

# 膜技术处理赖氨酸生产废水的研究

曾碧榕 何旭敏 丁马太 夏海平

(厦门大学膜技术应用研究中心 厦门 361005)

蒋林煜 孙洪贵 苏丽明 蓝伟光

(厦大三达膜科技有限公司 厦门 361000)

陈庆良

(泉州大泉赖氨酸有限公司 泉州 362000)

**摘要** 为了确定赖氨酸生产废水经过膜技术处理后废水中的 COD<sub>Cr</sub> 值的大小,我们采用超滤与纳滤相结合的工艺分别对浓废水和稀废水进行中试实验。实验结果表明:采用超滤—一级纳滤—二级纳滤工艺流程处理浓废水,终端废水的 COD<sub>Cr</sub> 值降低到 489mg/L;采用超滤—纳滤流程处理稀废水,最终透析液的 COD<sub>Cr</sub> 值可以降低到 502mg/L。大大减轻了后续生化处理的负荷。

**关键词** 生产废水 赖氨酸 超滤 纳滤 COD<sub>Cr</sub> 值

L-赖氨酸,别名 L-己氨酸、L-松氨酸、L-2,6-二氨基己酸。在人体和动物体的新陈代谢中起着非常重要的作用,是人体和动物体必需的氨基酸。目前,在赖氨酸生产中很多厂家普遍采用树脂吸附交换法提取赖氨酸。该法需要用到很多的洗脱剂,洗脱时产生大量的废水。其中浓废水为吸附工序废水,稀废水包括反洗、正洗的洗脱工序废水。赖氨酸生产废水含有机物浓度很高,并含有高浓度的蛋白质悬浮胶体,原工艺采用絮凝—厌氧—好氧—气浮处理流程,对于浓废水还必须先进行沉淀分离的预处理。但是该工艺的处理效果不理想,好氧处理出水 COD 达 1500mg/L 左右,无法达到排放标准<sup>[1]</sup>。膜分离技术是一种新兴的分离技术,在工业

生产上的应用日益增多<sup>[2]</sup>。本研究中,我们采用超滤和纳滤相结合的工艺来处理赖氨酸的生产废水。

## 1 实验部分

### 1.1 实验材料及方法

实验用的废水来自泉州大泉赖氨酸有限公司生产中处理前的废水。中试实验在生产现场进行。

超滤设备:由 Suntar-III<sup>#</sup> 或 Suntar-V<sup>#</sup> 膜元件组成 Ultra-flow 超滤分离系统,膜面积为 0.96m<sup>2</sup>。

纳滤设备:膜组件为管式膜、卷式膜,膜型号分别为 Suntar-367、Suntar-372。

### 1.2 膜分离的简易工艺流程

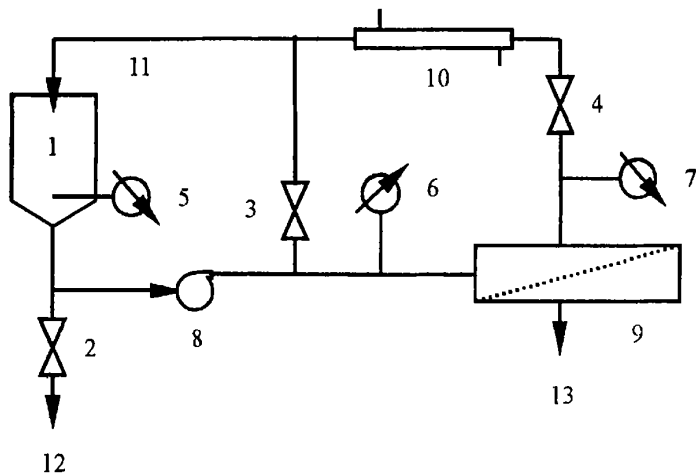


图1 膜技术处理赖氨酸生产废水的工艺流程图

1.料桶, 2.排料阀, 3.旁通阀, 4.回流阀, 5.温度计, 6.膜前压力表, 7.膜后压力表, 8.高压泵, 9.膜组件, 10.换热器, 11.回流液管道, 12.滤渣出口, 13.透过液出口

