

组合膜分离技术资源化处理印染废水工艺的研究

张芸, 王晓静, 代文臣, 刘冰, 徐晓晨, 杨凤林

(大连理工大学 环境学院, 工业生态与环境工程教育部重点实验室, 辽宁 大连 116024)

摘要:为解决印染废水的资源化处理问题,针对实际印染废水研究了以超滤和纳滤膜分离技术为核心的印染废水处理及回用工艺在工程上的可行性。实验结果表明:还原染料废水采用超滤系统处理,膜出水水质即能够满足印染厂内回用水质要求;活性染料废水通过纳滤浓缩能够获得较好的染料回收效果。采用双膜膜分离系统(UF + NF)能够使两种染料废水的污染物均得到明显去除,还原性染料废水的总悬浮物、COD、浊度和色度的去除率达到了100%、95.21%、92.86%和100%;活性染料废水上述各项指标去除率达到100%、82.85%、98.46%和99.43%。双膜膜分离系统适用于工业印染废水处理及染料回收,是资源化处理印染废水的发展方向。

关键词: 印染废水; 膜分离; 水处理; 超滤; 纳滤

中图分类号:X701.7

文献标识码:A

文章编号:1672-643X(2015)04-0029-06

Research on technique of separation process of combined membrane for extile wastewater resource

ZHANG Yun, WANG Xiaojing, DAI Wenchen, LIU Bing, XU Xiaochen, YANG Fenglin

(Key Laboratory of Industrial Ecology and Environmental Engineering of Ministry of Education, School of Environmental Science and Technology, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: In order to solve the problem of treatment and reusing of textile wastewater, the paper studied the feasibility of engineering of industrial water treatment and dye recycling which take the technique of ultrafiltration and nanofiltration membrane separation as the core according actual situation. The results showed that vat dye wastewater effluent treated by UF process can meet the water quality standard of dyeing mills water recycling; while the reactive dye wastewater can get better effect of dye recycling via nanofiltration. The separation process of UF + NF can evidently remove the pollutant of vat dye and reactive dye wastewater. The removal rate of SS, COD, turbidity and chromaticity color is up to 100%, 95.21%, 92.86% and 100% for vat dye wastewater, and that is up to 100%, 82.85%, 98.46% and 99.43% for reactive dye wastewater respectively. The separation process of UF + NF is fit to dye wastewater treatment and dye recycling of industry and is the development direction of resource processing of textile wastewater.

Key words: textile wastewater; membrane separation process; water treatment; ultrafiltration; nanofiltration

印染行业是我国工业废水排放大户,2013年居工业废水总排放量的第三位,比例为11.2%^[1],印染废水水量大、水质复杂、有机污染物含量高、色度大、可生化性差,是较难处理的一类工业废水。印染废水直接排放不仅会给环境造成污染,而且还造成水资源的浪费。当前企业大多致力于印染综合废水的集中处理,而对于以回收有用污染物尤其是染

料,进行资源化利用为目的的过程控制相对较少。染色废水中往往有相当一部分未利用的染料,若能予以回收并重新利用,不仅具有较高的经济效益,还可大大降低染色废水的污染负荷。

印染废水的深度处理和回用目前已成为当前工业水处理的一个重要研究方向^[2-3]。对于水不溶性染料和经简单处理易转化为不溶性状态染料等的染

收稿日期:2015-03-20; 修回日期:2015-04-14

基金项目:国家水体污染控制与治理科技重大专项(2012ZX07202-001)

作者简介:张芸(1966-),女,辽宁海城人,教授,博士生导师,主要从事工业生态与污染控制方向的研究。

色废水可采用自然沉淀、絮凝沉淀、气浮、过滤、吸附、膜分离等方法进行固液分离,对染料予以回收。对于水溶性染料如活性、直接染料等,由于其亲水性强,更难于从废水中直接分离。膜分离技术的不断开发是未来废水深度处理的重要方向^[4-5]。越来越多的研究表明将不同的膜分离技术(如微滤、超滤、纳滤等)相结合或是膜分离技术与其它技术相结合是印染废水深度处理的一个研究方向^[6-7]。

本研究针对某印染公司主要的两种生产性印染废水:悬浮性的还原染料印染废水和溶解性较好的活性染料废水,通过分析其实际排放水质,论证以超滤/纳滤为核心的双膜集成工艺在印染废水回用处理工艺上的可行性,同时通过分析和优化工艺系统参数,达到高效、低耗处理和回用印染废水的目的。

