

微滤技术及其在废水处理中的应用

曹先仲, 宋艳辉, 申松梅, 连小英

(长安大学环境科学与工程学院, 陕西 西安 710054)

摘要 在简要叙述微滤的分离原理、微滤及微滤膜的主要特点的基础上, 重点综述微滤技术在处理二级生物处理出水, 微污染水源水, 含油废水, 重金属、印染、造纸废水等各种废水中的应用。

关键词 微滤 微滤膜 废水处理

中图分类号 X703

文献标识码 A

文章编号 1004-6933(2008)S1-0095-03

1 微滤的分离原理

微滤即微孔过滤, 其基本原理^[1]是筛孔分离, 即利用多孔材料的拦截能力, 以物理截留的方式去除水中一定大小的杂质颗粒。在压力驱动下, 溶液中水、有机低分子、无机离子等尺寸小的物质可通过纤维壁上的微孔到达膜的另一侧, 溶液中菌体、胶体、颗粒物、有机大分子等大尺寸物质则不能透过纤维壁而被截留, 从而达到筛分溶液中不同组分的目的。

2 微滤及微滤膜的特点

2.1 微滤技术的主要特点

微滤技术的特点主要有 ①分离过程中不发生相变, 无二次污染, 能耗比较低; ②分离效率高, 只要通过一道工序就可以达到预期效果; ③可在常温下连续操作, 特别适用于热敏性物质的处理; ④装置简单, 操作容易, 易维修、控制, 占地面积小, 适用范围广。

2.2 微滤膜的主要特点

微滤膜主要有以下几个特点: ①微滤膜的平均孔径为 $0.1 \sim 2.0 \mu\text{m}$, 能够截留直径 $0.05 \sim 10 \mu\text{m}$ 的微粒或分子量大于 100 万的高分子物质; ②操作压力低, 所需操作压力一般为 $0.01 \sim 0.2 \text{ MPa}$, 有利于降低整个分离系统的设备投资费用成本; ③制膜材料来源广泛, 各种有机或无机材料均可用来制备微滤膜, 制备费用低。

3 微滤在废水处理中的应用

3.1 二级生物处理出水

随着水资源的日益短缺, 城市生活污水的再生

利用也成为解决水资源短缺的重要措施。在众多的污水深度处理技术中, 膜分离技术是最具有竞争力且应用前景广阔的方法。范正虹等^[2]采用微滤/反渗透工艺处理二级生物处理出水, 结果表明: 微滤出水浊度小于 0.5 NTU , 对 TOC 的去除率为 50% 左右, 对 UV_{260} (紫外线在波长 260 nm 下的吸光度) 的去除率小于 30%, 再经反渗透处理后, 出水可以回用。宋来洲等^[3]采用微滤分离膜系统对污水处理厂生物处理的出水进行深度处理, 处理后系统出水的浊度小于 0.5 NTU , 色度小于 5 倍, 悬浮物质量浓度小于 5 mg/L , BOD_5 质量浓度小于 10 mg/L , COD_{Cr} 质量浓度小于 50 mg/L , 出水几乎没有细菌和大肠杆菌, 能满足市政杂用、生活杂用、绿化等多用途回用的需求。黄海林等^[4]用微滤深度处理生活污水, 微滤出水的水质稳定, 出水的 COD 质量浓度平均值为 23.3 mg/L , 细菌总数平均 620 cfu/mL , 浊度平均 1.03 NTU , 优于回用水的水质标准。

3.2 微污染水源水

常规的混凝、过滤工艺在原生水已受污染条件下, 很难使处理后的水符合饮用水的水质标准, 而膜技术具有出水水质好、安全性高、占地面积小等优点, 其中具有较低驱动力的微滤膜, 则是将来代替水厂传统处理工艺的最佳选择。莫耀等^[5]采用混凝—微滤膜净化微污染水源水, 原水中浊度为 8.91 NTU , COD_{Mn} 质量浓度为 6.36 mg/L , UV_{254} 为 0.142 cm^{-1} , 经混凝—微滤膜净化后, 三者的去除率分别为 95%, 52% 和 81%。陈永玲等^[6]采用微滤组合工艺处理微污染地表水, 原水水质为: 浊度 $7.48 \sim 46.13 \text{ NTU}$;

