

纳滤膜在治理农药废水污染中的应用研究

杨 青¹, 张林生¹, 李月中², 浦燕新², 朱卫兵²

(1. 东南大学环境工程系, 江苏南京 210096; 2. 维尔利环境工程有限公司, 江苏常州 213022)

[摘要] 选用 DK 型、NF90 型纳滤膜治理农药废水污染, 并对其适用性与应用效果进行了研究。考察了两种膜对不同料液浓度废水的治理效果与处理效率, 得到纳滤膜对 COD、TP、NH₃-N、电导率的去除规律及其适用范围。试验结果表明, 将 DK 型与 NF90 型纳滤膜组合可发挥不同膜的应用优势、提高处理效率, 适用于治理高浓度、高盐分的吡虫啉农药废水污染。

[关键词] 纳滤; 农药废水; 膜分离

[中图分类号] X703.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-829X(2009)03-0029-04

Studies on the application of nanofiltration membranes to the treatment of pesticide wastewater

Yang Qing¹, Zhang Linsheng¹, Li Yuezhong², Pu Yanxin², Zhu Weibing²

(1. Department of Environmental Engineering, Southeast University, Nanjing 210096, China;
2. WEHRLE Environmental Technology (Changzhou) Co., Ltd., Changzhou 213022, China)

Abstract: The treatment of pesticide wastewater pollution has been carried out by using nanofiltration membranes, Type DK and Type NF90, and their applicability and efficiency have been studied. The treatment effect and efficiency of wastewater with different concentrations by using the two types of membranes have been investigated. The effect of nanofiltration membranes on the rules of the removal rates of COD, TP, NH₃-N, conductance and the appropriate ranges are gained. The results from this study show that using the combination of DK and NF90 could strengthen application superiority of each type of nanofiltration membrane and improve the treatment efficiency suitable for treating imidacloprid pesticide wastewater with high concentration and salinity.

Key words: nanofiltration; pesticide wastewater; membrane separation

膜分离技术在处理过程中无相变, 可以在常温下以简单工艺生产优质渗透液, 同时使浓缩液中的污染物资源化。其中纳滤(NF)是一种高效节能的新型膜分离技术^[1], 分离尺寸介于反渗透膜(RO)与超滤膜(UF)之间, 截留相对分子质量(MWCO)在 100~1 000^[2]。纳滤膜表面分离层由聚电解质构成, 而荷电对不同价态离子存在 Donnan 效应, 可选择性截留废水中的无机盐^[3-5]。

应用纳滤膜治理农药废水污染 (废水中溶解性污染物的相对分子质量约 100~500), 可改善或解决常规化学法、稀释生化法的建设运行费用高、处理效果不稳定、污泥处置难等问题, 实现有效分离农药分子及其中间体等有毒有害污染物。目前, 国内外对膜法治理高浓度高盐分农药废水的应用研究较少, 笔者选用 DK 型、NF90 型纳滤膜处理吡虫啉农药废水,

对其适用性与应用效果进行了研究。考察了两种膜对不同料液浓度废水的治理效果与处理效率, 为纳滤膜治理农药废水提供应用方案与数据参考。

1 试验部分

1.1 试验用膜

试验选用的卷式聚酰胺纳滤膜, 分别是美国 Osmincs 公司的 DK4040F (膜面积 8.36 m²) 和美国 FilmTec 公司的 NF90-4040 (膜面积 7.6 m²)。DK 型膜是针对物料浓缩、高浓度废水处理研发的 D 系列 NF 膜, 截留相对分子质量 150~300, 三层复合膜的结构设计使其具有更厚的平行浓水流道度、更光滑的膜表面、更好的抗污染能力, 对二价、多价阴离子优先截留 (截留率 > 95%), 单价离子则透过膜 (截留率 > 30%) 不产生渗透压, 所以可在比反渗透膜系统低的操作压力下运行。NF90 型膜采用 FT30 膜片技

术,截留相对分子质量 100(接近反渗透膜),能高效去除盐分、硝酸根、杀虫剂、除草剂和 TOC,对单价、多价离子的截留率分别>90%、>95%,具有进水流道宽、耐污染、耐清洗、脱盐层更厚、寿命长、稳定性好等优点。

1.2 试验装置

试验装置如图 1 所示,其中膜处理单元采用一级一段的错流过滤方式运行。废水由增压泵提升,经滤芯式压力过滤器(孔径<5 μm)、高压泵进入纳滤膜。收集渗透液,循环浓缩液,批处理产水率约 50%~90%。由热交换器调节进水水温在 25~30 ℃,循环流量 2 000 L/h。试验期间,两种纳滤膜在不同料液浓度下处理农药废水,比较分离效果,确定不同纳滤膜处理农药废水的去除规律与其适用范围,优化纳滤膜工艺的运行方式。