## 2 结果与讨论

### 2.1 采用超滤—纳滤工艺处理浓废水

取离交塔内排放的浓废水进行超滤—纳滤流程处理, 超滤膜为 Suntar—III<sup>#</sup>, 纳滤膜为 Suntar—367, 结果如表1所示。

表1 浓废水经过处理后的结果

参数	浓废水	超滤透过液	纳滤透过液
COD <sub>Cr</sub> /mgL <sup>-1</sup>	31616	16796	890
pH	2.88	2.81	3.17

超滤阶段的平均膜通量为 146.9LMH, 浓缩倍数为 18.2; 纳滤过滤阶段的平均膜通量为 34.5LMH, 浓缩倍数为 2。纳滤阶段的浓缩倍数比较低, 导致处理余下的废水截留液的工作量增大。

### 2.2 采用超滤—一级纳滤—二级纳滤工艺处理浓废水

取离交塔内排放的浓废水进行超滤—一级纳滤—二级纳滤流程处理, 所用的超滤膜为 Suntar—III<sup>#</sup>, 纳滤膜为 Suntar—372, 结果如表2所示。

表2 浓废水经过一级超滤和两级纳滤处理后的结果

参数	浓废水	超滤透过液	一级纳滤透过液	二级纳滤透过液
COD <sub>Cr</sub> /mgL <sup>-1</sup>	33016	17023	1500	489
pH	2.10	2.24	2.23	2.27

超滤时的平均膜通量为 127.7LMH, 浓缩倍数为 16.7; 一级纳滤的平均膜通量为 14.2LMH, 浓缩倍数为 3.22; 二级纳滤的平均膜通量为 32.0LMH, 浓缩倍数为 9.09。膜处理终端废水的 COD<sub>Cr</sub> 值降

低到 489mg/L。

### 2.3 采用超滤—纳滤工艺处理稀废水

所用的超滤膜为 Suntar—III<sup>#</sup>, 纳滤膜为 Suntar—372, 结果如表3所示。

表3 稀废水经过处理后的结果

批次	参数	稀废水	超滤透过液	纳滤透过液
1	COD <sub>Cr</sub> /mgL <sup>-1</sup>	2066	1155	502
	pH	5.57	5.74	5.81
2	COD <sub>Cr</sub> /mgL <sup>-1</sup>	4000	2000	550
	pH	5.31	5.34	5.60

度 10.0mm, 空气流量 9.4L/min, 乙炔气流量 2.2 L/min, 积分时间 5S。绘制标准曲线(图 4), 并测定样品中  $\text{Ni}^{2+}$  的吸光度, 从标准曲线上查出  $\text{Ni}^{2+}$  的浓度, 从而计算出镍的含量。

样品吸光度为 0.51, 从图 4 镍的原子吸收标准曲线中可知样品  $[\text{Ni}^{2+}] = 4.5 \mu\text{g/ml}$ 。样品中  $\text{Ni}^{2+}$  含量如下式所示:

$$\frac{4.5 \times 10^{-6} \text{g/ml}}{\frac{0.0103 \text{g}}{500 \text{ml}}} \times 100\% = 22\%$$

实验计算结果为 22%, 与理论中镍配聚合物中镍含量(22.08%)基本相符, 证实了 1 个 Ni 与 PAA 中 2 个羧基形成螯合双齿配位。

### 3.3 透射电镜

图 5 为 PAA-Ni 纳米微粒的 TEM 照片。可以看出在适当的 pH 条件下 PAA 聚合物通过链上的羧基与  $\text{Ni}^{2+}$  配位, 交联形成外形较规则的小球,  $D = 20 \text{nm}$  左右, 呈良好的单分散状态。这是由于在该 pH 体系中  $\text{Cl}^-$  因静电作用占据  $\text{Ni}^{2+}$  周围的空间从而附着在微球表面, 使微球表面带负电荷, 电荷之间相互排斥, 所以呈现较好的单分散性。

