



腌制皮蛋的工业废水脱色处理方法研究

沈 萍

(武汉职业技术学院 生物工程学院,湖北 武汉 430074)

摘 要:为解决腌制皮蛋工业废水的脱色问题,利用正交实验研究方法,对聚丙烯酰胺、聚合氯化铝、过氧化氢、硅藻土和活性炭的脱色效果进行研究,确定在室温 PH=7 的条件下,按 0.9% 比例加入碘值为 950 的粉末活性炭,对腌制皮蛋工业废水脱色 60 分钟,可使其色度由 4800 降为 32,达到国家污染物一级排放标准要求,为皮蛋加工企业处理工业废水脱色问题提供解决方案。

关键词:腌制皮蛋;工业废水;脱色处理

中图分类号: X791

文献标识码: A

文章编号: 1671-931X (2021) 06-0109-04

DOI: 10.19899/j.cnki.42-1669/Z.2021.06.021

皮蛋是我国具有几百年悠久历史的传统美食,中医上认为皮蛋属阴,味甘,可以清热降火,滋补健身。它是深受国民欢迎的蛋制品之一,每年腌制皮蛋产生的工业废水数量巨大。腌制皮蛋的工业废水为强碱性黑褐色液体,对环境污染严重,不可直接排放,国家污水综合排放标准(GB 8978-1996)对污染物允许排放最高色度(稀释倍数)一级标准要求为 50,二级标准要求为 80,而腌制皮蛋产生的工业废水的色度远高于此,因此对腌制皮蛋的工业废水进行有效脱色是皮蛋生产企业必须解决的排放问题之一。目前常用的脱色的方法主要有:吸附法^[1-3]、絮凝法^[4-6]、氧化法^[7-9]和生物法^[10-12]等,不同的方法各有优缺点。

吸附法主要利用活性炭等物质比表面积大,对有色物质进行快速吸附以达到脱色目的,粉末活性炭类型包括木质、煤质活性炭。木质活性炭孔隙半径较大,煤质活性炭一般具有大量的中孔,孔隙尺寸大的活性炭,孔隙比表面积小,其吸附容量比较小。

絮凝沉淀法具有去除效果好、方法简便、易操作、价格低廉等优点,但处理废水后产生的污泥量大,污泥的运输与处理成本太高。常用的絮凝剂主要包括无机絮凝剂和有机絮凝剂。无机絮凝剂主要有聚合氯化铝(PAC)、氯化铁、聚合硫酸铁(PFS)等,有机絮凝剂主要由聚丙烯酰胺(PAM)及其衍生物组成。

氧化法主要是利用氧化剂的氧化性,破坏废水中的有色物质发色基团结构达到脱色目的,通常对处理有机污染物效果较好。常用脱色的氧化剂有:臭氧、过氧化氢等,但是因为臭氧在水中间的溶解度不高,稳定性不好,影响到其使用效果。H₂O₂ 处理三废效果较好,但 H₂O₂ 价格较高,在一定程度上制约了它的推广应用。

生物法不仅能够除去废水中的有机污染物,也能够除去无机污染物,主要是利用微生物新陈代谢,分泌出能够分解污染物的酶,从而对废水中难降解污染物进行降解和转化,常见的有有氧和厌氧两种生物处理技术,其最大的优点是成本低,实用性强,

收稿日期: 2021-07-16

基金项目: 2019 年武汉职业技术学院校级重点项目“皮蛋加工废液深度脱色技术研究”(项目编号: 2019YK034)。

作者简介: 沈萍(1970-),女,湖北武汉人,武汉职业技术学院生物工程学院教授,研究方向:有机化学。

但对溶解度较小、毒性较强的污染物处理效果不佳。

一、仪器与试剂

仪器：梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司 EL204 电子分析天平、上海秋佐科学仪器有限公司 DF-101T 恒温加热磁力搅拌器、梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司 FE20/EL20 实验室 pH 计、金坛市大地自动化仪器厂 HH-S1 数显单孔恒温水浴锅、DJ1C 增力电动搅拌器、50ml 具塞比色管、1000ml 容量瓶、10ml 移液管、25ml 移液管等。

