

文章编号: 1005-8893 (2002) 03-0005-03

# 中空纤维超滤膜处理染料废水的试验研究<sup>\*</sup>

钟 景

(江苏石油化工学院 化学工程系, 江苏 常州 213016)

**摘要:** 采用中空纤维超滤膜对染料生产废水进行了处理, 考察了不同的过程参数(包括膜截留分子量, 操作压力, 流量, 操作方式, 预过滤)对膜通量及渗透液水质的影响。经超滤后废水的色度和 COD 值均有明显降低, 达到国家排放标准。同时对膜清洗进行了初步研究, 合适的清洗剂是: 0.8% EDTA (用碱调至 pH=10.0)。

**关键词:** 染料废水; 中空纤维超滤膜; 过程参数; 膜清洗

中图分类号: TQ 028.8

文献标识码: A

染料的工业生产过程中, 由于传统工艺制成的染料粗品需经过盐析、过滤、稀释、干燥等后处理工艺才能制成成品, 因此在整个生产过程中将产生大量高色度, 高 COD 的废水。由于此类废水的 BOD 与 COD 比值较小, 可生物降解性差, 因此目前除采用燃烧法外, 还未找到一种有效的途径来处理此类染料废水。高浓度的染料废水对环境造成严重的污染, 影响染料工业的可持续发展, 因此开发有效的染料废水处理工艺是一个迫切需要解决的问题<sup>[1]</sup>。

膜分离技术是近 20 年来发展起来的一种新型分离技术, 由于其无相变, 分离效率高, 工艺相对简单, 在废水处理领域有较广阔的应用前景。在染料工业中, 膜分离技术的应用主要有: 采用反渗透和纳滤膜精制染料, 提高产品纯度; 采用超滤膜去除染料废液中的大分子染料和重金属等<sup>[2~5]</sup>。虽然其中某些工艺已达到中试水平或工业化, 但文献报导的内容很少。本文拟采用国产的中空纤维超滤膜处理染料废水, 通过对分离特性和处理效果的分析, 为中空纤维超滤膜处理染料废水的推广应用提供参考依据。

## 1 实 验

### 1.1 实验材料

实验采用的废水为常州某化工厂提供, 主要参数为: 色度 200; COD 236.3 mg/L; pH 7.70。

实验采用的膜管为天津膜天膜技术有限公司生产的, 膜材质: 聚砜; 截流分子量 (MWCO) 6000, 3 万; 膜面积: 2 m<sup>2</sup>。

预过滤采用缠绕式棉纤过滤器。

### 1.2 测试方法

渗透液 COD 的测定采用重铬酸钾法<sup>[6]</sup>; 色度的测定采用稀释倍数法<sup>[6]</sup>; pH 值测定采用 PHS-25 型 pH 计。

实验流程同文献 [7] 中报道的相似。

## 2 结果与讨论

### 2.1 膜截留分子量对处理效果的影响

超滤过程中, 膜渗透通量及渗透液的 COD, 色度在过滤开始后 30 min 就基本趋于稳定, 因此本文膜渗透通量取过滤 30 min 至过滤实验结束间的平均值, 渗透液的性质取过滤 30 min 时的值进行分析 (见表 1)。

<sup>\*</sup> 收稿日期: 2002-03-18

作者简介: 钟景 (1972—), 女, 浙江湖州人, 副教授, 博士, 主要从事膜分离方面的研究。

表 1 不同截留分子量的膜对废水的处理效果

M WCO	30 000	6 000
pH 值	7. 90	8. 00
渗透液色度, 倍	64	20
渗透液 COD/ (mg/ L)	125. 7	46. 5
渗透通量/ (L/ m <sup>2</sup> ·h)	156. 2	20. 8

说明: 操作压力 0. 10 MPa, 流量 1 500 L/ h, 温度 25 ℃。

表 1 数据表明: MWCO 30 000 超滤膜的渗透通量较大, 但 COD 和色度的去除率较低, 经其处理的渗透液的 COD 值未达到一级排放标准。MWCO 6 000 的超滤膜的通量虽然较小, 但 COD 和色度的去除率明显高于前者, 且能达到排放标准<sup>[6]</sup>。这是由于超滤膜的主要分离机理是“筛分”效应, 膜孔径越大, 可透过膜的物质越多, COD 和色度的去除率越低。工业应用可根据当地所属的水域功能区选择相应的膜。从保护环境的角度, 应选择 MWCO 6 000 的膜, 所以下述研究基于 MWCO 6 000 的膜。

