

酶法处理淀粉工厂废水以提高蒸发效果

冯 翥

(化学与化学工程系)

摘要 本文研究了淀粉工厂废水在蒸发浓缩时的流变学性质,选择了合适的数学模型。为使蒸发进行得更彻底,可以用戊聚糖酶处理以降低粘度。经对若干工业酶制剂试验后,选出了效果最好的一种并对酶法处理的工艺条件进行了优化处理。酶法处理后可使蒸发后浓缩物的固溶物含量从 28.5% 增加到 47.6%。

关键词 淀粉废水;流变学;戊聚糖;酶处理

0 引言

商品淀粉多用玉米或小麦面粉制备。在面粉中除了淀粉以外,还有蛋白质(面筋),无机盐和以戊聚糖为主的碳水化合物^[1,3,4]。淀粉的生产基本上是物理分离过程^[6]。除了淀粉和副产品面筋外,淀粉工厂还产生大量富含戊聚糖的废水。

近年来,一些公司如 α -LAVAL, WESTFALIA 和 FLOTTWEG 等采用一种三相水平式沉降离心机来分离面粉。该离心机将进料-面粉乳-分成三股物料(三相):底流是含少量杂质的 A 淀粉;溢流有二股,一股称为重液相,主要是面筋和 B 淀粉,也含有戊聚糖,另一股称为轻液相,含固形物很少,主要是戊聚糖和 C 淀粉。二股溢流再分别进一步分离,回收不可溶蛋白质和淀粉,就产生了废水。除了戊聚糖外,它还含有可溶性蛋白质和无机盐等。

废水处理的第一步是蒸发浓缩。希望蒸发后固形物含量尽可能高,因为下一步处理常常是能耗较高的干燥。可是,在实践中一般只能浓缩到一个不高的水平,约 25% 左右。主要原因是戊聚糖水溶液的粘度很高^[4]。次要原因包括可溶性蛋白质造成高粘度和某些无机盐由于过饱和而沉淀等。所有这些都影响蒸发操作。

本研究的目的是通过降低物料的粘度来改善蒸发效果。在这方面酶是一个有力的工具。实际上,已有一些公司成功地用酶法处理来改善面筋和淀粉的分离效果^[3]。

1 材料和方法

1.1 面粉的分离

收稿日期:1993-05-08

由法国 Champagne C'er'eale 公司提供小麦面粉。面粉加水配成含固形物 36% 的乳液。在一台由 α -LAVAL 公司生产的工业用三相水平式沉降离心机内分离。

分离得到的二股溢流分别用实验室离心机在 4000G 下分离 5min. 二股清液混合在一起作为实验原料。

1.2 蒸发浓缩

实验室蒸发在一旋转式蒸发器内进行。蒸发温度不高于 65℃. 工业蒸发在一降膜式真空蒸发器内进行。

1.3 粘度测量

用 HAAK-VT500 型粘度计测粘度。同时读取粘度(mPa·s)、力矩(N·cm)和转速(r/min). 从转速计算剪切速率, 从力矩计得剪应力^[2]。测量温度范围在 20~60℃ 内。

1.4 酶反应

所用酶制剂均为工业酶制剂。反应在各制剂的最适 pH 和温度下进行。

1.5 化学分析

固形物含量的测定采用在 105℃ 下烘干后称重的方法。

总氮的测定用凯氏法。

可溶性蛋白质的测定用 BCA 方法^[7]。

2 实验结果和讨论

2.1 原料的组成

用实验室离心机对工业沉降离心机排出的溢流再度分离后, 清液中的固形物几乎全是戊聚糖、可溶性蛋白质和无机盐, 其组成与工业废水相似。

表 1 列出二个溢流相的组成。轻液相的沉淀主要是一些颗粒很小的淀粉, 即 C 淀粉, 其量很少。重液相的沉淀主要含面筋蛋白质和 B 淀粉。经离心分离后, 重液相的清液中固形物含量要比轻液相中固形物含量高出一倍以上。可是总氮占总固形物的百分比却几乎相同。在总氮中可溶性蛋白质的比例略有不同: 重液相的清液中可溶性蛋白质的比例要高一些。

然而, 这一组成上的差异对由二股清液混合而成的废水的组成却无多大影响。因为根据物料平衡, 轻液相清液量与重液相清液量之比为 19:1. 这样, 在混合物中来自重液相的固形物只占总固形物量的 12% 左右。戊聚糖与总固形物之比也几乎不变。

表 1 重液相和轻液相的组成(质量%)

	轻液相		重液相	
	清液	沉淀	清液	沉淀
总固形物	2.41	23.55	5.62	24.67
总 氮	0.54	—	1.31	8.35
可溶性蛋白质	0.44	—	1.25	—

