

一体化纳滤设备处理生活污水的中试研究

刘研萍, 王琳, 王宝贞, 刘硕

(哈尔滨工业大学市政环境工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150090)

摘要: 采用新型抗污染纳滤膜, 研制开发了纳滤中试成套设备处理生活污水, 确定了其最佳操作压力为 600kPa, 产水量为 12L/min, 回收率为 85%, 除盐率为 72.8%。在该条件下, 对生活污水的处理效能高, 对 COD、BOD、TP、Fe 的去除率最高分别达到 95%、96%、96.27% 和 100%, 平均去除率分别为 85.82%、88.51%、89.49% 和 92.50%。出水除氨氮外, 均达到生活杂用水标准。设备运行周期为 30d, 采用化学清洗与水力冲洗相结合的清洗方法, 化学清洗剂为 0.1mol/L 的 NaOH 溶液。

关键词: 纳滤成套设备; 生活污水; 中试研究

中图分类号: TQ028.8

文献标识码: A

文章编号: 1000-3770(2005)01-0041-05

纳滤(NF)膜是近 20 年发展起来的介于反渗透(RO)和超滤(UF)膜之间的新型膜分离技术。由于其特殊的孔径范围和制备时的特殊处理(如复合化、荷电化),使得纳滤膜具有较特殊的分离性能^[1]。纳滤膜表层孔径处于纳米级范围,切割分子量为 200~1000,多为荷电膜,允许低分子量盐分通过而截留较高分子量的有机物和多价离子,对有机分子的截留率高于超滤膜^[2],对不同价态的离子截留能力不同^[3]。所施加的压力比用反渗透膜达到同样的渗透通量所必须施加的压力低 0.5~3MPa,也被称为“低压反渗透膜”^[4]。NF 膜的独特性能拓宽了纳滤过程的应用领域,成为近年来国际上分离技术领域研究的热点。与国外相比,我国纳滤膜的研制、膜组件技术及应用的开发都处于起步阶段,目前尚无商品化的纳滤膜^[5]。由于普通纳滤膜存在着价格较高、性能稳定性较差、预处理要求严格、常规方法对膜的清洗效果欠佳等缺点,目前在国内外未得到广泛应用^[6]。我们采用新型抗污染纳滤膜进行了处理生活污水中试研究,探讨其运行性能及大规模应用的可能性。

1 试验装置和方法

1.1 试验装置

研究开发的纳滤膜中试设备包括三根纳滤膜组件,按一级二段方式运行,处理能力 1m³/h,进水、一

级二段出口处、出口处压力和流量,以及出水电导率均由在线仪表直接读取,并可通过管路上的阀门即时调节,以便及时调整设备运行状态。

膜组件采用 Desal 公司生产的 DK4040C 型抗污染卷式纳滤膜,属过滤型分离膜。为了提高膜的抗污染能力,在膜表面进行特殊的加宽、平行的进水网格设计,加大进水通道,液体的切向流速、产生的涡流也随之增大,由此提高了流速、降低了清洗频率。膜元件的参数列于表 1。

表 1 膜元件的设备参数

参 数	数 值
膜材质	聚酰胺
切割分子量(Dalton)	150
操作压力 psia (kPa)	70~400(483~2758)
最大压力 psia (kPa)	600(4137)
最高温度(°C)	70
产水量 GPD(m ³ /d) ¹⁾	2000 (756)
有效膜面积 ft ² (m ²) ¹⁾	97(901)
MgSO ₄ 去除率(%) ¹⁾	98

1) 数据在 2000mg/L MgSO₄ 溶液,690kPa 净压,77F(25℃),系统运行 24 小时的条件下测定

1.2 试验流程

生活污水由纳滤中试设备进水管进入,经过滤后,经高压泵进入一段的二根纳滤膜组件进行物质分离,浓缩液进入二段纳滤膜组件进行进一步的物质分离,二段处理后的浓缩液部分回流至压力泵前,

收稿日期:2003-04-17

基金项目:黑龙江科技厅项目(2002-192)

作者简介:刘研萍(1972-),哈尔滨工业大学博士研究生,从事水污染控制技术研究。

其余浓缩液外排,一段及二段的透过液外排或回用。工艺流程见图 1。

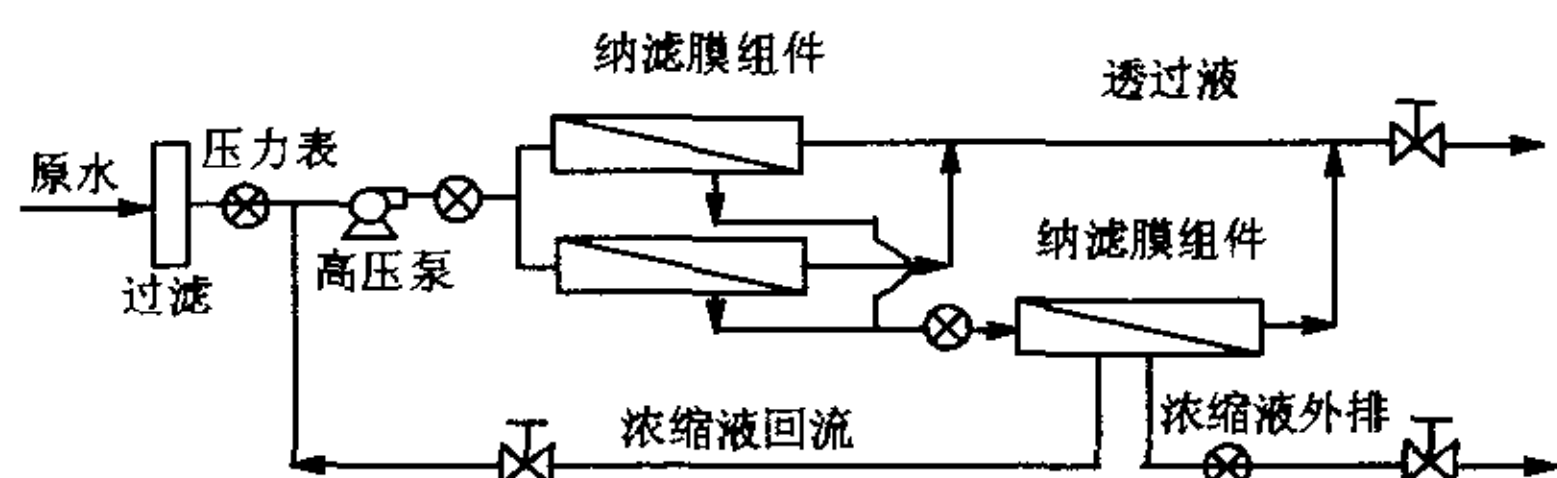


图 1 纳滤设备工艺流程图

1.3 试验用水水质

本试验所用生活污水取自哈尔滨工业大学二校区家属区化粪池上清液,其水质情况见表 2。

表 2 生活污水水质

指标	数值 (mg/L)	指标	数值 (mg/L)
COD	77.96~193.44	NH ₃ -N	17.13~47.43
BOD ₅	23.40~71.94	NO ₂ -N	0.009~0.185
SS	28.61~247.15	pH	6.4~7.1
浊度	15~60	TP	0.59~4.29
TN	23.92~24.28	Fe	22~1.93
NO ₃ -N	0.11~0.70		

1.4 试验方法

首先测试中试装置的性能。设备性能测试完毕后,将膜用 0.1mol/L 的 NaOH 溶液反复清洗后,用生活污水进行试验,连续运行,通过分析其出水水质,测试设备对污染物的去除性能。