2. 2 操作条件对处理效果的影响

膜分离过程中, 选择合适的操作参数是一项重要的研究内容, 本文研究了预过滤、操作压力、流量和料液浓度对渗透液的影响。

2. 2. 1 预过滤

预过滤可去除废水中的较大颗粒, 减少对膜的污染, 提高膜的使用寿命。

表 2 为有无预过滤的实验结果比较, 数据表明有无预过滤对膜的渗透通量和渗透液的性能影响较小; 但实验过程中发现, 无预过滤的情况下, 膜两端的压降较高, 这是由于预过滤可去除废水中的大颗粒, 减少对膜孔的堵塞, 从而减少膜两端的压降。对实际的操作过程来说膜两端压降高是不利的, 所以在实验中建议采用预过滤。

表 2 预过滤对废水处理效果的影响

	无预过滤	有预过滤
pH 值	8. 00	8. 13
渗透液色度, 倍	20	16
渗透液 COD/ (mg/ L)	46. 5	43. 5
渗透通量/ (L/ m <sup>2</sup> ·h)	20. 8	21. 5

说明: 操作压力 0. 10 MPa, 流量 1 500 L/ h, 温度 25 ℃。

2. 2. 2 操作压力

操作压力对渗透液性能和渗透通量均有一定的影响 (见表 3)。

表 3 操作压力对废水处理效果的影响

操作压力/ MPa	0. 05	0. 10	0. 12
pH 值	8. 21	8. 13	8. 10
渗透液色度, 倍	10	16	16
渗透液 COD/ (mg/ L)	31. 2	43. 5	48. 5
渗透通量/ (L/ m <sup>2</sup> ·h)	9. 6	21. 5	22. 0

说明: 流量 1 500 L/ h, 温度 25 ℃, 有预过滤。

由表 3 数据可以看出: 在 0. 05 MPa 下所得渗透液的 COD、色度值较小, 而在 0. 10 和 0. 12 MPa 下所得渗透液的 COD、色度的值相对于前者较大。这是由于随压力升高, 膜过滤过程中的推动力增大, 影响色度和 COD 的污染物透过的也较多, 但 0. 10 和 0. 12 MPa 下所得渗透液的 COD、色度的值仍在排放标准范围内; 由于 0. 10 和 0. 12 MPa 时渗透通量基本相同, 考虑到降低能耗的原因, 所以采用 0. 10 MPa 操作比较合适。

2. 2. 3 流 量

流量的大小影响膜压力侧流体的流体力学状况。由表 4 数据可以看出: 随流量升高, 渗透液的 COD、色度值也增大。这是由于流量增大, 膜表面错流速率升高, 沉积层变薄, 膜对污染物的截留率降低; 而流量小时, 膜表面的沉积层较厚, 膜的截留率相对较高, 因此流速升高, 渗透液的 COD、色度值也增大。考虑到操作费用和通量、截留率等因素, 宜选用流量为 1 500 L/ h。

表 4 操作流量对废水处理效果的影响

流量/ (L/ h)	1 000	1 500	2 000
pH 值	8. 10	8. 13	8. 26
渗透液色度, 倍	12	16	20
渗透液 COD/ (mg/ L)	25. 5	43. 5	58. 6
渗透通量/ (L/ m <sup>2</sup> ·h)	15. 1	21. 5	21. 8

说明: 操作压力 0. 10 MPa, 温度 25 ℃, 有预过滤。

2. 2. 4 操作方式

在废水处理过程中, 有时为了减少废液的体积, 采用间歇操作的方式, 浓缩废液。一般浓度升高会加重膜污染, 降低膜渗透通量, 所以比较恒浓 (连续进料) 和变浓 (间歇进料) 过程的处理效果, 对工业实际应用有一定的指导意义 (见表 5)。

表 5 料液浓度对废水处理效果的影响

	恒浓	变浓
pH 值	8. 13	8. 15
渗透液色度, 倍	16	20
渗透液 COD/ (mg/ L)	43. 5	62. 3
渗透通量/ (L/ m <sup>2</sup> ·h)	21. 5	17. 7

