

超滤/反渗透双膜技术深度处理印染废水

曾杭成¹ 张国亮^{1*} 孟琴² 陈金媛¹ 王岐东³

(1. 浙江工业大学生物与环境工程学院, 杭州 310014; 2. 浙江大学材料与化学工程学院, 杭州 310027;
3. 清华大学环境科学与工程系, 北京 100084)

摘要 由于印染废水具有高盐度, 可生化性差, 使常规方法难于处理完全。采用超滤和反渗透双膜技术处理实际印染废水, 考察了不同超滤膜对废水的预处理性能, 研究了 BW30 和 CPA2 两种反渗透膜在不同操作条件下对印染废水的处理效果, 并分析了相关膜通量下降的原因。结果表明, 超滤能有效地去除废水浊度和大分子有机物, 为反渗透提供良好的进水水质。两种反渗透膜的产水化学需氧量 (COD) 均小于 10 mg/L, 电导率小于 80 $\mu\text{S}/\text{cm}$, 其对有机物和盐的去除率分别可达 99% 和 93% 以上, 显示该产水能回用于大部分印染工序。BW30 膜产水水质稍好于 CPA2, 但通量低于 CPA2。

关键词 超滤 反渗透 印染废水 回用 膜污染

中图分类号 X703.1 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2008)08-1021-05

Treatment of textile wastewater using ultrafiltration and reverse osmosis dual membrane system

Zeng Hangcheng¹ Zhang Guoliang¹ Meng Qin² Chen Jinyuan¹ Wang Qidong³

(1. College of Biological & Environmental Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014;
2. College of Material & Chemical Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027;
3. Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084)

Abstract Ultrafiltration and reverse osmosis combined membrane processes were applied for in the textile wastewater treatment and reuse. As pretreatment, ultrafiltration had good performance on removal of turbidity and organic matters with high molecular weight, which could guarantee good quality of feed water for reverse osmosis. Two kinds of reverse osmosis membranes (BW30, CPA2) were tested and compared later by carrying out the lab-test under different operating pressures, times and temperatures. It appeared that permeate had COD value lower than 10 mg/L and conductivity no more than 80 $\mu\text{S}/\text{cm}$. The rejection for COD and salt could reach as high as 99% and 93%, respectively. Permeate of both two membranes could be recycled to most of dyeing process. Compared with CPA2, BW30 had a little better quality of permeate, but its flux was somewhat lower. At last, permeate flux decrease due to membrane fouling was also analyzed.

Key words ultrafiltration; reverse osmosis; textile wastewater; reuse; membrane fouling

印染废水具有高 COD、高色度、高盐度等特点, 传统的处理技术已经较难达到排放要求^[1]。生物法是目前处理印染废水应用最广泛的技术之一, 随着使用染料种类的增加, 分子结构复杂且稳定, 使得印染废水可生化性较差, 加大了废水处理的难度^[2,3]。印染废水其他处理方法主要有 Fentons 试剂、臭氧、电化学降解和絮凝沉淀等, 国内外很多人在这方面进行了深入研究, 相关结论及优缺点的比较在文献中有报道^[4,5]。

印染行业用水量大, 随着水资源日益短缺和水费不断上涨, 废水回用技术势必逐步推广, 膜技术的应用将越来越广泛。双膜技术是目前国际上研发和工程化应用的热点之一。作为一种有效的工程预处

理手段, 超滤可去除废水中大部分浊度和有机物, 从而能减轻反渗透膜的污染, 延长膜的使用寿命, 减少膜工程的运行成本。反渗透膜不仅能有效去除有机物、降低 COD, 而且具有优秀的脱盐效果。由于 COD 脱除、脱色、脱盐能在一步完成^[6], 其出水品质高, 能直接回用于印染环节, 同时浓水可回流至常规工序处理, 实现废水零排放和清洁生产。

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (20776133); 浙江省重点科技计划 (2006C23067)

