

柠檬酸中和废水回用过程中色素物质脱除的研究

田伟君,王 超,翟金波,董 洁

(河海大学环境科学与工程学院,江苏 南京 210098)

摘要 研究中和废水回用过程中抑制发酵的色素物质的脱除,确定了理想的脱色材料——粉末状活性炭,并得出最佳的脱色工艺参数.试验结果表明,中和废水经过 0.4% 粉末状活性炭处理后,可以直接回用于发酵罐,并可使柠檬酸产量提高 4.4%.

关键词 柠檬酸;中和废水;色素;发酵

中图分类号:X506 文献标识码:A 文章编号:1000-1980(2004)06-0652-03

柠檬酸(3-羟基-3-羧基戊二酸)是一种较强的有机酸,广泛用于食品、医药、化工、皮革、建筑、农业、电子、纺织、石油、塑料、铸造和陶瓷等工业领域.但困扰着柠檬酸行业的最大难题就是生产过程中产生的高浓度有机废水.目前,绝大多数柠檬酸厂对生产过程中产生的工业废水是采用厌氧-好氧法进行生物处理,达到二级排放标准后排入附近水体.该方法投资大、处理费用高.此外,随着工业的发展,工业用水量剧增,水资源“取之不尽、用之不竭”的时代已成为过去,人类正面临着全球性淡水资源枯竭的威胁.在此形势下,迫使企业寻求节省资源、减少环境污染的新方法.

中和废水是柠檬酸生产过程中发酵清液与碳酸钙(CaCO_3)中和生成柠檬酸钙沉淀,经分离后的滤液^[1].其中含有柠檬酸、柠檬酸钙、草酸钙、残糖、油脂、粗蛋白、微量营养盐及一些色素物质.这些物质中有一部分(如残还原糖)是有利于黑曲霉发酵的营养物质,具有较高的利用价值,直接排入污水处理厂将会造成粮食资源的浪费,并给污水处理设施带来巨大的压力.但中和废水中由于存在着大量有机高分子色素物质(如焦糖)和杂蛋白等,回用时会抑制黑曲霉的生长,从而影响发酵,并对最终产品的色泽造成影响.因此,研究中和废水的回用技术既能减少污染物的排放,又能节约水资源和粮食资源,具有显著的环境效益、经济效益和社会效益.

1 试验材料和方法

1.1 试验材料

a. 中和废水.由山东省莒县柠檬酸厂提供.其主要指标见表 1.

b. 发酵菌种.由黑曲霉 C_0^{60} 诱变改良的黑曲霉 C_0^{827} ,莒县柠檬酸厂提供.

c. 主要化学试剂(分析纯):NaOH、 H_2SO_4 ,费林甲液,费林乙液, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$,硫酸亚铁铵,0.1%葡萄糖.

d. 瓜干粉和活性炭均由莒县柠檬酸厂提供.

1.2 试验方法

a. pH 值的调节方法.用硫酸、氢氧化钠调节 pH 值,用 pH 试纸和 PHS-29A 型酸度计测定.

b. 活性炭吸附法.采用直接投加、在一定温度下搅拌的方式,静置后取上清液进行吸光度的测定.

c. 色度的测定方法.在脱色试验中,为避免浊度对检测的干扰,样液均用 800 型离心沉淀器(4000 r/min,离心 20 min),分离悬浮微粒后,用 722S 型分光光度计测定吸光度.

d. 升温方法.用 HH-4 型恒温水浴锅进行升温 and 保温操作.

e. 发酵试验方法.采用 500 mL 三角瓶装 50 mL 样液、10 g 瓜干粉及 1~2 滴 α -淀粉酶经高温灭菌后接种进行摇床试验.对照采用的样液为 50 mL 自来水,其余同前.摇床型号 TR-112LABOTRON,转速 260 r/min,湿度 50%~60%,温度(37±1)℃,每次试验重复 3 次.

