

泡沫分离技术和三维电极反应器联用处理淀粉废水

王立章¹, 乔启成¹, 赵跃民²

(¹中国矿业大学环境与测绘学院, 江苏 徐州 221008; ²中国矿业大学化工学院, 江苏 徐州 221008)

摘 要: 以泡沫分离和三维电极法作为主体工艺, 对淀粉废水进行的两个月的现场中试结果表明: 气水比为 10 时, 泡沫分离工艺对废水 COD 去除率高达 51.2%, 植物蛋白回收量为 2.5 kg/t (原水); 三维电极反应器在反应时间、输入电压和极板间距分别为 70 min、10 V 和 15 cm 时能获得 96.9% 的 COD 去除率, 吨水能耗仅为 1.78 kW·h。

关键词: 泡沫分离; 三维电极反应器; 淀粉废水; 能耗

中图分类号: X 703.1; TQ 035 文献标识码: A 文章编号: 1000 - 6613 (2007) 07 - 1053 - 05

Starch wastewater treatment using foam separation and three-dimension electrode reactor

WANG Lizhang¹, QIAO Qicheng¹, ZHAO Yuemin²

(¹School of Environment and Spatial Informatics, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221008,

Jiangsu, China; ²School of Chemical Engineering and Technology, China University of Mining and

Technology, Xuzhou 221008, Jiangsu, China)

Abstract: To investigate the effect of the technological process consisting of foam separation and three-dimension electrode reactor for starch wastewater treatment, a pilot test of about two months was conducted on the spot. The results demonstrated that the chemical oxygen demand (COD) removal rate could reach 52.1% and the quantity of protein taken from raw water was about 2.5kg/t with the air-water flow ratio of 10 with the running of the foam separation process. The COD removal efficiency of 96.9% also could be obtained with the conditions of reaction time 70min, input voltage 10V and inter-electrode distance 15cm by using the three-dimension electrode reactor, at the same time, the energy consumption for the electro-oxidation process was only 1.78kW·h per ton wastewater.

Key words: foam separation; three-dimension electrode reactor; starch wastewater; energy consumption

马铃薯生产淀粉过程中产生大量的废水, 若采用落后的半旋流生产工艺, 淀粉提取率仅为 13%, 每吨粗淀粉生产废水排放量有 40 t; 但采用先进的全旋流生产工艺, 废水排放量仍然高达 13 t。这些淀粉废水中含有大量的以悬浮或溶解状态存在的碳水化合物、蛋白质、油脂、木质素等有机物, 若不经处理直接排放, 水中所含有的有机物进入水体后迅速消耗水中的溶解氧, 同时废水中悬浮物易在厌氧条件下分解产生臭气, 恶化水质。由于此类有机废水 COD 浓度高, 可生化性较好, 常采用厌氧和好氧相结合的生化处理工艺。李清彪等^[1]通过水解、好氧工艺在停留时间分别为 6 h 和 12 h 时分别获得了 94.1%、98.8% 的 COD 去除率; 廖鑫凯等^[2]

通过多阶段 SBR 工艺试验了不同的搅拌、曝气的组合方式, 均获得了 95% 左右的 COD 去除率; 而张群绸等^[3]通过 UASB 辅以微动力好氧滴滤床工艺可使得出水 COD 浓度控制在 50~90 mg/L。针对废水中含有大量蛋白质的特点, 若能够对其进行回收并作为饲料出售可以抵销大部分的水处理费用, 在经济欠发达地区进行水处理也将是可行的。丛培君等^[4]研究了采用超滤工艺进行蛋白质浓缩的实验室研究, 在较高进料通量并保证室温的情况下获得了

