

反渗透膜的性能研究及在造纸废水处理中的应用

陈夫山 刘丹 宋晓明 青岛科技大学 山东 青岛 (266042)

摘要:本文研究了反渗透膜 BW30 和 X-20 操作压力对膜通量和脱盐率的影响、离子半径对脱盐率的影响。实验结果表明:当操作压力从 0.1MPa 升高到 0.2MPa 时,两种膜对盐溶液的通量分别从 0.59 L/(m²·h) 上升到 1.99 L/(m²·h),从 0.34 L/(m²·h) 上升到 1.36 L/(m²·h),而脱盐率从 30% 下降到 20% 左右,随着离子半径的增大,膜的脱盐率依次增大;并研究了反渗透膜在造纸废水处理中的应用。实验结果表明:纳滤膜对小分子有机物有很好的截留、脱盐效果明显,并且对色度、浊度有很好的去除能力。

关键词:反渗透膜;膜通量;脱盐率;造纸废水

随着社会经济的快速发展,对水资源的需求仍将持续增长,污水排放量也将随之而进一步增加,水环境质量的恶化和水资源的短缺将更为突出。因此,加强水污染控制,消除水污染,以控制我国水环境质量恶化的趋势是我国近年内环境保护的重要战略目标。造纸工业是能耗、物耗高,对环境污染严重的行业之一,其污染特性是废水排放量大,其中化学需氧量(COD)、悬浮物(SS)含量高,色度严重。因此,造纸废水的处理是当今急需解决的问题。

目前的物化方法有常规处理方法^[1]、电化学法^[2]、化学氧化^[3]法、臭氧-混凝法^[4]和膜分离法^[5]。其中膜分离技术与传统的分离操作相比,具有能耗低、分离效率高、无二次污染、工艺简单等优点,近年来其在水处理工业中的应用越来越多^[6-7]。反渗透膜分离技术的原理是在渗透实验装置的膜两侧施加一个压力差,并使其超过渗透平衡时的压差,引起溶剂倒流,使得浓度较高的溶液进一步浓缩。进入 21 世纪以来,膜分离技术迅猛发展,在皮革废水、重金属废水、造纸废水处理及海水和苦咸水的淡化等的应用取得了巨大进步,如在美国膜技术是最常用的脱盐技术^[8]。

1 实验部分

1.1 实验原料和设备

1.1.1 实验原料

反渗透膜 BW30:美国陶氏化学有限公司;反渗透膜 X-20:美国 Trisep 公司;青岛海王纸业股份有限公司废水水样 1,水样 2。

1.1.2 实验设备

MSC300 超滤杯,上海摩速科学器材有限公司;SHMADZU TOC Analyzer 5000A 型总有机碳分析仪,日本制造;WGZ-100 散射式光电浊度仪,上海珊科仪

