

# 马铃薯淀粉废水处理技术\*

李树君 谢安 林亚玲 杨炳南 杨延辰 马腾

(中国农业机械化科学研究院,北京 100083)

**【摘要】** 马铃薯淀粉加工过程中产生大量的高浓度酸性有机废水,直接排放会对环境造成严重污染,因此,对马铃薯淀粉加工产生的废水的处理技术受到高度关注。本文介绍和评价了目前国内外淀粉废水的各种处理方法和工艺。

**关键词:** 马铃薯淀粉 废水 处理方法

**中图分类号:** X505 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-1298(2010)S0-0191-04

## Treatment of Potato Starch Wastewater

Li Shujun Xie An Lin Yaling Yang Bingnan Yang Yanchen Ma Teng

(Chinese Academy of Agricultural Mechanization Sciences, Beijing 100083, China)

### Abstract

During potato starch processing, a large volume of high-content organic acid wastewater was produced. This could result in serious environmental pollution if the wastewater was directly discharged. As a result, the treatment of potato starch wastewater has become a subject of increasing scrutiny. Various domestic and international methods for treating potato starch wastewater were introduced.

**Key words** Potato starch, Wastewater, Treatment method

### 引言

马铃薯淀粉加工中,提取淀粉后留下含有淀粉、果胶、蛋白质、氨基酸等有机物质的高浓度有机废水。这种废水一般没有毒性,但化学需氧量(chemical oxygen demand,简称 COD)很高,最大值达到 60 000 mg/L,生化需氧量(biochemical oxygen demand,简称 BOD)最大值达到 20 000 mg/L,如果直接排放于河流和水库中,废水中的有机质就会在自然发酵后释放出硫化氢、氨气等,污染环境;在水中,由于有机质浓度过高,各种微生物生长繁殖迅速,其中有害微生物或者致病菌大量生长繁殖,不仅直接侵害了水生动物,而且由于微生物的生长和有机质的氧化反应,水中的溶解氧被消耗殆尽,使水生动物因缺氧而死亡,从而对河流、水库及环境造成严重污染<sup>[1]</sup>。

### 1 马铃薯淀粉加工废水的来源

一般生产规模为每年处理鲜薯 20 万的企业,平均每生产 1 t 淀粉需要加工 6.5 t 左右的马铃薯,排放 20 t 左右的废水,其中蛋白液 5 t 左右。一个每年生产 5 000 t 淀粉的中型厂,年加工马铃薯约 3.3 万 t,年排放废水约 10 万 t,其中蛋白液约 2.5 万 t。马铃薯淀粉生产废水来自 3 个生产工段的 3 种废水,即冲洗运输马铃薯的冲洗废水、加工过程产生的蛋白液、淀粉洗涤后产生的清洗废水<sup>[2]</sup>。

马铃薯淀粉生产废水具有如下特点:马铃薯淀粉生产属于季节性生产,生产期主要集中在每年的 10 月份至翌年的 1 月份,此时处于冬季,温度较低;间歇性生产,生产周期短,且单个企业生产规模较小;蛋白含量高,曝气处理时会产生大量泡沫。

以上特点给废水处理带来很大困难,加之以往很多企业所选污水处理工艺不合理,对马铃薯淀粉

废水很难做到达标排放,造成地表水体污染。目前这一现象已经引起了全社会各方面的高度关注。各工艺段废水主要污染指标如表 1 所示。

表 1 各工艺段废水主要污染指标

Tab.1 Main pollution indicators of wastewater in the

废水种类	process sections	
	mg/L	
冲洗废水	化学需氧量	固体悬浮物质量浓度
蛋白液	1 500 ~ 3 000	2 000 ~ 2 800
清洗废水	39 000 ~ 50 000	17 000 ~ 22 000
	2 000 ~ 3 500	2 200 ~ 2 800

