

应用聚砜膜反渗透装置处理草浆造纸废水*

杨绮联、徐 星、赵小玲、黄维夷、王 英

(中国科学院兰州沙漠研究所)

为了寻求草浆黑液的处理方法,曾设想以超滤技术浓缩分离代替蒸发,分离其中游离碱回用,浓缩有机物用作粘合剂,以达到黑液不出厂的目的。1975年与兰州造纸厂共同进行三年的试验,1977年与上海轻工业研究所共同应用反渗透超滤技术对草浆中段废水进行处理。

实 验 部 分

1. 薄膜配方及制作条件: 膜材料选用上海天山塑料厂生产的聚砜(PS),比粘度为0.65,溶剂为二甲基甲酰胺(DMF),添加剂为乙二醇甲醚^[1]。配方及制膜条件列于表1。制膜装置见图1所示。

表 1 薄膜配方及制膜条件

项 目 名 称	配 方	铸膜条件	效 果	
			操作条件	分离效果
内压膜	聚砜: 二甲基甲酰胺 乙二醇甲醚 =27:100:4	蒸发时间: 10" 1" 胶液温度: 40℃ 60—70℃ 室 温: 28℃ 25℃ 相对湿度: 30%以下 55%	压 力: 20 kg/cm ² 温 度: 15°—20℃ 膜 面 积: 0.6m ² 料液浓度: 150g/l	有机去除率: 98% (比色) 无机透过率: 80% 产率: 360 升/米 ² ·日
外压膜	聚砜: 二甲基甲酰胺: 乙二醇甲醚 =15:100:4	蒸发时间: 1" 胶液温度: 30°—40℃ 室 温: 25℃ 相对湿度: 30%	压 力: 10—12 kg/cm ² 温 度: 15°—20℃ 膜 面 积: 0.08m ² 料液浓度: 100g/l	有机去除率: 90% 无机透过率: 80% 产率: 250 升/米 ² ·日
备注	1. 上述配方选择应用单柱塞高压泵进行。内压膜薄膜剪开,装入压力罐内进行,压力罐顶部加导流板,以加大流速。 2. 凝胶时间: 内压膜为3小时,外压膜为半小时。			

2. 组件: 由玻璃钢支撑管,多孔聚氯乙烯管、花板封头、盐水分板、盖板、淡水收集管、半圆卡圈等组成。与登攀-1型淡化器组件结构形式相同^[2]。

3. 装置: 装置由20组内外压7管管束式组件构成。形式与登攀-1型相当^[2]。不同之处该装置为固定式不能移动(图2)。

4. 草浆中段废水处理条件:

(1) 装置: 醋酸纤维膜7管内外压管束式组件^[2]。

(2) 料液: 上海前卫造纸厂短棉绒纸浆中段废水(人工配制),指标见表8。

(3) 料液流速: 2.46米/秒。

(4) 预处理: 料液经120目尼龙布过滤

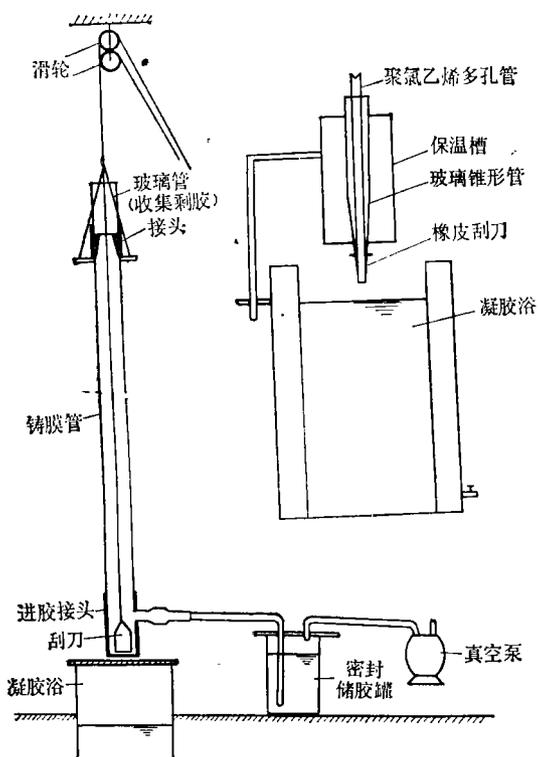


图1 制膜装置示意图

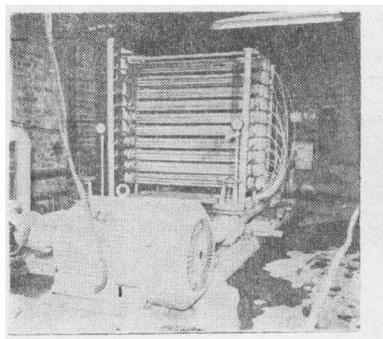


图2 处理装置图

后进入组件。

结果及讨论

1. 膜的性能:

(1) 纯水渗透系数及平均孔径测定。我们测定三种不同配方及不同管径的内压聚砜膜的纯水渗透系数及平均孔径结果如表2。

(2) 分离效果: 用聚砜膜对 Na_2SO_4 与黑液进行了分离效果对比试验, 试验在压力罐内进行, 罐内未加导流板, 得到表3的结

表2 膜的纯水渗透系数及平均孔径

编号	配方 (DMF为二甲基甲酰胺 PS为聚砜 MC为乙二醇甲醚)	管径 (毫米)	纯水渗透系数(K)	平均孔径 (A°)
1-1	DMF:PS:MC = 100:27:4	20	$2.24 \times 10^{-9} - 3.16 \times 10^{-9}$	75-97.4
1-2	DMF:PS:MC = 100:27:4	10	$0.816 \times 10^{-9} - 1.89 \times 10^{-9}$	44.8-74
2-1	DMF:PS:MC = 100:27:16	20	$8.24 \times 10^{-9} - 10.4 \times 10^{-9}$	156.4-172
2-2	DMF:PS:MC = 100:27:16	10	$3.16 \times 10^{-9} - 4.9 \times 10^{-9}$	91.6-126
3-1	DMF:PS:MC = 100:15:4	20	22.4×10^{-9}	230

表3 分离结果

膜号	溶液 指标	Na_2SO_4 (浓度5克/升)			黑液*		
		压力(公斤/平方厘米)	产率(升/平方米·日)	脱盐率(%)	压力(公斤/平方厘米)	产率(升/平方米·日)	有机去除率*(%)
3		0-10	457	40	0-36	218	90以上
16		0-8	697	49	0-36	252	90以上
22		0-8	1220	50	0-36	298	90以上

* 黑液浓度 8 Be, 去除率以比色法进行。

果。由此可见聚砜膜具有一定反渗透性能，但脱盐率较低，适于分离无机碱和有机物。

(3) 膜的化学稳定性：应用醋酸纤维素膜对 pH 10—12 的黑液进行处理，运转 80 小时薄膜即完全水解，乙酰基含量由 38.3% 降为 13.06%，且没有强度。聚砜膜具有良好

的化学稳定性，取薄膜样品浸泡在 1%，5%，10%，40% 氢氧化钠水溶液及浓黑液中，时间达 24 个月之久，未见薄膜性能及结构发生变化。图 3 是兰州化工研究院对聚砜膜的红外光谱测定结果。表 4 是在不同浓度的 NaOH 及黑液中浸泡 24 个月的聚砜膜对黑

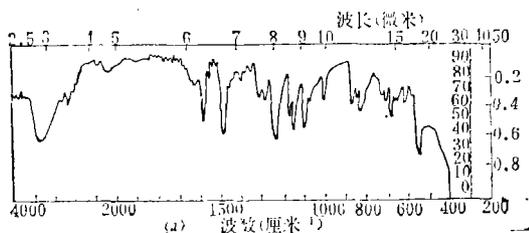


图 3(a) 蒸馏水浸泡 720 天

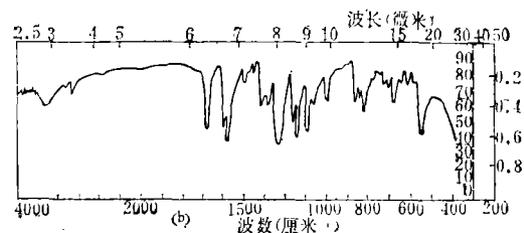


图 3(b) 1.0%NaOH 浸泡 720 天(2 号膜)

