

电渗析组合反渗透过程处理 头孢氨苄酶法母液废水的研究

阮慧敏¹, 黄杰¹, 李健¹, 沈江南^{1,2}, 王家德³, 高从堦^{1,2}

(1. 浙江工业大学海洋学院, 杭州 310014; 2. 浙江工业大学膜科学与水技术中心, 杭州 310014; 3. 浙江工业大学生物与环境工程学院, 杭州 310014)

[摘要] 利用电渗析技术脱除头孢氨苄酶法母液废水中的盐分,研究了操作电压、浓缩室与淡化室流速比、温度等因素对电渗析脱盐过程的影响,并研究了反渗透膜法处理脱盐母液废水的膜通量变化趋势。实验结果表明,当淡化室、浓缩室流量均为 500 L/h(流速比 1:1),操作电压为 25 V,温度 < 30 ℃时,电渗析在高效脱盐的同时具有理想的有机物截留率达 99.50% 以上,能耗 3.65 kW·h/kg;反渗透膜法在处理脱盐母液废水时,膜通量衰减较慢,水回收率达到 75.67%。实验结果表明,利用电渗析、反渗透组合工艺处理头孢氨苄酶法母液废水具有良好的可行性。

[关键词] 头孢氨苄;废水;电渗析;反渗透

[中图分类号] TQ028 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1009-1742(2014)07-0042-05

1 前言

目前,头孢氨苄酶法半合成法生产主要采用酸碱中和、结晶等方法从酶缩合液中分离得到头孢氨苄产品^[1,2],分离头孢氨苄后的结晶上清液(母液废水)中含有高浓度的 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 及部分未结晶的头孢氨苄(约占酶法缩合液中头孢氨苄的 3%~10%)、少部分合成原料(废水化学需氧量(COD)约 10 000 mg/L, $\text{NH}_3\text{-N}$ 约 10 000 mg/L), $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 浓度则取决于酶合成与酸碱结晶过程(4%~6%)。对于这一类含盐、含有机物废水,某些头孢氨苄生产企业采用蒸发结晶的方法,将母液废水转化为固体结晶,但由于母液废水中大量有机物的存在,导致结晶所得固体含大量杂质,无法回收利用,只能作为固体废弃物处理,成为新的污染物。随着国家环保政策不断加强,母液废水的处理问题已成为头

孢氨苄酶法生产企业亟需解决的重要问题之一。

电渗析(ED)是指在直流电场作用下,电解质溶液中阴/阳离子分别选择性地透过阴/阳离子交换膜,从而将电解质离子从溶液中分离出来的过程^[3,4]。电渗析技术已广泛应用于海水淡化^[5]、苦咸水脱盐^[6]、工业废水处理^[7-9]、发酵产品脱盐与分离提取等应用中,将电渗析用于高盐浓度头孢氨苄酶法合成母液废水处理还未见报道。

本研究采用电渗析系统回收头孢氨苄酶法母液废水中的 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 等无机盐,采用反渗透系统回收脱盐母液废水中的水资源,探寻头孢氨苄酶法合成母液废水的资源处理新思路,在解决母液废水处理问题的同时,充分回收利用母液废水中的资源,提高其资源利用率,解决目前处理头孢氨苄酶法母液废水过程能耗高、设备损耗大、处理成本高等问题。

[收稿日期] 2014-04-15

[基金项目] 浙江工业大学环境科学与工程重中之重开放基金资助项目(ESE20130101)

[作者简介] 沈江南,1976年出生,男,浙江上虞市人,副教授,研究方向为膜法水处理技术;E-mail:shenjn@zjut.edu.cn

2 实验部分

2.1 材料与仪器

Na_2SO_4 : AR, 天津市化学试剂研究所; HCl : AR, 衢州巨化试剂有限公司; NaOH : AR, 天津市化学试剂研究所; 母液废水是头孢氨苄酶法生产过程中将酶缩合母液经酸碱结晶分离头孢氨苄产品后的废水, 取自浙江昂利康药业有限公司, 母液废水主要成分及浓度如表 1 所示。

表 1 母液废水主要成分

Table 1 The main ingredients in the waste water of this mother liquor

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 含量/ ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	头孢氨苄 含量/ ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	COD 含量/ ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	$\text{NH}_3\text{-H}$ 含量/ ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	电导率/ ($\text{ms}\cdot\text{cm}^{-1}$)
45.62	4.24	128.00	13.60	54.10