收稿日期: 2007-12-21; **修订日期:** 2008-04-27

作者简介: 曾杭成 (1984~), 男, 硕士研究生, 主要从事环境化工研究。

* 通讯联系人, E-mail: guoliangz@zjut.edu.cn

1 实验部分

1.1 实验装置及流程

印染废水处理总流程如图1所示,印染废水为

浙江某印染厂实际废水,经过生物法处理后,虽然去除了大部分 COD,但出水 COD 仍有 250 mg/L,未达到我国《纺织染整工业水污染物排放标准》一级标准。

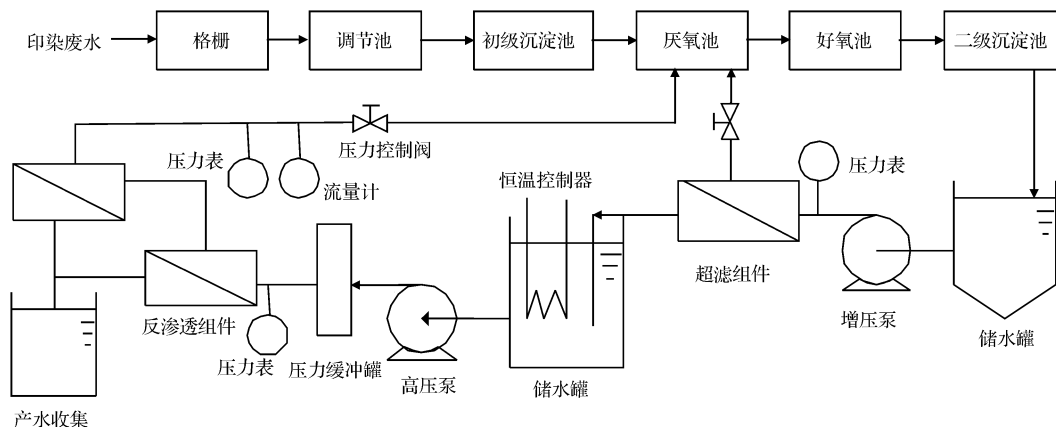


图1 实验流程图

Fig. 1 Scheme of the experimental system

本实验采用双膜法主要是对生化出水资源化回收利用,该系统主要包括超滤和反渗透2个组合过程。超滤装置为自行研制的平板式错流超滤装置,生化出水通过增压泵进入超滤装置,产水进入反渗透储水罐,浓缩后的浓水则回流进入生化处理前段。反渗透过程由高压泵将超滤透过水送入膜组件增压脱盐。实验中定时收集产水,并测定各项水质指标。在反渗透储水罐中设置恒温控制器,使进水水温保持恒定,并定期考察温度对反渗透分离效果的影响。

1.2 超滤和反渗透膜

实验中采用的平板式超滤膜有 PAN-300、PAN-700、PVDF 3 种,截留分子量分别为 30 000, 70 000 和 140 000 Dalton,反渗透膜则选择陶氏公司生产的 BW30 和海德能公司生产的 CPA2 系列商业化膜产品。

1.3 分析方法

电导率采用上海雷磁 DDS-II A 型电导率仪测定,浊度用上海精科 722N 可见分光光度计在 680 nm 波长处测量,pH 值采用上海雷磁 PHS-3D pH 计测定,COD 用重铬酸钾国标法测定,阴离子用瑞士万通 861-813 型自动进样离子色谱仪测定。

产水的浊度和 COD,由图2可知,超滤对浊度的去除率都很高,PAN-300 去除率达 91%,产水浊度为 4.2 NTU,而 PAN-700 和 PVDF 膜对浊度去除率分别为 87% 和 90%。但超滤对 COD 去除率较低,这可能是由于超滤孔径较大,对小分子有机物不能有效截留。3 种超滤膜中,PAN-300 对 COD 去除率也最高,去除率为 37.2%。采用超滤作预处理,不仅能去除废水中部分 COD,提高水质,更重要的是去除大部分浊度,减轻反渗透膜的污染。

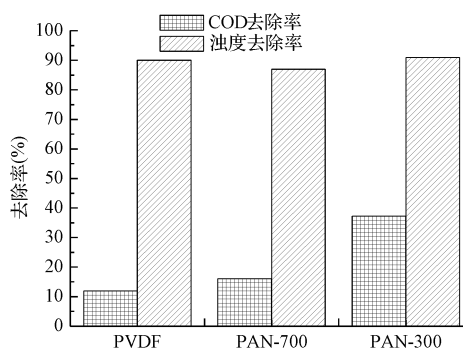


图2 超滤对浊度和 COD 处理效果图

Fig. 2 Removal of turbidity and COD with different ultrafiltration membranes

2 实验结果与讨论

2.1 超滤

实验中采用3种超滤膜对废水预处理,测定了

2.2 压力对膜的通量

考察膜的纯水通量可以求得膜的阻力。由达西定律:

$$J_w = A\Delta P \quad (1)$$

可得:

$$J_w = \frac{\Delta P}{R} \quad (2)$$

式中: A 为膜的渗透系数, R 为总阻力。在运行过程中,主要的阻力包括膜阻力、浓差极化和膜污染阻力3部分。若进水为纯水,浓差极化和膜污染层的阻力便不存在,因此,根据纯水测得的阻力即为膜阻力。

