

应用于电镀废水处理的反渗透膜的化学清洗

严海琳¹, 张显球², 杜明霞², 杨 柳², 王风贺²

(1 南京师范大学学报编辑部, 江苏 南京 210097)

(2 南京师范大学动力工程学院, 江苏 南京 210042)

[摘要] 反渗透在污水深度处理与回用方面应用前景广阔, 膜污染的控制问题是该项技术发展的限制因素. 化学清洗是控制膜污染的主要方法之一. 对应用于电镀废水处理的反渗透装置, 首先采用 1% 盐酸清洗去除重金属污染, 再采用 1% NaOH 和 0.025% 十二烷基苯磺酸钠 (SDS) 混合清洗液进行碱洗去除膜面的有机污染物, 最后采用浓度为 50 mg/L 的非氧化性杀菌剂 2,2-双溴代-3-次氨基-丙酰胺 (DBNPA) 清洗生物污染. 清洗后, 该装置在 0.5 MPa 下的膜通量由清洗前的 $13.9 \text{ L/m}^2 \cdot \text{h}$ 提高到 $28.3 \text{ L/m}^2 \cdot \text{h}$, 膜通量恢复到初期的 89.4%; 清洗过程的监测结果表明反渗透处理电镀废水时, 重金属离子易吸附 (沉积) 是膜污染最主要因素.

[关键词] 化学清洗, 反渗透膜, 膜污染, 电镀废水

[中图分类号] TQ 028.8 [文献标识码] A [文章编号] 1001-4616(2010)02-0050-04

Chemical Cleaning of Reverse Osmosis Membrane for Treating Electroplating Wastewater

Yan Hailin¹, Zhang Xianqiu², Du Minxia², Yang Liu², Wang Fenghe²

(1 Editorial Board of Journal of Nanjing Normal University, Nanjing Normal University, Nanjing 210097, China)

(2 School of Power Engineering, Nanjing Normal University, Nanjing 210042, China)

Abstract As an advanced watertreatment technology, reverse osmosis (RO) is increasingly used in wastewater deep treatment or wastewater reuse. But a key point is the control of membrane fouling. Chemical cleaning is an efficient method for controlling membrane fouling. A mini-type RO equipment, which was used for treating electroplating wastewater for a long time, was cleaned firstly with 1% HCl, then with 1% NaOH and 0.025% Na-SDS solution, finally with 50 mg/L DBNPA. After cleaning, the permeate flux increased from $13.9 \text{ L/m}^2 \cdot \text{h}$ to $28.3 \text{ L/m}^2 \cdot \text{h}$ with the operation pressure at 0.5 MPa. In addition, analyzed results showed that when RO was used on treating electroplating wastewater, the main factor that caused membrane fouling was heavy metal easily adsorbed on surface of membrane.

Key words chemical cleaning, reverse osmosis membrane, membrane fouling, electroplating wastewater

反渗透膜分离技术作为当今先进的水处理技术, 具有无相变、组件化、流程简单、操作方便等优点, 在废水深度处理与回用技术领域应用越来越广泛^[1-5]. 由于废水成分复杂并且杂质浓度较高, 与处理天然水相比, 膜更易受到污染. 因此, 控制膜污染也就成为反渗透在废水处理中的关键问题之一.

膜污染控制除减轻浓差极化及加强预处理等手段以外, 采用化学清洗也是有效的膜污染控制方法^[6-11]. 化学清洗所用的药剂通常有氧化剂 (NaOCl , Cl_2 , H_2O_2 , O_3), 还原剂 (如 HCHO), 螯合剂 (EDTA、六偏磷酸钠), 酸 (HNO_3 , H_3PO_4 , HCl , H_2SO_4 , 草酸、柠檬酸), 碱 (NaOH , NH_4OH), 有机溶剂 (乙醇)、表面活性剂 (如十二烷基苯磺酸钠、吐温 80, Triton X-100 等)、酶 (能水解蛋白质的含酶清洗剂) 等^[12]. 一般情况下, 水处理特别是废水处理过程中的膜污染涉及结垢、有机污染及生物污染等综合污染, 单一的清洗方法难以奏效, 往往采用多种药液按一定顺序分步清洗, 才能达到较理想的效果.

本文对应用于电镀废水处理的小型反渗透装置进行了化学清洗, 并取得了较满意的效果.

收稿日期: 2010-03-09

基金项目: 国家“太湖水专项”资助项目 (2008ZX07101).