2 设备性能测试

首先测试了中试装置的性能。用 0.1mol/L 的 NaOH 溶液循环清洗设备 30min,然后配制 2000mg/L MgSO₄ 溶液,在泵出口压力 690kPa、温度 25℃的条件下运行。运行稳定后,取纳滤膜出水检测 MgSO₄ 的截留率。经分析可知 MgSO₄ 的截留率在 98%以上,证明纳滤膜性能良好,设备安装正确。

2.1 最佳工作压力的确定

采用生活废水在 300~900kPa 的不同压力下运行,分别测定产水量、回收率和脱盐率。图 2 为不同压力下 NF 产水量和回收率的变化曲线。由图 2 可知,操作压力对 NF 的产水量和回收率影响十分明

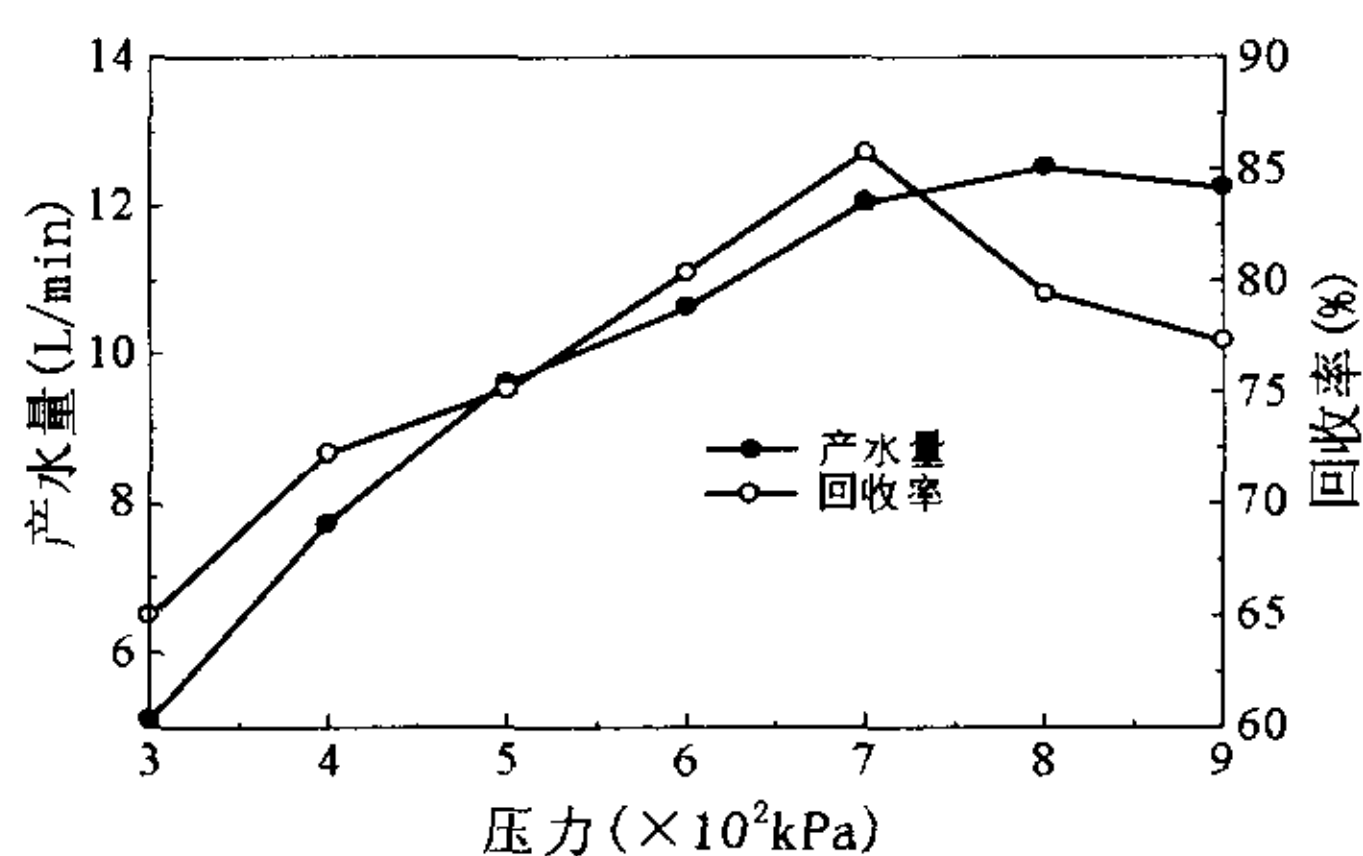


图 2 产水量和回收率与压力的关系

显。在一定的压力范围内,随着压力的增加,产水量和回收率几乎呈线性增加;当压力超过 7kPa 时,回收率急剧下降,产水量的增加趋势减缓。这主要是随着压力的增加,产水的透过速率变快,膜表面被截留物质的浓度相应增加。当压力超过 7kPa 时,除了 NF 阻力增大外,还受到浓差极化边界层的影响,造成产水量下降;另外,过高的工作压力会产生压实现象,使纳滤膜表面形成的滤饼被压实,过滤阻力增加,产水量下降。

除盐率的变化如图 3 所示,试验初期随着压力的增加,NF 对离子的去除呈上升趋势,并在 600kPa 时达到最大值。当操作压力进一步增加时,NF 的除盐率基本不再发生变化。因生活污水的离子成分较为复杂,致使 NF 在此试验条件下的除盐率最高仅为 73%。综合考虑以上因素,确定 NF 设备的操作压力为 600kPa,此时产水量为 12 L/min,回收率为 85%,除盐率为 72.8%。

