

膜蒸馏处理谷氨酸发酵液工艺与影响因素分析*

杨士春^{1,2} 吕晓龙¹

(1. 天津工业大学生物化工研究所, 天津 300160; 2. 天津农学院农业分析测试中心, 天津 300384)

摘要: 以质量分数 11% 的谷氨酸发酵液为对象, 研究了膜蒸馏技术对谷氨酸的分离效果、脱色效果和产水质量, 探讨了温度、谷氨酸浓度提高率对膜分离的影响。结果表明: 利用膜蒸馏技术可以显著提高谷氨酸滤液和谷氨酸脱色液中的谷氨酸质量分数(由最初的 11% 分别浓缩到 63.2% 和 65.17%)。采用脱色工艺可以降低膜污染、提高膜蒸馏的通量。用正交试验进行脱色试验, 方差分析结果表明各组之间活性炭用量具有显著性差异, 其最佳方案为活性炭用量 30 g/L、脱色时间 0.5 h、转速 120 r/min。气相色谱法检测可知, 产水中挥发性物质各组分的出峰时间和谷氨酸滤液气相色谱的出峰时间相同, 表明膜蒸馏产水可以回到谷氨酸发酵罐中循环再利用, 以降低生产成本、减少能耗和污染、提高产水利用率。

关键词: 谷氨酸滤液 膜蒸馏 性能分析 脱色 产水回用

中图分类号: TQ028.3⁺1; TS201.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-1298(2013)01-0162-05

Effect of Membrane Separation Technology on VMD of Glutamic Acid

Yang Shichun^{1,2} Lü Xiaolong¹

(1. Institute of Biological Land Chemical Engineering, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300160, China

2. Center of Agricultural Analysis and Testing, Tianjin Agricultural University, Tianjin 300384, China)

Abstract: Taking the 11% glutamic acid fermented liquid as testing samples, the effects of vacuum membrane distillation technology on the VMD of glutamic acid, decolorization and reuse of waste water were explored. The effects of heating temperature and concentration multiple on VMD enrich were also examined. The research results indicated that in the VMD process, with the membrane distillation technology, the glutamic acid concentrate in the glutamic acid filtrate liquid and the decolorization liquid was increased from 11% to 63.2% and 11% to 65.17%, respectively. Decolorizing process by using active carbon was able to reduce membrane fouling and improve membrane flux. After $L_9(3^4)$ orthogonal decolorizing test, variance analysis result showed that active carbon was the priority factor to decolorization. The level of activated carbon was 30 g/L. The decolorization time was 0.5 h and the revolving speed was 120 r/min. The results of water product on membrane distillation and GC testing indicated that the peak time of seven volatile substances in water product were similar to the glutamic acid filtrate and they were inferred the same materials. Therefore, the water product by filtrate membrane distillation can be reused to original fermentation liquid and improve water utilization efficiency.

Key words: Glutamic acid Membrane distillation Performance analysis Decolorization Reuse of water product

引言

膜蒸馏技术是膜技术与蒸馏过程相结合的一种

现代分离技术,它采用疏水微孔膜为分离界面,以膜两侧蒸汽压差为传质推动力,将料液中易挥发组分以蒸汽形式带出膜外而实现分离。近年来,减压膜

蒸馏技术作为从废水中去除微量挥发性有机污染物的有效手段越来越受到重视^[1]。在膜分离过程中,蒸发直接发生在进料液一侧,而冷凝发生在膜组件以外,故膜对气液平衡不发生选择性的干预^[1-4]。因此,通过膜传导的热损失可以忽略,同时通过较高的梯度压差,可以得到较高的分离通量和产品收率。

