

膜分离技术在水处理中的研究及应用进展

简武,冯玮隽,沈玲玲

(环境保护部南京环境科学研究所,江苏南京 210042)

摘要:给出了膜分离技术的原理及国内外膜分离技术的分类,探讨了国内外膜分离技术在水处理中的研究及应用现状。

关键词:膜分离技术;水处理;应用

中图分类号:X703.1

文献标识码:A

文章编号:1674-9944(2012)03-0163-04

1 引言

水资源是人类不可缺少的自然资源,也是生物赖以生存的环境资源。对工业或生活废水进行处理从而转化成可饮用或可再次利用的水已经成为解决水资源危机的一个重要途径。对于污水处理问题,目前使用较多的是生化处理。但是这种方法需要大量的处理空间,对于构建资源节约型社会而言,寻求节省空间的水处理技术具有重要的意义。

膜分离技术就是利用一张特殊的具有选择性能的薄膜,在外力推动下对混合物进行分离、提纯、浓缩的一种分离的新方法。这种薄膜必须具备使有的物质通过,有的物质不能通过的特性。这种膜可以是固相、液相或气相,但目前使用的绝大多数是固相膜^[1]。

2 膜分离技术原理

利用它们之间的物理或化学性质的差异进行分离是混合物分离的指导思想,膜分离技术也是如此,它利用混合物的物理性质或者化学性质的差异,将其分离,以达到水处理的需求。

2.1 利用物理性质的原理

膜分离技术可利用混合物的物理性质的不同,

如质量、体积大小或者几何形状的差异,膜作为筛子使用,将其分离。

2.2 利用化学性质的原理

混合物通过分离膜的速度可以看成是两个步骤的速度。一个速度是从膜表面接触混合物进入膜内部的速度,即溶解速度。溶解速度取决于混合物和做分离使用的材料膜的化学性质。第二个速度是进入膜内后从膜表面扩散到膜另一面的速度,即扩散速度。扩散速度除了与混合物及膜的化学性质有关外,还与物质的相对分子质量有关。

3 膜分离技术的种类

3.1 微滤分离技术(MF)

微滤分离技术是根据筛分原理以压力差作为推动力的膜分离过程。在给定压力下(50~100kPa),溶剂、盐类及大分子物质均能透过孔径为0.1~20.0 μm 的微滤膜,只有直径大于50nm的微细颗粒和超大分子物质被截留,从而使得溶液或水得到净化。它是一种精密过滤技术,其原理与普通过滤类似,但过滤的微粒比普通过滤小很多,是过滤技术的最新发展。

3.2 超滤分离技术(UF)

收稿日期:2012-02-20

作者简介:简武(1983—),男,江西新余人,硕士,工程师,主要从事水资源与水环境方面的研究工作。

Study on Pretreatment of Semi-coke Wastewater by using Stripping Technology

Cui Chong, Ma Qingyuan, Zhang Wei, Shan Mingjun

(Liaoning University of Science and Technology, Anshan 114051, China)

Abstract: In this study, stripping technology is used to pretreat the semi-coke wastewater for reducing its ammonia and COD content, so as to achieve the conditions of subsequent biological treatment. The results show that, when the temperature is controlled at 50 °C, the pH value of semi-coke wastewater is adjusted to 9.6, the reaction time is 1.5 hours, and the ammonia nitrogen and COD removal rates reach 75% and 26%, which meet the requirements of subsequent biological treatment.

Key words: semi-coke wastewater; stripping technology; ammonia; COD

超滤是一个压力驱动的膜分离过程,主要由筛除机理去除水中杂质。以压力差为推动力,分离膜的孔径在 $0.0015 \sim 0.02 \mu\text{m}$ 之间,推动压力在 $100 \sim 1000 \text{kPa}$ 左右。超滤适用于分离大分子物质、胶体、蛋白质等,可有效取出水中的悬浮物、胶体、有机物等杂质,是替代活性炭过滤器和多介质过滤器的新一代预处理产品。

3.3 反渗透分离技术(RO)

反渗透是用足够的压力使得溶液中的溶剂通过反渗透膜而分离,是依靠反渗透膜在压力下使溶液中溶剂与溶质进行分离的过程。由于反渗透膜在高压情况下只允许水分子通过,而不允许钾、钠、钙、锌等离子及病毒、细菌通过,从而获得高质量的纯水。