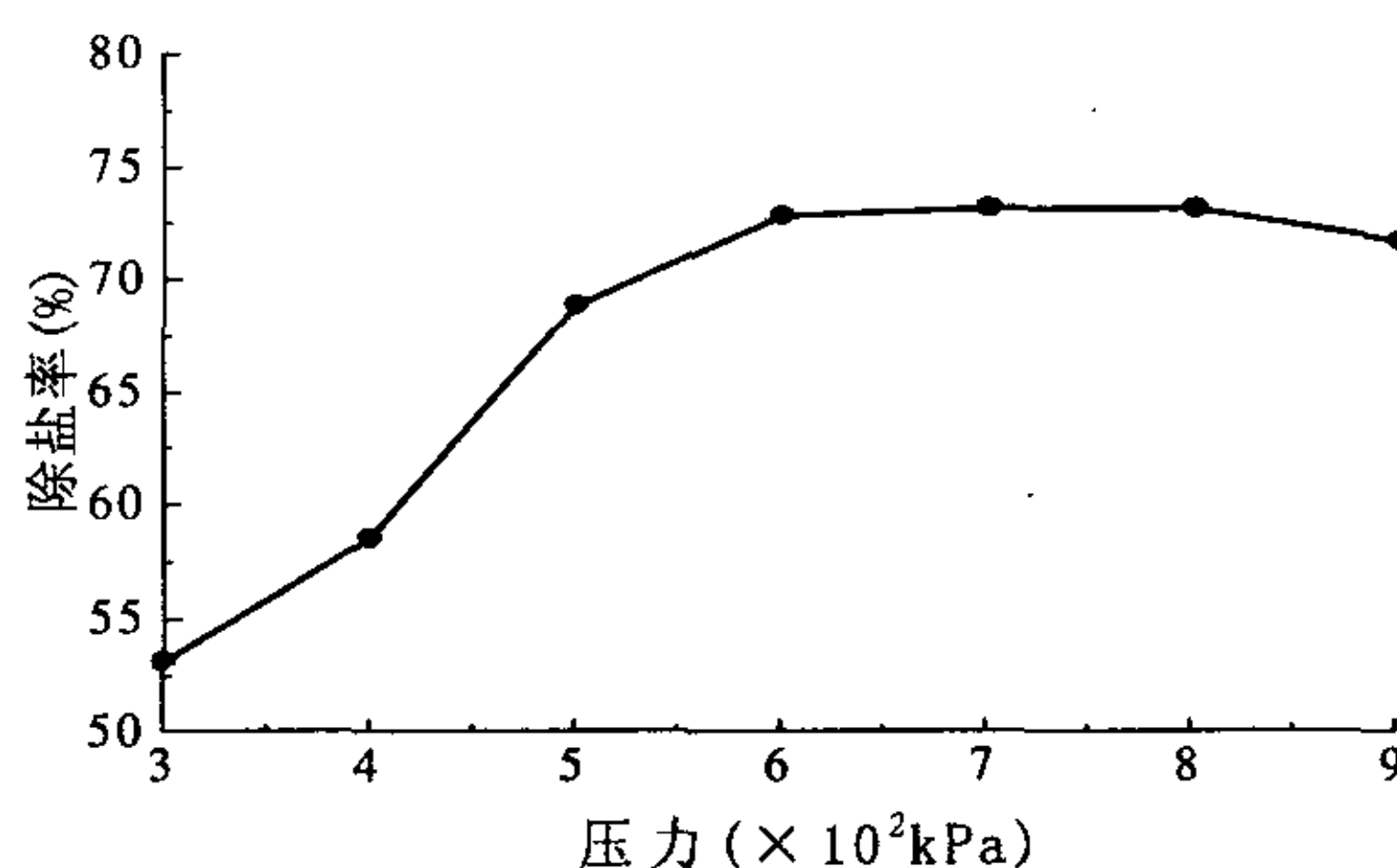


图 3 除盐率与压力的关系

2.2 运行时间对设备性能的影响

当操作压力为 600kPa 时,对 NF 设备的流量、电导率和水温随时间的变化进行了在线监测,试验曲线如图 4 和图 5 所示。从图 4 可以看出:渗透水量先是随时间逐渐地增加,最后趋于稳定;浓水量则是先逐渐地下降,然后趋于稳定;而回水量则是先上升,后下降。