1 材料与方法

1.1 印染废水水样采集

在某印染公司现场采集水样。采集的水样分别为平洗车间还原染料印染废水和活性染料印染废水,排入地沟后进入收集槽,经泵泵入取样桶。取水样 60 桶,每种废水各 30 桶,每桶 50 L,共计 3 t。

1.2 水样水质的测定

水样水质测定前将水样充分搅拌使之混合均匀。水质的测定为平行测定 3 组,取平均值,测定方法及结果见表 1。

表 1 实际印染废水水质		
测试项目	还原染料废水	活性染料废水
COD _{Cr} /(mg·L ⁻¹)	142	256
SS/(mg·L ⁻¹)	46	4
TDS/(mg·L ⁻¹)	1436	11320
氨氮/(mg·L ⁻¹)	1.72	-
浊度/NTU	112	529
色度/倍	14	456
电导率/(ms·cm ⁻¹)	2.70	20.15
pH 值	10.88	9.64
Na ⁺ /(mg·L ⁻¹)	1022	1693
K ⁺ /(mg·L ⁻¹)	72	34
SO ₄ ²⁻ /(mg·L ⁻¹)	233	337
Cl ⁻ /(mg·L ⁻¹)	642	2122

注:表中“-”为未检测出。

1.3 实验内容

1.3.1 印染废水的超滤运行试验 超滤膜为 PVDF 膜,截留分子量为 30 000,最低截留率为

90%。通过恒压法确定还原染料废水和活性染料废水超滤过滤的最佳起始操作压力均为 0.06 MPa,相应膜通量分别为 28.53 和 27.46 L/(m²·h)。试验分为两类:第一类为连续运行试验,膜出水单独收集并定时称重测定通量,膜浓缩液则进行排放;第二类为浓缩试验,膜出水单独收集并定时称重测定通量,浓缩液则回流至原水桶,继续进行膜分离。每次试验运行后,均采用设备厂家所提供的清洗方法对膜元件进行清洗。

1.3.2 印染废水的纳滤运行试验 分别以超滤处理后的直接染料废水和活性染料废水为研究对象,对比考察纳滤系统对两种类型废水的处理效果及工艺参数优化。纳滤膜为芳香族聚酰胺膜,稳定脱盐率大于 97%,单支膜元件回收率为 8%。试验分为两类:第一类为全回流运行试验,即纳滤膜渗透液及浓缩液全部连续回流至纳滤进水料液桶,以此确保不同操作条件下的进水料液性质基本稳定;第二类为浓缩液连续回流,即将纳滤膜渗透液排掉,浓缩液则连续回流至纳滤进水料液桶,使得料液体积逐渐减少,且浓缩倍数逐步提高。体积浓缩倍数(VRF)定义为初始料液体积(V_i)与不同时刻浓缩液体积(V_r)的比值, $VRF = V_i / V_r$ 。每次试验运行后,均采用设备厂家所提供的清洗方法对膜元件进行清洗,清洗后用去离子水测定通量恢复状况。另外,纳滤运行压力较大,往往导致回流液温度升高,造成测定通量的误差较大。试验通过增加循环冷却装置、加热器及温控仪,控制料液温度满足试验要求(设定温度为 25 ℃)。

试验运行考察纳滤膜对不同污染物的截留效果,污染物参数包括 COD、色度(考察脱色率)、电导率(考察电导脱除效果)以及金属离子含量。各污染物去除效果为截留率(R),定义为 $R(\%) = 100 \times (1 - C_p/C_f)$,C_p、C_f 分别为渗透液污染物浓度和料液污染物浓度^[8]。

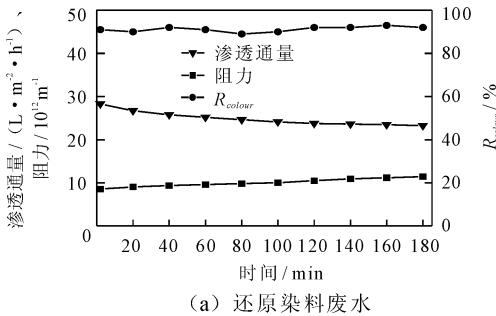
1.3.3 UF-NF 双膜系统连续运行试验 分别采用两类染料废水,进行超滤-纳滤双膜连续运行,考察双膜系统对两类废水的运行效果及染料回收效果,反应器系统流程如图 1 所示。

