

多效膜蒸馏技术处理电镀废水反渗透浓水的研究

靳 辉¹,朱海霖¹,郭玉海¹,张华鹏¹,金王勇²,吴益尔²

(1. 浙江理工大学丝纤维材料和加工技术浙江省重点实验室,杭州 310018; 2. 浙江东大环境工程有限公司,浙江诸暨 311800)

摘 要: 采用自主搭建的 PTFE 多效膜蒸馏装置对电镀反渗透浓水进行浓缩处理,研究热料液进口温度、冷料液进口温度和料液流量等多效膜蒸馏中的产水通量、造水比和产水指标的影响,并对电镀反渗透浓水进行深度浓缩试验。结果表明:随着热料液进口温度的增加,产水通量和造水比均增大;随着冷料液进口温度的增加和料液流量的减小,产水通量减小但造水比增大。深度浓缩实验结果表明:当电镀反渗透浓水浓缩至 8 倍时,产水的电导率、COD、浊度和色度分别保持在 $50\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 、 $15\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、2NTU 和 15 倍以下,脱盐率、 COD_{Cr} 、浊度和色度的去除率均保持在 99 % 以上,均达到国家污水综合排放二级标准。

关键词: 多效膜蒸馏;电镀反渗透浓水;产水通量;造水比

中图分类号: X781.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 1673-3851 (2016) 04-0528-05 **引用页码:** 070202

0 引 言

电镀废水中含有氰化物、重金属盐等有害物质,对生态环境、人类健康构成了严重威胁,严重时甚至可引起人急性中毒致死。目前,处理电镀废水的方法主要有化学混凝沉淀法^[1]、电解法^[2]、离子交换法与膜处理法^[3]。膜分离处理电镀废水主要使用反渗透(RO)技术,但原水回收率仅有 60 %~70 %,会产生大量含高浓度重金属盐的反渗透浓水,可生化性差,处理难度极大^[4-5]。

膜蒸馏是建立在膜分离基础上一种以膜两侧蒸汽压差作为驱动力的新型技术,研究表明,膜蒸馏技术在对大分子、无机盐等物质具有较高的截留率,并且可以处理高浓度 RO 浓水^[6-7]。多效膜蒸馏是在多级闪蒸和膜蒸馏基础上发展起来的一种新技术,其内部具有热量回收系统,能耗低于常规的膜蒸馏技术^[8-9]。本文采用多效膜蒸馏技术对电镀 RO 浓水进行深度浓缩处理,研究处理工艺参数对多效膜蒸馏过程中产水通量、造水比和脱盐率的影响。

1 试验部分

1.1 实验材料与仪器

自制的多效膜蒸馏组件(每个组件有效膜面积 0.25 m^2),MP-100RX 型磁力泵(上海泵业),DDS-11A 型电导率仪(上海雷磁)。COD-571 化学需氧量(COD)测定仪(上海雷磁),PHS-3C pH 计(上海雷磁),Turbidimeter 浊度仪(上海昕瑞),XZ-WS 色度仪(上海海争)。实验所用电镀 RO 浓水取自上海某环保科技有限公司,其水质见表 1。

表 1 电镀 RO 浓水指标

COD/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	电导率/ ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	浊度/NTU	色度/倍	pH
760	37000	45	1200	6.42

1.2 多效膜蒸馏实验装置

多效膜蒸馏处理装置示意如图 1 所示,由热水箱、原水箱、冷水箱、换热器、膜蒸馏组件、流量计和磁力泵组成。具有内部热能交换的多效膜蒸馏组件及原理如图 2 所示。疏水 PTFE 中空纤维膜(热

收稿日期: 2015-09-14

基金项目: 国家科技支撑计划(2013BAC01B01); 国家高技术研究发展计划(863 计划,2013AA065003); 国家自然科学基金项目(21406207)