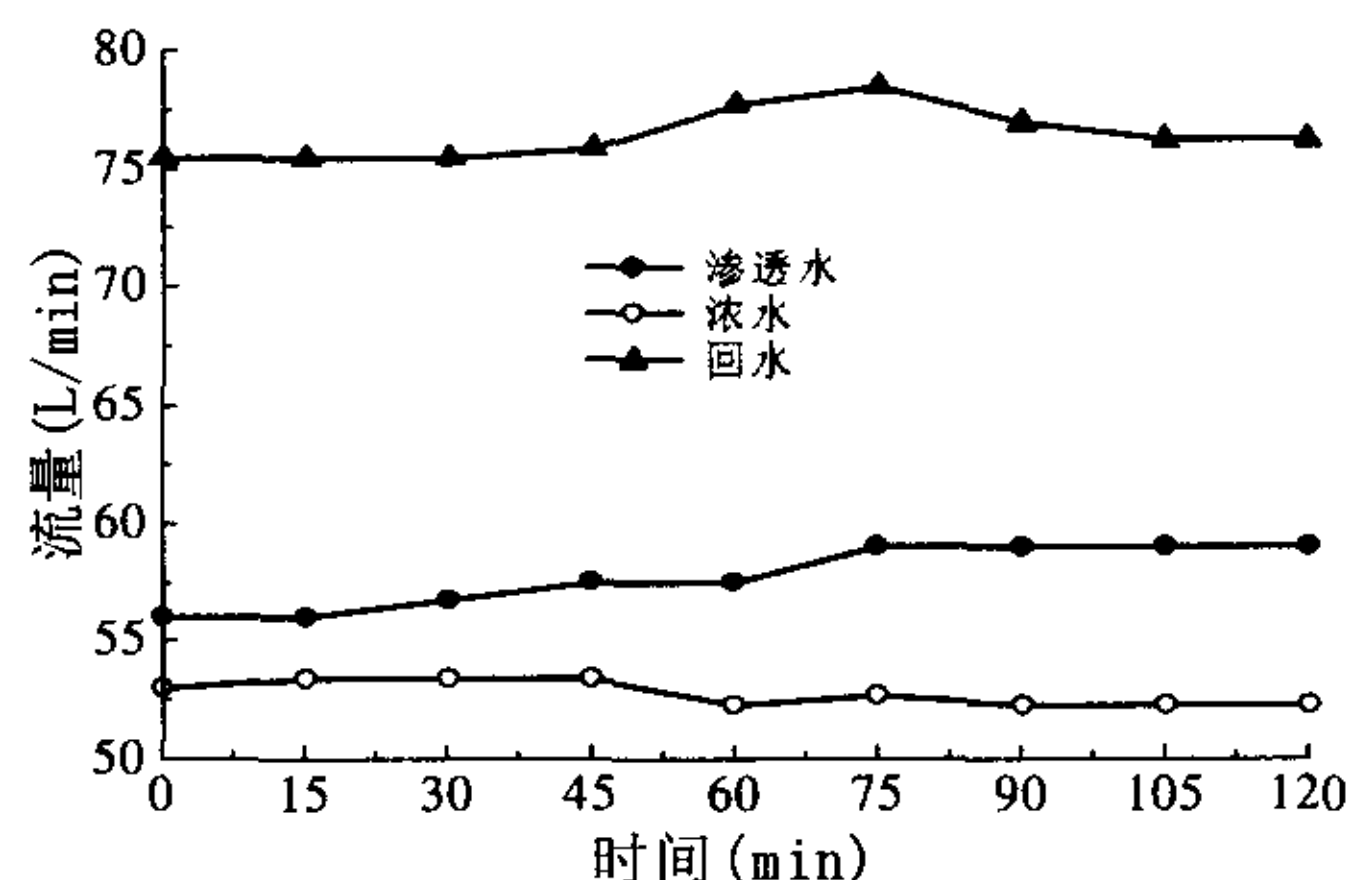


图 4 NF 设备流量随时间的变化

从图 5 可知,试验用水的电导率为 528~557

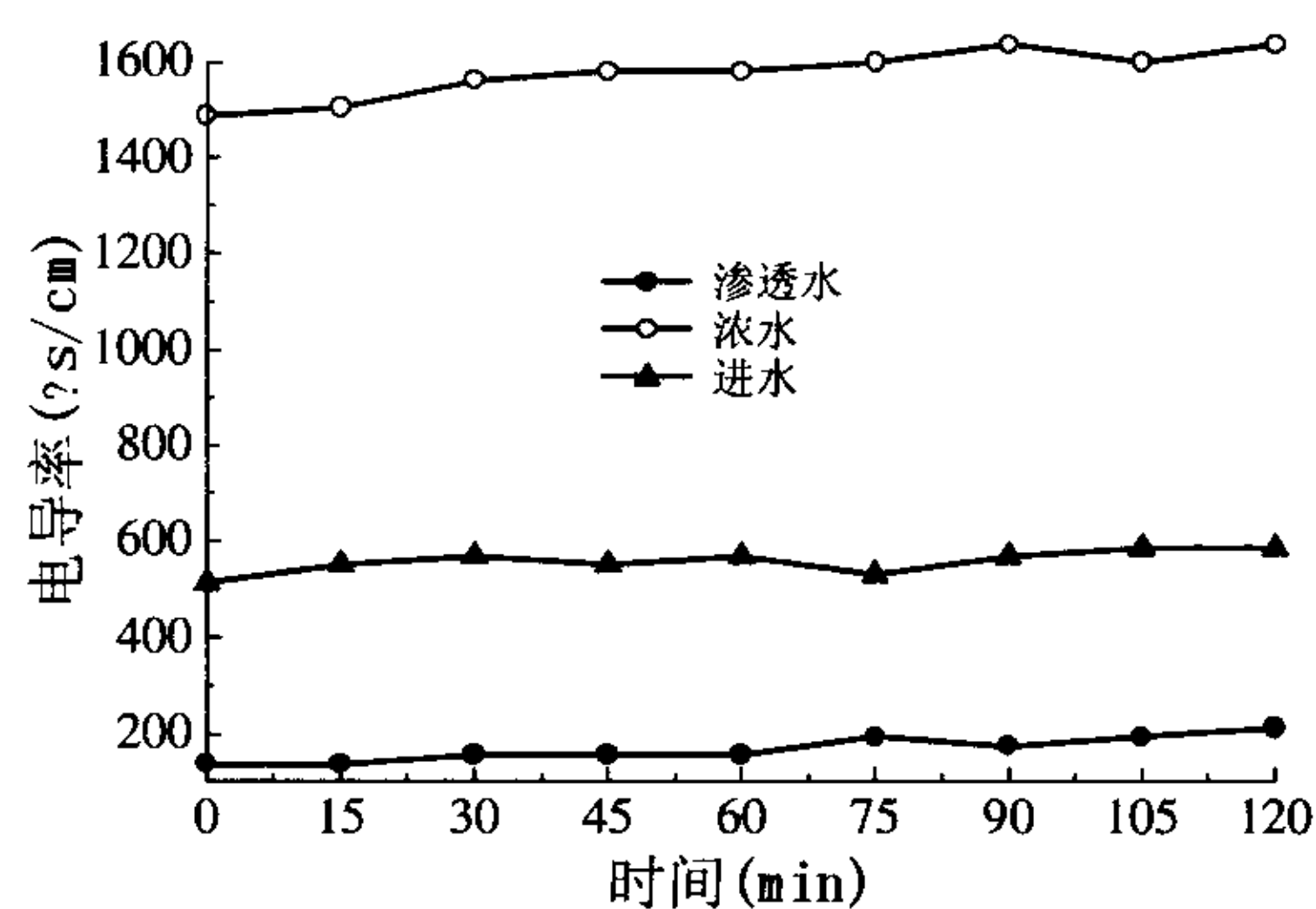


图5 NF设备电导率随时间的变化

$\mu\text{s/cm}$ (平均值为 $544.3 \mu\text{s/cm}$)；渗透水的电导率为 $140\sim 155 \mu\text{s/cm}$ ；浓水的电导率为 $1480\sim 1590 \mu\text{s/cm}$ (平均值为 $1556 \mu\text{s/cm}$)。系统的除盐率维持在 73% 左右。

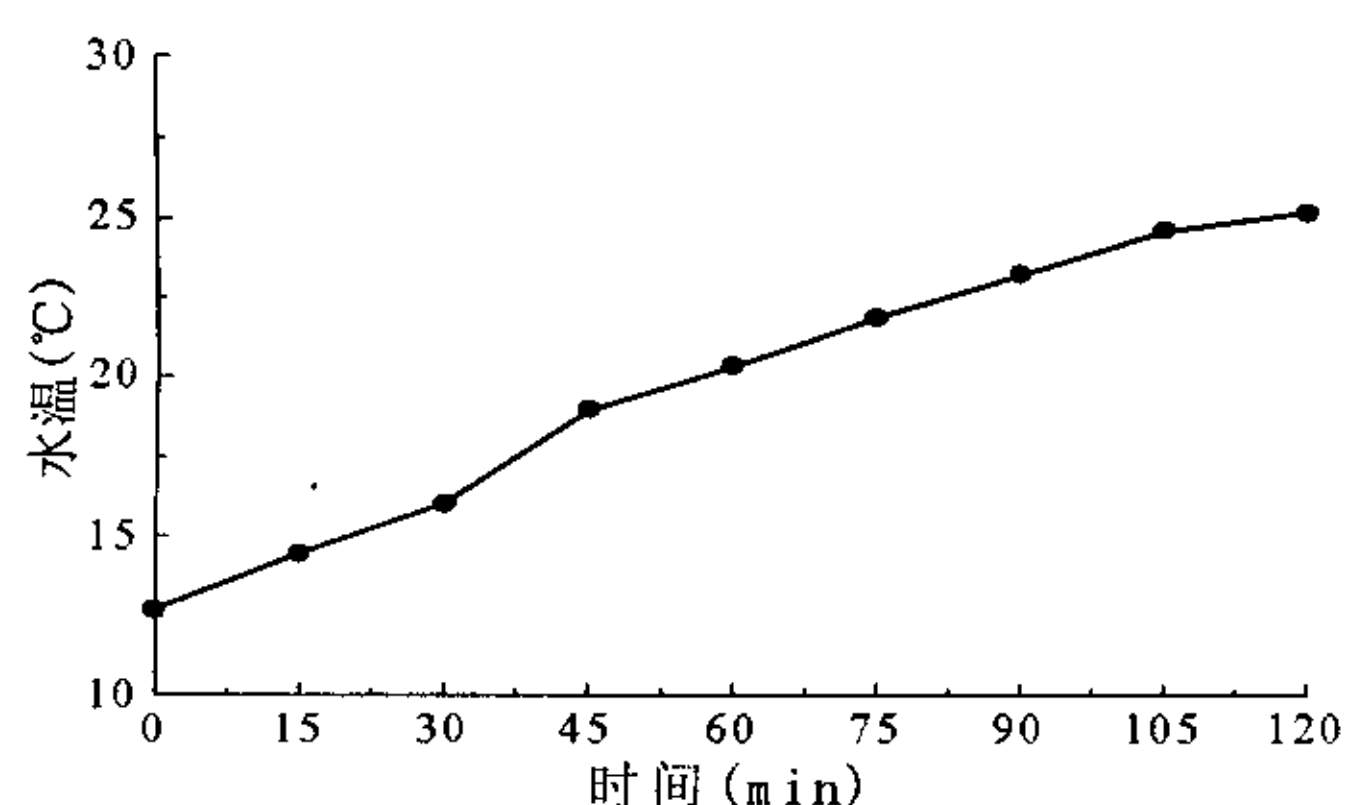


图6 NF设备内水温随时间的变化

由图6可以看出，随着运行时间的延长，NF设备内的水温逐渐升高。试验过程中，将浓缩液重新循环至NF设备高压泵前的进水处，进行浓缩液的再处理。因以高压泵进行浓缩液的循环，致使在此过程中系统的水温逐渐上升。通过对水温变化的监测，也可进一步反映系统在浓缩液循环上的能量消耗。随着水温的上升，处理液的粘度随之降低，从而有利于膜分离过程的进行，提高膜的透过通量。而且该纳滤膜具有良好的热稳定性，能耐 90°C 的高温。