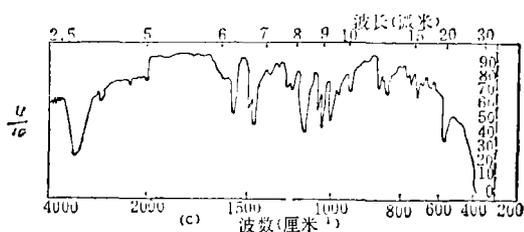


图 3(c) 黑液浸泡 720 天(3 号膜)

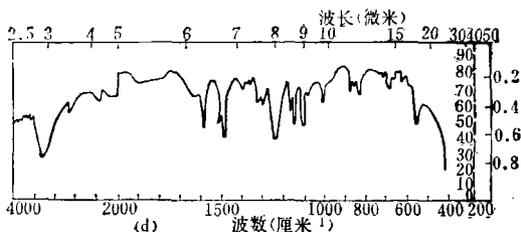


图 3(d) 5%NaOH 水溶液浸泡 720 天

《科学通报》外文版将于 1980 年复刊

《科学通报》是中国科学院主办的综合性自然科学学术刊物。

鉴于近年来国际学术交流日益频繁和我国科学工作者的迫切要求，中国科学院决定于 1980 年 1 月起恢复《科学通报》外文版，刊期暂定为月刊，相当于中文版(半月刊)两期的合刊。

《科学通报》中、外文版的内容，除力求全面、及时地以简报形式扼要报道我国基础科学以及农业、医学和技术科学的基础研究成果外，为了更多、更快地报道阶段性的研究成果，于明年 1 月起另增辟“研究通讯”专栏，只报道研究结果，每篇字数限在 700 字以内。欢迎我国科学工作者踊跃投稿。

读者对象：国内外科学技术工作者。

发行范围：国内外公开发行人。

出版日期：中文版每月十五日、三十日，外文版每月十日在北京出版。

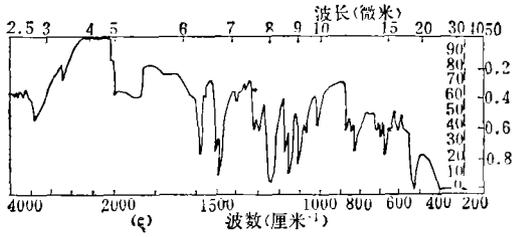


图 3(e) 10%NaOH 水溶液浸泡 720 天

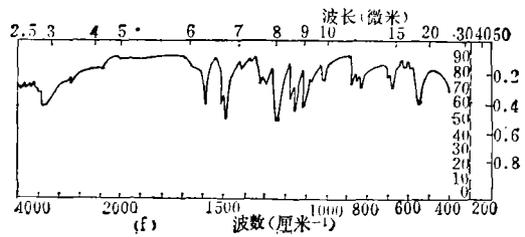


图 3(f) 40%NaOH 浸泡 720 天

液的分离效果。从图 3 和表 4 说明：聚砜抗水解及抗碱性溶液的侵蚀能力极强。

表 4 不同浓度溶液浸泡膜对黑液的分离效果

项 目 浸泡溶液浓度	浸泡时间	去除率%	产率 升/平方米·日	备注
NaOH 10%	1975.1 1977.12	90 以上	234.35	操作条件： 压力：0—35 在压力罐内未加导流板 黑液浓度：7—8Be 原始薄膜产率是： 218—298 升/平方米·日 因空白，NaOH 1%， NaOH 5%，浸泡的 薄膜变干（密封不严， 蒸发至干）故出水量极小。
NaOH 40%	1975.1 1977.12	90 以上	283.4	
原液 8Be	1975.1 1977.12	90 以上	267.5	

(4) 影响膜性能的主要因素：为了求得合理的运转条件，搞清黑液物化性质及装置水力条件对发挥膜性能的影响，进行了如下实验。

温度的影响：在操作压力及流速相同的情况下，随着温度的增加，薄膜透水率也相应增加（图 4），当压力为 40—5 公斤/平方厘米时，产率—温度成正比，直线斜率 $K = 10.0$ ，即在一定压力和流速条件下，水温每升高 1°C ，产率增加 10.0 升/平方米·日。这可能是随着温度的增加，黑液的粘滞系数相应减小，而有利于减少压力降，增加雷诺数的原故（图 5）。