通讯联系人: 张显球, 博士, 副教授, 研究方向: 水处理技术. E-mail: zhangxianqiu@njnu.edu.cn

1 反渗透装置及膜污染情况

反渗透系统装置见图 1。反渗透膜为海德能 ESPA 2-4040 超低压反渗透膜,膜材质为聚酰胺,有效膜面积 7.9 m^2 ,最高进水温度 $45\text{ }^\circ\text{C}$,标称脱盐率 99.5%。

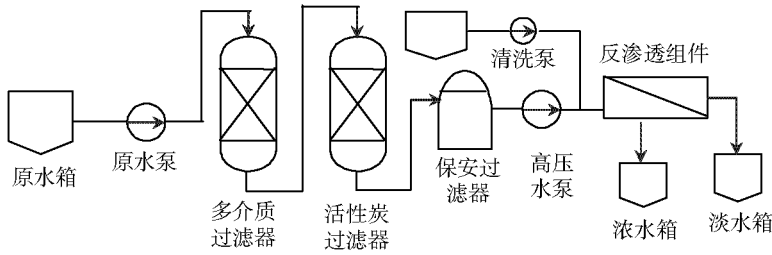


图 1 应用于电镀废水反渗透装置工艺流程图

Fig.1 Reverse osmosis experimental device

该装置主要用于电镀废水的实验研究。每次实验结束后只是用自来水进行简单水冲洗,近一年的运行过程中没有进行化学清洗。与初始运行状况相比较,产水电导率基本稳定在 $3\sim 5\text{ }\mu\text{S/cm}$,脱盐率基本不变。但是在相同操作压力 0.5 MPa 下,膜通量由初始运行时的 $31.6\text{ L/m}^2\cdot\text{h}$ 下降到 $13.9\text{ L/m}^2\cdot\text{h}$,下降了 55.8%,表明膜污染严重,有必要进行化学清洗,以恢复膜的产水能力。

2 清洗实验

2.1 清洗实验方案

考虑到本次清洗的反渗透装置主要用于处理含 Cu 、 Zn 、 Ni 等重金属的电镀废水,引起膜污染的主要因素可能是: (1)废水中的重金属离子容易在膜面形成 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 等沉积物; (2)电镀废水中的有机物可在膜面吸附形成有机污染等; (3)废水中的微生物也可在膜面生长繁殖引起生物污染。针对这些污染,拟先采用以去除重金属污染,再采用碱洗去除膜面的有机物,最后采用杀菌剂清除生物污染。根据海德能公司提供的技术导则^[13],一方面酸洗时 pH 不能过低,另一方面本反渗透装置的污染特别涉及重金属沉积物的污染,酸浓度不宜过低,综合考虑两方面的因素,酸洗时 HCl 的浓度确定为 1%;清除有机污染根据导则的推荐方法采用 1% NaOH 和 0.025% 十二烷基苯磺酸钠 (Na-SDS) 混合清洗液; DBN-PA 可采用 50 mg/L 。由于 ESPA 2-4040 反渗透膜为聚酰胺复合膜,膜表面呈一定的负电特性,为避免清洗剂在膜面吸附形成新的污染,应避免使用阳离子型的表面活性剂和杀菌剂。

2.2 分析仪器

重金属离子采用原子吸收分光光度计(北京谱析 TAS986)测定;电导率采用 DDS-11A 型电导率仪(上海分析仪器二厂)测定^[14]。

2.3 清洗实验步骤

整个清洗过程中,清洗液采用低压(小于 0.2 MPa)方式进液,以不会产生明显的渗透产水为宜,以便最大限度地防止污垢再次沉淀到膜表面。实验采用无跨膜压差清洗,通过关小淡水管阀门做到背压,这时膜通量接近 $0\text{ L/m}^2\cdot\text{h}$ 可防止清洗剂对膜造成新的污染。具体清洗过程如下:

(1) 反渗透系统容积的确定:反渗透清洗系统容积包括清洗箱有效容积 30 L、压力容器容积 8 L 以及连接管道容积 7 L,共计 45 L。

(2) 在清洗箱中配制 30 L 浓度为 1.5% HCl 清洗液,使系统的 HCl 浓度达到 1%,低压循环清洗 1 h。在酸洗过程中,分别在 10 min、20 min、30 min、45 min、60 min 时刻采样,分析清洗液中重金属盐浓度。

