

味精废水处理工艺的研究和应用*

唐崇俭¹, 郑平¹, 洪正昉², 毛一凤²

1(浙江大学环境工程系, 浙江杭州, 310029) 2(浙江省环境监测中心站, 浙江杭州, 310012)

摘要 从味精废水的水质特点出发, 探讨了对味精废水进行预处理的必要性, 介绍了国内具有代表性的味精废水生物处理工艺和工程, 讨论了味精废水处理新工艺, 指出了综合治理和开发新型脱氮工艺的现实意义。

关键词 味精废水, 预处理, 生物处理

我国是味精生产和消耗大国, 味精产量占世界总产量的50%以上。据不完全统计, 2006年上半年产量达561 187 t^[1], 据有关部门预测, 味精行业尚有较大的市场空间。但是, 每生产1 t味精, 需排放废水200 t以上, 其中高浓度味精废水15~20 t。目前全国高浓度味精废水的排放量高达 1.8×10^7 t/a, 对周围环境造成了严重的污染。由于味精废水具有“五高一低”的特点, 采用常规技术处理, 难度很大, 迄今缺乏经济高效的工程措施。笔者拟从味精废水的水质特点出发, 对其处理工艺的研究和应用状况作一探讨, 以供借鉴。

1 水质和水量

我国的味精生产以大米、淀粉、糖蜜为主要原料, 通过制糖、发酵、提取等工序, 先提取谷氨酸, 再精制

成味精。味精废水的来源有: (1) 发酵液提取谷氨酸后的废母液, 即离子交换尾液; (2) 生产过程中各种设备(调浆罐、液化罐、糖化罐、发酵罐、提取罐、中和脱色罐等)的洗涤废水; (3) 离子交换树脂洗涤与再生废水; (4) 液化(95℃)至糖化、糖化至发酵等各工段的冷却水; (5) 各种冷凝水(液化、糖化、浓缩等工艺)。其中, 味精废水主要产生于等电离交、洗米和精制等工段。根据味精工业污染排放标准(GB19431-2004), 每生产1 t味精, 允许排放味精废水150~200 t。国内部分味精厂的废水水质和水量情况见表1。由表1可知, 离交废水的SS浓度、COD_{Cr}浓度、BOD₅浓度、NH₃-N浓度、SO₄²⁻浓度都很高, pH值则很低, 即具有“五高一低”的特点。这些水质特点给以生物处理工艺为核心的常规方法带来了很大的困难。

表1 国内部分味精厂废水水质水量^[2]

名称	项目	水量 /m ³ ·d ⁻¹	COD _{Cr} /mg·L ⁻¹	BOD ₅ /mg·L ⁻¹	NH ₃ -N /mg·L ⁻¹	SO ₄ ²⁻ /mg·L ⁻¹	SS /mg·L ⁻¹	pH
武汉味精厂	高浓度废水	400	20 000	10 000	10 000	20 000	200	1.5~1.6
	中低浓度废水	600	1 500	750	200	—	—	5~6
青岛味精厂	高浓度废水	750	60 000	30 000	10 000	35 000	10 000	3.0~3.2
邹平味精厂	高浓度废水	350	50 000	25 000	15 000	70 000	8 000	1.5~1.6
	中低浓度废水	3 000	1 500	750	200	—	—	5~6
沈阳味精厂	混合废水	10 220	2 768	800	—	3 000	6 000	3.0
排放标准	—	—	≤300	≤150	≤25	—	≤200	6~9

2 预处理工艺

在废水处理中, 生物处理是最为经济有效的方法。在工程上, 只要可能, 一般都采用生物处理。但高浓度味精废水含有高浓度的NH₃-N和SO₄²⁻, 并有很低的pH值, 不宜直接进行生物处理。据文献报

道, 在pH为6.5~8.5, 产甲烷菌的活性随着C_[NH₄⁺]的增加而降低, 当C_[NH₄⁺]在1 670~3 720 mg/L时, 产甲烷菌的活性降低10%, 当C_[NH₄⁺]在4 090~5 550 mg/L时产甲烷菌的活性降低50%, 在5 880~6 600 mg/L时, 产甲烷菌完全丧失活性^[3]。硫酸盐对厌氧生物处理过程也会产生抑制作用, 当废水中硫酸盐浓度为30 000~35 000 mg/L时, 能完全抑制产甲烷菌的活性, 半抑制浓度约为8 300 mg/L^[4]。Wen-Chien Kuo^[4]等认为, 在高浓度硫酸盐废水中, 硫酸盐还原菌(SRB)还原硫酸盐产生的硫化物是抑制产甲烷菌

