

采用超滤技术纯化甘露醇

薛德明¹, 王炳南¹, 刘洪武², 冯启忠², 徐相卿², 裴振清²

(1. 国家海洋局杭州水处理技术研究开发中心, 浙江 杭州 310012;

2. 青岛胶南明月海藻工业有限责任公司, 山东 胶南 266400)

摘要:本文开发了采用聚砜中空纤维超滤装置改造传统的由海带生产甘露醇的纯化工艺过程。经工业化生产连续一年运行的实际结果表明, 装置性能稳妥可靠, 单只膜组件透过液流量稳定保持在 520L/h 以上。包括设备折旧、电费、化学试剂以及劳动力费用在内, 每生产 1 吨甘露醇仅增加成本 94.2 元, 且产品质量明显提高, 显著地提高了产品在国内外市场上的竞争能力。

关键词:膜技术; 超滤; 纯化; 海藻加工业; 甘露醇

中图分类号: TQ028.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-3770(2002)05-0284-04

我国从海带中提取甘露醇的传统工艺是离心水洗重结晶法。由于海带浸泡水中除了含甘露醇外, 尚含有大量泥沙、悬浮物、无机盐、褐藻糖胶、有机物、色素等杂质。仅靠离心水洗和活性炭吸附很难将其去除干净。因此我国生产的甘露醇在纯度和色泽上很难与国外产品抗衡。而国外甘露醇净化中已经使用了膜分离技术, 取得了良好效果。因此, 采用先进的膜分离技术改造我国甘露醇生产工艺具有迫切的现实意义。为此, 自 20 世纪 80 年代后期起, 国家海洋局杭州水处理中心采用膜集成技术改造传统的甘露醇生产工艺, 进行了较系统的应用开发研究^[1]。现在, 又与青岛胶南明月海藻工业有限公司合作, 采用超滤技术进行纯化甘露醇的工业应用。其工业化装置处理量 2.0m³/h, 每天三班运行, 迄今已连续无故障运行一年时间。取得了产品质量显著提高, 设备性能稳定可靠的实绩。

1 工艺流程

1.1 设计要点

首先, 针对海带浸泡液成分复杂, 有机物胶体特别是海带糖胶等杂质含量多, 膜污染严重和甘露醇料液极易滋生繁殖细菌引起膜细菌污染, 膜分离技术难以工业化应用的特点, 在工艺设计时注重强化

严格而系统的予处理和杀菌防霉措施。为此保留了原工艺蒸发浓缩过程进行灭菌, 保留并加强了活性炭和混床吸附脱除有机物、胶体、脱色和深度除盐的过程以减轻膜的污染;

添置了温控系统、热交换装置系统, 使料液温度保持在 35~40℃ 范围, 既能够在较高料液温度下使膜有较高的流量, 又避免因料温过高造成设备损伤。

设置了料液水质现场检验系统, 随时检测料液水质中的 Cl⁻ 浓度, 防止超标料液流入后序不锈钢蒸发器, 引起设备腐蚀。

采用国家海洋局杭州水处理技术研究开发中心生产的聚砜中空纤维超滤组件。膜的截留分子量 1 万。装置按二组设计, 每组 4 个组件。一开一备。以确保连续生产。

设置了化学清洗系统, 筛选了合适的化学清洗剂。制订了比较规范的化学清洗方法和程序。每三天保持化学清洗一次, 每一次 15min, 再用自来水和纯水分别进行低压和大流量冲洗、清洗 15min 至出水 pH 接近中性后关机, 备用。

1.2 工艺流程

工艺流程如图 1 所示。将蒸发浓缩活性炭脱色后的料液经过热交换器, 调节温度到 35~40℃。再经混床深度除盐并经过水质检测后(若不合格重新

泵入混床处理)启动增压泵经过精密滤器滤除较大的活性炭粉末和悬浮物质,经流量计计量后进入超滤装置。将流量和压力调节到预先设定的值,进行纯化。其透过液流入透过液贮罐,用增压泵提升到后序