试剂：聚丙烯酰胺、聚合氯化铝、过氧化氢、硅藻土和三种煤质活性炭。

二、腌制皮蛋的工业废水的成分检测

实验所用腌制皮蛋的工业废水取自湖北神丹健康食品有限公司,使用 pH 计检测废水样品 pH 为 13.75;使用稀释倍数法检测废水样品的色度:腌制皮蛋的工业废水 10ml 于 1000ml 容量瓶定容,在从容量瓶中取 25ml 溶液放入具塞比色管中,用光学纯水稀释至标线,以合适的角度放在白色表面上,使光线被反射具塞比色管底部向上通过液柱,垂直向下观察液柱,逐级稀释,直到其色度与色调与化学纯水无法区别为止,废水样品检测结果见表 1。

表 1 腌制皮蛋的工业废水主要指标

pH	色度(倍)	颜色深浅	色调
13.75	4800	深色	褐色

三、方法

(一) 单因素实验设计

用五种不同的常用脱色剂:活性炭、聚丙烯酰胺(PAM)、聚合氯化铝(PAC)、过氧化氢以及硅藻土对腌制皮蛋的工业废水进行脱色,通过脱色率的大小观察五种不同的常用脱色剂的效果。

(二) 单因素实验过程

1. 活性炭

用盐酸将一定量腌制皮蛋的工业废水 pH 调至 7,加入适量碘值为 800 的煤质粉末活性炭,中速搅拌 60 分钟,静置 30 分钟后过滤,取滤液测试色度;

2. 聚丙烯酰胺(PAM)

首先配制 1% 浓度的聚丙烯酰胺(PAM),配制方法为:按聚丙烯酰胺:水为 1:99 质量比放入塑料烧杯混合,在 60℃ 恒温水浴锅中速搅拌 30-60 分钟,完全溶解后冷却到室温备用,然后取一定量 pH 调至 7 的腌制皮蛋的工业废水,在中速搅拌下加入刚配制的 1% PAM 溶液,继续搅拌 1 分钟后静置 30 分钟,

待分层后取上层清液测试色度。

3. 聚合氯化铝(PAC)

首先配制 10% 浓度的聚合氯化铝(PAC),配制方法为:按聚合氯化铝(PAC):水为 1:9 质量比混合,搅拌至完全溶解即可备用,然后取一定量 pH 调至 7 的腌制皮蛋的工业废水,在中速搅拌下加入刚配制的 10%PAC 溶液,快速搅拌 1 分钟后静置 30 分钟,分层后取上层清液测试色度。

4. 过氧化氢

将一定量腌制皮蛋的工业废水 pH 调至 7,加入适量 30% H_2O_2 溶液,搅拌 1 分钟后静置 30 分钟,取样测试色度。

5. 硅藻土

在一定量 pH 调至 7 的腌制皮蛋的工业废水中加入适量硅藻土,中速搅拌 30 分钟,静置 30 分钟,分层后取上层清液测试色度。

(三) 单因素实验结果(见表 2)

表 2 单因素实验结果

实验号	脱色剂	100ml 废液中加入脱色剂的量	色度(倍)	脱色率
1-1	活性炭(碘值 800)	0.5g	1600	66.7%
1-2	1% 聚丙烯酰胺(PAM)	10ml	4480	6.7%
1-3	10% 聚合氯化铝(PAC)	5ml	3200	33.3%
1-4	30% 过氧化氢	5ml	2400	50.0%
1-5	硅藻土	5g	4160	13.3%

(四) 正交实验设计

1. 因素水平表(见表 3)