第一作者: 硕士研究生(郑平教授为通讯作者)。

* 国家高科技研究发展计划项目(2006AA06Z332), 浙江省重大科技攻关项目(2003C13005)

收稿日期: 2007-04-20

活性的主要原因。当废水中总硫化物浓度为 304.6 mg/L, 其中溶解性硫化物浓度为 276.4 mg/L (H_2S -S 148.6 mg/L) 时, 可完全抑制产甲烷菌活性。因此, 有必要对高浓度味精废水进行去硫脱氨等预处理。

高浓度味精废水的预处理方法主要有沉淀法、吹脱法、膜分离法等。

吴东雷^[5]等分别采用沉淀法和吹脱法处理高浓度味精废水的研究表明, 采用磷酸铵镁沉淀法, 在 $\text{pH}=10$, $C_{[\text{Mg}^{2+}]} : C_{[\text{PO}_4^{3-}]} : C_{[\text{NH}_3\text{-N}]} = 1 : 1 : 1$ 条件下, $\text{NH}_3\text{-N}$ 去除率达到 63%; 在 pH 为 9.5, 温度为 50℃ 的条件下, 吹脱 6 h, 氨氮去除率可达 50% 以上。崔文科^[6]采用超滤膜、纳滤膜将 500 m³ 高浓度味精废水分成 300~350 m³ 低浓度透过液和 150~200 m³ 高浓度浓缩液, 浓缩液进行二次开发利用, 透过液进入生化池处理, 经过膜处理后, COD_{Cr} 由 18 000~25 000 mg/L 降至 6 000~7 000 mg/L, $C_{[\text{SO}_4^{2-}]}$ 由 40 000~45 000 mg/L 降至 4 000~5 000 mg/L, 适宜生化处理。

3 常规生物处理工艺

3.1 好氧生物处理工艺

好氧生物处理工艺因其具有出水水质稳定, 能达标排放, 在国内味精废水的治理中占据着一定的比例。

白晓慧^[7]等对浙江某味精厂的废水处理进行了中试研究。对离交废水先采用石灰中和、蒸汽加温、空气吹脱等预处理, 再以生物膜法与活性污泥法进行中试规模的对比试验。控制废水流量 0.5 t/h, COD_{Cr} 10 200 mg/L, BOD_5 4 500 mg/L, SS 520

mg/L, $\text{NH}_3\text{-N}$ 3 300 mg/L, $C_{[\text{SO}_4^{2-}]}$ 4 167 mg/L, $C_{[\text{Cr}]}$ 1 334 mg/L, pH 4.5。采用好氧生物膜法, 总水力停留时间 48.6 h, 斜板终沉池出水 COD_{Cr} 浓度平均为 412 mg/L, COD_{Cr} 去除率平均达 91%; 出水 $C_{[\text{NH}_3\text{-N}]}$ 浓度平均 300 mg/L, $\text{NH}_3\text{-N}$ 去除率平均为 69%。而采用二段活性污泥法, 生物处理系统的总水力停留时间为 50 h, COD_{Cr} 去除率平均为 77.6%。对比结果, 生物膜法优于活性污泥法。方士等^[8]采用两段 SBR 法(实验室小试)处理经稀释的浙江某味精厂离交废水, 进水 COD_{Cr} 为 5 000~6 000 mg/L, $C_{[\text{NH}_3\text{-N}]}$ 为 1 200~1 300 mg/L, 处理后, COD_{Cr} 去除率为 94%~96%, $\text{NH}_3\text{-N}$ 去除率为 80%~90%。郑建琴等^[9]采用改良型 AB 工艺处理某味精厂废水, COD_{Cr} 去除率为 92.5%, $\text{NH}_3\text{-N}$ 去除率为 70.4%, 但该工艺采用石灰中和酸度, 每日产生二水石膏污泥多达 40 t, 最终处置较为困难。

