

纳滤技术在制药业废碱回收中的应用研究

严 滨^{1,2}, 於锦锋², 吴发辉², 林丽华², 蓝伟光²

(1. 厦门理工学院环境工程系, 福建 厦门 361024; 2. 三达膜科技(厦门)有限公司, 福建 厦门 361022)

[摘 要] 文中研究一种新型纳滤膜对大孔树脂再生废碱液的过滤纯化作用. 工业废碱的碱含量为 2%~3%, COD 在 5 000~10 000 mg/L 之间, 透光度为 10% 以下. 通过 S-357 纳滤膜, 可回收用于树脂再生的稀碱液. 稀碱液的碱含量为 2%, COD 在 400 mg/L 以下, 透光度接近 100%. 纳滤过滤过程通量稳定, 简单的化学清洗可恢复通量.

[关键词] 膜; 纳滤; 纯化; 废碱

[中图分类号] X505 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 1008-3804(2009)01-0022-05

我国制药行业面临巨大的环保压力, 制药废水由于具有 COD 浓度高, 色度高, 污染物种类多, 成份复杂, 毒性大等弊端, 被公认为是难处理的工业废水^[1]. 头孢 C 生产过程中, 在树脂提取工序, 大孔树脂再生时采用浓度约 2%~5% 左右的氢氧化钠溶液作为再生剂, 再生结束后产生大量氢氧化钠浓度约为 2% 的废水, 该废水含有大量的色素、蛋白、多肽、多糖以及其它少量无机盐等杂质, COD 值较高.

目前, 一般制药企业将这部分废水用盐酸回调 pH 至中性, 然后排放到厂区内的污水处理系统, 采用传统的生化处理后达标排放. 这种处理方式既增加了后续生化处理的负荷, 又有大量的碱没有有效回收, 造成较大的资源浪费.

随着膜技术的发展, 膜技术越来越多地应用到各个领域. 其中介于超滤与反渗透间的纳滤技术, 可以对离子进行分离^[2]. 由于纳滤膜的这种特性, 纳滤技术越来越多用于污水的处理^[3-6]. 近年来可耐受强碱、强酸的有机纳滤膜相继开发成功并陆续成功应用于化纤、化工等行业, 这为树脂再生废碱的纳滤纯化回收提供有力的技术支持, 然而国内尚未见到相关研究和报道. 文中对中润制药现场的碱回收实验进行论述和分析, 实验考察了采用纳滤技术回收大孔树脂再生废碱液中碱的可能性. 实验结果表明采用纳滤技术回收碱是可行的.

1 材料与方法

1.1 实验材料

膜芯: 三达膜科技(厦门)有限公司 S-357; 膜芯参数如下:

S-357: 复合膜, 截留分子量 300, 正常操作压力 1.5~3.0 MPa, 标称通量 $60 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ (3 MPa, 30℃, 纯水条件下).

废碱液: 中润制药有限公司大孔树脂再生废碱液;

膜设备: 三达膜科技(厦门)有限公司;

清洗剂: 三达膜科技(厦门)有限公司.

[收稿日期] 2009-01-09

[修回日期] 2009-02-09

[基金项目] 福建省科技厅青年人才项目(2008F3106); 厦门理工学院科学技术研究项目(YKJ07007R)

[作者简介] 严滨(1973-), 男, 高级工程师, 博士, 从事环境工程、膜分离技术研究.

1.2 试验方法

1.2.1 碱回收实验

碱回收工艺流程如图 1, 将料液投入中试设备料罐中, 检查各阀门、开关是否处于正常状态. 启动设备, 在试验过程中定时记录试验起止时间、压力、温度等相关数据, 并定时测定过滤速度 (计算膜通量), 分别取样检测浓缩液和透析液中碱含量, 透光值, COD 值等指标. 实验分为 4 次进行.

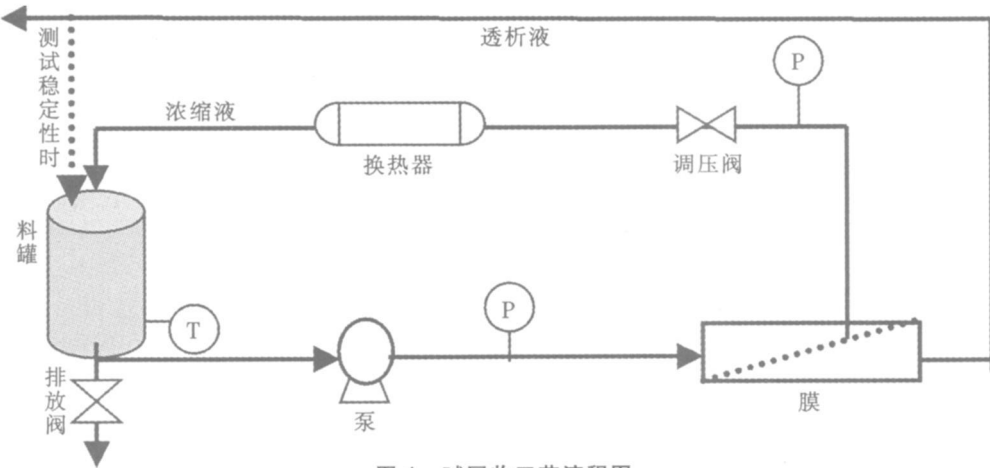


图 1 碱回收工艺流程图

Fig.1 Flow chart of alkali reclamation

采用下式计算碱回收率:

$$\text{碱回收率} = \frac{\text{回收碱浓度} \times \text{回收碱体积}}{\text{进料废碱浓度} \times \text{废碱体积}} \times 100\%$$

1.2.2 浓缩倍数与通量实验

将料液投入中试设备料罐中, 启动设备. 根据料液原始体积, 通过计算, 采用纳滤系统将料液浓缩到不同倍数, 测定浓缩过程中的通量变化. 实验进行两次, 分别编号为实验 1 和实验 2.

1.2.3 浓缩终点稳定性实验

为考察未来工业化应用过程中, 膜系统在较高浓缩倍数 (较高回收率), 较长时间运行条件下的稳定性, 即浓缩后料液对膜表面的污染情况. 将料液浓缩到浓缩终点 (本实验为 10 倍) 后, 将透析液回流到进料桶中 (图 1 中虚线部分). 通过闭合的内部循环, 考察随时间变化, 膜通量的变化情况. 稳定性实验共进行两次.

1.2.4 COD 去除率实验

从废碱液中回收碱主要是需要去除废碱中对树脂再生有影响的大分子有机物. 有机物的去除情况, 可以通过测定实验过程中, 纳滤透析液的 COD 来表征. 在实验的不同时间, 测定透析液中的 COD.

1.2.5 清洗恢复实验

每批试验, 在操作结束后, 排除浓缩液, 用清水冲洗系统. 然后加入含有膜清洗剂的水溶液清洗, 在 40~50℃ 条件下运行 30~45 min, 用清水冲洗至 pH 值呈中性.

2 结果与讨论

2.1 废碱液采用纳滤系统回收的数据比较

从表 1 中可以得知废碱液经纳滤膜过滤后, 滤液的透光率大幅度提高, COD 得到有效去除, 收率也保持较高的水平. 而透析液还可以作为回收碱重新使用.

表 1 纳滤膜对废碱液的处理效果

Tab.1 The results of waste alkali treatment by nano filtration

批次	废 碱				回 收 碱				碱回收率 /%	COD去除率 /%
	体积 /L	碱含量 /%	COD / (mg·L ⁻¹)	透光率 /%	体积 /L	碱含量 /%	COD / (mg·L ⁻¹)	透光率 /%		
1	48	2.26	5882	5.54	36	2.49	386	98.40	82.6	93.4%
2	75	1.97	6915	3.98	69	1.75	368	98.89	81.7	94.7%
3	155	1.31	6308	3.52	148	1.63	378	99.01	82.7	94.0%
4	170	2.38	5918	4.47	165	2.10	365	100	85.7	93.8%

2.2 膜系统运行效果

2.2.1 碱回收过程膜通量变化趋势

碱回收过程中，膜通量的变化是考察膜运行效果的重要指标。料液的浓缩倍数随时间增加，膜通量由图 2 可以看出，随时间缓慢降低。其原因在于系统运行后膜表面产生污染导致通量下降，同时浓缩过程导致的浓差极化也使通量开始下降。

2.2.2 浓缩倍数与通量关系

从图 3 可见，实验过程中，随着浓缩倍数的提高，由于浓缩液的浓度逐渐升高，以及浓差极化的形成，膜通量逐渐降低，符合一般纳滤膜过滤规律。

两次实验的通量变化趋势相似，通量下降趋势较缓慢，说明 S-357 纳滤膜适合此废碱料液的纳滤回收。

在图 2 及图 3 中，由于实验起始的温度有差异，料液中物质的含量也略有不同，各批次实验的起始通量并不完全重合。但实验总体趋势是一致的，表明实验结论是可靠的。S-357 在此料液的纳滤过程中，膜通量会受温度的影响。实验过程中，温度在 30~40℃ 之间波动，所以图 1、图 2 中膜通量表现的并不平滑而是波动着缓慢下降。

2.2.3 浓缩终点的膜通量稳定性考查

在考察实验中，当料液浓缩 10 倍左右后，让透析液直接流入料桶，既不向料桶中加料也不再收集透析液，维持整个料桶的物料不变，长时间运行，定时检测通量，膜通量随时间的变化趋势如下：