表 1 中和废水的水质指标

Table 1 Water quality index of neutralized wastewater

项目	pH 值	酸度	ρ (总糖) ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	ρ (还原糖) ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	ρ (COD_{Cr}) ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	ρ (TN) ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)
指标值	4.0	0.4	0.5~1.0	0.3~0.6	20~30	450

注: ρ (总糖)表示总糖的质量浓度,其他类同.

2 结果与讨论

2.1 脱色材料的选择

中和废水中的色素根据其带电性可分为带电色素(如酚类色素、糖的分解产物糠醛等)和不带电色素焦糖两大类,因此可考虑采用吸附方法和离子交换方法脱除色素.吸附方法能脱除带电和不带电的色素,离子交换方法则主要脱除带电色素.中和废水中非发酵糖主要是焦糖类色素物质和一些蛋白质分子,它们的分子量一般为 $10^3 \sim 10^6$,分子大小为 $1 \sim 100 \text{ nm}$,属于胶体物质范围,具有巨大的比表面积和表面能,较易被吸附剂(特别是多孔性固体吸附剂)所吸附.所以本文采用吸附法对中和废水进行脱色.在吸附材料中,活性炭的吸附效果最好^[2],它不仅可以吸附废水中的色素、杂蛋白等,同时还可促进柠檬酸生产,降低草酸含量.因此,本试验将以活性炭为脱色材料进行研究.活性炭的脱色效果与其颗粒大小有关,在时间、温度、吸附材料用量及 pH 值等因素对发酵有利的正交试验中得出的较好条件(中和废水 pH 值在 6.5 左右、温度 60°C 、活性炭用量为 $0.4 \text{ g}/100 \text{ mL}$ 中和废水、脱色时间为 40 min)下,利用粉末状活性炭、中粒状活性炭和粗粒状活性炭对废液色素的脱除结果如图 1 所示.图 1 表明,粉末状活性炭的脱色效果较好,在给定条件下,脱色率达 71% 以上,而粒状活性炭的脱色效果则较差,粒度越大,效果越差.因此,以下试验将以粉末状活性炭为脱色材料进行研究.

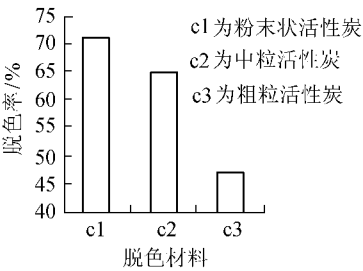


图 1 不同种类活性炭的脱色效果比较
Fig.1 Decolourization effect of different kinds of activated carbons

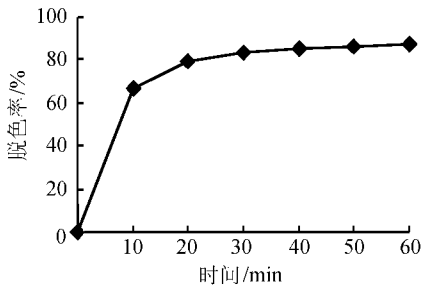


图 2 脱色率随时间变化曲线
Fig.2 Variation curve of decolourization rate along with time

2.2 时间对脱色的影响

活性炭吸附色素的过程可分为几个阶段^[3].首先,色素分子必须从液体主流扩散到吸附剂表面,其次,色素分子必须穿越吸附剂周围的边界膜,然后才被吸附剂吸附并渗透到吸附剂内,最后达到饱和.显然,脱色效果和吸附时间以及活性炭的吸附饱和度有关.在搅拌条件下进行试验,结果如图 2 所示,前 10 min 内,由于粉末状活性炭的饱和度很低,液体主流与活性炭表面的色素浓度差较大,因而吸附速度就较大,所以色素脱除速度就很快;之后,活性炭慢慢饱和而使吸附速度也随之下降,在 40 min 后脱色率慢慢趋于定值.因此,根据试验结果,搅拌时间在实际应用中可采用 40 min,此时的脱色率为 86%,脱色效果最好.此外,在充分搅拌 40 min 后,需静置一段时间,使粉末状活性炭下

沉,以便取上清液回用.静置的时间一般在 2 h 以上.