广西某味精企业年产味精 15 000 t, 采用以 HCR (High Performance Compact Reactor) 为核心的好氧工艺处理废水(图 1)^[10]。该味精废水 COD_{Cr} 质量浓度为 10 000 mg/L, 废水流量为 1 000 m³/d, 控制 HCR、接触氧化池的水力停留时间分别为 3~5 h、12~16 h, 污泥停留时间为 6~8 h, HCR 可去除 70%~80% 的 COD_{Cr} , 出水 COD_{Cr} 低于 300 mg/L, 容积负荷超过了 30 kg/(m³·d), 这一负荷值比一般好氧生物反应器的容积负荷高出 6 倍以上。HCR 内的剩余污泥蛋白含量较高, 回收后可作为饲料蛋白。采用该工艺后, 该味精厂废水处理工程节省占地面积约 1 000 m², 每年节省开支约 45 万元。

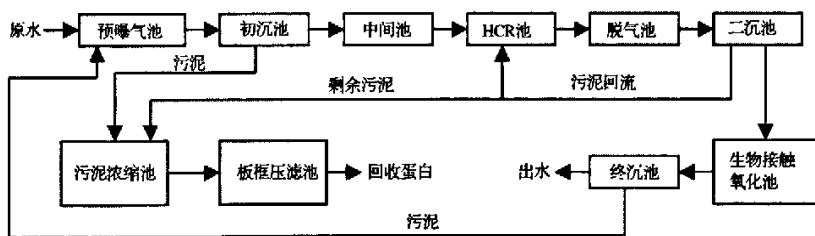


图1 广西某味精厂废水废水处理工艺流程图

以 HCR 为核心的好氧工艺不需要有预先调节味精废水的酸碱度, pH 值为 2~3 的原味精废水可以直接进入主反应器, 每天可以减少用于调节废水 pH 的烧碱 150~200 kg。采用该工艺, 高硫酸盐浓度的废水直接进入主反应器, 因此, 可以节省硫酸钙沉淀的处理与处置费用。采用 HCR 工艺处理味精

废水, 处理 1 吨 COD_{Cr} 的理论耗电量约为 500°, 处理 1 t 水的成本约为 2.4 元。采用好氧生物处理, 剩余污泥产量很大, 污泥处理与处置不仅增加了处理成本和基建投资, 而且容易产生二次污染。

3.2 厌氧生物处理工艺

由于味精废水有机物浓度高, 采用好氧生物处理

时,需将原水稀释 10 倍至上百倍,反应器体积与占地面积均较大,处理成本较高。采用厌氧生物处理,可对高浓度味精废水进行直接处理,并可降低电耗和回收沼气。

Isik 等人^[11]采用厌氧处理工艺对味精废水进行了中试研究,经过 10 个月的连续运行, COD_{Cr} 去除率为 70%, BOD_5 去除率为 80%, 物料沼气产率为 $0.53 m^3/kgCOD_{Cr}$ 。丁忠浩等人^[12]用上流式厌氧污泥床反应器(UASB)处理味精废水,经过对颗粒污泥的 3 个月驯化,容积负荷由 $1.5 kgCOD/(m^3 \cdot d)$ 提升到 $10.8 kgCOD/(m^3 \cdot d)$, 进水 COD 浓度为 $11 800 mg/L$ 时, COD 去除率为 80%。太原理工大学^[13]采用改进型 UASB 反应器处理味精-卡那霉素混合废水, COD 去除率达到 70%~80%。

采用厌氧生物技术处理高浓度味精废水,可有效削减有机污染物负荷并可大幅降低运行费用,但出水 COD_{Cr} 不能达标,对 NH_3-N 的去除十分有限。

3.3 厌氧-好氧生物处理工艺

厌氧生物处理可以去除味精废水中大部分 COD_{Cr} , 并能回收生物质能(沼气), 但出水不能达标排放, 而好氧生物处理虽然运行成本高, 基建投资大, 但出水水质稳定, 能达标排放。因此, 厌氧-好氧生物处理工艺得到了广泛的应用。

河南某味精企业于 1992 年建成了 $117 m^3$ UASB 厌氧废水处理中试工程, 经过 2 年多的运行, COD_{Cr} 去除率约 90%, 出水水质基本达到国家排放标准。在此基础上, 该企业于 1994 年建成了 $1 700 m^3$ ($4 \times 425 m^3$) UASB 厌氧沼气工程。UASB 反应器在中温($30 \sim 35^\circ C$)条件下启动运行, 进水 COD_{Cr} 浓度平均为 $8 000 mg/L$, 日处理废水 $1 000 m^3$, COD_{Cr} 去除率 80% 以上, UASB 反应器容积负荷达 $5.0 kg COD_{Cr}/(m^3 \cdot d)$ 以上, 生产沼气 $3 500 m^3/d$ 。其工艺流程如图 2 所示^[14]。