压力与流速对产水量的影响：由于聚砜膜具有反渗透性能，产水量和去除率随压力的增加而增加。在相同温度和压力条件下，流速变化会引起产水量明显的变化（表 5 和

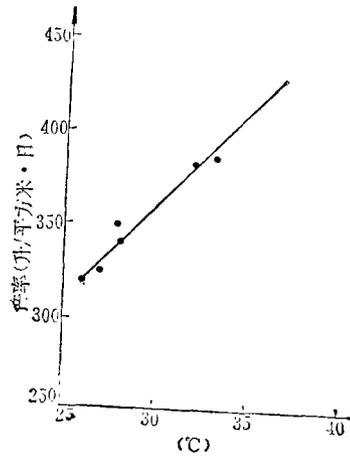


图 4 温度与薄膜透水率的关系

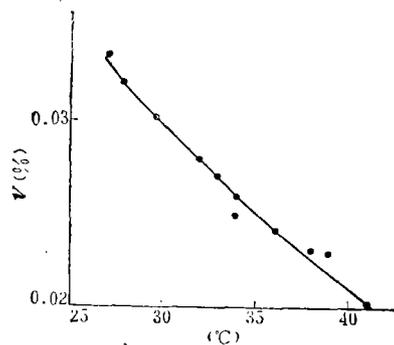


图 5 温度—动力粘滞系数 ν (%) 关系曲线(黑液比重 7Be)

图 6)。这是因为增大流速对于减少浓度极化，防止堵塞具有很大意义。又如同在同一回路中，将套管式组件与管式组件串联，进口压力为 40 公斤/平方厘米，出口压力为 5 公斤/平方厘米，套管组件排列于出口部位，结果见表 6，也同样说明了上述看法。

表 5 流速变化与产水量的变化

组件号	压力 (公斤/平方厘米)	水温(°C)	流速(米/秒)	产率 (升/平方米·日)	备注
1	38—18	30°	0.58	113	压力为进口—出口, 38—18 即指进口38出口18(公斤/平方厘米)
1	38—18	30°	0.52	108	
2	38—18	30°	1.13	216	
2	38—18	30°	1.02	206	

表 6 进出口压力的变化与产水量的关系

温度°C	压力(公斤/平方厘米)		流速(米/秒)		产率(升/平方米·日)	
	套管	管式	套管	管式	套管	管式
27	5-x	x-40	2.15	1.09	325	155
28	5-x	x-40	2.15	1.09	340	186
28	5-x	x-40	2.15	1.09	350	190
32	5-x	x-40	2.15	1.09	382	186

