

扩散渗析回收琼脂生产废碱液工艺的响应面法优化

段金明¹, 吴雨莲², 王贺超¹, 纪镁铃³, 黄春梅³

(1. 集美大学港口与海岸工程学院, 福建 厦门 361021; 2. 集美大学海洋食品与生物工程学院, 福建 厦门 361021;

3. 厦门市科宁沃特科技有限公司, 福建 厦门 361101)

[摘要] 为了解决琼脂生产废碱液的资源化利用问题, 利用扩散渗析装置对琼脂生产废碱液进行碱回收处理, 并以料液流速、水/料流速比和温度为考察因素, 以碱回收率和回收碱浓度为评价指标, 进行3因素3水平的Box-Behnken中心组合实验设计, 构建响应曲面模型, 分析3个因素之间的交互作用对碱回收率和回收碱浓度的影响, 确定扩散渗析法回收废碱液的最佳工艺条件。实验结果表明, 当料液流速为0.75 L/(m²·h)、水/料流速比为1.28、温度为65.5℃时, 碱回收率达80%, 获得的碱溶液浓度为1.14 mol/L, 模型预测值与实验结果接近, 模型可靠。这表明, 扩散渗析能有效实现碱与有机物的分离, 采用响应面法优化扩散渗析回收琼脂生产废碱液工艺是可行的。

[关键词] 废碱液; 碱回收; 琼脂; 扩散渗析; 响应面法

[中图分类号] X 703

Process Optimization for Alkali Recovery from Waste Alkali Liquor in Agar Production Using Diffusion Dialysis by Response Surface Methodology

DUAN Jinming¹, WU Yulian², WANG Hechao¹, JI Meiling³, HUANG Chunmei³

(1. College of Harbour and Coastal Engineering, Jimei University, Xiamen 361021, China;

2. College of Ocean Food and Biological Engineering, Jimei University, Xiamen 361021, China;

3. Xiamen KNWT Technology Co., Ltd., Xiamen 361101, China)

Abstract: In order to realize the utilization of waste alkali liquor generated during agar production, a diffusion dialysis device was used to recover alkali from the waste alkali liquor. The feed flow rate, ratio of water to feed flow, and feed temperature were selected as the investigation factors, while the alkali recovery efficiency and alkali concentration were considered as the target variables. A three-factor and three-level Box-Behnken central composite design coupled with response surface methodology was employed to analyze the interaction effects of the three factors on alkali recovery efficiency and alkali concentration. The parameters of response surface were optimized, and the optimum process conditions were feed flow rate of 0.75 L/(m²·h), ratio of water to feed flow of 1.28, feed temperature of 65.5℃, respectively. Under the optimum conditions, the alkali recovery efficiency of 80%, and alkali concentration of 1.14 mol/L could be obtained, and the predicted value of the model fitted well with the experimental results, which indicated the reliability of the model. It showed that diffusion dialysis was a very effective method for the separation of alkali and organic matter, and

[收稿日期] 2024-03-03

[基金项目] 福建省科技计划引导性项目“基于扩散渗析技术的琼脂生产废碱液回收工艺及设备研发”(2020Y0040); 集美大学创新创业训练计划项目“基于荷电膜扩散渗析工艺的废酸废碱回收技术”(2022xj122)

[作者简介] 段金明 (1974—), 副教授, 博士, 从事水处理与资源化利用研究, E-mail:492169528@qq.com

http://xuebaobangong.jmu.edu.cn/zkb

it is feasible to use response surface methodology to optimize the recovery process of waste alkali liquor from agar production by diffusion dialysis.