(3) 用自来水对系统中的清洗液置换,每隔 5~10 min 测定系统进水与冲洗排水的 pH 值,直至两者相差在 0.5 单位内,停止冲洗。

(4) 酸洗效果的检验:将自来水置于原水箱中,将操作压力调节在 0.5 MPa 运行稳定后,测量产水流量和电导率,并计算膜通量和脱盐率。

(5) 在清洗箱中配制 30 L 的分别含 1.5% NaOH 和 0.0375% SDS 的混合清洗液,使系统的清洗液中

NaOH 的最终浓度为 1%，SDS 最终浓度为 0.025%。低压循环清洗 1h。

(6) 用自来水对系统中的清洗液置换，每隔 5 min~10 min 测定系统进水与冲洗排水的 pH 值，直至两者相差在 0.5 单位内，停止冲洗。

(7) 碱洗效果的检验：采用自来水为水样，操作压力调节在 0.5 MPa 运行稳定后，测量产水流量和电导率，并计算膜通量和脱盐率。

(8) 在清洗箱中配制 30 L 浓度为 75 mg/L 的非氧化性杀菌剂 2,2-双溴代-3-次氨基 丙酰胺 (DBNPA) 溶液，使系统的清洗液中 DBNPA 的最终浓度为 50 mg/L，无压差循环清洗 1 h。

(9) 用自来水对系统中的清洗液置换 0.5 h。

(10) 清洗结果检验：采用自来水为水样，操作压力调节在 0.5 MPa 运行稳定后，测量产水流量和电导率，并计算膜通量和脱盐率。

3 清洗结果与分析

(1) 酸洗过程重金属离子的监测

在酸洗过程中所采集的循环清洗液样品经过原子吸收分光光度计测定，其中所含的重金属盐主要为镍盐、锌盐和铜盐，其浓度变化如图 2 所示。

由图 2 可知，在酸洗过程中，反渗透膜上所吸附的镍、锌和铜等重金属沉积物随着酸洗的进行不断溶解。在循环清洗 45 min 后，溶液中金属盐的浓度基本不再增加，达到稳定状态。因此，酸洗的循环时间需控制在 45 min 以上。

(2) 清洗效果

在压力同样为 0.5 MPa 下，清洗效果见表 1。

从表 1 可看出，清洗前，产水流量只有初始运行的 44.2%；酸洗后，产水流量提升到初始运行的 70.7%；继续碱洗后，产水流量便提升到 84.9%；最后用杀菌剂进行杀菌清洗后，膜通量达到 89.4%。这表明所采用的清洗是有效的。在整个实验中，产水电导率基本不变，脱盐率保持在 98.5% 以上，脱盐性能无明显恶化。同时，从表 1 可以看出，酸洗后膜通量大幅提升，表明应用于电镀废水处理的反渗透膜易受到 Zn、Cu 及 Ni 等重金属的污染，酸洗对于该类膜污染有较好的效果；碱洗能进一步提高膜通量，说明电镀废水中的有机物在膜表面吸附也会造成一定的污染；而 DBNPA 作为杀菌剂可使反渗透膜上的生物污染得到进一步去除。

4 结论

采用“HC 酸洗—NaOH 和 Na-SD 混合液碱洗—DBNPA 杀菌”清洗工艺对应用于电镀废水处理的小型反渗透膜装置进行化学清洗，可将该装置在 0.5 MPa 下的渗透流量由清洗前的 13.9 L/m²·h 提高到 28.3 L/m²·h，膜通量恢复到初期的 89.4%，取得了良好的清洗效果。应用反渗透处理电镀废水时，重金属离子易吸附（沉积）是膜污染的主要因素，应定期进行化学清洗，避免产水能力过快下降，保障系统稳定运行。

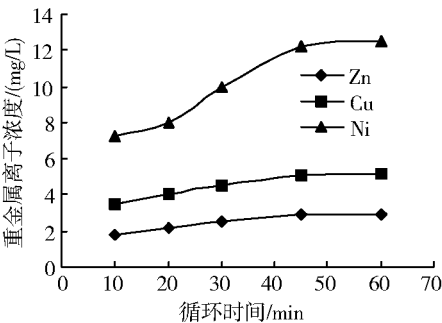


图 2 循环清洗液中重金属盐的浓度
Fig.2 Concentration of heavy metal in cycle cleaning liquid

表 1 清洗前、后膜的膜通量及电导率
Table 1 The permeate flux and conductivity before and behind cleaning

	膜通量 / (L/m ² ·h)	电导率 / (μs/cm)	脱盐率 /%
运行初期	31.6	3.35	98.8
清洗前	13.9	4.05	98.5
酸洗后	22.4	4.12	98.5
碱洗后	26.7	3.96	98.5
杀菌清洗后	28.3	3.78	98.6

[参考文献]

[1] 马楫, 林振锋, 陈茂林, 等. 纳滤反渗透组合膜工艺在电镀废水处理回用中的应用研究 [J]. 环境保护, 2008, 404 (9B): 72-73.