## 2 现有马铃薯淀粉生产废水处理办法

国家环保总局(现环保部)在国家环境科技发展“十一五”计划纲要中指出,继续把淀粉工业的废水污染控制技术作为重要内容进行研究。针对淀粉工业废水的特点,科技人员一直在寻找一种快捷、高效、低能耗的淀粉废水处理办法。到目前为止,仍没有对马铃薯淀粉加工废液回收利用和处理特别有效的工艺和有关的专利技术。目前,国内外主要采用物理化学法和生物法对该废水进行处理,这 2 种办法在实际应用中各有利弊。

### 2.1 物理化学办法

#### 2.1.1 自然沉淀法

自然沉淀法是一种比较原始的污水处理办法。该办法是利用蛋白质自然凝结沉淀的性质,将废水排入一个较大的储浆池中,待其自然沉淀一段时间后,将上层清液排放,底部蛋白质回收。该办法具有沉淀时间长、储浆池占地面积大、夏季废水容易酸败等缺点,而且处理效果差,上层排放液难以达到排放标准<sup>[3]</sup>。为了缩短反应时间,提高蛋白质的回收率,实验人员依据蛋白质沉淀特性,对其沉淀工艺作了大幅的调整。

利用蛋白质在等电点沉淀的原理,通过滴加稀盐酸调节 pH 值以缩短沉淀时间。但加入酸碱增加生产成本,增加工作量,更会对沉淀池及设备造成腐蚀。由此看来,此种办法不适合规模小、生产期短的淀粉生产企业。

另外有的实验人员依据蛋白质遇热变性沉淀的原理,设计在沉淀池中铺设加热装置,通过对废水加热升温,以达到使蛋白质沉淀的效果。这种作法虽然大大提高了蛋白质的去除率,但是同时,加热也增加了生产成本,且增加的成本远大于产生的效益,同样不可取。

#### 2.1.2 絮凝沉淀法

絮凝沉淀法是通过加入絮凝剂,使分散状态的

有机物脱稳、凝聚,形成聚集状态的粗颗粒物质从水中分离出来<sup>[4]</sup>。该办法具有运行成本低、沉淀时间快、操作简单等优点,因此,其作为一种成本较低的水处理办法得到了广泛的应用。在絮凝处理过程中,絮凝剂的种类、性质、品种是关系到絮凝处理效果的关键因素。开发新型、高效的絮凝剂是实现絮凝过程优化的核心技术。

白波<sup>[5]</sup>选用 PAC(聚合氯化铝)、PFS(聚合硫酸铁)、PAM(聚丙烯酰胺)等絮凝剂处理高浓度马铃薯淀粉废水。通过对废水处理前后 COD 值的比较,得出 PAC 作为马铃薯淀粉废水的混凝剂最为合适,PAC 最佳投药量为 500 mg/L,对废水的 COD 去除率可达到 44% 左右,再经超滤膜分离,COD 去除率可达到 77%。

谢安<sup>[6]</sup>研究了目前常见的不同种絮凝剂对马铃薯淀粉废水的絮凝效果,通过对废水处理前后各项指标及处理成本等各方面因素进行综合分析,结果表明,阳离子聚丙烯酰胺和聚合硫酸铁复配使用,处理马铃薯淀粉废水的工艺较为合适,此时马铃薯淀粉废水去除率可达到 56.24%。但是,马铃薯淀粉废水通过混凝处理后的水质指标还达不到排放的标准,水中有机物的含量仍然很高,必须再经过后续工段的处理达标后才能排放。

谢安等<sup>[7]</sup>将通过预干燥法制备的阳离子变性淀粉絮凝剂与聚合硫酸铁复配使用,处理马铃薯淀粉生产废水,实验表明:阳离子变性淀粉用作絮凝剂时,相同絮凝条件下,高取代度阳离子变性淀粉絮凝剂对马铃薯淀粉生产废水的絮凝效果明显优于低取代度的阳离子变性淀粉絮凝剂。当阳离子变性淀粉取代度为 0.390 3,加入量为 0.1%,废水初始 pH 值为 6.0,与聚合硫酸铁复配使用时,对马铃薯淀粉生产废水 COD 去除率达 61.32%,在投加量相同情况下,其处理马铃薯淀粉生产废水的絮凝效果比传统聚丙烯酰胺絮凝剂平均高出约 10%。同时,与聚丙烯酰胺相比较,高取代度阳离子变性淀粉絮凝剂还具有无毒、易生物降解、原料来源广泛、价格低等优点。

