

PVDF管式超滤处理医药中间体生化出水

吴 李¹, 许振良¹, 张 娟², 冯 斐¹, 程 亮¹

(1.华东理工大学化学工程研究所膜科学与工程研发中心, 上海 200237;
2.南京大学环境学院污染控制与资源化国家重点实验室, 江苏 南京 210093)

摘 要:采用截留分子量分别为 100000 Dalton (膜 A) 和 50000 Dalton (膜 B) PVDF 管式超滤膜对医药中间体生化出水进行预处理, 讨论了膜两侧压差、膜面流速、温度、pH、以及膜污染对两种膜性能的影响。结果表明, 膜 B 效果较好; 当膜 B 两侧压差 0.12 MPa、膜面流速 $3.4 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 、温度 14°C 、pH 为 6~8 时, 稳定通量为 $50 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$, 化学清洗周期为 72 h。膜 B COD 平均去除率 25.5%, 苯胺平均去除率 40.5%, 出水浊度小于 0.5 NTU、SDI 小于 1.5, 满足后续反渗透膜的进水水质要求。同时, 碱洗可以使膜 B 纯水透水率恢复系数大于 80%, 且重复性较好。

关键词:管式超滤; 生化出水; PVDF; 中水回用; 预处理

中图分类号: TQ028.8; X703.1

文献标识码: A

文章编号: 1000-3700(2009)02-080-04

随着废水排放标准的提高以及水资源的日益短缺, 中水回用已迫在眉睫^[1-5]。医药中间体废水治理技术的研究较多^[6-11], 但用膜法处理其生化出水使之回用尚未见报道。膜技术在废水处理中的应用, 既以利用废水中的有价值资源为目的, 又在一定程度上推进了废水处理的深度, 具有重大的环境效益和经济效益。与传统水处理技术相比, 膜技术具有节能、投资少、操作简便、处理效率高等优点^[12]。本中试试验的废水取自江阴某化工公司生化出水, 该公司排放的废水主要由均三甲苯胺工艺废水和对甲苯胺工艺废水组成, 其废水的特点是成分复杂、有机物含量高、毒性大、色度深和含盐量高, 且间歇排放, 其生化出水 COD 仍较高, 属难处理的工业废水。本文比较了 PVDF 管式超滤膜 A 和 B 处理医药中间体生化出水的性能, 选择其中较佳的一种 PVDF 管式超滤膜处理废水, 降低了废水的 COD、浊度、SDI, 满足后续反渗透进水水质要求, 从而达到中水回用的目的。

1 试验部分

1.1 废水水样

废水取自江阴某化工公司, 其水质情况见表 1。

1.2 试验仪器

表 1 废水水质

Table 1 Drainage quality

项目	数值
pH	6.5~7.5
COD/mg·L ⁻¹	183~360
SS/mg·L ⁻¹	59~210
浊度 /NTU	10.9~79
苯胺 /mg·L ⁻¹	0.48~1.4
TDS/mg·L ⁻¹	3 900~4 914
水温 /℃	≤15

精密 pH 计 PHS-3C (上海雷磁分析仪器厂); 测定溶液的 pH; SDI 测定仪 DD-SDI-47 (浙江东大水务有限公司); 测定出水 SDI 值; 浊度仪 Hi98703 (北京哈纳科仪科技有限公司); 测定水样浊度。

1.3 通量、污染指数和纯水透水率恢复系数

$$\text{通量: } J=V/(A \cdot t) \quad (1)$$

式中: J 为通量, $\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$; V 为透过液体积, L ; t 为透水时间, h 。试验中通量为连续运行 6 h 时通量。

$$\text{污染指数: } \text{SDI}=P_{30}/T_1=100(1-T_1/T_2)/T_1 \quad (2)$$

式中: P_{30} 为在 0.21 MPa 进水压力下的堵塞指数; T_1 为总的测量时间, min ; T_1 为初始时收集 500 mL 水所需要的时间, s ; T_2 为经 T_1 后收集 500 mL 水样所需时间, s 。

$$\text{纯水透水率恢复系数: } r(\%)=(J_c/J_0)\times 100\% \quad (3)$$

收稿日期: 2008-06-11

作者简介: 吴 李 (1985-), 男, 硕士研究生, 主要从事膜法水处理的研究工作; E-mail: wuliecust@163.com

联系作者: 许振良, 教授; 联系电话: 021-64252989; E-mail: chemxuzl@ecust.edu.cn。

式中: J_0 为清洗后膜的纯水透过通量, $L \cdot m^2 \cdot h^{-1}$;
 J_1 为膜的初始纯水透过通量, $L \cdot m^2 \cdot h^{-1}$ 。

