

# 超滤净化谷氨酸发酵废水的研究

深圳大学应用化学系(广东深圳, 518060)  
华南理工大学大学生化所

郑宗坤  
高孔荣

**摘要** 采用混合絮凝并离心、接着膜分离技术净化处理的工艺,对谷氨酸发酵废水进行净化研究,其结果表明,废水经 CGA 和碱式氯化铝混合絮凝,配合低速 2700~3500r/min 离心,可以得到 COD 去除率 83%、OD<sub>570</sub>0.16 上清液,截留分子量低于 10<sup>4</sup> 的 DDS 膜超滤,可得到 COD<sub>Cr</sub>123, BOD<sub>5</sub>42 的清液,接近第二类污染物排放标准。

**关键词** 超滤 絮凝 谷氨酸废水

中国味精产量约为 40 万 t/a, 谷氨酸发酵废水的排放量大。该废水中含有无机盐 Na<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Fe<sup>2+</sup>、Cl<sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> 等,还有色素、尿素,及消泡用的花生油或合成消泡剂,湿含量为 5%~8% 菌体和蛋白质等固形悬浮物质,小于 1% 发酵副产物如有机酸和氨基酸,还有 0.6%~0.8% 铵离子,1% 以下残糖<sup>[1]</sup>,不但 COD 高于 60000mg/L, BOD 也相当高,直接排放,会造成严重的环境污染。

目前对谷氨酸废水的处理方法有饲料酵母法、厌氧处理法、厌氧—好氧二级生化处理法、好氧处理法等,对废水的 COD、BOD 有一定的去除效果<sup>[2]</sup>。

文中采用对谷氨酸发酵废液进行混合絮凝并离心,接着膜分离技术净化处理的工艺,所得的废水也接近排放标准,而且可以得到生产高蛋白饲料的原料,是谷氨酸废水净化处理新的探索。

## 1 原料及仪器

1) 谷氨酸等电点后废液,广州味精厂,0.8% 残糖,0.83% 谷氨酸,固形物湿含量 8.4%(W/W)(自测数据)。

2) 絮凝剂: G409, CGA, 碱式氯化铝, 甲壳素, AF—210, 华南理工大学; 2<sup>#</sup>, 无锡化工厂; PHP20—, T 型澄清剂, LDS, 广州市南中有机化工厂。

3) 超滤膜: DDS 膜, 截留分子量 2,000, DDS 公司; CA102, 50,000, 浙江大学化工系; PSA, 70,000, PNA, 150,000, 杭州水处理中心; 3<sup>#</sup> 膜, 30,000, 大连理化研究所。

4) 721 分光光度计, 上海第三分析仪器厂。

5) 管式超滤组件, 华南理工大学食品工程系。

## 2 实验方法

1) 除杂的彻底程度,用茚三酮显色后 OD 值表

示。

2) 除杂速度,1000mL 刻度量筒中 1000mL 醪液,单位时间内出现的清液体积。

3) COD 的测定,重铬酸钾法<sup>[3]</sup>。

4) BOD<sub>5</sub> 的测定,稀释与接种法<sup>[4]</sup>。

## 3 结果与讨论

### 3.1 除杂程度测定方法的确定

溶液的杂质含量可用一定波长下的透光度(吸光度)来表示,等电点后的废液及其和茚三酮显色后的吸光度见图 1,可见醪液在 721 型分光光度计的波长范围内 OD 值随波长的增大而逐渐降低,并不存在极大值;但和茚三酮显色反应后,OD 曲线存在两个极大吸收峰:  $\lambda_1 = 400\text{nm}$ ,  $\lambda_2 = 570\text{nm}$ , 其中  $\lambda = 570\text{nm}$  的 OD 为最大吸收峰。本研究选用  $\lambda = 570\text{nm}$  的 OD 值降低量来表示除杂的彻底程度。

图 1 发酵液及其茚三酮显色后的 OD 值

### 3.2 除杂速度的确定

除杂操作完毕之后,倒 1000mL 醪液于 1000mL 量筒中,静置,以单位时间内出现的清液体积作为除杂速度(V)。

$$V = \frac{\text{上清液体积(mL)}}{\text{出现上清液体积所需的时间(min)}}$$

没有说明, 一般为 2 分钟内的平均速度。

### 3.3 絮凝除杂的研究

#### 3.3.1 有机絮凝剂絮凝除杂

本研究采用 CGA、G409, 2<sup>#</sup>, 甲壳素, PHP<sub>20</sub>—, AF—210 对发酵液进行絮凝除杂, 在其较佳的条件下<sup>6)</sup>, 其除杂的结果见表 1, 可见不同絮凝剂对谷氨酸废水中的菌体、蛋白质及其水解物等的絮凝能力不同, CGA、G409、甲壳素的絮凝较为彻底, OD<sub>570</sub>均小于 0.40, 但甲壳素的絮凝网捕沉降的速度较小, CGA 和 G409 的平均沉降速度为 240mL/min 和 168mL/min 是谷氨酸废水絮凝菌体蛋白的较佳絮凝剂, 这和它们的材料性质有关。

