

膜法技术在印染废水深度处理中的应用和研究

陈健波, 陈浩, 范中超, 金丹

(浙江四通环境工程有限公司, 浙江 湖州 313000)

摘要: 采用超滤-纳滤、超滤-反渗透2种膜集成工艺对印染废水二级生物法的处理出水进行深度处理, 比较2种不同材料和结构的超滤膜预处理的效果, 并研究了纳滤和反渗透对出水水质的影响。研究结果表明, 作为纳滤和反渗透预处理的有效手段, 超滤能有效去除部分COD。PES超滤膜综合性能较PVC超滤膜好; 在深度脱盐方面, 与反渗透膜相比纳滤膜在较低压力下即可获得较高的通量, 但产水水质稍差。虽然对1价离子的去除率差异较大, 但纳滤膜和反渗透对钙镁等2价离子的去除率相近。

关键词: 印染废水; 超滤; 纳滤; 反渗透; 深度处理

中图分类号: X791 **文献标识码:** A

文章编号: 1672-9242(2011)01-0097-04

Research and Applications of Membrane Technology in Printing and Dyeing Wastewater Deep Treatment

CHEN Jian-bo, CHEN Hao, FAN Zhong-chao, JIN Dan

(Zhejiang Stone Environmental Engineering Co., LTD., Huzhou 31300, China)

Abstract: Two kinds of membrane integration processes of UF-NF and UF-RO were applied for deep treatment of the effluence from sewage treatment plant of printing and dyeing factory. The membrane performances of two kinds of UF membranes with different materials and structure were investigated in detail during the process of pretreatment. At same time, the effluence effects brought by NF and RO were studied. Research results showed UF can effectively remove partial COD as the pretreatment process of NF or RO; PES UF membrane has much better comprehensive performances than PVC UF membrane; comparing to RO, NF membrane has higher flux and a bit worse water quality while its operating pressure is low; although NF membrane presents lower removal rate for univalent ions than RO membrane, both of these membrane technologies have close removal rates to bivalent ions.

Key words: printing and dyeing wastewater; ultrafiltration(UF); nanofiltration(UF); reverse osmosis(RO); deep treatment

印染行业不但是用水大户,也是废水的排放大户,每年排放的印染废水约为11.3亿吨,约占全国工

收稿日期: 2010-06-12

基金项目: 科技部科技人员服务企业行动(2009GJC20021); 浙江省科技厅重大科技专项(2009C03002)

作者简介: 陈健波(1975—),男,浙江宁波人,博士,工程师,主要从事膜法水处理技术方面的研究。

业废水排放量的6%^[1]。目前我国印染企业水回用率仅7%,因此采用新技术,节约水资源,提高水的回用率是印染行业十分重要而艰巨的任务。

物化法作为印染废水的预处理是可行的,但运行费用高、污泥产量大、处置难等问题使得这种方法难以得到推广^[2]。生物法和物化法相结合处理印染废水工艺具有处理效果稳定、运行操作简便等特点,是一套比较好的解决上述问题的方法^[3]。

超滤-反渗透双膜法工艺用于市政废水和工业废水的深度处理在国内外已有相应的报道并应用于实际工程^[4]。超滤工艺可将大部分污染物的浓度降低到可接受的范围;反渗透可进一步提高出水水质,脱除大部分的盐离子,以满足生产工艺用水水质要求。

1 实验

1.1 废水

实验所用废水为湖州某印染厂生物法二级处理后实际出水。该水虽然经过常规二级处理,但其COD等指标仍未达到我国《纺织印染整工业水污染物排放标准》(GB 4287-1992)一级标准,且 SO_4^{2-} 、 Cl^- 等无机盐的浓度也很高,肉眼观察明显有黑棕色混浊物。生物二级处理出水水质指标见表1。

表1 废水水质指标

Table 1 The wastewater quality

参数	未处理废水	生化出水	一级排放标准
电导率/ $(\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1})$	5 500	4 400.8	—
浊度/NTU	160	35.0	—
$\rho(\text{COD})/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	2 500	120~150	100
$\rho(\text{SO}_4^{2-})/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	998	389.0	—
$\rho(\text{Cl}^-)/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	1 865	589.3	—