说明: 操作压力 0. 10 MPa, 流量 1 500 L/ h, 温度 25 ℃, 有预过滤。

表 5 的实验数据表明, 浓缩过程中渗透液的性能仍满足排放标准, 渗透通量降低的也不多, 所以

实际生产中可根据需要用一套装置完成过滤和浓缩。

2.3 膜清洗

由于废水中有大量的污染物存在，中空纤维超滤膜在使用一段时间后，膜表层被沉积物覆盖，使膜的渗透通量下降，膜两端压差升高，为了维持合适的渗透通量，需对膜进行清洗。

本文用膜纯水通量的恢复率  $r$  来评价清洗剂的清洗效果：

$$r=j_1/j_0\times 100\%$$

其中： $j_0$  表示污染前膜的纯水通量， $L/m^2\cdot h$ ； $j_1$  表示清洗后膜的纯水通量， $L/m^2\cdot h$ 。

通过实验过程中采用酸、碱和络合剂对膜渗透通量的恢复效果（见表 6）可以看出，碱溶液的清洗效果优于酸溶液，合适的清洗剂为 0.8%EDTA 溶液，用洗衣粉调至  $pH=10.0$ 。

表 6 清洗剂清洗效果比较

清洗剂种类	$r, \%$
0.1% HCl 溶液	33.7
0.1% NaOH 溶液	86.5
0.5% 甲醛溶液	67.8
2.0% 柠檬酸溶液（用氨水调至 $pH=4.0$ ）	37.6
0.8% EDTA 溶液（用洗衣粉调至 $pH=10.0$ ）	98.3
0.8% EDTA 溶液（用 NaOH 调至 $pH=10.0$ ）	92.9

说明：清洗压力 0.05 MPa，流量 2 000 L/h，温度 35℃。

3 结 论

采用 MWCO6 000 的中空纤维超滤膜处理可使废水中的 COD 值、色度达到排放标准，减少废水排放带来的严重环境影响；合适的操作条件为：操作压力 0.10 MPa，流量 1 500 L/h。采用预过滤可降低膜两端的压差，增长清洗周期。过滤和浓缩过程可在一套装置上完成；合适的清洗剂为：0.8% EDTA 溶液，用洗衣粉调至  $pH=10.0$ 。

参考文献：

[1] 李家珍. 染料、染色工业废水处理 [M]. 北京：化学工业出版社，1997.

[2] 高从土皆，张建飞，鲁学仁，等. 纳滤纯化和浓缩染料试验 [J]. 水处理技术，1996，22（3）：147—150.

[3] 刘梅红，姜坪. 膜法染料废水处理实验研究 [J]. 膜科学与技术，1999，21（3）：50—52.

[4] 罗家椿. 膜分离技术在染料工业上的应用 [J]. 上海染料，1999，27（2）：29，38—39.

[5] Eriksson P. Nanofiltration Extends the Range of Membrane Filtration [J]. Environ Prog 1998，7（1）：58—62.

[6] 奚旦立，孙裕生，刘秀英. 环境监测（修订版）[M]. 北京：高等教育出版社，1995.4：13—14，389—391.

[7] 钟景，孙晓娟，蒋培华，等. 处理炼油厂“三泥”水相的陶瓷微滤膜再生方法的研究 [J]. 江苏石油化工学院学报，2001，13（3）：32—34.

Preliminary Study on Treatment of Wastewater Produced from Dye Manufacture Using Hollow—fiber Ultra—filtration Membranes

ZHONG Jing

(Department of Chemical Engineering, Jiangsu Institute of Petrochemical Technology, Changzhou 213016, China)

**Abstract:** The treatment of dye wastewater using hollow—fiber ultra—filtration membranes was preliminarily studied in this paper. The effects of process parameters, including MWCO of membranes, transmembrane pressure, cross—flow velocity, feed concentration and pretreatment, on membrane flux and permeating properties were investigated. The results show that the COD and color of the permeated water after ultra—filtration process decreased dramatically and are low enough to meet the national discharging standard. The chemical cleaning of membranes was also investigated in this paper, and the optimum cleaning agent is 0.8% EDTA solution ( $pH=10.0$ , controlled by cleaning powder).

**Key words:** dye wastewater; hollow—fiber ultra—filtration membrane; process parameters; membrane cleaning