目前,国内外味精厂通常采用多效蒸发器来浓缩谷氨酸,用膜蒸馏技术浓缩谷氨酸在国内鲜有报道。在用多效蒸发器分离发酵液中的菌体蛋白、残糖等杂质时,通常采用等电沉降法,但该方法需要使用离子交换柱来浓缩上清液中的谷氨酸,此过程必须使用氨水作为洗脱液,因此将产生大量富含COD、 SO_4^{2-} 、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的废水,这不仅浪费资源^[5-6],而且对环境造成严重污染,极大地制约了我国味精行业和谷氨酸的可持续发展^[7-8]。这些问题如利用膜蒸馏技术将可以得到极大缓解。膜蒸馏技术不需要进行氨水洗脱,不产生污水,设备简单、成本低廉。此外,在膜分离过程中色素会造成膜污染、降低膜蒸馏的通量。谷氨酸发酵液脱色现常用大孔树脂和活性炭脱色。大孔树脂脱色工艺复杂,氨基酸损失较大,并且使用大量洗脱剂,能耗及脱色成本较高^[9]。活性炭脱色则具有操作简便、选择性好、使用后可重复利用等优点,在脱色中得到广泛应用^[10-15]。

本文采用膜蒸馏技术浓缩谷氨酸发酵液中的谷氨酸,提高谷氨酸的浓度,同时利用活性炭对谷氨酸发酵液进行脱色,筛选最佳脱色条件,为谷氨酸膜蒸馏产业化生产提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 主要材料与设备

谷氨酸发酵液:山东味精厂提供;微孔膜:天津工业大学生物化工研究所提供;中空纤维疏水膜:有效长度21 cm,有效膜面积0.085 m^2 ,内径0.8 mm,壁厚0.15 mm,孔径0.16 μm 。

1.2 试验装置与运行

试验工艺流程如图1所示,试验装置主要由膜蒸馏组件等组成。谷氨酸发酵液或滤液加热达到预定温度后,由磁力泵送入膜组件,磁力泵通过液体流量计和温度计调节流速、流量和温度,膜组件的料液进出口与蒸汽出口分别设置压力表和温度计,以便监测压力与温度,料液自下而上流过膜组件的管程,膜分离过程中在循环水式真空泵提供的真空度下,蒸汽透过膜孔,然后通过循环水式真空泵进入蛇形冷凝管冷凝,最后收集到产水槽中。

产水通量计算公式为

$$N = M / (At) \quad (1)$$

式中 M ——产水质量 t ——分离时间

A ——中空纤维膜有效面积

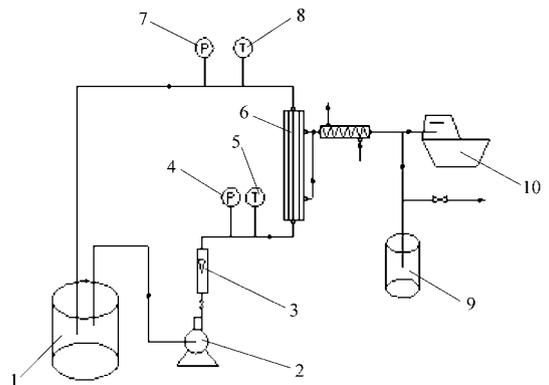


图1 膜蒸馏发酵液浓缩谷氨酸流程图

Fig. 1 Process chart of membrane distillation on fermentation liquid

1. 谷氨酸发酵液槽 2. 磁力泵 3. 液体流量计 4, 7. 压力表
5, 8. 温度计 6. 中空纤维膜组件 9. 产水槽 10. 循环水式真空泵

2 结果与讨论

2.1 膜蒸馏技术对谷氨酸发酵液分离的效果

2.1.1 加热温度对膜蒸馏分离效果的影响

在进入膜分离系统之前,发酵液蒸馏温度对膜分离效果具有重要作用。

在试验温度(50~70 $^{\circ}\text{C}$)范围内,利用膜蒸馏技术对发酵液、微滤液和脱色液的分离过程进行了比较,结果见图2。由图2可见,其产水通量皆随热侧溶液温度的升高而增加,在相同溶液温度下,3种过程的通量从大到小依次为脱色液、微滤液、发酵液。当料液温度从50 $^{\circ}\text{C}$ 升高到70 $^{\circ}\text{C}$ 时,脱色液产水通量由7.87 $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 增加至20.82 $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,而微滤液和发酵液产水通量分别由6.98 $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 和2.1 $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 增加至18.82 $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 和15.14 $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。