蒸发器进行浓缩结晶,制取产品;其浓缩液返回原料液贮罐,与离子交换柱放出的料液混合后再次泵入超滤装置进行循环处理。

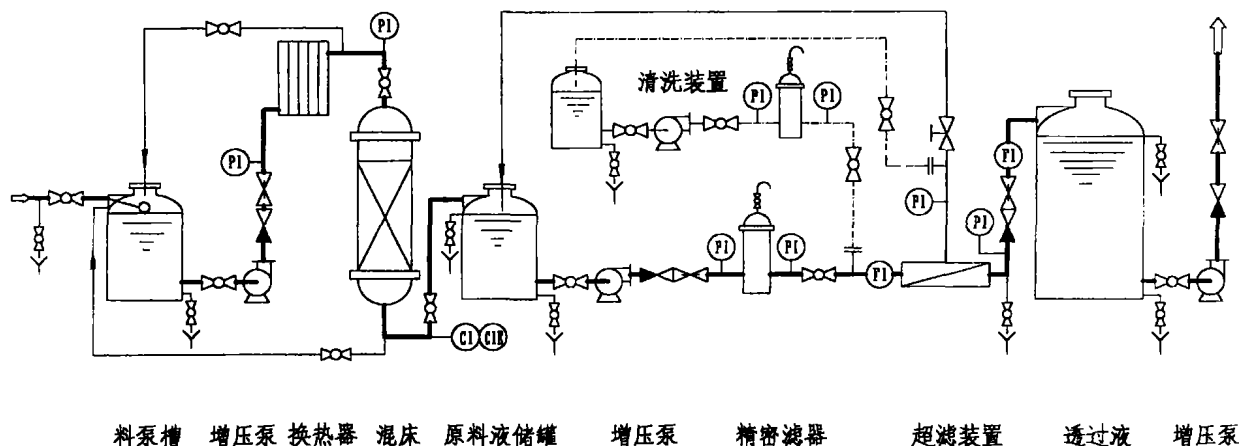


图1 超滤纯化甘露醇生产工艺流程图

采用合适的化学清洗剂进行规范的化学清洗。即透过液通量下降 $0.3 \sim 0.5 \text{ m}^3/\text{h}$ 时,通过切换阀门启动另一组膜组件进行生产运行而对因污染使通量下降的一组膜组件进行清洗。首先将组件内料液用自来水冲洗干净,再用清洗药液循环清洗 15min,然后再以低压大流量的自来水冲洗 15min,最后再用温纯水(40°C)冲洗超滤组件至流出液 pH 值 $7 \sim 8$,关机,备用。

2 工业化运行参数的确定

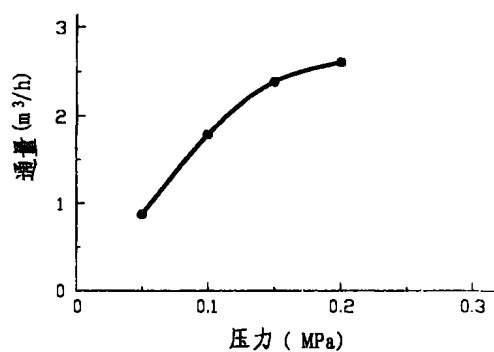


图2 UF 透过液通量与运行压力间的关系

料液甘露醇浓度 18%; 料液温度 38°C

在工业化装置上测定了运行压力,料液温度,料液甘露醇浓度对 UF 透过液通量的影响,确定了工业化运行参数。

2.1 运行压力对透过液通量的影响

在料液浓度(通常含甘露醇浓度 $18\% \sim 20\%$)、温度恒定的条件下,运行压力与透过液通量之间的关系如图 2 所示。

由图 2 可以看出,在运行压力 $P \leq 0.12 \text{ MPa}$ 时,透过液通量几乎与运行压力成线性关系,而当 $P \geq 0.12 \text{ MPa}$ 后,随压力升高,透过液通量增加趋缓。因此,实际生产中运行压力保持在 0.12 MPa 为宜。