作者简介: 靳 辉(1990-),男,江苏淮安人,硕士研究生,主要从事 PTFE 膜材料的制备及应用方面的研究。

通信作者: 郭玉海, E-mail: gyh@zstu.edu.cn

膜),内径 0.8 mm,外径 2.0 mm,壁厚 0.6 mm,平均孔径 0.20 μm ,由浙江东大环境工程有限公司提供;PTFE 中空实壁管(冷膜),内径 0.4 mm,外径 0.8 mm,壁厚 0.2 mm,由上海聚氟五金有限公司购买;膜蒸馏组件中热膜与冷膜间隔排放,热膜有效膜面积 0.25 m^2 (基于疏水 PTFE 中空纤维膜的内径计算),热膜与冷膜的根数比为 100 : 600。

原水箱中料液(电镀 RO 浓水)经换热器与热水箱中的热水换热后形成热料液进入热膜(热料液进

口温度为 T_1);热料液中水蒸气透过 PTFE 中空纤维膜的膜孔在冷膜外壁冷凝成产水,同时将冷膜中的冷料液加热,这时冷凝潜热被冷料液吸收,使其温度升高,实现热量回收利用;流出热膜的料液(热料液出口温度为 T_3)与冷水箱中的冷水换热后变成冷料液进入冷膜(冷料液进口温度为 T_4);流出冷膜的料液(冷料液出口温度为 T_2)回到原水箱;而透过热膜膜孔的水蒸气在冷膜外壁冷凝成产水后经产水收集管中流出并收集至储水罐内。

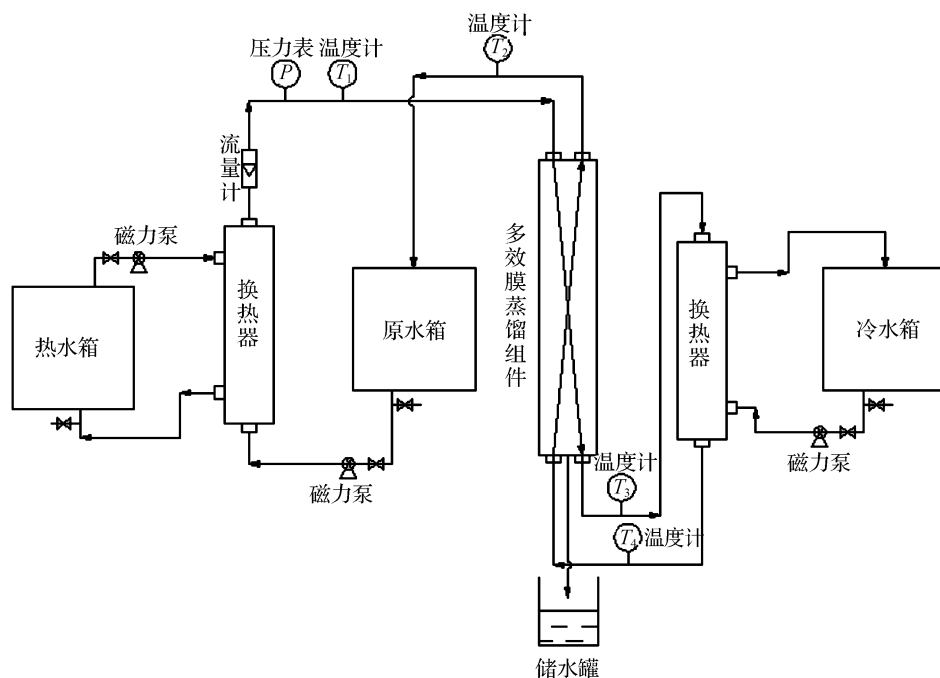


图1 多效膜蒸馏装置

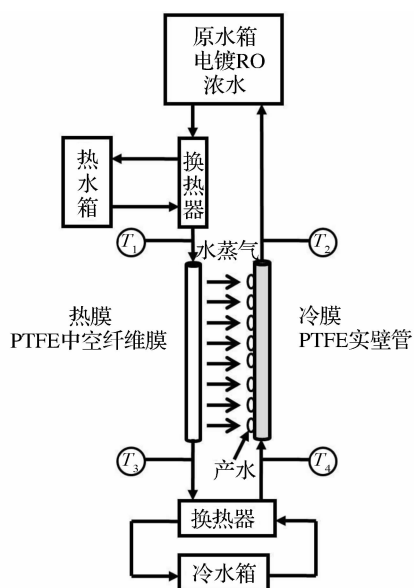


图2 多效膜蒸馏原理

1.3 多效膜蒸馏性能表征

多效膜蒸馏性能主要通过产水通量(permeate flux, J)、造水比(gain-out ratio, GOR)和产水指标(如脱盐率、 COD 去除率、浊度去除率、色度去除率和产水 $\text{pH}^{[10]}$)来表征。