1.4 试验装置

中试装置如图 1 所示, 共 8 支膜管, 每支膜管 19 芯, 膜管长 1.5 m, 单根直径 1.2 cm, 膜面积是 8 m^2 。按每天 20 h 计算, 中试装置产水量为 8 $m^3 \cdot d^{-1}$ 。在试验过程中, 采用膜 A 截留分子量 100 000 Dalton 和膜 B 截留分子量 50 000 Dalton 两种膜, 以进料 - 排放 (Feed-and-bleed) 方式进行操作, 利用泵使料液在装置内循环。

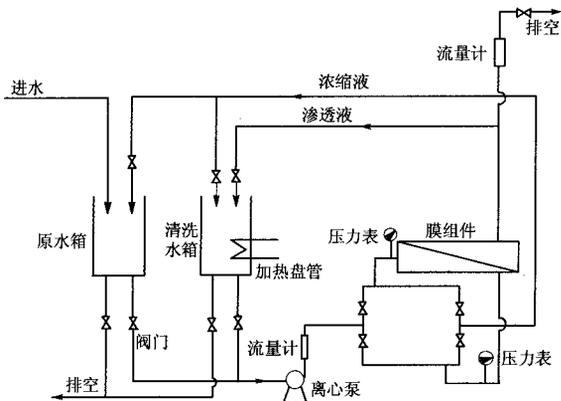


图 1 管式超滤中试装置流程

Fig.1 Schematic diagram of tubular mid-pilot equipment

2 结果与讨论

2.1 UF 操作参数的选择

由于浓差极化和膜污染导致的膜通量下降使 UF 应用受到限制^[13], 选择合适的操作参数可以降低膜污染, 提高膜通量。

2.1.1 膜两侧压差的选择

膜过滤过程的操作压差是膜过滤过程的推动力, 其大小直接影响膜过滤性能。从图 2 可见, 温度为 14℃ 时, 随膜两侧压差增大, 膜通量开始上升较快, 当压差超过一定值后, 膜通量随压差的变化趋于平缓。当膜两侧压差大于 0.14 MPa 时, 膜 A 通量增加趋势变缓; 当膜两侧压差大于 0.12 MPa 时, 膜 B 通量增加趋势变缓。虽然提高膜两侧压差可以使膜

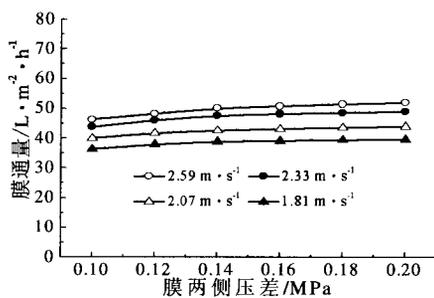


图 2(a) 膜 A

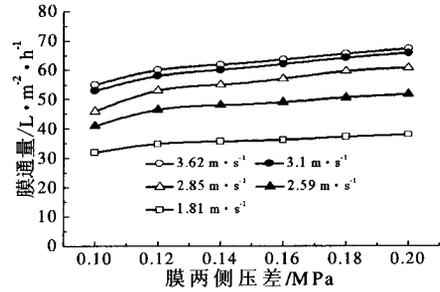


图 2(b) 膜 B

图 2 膜两侧压差对通量的影响

Fig.2 Effect of trans-membrane pressure on membrane flux

通量增大, 但其衰减也较快。因此, 选取膜 A 膜两侧压差为 0.14 MPa, 膜 B 膜两侧压差为 0.12 MPa。

2.1.2 膜面流速对通量的影响

通常, 膜面流速增大, 膜通量提高^[14-15]。从图 3 可以看出, 当膜面流速从 1.8 $m \cdot s^{-1}$ 增大到 2.6 $m \cdot s^{-1}$ 对膜 A 通量的影响较大, 大于 2.6 $m \cdot s^{-1}$ 后, 膜 A 通量增加变缓; 当膜面流速大于 3.4 $m \cdot s^{-1}$ 膜面流速对膜 B 通量的影响变小。根据试验结果, 选取膜 A 的膜面流速为 2.6 $m \cdot s^{-1}$, 膜 B 的膜面流速为 3.4 $m \cdot s^{-1}$ 。

