

预处理-反渗透耦合工艺深度处理印染废水

吉生军¹, 严正星^{2*}

(1. 青海师范大学, 青海 西宁 810008; 2. 青海民族大学, 青海 西宁 810008)

摘要:运用预处理-反渗透耦合工艺深度处理印染废水,进行了预处理方式的探索,考察了反渗透装置的处理能力,研究了进水压力和温度对反渗透装置运行的影响及反渗透膜的清洗方式。实验结果表明,首先采用石英砂+活性炭进行预处理,然后采用预处理-反渗透耦合工艺进行深度处理,可以有效处理印染废水,对浊度和色度的去除率达到 100%,对 COD 的去除率达到 91%,脱盐率在 98%左右;在 0.8~1.2 MPa 的压力范围内,可以通过增加进水压力的方式来提高膜的产水量及装置的脱盐率;在 15~40℃ 温度范围内,进水温度越高,膜的产水量越大;膜污染后,通过盐酸清洗,在进水压力为 0.5 MPa 时,产水量可恢复至新膜的 62%。

关键词: 印染废水; 预处理; 反渗透; 压力; 温度

中图分类号: O661.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2021)08-0214-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2021.08.042

Advanced treatment of dyeing wastewater by pretreatment-reverse osmosis coupling process

Ji Sheng-jun¹, Yan Zheng-xing^{2*}

(1. Qinghai Normal University, Xining 810008, China; 2. Qinghai Nationalities University, Xining 810008, China)

Abstract: A pretreatment-reverse osmosis (RO) membrane coupling process is utilized to treat deeply the dyeing wastewater, and pretreatment modes are explored. The processing capability of RO device is observed. Influences of the pressure and temperature of influent on the running effect of RO device and the cleaning modes for RO membrane are studied. Experimental results show that dyeing wastewater can be efficiently treated if it is firstly pretreated by quartz sand + activated carbon, and then treated deeply by pretreatment-RO coupling process. The removal rates of both turbidity and chroma can reach 100%, the removal rate of COD can reach 91%, and the desalination rate achieves around 98%. In the pressure range of 0.8-1.2 MPa, both water production rate of the membrane and desalination rate can be enhanced by increasing inlet water pressure. In the range of 15-40℃, the higher the inlet water temperature, the greater the water production of the membrane. If a fouled membrane is cleaned by hydrochloric acid, its water production can recover to 62% that of a new membrane at an inlet water pressure of 0.5 MPa.

Key words: dyeing wastewater; pretreatment; reverse osmosis; pressure; temperature

水是人类赖以生存的不可或缺的物质,为实现可持续发展必须发展新型的、高效的、流程简单且操作方便的废水处理技术。我国的纺织印染量位居全球第一位,产生的废水数量多且浓度高,是对水环境构成严重威胁的工业污染源之一^[1-4]。印染废水具有含盐量高、电导率大、水量大、有机污染物含量高等特点,是难处理的工业废水之一^[5-8]。因此,提出经济、可行、可靠的印染废水深度处理技术及回用技术,对于纺织印染行业的可持续发展具有重大意义。

迄今为止,我国依旧采用常规方法处理印染废水,而对于去除无机盐比较困难,回收利用浓度较低的印染废水则关注较少^[9-15]。研究发现,反渗透技

术可以解决上述问题,且处理结果甚好^[16-20]。本文中应用预处理-反渗透耦合法深度处理印染废水,研究重点为 COD、无机盐的去除及废水回用的实现。通过预处理、反渗透膜过滤,得到稳定运行条件下对于印染废水的深度处理效果,提出了印染废水深度处理的关键技术及其运行参数。

1 实验部分

1.1 实验装置

本实验采用上海同广教学仪器有限公司的小型反渗透装置,产品型号为 TG-138,处理水量为 5~10 L/h,设备外形尺寸 800 mm×500 mm×1 400 mm,电源 220 V,功率 400 W。

收稿日期: 2020-09-25; 修回日期: 2021-05-30

基金项目: 青海师范大学中青年科研基金项目(2020QZR020)

作者简介: 吉生军(1992-),男,硕士,助教,研究方向为食品及环境领域色谱、质谱分析,937949098@qq.com; 严正星(1993-),男,硕士,助教,研究方向为有机化学,通讯联系人,962042331@qq.com。

1.2 实验试剂

实验中所用相关试剂见表1。

表1 实验试剂一览表

试剂名称	分子式	纯度	生产厂家
重铬酸钾	$K_2Cr_2O_7$	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
硫酸根	Ag_2SO_4	分析纯	天津市赢达稀贵化学试剂厂
硫酸汞	Hg_2SO_4	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
邻苯二甲酸氢甲	$C_6H_4(COOH)(COOK)$	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
硫酸	H_2SO_4	分析纯	烟台三和化学试剂有限公司
氢氧化钠	$NaOH$	分析纯	国药集团化学试剂有限公司

