

两级泡沫分离废水中大豆蛋白的工艺

孙瑞婷, 殷昊, 卢珂, 吴兆亮*

(河北工业大学生物工程系, 天津 300130)

摘要: 为了有效处理高浓度大豆蛋白废水, 在研究初始 pH 值、表观气速和温度特别是在较高温度 (60℃) 对泡沫分离大豆蛋白废水效果影响的基础上, 建立了可同时提高富集比和回收率的两级泡沫分离工艺。在 60℃ 时, 对大豆蛋白质量浓度为 4.0 g/L 的废水泡沫分离, 富集比比常温时提高 4 倍多。两级泡沫分离工艺中, 第一级分离在大豆蛋白质量浓度为 4.0 g/L, 初始 pH 值为 7.0, 表观气速 0.133 cm/s, 60℃ 下操作, 富集比为 7.71, 残液作为第二级泡沫分离的进料; 第二级分离先在 20℃, 表观气速 0.133 cm/s 下进行, 待塔顶无泡沫溢出时, 再将表观气速升到 0.398 cm/s, 富集比为 2.63, 消泡液加入到废液中作为第一级泡沫分离的进料; 总回收率为 82.75%。在不同温度和气速下进行的两级泡沫分离工艺可以有效的处理大豆蛋白废水, 回收其中的蛋白质。

关键词: 蛋白, 温度, 废水, 大豆蛋白, 两级泡沫分离

doi: 10.3969/j.issn.1002-6819.2010.11.063

中图分类号: X703.1

文献标志码: A

文章编号: 1002-6819(2010)-11-0374-05

孙瑞婷, 殷昊, 卢珂, 等. 两级泡沫分离废水中大豆蛋白的工艺[J]. 农业工程学报, 2010, 26(11): 374-378.

Sun Ruiping, Yin Hao, Lu Ke, et al. Technology of soy protein separation from wastewater by two-stage foam fractionation[J]. Transactions of the CSAE, 2010, 26(11): 374-378. (in Chinese with English abstract)

0 引言

大豆是中国主要农作物之一, 对大豆进行深加具有重要意义。由于大豆蛋白具有良好的溶解性、乳化性、起泡性、持水性和黏弹性, 在食品和化工等领域中具有广泛应用^[1-3]。迄今为止, 中国用碱溶酸沉法生产大豆蛋白^[4], 从而产生大量含有大豆蛋白的废水, 生产 1 t 大豆蛋白排放 20 t 废水, 其废水中化学需氧量 (COD) 高达 10 000 mg/L, 直接排放对环境造成严重的污染。目前该废水的处理方法主要有生化法^[5]、膜分离法^[6-7]以及离子交换树脂法^[8]等。然而, 由于这些方法存在投资和生产费用高, 操作工艺复杂等缺陷, 难以实现工业化。因此迫切需要探索操作简单、费用低、无污染和特别是能回收大豆蛋白的新工艺。

泡沫分离法^[9]是近些年发展比较快的重要分离技术。它是根据表面吸附原理, 通过鼓泡使溶液中具有表面活性的溶质或颗粒吸附到气-液界面上并以气泡为载体与液相主体进行分离, 因此只要是具有表面活性的物质或是可以与表面活性物质发生络合的物质都可以进行泡沫分离。泡沫分离技术因其具有设备简单、投资少、能耗低和无污染等优点而越来越受到研究者的重视。20 世纪初, 泡沫分离技术已经应用于冶金工业, 之后应用于环保工业, 近些年研究在生物分离过程中蛋白质提取方面的应

用^[10-12]。

应用泡沫分离技术处理大豆蛋白废水的研究也有文献报道^[13-14], 结果表明当初始进料的大豆蛋白质量浓度为 0.54 g/L 时, 在最佳工艺条件下, 富集比为 3.25, 消泡液中大豆蛋白质量浓度为 1.76 g/L。但当大豆蛋白浓度增大时, 富集比和回收率大幅度减小。根据此工艺所确定的消泡液中大豆蛋白质量浓度最高也只有 3.93 g/L, 而实际废水中蛋白质量浓度约为 4 g/L, 因此根据目前的泡沫分离工艺也难以实现工业化。

