

膜集成技术提取甘露醇的工业化运转报告

薛德明¹, 王炳南¹, 陈益棠¹, 张国防², 刘洪武², 冯启忠²

(1. 国家海洋局杭州水处理中心, 浙江 杭州 310012)

(2. 青岛胶南明月海藻工业有限责任公司, 山东 青岛 266400)

摘要: 本文报告了采用膜集成技术改造传统海藻工业提取甘露醇的工艺流程、运行参数、运行管理方面的经验, 包括控制细菌污染、膜的清洗和性能复苏方面的措施极其工业化运行结果。长达10个月的连续工业化生产表明, 该膜集成工艺系统运行稳妥可靠。系统处理海带浸泡水能力为30m³/h, 甘露醇浓度由1.3%-1.4%, 浓缩到4.2%-4.3%。新工艺较原工艺节省蒸汽65%, 节能效果明显, 同时节约用水60%, 提高产品得率1%, 降低蒸发器维修费用50%, 每生产1吨甘露醇较传统工艺降低生产成本2000元以上。设备投资回收期低于三年。同时工人的劳动强度和生产环境也得到了改善。经济效益和环境效益显著。

关键词: 膜集成技术; 甘露醇; 海带; 海藻工业

中图分类号: TQ028.8

文献标识码: A

文章编号: 1000-3770(2004)06-0348-04

1 概况

从海带中提取甘露醇是我国海藻工业传统优势项目之一。在我国沿海省市海洋经济中占有重要地位。然而其提取工艺却一直沿用几十年来的离心水洗重结晶法。能耗高。经济效益低。海藻浸泡水中的甘露醇含量仅在1.0%左右(按放水倍数10-12计), 而其结晶浓度在20%以上。每制得1吨甘露醇需耗蒸汽60吨。目前, 甘露醇的生产成本与销售价基本持平, 企业生产甘露醇已无利可图, 如再考虑税金, 实际上还要亏损。因此不少海藻加工企业已不再生产甘露醇, 而将提碘后的海水作为工业废水直接排放。不仅严重地污染了生态环境, 而且使重要的药用资源——甘露醇白白地流失掉了。造成水和甘露醇资源的浪费。在这种形势下, 采用先进、节能的新技术改造落后耗能高的传统生产工艺已成为海藻加工企业赖以生存和持续发展的必由之路。

国家海洋局杭州水处理中心经历十几年的潜心开发研究, 采用膜集成技术对该项传统工艺进行了系统性的改造。即采用絮凝、气浮和动力形成膜恒压过滤技术对海带浸泡水进行预处理除去悬浮物、蛋白、糖胶等有机胶体和大分子有机物; 采用离子交换膜电渗析技术脱除料液中95%以上的无机盐, 以减

轻后面反渗透过程的渗透压, 并防止无机盐结垢; 采用超滤技术进一步净化海带浸泡水, 使其净化后的水质SDI \leq 4, 以满足后面反渗透装置的进水水质指标要求; 采用反渗透技术对甘露醇溶液进行予浓缩, 使其浓度增浓3倍以上, 再进入多效闪蒸装置进行浓缩结晶。在小试、中试和工业化参数试验的基础上, 与我国规模最大的海藻加工企业——青岛胶南明月海藻工业有限责任公司合作, 在该公司设计建造了规模为年产1500吨甘露醇的工业化生产线。整套工业化装置由一套絮凝和动力形成膜和恒压过滤装置组成的预处理系统; 由多台400mm \times 1600mm尺寸的电渗析脱盐系统; 200只5"中空纤维式膜元件组成的超滤系统和一套反渗透系统构成。经过三个月近2000小时的连续运行考核, 结果表明, 该膜集成技术工艺系统运行稳妥可靠。节能效果明显。经济效益显著。系统处理海带浸泡水能力为20m³/h, 甘露醇浓度由1.3%-1.4%浓缩到4.2%-4.3%。采用该项膜集成技术新工艺后, 每生产1吨甘露醇较原工艺节省蒸汽65%, 节约用水60%, 提高产品得率1%, 减少蒸发器的维修费用50%, 合计每生产1吨甘露醇可降低生产成本约2000元, 二年内新增经济效益回收设备投资, 同时工人的劳动强度和生产环境也得到了改善。本文详细介绍了该膜集成技术新工艺