絮凝沉淀法针对马铃薯清洗废水处理效果较好,但是对于浓蛋白液等工艺生产废水则效果不理想,无法解决蛋白液起泡等技术问题。同时絮凝沉淀法可以去除废水中分子量较大的有机污染物,然而对于分子量较小和水溶性的有机污染物,去除效果较差。

#### 2.1.3 膜过滤法

膜分离技术兼有分离、浓缩、纯化和精制的功能,又有高效、节能、环保、分子级过滤及过滤过程简

单、易于控制等特征,已广泛应用于各行业中。采用膜过滤法处理马铃薯淀粉生产废水,不仅处理效果好,而且整个过程是纯物理过程,不会引入新的化学试剂而造成二次污染,是一种较为环保的水处理方法。

吕建国等<sup>[8]</sup>采用超滤膜对马铃薯淀粉废水进行了回收蛋白质的中试实验,结果表明,超滤膜对马铃薯淀粉生产废水中蛋白质的截留率大于90%,COD的截留率大于50%。内蒙古农科院的熊淑芳等<sup>[9]</sup>采用超滤法从马铃薯淀粉废水中回收蛋白质,所得的粗蛋白去水后质量浓度为14 g/L、蛋白含量为65%。

在用超滤膜处理马铃薯淀粉生产废水回收蛋白质时,膜阻塞是一个经常遇到而又难以解决的问题。膜阻塞主要是由于溶液中的大分子吸附在膜表面造成膜孔径堵塞和孔径的减小,阻塞的形式主要有膜表面覆盖阻塞和膜孔内阻塞2种,解决方法只有经常进行膜清洗<sup>[10]</sup>。这有碍于生产的连续性,目前还没有更好的解决方法,严重的膜阻塞使得膜法分离工艺在实际废水处理时很难应用。

## 2.2 生物处理法

生物处理法是利用微生物新陈代谢功能,使废水中呈溶解和胶体状态的有机污染物被降解并转化为无害物质,使废水得以净化的方法。生物处理法是现代污水处理应用中最广泛的方法之一,该方法在处理高浓度有机废水方面,以其处理效率高、优点被广泛采用。但同时该方法具有相对投入高、启动时间长、运行成本高等缺点,同时,受生物活性制约,对北方马铃薯淀粉生产废水的处理适应性较差。生物处理法一般可分为好氧生物处理法和厌氧生物处理法2种。

厌氧生物处理是指在无氧条件下,借助厌氧微生物的新陈代谢作用分解水中的有机物质,并使之转变为小分子物质(主要是 $\text{CH}_4$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{S}$ 等气体)的处理过程,同时把部分有机质合成细菌胞体,通过气、液、固分离,使污水得到净化。在淀粉废水处理中用到的厌氧生物处理系统有厌氧填料床、上流式厌氧污泥床反应器(up-flow anaerobic sludge bed,简称UASB)、厌氧折流板反应器(anaerobic baffled reactor,简称ABR)、厌氧滤池、厌氧塘等,其中以UASB处理法最优,具有能耗低、剩余污泥少、处理效率高等优点,国内外对此进行了广泛的研究和应用<sup>[11-13]</sup>。UASB反应器是一体化两相厌氧反应器,其处理高浓度有机废水具有高效低耗的特点。它基于两相厌氧生物降解的原理,在同一个反应器内培养出集产酸菌和产甲烷菌于一体的颗粒污泥,并使这2大类微生物保持较高的活性;同时颗粒污泥具