Keywords: waste alkali liquor; alkali recovery; agar; diffusion dialysis; response surface methodology

0 引言

琼脂是从红藻门红藻纲的藻类中提取的亲水性胶体, 具有独特的凝胶、增稠和稳定性能, 其经济价值较高, 被广泛应用于食品、生物、医药、日化、环保等领域^[1-2]。目前, 琼脂生产行业主要采取碱提法, 碱消耗量较大, 每生产 1 t 琼脂需消耗氢氧化钠 2.5 ~ 3.5 t^[3-4]。虽然碱浸液可重复使用, 但至多只可重复使用 2 ~ 3 次, 最后因过于黏稠及色素含量过大, 造成琼脂品质下降而不宜再使用^[3]。

近年来, 超滤^[5-6]、纳滤^[7-8]、电渗析^[9-10]、扩散渗析^[11-12]等膜分离技术在废碱液 (或含碱废水) 回收领域中的应用引起了人们的关注。超滤、纳滤、电渗析等方法对处理设备要求较高, 设备复杂、投资大, 能耗高, 膜污染较为严重。与超滤、纳滤膜、电渗析技术相比, 扩散渗析技术具有投资少、操作简便、基本不耗电 (除泵输送液体外)、运行成本低等优点^[13-14]。随着高性能离子交换膜陆续被研发成功及扩散渗析器处理能力的提高, 扩散渗析技术在废碱的分离回收领域越来越得到广泛应用^[15-18]。但目前, 国内外尚未见扩散渗析技术用于琼脂生产废碱液回收方面的文献报道。

响应面法 (response surface methodology, RSM) 是一种综合实验设计和数学建模的优化方法, 它可有效减少实验次数, 且可分析各影响因素及两两交互作用对工艺实验指标的影响, 优化工艺参数, 具有预测性能好、精密度高和实验设计简便等优点, 克服了传统方法 (如正交优化实验) 只能给出最佳因素组合, 而无法找出区域响应最优值的缺点^[19-20]。因此, 本文采用扩散渗析装置从琼脂生产碱浸废液中回收碱, 并采用 RSM 优化废碱液回收处理的最佳工艺条件, 旨在为扩散渗析技术在琼脂生产废碱液的回收利用提供理论参考。

1 材料与方法

1.1 实验材料

实验使用的扩散渗析膜为厦门市科宁沃特科技有限公司生产的 DD-C-6 型阳离子均相离子交换膜, 膜材料主要性能为: 厚度为 100 μm , 含水率为 45% ~ 50%, 面电阻为 3 ~ 5 $\Omega \cdot \text{cm}^2$, 迁移率为 95%。

实验所用废碱液由福建某琼脂生产企业提供, 该废碱液经 500 目不锈钢筛网过滤预处理, 去除不溶性固体, 以减少膜的阻塞。预处理后的废碱液室温保存备用, 其主要水质指标为: NaOH 质量浓度为 1.50 mg/L, COD 质量浓度为 25 250 mg/L, 悬浮固体质量浓度为 386 mg/L, 色度为 512 倍, SO_4^{2-} 质量浓度为 9.73 g/L。该废碱液具有氢氧化钠含量高、有机物含量高、色度深等特点。

1.2 扩散渗析实验装置及操作

采用的动态扩散渗析装置如图 1 所示。其中, 扩散渗析器为厦门市科宁沃特科技有限公司生产的 DDC-2040-6 型扩散渗析器, 它是由 9 片 DD-C-6 型阳离子交换膜组成, 总有效膜面积为 0.461 m^2 ; YZ1515 型蠕动泵购自保定齐力恒流泵有限公司, 用于控制进料液 (废碱液) 和进水的流速; BHS-4 型恒温水浴锅购自福州泰美实验仪器有限公司, 用于对废碱液进行加热和温