$$\text{产水通量}(J): J = \frac{Q}{A \times t} \quad (1)$$

式中: Q 为产水质量,kg; A 为有效膜面积, m^2 ; t 为测试时间,h。

$$\text{造水比}(GOR): GOR = \frac{JS\Delta H}{QC_P(T_1 - T_2)} \quad (2)$$

式中: J 是产水通量, $\text{kg} \cdot (\text{h}^{-1} \cdot \text{m}^2)$; ΔH 是一定温度下冷凝液的蒸发焓, $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1}$; S 是膜组件的有效膜面积, m^2 ; Q 是进料液的流量, $\text{L} \cdot \text{h}^{-1}$; C_p 是料液的比热容, $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$; T_1 是料液(电镀 RO 浓水)进口温度, $^\circ\text{C}$; T_2 是冷料液出口温度, $^\circ\text{C}$ 。

$$\text{产水指标: } R = \frac{p_1 - p_2}{p_1} \quad (3)$$

式中: R 为脱盐率、 COD 去除率、浊度去除率或色度去除率; p_1 为料液的电导率($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)、 $COD(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$ 、浊度(NTU) 或色度(度); p_2 为产水的电导率($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)、 $COD(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$ 、浊度(NTU) 或色度(度)。

2 结果与讨论

2.1 热料液进口温度 T_1 对产水通量、造水比和产水指标的影响

恒定 Q 为 $20 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$, T_4 为 30°C 时, 考察原液进口温度 T_1 对产水通量、造水比和产水水质的影响, 结果如图 3 与表 2 所示。由图 3 可知, 随着 T_1 的升高, 产水通量显著增大, 同时造水比也相应增加。主要原因是热料液的饱和蒸汽压随着 T_1 的升高呈指数型增长^[11], 导致传质推动力增大, 透过中空纤维膜孔的水蒸气量增加, 因而使得产水通量增加。在产水通量增加的同时, 也有一大部分热量被产水带出膜组件, 相应的从热料液侧对流到冷料液侧的热量损失百分比相对变小, 导致热料液进口温

度 T_1 与冷料液出口温度 T_2 之间温差变小, 即所需外加热量相应减小, 则造水比增大。由表 2 可知, 产水水质也达到了很好的净化效果, 电导率由电镀废水原液的 $37000 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 降至最差产水的 $5.3 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$, COD 由电镀废水原液的 $760 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 降低至产水的 $5.6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 色度由电镀废水原液的 1200 度降低至产水的 5.7 度, 浊度由电镀废水原液的 45 NTU 降低至产水的 1.0 NTU 。脱盐率、 COD_{Cr} 、色度和浊度的去除率分别达到 99.9% 、 99.3% 、 99.5% 和 97.7% 以上。

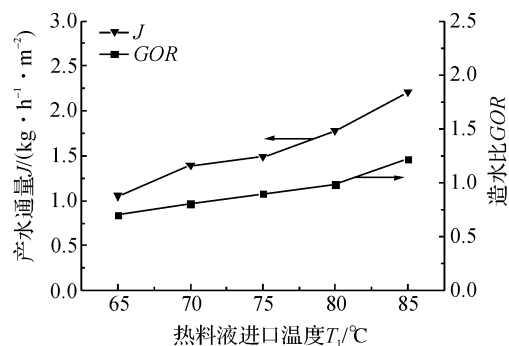


图 3 热料液进口温度 T_1 对产水通量和造水比的影响

表 2 热料液进口温度 T_1 对产水指标的影响

$T_1/^\circ\text{C}$	电导率/ ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	脱盐率/%	$COD_{\text{Cr}}/$ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	COD_{Cr} 去除率/%	色度/度	色度 去除率/%	浊度 /NTU	浊度 去除率/%
65	3.1	99.9	4.2	99.4	4.6	99.6	0.4	99.1
70	5.3	99.9	2.4	99.6	5.7	99.5	1.0	97.7
75	4.8	99.9	5.6	99.2	4.8	99.6	0.6	98.6
80	5.2	99.9	3.8	99.5	3.7	99.6	0.4	99.1
85	3.6	99.9	5.0	99.3	4.7	99.6	0.8	98.2