进一步提高泡沫分离水溶液中蛋白质的富集比之所以很难, 是因为目前研究仅仅局限在常温下操作。常温时, 当溶液中蛋白质浓度超过其临界胶束浓度时, 在泡沫分离过程中泡沫层排液困难, 泡沫塔出口的持液量大, 从而使得蛋白质富集比难以提高。因此该文在研究不同初始 pH 值、表观气速和温度, 特别是在较高温度 (60℃), 对大豆蛋白废水泡沫分离效果影响的基础上, 建立了两级泡沫分离工艺: 第一级泡沫分离使得大豆蛋白的富集比尽可能高, 消泡液中的大豆蛋白浓度超过溶解度而析出, 可作为大豆蛋白的生产原料; 第二级泡沫分离使得大豆蛋白的回收率尽可能高。这样的两级泡沫分离工艺既能提高富集比, 又能增大回收率, 从而为其工业化奠定基础。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

1.1.1 材料与试剂

大豆蛋白废水取自某大豆蛋白生产企业, 其水质如表 1 所示; 大豆蛋白 (蛋白质质量分数 ≥ 90%, 山东御馨豆业蛋白有限公司), 氢氧化钠 (NaOH 质量分数 ≥ 96.0%,

收稿日期: 2010-01-27 修订日期: 2010-11-10

基金项目: 天津市应用基础及前沿技术研究计划重点资助项目 (08JCZDJC25200)

作者简介: 孙瑞婷 (1984—), 女, 浙江海宁人, 研究方向为生物分离工程。天津 河北工业大学生物工程系, 300130。Email: emilysun98@yahoo.cn

*通信作者: 吴兆亮 (1957—), 男, 教授, 博士, 研究方向为生物化工。天津 河北工业大学生物工程系, 300130。Email: zhaoliangwu@163.com

天津市化学试剂三厂)。

表 1 大豆蛋白废水水质
Table 1 Quality of soy protein wastewater

项目	结果	项目	结果
COD/(mg·L ⁻¹)	10 000	TP/(mg·L ⁻¹)	120
BOD/(mg·L ⁻¹)	8 000	ss/(mg·L ⁻¹)	550
蛋白质/(mg·L ⁻¹)	4 000	pH值	4.5
TN/(mg·L ⁻¹)	1 500		

注：COD为化学需氧量，BOD为生化需氧量，TN为总氮，TP为总磷，ss为悬浮物。

1.1.2 仪器

pHS-25 型 pH 计(上海精密科学仪器有限公司);LZB 型玻璃转子流量计 (天津五环仪表厂); LDZ5-2 台式离心机 (北京医用离心机厂); 501 型超级恒温器 (上海实验仪器厂有限公司); 752 型紫外光栅分光光度计 (上海精密科学仪器有限公司); U-3010 紫外-可见分光光度计 (日本日立公司)。

1.2 试验装置

恒温泡沫分离装置包括恒温泡沫分离柱、气泵、气体分布器、转子流量计、泡沫收集装置等,如图 1 所示。其中泡沫分离柱为有机玻璃制成,高 1 000 mm,直径 40 mm,分离柱底部开有一个取样孔,分离柱外部由乳胶管缠绕,通入循环水,作控制温度之用。