雷磁 DDS-307 电导率仪(上海精密科学仪器有限公司), pH 仪(上海精密科学仪器有限公司), 半均相阴阳离子交换膜(浙江千秋环保水处理设备有限公司), 电渗析设备配有直流稳压电源(100 V, 100 A)、钛铌钉复合电极、聚丙烯无回路隔板(浙江赛特膜技术有限公司)。

2.2 条件与方法

电渗析过程中, 在淡化室中加入一定体积的废水母液, 浓缩室中加入一定体积自来水, 极室中加入一定体积的质量浓度为 3% 的 Na_2SO_4 溶液。实验过程中控制电流在极限电流以下, 在稳定电极条件下操作电渗析器, 维持淡化液、浓缩液流量相对稳定, 每隔 5 min 监测浓、淡室体积、电导率变化, 考察流量、操作电压、溶液温度等因素对电渗析过程的影响; 反渗透过程中, 采用 2521 型号卷式膜进行试验, 控制物料温度 25 $^{\circ}\text{C}$, 操作压力 2.5 MPa, 考察膜通量与透过液电导率随时间的变化趋势。

3 实验结果与讨论

3.1 操作电压的影响

维持浓缩室、淡化室料液温度 30 $^{\circ}\text{C}$, 流量为 500 L/h, 控制电渗析器操作电压分别为 15 V、20 V、25 V 和 30 V, 考察电压变化对母液废水脱盐过程的影响, 结果如图 1、图 2 所示。

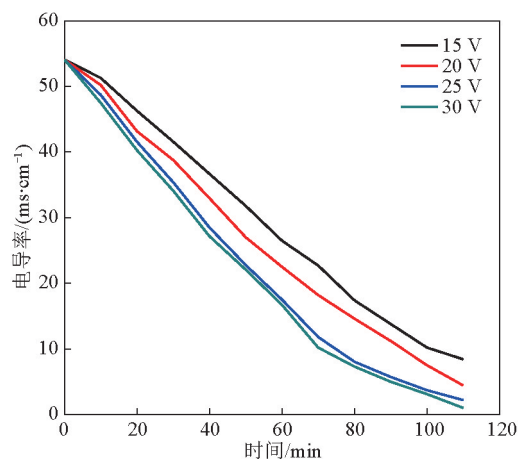


图 1 不同电压条件下母液废水电导率随时间变化趋势
Fig. 1 The rules of the conductivity changing with time under different voltages

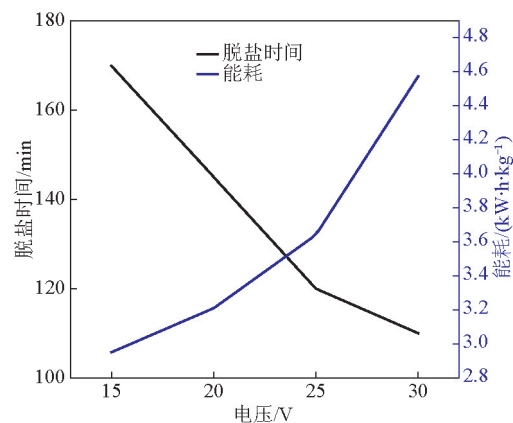


图 2 操作电压对脱盐时间、能耗的影响
Fig. 2 The impact of voltage on desalting time and energy consumption

比较图 1、图 2 可发现, 随着工作电压的增加, 母液废水脱盐时间明显降低。由电导率变化趋势可发现, 在相同时间内, 随着操作电压的增加, 母液废水的脱盐率增加, 但是能耗也随着上升。在操作电压从 15 V 升高至 25 V 的过程中, 脱盐时间缩短效果明显, 电导率下降趋势明显加快。这是因为在低电压条件下, 电渗析器电场力较弱, 离子迁移速率较低, 随着操作电压的增加, 电渗析器电场力明显增强, 离子所受牵引力增强, 迁移速率提高^[10], 母液废水脱盐时间明显降低, 随着时间的增加, 母液废水电导率平稳下降, 含盐量逐渐降低。但是当操作电压从 25 V 增加至 30 V 时, 母液废水电导率下降趋