3.4 纳滤分离技术(NF)

纳滤是介于反渗透和超滤之间的一种分子级的膜分离技术,属压力驱动膜过程,操作压力通常为 $0.5 \sim 1.0 \text{MPa}$,一般为 0.7MPa 左右,最低为 0.3MPa 。适合分离分子大小为 1nm 的溶解组分,故命名为“纳滤”。

3.5 渗析分离技术(D)

渗析分离技术是根据筛分和吸附扩散原理,利用膜两侧的浓度差使得小分子溶质通过对称微孔膜进行交换,大分子被截留的过程。渗析分离技术主要适用于将大分子溶液中的低分子组分分离。

3.6 电渗析分离技术(ED)

电渗析分离技术是一种利用电能的膜分离技术,以直流电为推动力,利用阴、阳离子交换膜对水中阴、阳离子的选择透过性,使某一水体中的离子通过膜转移到另一水体中的物质分离过程。在直流电场的作用下,以电位差为推动力,利用离子交换膜的选择透过性,把电解质从溶液中分离出来,从而实现溶液的浓缩、淡化、精制和提纯。

3.7 渗透汽化(PV)

渗透汽化是一种新型膜分离技术。该技术用于液体混合物的分离。其优点在于能够以低能耗实现蒸馏、萃取、吸收等传统方法难以完成的分离任务。它适合用在对废水中少量的有机污染物的分离。

3.8 液膜(LM)

液膜就是悬浮在液体中很薄的一层乳液颗粒。至今已经经历了带支撑液膜、乳化液膜和含流动载体乳化液膜 3 个阶段。液膜主要适用于分离物理、化学性质相似而不能用常规的蒸馏、萃取方法分离的烃类混合物。

3.9 动态膜(DM)

动态膜分离技术包含动态膜的载体及动态膜分离层本身。载体指用来承载动态膜的大孔径材料,如不锈钢丝网、筛网等。分离层是动态膜分离技术的主体,指依附于动态膜载体上、执行分离功能的滤饼层或污泥层。动态膜优良的分离效果主要通过出水的悬浮固体浓度来体现。目前,动态膜分离技术

正在发展过程中,在污水处理中的应用主要处于实验性尝试阶段。

4 膜分离技术在水处理中的应用

膜技术在水处理中的应用范围相当广泛,既可用于给水处理也可用于废水处理,在某些特殊行业的水处理中也有涉足,且其应用规模在不断扩大^[2,3]。目前,在膜分离技术水处理应用方面领先的国家有美国、日本、德国等^[4]。

4.1 膜技术在供水处理中的应用

4.1.1 海水淡化

在海水淡化处理中主要采用的膜分离技术有反渗透、电渗析以及膜分离技术综合使用的方法。

反渗透技术在开发最初就是为了使海水淡化,采用这种技术淡化出的海水水质非常优良,优于一般自来水水质^[5]。采用膜分离技术淡化海水工程已相当成熟,继在舟山建成 $500 \text{m}^3/\text{d}$ 反渗透海水淡化站后,又分别建成了如下海水淡化站:辽宁长海县 $1000 \text{m}^3/\text{d}$ 、浙江师涔 $1000 \text{m}^3/\text{d}$ 、山东长岛 $1000 \text{m}^3/\text{d}$ 、山东威海 $2000 \text{m}^3/\text{d}$ 的大型反渗透海水淡化站^[6]。2004 年底竣工投产的大连石化 $5650 \text{m}^3/\text{d}$ 反渗透海水淡化脱盐项目,海水 RO 装置脱盐率达 99.5% ^[7]。我国第一套具有世界水平的海水淡化装置日产水量 200t ,以及第一套沙漠地区苦咸水淡化均采用电渗析技术^[7]。但是随着 RO 技术迅速发展,由于反渗透能耗更低,电渗析技术在海水淡化方面的部分应用市场已被 RO 取代。美国已建有 $38 \text{万} \text{m}^3/\text{d}$ 的膜分离技术淡化厂,其采取的工艺是将反渗透膜组件与超滤、微滤、纳滤等组件有机的组合应用^[7]。