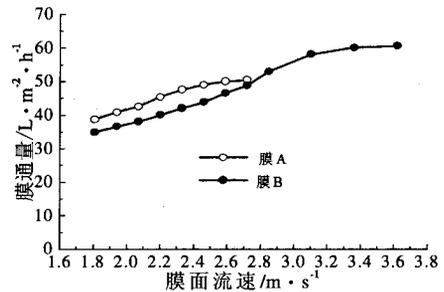


图 3 膜面流速对膜通量的影响

Fig.3 Effect of flow rate on membrane flux

2.1.3 废水温度的影响

从图 4 可见, 当膜 A 两侧压差和膜面流速分别为 0.14 MPa 和 2.6 $m \cdot s^{-1}$, 膜 B 两侧压差和膜面流速分别为 0.12 MPa 和 3.4 $m \cdot s^{-1}$ 时, 随着温度的增加, 膜通量越大, 几乎成正比关系。如果从提高水通量的

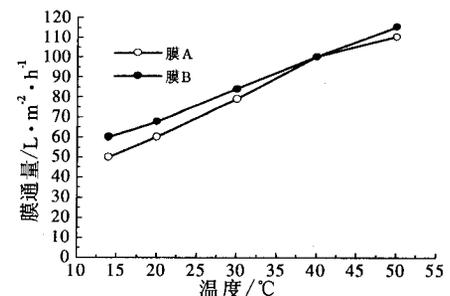


图 4 温度对膜通量的影响

Fig.4 Effect of temperature on membrane flux

角度来说,提高温度有利。但料液温度升高,有可能导致膜结构的不可逆变化,影响膜的使用寿命。通常,膜法废水处理的温度采用室温,本试验室温为 14℃。

2.1.4 废水 pH 的影响

pH 的大小对渗透率影响很大,尤其是在胶体的等电点附近,一方面 pH 可以改变胶体颗粒的电性而影响通量,另一方面影响膜的电荷性质而使膜的性能改变。图 5 示出废水温度 14℃,膜 A 两侧压差 0.14 MPa、膜 A 面流速 2.6 m·s⁻¹,膜 B 两侧压差为 0.12 MPa,膜 B 面流速 3.4 m·s⁻¹ 时,膜通量随 pH 的变化。可以看出,pH 为 7 时,膜 A 通量最高;pH 大于 7 时,膜 A 通量降低;pH 小于 7 时,膜 A 通量也降低。膜 B 通量随 pH 增加而提高,但过高 pH 会对膜有损伤。因此,膜 A 和膜 B 较适宜的 pH 为 6~8。

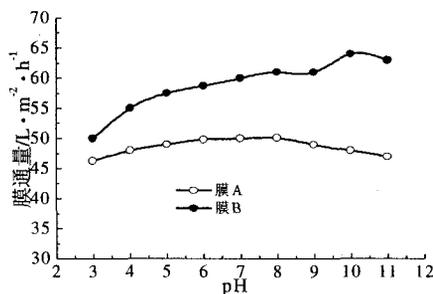


图 5 pH 对膜通量的影响

Fig.5 Effect of pH value on membrane flux

2.1.5 膜通量衰减情况

当废水温度 14℃,膜 A 两侧压差为 0.14 MPa,膜 A 面流速为 2.6 m·s⁻¹,对废水进行 26 h 的膜过滤,考察膜 A 通量衰减情况。由图 6 可以看出,过滤开始 5 h,膜 A 通量急剧降低,随后稳定的膜 A 通量为 50 L·m⁻²·h⁻¹,24 h 后膜 A 通量进一步降低,此时需要化学清洗以恢复膜通量,因此,膜 A 化学清洗周期为 24 h。当废水温度 14℃,膜 B 两侧压差为 0.12 MPa,膜 B 膜面流速为 3.4 m·s⁻¹,26 h 后稳定的膜 B 通量为 50 L·m⁻²·h⁻¹,72 h 后膜 B 通量进一步下降,

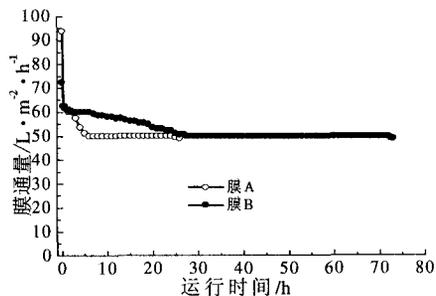


图 6 膜通量衰减情况

Fig.6 Change of membrane flux with time

所以膜 B 化学清洗周期为 72 h。由此可说明膜 B 的抗污染性能比膜 A 更强。按照膜 B 稳定通量计算中试装置产水量为 8 m³·d⁻¹ (一天按 20 h 计算)。

