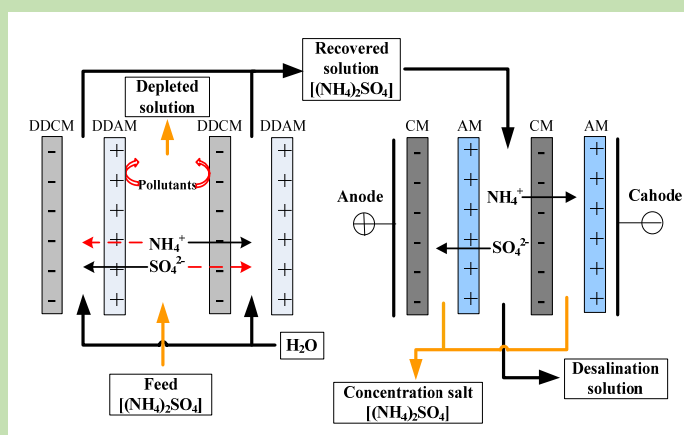


The process of salt recovery from lysine ion-exchange waste water by diffusion dialysis–electrodialysis

Yun WEI^{1,2}, Qian WANG^{1*}, Wei CONG¹

1. State Key Lab of Biochemical Engineering, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China
2. College of Life Science, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract: During the current fermentation process of producing lysine, large amount of organic waste water containing high-concentration salt were generated with the addition of inorganic acid-base regulators. When directly using conventional electrodialysis method to recover $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ from lysine ion-exchange waste water, the ion-exchange membranes of electrodialysis were easily contaminated by pollutants in the waste liquid like high-valent ions, proteins, sugars and so on. In the diffusion dialysis method using membrane, there were many advantages



such as low energy consumption, easy for operation, no pollution of the environment and so on. To reduce the membrane fouling during electrodialysis process and improve its performance, diffusion dialysis with anion-exchange membrane was adopted to clean lysine ion-exchange waste water, then carried out electrodialysis. The results showed that when the flow rate of diffusion dialysis was 5.6 L/h, among inorganic ions and organics investigated, 90.1% of Mg^{2+} , 94.5% of total organic nitrogen, 80.3% of the protein, 86.0% of the total sugar and 79.3% of chemical oxygen demand (COD) were rejected reasonably and nearly 30% of $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ were recovered by diffusion dialysis with the dialysis coefficient of $2.24 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$. Moreover, compared with the process performance of $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ recovery from lysine ion-exchange waste water by electrodialysis directly, the experiment that cleaned the feed solution by diffusion dialysis firstly and then carried out electrodialysis could increase the membrane flux of SO_4^{2-} and the average current efficiency by 55.7% and 18.3% respectively, and decrease the operation time and the energy consumption of unite flux by 26.1% and 42.3% respectively. It was proved that cleaning lysine ion-exchange waste water by diffusion dialysis was a feasible method to mitigate ion-exchange membrane fouling and improve the process performance of electrodialysis.

Key words: electrodialysis; membranes fouling; diffusion dialysis; lysine ion-exchange waste water; cleaning

收稿: 2018-04-16, 修回: 2018-05-08, 网络发表: 2019-08-26, Received: 2018-04-16, Revised: 2018-05-08, Published online: 2019-08-26

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(编号: 21506223)

作者简介: 魏允(1991-), 女, 安徽省阜阳市人, 硕士研究生, 生物工程专业, Tel: 010-62574303, E-mail: weiyun15@mails.ucas.edu.cn; 王倩, 通讯联系人, Tel: 010-62554284, E-mail: qianwang@ipe.ac.cn.

引用格式: 魏允, 王倩, 丛威. 扩散渗析-电渗析回收赖氨酸离子交换废液中的盐. 过程工程学报, 2019, 19(5): 975–981.

Wei Y, Wang Q, Cong W. The process of salt recovery from lysine ion-exchange waste water by diffusion dialysis–electrodialysis (in Chinese). Chin. J. Process Eng., 2019, 19(5): 975–981, DOI: 10.12034/j.issn.1009-606X.218182.

扩散渗析-电渗析回收赖氨酸离子交换废液中的盐

魏允^{1,2}, 王倩^{1*}, 丛威¹

1. 中国科学院过程工程研究所生化工程国家重点实验室, 北京 100190

2. 中国科学院大学生命科学学院, 北京 100049

摘要:为缓解电渗析膜污染, 提高电渗析性能, 采用阴膜扩散渗析对待脱盐的赖氨酸离子交换废液进行净化处理, 对扩散渗析回收的 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶液进行电渗析脱盐浓缩。结果表明, 当扩散渗析流量为 5.6 L/h 时, 扩散渗析的扩散系数达 $2.24 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$, 离子交换废液中 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 透过率约为 30%, 可截留 90.1% Mg^{2+} 和 94.5%有机氮、80.3%蛋白、86.0%总糖、79.3%化学需氧量(COD); 与直接电渗析赖氨酸离子交换废液相比, 对扩散渗析回收的 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶液进行电渗析脱盐浓缩, SO_4^{2-} 膜通量、电流效率分别提高了 55.7%和 18.3%, 操作时间、单位膜通量能耗分别降低了 26.1%和 42.3%。用扩散渗析净化赖氨酸离子交换废液可有效缓解后续电渗析的膜污染, 提高电渗析性能。

