{4(b)}^{A,B,C}$	41.5	28.75	26.75		
R_b	32.5	23.5	12		

注: $K_{n(m)}^{A,B,C}$ ($n=1,2,3,4; m=a,b,c$) 不同指标每个因素各水平值, $k_{n(m)}^{A,B,C}$ ($n=1,2,3,4; m=a,b,c$) 不同指标每个因素各水平均值

R_m ($m=a,b$) 不同指标每列的 k_1, k_2, k_3 中最大值与最小值之差,即极差

COD 去除率的影响顺序是一致的。

(2) 比较每个因素各水平对应的指标 $k_{1(a)}^{A,B,C}$ 、 $k_{2(a)}^{A,B,C}$ 、 $k_{3(a)}^{A,B,C}$ 、 $k_{4(a)}^{A,B,C}$ 的数值, 数值越大色度去除率越高, 选取指标数值最大时所对应的水平为 $A_4B_2C_2$; 同理, 比较 $k_{1(b)}^{A,B,C}$ 、 $k_{2(b)}^{A,B,C}$ 、 $k_{3(b)}^{A,B,C}$ 、 $k_{4(b)}^{A,B,C}$ 的数值, 确定 COD 去除率最佳组合为 $A_4B_1C_1$ 。因此, 三因素中温度对废水色度和 COD 去除率的影响是一致的。

(3) 为进一步考察 B 和 C 两因素对处理效果的影响, 选取几个组合的因素水平进行检测, 选取色度去除率中的 $A_4B_2C_2$, 比 B_2 和 C_2 稍低的组合, 即 $A_4B_4C_4$; COD 去除率中选取 $A_4B_1C_1$, 再选取比 B_1 和 C_1 因素稍低的组合即 $A_4B_2C_3$, 分别测定各组合的色度和 COD 去除率, 具体数据如表 3 所示。

表 3 不同因素组合对 COD 和色度的去除效果

Table 3 Color and COD removal rate of different factor combination

组合	$A_4B_2C_2$	$A_4B_4C_4$	$A_4B_1C_1$	$A_4B_2C_3$
a	79.5	67.8	47.2	70.2
b	58.4	52.1	68	58

由表 3 可知, $A_4B_2C_2$ 因素组合对色度和 COD 的去除率均好于其他组合, 分别达到 79.5% 和 58.4%。

本实验将色度去除率作为酱油废水处理中优先考虑因素, 因此, 综合考虑确定海泡石最佳改性的工艺条件为: 温度 120℃, 酸度 4%, 时间 12 h。

2.2 改性海泡石处理酱油废水实验条件优化结果讨论

改性海泡石处理酱油废水正交实验的因素水平见表 4, 表 5 为正交实验方法及实验结果分析。

表 4 因素水平表

Table 4 Factors level table

水平	因子			
	A pH	B 反应时间 (min)	C COD (mg/L)	D 海泡石 投加量(g)
1	3	30	3 100	1
2	4	60	1 550	2
3	5	90	1 033	3
4	6	120	775	4
5	7	150	620	5

由表 5 的正交实验结果可得出以下结论:

(1) 比较每个因素的 R_a , 该值越大所对应的因素影响越大, 即为主要影响因素。影响废水 COD 和

色度去除率的影响因素主次顺序是一致的, 影响程度是一样的, 废水浓度、改性海泡石投加量两个因素是最主要的影响因素, 其他依次为 pH 和反应时间。

(2) 改性海泡石对酱油废水色度去除率较高时的最佳实验条件: 比较每个因素各水平对应的指标 $k_{1(a)}^{A,B,C}$ 、 $k_{2(a)}^{A,B,C}$ 、 $k_{3(a)}^{A,B,C}$ 、 $k_{4(a)}^{A,B,C}$ 、 $k_{5(a)}^{A,B,C}$ 的数值, 数值越大, 色度的去除率越高, 选取指标所对应的水平, 即为 $A_1B_1C_5D_5$, 对色度去除率稍差的影响因素水平为 $A_2B_3C_3D_3$; 同理, COD 去除率影响的因素水平最佳组合为 $A_3B_3C_3D_3$, 稍差的因素组合为 $A_4B_5C_5D_5$; 因此, 从上述组合来看, 对废水色度和 COD 去除率影响的因素水平基本是一致的。考虑 $A_1B_1C_5D_5$ 和 $A_4B_5C_5D_5$ 2 个水平, 对酱油废水 COD 620 mg/L 的废水来说需投加改性海泡石 5 g, 可操作性较差, 实验过程中就不考虑这 2 个因素水平。

(3) 检测 2 个水平组合 $A_2B_3C_3D_3$ 和 $A_3B_3C_3D_3$ 条件下对废水色度和 COD 去除效果。经检测, 2 个组合去除效果相差不大, 组合 $A_2B_3C_3D_3$ 对色度和 COD 去除率分别达到 82.6% 和 42.2%, 而 $A_3B_3C_3D_3$ 条件下的去除效果分别达到 79.4% 和 59.6%。

另, 酱油废水水质呈弱酸性, 处理时不需调节 pH, 因此, 选择 $A_3B_3C_3D_3$ 为改性海泡石处理酱油废水的最佳工艺组合, 即 pH 5, COD 1 033 mg/L, 改性海泡石投加量 3 g, 反应时间 90 min。对色度和 COD 的去除率分别达到 79.4% 和 59.6%。

2.3 对比实验

对比海泡石改性前后对酱油废水的处理效果, 用原矿海泡石与改性海泡石做对比实验, 实验结果如表 6 所示。

由表 6 可知, 原矿海泡石对酱油废水 COD 和色度的去除率分别为 8% 和 38%, 海泡石经过改性处理后, 对酱油废水的处理效果大大提高, 对酱油废水 COD 和色度的去除率分别提高到 59.6% 和 76.4%。