UASB 反应器能有效去除 COD_{Cr} , 每天生产沼气 $3500 m^3$, 如果用于发电, 采用国内发电机组(系数约为 $1.6^\circ/m^3$), 则日发电量为 $5 600^\circ$, 年发电量为 168 万度。

4 新型生物处理工艺

4.1 酵母处理技术

酵母细胞富含核糖核酸、细胞色素、辅酶 A 等, 对高糖、高氨、高渗透压等具有较强的适应性。据报道, 在氨氮超过 $18 000 mg/L$ 的味精废水处理中, 酵

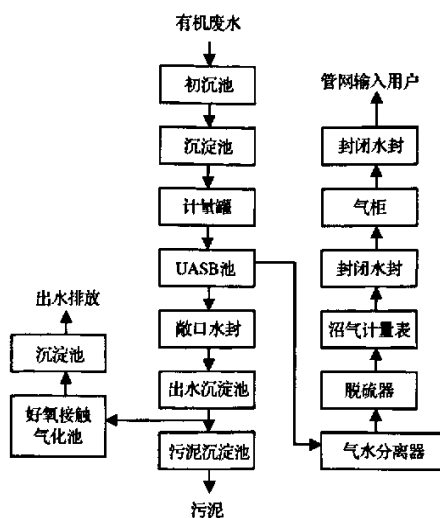


图2 河南某味精企业废水处理工艺流程

母处理技术可取得很高的容积负荷率, 为普通活性污泥法的 8~10 倍以上^[15]; 所产生的酵母菌体是优质的饲料蛋白, 可实现废物资源化。该技术是近年来味精废水处理的研究热点之一。

杨敏等^[15]利用酵母处理味精废水, 并与活性污泥法进行了比较试验, 原水 COD_{Cr} 超过 $40 000 mg/L$, 氨氮超过 $18 000 mg/L$, 稀释 10 倍、3 倍、2 倍后, 酵母处理法的比 COD_{Cr} 去除速率在 $1.0 kg(COD_{Cr})/(kg(SS) \cdot d)$ 以上, 远远高于活性污泥法的比 COD_{Cr} 去除速度。Yang 等^[16]采用酵母-活性污泥系统处理味精废水(COD_{Cr} $25 000 mg/L$, NH_4^+-N $19 000 mg/L$), 酵母处理段的 COD_{Cr} 去除率达 80%, pH 值从 2.5 上升到 6.5, 为后续活性污泥段处理提供了中性条件。此外, 经过酵母段处理后的出水, 再经过氨吹脱, 氨氮浓度低于 $1 000 mg/L$, 则为后续活性污泥段处理消除了氨氮抑制。

4.2 短程硝化-厌氧氨氧化工艺

短程硝化-厌氧氨氧化(Sharon-Anammox)技术是近年来开发的一种新型生物脱氮工艺, 与传统生物脱氮工艺相比, 具有不需外加反硝化电子供体、供氧能耗低、外加中和药剂少等优势^[17]。

浙江大学郑平、陈旭良等^[18,19]以实验室规模的短程硝化-厌氧氨氧化系统进行了味精废水的生物脱氮试验, 试验证明了将该工艺投入实际应用的可行性。进水 pH 5.5~6.5; $C_{[NH_3-N]}$ $1 500 \sim 2 000 mg/L$; COD $200 \sim 250 mg/L$; $C_{[SO_4^{2-}]}$ $5 000 \sim 5 500 mg/L$; 碱度 $60 \sim 100 mg/L$ (以 $CaCO_3$ 计)。在启动过程中, 短程硝化反应器的 NH_3-N 容积负荷上升至 $289 mg/$

(L·d), 容积去除负荷达 274 mg/(L·d), 反应器出水中 NO_2^- -N 积累率达到 85.1%±10.4%。运行期间, 短程硝化反应器的最高容积去除负荷达 1196 mg/(L·d)。厌氧氨氧化反应器在启动过程中 NH_3 -N 容积负荷上升至 119 mg/(L·d), 相应的容积去除负荷达 76.9 mg/(L·d); NO_2^- -N 容积负荷为 157 mg/(L·d), 容积去除负荷为 142 mg/(L·d)。

