

响应面法优化高原夏菜尾菜废水活性炭脱色工艺的研究

慕钰文,冯毓琴*,李长亮,李翠红

(甘肃省农业科学院农产品贮藏加工研究所,甘肃兰州 730070)

摘要:为了有效解决高原夏菜尾菜加工处理过程中废水色度大、不能达标排放的难题,本文以脱色率为评价指标,在单因素实验的基础上,利用响应面法研究活性炭对高原夏菜尾菜废水的脱色条件。得到最佳脱色条件为:活性炭添加量为1.85%,pH为6.1,脱色时间为66min,高原夏菜尾菜废水的脱色率达到85.04%。

关键词:高原夏菜,尾菜废水,活性炭,响应面法,脱色

Study on optimization of active carbon decoloration of pleateau summer vegetable processing wastewater by response surface analysis

MU Yu-wen, FENG Yu-qin*, LI Chang-liang, LI Cui-hong

(Agricultural Product Storage and Processing Research Institute, Gansu Academy of Agricultural Sciences, Lanzhou 730070, China)

Abstract: In order to solve the discharge problem of pleateau summer vegetable processing wastewater due to high chroma, decolorization rate was taken as indexes to evaluate the effect of decolorization in this study, and the conditions of the active carbon decoloring process were optimized by response surface analysis. And then optimal decoloration conditions were as follows: activated carbon dosage was 1.85%, decoloration pH was 6.1, decoloration time was 66min. In further verified experiment the decolorization rate was 85.04% under the optimal conditions.

Key words: pleateau summer vegetable; processing wastewater; activated carbon; response surface analysis; decoloration

中图分类号:TS255.3

文献标识码:B

文章编号:1002-0306(2015)14-0271-04

doi:10.13386/j.issn1002-0306.2015.14.047

兰州高原夏菜品质优异、品种丰富、上市档期良好,已成为当地的战略主导产业之一^[1]。近年来,随着蔬菜总产量的增加和净菜上市的消费需求,夏菜在生产和净菜加工过程中产生的大量的外叶、根盘等蔬菜废弃物(俗称尾菜)。尾菜产生的时间集中、量大,因此尾菜无害化利用已成为夏菜产业发展的重大课题^[2-3],目前,已通过工业化生产蔬菜粉、蔬菜复合饲料、有机肥、加工泡菜等手段进行尾菜的资源化利用^[4-8]。蔬菜水分含量高,达90%以上,在加工利用过程中将产生大量的有色废水,易造成严重的二次污染。活性炭作为最常用的吸附剂,可有效吸附废水中的色素,广泛应用于工业废水处理中^[9-10],但是目前关于活性炭吸附法应用于尾菜废水处理的研究很少。本文采用活性炭吸附法,以高原夏菜尾菜废水色度为评价指标,考察活性炭对高原夏菜尾菜废水脱

色效果的影响,并利用响应面方法对其进行工艺优化,为尾菜高值化利用过程中尾菜废水的脱色提供新的途径。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

高原夏菜尾菜 兰州市榆中县三角城兰州介实农产品有限公司蔬菜保鲜库;活性炭 天津市津北精细化工厂;其他试剂 均为分析纯。

PB-10型pH计、BSA223S型电子天平 赛多利斯科学仪器(北京)有限公司;螺旋x型榨汁机 科盛机械有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 脱色高原夏菜尾菜废水的制备 将高原夏菜尾菜进行切分,通过螺旋榨汁机进行破碎榨汁处理,然后通过8层纱布过滤,收集滤液,添加1%的变性淀

收稿日期:2014-10-08

作者简介:慕钰文(1987-),男,硕士研究生,研究实习员,研究方向:农产品贮藏加工。

* 通讯作者:冯毓琴(1968-),女,博士,副研究员,研究方向:蔬菜栽培与贮藏保鲜。

基金项目:国家星火计划项目(2013GA860001);果蔬贮藏保鲜与精深加工项目(2014GAAS03);甘肃省农科院农业科技创新项目(2012GAAS07-5)。

粉(w/v, %), 振荡10min, 静置1h后, 取上清液即为需要脱色的高原夏菜尾菜废水。

1.2.2 色度及脱色率的测定 色度测定利用稀释倍数法, 取1mL水样于三角瓶中, 用移液管计量吸取光学纯水, 第一次吸取4mL, 之后每次吸取5mL, 将水样稀释至刚好与光学纯水无法区别为止, 记下此时的稀释倍数 M_1 。

