

含盐废水电渗析膜分离处理工艺研究

刘启明¹, 田清华¹, 马建华¹, 姚雅娴^{1,2}, 林建清¹, 张亚平¹, 巫晶晶¹

1. 集美大学生物工程学院, 集美大学环境工程研究所, 福建 厦门 361021; 2. 福建安井食品股份有限公司, 福建 厦门 361026

摘要: 在水资源日益紧张、含盐废水排放量日益增多的大趋势下, 寻求经济有效的含盐废水处理技术已成为重要的研究课题。以厦门某食品企业水产品加工腌泡环节含盐废水为研究对象。含盐废水经氨水沉淀、离子交换树脂软化处理, 废水中钙镁离子被有效脱除, 出水钙镁质量浓度已经降为 $10.4 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 达到软水水质标准。软化后的废水经 4% 聚丙烯酰胺 (PAM) 絮凝并通过活性炭吸附, 污染密度指数值 (SDI) 降低至 0.41, 完全达到膜分离装置进水水质的要求。预处理液再经电渗析膜进一步浓缩分离后, 氯化钠质量浓度可由 $7351 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 提升到 $78156 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 对盐分浓缩了 10 倍以上, 达到废水和盐分的处理回收利用。本处理工艺流程简洁, 药耗少、能耗低, 比较适合小规模含盐废水的综合处理。

关键词: 含盐废水; 软化; 絮凝; 污染密度指数 (SDI); 电渗析膜

中图分类号: X703

文献标志码: A

文章编号: 1674-5906 (2012) 09-1604-04

引用格式: 刘启明, 田清华, 马建华, 姚雅娴, 林建清, 张亚平, 巫晶晶. 含盐废水电渗析膜分离处理工艺研究[J]. 生态环境学报, 2012, 21(9): 1604-1607.

LIU Qiming, TIAN Qinghua, MA Jianhua, YAO Yaxian, LIN Jianqing, ZHANG Yaping, WU Jingjing. Study on electro dialysis membrane separation technology of salinity wastewater [J]. Ecology and Environmental Sciences, 2012, 21(9): 1604-1607.

含盐废水是指水体中总含盐量 (以 NaCl 含量计) 大于 1% 的废水, 主要包括含盐工业废水、含盐生活污水和其他含盐废水等^[1]。目前, 在工农业生产各领域 (化工、印染、农药、采油、食品加工、水产养殖等) 和居民生活中, 含盐废水的排放量正日益增加, 对普通污水处理系统和自然水体造成了很大的环境压力。含盐废水处理有蒸馏、分步沉淀等传统物化处理法^[2-3], 好氧颗粒污泥、生物滤池等生物处理法^[4-7], 也有物化-生化组合处理方法^[8-9]。随着膜工艺技术的逐步提高, 含盐废水的膜分离处理方法正受到越来越多的关注^[10-15]。膜分离方法包括电渗析膜、微滤膜、超滤膜、反渗透膜等工艺类型, 由于膜装备的特殊性, 一般需要对来水进行预处理, 以防止膜面受损、膜孔堵塞等影响膜系统正常运行的故障出现。预处理过程中的一个重要指标是表征膜系统进水水质的污染密度指数 (SDI), 它综合反映了进水中悬浮物质和胶体物质的浓度和过滤特性^[16]。膜系统在原水的 SDI 值 < 1 的情况下, 运行基本没有影响; SDI 值为 1-3 的情况下, 运行过程中需常清洗膜。SDI 值为 3-5 的情况下, 堵塞问题已经会影响膜系统的正常运行操作。SDI 值 > 5 的原水, 膜系统基本不能运行。

在水资源日益紧张、含盐废水排放量日益增多

的大趋势下, 寻求经济有效的含盐废水处理技术已成为重要的研究课题^[17-18]。本论文以厦门某食品企业水产品加工腌泡环节含盐废水为研究对象, 利用沉淀法和离子交换法对含盐废水进行了软化处理、絮凝吸附工艺降低污染密度指数 (SDI) 等预处理方法, 以满足进一步膜分离进水水质的要求。预处理液再经电渗析膜进一步浓缩后, 达到废水和盐分的处理回收利用。

1 实验和方法

主体实验流程如图 1 所示, 包括使用氨水沉淀法和树脂离子交换法对含盐废水作软化处理, 然后使用 PAM 絮凝法和活性炭吸附法降低水体的污染密度指数 (SDI), 再经电渗析膜进一步浓缩分离等步骤。