有良好的沉降性能,可以承受很高的容积负荷与水力负荷,从而实现UASB反应器对COD去除率的高效性。

好氧生物处理法是指在有分子氧存在的条件下通过好氧微生物的作用,将淀粉废水中各种复杂的有机物进行好氧降解,使污水得到净化。好氧生物处理法具有处理能力强、出水水质好、占地少的优点,因此当前被各国广泛使用。在淀粉废水处理中用到的好氧生物处理方法有SBR法、CASS法、接触氧化法、好氧塘法等。其中,SBR反应器即序批式活性污泥生物反应器,其工艺的独特之处在于,它提供了时间程序的污水处理,而不是连续流程提供的空间程序的污水处理。因此,其工艺流程具有沉降、分离效果好,耐冲击负荷等特点。由于淀粉废水有机负荷高,处理难度大,在实际生产中往往将好氧处理法和厌氧处理法结合而用。

李雅婕等<sup>[14]</sup>采用ABR+SBR组合工艺处理模拟淀粉废水的实验装置。ABR是一种新型的厌氧折流板反应器,具有不短流、不堵塞、无需搅拌、易启动的特点。如果将反应器控制在水解酸化阶段,在改善和提高废水的可生化性上将得到良好的效果。实验表明:ABR+SBR组合工艺对高浓度有机废水的处理效果良好,对COD的去除率在90%以上,对氨氮(NH-N)去除率为80%左右,并且能够保证出水NH-N在1 mg/L以下,同时系统对总磷和总氮也有良好的出水水质。对比整体上为完全混合流态的其他形式厌氧反应器,多隔室串联运行的ABR反应器不但节省能耗,而且具有更高、更稳定的处理效能。ABR与SBR分别是当前厌氧与好氧工艺的新型技术,该实验装置稳定、高效的处理效果充分显示了其优越性;两者结合,效果可靠,操作灵活,管理方便,在国内外类似的生产企业污水治理中具有广泛的推广价值。

刘静等<sup>[15]</sup>运用生物酶技术处理模拟马铃薯淀粉废水,通过实验室静态实验,考察pH值、水解时间、生物酶等因素对废水处理效果的影响。实验采用预处理—水解—好氧化处理工艺,通过对比废水处理前后各项指标综合确定最佳工艺方案。结果表明,在pH值为6~7,水解16 h后定期投加生物酶,进行好氧处理,马铃薯淀粉废水COD去除率高达88.6%,处理效果明显。

## 3 结束语

综观以上所述的淀粉废水处理方法,无论是物理化学法,还是生物处理法,在实际的应用中,很少将其单一地用于废水处理,尤其对马铃薯淀粉生产

产生的高浓度有机废水而言,单一处理很难达到废水处理标准。所以在实际的应用中,经常将几种方法组合,以使其发挥最大处理效果。目前对马铃薯淀粉生产废水的处理通常以“预处理+UASB反应器+A/O活性污泥池”为主体的处理工艺。

絮凝沉淀法,无论是作为马铃薯淀粉废水处理的主体工艺,还是作为综合处理法的预处理阶段工艺,都发挥着不可替代的作用。同时,絮凝沉淀法处理废水的效果很大程度上取决于絮凝剂的性能,所以絮凝剂的性能是絮凝法废水处理技术的关键和核心基础。因此,未来几年,我国马铃薯淀粉生产废水处理的研究重点仍将集中在研制新型、高效、廉价、环保的絮凝剂方面。

近几年在 market 需求的带动下,我国薯类加工业迅速发展,在很多地区,薯类产业已经成为带动农民脱贫致富的重要支柱产业,2008年马铃薯淀粉的产量已经达到了70万t。马铃薯淀粉加工行业繁荣的背后,则是日益严重的水污染问题。目前,我国对于马铃薯淀粉加工废水治理方面的研究比较重视,在这方面不断取得新的进步。虽然与国外发达国家相比还有很大差距,但处理方法和工艺已相当成熟,基本适应我国马铃薯淀粉加工业的发展需要。如何更好地回收利用马铃薯淀粉生产废水中的蛋白质等有机物,以增加马铃薯的综合利用价值,实现经济效益、社会效益与环境效益的统一,这也是未来的马铃薯淀粉生产废水处理工艺研究的另一重点。