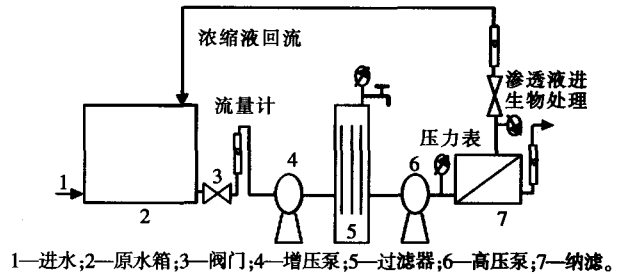


图 1 试验装置

1.3 试验用水

试验用水取自常隆化工有限公司的吡虫啉农药生产废水,该废水主要成分为有机污染物、盐分。吡虫啉是一种低毒、低害、内吸性极强的神经性杀虫剂,应用广泛,原药生产大多采用环戊二烯路线,生产废水主要污染控制指标有 COD、TP、电导率、NH₃-N 等。原废水水质见表 1。

表 1 吡虫啉废水水质

指标	COD/(mg·L ⁻¹)	TP/(mg·L ⁻¹)	电导率/(mS·cm ⁻¹)	NH ₃ -N/(mg·L ⁻¹)	总残渣/(mg·L ⁻¹)	pH
数值	12 000~25 000	700~900	15~25	70~90	26 000~28 000	3~4

1.4 分析项目及方法

COD 采用 5B 型消解仪、5B-6 型速测仪快速测定(重铬酸钾法^[6]校正),TP 用钼锑抗分光光度法^[6],NH₃-N 用纳氏试剂比色法^[6],电导率采用美国哈纳 HI-9033 便携式电导仪测定。

2 结果与讨论

为确定纳滤膜的分离效果与适用范围,将吡虫啉农药废水稀释不同倍数后(10、5、3、2、1 倍)分别处理。由于进水在批处理过程中不断浓缩,膜面污染也逐渐加重,运行 1 h 后出水渗透液膜通量较稳定,此时取水样检测。

2.1 DK 型纳滤膜分离效果

DK 膜在不同料液浓度下对 COD、TP、NH₃-N、电导率的去除率见图 2。高浓度吡虫啉农药废水在膜面形成较大渗透压力,当操作压力大于该最小渗透压时,纳滤膜系统才能产出稳定的渗透液。DK 型纳滤膜在最小操作压力为 1 MPa 时,原废水经分离产生渗透液膜通量为 12 L/(m²·h)。

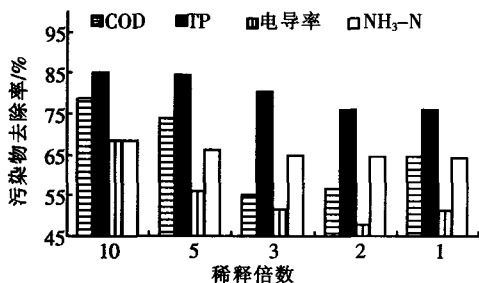


图 2 进料浓度对 DK 膜去除污染物的影响

由图 2 可见,随进料料液浓度的上升,DK 型纳滤膜对各种污染物的去除率均略有下降。当料液以实际浓度(倍数为 1)进水,COD 约为 16 000 mg/L,去除率约 65%;进料浓度对 TP 和 NH₃-N 的去除率影响较小,最大降幅也不超过 10%;对电导率的去除率随进料料液电导率的上升而明显下降,对原废水的电导率去除率仅 50%。DK 膜对废水中有机污染物有明显去除效果,但去除率有限,出水中污染物浓度仍较高,经批处理,渗透液产水率可达 85%。

由于 Donnan 平衡作用,随废水中离子浓度的增加,膜面上的固定基团与同电荷的离子之间的 Donnan 排斥效应减弱,DK 膜对盐的截留率随着盐浓度的增加而下降,产水通量因为膜污染趋势的增强和废水溶液黏度的变大而下降至初始膜通量的 50%。DK 膜能将农药有机物与盐分分离,实现浓缩液和渗透液分别处理。废水中 50% 的盐分透过膜进入渗透液,降低了废水的腐蚀势,方便浓缩液的回收或进一步处理(如化学法、湿式氧化法、高温焚烧等)^[7]。DK 膜的截留相对分子质量在 150~300 范围内,对废水中大量小分子物质分离不彻底,渗透液中仍含有高浓度小分子污染物,以至出水 COD 及盐分仍较高,不适宜直接进生化处理,可见 DK 膜的膜通量稳定,但去除效率有限。