脱色率(%) = (脱色前稀释倍数 - 脱色后稀释倍数) / 脱色前稀释倍数 × 100

1.2.3 单因素实验

1.2.3.1 活性炭添加量对脱色效果的影响 取200mL水样(pH6.5, 温度30℃), 分别加入0.5%、1.0%、1.5%、2.0%、2.5%、3.0% (w/v, %) 的活性炭, 振荡5min, 静置60min后过滤, 取滤液测定色度, 比较不同添加量对废水脱色结果的影响。

1.2.3.2 废水pH对脱色效果的影响 取200mL水样(pH6.5, 温度30℃), 分别调节水样pH为4.0、4.5、5.0、5.5、6.0、6.5、7.0、7.5、8.0, 添加1%的活性炭, 振荡5min, 静置60min后过滤, 取滤液测定色度, 比较不同pH对废水脱色结果的影响。

1.2.3.3 脱色温度对脱色效果的影响 取200mL水样(pH6.5), 分别调节水样温度为20、30、40、50、60、70、80℃, 添加1%的活性炭, 振荡5min, 静置60min后过滤, 取滤液测定色度, 比较不同温度对废水脱色结果的影响。

1.2.3.4 脱色时间对脱色效果的影响 取200mL水样(pH6.5, 温度30℃), 添加1%的活性炭, 振荡5min, 分别静置20、40、60、80、100、120min后过滤, 取滤液测定色度, 比较脱色时间对废水脱色结果的影响。

1.2.4 脱色条件优化实验 根据单因素实验的结果, 利用Design-Expert 8.0统计分析软件进行响应面优化实验的设计, 对实验结果进行分析, 得到最佳脱色条件^[12]。各因素水平的取值如表1所示。

表1 Box-Behnken实验设计因素与水平

Table 1 Factors and levels in Box-Behnken design

水平	因素		
	X ₁ 添加量(%)	X ₂ pH	X ₃ 脱色时间(min)
-1	1	5.5	40
0	1.5	6	60
1	2	6.5	80

1.2.5 数据处理 应用 Design Expert 8.0统计分析软件、SAS 9.2统计分析软件进行实验数据统计分析。

2 结果与分析

2.1 单因素实验

2.1.1 活性炭添加量对脱色效果的影响 活性炭添加量对脱色效果的影响如图1所示, 随着活性炭添加量的逐渐增加, 废水脱色率也随之增加, 当活性炭添加量为1.5%时, 脱色率大于80%, 废水的色度有着明显的改善。当添加量为2.5%时, 脱色率达到最大值, 但是由于活性炭为粉末状, 导致废水中的活性炭去除困难。综合考虑活性炭添加量对废水脱色效果和

废水中活性炭的去除因素, 选择添加量为1.5%为宜。

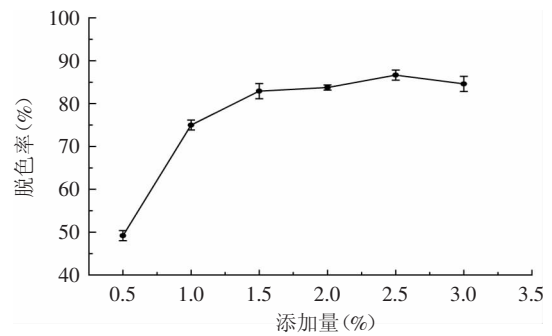


图1 活性炭添加量对脱色效果的影响

Fig.1 Effect of activated carbon dosage on decolorization rate

2.1.2 废水pH对脱色效果的影响 pH对脱色效果的影响如图2所示, 在pH4~6时, 随着pH的逐渐增大, 活性炭的脱色效果逐渐增加, 在pH为6时, 脱色率达到最大值。当pH大于7时, 活性炭的脱色效果随着pH的增大明显下降。实验表明, 活性炭对废水的脱色作用在酸性条件下较好, 在中性和碱性条件下效果较差。因此, 为获得较好的脱色效果, 选择pH6为较适宜pH。