表 2 浙江某味精生产企业废水水质

水质指标	废水量/ $\text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$	COD/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	BOD/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	SO_4^{2-} / $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	NH_3 -N/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	pH 值
高交废水	1 200	12 000	6 000	35 000	11 500	4.0
中、低浓度废水	4 000	2 200	900	4 000	400	5.0

该企业将高浓度离交废水全部用于发酵制取酵母; 提取酵母后的废水全部用于高效蒸发浓缩-结晶制取硫酸铵, 制取硫酸铵后的尾液用作氨基酸肥料, 硫酸铵的总回收率达 99%。中、低浓度废水采用 A/O 工艺治理, 经过二段 A/O 联合处理后, COD_Cr 和 NH_3 -N 平均去除率分别为 94% 和 89%, A_1 - O_1 段碳源比较充足, $\text{C}/\text{N} > 4$, 硝化-反硝化比较正常, 而 A_2 -

运行期间, 厌氧氨氧化反应器总氮容积负荷最高可达 457 mg/(L·d), 高于传统硝化-反硝化工艺。短程硝化-厌氧氨氧化工艺处理味精废水目前尚处于研究阶段。

4.3 蒸发浓缩-生化处理工艺

浙江某味精生产企业的生产能力为 4 万 t/d, 产生大量高浓度、中浓度和低浓度味精废水(表 2)^[20]。

O_2 段混合液中 $\text{C}/\text{N} < 2$, 硝化反硝化所需的碳源相对不足, 在 A_2 池内补充碳源后, NH_3 -N 去除率从 23% 提高到 48%。该工艺运行情况良好, 出水指标全面达到 GB19431《味精工业污染物排放标准》。高浓度废水和中、低浓度味精废水的处理工艺分别如图 3 和图 4 所示。

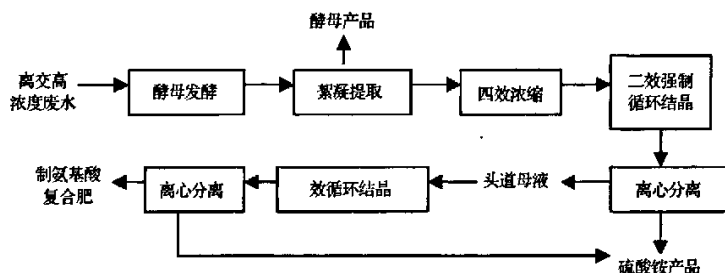


图 3 浙江某味精生产企业高浓度离交废水处理工艺

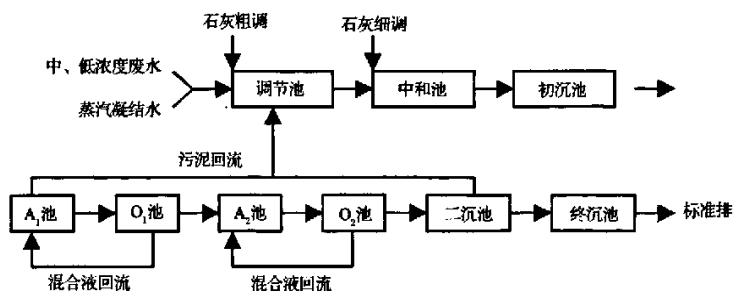


图 4 浙江某味精生产企业中、低浓度废水处理工艺

采用蒸发浓缩工艺不仅去除了废水中的 SO_4^{2-} 和 NH_3 -N, 而且从废水中回收了菌体蛋白、硫酸铵和氨基酸, 实现了对高浓度味精废水的综合利用, 同时解除了高浓度 SO_4^{2-} 和 NH_3 -N 对生物处理的抑制, 并大大降低了后续生化处理的负荷, 使 A/O 工艺的处理成本降到 0.53 元/ m^3 ^[19]。

5 结 论

味精废水具有 SS 高、COD 高、 BOD_5 高、 NH_3 -N 高、硫酸盐高、pH 值低等特点, 是难以治理的工业污染源之一, 同时也是值得开发的资源库之一。

对味精废水进行综合治理, 从中回收菌体蛋白、

硫酸铵肥料和氨基酸肥料,不仅可以实现废物资源化,降低废水治理成本,而且可以改善废水水质,便于后续生物处理。

厌氧-好氧联合处理工艺是味精废水达标处理的有效方法。利用厌氧生物处理,可以大幅度削弱有机负荷,同时回收生物质能(沼气),节约运行电耗;利用好氧生物处理,则可使废水达标排放。

