

1 种新型粘土无机膜在水产品加工废水处理中的应用前景

汪秋宽¹, T Matsuura², C Y Feng²

(1. 大连水产学院, 辽宁 大连 116023; 2. 渥太华大学 工业膜技术研究所, 加拿大)

摘 要:介绍1种新型粘土无机膜,膜平均孔径23~26 nm。与其他无机膜相比,该膜制作工艺简单。实验证明,该膜对高温具有较强的稳定性,对溶剂和化学物质具较强的耐腐蚀作用,且蛋白质分离浓缩效率较高,非常适用于水产品加工厂的废水处理及蛋白质回收。

关键词:粘土无机膜;水产品加工;废水处理

中图分类号: X714

文献标识码: A

文章编号: 1005-8737(2002)01-0092-03

水产品加工过程中的用水量约为每 kg 鱼品 10~110 L,水产品加工废水中含有约 1.3% 固形物,其中包括 0.4%~0.8% 的水溶性蛋白质(包括鱼糜和鱼片生产)。由于鱼糜制品和鱼片的加工产量的不断增加,使这部分水溶性蛋白质的回收显得尤为重要,使用膜技术对之进行分离处理有其独到的优势。但超滤回收蛋白质所面临的最大问题是蛋白质对膜的污染问题,这方面的报道很多^[1,4~7]。目前国内膜分离装置在水产品加工废水处理中的应用还未见报道。本文就1种新型粘土无机膜的特性和其在水产品加工废水中的应用前景进行讨论。

1 膜技术处理废水应用现状

目前国外应用的膜分离装置大部分为有机高分子膜组件,由于蛋白质本身的胶粘特性,致使膜在分离过程中形成很严重的膜污染,从而使膜孔堵塞,膜分离速率大幅度下降。而污染膜的再生一直是限制膜在水产品加工废水处理中应用的主要原因之一,因为清洗是使膜再生的唯一途径,而膜专用清洗剂中的表面活性剂对清洗效果起着关键作用,清洗剂都稍偏酸性或偏碱性,后者居多,其碱性或酸性的成分在一定程度上破坏有机膜的膜结构并降低分离效果;另外,蛋白质污染膜的反压清洗效果也比较差。无机膜的开发利用解决了污染膜的再生问题,无机膜因有较好的热稳定性、抗化学侵蚀和抗微生物降解等特性,故使之再生容易得多^[1],并大大降低废水处理成本,这些特性决定了其在水产品加工废水处理中应用的潜力。在国外,无机膜已应用于奶制品、饮料加工过程^[1,2]。Quemeneur 和 Jaouen^[3]已经开始研究并报道了无机膜在水产加工废水处理中的应用。Daufin 等^[1]

对牛奶超滤无机膜再生的研究表明,单独使用 NaClO 或使用含有 Ca 螯合剂和表面活性剂的碱性清洗剂,或使用 NaClO 后再用 HNO₃ 来清洁蛋白质污染膜时,膜的再生效果最好,无机膜成为水产品加工废水处理的最佳选择。

2 新型粘土无机膜(Sepiolite Membrane)的结构特点

粘土是近2年的无机膜新材料,由于这种粘土本身空间结构特点,使其具有很高的表面面积,也是很好的膜材料^[8]。图1为粘土无机膜的表层结构,经测定粘土是由一些长约7 μm、直径为0.2~0.3 μm 无机纤维组成的^[8],其结构紧密。作为新型的膜材料,粘土无机膜的制作过程较其他无机膜的溶胶-凝胶技术制备方法要简单得多^[8],故更易于应用。

笔者研究制作的粘土无机膜厚度以及其平均孔径见表1,从表1可以看出,粘土膜的平均孔径为23~26 nm,且不同厚度的膜平均孔径基本一致,这说明膜平均孔径并不受膜厚度和其制作方法的影响^[8]。表1还显示膜的厚度为43~114 μm,由此推算,粘土膜是由70~450层直径为0.2~0.3 μm 的粘土纤维形成,这样形成的大部分膜孔因粘土纤维的多层结构而堵死,这就是膜孔隙率仅为3.04%~7.15%的主要原因。粘土纤维的多层结构降低了膜孔隙率,即影响了膜的渗透率。而且因膜厚度的增加,膜孔通道的弯曲几率加大,从而增加了膜分离的阻力,故提高膜渗透率的主要途径是降低膜的厚度。图2显示了几种不同厚度的粘土膜的水通量,很明显膜的厚度直接影响水的通量。因此,建议将粘土无机膜制作成复合型的、多层不对称结构复合膜的有效层,以降低蛋白质分离过程中的阻力,提高膜渗透率。另外,决定一种膜的渗透率和渗透选择性的关键因素不但与膜平均孔径有关,更重要的是孔径分布范围。图3显示了膜孔径的分布范围,很明显膜孔径分布并不受膜厚度和其制作方法的影响(表1显示了不同厚度的膜孔径标准误差基本一