3 污染物的去除效能分析

3.1 COD 去除效果

纳滤膜对COD的去除效果见图7。从图7中可

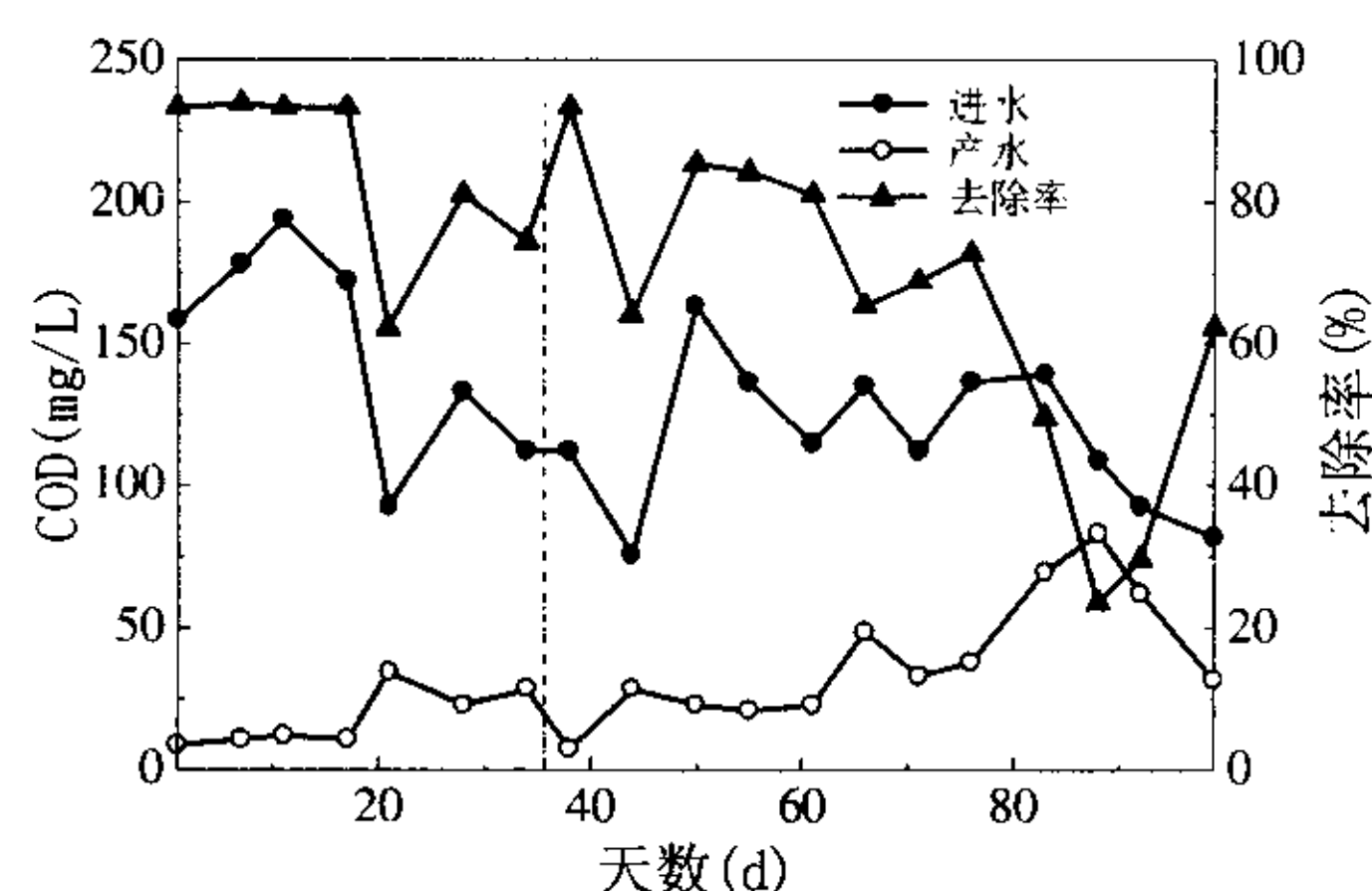


图7 进出水COD及去除率变化曲线

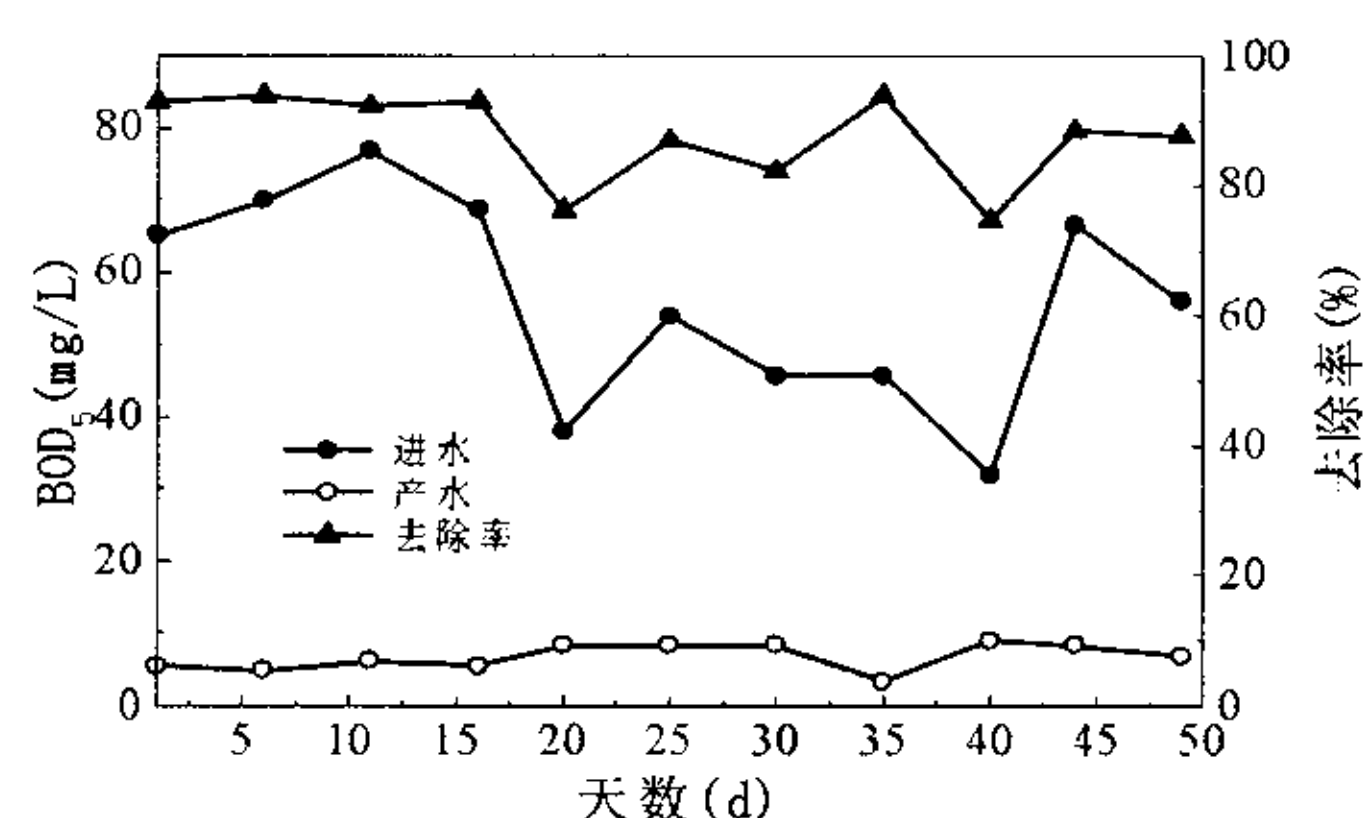
看出，纳滤膜运行45d后，COD去除率开始下降，并且下降幅度很大，继续运行15d后，COD去除率降至24.71%。为去除膜表面污染，采用了水力与化学清洗相结合的方法，对膜组件进行清洗。先用 0.1mol/L 的NaOH溶液清洗膜组件，再用清水冲洗2h，COD的截留率逐渐升高至使用初期水平。纳滤膜可在45d运行时间内保持较高的通量。为了确保纳滤膜的运行性能，将纳滤膜的运行周期确定为30d。