2.3 温度对脱色的影响

由于中和废水中的色素分子耐温性能很好,因此可采用较高温度的处理工艺.在给定条件(废液 pH 值为 6.5、加炭量为 $4 \text{ g}/\text{L}$ 中和废水、脱色时间 40 min)下,不同温度下的脱色效果如图 3 所示.由图 3 可见,在 $30 \sim 70^\circ\text{C}$ 范围内,温度越高脱色效果就越好.特别是在 60°C 以内,脱色率随温度升高明显升高,但超过 60°C 脱色率随温度升高上升幅度不大.由于中和废水自身的温度约在 $50 \sim 60^\circ\text{C}$ 之间,因此不需另外加热.

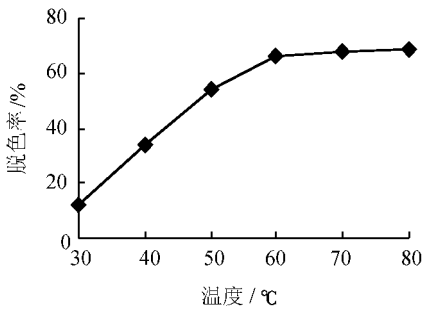


图 3 脱色率随温度变化曲线
Fig.3 Variation curve of decolourization rate along with temperature

2.4 活性炭的用量

由于来自不同发酵罐的中和废水的水质相差较大,本试验选用具有代表性的 5 种样液,其指标见表 2.经适量粉末状活性炭处理后,结果如图 4 所示.由表 2 可以看出,当原样液的 COD_{Cr} 质量浓度 $\rho(\text{COD}_{\text{Cr}}) > 20\,000 \text{ mg}/\text{L}$ 值时,一般情况残总糖的浓度较高,而残还原糖的浓度与 COD_{Cr} ($\rho(\text{COD}_{\text{Cr}}) \leq 20\,000 \text{ mg}/\text{L}$) 样液中的残还原糖浓度相差不大.说明 $\rho(\text{COD}_{\text{Cr}}) > 20\,000 \text{ mg}/\text{L}$ 样液中残总糖有大部分是非发酵糖(如焦糖等),这部分糖主要是色素物质,不能够被重新利用进行发酵,其所具有的色度也会对产品色泽造成一定的影响.而粉末状活性炭对这部分物质具有良好的吸附性,能有效地去除这一部分物质.由图 4 可知,对于 $\rho(\text{COD}_{\text{Cr}}) > 20\,000 \text{ mg}/\text{L}$ 的样液,活性炭的最适用量为样液量的 0.4%.但当样液的 $\rho(\text{COD}_{\text{Cr}}) \leq 20\,000 \text{ mg}/\text{L}$ 时,样液中的残总糖主要是还原糖(可发酵糖),这部分糖可以被重新利用.因此,这部分样液可不用活性炭处理.如果用活

性炭处理反而会降低产酸量,但考虑色度对最终产品色泽的影响时,应用样液量的 0.2% 稍加处理.

表 2 样液的水质指标

Table 2 Water quality index of samples				
样液种类	$\rho(\text{COD}_{\text{Cr}})$ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	$\rho(\text{残总糖})$ ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	$\rho(\text{残还原糖})$ ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	吸光度
1	31 752	1.00	0.4	1.25
2	25 000	1.00	0.5	0.89
3	21 560	0.90	0.4	0.72
4	19 012	0.65	0.5	0.12
5	7 252	0.50	0.3	0.07

2.5 色度对发酵的影响

根据厂家提供的水质资料,在正常发酵情况下,中和废水的 $\rho(\text{COD}_{\text{Cr}})$ 基本是在 20 000 mg/L 以上,颜色呈红棕色^[4].因此在色度影响试验中采用的样液为正常发酵条件下的中和废水,活性炭的最适用量为废水量的 0.4%.采用直接投加、在一定温度下搅拌的方式,经静置后取上清液进行摇床发酵试验,结果见表 3.由表 3 可知,经活性炭处理过的废水水样色度明显降低,由原来的红棕色变为淡茶色.中后期产酸也比用自来水调浆提高了 4.4%.