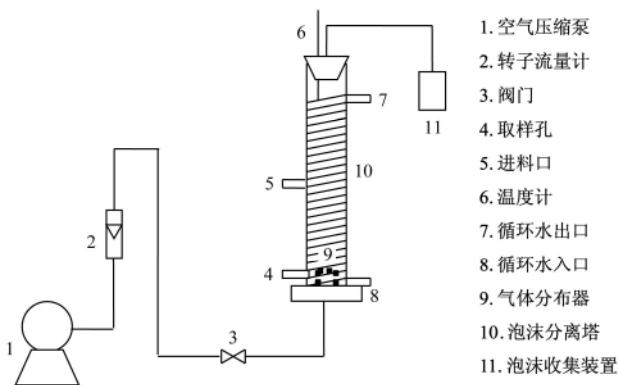


图 1 试验装置图

Fig.1 Experimental apparatus for foam fractionation

1.3 试验方法

试验对大豆蛋白质量浓度为 4.0 g/L,装液体积为 200 mL 的大豆蛋白废水进行泡沫分离,考察初始 pH 值、表观气速和温度等因素对分离效果的影响。试验中废水的初始 pH 值用氢氧化钠调节,用超级恒温器的循环水控制塔内温度,温度计测量塔内实际温度,转子流量计调节表观气速,待泡沫不能从泡沫分离塔中溢出时,停止通气,泡沫收集装置中的泡沫采用搅拌方法消泡。测量消泡液、残液体积以及残液中大豆蛋白浓度。

1.4 分析方法和分离效率表征

采用紫外吸收法测量大豆蛋白浓度。在 220 nm 处测定的大豆蛋白质量浓度的标准曲线为

$$C = -0.0103 + 0.0884 \cdot A_{220} \quad (1)$$

式中, A₂₂₀ 为所测稀释后溶液的吸光值,其线性范围为

0.2~0.8; C 为稀释后溶液中大豆蛋白质量浓度,溶液中大豆蛋白的实际质量浓度应乘以相应的稀释倍数, g/L; 标准曲线的线性度 r 为 0.9999。

大豆蛋白废水泡沫分离效果由富集比 E 和回收率 R 确定,其定义见式 (2) 和 (3)

$$\text{富集比: } E = C_f / C_0 = (C_0 V_0 - C_w V_w) / C_0 V_f \quad (2)$$

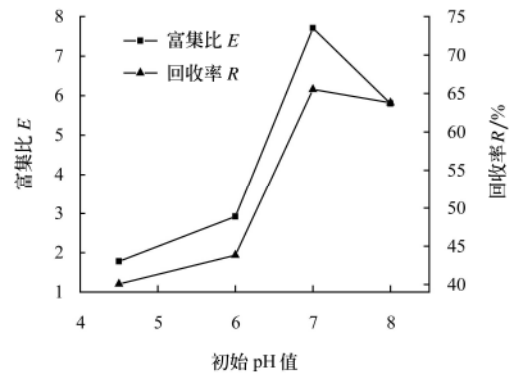
$$\text{回收率: } R = (C_0 V_0 - C_w V_w) / C_0 V_0 \quad (3)$$

式中, C₀ 为初始进料溶液中大豆蛋白质量浓度, g/L; C_f 为塔顶收集的消泡液中大豆蛋白质量浓度, g/L; C_w 为塔底残液中大豆蛋白质量浓度, g/L; V₀ 为初始溶液体积, mL; V_f 为消泡液体积, mL; V_w 为残液体积, mL。

2 结果与分析

2.1 初始 pH 值对分离效果的影响

综合大豆蛋白废水的 pH 值和国家污水排放标准,试验考察初始 pH 值在 4.5~8.0 内,温度为 60℃时分离效果随 pH 值的变化,见图 2。



注: 温度 T=60℃, 进料溶液中大豆蛋白初始质量浓度 C₀=4 g/L, 装液体积 V₀=200 mL, 表观气速 G=0.133 cm/s

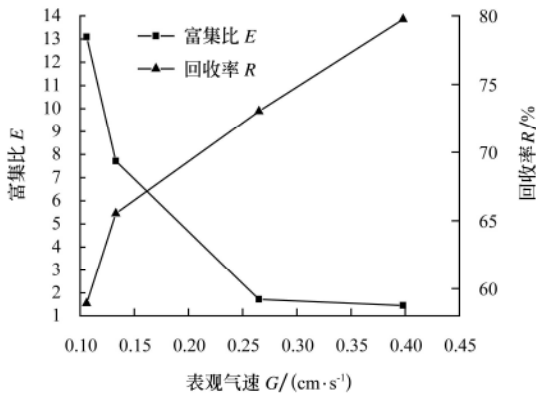
图 2 初始 pH 值对富集比和回收率的影响

Fig.2 Effects of initial pH values on enrichment and recovery

图 2 结果表明,在 60℃时,初始 pH 值为 7.0 的分离效果为最佳。所以,该试验选定在初始 pH 值为 7.0 的条件下进行泡沫分离,这也符合国家污水排放标准对于 pH 值应在 6.0~9.0 之间的规定。