$\rho(\text{COD})_{\text{Mn}}$ 为 4.38 ~ 9.77 mg/L; UV_{254} 0.074 ~ 0.114 cm^{-1} ; UV_{410} 0.007 ~ 0.023 cm^{-1} ; $\rho(\text{NH}_3\text{-N})$ 为 0.34 ~ 0.78 mg/L。处理后出水浊度始终小于 0.1 NTU, COD_{Mn} 质量浓度小于 3 mg/L, 对 UV_{254} 、 UV_{410} 和 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的平均去除率分别为 67%, 97% 和 82%, 出水达到《生活饮用水水质卫生规范》(2001) 的要求。宋亚丽等^[7] 采用原水预处理加 PVDF 微滤膜过滤的工艺处理黄浦江微污染原水, 出水中浊度、铁、锰等水质指标满足 GB 5749—2006《生活饮用水水质卫生规范》的要求, 对有机物的去除获得了较好的效果, COD 、 UV_{254} 的平均去除率分别达到 45% 和 61%。

3.3 含油废水

用微滤技术处理含油废水, 其透过液对油的去除率较高, 并且其浓缩液可经进一步处理后回收油。Lahiere 等^[8] 用孔径 0.2 ~ 0.8 μm 的氧化铝膜处理烷基苯厂的含油废水, 其中的芳香烃和石蜡油的质量浓度为 15 ~ 500 mg/L, 通过化学预处理再经微滤处理, 油脂质量浓度降到 5 mg/L 以下。张国胜^[9] 采用 0.2 μm 的氧化铝膜处理钢铁厂冷轧乳化液废水, 通过选择合适的操作条件, 获得了满意的结果, 膜通量 100 L/($\text{m}^2 \cdot \text{h}$), 硅截留率大于 99%, 透过液中油质量浓度小于 10 mg/L。Humphrey 等^[10] 采用 Membralox 陶瓷膜进行了陆上和海上采油平台的采出水处理研究, 处理后悬浮物质量浓度由 73 ~ 290 mg/L 降低到 1 mg/L 以下, 油质量浓度由 8 ~ 583 mg/L 降低到 5 mg/L 以下。宋航^[11] 用 PVDF 和复合陶瓷微滤膜处理乳化含油废水, 研究结果表明微滤的水通量和油的截留率均很高, 原水中乳化油质量浓度在 1000 mg/L 左右, 透过液中油质量浓度小于 20 mg/L。

3.4 重金属废水

与传统方法相比, 微滤技术处理重金属废水具有出水水质稳定、流程简单、易于自动控制、水力停留时间短、能耗低、污泥量少、占地面积小等优点。高永等^[12] 用化学沉淀—微滤处理铅蓄电池生产车间排放的含铅废水, 原水中总铅质量浓度为 2.2 ~ 7.0 mg/L, 处理后总铅质量浓度降至 0.1 mg/L 以下。董亚玲等^[13] 用混凝—微滤膜工艺处理含铬废水, 采用孔径为 0.22 μm 的中空纤维膜, 原水中六价铬质量浓度为 50 mg/L, 处理后出水总铬质量浓度低于 0.5 mg/L, 六价铬质量浓度低于 0.1 mg/L, 浊度低于 0.5 NTU, 均低于国家污水综合排放标准。Broom 等^[14] 利用重金属沉淀物(经石灰或硫化物处理)形成的动态膜, 采用微滤法去除混合电镀废液中的重金属, 效果如下: 原水中 Cd、Cr、Pb、Hg 的质量浓度分

别为 2.44 mg/L、7.24 mg/L、4.88 mg/L 和 8.00 mg/L, 处理后分别下降为 0.04 mg/L、0.08 mg/L、0.42 mg/L 和 0.08 mg/L, 去除率分别为 98.4%、98.9%、91.4% 和 99%。