收稿日期 2006 - 12 - 06; 修改稿日期 2007 - 01 - 01。

基金项目 甘肃省中青年基金项目 (ZS021-A25-021-G)。

第一作者简介 王立章(1977—) 男, 博士, 讲师, 主要从事应用电化学以及微生物固定化技术研究。E-mail wlzh0731@126.com。

55.8%的 COD 去除率；但膜的使用寿命较低、运行成本较高；这种工艺距离工业应用还有相当大的差距。

由于以马铃薯作为原料进行淀粉生产存在季节性并多集中在北方，废水排放的间歇性和北方冬季的低温对于生物处理将十分不利。鉴于这种情况，本文作者提出了以泡沫分离工艺回收植物蛋白并以三维电极反应器作为终处理的工艺流程，在宁夏固原某淀粉厂连续 2 个月的运转表明出水完全能够满

足《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)的一级处理要求。本工艺的低成本运行以及相当高的 COD 去除率对于保护当地生态环境和保障农业灌溉用水具有相当重要的意义。

1 试验部分

1.1 试验设备与流程

处理装置的设计处理流量均为 100L/h。工艺流程如图 1 所示。

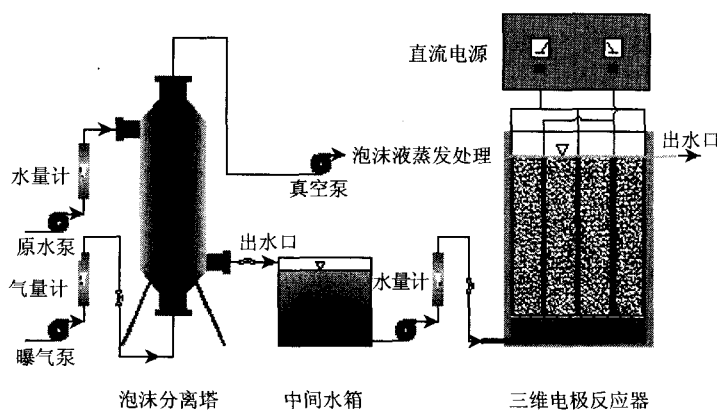


图 1 试验流程图

泡沫分离塔材质为普通碳钢，尺寸为 $\phi 350 \text{ mm} \times 1200 \text{ mm}$ ；泡沫由设备顶端通过水环式真空泵吸出，通过导流管收集进入容器并通过加热进行蛋白质等回收物质的干化处理。配备 3L50 型罗茨风机作为曝气泵，真空泵型号为 2BV2026。

电化学反应器采用无隔膜三维电极反应器，PVC 材质；反应区主体容积为 320 L，大小为 $800 \text{ mm} \times 800 \text{ mm} \times 1000 \text{ mm}$ 。极板材质为 3 mm 厚的不锈钢基体镀 SnO_2 ，镀层厚度为 $3 \mu\text{m}$ ^[5]；极板大小为 $800 \text{ mm} \times 500 \text{ mm}$ 。反应器内填充以粒状活性炭为载体的催化性填料，填充高度为 500 mm；直流电源型号为 WWL-LDX。

1.2 水质与分析方法

自该厂贮水池中取水，原水 COD 平均为 5 845 mg/L；pH 值平均为 5.59。试验温度不做任何处理。COD 的测定采用重铬酸钾回流法^[6]。

COD 去除率 R 的计算

$$R = \frac{c_0 - c_t}{c_0} \times 100\%$$

能耗 W 的计算

$$W = \frac{UI}{Q}$$

式中， c_0 、 c_t 分别为系统进、出水污染物浓度； U 、 I 为三维电极反应器输入电压和电流； Q 为进水流量。

2 结果与讨论

2.1 泡沫分离

泡沫分离^[7]是以气泡作为介质来浓集废水中植物蛋白的一种分离技术。由于蛋白质等当点在 pH 值 3.5 左右，原水的酸性使得其在水中溶解度相对较小；蛋白质的双亲结构特性也省却了表面活性剂的投加，这使得回收物质的无污染性得到了保障；但这也会在一定程度上降低工艺运行效果。影响工艺运转的因素主要有 pH 值、废水中 Cl^- 离子含量、温度、泡沫排出方式和泡沫高度；在试验过程中采用真空泵调整泡沫塔的真空度以消除泡沫累积对去除效果的影响。考虑工程实用性，本试验仅考虑曝气强度和去除效果之间的关联性。