关键词:电渗析; 膜污染; 扩散渗析; 赖氨酸离子交换废液; 净化

中图分类号: TQ028.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-606X(2019)05-0975-07

1 前言

赖氨酸(Lysine, Lys)离子交换废液中含大量 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 盐, 可利用电渗析(Electrodialysis, ED)将其中的 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 回收浓缩^[1], 但膜污染影响电渗析脱盐性能及长期稳定运行^[2-4]。Lys离子交换废液成分复杂, 其中的色素、有机酸、蛋白、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 等均是膜污染的主要来源^[3,4]。根据污染物性质, 电渗析处理Lys离子交换废液过程中的膜污染类型可分为无机污染与有机污染。无机污染主要是 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 或其它高价阳离子在电渗析离子交换膜表面或内部结垢^[5,6]; 有机污染是蛋白、有机酸和色素等带负电荷的有机物在电渗析离子交换膜表面沉积或渗透到膜内部所致^[7]。常规脱除色素、有机酸、蛋白等有机大分子和 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等多价态无机离子需要超滤、离子交换等多步复杂操作^[8,9]。

扩散渗析(Diffusion Dialysis, DD)是使用透过性离子交换膜, 以浓差为推动力, 使溶液中的溶质由高浓度一侧向低浓度一侧迁移的过程^[10,11], 具有低能耗、操作简便、对环境无污染等特点^[10]。扩散渗析过程以浓度差为推动力, 不存在电极反应与极化, 无电场作用时料液中带负电荷的胶体及有机物(腐殖酸、蛋白质等)和多价金属离子(Ca^{2+} 、 Mg^{2+})等污染物会被截留在扩散渗析膜表面, 但不会主动在膜表面沉积或渗透到膜内部, 即其与膜的结合力均较弱, 易清洗, 对扩散渗析性能影响较小, 因此扩散渗析膜的污染比电渗析过程轻很多。本工作先考察扩散渗析对Lys离子交换废液的净化效果, 再将回收的盐溶液通过电渗析浓缩回收, 考察扩散渗析净化对电渗析性能的影响。

2 实验

2.1 材料和仪器

材料: Lys离子交换废液(宁夏伊品生物科技股份有限公司), 主要含 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 盐, 主要无机离子、有机物及其含量见表1和2, 硫酸铵和无水硫酸钠(分析纯, 西陇化工股份有限公司)。

表1 Lys离子交换废液中主要无机离子

Table 1 Inorganic ions in lysine ion-exchange waste water							
Ion	Cl^-	SO_4^{2-}	Na^+	NH_4^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}
Content/(g/L)	4.009	26.123	0.248	13.215	0.474	0.065	0.399

表2 Lys离子交换废液中主要有机物及 COD

Table 2 Organics and COD in lysine ion-exchange waste water				
Organic	Total protein	Total nitrogen	Total sugar	COD
Content/(g/L)	1.422	10.920	0.150	12.785

仪器: 扩散渗析器(实验机, 山东天维膜技术有限公司), 电渗析器(实验机, 北京三元八达科技股份有限公司), FA2004 电子天平(上海精密天平厂), Seven Excellence S400 电导率仪(多位数测试仪)和 FE20 型 pH 计(瑞士梅特勒-托利多集团), SDC-6 低温恒温槽(南京新辰生物科技有限公司), 761 Compact IC 离子色谱仪(瑞士万通公司), Thermo Icap 6300 电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES, 美国赛默飞世尔科技公司), K-06 凯氏定氮仪(上海晟声仪器公司), MK100-2A 酶标仪(奥地利 Tecan 有限公司), CTL-12 型 COD 仪(承德华通环保仪器厂), BT600S 蠕动泵(保定雷弗流体科技有限公司)。

扩散渗析模块: 外形尺寸 101 mm×201 mm, 有效尺寸 67 mm×134 mm, 隔板厚 0.64 mm, 9 对膜, 由 18 张扩散渗析阴膜(Diffusion Dialysis Anion-exchange