3.5 纺织印染废水

纺织印染废水的可生化性较差, 用传统的活性污泥法很难对其进行处理, 近年来研究较多的高级氧化法效果虽好, 但处理费用高, 而采用价格低廉的微滤膜则可达到较为满意的效果。于奕峰等^[15] 就陶瓷膜对纺织退浆废水的预处理效果进行了研究, 利用 0.2 μm 孔径膜, 在操作压力为 0.2 MPa, 温度为 80℃ 的条件下, 对退浆废水浓缩倍数可达 10.77 倍, 水的回收利用率达到 90% 左右, COD 、PVA 和色度的去除率均可达 60% 以上。嵇鸣等^[16] 采用氢氧化镁吸附与陶瓷膜微滤相结合进行活性染料废水脱色处理, 试验结果表明, 原水色度 150 ~ 250, $\rho(\text{SS})$ 为 50 ~ 150 mg/L, 选用孔径 1.0 μm 的膜, 在镁盐投加量为 600 ~ 800 mg/L, pH 值为 11 ~ 12, 操作压力为 0.15 MPa, 错流速度为 1 m/s 的条件下, 膜脱色率可达 98% 以上。Soma 等^[17] 采用氧化铝微滤膜处理印染废水, 研究后发现: 对不溶性染料, 膜的截留率高达 98%, 而对于可溶性的离子染料, 加入合适的表面活性剂进行预处理后, 脱色率可达 96% ~ 98%。

3.6 造纸废水

制浆造纸厂废水处理的主要目的是达到水循环再用和回收有用的化学物质, 环境上的目的是建立废液封闭系统, 而膜技术最有可能达到以上目的。由于微滤膜造价最便宜, 且具有较高的截留率, 因而越来越受到重视。姜海龙等^[18] 用微滤膜对某造纸厂产生的黑液进行浓缩试验, 结果表明: 微滤膜对 COD 的截留率达 50% 以上, 木质素的截留率达 80% 以上, 微滤 4 h 后木质素浓缩比为 2.7。陆长清^[19] 用微滤机回收纸浆法处理造纸废水, 其 COD 、SS、色度去除率分别为 84.4%、73.8% 和 54.1%, 废水中的纸浆回收率和废水循环利用率均超过 70%, 处理后的废水可达到国家一级标准, 污染物达标率为 100%。周焕祥^[20] 采用微滤气浮工艺处理造纸中段污水, 污水中 COD 、SS 的质量浓度分别为 110 mg/L、1370 mg/L, 色度为 152 倍, 处理后分别为 15.4 mg/L、38.36 mg/L、13.68 倍, 去除率分别为 86%、97.2%、91%, 处理后的出水达到造纸工艺回用水标准。

3.7 其他废水

秦普丰等^[21] 采用外压管式 PE 微滤膜装置处理餐饮废水, 在操作压差 0.12 MPa, 料液流 100 L/h 的

条件下,原水中 COD_{Cr} 质量浓度为 $1\,425.20\text{ mg/L}$,油的质量浓度为 429.8 mg/L ,处理后分别降到 192.61 mg/L 和 27.60 mg/L ,截留率分别为 86.49% 和 93.6% ,处理后水质达到了 CJ3082—1999《污水排入城市下水道水质标准》。尹连庆等^[22]利用管式微滤膜处理电厂循环冷却水,进水水质 COD 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、SS 的质量浓度为 72 mg/L 、 57.05 mg/L 、 220.8 mg/L 、 73.0 mg/L ,出水分别为 2.4 mg/L 、 4.2 mg/L 、 95.1 mg/L 、 0 mg/L ,浊度由 8 左右降到 1 以下,完全满足循环补充水的水质要求。张进等^[23]用混凝—陶瓷膜微滤处理电泳涂漆废水,试验结果表明:原水中 $\rho(\text{COD})$ 为 $1\,900\sim 2\,300\text{ mg/L}$, $\rho(\text{SS})$ 为 960 mg/L , $\rho(\text{TP})$ 为 1.32 mg/L ,采用孔径为 $0.2\text{ }\mu\text{m}$ 的氧化锆膜,在膜面流速 4.2 m/s 、压差 0.10 MPa 、温度 30°C 的条件下,膜稳定通量约 $250\text{ L}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$,三者的平均去除率分别为 85.3% 、 95% 和 98.2% 。张萍等^[24]用混凝微滤法处理制革废水,利用硫酸亚铁作为混凝剂,经混凝沉淀—微滤处理后, COD 、 BOD_5 、SS 和色度的去除率分别为 80% 、 87% 、 89% 和 92% ,处理后废水可达到排放标准或回用于制革工艺。