2.2 冷料液进口温度 T_4 对产水通量、造水比和产水指标的影响

恒定 Q 为 $40 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$, T_1 为 85°C 时, 考察了冷料液进口温度 T_4 对产水通量、造水比和产水指标的影响, 结果如图 4 与表 3 所示。由图 4 可知, 随着冷料液进口温度的升高, 产水通量显著减小, 但造水比反而增加。主要原因是由于随着 T_4 的增大, 而 T_1 保持不变时, 膜组件中热膜与冷膜之间的温差减小, 从而使蒸汽压差变小, 即驱动力变小, 因此产水通量减小。而造水比随着 T_4 的升高而变大的原因是随着 T_4 升高, T_2 也随之升高, 在 T_1 保持不变的情况下, 导致热料液进口温度 T_1 与冷料液出口温度 T_2 之间温差变小, 因此造水比增大。由表 3 可知, 在实验条件下, 电导率由 RO 浓水的 $37000 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 降低至产水的 $5.8 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$, COD 由电镀废

水原液的 $760 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 降低至产水的 $6.4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 色度由电镀废水原液的 1200 度降低至产水的 6.2 度, 浊度由电镀废水原液的 45 NTU 降低至产水的 0.8 NTU 。脱盐率、 COD_{Cr} 、色度和浊度去除率分别达到 99.9% 、 99.1% 、 99.4% 和 98.2% 以上。

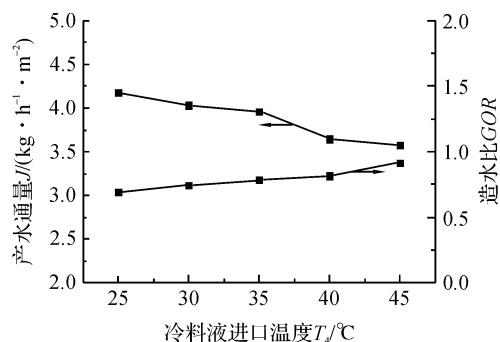


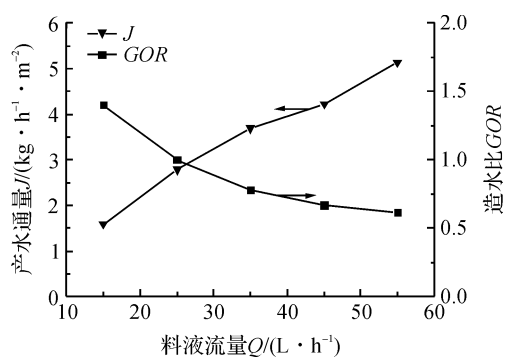
图 4 冷料液进口温度 T_4 对产水通量和造水比的影响

表3 冷料液进口温度 T_4 对产水指标的影响

$T_1/^\circ\text{C}$	电导率/ ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	脱盐率/%	$\text{COD}_{\text{Cr}}/$ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	COD_{Cr} 去除率/%	色度/度	色度 去除率/%	浊度 /NTU	浊度 去除率/%
25	4.2	99.9	6.4	99.1	4.6	99.6	0.6	98.6
30	5.8	99.9	4.8	99.3	5.8	99.5	0.5	98.8
35	2.6	99.9	5.0	99.3	6.2	99.4	0.8	98.2
40	4.5	99.9	4.7	99.3	3.6	99.7	0.1	99.7
45	4.1	99.9	5.6	99.2	4.9	99.5	0.3	99.3

