氨糖发酵废液的扩散渗析-电渗析耦合脱酸及有机物回收研究

王玉祺，曹东海，刘 蕊，陈舒婷，董黎明*，于素萍

（北京工商大学，中国轻工业清洁生产和资源综合利用重点实验室，
国家环境保护食品链污染防治重点实验室，北京 100048）

摘要： 针对氨基葡萄糖发酵废液酸性强且残留大量有机物，采用扩散渗析（DD）预处理脱除废液中部分酸，之后利用电渗析（ED）对0级、1级和2级扩散渗析处理液进一步脱酸同时回收有机物，并进行生命周期评价。结果表明，扩散渗析可脱除约50%的酸，氨基葡萄糖盐酸盐（GlcN·HCl）因静电干扰、含量高而对H^+传质的影响最大，使传质系数降低61.1%。ED过程脱酸率达99.9%，浓室和极室对GlcN·HCl的回收率共达80%以上。2级扩散渗析耦合电渗析比0级扩散渗析耦合电渗析GWP（气候变化潜值）减少7.40×10^{-2} kg CO_2 eq/L。可见，多级DD-ED可有效节能并实现对废液脱酸和有机物的分离，为工业应用提供理论支持。

关键词： 扩散渗析；电渗析；发酵废液；有机物回收

中图分类号： X703；TQ028 **文献标志码：** A **文章编号：** 1007-8924(2026)01-0140-14

doi： 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2026.01.014

氨基葡萄糖（简称氨糖）是一种具有软骨再生、代谢调节和抗炎等作用[1]的功能性氨基糖。其工业化生产主要由葡萄糖经特定微生物发酵后再经酸化、过滤、浓缩等步骤制得，每吨产品需消耗2～5 t工业盐酸[2]，伴随产生高浓度酸性废液。该类废液不同于其他工业废水[3-4]，富含氨基葡萄糖、氨基葡萄糖盐酸盐[5]和氨基乙酰葡萄糖[6]等生物活性成分，进一步提取后仍具有较高经济价值且可降低废水达标处理的难度。因此，开发兼具资源回收与达标排放的绿色工艺，对推动氨糖产业清洁生产与可持续发展具有重要意义。

膜技术在酸性废水的处理[7-8]和有机物的回收[9]中有广泛应用。近年来众多研究表明，多种膜技术耦合可弥补单一膜技术的不足，如Chen等[7]发现扩散渗析（diffusion dialysis，DD）与电渗析（electrodialysis，ED）耦合处理工业金属废水可使耗水量降低50%，同时提高了酸回收率和浓度。Dai等[10]也利用DD-ED将含氨废水中的氨回收95%以上，比DD回收氨提高了2～3倍，比鸟粪石沉淀法减少了MgO的使用量和沉淀物的二次污染，且成本效益显著。许多学者[11-13]也开展了ED的全生命周期环境影响评价。但目前DD-ED技术的研究多集中于含金属盐或无机酸的废水[14-16]，尽管已有研究尝试采用DD-BMED（双极膜电渗析）

收稿日期：2025-09-26；修改稿收到日期：2026-01-07

基金项目：国家自然科学基金项目（41861124004）

第一作者简介：王玉祺（2001-），女，河北石家庄人，硕士研究生，主要研究方向为清洁生产与资源的综合利用. * 通讯作者，E-mail：donglm@btbu.edu.cn.

引用本文：王玉祺，曹东海，刘 蕊，等. 氨糖发酵废液的扩散渗析-电渗析耦合脱酸及有机物回收研究[J]. 膜科学与技术，2026，46(1)：140-153.

Citation：Wang Y Q，Cao D H，Liu R，*et al*. Research on the deacidification and organic matter recovery of glucosamine fermentation waste liquid by diffusion dialysis-electrodialysis coupling[J]. Membrane Science and Technology (Chinese)，2026，46(1)：140-153.

对有机酸回收,DD 用于提纯有机盐而 BMED 利用有机盐生成有机酸[17],但对于有机物如何干扰 DD-ED 的脱酸和离子传输的效果及影响机制还鲜有报道。

本研究采用 DD-ED 耦合工艺处理氨糖发酵废液,分析 DD 预处理过程中典型有机物对 H^+ 传质的影响规律,探讨废液耦合处理过程中有机物的迁移路径和膜污染机制,同时为降低生态影响,进行不同组合工艺生命周期评价,为该工艺的环境影响和技术可持续性提供科学支撑。

1　材料与方法

1.1　实验装置

DD 与 ED 由同一膜堆完成,如图 1 所示。由山东天维膜技术有限公司提供的 TWED-2-10 板框模块,由两块有机玻璃板(150 mm × 250 mm,30 mm厚),夹有垫片和离子交换膜(膜片尺寸 100 mm×200 mm,有效面积 0.008 4 m^2)交替排列。通过蠕动泵(购自保定思诺流体科技有限公司)实现液体流动。

1.2　实验材料

实验使用的 DD 阴离子交换膜(AEM)购自安徽中科莘阳膜科技有限公司,型号为 CJ-K07。ED 实验使用的均相阴离子交换膜和阳离子交换膜(CEM)购自金华市金秋环保水处理有限公司,型号为 A82/C82。

实验中配制的模拟废液参考山东某生物公司提供的氨糖发酵废液,使用盐酸分别与不同浓度的氨基葡萄糖盐酸盐(GlcN · HCl)、葡萄糖(Glc)、谷氨酸(Glu)、乙酸配成八种模拟料液(见表 1),设置两个浓度梯度以探究同一物质不同浓度对传质系数的影响。本研究中使用的所有化学品均为分析纯级化学品,全程使用去离子水。

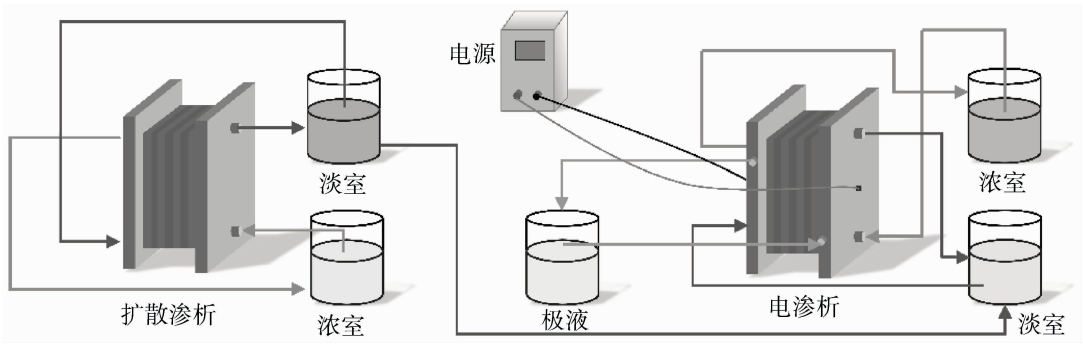


图 1　DD-ED 实验装置示意图

Fig. 1　Diagram of DD-ED experimental device

表 1　模拟料液主要组分及浓度

Table 1　Composition and concentration of simulated feed liquid

序号	酸度	物质	实际料液浓度/%(质量分数)	配制浓度	化学式	厂家	规格
1 2	2 mol/L HCl	氨基葡萄糖盐酸盐	8.58	4%(质量分数) 8%(质量分数)	$C_6H_{13}NO_5$ · HCl	上海麦克林生化科技股份有限公司	BR
3 4		葡萄糖	3.08	3%(质量分数) 9%(质量分数)	$C_6H_{12}O_6$	天津市众联化学试剂有限公司	BR
5 6		谷氨酸	0.21	0.2%(质量分数) 2%(质量分数)	$C_5H_9NO_4$	上海麦克林生化科技股份有限公司	BR
7 8		乙酸	2.45	0.5 mol/L 2 mol/L	CH_3COOH	国药集团化学试剂有限公司	≥99.7%

1.3　实验方法

本实验采用板框式膜组件,DD 模块填装一对(3 张)阴离子交换膜,淡室膜面流速控制为 1.5 cm/min,浓室为 2 cm/min,每组实验当 H^+ 浓度与上一时刻变化小于 0.05 mol/L 时停止实验。DD 实验分为两部分,第一部分采用连续式 DD[15] 分析不同背景物质对 H^+ 传质的影响;第二部分采用循环式 DD[18],对比纯盐酸与 8%(质量分数)GlcN · HCl 盐酸混合溶液不同时刻 pH 变化,以及 8%(质量分数)纯 GlcN · HCl 溶液和 GlcN · HCl 盐酸混合溶

液的总有机碳质量(以 TOC 乘溶液体积计)变化，分析 DD 过程中有机物的分离情况和脱酸率。

ED 部分填装 2 对膜，由 3 张 CEM 和 2 张 AEM 组成，以 0.1 mol/L 硫酸钠溶液作为极液，淡室、浓室和极室的体积均为 500 mL，极室和浓室膜面流速控制为 2 cm/s，淡室膜面流速为 1 cm/s，工作电流保持 1 A。实验开始后按照设定的时间间隔记录电导率、各隔室溶液体积和膜堆电压，并测量各隔室溶液的 pH 和总有机碳质量，当膜堆电阻上升＞500%时停止 ED 实验，对比不同背景下有机物的传质和脱酸规律，以上实验均在室温下进行。设置 5 种料液成分(见表 2)模拟：经 1 级 DD 处理后的葡萄糖、谷氨酸混合溶液，以及分别经 0 级、1 级和 2 级 DD 处理后的 GlcN·HCl 混合溶液。表 2 中 1～5 号料液分别模拟表 1 中 3、6、2 号料液经 DD 处理后的溶液。