Membrane, DDAM)组成, 流量 5.6 L/h。该膜只允许阴离子通过, 但由于电荷守恒和膜两侧存在浓差, 直径较小的阳离子会随阴离子扩散迁移^[12,13]。约 25℃时, 溶液中各水合离子半径如下^[14,15]: H^+ 0.282 nm, NH_4^+ 0.331 nm, K^+ 0.331 nm, Na^+ 0.358 nm, Ca^{2+} 0.412 nm, Mg^{2+} 0.428 nm, 即 $H^+ < NH_4^+ = K^+ < Na^+ < Ca^{2+} < Mg^{2+}$, H^+ 水合离子半径最小, 最容易伴随阴离子通过扩散渗析阴膜, 所以扩散渗析阴膜膜堆常用于回收酸, 但当溶液中不含 H^+ 而含其它阳离子时, 根据电中性原理, 其它阳离子会伴随阴离子迁移通过阴膜, 其中水合离子半径较小及膜两侧浓差较高的阳离子会优先迁移。由表 1 可知, 赖氨酸离子交换废液所含阳离子中 NH_4^+ 浓度最大, 即 NH_4^+ 在膜两侧的浓

差比其它阳离子大, 且 NH_4^+ 的水合离子半径小于等于其它阳离子半径, 所以当大量 SO_4^{2-} 通过阴膜时, NH_4^+ 会优先伴随通过阴膜, 从而实现利用阴膜扩散渗析回收废液中硫酸铵盐。扩散渗析膜堆结构见图 1。

电渗析模块: 外形尺寸 80 mm×180 mm, 有效尺寸 50 mm×100 mm, 隔板厚 0.9 mm, 5 对膜, 由 5 张电渗析离子交换阳膜(Cation-exchange Membrane, CM)和 5 张电渗析离子交换阴膜(Anion-exchange Membrane, AM)组成。脱盐室和浓缩室流量 40 L/h, 阴阳极室流量 15 L/h。电渗析膜堆结构见图 2, 离子交换膜的物化特性见表 3。

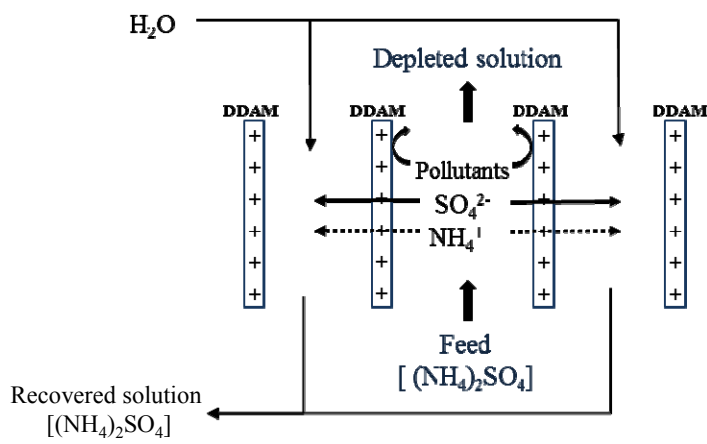


图 1 阴膜扩散渗析回收 $(NH_4)_2SO_4$ 盐的膜堆结构示意图
Fig.1 Schematic diagram of membrane stack for $(NH_4)_2SO_4$ recovery by diffusion dialysis with anion-exchange membrane

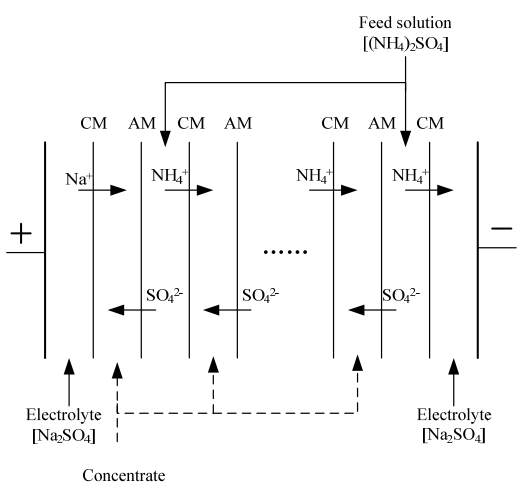


图 2 电渗析回收 $(NH_4)_2SO_4$ 盐的膜堆结构示意图
Fig.2 Schematic diagram of membrane stack for $(NH_4)_2SO_4$ recovery by electrodialysis

表 3 离子交换膜的物理化学参数

Parameter	Ion-exchange membrane		
	Anion, diffusion dialysis	Anion, electrodialysis	Cation, electrodialysis
Ion-exchange capacity/(mol/kg)	—	1.5~1.8	1.7~2.0
Thickness (wet)/mm	0.30~0.32	0.16~0.23	0.16~0.23
Water content/wt%	40~70	22~24	33~38
Dialysis coefficient of H^+ /($\times 10^{-7}$ m/s)	≥ 5	—	—
Selectivity of H^+/Fe^{2+}	≥ 15	—	—
Area resistance/(Ω/cm^2)	—	5.0~8.3	2.5~5.5
Transport rate/%	—	90~95	95~99

2.2 测定与计算方法

用 ICP-OES 测定 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 浓度, 其它无机离子浓度用离子色谱仪测定, 采用 Folin-Lowry 法^[16]测定溶液蛋白浓度, 用凯氏定氮仪测定溶液总氮含量, 采用苯酚硫酸法^[17]测定总糖含量, 采用重铬酸钾氧化法^[18]测定 COD 含量。