4.1.2 制取饮用水

在国外饮用水领域使用膜分离技术最多的是采用纳滤膜和反渗透膜技术进行分离。

1994 年建成的美国 Royal Palm Beach 水厂,生产饮用水 $236 \text{m}^3/\text{h}$,采用的就是 NF10 膜处理地表原水^[7]。1995 年建成的法国 Jamy 水厂,生产饮用水 $125 \text{m}^3/\text{d}$,采用的是 NF70~345 膜处理陆地矿井水^[7]。

在苏州建成的日产 $1 \text{万} \text{t}$ 自来水的超滤膜自来水厂^[7],建设费用是 $300 \text{元}/\text{m}^3$,运营成本是 $0.0782 \text{元}/\text{m}^3$,与用传统工艺生产自来水的成本大体相当。我国在山东长岛南隍城进行了纳滤技术在高硬度的海岛苦咸水淡化的实际应用,其于 1997 年竣工投产生产淡水,其产水水质符合国家生活饮用水卫生标准。

4.1.3 工业用纯水供水

膜分离技术目前主要应用在药厂纯水制备和锅炉用水制备中。近年来北京同仁堂集团、安徽制药厂、广州天心制药厂等^[6]越来越多的药厂的制药用纯水、洗瓶用纯水和药检用纯水采用反渗透、电渗

析、超滤和离子工艺制取,而逐步代替了单一的离子交换制纯水工艺。

在国内反渗透应用于锅炉水处理开始在20世纪80年代,处理方式是利用反渗透膜的高脱盐率,把反渗透装置设在离子交换除盐设备之前进行预脱盐,反渗透装置的达90%以上。在现在的火力发电中^[8],膜技术主要用于锅炉补给水处理。以自来水为水源,采用纳滤(NF)与低压反渗透(RO)工艺对锅炉补给水进行处理。主要处理工艺为一级NF及RO工艺、二级NF及RO工艺、NF~RO串联和RO~NF串联工艺,可满足高压锅炉补给水的水质要求。我国的宝钢自备电厂、沧州电厂、海勃湾电厂、包头钢厂等企业均采用反渗透技术来对锅炉用水进行脱盐处理^[7]。2001年2月山东威海某电厂采用美国陶氏TFC复合膜进行海水淡化装置投运^[7],二级反渗滤出水含盐量为2.5mg/L,此水稍加处理即可作为锅炉软化水进行使用,而且不会增加发电的成本。

4.2 膜技术在废水处理中的应用

膜技术在废水处理方面的研究和应用几乎涉及到废水处理的各个领域,包括石油、化工、纺织、食品加工、造纸、医药、机械加工等行业的废水处理。近年来,随着环保意识的增强,人们对水的循环利用、深度处理的要求增高,如何尽可能多地回收利用现有的水资源已成为人们关注的焦点。膜技术在废水处理中的应用也向综合利用方向转变,既可回收废水中有价值的资源,又推进了废水处理的深度,实现环境效益和经济效益达到了统一。

4.2.1 工业废水处理

(1)石化废水处理。王立国等^[9]用中空纤维超滤装置在胜利油田河口水站对处理油田含油污水进行了实验,设计规模为1.5t/h,滤后水中的悬浮固体含量为0.56mg/L,含油量为0.5mg/L,可满足地渗透油层注水的水质要求。2004年7月北京燕山石化28800t/年的污水回用项目,采用超滤工艺^[7]。

(2)含重金属废水处理。G. Szejner^[10]等用乳状液膜法处理含重金属锡的废水,取得了较好的效果。奥地利一家公司利用乳状液膜处理粘胶纤维厂含锌废水,能将含锌浓度为350mg/L富集倍数达100以上。Marr^[11]等利用乳状液膜处理粘胶纤维厂含锌废水,能够将废水中锌的质量浓度从350mg/L降至5mg/L,并已在中试的基础上进行了工业化。王士柱^[12]等建立规模的类似装置,在料液酸度较低的情况下,处理后锌的质量浓度可低质5mg/L,符合国家排放标准。此系统中既可处理污水,又可回收资源,根据Marr及王士柱等估算,采用该技术回收1kg锌所需费用小于1kg锌的价格,可见环保效益与经济效益达到了统一。

(3)造纸废水。潘福亭等^[13]采用无流动载体组成的乳状液膜法处理造纸黑液,取得了良好效果。

朱潇潇^[14]等采用微滤预处理,再用纳滤膜处理造纸废水,微滤分离对溶解性有机物不能很好的去除,而在前处理中加入絮凝后,则能有效降低COD,纳滤膜能够很好的降低硬度,去除水中各种离子。