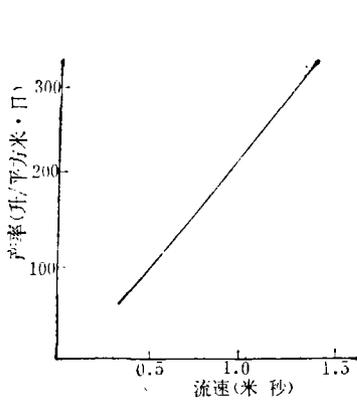


图 6 流速变化与产水量的变化关系

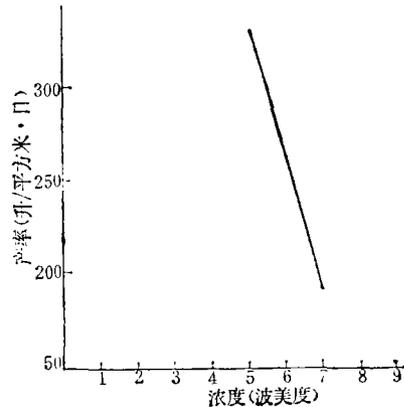


图 7 产率与料液浓度成反函数关系

表 7 装置流程的变化的结果

流程名称	组件组合	单路流程 长度(M)	平均压力 (kg/cm ²)	压力降 (kg/cm ²)	料液流速 (m/sec)	料液温度 (°C)	料液浓度 (Be)	内外压膜 平均产率 (%)	主要设备	评价
高压低 流速	二十组分 二路并联	91	17.5	35—0	2.6	36	6	162.0	三柱塞高 压泵(流量 1.2吨/小时) 电机 17 瓩	流程过长薄膜 性能未能发挥, 堵膜严重压力 降大。
高压低 流速	二十组分 四路并联	45.5	26.0	38—12	1.3	40	6	126.0	三柱塞高 压泵(流量 1.2吨/小时) 电机 17 瓩	流速较小, 薄膜 性能未能充分 发挥, 堵膜严重 压力降较大。
低压高 流速	二十组分 二十路并 联	9.1	3.5	7—0	4.5	50	6	128.25	离心泵 4 时 扬程 68 米 电机 23 瓩	压力过低, 各路 组件出口部分 未能工作, 真正 出水的单管仅 占 1/3。
中压高 流速	二十组分 二十路并 联	9.1	8.0	14—2	3.6	45	6	225	多级离心泵 3 时 扬程 150 电机 45 瓩	功率消耗大, 流 速仍嫌小, 堵膜 现象仍未消除。

浓度的影响：我们曾以单组组件对 5 Be 和 7 Be 二种浓度的黑液，取温度：20℃、25℃ 压力：20 公斤/平方厘米，30 公斤/平方厘米，40 公斤/平方厘米；流速：1.3 米/秒，2.1 米/秒，3.6 米/秒。分别求平均值得如图 7 的结果。该图说明：产率与料液浓度成反函数关系。斜率 $K = -140$ 升/平方米·日· 1°Be 。

装置流程试验：为了充分发挥装置的效能，我们对装置流程进行了四次改变，其试验结果列于表 7。

(5) 堵塞问题：堵塞引起薄膜的流量下降，是浓缩分离高浓度有机溶液十分重要的难题。

原因分析：引起堵塞的原因主要取决于黑液物化性质及成分改变。黑液是一种十分不稳定的胶体溶液。其中所含的硅及碱木素是引起堵膜的主要物质。随着 pH 值的降低，该两种物质均可析出。当取存放 30 天以上的陈黑液用于选择薄膜和进行单组试验时，黑液浓度虽在 8°Be 以上，但都能得到较高的产率。在运转过程中，未见明显的流量下降。而取新鲜黑液进行运转时，流量下降十分明显，当运转 3-4 小时后，流量开始迅速下降，此后，若不采取清洗措施产率无法恢复(图 8)。当加大黑液 pH 值时，产率明显增大(图 9)。

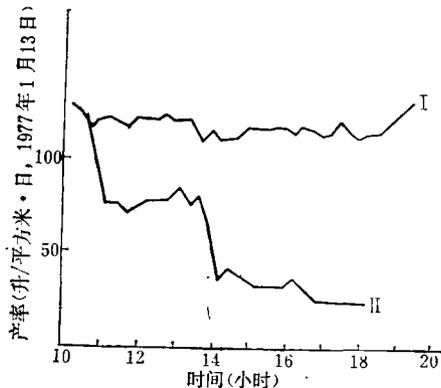


图 8 新陈黑液运转曲线
I. 存放 30 天以上的黑液
II. 存放 20 小时的黑液

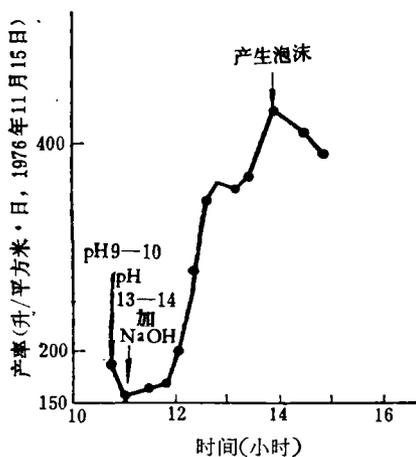


图 9 pH 值增大与产率关系
新鲜黑液、压力：40—12 公斤/平方厘米，
温度：30℃ 浓度 8°Be 。

造成上述现象的原因是由于在分离过程中游离碱透过膜和空气中 CO_2 使黑液 pH 值不断降低，至使黑液中碱木素及硅化物不断析出。在加入 NaOH 的黑液中，由于游离碱含量较大，使碱木素及硅化物呈溶解状态^[3]，故堵塞现象较轻，产率相应增加，流量下降不明显。