### 参 考 文 献

- 1 杨劲峰,赵继红. 马铃薯淀粉废水处理技术研究[J]. 粮食流通技术,2009(3):30~32.
- 2 闫维东,陶德录. 马铃薯淀粉生产废水综合利用技术研究[J]. 江苏环境科技,2007,20(2):12~14.  
Yan Weidong, Tao Delu. Research on comprehensive utilization technology of waste water in potato starch production[J]. Jiangsu Environmental Science and Technology, 2007,20(2):12~14. (in Chinese)
- 3 安国民,杨晓民. 从粉丝废水中回收饲料蛋白粉的研究[J]. 河北北方学院学报:自然科学版,2005,21(5):59~61.  
An Guomin, Yang Xiaomin. The research on the recovery of protein from the waste water of vermicelli[J]. Journal of Hebei North University: Natural Science Edition, 2005,21(5):59~61. (in Chinese)
- 4 沈连峰,王谦,高俊红,等. 淀粉废水处理技术研究进展[J]. 河南农业大学学报,2006,40(4):440~444.  
Shen Lianfeng, Wang Qian, Gao Junhong, et al. Research progress in the treatment technology of starch wastewater[J]. Journal of Henan Agricultural University, 2006,40(4):440~444. (in Chinese)
- 5 白波. 马铃薯淀粉废水的混凝预处理研究[J]. 北京:内蒙古石油化工,2009(4):12~13.
- 6 谢安. 阳离子改性淀粉絮凝剂的制备及在马铃薯淀粉生产废水处理中的应用研究[D]. 北京:中国农业机械化科学研究院,2010.
- 7 Xie An, Li Shujun, Lin Yaling. Preliminary study on the preparation of new flocculant and the application on treatment of potato starch wastewater[C]//17th World Congress of the International Commission of Agricultural Engineering (CIGR), 2010.
- 8 吕建国,安兴才. 膜技术回收马铃薯淀粉废水中蛋白质的中试研究[J]. 中国食物与营养,2008(4):37~40.
- 9 熊淑芳,张颖力. 马铃薯提取淀粉后废水中蛋白质的回收利用[J]. 现代农业,1993(11):17~18.
- 10 李海红,仝攀瑞,于翔,等. 丝绸废水中蛋白质回收及超滤处理技术[J]. 纺织高校基础科学学报,2004,17(3):255~262.  
Li Haihong, Tong Panrui, Yu Xiang, et al. Recover of protein in the silk waster water and super-filtration technology[J]. Basic Sciences Journal of Textile Universities, 2004,17(3):255~262. (in Chinese)
- 11 Annachhatre A P, Amornkaew A. Up flow anaerobic sludge blanket treatment of starch wastewater containing cyanide [J]. Water Environment Research, 2001, 73(5): 622~632.
- 12 Annachhatre A P, Amatya P L. UASB treatment of starch wastewater [J]. Journal of Environmental Engineering, 2000, 126(12): 1149~1152.
- 13 Karthikeyan C, Sabarathinam P L. Biodegradation of cassava starch wastewater using up-flow anaerobic sludge blanket (UASB) reactor [J]. Journal of Industrial Pollution Control, 2002, 18(1): 33~40.
- 14 李雅婕,王平. ABR+SBR组合工艺处理淀粉废水的研究[J]. 市政技术,2007,25(2):122~124.  
Li Yajie, Wang Ping. Research of composite technology with ABR+SBR for amyloid wastewater treatment[J]. Municipal Engineering Technology, 2007,25(2):122~124. (in Chinese)
- 15 刘静,李子明,林亚玲,等. 生物酶技术在马铃薯废水处理中的实验研究[C]//2010年全国污水处理与回收再利用技术应用交流高峰研讨会论文集,2010.