废水盐度使用盐度检测仪 (WY100Y) 直接测定。钙镁离子质量浓度 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 使用铬黑 T 指示剂 EDTA 滴定法。NaCl 质量浓度 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 以 K_2CrO_4 作指示剂, 用 AgNO_3 标准溶液滴定。溶液电导率及 pH 值使用电导仪 (DDS-12a) 及酸度计 (FE20) 测定。废水 COD 值 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 采用重铬酸钾法, 将水样经硫酸银充分沉淀 Cl^- 以消除干扰后测定。测定 SDI 值的标准方法是测量在 30 psi 给水压力下用 $0.45 \mu\text{m}$ 微滤膜过滤一定量的原水所需要的时间,

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51004053); 李尚大集美大学学科建设基金项目 (ZC2011015)

作者简介: 刘启明 (1973 年生), 副教授, 博士, 从事环境科学与工程研究工作 E-mail: liuqm@jmu.edu.cn

收稿日期: 2012-07-23

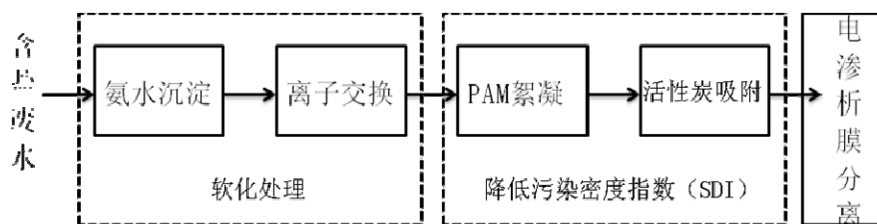


图1 实验流程图

Fig. 1 Schematic diagram of Experiment

具体由以下公式给出：

$$SDI = \frac{P_{30}}{T_i} = \frac{100 \times (1 - \frac{T_i}{T_i})}{T_i} \quad (1)$$

式中：SDI——污染密度指数。

P_{30} ——在 30 psi (约 2 个大气压) 给水压力下的滤膜堵塞百分数。

T_i ——第 1 次取样所需时间。

T_i ——15 min (或更短的时间) 以后取样所需时间。

试验数据采用 Excel 2007 和 SPSS 18.0 软件进行统计分析。

2 结果与讨论

2.1 含盐废水的软化

本实验含盐废水来自厦门某食品企业水产品加工腌泡环节，无机盐 NaCl 含量高，且钙镁离子也有一定比例，废水硬度较大，容易使后续膜处理装置形成膜面结垢。相关水质参数如表 1 所示。

表 1 含盐废水基本水质参数

Table 1 The parameters of salinity wastewater

参数	pH 值	$\rho(\text{COD})/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	电导率	$\rho(\text{钙镁})/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	$\rho(\text{NaCl})/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$
数值	4.12	184.8	0.582×10^5	116.8	7351

氨水作为弱碱性溶液，在软化沉淀过程中没有试剂残留问题，且成本低廉。因此本实验先使用氨水沉淀去除部分钙镁，添加比例由前期实验得出 8% 为最优经济浓度。经氨水沉淀处理后的废水再通过离子交换树脂进一步深度软化。如图 2 所示，原含盐废水钙镁离子含量为 $116.8 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，接近高硬度水质标准 ($120\sim 180 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)。经过氨水沉淀后，钙镁离子质量浓度降到 $46.1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，达到轻硬度水质标准 ($17.1\sim 60 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)。再经过离子交换处理，出水中的钙镁质量浓度已经降为 $10.4 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，达到软水水质标准 ($0\sim 17.1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)。对含盐废水的软化效果非常明显。

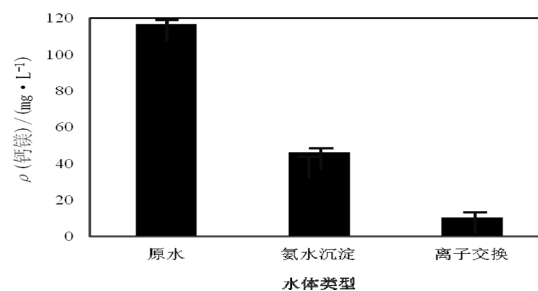


图 2 含盐废水经氨水沉淀和离子交换处理后 $\rho(\text{钙镁})/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$ 对比
Fig. 2 The calcium and magnesium content of salinity wastewater after be softened by ammonia precipitation and ion exchange