在纳滤膜运行周期30d内，COD去除效果显著，原水平均浓度为 148.41mg/L ，出水平均浓度为 17.32mg/L ，去除率最高达95%，平均为85.82%。

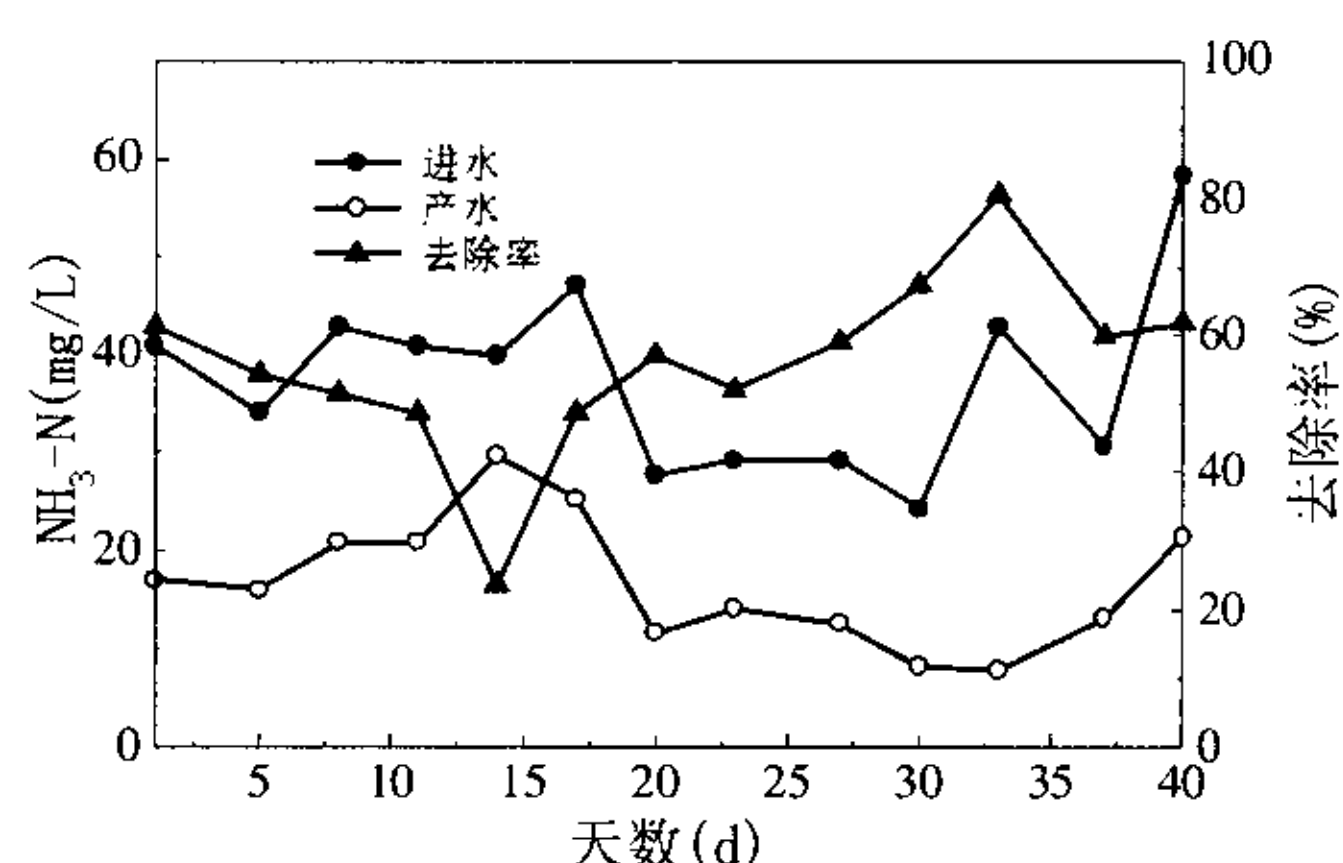
纳滤膜对有机物的去除机理是膜的截留与道南效应，对中性不带电荷的物质的截留是根据膜的纳米级微孔的分子筛效应。由于纳滤膜的切割分子量为150，所以它对分子量 $150\sim 200$ 即使是中性的有机物去除效果也很高；同时由于它对无机物去除率低，可以减轻膜的污染，减少浓缩水的处置和处理水的后处理工艺。

3.2 BOD₅ 的去除效果

纳滤设备运行周期30d内，纳滤设备对BOD₅的去除效果显著图8。原水BOD₅浓度平均为 59.37mg/L ，出水BOD₅浓度均在 10mg/L 以下，平均浓度为 6.02mg/L ，去除率最高可达96%以上，平均为88.51%。

图8 进、出水BOD₅浓度及去除率变化曲线

3.3 NH₃-N 的去除效果

图9 进出水NH₃-N及去除率变化曲线

纳滤膜对 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的去除率为 25.06%~60% (图 9), 去除效果低且不稳定, 因为 $\text{NH}_3\text{-N}$ 为中性无机物质, 且分子量小, 低于试验所用纳滤膜的切割分子量, 所以纳滤膜的道南效应及截留机理均未对其产生作用。需要增加其它处理方法来有效去除 $\text{NH}_3\text{-N}$ 。

3.4 TP 的去除效果

纳滤设备对 TP 的去除效果显著 (图 10)。在运行周期内, 原水浓度平均为 5.06mg/L, 出水浓度平均为 0.47mg/L, 其去除率平均为 89.49%。污水中磷的存在形态按化学特性 (酸性水解和消化) 可分为磷酸盐 (H_2PO_4^- 、 HPO_4^{2-} 、 PO_4^{3-})、聚磷酸盐和有机磷。由于 NF 膜的截留特性及道南效应, 对聚磷酸盐、有机磷、二价及三价磷酸盐离子都有很高的截留率。