表 2　ED 模拟料液主要组分及浓度

Table 2　Composition and concentration of ED simulated feed liquid

序号	处理过程	酸度	配制浓度	化学式	厂家	规格
1	1 级 DD	1 mol/L HCl	2.6%(质量分数)葡萄糖	$C_6H_{12}O_6$	天津市众联化学试剂有限公司	BR
2	1 级 DD		1.8%(质量分数)谷氨酸	$C_5H_9NO_4$	上海麦克林生化科技股份有限公司	BR
3	0 级 DD		8%(质量分数)GlcN·HCl	$C_6H_{13}NO_5$·HCl	上海麦克林生化科技股份有限公司	BR
4	1 级 DD		6.9%(质量分数)GlcN·HCl	$C_6H_{13}NO_5$·HCl	上海麦克林生化科技股份有限公司	BR
5	2 级 DD		5.9%(质量分数)GlcN·HCl	$C_6H_{13}NO_5$·HCl	上海麦克林生化科技股份有限公司	BR

1.4　分析及表征

1.4.1　数据分析

Štěpánek 等[19]在理论推导过程中采用连续式 DD 分析膜内及其两侧的传质过程，分析了溶质过膜规律，包括渗透压引起的体积变化。由于本研究采用模拟料液，仅宏观对比不同背景物质对 H^+ 传质的影响，故不考虑溶液体积变化。其中为了实现快速实时监控，H^+ 浓度根据 pH 计测量后计算得到。H^+ 通量可由菲克定律所得，见式(1)[9]。

$$J=-D\frac{\mathrm{d}C}{\mathrm{d}x} \tag{1}$$

式中：J 为 H^+ 过膜通量，mol/(m²·s)；D 为扩散系数，m²/s；$\mathrm{d}C/\mathrm{d}x$ 是 H^+ 沿 x 方向的浓度梯度，mol/m⁴。

在膜面两侧分别存在液膜Ⅰ和液膜Ⅱ，组分 r 在膜和液膜的浓度分布如图 2 所示。

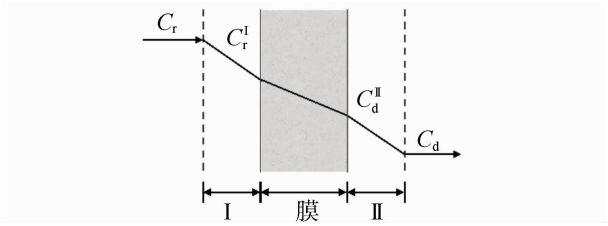


图 2　DD 膜内浓度变化示意图

Fig. 2　Diagram of concentration change in DD membrane

在稳态时，H^+ 在液膜Ⅰ中的通量 $J_Ⅰ$[mol/(m²·s)]如式(2)所示，H^+ 跨膜的通量 J_m[mol/(m²·s)]如式(3)所示，H^+ 在液膜Ⅱ中的通量 $J_Ⅱ$[mol/(m²·s)]如式(4)[18]所示。

$$J_Ⅰ=k_Ⅰ(C_r-C_r^Ⅰ) \tag{2}$$

$$J_m=P(C_r^Ⅰ-C_d^Ⅱ) \tag{3}$$

$$J_Ⅱ=k_Ⅱ(C_d^Ⅱ-C_d) \tag{4}$$

式中：$k_Ⅰ$ 为液膜Ⅰ中的传质系数，m/s；P 为膜内传质系数，m/s；$k_Ⅱ$ 为液膜Ⅱ中的传质系数，m/s；C_r 为淡室主体溶液中 H^+ 浓度，mol/L；$C_r^Ⅰ$ 为淡室中液膜Ⅰ与膜界面处 H^+ 浓度，mol/L；$C_d^Ⅱ$ 为浓室中膜与液膜Ⅱ界面处 H^+ 浓度，mol/L；C_d 为浓室主体溶液中 H^+ 浓度，mol/L。

为确定传质系数，在不考虑体积变化时，依据量纲和半经验类比的方法由式(5)～式(7)[15]分析得到式(8)[15]。

$$Sh=\frac{kd}{D} \tag{5}$$

$$Re=\frac{du\rho}{\mu} \tag{6}$$

$$Sc=\frac{\mu}{\rho D} \tag{7}$$

$$k=\frac{3D}{4d}Re^{1/2}Sc^{2/3} \tag{8}$$

式中：D 为氢离子在通道中的扩散系数，m²/s；Sh 为平面构型的舍伍德数；Re 为雷诺数；Sc 为施密特数；k($k_Ⅰ$ 或 $k_Ⅱ$)为液膜中的传质系数，m/s；d 为水力直径，m，对于两层膜之间的流动，可用两层膜之间的距离代替水力直径；u 为流体的线速度，m/s；ρ 为溶液的密度，kg/m³；μ 为溶液的黏度，kg/(m·s)。

结合以上公式，可推导出膜内传质系数[式(9)]，其变形为式(10)。

$$P=\frac{J_m}{C_r^{Ⅰ}-C_d^{Ⅱ}} \tag{9}$$

$$P=\frac{J_m}{(C_r-\frac{J_Ⅰ}{k_Ⅰ})-(\frac{J_Ⅱ}{k_Ⅱ}+C_d)} \tag{10}$$

式中:P 为膜内传质系数, m/s。

本研究中只考虑盐酸的传质过程,其他背景物质造成的共存离子竞争和膜污染所增加的传质阻力,与膜片本身的传质阻力相加,以传质系数 P 表征总传质阻力大小。

ED 处理过程中酸回收率由式(11)[9]所得:

$$\eta=(1-\frac{c_1}{c_2})\times 100\% \tag{11}$$

式中:η 为酸回收率, %; c_1 为处理终点淡室酸浓度, mol/L; c_2 为处理起点淡室酸浓度, mol/L。

有机物的分离情况由各隔室中溶液总有机碳质量(g)判断,其中膜面吸附量由式(12)、式(13)所得:

DD 膜面 TOC 附着比例=[(原料液总有机碳质量-淡室总有机碳质量-浓室总有机碳质量-管道冲洗液总有机碳质量)/原料液总有机碳质量]×100% (12)

ED 膜面 TOC 附着比例=[(原料液总有机碳质量-淡室总有机碳质量-浓室总有机碳质量-极室总有机碳质量-管道冲洗液总有机碳质量)/原料液总有机碳质量]×100% (13)

式中:总有机碳质量为溶液 TOC 乘溶液体积所得。

1.4.2　全生命周期评价和经济分析

对模拟废液的分级处理过程进行了全生命周期评价(LCA),以量化其环境影响并确定主要影响对象[20]。以处理 1 L 氨糖发酵废液为功能单位[21],系统边界采用"从摇篮到大门",如图 3 所示。基于计算发现其他环境影响指标远小于气候变化潜值(GWP)和水资源消耗(WU),本研究仅选用 GWP 和 WU 进行评估。两种指标的描述及计算来自 efootprint 系统,结果以参考物质的千克当量表示(例如 kg CO_2 eq)。由于有关膜材料上游数据缺失,参考 Mir 等[11]研究中阴阳膜的环境影响进行估计,本实验 ED 阴、阳膜共产生 GWP 0.032 kg CO_2 eq, WU 2×10^{-5} kg。DD 阴离子交换膜 GWP 0.016 kg CO_2 eq, WU 1×10^{-5} kg。

本研究 LCA 输入输出清单如表 3 所示,各数值为实验实际消耗,背景数据采用中国地区数据,其中电力能耗上游数据来源为 2023 年中国电力电网平均值。将各物质消耗及产生量输入 efootprint 系统,计算 GWP 和 WU 环境影响。计算结果与膜材料产生的环境影响累加,作为系统总体 GWP 和 WU 环境影响最终结果。

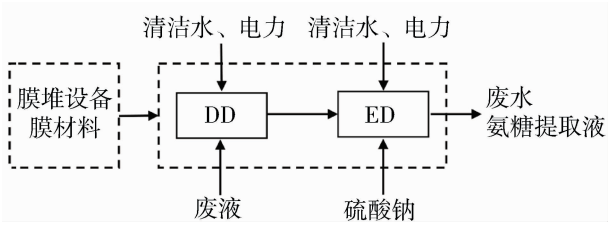


图 3　DD-ED 全生命周期系统边界

Fig. 3　The system boundary of DD-ED LCA

表 3　DD-ED 生命周期清单

Table 3　DD-ED life cycle inventory

类型	0 级 DD	1 级 DD	2 级 DD
电力能耗/(kW·h)	0.17	0.14	0.09
DD 用水/kg	0	1	2
ED 用水/kg	1	1	1
硫酸钠(极液)/g	7.1	7.1	7.1
极液用水/kg	1	1	1
废水/kg	1	2	3

1.4.3　表征

采用扫描电子显微镜[SEM, Hitachi SU-8010,日立科学仪器(北京)有限公司]结合能量色散 X 射线光谱(EDS)观察膜面的形态和元素组成。傅里叶变换红外(FTIR)光谱(Bruker, Horiba Germany Co., Ltd.)用于分析膜使用前后表面官能团和分子结构。并使用总有机碳分析仪(TOC-V, Shimadzu, Japan)测量溶液中有机物的透过率。在中性 pH 下使用 Zeta 电位分析仪测定膜电位。

2　结果与讨论

2.1　扩散渗析对料液预处理脱酸

分别加入 GlcN·HCl、葡萄糖、谷氨酸和乙酸作为背景物质,用 HCl 调整溶液 H^+ 浓度为 2 mol/L,配制 8 种料液并以纯盐酸溶液为空白组进行对照。