2.3 料液流量对产水通量和造水比的影响

恒定 T_1 为 85°C , T_4 为 30°C 时,料液流量 Q 对产水通量和造水比的影响如图5所示。由图5可知,随着料液流量的增加,产水通量显著增大,而造水比却降低。产水通量增大的原因是,随着料液流量的增加,膜管程壁面与流动主体间层流边界层减小,传热传递阻力降低,温差极化变小,从而产水通量增大。从能量上讲,当料液流量增加时,要保持 T_1 不变,就需要加热系统提供更多的热量。虽然这时会增加产水通量,但产水通量的增加幅度小于外部加热器的能量增加幅度,因此造水比缓慢减小。

图5 料液流量 Q 对产水通量和造水比的影响

2.4 RO 浓水浓缩倍数对产水通量、造水比和产水指标的影响

恒定 T_1 为 80°C , T_4 为 30°C ,料液流量为 $40 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$ 的条件下,浓缩倍数对产水通量、造水比和产水指标的影响如图6和表4所示。由图6所示,

随着料液浓缩倍数的增加,产水通量和造水比均缓慢下降。产水通量降低主要有两方面原因:a)随着浓缩倍数的提高,电镀 RO 浓水里金属离子和有机物的浓度增加,导致蒸汽压差降低,传质驱动力减小;b)电镀 RO 浓水中金属离子和有机物浓度的提高会加重料液内部的浓差极化效应,造成膜边缘处盐浓度的升高,也会降低传质推动力,导致产水通量下降。另外,由于产水通量下降,则冷膜内的料液从热膜侧获得的热量减小,使得 T_2 减小,如要保持较高的 T_1 ,则需要外界提供更多的能量,因此造水比减小。

由表4所示,当电镀 RO 浓水浓缩至8倍时,产水指标中电导率、COD、浊度和色度分别为 $48.4 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 、 $10.9 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 1.6 NTU 、 13.4 倍,产水的各项指标均达到国家排放标准,脱盐率、COD、浊度和色度的去除率分别达到 99.9%、99.3%、99.3%、99.6%以上,说明 PTFE 中空纤维膜的疏水性强,对盐和有机物具有较高的截留率。

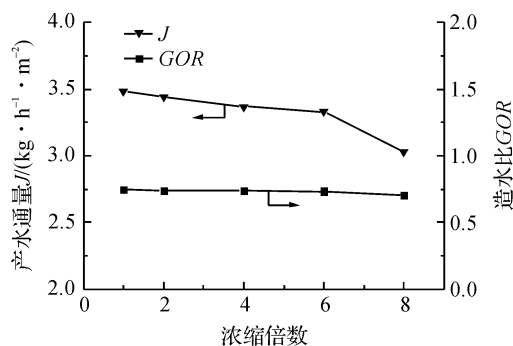


图6 浓缩倍数对产水通量和造水比的影响

表4 浓缩倍数对产水指标的影响

$T_1/^\circ\text{C}$	电导率/ ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	脱盐率/%	$\text{COD}_{\text{Cr}}/$ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	COD_{Cr} 去除率/%	色度/度	色度 去除率/%	浊度 /NTU	浊度 去除率/%
1	4.5	99.9	4.6	99.3	4.6	99.6	0.3	99.3
2	5.6	99.9	5.9	99.6	5.8	99.7	0.3	99.6
4	15.9	99.9	8.7	99.7	7.8	99.8	0.5	99.6
6	32.6	99.9	9.8	99.7	9.6	99.8	0.9	99.6
8	48.4	99.9	10.9	99.8	13.4	99.8	1.6	99.5

3 结 论

a) 在多效膜蒸馏实验过程中,操作参数对产水通量与造水比有显著影响,通量随着 T_1 与流速 Q 的增加而增大,随着 T_4 的升高而降低;造水比随着 T_1 与 T_4 的升高而增大,随着流速 Q 的增加而变小,其中产水通量最高可达 $5.136 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$,造水比最高可达 1.402;并且在实验过程中,脱盐率与 COD 去除率几乎不受操作参数影响,稳定在 99% 以上。

b) 在多效膜蒸馏深度浓缩过程中,随着浓缩倍数的提高,产水通量与造水比均缓慢变小,在浓缩倍数为 8 倍时,即原液电导浓缩至 $300000 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$, COD 浓缩至 6000 时,产水通量仍有 $3.190 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$,造水比为 0.683,而产水电导为 $48.4 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$,产水 COD 为 10.9,原水回收率达到 90% 以上。而电镀 RO 废水浓缩后,通常剩下的部分浓水是返回前处理工艺调节池内,或者在进一步蒸发结晶,实现污水零排放。但由于膜蒸馏技术耗能较高,处理成本较大,在接下来还应当如何在提高热效率上多做研究,从而尽早的应用于工业中。