4 结 语

微滤技术发展的时间比较长,应用也比较广泛,目前在市场上销售的膜中,以微滤膜的销量最大,也最便宜。我国起步较晚,从 20 世纪 80 年代才开始对微滤技术进行开发研究。微滤技术广泛应用于各种工业废水处理和城市污水的深度处理中。随着各种低污染、高效率、寿命长的微滤膜的研制成功,以及微滤和其他技术联合使用的研究开发,微滤在污水处理中发挥的作用也将越来越大。

参考文献:

[1] 许振良,马炳荣.微滤技术与应用[J].北京:化学工业出版社,2005.
[2] 范正虹,陈福态,陈晓婷,等.微滤/反渗透净化污水厂二级处理出水[J].中国给水排水,2005,21(6):44-46.
[3] 宋来洲,白明华,李健.微滤分离膜在城市污水深度处理中的应用[J].安全与环境学报,2004,4(5):12-15.
[4] 黄海林,樊智锋,王志.微滤深度处理生活污水的中试研究[J].化学工业与工程,2006,23(4):370-373.
[5] 莫罹,黄霞,李琳.混凝—微滤膜净化微污染水源水的研

究[J].给水排水,2001,27(8):12-15.
[6] 陈永玲,张颖,郝爱玲,等.微污染地表水的组合微滤工艺处理[J].中国公共卫生,2005,21(12):1474-1476.
[7] 宋亚丽,董秉直,高乃云,等.PVDF 微滤膜处理黄浦江微污染水的研究[J].给水排水,2007,33(6):24-27.
[8] LAHIERE R J,GOODIBOY K P.Ceramic urembrene treatment of petrochemical wasterwater[J].Envionmental Progress,1993,12(2):36-95.
[9] 张国胜.无机陶瓷膜处理冷轧乳化渣废水的研究[D].南京:南京化工大学,1997.
[10] HUMPHCRY J L,GOODHEY K P,CASADAY A L. Ceramic membranes for the treatrment of wates produced by oil wells [C]//Am Chml Soc197th National Meeting. Dallas,1989.
[11] 宋航.用微滤处理乳化含油废水[J].水处理技术,1994,20(2):95-98.
[12] 高永,董亚玲,顾平.化学沉淀—微滤处理含铅废水[J].膜科学与技术,2005,25(5):40-44.
[13] 董亚玲,顾平,陈卫文,等.混凝—微滤膜工艺处理含铬废水[J].膜科学与技术,2004,24(7):17-20.
[14] BROOM G P,SQUIRES R C,SIMPSON M P J. The treatment of heavy metal effluents by crossflow microfiltration[J]. Memb Sci,1994,87(12):219.
[15] 于奕峰,王广玉,顾春雷.陶瓷微滤膜对退浆废水的预处理研究[J].河北化工,2006,29(11):61-63.
[16] 嵇鸣,张艳,赵宜江,等.吸附—微滤法对印染废水脱色的研究[J].环境化学,2002,21(2):155-161.
[17] SOMA C,RUMEAU M,SERGEANT C. Use of mineral membranes in the treatment of textile effluents[C]//1 st Intl Conf inorgartic Memb ranes 1989. Montpellier,1989:523-526.
[18] 姜海龙,刘梅城,翟振山.微滤和超滤技术在草浆黑液浓缩方面的研究[J].湖南造纸,2005(4):24-27.
[19] 陆长清.微滤机回收纸浆法处理造纸废水[J].环境保护,1993(10):16-17.
[20] 周焕祥.采用微滤气浮工艺处理造纸中段污水[J].给水排水,1991(5):25-28.
[21] 秦普丰,谭周亮,周惜时,等.PE 微滤膜处理餐饮废水的试验研究[J].农业环境科学学报,2006,25(S):194-197.
[22] 尹连庆,关新玉.管式膜微滤处理电厂循环冷却水的应用研究[J].过滤与分离,2005,15(3):33-35.
[23] 张进,董强,孙宇新,等.混凝—陶瓷膜微滤处理阴极电泳漆废水研究[J].膜科学与技术,2006,26(6):57-60.
[24] 张萍,朱淑琴,古伟宏,等.混凝微滤法处理制革废水[J].环境科学研究,1999,12(2):50-53.

(收稿日期:2008-04-17 编辑:徐娟)