由此可见, 海泡石改性中用强酸的 H^+ 取代海泡石骨架中的钙、镁等离子, 生成新的表面, 改善表面特性; 又在高温条件下将用酸处理后的海泡石颗粒烘干, 有利于打通海泡石内部的封闭孔道, 清除孔道内杂质, 增加孔容容积, 从而能增强海泡石的吸附、脱色能力。热差分析表明^[7], 海泡石具有优良的热稳定性, 在 600℃ 以下使用是稳定的, 不会发生结构上的破坏。因此, 改性海泡石具有的较强的脱色及稳定性能, 使其在酱油废水的处理中具有较强

表5 改性海泡石处理酱油废水工艺条件正交实验表

Table 5 Effects of sause wastewater treatment by modified sepiolite

序号	A	B	C	D	a	b	$K_{1(a)}^{A,B,C}$	$K_{2(a)}^{A,B,C}$	$K_{3(a)}^{A,B,C}$	$K_{4(a)}^{A,B,C}$	$K_{5(a)}^{A,B,C}$	
1	1	1	1	1	82	37	390	299	209	163	171	
2	1	2	2	2	81	31	311	270	276	177	198	
3	1	3	3	3	94	47	162	185	252	241	392	
4	1	4	4	4	58	37	162	185	252	241	392	
5	1	5	5	5	75	46	$k_{1(a)}^{A,B,C}$	$k_{2(a)}^{A,B,C}$	$k_{3(a)}^{A,B,C}$	$k_{4(a)}^{A,B,C}$	$k_{5(a)}^{A,B,C}$	R_a
6	2	1	2	2	33	24	78	59.8	41.4	32.6	34.2	45.4
7	2	2	3	3	62	53	62.2	54	55.2	35.4	39.6	26.8
8	2	3	4	4	92	48	32.4	37	50.4	48.2	78.4	46
9	2	4	5	5	50	45	32.4	46.25	50.4	48.2	78.4	46
10	2	5	1	1	62	41	$K_{1(b)}^{A,B,C}$	$K_{2(b)}^{A,B,C}$	$K_{3(b)}^{A,B,C}$	$K_{4(b)}^{A,B,C}$	$K_{5(b)}^{A,B,C}$	
11	3	1	3	3	94	55	198	211	227	220	214	
12	3	2	4	4	25	39	208	212	221	211	218	
13	3	3	5	5	87	43	200	191	233	216	230	
14	3	4	1	1	1	44	200	191	233	216	230	
15	3	5	2	2	2	46	$k_{1(b)}^{A,B,C}$	$k_{2(b)}^{A,B,C}$	$k_{3(b)}^{A,B,C}$	$k_{4(b)}^{A,B,C}$	$k_{5(b)}^{A,B,C}$	R_b
16	4	1	4	4	8	46	39.6	42.2	45.4	44	42.8	5.8
17	4	2	5	5	86	50	41.6	42.4	44.2	42.2	43.6	2.6
18	4	3	1	1	1	39	40	38.2	46.6	43.2	46	8.4
19	4	4	2	2	67	46	40	38.2	46.6	43.2	46	8.4
20	4	5	3	3	1	39						
21	5	1	5	5	94	46						
22	5	2	1	1	16	39						
23	5	3	2	2	2	44						
24	5	4	3	3	1	39						
25	5	5	4	4	58	46						

表6 改性前后海泡石处理酱油废水效果对比实验

Table 6 Comparison of sause wastewater treatment with unmodified and modified sepiolite

处理剂	原水 COD (mg/L)	处理水 COD (mg/L)	COD 去除率 (%)	原水色度 (倍)	处理出水色度 (倍)	色度去除率 (%)
原矿海泡石	1 033	950	8.0	500	310	38
改性海泡石	1 033	417	59.6	500	118	76.4

的耐用性及开发价值。

3 结论

(1) 利用正交实验考察了海泡石改性的影响因素,确定了酸度是海泡石改性的最主要影响因素。利用极差分析得出海泡石改性的最佳工艺条件:酸度 4%,反应温度 120℃,反应时间 12 h。

(2) 利用正交实验考察了改性海泡石处理酱油废水的影响因素,利用极差分析得出了最佳工艺条件:酱油废水浓度 1 033 mg/L,改性海泡石投加量 3 g, pH 5,反应时间 90 min,在此条件下改性海泡石对酱油废水 COD 和色度的去除率分别达到了 59.6% 和 76.4%。

参考文献

- [1] 李凤祥,林山杉,付丽丽,等. 酱油废水处理技术研究进展. 建筑工程学院学报,2005,22(1):44~46
- [2] 弓晓峰,张文涛,崔秀丽. 海泡石在废水处理中的应用研究. 环境污染治理技术与设备,2003,4(9):27~28
- [3] 李方文,邱喜阳,马淞江. 海泡石改性及处理印染废水的研究. 环境科学与技术,2005,28(1):77~78
- [4] Imre D., Laszlo T. The structure of acid treated sepiolites. Applied Clay Science,1999,14(1~3):141~160
- [5] Belzunce M. J., Mendioroz S., Haber J. Modification of sepiolite by treatment with fluorides: Structural and textural changes. Clays and Clay Minerals,1998,46(6):603~614
- [6] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法(第4版). 北京:中国环境科学出版社,2002
- [7] 张林栋,王先年,李军,等. 海泡石的改性及其对废水中氨氮的吸附. 化工环保,2006,26(1):68~69