作者简介:刘丹,1988-,女,青岛科技大学研究生,研究方向:膜法水处理造纸废水。

器厂;HACH 消解仪;Spectrumb 725S 可见光分光光度计。

1.2 实验原理及方法

1.2.1 膜性能评价及表征

(1) 膜的水通量

膜的水通量是描述滤液透过性的重要参数,即单位时间单位面积产水的体积。

$$J=V/(t \cdot s)$$

式中,V 为滤液体积,L

t 为获取 V 体积滤液所需时间,h

s 为有效膜面积,m²

(2) 膜的除盐率

脱盐率:是膜元件截留可溶性离子的一种度量,一般而言,反渗透膜对二价离子的脱除率比一价离子高,因此一般把氯化钠作为评价反渗透膜元件脱盐性能的标准物质。

$$\text{脱盐率} = (\text{进水含盐量} - \text{产水含盐量}) / \text{进水含盐量}$$

由于水中含盐量与电导率存在线性关系,并且电导率测定非常便捷,常常用电导率代替含盐量计算脱盐率。

$$\text{脱盐率} = (\text{进水电导} - \text{产水电导}) / \text{进水电导}$$

(3) 膜的表面 SEM 图

将膜样品脱水处理后真空蒸镀法镀金后,用扫描电镜观察其上表面的形貌。

1.2.2 造纸废水处理

取造纸厂中水样 1、样 2,分别用反渗透膜 BW30、X-20 进行处理,测水中指标。

2 结果与讨论

2.1 反渗透膜的性能测试

2.1.1 操作压力的影响

表 1 不同进料液浓度对水通量的影响

操作压力 MPa	BW30		X-20	
	水通量 L/(m ² ·h)	脱盐率 %	水通量 L/(m ² ·h)	脱盐率 %
0.1	0.52	28.1	0.34	27.3
0.15	1.49	25.6	0.84	23.4
0.18	1.78	22.8	1.15	21.0
0.20	1.99	17.3	1.36	15.2

实验中,在温度为 20℃,NaCl 料液浓度为 1000mg/L 的操作条件下,跨膜压力从 0.1Pa 开始,依次升高,直至 0.20MPa,考察随着操作压力的增大,膜通量和脱盐率随时间的变化关系。由表 1 可知,当压差从 0.1Pa 增大到 0.15Pa 时, 通量随压差呈线性增加,这是因为膜阻力控制了通量,此阶段为典型的压力控制区;随着压力的增大,脱盐率逐渐降低。这是由于压力的增大,膜孔的半径也会有一定程度的变化,而且随着压力的增大,NaCl 溶液中的 Na⁺ 还未来得及在膜表面产生电荷排斥作用,就透过膜被较大的压力带出。

2.1.3 离子半径对脱盐率影响

表 2 不同进料液浓度对水通量的影响

不同溶液	BW30			X-20		
	处理前 μ s/cm	处理后 μ s/cm	脱盐率 %	处理前 μ s/cm	处理后 μ s/cm	脱盐率 %
NaCl	1753	17	99%	1753	18	99%
KCl	1833	18	99%	1833	19	99%
MgSO ₄	1384	8	99.4%	1384	10	99.3%
CaCl ₂	1796	17	99.1%	1796	15	99.2%

实验中,在温度为 20℃,NaCl、KCl、MgSO₄ 和 CaCl₂ 料液浓度为 1000 mg/L,压强为 0.2MPa 的操作条件下,考察进料液离子半径不同,膜脱盐率的变化关系。水溶液中离子的有效半径 Mg²⁺>Ca²⁺>Na⁺>K⁺,由表 2 中可以看出,除 Na⁺ 和 K⁺ 的脱除率基本一致以外,大体是随着离子半径的增加,膜对离子脱除率逐渐增加。这是因为由于芳香聚酰胺膜表面的固定电荷密度小,在进行反渗透膜时,可以将其考虑为非荷电膜进行处理,所以脱盐率与离子半径的大小有关。

2.2 SEM 表征

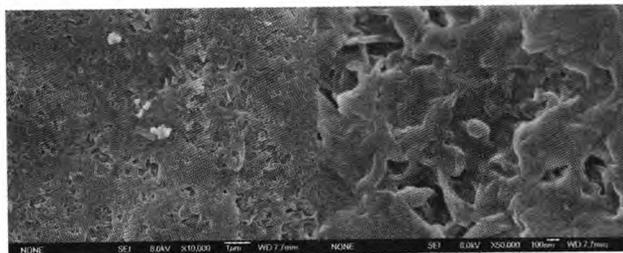


图 1 BW30 膜表面的 SEM 照片

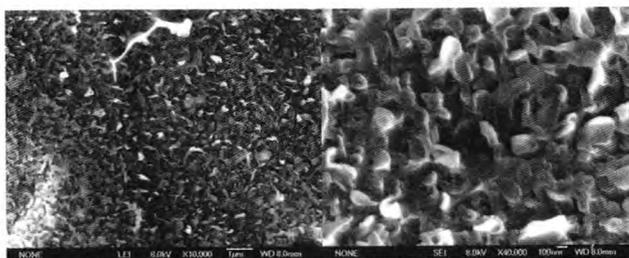


图 2 X-20 膜表面的 SEM 照片

将膜样品脱水处理后真空蒸镀法镀金后,用扫描电镜观察其上表面的形貌。BW30 为复合结构,它由三层组成,其中最外层为聚酰胺材料超薄分离层,约 0.2 μm 厚,由图 1 可以看出,与其他膜相比 BW30 功能分离层分布均匀,决无针孔。X-20 为芳香聚酰胺膜,为了提供高抗污性能,X-20 采用芳香聚酰胺尿素结构。由图 2 可以看出,X-20 膜表面均匀,而且有其特殊的表面化学结果,X-20 可以降低清洗费用,延长膜寿命。