2.1.1　不同背景物质的主要性质及影响

每种料液均采用连续式 DD 处理 1 h,计算此过程中 H^+ 的总传质系数。如图 4 所示,实验发现在相同 H^+ 浓度下处理 1 h 后,除谷氨酸外,其余三种背景物质均表现出抑制作用,其中 GlcN·HCl 对 H^+ 传质的抑制作用最明显。

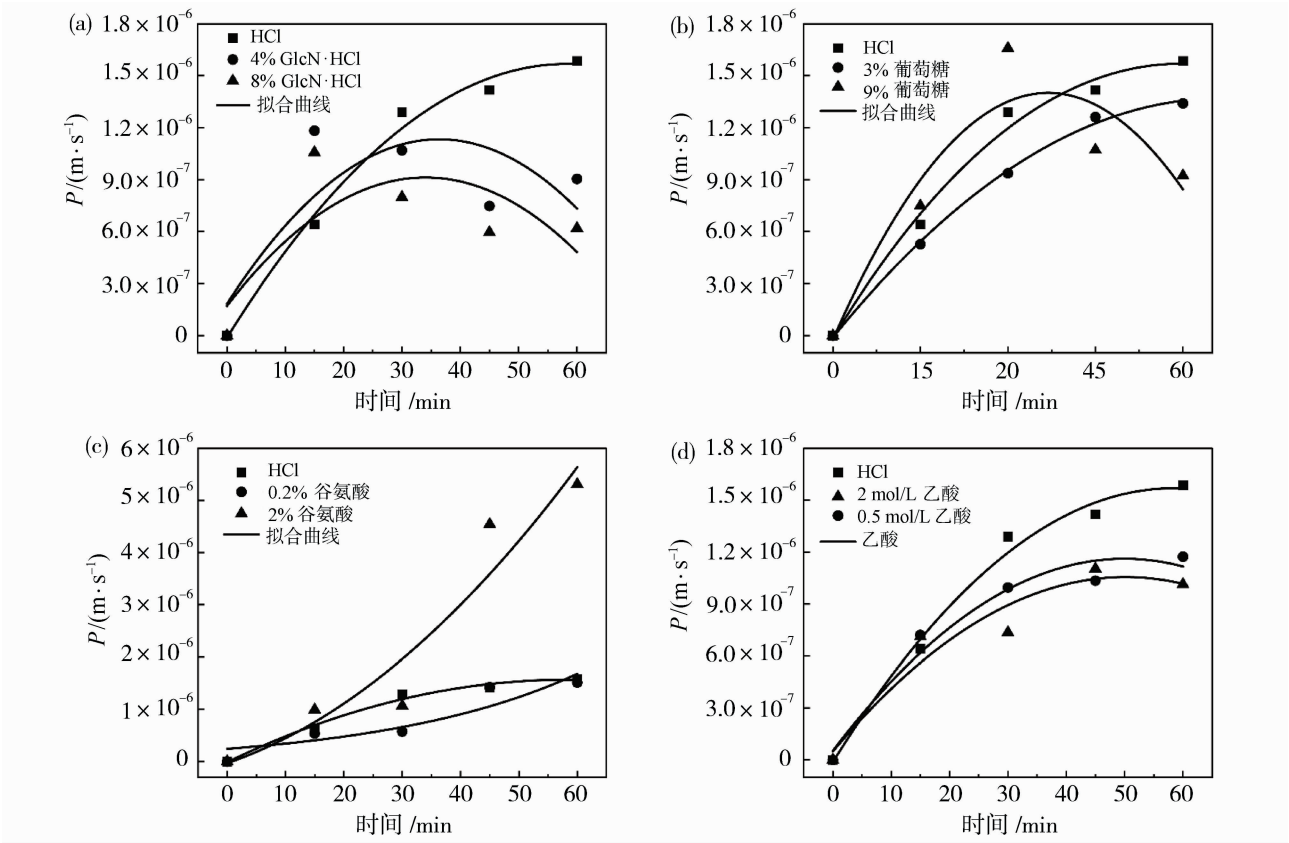


图4　不同背景物质对 H^+ 传质系数的影响：GlcN·HCl(a)；葡萄糖(b)；谷氨酸(c)；乙酸(d)

Fig. 4　Effects of different background substances on mass transfer coefficient of H^+: GlcN·HCl (a); Glc (b); Glu (c); acetic acid (d)

实验1 h后，如图4(b)所示，背景物质为3%(质量分数，以下同)和9%的葡萄糖混合溶液中 H^+ 的总传质系数比空白组分别下降了15.7%和41.9%。由于葡萄糖为非电解质，其传质动力主要为浓度差，传质能力取决于膜孔尺寸[22]，葡萄糖无法过膜时会被阻挡在膜面，阻碍 H^+ 传质或增加其迁移路径的曲折度。葡萄糖与水之间形成各类的氢键[23]，会使液体黏度增加[24]，导致传质系数下降。如图4(c)所示，背景物质为0.2%和2%的谷氨酸混合溶液中 H^+ 的总传质系数分别降低了5%和增加了234.0%。谷氨酸为两性物质，溶液pH在处理过程(−0.3～1.3)中均低于其等电点3.22，谷氨酸带正电，受静电平衡影响会与 H^+ 竞争迁移，但由于谷氨酸分子较大(0.34 nm)，可能被拦截在膜孔表面而降低 H^+ 通量[25]，高浓度时大量谷氨酸作为溶液缓冲剂维持两隔室 H^+ 浓度差，使 H^+ 传质保持较高水平。如图4(d)所示，背景浓度为0.5 mol/L和2 mol/L的乙酸混合溶液中，H^+ 的总传质系数分别降低了26.4%和36.5%。处理过程中pH(−0.3～1.1)远低于乙酸的解离常数(pK_a = 4.8)[26]，故乙酸多以分子形式存在，乙酸分子仅由浓度差迁移，只有极少部分乙酸解离，解离的 CH_3COO^- 会与 Cl^- 竞争迁移且 CH_3COO^- 分子量更大不易过膜，使 Cl^- 迁移变慢，拖累 H^+ 传质。相同pH下乙酸含量越高，阴离子的迁移越慢，对 H^+ 传质影响越明显。如图4(a)所示，背景浓度为4%和8% GlcN·HCl混合溶液中，H^+ 的总传质系数分别下降了43.1%和61.1%。GlcN·HCl在溶液中会完全解离，并由于溶液pH远低于氨基 pK_a(7.8)，最终解离为 $GlcN^+$ 和 Cl^-，受电荷平衡影响，会与 H^+ 竞争迁移。相较于已知的无机[27]或有机[28]阳离子对 H^+ 传质的抑制，GlcN·HCl因其多羟基结构导致的强溶剂化效应和空间构型，其竞争机制迥异于上述体系。研究发现[29]，溶液黏度与GlcN·HCl浓度呈线性正相关(25 ℃下斜率约为0.5)，黏度的升高会阻碍 H^+ 传质，并且高浓度下更易形成膜面有机污染。同时由于“盐效应”的促进作用，传质系数随浓度的变化率低于溶液黏度的变化

率。而与中性分子葡萄糖相比,电解质因静电竞争,浓度效应更显著。

根据上述实验,已知 GlcN · HCl 对 DD 脱酸过程影响最大,图 5(a)对比了 GlcN · HCl 盐酸混合溶液与纯盐酸溶液(空白组)循环式 DD 处理,发现在 GlcN · HCl 存在时,与空白组相似,脱除约 50% 的酸,但脱酸终点会早于空白组 2 h。

图 5(b)对比了循环式 DD 处理纯 GlcN · HCl 溶液和 GlcN · HCl 盐酸混合溶液中总有机碳质量的变化,发现混合溶液淡室中有机物减少量不大,但进入浓室的总有机碳质量却高于纯溶液。混合溶液仅 5%的总有机碳附着在膜面,而纯溶液中 16%总有机碳附着在膜面。受静电平衡作用,两种溶液中 $GlcN^+$ 都会迁移至浓室以平衡电荷,但在盐酸存在的溶液中,GlcN · HCl 的膜面吸附量明显减少可能是强酸环境破坏了 $GlcN^+$ 与膜面之间潜在的氢键等特异性相互作用,使其更易留在溶液中而非吸附在膜上。

2.1.2　影响传质的成因分析

根据膜的表面形态和元素组成可判断膜面受污染情况以及物质的截留情况。如图 6 所示,相比于空白膜面,所有膜面均未有严重的物理堵塞或无机结垢。

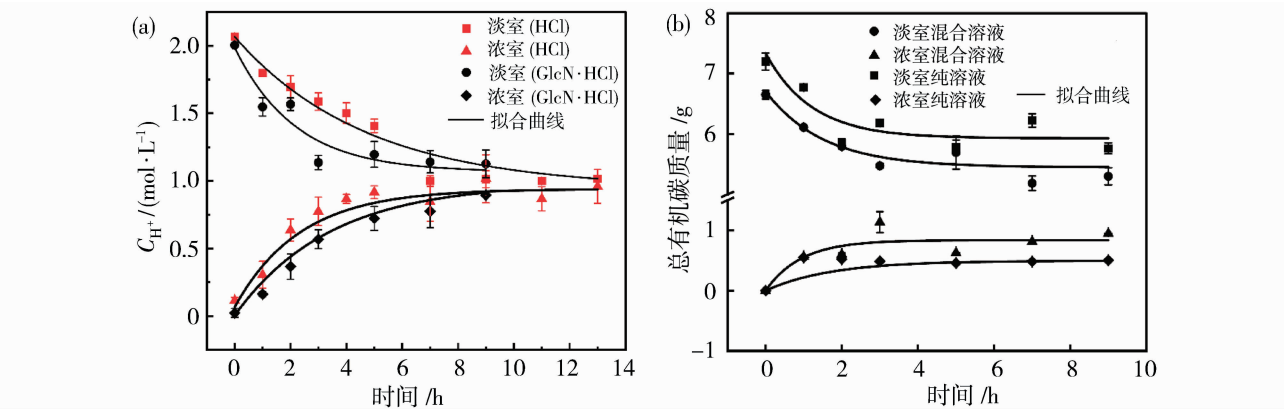


图 5　GlcN · HCl 对 DD 酸回收速率的影响(a);DD 过程总有机碳质量随时间迁移变化图(b)