从图 4 可以看出，在浓缩终点（浓缩 10 倍）后，让 S-357 纳滤膜在此浓缩倍数下继续运行，膜通量在运行的 120 min 内，从 24 L·m⁻²·h⁻¹ 左右下降到 22 L·m⁻²·h⁻¹ 左右，这对于工业化运行是可以接受的。两次实验数据重现性较好。

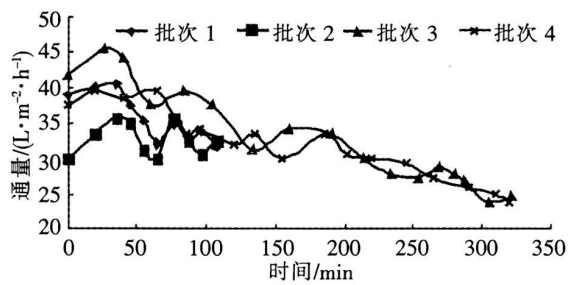


图 2 膜通量随时间变化曲线

Fig.2 Curve of membrane flux changing with time

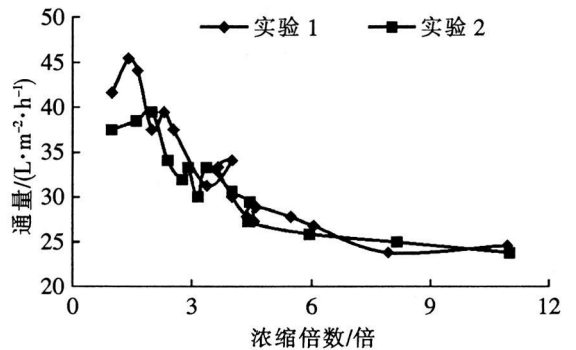


图 3 浓缩倍数对通量的影响

Fig.3 The influence of concentration multiple on membrane flux

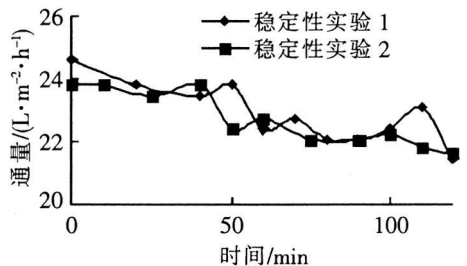


图 4 浓缩终点膜通量随时间变化趋势

Fig.4 Curve of membrane flux changing with time at concentration termination

2.2.4 COD 去除率的变化

由图 5 可见, 纳滤系统最初的透析液 COD 截留率高达 98% 以上, 随着实验的进行, 在浓缩液侧的溶液 COD 值不断升高, 纳滤系统的截留率有所下降, 透析液的 COD 值上升. 在运行到 100 min 时, 系统的 COD 截留率大约在 94%.

2.2.5 膜污染及清洗状况

在进出口压力为 3 MPa 条件下, 四次碱回收实验中分别测定得走料前的初始水通量, 走料后清洗前的水通量, 以及清洗后的水通量, 各水通量的对比见表 2.

从走料前的初始水通量和走料后清洗前的水通量对比中, 可以看出, 走料后未清洗前, 水通量下降并不是特别大, 说明此废碱液对 S-357 纳滤膜的污染不很严重. 经过采用专用清洗剂清洗后, 水通量基本能恢复到走料前的水平.

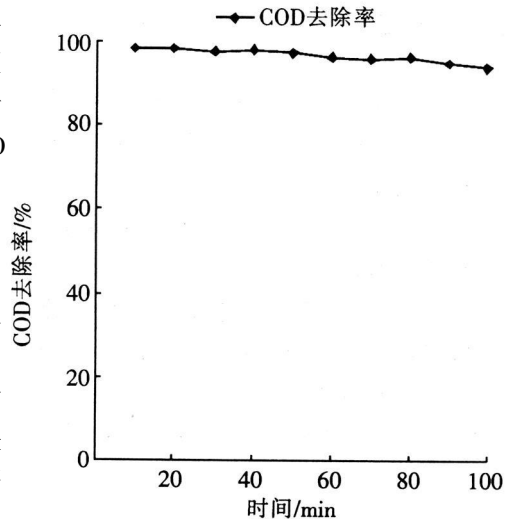


图 5 COD 去除率的变化

Fig.5

表 2 清洗前后水通量的对比表

Tab.2 The membrane flux before and after cleaning

批次	试验前水通量 / (L · m ⁻² · h ⁻¹)	试验后水通量 / (L · m ⁻² · h ⁻¹)	通量下降幅度 / %	清洗后水通量 / (L · m ⁻² · h ⁻¹)	通量恢复幅度 / %
1	54.0	36.8	31.9	53.6	99.3
2	53.6	37.9	29.3	52.9	98.7
3	54.1	35.7	34.0	53.8	99.4
4	52.8	36.1	31.6	51.1	98.8

3 经济效益分析

3.1 回收稀碱效益

根据企业用碱情况, 分析回收碱的经济效益. 目前企业稀碱用量为 400 t/d 按采用纳滤系统回收率保守计算为 80%, 每天回收稀碱 320 t 将回收的稀碱液按浓度换算为纯碱, 依据纯碱的市场价格估算回收价值.