实验拟将生物法处理后的出水掺入部分河水后采用膜法技术进行深度处理后,进一步回用于印染生产过程之中。

1.2 实验装置及条件

实验所用装置主要有一体化净水器、外置式超滤及卷式纳滤和卷式反渗透装置。外置式超滤有PVC和PES两种材质,每个超滤膜组件的实际过滤面积约 33 m^2 ,纳滤采用NF-200-400,反渗透采用

BW30-400-FR,纳滤和反渗透膜单膜面积均约为 37 m^2 。超滤操作压力控制在 $0.06\sim 0.4\text{ MPa}$ (一般为 0.2 MPa),纳滤操作压力控制在 $0.6\sim 1.5\text{ MPa}$ (一般为 1.2 MPa),反渗透操作压力控制在 $1.2\sim 2.0\text{ MPa}$ (一般为 1.6 MPa),溶液温度为 $25\text{ }^\circ\text{C}$,pH为中性。实验工艺如图1所示。

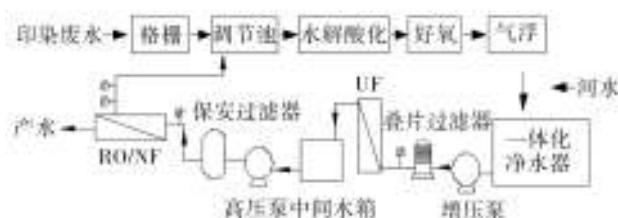


图1 实验工艺示意

Fig. 1 Schematic diagram of experimental process

1.3 分析方法

电导率采用雷磁DDS-II A型电导率仪测定,COD采用重铬酸钾国标法测定,电导率和含盐量采用哈希Sension5多参数仪,脱盐率 R 采用以下公式:

$$R = (1 - C_p / C_f) \times 100\% \quad (1)$$

式中: C_p 为透过液组分盐浓度; C_f 为原水组分盐浓度。

2 实验结果与讨论

2.1 超滤进水压力变化对超滤膜的影响

对于经过二级生化处理后的废水,如果直接进行纳滤或反渗透深度处理,由于水中含有一定量的有机物和杂质,极易使膜污染,从而堵塞膜孔。因此,废水先经过超滤预处理再经过纳滤或反渗透膜可有效减缓膜污染的发生。

图2为超滤膜产水通量与操作压力之间的关系,可以看出,PES系列超滤膜的产水通量随着跨膜压力的升高呈较为平缓的增长,而PVC超滤膜产水通量则随着压力增大出现大幅度下降。这主要由2种膜材不同的膜结构决定的。如图3,PVC膜孔较大,操作压力增大以后,废水中的小分子污染物质会进入孔内,造成孔的堵塞;而PES超滤膜由于截面为不对称网络状孔结构,孔隙率和膜表面开孔率高,随着操作压力的增大,产水通量逐渐变大。因此,在工