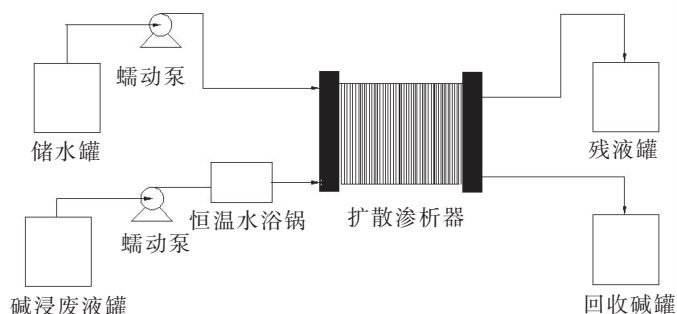


图 1 动态扩散渗析装置示意图

Fig.1 Schematic diagram of dynamic diffusion dialysis apparatus

度调节。

实验前, 用去离子水充满扩散渗析器膜组件, 以排除装置中的空气。实验开始时, 去离子水和废碱液分别通过蠕动泵以一定的流量注入扩散渗析器渗析室和扩散室。离子水从扩散渗析器上方注入, 料液(废碱液) 去从扩散渗析器下方注入, 回收碱液由扩散渗析器的下方出口流出, 残液从扩散渗析器上方出口流出。扩散渗析装置连续运行, 每隔 0.5 h 测定回收碱浓度, 当连续 3 次取样所检测的回收碱浓度基本不变时, 视为扩散渗析达到稳定状态, 停止取样。

1.3 响应面实验设计

根据 Box-Behnken 中心组合实验设计原理, 选择料液流速 (A)、水/料流速比 (B) 和温度 (C) 作为考察因素, 进行优化组合, 开展 3 因素 3 水平响应面分析实验, 响应面实验因素与水平设计见表 1。

表 1 响应面实验因素与水平设计

Tab. 1 Design factors and levels of response surface

因素	编码	各水平编码取值		
		1	0	-1
料液流速/(L · m ⁻² · h ⁻¹)	A	0.75	1.00	1.25
水/料流速比	B	1.00	1.20	1.40
温度/℃	C	60.00	65.00	70.00

2 实验结果与讨论

2.1 响应面实验运行结果

采用 Design-Expert 8.0.6 软件, 以料液流速 (A)、水/料流速比 (B) 和温度 (C) 为自变量, 碱回收率和回收碱浓度作为因变量 (响应值), 响应面实验运行结果见表 2。

表 2 响应面实验设计与运行结果

Tab. 2 Experimental design and results of response surface

序号	A	B	C	碱回收率/%	回收碱浓度/(mol · L ⁻¹)
1	-1	0	-1	72.1 ± 0.4	1.05 ± 0.02
2	-1	0	1	64.6 ± 0.5	0.86 ± 0.02
3	0	0	0	75.5 ± 0.6	1.12 ± 0.04
4	0	0	0	74.1 ± 0.4	1.08 ± 0.02
5	0	1	-1	66.3 ± 0.3	1.22 ± 0.05
6	-1	-1	0	75.6 ± 0.4	0.92 ± 0.03
7	1	-1	0	84.2 ± 0.3	1.12 ± 0.03
8	1	1	0	70.5 ± 0.5	1.32 ± 0.06
9	0	0	0	74.5 ± 0.2	1.10 ± 0.04
10	-1	1	0	67.4 ± 0.3	1.10 ± 0.04
11	1	0	-1	72.8 ± 0.4	1.12 ± 0.03
12	1	0	1	72.0 ± 0.2	1.08 ± 0.03
13	0	-1	-1	77.9 ± 0.4	1.00 ± 0.03
14	0	-1	1	72.1 ± 0.4	0.88 ± 0.03
15	0	0	0	75.0 ± 0.4	1.12 ± 0.03
16	0	0	0	74.8 ± 0.3	1.11 ± 0.03
17	0	1	1	63.0 ± 0.4	1.15 ± 0.02

2.2 碱回收率和回收碱浓度的响应面模型的建立与方差分析

运用 Design-Expert 8. 0. 6 软件对表 2 实验数据进行多元回归，建立碱回收率（ Y_1 ）和回收碱浓度（ Y_2 ）对料液流速（A）、水/料流速比（B）、温度（C）的二次多项式响应面模型为

$$Y_1 = -648.35 - 67.12A + 40.65B + 21.76C - 27.50AB + 1.34AC + 0.63BC + 1.56A^2 - 11.31B^2 - 0.18C^2,$$
$$Y_2 = -6.01 - 2.01A - 2.78B + 0.31C + 0.10AB + 0.03AC + 0.01BC - 0.21A^2 + 0.55B^2 - 2.62E - 003C^2.$$