从以上数据看, 本研究中所用物料的组成与工业废水大体相似。研究的结果应当能直接应用于工业实践。

2.2 物料的流变学性质

高分子溶液(实际上是胶体)常呈非牛顿型流变学性质。剪应力是浓度、温度和剪切速率的函数。在某些情况下还与剪切时间或剪切速率的变化率有关^[2]。剪应力 τ (Nm⁻²) 和剪切速

率 $D(s^{-1})$ 之间的关系常用以下经验模型描述:

OSTWALD 模型	$\tau = A \cdot D^B$
抛物线模型	$\tau = A + B \cdot D^2$
对数模型	$\tau = A + B \cdot \ln D$
双曲线模型	$\tau = A + B/D$

为研究物料的流变学性质,物料浓缩至不同浓度,再在各温度下测定 τ 随 D 的变化关系,最后用最小二乘法求取模型常数 A 和 B 以及误差,从而选择合适的模型。

数学模拟的结果表明只有 OSTWALD 模型能很好地模拟实测的 τ - D 曲线。相关系数在多数情况下大于 0.99,极少数情况下为 0.98。实际上这也是常用的模型。图 1 为温度 50℃ 时各浓度下的粘度——剪切速率关系曲线(由该模型计得)。当浓度低时,为一水平线,表明物系为牛顿型。而当浓度较高时物系表现出假塑性性质。

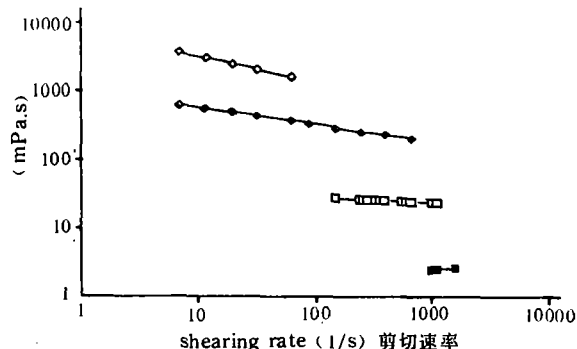


图 1 50℃ 下淀粉工厂废水浓缩时的粘度~剪切速率关系

物系相对于牛顿型流体的偏离程度可以用模型常数 B 的值来衡量。表 2 列出了这些 B 值。 B 值与温度基本无关而仅取决于浓度。在固形物含量低于 15% 时物系是牛顿型的。浓度增加时则为假塑性($B < 1$)。

表 2 模型常数 B 随温度和浓度的变化

固形物(%)	温度(℃)							平均值
	20	30	40	45	50	55	60	
10	1.08	1.10	1.10	1.17	1.10	0.94	1.01	1.07
15	1.00	1.08	1.05	1.15	1.02	1.02	1.01	1.05
23	0.90	0.96	0.93	0.93	0.93	0.94	0.91	0.93
32.8	0.75	0.76	0.76	0.75	0.78	0.75	0.76	0.76
43.2	0.60	0.62	0.57	0.62	0.64	0.65	0.64	0.62

当 $B=1$ 时, A 值即为粘度,当 $B \neq 1$ 时将 τ/D 称为表观粘度,它也等于 $A \cdot D^{B-1}$ 。所以 A 值或多或少地反映了物系的粘性,若将不同温度下的 A 值作 ARRHENIUS 标绘,可以看出这个著名的用来描述某物理量对温度的依赖关系的方程在固形物含量小于 10% 时不适用浓度高时却大体成立。浓度越高,实验值和用线性回归法求得的计算值之间越接近。图 2 和图 3 分别标绘了浓度为 23.3% 和 43.2% 时的曲线(已将坐标换算成线性坐标)。方程中的活化能在浓度为 15%, 23.2%, 32.2% 和 43.2% 时分别为 25043, 20628, 36169 和 36169 kJ/kmol, 其中 15% 下的数值精确度较低。

此外,在实验中还观察到以下现象:

- (1) τ 与剪切时间无关。
- (2) 若将物料加热后再冷却,其流变学性质,特别是 A 值亦随之改变。
- (3) 若将物料在常压下煮沸,会发生絮凝现象,它应当是由蛋白质受热变性而致。