保持泡沫塔的真空度为 -0.08 MPa 并保持进水流量为 100 L/h，改变气水比进行处理，结果如图 2 所示。

图 2 表明增加气水比对于 COD 去除率产生有利影响，当气水比为 25 时，COD 去除率可达 80.2%；但继续增加曝气量，COD 去除率提高较少。由于泡

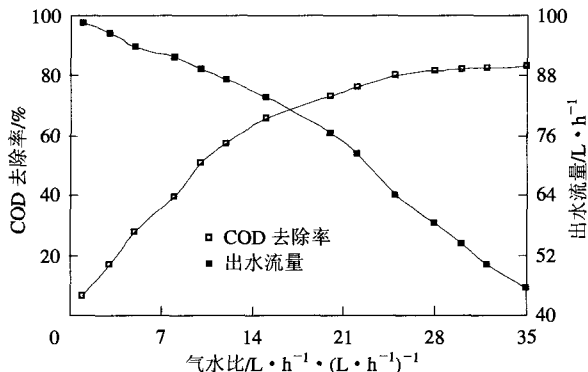


图 2 气水比对处理效果和出水流量的影响

沫流出塔顶的携带作用使得相应数量的废水进入破泡设备, 气水比越大, 携带量也越多, 这增加了泡沫的处理费用; 故不能以无限度提高气水比得到较高 COD 去除率的方式来运行本工艺。根据泡沫液的 COD 能够核算处理回收液的经济性; 当泡沫液的 COD 达到最高值时可以作为本工艺运行所控制的最佳气液比。

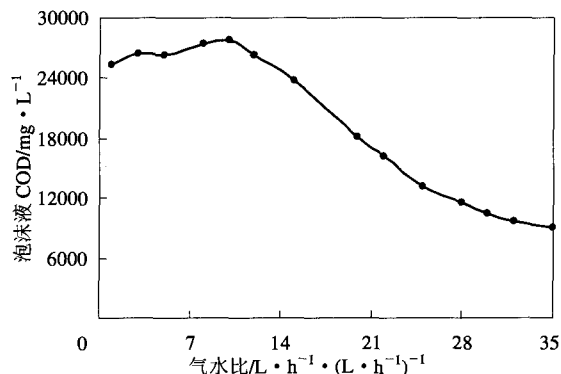


图 3 气液比与泡沫液 COD 的关系

由图 3 可知, 当气液比小于 10 时, 泡沫液中 COD 一直增加并达到最大值 27 710 mg/L, 此时泡沫携带废水量为 10.8 L/h; 随后因为随着泡沫携带废水量的增加使得泡沫液 COD 逐渐下降。由于泡沫液干化时需进行加热破泡、蒸发处理, 泡沫液多会使得工艺运转的经济性降低; 故在本工艺运行过程中选择气液比为 10, 此时出水 COD 平均为 2 850 mg/L, 去除率为 51.2%, 泡沫液经过干化处理回收的蛋白质原水产量为 2.5 kg/t。

2.2 三维电极法

利用负载性填料的高接触电阻性能, 在电化学过程中能够产生具有强氧化性的羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$)^[8-9]; $\cdot\text{OH}$ 能够把有机污染物完全氧化为 CO_2 和 H_2O 。影响其处理效果的主要因素有: 反应

时间、输入电压、输入电流、pH 值以及电导率等。低 pH 值条件下易于催生 $\cdot\text{OH}$ 从而获得较高污染物去除率^[10], 投加定量电解质增加废水电导率也能增强处理效率^[11], 但由于在实际废水处理时调节 pH 值或投加电解质均会大幅度提高处理费用, 而输入电流在极板间距固定的条件下随着输入电压变化, 故在试验过程中考虑反应时间、输入电压和极板间距的影响。