实验测定了20℃时,2种反渗透的膜阻力。由图3可知,两膜通量随压力的增大呈线性增加,CPA2膜的通量较大,且随压力变化较大,可见CPA2膜的阻力比BW30膜的阻力小。根据(2)式,可求得BW30和CPA2膜阻力分别为45.66 h·MPa/m和29.75 h·MPa/m。

在废水实验中,由于浓差极化和膜污染层的存在,膜的废水通量会小于纯水通量。由图3还可知,随着压力增加,膜污染加剧,通量不再随压力增加而线性增加,而是逐渐趋向平缓。这可能是由于压力越大,污染层被压密,导致膜污染阻力增加而引起的。

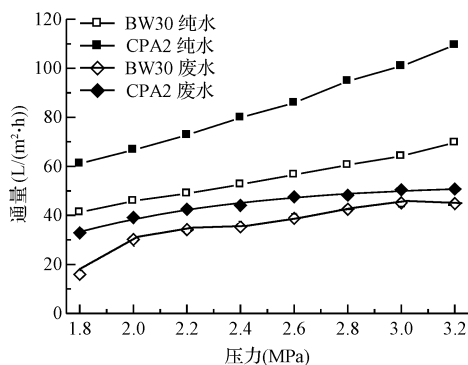


图3 反渗透膜通量随压力变化关系图

Fig. 3 Change of membrane flux as a function of pressure

2.3 时间对膜通量的影响

图4表示2种膜在不同温度下膜通量随时间的变化关系。由图4可知,在初始阶段,相同温度下,BW30膜通量小于CPA2,但系统经过6h运行后,2种膜的通量比较接近,表明此时膜污染形成的阻力已成为膜通量下降的主要因素。

由于温度越高,水的粘度越小,膜通量随温度的变化很大。由图4可知,在初始状态下,CPA2膜在温度为20℃和40℃时,通量分别为53.3 L/(m²·h),93.3 L/(m²·h),BW30膜通量随温度也有较大

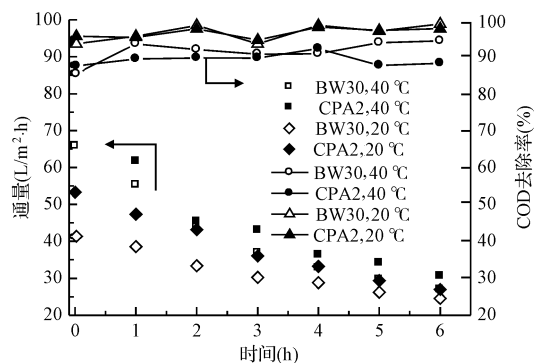


图4 不同温度下反渗透膜通量和COD去除率随时间变化关系图

Fig. 4 Change of flux and COD rejection as a function of time at different temperatures

变化。系统运行6h后,同样发现温度对通量的影响也变得很小,温度越高,通量下降的速率越快。这也是由于膜污染阻力的存在,使得粘度减小对通量增加的贡献变小,因此,即使温度从20℃升高到40℃,通量增加也不超过5 L/(m²·h)。

图4还显示了反渗透膜对COD的截留随温度变化的效果。由图4可知,两膜均表现出较好的热稳定性^[7],即随着温度的升高,通量有所增加,且COD去除率随温度变化不大。当进水温度为40℃时,COD截留率稍有降低,这表明染料等小分子物质在膜中扩散系数的增加会导致其透过膜的速率增加,因此,产水COD有变大的趋势。

图4中还可看出,由于污染阻力的存在,膜通量迅速减小,其中CPA2膜的减小速率大于BW30膜,且温度越大,通量减小速率越大。在一定温度范围内,反渗透膜对COD截留率受温度影响很小,操作弹性良好。

2.4 膜污染阻力分析

当进水为废水时,由于膜污染层形成,式(2)中总阻力 R 包括膜阻力 R_m 和污染产生的凝胶层阻力 R_g ,因此,式(2)可写成:

$$J_w = \frac{\Delta P}{R_m + R_g} \quad (3)$$

由式(3)可得:

$$R_g = \frac{\Delta P}{J_w} - R_m \quad (4)$$

凝胶层阻力 R_g 即可由式(4)求得。实验测定了20℃、操作压力为2.8 MPa时的凝胶层阻力 R_g 。图5为凝胶层阻力 R_g 与运行时间 t 的关系图,由图