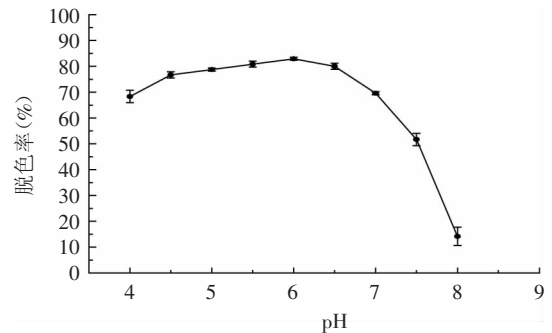


图2 pH对脱色效果的影响

Fig.2 Effect of the pH of solution on decolorization rate

2.1.3 脱色温度对脱色效果的影响 温度对废水脱色有促进作用, 随着脱色温度的升高, 脱色率逐渐提高(如图3所示), 当温度达到30℃时, 脱色率达80%, 在温度为80℃时脱色率达到最高值, 达到约86%。在工业化废水处理过程中, 要使废水的温度达到80℃将大大增加处理成本。同时, 兰州高原夏菜尾菜处理

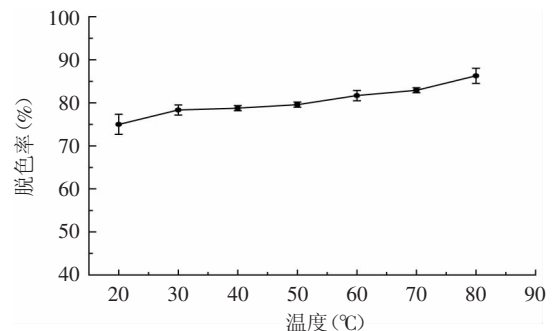


图3 温度对脱色效果的影响

Fig.3 Effect of decolorization temperature on decolorization rate

在时间上十分集中,主要集中在7~9月,这段时间兰州市日均温度为28℃左右,在该处理温度下,活性炭对于尾菜废水的脱色率已达80%,可以满足脱色需求。因此,结合实际生产要求和条件,在常温条件下对废水进行脱色较宜。

2.1.4 脱色时间对脱色效果的影响 由图4可以看出,随着脱色时间的延长,脱色率逐渐增大,后趋于缓慢。这是因为在吸附过程中,色素与活性炭颗粒需要一定的接触时间来提高脱色率。活性炭对色素吸附较强,当达到60min时色素吸附接近饱和,脱色率达到82.5%。所以最佳脱色时间选择60min。

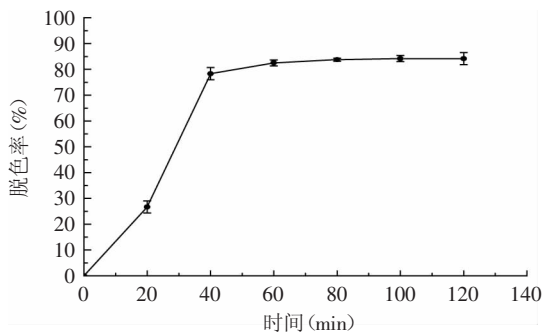


图4 脱色时间对脱色效果的影响

Fig.4 Effect of decolorization time on decolorization rate

2.2 响应面优化实验

2.2.1 响应面实验设计与结果 通过单因素实验设计,结合实际生产要求和条件,综合分析选择限制脱色的主要因素:活性炭添加量、水样pH、脱色时间。将这3个因素分别作为 X_1 、 X_2 、 X_3 ,根据Box-Behnken中心组合设计原理,设计三因素三水平共17个实验点的响应面分析实验,其中12个是析因点,5个零点重复,用以估计实验误差。脱色效果实验设计和结果如

表2所示。

表2 响应面实验设计及结果表

Table 2 Experimental design for response surface analysis and corresponding experimental data

实验号	X_1	X_2	X_3	Y 脱色率 (%)
1	-1	-1	0	78.33
2	1	-1	0	80.83
3	-1	1	0	77.50
4	1	1	0	83.33
5	-1	0	-1	78.33
6	1	0	-1	80.00
7	-1	0	1	78.33
8	1	0	1	83.33
9	0	-1	-1	76.67
10	0	1	-1	79.17
11	0	-1	1	79.17
12	0	1	1	81.67
13	0	0	0	84.58
14	0	0	0	84.58
15	0	0	0	83.75
16	0	0	0	84.58
17	0	0	0	83.75