2 实验方法

2.1 实验用水

本实验的进水为经过曝气生物滤池处理后的模拟印染废水,颜色为淡蓝色,具体指标见表2。

表2 进水水样水质

测试水样组	COD/ ($mg \cdot L^{-1}$)	电导率/ ($\mu S \cdot cm^{-1}$)	色度/ 倍	浊度/ NTU	pH
进水水样1	10.0	5800	2	3.0	6~9
进水水样2	9.5	5400	2	3.2	6~9
进水水样3	9.7	5750	2	3.5	6~9
平均值	9.7	5650	2	3.2	—

本实验采用预处理-反渗透耦合工艺对印染废水进行处理,先对印染废水进行预处理,使其达到反渗透膜的进水水质标准,然后再用反渗透进行深度处理,达到废水回用的目的。

2.2 进水水样水质的测定

对进水取样进行检测,各项指标见表3。

表3 进水水样指标

测试水样组	TDS/ ($mg \cdot L^{-1}$)	氨氮/ ($mg \cdot L^{-1}$)	色度/ 倍	浊度/ NTU	COD/ ($mg \cdot L^{-1}$)	pH
1	6500	4.9	2	3.2	27.8	8.1
2	7500	5.0	2	3.3	28.5	7.9
3	6200	4.9	2	3.2	27.9	8.2

4	6270	4.8	2	3.2	27.6	7.9
5	6120	5.0	2	3.1	28.5	8.0
6	7010	5.3	2	3.0	27.5	7.8
7	4250	5.1	2	3.1	28.9	7.7
8	6500	4.8	2	3.2	27.5	7.6
9	4300	5.0	2	3.3	27.6	8.2
10	4750	4.9	2	3.3	28.5	8.4

2.3 水样预处理

本研究对印染废水的预处理采用石英砂+活性炭的方法,水样预处理后的具体数据见表4。

表4 预处理后水样的各项指标

测试水样组	TDS/ ($mg \cdot L^{-1}$)	氨氮/ ($mg \cdot L^{-1}$)	色度/ 倍	浊度/ ($mg \cdot L^{-1}$)	COD/ ($mg \cdot L^{-1}$)	pH
1	6500	4.9	0	0	27.8	8.1
2	7500	5.0	0	0	28.5	7.8
3	6200	5.1	0	0	27.8	8.1
4	6270	4.9	0	0	27.5	7.8
5	6120	4.8	0	0	28.6	8.1
6	7010	5.0	0	0	27.5	7.7
7	4250	5.3	0	0	28.9	7.6
8	6500	5.1	0	0	27.5	7.6
9	4300	5.0	0	0	27.6	8.2
10	4750	4.9	0	0	28.4	8.4

由表4可知,经过预处理后,色度和浊度为0,基本为无色、澄清的水样;TDS和COD含量比预处理前有所减小;pH、色度以及氨氮含量基本无变化。

2.4 反渗透压力差的确定

反渗透装置工作时发现将压力差稳定在0.4 MPa时,出水稳定,处理效果较好;压力差小于0.4 MPa时,出水较少;当压力差大于0.4 MPa,在0.6 MPa时,出水量较多,但是存在管道与转子流量计接缝处出现崩裂现象。综上所述,本实验的最佳反渗透压力差确定在0.4 MPa左右。

2.5 反渗透出水

对反渗透出水进行取样,测量COD、氨氮含量、电导率、色度、浊度、pH,数据见表5。

由表5可以看出,产水的电导率维持在140 $\mu S/cm$ 以内,最大值为136 $\mu S/cm$,最小值为76 $\mu S/cm$,装置运行过程中脱盐率基本稳定,维持在98%以内;产水氨氮值在1 mg/L左右,最大值为1.2 mg/L,最小值为0.8 mg/L,氨氮去除率在98%左右;产水COD均在3 mg/L以下,最大值为

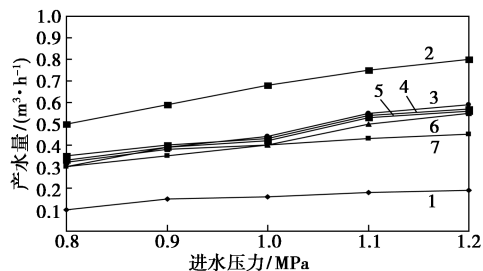
表 5 测试水样的各项指标

测试水样组	电导率/ (mg·L ⁻¹)	氨氮/ (mg·L ⁻¹)	COD/ (mg·L ⁻¹)	脱盐率/ %	氨氮 去除率/ %	COD 去除率/ %
1	115	1.0	2.2	98.23	98.00	92.00
2	110	0.9	2.3	98.53	98.02	92.23
3	97	1.1	2.1	98.38	98.03	92.80
4	99	0.8	2.2	98.45	98.00	93.00
5	133	1.1	2.3	98.38	98.33	93.12
6	136	1.2	2.4	98.10	98.50	92.54
7	137	1.0	2.5	96.80	98.59	92.36
8	76	1.1	2.3	97.89	98.61	92.38
9	122	0.9	2.4	98.23	98.65	92.83
10	116	1.1	2.4	97.43	98.55	92.76