扩散渗析运行效果的评价主要有 4 个指标: 盐回收

率 $R(\%)$ 、杂质截留率 $r(\%)$ 、膜通量 $J[\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})]$ 及扩散系数 $D_i(\text{cm}^2/\text{s})$, 计算公式如下:

$$R = [C_{d,t} V_{d,t} / (C_{f,0} V_{f,0})] \times 100\%$$
$$r = (C_{f,0}^M V_{f,0} - C_{f,t}^M V_{f,t}) / (C_{f,0}^M V_{f,0}) \times 100\%$$
$$J = (C_{f,0} V_{f,0} - C_{f,t} V_{f,t}) / (A t)$$

式中, $C_{d,t}$ 为渗析室/浓缩室 t 时刻盐浓度(g/L), $V_{d,t}$ 为渗析

室 t 时刻的体积(L), $C_{f,0}$, $C_{f,t}$ 分别为扩散室/脱盐室初始和 t 时刻盐浓度(g/L), $V_{f,0}$, $V_{f,t}$ 分别为扩散室初始和 t 时刻的体积(L), $C_{f,0}^M$, $C_{f,t}^M$ 为扩散室初始和 t 时刻杂质浓度(g/L), A 为离子交换膜的有效面积(m^2)。

根据 Fick 定律和扩散通量可推导出 SO_4^{2-} 的扩散系数 $D_i(cm^2/s)$ [19,20]:

$$\lg \frac{\Delta C_t}{\Delta C_0} = \frac{2D_i S}{2.303V\Delta X} t$$

式中, ΔC_0 , ΔC_t 分别为初始和 t 时刻扩散室与渗析室两室的 SO_4^{2-} 浓度差(mol/mL), S 为总有效膜面积(cm^2), V 为扩散室与渗析室溶液初始体积(mL), ΔX 为扩散渗析膜的厚度(cm)。

令 $K=2D_i S/(2.303V\Delta X)$, 则 $\lg(\Delta C_t/\Delta C_0)=Kt$, $\lg(\Delta C_t/\Delta C_0)$ 随 t 线性变化, 斜率为 K , 已知 K 后即可计算出 $D_i(cm^2/s)$ 。

对电渗析运行效果的评价主要有 4 个指标, 分别为盐回收率 R 、膜通量 J 、平均电流效率 $\eta(\%)$ 和单位膜通量能耗 $E_{unit}[kW \cdot h^2 \cdot m^2/(kg \cdot mol)]$ 。 η 和 E_{unit} 计算如下:

$$\eta = \left[zF \left| C_{f,t} V_{f,t} - C_{f,0} V_{f,0} \right| / \left(60N \int_0^t I dt \right) \right] \times 100\%$$
$$E_{unit} = \frac{NSt \int_0^t U Idt}{3600M (C_{f,t} V_{f,t} - C_{f,0} V_{f,0})^2}$$

式中, z 为迁移离子的电荷数, $F=96500 C/mol$ 为法拉第常数, N 为电渗析器中膜的组数, I 为电流(A), U 为操作电压或膜堆电压(V), M 为盐的摩尔质量(g/mol)。

3 结果与讨论

3.1 电渗析直接处理 Lys 离子交换废液

对真实 Lys 离子交换废液[约含 41.25 g/L $(NH_4)_2SO_4$, SO_4^{2-} 约为 30 g/L]与 $(NH_4)_2SO_4$ 盐溶液的电渗析脱盐性能进行比较。取 Lys 离子交换废液 2 L 和 41.25 g/L $(NH_4)_2SO_4$ 盐溶液 2 L 分别进行电渗析实验, 操作电压为 15 V, 结果见图 3 和表 4。图中, 电渗析处理 Lys 离子交换废液时脱盐室和浓缩室的 SO_4^{2-} 浓度-时间曲线的斜率显著小于处理 $(NH_4)_2SO_4$ 盐溶液时脱盐室和浓缩室的 SO_4^{2-} 浓度-时间曲线的斜率, 即 Lys 离子交换废液电渗析离子迁移速率比盐溶液慢。由表 4 可知, 在本实验的操作条件下, 要达到相近的盐回收率(以 SO_4^{2-} 浓度计), Lys 离子交换废液所需的电渗析操作时间为电渗析盐溶液的 1.80 倍, 膜通量仅为盐溶液的 49.9%, 电流效率为 62.9%, 单位膜通量能耗为 3.17 倍。

上述结果表明, 与从硫酸铵水溶液中回收盐相比, 直接从 Lys 离子交换废液中电渗析回收硫酸铵离子迁移速度慢, 电流效率低, 能耗显著增大。这是因为 Lys 离子交换废液中含蛋白质、糖等大分子有机物质, 其中一些有机离子流动性低, 在电渗析过程中可能渗透到膜的空隙中与膜连接, 限制其它离子穿过膜[6]。膜污染会导致膜电阻增加, 离子迁移速率、膜通量和电流效率下降, 能耗增加[3,9,21]。因此, 电渗析前有必要对 Lys 离子交换废液进行净化处理, 减少杂质。