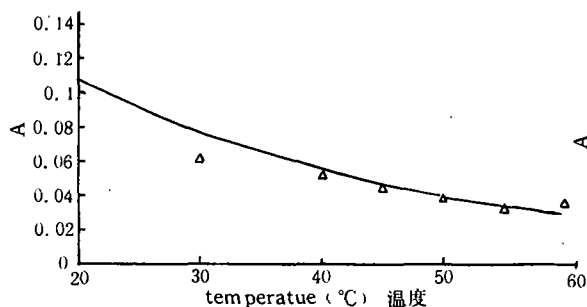


图2 浓度为23.2%时A值随温度的Arrhenius标绘

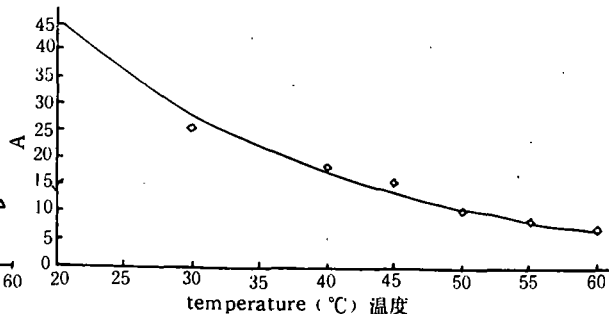


图3 浓度为43.2%时A值随温度的Arrhenius标绘

2.3 酶制剂的选择

针对废水中存在的高分子物质,特别是戊聚糖和蛋白质,试验了十余种工业酶制剂,其中有淀粉酶,糖化酶,蛋白酶(酸性、中性、碱性)和戊聚糖酶。除了最后一种以外均未取得明显的粘度降低效果。

所有的酶反应均在各制剂的最适条件下进行。物料先浓缩至15%的固形物含量,以使酶有足够的底物浓度。另一方面也是为了使粘度不致于低到超出粘度计量程的水平。

值得介绍的是用四种工业酶制剂的实验结果。其中戊聚糖酶A、B和C均对小麦面粉中以木聚糖和阿拉伯聚糖为主的戊聚糖有良好的水解作用,另一种蛋白酶则特别适宜于水解小麦蛋白质。实验条件列于表3,其中价格为1991年价格,仅供参考。

表3 酶反应的试验条件

序号	酶制剂	pH	温度(°C)	剂量(ml/kgDM)	时间(h)	价格(FF/kg物料)
1	A	5.5	55	1.67	2	0.21
2	A	5.5	55	3.33	2	0.42
3	B	5.5	55	0.33	2	0.27
4	B	5.5	55	0.67	2	0.53
5	C	6	55	1.67	2	0.17
6	C	6	55	3.33	2	0.33
7	D	9	55	3.33	2	0.20
8	D	9	55	6.67	2	0.40

注:粉末状酶的剂量平均为g/kgDM

由于酶处理的主要目的是降低粘度,因此在反应后测定物料在20°C下的粘度以比较各种酶的作用,所得结果在图4中表示。

尽管蛋白酶D对小麦蛋白质有较好的水解作用,在本试验中并没有明显的降粘度效果,说明高粘度并非蛋白质所致,而主要是由戊聚糖所致。

酶A和酶B均能将粘度降至反应前的三分之一左右,效果显著,而且所用的剂量不大。二者组成有所不同,但均有较高的

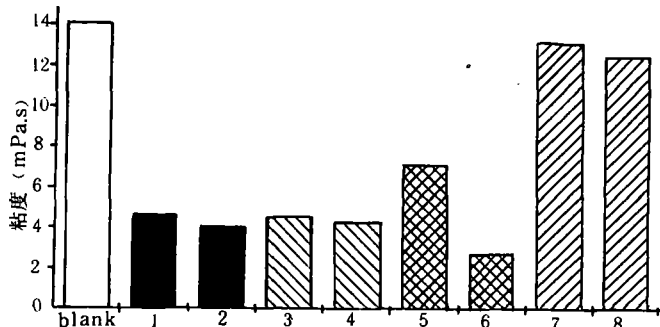


图4 酶处理淀粉废水后的粘度(固形物=15%)

木聚糖酶活力,而木聚糖正是小麦面粉中戊聚糖的一个主要组分。

酶 C 在剂量较高时能将粘度降至反应前的四分之一左右,但此时与酶 A 相比价格明显较高,而剂量较小时又得不到满意的效果。

相比之下,酶 A 应为最佳选择。下一步的工作应是确定使用此酶的最佳工艺流程和条件。

2.4 酶处理工艺的优化

优化目的是确定合适的处理浓度并使酶制剂用量尽可能少。

在此研究中直接采用了离心后轻液相清液,将它在工业蒸发器上分别浓缩至 15% 和 25%,然后分别用酶处理。再在实验室蒸发至不同浓度以测量其流变学性质。

选择这二个浓度进行试验与工业流程有关。一般工业上是浓缩到 25% 左右,因此在该浓度下处理意味着在原流程上加一酶反应器和一蒸发器,而在 15% 下处理则需对现有流程作改变。考虑到物料的非牛顿性,选择在 129s^{-1} 剪切速率下 $150\text{mPa}\cdot\text{s}$ 作为蒸发终点。用此标准衡量,未经酶处理时可以蒸发到 28.5% 的固形物含量。