根据以上单因素实验结果,选择活性炭作为脱色剂进一步进行正交实验,以确定最佳脱色条件,安排正交实验 $L_9(3^4)$,其中,第一因数为活性炭型号,三水平分别为:煤质粉末活性炭,碘值为 800mg/g,粒度为 200 目、煤质活性炭,碘值为 800 mg/g,粒度为 8*30、煤质粉末活性炭碘值为 950mg/g,粒度为 200 目;第二因数为 pH 值,三水平分别为:7、9、5;第三因数为温度,三水平分别为:20℃、40℃、60℃;第四因数为活性炭使用比例,即 100ml 废液中加入脱色剂的量,三水平分别为:0.5g、0.7g、0.9g。

表 3 因素水平表

水平	活性炭型号	pH	温度(℃)	活性炭用量(g)
1	碘值 800 粉	9	40	0.9
2	碘值 800 粒	7	20	0.7
3	碘值 950 粉	5	60	0.5

2. 根据 L9(34) 正交实验表(见表 4) 设计四因素三水平正交实验

表 4 L9(34) 正交实验表

实验号	1	2	3	4
2-1	1	1	1	1
2-2	1	2	2	2
2-3	1	3	3	3
2-4	2	1	2	3
2-5	2	2	3	1
2-6	2	3	1	2
2-7	3	1	3	2
2-8	3	2	1	3
2-9	3	3	2	1

(五) 正交实验方案与结果

正交实验方案与结果见表 5。

表 5 正交实验方案与结果

实验号	活性炭型号	PH	温度(℃)	活性炭用量(g)	色度	脱色率
2-1	碘值 800 粉	9	40	0.9	480	90.0%
2-2	碘值 800 粉	7	20	0.7	480	90.0%
2-3	碘值 800 粉	5	60	0.5	960	80.0%
2-4	碘值 800 粒	9	20	0.5	2078.4	56.7%
2-5	碘值 800 粒	7	60	0.9	720	85.0%
2-6	碘值 800 粒	5	40	0.7	1200	75.0%
2-7	碘值 950 粉	9	60	0.7	480	90.0%
2-8	碘值 950 粉	7	40	0.5	960	80.0%
2-9	碘值 950 粉	5	20	0.9	32	99.3%
K1	260%	237%	245%	274%		
K2	217%	255%	246%	255%		
K3	269%	254%	255%	217%		
k1	86.67%	78.90%	81.67%	91.43%		
k2	72.23%	85.00%	82.00%	85.00%		
k3	89.77%	84.77%	85.00%	72.23%		
R	17.53%	5.87%	3.00%	19.20%		

(六) 正交实验结果分析

根据表 5 的实验结果分析,可知:

第一,活性炭型号、PH、温度、和活性炭的用量对脱色的效果都有影响, R 值分别为:17.53%、5.87%、3.00% 和 19.20%,说明四个因数的影响程度为:活性炭的用量 > 活性炭型号 > PH > 温度。

第二,活性炭型号的影响:脱色效果最佳的是碘值为 950 的活性炭型粉末,效果最差的是碘值为 800 的活性炭型颗粒,说明活性炭的碘值和颗粒大小对

废液样品的脱色效果都有影响:一方面活性炭的碘值越高对废液样品中的有色物质的吸附力更大,脱色效果更好,活性炭颗粒越小表面积越大,与废液样品中的有色物质的接触面积越大,吸附效果越好。

第三, PH 的影响:实验表明同一型号活性炭在不同的 PH 环境下,吸附效果也稍不同:弱酸性(PH=5)或中性(PH=7)环境下活性炭的吸附效果要明显优于碱性(PH=9)环境。

第四,温度的影响:温度对脱色效果的影响相对较小,根据实验结果可知 60℃ 的脱色效果好于 40℃ 和 20℃,温度的升高会增加废液样品中的有色物质的分子运动速度,增加有色物质与活性炭的接触频率,利于活性炭对有色物质的吸附,但在实际应用过程中升温会增加废液处理成本。