2.3 膜对造纸废水处理(结果见表 3、表 4)

表 3 反渗透膜对废水样 1 的处理

废水指标	BW30		X-20	
	处理前	处理后	处理前	处理后
电导率 / μ s/cm	1673	63	1673	67
COD/ mg/L	141.5	38	141.5	41
浊度 /NTU	18.2	15	18.2	15.3
色度 / 度	15	2.2	15	2.5

表 4 纳滤膜对废水样 2 的处理

废水指标	BW30		X-20	
	处理前	处理后	处理前	处理后
电导率 / μ s/cm	875	164	875	182
COD/ mg/L	9151	125	9151	158
TOC/mg/L	1605	75	1605	82
浊度 /NTU	117	31	117	35
色度 / 度	300	3	300	3

实验中,在温度为 20℃,压强为 0.2MPa 的操作条件下,分别用反渗透膜 BW30、X-20 对造纸废水样 1 和样 2 进行多次处理,考察反渗透膜对造纸中水处理的效果。由表 3,表 4 可知,从反渗透膜 BW30、X-20 处理废水后 TOC,COD,浊度,色度及电导率变化指标来看,反渗透处理的效果各项指标均效果明显。采用反渗透膜处理对废水中 TOC 的去除率高达 (94.8 ~ 95.3)%,对废水中的 COD 去除率最高达 98.6%,电导率最高下降了 96.2%,色度下降到 3 度左右,浊度下降到 40 以下。由实验结果得出:反渗透膜对造纸废水的有机小分子具有很好的截留作用,对造纸中水中无机盐有很高的去除率,并且对色度和浊度也有很好

的去除能力。

3 结论

(1) 反渗透膜的膜通量和除盐率受操作压力和离子半径的影响。随着操作压力的增大,膜通量随之升高,脱盐率逐渐降低;随着离子半径的增大,脱盐率逐渐减小。

(2) 纳滤膜对造纸废水有很好的处理效果。当纳滤膜对造纸废水进行多次处理,废水的 TOC、DOC、电导率、色度和浊度都有明显的下降。

Performance of reverse osmosis membrane and its application in papermaking Water Treatment

Chen Fusan, Liu Dan, Song Xiaoming

Abstract: This paper studies reverse osmosis membrane BW30 and X-20 about the affection of operating pressure to the membrane flux and desalination rate and the affection of ionic radius for desalting rate. The experimental result shows that: when the operating pressure raised from 0.1Mpa to 0.2Mpa, the flux of the salt solution was raised from 0.59L/(m²·h) to 1.99 L/(m²·h) and 0.34 L/(m²·h) to 1.36 L/(m²·h) separately, and the desalination rate was dropped from 30% to about 20%. With the ionic radius increased, the membrane desalination rate was raised. This paper also studied the implement of reverse osmosis membrane in papermaking wastewater treatment. The experimental result shows that: nanofiltration for small organic molecules have good retention, desalination effect is obvious, and for color, turbidity has a good ability to remove.

Key words: Reverse osmosis membranes; flux; desalination rate; papermaking wastewater