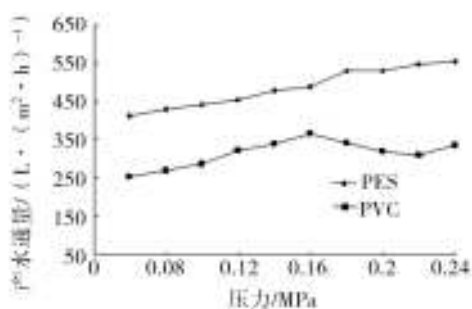


图2 操作压力对超滤通量的影响

Fig. 2 Influence of operating pressure on ultrafiltration membrane flux

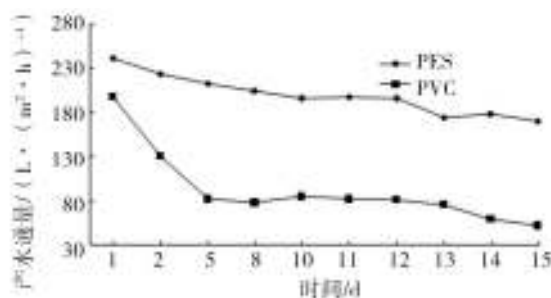


图4 超滤膜通量与运行时间的关系

Fig. 4 Relation between ultrafiltration membrane flux and running time

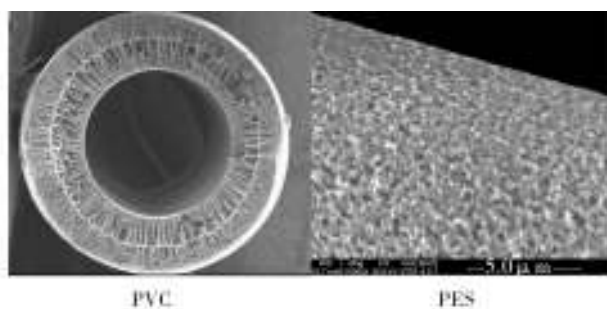


图3 2种超滤膜结构扫描电镜对比照片

Fig. 3 SEM photos of two kinds of ultrafiltration membrane structure

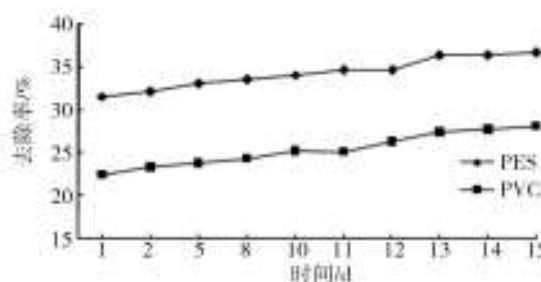


图5 2种超滤膜COD去除率随时间变化关系

Fig. 5 COD removal rate of two kinds ultrafiltration membranes with time

业分离的应用过程中,大孔径的超滤膜虽然具有初始通量大的优点,但当操作压力增大后,其抗污染性能往往会较小孔径的超滤膜差。

2.2 超滤膜性能随运行时间的变化

图4是产水通量与运行时间的关系,超滤操作压力恒定在0.2 MPa,温度为室温。由图4可以看出,PVC超滤膜初始通量很大,但由于浓差极化现象严重,在5 d后就急剧下降,尽管PES孔径小于PVC系列,但其产水通量随运行时间的下降趋势明显比PVC超滤膜小,说明PVC超滤膜的浓差极化和膜污染现象较PES超滤膜更为严重。

2.3 超滤膜对废水的处理效果

图5反映了2种超滤膜对COD的不同去除效果。从图5中可以看出,2种超滤膜COD去除率基本上维持在20%~40%;PES超滤膜去除COD的性能强于PVC超滤膜,这主要由于PES超滤膜的切割分子量为4~6万道尔顿,而PVC超滤膜的切割分子量在10万道尔顿以上。

2.4 纳滤、反渗透通量随时间的衰减变化

由于印染废水中含有大量有机物,这些有机物质会通过膜表面及膜孔内部吸附使膜孔堵塞,当浓差极化严重时,有机物质就会析出附着在膜表面,形成凝胶层。膜孔堵塞及凝胶层的产生会导致膜污染的形成,从而使膜通量急剧下降。下降后的膜通量以 J 表示, J_0 为膜初始通量, J/J_0 可表征膜的衰减趋势。由图6可知,纳滤和反渗透膜通量在某一运行周期的初始阶段急剧下降,后来逐渐趋于平缓。这主要是由于在压力作用下,浓差极化在初始时刻即形成,废水渗透压增加导致膜两侧净推动力减小;在后期运行中,通量仍有所下降,这主要是由于浓差极化的存在使凝胶层逐渐形成,且不断被压实所致,另外,膜孔堵塞也是后期膜通量下降的重要原因。

由图6还可以看出,由于反渗透过程操作压力为1.6 MPa,大于纳滤过程操作压力(1.2 MPa),并且反渗透膜较纳滤膜更致密,因而反渗透膜对有机物以及盐类小分子物质的去除效果更明显,同时也使得反渗透过程的浓差极化更严重。

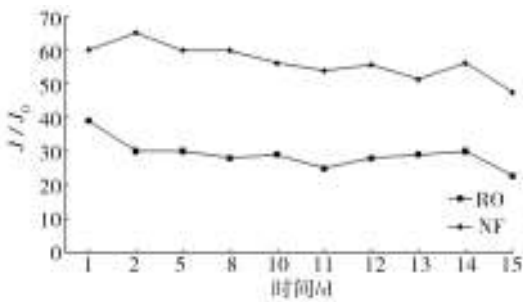


图6 膜通量衰减随时间变化的关系
Fig. 6 Membrane flux decline with time

2.5 纳滤、反渗透膜对COD和盐的去除效果

纳滤和反渗透产水的COD和电导率,以及2种膜对盐的脱盐率如图7,8所示。由图7,8可知,纳滤产水的COD和电导率都较高。这是由于废水中部分有机物和盐类的相对分子质量很小,如废水中1价离子Na⁺,Cl⁻,NO₃⁻等,纳滤膜的筛分作用无法完全截留这部分相对分子质量小的有机物。相比之下,由于反渗透膜孔径更小,因此对有机物和离子的去除率都较高。反渗透产水COD可达5 mg/L以下,对离子的去除率在98%以上,产水电导率稳定在63 μS/cm,产水水质远超《城市污水再生利用工业用水水质