2.2 膜 B 出水水质

由上述结果可知,膜 B 比膜 A 有更强的抗污染性能,因此,选用膜 B 处理废水,考察膜 B 对医药中间体生化出水处理效果。

2.2.1 COD 的去除效果

如图 7 所示,试验期间进水 COD 为 183~360 mg·L⁻¹,平均为 230.7 mg·L⁻¹,膜 B 出水 COD 的平均值为 171.8 mg·L⁻¹,平均去除率为 25.5%。

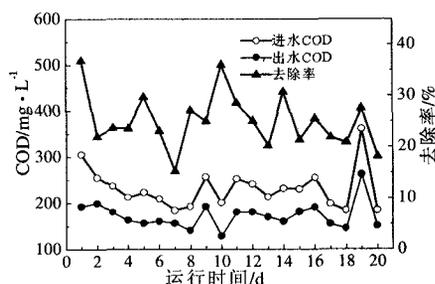


图 7 COD 的去除效果

Fig.7 The removal effect of COD for membrane B

2.2.2 SS 的去除效果

原水的 SS 较高,一般在 59~210 mg·L⁻¹ 之间,平均为 94.6 mg·L⁻¹,膜 B 出水 SS 未检出。

2.2.3 苯胺的去除效果

从图 8 可见,原水苯胺量 0.48~1.4 mg·L⁻¹,平均 0.74 mg·L⁻¹,膜 B 出水苯胺平均值为 0.44 mg·L⁻¹,膜 B 平均去除率为 40.5%,其去除机理是废水中悬浮物吸附苯胺而被膜 B 所截留。

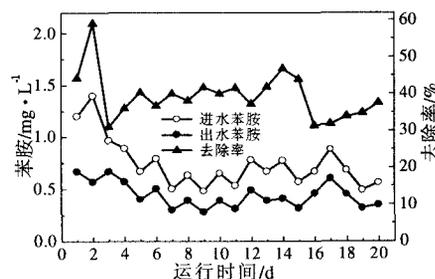


图 8 苯胺的去除效果

Fig.8 The removal effect of aniline for membrane B

2.2.4 浊度的去除效果

原水浊度变化范围为 10.9~79 NTU,平均 43.2 NTU。试验表明,无论原水的浊度如何变化,膜 B 出水的浊度都小于 0.5 NTU,膜 B 去除率大于 99%,满

足反渗透进水浊度小于 1 NTU 的要求。

2.2.5 超滤出水 SDI

膜 B 出水 SDI 值均小于 1.5, 满足反渗透进水 SDI 小于 5 的要求。

2.3 膜 B 清洗

通常, 超滤膜处理废水的过程中, 因凝胶层的形成和超滤膜的浓差极化等原因^[9], 会造成超滤膜污染, 导致膜通量下降。因此, 选择有效的清洗剂和清洗方法, 恢复膜通量, 延长超滤膜的使用寿命。考察不同清洗剂的效果表明, 氢氧化钠和 EDTA 的清洗效果最好, 膜 B 的纯水透水率恢复系数大于 80%, 其原因是原水 COD 较高和含细菌, 碱液的清洗效果较好, 因此, 选用氢氧化钠清洗膜 B。从图 9 可知, 选择 pH 为 12 的氢氧化钠溶液作为清洗剂, 循环清洗 30 min, 清洗温度选择 50℃ 较为合适。从图 10 可知, 在温度 14℃, 膜两侧压差为 0.12 MPa 和膜面流速为 3.4 m·s⁻¹, 新的膜 B 纯水通量为 113 L·m²·h⁻¹, 其处理废水初始通量为 103 L·m²·h⁻¹; 而膜 B 经过多次清洗后的纯水通量约 90 L·m²·h⁻¹, 其处理废水初始通量约 71.3 L·m²·h⁻¹, 可见重复性好, 清洗方法可行。