2.2 料液温度对透过液通量的影响

在料液浓度、运行压力恒定的条件下,料液温度对透过液通量的影响见图 3。

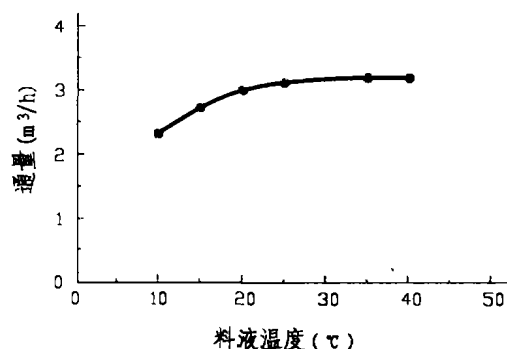


图3 UF 透过液通量与料液温度间的关系

料液甘露醇浓度 18%; 运行压力 0.10 MPa 。

由图 3 可见,料液温度对超滤透过液通量影响很大。随着料液温度升高,透过液通量也随之增大,在 30°C 之前,两者几乎成线性关系。但超过 30°C 之

后通量随温度的升高而增加趋缓。这主要是由于料液温度升高而粘度下降之故,但是料液粘度的变化是有限的,因此,从提高装置生产效率方面考虑,应当尽量采用较高的料液温度运行。但是过高的温度会损伤超滤膜及其壳体和粘合剂。因此,在实际生产中控制料液温度在 30~40℃ 为宜。

2.3 料液甘露醇浓度对透过液通量的影响

在运行压力、料液温度恒定的条件下,料液甘露醇浓度与超滤透过液通量间几乎呈线性下降关系,这是由于甘露醇浓度越高,料液杂质越多,同时溶液粘度越大的缘故,但是下降速度较慢。实际生产中料液中甘露醇的浓度通常在 18%~23% 间波动,范围不大。因此,从实际生产考虑可以认为料液甘露醇浓度对 UF 透过液通量影响不大。在工业化运行时不予考虑。

3 运行结果与讨论

3.1 长期连续运行结果

超滤装置自 2000 年 2 月底投入工业化运行,每天三班,每班 7 小时运转,迄今已连续运行一年时间。期间,透过液通量与运行时间的关系见图 4。

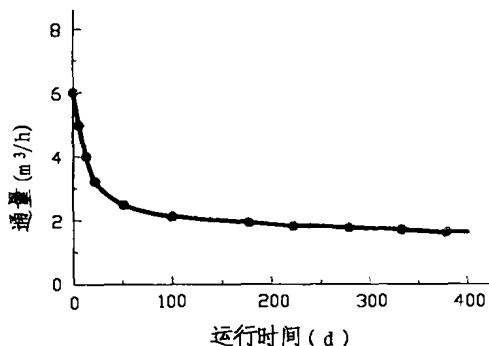


图 4 透过液通量与运行时间的关系

料液甘露醇浓度 18%~23%;

料液温度 35~40℃; 运行压力 0.12MPa。

由图 4 可以看出:透过液通量变化较小,除去最初二个月内通量衰减较快外,其后便趋于平缓,至后期基本呈现稳定状态。平均通量较大,每只组件连续一年运行平均通量为 520L/h。其原因是料液的预处理和清洗效果良好,其中蒸发器高温灭菌以及活性炭吸附和离子交换混床深度除盐对预先脱除有机污染物起到很好的作用。采用了聚砜材质的超滤膜,由于料液中主要的有机污染物质是海带多糖,而据研究^[2],糖类物质在聚砜膜面上仅为物理沉积,附着

力较弱,易被清洗复苏。而活性炭粉末在膜面上的附着力不仅弱而且还可防止胶质污染层在膜面上的沉积,具有维持通量的作用。另外料液温度较高,有利于克服浓差极化和提高通量。

3.2 超滤效果

表 1 甘露醇原液与超滤透过液洁净度比较

溶液类别	目测结果	滤过时间	显微镜观察结果
原液	颜色微黄	5 min	滤渣较多,局部有活性炭微粒,膜面颜色较深
透过液	无色	50 s	几乎看不到滤渣,膜面颜色浅

取料液原液和超滤透过液各 500mL,通过孔径为 0.8μm 的微孔滤膜过滤,记录过滤完料液所需时间。并用显微镜观察过滤后膜的截留状况和膜表面污染状况等方法比较和评价超滤膜纯化甘露醇料液的效果,结果见表 1。