## 4 结论

综上所述, 镍离子可在适当的 pH 值条件下与聚丙烯酸中羧基发生配位反应, 形成纳米尺寸的 PAA-Ni 聚合物, 在适当 pH 值条件下,  $\text{Ni}^{2+}$  通过与羧基的配位作用从而交联形成纳米微球。配合物中

每个  $\text{Ni}^{2+}$  与聚丙烯酸单元中的配位比为 1:2, PAA 去质子后以螯合双齿形式与  $\text{Ni}^{2+}$  配位成键。实验结果表明, 形成纳米微球的尺寸为 20nm 左右。

### 参考文献

- 1 ZHANG Li-De, MOU Ji-Mei, Nano-Material Science, Shenyang: Liaoning Province Science & Technology Press, 1994
- 2 朱月群, 杜玉芳等, 聚丙烯酸锌络合物膜的耐水性研究 化工新材料 2002.30(3):30-32
- 3 郝向丽, 曹少魁, 聚(4-乙烯吡啶)/酸复合物-钼配合物的催化性能 郑州大学学报(工学版) 2002.23(1):34-38
- 4 裴芳, 吴春等, 二氧化硅负载聚丙烯酸-丙烯酰胺配合物催化合成碳酸二甲酯的研究 化学试剂 2002.24(1):11-13
- 5 曲雅焕, 林艳红, 聚(苯乙烯-丙烯酸)载体铁组成因素对其催化活性的影响 精细石油化工 1999.(1):43-45
- 6 尹作瑞, 于广谦等, 聚(苯乙烯-丙烯酸)络合物中单体链段分布与配合物催化活性的关系 应用化学 1993.10(2):5-8
- 7 王文, 汪联辉等, 钕-乙酰丙酮-丙烯酸配合物及其苯乙烯共聚物的研究 高分子材料科学与工程 2002.18(1):149-152
- 8 李建于, 曾红等, 稀土配合物-PAA-g-PE 膜的荧光光谱 光谱学与光谱分析 2001.2(1):40-42
- 9 路建美, 朱秀林, 低分子量丙烯酸钠的研制及应用 化学世界 1994.(9):471-474
- 10 复旦大学化学系高分子教研组编, "高分子实验技术", 上海: 复旦大学出版, 1985. 34-42, 64-65, 360-363.
- 11 Deacon G B, Phillips R J. Relationships between the carbon-oxygen stretching frequencies of carboxylate complexes and the type of carboxylate coordination. [J]. J. Coord Chem. Rev., 1980, 33: 227-250
- 12 Nakamoto K. Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds [M]. New York: Wiley, 1963. 197

(上接第 12 页)

稀废水的起始  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  值比较低, 经过二级膜处理后, 其透过液的  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  值下降到  $502 \text{mgL}^{-1}$ , 极大地减轻后续生化处理的负荷。

### 2.4 膜的清洗

每批实验结束后都要进行膜的清洗。先排除滤渣或是浓缩液, 用清水循环, 然后, 用一定浓度的专用清洗剂清洗。整个清洗过程结束后, 测量膜的滤速, 计算膜的清水通量, 确定清洗效果。在上述所有的超滤和纳滤实验中, 经过清洗后, 各种膜的通量均得到很好的恢复。

## 3 结论

膜分离流程处理废水的模拟实验表明, 采用超滤-一级纳滤-二级纳滤工艺处理浓废水, 终端废水的  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  值降低到  $489 \text{mg/L}$ 。采用超滤-纳滤工艺处理稀废水, 最终透析液的  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  值降低到  $500 \sim 600 \text{mgL}^{-1}$ , 大大减轻了后续生化处理工序的负荷。用膜技术处理赖氨酸生产废水是可行的。

### 参考文献

- 1 庄镇民, 赖氨酸生产废水的处理, 化工环保, 1994(01).
- 2 Woburn, Mass, and Supelco et al. Food technology, Sept, 1990: 108 ~ 113.