2.5 mg/L, 最小值为 2.1 mg/L, COD 去除率大于 92%。经过反渗透装置处理后, COD 去除率在 92% 左右, 氨氮去除率在 98% 左右, 脱盐率在 98% 左右, 产水水质较好, 达到废水回用标准。

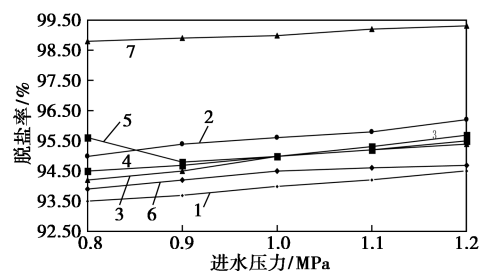
2.6 反渗透膜的清洗研究

反渗透装置长时间使用后, 容易发生膜污染, 导致膜通量下降, 使得反渗透装置产水能力下降。经多次的大流量清洗后, 对反渗透膜进行性能测试, 测试结果如图 1 和图 2 所示, 通过考察化学清洗后的



1—清洗前; 2—盐酸清洗; 3—氢氧化钠清洗; 4—EDTA 清洗; 5—十二烷基磺酸钠清洗; 6—磷酸清洗; 7—新膜

图 1 化学清洗过程中产水量的变化情况



1—清洗前; 2—盐酸清洗; 3—氢氧化钠清洗; 4—EDTA 清洗; 5—十二烷基磺酸钠清洗; 6—磷酸清洗; 7—新膜

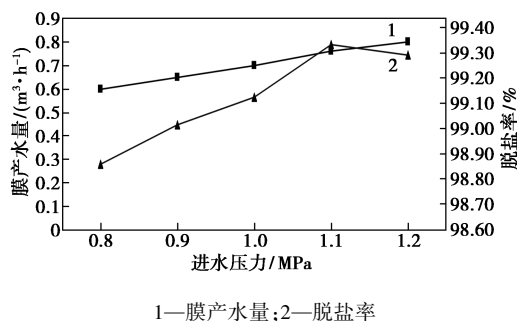
图 2 化学清洗过程中脱盐率的变化情况

清洗膜和新膜在产水量、脱盐率、压差上的差异, 可得出化学清洗的清洗效果。

从图 1 可知盐酸清洗对产水量的恢复效果明显。通过盐酸的清洗, 在进水压力为 0.5 MPa 时, 产水量可恢复至新膜的 62%, 后续清洗对产水量的恢复已无太大影响, 化学清洗结束之后, 反渗透膜的总产水量为新膜的 68%。从图 2 可以看出, 脱盐率与产水量呈正比, 和盐透过率呈反比。

2.7 压力对反渗透膜运行的影响

在运行过程中, 反渗透主要控制参数为进水压力。图 3 为不同进水压力条件下, 反渗透膜的产水量及脱盐率变化关系。



1—膜产水量; 2—脱盐率

图 3 反渗透进水压力对产水量和脱盐率的影响

可以发现, 在 0.8~1.2 MPa 的范围内, 产水量与进水压力呈正比例关系, 进水压力越大, 反渗透的产水量也越大。

2.8 温度对反渗透膜运行的影响

反渗透实验中, 设定的进水压力为 0.5 MPa, 通过进水温度的改变, 考察温度对反渗透产水量的影响, 实验结果如图 4 所示。

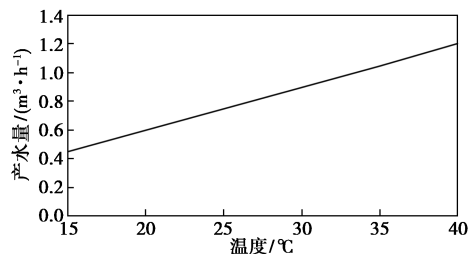


图 4 温度对膜产水量的影响

从实验结果可以看出, 反渗透产水量与进水温度基本呈线性相关关系, 进水温度越高, 产水量越大。

2.9 膜通量的测定

膜通量是评价膜性能的重要参数之一, 膜通量实验数据如表 6 所示。

表6 膜通量的计算

时间/ min	浊液 体积 V_1/mL	清液 体积 V_2/mL	时间/ s	总体积 V_3/mL	透过液 通量 $J/$ ($\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$)	平均透过液 通量 $J/$ ($\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$)
10	120	33	10	153	9.18	9.16
	120	33	10	153	9.18	
	120	32	10	152	9.12	
20	124	27	10	151	9.06	9.10
	125	27	10	152	9.12	
	125	27	10	152	9.12	
30	125	25	10	150	8.82	9.00
	125	25	10	150	8.82	
	125	25	10	150	8.82	
40	126	21	10	147	8.82	8.82
	126	21	10	147	8.82	
	126	21	10	147	8.82	
50	127	20	10	147	8.82	8.78
	127	20	10	147	8.82	
	125	20	10	145	8.70	