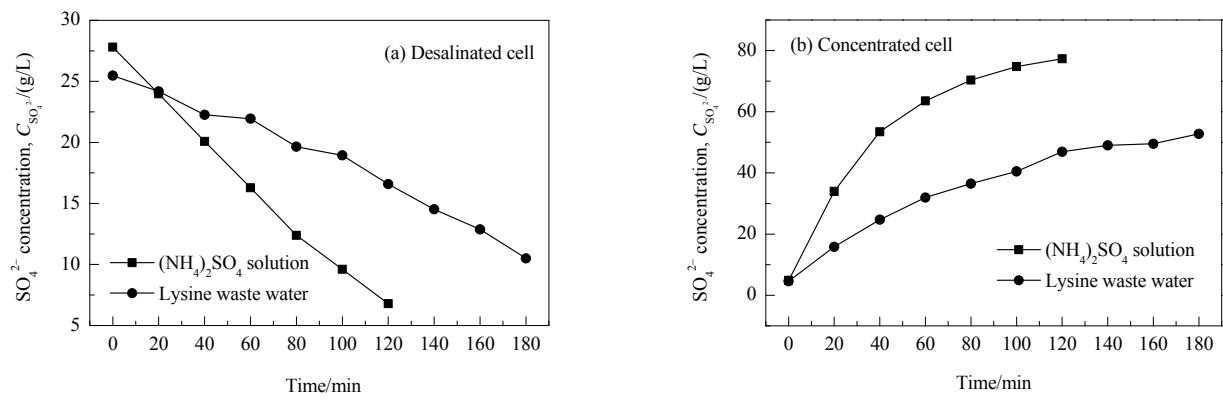


图 3 Lys 离子交换废液与硫酸铵水溶液电渗析脱盐室和浓缩室 SO_4^{2-} 浓度的变化
Fig.3 Variation of SO_4^{2-} concentration in desalinated cell and concentrated cell during desalination from lysine ion-exchange waste water/ammonium sulfate by electrodialysis

表 4 电渗析从 Lys 离子交换废液与硫酸铵溶液中回收硫酸铵的性能

Table 4 Performance of $(NH_4)_2SO_4$ recovery from lysine ion-exchange waste water/ammonium sulfate solution by electrodialysis					
Solution of salt cell	Recovery rate of $(NH_4)_2SO_4$, $R/\%$	Time/min	Membrane flux of SO_4^{2-} , $J/[mol/(m^2 \cdot h)]$	Average current efficiency, $\eta/\%$	Energy consumption of unite flux, $E_{unit}/[kW \cdot h^2 \cdot m^2/(kg \cdot mol)]$
Lysine ion-exchange waste water	62.71	180	4.92	52.06	0.247
41.25 g/L $(NH_4)_2SO_4$ solution	66.30	100	9.86	82.71	0.078

3.2 料液经扩散渗析净化后对电渗析性能的影响

先采用扩散渗析对 Lys 离子交换废液进行处理, 用水回收废液中 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 再通过电渗析对扩散渗析回收液进行浓缩回收。

3.2.1 扩散渗析回收 Lys 离子交换废液中 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 盐

扩散渗析从 Lys 离子交换废液中回收 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 盐时, 扩散室加入 Lys 离子交换废液 2 L, 渗析室加入 2.5

L 去离子水, 待两室溶液电导率变化趋于稳定时(如图 4 所示), 停止扩散渗析, 渗析室得到 900 mL 回收液[含 8.28 g/L SO_4^{2-} , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 约为 11.385 g/L]。图 5(a)为经 0.22 μm 微滤膜过滤后的 Lys 离子交换废液, 颜色呈深棕色且澄清, 经扩散渗析处理后, 回收液呈澄清透明[图 5(b)], 表明扩散渗析可有效截留料液中色素等大分子物质。

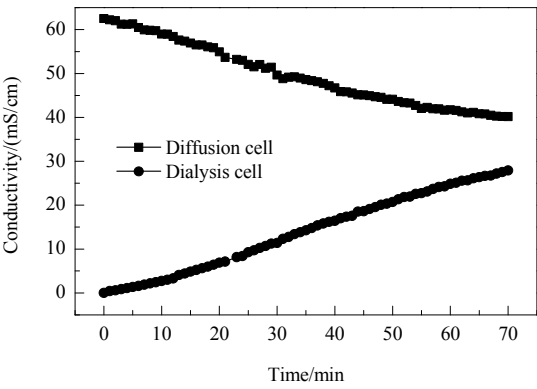
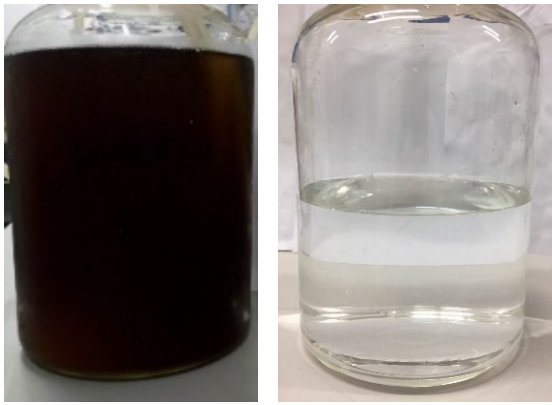