分别对上述两个响应面模型进行方差分析（ANOVA），检验模型的显著性，结果见表 3 ~ 表 4。

表 3 碱回收率模型的 ANOVA 分析
Tab. 3 ANOVA results of alkali recovery model

项目	平方和	自由度	均方和	F 值	P 值	显著性
模型	421.54	9	46.84	109.73	< 0.000 1	极显著
A	49.01	1	49.01	114.80	< 0.000 1	极显著
B	226.84	1	226.84	531.43	< 0.000 1	极显著
C	37.85	1	37.85	88.66	< 0.000 1	极显著
AB	7.56	1	7.56	17.72	0.004 0	极显著
AC	11.22	1	11.22	26.29	0.001 4	极显著
BC	1.56	1	1.56	3.66	0.097 3	
A ²	0.04	1	0.04	0.09	0.768 3	
B ²	0.86	1	0.86	2.02	0.198 2	
C ²	85.36	1	85.36	199.97	< 0.000 1	极显著
残差	2.99	7	0.43			
失拟项	1.88	3	0.63	2.26	0.223 3	
纯误差	1.11	4	0.28			

表 4 回收碱浓度模型的 ANOVA 分析
Tab. 4 ANOVA results of recovered alkali concentration model

项目	平方和	自由度	均方	F 值	P 值	显著性
模型	0.210 000 0	9	0.020 000 0	32.49	< 0.000 1	极显著
A	0.060 000 0	1	0.060 000 0	89.20	< 0.000 1	极显著
B	0.100 000 0	1	0.100 000 0	133.93	< 0.000 1	极显著
C	0.020 000 0	1	0.020 000 0	31.21	0.000 8	极显著
AB	0.000 100 0	1	0.000 100 0	0.14	0.717 9	
AC	0.005 625 0	1	0.005 625 0	7.96	0.025 7	显著
BC	0.000 625 0	1	0.000 625 0	0.88	0.378 2	
A ²	0.000 711 6	1	0.000 711 6	1.01	0.349 0	
B ²	0.002 038 0	1	0.002 038 0	2.88	0.133 2	
C ²	0.020 000 0	1	0.020 000 0	25.57	0.001 5	极显著
残差	0.004 945 0	7	0.000 706 4			
失拟项	0.003 825 0	3	0.001 275 0	4.55	0.088 6	
纯误差	0.001 120 0	4	0.000 280 0			

由表3和表4可知, 碱回收率和回收碱浓度的响应面模型的 F 值分别为109.73和32.49, 显著性因子 P 值均小于0.0001, 这表明碱回收率模型和回收碱浓度模型极为显著; 碱回收率和回收碱浓度的失拟项 P 值分别为0.2233和0.0886, 均大于0.05, 表明碱回收率模型和回收碱浓度模型的失拟项对纯误差来说不显著, 该模型对实验数据拟合度高, 实验误差较小, 能反映响应值变化。方差分析结果显示, 碱回收率和回收碱浓度的响应面模型的相关系数(R^2)分别为0.9930和0.9766, 调整决定系数(R^2_{adj})分别为0.9839和0.9466, 这说明模型预测值与实测值之间存在较好的相关性, 差别较小, 模型与实际情况吻合。因此, 利用响应面模型对扩散渗析回收琼脂生产废碱液中NaOH的实验条件进行优化分析与预测是合理的。

表3中, A、B、C、AB、AC和 C^2 的 P 值均小于0.01, 对碱回收率有极显著影响; 表4中, A、B、C和二次项 C^2 对回收碱浓度有极显著影响($P < 0.01$), 二次项AC对回收碱浓度有显著影响($P < 0.05$)。这说明, 料液流速、水/料流速比、温度等3个工艺参数对碱回收率和回收碱浓度均有极显著影响, 而且料液流速和水/料流速比的交互作用极为显著, 料液流速和温度的交互作用也显著。对比表3~表4中各因素对应的 F 值大小可以看出, 表3中, B(531.43) > A(114.80) > C(88.66); 表4中, B(133.93) > A(89.20) > C(31.21)。这表明, 影响碱回收率和回收碱浓度的主次因素依次为水/料流速比、料液流速和温度。

