

膜分离技术处理淀粉污水试验研究

周晶晶,金 鹰

(河海大学海洋学院,江苏 南京 210098)

摘要 针对传统污水处理方法中蛋白质去除率较低而 COD 负荷增加问题,采用膜处理装置进行试验研究。在膜分离技术的基础上,以调节豆浆废水、淀粉废水等电位点作为预处理,采用中空纤维膜装置进行超过滤,并对温度影响作定性分析。结果表明,膜分离技术可以大大提高这两种废水中 COD 的去除率,分别为 76.3% 和 82.9% ;去除率与膜组件的孔径有密切关系 ;另外,适当的温度可以提高污水处理的效率,试验得出 20℃ 时效率最佳,淀粉等废水处理后的蛋白质还可以作为肥料被充分利用。

关键词 膜分离技术 ;中空纤维膜 ;超滤

中图分类号 :X703 文献标识码 :A 文章编号 :1004-693X(2008)05-0091-03

Experiments on faecula wastewater treatment with membrane separation technology

ZHOU Jing-jing , JIN Ying

(College of Ocean , Hohai University , Nanjing 210098 , China)

Abstract: In view of the low protein removal rate and negative COD removal rate in traditional sewage treatment processes, membrane technology was introduced in experiments for the treatment of wastewater containing protein. Soybean milk and faecula wastewater were pretreated by regulating their equipotential points, and ultrafiltrated with hollow fiber membrane equipment. The influence of temperature is analyzed qualitatively. The membrane separation technology greatly improved the COD removal rates, which were 76.3% and 82.9%, respectively, for Soybean milk and faecula wastewater, and the removal rates were significantly affected by the aperture of the membrane. Proper temperature was important for treatment efficiency and 20℃ was the best one. Protein from faecula wastewater treatment can be utilized as fertilizer.

Key words : membrane separation technology ; hollow fiber membrane ; ultrafiltration

1 概 述

1.1 膜分离技术的发展

膜分离技术是适应当代新产业发展并被公认为 20 世纪末至 21 世纪中期最有发展前途的高科技之一。其基本原理是利用天然或人工合成的、具有选择透过性的薄膜,以外界能量或化学位差为推动力,对双组分或多组分体系进行分离、分级、提纯或富集^[1-2]。作为一门新型的分离技术,其发展历史较短,得到迅速发展是在 1960 年以后的 30 年。电渗析、反渗透、超滤、微孔过滤和气体分离是目前发展

比较成熟并已被广泛应用在多个工业领域的膜分离技术,诸如海水淡化、烧碱生产和乳品加工等领域。

我国在 1958 年开始研究离子交换膜和电渗析,1966 年开始研究反渗透,随后相继开展了超滤、微孔过滤、液膜、气体分离等膜分离过程的研究、应用与开发。1980 年后又陆续开展了渗透汽化、膜萃取、膜蒸馏和膜反应等膜过程的研究。离子交换膜和电渗析是我国最成熟的一项膜分离技术,从实验研究到工业化生产,目前已在我国形成一项新的技术产业。

我国液膜分离的研究始于 1979 年,目前已取得

作者简介:周晶晶(1981—),女,江苏射阳人,博士研究生,研究方向为工程泥沙和环境泥沙。E-mail: zjj@hhu.edu.cn

较大进展。除基础理论方面取得进展外,液膜用于金矿含氰废水处理和湿法冶金等方面亦已获得成功。气体分离是我国 20 世纪 80 年代初开展的一项膜分离技术,10 年内取得了长足的进展,并研制成中空纤维、卷式和平板组件。在合成氨尾气氢回收、石油裂化气氢回收、膜富氧装置用于医疗保健以及玻璃熔炉富氧助燃等方面都已取得良好效果。