2.2.1 反应时间的影响

在输入电压 $U=10\text{ V}$ 、极板间距 $d=10\text{ cm}$ 的条件下进行动态连续试验, 此时电流 $I=25\text{ A}$; 得出累计处理流量与 COD 去除率之间的关系 (图 4)。图 4 反映无论在何种流量下连续运转均能得到恒定的 COD 去除率, 这与其他文献报道相符^[12]。反应曲线表明较长的反应时间能够使得废水中的有机物在被填料固定的同时获得较高度度的彻底氧化。反应时间越长, 反应能耗越高, 副反应的增加使得电流利用率下降, 因此增加流速即减小反应时间在某种程度上可强化传质过程; 另一方面, 快速运动的液流可将副反应所产生的氧气以微气泡的形式带出床层, 避免其在颗粒表面附着聚成大气泡, 减小电极反应的表面积。但流速也不宜太大, 否则将会使床层松动, 反而增大颗粒间的接触电阻, 从而减小反应效率, 降低反应效果。据此选择较佳反应时间为 70 min ($Q=103\text{ L/h}$), 出水 COD 平均为 124 mg/L, 去除率为 95.7%, 水处理能耗为 2.43 kW·h/t。

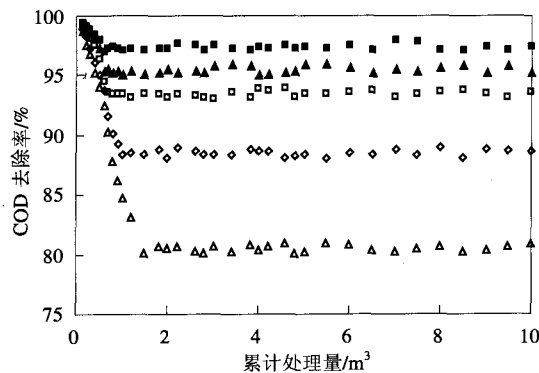


图 4 不同反应时间条件下反应器连续运转处理效果

△ 40 min; ◇ 50 min; □ 60 min; ▲ 70 min; ■ 80 min

2.2.2 输入电压的影响

电压是污染物粒子迁移的源动力; 输入电压的大小直接影响着羟基自由基的产生速率; 增加电压有利于污染物的快速脱除。控制反应时间为 70 min

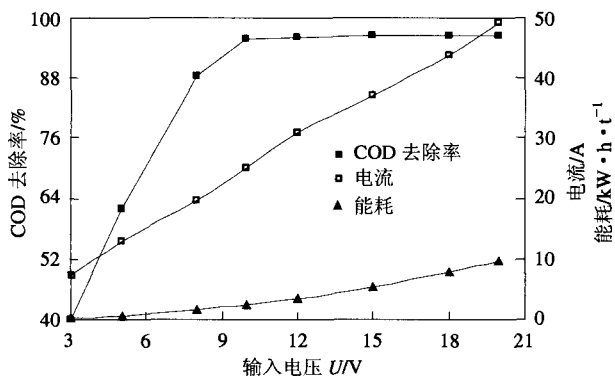


图 5 输入电压对 COD 去除率和能耗的影响

($Q=103$ L/h), 极板间距 $d=10$ cm, 改变输入电压的大小获得 U 与 COD 去除率的关系如图 5 所示。

从图 5 中可知增加输入电压可使得 COD 去除率增加, 但当电压超过 10 V 后去除率增加量有限, 却大幅度增加了吨水处理能耗。这说明电压远远超过电极材料的过电位时会加大水的电解程度, 大幅度降低电流利用率^[13]; 同时, 浓差极化作用的增强也会促进电极水化膜的形成, 降低污染物在电极和填料表面的扩散强度^[14]。故在本反应器条件下选择 10 V 作为最佳电压。

2.2.3 极板间距的影响

电场强度随极板间距的改变而变化, 增加极板间距会使得污染物粒子在平行于电场强度方向的运动减弱。当反应时间不变, 使其在流速的携带作用下在垂直于电场强度方向的运动趋势加强; 但又由于填料粒子的吸附作用使得污染物在体系中的停留时间远远大于水力停留时间, 与·OH 的接触机会将大幅度增加, 这会使得降解效率提高^[15]。试验过程中, 反应时间为 70 min ($Q=103$ L/h), 输入电压 $U=10$ V, 得到极板间距与电流和 COD 去除率的关系见图 6。