图 4 扩散渗析从 Lys 离子交换废液中回收 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 过程中扩散室和渗析室的电导率

Fig.4 Conductivity in diffusion cell and dialysis cell during $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ recovery from lysine ion-exchange waste water by diffusion dialysis



(a) Before diffusion dialysis (b) After diffusion dialysis

图 5 扩散渗析前后的 Lys 离子交换废液

Fig.5 Lysine ion-exchange waste water before and after diffusion dialysis

表 5 扩散渗析从 Lys 离子交换废液中回收硫酸铵的性能参数

Table 5 The performance parameters of $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ recovery from lysine ion-exchange waste water by diffusion dialysis										
Time /h	Dialysis coefficient, $D_d/(\text{cm}^2/\text{s})$	Recovery rate of $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, R/%	Rejection rate, r/%				Membrane flux of SO_4^{2-} , $J/[\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})]$			
			Ca^{2+}	Mg^{2+}	Total protein	Total organic nitrogen	Total sugar	COD		
70	2.24×10^{-7}	27.1	71.1	90.1	80.3	94.5	86.0	79.3	5.12	

回收的硫酸铵盐的性能参数见表 5。由表可知, 在本实验条件下, 扩散渗析的扩散系数 $2.24 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 的回收率(以 SO_4^{2-} 计)约为 27.1%, 并可截留 71.1% Ca^{2+} 和 90.1% Mg^{2+} 、80.3% 蛋白、86.0% 总糖、94.5% 有机氮及 79.3% COD。其中由于扩散渗析操作时间长, 总共 70 h, 回收液中有少量菌生长, 导致所测回收液中蛋白、总糖、COD 含量比实际含量高, 所以蛋白、总糖、COD 实际截留率应高于表中数值。且扩散渗析对 Mg^{2+} 截留效果好, 对 Ca^{2+} 截留效果较差, 一方面是因为 Mg^{2+} 水合离子半径比 Ca^{2+} 大, 另一方面可能与所用膜的性质有关。以上结果表明, 虽然盐迁移速度较慢, 回收率略低, 但扩散渗析对 Mg^{2+} 和有机大分子物质的截留效果均较好。

3.2.2 Lys 离子交换废液的扩散渗析回收液电渗析浓缩性能

对扩散渗析回收液[含 11.385 g/L $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 约 8.28 g/L SO_4^{2-}]及相同 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 浓度的 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 电渗析溶液进行电渗析浓缩, 取 2 种溶液各 900 mL, 电压 10 V,

电渗析时间分别为 80 和 60 min, 分别得到 255 mL 浓缩液[含 30.30 g/L $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$]和 270 mL 浓缩液[含 30.20 g/L $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$], 浓缩液的 SO_4^{2-} 浓度见图 6 和表 6。

与图 3 相比, 图 6 中 Lys 离子交换废液扩散渗析回收液电渗析过程的脱盐室 SO_4^{2-} 浓度-时间曲线的斜率与硫酸铵溶液的电渗析过程基本一致, 而浓缩室扩散渗析回收液 SO_4^{2-} 浓度-时间的曲线斜率略小于盐溶液电渗析过程, 即扩散渗析回收液中 SO_4^{2-} 电渗析迁移速率仍比盐溶液慢, 但与图 3 相比, 两条曲线斜率的差距减小, 表明 Lys 离子交换废液经扩散渗析净化后, 电渗析时离子迁移速率加快。

通过比较真实发酵废液与其扩散渗析回收液间电渗析性能的差异评价扩散渗析净化料液对改善电渗析性能的效果。在 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 回收率相近的条件下, 与同浓度 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 盐溶液的电渗析性能相比, Lys 离子交换废液电渗析 SO_4^{2-} 膜通量、电流效率分别为盐溶液的 49.9% 和 62.9%(表 4), 而扩散渗析回收液电渗析浓缩的 SO_4^{2-} 膜通量、电流效率分别为盐电渗析回收液的 77.7%

和 74.4%(表 6), 二者差距减小, 且比表 4 分别提高了 55.7%和 18.3%; Lys 离子交换废液电渗析所需的操作时间、单位膜通量能耗分别为盐溶液的 1.80 倍和 3.17 倍(表 4), 而扩散渗析回收液电渗析所需的操作时间、单位

膜通量的能耗分别为盐电渗析回收液的 1.33 倍和 1.83 倍(表 6), 比表 4 分别下降了 26.1%和 42.3%(表 6)。表明与 Lys 离子交换废液和盐溶液电渗析性能差距相比, 回收液电渗析性能的差距明显缩小。