2 结果与讨论

2.1 超滤运行试验

2.1.1 定压条件下超滤运行试验 在试验过程中,以 0.06 MPa 操作压力作为初始条件,对两种印染废水进行连续超滤运行,膜出水单独收集并定时称重

测定通量,膜浓缩液则进行排放,错流速率保持在 0.5 m/s 以缓解膜污染。定压条件下(0.06 MPa)超滤膜连续运行效果见图 2,可以看出,在两种废水的膜分离过程中,膜通量在前 80 min 内有较大变化,随着滤饼层的逐渐形成和浓差极化的稳定,膜通量在最后 1h 内较为稳定,这也说明,采用 0.06 MPa 作为起始操作条件,能够最大限度地缓解膜污染。3 h 内,两类废水(还原、活性)的每小时膜通量变化率分别为 1.67 和 1.75 L/(m²·h),连续运行 3 h 后的膜阻力值分别为 11.43 × 10¹² 和 12.27 × 10¹² m⁻¹。还原染料废水相比活性染料废水的膜污染速率较慢,这与两类废水临界通量测定的变化趋势相近,活性染料由于色度较大,溶解性离子浓度较大,易于形成浓差极化,同时较小的染料分子更易于粘附在膜表面而造成不可逆性膜污染,这种污染很难通过增加错流速率进行缓解,必要时应通过化学清洗。还原染料废水由于悬浮染料颗粒及污染占多数,易于错流冲洗,适度的错流能够明显缓解膜污染,减少污染物在膜表面的沉积。



另外,图 2 显示两种染料通过超滤膜分离的脱色效果存在较大差别,还原染料脱色率稳定在 90% 以上,而活性染料脱色率则在 19% ~ 28% 范围内变化,后期脱色率的略有上升则可能归因于滤饼层对微小染料分子的吸附和截留作用。因此得出初步结论:还原染料的超滤脱色效果较为明显,悬浮染料多数能够被膜截留并回收,出水色度值可直接满足回用要求;活性染料的超滤脱色效果并不显著,经超滤预处理脱色后,有必要进行纳滤深度脱色及染料回收。

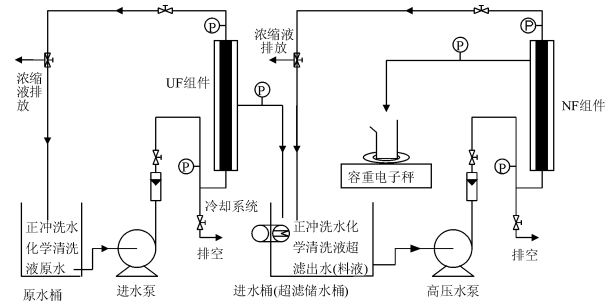


图 1 反应器系统流程示意图

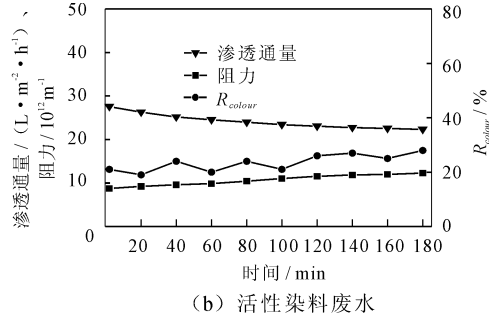


图 2 定压条件下(0.06 MPa)超滤膜连续运行效果

2.1.2 连续浓缩超滤运行试验 试验仍然选取 0.06 MPa 作为初始操作条件,连续浓缩运行时,膜出水单独收集并定时称重测定通量,浓缩液则回流至原水桶,继续进行膜分离。试验结果如图 3 所示,两种废水的连续浓缩过程使得膜污染逐渐加剧,与连续运行不同,连续浓缩过程中的膜通量变化没有经历先快速下降而后较为稳定的过程,而是一直保持较快下降速率,还原染料废水膜通量的下降速率为 2.99 L/(m²·h),活性染料废水膜通量的下降速率则为 3.21 L/(m²·h),高于其非浓缩连续运行过程中的 1.75 L/(m²·h),而且这种下降趋势在试验周期内没有达到稳定值,膜表面的浓差极化层和滤饼层没有稳定,可能会继续增加从而加剧污染。