2.3 各因素交互的影响分析

三维响应面图能更直观地观察料液流速、水/料流速比、温度等3个工艺参数对目标响应值(碱回收率和回收碱浓度)的影响。从曲面图的陡峭程度可以判定, 在固定一个因素后, 其余两个因素对碱回收率和回收碱浓度的交互影响程度大小^[21]。

在设定温度为65℃的条件下, 考察料液流速、水/料流速比对碱回收率和回收碱浓度的交互影响, 结果见图2。由图2可见, 随着料液流速增大, 碱回收率和回收碱浓度均呈下降趋势; 随着水/料流速比增大, 碱回收率呈上升趋势, 而回收碱浓度呈明显下降趋势。对比图2a和图2b可以发现, 当料液流速降低和水料流速比增大时, 碱回收率在实验范围内明显增大, 而降低料液流速和水/料流速比有利于提高回收碱的浓度。

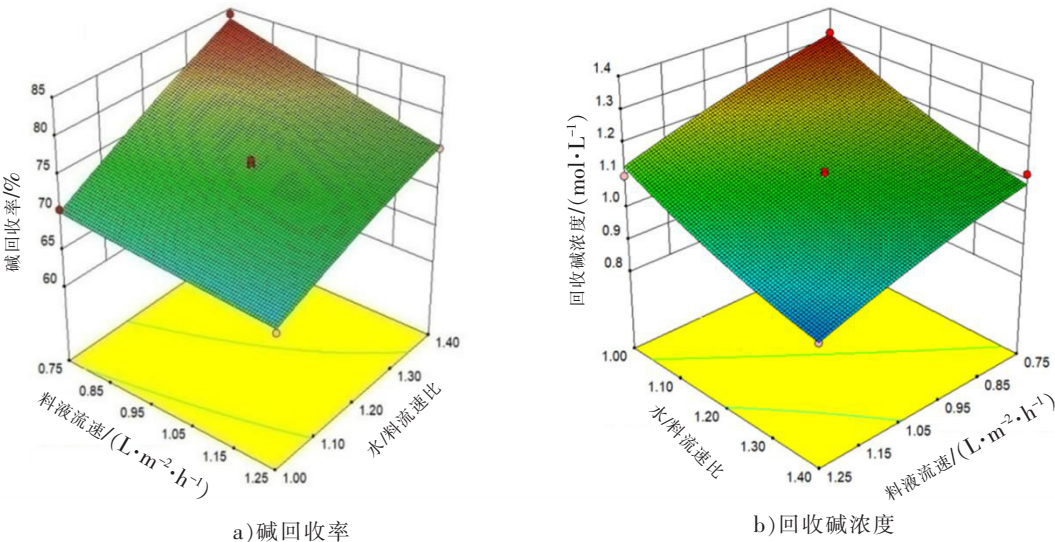


图2 料液流速和水/料流速比对碱回收率和回收碱浓度的交互影响

Fig.2 Interaction effect of feed flow rate and ratio of water to feed flow on alkali recovery efficiency and recovered alkali concentration

在设定水/料流速比为 1.2 的条件下，考察料液流速与温度对碱回收率和回收碱浓度的交互影响，结果见图 3。由图 3 可知，当温度由 60 ℃ 上升至 70 ℃ 时，碱回收率和回收碱浓度均呈现先急剧增大后逐渐降低的趋势；随着料液流速增大，碱回收率和回收碱浓度均逐渐下降，但随着温度的增加，碱回收率和回收碱浓度下降趋势趋于平缓。这表明，料液流速与温度对碱回收率和回收碱浓度的交互作用显著，与表 3 ~ 表 4 的结果一致。