第五,活性炭的用量:活性炭的用量是脱色效果的主要因数,随着活性炭的用量的增加脱色效果明显增加,但是在实际应用中,活性炭的用量的增加不仅会增加废水处理的成本,也会增加脱色后的废渣处理成本,因此需要确定废液处理的最佳用量,即达到相应国家污染物排放标准色度要求的最低用量即可,国家污染物一级排放标准对色度的要求为 50,二级排放标准对污染物色度的要求为 80,实验结果表明:100ml 腌制皮蛋的工业废水中加入碘值 950 粉末活性炭 0.9 克即可达到 99.3% 的脱色率,脱色后的腌制皮蛋的工业废水色度达可由 4800 降低到 32,符合国家污染物一级排放标准对色度的要求。

四、结论

将腌制皮蛋的工业废水 PH 调至 7,按 0.9% 比例加入碘值为 950 的煤质粉末活性炭, 20℃—60℃ 下中速搅拌 60 分钟 静置 30 分钟后过滤,即可使废水色度达到国家污染物一级排放标准要求,研究结果为皮蛋加工企业处理工业废水提供了一种废液处理方案。

参考文献:

- [1] 张强华,熊清平,石莹莹.大孔树脂对甜菊糖苷溶液的脱色研究[J].食品工业科技,2011,(5):249-252.
- [2] 鲍晨阳,韦万丽,张彩云,等.大孔树脂对甜茶溶液脱色的研究[J].食品研究与开发,2016,(37):14-17.
- [3] 黄秀红,刘丽辰,阮泽航,等.乌龙茶多糖脱色和脱蛋白工艺研究[J].广东茶业,2020,(2):15-20.
- [4] Demichelis F, Fiore S, Onofrio M. Pre-treatments aimed at increasing the biodegradability of cosmetic industrial waste[J]. Process Safety and Environmental Protection, 2018, (118): 245-253.
- [5] 张婧,翟洪艳,季氏.混凝对藻源有机物的去除及其消毒副产物的控制[J].中国给水排水,2016,(3): 56-60.

- [6] 张兰河,万洒,陈子成,等.高分子絮凝剂处理高浓度化妆品原料生产废水研究[J].化工学报,2020,(8): 3730-3740.
- [7] 杨庆,樊亚鸣,黄颖. $O_3-H_2O_2-Mn(II)$ 催化氧化降解直接大红4BE[J].广东化工,2019,(10):36-39.
- [8] 赵艳,王白娟,杨青松,等.红雪茶多糖过氧化氢脱色工艺优化[J].南方农业学报,2016,(5):710-714.
- [9] 朱文婷,吴士筠,乐薇,等.茶渣非水溶性膳食纤维脱色工艺优化及其理化特性研究[J].食品工业,2018,(4):32-36.
- [10] 申洋洋,刘锐,徐灿灿,等.印染及染料行业废水生物处理系统中的AOX污染研究[J].环境科学,2015,(9):3304-3310.
- [11] 刘竹寒,岳秀,于广平,等.CANON在SBAF中的快速启动及其微生物特征[J].环境科学,2017,(1):253-259.
- [12] 王星,初里冰,丁鹏元,等.微氧水解酸化处理石化废水的生物降解特性[J].环境科学学报,2015,(1):161-167.
- [责任编辑:鞠守勇]

Study on Decolorization Treatment of Industrial Wastewater from Pickled Preserved Eggs

Shen Ping

(School of Biological Engineering, Wuhan Polytechnic, Wuhan 430074, China)

Abstract: In order to solve the decolorization problem of the industrial wastewater from preserved preserved eggs, the orthogonal experiment method was used to study the decolorization effects of polyacrylamide, polyaluminum chloride, hydrogen peroxide, diatomaceous earth and activated carbon. It is determined that under the condition of room temperature PH=7, powder activated carbon with an iodine value of 950 is added at a ratio of 0.9% to decolorize the industrial wastewater from preserved preserved eggs for 60 minutes, and its color can be reduced from 4800 to 32. So as to meet the requirements of the national first-level pollutant discharge standard, and provide solutions for the decolorization of industrial wastewater treatment by preserved egg processing enterprises.

Key words: pickled preserved eggs; industrial wastewater; decolorization treatment