2.2 NF90 型纳滤膜分离效果

NF90 膜在不同料液浓度下对 COD、TP、NH₃-N、

电导率的去除率见图3。在1.2 MPa的操作压力下, NF90膜分离原废水产生的渗透液通量为4 L/(m²·h)。由于废水中含盐量较高,渗透压较大,而NF90膜孔相对较细致紧密,所以膜通量较低,实际应用中可通过增大操作压力来提高膜通量,但会增加处理能耗。

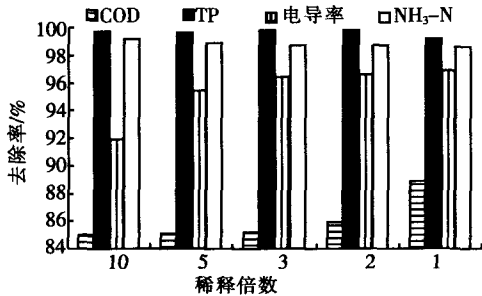


图3 进料浓度对NF90膜去除污染物的影响

由图3可见,料液浓度上升对NF90膜去除污染物的效果影响不大,渗透液水质始终优于DK型纳滤膜,但膜通量衰减明显,批处理后渗透液产水率较低,仅50%。NF90膜的分离尺寸接近反渗透膜,对单价、多价盐离子的截留率均>90%。在不同料液浓度下NF90膜对COD、NH₃-N、TP、电导率的去除率分别>85%、>98%、>99%、>95%。对电导率的去除率随浓度增加而略有上升,趋近于97%。

NF90膜的膜通量与进水COD的关系见图4。

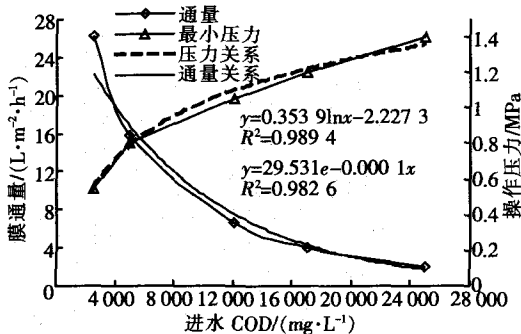


图4 NF90膜膜通量与料液COD的关系

由图4可见,当料液COD<12 000 mg/L时,操作压力<1.1 MPa,渗透液通量快速衰减;料液COD在12 000~25 000 mg/L时,操作压力>1.1 MPa,渗透液通量衰减趋缓慢。膜通量的衰减是由于进水浓度上升、浓差极化层快速形成、膜面溶质的局部浓度增加等因素引起。NF90膜对污染物的去除率较高,但应用于治理高浓度农药废水时,膜通量偏低。当料液COD>12 000 mg/L时,膜通量<7 L/(m²·h),当进水COD<6 000 mg/L时,膜通量>13 L/(m²·h),可见,NF90型纳滤膜仅适于处理中低浓度废水。

2.3 组合纳滤膜分离效果

为发挥不同纳滤膜的应用优势,实现渗透液直接进入生化处理,将DK膜与NF90膜组合使用处理高浓度吡虫啉废水。原废水经一级DK型纳滤膜分离后,收集渗透液进入二级NF90型纳滤膜,一级、二级渗透液产水率均为85%,系统产水率72.25%。操作压力1.0 MPa时,一级膜通量12 L/(m²·h),二级膜通量13 L/(m²·h)。

组合纳滤膜系统对污染物去除率见图5。分离效果达到预期目标,系统对各项污染物的去除率均>94%,出水澄清无色。料液COD约16 000 mg/L,一级、二级渗透液COD分别低于6 000、800 mg/L,达到生化进水要求处理。二级渗透液的NH₃-N、TP、电导率等项目均达到《污水排入城市下水道水质标准》一级排放标准(GB 18918—2002)。组合纳滤膜系统可在较低的操作压力下,连续稳定地处理高浓度废水,并进一步提高系统效率。如此,既发挥了DK膜操作压力低、耐污染的优势,又减轻了NF90膜的处理负荷,使其在治理低浓度农药废水的应用中,显示出良好独特的分离性能。试验通过优化膜工艺运行方式,将分子水平的纳滤膜技术推广应用于高浓度吡虫啉农药废水处理中,具有显著的经济效益、环境生态效益与推广应用价值。

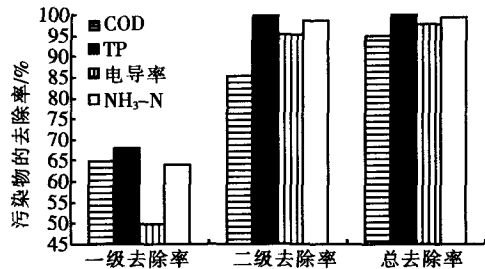


图5 组合膜对各种污染物的去除率

3 结论

(1)试验确定了不同类型纳滤膜的适用条件和应用优势。DK型纳滤膜具有稳定的渗透液膜通量,但去除效率有限,对高浓度农药废水有明显治理效果,渗透液产水率可达85%。DK膜对废水中大量小分子物质截留不彻底,渗透液中仍含有高浓度小分子污染物,以至出水COD及盐分仍较高,不宜直接进入生化处理。