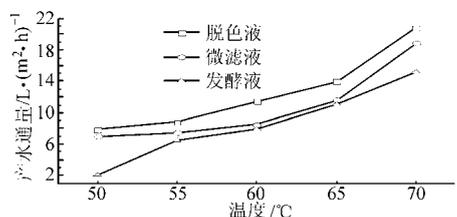


图2 料液温度与谷氨酸发酵液产水通量的关系

Fig. 2 Relation of fermentation liquid temperature and VMD flux of glutamic acid

2.1.2 谷氨酸浓度提高率对微滤液和脱色液通量的影响

谷氨酸浓度提高率对微滤液和脱色液通量的影响见图3。

由图3可见,当谷氨酸浓度提高率在1.0~1.8范围内时,微滤液和脱色液的通量相对稳定,没有急

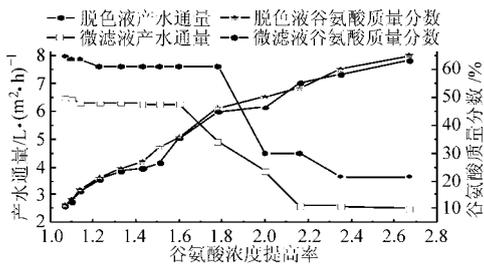


图3 进口温度 60℃ 时谷氨酸微滤液和脱色液谷氨酸浓度提高率对 VMD 膜通量的影响

Fig. 3 Effect of concentration multiple on VMD flux at 60°C

剧的变化,维持在 $6.5 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 和 $7.88 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 左右。谷氨酸浓度提高率在 1.8 ~ 2.65 范围内时,微滤液和脱色液的通量下降为 $2.6 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 和 $3.65 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 左右。从通量的变化可以明显看出脱色液比微滤液的膜污染情况明显降低。

在 60℃ 的条件下,微滤液和脱色液谷氨酸的质量分数随谷氨酸浓度提高率的增加而增加,微滤液和脱色液的最终质量分数分别浓缩到 63.2% 和 65.17%,在试验过程中,脱色液的色素类物质已脱除干净,在浓缩时比微滤液容易,不仅成本降低,膜污染程度也减小。

在试验过程中,如果继续浓缩,微滤液和脱色液中的谷氨酸质量分数还可以继续提高。但考虑随着谷氨酸质量分数的增加,膜污染会加剧,微滤液和脱色液的通量不同程度降低,浓缩成本增加,从图 3 可以看出,在谷氨酸质量分数到 45% 之前,通量随谷氨酸浓度提高率的变化一直比较平稳,当谷氨酸质量分数超过 45% 时,膜通量明显降低,表明浓缩效率降低。如果在味精厂中应用,选择通量适宜的 45% 谷氨酸质量分数作为浓缩的最终质量分数即可达到要求。这与山东味精厂的四效蒸发器谷氨酸的最终质量分数 30% 相比,已经显示了膜蒸馏在技术和成本上的优势。

2.1.3 膜蒸馏处理对产水电导率和色度的影响

本试验对膜蒸馏处理谷氨酸发酵液后产水的电导率和色度进行了测定,结果见图 4。

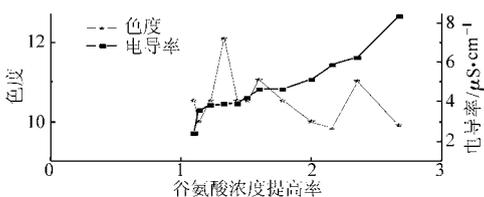


图4 谷氨酸发酵液产水电导率和色度随谷氨酸浓度提高率变化曲线

Fig. 4 Water production electric conductivity and color in glutamic acid filtration liquid with concentration multiple