1.2 膜分离技术的应用

目前,膜分离技术已经应用于多个领域。如在原料药厂工艺用水制备中的应用。药厂生产工艺用水是生产过程的基本条件之一,其水质直接影响产品的质量。采用反渗透+离子交换+除热源超滤系统,不仅出水水质可以达到 GMP 要求的各项水质指标^[3],而且设备投资和操作费用方面更具竞争力。同时在降低能耗、减少环境污染和降低工作强度方面也具有一定优势。还有膜分离技术在低度白酒除浊陈化上的应用,当白酒酒度降低或温度下降后立即产生白色浑浊,酒度或温度越低越浑浊。超滤法不仅解决了低度白酒的高效除浊,而且减少刺激性香味,突出主体酯类香味,改变了白酒的燥辣口感,从而起到一定的物理陈化作用^[4]。另外,还有在酿造酱油除菌、除浊^[5]上的应用,在气体分离领域上的应用等。

2 实验仪器及方法

蛋白质是复杂的含氮有机化合物,主要是由各种氨基酸构成的。它是谷物、食品、饲料及其他农副产品的重要成分,亦是重要的营养物质,因此测定蛋白质的含量、分析蛋白质的组成处于重要的位置。由于淀粉等废水中含有大量的蛋白质,而且是引起 COD 增加的重要因素,增加了污水负荷,使得后续处理的难度加大,故需对其进行预处理,而预处理提取得到的粗蛋白可以作为肥料、动物饲料等。

实验前对原液过滤,去除其中悬浮物对 COD 的影响,加入 NaOH 或 HCl 溶液调节 pH 值,使液体达到等电位点沉淀,用中速定量滤纸进行过滤,测出滤液 COD 质量浓度,并将沉淀(含有大量的蛋白质)称重,计算达到等电位点时 COD 的去除率。采用滤液通过超过滤评价池方法选择合适的超过滤膜孔径,用中空纤维膜超过滤装置进行超过滤,以进一步提高 COD 的去除率。滤渣烘干,测定总氮含量,并通过换算系数折合成蛋白质的含量。

2.1 仪器与试剂

a. 仪器。化学需氧量(COD)测定仪,pH 计,恒温磁力加热仪,超过滤评价池,中空纤维膜超过滤装置。

b. 试剂。重铬酸钾溶液,硫酸亚铁铵溶液,硫酸汞,硫酸-硫酸银,试亚铁灵指示剂,浓硫酸,氢氧化钠,甲醛溶液等。

2.2 实验方法

a. COD 的测定。在强酸溶液中加入一定量的重铬酸钾,氧化水样中的还原性物质,过量的重铬酸钾以试亚铁灵作指示剂、用硫酸亚铁铵溶液进行回滴。根据滴定量算出水样中还原性物质消耗氧的量。

b. 超过滤膜孔径的测定。分别用截留分子量为 10000 和 3000 孔径的膜进行实验,以确定超过滤所采用的中空纤维膜组件的孔径。

c. 中空纤维膜超过滤。将初级过滤的液体通过小型泵抽吸至中空纤维膜组件中超过滤,过滤液则从组件的另一侧流出,达到超过滤的目的。

本实验使用的中空纤维膜组件方式为一级(一次加压超过滤)一段(同一级中组件的排列方式相同)连续式,其特点是水的回收率较低,原液用水较少。分别用不同孔径的膜组件对过滤的水样进行超过滤,测出其 COD 质量浓度,并算出其去除率。膜使用后清洗,用 5% 的甲醛溶液保存。

3 实验结果与讨论

3.1 等电位点实验

3.1.1 豆浆废水等电位点实验

采用当天新鲜豆浆废水,原水显酸性,pH 值约为 4.3~4.5,呈乳白色。两性离子所带电荷因溶液的 pH 值不同而改变,当两性离子正负电荷数值相等时,溶液的 pH 值即其等电位点。达到等电位点时,溶液中的胶体物质发生沉淀,COD 质量浓度降低。加入稀 HCl 或稀 NaOH 调节 pH 值,现象如下。

