

# 味精废水中离交废水的预处理技术

白晓慧

贺兰喜

(浙江大学环境工程系, 杭州, 310029) (人民大会堂管理局, 北京, 100800)

**摘 要** 采用铁碳法、吹脱法和化学沉淀法对味精废水中离交废水的预处理进行了中试和小试。结果表明,以铸铁屑为主的 Fe-C 法,当 HRT 为 2 h 时,pH 从 1.97 升至 4.88,可大大减少后续中和吹氨所需石灰量,但 Fe-C 还原和加石灰调节 pH 处理成本相差并不大,Fe-C 还原对去除 COD、氨氮和提高可生化性无明显效果。pH 中和至 9.5~10,鼓气量在 100 m<sup>3</sup>/h 左右,水温加至 55℃ 左右,经 8 h,可将原水 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 从 12 mg/L 左右降至 4 g/L 左右,脱除率 65% 以上。磷酸氨镁法去除废水中 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 试验结果表明,在  $\omega(\text{Mg}^{2+}) : \omega(\text{PO}_4^{3-}) : \omega(\text{NH}_4^+-\text{N}) = 1:1:1$  时,随废水 pH 升高,NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 去除率逐步增大,pH10 时去除率达 54%。

**关键词** 味精废水 离交废水 铁碳还原 空气吹脱 化学沉淀

发酵法制取味精的生产废水主要包括离交废水、精制水、洗米水和生活污水。味精废水的特征主要由离交废水决定。而离交废水的主要特征是低 pH 值、高有机物浓度、高氨氮和高硫酸盐,有时 Cl<sup>-</sup> 含量也很高,要处理好味精废水,必须先处理好离交废水,特别是高浓度氨氮和硫酸盐,这是影响后续生化处理的主要因素。

本文以杭州味精厂废水处理 3 期工程为依托,为寻找一种经济高效的离交废水预处理技术并获得工程设计的有效参数,在其现场进行了各种小试和中试试验。

## 1 离交废水水质特点

离交废水中残留谷氨酸约为 0.2%~0.3%,其 COD、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 质量浓度分别高达 30 g/L 和 13 g/L, pH1~2,其中部分离交废水经制 SCP 后与其他各股废水混合后 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 质量浓度仍有 3.3 g/L 和 4.167 g/L,无法进行生物处理,所以必须对其进行预处理。

本试验分别采用 Fe-C 还原法、吹脱法和化学沉淀法对离交废水进行了试验研究。

## 2 Fe-C 还原法预处理离交废水试验

### 2.1 pH 的变化

Fe-C 还原试验分别进行了中试和小试。中试在  $\phi 1200 \text{ mm} \times 1500 \text{ mm}$  的圆形反应器中进行,水量为 2.85 m<sup>3</sup>/d,反应器中装入约 50 kg 该厂机加工铁刨花及焦炭约 20 kg,堆积体积约 1.5 m<sup>3</sup>,桶底装有配水系统以及穿孔管曝气。

经过数天的中试,通过改变水力停留时间、曝气强度等参数,分析测试发现并未取得预期效果,也即 pH、BOD<sub>5</sub>/COD 并未发生明显变化。分析原因可能是不锈钢质铁刨花含量较多,影响了反应的充分进行。为此又进行了 Fe-C 还原缩小规模的动态试验,反应器用  $\phi 300 \text{ mm} \times 500 \text{ mm}$  的有机玻璃柱制成,装入约 20 kg 铸铁屑与碳粒混合物(堆积体积约为 0.03 m<sup>3</sup>)。反应器底部装有一只微孔曝气头。中试和小试动态试验结果如图 1。

以不锈钢刨花作为主要接触材质的中间试验对 pH 无明显影响,而用铸铁屑小型试验其离交废水 pH 有较大幅度升高,反应时间在 0~2 h,其 pH 可从 1.97 升高至 4.88。由于铸铁含碳量明显高于不锈钢,所以与酸

第一作者:博士。

收稿时间:2000-10-28, 改回时间:2001-02-20。

性废水接触时能形成较强的原电池反应,从而可有效提高离交废水的 pH 值,而且在反应器中铸铁屑的堆积密度要明显高于铁刨花,所以其与废水反应较为充分,对提高 pH 更为有效。这样也可为后续和吹氨节省大量的石灰药剂。