表 1 有机絮凝剂的絮凝除菌结果

絮凝剂	CGA	G409	2 <sup>#</sup>	甲壳素	PHP <sub>20</sub> —	AF—210
清液 OD <sub>570</sub>	0.34	0.37	0.40	0.39	0.42	0.43
时间*/min	2.5	3.62	15.6	11.5	12	11.7

\* 为出现 600mL 上清液的时间, 以下均同。

#### 3.3.2 无机絮凝剂絮凝除杂

选用碱式氯化铝、硫酸亚铁、三氯化铁、氢氧化钙等无机絮凝剂对谷氨酸发酵液进行絮凝除杂的研究<sup>6)</sup>, 其结果见表 2, 可见单纯的无机絮凝剂, 即使配合助凝剂, 其絮凝谷氨酸菌体等的效果并不理想<sup>6)</sup>。但碱式氯化铝是一种无机大分子, 它的分子式为 [Al<sub>2</sub>(OH)<sub>n</sub>Cl<sub>6-n</sub>]<sub>m</sub>, 其中 m = 10, n = 1~5, 它不但具有无机絮凝剂的高价金属离子的作用, 也具有部分有机絮凝剂的立体结构和网捕作用, 所以在实验的四种无机絮凝剂中, 碱式氯化铝的效果最好, 平均絮凝沉降速度为 96mL/min, 清液的 OD 值为 0.33, 其它三种絮凝剂较难达到要求。

表 2 无机絮凝剂的絮凝效果

絮凝剂	碱式氯化铝	硫酸亚铁	三氯化铁	氢氧化钙
时间/min	6.2	9.3	16.6	17.8
清液 OD <sub>570</sub>	0.33	0.49	0.42	0.48

#### 3.3.3 混合絮凝剂的絮凝除杂

一般有机絮凝剂对水进行絮凝处理时, 都需要助凝剂, 如 CaCl<sub>2</sub> 或其它无机絮凝剂配合才可以达到更为理想的效果<sup>6)</sup>。本研究进行混合絮凝实验, 几

组配合絮凝结果较好的见表 3, 相对单纯的有机絮凝剂或无机絮凝剂, 合适的絮凝剂配合产生的絮凝效果有极大的提高, 如 CGA 和碱式氯化铝, G409 和 CaCl<sub>2</sub> 混合絮凝, 不但使除杂速度提高为 414mL/min 和 240mL/min, 更主要使除杂彻底程度明显增

表 3 絮凝剂混合使用的效果

混合絮凝剂种类	CGA 碱式氯化铝	CGA CaCl <sub>2</sub>	甲壳素 三氯化铁	CGA PHP <sub>20</sub> —
时间/min	1.45	2.5	8.2	3.6
清液 OD <sub>570</sub>	0.20	0.24	0.36	0.38

加, OD<sub>570</sub> 分别只为 0.20 和 0.24, 清液呈淡黄色半透明。

#### 3.3.4 离心对絮凝除杂的影响

将 CGA、碱式氯化铝及两种絮凝剂按比例混合加进谷氨酸发酵液中, 进行 3,000r/min, 离心 5min, 其结果见表 4。可见离心不但加快了沉降速度, 也增加了絮凝除杂的彻底程度。离心时间为 2.5 分钟, 离心速度对上清液 OD<sub>570</sub> 的影响见图 2。整个离心试验结果表明, 发酵液在一般低速离心机中只产生少量的清液。因为谷氨酸产生菌的形状范围为 (0.5~1.0) × (1.0~5.0)mm, 一般均需要高速离心机才能分离菌体, 而菌体水解蛋白等其他杂质则要求 10<sup>4</sup>r/min 以上才能除去<sup>1)</sup>。但经混合絮凝剂作用后再离心, 只需 2,700~3,500r/min 的离心速度, 即用普通的离心机就可以得到 OD<sub>570</sub> 相当低的清液, 因为絮凝剂的存在, 对废水中的菌体和蛋白质等其他杂质进行颗粒凝集、絮凝, 在离心作用下, 颗粒加速沉降, 在沉降过程中对其他胶粒同时进行吸附, 架桥, 沉淀物也同时具有网捕作用<sup>7)</sup>, 当胶粒大到一定程度, 下降阻力、离心力等外力平衡, 上清液量就很难增加, 就产生图 2 的结果。

表 4 离心(3,000r/min × 5min) 对絮凝除杂的影响

絮凝剂	/	CGA	碱式氯化铝	混合使用
上清液比例/%	70	73	65	83
清液 OD <sub>570</sub>	0.23	0.19	0.17	0.16

#### 3.3.5 超滤对谷氨酸废水除杂的研究

使用不同截留分子量的超滤膜对经上述处理后的清液进行超滤除杂, 超滤工艺条件为 P = 0.15

(下转第 37 页)