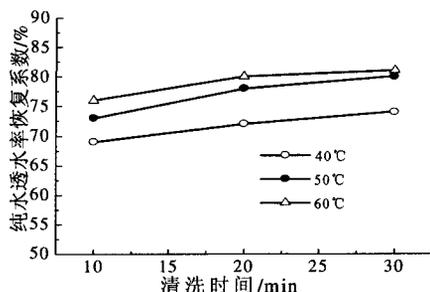


图9 清洗温度对纯水透水率恢复系数的影响

Fig.9 Effect of cleaning temperature on r

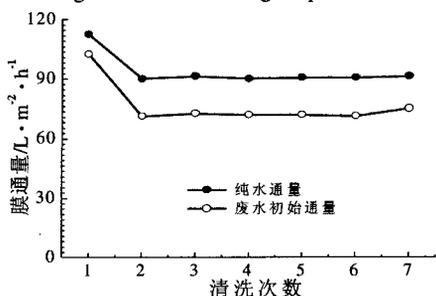


图10 清洗方法重复性考察

Fig.10 Relationship of cleaning time and initialize flux

3 结论

通过 PVDF 管式超滤膜处理医药中间体生化出水的试验表明: 在试验温度 14℃ 下, 当膜 A 两侧压差 0.14 MPa, 膜面流速 2.6 m·s⁻¹, 5 h 后的稳定通量为 50 L·m²·h⁻¹, 膜 A 化学清洗周期为 24 h; 当膜 B 两侧

压差 0.12 MPa, 膜面流速 3.4 m·s⁻¹, 26 h 后的稳定通量为 50 L·m²·h⁻¹, 膜 B 化学清洗周期为 72 h, 膜 B 的抗污染性能优于膜 A。中试装置的产水量是 8 m³·d⁻¹。

选择膜 B 处理医药中间体生化出水, COD 平均去除率为 25.5%, 苯胺平均去除率为 40.5%, 出水 SDI 小于 1.5, 浊度小于 0.5 NTU, 满足反渗透进水水质要求。

膜 B 清洗方法: 系统运行 72 h 后, 用 pH 为 12、50℃ 的 NaOH 溶液清洗 30 min, 能使纯水透水率恢复系数可达 80%, 重复性好。

参考文献:

- [1] Abdessemed D, Nezzal G, d Ben Aim R. Coagulation adsorption-ultrafiltration for wastewater treatment and reuse [J]. Desalination, 2000(131):307-314.
- [2] Madwar K, Tarazi H. Desalination techniques for industrial wastewater reuse [J]. Desalination, 2002(152):325-332.
- [3] Abdessemed D, Nezzal G. Treatment of primary effluent by coagulation-adsorption-ultrafiltration for reuse [J]. Desalination, 2002(152):367-373.
- [4] Mohsen M S, Jaber J O. Potential of industrial wastewater reuse [J]. Desalination, 2002(152):281-289.
- [5] Suthanhararajan R, Ravindranath E, Chitra K, et al. Membrane application for recovery and reuse of water from treated tannery wastewater [J]. Desalination, 2004(164):151-156.
- [6] Trobisch K H. Wet air oxidation [J]. Water Science Technology, 1992, 26(1/2):319-332.
- [7] Vedprakash S Mishra, Vijaykumar V Mahajani, Jyeshthavaj B Joshi. Wet air oxidation [J]. Ind Eng Chem Res., 1995, 34(1):42-48.
- [8] 王玉军, 骆广生, 戴猷元. 膜萃取的应用研究 [J]. 现代化工, 2000, 20(1):11-16.
- [9] 戴猷元. 络合萃取法处理含酚废水 [J]. 化工科技市场, 2000, 23(1):53-54.
- [10] 刘相伟. 工业含酚废水处理技术的现状与发展 [J]. 工业水处理, 1998, 18(2):4-7.
- [11] 张全兴, 潘丙才, 陈金龙. 国内农药、医药及其中间体生产废水与树脂吸附法处理与资源化研究 [J]. 江苏化工, 2000, 28(1):21-23.
- [12] 许振良. 膜法水处理技术 [M]. 北京: 化学工业出版社环境科学与工程出版中心, 2001.
- [13] Cabassurd C, Burgaudb C, Espenan J M. Spring water treatment with ultrafiltration and stripping [J]. Desalination, 2001 (137): 123-131.
- [14] Choi H, Zhang K, Dionysiou D D, et al. Influence of cross-flow velocity on membrane performance during filtration of biological suspension [J]. J Membr Sci., 2005(248):189-199.
- [15] Lin C J, Rao P, Shirazi S. Effect of operating parameters on permeate flux decline caused by cake formation a model study [J]. Desalination, 2005(171):95-105.
- [16] Matzinos P, Alvarez R. Effect of ionic strength on rinsing and alkaline cleaning of ultrafiltration inorganic membranes fouled with whey proteins [J]. Journal of Membrane Science, 2002, 208:23-30.