2.2 表观气速对分离效果的影响

在 60℃时,表观气速对分离效果的影响见图 3。图 3 结果表明,在 60℃时泡沫分离大豆蛋白的富集比和回收率随表观气速的变化规律与在常温时的变化规律是一致的^[13]。表观气速主要影响泡沫层中的排液行为,在泡沫层中气泡沿着塔的轴向由下向上流动,而气泡之间夹带的液体由上向下流动。当表观气速较低时,气泡的流动速率小,在泡沫层中停留时间长,由塔顶流出的泡沫持液量小,所以富集比高;当表观气速较大时,气泡的流动速率大,气泡之间的液体流动阻力增大,气泡在泡沫层中停留的时间短,由塔顶流出的泡沫持液量大,所以富集比较低,但由于气泡夹带的液体量大,回收率增大。因此根据试验结果,在研究本文的两级泡沫分离工艺时,如果需要高富集比,可在较低表观气速下操作,如果需要高回收率,则在较大的表观气速下操作。



注：温度 $T=60^{\circ}\text{C}$ ，进料溶液中大豆蛋白初始质量浓度 $C_0=4\text{ g/L}$ ，初始 pH 值为 7.0，装液体积 $V_0=200\text{ mL}$

图 3 表观气速对富集比和回收率的影响

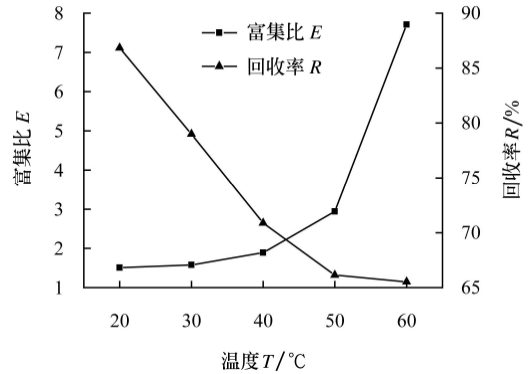
Fig.3 Effects of superficial air flow rates on enrichment and recovery

2.3 温度对分离效果的影响

温度对大豆蛋白废水泡沫分离效果有显著的影响，如图 4 所示。

图 4 结果表明，随着温度的升高富集比增大，而回收率下降^[15-16]。当温度较低时，溶液的黏度大，气泡之间液体在泡沫层由上向下的流动阻力大，由塔顶流出的泡沫持液量大，所以富集比很低，回收率高。随着温度的升高，溶液的黏度降低，使得气泡之间液体流动阻力减小，泡沫层的排液速率加快，气泡之间夹带的液体减少，塔顶出口泡沫的持液量减小，富集比增大。因此根

据试验结果，在研究本文的两级泡沫分离工艺时，如果需要高富集比，就在较高温度下操作，如果需要较高回收率时，则在较低温度下进行。



注：进料溶液中大豆蛋白初始质量浓度 $C_0=4\text{ g/L}$ ，初始 pH 值为 7.0，装液体积 $V_0=200\text{ mL}$ ，表观气速 $G=0.133\text{ cm/s}$

图 4 温度对富集比和回收率的影响

Fig.4 Effects of temperatures on enrichment and recovery

2.4 两级泡沫分离工艺的设计

根据上述研究，在较高的温度和较低的表现气速下有较高的富集比，而文献报道在常温和较高的表现气速时有较高的回收率^[13]。因此本文设计两级泡沫分离工艺，第一级泡沫分离使得大豆蛋白的富集比尽可能高，消泡沫液中的大豆蛋白浓度超过溶解度而析出；第二级泡沫分离使得大豆蛋白的回收率尽可能高。这样的两级工艺既能提高富集比，又能增大回收率，工艺流程见图 5。

