

文章编号:1007-8924(2003)04-0047-04

膜技术处理褐藻酸钠废水

薛德明¹ 于品早¹ 张国防² 赵桂娟² 许家超³(1. 国家海洋局杭州水处理技术研究开发中心, 杭州 310012; 2. 青岛胶南明月海藻工业
有限责任公司, 胶南 266400; 3. 中国海洋大学, 青岛 266003)

摘要:介绍了采用预处理—超滤—纳滤工艺处理褐藻酸钠生产过程中排放的含钙废水的试验研究结果. 结果表明, 该废水经处理后, 产水可作为生产工艺用水回用, 回用率 $\geq 75\%$, 浓缩液和废渣可制取海藻生物肥, 实现清洁生产, 环境效益和经济效益显著.

关键词:膜分离技术; 废水处理; 褐藻酸钠; 海藻加工; 海藻生物肥

中图分类号: TQ028.8 **文献标识码:** A

我国有辽阔的海域和漫长的海岸线, 海藻产量位居世界首位. 2000年我国海带产量超过80万t, 成为我国最丰富的海藻资源, 是世界上海带养殖量最大的国家, 也是生产海带综合利用产品的大国. 其中褐藻胶年产量约 4×10^4 t. 在某些沿海地区已经或正在成为当今新的经济增长点和支柱产业. 然而该行业又是耗水量较大的一类企业. 据统计, 每生产1t褐藻酸钠需消耗自来水约1kt, 排放废水800t. 仅此一种产品, 全国每年至少排放 3×10^7 t废渣、废水. 这不仅造成了可利用水资源的严重流失, 使原本淡水资源就十分匮乏的沿海地区加重了水资源的危机, 同时又给沿海水域和陆地环境造成了严重的污染. 另一方面, 这些废水中所含有的蛋白质、多糖、多肽类有机物和氨基酸并富含海洋活性物质, 是预防和治疗某些疾病的重要药物成份. 具有很高的保健、医疗实用价值. 恰恰这些未经提取利用的宝贵资源, 无端白白流失, 却反过来污染环境. 采用合适的工艺技术, 对该种废水进行有效处理, 从中提取有效成份, 使水资源得到回收, 有效成份得到综合利用, 既消除了污染又造福人类, 意义是重大的. 然而, 迄今尚未见用膜技术处理该种废水的有关报道. 本项研究旨在探索开发出一条对该种废水进行资源化处理和工艺路线, 以达到实现清洁生产工艺之目的.

1 褐藻胶生产过程中主要废水、废渣源

1.1 浮渣液

海带在70℃下, 加碳酸钠消化, 使海带中不溶性的褐藻酸盐转化为水溶性的褐藻酸钠. 消化后的褐藻酸钠为粘稠的泥状物, 直接从中去除残渣非常困难, 须用大量水进行冲稀, 然后通过机械混气, 静置后使胶液与残渣等杂质分离. 残渣等杂质随水被排放, 这是一种废渣和废水源.

1.2 废钙水

褐藻胶生产过程中排放的另外一种废水是含钙废水, 包括二次水洗产生的钙化水、脱钙水.

在过滤后的胶液中, 采用 CaCl_2 作为絮凝剂以便使褐藻酸钠转化为褐藻酸钙, 从溶液中分离出来, 达到精制的目的. 这种排放的大量含 CaCl_2 的废水就是钙化废水.

在生产过程用盐酸将褐藻酸钙转化为褐藻酸. 钙离子被氢离子置换下来, 形成褐藻酸, 产生脱钙废水. 一般采用2次脱钙. 第1次脱钙水的pH值约为3, 第2次脱钙水的pH约为1.5~2.

废钙水的排放量很大, 约占褐藻酸钠加工废水排放量的90%左右, 是一种主要的废水源. 废钙水中除含有大量的褐藻胶等有机物外, 还含有丰富的无机盐. 废钙水的水质分析结果见表1.

收稿日期: 2003-06-02

基金项目: 国家海洋局2000年度科研项目(HK00-01)

作者简介: 薛德明(1943-), 男, 山东省莒县人, 研究员, 主要从事膜分离技术研究开发工作, 0571-88866168.