收稿日期:2001-06-04。

作者简介:汪秋宽(1962-),女,副教授,从事水产品加工技术研究。

致),图3显示的膜孔径分布范围并不狭窄,仍属于超滤膜范围。粘土无机膜如制成复合型的、多层不对称结构复合膜的有效层将能够有效处理水产品加工废水。

3 新型粘土无机膜的应用效果

蛋白质的初步分离实验表明,粘土无机膜分离率较高。图4显示了厚度为85 μm 的粘土膜在压力为 7.55×10^5 帕(110 psig)的条件下蛋白质的分离通量,实验所用的进料液是模拟水产品加工废水的蛋白质,质量分数0.4%,由图4可以看出,分离实验时间虽然较短,但粘土膜已被污染,故随着分离时间的延长,渗出物的通量出现下降^[9]。

4 新型粘土无机膜与普通无机膜的比较

(1)粘土无机膜具有一般无机膜的分离特点,即易清洗、

易再生特性可广泛应用于水产品加工废水的处理。

无机膜的种类很多,且新种类仍在不断推出,表2为几种超滤无机膜及其特性。Quemeneur和Jacouen^[3]对几种无机膜进行的蛋白质超滤实验表明,对某种无机膜来说,其进料速率的增加显著地提高了渗透物的通量;另外,当进料速率(1 m/s)不变,压力超过1巴(bar)时,对不同膜孔(即不同的分子截留量)的无机超滤膜来说,随着压力的增加,其超滤渗透通量基本保持不变,这说明膜孔大小虽然不同,但在超滤过程中膜的渗透通量并不随蛋白质吸附污染产生的压力的增加而增加,无机膜的易清洗、易再生特点较好地解决了蛋白质的污染问题,并提高膜渗透效率。

(2)与普通无机膜相比,粘土无机膜制作简单。由于其不对称膜的有效分离层,使得其应用前景非常广阔。

表1 粘土无机膜的特性

Table 1 Characteristics of sepiolite membranes

膜型号 Membrane type	膜厚度/ μm Thickness	膜孔密度(μm^{-2}) Pore density	膜表面膜孔率/% Surface porosity	平均膜孔径/nm(SD) Mean pore size
0.5A	85	27	3.15	25.7 (1.95)
0.25A	43	28	3.04	25.1 (1.91)
0.5B	114	67	7.15	23.4 (2.04)
0.25B	57	70	7.03	23.0 (1.99)

注:0.5A, 0.25A, 0.5B, 0.25B 分别为磁棒搅拌和超声波搅拌两种方法所制作的不同厚度的无机粘土膜。

Note: 0.5A, 0.25A, 0.5B, 0.25B mean different thickness of inorganic membranes made by 2 procedures of magnetic stirring and ultrasonic wave, respectively.

表2 几种无机膜及其特性

Table 2 Several inorganic membranes and their characteristics

制造商 Manufacturer	有效层 Active layer	分子截留量 Cut off	水通量/($\text{L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$) Water flux(1bar, 30 $^{\circ}\text{C}$)
S. C. T. (T1-70)	Al_2O_3	0.2 μm	1 080
TECH-SEP(M5)	ZrO_2	10 kD	45
TECH-SEP(M4)	ZrO_2	20 kD	72
TECH-SEP(M1)	ZrO_2	50~80 kD	104
TECH-SEP(M6)	ZrO_2	0.08 μm	102
实验室 LABORATORY	纯粘土 Sepiolite	0.023~0.026 μm	—

* 参阅参考文献[3]. Referring to Reference[3].

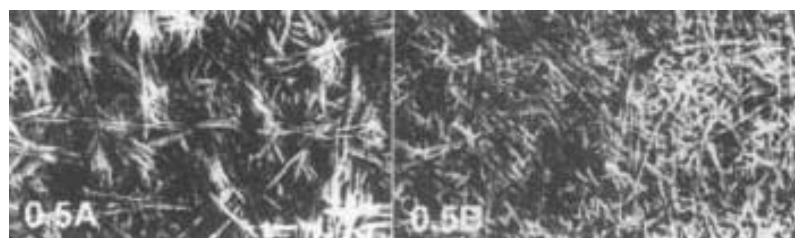


图1 粘土无机膜的表层结构(0.5A和0.5B分别代表磁棒搅拌和超声波处理的膜制作过程)