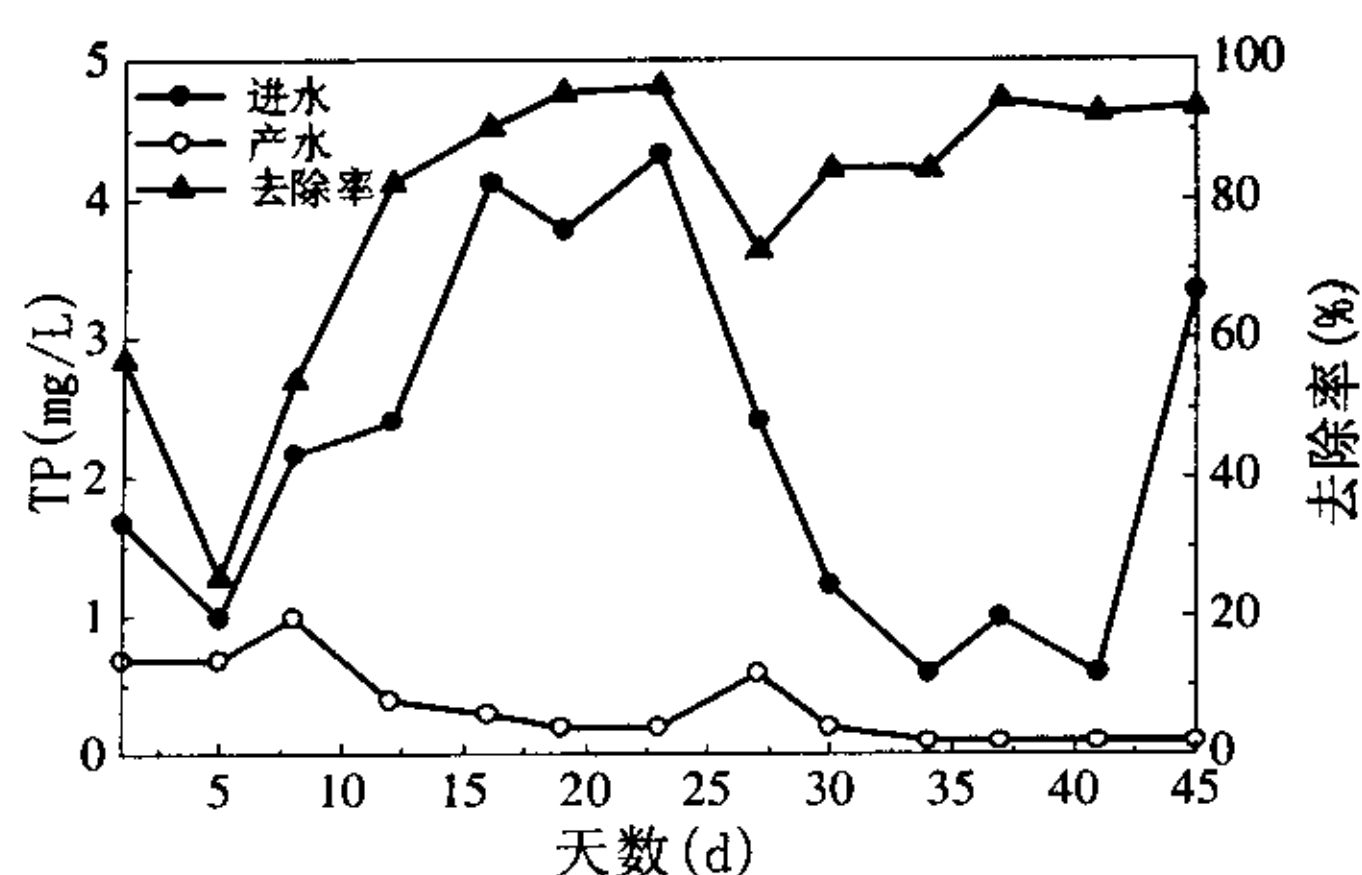


图 10 进出水 TP 及去除率变化曲线

3.5 Fe 的去除效果

纳滤膜设备对 Fe 的去除效果显著 (图 11)。出水中 Fe 含量为 0~0.17mg/L, 去除率平均为 92.50%。纳滤膜对盐的截留性能主要是由离子与膜之间的静电相互作用所致的。盐离子的电荷强度不同, 膜对离子的截留率也有所不同。对于含有不同价态离子的多元体系, 由于膜对各种离子的选择性有异, 根据道南效应, 不同离子透过膜的比例不同。在水中 Fe 以 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 的形式存在, 由于离子半径和静电斥力的影响, 阻碍多价离子的渗透, 纳滤膜对二价离子和高价离子具有很高的截留率, 达 90%以上。

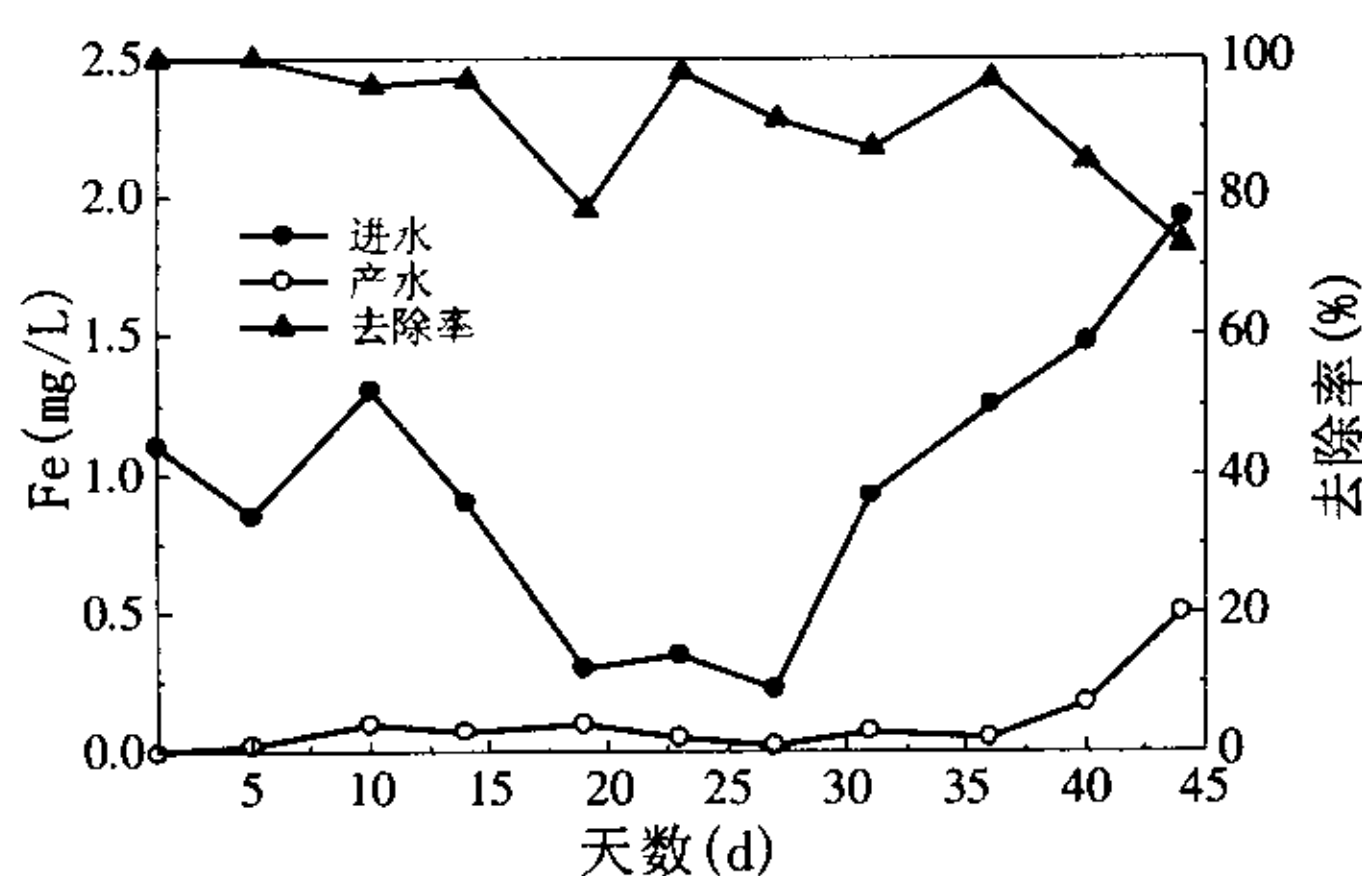


图 11 进出水 Fe 及去除率变化曲线

3.6 SS 的去除效果

纳滤膜设备对 SS 的去除效果显著, 去除率均在 95% 以上, 出水 SS 大都小于 1mg/L, 远远优于中水水质标准。

3.7 纳滤膜的运行效能

纳滤中试设备的运行性能见表 3。

表 3 纳滤中试设备运行性能

水质指标	原水(mg/L)	纳膜设备出水(mg/L)
COD	77.96~193.44	7.98~33.64
BOD ₅	23.40~71.94	2.16~8.14
NH ₃ -N	17.13~47.43	7.62~30.30
NO ₃ -N	0.11~0.70	0.01~0.021
NO ₂ -N	0.009~0.185	未检出~0.067
TP	0.59~7.29	未检出~0.99
SS	28.61~247.15	未检出
Fe	0.22~1.93	未检出~0.502