连续浓缩操作试验考察了两类废水的脱盐率,印染废水回用对废水的脱盐率有明确要求,溶解性

物质的不断累积会影响印染产品的生产过程。如图 3(a) 中所示,还原染料废水的盐的截留率基本保持稳定,变化范围在 6% ~ 9%,截留效果并不明显,这也说明超滤膜对于料液中可溶性物质的去除较为有限。图 3(b) 中所示的活性染料废水脱盐率则相对较高,且随着运行时间的延长和浓缩液含盐量的逐步提升,超滤膜对盐的截留率有小幅提升,这一方面归因于活性染料废水本身较高的含盐量(原水电导率 20.15 ms/cm),另一方面则归因于膜表面的滤饼层和浓差极化层对离子具有一定的吸附和截留作用,且随着料液粘性的逐渐提高,这种截留作用会更加明显。而还原染料废水本身溶解性物质较少,原水电导率仅为 2.7 ms/cm,与常规市政污水接近,虽然料液浓度的不断提升会使离子的截留率略有上升,但这种上升非常有限。

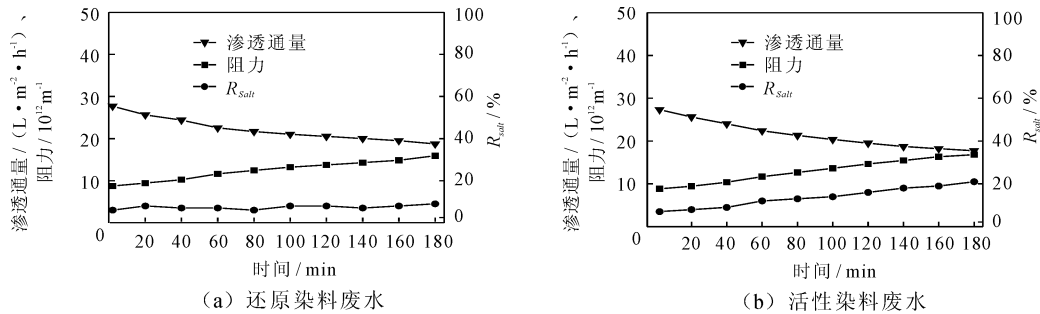


图3 定压条件下(0.06 MPa)超滤膜连续运行浓缩效果

2.2 印染废水的纳滤运行试验

2.2.1 不同操作压力下膜通量变化比较试验 分别采用还原染料废水的超滤出水和活性染料废水的超滤出水为进水,在不同操作压力下连续运行,考察纳滤膜通量变化,通过换热器维持料液温度 25℃。如图 4 所示,在同一压力条件下,两类废水膜通量随运行时间逐渐衰减,前 60 min,还原染料废水在 1.2 和 0.3 MPa 下的膜通量衰减速度分别为 5.63 和 2.21 L/(m²·h),而活性染料废水在 1.2 和 0.3 MPa 下的膜通量衰减速度则分别为 5.49 和 2.91 L/(m²·h),这一结果表明操作压力越高,衰减速度越快,而且长期在较高压力下运行可能会对纳滤膜元件造成损伤,而实际工程既考虑通量衰减和能耗水平,又要考虑到获得较高的通量值,从图中可以看出在 0.6 MPa 下,通量衰减速度较小且通量值均稳定在 11 L/(m²·h) 以上,因此确定 0.6 MPa 为纳滤膜组件最佳运行压力。

再者,不同压力下,两类废水的膜通量都是在

100 min 以后逐渐趋于稳定,这也说明凝胶层在膜表面逐渐形成,膜阻力逐渐稳定。另一方面,在第 120 min,0.3 MPa 的活性染料废水膜通量仅为 8.77 L/(m²·h) 低于同压力和同时刻下的还原染料废水的膜通量 10.02 L/(m²·h),同样,在其他压力条件下,活性染料废水膜通量均值低于还原染料废水,这可能与还原染料纳滤进水 COD 及色度值明显低于活性染料废水有关。

2.2.2 不同操作压力下污染物去除效果比较试验

图 5 显示了在温度 25℃ 条件下,纳滤膜组件对两类废水在不同压力条件下的 COD 截留率、脱色率和电导率去除效率结果。纳滤膜对活性染料废水的 COD 去除效果更为明显,稳定在 80% 以上;同样,脱色率稳定在 95% 以上,说明纳滤膜对活性染料具有良好的脱除和回收效果,使大部分活性染料截留在浓缩液中。纳滤膜对还原染料废水污染物截留偏低可能归因于料液本身污染物浓度较少。