Fig. 1 Surface structure of sepiolite membranes(0.5A and 0.5B represent the membranes made by magnetic stirring and ultrasonic wave procedures, respectively)

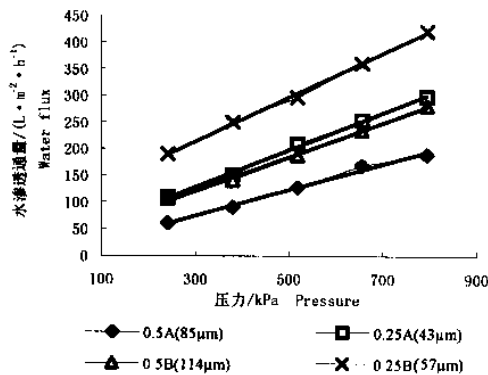
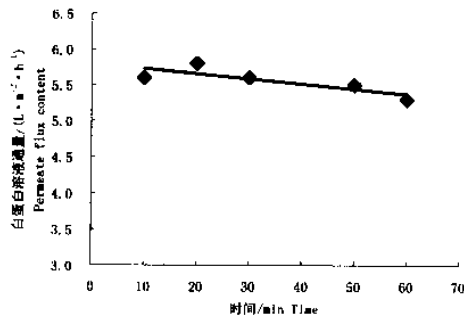


图2 几种不同厚度粘土膜的水通量

Fig.2 Water flux of sepiolite membranes at different thickness

图4 在 2.06×10^5 帕压力下白蛋白溶液的渗透通量Fig.4 Permeate flux rate of albumin solution at pressure of 2.06×10^5 Pa

参考文献:

- [1] Daufin G, Merin U, F-L Kerherve, et al. Efficiency of cleaning agents for an inorganic membrane after milk ultrafiltration [J]. Key Engineering Materials, 1991, 61/62, :553-556.
- [2] 王 熊, 郭 洪. 高新技术在现代食品工业中的应用—膜分离

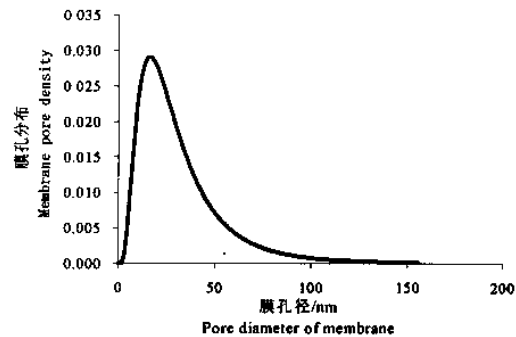


图3 粘土无机膜的膜孔分布曲线

Fig.3 Probability density function curve of sepiolite membrane

技术(续)[J]. 食品科学, 1998, 19(11):4-6.

- [3] Quemeneur F, Jaouen P. Potentialities of inorganic membranes in fish processing industries-economic aspects [J]. Key Engineering Materials, 1991, 61/62:585-588.
- [4] Bansal A, Ma Y H, Clark W M. A quantitative investigation of membrane fouling by proteins using energy dispersive spectroscopy [J]. Key Engineering Materials, 1991, 61/62: 505-508.
- [5] Menjeaud C. Treatment and regeneration of waste water produced by industrial laundry with inorganic membranes [J]. Key Engineering Materials, 1991, 61/62, 589-592.
- [6] 郭 宏, 王 熊, 刘宗林. 超滤技术在大豆分离蛋白生产中的应用研究[J]. 食品科学, 2000, 21(10):56-58.
- [7] 高安全, 吴景远. 超滤法浓缩大豆蛋白的可行性研究[J]. 食品工业科技, 1999, 20(6):21-23.
- [8] Wang Q K, Matsuura T, Feng C F, et al. The sepiolite membrane for ultrafiltration [J]. J Membrane Science, 2001, 184:153-163.
- [9] Wang Q K, Matsuura T, Feng C Y, et al. Characterization of pure sepiolite membrane and its application for separating proteins [C]. The Third World Fishery Longress, Beijing, 2001.

A novel pure inorganic sepiolite for wastewater treatment in fishery industry

WANG Qiu-kuan¹, T Matsuura², C Y Feng²

(1. Dalian Fisheries College, Dalian 116023, China;

2. Industrial Membrane Research Institute, University of Ottawa, Ottawa, Canada)

Abstract: A novel pure sepiolite membrane is introduced. Its mean pore diameter is 23-26nm. The experiments verify that the membrane is highly resistant to heat and corrosions of solvents and chemicals, and has high efficiency for protein concentration and separation. The membrane is promising for wastewater treatment in fishery industry and proteins recovery in the wastewater.

Key words: inorganic sepiolite membrane; fishery processing; treatment of waste water