收稿日期: 2003-01-14

基金项目: 国家863计划项目(2001A625030)。

的工艺流程、运行参数以及运行管理方面的有关经验,特别是控制细菌污染,膜的清洗及其性能复苏方面的措施。最后进行了经济效益评价。

2 工艺流程

2.1 传统生产工艺

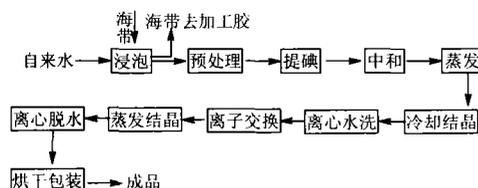


图1 海带提取甘露醇传统工艺流程

在海藻工业中从海带提取甘露醇的传统工艺是水重结晶法。具体工艺流程如图1所示。

这种工艺已经沿用了几十年。实践表明这种工艺存在如下弊端:

1、料液要经过两次浓缩蒸发和结晶过程,即有两次相变过程。因此能耗高,每制取一吨甘露醇需耗蒸汽60吨左右;

2、由第一次浓缩结晶得到的粗品需重新用水溶解后离心水洗去糖胶等有机杂质和无机盐,但同时甘露醇也被溶解流失,得率损失10%左右;

3、由于料液中除含有1%左右的甘露醇之外,还含有3%的无机盐,主要是NaCl(盐酸中和法)或 Na_2SO_4 (硫酸中和法和一定的硬度离子)。若是NaCl,则 Cl^- 必然对不锈钢材质的蒸发器产生严重腐蚀,如若是 Na_2SO_4 则必然会引起蒸发器结垢。均会缩短蒸发器的使用寿命,增大设备的维修和更换费用,还会给生产带来不安全因素;

4、工人劳动强度大,生产环境差,落后的生产工艺造成了过高的生产成本,一度甚至于高于销售价,使一些规模偏小的企业,生产甘露醇已无利可图,产品质量也难以提高。至使不少企业已停止生产甘露醇,而将提碘后的含甘露醇的海带浸泡水作为废水排放掉了。不仅浪费了资源而且污染了环境。因此改造传统工艺已是势在必行。

2.2 膜集成工艺

国家海洋局杭州水处理技术研究开发中心采用在常温条件下不发生相变就可实现化工分离和浓缩的膜分离技术对上述传统工艺进行了系统的突破性技术改造。该项膜集成工艺制取甘露醇新技术采用了多项国家发明专利技术,例如对海带浸泡水进行絮凝和固液分离方法的预处理技术^(1,2),采用超滤净

化、电渗析脱盐和反渗透预浓缩的膜集成工艺制取甘露醇技术^(3,4),电渗析用极装置⁽⁵⁾等。在经过小试、中试研究⁽⁶⁾、工业化工艺参数试验研究取得成功的经验的基础上,于2001年12月在全国最大的海藻工业企业青岛胶南明月海藻工业有限责任公司建

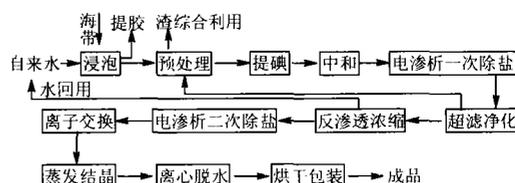


图2 膜集成技术提取甘露醇工艺流程图

造了我国第一条年产1500吨甘露醇的示范工程,其工艺流程如图2所示。

整套膜集成技术提取甘露醇工艺系统由料液预处理、超滤净化、电渗析一次脱盐、反渗透浓缩和电渗析二次脱盐五部份组成。

2.2.1 料液预处理系统

海带浸泡水先后经过絮凝和特制的专利产品动力形成膜自动恒压式过滤器进行固液分离。恒压式过滤器按一开一备两台设计,一台运行另一台预涂。单台处理能力 $20\text{m}^3/\text{h}$ 。随着料液中胶体、蛋白等絮凝物、悬浮物在过滤介质上的积累,产水通量逐渐衰减或保持原有通量,则运行压力逐渐升高。待通量衰减1/10或压差升高0.05MPa后,过滤器上的刮刀便会自动将过滤介质滤饼外侧刮去,更新过滤层,使运行压力下降或通量恢复增大。预涂一次可连续过滤 $160\sim 320\text{m}^3$ 料液。产水水质一般保持在SDI值4~6。

2.2.2 电渗析一次脱盐系统

过滤后的海带浸泡水通常含无机盐浓度在 $20,000\text{mg/L}$ 左右。这些无机盐在反渗透装置浓缩甘露醇的时候,也会同时被浓缩。过高的渗透压,必然会要求较高的操作压力。造成甘露醇浓缩倍率的限制或耗电量的升高。因此将料液通过离子交换膜电渗析装置进行脱盐。

电渗析一次脱盐系统采用了外形尺寸 $400\text{mm}\times 1600\text{mm}$ 的电渗析装置。按一次式脱盐流程设计,总除盐率 $\geq 95\%$ 。