势、脱盐时间缩短效果不明显,这是由于在高电压作用下,离子处于高速迁移过程中,容易在离子交换膜表面附近迅速富集,形成一个离子浓度相对较高的区域,造成离子膜的浓差极化现象,阻碍阴阳离子在电渗析器中的定向迁移,导致随操作电压增加,母液废水脱盐效率增加不明显。此外,由于高操作电压下浓差极化现象的出现,导致随操作电压的增加,脱盐过程能耗增加明显。因此,综合考虑脱盐效率、过程能耗与浓差极化现象的预防,采用 25 V 的操作电压进行后续试验研究。

3.2 淡化室、浓缩室流量比对脱盐过程的影响

流量是电渗析生产能力的标志之一。从理论上讲,提高物料流量,可以提高物料在离子膜表面的湍流程度,有利于破坏离子膜表面由于离子迁移而形成的高离子浓度区域,有效减缓浓差极化现象,提高电渗析器的分离效果,但是流量不能无限地增大,尤其对于含大量有机物的盐溶液,为了达到理想的分离效果,需要将电渗析淡化室、浓缩室的流量控制在一定范围内,在保证脱盐效率的同时获得理想的有机物截留率。调节电渗析器物料膜面流速为 5~10 cm/s,控制淡化室、浓缩室流速分别为 1:1.25 (0.8)、1:1 (1)、1:0.75 (1.33) 进行实验,考察流速比对脱盐过程的影响,其结果如图 3、图 4 所示。

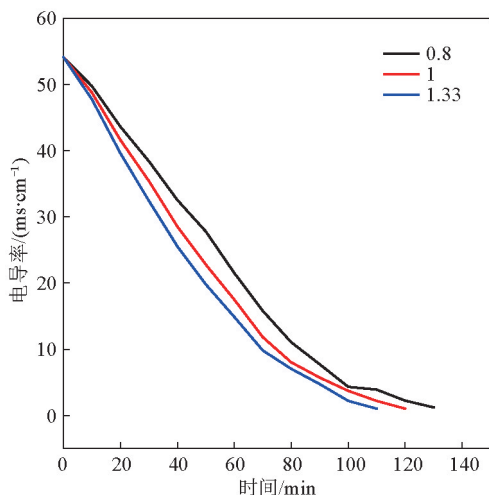


图 3 不同流速比时母液废水电导率随时间变化曲线
Fig. 3 The curve of conductivity changing with time under different velocity ratios

随着流速比的增加,浓缩室流量逐渐减小,达到相同脱盐程度(母液废水电导率相同)所需的时间

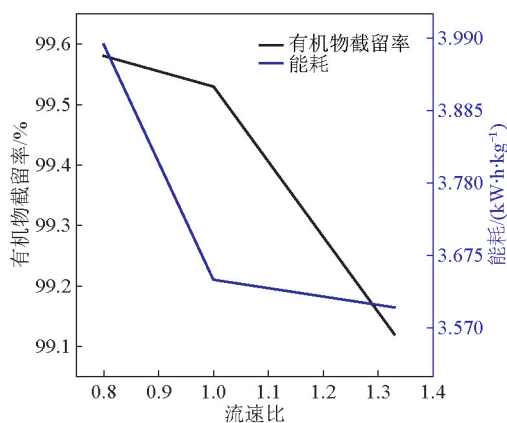


图 4 不同流速比下有机物截留率、能耗变化情况
Fig. 4 The energy consumption and organic matter intercept rate under different velocity ratios

间减少,淡化室有机物截留率明显降低,脱盐过程能耗升高。这是因为电渗析器的离子传质过程是由对流传质、浓差扩散传质和电迁移传质共同完成^[7,11]。当操作电压达到一定程度后,扩散传质、对流传质开始影响脱盐过程,适当增加淡化室的物料流量,减小浓缩室物料流量,可以促进离子迁移过程,加快脱盐速率。但是随着流速比的增加,浓、淡室膜面压力差增加,导致部分小分子有机物分子在压差作用下透过离子交换膜,由淡化室到达浓缩室,导致电渗析脱盐过程离子膜对母液废水有机物截留率降低,影响浓缩盐溶液的纯度。因此,考虑脱盐过程能耗、有机物截留率及脱盐效率,综合选取 1:1 (1) 的流速比为较优试验流速进行后续试验研究。