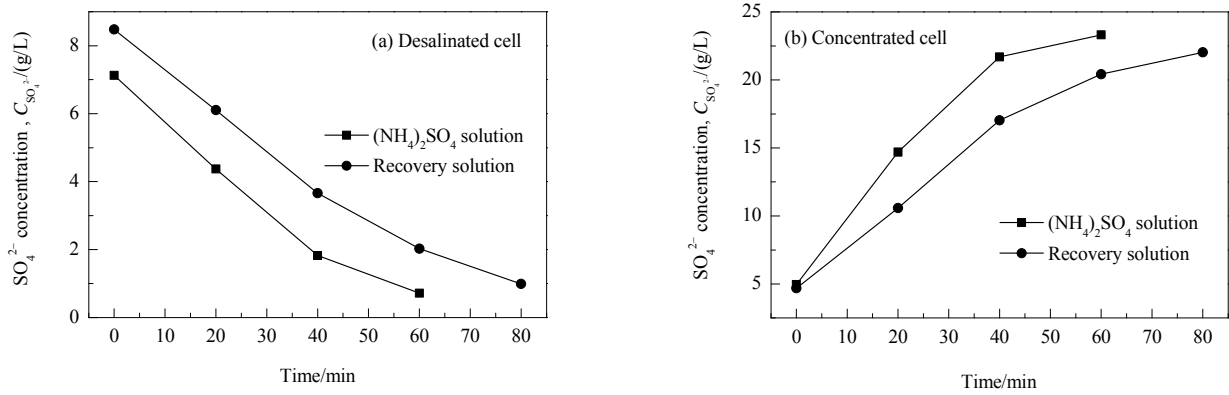


图 6 Lys 离子交换废液的扩散渗析回收液与硫酸铵水溶液电渗析脱盐室和浓缩室 SO_4^{2-} 浓度的变化
Fig.6 Variation of SO_4^{2-} concentration in desalinated cell and concentrated cell during desalination from recovery solution of diffusion dialysis of lysine ion-exchange waste water and ammonium sulfate solution by electrodialysis

表 6 电渗析从 Lys 离子交换废液的扩散渗析回收液和硫酸铵溶液中浓缩回收硫酸铵的效果
Table 6 Desalination from recovery solution of lysine ion-exchange waste water by diffusion dialysis and ammonium sulfate solution by electrodialysis

Solution of salt cell	Recovery rate of $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, R/%	Time/min	Membrane flux of SO_4^{2-} , $J/[\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})]$	Average current efficiency, $\eta/\%$	Energy consumption of unite flux, $E_{\text{unit}}/[\text{kW} \cdot \text{h}^2 \cdot \text{m}^2/(\text{kg} \cdot \text{mol})]$
Recovery solution	58.241	80	2.284	70.32	0.278
11.385 g/L $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ solution	58.397	60	2.939	94.56	0.152

综上分析, 与直接处理 Lys 离子交换废液相比, 电渗析处理扩散渗析回收液性能有所改善, 电流效率提高, 能耗下降。可能是由于前置扩散渗析净化处理截留了料液中的污染物质, 减少了杂质组分对目标离子迁移的不利影响, 从而缓解了膜污染。

扩散渗析为单独的扩散渗析动态循环, 由于受膜两侧浓差逐渐趋于平衡的限制, 单独扩散渗析可回收 30%~50%的盐, 回收效率较低。可通过优化扩散渗析操作条件和操作模式(如利用大膜堆单程逆流操作, 或用几个膜堆串联多级逆流操作)加快扩散渗析盐的迁移速度, 提高盐回收率, 同时缩短操作时间, 减少水的反渗。

4 结 论

采用阴膜扩散渗析对赖氨酸(Lys)离子交换废液进行净化处理, 再通过电渗析浓缩回收其中的 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 得到如下结论:

(1) 扩散渗析的扩散系数达 $2.24 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$, 离子交换废液中 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 透过率约为 30%, 可截留 90.1% Mg^{2+} 和 94.5%有机氮、80.3%蛋白、86.0%总糖及 79.3% 化学需氧量(COD)。