2.2.2 回归模型的建立及方差分析 以高原夏菜尾菜废水脱色率(Y)为因变量,活性炭添加量(X_1)、水样pH(X_2)、脱色时间(X_3)为自变量,利用软件进行回归分析及回归拟合,得到脱色率对编码自变量的二元多次回归方程,回归方程为:

$$Y = 84.25 + 1.88X_1 + 0.83X_2 + 1.04X_3 + 0.83X_1X_2 + 0.83X_1X_3 + 0.00X_2X_3 - 1.71X_1^2 - 2.54X_2^2 - 2.54X_3^2$$

为了说明回归方程的有效性及各因素对废水脱

表3 脱色率为响应值回归模型方差分析表

Table 3 Analysis of variance table

差异来源	自由度	平方和	均方	F值	p	显著性
模型	9	122.0397	13.55997	32.665	<0.0001	**
X_1	1	28.125	28.125	67.75114	<0.0001	**
X_2	1	5.561113	5.561113	13.39633	0.0081	**
X_3	1	8.673613	8.673613	20.89412	0.0026	**
X_1X_2	1	2.772225	2.772225	6.678095	0.0362	*
X_1X_3	1	2.772225	2.772225	6.678095	0.0362	*
X_2X_3	1	0	0	0	1.0000	
X_1^2	1	12.33361	12.33361	29.7108	0.0010	**
X_2^2	1	27.14325	27.14325	65.38617	<0.0001	**
X_3^2	1	27.14325	27.14325	65.38617	<0.0001	**
残差	7	2.905855	0.415122			
失拟项	3	2.079175	0.693058	3.353454	0.1365	
纯误差	4	0.82668	0.20667			
总和	16	124.9456				
决定系数 R^2	97.67%					
变异系数CV	0.79%					

注:*差异性显著($p < 0.05$);**差异性极显著($p < 0.01$)。

色率的影响程度,对回归方程进行了方差分析(表3)。回归模型的 $p < 0.01$,极显著;模型失拟项 $p > 0.05$,不显著;模型的决定系数 $R^2 = 97.67\% > 90\%$,说明回归方程的拟合程度较好,模型可以真实地拟合和预测实际情况。 CV (Y 的变异系数)表示实验的精确度, CV 值越高,实验的可靠性越低,本设计实验中 $CV = 0.79\%$,较低,说明实验操作可信。

2.2.3 响应面最优值的获取及验证 为了进一步研究相关变量之间的交互作用以及确定最优点,通过软件绘制响应面曲线图进行可视化的分析,结果见图5~图7。响应曲面图可以直观地反映出各因素交互作用对响应值的影响,响应曲面坡度相对平缓,表明其可以忍受处理条件的变异,不影响到响应值的大小;反之,响应曲面坡度异常陡峭,表明响应值对于处理条件的改变非常敏感。由图可以看出活性炭添加量分别和脱色时间、水样pH的交互作用显著,而脱

色时间和水样pH间的交互作用则相对较小。在实验考察范围内,各因素对尾菜废水脱色率的影响由大到小依次为:活性炭添加量(X_1)>脱色时间(X_3)>水样pH(X_2),结果与方差分析相似。

结合回归方程,利用软件进行最大值分析,得到最大估计值为85.18%,最优工艺条件为 $X_1 = 1.85$, $X_2 = 6.14$, $X_3 = 66.36$,即活性炭添加量为1.85%,pH为6.1,脱色时间为66min。在响应面优化的最优条件下进行三次平行验证实验,结果表明,高原夏菜尾菜废水的脱色率为85.04%,与模型估计值85.18%较接近,说明该方程优化的工艺参数能够指导实际生产。

3 结论

高原夏菜尾菜废水脱色与活性炭添加量、pH、脱色时间有着直接的关系,采用响应面法对脱色工艺进行优化,最佳脱色工艺为:活性炭用量1.85%,pH为6.1,脱色时间66min,在此条件下废水的脱色率为85.04%。本文利用活性炭对高原夏菜尾菜废水进行脱色处理,降低了废水色度,达到了排放的要求。