3.3 物料温度对脱盐过程的影响

利用恒温循环冷却系统调节母液废水脱盐过程中物料温度,分别控制物料温度为 15 °C、20 °C、25 °C、30 °C 和 35 °C 进行试验,考察物料温度对电渗析脱盐过程的影响,结果如图 5 所示。

随着物料温度的升高,母液废水粘度降低,离子运动速率加快,离子的水合作用减弱,增加了离子在浓、淡室之间的扩散速率、电迁移速率增加,加快了离子的迁移速率,缩短了电渗析系统所需的脱盐时间。同时离子交换膜的溶胀度随着物料温度的升高而变大,因而离子越容易穿过离子交换膜,这也在一定程度上加快了脱盐速率。因此,适当提高电渗析系统物料温度可以加快系统脱盐效率。但是由于溶液温度升高引起离子膜溶胀度增加,孔道加大,淡化室中的有机物更加容易透过离子交换

膜到达浓缩室,导致浓缩室中盐溶液的有机物含量升高,纯度降低,不利于盐溶液的后续浓缩、结晶处理。因此,在利用电渗析系统处理头孢氨苄酶法母液废水过程中,宜控制物料温度在30℃以下。

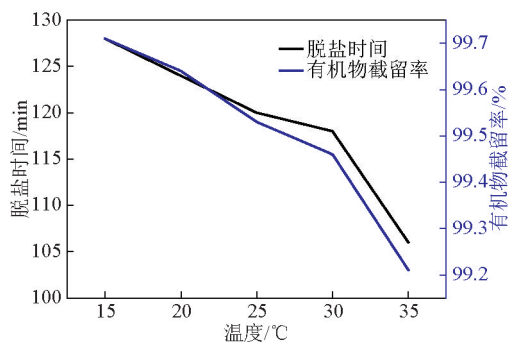


图5 物料温度对电渗析脱盐时间及有机物截留率的影响

Fig. 5 The influence of temperature on the desalination time and organic matter intercept rate of electrodialysis

3.4 电渗析处理后母液废水反渗透处理过程研究

利用反渗透膜分离过程处理电渗析处理后的头孢氨苄酶法母液废水,考察一定压力下膜通量随时间的变化趋势,探索头孢氨苄酶法母液废水的综合处理工艺。在反渗透膜分离试验中,采用单支2521型反渗透膜进行试验,浓缩液循环,透过液直接排放,操作压力为2.0 MPa,温度为25℃,实验结果如图6所示。

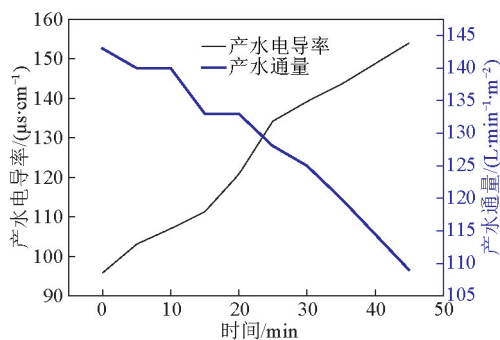


图6 反渗透膜法处理过程产水电导率、通量随时间变化趋势

Fig. 6 The curve of permeation conductivity and flux of the reverse osmosis membrane process

由图6可知,利用反渗透膜法处理经电渗析系统处理后的头孢氨苄酶法母液废水,膜通量在45 min内从143 L/(min·m²)下降到109 L/(min·m²),降低23.78%,反渗透膜产水电导率从95.8 $\mu\text{s}/\text{cm}$ 升高

到154 $\mu\text{s}/\text{cm}$,水回收率为75.67%。反渗透处理过程通量衰减较慢,产水电导率较为稳定,利用反渗透膜法处理可以较好地实现电渗析工艺处理后头孢氨苄酶法合成母液废水中的水资源,反渗透浓缩液盐含量低、有机物含量高可采用焚烧等方法进行处理,反渗透透过液经进一步深化处理后可直接回用,提高资源化处理头孢氨苄酶法母液废水的经济性。