(2) 经扩散渗析后再电渗析浓缩, 可改善电渗析性

能。 SO_4^{2-} 膜通量、电流效率均分别比直接电渗析提高了 55.7%和 18.3%, 操作时间、单位膜通量能耗分别降低了 26.1%和 42.3%。

参考文献

- [1] 王倩. 谷氨酸清洁工艺中的电渗析过程强化 [D]. 北京: 中国科学院研究生院, 2011: 21–23.
Wang Q. Intensification of electrodialysis process in cleaner technology of glutamate production [D]. Beijing: Graduate University of Chinese Academy of Sciences, 2011: 21–23.
- [2] Liu L, Zhao Z, Li Y, et al. Research progress in fouling of ion exchange membrane for electrodialysis desalination of industrial wastewater [J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2015, 15(5): 881–891.
- [3] 任洪艳, 丛威. 电渗析中的膜污染及其控制方法研究进展 [J]. 现代化工, 2007, (7): 18–22.
Ren H Y, Cong W. Recent advances in membranes fouling and its prevention in electrodialysis [J]. Journal of Modern Chemical Industry, 2007, (7): 18–22.
- [4] Araya-Farias M, Bazinet L. Effect of calcium and carbonate concentrations on anionic membrane fouling during electrodialysis [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2006, 296(1): 242–247.
- [5] Bazinet L, Araya-Farias M. Electrodialysis of calcium and carbonate high concentration solutions and impact on composition in cations of membrane fouling [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2005, 286(2): 639–646.
- [6] Shaposhnik V A, Zubets N N, Strygina I P, et al. High

- demineralization of drinking water by electrodialysis without scaling on the membranes [J]. *Desalination*, 2002, 145(1/2/3): 329–332.
- [7] Park J S, Choi J H, Yeon K H, et al. An approach to fouling characterization of an ion-exchange membrane using current-voltage relation and electrical impedance spectroscopy [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2006, 294(1): 129–138.
- [8] 杨晓伟, 王丁, 齐麟, 等. 电渗析膜污染与清洗技术研究进展 [J]. *清洗世界*, 2015, (3): 23–26.
- Yang X W, Wang D, Qi L, et al. Recent advance in membrane fouling and cleaning technology [J]. *Journal of Cleaning World*, 2015, (3): 23–26.
- [9] 任洪艳. 发酵料液电渗析过程膜污染机制与防治 [D]. 北京: 中国科学院研究生院, 2009: 19–23.
- Ren H Y. Mechanism and prevention of membrane fouling during electrodialysis of fermentation feed [D]. Beijing: Graduate University of Chinese Academy of Sciences, 2009: 19–23.
- [10] Luo J Y, Wu C M, Xu T W, et al. Diffusion dialysis—concept, principle and applications [J]. *Journal of Membrane Science*, 2011, 366(1/2): 1–16.
- [11] 张旭. 扩散渗析的理论与应用研究 [D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2014: 1–2.
- Zhang X. Theoretical and applied research on diffusion dialysis [D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2014: 1–2.
- [12] Xu C Q, Xue S, Wang P, et al. Diffusion dialysis for NaCl and NaAC recovery using polyelectrolyte complexes/PVA membranes [J]. *Separation and Purification Technology*, 2017, 172: 140–146.
- [13] Oh S J, Moon S H, Davis T. Effects of metal ions on diffusion dialysis of inorganic acids [J]. *Journal of Membrane Science*, 2000, 169(1): 95–105.
- [14] Nightingale E R. Phenomenological theory of ion solvation—effective radii of hydrated ions [J]. *Journal of Physical Chemistry*, 1959, 63(9): 1381–1387.
- [15] Volkov A G, Paula S, Deamer D W. Two mechanisms of permeation of small neutral molecules and hydrated ions across phospholipid bilayers [J]. *Bioelectrochemistry and Bioenergetics*, 1997, 42(2): 153–160.
- [16] 李建武, 余瑞元, 袁明秀, 等. 生物化学实验原理和方法 [M]. 北京: 北京大学出版社, 1994: 168–170.
- Li J W, Yu R Y, Yuan M X, et al. Principles and methods of biochemistry experiment [M]. Beijing: Peking University Press, 1994: 168–170.
- [17] Dubois M G K A, Hamilton J K, Rebers P A, et al. Clorimetric method for determination of sugars and related substances [J]. *Analytical Chemistry*, 1956, 28(3): 350–356.
- [18] 魏复盛. 水和废水监测分析方法指南 [M]. 北京: 环境科学出版社, 1994: 446–448.
- Wei F S. Guidelines for monitoring and analysis of water and waste water [M]. Beijing: China Environmental Science Press, 1994: 446–448.
- [19] 陈国华. 电解质在离子交换膜中扩散系数的测定 [J]. *海水淡化*, 1979, (2): 30–35.
- Chen G H. The determination for diffusion coefficients of ions or solutes in an exchange membrane [J]. *Journal of Sea Water Desalination*, 1979, (2): 30–35.
- [20] 徐铜文, 何炳林. 离子交换膜扩散系数的测定方法评述 [J]. *水处理技术*, 1996, 22(5): 3–11.
- Xu T W, He B L. A review on the determinations of diffusion coefficients in an ion exchange membrane [J]. *Journal of Technology of Water Treatment*, 1996, 22(5): 3–11.
- [21] 荆国林, 王晓玉, 赵海. 电渗析膜污染研究进展 [J]. *盐业与化工*, 2006, (6): 42–46.
- Jing G L, Wang X Y, Zhao H. The investigation in membrane fouling of electrodialysis technology [J]. *Journal of Salt and Chemical Industry*, 2006, (6): 42–46.