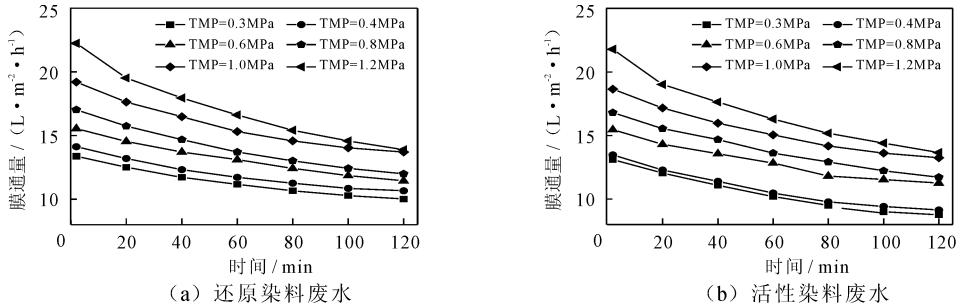


图4 两种染料废水不同操作压力纳滤出水通量变化

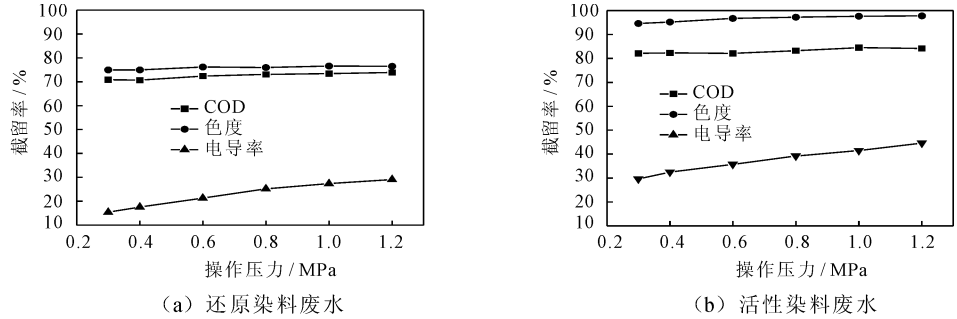


图5 两种染料废水不同操作压力污染物去除效果

2.2.3 不同温度对膜通量的影响比较 图 6 显示了不同温度下,纳滤膜处理两类废水的膜通量变化。结果表明,随着温度的升高,两类废水的膜通量随之上升,而且 35 ℃ 和 40 ℃ 的通量上升最为明显。定压条件下,通量的上升通常归因于料液粘度的下降,该规

律变化符合达西定律,40 ℃ 时,料液粘度由 35 ℃ 的 5.8 MPa·s 下降为 5.2 MPa·s,通量随之增加。另一方面,40 ℃ 时运行的通量衰减最为明显,这可能是由于高温下通量的上升增加了膜表面污染物的截留以及加快了浓差极化,从而加重了膜污染^[9]。

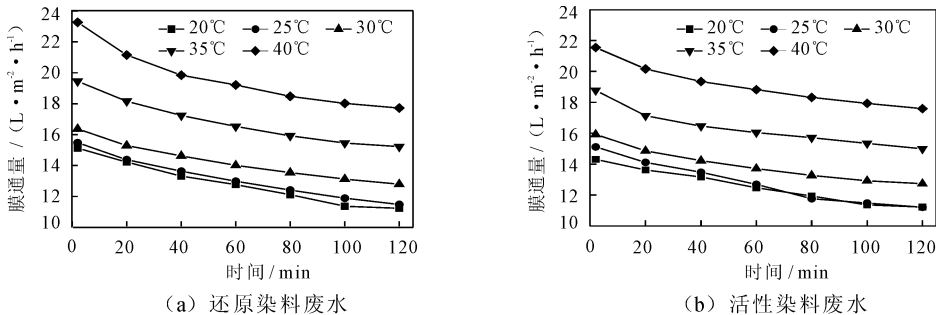


图 6 两种染料废水不同温度纳滤出水通量变化

2.2.4 连续浓缩压力和通量变化比较试验 利用纳滤膜将原料液浓缩,浓缩倍数可达到 9 倍,回用水回收率达到 88.9%。如图 7 所示,在连续浓缩过程中,随着体积浓缩倍数的逐渐升高,膜通量呈现先快速降低,然后缓慢降低,直至浓缩倍数达到 7 倍时,膜通量趋于稳定,说明随着污染物浓度的逐渐上升和运行时间的延长,膜污染呈现初始剧烈加重和逐渐缓慢趋缓的变化趋势。还原染料废水和活性染料废水的在浓缩倍数 9 倍时的通量分别为 9.62 和 7.8 L/(m²·h),说明活性染料回收浓缩膜污染相对严