- [2] 徐竟成,朱清漪,李光明,等. 印染废水微滤-反渗透工艺深度处理研究[J]. 印染, 2008(5): 24-27.
- [3] Zhang R J. Membrane technology and water treatment in environmental protection[J]. Membrane Science and Technology, 2001, 1(21): 25-29.
- [4] 李健秀,王建刚,邱俊,等. 超滤-反渗透集成工艺处理玉米酒糟废水[J]. 化学工程, 2007, 35(8): 42-44.
- [5] Zhong Changning Xu Zhenliang Fang X hui Treatment of acid mine drainage by ultra low-pressure reverse osmosis and nanofiltration [J]. Environmental Engineering Science 2007, 24 (9): 1297-1306
- [6] 李福勤,杨久坡,谷宏旺,等. 深度处理污染河水的反渗透膜污染特性与防治[J]. 中国给水排水, 2006, 22(20): 90-92
- [7] 钟常明,秦晓海,许振良. 超低压反渗透膜处理矿山酸性废水膜污染及清洗的研究[J]. 水处理技术, 2009, 35(5): 107-110
- [8] 刘昌胜,邬行彦,潘德维,等. 膜的污染及其清洗[J]. 膜科学与技术, 1996 16(2): 25-30
- [9] 吉卫. 膜污染与清洗[J]. 清洗世界, 2006, 22(11): 37-41
- [10] Chen K, Song L F, Ong L F, et al The development of membrane fouling in full scale RO processes[J]. Journal of Membrane Science, 2004, 232 63-72
- [11] 马丽萍. 反渗透膜的污染与清洗[J]. 石油化工应用, 2006 26(4): 46-49.
- [12] 王晓琳. 膜的污染和劣化及其防治对策[J]. 工业水处理, 2001 21(9): 1-5.
- [13] 海德能公司. 反渗透和纳滤系统的清洗[EB/OL]. [2009-08-11]. [http //www. hydranautics. cn/news/manage/upbad/upfiles/20076199135. pdf](http://www.hydranautics.cn/news/manage/upbad/upfiles/20076199135.pdf)
- [14] 国家环保局水和废水监测分析方法编委会. 水和废水监测分析方法[M]. 4版. 北京: 中国环境科学出版社, 2004

[责任编辑: 顾晓天]

(上接第 49页)

- [7] 唐乾,郑学仿,王静云,等. 可见光谱法研究肌红蛋白血红素铁与金属离子相互作用(I) [J]. 光谱学与光谱分析, 2009, 29(7): 1958-1961.
- [8] Lakowicz J R. Principles of Fluorescence Spectroscopy[M]. New York: Plenum Press, 1983: 341.
- [9] 何文英,姚小军,刘鹏军,等. 分子模拟与光谱法研究愈创木酚和人免疫球蛋白的键合[J]. 中国科学 B辑: 化学, 2007, 37(1): 54-63.
- [10] 袁道琴,冯素玲,崔凤灵. 甘草酸二铵与牛血清白蛋白相互作用的光谱[J]. 应用化学, 2009, 26(8): 918-922
- [11] Lakowicz J R, Weber G. Quenching of fluorescence by oxygen-probe for structural fluctuations in macromolecules[J]. Biochemistry, 1973 12(21): 4161-4170.
- [12] Zhou JH, Wu XH, Gu XT, et al Spectroscopic studies on the interaction of hypocrellin A and hemoglobin[J]. Spectrochimica Acta Part A, 2009 72(1): 151-155
- [13] Klotz IM, JeanM. The binding of organic ions by proteins effect of temperature[J]. J Am Chem Soc, 1949, 71(3): 847-851.
- [14] Nemethy G, Scheraga H A. The structure of water and hydrophobic bonding in proteins[J]. J Phys Chem, 1962, 66(10): 1773-1789.
- [15] 吴晓红,周家宏,顾晓天,等. 竹红菌甲素与肌红蛋白和血红蛋白相互作用的同步荧光光谱研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2006, 26(12): 2287-2290

[责任编辑: 顾晓天]