(4)有机废水。刘国光等^[15]用LMS~2为表明活性剂、煤油为膜溶剂、石蜡为膜增强剂、内水相解吸剂为氢氧化钠溶液的乳状液膜体系处理醋酸质量浓度为1000mg/L的废水,在适宜的操作条件下,醋酸的提取率可达96%以上。Wang^[16]研究了用液膜法去除水溶液中的多种有机酸成分。

(5)其他废水处理。沈阳化工研究院^[17]所开发的液膜分离工艺从高浓度废水中回收可利用资源的技术于2000年获国家科技进步二等奖,其研究主要着眼于用液膜分离工艺从农药废水中回收酚、从含吡啶废水中回收吡啶化合物、从含氰废水中回收氰化物,并采用液膜分离工艺处理染料废水,均取得了良好的效果。

张力^[18]等采用超滤加反渗透的工艺对含氰废水进行二级处理,结果是对CN~的截留率高于89%。李健^[19]等在对某针织厂印染废水的二级生化处理出水的水质进行研究后,采用微絮凝过滤加反渗透脱盐法进行处理,结果表明:反渗透系统出水水质达到《城市污水再生利用 工业用水水质》(GB/T19923~2005)标准,可回用于该厂生产中。某玉米加工厂^[20]采用厌氧消化超滤膜生物反应器处理玉米加工废水,COD去除率达到97%。丁杭军等^[21]采用一体式好氧中空纤维膜生物反应器处理医院污水,对COD、氨氮的平均去除率分别为80%和93%,出水水质良好。20世纪90年代,美国通用汽车公司采用外置错流管式超滤膜生物反应器处理工业和生活混合废水^[20],系统出水COD和BOD的质量浓度分别低于400mg/L和10mg/L。

4.2.2 生活污水处理

1967年世界上第一个采用MBR工艺的生活污水处理厂由美国的Dorr Oliver公司建成,处理能力为14m³/d^[6]。20世纪90年代中期,日本有39座采用膜分离技术的污水处理厂运行,有100多座高楼采用MBR法将污水处理后回用于中水管道^[22],这些系统的出水已达到深度处理的标准,而且系统占地小,管理方便,产泥量很小。1997年,英国Wessex公司建立了当时世界上最大的MBR污水处理厂,处理能力为2000m³/d,1999年又在Swanage建成了13000m³/d的MBR污水处理厂^[20]。

在我国,徐元勤等^[23]采用规模为800m³/d的侵入式连续微滤膜装置对城市污水进行深度处理并回用。运行结果表明其出水水质稳定、良好、无色无嗅,由于生活杂用水水质标准。熊丽等^[24]发现,孔径在0.1mm左右的筛绢作为载体形成的自生生物动态膜在膜通量为13.9、16.7和20.8L/(m²·h)

3种情况下均可稳定运行30d以上,对生活污水中COD的去除率大于90%,出水COD为20~30mg/L,污水中的悬浮固体几乎被完全截留、分离,除水中未检测到SS。

4.2.3 膜技术在特殊行业水处理中的应用

利用膜法处理放射性废水的研究始于20世纪60年代初,最早采用电渗析技术,近年来又开发了反渗透和超滤技术,在国内外均有一些实际工程。原维芳等^[25]在国内最先对反渗透法处理城市垃圾填埋场渗滤液进行研究。他们采用8种反渗透膜进行试验,找到最适合处理垃圾渗滤液的是3号醋酸纤维素RO膜,其对COD、色度的去除率可达95%以上,出水达到GB16889~1977。王维斌等^[26]对北方某城市垃圾填埋场渗滤液处理工程改造的设计方案进行研究,在分析该渗滤液水质特点和改造前物化~一级生化工业缺陷的基础上,提出了物化~多级生化~氧化吸附~反渗透工艺。改造工程按其设计实施后,出水达到了生活杂用水标准。

5 结语

在当今世界水处理业朝着以开发水资源(即废水回用)与保护环境的方向发展。膜分离技术由于具有节能、设备简单、运行费用低等优点,在水处理领域的研究及应用将会日益广泛。近年来国内外研究者开展了这方面的研究,并取得了一定进展。随着膜材料性能的改进、价格的降低以及技术的成熟,完全有可能取代常规水处理工艺,在供水处理和污水处理方面发挥出更有意义的作用。