3 结 论

- a. 根据黑曲霉生长和产酸的理论基础,中和废水中存在着对发酵有抑制作用的色素物质,主要成分有酚类色素、焦糖类色素和糖的分解产物糠醛等.从试验结果来看,中和废水的最佳脱色材料是粉末状活性炭.
- b. 利用粉末状活性炭对中和废水进行脱色,最佳脱色条件为:正常生产条件下产生的中和废水经 NaOH 和 H_2SO_4 调 pH 值到 6.5、脱色时间为 40 min、脱色温度为原液温度(50 ~ 60℃)、粉末状活性炭的添加量为 0.4% 活性炭用量.
- c. 经活性炭处理过的中和废水色度明显降低,但因部分还原糖的存在,回用后总产酸比用自来水调浆的产酸提高了 4.4%.
- d. 但试验中也存在一些有待解决的问题,如用活性炭吸附废水中色素物质时,有时会吸附掉一部分可发酵糖,造成浪费;真正用于生产时,是否有副作用等.

参考文献:

[1] 金其荣,张继民.有机酸发酵工艺学[M].北京:轻工业出版社,1987.12—45.
[2] 张自杰.排水工程(下)[M].北京:中国建筑工业出版社,2000.539—544.
[3] 吴振强,梁世中,姚汝华.甘蔗糖蜜酒精废液色素特性及脱除的研究[J].环境污染与防治,1997,19(1):5—8.
[4] 田伟君,姜军.莒县柠檬酸厂中和废水回用的研究[J].山东科技大学学报(自然科学版),2001,20(4):207—210.

Removal of pigment matters from neutralized citric acid wastewater during its reuse

TIAN Wei-jun, WANG Chao, ZHAI Jin-bo, DONG Jie

(College of Environmental Science and Engineering, Hohai Univ., Nanjing 210098, China)

Abstract Through the study on the removal of the pigment matters from the neutralized wastewater that restrain ferment during its reuse, an ideal decolorant, i. e. the activated carbon powder, was chosen, and the optimal technical parameter for decolourization was determined. Experimental result shows that the neutralized wastewater, after treatment with 0.4% activated carbon, can directly be used for fermentation, and that the output of citric acid is increased by 4.4%.

Key words citric acid; neutralized wastewater; pigment; fermentation

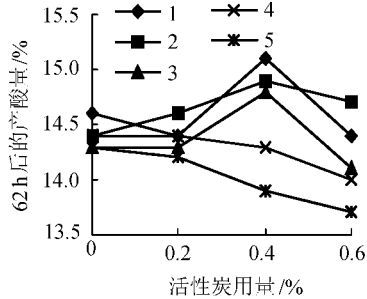


图 4 产酸量随活性炭用量的变化曲线
活性炭用量为活性炭质量与样液质量的百分比

表 3 色度对产酸的影响

Table 3 Effect of chroma on output of citric acid					
处理方式	$\rho(\text{残总糖})$ ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	$\rho(\text{残还原糖})$ ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	$\rho(\text{COD}_{\text{Cr}})$ ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	吸光度	48 h 后 产酸/%
对照(自来水调浆)					11.3
未处理	0.90	0.5	21.36	0.412	10.3
只调 pH 值到 6.5	0.90	0.5	21.36	0.498	11.3
pH6.5+0.4% 活性炭用量	0.75	0.5	19.01	0.105	11.8