若在 15% 下进行酶处理(1.67ml/kgDM , 2h),物料在处理后的直到 30% 的固形物含量还是牛顿型的。最终可以蒸发至 47.6%,比未处理时大为提高。

若在 25% 下处理,在同样条件下粘度的下降幅度为小一些。物料在 30% 浓度时已是非牛顿性的,最终可以蒸发到 45%。

如果利用物料在加热时的絮凝现象,将物料煮沸后再离心分离,然后将清液蒸发,那么沉淀含固形物 23.7%,占总量的 15.2%,而清液可以浓缩至 51.6%。总的效果相当于将物料浓缩到 29.7%。可见效果不明显。

如果把酶处理和加热结合起来,酶处理后再加热,然后把离心分离后的清液蒸发,那么类似的总物料衡算指出总的效果相当于把物料浓缩到 45.9%。这种方法只有在离心分离后的沉淀可以利用时才是经济的。

结果表明:最合适的方案是先蒸发到 15% 后再用酶处理。

在此基础上,对酶 A 的剂量求最小值,试验了三个剂量值,并在 0.5h 和 1h 时测粘度。所得结果见图 5 所示。不难看出用 0.67ml/kgDM 的剂量处理 1h 是最经济的方案。延长或增加剂量均无显著效果。

用同样的方法对用酶 A 在 25% 下或用酶 C 在 15% 下处理时的剂量作研究。对于前者,至少要用 1.28ml/kgDM 的剂量处理 2h。对于后者,可用 2.67ml/kgDM 处理 0.5h。这二种结果与前述条件比,成本都高得多。

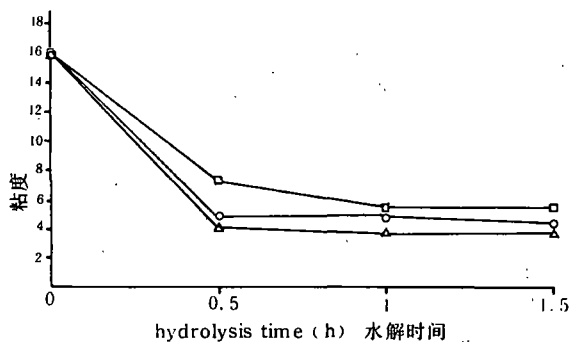


图5 用酶处理淀粉厂废水工艺的优化

—□— 0.67ml/kgDM
—◇— 1.33ml/kgDM
—△— 2.67ml/kgDM

3 结 论

本研究的结果能直接应用于淀粉工厂,在节约能耗方面有很大的经济意义。

流变学研究表明废水浓缩物在低浓度下是牛顿型流体,在高浓度下为假塑性流体。这一趋势不受温度的影响。

废水浓缩物的高粘度主要来自戊聚糖。戊聚糖酶的水解作用可以大大降低粘度,使物系趋于牛顿型。其他水解酶均无此效果。

最合适的处理工艺是将物料浓缩到含固形物 15%后用酶制剂 A 处理,最后再进一步蒸发。

较经济的处理条件为剂量 0.67ml/kgDM,处理时间 1h。这样可将物料浓缩到含固形物 47.6%左右。其粘度相当于未处理时浓缩至 28.5%的水平。

参 考 文 献

- 1 Y. POMERANZ. Wheat, Chemistry and Technology 1988, (1): A. A. C. C. U. S. A.
- 2 B. LAUNAY. 食品流变学课程讲义(法文). ENSIA, FRANCE, 1989
- 3 J. CERNING-BEROARD et al. Composition Glucidique du, Blé. Ann. Technol. Agric. 1977; 26(1), 79~ 115
- 4 C. RENARD et al. Structure et Propriétés de Pentosanes Hydrisolubles de la Farine de Blé Sci. des Aliments. 1990; 10: 283~292
- 5 T. GODFREY, J. REICHEL T. Industrial Enzymology. The Nature Press, 1983; U. S. A.
- 6 林勇. 淀粉与葡萄糖生产. 江西科技出版社, 1986
- 7 PIERCE 公司. 用 BCA 试剂测定蛋白质. 使用方法.

Enzymatic treatment of effluent from starch factory for improving evaporation efficiency

Feng Biao

(Dept. of Chem. and Chem. Eng.)

Abstract The rheological characteristics of the effluent from starch factory during evaporation were studied and a suitable mathematical model was chosen. A treatment by pentosanase could reduce greatly the viscosity and make the evaporation more complete. A number of industrial enzymes was tested, from which the best efficient one was chosen. The technological conditions of enzymatic treatment were optimized. The enzymatic treatment could increase the dry matter content of the concentrate from 28.5% to 47.6%.

Key-words starch effluent; rheology; pentosan; enzymatic treatment