参考文献

- [1] 蔡涛,杨德菊. 造纸工业废水治理技术的进展[J]. 造纸化学品, 2006, 18(2): 28-32.
- [2] 幸福堂,孙承林,于永辉等. 铁炭微电解法深度处理制浆造纸废水的研究[J]. 安全与环境学报, 2007, 2: 57-59.
- [3] 刘汝鹏,于水利,曲莹. 双氧水强化微电解法深度处理造纸中段废水的研究[J]. 给水排水, 2006, 32(3): 48-52.
- [4] Nandy T, Vyas RD, Shastry S, Kaul SN. Optimization of coagulants for pretreatment of printing ink wastewater [J]. Environ EngSci, 2002, 19(1): 1-7.
- [5] Aguilar A, Jimenez B, Becerril JE, Castro LP. Water Sci Technol, 2007, 214 (1-3): 215-226.
- [6] 付正祥. 膜分离技术在制浆造纸废水处理中的应用现状[J]. 纸和造纸, 2005, 9(5): 45.
- [7] 吴福骞. 谈造纸工业循环经济—节约用水. 中华纸业, 2006, 22(1): 1.
- [8] Tamim Younos; Kimberly E. Tulou. Overview of Desalination Techniques. Journal of Contemporary Water Research & Education, 2005(132): 3-10.

收稿日期: 2013-12-09

·信息·

湘江纸业环保治理持续改善

近日,国家环保部华南督查中心专家组,在省环保厅、市环保局领导的陪同下,检查了湘江纸业环保治理工作。

这次专家组的督查,主要是针对脱硫项目的运行情况而来,同时检查了该公司的废水、废气治理情况。仔细检查环保设施运行情况后,华南督查中心的专家对该公司的环保治理工作给予了高度肯定。专家组认为,湘江纸业的环保管理体系行之有效,环保治理投入到位,环保治理设施持续优化,废水、废气排放达到了国家标准。

据国家环保部华南督查中心检查湘江纸业的环保台账显示:

在环保管理体系方面,该公司按照 ISO14000 环境管理体系制定废气排放管理程序、废水排放控制程序、粉尘排放管理程序、噪声控制程序、废弃物管理控制程序、资源能源节约控制程序、环境因素的识别与评价程序等七个环保程序文件、四个环保应急预案、环保管理及考核制度、岗位作业指导书,为环保管理提供制度保障。

在废水治理方面,该公司投资 1 亿元建成了国内技术先进的 DDS 蒸煮、封闭筛选、无氯漂白环保制浆生产线,耗水降低 60%,污染负荷低,是典型的清洁生产,实现了源头控制;投资 1.2 亿元,建成了一套日处理 700 吨木浆黑液固形物的装置,制浆产生的黑液完全燃烧,碱回收率达到了 103%,降低了废水处理负荷;纸机生产产生的白水回用率达 80% 以上,吨纸耗水量降到 9m³ 以下,达到同行业先进水平;污水处理站投资近 1 亿元,分别于 2006 年建设日处理 25000 吨卡鲁塞尔氧化沟生化系统一套、2011 年建设日处理 25000 吨射流曝气生化系统一套。该污水处理站采用二级好氧生化+三级深度处理废水,是全省率先提质达标的企业之一。污水排放水达到了国家 GB3544-2008《制浆造纸工业水污染物排放标准》中表 2 的要求。

在废气治理方面,该公司建成了国内最先进的清洁燃烧技术的 150 吨/小时循环流化床锅炉,采用大布袋除尘器除尘,除尘效率达 99.9%,排放指标达到国家规定的排放标准;投入巨资,分别于 2010 年、2011 年建成臭气收集燃烧系统、光氧除臭系统,对有排放的臭源进行了处理,进一步改善了周边环境空气质量;2013 年,投资 1260 万元建设了一套锅炉烟气炉外脱硫系统,采用石灰石(白泥)-石膏法脱硫技术,利用白泥作为烟气脱硫剂,设计脱硫效率 90%,2013 年 12 月 23 日开始调试和试运行,从运行情况来看,达到了设计要求。

据悉,国家环保部华南督查中心、省环保厅、永州市环保局每年对湘江纸业的环保检查高达 30 余次,有力地促进了该公司的环保工作。

雷文

反渗透膜的性能研究及在造纸废水处理中的应用

作者: [陈夫山](#), [刘丹](#), [宋晓明](#), [Chen Fusan](#), [Liu Dan](#), [Song Xiaoming](#)
作者单位: [青岛科技大学 山东青岛 266042](#)
刊名: [湖南造纸](#)
英文刊名: [Hunan Papermaking](#)
年, 卷(期): 2014(1)

本文链接: http://d.wanfangdata.com.cn/Periodical_hunzz201401011.aspx