味精废水脱氮是当前面对的重大难题。由于味精废水 C/N 比偏低,传统硝化反硝化工艺的处理效果欠佳,迫切需要研发新型生物脱氮工艺(如短程硝化-厌氧氨氧化工艺)。

参考文献

- 1 祁国伟. 2006 年上半年全国味精行业味精产量排序[J]. 发酵科技通讯, 2006, 35(4): 14
- 2 陈莉娥, 周兴求, 伍健东. 味精生产废水处理技术研究进展[J]. 四川环境, 2003, 22(6): 20~24
- 3 Lay J J. Analysis of environmental factors affecting methane production from high-solids organic waste[J]. Wat Sci Tech, 1997, 36(6~7): 493~500
- 4 Wen-Chien Kuo, Tzu-Yueh Shu. Biological pre-treatment of wastewater containing sulfate using anaerobic immobilized cells[J]. Journal of Hazardous Materials, 2004, B113: 147~155
- 5 吴东雷, 许文锋, 殷峻. 沉淀法、吹脱法处理高浓度味精废水试验研究[J]. 重庆环境科学, 2002, 24(3): 43~45
- 6 崔文科. 膜分离技术处理高浓度味精废水试验研究[J]. 江苏环境科技, 2001, 14(2): 1~3
- 7 白晓慧, 李刚, 钟卫国. 活性污泥法与生物膜法处理味精废水的中试对比试验研究[J]. 浙江大学学报, 2001, 27(2): 205~209
- 8 方士, 李筱煊. pH 值对高氨氮废水亚硝化/反亚硝化速率的影响[J]. 高校化学工程学报, 2001, 15(4): 346~351
- 9 郑建琴. 改良型 AB 生化法在味精废水处理中的应用[J]. 环境污染与防治, 2003, 25(5): 312~313
- 10 赵文玉, 王启山, 刘怀康. 味精废水处理达标处理新工艺及其经济分析[J]. 工业水处理, 2005, 25(4): 74~76
- 11 Isik H, Slack J C. Anaerobic digestion of monosodium glutamate effluent[J]. Effluent and Water Treatment Journal, 1984, 24(8): 305~307
- 12 丁忠浩, 蔡连浪, 李楠. 用上流式厌氧污泥床处理味精废水的研究[J]. 环境科学与技术, 2002, 25(4): 30~34
- 13 郝晓刚. 味精-卡那霉素混合废水的厌氧生物处理[J]. 化工环保, 1999, 19(3): 168~171
- 14 张国强, 张强. UASB 厌氧系统处理味精厂淀粉及制糖废水[J]. 中国沼气, 1998, 16(3): 22~24
- 15 杨敏, 郑少奎, 杨清香. 酵母菌处理技术的进展[J]. 环境科学学报, 2001, 21(增刊): 53~58
- 16 Qingxiang Yang, Min Yang, Shujun Zhang, et al. Treatment of wastewater from a monosodium glutamate manufacturing plant using successive yeast and activated sludge systems[J]. Process Biochemistry, 2005, 40: 2 483~2 488
- 17 郑平, 徐向阳, 胡宝兰. 新型生物脱氮理论与技术[M]. 北京: 科学出版社, 2004
- 18 陈旭良. 短程硝化-厌氧氨氧化工艺处理味精废水的研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2006
- 19 陈旭良, 郑平, 金仁村, 等. 味精废水厌氧氨氧化生物脱氮的研究[J]. 环境科学学报, 2007, 27(5): 747~752
- 20 朱鸿斌, 丁革胜. 浓缩生化法处理味精废水[J]. 发酵科技通讯, 2006, 35(3): 27~28
- 21 罗庆国. 南津港污水处理厂 A/O 工艺设计和运行[J]. 中外建筑, 2006(2): 99~100

Research and Application on Treatment of Monosodium Glutamate-containing Wastewater

Tang Chongjian¹, Zheng Ping¹, Hong Zhengfang², Mao Yifeng²

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

2(Zhejiang Environmental Monitoring-Center, Hangzhou 310012, China)

ABSTRACT Based on the characteristics of monosodium glutamate-containing wastewater, the necessity of pretreatment of the wastewater was investigated. Typical bio-treatment processes were introduced here and new treatment processes of monosodium glutamate-wastewater were discussed. It was indicated that the exploitation of comprehensive treatments and novel technologies for nitrogen removal from monosodium glutamate-wastewater were of great significance in the future.

Key words monosodium glutamate-wastewater, pretreatment, bio-treatment