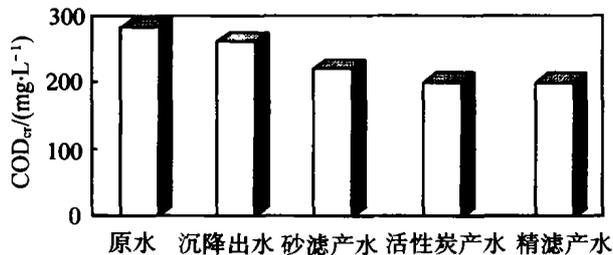
表2 砂滤出水水质

项目	含量 /(mol·L ⁻¹)	项目	含量 /(mg·L ⁻¹)
K ⁺ + Na ⁺	847.55	pH	7.24
Ca ²⁺	464.25	COD _{Mn}	110.00
Mg ²⁺	9.73	TDS	3 733.8 μS·cm ⁻¹
HCO ₃ ⁻	553.39	总碱度(CaCO ₃)	453.7
Cl ⁻	1 763.81	总硬度(CaCO ₃)	1 197.90
SO ₄ ²⁻	95.04	总阳离子	60.81 mmol·L ⁻¹
NO ₂ ⁻	未检出	总阴离子	60.81 mmol·L ⁻¹
H ₂ SiO ₃	24.94		

由表2可见,经过絮凝、沉降和砂滤后,废水中的总含盐量和总硬度都有所降低.这是由于原水中部份碱土金属离子与絮凝剂反应后结晶析出以及絮凝物吸附部分金属离子的缘故.水质污泥堵塞指数SDI≥6.

2) COD_{Cr}去除效果

废水经预处理系统各过程处理后COD_{Cr}的去除效果如图3所示.

图3 预处理系统各过程去除COD_{Cr}的效果

由图3可以看出,絮凝沉降、砂滤以及活性炭去除COD_{Cr}效果较好.而COD_{Cr}主要反映较小分子量的有机物.这说明,絮凝沉降、砂滤和活性炭吸附主要去除小分子量的有机物.而小分子量的有机物是膜法处理含有有机物的为水过程中引起膜污染的主要污染物质.

3) 游离氯的去除效果

原废钙水经活性炭柱吸附处理以后,游离氯由0.2 mg/L降至<0.01 mg/L,满足纳滤膜组件进水指标要求.

4.2 超滤

经上述预处理过的原水在恒定的进水流量2.1 m³/h,水温28.8℃时通过超滤处理其产水水质见表3,产水SDI≤3.

产水完全满足后序纳滤膜组件的进水水质指标要求.

表3 含钙废水超滤处理产水水质

项目	含量 /(mol·L ⁻¹)	项目	含量 /(mg·L ⁻¹)
K ⁺ + Na ⁺	1 164.26	电导率(25℃)	6800 μS·cm ⁻¹
Ca ²⁺	226.17	pH	6.31
Mg ²⁺	6.08	COD _{Mn}	59.60
Fe(总)	未检出	TDS	3 679.4
HCO ₃ ⁻	96.84	总碱度(CaCO ₃)	79.38
Cl ⁻	2 109.98	总硬度(CaCO ₃)	589.05
SO ₄ ²⁻	61.78	总阳离子	62.40 mmol·L ⁻¹
NO ₂ ⁻	61.78	总阴离子	62.40 mmol·L ⁻¹
H ₂ SiO ₃	3.76		

4.3 纳滤

纳滤膜组件在运行压力0.6 MPa,水温28.8℃条件下产水水质见表4.

表4 纳滤产水水质

项目	含量 /(mol·L ⁻¹)	项目	含量 /(mg·L ⁻¹)
K ⁺ + Na ⁺	47.38	电导率(25℃)	230 μS·cm ⁻¹
Ca ²⁺	0.40	pH	5.30
Mg ²⁺	未检出	COD _{Mn}	4.38
Fe(总)	未检出	TDS	126.12
HCO ₃ ⁻	6.92	总碱度(CaCO ₃)	5.67
Cl ⁻	64.29	总硬度(CaCO ₃)	0.99
SO ₄ ²⁻	7.31	总阳离子	2.07 mmol·L ⁻¹
NO ₂ ⁻	未检出	总阴离子	2.07 mmol/L ⁻¹
H ₂ SiO ₃	0.80		

由表4可见,废钙水经纳滤处理后,产水水质完全可回用于生产工艺.