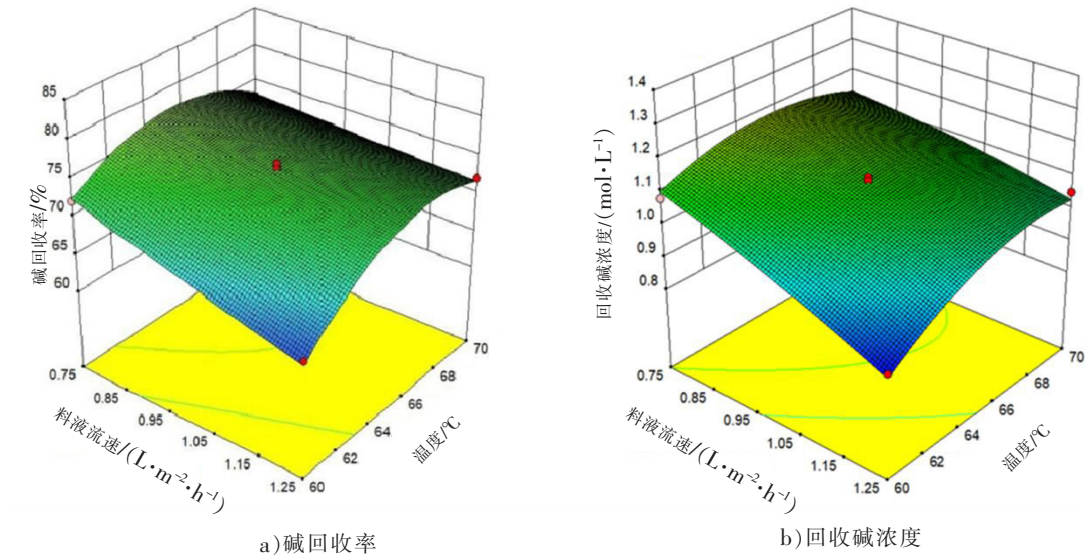


图 3 料液流速和温度对碱回收率和回收碱浓度的交互影响

Fig.3 Interaction effect of feed flow rate and temperature on alkali recovery efficiency and recovered alkali concentration

在设定料液流速为 1.0 L/(m²·h) 的条件下，考察水/料流速比与温度对碱回收率和回收碱浓度的交互影响，结果见图 4。由图 4 可知，增大水/料流速比有助于提高碱回收率，但会降低回收碱浓度；随着温度升高，碱回收率和回收碱浓度均呈现先升后降趋势。

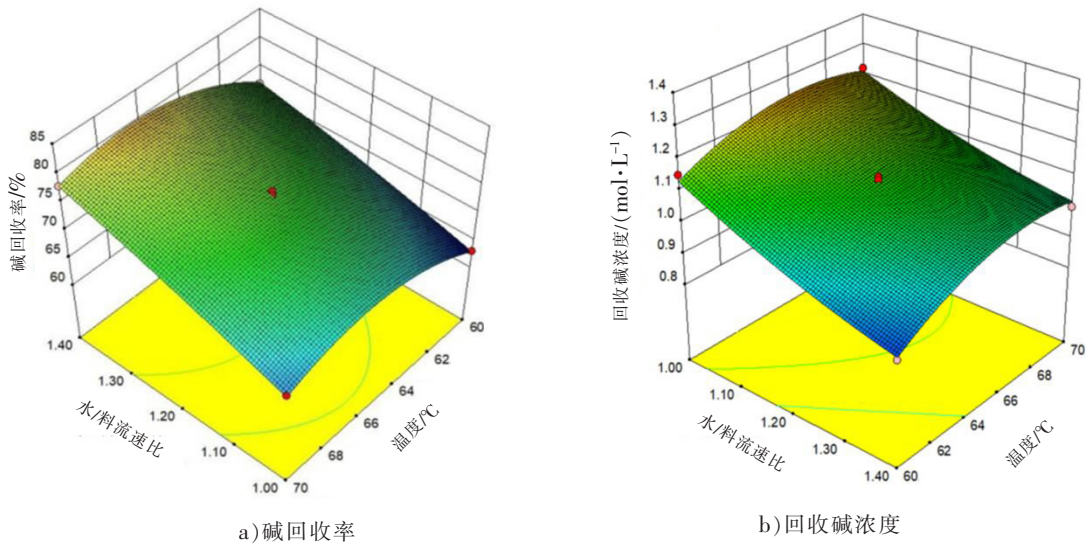


图 4 水/料流速比和料液温度对碱回收率和回收碱浓度的交互影响

Fig.4 Interaction effect of ratio of water to feed flow and feed temperature on alkali recovery efficiency and recovered alkali concentration