Fig. 5　Effect of GlcN · HCl on acid recovery rate of DD (a); change of TOC mass migration with time in DD (b)

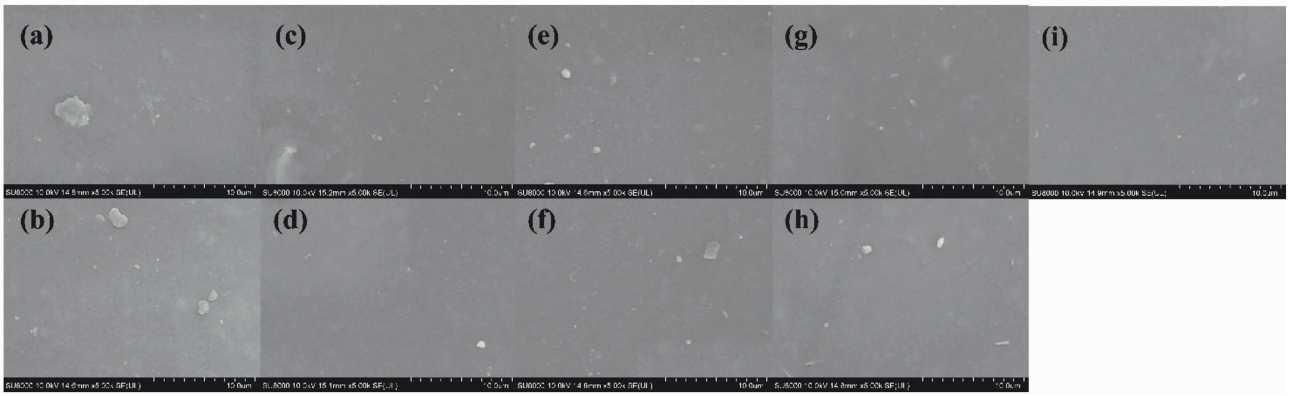


图 6　DD 膜面电镜图:3%葡萄糖(a);9%葡萄糖(b);0.2%谷氨酸(c);2%谷氨酸(d);0.5 mol/L 乙酸(e);2 mol/L 乙酸(f);4%GlcN · HCl(g);8%GlcN · HCl(h);空白(i)

Fig. 6　SEM of DD membrane surface: 3% Glc (a); 9% Glc (b); 0.2% Glu (c); 2% Glu (d); 0.5 mol/L acetic acid (e); 2 mol/L acetic acid (f); 4% GlcN · HCl (g); 8% GlcN · HCl (h); blank (i)

EDS 进一步从膜面元素含量判断影响传质的主要原因。如图 7 所示,相对于空白膜面,处理含葡萄糖料液的膜面碳元素峰值增加约 53%,说明葡萄糖已附着在膜面,阻碍了 H^+ 传质[30]。但对 H^+ 传质抑制作用最明显的 GlcN · HCl,其处理膜面碳含量与空白组相差不大,说明 GlcN · HCl 对 H^+ 传质的抑制很大程度上不是由膜污染造成,处理乙酸和谷氨酸的膜面相似,均未产生明显变化。

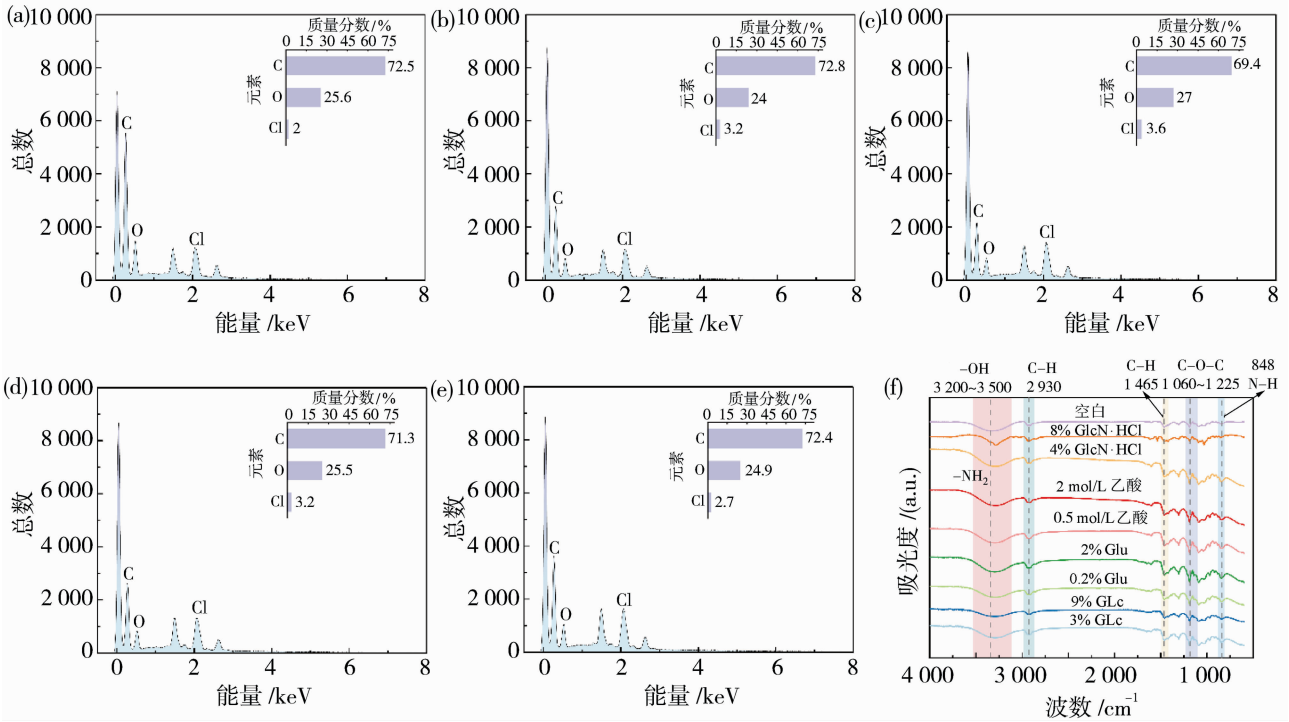


图7　DD膜面元素分析：9%葡萄糖(a)；2 mol/L 乙酸(b)；2%谷氨酸(c)；8%GlcN·HCl(d)；空白(e)；傅里叶红外光谱图(f)

Fig. 7　Element analysis diagram of DD membrane surface: 9% Glc (a); 2 mol/L acetic acid (b); 2% Glu (c); 8% GlcN·HCl (d); blank (e); FTIR (f)

图7(f)为不同膜面的傅里叶变换红外光谱图，8% GlcN·HCl 混合溶液的膜面在 3 200～3 500 cm^{-1} 有 GlcN·HCl 的氨基(－NH_2)的特征吸收[31]，与原有的－OH 峰叠加，导致峰形变化。通过测量膜面 Zeta 电位(空白膜 2.29 mV、处理纯盐酸后－2.01 mV、处理 GlcN·HCl 后 0.02 mV)可知，膜面会有部分 Cl^- 残留使膜面 Zeta 电位下降，但处理 GlcN·HCl 后膜面 Zeta 电位高于纯盐酸组，表明质子化的氨基－NH_3^+[32] 附着在膜面，使 H^+ 跨膜传递的 Donnan 势垒升高[33]。1 060～1 225 cm^{-1} 位置 C－O－C[34-35] 和 3 200～3 500 cm^{-1} 位置－OH[34] 特征峰变化，说明氨基葡萄糖分子上的亲水基团和吡喃糖环也对膜面基团改性[36]，在处理过程中－OH 可能与水产生新的氢键，在膜面形成一层水合分子层，使 H^+ 需穿过更长的传质通道，扩散路径更曲折，需要额外的能量来分解水合层屏障[37]，传质效率降低。

氨糖发酵废液中的主要物质 GlcN·HCl 为脂肪族亲水性有机物，相比芳香族、疏水性有机物，其更不易因疏水性吸附在 AEM 上产生不可逆膜污染[38]。与文献[39-40]对比发现，本研究中膜污染形成过程慢、程度轻。实验结果与有机物的类型表明 GlcN·HCl 所造成的污染较轻，可通过设置合理的化学清洗周期使 DD 具备长期稳定的运行潜力。

2.2　电渗析对料液的深度处理

上述已知 DD 处理后，脱除原料液中约 50%的酸，研究将进一步采用 ED 处理以达到回收其中高值有机物的目的。

2.2.1　H^+ 迁移规律与脱酸效率

对五种模拟料液采用 ED 处理，据图 8(a)、8(b)可知，三种级别 DD-ED 耦合工艺在处理终点脱酸率均能达到 99.9%，而三种级别 DD 出水经 ED 处理的时间比为 1∶2∶4，这与三种溶液中 H^+ 浓度成线性相关(R^2＝0.999)，证明每增加一级 DD 可将 ED 处理时间缩短为上一级的二分之一，处理时间符合 Nernst-Planck 方程中浓度梯度主导机制，证明在 ED 处理过程中，背景有机物未显著阻滞 H^+ 传质。结合图 8(c)、8(d)可知，不同有机物对 ED 过程脱酸均不造成严重抑制，脱酸率可达 99.9%。