间距较小时, 填料接触电阻较小使得反应器发

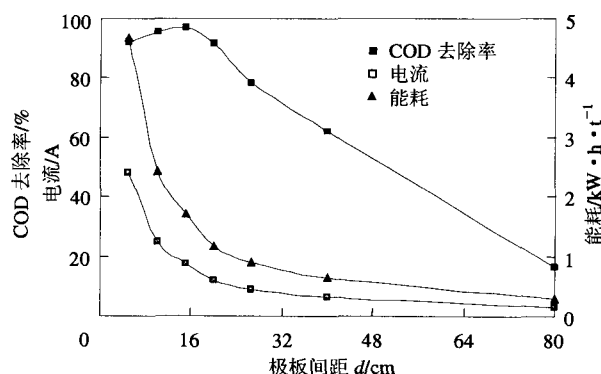


图 6 极板间距对 COD 去除率和能耗的影响

生较大程度的短路从而诱发了水的电解, 降低了电流利用率; 在能耗较高的情况下并未获得较好处理效果。如上所述, 由于极板间距的增加使得电流利用率提高并能降低能耗, 但也不能无限度地增大间距, 否则会使得体系中由于电场强度的急剧减小而无法进行污染物分子的电迁移从而降低去除效率。根据试验结果选择 15 cm 作为本试验的最佳极板间距, 出水 COD 为 90 mg/L, 去除率为 96.9%, 能耗为 1.78 kW·h/t。

3 结 论

(1) 采用泡沫分离和三维电极工艺进行淀粉废水的处理有效、可行, 能够把出水 COD 控制在 90 mg/L 左右。运行成本较低, 可在北方冬季较为寒冷的气候下运转并能适应本行业的间歇性排水的处理需要。

(2) 泡沫分离工艺在气水比为 10 时得到较为经济的操作条件, COD 去除率可达 51.2%, 同时蛋白质回收产量为 2.5 kg/t 原水。

(3) 三维电极反应器能够彻底氧化有机污染物, 本试验选定的最佳操作条件为: 反应时间 70 min、输入电压 10 V 和极板间距 15 cm, 所获得的 COD 去除率为 96.9%, 能耗为 1.78 kW·h/t。

参 考 文 献

- [1] 李清彪, 廖鑫凯, 吴志旺, 等. 高浓度淀粉废水水解-好氧循环一体化处理工艺的初步研究[J]. 中国化学工程学报(英文版), 2004, 12(1): 108-112.
- [2] 廖鑫凯, 李清彪, 陈文谋, 等. 多阶段曝气 SBR 法处理淀粉废水[J]. 水处理技术, 2005, 31(10): 48-51.
- [3] 张群绸, 全攀瑞, 高玉松. UASB 工艺在处理淀粉废水中的应用[J]. 环境工程, 2006, 24(2): 25-27.
- [4] 丛培君, 袁彦肖, 王淑兰, 等. 超滤技术在马铃薯淀粉排放废水中的应用初探[J]. 环境科学学报, 1998, 18(4): 442-444.
- [5] Lipp L, Pletcher D. The preparation and characterization of tin dioxide coated titanium electrodes [J]. *Electrochim. Acta*, 1997, 42: 1091-1099.
- [6] 奚旦立, 孙裕生, 刘秀英. 环境监测(修订版)[M]. 北京: 高等教育出版社, 2002.
- [7] 刘茉娥, 陈欢林. 新型分离技术基础[M]. 杭州: 浙江大学出版社, 1992.
- [8] Torres RA, Torres W, Peringer P, et al. Electrochemical degradation of *p*-substituted phenols of industrial interest on Pt electrodes. Attempt of a structure-reactivity relationship assessment [J]. *Chemosphere*, 2003, 50: 97-104.
- [9] Sine G, Comminellis C. Nafion-assisted deposition of microemulsion-synthesized platinum nanoparticles on BDD. Activation by electrogenerated ·OH radicals [J] *Electrochim. Acta*, 2005, 50: 2249-2254.