由图 4 可见,谷氨酸发酵液产水的色度在 10 左右波动,而产水的电导率随着谷氨酸浓度提高率的

增加逐渐升高。本研究采取的 PVDF 疏水膜是一种完全疏水的膜,即水相透不过去,而气态挥发性物质可以透过,这种膜可以用于膜蒸馏。产水电导率和色度的变化表明有一些挥发性物质在膜孔的局部压力梯度作用下从溶液中转移到谷氨酸发酵液产水中,膜分离过程传质阻力主要由膜孔内或冷侧的气相造成的,谷氨酸发酵液滤液的膜蒸馏产水会产生 4 种挥发性气体,在膜孔内增加了传质阻力。电导率随谷氨酸浓度提高率的增加而增加,电导率的逐渐增加表明膜污染加剧。

2.2 谷氨酸发酵液滤液的脱色对膜分离效果的影响

由于色素对膜有一定的污染,降低了分离效果,因此,发酵液滤液脱色就成为一个重要问题。

影响谷氨酸发酵液滤液脱色效果的主要因素有:粉末活性炭的用量、摇床转速、脱色时间。本试验采用了三因素三水平正交试验进行脱色试验,以谷氨酸发酵液滤液脱色率 3 次重复试验的总和作为评价指标,试验设计和结果列于表 1 和表 2,显著性分析见表 3、表 4。表中 A、B、C 为活性炭用量、脱色时间、转速的编码值。

表 1 脱色试验因素水平表

Tab. 1 Factors and levels of decolorization experiment

水平	因素		
	活性炭用量/ $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	脱色时间/h	转速/ $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$
1	10	0.5	80
2	20	1.0	100
3	30	1.5	120

表 2 谷氨酸发酵液滤液脱色正交试验安排与结果

Tab. 2 Lentinan decolorization orthogonal experiment

试验序号	A	B	C	脱色率/%			总和/%
				I	II	III	
1	1	1	1	62.25	64.58	54.19	181.02
2	1	2	2	65.88	62.85	78.24	206.97
3	1	3	3	60.18	66.28	53.30	179.76
4	2	1	2	58.75	63.28	58.99	181.02
5	2	2	3	57.28	61.38	46.52	165.18
6	2	3	1	60.83	59.75	66.14	186.72
7	3	1	3	80.25	70.36	84.83	235.44
8	3	2	1	67.82	64.35	58.33	190.5
9	3	3	2	60.29	65.43	74.29	200.01
K_1	567.75	597.48	558.24				
K_2	532.92	562.65	588				
K_3	625.95	566.49	580.38				

由表 3 可以看出,活性炭用量对脱色率的影响显著,转速和脱色时间在本试验设定的试验范围内不显著。由表 2 可知试验 7 为最佳方案,即 $A_3B_1C_3$,活性炭用量为 30 g/L,脱色时间 0.5 h,转速 120 r/min。

2.3 膜蒸馏技术处理后谷氨酸发酵液滤液及产水中挥发性物质的比较

由图 5 可见膜蒸馏处理谷氨酸发酵液滤液产水的气相色谱图中有 6 种挥发性物质在膜蒸馏过程中收集在产水里面,这 6 种挥发性物质的出峰时间分别为 2.143、2.278、2.463、2.603、2.788、3.590 min。图 6 是谷氨酸滤液的气相色谱图,可以发现也有 6 种物质,相应的出峰时间是 2.201、2.300、2.432、

2.578、2.708、3.523 min,和产水里面的 6 种挥发性物质的出峰时间基本一致,可以认为膜蒸馏处理谷氨酸发酵液滤液产水中的 6 种挥发性物质来自制备发酵液的发酵罐,所以膜蒸馏处理谷氨酸发酵液的产水可以回用到发酵罐里面。这意味着膜蒸馏产水可以回到谷氨酸发酵罐中循环再利用,以此降低生产成本、减少能耗和污染、提高产水利用率。

表 3 3 个影响因素的显著性分析

Tab.3 Significant analysis of three influencing factors

活性炭用量 /g·L ⁻¹	脱色率 平均值/%	差异 显著性	时间/h	脱色率 平均值/%	差异 显著性	转速 /r·min ⁻¹	脱色率 平均值/%	差异 显著性
30	69.55	aA	0.5	66.39	a	80	62.03	a
10	63.08	abA	1.0	62.52	a	100	65.33	a
20	59.21	bA	1.5	62.94	a	120	64.49	a