清洗试验：聚砜膜的垢物主要由碱木素和 SiO_2 组成。少数间断运转时间达 9 个月的单管被垢物堵塞后已经完全不能透水。将垢物于偏光显微镜下观察，可见明显的六方晶系的 SiO_2 结晶，该晶体是无法被一般化学溶剂或溶液溶解。

对聚砜膜垢污应用 NaOH、连二亚硫酸钠、HCl 等化学药品的溶液在不同温度下进行清洗，同时观察清洗流速对清洗效果的影响。对于短期运转的薄膜，用 60—70℃，5—10% NaOH 溶液在 2.00 米/秒的流速下清洗 20—30 分钟，可使产率恢复。若碱木素堵塞不甚严重，用热自来水(60—70℃)清洗也有效果。对于长期运转已粘附结晶二氧化硅的膜则清洗效果不明显，因 5—10% NaOH 溶液只能溶解堵膜的碱木素。

预处理：为根本解决 SiO_2 堵膜的问题，必须在黑液进入装置之前就将硅化物除去，或在运转过程中，人为地增大 pH 值，防止碱

木素及氧化硅的堆积。在黑液中加入 10% 的 $MgSO_4$ ，在 80℃ 温度下，保持 30 分钟，在室温存放 1-2 天，使硅化物沉淀取清液进行试验得产率为 208 升/平方米·日(除硅前的产率为 142 升/平方米·日)，投加 NaOH 使原 pH 值 7—8 增至 12，产率由原来的 104 升/平方米·日，增加到 217 升/平方米·日。

(6) 中段废水处理结果

分离效果：聚砜超滤膜组件处理兰州造纸厂麦草浆中段废水(人工配制)，水温 15—20℃，操作压力 22.5 公斤/平方厘米时，对 COD 的分离率为 77%，产率 800 升/平方米·日以上。反渗透醋酸纤维素膜组件^[2]对前卫造纸厂稀黑液的 COD 的分离率为 96.6%，产率 400—600 升/平方米·日(表 8)，料液温度 28℃，压力 40 公斤/平方厘米。

表 8 两种膜的分离效果

组 件	料 液			淡化清液			操作压力 (公斤/ 平方厘米)	操作温度 (°C)	分离率 (%)	产率 (升/平方 米·日)	备 注
	固形物 含量 (克/升)	COD (毫克/ 升)	pH	固形物 含量 (克/升)	COD (毫克/ 升)	pH					
聚砜组件	0.42	3375	8—9	0.19	770	7.8	22.5 (0—45)	16	77	800	料液为兰州 纸厂浓黑液 稀释。 料液为沪前 卫纸厂浓黑 液稀释。
CA 组件	0.24	1585	8	—	51	6	40	25	96.9	506	

浓缩试验：以面积为 0.63 平方米的醋酸纤维素膜组件对短棉绒中段废水进行浓缩。料液含固形物量 0.24 克/升，pH 值 8。浓缩试验进行了 15 小时，浓缩液含固形物量提高到 0.51 克/升。组件在运转前 11 小时未见产率。由于料液浓度上升而下降，运转 11 小时后，流量略有降低。但用 15℃ 自来水清洗，产率即得恢复。

结 论

1. 聚砜膜是一种化学稳定性好，抗一般化学试剂侵蚀的薄膜，可以用于 pH 12—14 溶液的分选浓缩。

2. 在浓缩分离造纸黑液的过程中，压力、温度、料液流速、料液浓度等因素对于产率及

分离效果都有很大影响。其中以料液流速及料液浓度影响最大。对于高浓度的黑液若要取得高的产水量及分离率，必须满足高的流速。但是这样将增加能量消耗。

3. 黑液成分复杂，其中碱木素及硅化物是造成堵膜的主要物质，碱木素堵膜可以通过用热水及淡碱液清洗解决，而 SiO_2 造成的永久性堵塞可能应在黑液进入装置之前预先除硅来加以解决。

4. 应用聚砜和醋酸纤维素膜组件对中段废水(造纸稀黑液)进行初步试验，效果甚好，堵塞现象不明显，可以发挥反渗透处理耗能低，操作简便，清洗再生简单的优点。

(参考文献从略)