据图 9 可知，五种料液在运行初期，浓室电导率均迅速增加而后增加变缓，说明前期传质阻力小，传质速度快，与图 8 中 H^+ 浓度变化相似。由此可推测 H^+ 的传质过程集中在 ED 初期。

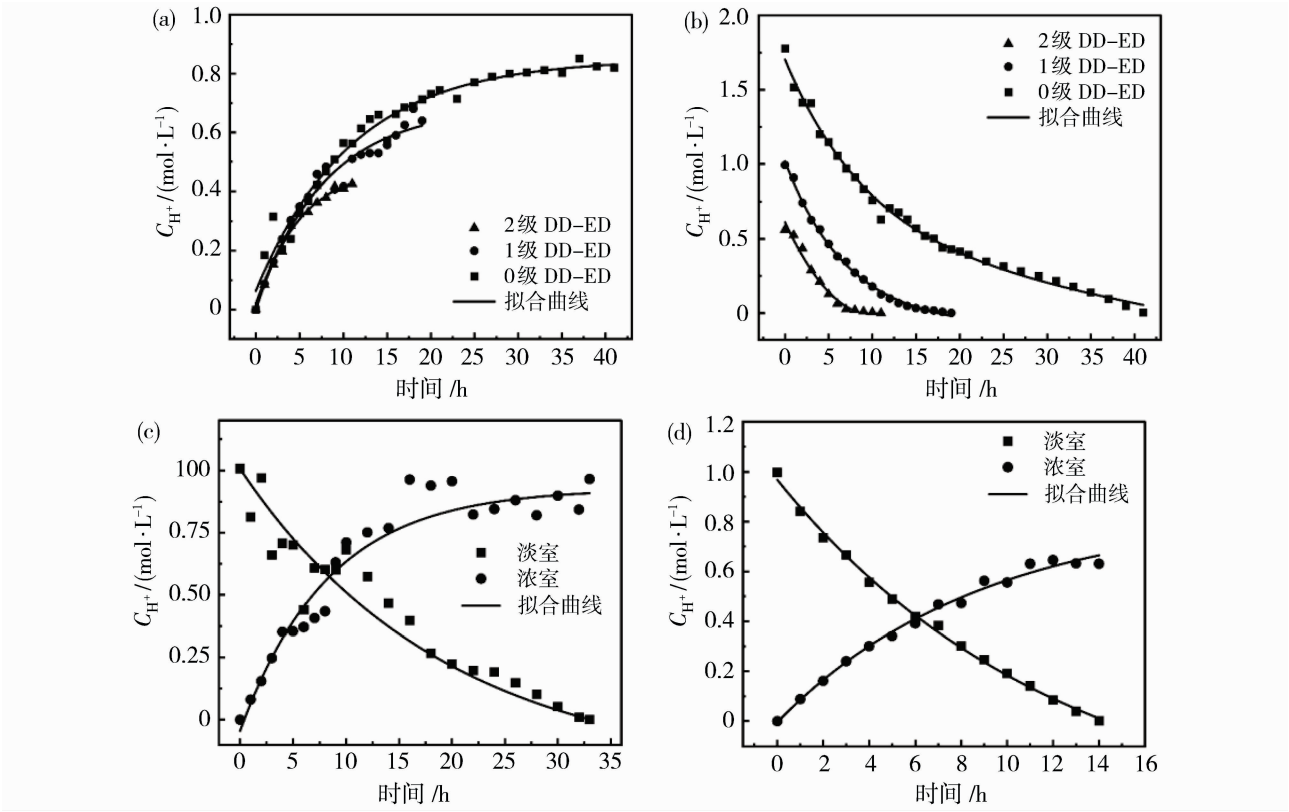


图 8　不同有机物背景下 ED 过程浓、淡室 C_{H^+} 变化趋势:GlcN · HCl 浓室(a);GlcN · HCl 淡室(b);谷氨酸(c);葡萄糖(d)

Fig. 8　Change of C_{H^+} in different compartment of ED under different background substances: GlcN · HCl concentrate compartment (a); GlcN · HCl dilute compartment (b); Glu (c); Glc (d)

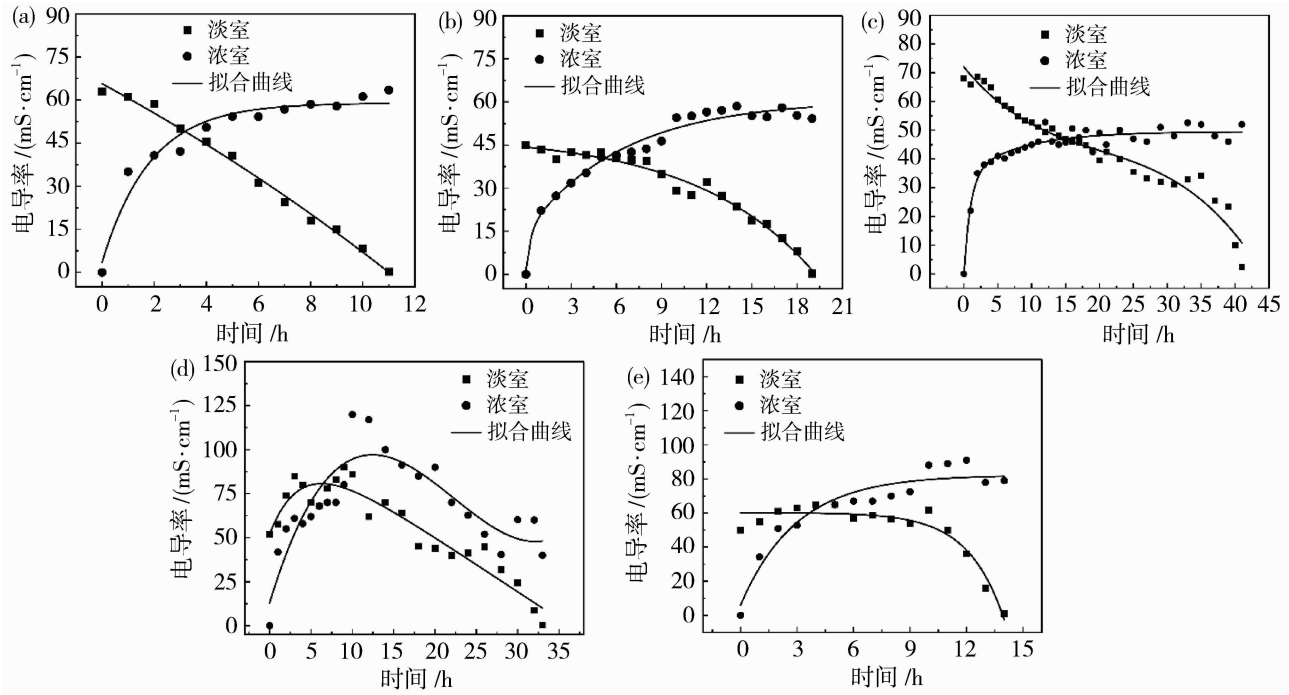


图 9　不同有机物背景下 ED 浓、淡室电导率变化:2 级 DD GlcN · HCl(a);1 级 DD GlcN · HCl(b);0 级 DD GlcN · HCl(c);Glu(d);Glc(e)

Fig. 9　Variation diagram of conductivity in different compartment of ED under different background substances: two-stage DD of GlcN · HCl (a); one-stage DD of GlcN · HCl (b); zero-stage DD of GlcN · HCl (c); Glu (d); Glc (e)

2.2.2 有机物跨膜迁移的差异性

图10为ED过程总有机碳质量随时间的变化。如图10(d)所示，只有少量葡萄糖因浓度差作用扩散到到浓室和极室。谷氨酸和GlcN·HCl受电场力作用跨膜迁移，在处理终点，淡室中的总有机碳质量在0附近。总有机碳质量的变化斜率随时间逐渐增大，说明随着ED过程持续，电场力对带电有机物的驱动作用逐渐占据主导，同时浓差极化缓解，使迁移速率加快。结合2.2.1节对ED全过程的离子迁移分析，受分子大小、界面极化和膜面离子动态变化等因素影响，在处理模拟废液时前1/2时间主要以脱酸为主，后1/2迁移带电有机物。