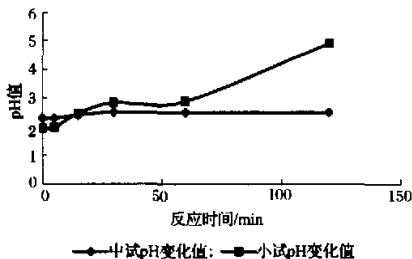


图1 Fe-C反应中 pH 值变化

## 2.2 反应时间的确定

在吹脱去除氨氮时需提高离交废水的 pH 值,在 pH7~11 的范围内, pH 越高,自由氨的转化率越高,对氨吹脱越有利。提高 pH 在实际生产中以加石灰水最为可行。用石灰水为碱剂调节离交废水 pH 时,碳的消耗存在着 2 个台阶,从原水的 pH1.3 中和到 4.4 时存在一个台阶(占总量的 30%),从 pH9.0 中和到 10 时存在第 2 个台阶(占总量的 45%),分析其原因时可能是废水中有机多元酸的缓冲作用所致。根据试验结果,为清除第一个台阶,反应时间应在 2 h 左右为宜。

## 2.3 对 COD、 $\text{NH}_4^+$ -N 和可生化性的影响

用 Fe-C 还原法处理印染废水,对色度和 COD 均有良好地去除效果,在处理化工废水时,运行稳定后对 COD 也有 50% 的去除率。Fe-C 还原法处理离交废水时对 COD 和  $\text{NH}_4^+$ -N 的处理结果如图 2 所示。

由于 Fe-C 的电极反应中产生的新生态  $\text{Fe}^{2+}$  具有较强的还原能力,可以使某些有机物还原成还原态或使某些难降解的环状和长链有机物分解成易生化降解的小分子有机物,以提高废水的生化性。从图中可看出 COD、 $\text{NH}_4^+$ -N 在离交废水处理前后并无明显变化。此外,处理前后  $\text{BOD}_5/\text{COD}$  也无

明显变化。分析原因认为,离交废水中较少有难降解的带环状和长链的有机物,其残留的谷氨酸、蛋白质、糖分等物质为生化性较好的物质,故 Fe-C 法对提高离交废水可生化性效果并不佳。

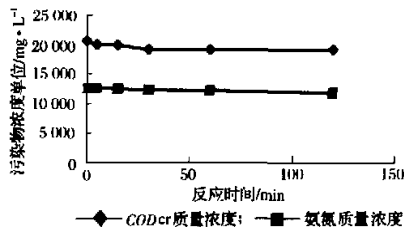


图2 反应对 COD、 $\text{NH}_4^+$ -N 去除效果

## 2.4 铸铁消耗与石灰中和成本比较

铸铁屑在酸性介质中的电化学反应式:  
 $\text{Fe} - 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ , Fe-C 反应前后,  $\text{Fe}^{2+}$  质量浓度随时间变化情况如图 3 所示。

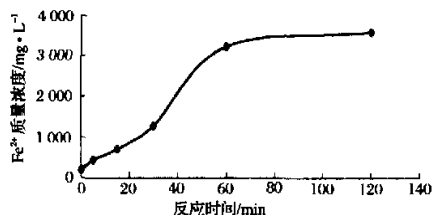


图3 Fe-C 反应前后  $\text{Fe}^{2+}$  质量浓度变化

从图 3 可看出,反应 2 h 后  $\text{Fe}^{2+}$  质量浓度达 3581 mg/L 左右,反应前后  $\text{Fe}^{2+}$  质量浓度差为 3395 mg/L。因此可计算出 Fe-C 反应将污水 pH 由 1.97 提高到 4.88,铸铁屑消耗的成本为 1517 元/d(铸铁纯度以 94% 计,每 t 铸铁价格以 600 元计),而中试结果加石灰调节 pH 为 1540 元/d(以 pH 调至 4.4 计),因此 Fe-C 还原和加石灰调节 pH 从处理成本考虑相差并不大。

## 3 吹脱法去除氨氮试验

吹氨试验在  $\phi 1500 \text{ mm} \times 2000 \text{ mm}$  的中试反应器中进行,每次按中试配水方案加入离交废水 3 m<sup>3</sup>,控制温度和 pH 进行吹脱。pH 为 9.5 时不同温度对吹脱效率的影响见