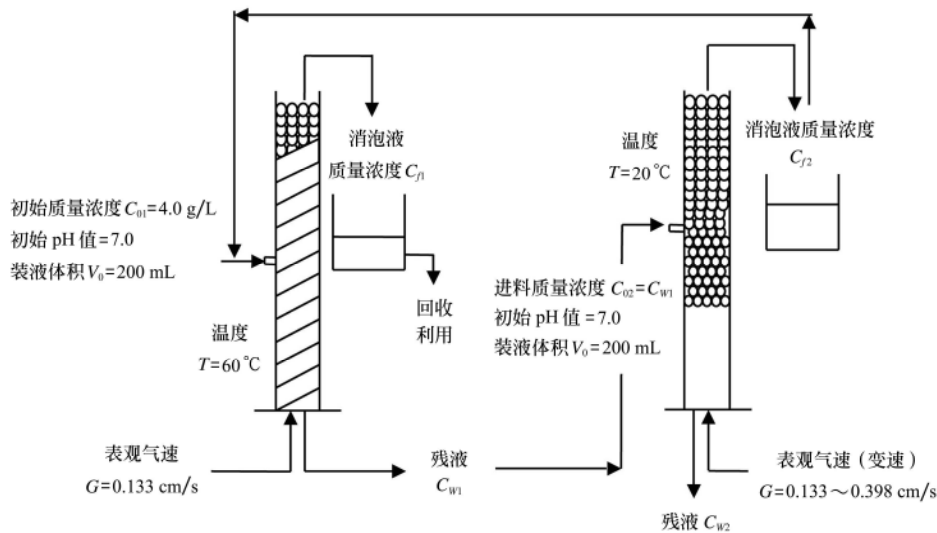


图 5 两级泡沫分离大豆蛋白废水工艺流程图

Fig.5 Process flow diagram of soy protein wastewater treatment by two-stage foam fractionation

第一级泡沫分离工艺：对初始进料的大豆蛋白质量浓度 $C_{01}=4.0\text{ g/L}$ ，初始 pH 值为 7.0，装液体积 $V_0=200\text{ mL}$ 的大豆蛋白废水在 60°C ，表观气速为 0.133 cm/s 的环境下进行泡沫分离，富集比为 7.71，回收率为 65.53%，消泡沫液中大豆蛋白质量浓度 $C_{f1}=30.8\text{ g/L}$ ，可直接作为生产大豆蛋白的原料；残液质量浓度 $C_{w1}=1.51\text{ g/L}$ ，作为第二级泡沫分离的进料。第二级泡沫分离工艺：利用第一级

泡沫分离的残液作为泡沫分离体系，为了使第二级泡沫分离的消泡沫液蛋白质浓度接近第一级泡沫分离工艺进料的蛋白质浓度，并进一步降低残液蛋白质浓度。采用的操作条件为初始 pH 值为 7.0，装液体积 $V_0=200\text{ mL}$ 的大豆蛋白废水先在 20°C ，表观气速为 0.133 cm/s 的条件下泡沫分离，待泡沫不能从塔顶溢出时，再将表观气速升到 0.398 cm/s 。这样的变速操作可以使富集比达到 2.63，

回收率为 65.75%。消泡液中大豆蛋白质量浓度 $C_{p2}=3.97$ g/L, 接近原料废水的浓度, 作为原料废水加入到第一级泡沫分离的进料中, 残液的大豆蛋白质量浓度 $C_{w2}=0.69$ g/L。这样, 两级泡沫分离工艺使大豆蛋白的总回收率为 82.75%。