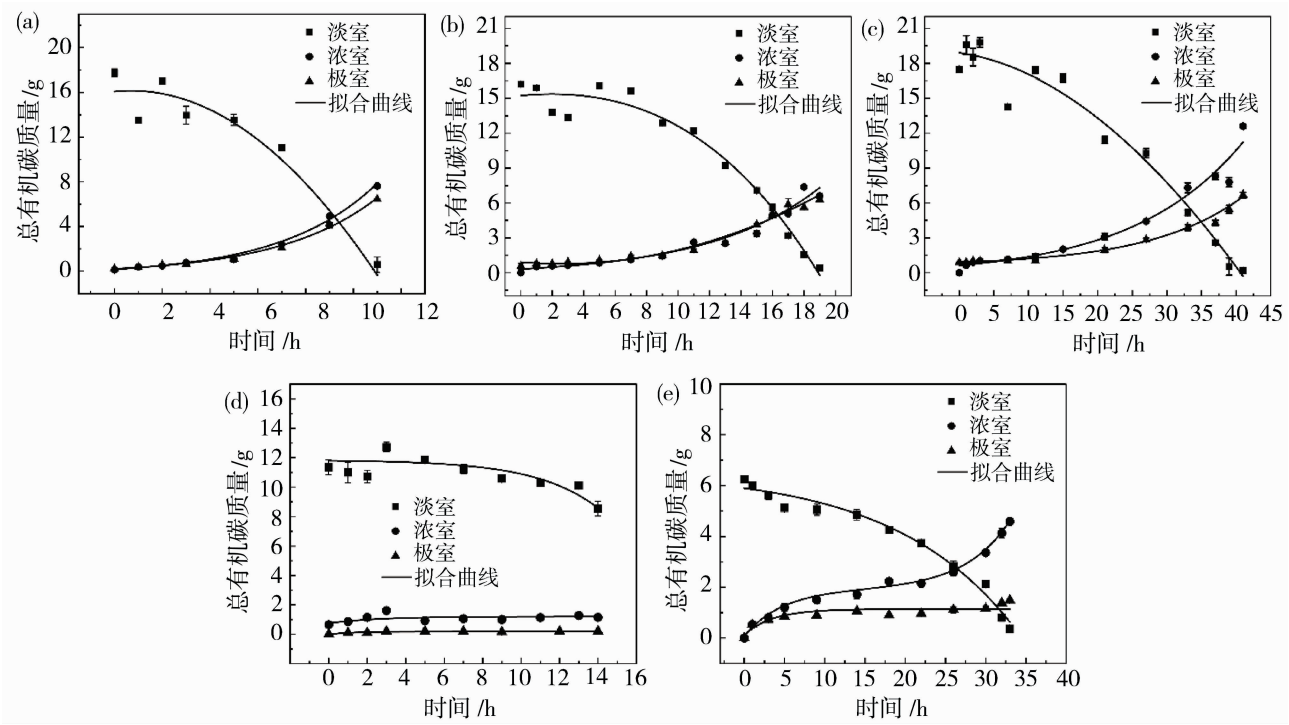


图10　五种模拟料液ED过程总有机碳质量随时间迁移变化：2级DD GlcN·HCl(a)；1级DD GlcN·HCl(b)；0级DD GlcN·HCl(c)；葡萄糖(d)；谷氨酸(e)

Fig. 10　Change of TOC mass migration with time of five kinds of simulated feed liquids in ED process: two-stage DD of GlcN·HCl (a); one-stage DD of GlcN·HCl (b); zero-stage DD of GlcN·HCl (c); Glc (d); Glu (e)

如图10所示，谷氨酸和GlcN·HCl在处理终点淡室中的总有机碳质量均在0附近，在强酸性环境下二者主要以阳离子形式通过CEM进入浓室和极室。而部分谷氨酸可能以分子形式通过AEM[31]进入浓室。如表4所示，三种GlcN·HCl处理液的膜面吸附量均高于处理谷氨酸的膜面，可能是由于GlcN·HCl具有更大的分子尺寸和刚性环状结构(葡萄糖胺)，增强了位阻效应，影响其在膜相中的扩散[41]。在三种GlcN·HCl处理液中迁移至浓室和极室的总有机碳质量所占比例相差不大，两室累计均达80%以上。而膜面有机物的吸附量随DD级数的增加而增多，与DD相似，可能是由于酸性强的环境抑制了GlcN·HCl与膜面的吸附。电渗析可有效分离废液中葡萄糖与带电有机物，分离效率达90%以上。

表4　三种有机物电性与TOC迁移路径的定量关系

Table 4　Electrical properties of three organic compounds and quantitative relationship of TOC migration path

物质	电性	浓室迁移率/%	极室迁移率/%	膜面吸附/%
葡萄糖	中性	9	1	20
谷氨酸	两性离子	72	23	5
2级DD GlcN·HCl处理液	阳离子	44	36	17
1级DD GlcN·HCl处理液	阳离子	42	38	14
0级DD GlcN·HCl处理液	阳离子	55	38	7

2.2.3　膜面变化及其影响机制

如图 11 所示,在 19～41 h 处理后电渗析膜面均未观察到明显的沉积物或结构破坏,这与 DD 实验结果一致。对于离子交换膜,经过 41 h 的工艺过程[图 11(e)、11(f)],许多研究已证明其效能与膜面形态可能受到影响,甚至出现明显污垢[39-40],而本研究中膜面相对清洁。说明 H^+ 通道相对畅通,但膜面是否发生了分子层面的变化仍需进一步探讨。

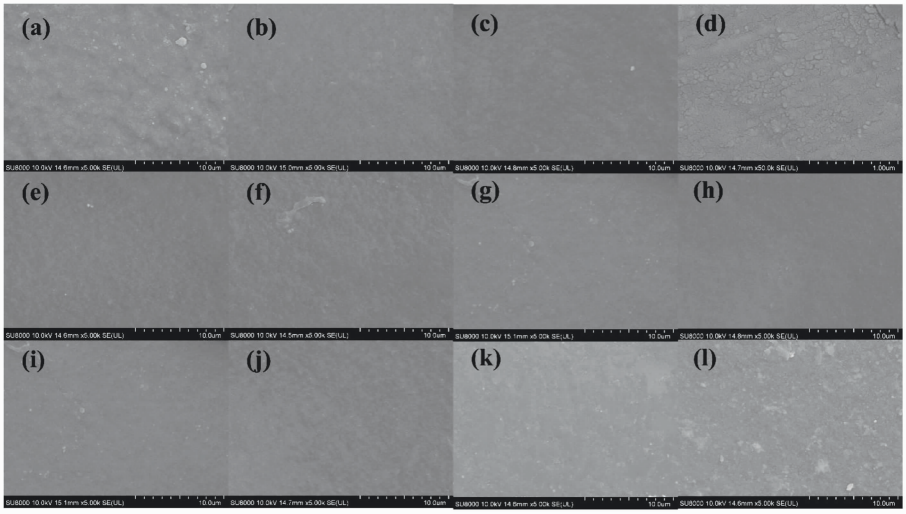


图 11　五种模拟料液 ED 膜面电镜图:2 级 DD-ED 阳(a);2 级 DD-ED 阴(b);1 级 DD-ED 阳(c);1 级 DD-ED 阴(d);0 级 DD-ED 阳(e);0 级 DD-ED 阴(f);葡萄糖-阳(g);葡萄糖-阴(h);谷氨酸-阳(i);谷氨酸-阴(j) ;blank 阳(k); blank 阴(l)

Fig. 11　SEM of ED membrane surface: two-stage DD-ED CEM (a); two-stage AEM (b); one-stage DD-ED CEM (c); one-stage DD-ED AEM (d); zero-stage DD-ED CEM (e); zero-stage DD-ED AEM (f); Glc CEM (g); Glc AEM (h) ; Glu CEM (i); Glu AEM (j); blank CEM (k); blank AEM (l)

如图 12 所示,在 3 300 cm^{-1}[31] 和 1 640 cm^{-1} 处 N—H[42] 特征峰的变化,说明有机物中 N—H 可能与膜面形成了新的氢键。图 12(a)中,1 100 cm^{-1} 处 C—O—C[34] 特征峰减弱,说明有机物已在膜面覆盖导致膜面特征基团变化。图12(b)中,1 130 cm^{-1}～1 230 cm^{-1}处的磺酸基的 S═O 特征峰[43] 发生变形,说明阳膜的荷电基团(—SO_3^-)可能与有机物阳离子基团(如 $GlcNH_3^+$ 的伯氨基)发生了静电吸引。根据膜面 FTIR 图中特征峰变化发现有机物通过氢键和静电吸引等原因已吸附在膜面。

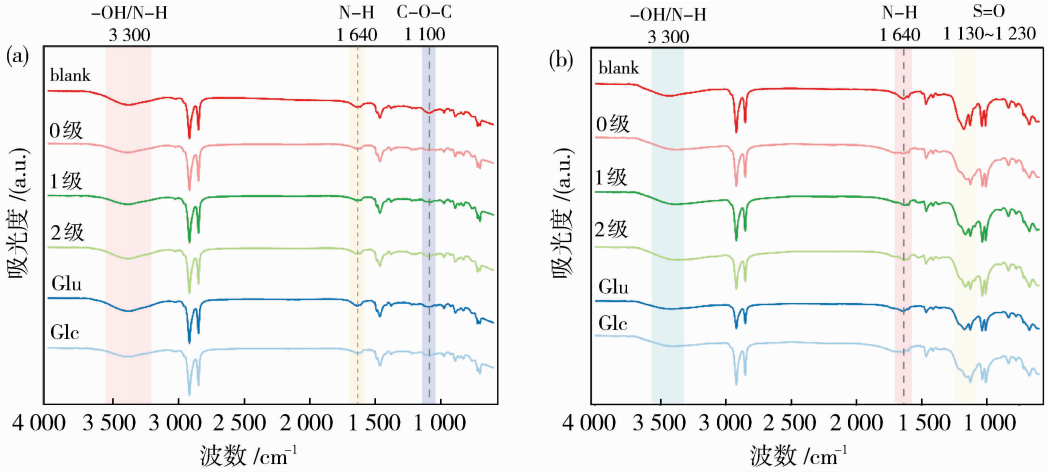


图 12　ED 傅里叶红外光谱图:AEM(a);CEM(b)

Fig. 12　ED-FTIR: AEM (a); CEM (b)