STUDY ON EGSB REACTOR TO TREAT PENICILLIN WASTEWATER

WANG Lu-guang¹, JIA Xuan^{1,2}, WANG Jing-fei¹

(1.State environmental protection engineering center for pharmacy wastewater pollution control, Hebei provincial key laboratory of aquatic environment, Shi Jiazhuang 050051, China; 2.Hebei University, Baoding 071000, China)

Abstract: A systematic study was conducted on EGSB reactor treating penicillin wastewater. The results shown that: Under mesophilic conditions ($35^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$), the reactor with anaerobic granular sludge as seed and glucose water was treated. During 11d operation, the granular sludge with high setting velocity and activity could be formed by EGSB reactor. The EGSB reactor could treat 75% penicillin wastewater, the COD and sulfate removal rate could reach 80% with influent COD concentration $6000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, organic loading up to $12 \text{ kgCOD}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$ and liquid upflow velocity $2 \text{ m}\cdot\text{h}^{-1}$. When the sulfate concentration was about $2000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ and $\text{COD}/\text{SO}_4^{2-}$ was fewer than 3, the reactor operating results and stability deterioration. By the scanning electronic microscopy, we found that in the early time, there was distinct predominance of Methanosaeta. Along with the organic loading increased, it was appeared not the Methanosaeta but the Sarcina-type bacteria. In stable operation at medium, the granules had more microbe species. On the Methanosaeta and Sarcina-type bacteria, there are many Methanobacterium and Desulfovibrio congregated developed.

Keywords: EGSB; penicillin wastewater; sulfate concentration; granular sludge; microorganism

(上接第 83 页)

TREATMENT OF PHARMACEUTICAL INTERMEDIATE SECONDARY EFFLUENT USING PVDF TUBULAR MEMBRANE

WU Li¹, XU Zhen-liang¹, ZHANG Juan², FENG Fei¹, CHENG Liang¹

(1.Membrane Science and Engineering R&D Lab, Chemical Engineering Research Center, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China; 2.State Key Laboratory of Pollution Control and Resources Reuse, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

Abstract: PVDF tubular ultrafiltration membranes with cutoff molecular weight of 100 000Dalton (Membrane A) and 50 000Dalton (Membrane B) were used for the pre-treatment of the pharmaceutical intermediate biochemistry drainage. The effect of trans-membrane pressure, feed flow velocity, temperature, pH and membrane fouling on the UF processes was analyzed. The results showed that Membrane B was better than Membrane A. The constant flux was $50 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ at a trans-membrane pressure of 0.12 MPa, feed flow velocity of $3.4 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, a temperature of 14°C and pH value of 6~8. The period of chemical cleaning was 72 hours. The average rejection ratio of COD was 25.5%. The average rejection ratio of aniline was 40.5%. The turbidity of permeate was lower than 0.5NUT while SDI was lower than 1.5. These results met the requirement of RO feed flow quality. Besides, the recovery efficiency of pure water for Membrane B was more than 80% after membrane cleaning by NaOH solution which pH was 12. It had a good repeatability.

Keywords: tubular UF; bio-chemical effluent; PVDF; wastewater reuse; pretreatment

(上接第 86 页)

- 境科学,2003,24(1):91-97.
- [7] Barker D J, Stucky D C. A review of soluble microbial products (SMP)in wastewater treatment systems [J].Wat Res.,1999,33(14): 3063-3082.
- [8] 卓琳云,李俊,陈季华,等.高岭土动态膜的制备[J].膜科学与技术,2006,26(3):37-40.
- [9] 李方,李俊,陈季华,等.动态膜在错流微滤系统中的应用[J].水处理技术,2005,31(12):59-62.

DYEING WASTEWATER TREATMENT BY POROUS CERAMIC MEMBRANE IN MICROFILTRATION

LI Wei, LI Fang, CHEN Ji-hua

(College of Environmental Science and Engineering, DongHua University, Shanghai 201620, China)

Abstract: The filtration process dealing with dyeing wastewater by porous ceramic microfiltration membrane was studied. The effect of operation parameters, such as operation pressure, crossflow velocity, on permeates flux of the membrane and operation time was discussed. The results showed the removal efficiency of COD was around 30% and the removal efficiency of $\text{NH}_3\text{-N}$ was around 20% with the operation pressure was 0.275 MPa, the crossflow velocity was $2.5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ and the operation time was 20 min. When the dosage of kaolin was $0.3 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ in the wastewater the average removal efficiency of COD was 50%.

Keywords: porous ceramic membrane; dyeing wastewater; microfiltration; wastewater treatment