5 可知,随着时间的增加,凝胶层阻力越来越大,这主要是由于反渗透对有机物完全截留导致膜面凝胶层形成,同时在 2.8 MPa 压力下,膜和凝胶层被压实,导致污染阻力也越来越大。由图 5 还可知,CPA2 膜的阻力增加速率大于 BW30 膜,特别是 3 h 后,CPA2 膜的污染阻力明显比 BW30 大,这主要是由于 CPA2 膜的产水通量大,导致膜面积累更多的污染物。Abbas 等^[8]认为凝胶层阻力(R_g)与产水体积(V)成线性关系,并且证实该模型与实验结果较符合。由此可见,在同一时间内,CPA2 的产水量大于 BW30,形成的污染层阻力也更大。

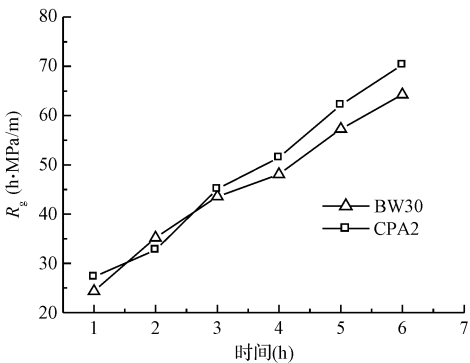


图 5 凝胶层阻力 R_g 与时间关系图 (20 °C)
Fig. 5 Change of resistance of gelatin layer vs. time (20 °C)

2.5 SEM 图

图 6 为实验后超滤和反渗透膜的 SEM 图,由图 6 可以清楚地看到超滤和反渗透膜结构及污染状况。超滤膜孔径较大,且在膜表面有一层凝胶层,这主要是由于废水浊度较高,均能被超滤膜截留,因此在膜表面形成了严重的浓差极化,甚至部分溶质析出形成凝胶,并吸附在超滤膜上。反渗透膜属于致

密膜,在膜表面无法看到孔,其表面致密层具有选择透过性。反渗透膜表面也有一层较薄的污染层,这主要是被截留有机物和矿物质会吸附在膜表面,正是由于超滤去除了大部分浊度,才大大减轻了反渗透膜的污染。

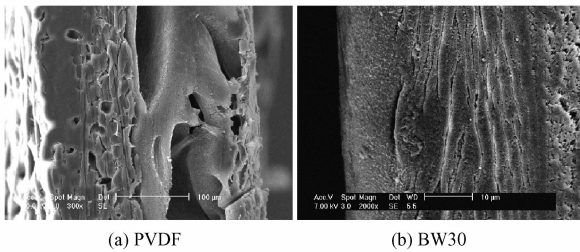


图 6 PVDF 和 BW30 膜实验后的 SEM 图
Fig. 6 SEM pictures of PVDF and BW30 membrane after experiment

2.6 反渗透出水水质及经济性分析

表 1 为 20 °C 时超滤和反渗透出水水质。由表 1 可知,超滤对浊度去除率达到 90%,但对 COD 和 UV_{254} 去除较低,对盐分几乎没有脱除率。通过离子色谱测定产水离子浓度即可证明这点,而产水电导值降低可能系部分带电荷的有机物被超滤膜截留所致。经 BW30 和 CPA2 反渗透膜处理后,产水 COD 几乎完全脱除,COD 值分别为 2.8 mg/L 和 2.9 mg/L,温度升高后,产水 COD 略有增加,但不高于 10 mg/L。反渗透膜还表现出较好的脱盐能力,BW30 和 CPA2 产水电导值分别为 30 ~ 40 $\mu S/cm$ 和 70 ~ 80 $\mu S/cm$,产水中各项离子指标也很低,接近或优于当地自来水水质指标。由此可见,反渗透出水水质已完全达到城市工业用水回用标准,能回用于大部分印染过程的高级工序。