图13(a)中三种膜面的Zeta电位相对于空白膜都有不同程度的变化，其中处理氨糖的CEM膜面Zeta电位的增加进一步证明$GlcNH_3^+$与膜面发生静电吸引，而残留的Cl^-是使所有AEM的Zeta电位下降的主要原因。已有研究表明，污染物的疏水性越高，离子交换膜对其吸附力越强[38]，而GlcN·HCl具有强亲水性，对离子交换膜的污染较慢，同时在极酸的条件(pH≤2)下，完全质子化的谷氨酸在CEM上的静电吸附作用减弱[44]。调查发现，膜电位差会受到结垢的强烈影响，许多研究测量该值以追踪膜污染发展[45]，Phukan等[39]研究发现膜污染形成后，电压曲线会变得更陡峭，运行仅3 h后电压可上升至初始值的2倍。图13(b)为运行41 h膜堆电压变化，除运行前3 h和最后1h由于浓室/淡室中离子浓度低导致电压较高外，在稳态运行期间电压变化趋于平坦。综上所述，在实际工业处理时ED工段具备长期稳定运行潜力。

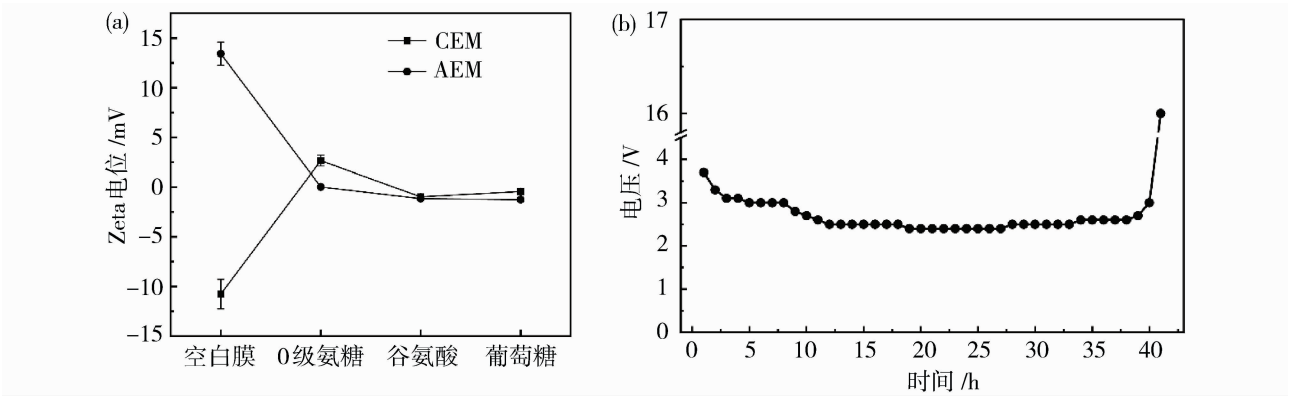


图13　电渗析膜面Zeta电位(a)；0级DD-ED膜堆电压变化图(b)

Fig. 13　Zeta potential of ED membrane (a); zero-stage DD-ED membrane stack voltage (b)

2.3　生命周期评价

对氨糖发酵废液处理全过程进行生命周期评价，以评估多级DD-ED耦合工艺与单独ED处理过程中的环境影响。经efootprint计算处理1 L原料液0级、1级和2级DD所产生的GWP分别为2.17×10^{-1} kg CO_2 eq、1.85×10^{-1} kg CO_2 eq和1.27×10^{-1} kg CO_2 eq。与膜材料的环境影响累加后0级、1级和2级DD的GWP分别为2.50×10^{-1} kg CO_2 eq、2.33×10^{-1} kg CO_2 eq和1.76×10^{-1} kg CO_2 eq。其中2级较0级DD的GWP减少7.40×10^{-2} kg CO_2 eq，占0级DD的29.6%，与文献[46]中膜技术改进后GWP的减少量24%相比，具有实用价值。如图14所示，运行过程能耗对GWP环境影响占比最大，研究发现最高达97.7%[47]，对比ED处理海水[48](3×10^{-3}～6×10^{-3} kW·h/L)和有机溶液[12-13]的能耗(2.7×10^{-2}～1.79×10^{-1} kW·h/L)，可知2级DD(能耗9.0×10^{-2} kW·h/L)产生的环境影响在可接受范围。与之不同的是，经累加efootprint结果与膜材料的环境影响所得0级、1级和2级DD的WU分别为2.29 kg/L、3.35 kg/L和4.51 kg/L，2级比0级和1级分别增加了2.22 kg/L和1.16 kg/L，随DD级数的增加DD用水所产生的WU占比逐渐增加(如图14)，由此可知ED工段越长对WU的影响越小。随DD级数的增加，GWP在减小而WU增加，将中性轻污水替代清洁水输入DD段可实现减少WU的目的。实际应用可根据工程实际问题，选择更侧重的工艺组合方式。

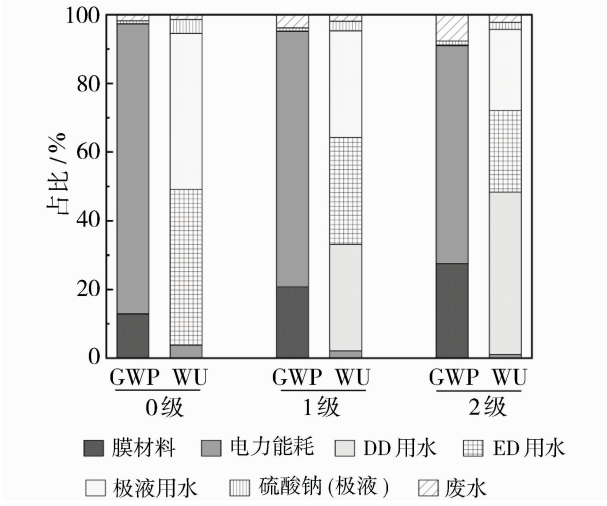


图14　三种工艺组合中各部分环境影响占比

Fig. 14　Proportion of environmental impact of each part in the three process

3　结论

1) 本研究采用 DD-ED 耦合工艺处理氨糖发酵废液,DD 过程可脱除原料液中约 50%的酸,不同级别 DD 不影响耦合工艺最终脱酸效率,但每增加一级 DD 可使 ED 处理时长缩短 1/2。DD 过程中带电大分子 GlcN · HCl 对 H^+ 传质的影响最大,使传质系数降低 61.1%,其对膜面固定基团产生的静电干扰作用和黏度作用是传质系数降低的主要原因,整个过程膜污染程度低,具备稳定应用潜力。

2) ED 过程脱酸率达 99.9%,传质过程中有机阳离子会与 H^+ 竞争迁移,由于有机物离子半径大,传质发生在 ED 后程,浓室和极室溶液中对 GlcN · HCl 回收率共达 80%以上,溶液酸性越强 GlcN · HCl 越不易吸附在膜面。有机物与膜面固定基团发生静电吸引,改变其原有性质,但膜面依旧未形成明显污染,具备稳定应用潜力。

3) LCA 分析 0 级、1 级、2 级耦合工艺,发现多级 DD 预处理脱酸可减少纯 ED 过程的 GWP 值,2 级 DD-ED 的 GWP 比 0 级 DD-ED 减少了 29.6%,不仅减少环境影响还具有经济优势。但 ED 工段的增长有助于减少耦合工艺的水资源消耗。多种耦合工艺的环境影响分析为实际生产的选择提供了理论依据。

参考文献:

[1] Ahuja V, Bhatt A K, Sharma V, *et al*. Advances in glucosamine production from waste biomass and microbial fermentation technology and its applications [J]. Biomass Convers Biorefin, 2025, 15(2): 1643-1665.

[2] 山东润德生物科技有限公司. 一种制备氨基葡萄糖盐酸盐的方法:中国, CN201910658842.9[P]. 2019-09-20.

[3] 李福勤, 王世奕, 梁　桢, 等. 扩散渗析-纳滤分离工艺资源化再生钢铁酸性脱硫废水的试验研究[J]. 工业水处理,2024, 44(11): 1-16.

[4] 张　满, 赵立新, 冯　炘, 等. 扩散渗析法回收废铅膏电解液中硫酸的实验研究[J]. 天津理工大学学报, 2024, 40(3): 135-139.

[5] 于传平. 氨基葡萄糖盐酸盐结晶热力学与晶体形态研究[D]. 济南:山东建筑大学, 2024.

[6] Zhou X, Liu Q, Chen X, *et al*. Enzymatic hydrolysis of chitinous wastes pretreated by deep eutectic solvents into *N*-acetyl glucosamine [J]. Polym Degrad Stab, 2024, 227: 110907.

[7] Chen Q, Zhang G, Liu R, *et al*. Integration of concentration and electro-driven membrane system for effective water-saved acid recycling performance [J]. Resour Conserv Recycl, 2023, 191: 106885.

[8] 张　莉, 娄玉峰, 蓝　靖, 等. 膜集成工艺在处理铝箔腐蚀废酸中的应用研究[J]. 离子交换与吸附,2024, 40(4): 330-338.

[9] Nazir A, Khan K, Maan A, *et al*. Membrane separation technology for the recovery of nutraceuticals from food industrial streams [J]. Trends Food Sci Technol, 2019, 86: 426-438.

[10] Dai Z, Chen C, Li Y, *et al*. Hybrid donnan dialysis-electrodialysis for efficient ammonia recovery from anaerobic digester effluent [J]. Environ Sci Ecotechnol, 2023, 15: 100255.

[11] Mir N, Yuzer B, Bicer Y. Photo-electrodialysis for brackish water desalination: A life cycle sustainability assessment from experimental insights [J]. Energy Technol, 2025, 13(9): 2402079.

[12] 杨　露, 祝海涛, 吴雅琴, 等. 电渗析用于高含盐葡萄糖溶液的脱盐处理[J]. 水处理技术,2021, 47(5): 47-51, 56.