- [10] Fockede E, Van Lierde A. Coupling of anodic and cathodic reactions for phenol electro-oxidation using three-dimensional electrodes [J]. *Water Res.*, 2002, 36: 4169-4175.
- [11] Iniesta J, González Garcia J, Expósito E, et al. Influence of chloride ion on electrochemical degradation of phenol in alkaline medium using bismuth doped and pure PbO₂ anodes [J]. *Water Res.*, 2001, 35: 3291-3300.
- [12] Kõrbahti B K, Tanyolac A. Continuous electrochemical treatment of phenolic wastewater in a tubular reactor [J]. *Water Res.*, 2003, 37: 1505-1514.
- [13] 冯玉杰, 李晓岩, 尤宏, 等. 电化学技术在环境工程中的应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.
- [14] Awad Y M, Abuzaid N S. The influence of residence time on the anodic oxidation of phenol [J]. *Sep. Purif. Technol.*, 2000, 18: 227-236.
- [15] Iniesta J, Michaud P A, Panizza M, et al. Electrochemical oxidation of phenol at boron-doped diamond electrode [J]. *Electrochim. Acta*, 2001, 46: 3572-3578.

《化工学报》2007 年第 58 卷第 7 期目次

综述与专论

介质阻挡放电等离子体特性及其在化工中的应用

传递现象

滴状冷凝强化含不凝气的蒸气冷凝传热机制

湿工况下平翅片传热传质实验与数值模拟

低高宽比微通道中的流动沸腾不稳定性

硅基微通道中周期性沸腾的光学可视化

小尺度涡流发生器强化传热的数值模拟

湿式干釜直接接触传热蒸发过程

惰性粒子振动流化床中膏状物料干燥

多相流和计算流体力学

三相强制外循环环流反应器内的局部气泡行为

强制液体外循环气升式内流反应器的流体力学特性

下行气固两相流与管内壁间的摩擦压降

PEMFC 流道横截面二维两相流数学模型 (I) 模型建立

PEMFC 流道横截面二维两相流数学模型 (II) 流道设计

对电池性能影响

电场作用下冷态单气泡形成过程

气固流化床中声发射和流动模式关系

槽式孔板的低含液率气液两相流测量特性

催化、动力学与反应器

Cp₂TiCl₂/坡缕石黏土负载型催化剂催化乙烯聚合的特性

微波/过氧化氢系统催化降解苯酚水溶液

有机相中酶催化 1-苯基乙胺的不对称酰胺化反应

V-Cu 氧化物催化碳酸二甲酯与苯酚酯交换反应

分离工程

涡流空气分级机转笼结构对其分级性能的影响

纳米 MnO₂ 离子筛的锂吸附性能

聚丙烯酸/丙烯酰胺高吸水性树脂吸附性能

过程系统工程

采用浓度差同步优化的质量交换网络设计

递归核 PCA 及其在非线形过程自适应监控中的应用

生物化学工程与技术

代谢物组学信息挖掘的 WT-HCA 方法

两种微囊化 β-胡萝卜素干粉在水中的溶解性能

能源和环境工程

混煤热解过程中的表面形态

精细水煤浆的颗粒分形特征对燃烧特性的影响规律

用 KMnO₄ 调质钙基吸收剂从燃煤烟气同时脱硫脱硝

Ni 载体整体煤气化链式燃烧联合循环性能

一种基于 Zn/ZnO 的新型煤气化系统理论能效分析及其环境性能评估

材料化学工程与纳米技术

高温及络合稳定剂存在下水热晶化合成 TS-2 分子筛

木质素/LDPE-EVA 复合材料及其发泡材料的制备

多元线性回归优化聚偏氟乙烯/乙酸纤维素共混微滤膜成膜因素

气辅成型过程气体穿透行为

MMA/BA 共聚物改性的水性聚氨酯的合成与表征

通过 Michael 反应制备脂肪磺酸基强酸性阳离子交换树脂

单相金属间化合物 SbSn 的制备、表征及其对原油降黏

分散聚合法合成纳米有机阳离子聚合物 PDMDAAC-AM

现代化工技术

聚苯醚/环氧体系非等温固化行为及固化工艺