3 结论

(1) 石英砂和活性炭联合对印染废水进行预处理,可有效降低印染废水的色度和浊度,效果较好。此装置对印染废水的COD去除率为91%,氨氮去除率为80%,色度去除率100%,浊度去除率100%,脱盐率为98%。预处理反渗透耦合工艺深度处理印染废水操作简单,装置能稳定运行,出水水质达到回用标准,实现了废水的回用。

(2) 因为膜污染严重,所以各个清洗试剂对压差的改变均有一定效果。盐酸对反渗透装置污染后产水量的恢复明显。增加进水压力,可以提高反渗透膜的产水量;进水压力上升,出水的脱盐率也上升。盐酸对反渗透装置污染后产水量的恢复明显,回复至新膜产水量的62%。

(3) 在0.8~1.2 MPa的范围内,增加进水压力,可以提高反渗透膜的产水量,进水压力上升,出水的脱盐率也上升。在15~40℃范围内,进水温度上升,产水量上升;温度升高,反渗透膜通量升高;温度升高,产水电导率保持不变。反渗透膜的平均膜通量为8.97 L/($\text{m}^2\cdot\text{h}$)。

参考文献

- [1] 刘玲,陈世明.不同预处理方式对超滤膜深度处理印染废水效能影响的研究[J].工业用水与废水,2010,41(4):24-26.
- [2] 陈建波,陈浩,范中超,等.膜法技术在印染废水深度处理中的应用和研究[J].装备环境工程,2011,8(1):97-100.
- [3] 涂德贵.印染废水反渗透膜处理及回用技术[J].化学工程与装备,2011,7(8):192-194.
- [4] 焦涛.超滤+纳滤工艺在高盐印染废水处理中的应用及脱盐效果分析[J].环境科技,2010,23(6):4-7.
- [5] 耿峰,戴海平.PVDF微滤膜清洗研究[J].工业安全与环保,2008,34(6):5-6.
- [6] 李红岩,杨敏,张昱,等.失稳硝化膜生物反应器的性能恢复研究[J].环境科学学报,2012,32(1):276-281.
- [7] 李海松,闻岳,曹阿生,等.胞外聚合物对活性污泥絮凝性能影响的研究进展[J].环境污染与防治,2012,34(1):64-69.
- [8] Hwang K J, Hsueh C L. Dynamic analysis of cake properties in microfiltration of soft colloids [J]. Journal of Membrane Science, 2013, 214(1):259-273.
- [9] Lima B S, Choia B C, Yu S W. Effects of operational parameters on aeration on/off time in an intermittent aeration membrane bioreactor [J]. Science Direct Desalination, 2007, 202:77-82.
- [10] 余跃.印染废水综合处理研究[D].南京:南京工业大学,2004:32-35.
- [11] 耿峰,戴海平.PVDF膜的清洗研究[J].工业安全与环保,2008,34(6):20-21.
- [12] 陈超宇.印染废水双膜法深度处理及回用研究[D].杭州:浙江大学,2010:34-38.
- [13] 卢旭杰,朱华士,裘伟民.预处理/反渗透耦合工艺深度处理印染废水[J].中国给水排水,2010,26(14):118-119.
- [14] 徐竟成,朱清漪,李光明.印染废水微滤-反渗透深度处理研究[J].印染,2008,39(5):28-30.
- [15] 马玉萍.印染废水深度处理工艺及发展现状[J].工业用水与废水,2013,44(4):5-6.
- [16] 易秀,田浩,刘易竹.反渗透技术在氨氮废水处理中的应用研究[J].环境工程,2013,45(16):15-18.
- [17] 邢奕,鲁安怀,洪晨.膜生物反应器(MBR)-反渗透(RO)工艺深度处理印染废水的实验研究[J].环境工程学报,2011,5(11):78-79.
- [18] 徐向荣,王文华,李华斌.Fenton试剂与染料溶液的反应[J].环境科学,2012,20(3):72-73.
- [19] 常爱荣,孙瑾.印染废水处理技术研究进展[J].广州化工,2010,37(9):217-219.
- [20] 朱乐辉,魏善彪,邵莉,等.混凝沉淀-曝气生物滤池-纳米材料复合膜技术在印染废水回用处理中的应用[J].水处理技术,2007,32(7):58-59. ■