2.2.3 超滤净化系统

接着用超滤作为反渗透的预处理。将脱盐的料液泵入超滤装置进一步净化处理。该超滤系统采用了国家海洋局杭州水处理中心研究开发的5"中空纤维内压管式超滤膜组件。膜的材质为聚砜,截留分

子量 1-3 万道尔顿。200 支膜组件按 8 套 2 系列设计,其中 4 套 1 系列运行,另 1 系列清洗备用。由于海带浸泡液成份复杂,含有丰富的胶体、蛋白质、多糖类有机物及无机盐,易引起膜污染使运行压差升高或透过液通量下降。为此在工艺设计中采用了自动空气反吹和料液自动反洗 PLC 系统以及每 24h 定期进行化学清洗的程序。空气吹出的浓缩液返回到预处理系统重新进行絮凝过滤处理。化学清洗剂采用了研究开发的 PM 型专用清洗剂。污染膜经清洗后,通量得到完全恢复。超滤产水的 SDI 值稳定保持在 2-4 间,满足后序反渗透组件的进水水质要求。

2.2.4 反渗透浓缩系统

将经超滤净化过的料液泵入反渗透系统进行预浓缩。原料液中甘露醇含量 1.3%-1.5%,同时含无机盐浓度 1000mg/L 左右。根据中试研究综合估算结果,将料液甘露醇浓度浓缩 3 倍较经济合理。据此将反渗透系统设计成部份循环浓缩式流程。反渗透装置组装成两套平行的系统,一套运行,另一套进行化学清洗。采用自行开发的 PM2 型和 PM3 清洗剂每天清洗一次。

运行结果表明,原料液甘露醇浓度通过反渗透浓缩系统可浓缩 3 倍以上,而透过水中甘露醇浓度低于 0.04%,完全满足生产要求。

2.2.5 电渗析二次脱盐系统

料液经过反渗透装置浓缩后,甘露醇浓度浓缩 3 倍,料液中的无机盐也同时被浓缩 3 倍。这样在精制后工序过程中,混床离子交换柱的负荷过重,很快被饱和和失效,必须频繁再生。为此采用电渗析对浓缩液进行二次脱盐。二次脱盐仍采用外形尺寸为 400mm×1600mm 的电渗析装置,以便与一次脱盐装置有互换性。整个系统分两个系列,每系列二台串联,前四台采用部份循环式流程,以加大淡水层流速,防止发生浓度极化和结垢现象。后四台为一次式流程,脱盐后的料液直接进入后工序进行精制。料液经二次脱盐系统脱盐后出水含盐浓度 140mg/L 左右。

上述工艺流程中的核心部分超滤和反渗透系统采用微机监控。操作运行和管理非常简便。

3 膜的微生物污染及其防治对策

无论是离子交换膜、超滤膜或反渗透膜,在一般水处理的运行过程中经常会遭遇颗粒、胶体污染、化

学污染和微生物污染。在用膜集成技术制取甘露醇过程中,膜的微生物污染是造成运行故障最严重,也是对其防治和消除最棘手的问题之一。这是因为在该过程中膜的生物污染具有一定的特殊性。

3.1 微生物污染的特殊性

海带浸泡液含有包括细菌、藻类、真菌及其芽孢、孢子和病毒在内的多种微生物由于海带在生长发育和晒干、贮存、运输过程中不可避免地受到各种微生物污染,在生产车间的空气中,自来水中也存在各种不同种类的微生物。只是零星的微生物未形成菌落前还不足以构成对生产过程的威胁;影响膜过程微生物污染的因素比较复杂,有水源、温度、季节、自来水水质(盐浓度等)方面的因素;有海带产地收获季节、海带质量的因素;有浸泡时间、方式,工艺条件的影响;也有膜材质、膜组件或设备结构、隔网尺寸、形状及膜表面状态、工艺状况的影响,还有预处理方法、管阀连接方式、清洗系统设计的影响,更有消毒、杀菌剂的合理选择,程序设计、加药剂量频率和方法的影响等。值得指出的是前工序系统的被污染状况往往对后面膜过程的污染有致命的影响;例如电渗析脱盐系统第一、二级由于原料液含盐浓度高,微生物难以存活,故离子交换膜微生物污染现象极其轻微,而从第三级开始,特别在电渗析出口段料液中的无机盐浓度已下降到 2000mg/L 以下,比较适合微生物的生存和繁衍,这时候大量细菌群落开始形成。在料液水温 15℃ 以下,电渗析可连续运行三个月压力不含超过 0.25MPa,而在料液水温 20℃ 左右时运行时间一个月脱盐室进水压力即由 0.15MPa 升高到 0.25MPa,在料液水温 25-30℃ 左右时仅仅运行三天,脱盐室进水压力即由 0.15MPa 升高到 0.25MPa。拆槽检查,离子交换膜膜面有严重粘泥;超滤膜过程和反渗透膜过程也有类似的现象发生,结果使膜过程不能正常运行。甘露醇本来就是一种极好的细菌培养基,其料液极易繁殖细菌。海带浸泡液中引起微生物污染的细菌根据鉴别结果认为主要是荚膜菌,即这类细菌在其表面会分泌一种胶状物质——荚膜,把细菌壁完全封住。试验结果表明,用稀酸、稀碱或专一性的酶来处理,都可去除细菌的荚膜,但却对细菌无害。所以对付这类细菌,比较困难,采用通常膜法水处理过程中控制微生物污染的方法往往是无效的。