[13] 汪耀明, 潘升东, 徐铜文. 电渗析技术在木糖醇酸水解法制备中的应用[J]. 化工学报,2015, 66(9): 3529-3534.

[14] 赵宗良, 郭红霞, 林育群, 等. 高浓度硝酸溶液的扩散渗析过程研究[J]. 膜科学与技术,2022, 42(1): 110-114.

[15] 孙　帅, 孙宏骞, 宋　静, 等. 动态扩散渗析法回收盐酸的实验与模型分析[J]. 过程工程学报,2021, 21(1): 57-63.

[16] Sarkar S, Hossain S M, Sharma R, *et al*. Harnessing imidazole containing crosslinked AEM for HCl resurrection from industrial spent effluent by integrated diffusion dialysis and electrodialysis: Effect of small and macromolecular crosslinker [J]. Chem Eng J, 2023, 477: 147009.

[17] Xue S, Wu C, Wu Y, *et al*. An optimized process for treating sodium acetate waste residue: Coupling of diffusion dialysis or electrodialysis with bipolar membrane electrodialysis [J]. Chem Eng Res Des, 2018, 129: 237-247.

[18] Gueccia R, Randazzo S, Martino D C, *et al*. Experimental investigation and modeling of diffusion dialysis for HCl recovery from waste pickling solution [J]. J Environ Manage, 2019, 235: 202-212.

[19] Štěpánek V, Palatý Z, Bendová H. Modeling and numerical analysis of counter-current dialyzer with chemical reaction in stripping solution[J]. Chem Eng Sci, 2020, 221: 115641.

[20] 严家辉,何 松,王珺瑶,等. 基于烟生命周期分析的直接空气碳捕集技术可持续性研究[J/OL]. 中国环境科学,1-12[2025-09-24]. https://doi.org/10.19674/j.cnki.issn1000-6923.20250801.003.

[21] Mirkhalafi S, Mohammadnezhad B, Mousazadehgavan M, *et al*. Technical and environmental sustainability of pharmaceutical wastewater treatment using Ce-NaY zeolite-modified polyethersulfone (PES) membranes: A life cycle assessment approach[J]. ACS ES&T Water, 2025, 5(7): 3818-3830.

[22] Wang R, Xue J, Meng X, *et al*. Separation of lithium and imidazolium ions by monovalent selective cation exchange membrane[J]. Sep Purif Technol, 2025, 370: 133333.

[23] Caccamo M T, Magazù S. Investigation of glucose-water mixtures as a function of concentration and temperature by infrared spectroscopy[J]. Int J Mol Sci, 2023, 24(3): 2564.

[24] 李碧珠, 徐正康, 叶晓蕾, 等. 葡萄糖浆在不同影响因素下的粘度特性研究[J]. 食品工程,2018, (1): 53-55.

[25] Ren H, Wang Q, Zhang X, *et al*. Membrane fouling caused by amino acid and calcium during bipolar membrane electrodialysis [J]. J Chem Technol Biotechnol, 2008, 83(11): 1551-1557.

[26] Kienberger M, Weinzettl C, Leitner V, *et al*. (Selective) Isolation of acetic acid and lactic acid from heterogeneous fermentation of xylose and glucose[J]. Chem Eng J Adv, 2023, 16: 100552.

[27] Palatý Z, Bendová H. Continuous dialysis of sulphuric acid and sodium sulphate mixture[J]. J Membr Sci, 2016, 497: 36-46.

[28] 李传润, 王虎传, 张 旭, 等. 扩散渗析法回收精氨酸生产中的盐酸[J]. 膜科学与技术,2012, 32(4): 102-106.

[29] Ciocirlan O, Brinzei M, Stefaniu A. Solvation behavior of chitosan monomers in aqueous [Hmim]Cl solutions. Experimental and DFT studies[J]. J Mol Liq,2024, 41: 125878.

[30] 刘 娇, 丁 亮, 吴 亮, 等. 电场辅助制备分层多孔扩散渗析膜[J]. 膜科学与技术,2019, 39(3): 70-78.

[31] Wang R, Wang Q, Wang Y, *et al*. Insights into the transport mechanism of acidic amino acids across a cation-exchange membrane: Glutamate as a case study [J]. J Membr Sci, 2025, 718: 123666.

[32] Ávila-Avilés R D. Quantum chemical analysis of isomerization and protonation of amino group in D-glucosamine[J]. MRS Commun, 2023, 13(6): 1303-1308.

[33] Wang W, Zhang Y, Wang C, *et al*. Simultaneous manipulation of membrane enthalpy and entropy barriers towards superior ion separations[J]. Angew Chem Int Ed, 2024, 63(37): e202408963.

[34] Naik N S, Nellur U, Nagaraja K K, *et al*. Mechanism underlying anion-sieving in poly(ionic liquid)-based membrane: Effective acid recovery from engineering waste[J]. J Membr Sci, 2025, 713: 123349.

[35] 周培根,尤瑜敏,戚晓玉,等. 氨基葡萄糖盐酸盐的制备及其某些性质[J]. 水产学报,2000, (1): 76-80.

[36] Nare bska A, Kurantowicz M, Staniszewski M. Separation of fermentation products by membrane techniques. Ⅳ. Electrodialytic conversion of carboxylates to carboxylic acids[J]. Sep Sci Technol, 2001, 36(3): 443-455.

[37] Mancini E, Ramin P, Styrbæck P, *et al*. Separation of succinic acid from fermentation broth: Dielectric exclusion, Donnan effect and diffusion as the most influential mass transfer mechanisms[J]. Sep Purif Technol, 2022, 281: 119904.

[38] 李斌玉, 赵有璟, 王 敏, 等. 电渗析离子交换膜污染机理及控制策略[J]. 化工进展,2025, 44(10): 5532-5546.

[39] Phukan R, Guttierez L, De Schepper W, *et al*. Short term fouling tests on homogeneous and heterogeneous anion-exchange membranes from food and bio-based industrial streams: Foulant identification and characterization[J]. Sep Purif Technol, 2023, 322: 124247.

[40] Zhao Z, Shi S, Cao H, *et al*. Comparative studies on fouling of homogeneous anion exchange membranes by different structured organics in electrodialysis[J]. J Environ Sci, 2019, 77: 218-228.

[41] Meng J, Shi L, Wang S, *et al*. Membrane fouling during nutrient recovery from digestate using electrodialysis: Impacts of the molecular size of dissolved organic matter[J]. J Membr Sci,2023, 685: 121974.

[42] Suhag S, Kumar P, Mandal J R, *et al*. Functionalized graphene oxide-modified sulfonated poly(2,6-dimethyl-

1,4-phenylene oxide) based thermal-resistance anti-fouling bi-functional cation exchange membrane for electrodialytic desalination[J]. Desalination, 2024, 578: 117454.

[43] Ding W T, Huo H Q, Sun D, *et al*. Surface implantation of ionically conductive polyhydroxyethylaniline on cation exchange membrane for efficient heavy metal ions separation[J]. J Environ Chem, 2024, 12(1): 111760.

[44] Persico M, Mikhaylin S, Doyen A, *et al*. Formation of peptide layers and adsorption mechanisms on a negatively charged cation-exchange membrane[J]. J Colloid Interface, 2017, 508: 488-499.

[45] Bukhovets A, Eliseeva T, Oren Y. Fouling of anion-exchange membranes in electrodialysis of aromatic amino acid solution[J]. J Membr Sci, 2010, 364(1): 339-343.

[46] Chen J, Dai R, Wang Z. Closing the loop of membranes by recycling end-of-life membranes: Comparative life cycle assessment and economic analysis[J]. Resour Conserv Recycl, 2023, 198: 107153.

[47] Xue N, Lu J, Gu D, *et al*. Carbon footprint analysis and carbon neutrality potential of desalination by electrodialysis for different applications[J]. Water Res, 2023, 232: 119716.

[48] Alrashidi A, Aleisa E, Alshayji K. Life cycle assessment of hybrid electrodialysis and reverse osmosis seawater desalination systems[J]. Desalination, 2024, 578: 117448.

Research on the deacidification and organic matter recovery of glucosamine fermentation waste liquid by diffusion dialysis-electrodialysis coupling

WANG Yuqi, CAO Donghai, LIU Rui, CHEN Shuting, DONG Liming, YU Suping

(Key Laboratory of Cleaner Production and Integrated Resource Utilization of China National Light Industry, State Environmental Protection Key Lab of Food Chain Pollution Control, Beijing Technology and Business University, Beijing 100048, China)

Abstract: For glucosamine fermentation waste liquid with strong acidity and a large amount of residual organic matter, this study employed diffusion dialysis (DD) to pretreat the waste liquid and remove part of acid. Subsequently, electrodialysis was used to further deacidify the zero-stage, first-stage and second-stage diffusion dialysis treated liquid and recover the organic matter at the same time. A life cycle assessment was also conducted. Results showed that DD removed approximately 50% of the acid. The high concentration of glucosamine hydrochloride (GlcN · HCl) caused the strongest inhibition of H^+ mass transfer due to electrostatic interference, reducing the mass transfer coefficient by 61.1%. The ED process achieved an acid removal efficiency of 99.9%, with combined recovery of GlcN · HCl in the concentrate and electrode compartment exceeding 80%. The GWP value of the two-stage DD-ED process was 7.40×10^{-2} kg CO_2 eq/L lower than that of the zero-stage DD-ED process. Thus, the multi-stage DD-ED process effectively saved energy, separated acid from organic matter in waste liquid, and provided theoretical support for industrial application.

Key words: diffusion dialysis; electrodialysis; fermentation waste liquid; recovery of organic matter