表 4 3 个影响因素脱色率的多重比较

Tab.4 Multiple comparisons of three factors of decolorization rate

试验序号	脱色率/%	差异显著性
7	78.48	aA
2	68.99	abAB
9	66.67	abcAB
8	63.50	bcAB
6	62.24	bcAB
1,4	60.34	bcB
3	59.92	bcB
5	55.06	cB

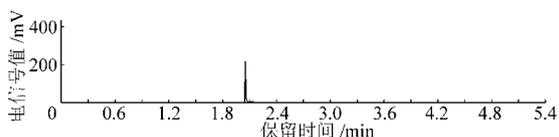


图 5 膜蒸馏处理谷氨酸发酵液滤液产水气相色谱图

Fig.5 Gas chromatogram of product water in glutamic acid filtrate with membrane distillation

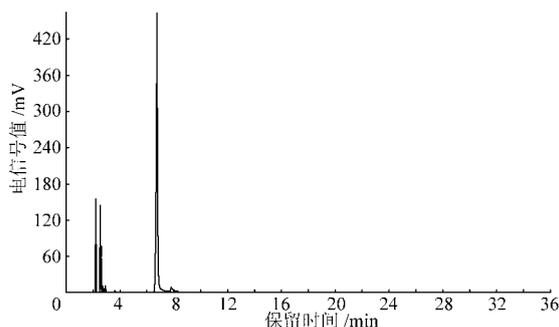


图 6 谷氨酸滤液气相色谱图

Fig.6 Gas chromatogram chart of glutamate acid filtrate

实践中选择 45% 谷氨酸质量分数作为最终浓缩质量分数比较适宜。

(2) 膜蒸馏处理谷氨酸发酵液滤液产水的气相色谱图中有 6 种物质的出峰时间和滤液的气相色谱图中的 6 种物质的出峰时间基本相同,表明 6 种挥发性物质来自于谷氨酸滤液,膜蒸馏处理谷氨酸滤液的产水可以循环回到发酵罐里重新利用,可节省成本,提高效益。

(3) 对谷氨酸滤液脱色可以降低膜污染,提高膜通量。对脱色效率影响的因素进行比较,主次顺序依次为:活性炭用量、脱色时间、转速,其最佳脱色方案为:活性炭用量 30 g/L、脱色时间 0.5 h、转速 120 r/min。

3 结论

(1) 利用膜蒸馏技术可以将发酵罐中的滤液谷氨酸质量分数和脱色液谷氨酸质量分数由最初的 11% 左右分别浓缩到 63.2% 和 65.17%,在产业化

参 考 文 献

- Bandini S, Gostoli C, Sarti G C. Separation efficiency in vacuum membrane distillation[J]. Journal of Membrane Science, 1992, 73(2~3): 217~229.
- Bandini S, Saavedra A, Sarti G C. Vacuum membrane distillation: experiments and modeling[J]. AIChE Journal, 1997, 43(2): 398~408.
- Sarti G C, Gostoli C, Bandini S. Extraction of organic components from aqueous streams by vacuum membrane distillation[J]. Journal of Membrane Science, 1993, 80(1): 21~23.
- Couffin N, Cabassud C, Lahoussine-Turcaud V. A new process to remove halogenated VOCs for drinking water production: vacuum