(2)NF90型纳滤膜具有较高的分离效果,渗透液水质较优,但操作压力高、膜通量偏低。当料液COD>12 000 mg/L时,膜通量<7 L/(m²·h);当进水COD<6 000 mg/L时,膜通量<13 L/(m²·h),因此

臭氧对空调冷却水缓蚀作用的试验研究

李梅¹, 刘燕菊²

(1. 山东建筑大学市政与环境工程学院, 山东济南 250101; 2. 山东省城建设计院, 山东济南 250001)

[摘要] 针对中央空调冷却水循环系统中的腐蚀问题, 进行了单独投加臭氧、单独投加缓蚀剂、臭氧及缓蚀剂联合使用三种情况下对空调冷却水的缓蚀试验研究。结果表明, 臭氧单独作用时, 腐蚀速率为 0.14~0.26 mm/a, 缓蚀率为 25%~55%。臭氧与钼酸钠共同作用时, 碳钢的腐蚀速率小于 0.16 mm/a, 缓蚀率大幅度提高, 两者有很好的协同作用。

[关键词] 臭氧; 空调冷却水; 腐蚀; 缓蚀

[中图分类号] TG17 **[文献标识码]** B **[文章编号]** 1005-829X(2009)03-0032-04

Experimental study on the corrosion inhibition effect of ozone on the cooling water in the air-conditioning system

Li Mei¹, Liu Yanju²

(1. School of Municipal and Environmental Engineering, Shandong Jianzhu University, Jinan 250101, China; 2. Shandong Urban Construction and Design Institute, Jinan 250001, China)

Abstract: Aiming at the corrosion problem of the cooling water in the centered air-conditioning system, experiments have been carried out under the three conditions of adding ozone alone, corrosion inhibitor alone and ozone combined with corrosion inhibitor. The results show that when ozone is added alone, the corrosion rate is between 0.14~0.26 mm/a, and the corrosion inhibition rate is between 25%~55% and when ozone combined with sodium molybdate is added, the corrosion rate of carbon steel is below 0.16 mm/a, corrosion inhibition rate increases greatly. The two of them have a good synergistic effect.

Key words: ozone; air-conditioning cooling water; corrosion; corrosion inhibition

空调冷却水循环系统中存在着设备腐蚀问题, 防止腐蚀常采用化学方法, 如加入磷酸盐、六偏磷

[基金项目] 建设部研究开发项目(2007-K1-39)

NF90 型纳滤膜仅适于处理中低浓度废水。

(3) 纳滤膜是分子水平的处理技术, 膜孔较精细, 如果能充分发挥膜对有机物、盐分的截留效率便可将纳滤膜技术应用到高浓度农药废水的治理中。DK 型与 NF90 型纳滤膜的组合系统可在较低的操作压力下, 充分发挥不同膜的应用优势, 以较低的运行成本获得稳定的治理效果和较高的处理效率, 对各种污染物去除率均 >94%, 系统产水率 >70%。

[参考文献]

- [1] 高从培, 陈益棠. 纳滤膜及其应用[J]. 中国有色金属学报, 2004, 14(增刊):310-316.
- [2] Braeken L, Ramaekers R, Zhang Y, et al. Influence of hydrophobicity on retention in nanofiltration of aqueous solutions containing organic compounds[J]. Journal of Membrane Science, 2005, 252(1/2):195-203.

- [3] 王玉红, 苏保卫, 徐佳, 等. 纳滤膜脱盐性能及其在海水软化中应用的研究[J]. 工业水处理, 2006, 26(2):46-49.
- [4] 张显球, 张林生, 杜明霞. 纳滤去除水中的有害离子[J]. 水处理技术, 2006, 32(1):6-9.
- [5] Szymczyk A, Fatin-Rouge N, Fievet P, et al. Identification of dielectric effects in nanofiltration of metallic salts[J]. Journal of Membrane Science, 2007, 287(1):102-110.
- [6] 国家环保总局. 水和废水监测分析方法[M]. 4 版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002:211.
- [7] 蔡惠如, 高从培. 纳滤技术治理染料废水的尝试[J]. 环境工程, 2002, 20(1):24-25.

[作者简介] 杨青(1981—), 2006 级东南大学博士研究生。电话: 13645186067, E-mail: yangqingqiu@163.com。

[收稿日期] 2008-11-24(修改稿)