a. 原水的 pH 值在 4.5 左右,液体呈乳白色。

b. pH < 4 时,溶液无沉淀出现,但是变浑浊;当 pH = 1 时溶液再次澄清,颜色呈现为最初的乳白色。

c. 4 < pH < 8 时,溶液无明显现象。

d. pH = 8 时,出现细微悬浮颗粒,尚未形成絮状。

e. pH = 9 时,呈现絮状,且 5 min 后不沉淀也不分层。

f. pH = 10 时,絮状更加明显,2 min 后开始沉淀,有明显的分层现象。

g. pH = 11 时,出现大量絮状沉淀,2 min 左右出现明显的分层现象,且溶液颜色变绿。

h. pH > 11 时,溶液再次澄清,仍呈现绿色。

从实验现象可以看出,豆浆废水等电位点约为 pH = 10,虽然随着 pH 值进一步加大,很快出现大量絮状沉淀,但是沉淀速率相对较慢,絮状密度较小,

沉淀量相对较少。对不同条件下滤液的 COD 质量浓度进行测定 ,计算 COD 的去除率可知 ,pH = 10 时 ,COD 质量浓度由最初的 21 424 mg/L 下降至 15 450 mg/L ,COD 去除率为 27.9% ;pH 值继续增大时 ,COD 质量浓度略有提高 ,去除率略有下降。

3.1.2 淀粉废水等电位点实验

采用某厂的淀粉废水 ,通过调节 pH 值 ,确定等电位点。原水显酸性 ,pH 值约为 5.0 ,呈灰黑色。首先用快速滤纸对原液过滤预处理 ,去除可见杂质 ,其次通过加入酸或碱溶液调节 pH 值 ,使其达到等电位点 ,现象如下 :

- a. pH = 7.73 时 ,原液开始出现浑浊 ,5 min 后开始沉淀 ,但沉淀效果不明显 ,始终悬浮于液体中 ;
- b. pH = 9.69 时 ,沉淀依旧悬浮 ,15 min 后烧杯中有明显的分层现象 ;
- c. pH = 11.73 时 ,沉淀增多 ,7 min 后有明显的分层现象 ;
- d. pH = 12.27 时 ,仅 5 min 后烧杯中即有明显分层现象 ;
- e. 当 pH = 13 时 ,溶液无明显变化。

从实验现象可以看出 ,淀粉废水等电位点约为 pH = 12 ,pH 值继续加大 ,溶液不再发生明显的变化 ,无沉淀生成 ,COD 质量浓度没有变化。对不同条件下的滤液 COD 质量浓度进行测定 ,计算 COD 的去除率可知 ,pH = 12.27 时 ,COD 质量浓度由最初的 3 733.2 mg/L 降至 1 538.1 mg/L ,COD 去除率为 58.8%。

结合上述两种废水可知 ,对于蛋白质含量较高的豆浆和淀粉废水 ,等电位点 pH 值呈碱性 ,约为 10 ~ 12 ,实际应用时应先取少量进行精确实验。

3.2 中空纤维膜超过滤实验

3.2.1 中空纤维膜的选取

经过调节等电位点实验后 ,水样的 COD 得到一定程度的降低 ,采用中空纤维膜对水样进行深度处理。首先需要确定中空纤维膜的孔径 ,评价池可以对滤液进行实验以达到这一目的 ,选择合适的孔径。

实验中分别采用截留分子量为 10 000 和 3 000 孔径的膜 ,对比发现 ,分子量为 10 000 的截留量远不如 3 000 的好 ,色度和浊度都差一些 ,可见实验所用水样所含物质分子量较小。淀粉溶液原样呈乳白色 ,加 2 mol/L 的 NaOH 调节 pH 值至 12.30 左右时 ,溶液变为黄绿色 ,出现明显的絮状沉淀 ,上清液 COD 去除率为 58.3% ,经分子量为 3 000 的滤膜过滤后 ,溶液澄清透明。分别测定通过 2 种孔径滤膜滤液的 COD ,前者由原来的 4 819.2 mg/L 降至 1 606.4 mg/L ,COD 去除率为 66.7% ,而后者降至

1 004 mg/L ,COD 去除率达到 79.2%。故选择截流分子量为 3 000 孔径的中空纤维膜进行超过滤实验。

3.2.2 超过滤实验

评价池选择合适的中空纤维膜对滤液进行超过滤 ,实验前将 4 种空纤维膜组件(1、3 号截流分子量为 3 000 2、4 号截流分子量为 10 000)分别进行过滤 ,实验现象与上述一致 ,1、3 号滤液澄清透明 ,而 2、4 号则穿滤了液体 ,色度浊度均没有明显变化。