- membrane distillation[J]. *Desalination*, 1998, 117(1~3): 233~245.
- 5 (日)林弘通. 乳粉制造工程[M]. 北京:轻工业出版社,1987.
- 6 Paul EMinton. *Heat handbook of evaporation technology*[M]. New Jersey: Noyes Publications,1986:9~38.
- 7 刘素英. 味精生产废水处理与味精行业的清洁生产[J]. *环境保护*,2002(10):20~22.
- 8 杨琦,杨殿海,周群英. 味精废水处理方法[J]. *环境污染与防治*,1996,9(3):171~173.
- 9 费丽明,张锦屏,赵建武. 味精废水处理及综合利用[J]. *河南化工*,1997(11):26~27.
- 10 李红光. 发酵工业的生态工业模式及其特征—以味精、酒精工业废弃物生产发酵蛋白饲料[J]. *发酵科技通讯*,2001,30(2):14~18.
- 11 尹昕新. 龙虾头的酶解及 Maillard 反应制备海鲜味香精[D]. 南京:南京林业大学,2008.
Yin Xinxin. Research on enzymatic hydrolysis of waste lobster heads for preparation of seafood flavor[D]. Nanjing: Nanjing Forestry University, 2008. (in Chinese)
- 12 周庆,刘学文,张欣. 酶解猪血制备血球蛋白粉的脱色工艺研究[J]. *食品与机械*,2009,25(4):89~81.
- 13 郑桂富,徐振相. 鲢鱼蛋白水解液脱色效果的研究[J]. *食品工业科技*,2002,23(9):25~27.
- 14 章绍兵,甘晓露,龚琴. 花生蛋白酶解液的活性炭脱色工艺研究[J]. *河南工业大学学报*,2011,32(2):10~13.
Zhang Shaobing, Gan Xiaolu, Gong Qin. Study on decoloration of enzymatic hydrolysate of peanut protein by activated[J]. *Journal of Henan University of Technology: Natural Science Edition*, 2011,32(2): 10~13. (in Chinese)
- 15 詹永,陆天健,谭红军,等. 芦荟凝胶汁脱色工艺研究[J]. *食品与机械*,2004,20(3):17~19.

~~~~~

(上接第 136 页)

- 19 刘会宁,李丛玉. 精胺对草莓贮藏保鲜的效应[J]. *特产研究*,2006(2):50~52.  
Liu Huining, Li Congyu. Effects of spermine treatment on quality of postharvest strawberry[J]. *Special Wild Economic Animal and Plant Research*, 2006(2):50~52. (in Chinese)
- 20 陈曦. 贮冰蓄冷油豆角保鲜试验研究[D]. 哈尔滨:东北农业大学,2010.  
Chen Xi. Experimental study on preservation snap beans based on ice storage[D]. Harbin: Northeast Agricultural University, 2010. (in Chinese)
- 21 钱敏,白卫东,于新,等. CO<sub>2</sub>对果蔬采后生理的作用[J]. *食品工业科技*,2009(10):350~354.  
Qian Min, Bai Weidong, Yu Xin, et al. Effects of CO<sub>2</sub> on post-harvest physiology in fruits and vegetables[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2009(10):350~354. (in Chinese)
- 22 王颢,李里特,丹阳,等. 多胺处理对鸭梨采后生理的影响[J]. *食品科学*,2003,24(7):141~145.  
Wang Jie, Li Lite, Dan Yang, et al. Effects of polyamines treatment on physiological of postharvest 'Yali' pears[J]. *Food Science*, 2003, 24(7):141~145. (in Chinese)
- 23 蒋跃明,张东林,李月标,等. 多胺对香蕉果实乙烯发生的影响[J]. *植物学通报*,1995,12(4):50~52.  
Jiang Yueming, Zhang Donglin, Li Yuebiao, et al. Effects of polyamines on the ethylene evolution of banana fruits[J]. *Chinese Bulletin of Botany*,1995, 12(4):50~52. (in Chinese)
- 24 刘爱荣,张远兵,凌娜. 精胺和亚精胺对油菜几个生理指标的影响[J]. *植物生理学通讯*,2002,38(4):349~351.  
Liu Airong, Zhang Yuanbing, Ling Na. Effects of spermine and spermidine on several physiological indexes of rape[J]. *Plant Physiology Communications*, 2002, 38(4):349~351. (in Chinese)
- 25 张莉. 菜豆种子胎萌特性的研究[D]. 杭州:浙江大学,2007.  
Zhang Li. Study on the seed vivipary characteristics of common bean (*Phaseolus vulgaris* L.) [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2007. (in Chinese)