3 结 论

1) 温度对泡沫分离大豆蛋白具有重要的影响, 结果表明随着温度的升高大豆蛋白的富集比增大, 而回收率下降。

2) 确定了合适的两级泡沫分离大豆蛋白废水工艺。第一级泡沫分离在装液体积为 200 mL, 料液中大豆蛋白质量浓度为 4.0 g/L, 初始 pH 值为 7.0, 表观气速为 0.133 cm/s, 温度为 60 °C 的条件下操作, 大豆蛋白的富集比为 7.71, 残液中大豆蛋白质量浓度为 1.51 g/L, 作为第二级泡沫分离的进料; 第二级泡沫分离先在装液体积为 200 mL, 料液中大豆蛋白质量浓度为 1.51 g/L, 初始 pH 值为 7.0, 表观气速度为 0.133 cm/s, 温度为 20 °C 的条件下进行, 待泡沫不能从塔顶溢出时, 再将表观气速升到 0.398 cm/s, 大豆蛋白的富集比为 2.63, 消泡液加入到废液中作为第一级泡沫分离的进料, 残液的大豆蛋白质量浓度为 0.69 g/L。两级泡沫分离工艺的大豆蛋白总回收率为 82.75%。

[参 考 文 献]

- [1] 李吕木. 大豆分离蛋白及其制取[J]. 粮食与食品工业, 2004, 12(2): 7—10.
Li Lümu. Soybean protein isolate and its isolation[J]. Cereal and Food Industry, 2004, 12(2): 7—10. (in Chinese with English abstract)
- [2] 钱海峰, 周惠明, 顾瑾芳, 等. 不同种类大豆蛋白粉对面包加工特性的影响[J]. 农业工程学报, 2006, 22(10): 233—236.
Qian Haifeng, Zhou Huiming, Gu Jinfang, et al. Effects of different kinds of soy protein powder on bread-making properties[J]. Transactions of CSAE, 2006, 22(10): 233—236. (in Chinese with English abstract)
- [3] 马丹, 赵晓燕, 马越, 等. 不同工艺生产大豆分离蛋白的成膜性能[J]. 农业工程学报, 2008, 24(10): 239—242.
Ma Dan, Zhao Xiaoyan, Ma Yue, et al. Film forming property of different soy protein isolate produced by different technologies[J]. Transactions of CSAE, 2008, 24(10): 239—242. (in Chinese with English abstract)
- [4] 胡朝宇, 李亚峰, 刘鑫, 等. 大豆蛋白废水处理方法研究[J]. 辽宁化工, 2009, 38(9): 626—628, 631.
Hu Chaoyu, Li Yafeng, Liu Xin, et al. Treatment of soy protein in wastewater[J]. Liaoning Chemical Industry, 2009, 38(9): 626—628, 631. (in Chinese with English abstract)
- [5] 曾科, 吴连成, 金涛, 等. 酸化大豆蛋白废水的厌氧处理[J]. 环境工程, 2009, 27(2): 55—57.
Zeng Ke, Wu Liancheng, Jin Tao, et al. The anaerobic treatment of acidified soybean protein wastewater[J]. Environmental Engineering, 2009, 27(2): 55—57. (in Chinese with English abstract)
- [6] 祁佩时, 吕斯濠. 超滤法处理大豆蛋白废水及资源回收的研究[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2005, 37(8): 1138—1141.
Qi Peishi, Lü Sihao. Soy protein wastewater treatment and resource reclamation with ultrafiltration[J]. Journal of Harbin Institute of Technology, 2005, 37(8): 1138—1141. (in Chinese with English abstract)
- [7] 冯晓, 任南琪, 陈兆波. 超滤膜分离工艺处理大豆乳清蛋白废水的效能[J]. 化工学报, 2009, 60(6): 1477—1486.
Feng Xiao, Ren Nanqi, Chen Zhaobo. Performance of ultrafiltration membrane technology in treatment of soy whey wastewater[J]. CIESC Journal, 2009, 60(6): 1477—1486. (in Chinese with English abstract)
- [8] 刘晓超, 马丽丽. 大孔吸附树脂在有机废水处理中的应用的研究进展[J]. 交通环保, 2004, 25(4): 35—37.
Liu Xiaochao, Ma Lili. The advance of applications of macroporous adsorption resin in organic wastewater treatment[J]. Environmental Protection in Transportation, 2004, 25(4): 35—37. (in Chinese with English abstract)
- [9] Qian Shaoyu, Wu Zhaoliang, Zheng Huijie, et al. Study on riboflavin recovery from wastewater by a batch oam separation process[J]. Separation Science and Technology, 2009, 44: 2681—2694.
- [10] Farooq Uraizee, Ganesan Narsimhan. Foam fractionation of proteins and enzymes: I. Applications[J]. Enzyme Microbial Technology, 1990, 12(3): 232—233.
- [11] Chan N Y, Hossain Md M, Brooks M S. A preliminary study of protein recovery from mussel blanching water by a foaming process[J]. Chemical Engineering and Processing, 2007, 46(5): 501—504.
- [12] Shea A P, Crofcheck C L, Payne F A, et al. Foam fractionation of α -lactalbumin and β -lactoglobulin from a whey solution[J]. Asia-Pac J Chem Eng, 2009, 4(2): 191—203.
- [13] 谢继宏, 程晓鸣, 邓修. 大豆蛋白质的泡沫分离研究: I. 操作工艺条件[J]. 华东理工大学学报, 1997, 23(3): 270—274.
Xie Jihong, Cheng Xiaoming, Deng Xiu. Study on separation of soybean protein by foam fractionation technique: I. Operation Conditions[J]. Journal of East China University of Science and Technology, 1997, 23(3): 270—274. (in Chinese with English abstract)
- [14] 杨向平, 刘元东, 秦海良. 大豆蛋白废水中乳清蛋白的泡沫分离实验[J]. 化工进展, 2008, 27(1): 92—97.
Yang Xiangping, Liu Yuandong, Qin Hailiang, et al. Experimental research on recovery lactoalbumin from soy protein wastewater by foam fractionation[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2008, 27(1): 92—97. (in Chinese with English abstract)
- [15] Grieves R B, Wood R K. Continuous foam fractionation: the effect of operating variables on separation[J]. IChE J, 1964, 10(4): 456—460.
- [16] Krit Kumpabooth, John F. Scamehorn, Somchai Osuwan, et al. Surfactant recovery from water using foam fractionation: Effect of temperature and added salt[J]. Separation Science and Technology, 1999, 34(2): 157—172.