参考文献:

- [1] LIU H B, ZUO W W, LIN W Z, et al. Treatment of low-concentration fluoride wastewater by chemical / coagulation and sedimentation process[J]. China Water & Wastewater, 2008, 24(6): 76-79.
- [2] MANUEL A, JIMENEZ M V, ENRIQUE R C, et al. Heavy metals removal from electroplating wastewater by aminopropyl-Si MCM-41[J]. Chemosphere, 2005 (59): 779-786.
- [3] ZHOU Y, YU S C, LIU M H. Polyamide thin film composite membrane prepared from m-phenylenediamine and m-phenylenediamine-5-sulfonic acid[J]. Journal of Membrane Science, 2006, 270(5): 162-168.
- [4] 李卜义,王建友,王挤虎,等. 中空纤维空气隙式膜蒸馏海水淡化过程的性能模拟与优化[J]. 化工学报, 2015, 66(2): 597-604.
- [5] 金可勇,胡鉴耿,金水玉,等. 中水回用 RO 浓水的零排放工艺比较及优化研究[J]. 水处理技术, 2015, 41(1): 103-106.
- [6] 张娇娇,朱海霖,郭玉海,等. 基于膜蒸馏技术的 PTFE 中空纤维膜处理印染反渗透浓水[J]. 水处理技术, 2014, 40(3): 75-79.
- [7] 李玖明,朱海霖,郭玉海,等. 真空膜蒸馏处理垃圾渗滤液反渗透浓水的研究[J]. 水处理技术, 2013, 39(7): 89-91.
- [8] 王许云,张林,陈欢林. 膜蒸馏技术最新研究现状及进展[J]. 化工进展, 2007, 26(2): 168-172.
- [9] 张新妙,谢梓峰,王玉杰. 膜蒸馏过程中污染膜的清洗[J]. 化工环保, 2015, 35(1): 39-43.
- [10] 陈力. 常规水质检测方法研究[J]. 中国新技术新产品, 2013, 23(3): 173-179.
- [11] 秦英杰,刘立强,何菲,等. 内部热能回收式多效膜蒸馏用于海水淡化及浓盐水深度浓缩[J]. 膜科学与技术, 2012, 32(2): 52-57.

Study on Treatment of Reverse Osmosis Brine Generated in Electroplating Wastewater by Multi-effect Membrane Distillation Technology

JIN Hui¹, ZHU Hailin¹, GUO Yuhai¹, ZHANG Huapeng¹, JIN Wangyong², WU Yier²

(1. Key Laboratory of Fiber Materials and Processing Technology, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China; 2. Zhejiang DD Environment Engineering Co., Ltd., Zhuji 311800, China)

Abstract: Self-set PTFE multi-effect membrane distillation device was applied to treat reverse osmosis (RO) brine generated in electroplating waste-water to study the effect of hot feed temperature, cool feed temperature and feed flow rate on permeate flux, gain-out ratio (GOR) and permeate indexes. Besides, the deeply concentrating RO brine generated in electroplating waste-water was studied. The results show that the permeate flux and GOR increase with the increase of hot feed temperature. With the increase of cool feed temperature and the decrease of feed flow rate, the permeate flux decreases but GOR increases. The results of deeply concentrating RO brine generated in electroplating waste-water show that when the concentrate times reaches 8, the conductivity, COD , turbidity and chroma of permeate keep below $50 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$, $11 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 2NTU and 15 times, respectively. The salt removing rate, COD_{Cr} , turbidity and color removing rate keep above 99% and reach national second-level standard of waste-water discharge.

Key words: multi-effect membrane distillation; reverse osmosis concentrates generated in electroplating waste-water; permeate flux; gain-out ratio

(责任编辑: 许惠儿)