2. 4 扩散渗析碱回收工艺的优化与模型的验证

根据二次多项式响应面模型，利用 Design-Expert 8. 0. 6 软件对工艺条件进行优化，获得最佳工艺

条件,即料液流速为 $0.75\text{ L}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$,水/料流速比为 1.28 ,温度为 $65.5\text{ }^\circ\text{C}$,此条件下的碱回收率为 80% ,回收碱浓度为 1.14 mol/L 。为了验证响应面模型所预测值的可靠性,在最优条件下进行了3组平行实验,碱回收率为 79.4% ,回收碱浓度为 1.13 mol/L 。实验结果均与预测值接近,这进一步证明,采用响应面法优化扩散渗析回收琼脂生产废碱液工艺是可行的。

2.5 碱回收液的水质分析

图5为废碱液扩散渗析前后的对比照片,由图5可以看出,废碱液呈棕黑色,色度较大,而碱回收液呈淡黄色,澄清透明,色度较小。碱回收液水质检测结果如下:NaOH溶液浓度为 1.13 mol/L ,COD质量浓度为 3150 mg/L ,悬浮固体质量浓度为 5 mg/L ,色度为4倍, SO_4^{2-} 质量浓度为 1.60 g/L 。与废碱液相比,碱回收液的色度、有机物含量、悬浮固体含量显著下降,碱回收液含NaOH的纯度显著提高。

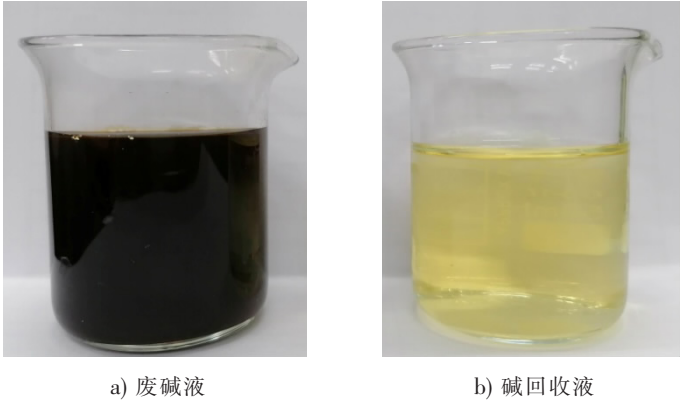


图5 废碱液与碱回收液对比结果

Fig.5 Contrast results of waste alkali liquor and recovered alkali

3 结论

通过Box-Behnken响应曲面法对扩散渗析法回收处理废碱液的工艺条件进行了优化,结果表明,料液流速、水/料流速比、温度等3个工艺参数对碱回收率和回收碱浓度均有极显著影响,且料液流速和水/料流速比的交互作用极为显著,料液流速和温度的交互作用也显著。影响碱回收率和回收碱浓度的主次因素依次为水/料流速比、料液流速、温度。优化得到扩散渗析器最佳组合工艺条件,即:料液流速为 $0.75\text{ L}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ 、水/料流速比为 1.28 、温度为 $65.5\text{ }^\circ\text{C}$ 。在此条件下,碱回收率达 80% ,获得的NaOH溶液浓度为 1.14 mol/L ,模型的预测值与实验结果接近,模型可靠。与废碱液相比,回收得到的碱液中杂质含量显著下降,碱回收液含NaOH的纯度显著提高,可重新用于江蓼藻体碱浸泡生产琼脂。

[参考文献]