参考文献

- [1] 冯毓琴,李国锋,李梅. 兰州高原夏菜产业现状与发展思路[J]. 中国蔬菜,2009(11):9-12.
- [2] 王丽英,吴硕,张彦才,等. 蔬菜废弃物堆肥化处理研究进展[J]. 中国蔬菜,2014(6):6-12.
- [3] 黄鼎曦,陆文静,王洪涛. 农业蔬菜废物处理方法研究进展和探讨[J]. 环境污染治理技术与设备,2002(11):38-42.
- [4] 杨富民,张克平,杨敏. 3种尾菜饲料化利用技术研究[J]. 中国生态农业学报,2014(4):491-495.
- [5] 胡国平. “高原夏菜”剩余物资源状况及其还田效应[D]. 兰州:兰州大学,2012.
- [6] Laufenberg G, Kunz B, Nystroem M. Transformation of vegetable waste into value added products: (A) the upgrading concept; (B) practical implementations[J]. Bioresource Technology, 2003, 87(2): 167-198.
- [7] Jia L, Jiange Z, Lili G, et al. Effects of mixture ratio on anaerobic co-digestion with fruit and vegetable waste and food waste of China[J]. Journal of Environmental Sciences, 2011, 23(8): 1403-1408.
- [8] Molinuevo-Salces B, Gómez X, Morán A, et al. Anaerobic co-digestion of livestock and vegetable processing wastes: Fibre degradation and digestate stability[J]. Waste Management, 2013, 33(6): 1332-1338.
- [9] Esther F, Tibor C, Gyula O. Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review[J]. Environment International, 2004, 30(7): 953-971.
- [10] 檀俊利,陈玉平,鲁桃丽,等. 活性炭深度处理工业废水实验研究[J]. 林产化学与工业,2010(4):38-42.
- [11] 汪大蒙,徐新华,宋爽编. 工业废水中专项污染物处理手册[M]. 北京:北京化学工业出版社,2000.
- [12] Nair A T, Makwana A R, Ahammed M M. The use of response surface methodology for modelling and analysis of water and wastewater treatment processes: a review[J]. Water Science and Technology, 2014, 69(3): 464-478.

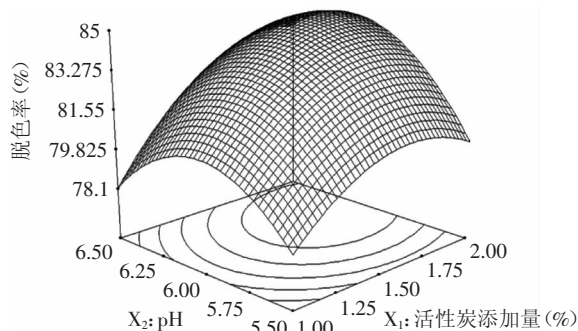


图5 $Y=f(X_1, X_2)$ 响应面立体分析图

Fig.5 Response surface plot of the function $Y=f(X_1, X_2)$

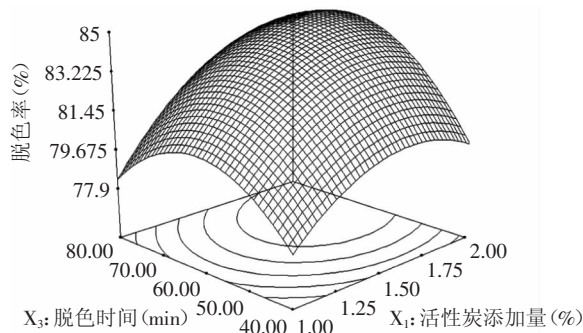


图6 $Y=f(X_1, X_3)$ 响应面立体分析图

Fig.6 Response surface plot of the function $Y=f(X_1, X_3)$

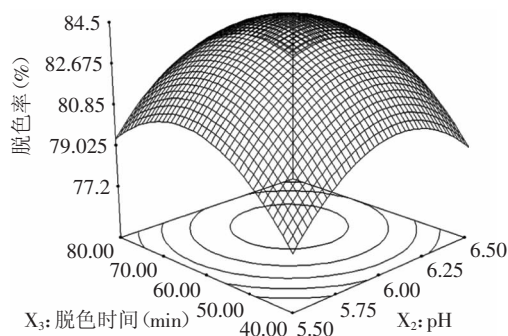


图7 $Y=f(X_2, X_3)$ 响应面立体分析图

Fig.7 Response surface plot of the function $Y=f(X_2, X_3)$