Technology of soy protein separation from wastewater by two-stage foam fractionation

Sun Ruiping, Yin Hao, Lu Ke, Wu Zhaoliang^{*}

(Department of Bioengineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300130, China)

Abstract: In order to deal with wastewater with high soy protein effectively, a technology of two-stage foam fractionation, which could increase both enrichment ratio and recovery of soy protein, was developed based on the research of the influences of initial pH value, superficial air flow rate and temperature, specially at higher temperature (60°C) on foam fractionation. When soy protein concentration of the wastewater was 4.0 g/L, enrichment ratio at 60°C was four times higher than that at the normal temperature. When the conditions of the first stage of the two-stage foam fractionation were soy protein concentration of the wastewater as 4.0 g/L, initial pH value of the wastewater as 7.0, superficial air flow rate as 0.133 cm/s and temperature as 60°C, enrichment ratio of soy protein was 7.71, and the residual solution was fed to the second stage as the feed stream. The second stage run at 20°C and 0.133 cm/s for superficial air flow rate, firstly, when no foam stream overflowed from the top of foam fractionation tower, superficial air flow rate was increased to 0.398 cm/s, and enrichment ratio of soy protein reached 2.63, and then the foamate was added to the wastewater as the feed stream of the first stage. The total recovery of the two-stage foam fractionation was 82.75%. Two-stage foam fractionation at different temperatures and superficial air flow rates can be used efficiently for the wastewater treatment and soy protein recovery.

Key words: proteins, temperature, wastewater, soy protein, two-stage foam fractionation