重,这同样也归因于活性染料废水的 COD、色度及含盐量等污染物浓度较高。

2.2.5 连续浓缩污染物去除效果比较试验 图 8 显示了在连续浓缩过程中,纳滤膜对两类废水中主要污染物的截留效果变化。随着浓缩倍数增加,COD、脱色率和电导率的去除效果均有不同程度升高,料液浓度的不断升高起到主导作用。针对活性染料,连续浓缩条件下,脱色率最终稳定在 99% 以上,这也为小分子活性染料的回收创造了条件。

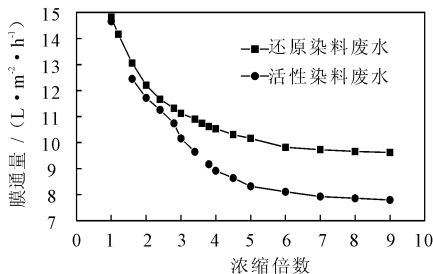
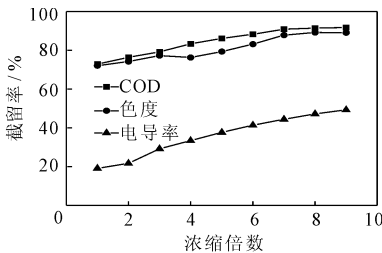
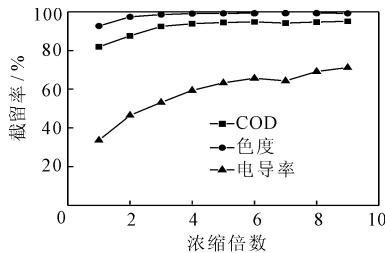


图 7 两种染料废水连续浓缩通量变化



(a) 还原染料废水



(b) 活性染料废水

图 8 两种染料废水连续浓缩截留率变化

2.3 UF-NF 双膜系统连续运行试验

在分别进行超滤和纳滤实验的基础上,使用双膜系统对两种染料废水的处理效果进行了比较,结果如表 2 所示。超滤阶段还原染料废水(图 9(a))色度和浊度有明显下降,去除率分别为 71.43% 和 98.21%,COD 去除率也达 78.08%。而对于活性染料废水(图 9(b)),超滤效果较差,色度和浊度去除率分别为 19.52% 和 73.72%,COD 的去除率只有 31.38%。可见在超滤阶段,还原染料废水就得到了较好的处理效果,其原因在于其污染物浓度较低,且

悬浮性颗粒占比较大,易于进行过滤处理。双膜系统对活性染料的效果主要体现在纳滤膜对污染物的截留,使得 COD、溶解性固体和色度脱除效果明显,去除率分别为 75%、76.97% 和 98.09%。经过双膜系统后,两种染料废水的各种污染物均得到有效去除,还原性染料废水的各项去除率均在 65% 以上,其中总悬浮物、COD、浊度和色度的去除率达到了 100%、95.21%、92.86% 和 100%;活性染料废水各项去除率在 55% 以上,总悬浮物、COD、浊度和色度的去除率达到 100%、82.85%、98.46% 和 99.43%。

表 2 两种染料废水 UF - NF 连续运行污染物去除效果

污染物项目	原水 (还原/活性)	UF 出水 (还原/活性)	NF 出水 (还原/活性)	纺织染整工业水回 用水水质标准 ^[10]
电导率/(ms · cm ⁻¹)	2.63 / 20.15	2.12 / 16.24	0.42 / 8.60	≤2500
总悬浮物/(mg · L ⁻¹)	46.0 / 4.0	0 / 0	0 / 0	≤30
总溶解性固体/(mg · L ⁻¹)	1492 / 11246	1247 / 9354	486 / 2145	—
COD/(mg · L ⁻¹)	146 / 239	32 / 164	7 / 41	≤50
浊度/NTU	112 / 529	2 / 139	0 / 3	—
色度/倍	14 / 456	4 / 367	1/7	≤25