3.2 微生物污染的控制

经过反复试验研究和运行考验,我们采用如下

措施较好地控制了膜的微生物污染难题。

3.2.1 采用专用杀菌剂

选择杀菌剂时既要考虑对膜的适用性,又要考虑对产品的安全性,特别要考虑到甘露醇是药用辅料,不允许有杀生剂残留于产品中。即考虑杀菌效果又要考虑到价格因素。显然常规水处理杀菌剂如氯气、次氯酸盐,二氧化氯或臭氧等是不适用的。而海带浸泡水由于料液颜色较深,紫外线杀菌效果很差也不适用。经多次实验筛选,采用专用杀菌剂效果好。

3.2.2 进行冲击性杀菌处理

对电渗析、超滤、反渗透系统和预处理系统用适合的杀生剂溶液进行定期短暂地循环消毒,通常每天0.5-2个小时。

3.2.3 定期杀菌

当发现膜过程已有被污染的征兆,立即停运,进行短期加药杀菌处理。具体方法是将准备好的杀生剂加入系统并循环1-2个小时后排出并用自来水或纯水将系统冲洗干净,然后再投入运行。

另外,还需减少设备的死角和死空间间隙,防止微生物繁衍;选择适宜的工艺条件和运行方式;选择合适的膜(膜材质、孔径)和组件形式。

4 经济效益估算

该项膜集成技术制取甘露醇生产线经过2000多个小时的连续运行考核,表明整个工艺系统稳妥可靠,节能效果明显,经济效益显著。系统处理海带

浸泡水能力20m³/h,合年产甘露醇1500-1700吨,甘露醇浓度由1.3%-1.4%,浓缩到4.2%-4.3%。每生产1吨甘露醇较原工艺节省蒸汽65%,节约用水60%,提高产品得率1%,减少蒸发器维修费用50%。按照文献^[6]介绍的经济效益估算方法估算每生产1吨甘露醇可降低生产成本2000元左右,年内新增经济效益可全部回收设备投资,同时工人的劳动强度和生产环境也得到了改善。

5 结论

采用离子交换膜电渗析技术除盐,超滤技术净化,反渗透技术预浓缩的膜集成工艺对海藻工业传统的制取甘露醇工艺进行了系统而又成功的技术改造;严格可靠的预处理方法是确保膜集成工艺在化工分离成功应用的基本前提;防治膜的污染,尤其是微生物污染是确保膜集成系统稳定运行的重要技术关键之一;工业化运行结果表明,经济效益和社会效益显著。

参考文献:

- [1] ZL 90 1 00214.3.
- [2] ZL 94 1 06389.5.
- [3] ZL 94 1 09352.2.
- [4] 薛德明,等. 水处理技术,2002,28(5):284.
- [5] ZL 94 2 47861.4.
- [6] 薛德明,等. 水处理技术,1995,21(1):39-41.

AN INTEGRATED MEMBRANE PROCESS FOR THE MANIAC PRODUCTION OF INDUSTRIAL SCALE

XUE De-ming¹, WANG Bin-nan¹, CHEN Yi-ying¹, ZHANG Guo-fang², LIU Hong-wu², FENG Qi-zhong²

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

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

Abstract: An integrated membrane processes including ED, UF and RO for mannitol production of industrial scale for *Laminaria japonica* extraction solution with capacity of 20m³/h is introduced in this paper. A design of the process, optimization of the process operation parameters, fouling and clearing of membranes, and economic benefits of the process were analysed. The results showed that integrated membrane processes was reliable and stable as long as 8,000 hours' running and in comparison with the traditional processes; the economy of integrated membrane process was considerably improved, the production cost of the mannitol was reduced by 1.5 yuan/kg, moreover, the intensity of labor and production environments were improved obviously.

Key words: Integrated membrane processes; mannitol; *Laminaria japonica*; seaweed industry