表 1 超滤和反渗透出水水质

Table 1 Characteristics of permeate treated by UF and RO

水质指标	原水	PAN-300		PAN-700		PVDF		BW30		CPA2		回用标准 1 *
		指标	R	指标	R	指标	R	指标	R	指标	R	
COD(mg/L)	250	157	37.2	210	16.1	220.3	11.9	2.8	99	2.9	99	<60
pH	7.06	7.03	—	6.97	—	7.10	—	6.98	—	7.06	—	6.5 ~ 8.5
UV_{254}	1.584	1.486	6.2	1.49	6.0	1.512	4.5	0.052	96.7	0.087	94.5	—
浊度 (NTU)	57.3	5.2	91	7.4	87	5.7	90	0	100	0	100	<5
电导率 ($\mu S/cm$)	1 960	1 770	9.76	1 860	4.9	1 850	5.3	35	98.2	75	96.2	—
Cl^- (mg/L)	589.3	589.3	0	589	0	589.3	0	7.6	98.7	13.6	97.7	<250
SO_4^{2-} (mg/L)	326	326	0	326	0	326	0	1.5	99.5	2.9	99.1	—
NO_3^- (mg/L)	108.6	108.6	0	109	0	108.6	0	2.7	97.5	2.6	97.6	—

注: * GB/T19923-2005; R 为去除率(%)

对超滤/反渗透联用工艺的试验以及根据以往工程经验推算,其在经济上也是较可行的。工业放大阶段若以产水 10 t/h 计,运行费用中,超滤电耗为 0.1 元/ m^3 ,膜耗约 0.18 元/ m^3 (膜寿命按 2 年计),超滤清洗所用药剂及人工费合计约 0.35 元/ m^3 ;反渗透过程电耗为 0.5 元/ m^3 ,膜耗 0.35 元/ m^3 (膜寿命按 3 年计),反渗透所用药剂及操作人工费合计约 0.4 元/ m^3 ,因此,超滤/反渗透联用工艺运行费用约为 1.88 元/ m^3 ,加上常规废水生化处理的费用约 1.35 元/ m^3 ,总成本约 3.23 元/ m^3 ,相比目前企业自来水价格(3.5 元/ m^3),超滤/反渗透联用技术具有一定的优势。由于双膜过程产水水质明显优于普通自来水,加上水资源日益短缺、自来水费日渐上涨,可以预见超滤/反渗透联用技术的应用前景非常广阔。

3 结 论

本研究采用超滤与反渗透技术联用处理印染废水,与传统处理工艺相比,最大的优点就是产水能回用于生产过程中。结果表明,超滤能较好地去除废水的浊度,为反渗透提供良好的水质,同时还能去除部分 COD,提高产水水质。反渗透能对废水中的 COD 和离子可以有效去除,在 20 $^{\circ}\text{C}$ 时, BW30 对 COD 和电导的去除率分别为 99% 和 98%, CPA2 膜对 COD 的去除率达到 99%,对电导的去除率为 96%。以上结果表明,反渗透产水不仅可以达到和超过城市工业用水回用标准,而且,由于水质好,可以回用于大部分印染过程的高级工序中。

此外,针对实际印染废水,2 种反渗透膜均表现出较好的热稳定性,在一定温度范围内,进水温度升

高对产水水质影响不大,产水仍可回用,这表明反渗透膜具有较好的操作弹性。

参 考 文 献

- [1] Mo J. H. , Lee Y. H. , Kim J. , *et al.* Treatment of dye aqueous solutions using nanofiltration polyamide composite membranes for the dye wastewater reuse. *Dyes and Pigments*, **2008**, 76: 429 ~ 434
- [2] 黄群贤,刘红梅,高太忠,等. 钢渣过滤工艺处理印染废水实验研究. *环境工程学报*, **2007**, 1(2): 46 ~ 48
- [3] Zhang G. , Zeng H. C. , Meng Q. Water Recycling from Dyeing Effluent Using Nanofiltration and Diverse Osmosis Membranes. *Annual ACS Meeting*, Boston, September, **2007**
- [4] Robinson T. , McMullan G. , Marchant R. , *et al.* Remediation of dyes in textile effluent: A critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresource Technology*, **2001**, 77: 247 ~ 255
- [5] Allegre C. , Moulin P. , Maisseu M. , *et al.* Treatment and reuse of reactive dyeing effluents. *Journal of Membrane Science*, **2006**, 269: 15 ~ 34
- [6] Fersi C. , Gzara L. , Dhahbi M. Treatment of textile effluents by membrane technologies. *Desalination*, **2005**, 185: 399 ~ 409
- [7] Jian X. , Daia Y. , Hea G. , *et al.* Preparation of UF and NF poly (phthalazine ether sulfone ketone) membranes for high temperature application. *Journal of Membrane Science*, **1999**, 161: 185 ~ 191
- [8] Abbas H. , Hossain M. M. , Chen X. Modelling of anhydrous milkfat fractionation in an ultrafiltration membrane process. *Chemical Engineering and Processing*, **2007**, 46: 393 ~ 397