这些物质与水分离,使排放水质达标。

同时,煤在炉中燃烧产生的酸性气体(例如 SO<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub>、NO<sub>2</sub> 等)与碱性的印染污水相遇,发生中和反应。这样就降低了印染污水的 pH 值。

处理印染污水后的煤渣、粉煤灰、烟尘和它们从污水中吸附的有机物质都具有一定的热值。将它们掺入砖坯在窑中焚烧可以将热量回收,减少烧砖用煤,降低砖的成本,并且增大了砖的结构强度,再次利用了煤渣、粉煤灰和烟尘,达到了“以废治废”的目的。

### 3 效益

该厂在以前是用生物方法处理印染污水,每年

开支 60 余万元,并且处理效率只有 50% ~ 60%;后来采用自来水处理烟尘、粉煤灰、炉渣,每年需开支 10 余万元。现在,仅上述两项可节约资金达 70 余万元。同时还节约了能源和烧砖成本,并且大大减少了酸性气体对大气的污染。总之,这种处理印染污水的方法产生了良好的经济效益、社会效益和环境效益。

### 参考文献

- 1 严熙世. 水和废水技术研究, 1991
- 2 钱国抵. 染料化学. 上海交通大学出版社, 1988
- 3 徐穆卿. 印染试化验. 纺织工业出版社, 1987
- 4 杨钦等. 给水工程. 中国建筑出版社, 1987
- 5 樊邦堂. 环境化学. 浙江大学出版社, 1993

(上接第 25 页)

近。说明超滤对清液除杂具有明显的效果。

### 3.3.6 废水经处理后的 COD、BOD 的变化

废水经处理后的 COD、BOD 的变化见表 6, 废水经处理后 COD、BOD 基本接近排放标准。

表 6 废水经处理后的 COD、BOD 的变化

处理方法	原液	混合絮凝	混合絮凝并离心	超滤
COD <sub>Cr</sub> /mg · L <sup>-1</sup>	6.7 × 10 <sup>4</sup>	8.7 × 10 <sup>3</sup>	5.3 × 10 <sup>3</sup>	123
COD <sub>Cr</sub> 下降率/%	/	83	92	99.9
BOD <sub>5</sub> /mg · L <sup>-1</sup>	3.2 × 10 <sup>4</sup>	1.8 × 10 <sup>3</sup>	1.2 × 10 <sup>3</sup>	42
BOD 下降率/%	/	85	96	99.9

图 2 离心转速对上清液 OD<sub>570</sub> 的影响

~ 0.18MPa, 循环速度为 2.5m/s, 其结果如表 5, 截留分子量大于 5 × 10<sup>4</sup> 的膜对上清液超滤, 其 OD<sub>570</sub> 并没有发生变化, 说明上清液中分子量大于 5 万的物质基本被预处理除去, 如用截留分子量小于 5 × 10<sup>4</sup> 的膜进行超滤, 透过液变为略带黄色的澄清透明的溶液, 其 OD<sub>570</sub> 也有明显的下降, 说明截留分子量小于 10<sup>4</sup> 数量级的超滤膜对预处理后清液进一步除杂是有明显效果的, 0.85% 谷氨酸模拟液 OD<sub>570</sub>

### 4 结论

谷氨酸废水经 CGA 和碱式氯化铝混合絮凝, 配合 2.7 × 10<sup>3</sup> ~ 3.5 × 10<sup>3</sup>r/min 离心, 可以得到 COD<sub>Cr</sub> 去除率 83%、OD<sub>570</sub> = 0.16 上清液, 再经截留分子量低于 10<sup>4</sup> 的 DDS 膜超滤, 可得到 COD<sub>Cr</sub> = 123, BOD<sub>5</sub> = 42 的清液, 接近第二类污染的排放标准。

### 参考文献

- 1 张克旭主编. 氨基酸发酵工艺学. 中国轻工出版社, 1992
- 2 俞书宏. 中外科技情报, 1994, (3)
- 3 水和废水标准检验法. 中国建筑工业出版社, 1985
- 4 GB7488—87
- 5 郑宗坤, 高孔荣. 发酵科技通讯, 1993, (3)
- 6 马青山等编. 絮凝剂与絮凝化学. 中国环境科学出版社, 1988, 3
- 7 梁照为编. 食品分离技术. 华南理工大学出版社, 1988, 10

表 5 截留分子量不同的膜对除杂的影响\*

膜	DDS	3 <sup>#</sup>	CA102	PSA	PNA
截留分子量	2 × 10 <sup>3</sup>	3 × 10 <sup>4</sup>	5 × 10 <sup>4</sup>	7 × 10 <sup>4</sup>	1.5 × 10 <sup>5</sup>
水通量 / mL · min <sup>-1</sup>	2.06	2.94	5.23	6.98	16.2
OD <sub>570</sub>	0.08	0.14	0.15	0.16	0.16

\* 用板式超滤器进行实验。

= 0.061, 而 DDS 膜的透过液 OD<sub>570</sub> = 0.08, 比较接