4 结语

利用电渗析工艺脱除头孢氨苄酶法母液废水的无机盐,利用反渗透膜法回收脱盐母液废水的水资源在技术上是可行的。控制操作电压为25 V,浓缩室、淡化室流速比为1:1,温度<30℃,可以有效地脱除头孢氨苄酶法母液废水的盐分,保持有机物截留率>99.50%,得到低盐含量的母液废水与相对较为纯净的盐溶液。利用反渗透膜法可有效回收脱盐母液废水中的水资源,当采用浓缩液循环操作方式,膜通量在45 min内从143 L/(min·m²)下降到109 L/(min·m²),降低23.78%,通量降低较慢,水回收率为75.67%。

本研究为头孢氨苄酶法母液废水的处理提供了新思路,电渗析能够高效分离母液废水中的无机盐,反渗透膜法处理可以回收脱盐母液中的水资源,实现头孢氨苄酶法母液废水的资源化处理。在后续研究中,仍需进一步优化电渗析器构型、膜材料及处理过程,优化组合电渗析技术与反渗透膜技术处理头孢氨苄酶法母液废水,提高其经济、技术可行性。

参考文献

- [1] 王艳艳,袁国强,朱科. 酶法合成头孢氨苄工艺研究[J]. 中国抗生素杂志,2013,38(7):516-517.
- [2] 陈舒明,方长明,刘爱红. 头孢氨苄酶法缩合工艺的研究进展[J]. 中国新药杂志,2001,10(11):804-807.
- [3] 张维润. 电渗析工程学[M]. 北京:科学出版社,1995.
- [4] 佩德曼 A B J. 双极膜技术手册[M]. 徐铜文,傅荣强,译. 北京:化学工业出版社,2008.
- [5] Jiang Chenxiao, Wang Yaoming, Zhang Zenghui, et al. Electrodialysis of concentrated brine from RO plant to produce coarse salt and freshwater [J]. Journal of Membrane Science, 2014, 450: 323-330.
- [6] Yoshinobu Tanaka. Ion-exchange membrane electrodialysis program and its application to multi-stage continuous saline water desalination [J]. Desalination, 2012, 301: 10-25.
- [7] Laura J Banasiak, Thomas W Kruttschnitt, Andrea I Schäfer. Desalination using electrodialysis as a function of voltage and salt concentration [J]. Desalination, 2007, 205: 38-46.

- [8] Japie J Schoeman. Evaluation of electro dialysis for the treatment of a hazardous leachate [J]. *Desalination*, 2008, 224: 178–182.
- [9] Schoeman J J, Steyn A, Makgae M. Evaluation of electro dialysis for the treatment of an industrial solid waste leachate [J]. *Desalination*, 2005, 186: 273–289.
- [10] Dermentzis K. Removal of nickel from electroplating rinse waters using electrostatic shielding electro dialysis-electrodeionization [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 173(1–3): 647–652.
- [11] Wang T, Yang W. Factors affecting the current and the voltage efficiencies of the synthesis of quaternary ammonium hydroxides by electrolysis-electro dialysis [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2001, 81(1–3): 161–169.

Study on the treatment of waste water of the cephalixin enzymatic process by the combination process of electro dialysis and reverse osmosis

Ruan Huimin¹, Huang Jie¹, Li Jian¹, Shen Jiangnan^{1,2}, Wang Jiade³, Gao Congjie^{1,2}

(1. Ocean College, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China; 2. Centre of Membrane Science and Water Technology, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China; 3. College of Biological & Environmental Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China)

[Abstract] The salt in the waste water of the cephalixin enzymatic process was removed by electro dialysis. The influences of operating voltage, velocity ratio and temperature on the desalination process were investigated. The change of the permeate flux in the reverse osmosis separation process was also studied. The results showed that the electro dialysis process performed better in desalination with the organic matter retention rate reaching 99.50 %, the energy consumption of 3.65 kW · h/kg at the conditions of the flow of 500 L/h (velocity ratio of 1:1), the operating voltage of 25 V and temperature <30 °C. During the reverse osmosis separation process, the decay of permeate flux was slow and acceptable, and the water recovery rate was 75.67 %. All results showed that it was feasible to treatment the waste water of the cephalixin enzymatic process by a combined process of electro dialysis and reverse osmosis.

[Key words] cephalixin; waste water; electro dialysis; reverse osmosis