表 1 所示。在 50℃ 下不同 pH 对吹脱效率的影响如表 2 所示。

表 1 不同温度条件下的吹脱效率 %

温度/℃	2 h	4 h	6 h	8 h
25	11	22	30	43
40	30	38	40	44
50	22	37	54	66
55	26	41	55	68
60	21	54	67	81
70	50	59	75	80

表 2 不同 pH 条件下的吹脱效率 %

pH 值	2 h	4 h	6 h	8 h
9.5	22	37	54	66
10.0	26	39	57	70
10.5	30	45	60	75
11.0	40	55	74	82

由于离交废水中氨氮质量浓度变化范围从 10~12 g/L, 为保证吹脱后氨氮质量浓度在 5 g/L 以下(此时混合废水氨氮质量浓度

表 4 旋流塔不同温度条件下氨氮吹脱率(pH9.5)

温度/℃	45	50	55	60
吹脱率/%	16.2	18.7	21.6	24.7
质量浓度变化范围/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	6 368→5 336	6 158→4 925	6 033→4 730	6 303→4 746

从表 3 中可看出, pH>9.5 时离交废水中 pH 变化对氨氮吹脱效率并无明显影响, pH 为 9.5、10.5、11.0 情况下, 氨氮吹脱率分别为 18.7%、19.5% 和 20.1%, 在离交废水苛化预吹氨后, 氨氮质量浓度基本稳定在 6~6.5 g/L 情况下, 旋流塔出水可低于 5 mg/L。表 4 结果也表明, 温度为 50~55℃ 时其吹脱效率基本可满足要求。

吹氨中试的结果表明, 吹脱法除氨氮在工艺上是可行的, 吹氨后出水氨氮质量浓度可保证在 5 g/L 以下, 基本可保证后续生物处理的正常进行。尽管吹氨具体过程中存在操作管理复杂, 能耗较大等许多缺点, 但是就目前国内对高浓度氨氮的处理情况而言仍是一种较为现实可行的方法。

#### 4 化学沉淀法处理离交废水脱氨试验

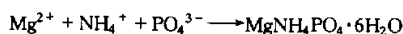
用吹脱法处理高浓度氨氮废水是一种较为可行的方法, 但是在处理过程中存在耗能

为 1 g/L, 中试表明若浓度>1 g/L 将对生化产生影响), 吹脱效率应在 50% 以上。从表 1 可看出, 温度在 50℃ 以上时吹脱 8 h 后可保证吹脱率>50%, 因此实际操作时温度控制在 50~55℃ 为宜, pH 对吹脱率的影响从表 2 可看出, pH>9.5 即可。由于吹氨池中进行吹氨试验为静态间歇试验, 并不能完全反映实际生产情况, 因此在基本确定吹氨工艺为苛化预吹氨加旋流塔二次脱氨后, 再次进行了旋流塔的动态脱氨中试, 水量为 2~5  $\text{m}^3/\text{h}$ , 结果见表 3、表 4 所示。

表 3 旋流塔不同 pH 条件下氨氮吹脱率(温度 50℃)

pH 值	9.5	11.0	10.5
吹脱率/%	18.7	19.6	20.1
质量浓度的变化/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	6 058→4 925	6 192→4 978	6 120→4 890

大、成本高、操作复杂等问题。为寻找一种更加简便易行的方法, 借鉴国内同类废水的处理经验, 我们用  $\text{MgSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  对离废水去除氨氮进行了小试。  $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$  与水中  $\text{NH}_4^+-\text{N}$  反应可生成磷酸氨镁沉淀, 其反应式如下:



磷酸氨镁在 0℃ 时溶解度仅有 0.23 g/mL, 由于其含有 N、P、Mg 等成分, 故可作堆肥、花园土壤或用作结构制品的阻燃剂。

试验中取 100 mL 离交废水于量筒中, 控制 pH 在 7.0、8.0、9.0 和 10.0, 投加  $\text{MgSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$  和 6.67 mol/L  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , 即控制  $\omega(\text{Mg}^{2+}) : \omega(\text{PO}_4^{3-}) : \omega(\text{NH}_4^+-\text{N}) = 1 : 1 : 1$ , 反应搅拌 1 min, 静置 30 min 后, 取其上清液测定  $\text{NH}_4^+-\text{N}$  质量浓度, 测定结果如图 4。