由上述比较结果看出,甘露醇料液经超滤处理后,其中所含的海带糖胶、有机物、活性炭、微粒等杂质明显地减少了,而且脱色效果良好。透过液水质明显优于原液,纯化效果显著。

3.3 超滤膜的清洗复苏效果

表 2 超滤膜的清洗及其通量恢复状况

连续运行时间	清洗前透过液通量 (m³/h)	清洗后透过液通量 (m³/h)
新膜	4.1	3.8
半个月后	3.5	3.1
1 个月后	2.8	2.5
2 个月后	2.1	2.4
3 个月后	2.0	2.3
6 个月后	1.9	2.2
9 个月后	1.9	2.2
12 个月后	1.9	2.2

运行压力:0.12MPa;料液甘露醇浓度 18%~20%;料液温度 35~40℃。

自系统投入工业化运行以来,每三天坚持化学清洗一次。经过三天连续运行,由于膜受污染和浓差极化,通量有所衰减,但清洗后性能基本恢复。其清洗及膜性能恢复状况如表 2 所示。

从上表看出,新膜刚投入运行时通量较大,但衰减速率也快。运行两个月后衰减速率趋缓,通量趋于稳定。但经过化学清洗后,其通量均能恢复到稳定值。表明清洗效果良好。

3.4 运行成本及效益评价

运行成本:电费为 0.456 元/m³ (按耗电

0.76kWh/m³料液, 0.6元/kWh计); 化学清洗剂费用为0.254元/m³; 超滤膜更换费用为7.36元/m³ (按每年更换一次计); 劳动力费用: 10.77元/m³ (按每天劳动力8人, 每人年薪2.0万元计)。合计: 18.8元/m³。

即每吨化1m³料液超滤运行总费用为18.8元/m³。若按料液中甘露醇平均浓度20%计, 则每生产1t甘露醇, 增加生产成本94.2元。但却换来了产品质量的明显提高。青岛明月海藻工业有限公司, 自采用超滤纯化工艺后, 生产的甘露醇在国内外畅销。明显地增强了在国内外市场上的竞争力。

4 结 论

采用超滤技术改造并强化甘露醇生产净化工艺, 经连续一年工业化运行考核, 系统装置运行稳妥可靠, 透过液流量稳定保持在520L/h, 其运行总成本为94.2元/t。产品纯度明显提高, 增强了产品在

国内外市场上的竞争力。具有显著的效益。

高温杀菌灭藻去蛋白质、活性炭吸附有机物、海带糖胶和离子交换混床深度除盐等完善而又严格的料液预处理系统以及保持料液较高温度的运行是确保系统装置稳妥运行和保持超滤膜通量大而又稳定的重要前提; 有针对性地试验筛选和确定合理的工艺操作参数是确保系统装置经济合理运行的重要技术保障; 适当而又规范的清洗复苏工艺技术、程序也是保持超滤膜稳定性性能的重要技术措施。

参考文献

- [1] 薛德明, 等. [J]. 水处理技术, 1995, 21(1): 38.
- [2] 伍艳辉, 等. 第三届全国膜和膜过程学术报告会议论文集[C]. 中国北京: 1999. 328—332.

PURIFICATION OF MANNITOL CONCENTRATED SOLUTION BY ULTRAFILTRATION

XUE D-ming¹, WANG Bin-nan¹, LIU Hong-wu²,
FENG Qi-zhong², XU Xiang-qing², PEI Zhen-qing²

(1. Development Center of Water Treatment Technology, SOA, Hangzhou 310012, China;

2. Qingdao Jiaonan Bright Moon Seaweed Industry Co., LTD Jiannan, 266400, China)

Abstract: The process of purifying mannitol concentrated solution that extracted from the *Laminaria japonica* Aresch by the Polysulfone hollow fiber ultrafiltration membranes was reported in this paper. The continuously running results for over a year show that, the performances of the system are reliable. The permeate flux rate for individual element is more than 520L/h. The total cost, including the power chemical reagents, labor and the depreciation of equipments, is only about 94.2 yuan per 1000kg mannitol. But the quality of mannitol has been improved greatly. The technological process, pretreatment way for the feed, determination of the operating parameters of the system, and the cleaning of fouled membrane and recovery of their preferment were introduced in detail.

Key words: membrane; membrane technique; ultrafiltration; purification; mannitol; seaweed industry