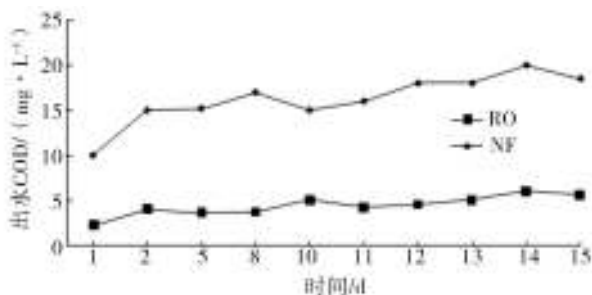


图7 纳滤和反渗透膜产水COD随时间关系
Fig. 7 COD of producing water of nanofiltration and reverse osmosis membrane with time

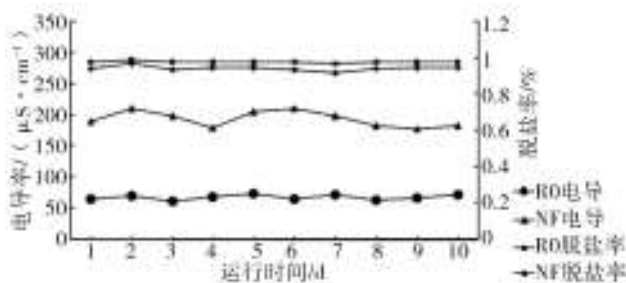


图8 纳滤和反渗透产水电导率及脱盐率随时间的关系
Fig. 8 Conductivity and desalination rate of producing water of nanofiltration and reverse osmosis with time

标准》(GB 11923-2005)中的相关指标,接近工业用初级纯水指标。

虽然纳滤产水水质比反渗透差,产水COD>10 mg/L,但是纳滤在低压下即可获得较大的通量,且运行费用低;同时,低压下对钙镁等工业循环回用水中最关注离子的去除率与高压下反渗透的去除率相当。因此,纳滤膜在废水资源化利用方面潜力很大。

3 结论

1) 实验表明,超滤膜COD去除率可达到20%~40%左右,因此,在深度脱盐前采用超滤处理,既可以有效截留水中的大分子污染物,也可以有效减缓纳滤或反渗透的污染程度。

2) 超滤膜性能研究表明:由于材质和膜结构的差异,PES超滤膜综合性能优于PVC。PES超滤膜的通量随压力的升高而提高,而PVC的膜通量随压力的升高而减小;2种超滤膜的通量和对污染物的去除率随时变化基本维持稳定。因此,应用中要根据废水的性质等因素选择合适的膜,同时确定相应的操作条件。

3) 纳滤和反渗透膜对印染废水资源化回收利用的可行性实验表明:反渗透对印染废水深度处理效果较纳滤要好。鉴于纳滤操作压力低,且产水通量大,运行费用低,对钙镁等工业循环回用水中最关注离子可达到与反渗透一样的去除率,纳滤在废水资源化回收利用方面具有其独特的优势。

参考文献:

- [1] 毛艳梅,奚旦立,杨晓波. 印染废水深度处理技术及回用的现状和发展[J]. 江苏纺织,2005(3):23—26.
- [2] 龙家杰,陆同庆. 印染废水治理中COD去除的研究现状与进展[J]. 国外丝绸,2002(4):13—18.
- [3] 汪晓军,黄瑞敏,谭清良. 印染废水污染控制[J]. 环境科学与技术,2002(S1):29—30.
- [4] ANNA M C, ROBERT C A, DAVID M B. Evaluation of a MBR-RO System to Produce High Quality Reuse Water: Microbial Control, DBP Formation and Nitrate[J]. Water Res, 2005, 39(16): 3982—3990.