测定滤液 COD 质量浓度并计算 COD 的去除率 ,结果见表 1。

表 1 液体 COD 及其去除率

样品	(COD)/(mg·L ⁻¹)	去除率/%	样品	(COD)/(mg·L ⁻¹)	去除率/%
原样	7 448		1 号组件	1 274	82.9
加碱后	2 646	64.5	3 号组件	1 746	76.5

3.3 温度对淀粉沉淀的影响

由于实验室条件有限 ,温度控制稳定程度较低 ,不适宜长时间实验 ,故对温度仅进行定性实验。具体现象如下 :

- a. 10℃ :溶液 3 min 后出现沉淀 ,有清晰的分层现象 ,溶液与沉淀之比 4 : 1 约需经过 10 min ,达到 6 : 1 则约需 16 min ,达到 8 : 1 约需 25 min ,其中沉淀后上清液中无悬浮颗粒 ;
- b. 15℃ :溶液与沉淀之比达到 8 : 1 时约需 6 min ,但上清液非常浑浊 ,达到 10 : 1 约需 12 min ,上清液仍然浑浊 ;
- c. 20℃ :溶液与沉淀之比达到 6 : 1 约需 10 min ,达到 10 : 1 约需 15 min ,上清液非常澄清 ;
- d. 25℃ :溶液与沉淀之比达到 6 : 1 约需 10 min ,达到 10 : 1 约需 20 min ,但上清液有较多悬浮颗粒 ;
- e. 30℃ :沉淀现象与 25℃ 时相同 ,只是上清液更浑浊。

综合沉淀与溶液比例以及上清液澄清程度可知 ,淀粉沉淀实验最理想的温度为 20℃ 左右。

4 结论与建议

a. 实验最初将原液过滤去除固体等杂质后 ,直接经中空纤维膜组件进行过滤 ,结果滤液出水很慢且滤液色度并不理想 ,需在此步骤之前调节原液的等电位点 ,因此中空纤维膜不适宜作为初级处理手段 ,可作为深度处理而广泛推广应用。用中空纤维膜处理技术处理废水 ,可以大大提高 COD 去除率 ,豆浆、淀粉废水经过一次处理 ,COD 去除率即可分别达到 76.3% 和 82.9%。

b. 大豆、淀粉、糖等产品废水中含有大量的蛋白质 ,不回收利用会造成资源的 (下转第 98 页)

于进一步考究。

截止 2003 年 ,吐哈盆地已干涸坎儿井 871 条 ,计划采取延伸、掏捞、清淤措施可望恢复的坎儿井有 89 条 ,使其流量基本恢复到原有水平。

总体上通过“汰弱留强、适度恢复”,保证坎儿井供水能力维持现状 2.2 亿 m³/a 的水平 ;同时通过提高水利用效率 ,将坎儿井控制灌溉面积提高到 16666.7 hm² 左右。

9 坎儿井保护利用措施

9.1 工程措施

坎儿井保护的工程措施主要是解决自身存在的易坍塌、淤积破坏及提高水资源利用效率问题 ,具体措施主要包括^[5] :

a. 竖井加固。竖井口由于连接地表和地下 ,气流变化经常会造成井壁土层风化和冻胀破坏 ,形成井口坍塌 ,这是造成坎儿井破坏的主要原因之一。需采用预制钢筋混凝土圆环或方框叠加嵌套入井壁 ,对接近地表 2~3 m 深范围竖井口进行加固保护。