注:表中 - 为回用水水质标准无要求参数。

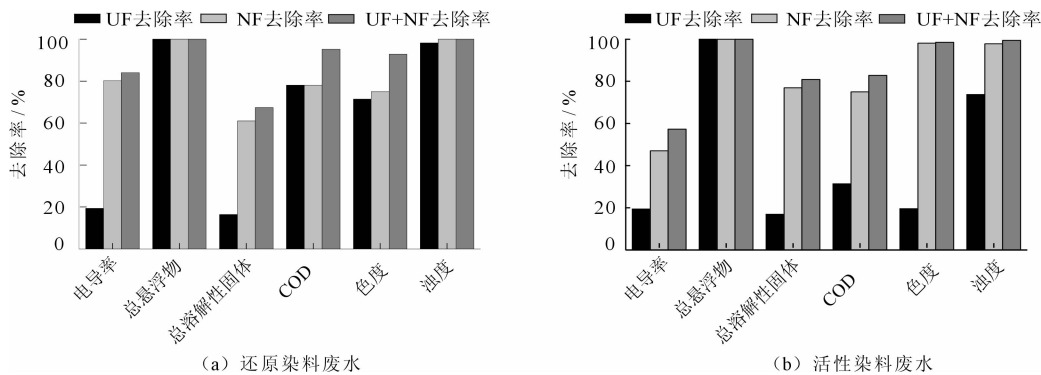


图 9 两种染料废水 UF - NF 连续运行各种污染物去除率

3 结 语

本研究采用以超滤和纳滤为核心的膜分离工艺对工业生产实际产生的还原染料废水和活性染料废水进行了资源化处理,主要有以下 3 个结论:

(1)还原染料废水采用超滤系统处理,膜出水水质能够满足印染厂内回用水质要求。

(2)活性染料废水通过纳滤浓缩浓缩倍数能达到 9 倍,回用水回收率达到 88.9%,有较好的染料回收效果。

(3)采用双膜膜分离系统能够使污染物得到明显去除,总悬浮物、COD、浊度和色度去除率均在 80% 以上。因此,针对不同种类的染料废水,可以根据实际需要选择采用不同的膜分离技术或组合膜系统进行处理并回收染料,其具有较好的适用性和技术可行性。本研究用于处理染料废水的微滤及纳滤膜均为普通 PVDF 超滤膜和芳香族聚酰胺纳滤膜,将膜材料进行改性以提高膜通量及抗污染性能将会使膜分离工艺在染料废水资源化处理方面有更广阔的应用前景。

参考文献:

[1] 中华人民共和国环境保护部. 2013 年环境统计年报 [EB/OL]. (2014 - 11 - 24) [2015 - 04 - 15] http://zls.mep.gov.cn/hjtj/nb/2013tjnb/201411/t20141124_

291868. htm.
[2] 马玉萍. 印染废水深度处理工艺现状及发展方向[J]. 工业用水与废水, 2013,44 (4): 1 - 5.
[3] 成淑红,徐海波. 印染废水深度处理及回用技术的研究进展[J]. 天津化工, 2008,22(4): 12 - 15.
[4] 薛勇刚,官 嵩,戴晓,虎,等. 膜分离技术用于印染废水处理及回用的研究进展[J]. 染整技术, 2014,36(5): 26 - 31.
[5] 李 丽. 微滤膜技术在印染废水处理过程中的应用探讨[J]. 绿色科技, 2012(1): 104 - 105.
[6] 丛 纬,项 海,张国亮,等. 超滤/纳滤双膜技术资源化处理印染废水[J]. 水处理技术, 2008,34(10): 75 - 78.
[7] 曾杭成,张国亮,孟 琴,等. 超滤/反渗透双膜技术深度处理印染废水[J]. 环境工程学报, 2008, 2(8): 1021 - 1025.
[8] Buscio V, Marín M J, Crespi M, et al. Reuse of textile wastewater after homogenization - decantation treatment coupled to PVDF ultrafiltration membranes [J]. Chemical Engineering Journal ,2015,265:122 - 128.
[9] Yee Kang Ong, Fu Yun Li, Shipeng Sun, et al. Nanofiltration hollow fiber membranes for textile wastewater treatment; Lab - scale and pilot - scale studies [J]. Chemical Engineering Journal ,2014,114:51 - 57.
[10] 环境保护局,国家质量监督检验检疫总局. GB4287 - 2012 纺织染整工业水回用水水质标准[S]. 北京:中国标准出版社,2012.