从图 4 可看出,  $\text{NH}_4^+-\text{N}$  去除量随 pH 升高而增高, 当 pH 提高到 10 时,  $\text{NH}_4^+-\text{N}$  去除率达到 54%, 出水  $\text{NH}_4^+-\text{N}$  为 3 960 mg/

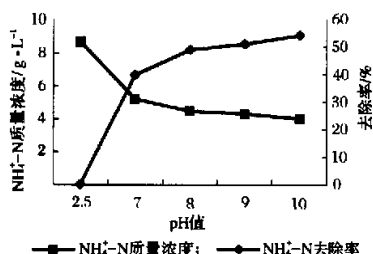


图4 化学沉淀法除氨效果

L,与其他各股废水混合后,可满足生化处理的正常进行,试验证明用  $Mg^{2+} + PO_4^{3-}$  处理高浓度氨氮废水确实是一种可行的方法,但是由于目前还找不到可满足实际大生产所需要的价格低廉的镁盐和磷酸盐,所以本试验仅在小试规模进行了一些研究。

## 6 结 论

在高浓度离交废水预处理过程中,用Fe-C还原法调节pH,在停留时间分别为5、15、30、60、120 min时,pH可分别从1.96提高至1.97、2.46、2.83、2.88和4.90,可大大减少后续中和吹氨所需石灰量,但Fe-C还原和加石灰调节pH处理成本相差并不大,

Fe-C还原对去除COD、氨氮和提高可生化性无明显效果。

pH中和至9.5~10,鼓气量在100 m<sup>3</sup>/h左右,水温加至55℃左右,经8 h,可将原水NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N从12 g/L左右降至4 g/L左右,脱除率65%以上,并可保证后续生物处理正常进行。

磷酸氨镁法去除废水中NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N试验结果表明,在 $\omega(Mg^{2+}) : \omega(PO_4^{3-}) : \omega(NH_4^{+}-N) = 1 : 1 : 1$ 时,随废水pH升高,NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N去除率逐步增大,pH为10时,去除率达到54%。

## 参 考 文 献

- 1 谢宪章. 上海环境科学, 1990, 9(10): 13
- 2 祁梦兰, 张晶, 刘华成. 化工环保, 1994, 14(1): 20
- 3 郝瑞霞, 程水源, 黄群贤. 化工环保, 1999, 19(3): 135
- 4 曹微衰, 周琪. 化工环保, 1999, 19(4): 195
- 5 郑兴灿, 李亚新编著. 污水除磷脱氮技术. 北京: 中国建筑工业出版社, 1998
- 6 赵庆良等. 环境科学, 1999, 20(5): 90
- 7 刘刚等. 环境工程, 1998, 16(5): 24

## Study on Pretreatment Technology of Ion-exchange Wastewater Released from the Production of Monosodium L-glutamate

Bai Xiaohui<sup>1</sup> He Lanxi<sup>2</sup>

1(Department of Environmental Engineering, Zhejiang University, Hangzhou, 310029)

2(The Administrative Bureau of the Great Hall of the People, Beijing, 100800)

**ATSTRACT** Pilot-scale and lab-scale experiments were conducted to pretreat the ion-exchange wastewater (the main part of the monosodium L-glutamate (MSG) wastewater) by means of Fe-C deoxidization to increase the pH and biodegradation, lime counteraction and aeration by air or chemical deposition to remove ammonia. The experiment results showed that, Fe-C deoxidization by use of cast iron bits can increase the pH from 1.97 to 4.88, when the HRT was 2h so that the lime quantity for ammonia removal can be reduced greatly. But there was a little difference for the cost of pH adjust by Fe-C deoxidization and lime counteraction, and no obvious effects were found for the removal COD and ammonia, so does the increase of biodegradation. The influent ammonia can be reduced from 12 g/L to 4 g/L after 8 hrs reaction, and removal rate can be above 65%, when the pH was 9.5~10; the air quantity was about 100 m<sup>3</sup>/h; the wastewater temperature was heated to 55℃. The experiment result of ammonia removal by means of chemical deposition showed that, when  $\omega(Mg^{2+}) : \omega(PO_4^{3-}) : \omega(NH_4^{+}-N) = 1 : 1 : 1$ , ammonia removal rate increased with the increase of pH. When the pH was 10, the ammonia removal rate can reach 54%.

**Key words** monosodium L-glutamate (MSG) wastewater, ion-exchange wastewater, Fe-C de-oxidization, ammonia removal, chemical deposition