b. 暗渠段的防渗防塌。对于坍塌严重的暗渠段 ,可采用椭圆形钢筋混凝土涵管防护^[4] ,形成封闭式的地下暗渠 ,提高抗塌防堵能力 ,并减少输水段的渗漏损失。

c. 明渠防护。明渠主要是连接暗渠出口和蓄水涝坝的渠段 ,一般不长。由于存在冬季行水的问题 ,宜全部采用 U 型预制砼板衬砌防渗 ,提高防冻胀能力。

d. 沉沙池。为便于暗渠的清淤 ,需在暗渠每 500 m 设置 1 座沉沙池 ,池深 1.5 m ,宽 1 m ,长 2.5 m ,采用浆砌石衬砌。

(上接第 93 页)极大浪费 ,可以采用膜处理技术对其回收再利用。上述实验中淀粉、豆浆废水等经加碱调节 pH 值后 ,沉淀物即可以作为粗蛋白质来使用。

c. 淀粉、豆浆废水等经加碱调节 pH 值后 ,可使 COD 去除率达到 60% 左右 ,可以作为预处理或者一级处理。

d. 由于目前实验条件限制 ,建议具体分析淀粉等沉淀物的成分 ,以便充分利用。

中空纤维膜处理污水作为一个新兴技术 ,有其不可忽视的缺点 ,实验中发现原水必须相对较为清洁 ,主要原因是膜的孔径容易堵塞或吸附一些杂质不便清洗 ,但是作为深度处理具有很好效果 ,可以采取对来水进行预处理、及时清洗等方法提高膜利用率。此外 ,膜的有机和生物污染模型有待开发 ,以避免时间长、费用高的实验研究和测试。膜组件的

e. 坎儿井龙口加固。为有效避免暗渠出口处的坍塌 ,在暗渠出口处需采用拱顶型整体浆砌石砌筑 ,同时利用规整后的断面设置测流装置。

f. 涝坝防渗加固。对坎儿井涝坝的边坡采用预制砼板加固处理 ,并在砼板及涝坝底部铺设防渗塑膜 ,堤岸下游面进行夯实整平。

9.2 非工程措施

a. 健全坎儿井保护的法规、法规保障体系。为确保坎儿井保护利用工作的顺利实施 ,应在吐鲁番市坎儿井保护条例的基础上 ,尽快制定和颁布新疆坎儿井保护利用的有关法律和法规 ,把坎儿井保护纳入法制轨道。

b. 设立坎儿井专管机构 动态监测坎儿井。建议设立坎儿井保护、管理和研究的专门机构 ,对坎儿井实施统一管理。配套建设坎儿井管理和监测自动化系统 ,对坎儿井实施动态监测 ,提高坎儿井管理的科技含量 ,同时应加强坎儿井的日常检修和维护管理等工作。

参考文献 :

[1] 新疆坎儿井研究小组.新疆坎儿井研究[C]//夏训诚,宋郁东.干旱地区坎儿井灌溉国际学术论文集.乌鲁木齐:新疆人民出版社,香港文化教育出版社,1993:24-30.
[2] 周洁,白木.保护吐鲁番水文化遗产-坎儿井[J].水资源保护,2003(2):59-60.
[3] 纳斯尔,王新.新疆坎儿井的现状与发展前景[J].水利水电技术,1989(6):53-56.
[4] 黄文房,阚耀平.新疆坎儿井的历史、现状和今后发展[J].干旱区地理,1990,13(3):33-37.
[5] 关东海,姜波.坎儿井暗渠和竖井防护措施及施工技术[J].西北水力发电,2005,21(4):56-58.

(收稿日期 2007-06-20 编辑 徐娟)

结构、运行方式和组合工艺也需创新性的改进 ,清洗手段和频率仍待进一步的实验和探讨。

参考文献 :

[1] MULDER M.膜技术基本原理[M].李琳,译.北京:清华大学出版社,1999:291.
[2] 孙芝杨,高蓝洋.膜技术在食品加工中的应用[J].饮料工业,2007(6):5-8.
[3] 栗广勇,杜国栋,刘广春.膜分离技术在原料药厂工艺用水制备中的应用[EB/OL].[2007-09-15].http://www.kb001.com/article/200709/20070915111330.html.
[4] 王熊.膜技术在低度白酒除浊陈化上的应用[EB/OL].[2002-09-04].http://www.clima.org.cn/news_images/article/603.html.
[5] 唐杰,伍健东,周兴求,等.膜生物反应器处理酱油废水的试验研究[J].安全与环境学报,2007,7(4):68-71.

(收稿日期 2007-11-02 编辑 徐娟)