[1]李琴梅,戚勃.琼脂的物化特性及其在食品工业中的应用[J].中国食品添加剂,2009,25(6):170-174.
[2]谢彬玉,万博恺,朱艳冰,等.江蓼琼脂碱法提取工艺模型的建立及应用[J].集美大学学报(自然科学版),2022,27(1):45-54.
[3]纪明候.海藻化学[M].北京:科学出版社,1997:59-69.
[4]宗培杰,赵镜锬,张晓东.从江蓼藻中提取琼胶的工艺研究[J].青岛大学学报(工程技术版),2016,31(2):89-94.
[5]UZAL N. Recovery of caustic from mercerizing wastewaters of a denim textile mill[J]. Desalination & Water Treatment,2015,53(12):3418-3426.
[6]ZHAO L M, XIA W S. Stainless steel membrane UF coupled with NF process for the recovery of sodium hydroxide from alkaline wastewater in chitin processing[J]. Desalination,2009,249(2):774-780.
[7]ZHANG Y, SHAO S, YU W C, et al. Study on recycling alkali from the wastewater of textile mercerization process by nanofiltration[J]. Journal of Membrane Science,2018,553:10-18.
<http://xuebaobangong.jmu.edu.cn/zkb>

- tration[J]. Ieri Procedia, 2014, 9: 71-76.
- [8] 严滨, 於锦锋, 吴发辉, 等. 纳滤技术在制药业废碱回收中的应用研究[J]. 厦门理工学院学报, 2009, 17(1): 22-26.
- [9] MERKEL A, ASHRAFI A M, ONDRUEK M. The use of electrodialysis for recovery of sodium hydroxide from the high alkaline solution as a model of mercerization wastewater[J]. Journal of Water Process Engineering, 2017, 20: 123-129.
- [10] YAN H Y, XUE S, WU C M, et al. Separation of NaOH and NaAl(OH)₄ in alumina alkaline solution through diffusion dialysis and electrodialysis[J]. Journal of Membrane Science, 2014, 469: 436-446.
- [11] WANG H, WU C M, WU Y H, et al. Cation exchange hybrid membranes based on PVA for alkali recovery through diffusion dialysis[J]. Journal of Membrane Science, 2011, 376(1/2): 233-240.
- [12] LI W J, LI Y N, LIU W X, et al. Continuous separation of alkali and salt through pressure-concentration double driven diffusion dialysis and its mathematic model[J]. Separation and Purification Technology, 2021, 272: 118934.
- [13] LUO J Y, WU C M, XU T W, et al. Diffusion dialysis-concept, principle and applications[J]. Journal of Membrane Science, 2011, 366(1/2): 1-16.
- [14] 王刚, 徐敬生, 孙平, 等. 扩散渗析法及其在工业废液处理中的应用[J]. 离子交换与吸附, 2015, 31(6): 569-576.
- [15] XIAO X L, WU C M, CUI P, et al. Cation exchange hybrid membranes from SPPO and multi-alkoxy silicon copolymer: preparation, properties and diffusion dialysis performances for sodium hydroxide recovery[J]. Journal of Membrane Science, 2011, 379: 112-120.
- [16] MIAO J B, YAO L Z, YANG Z J, et al. Sulfonated poly(2,6-dimethyl-1,4-phenyleneoxide)/nano silica hybrid membranes for alkali recovery via diffusion dialysis[J]. Separation and Purification Technology, 2015, 141: 307-313.
- [17] CUI M B, WU Y H, RAN J, et al. Preparation of cation-exchange hybrid membranes with multi-functional groups and their performance on alkali recovery[J]. Desalination & Water Treatment, 2015, 54(10): 2627-2637.
- [18] AFSAR N U, MIAO J, MONDAL A N, et al. Development of PVA/MIDA based hybrid cation exchange membranes for alkali recovery via diffusion dialysis[J]. Separation and Purification Technology, 2016, 164: 63-69.
- [19] SANGAMI S, MANU B. Optimization of Fenton's oxidation of herbicide dicamba in water using response surface methodology[J]. Applied Water Science, 2017, 7(8): 4269-4280.
- [20] 韩涛, 戴亮, 王刚, 等. 响应面法优化制备污泥生物炭负载纳米零价铁[J]. 环境科学与技术, 2022, 45(7): 152-160.
- [21] 谢慧娜, 嵇斌, 李杰, 等. 响应面法优化 Fenton 预处理精细化工业废水[J]. 环境科学研究, 2019, 32(8): 1419-1426.

(责任编辑 马建华 英文审校 刘静雯)