4.4 用浓缩废钙水作絮凝剂处理褐藻胶废渣

从纳滤装置排放出的浓缩废钙水量均占原水量的40%~50%(在水回收率50%~60%时),含Ca²⁺浓度700 mg/L以上.将浓缩水作为絮凝剂加入漂浮残渣液中(体积比0.4:1)搅拌,生成褐藻酸钙等絮凝混合物,经过固液分离后废渣通过生物方法制备海藻生物肥,滤出水中COD_{Cr}约150 mg/L, pH=6~9,返回原水箱与原水混合后再泵入上述膜法处理工艺进行循环处理.水的总回收率可达75%以上.详细资料将另行报告.

5 经济效益估算

根据本研究选择出的工艺参数,扩大到回收淡

水 500 m³/d 的处理规模,估算其经济效益.

年经济效益 = 年产出效益 A - 年运行成本 B

A = 年节省排污费 A₁ + 年回收淡水的费用 A₂
+ 年产海藻肥效益 A₃

排污费按每排 1 m³ 废水 0.2 元计,淡水(自来水)按 1.59 元/m³,每天产液体海藻肥 5 t,每 t 净效益按 100 元计,年开工日按 350 d 计,

$$A = (500 \times 0.2 + 1.59 \times 500 + 100 \times 5) \times 350 \\ = 48.83(\text{万元})$$

年耗电费按每回收 1 m³ 淡水纳滤耗电 0.40 kWh,预处理耗电 0.275 kWh,超滤耗电 0.375 kWh,其它耗电 0.35 kWh,总耗电 1.4 kWh,电按 0.52 元/kWh 计共 12.74 万元.

年设备折旧费按纳滤膜组件使用寿命 3 a,超滤膜组件使用寿命 2 a 计,年折旧费为 21.25 万元.

年劳动力费按需工人 4 人,每人年薪 1.0 万元

计,1.0 × 4 = 4.0(万元)

年化学药品费按每回收 1 m³ 水 0.33 元计,
0.33 × 500 × 350 = 5.775(万元)

B = 12.74 + 21.25 + 4 + 5.775 = 43.77(万元)

年经济效益 = 48.83 - 43.77 = 5.06(万元)

6 结论

(1) 本研究开发出的预处理→超滤→纳滤膜集成工艺处理褐藻胶生产废水在技术上是可行的,经处理后,产水可回用于生产工艺,水的回收率 ≥ 75%;产生的浓缩水可与漂浮渣进行絮凝反应.分离出的废渣和絮凝物又可通过生物工程制取海藻有机肥.实现了海藻加工废水资源化处理.

(2) 综合经济效益估算,回收水的成本接近当地自来水价格.本处理工艺具有较好的环境和一定的经济效益.

Wastewater treatment of sodium alginate by membrane processes

XUE Deming¹, YU Pinzao¹, Zhang Guofang², ZHAO Guijuan², XU Jiachao³

(1. Development Center of Water Treatment Technology, SOA, Hangzhou 310012 China; 2. Qingdao Jiaonan Bright Moon Seaweed Industrial Co., Ltd., Jiaonan Qingdao 266400, China, 3. Ocean University of China, Qingdao 266003, China)

Abstract: The treatment of wastewater that drained from the production of sodium alginate by integrated membranes processes (UF + NF) was investigated. The results show that the technological process used to treat the wastewater was reasonable. After treating, the desalted solution might be reused as technological water, water recovery ratio was more than 75%, the concentrated solution and the residue of wastewater were prepared as seaweed fertilizer. Using the process, not only the environmental, but also the economic benefit were both remarkable. Clean production process was achieved.

Key words: membrane separation; wastewater treatment; sodium alginate; seaweed processing; seaweed fertilizer

Solvay 展出制膜用氟聚合物新品

2003 年 6 月 15~19 日在美国加利福尼亚州举行的美国水厂协会(AWWA)年会上, Solvay 高级聚合物公司展出了他们最新研制成功的制膜用高性能氟聚合物新品——Halar(reactfe). 这是该公司最新的聚合物品种. 这种氟聚合物是乙烯和氯三氟乙烯的共聚物, 很适合做水纯化系统(便携式和废水处理)使用的膜片. 它能耐强极性溶剂, 在高 pH 值下有优异的耐化学品性和稳定性, 特别耐腐蚀性清洁剂冲洗. 这种膜可直接接触强碱(如氢氧化钠和氢氧化钾)、强无机酸(如硫酸和氢氟酸)和氯化物(如二氯甲烷和次氯酸钠), 性能都不会受到影响.

(本刊编辑部)