2.2 降低 SDI 值

本实验降低 SDI 的方法是：先使用聚丙烯酰胺 (PAM) 絮凝，再通过活性炭吸附以达到降低 SDI 值的要求。有机絮凝剂 PAM 处理废水有凝聚速度快，用量少，絮凝体粒大强韧，效果较好的优点。综合考虑成本核算及后续工艺中絮凝剂残留等问题，由前期实验确定 PAM 的添加量为 4‰，絮凝时间为 10 min。经絮凝处理后再通过活性炭过滤，如表 2 所示，含盐废水 SDI 值由 3.67 降至 0.41，完全达到膜分离装置进水水质的要求。

表 2 不同活性炭吸附时间对应的 SDI 值

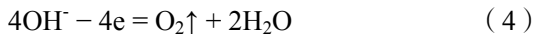
Table 2 The SDI values of salinity wastewater in different activated carbon adsorption time

吸附时间/min	0	5	10	15	20	25	30
SDI 值	3.67	1.83	1.25	0.83	0.68	0.51	0.41

2.3 电渗析膜分离

电渗析膜脱盐 (NaCl) 的基本原理是在外加直流电场的作用下，水中离子迁移，即阳离子向阴极移动，阴离子向阳极移动。利用膜的选择透过性，即阳膜只允许阳离子通过，而把阴离子截留下来；阴膜只容许阴离子通过，而把阳离子截留。使水中阴、阳离子作定向迁移，从而达到离子从水中分离的目的。

在阳极上发生的电化学反应为:



在阳极上发生的电化学反应为:



随着电渗析膜运行时间的增长,膜两侧溶液的NaCl浓度差值也逐渐增加。图3表明,电渗析膜分离装置运行180 min后,可使含盐废水NaCl质量浓度从最初的7351 mg·L⁻¹提升到78156 mg·L⁻¹,对盐分浓缩了10倍以上,达到对盐分的浓缩回收利用。

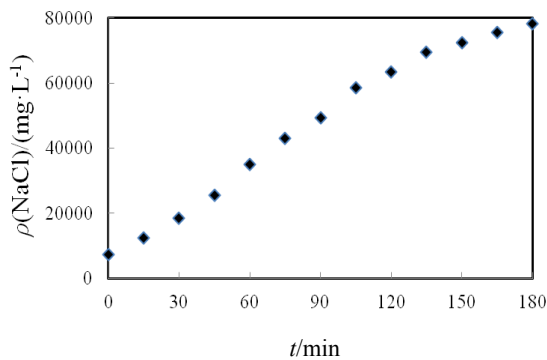


图3 电渗析膜分离装置对含盐废水中的
 $\rho(\text{NaCl})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$ 的浓缩分离效果

Fig. 3 the $\rho(\text{NaCl})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$ values of salinity wastewater treated by electrodesalination membrane separation unit

3 结论

本论文工作包括使用氨水沉淀法和树脂离子交换法对含盐废水作软化处理,然后使用PAM絮凝法和活性炭吸附法降低水体的污染密度指数(SDI),再经电渗析膜进一步对盐分浓缩分离等步骤。(1)经氨水沉淀、离子交换树脂软化处理,废水中钙镁离子被有效脱除,出水钙镁质量浓度已经降为10.4 mg·L⁻¹,达到软水水质标准;(2)软化后的废水经4‰聚丙烯酰胺(PAM)絮凝并通过活性炭吸附,污染密度指数值(SDI)降低至0.41,完全达到膜分离装置进水水质的要求;(3)预处理液再经电渗析膜进一步浓缩分离后,氯化钠质量浓度可从最初的7351 mg·L⁻¹提升到78156 mg·L⁻¹,对

盐分浓缩了10倍以上,达到废水和盐分的处理回收利用。本处理工艺流程简洁,药耗少、能耗低,比较适合小规模含盐废水的综合处理。

参考文献:

- [1] 文湘华, 占新民, 王建龙, 等. 含盐废水的生物处理研究进展[J]. 环境科学, 1999, 20(3): 104-106.
- [2] 张绍坤. 三效蒸发器在高含盐废水处理中的应用[J]. 中国环保产业, 2011, 11: 37-40.
- [3] 郭春梅, 陈进富. 分步沉淀法处理高含盐废水的实验研究[J]. 工业水处理, 2008, 28(3): 43-44.
- [4] 汪善全, 原媛, 孔云华, 等. 好氧颗粒污泥处理高含盐废水研究[J]. 环境科学, 2008, 29(1): 145-151.
- [5] 刘锋, 吴建华, 马向华, 等. 上流式厌氧生物滤池处理高含盐废水的试验研究[J]. 苏州科技学院学报, 2003, 16(2): 34-38.
- [6] 张雨山, 王静, 任华峰, 等. 投加有效微生物强化CAST反应器处理含盐废水[J]. 中国给水排水, 2012, 28(1): 81-87.
- [7] 王岩, 韩利. 含盐废水SBR工艺的快速启动与运行[J]. 环境科学与技术, 2011, 34(12H): 287-290.
- [8] 王卓, 纪逸之. 物化-生化组合工艺在含高盐量、高氨氮量有机废水处理中的应用[J]. 江苏环境科技, 2000, 13(2): 10-13.
- [9] 王宏, 周旭. 一体式膜-生物活性炭法处理高盐度有机废水[J]. 环境污染与防治, 2001, 23(5): 232-234.
- [10] MARROT B, BARRIOS-MARTINEZ A, MOULIN P, et al. Industrial wastewater treatment in a membrane bioreactor: A review [J]. Environmental Progress, 2004, 23(1): 59-68.
- [11] 陈赞, 胡毅, 于海斌. 沸石膜在海水淡化及含盐废水处理中的应用[J]. 工业水处理, 2012, 32(5): 14-17.
- [12] REID E, LIU X, JUDD S J. Effect of high salinity on activated sludge characteristics and membrane permeability in an immersed membrane bioreactor[J]. Journal of Membrane Science, 2006, 283(1/2): 164-171.
- [13] 黄敬. 多项膜生物反应器在含盐废水处理中的应用[J]. 油气田环境保护, 2010, 20(3): 43-46.
- [14] 伊学农, 洪德松, 范彦华. 反渗透处理高含盐废水的实验研究与膜污染分析[J]. 水资源与水工程学报, 2011, 22(2): 109-111.
- [15] LEE K P, ARNOT T C, MATTIA D. A review of reverse osmosis membrane materials for desalination-Development to date and future potential [J]. Journal of Membrane Science, 2011, 370(1/2): 1-22.
- [16] 肖金球, 徐树梅, 高丽燕. 水污染淤积密度指数自动在线测试装置[J]. 传感器技术, 2005, 24(6): 55-57.
- [17] LEFEBVRE O, MOLETTA R. Treatment of organic pollution in industrial saline wastewater: A literature review [J]. Water Research, 2006, 40(20): 3671-3682.
- [18] 雷云, 解庆林, 李艳红. 高盐度废水处理研究进展[J]. 环境科学与管理, 2007, 32(6): 94-98.

Study on electro dialysis membrane separation technology of salinity wastewater

LIU Qiming¹, TIAN Qinghua¹, MA Jianhua¹, YAO Yaxian^{1,2}, LIN Jianqing¹, ZHANG Yaping¹, WU Jingjing¹

1. Institute of Environmental Engineering, Biotechnology Engineering College, Jimei University, Xiamen, Fujian 361021, China;

2. Fujian Anjoy Food Co., Ltd. Xiamen, Fujian 361026, China

Abstract: Many kinds of industrial and agricultural wastewater contain highly concentrated salt. In developing countries, pollution measures frequently need to be based on lower-cost technologies. In this paper, we focused on electro dialysis membrane separation technology of salinity wastewater. Firstly, Salinity wastewater was softened by ammonia precipitation, ion exchange, and calcium and magnesium ions in the wastewater was effectively removed. The calcium and magnesium content has been reduced to 10.4 mg·L⁻¹, meet softener water quality standards. Secondly, the silt density index (SDI) of wastewater was decreased to 0.41 by polyacrylamide (PAM) flocculation and activated carbon adsorption. At last, the salinity wastewater was further treated by electro dialysis membrane separation unit, and the concentration of sodium chloride can be condensed from 7351 mg·L⁻¹ to 78 156 mg·L⁻¹. This method has wide applicable range, high purifying efficiency, low cost and simple technological process.

Key words: Salinity Wastewater; Soften; Flocculation; Silt Density Index (SDI); Electro dialysis Membrane