参考文献:

- [1] 尹占兰,汪群拥.膜分离技术简介[J].中学化学教学参考,2004(12):49~51.
- [2] 邵刚.膜法水处理技术及工程实例[M].北京:化学工业出版社,2002.
- [3] 续曙光,李锁定,刘忠洲.我国膜分离技术研究、生产现状及在水处理中的应用[J].环境科学进展,1997,5(6):72~76.
- [4] 汪洪生,陆雍森.国外膜技术进展及其在水处理中的应用[J].膜科学与技术,1999,19(4):17~22.
- [5] 张慧,朱淑飞.膜技术在水处理中的应用与发展[J].水处理技术,2002,28(1):12~16.
- [6] 张永胜,张向荣.膜分离技术及其在水处理中的应用与前景[J].河北理工大学学报:自然科学版,2008,30(3):138~148.
- [7] 马海峰,刘志刚,陈玉龙.膜分离技术在水处理中的应用进展[J].中国科技信息,2008(14):31~32.
- [8] 曹晓峻.膜分离技术在水处理中的应用与进展[J].资源节约,2008(2):22~23.
- [9] 王立国,高从塔,王琳,等.核桃壳过滤~超滤工艺处理油田含油污水研究[J].石油化工高等学校学报,2006,19(2):23~26.
- [10] G Szejczer. Cadmium removal from aqueous solutions by an emulsion liquid membrane the effect of resistance to mass transfer at the outer oil~water interface[J]. Colloid and Surface, 1999(15):77~83.
- [11] Marr. Liquid~membrane~permeation and its experiences in pilot plant and industrial scale[J]. Separation Science and Technology,1988,23(12):1659~1666.
- [12] 王士柱.稀型乳液膜分离技术的研究[J].膜科学与技术,1993,13(3):31~40.
- [13] 潘碌亭.TOA乳液膜法处理造纸黑液的初步研究[J].膜科学与技术,1998,18(4):15~18.
- [14] 朱潇潇.膜分离技术在造纸废水中的应用[J].实验室科学,2008(2):70~71.
- [15] 刘国光.乳液膜法分离提取醋酸的模拟实验[J].环境化学,2002,21(4):385~388.
- [16] Wang C C, Bunge A L. Multisolute extraction of organic acids by emulsion liquid membranes[J]. Membr Sci,1990,53(2):71~103.
- [17] 程迪.液膜分离技术在精细化工行业节能减排资源回收中的应用[J].节能减排,2008,16(11):14~17.
- [18] 张力.膜分离技术处理含氧废水[J].长春大学学报,2008,18(3):82~83.
- [19] 李健.反渗透技术在工业废水回用中的应用研究[J].上海纺织科技,2008,36(5):55~56.
- [20] Brindle K. Membrane bioreactor~today's effluent treatment process for tomorrow[J]. UTA International,1997(40):122~123.
- [21] 丁杭军.一体式膜生物反应器处理医院污水[J].中国给水排水,2001,17(9):1~5.
- [22] Manam J, Sanderson E. Membrane bioreactors. In: Water Treatment: Membrane Processes[M]. LA: Megaw Hill,1996.
- [23] 徐元勰.浸入式微滤膜技术应用于污水回用[J].中国给水排水,2002,18(4):67~69.
- [24] 熊丽.动态膜生物反应器处理生活污水的特性[J].化学与生物工程,2005,(1):31~33.
- [25] 袁维芳.反渗透法处理城市垃圾填埋场渗滤液[J].水处理技术,1997,23(6):333~336.
- [26] 王维斌.垃圾填埋场渗滤液处理工程改造升级的设计[J].中国给水排水,2007,23(12):47~50.

Theoretical and Applied Research of Membrane Separation Technique in Water Treatment

Jian Wu, Feng Weijun, Shen Lingling

(Environmental Protection Department of Nanjing Institute of Environmental Science, Nanjing 210042, China)

Abstract: This paper introduces the theory of membrane separation technique and its classification at home and abroad. Besides, the paper also makes an overview of theoretical and applied research of membrane separation technique in water treatment both here and abroad.

Key words: membrane separation technique; water treatment; application