4 纳滤与曝气生物滤池组合工艺

由于纳滤膜去除氨氮的效果不够理想, 为保证出水水质, 在纳滤设备之前加设一套曝气生物滤柱 (BAF) 装置, 填料选用颗粒活性炭 (GAC)。活性炭通过物理吸附作用, 可有效地去除水中的各种污染物, 而且经一段时间运行以后, 微生物在活性炭表面附着生长, 可降解部分有机物, 减轻活性炭的负荷, 延长活性炭的使用寿命。由于 BAF 降低了水中的有机物含量, 可以减轻有机物对膜的污染, 从而延长膜的使用寿命。

BAF 设备高 1500mm, 内径 150mm, 填料选用活性炭, 滤床高 1200 mm, 水流方向为下向流, 滤速为 12ml/s, 停留时间为 20min, 采用滤柱底部曝气, 曝气量为 12ml/s, 气/水比为 1:1。NF-BAF 组合工艺运行性能明显优于纳滤设备, 表 4 比较了二者代表性的出水水质。

表 4 纳滤设备与 BAF-NF 系统的效能比较

水质指标	原水 (mg/L)	纳滤设备出水 (mg/L)	BAF-NF 系统出水 (mg/L)
COD _{Cr}	271.78	46.20	35.27
BOD ₅	108.8	18.51	11.53
NH ₃ -N	22.88	12.35	6.58
NO ₃ -N	0.33	0.017	0.263
NO ₂ -N	0.16	未检出	0.10
SS	28.61~247.15	未检出	未检出

5 结 论

操作条件对纳滤膜的分离性能有直接影响, 纳滤中试设备处理生活污水的最佳操作压力为 6bar, 产水量为 12 L/min, 回收率为 85%, 除盐率为 72.8%。

采用纳滤膜处理生活污水, 运行周期内, 出水 $\text{COD} \leq 50\text{mg/L}$ 、 $\text{BOD}_5 \leq 10\text{mg/L}$ 、 $\text{SS} \leq 10\text{mg/L}$ 、 $\text{NH}_3\text{-N} \leq 10\text{mg/L}$ 、 $\text{Fe} \leq 0.4\text{mg/L}$ 。但是对氨氮的去除率较低, 出水中氨氮的浓度较高, 有明显的臭味, 需要加设其它处理单元。

运行周期为 30d, 清洗方法采用化学清洗和水力冲洗相结合的方法, 化学清洗剂采用 0.1mol/L 的 NaOH 溶液。

纳滤膜中试设备的优点是: 对分子量在 150~300 的不带电荷的有机物分子截留效果优异, 能在比反渗透系统更低的压力下操作, 耐高温; 不易堵塞, 膜的运行周期和使用寿命长。管理简便, 占地面积小, 处理能力为 $1\text{m}^3/\text{h}$ 的成套设备占地仅为 3m^2 , 而且水量在一定范围增加时, 可在纵向空间增加膜组件, 而不需增加设备的占地面积, 应用住宅区和楼宇生活处理中具有优势。

纳滤与 BAF 工艺相组合处理生活污水, BAF 滤

速为 12ml/s , 停留时间为 20min, 曝气量为 12ml/s , 气/水比为 1:1。组合工艺运行性能优于纳滤设备, 出水完全达到生活杂用水标准。

参考文献:

- [1] 宋玉军, 刘福安, 杨勇. 纳滤膜的制备及应用技术研究进展[J]. 化学科技, 1999, 7(3):1-7.
- [2] X Xu, H G Spencer. Dye-salt separation by nanofiltration using weak acid polyelectrolyte membranes[J]. Desalination 114(1997): 129-137.
- [3] X J Yang, A G Livingston, et al. Experimental observations of nanofiltration with organic solvents [J]. Journal of Membrane Science, 190(2001): 45-55.
- [4] Winston Ho W S, Kamallesh K Sirkar. Membrane Handbook [M]. New York: Van Nostrand Reinhold, 1992: 65-267.
- [5] 王湛. 膜分离技术基础[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000.
- [6] 闫光明, 李桂枝. 纳滤膜在水处理中的应用[J]. 环境工程, 2001, (19) 1: 23-25.

PILOT-SCALE STUDY ON INTEGRATED NF EQUIPMENT TREATING DOMESTIC WASTEWATER

Liu Yan-ping, Wang Lin, Wang Bao-zhen, Liu Shuo

(School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China)

Abstract: The pilot-scale integrated nanofiltration equipment with anti-pollutant NF membrane was developed to treat domestic wastewater. The equipment was tested to determine the optimal operation conditions: operating pressure: 600kPa , water output: 12L/min , recovery rate: 85% and demineralization rate: 72.8%. Under these conditions, it possessed high treating efficacy for domestic sewage; the highest removal rate for COD, BOD, TP, FE reached to 95%, 96%, 96.27%, and 100%; average removal rates were 85.82%, 88.51%, 89.49% and 92.50% respectively. Except for ammonia and nitrogen, the effluent water reached the standards of domestic water discharging; the period of the equipment operating was 30 days; the chemical washing in combination with hydraulic flush was adopted for washing the equipment with the chemical washing agent of 0.1mol/L NaOH solution.

Key words: integrated NF equipment; domestic wastewater; pilot-scale study

第七届 3R- 循环经济国际会议及工业展览会 (R' 05)

由中国科学院 (CAS)、国家环境保护总局 (SEPA) 和瑞士工程院 (SATW) 联合主办的第七届 3R- 循环经济国际会议及工业展览会 [7th World Congress on Recovery, Recycling and Re-integration (with Exhibition) - R' 05] 将于 2005 年 9 月 25~29 日在北京召开。国家环境保护总局局长解振华担任会议名誉主席, 中国科学院副院长李静海院士担任会议主席。

1993 年在瑞士日内瓦召开了首届“3R 国际会议及工业展会”, 又相继于 1995 (瑞士)、1997 (瑞士)、1999 (瑞士)、2000 (加拿大)、2002 (瑞士) 召开该系列会议。本届会议是首次在亚洲举办, 会议主题是 3R- 循环经济, 会议专题/领域包括: 资源管理与环境保护政策, 化石资源/能源的综合利用, 矿产及冶金工业过程, 再生资源及新能源, 废弃物 (包括电子废弃物) 回收及循环利用, 绿色工业过程, 工业循环经济等。

大会将邀请来自美国、日本、欧洲及国内的著名专家学者做高水平的特邀报告, 论文交流和成果展示将采用主题报告、分会报告、墙报等形式进行。

欢迎投稿及参加会议, 希望能通过 <http://www.ipe.ac.cn/R05/englishindex.htm> 在线投递摘要, 也可投递至 r05@home.ipe.ac.cn, 投稿截止日期 2005 年 4 月 30 日。

本次会议将同时举办资源-生态-环境工业技术展览会, 欢迎各相关公司和企业参加展览。详情请关注会议网站。

联系地址: 北京市海淀区中关村北二条 1 号
联系人: 张锁江 张香平
E-mail: r05@home.ipe.ac.cn

中国科学院过程工程研究所会务组
联系电话: 010-82627080, 62550850
网 址: <http://www.ipe.ac.cn/R05/>, <http://www.R05.org/>

邮编: 100080
传真: 010-82627080