由表 3 可以看出, 采用纳滤系统回收废碱液每年的回收价值约在 562.3 万元, 效益甚佳.

表 3 纳滤纯化回收稀碱折算为片碱经济效益

Tab.3 Economy benefit of a kali recovery by nano filtration

回收量 / (t/d)	碱含量 / %	年 / d	年回收量 / t	折合片碱量 / t	片碱价格 / (元 / t)	回收价值 / (万元 / a)	总投资 / (万元)	运行费用 / (万元 / a)
320	2.13	330	105 600	2 249.28	2 500	562.3	285	159

3.2 环保效益

由表 3 可知, 纳滤系统每年可回收 105 600 t 的稀碱, 即可减少这些废水的达标排放处理费用. 如按处理一吨废碱达标排放的费用为 0.5 元 / t 则每年可节约废碱处理费用: 5.28 万元.

3.3 投资分析

经以上分析, 纳滤系统投资约在 285 万元 (含质保 1.5 a 的纳滤膜芯), 一年的运行成本为 159 万元 (含折旧费用), 纳滤回收废碱一年创造的效益约为 562 万元, 则投资回收期不到一年, 经济效益较明显.

4 结论

试验结果表明, 采用 S-357纳滤膜的纳滤系统可以有效回收处理树脂的废碱液. 具体结论如下:

- 1) 在实验条件下, 即过滤操作温度 $30\sim 40\text{ }^{\circ}\text{C}$, 入膜压力为 3 MPa 在浓缩 10倍时, S-357纳滤膜平均通量为 $23\sim 24\text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ 之间.
- 2) S-357纳滤膜膜通量随系统运行时间延长, 缓慢下降. 随浓缩倍数的升高, 通量下降. 在 10倍浓缩倍数情况下, 能维持长时间较平稳的膜通量. 实验结束膜清洗通量恢复良好.
- 3) 通过 S-357纳滤膜可从碱含量为 $2\%\sim 3\%$ 、COD在 $5\ 000\sim 10\ 000\text{ mg/L}$ 、透光度为 10% 以下的废碱中, 纯化回收碱含量为 2% 、COD在 400 mg/L 以下, 透光度接近 100% 的可用于树脂再生的稀碱, 回收率 80% .
- 4) 采用纳滤技术处理废碱液同时回收碱, 经济效益明显提高.

[参考文献]

- [1] 王才, 韩超. 制药废水生化处理试验研究 [J]. 给水排水, 1999, 25(3): 41-43.
- [2] 姚国英. 纳滤膜材料及应用 [J]. 上海应用技术学院学报, 2003, 3(4): 255-259.
- [3] 陈桂斌, 叶琳, 余小东. 纳滤膜处理镀铬废水的实验研究 [J]. 上海应用技术学院学报, 2005, 5(1): 1-3.
- [4] MING W, DARREN D S. Characterization and reduction of membrane fouling during nanofiltration of semiconductor indium phosphide (InP) wastewater [J]. Journal of Membrane Science, 2005, 259: 135-144.
- [5] CRISTIANE N L, JOSE C C P, HUMBERTO G R. Color and COD retention by nanofiltration membranes [J]. Desalination, 2005, 172: 77-83.
- [6] 聂锦旭, 肖贤明. 纳滤膜在火电厂循环冷却水处理中的应用 [J]. 工业水处理, 2005, 25(3): 72-73.

A Study of Application of Nanofiltration in Reclamation of Pharmaceutical Waste Alkali

YAN Bin^{1,2}, YU Jin-feng², WU Fa-hui², LIN Li-hua², LAN Wei-guang²

(1. Department of Environmental Engineering Xiamen University of Technology Xiamen 361024, China;

2. Suntar Membrane Technology(Xiamen)CO., LTD, Xiamen 361022, China)

Abstract: The purification of waste alkali solution, which came from the regeneration of macroporous resin, was studied in this paper. Eighty percent alkali can be recycled from waste alkali solution, which contain $2\%\sim 3\%$ alkali and $5\ 000\sim 10\ 000\text{ mg/L}$ COD. The transmittance increased from 10% to 100% after nanofiltration. The COD of reclaimed alkali was less than 400 mg/L . The flux of filtration was stable and reversible after simple chemical clean.

Key words: membranes; nanofiltration; purification; waste alkali