

超滤处理洗涤污水循环利用的中试研究

王锦¹, 蒋金辉²

(1. 北京交通大学土建学院市政与环境工程系, 北京 100044; 2. 铁道第四勘察设计院, 武汉 430063)

摘要:采用不同材质国产超滤膜聚丙烯(PP)、聚丙烯腈(PAN)和聚砜(PS),进行了洗涤污水处理循环利用的现场中试研究.结合超滤工艺出水水质和膜污染分析,3种膜材质中PAN膜较优,有效去除了水中浊度、悬浮物、油脂等污染物,一定程度保留了游离阴离子表面活性剂(LAS),长期循环洗涤对衣物的白度无不良影响.根据相关性分析,超滤出水较高COD值很大程度上是由水中LAS引起的.超滤膜对细菌、大肠菌群的去除率较低,出水通过紫外消毒,当紫外线密度 $\geq 3750\text{ J/m}^2$ 时,微生物水平能够达到国家饮用水水质标准.根据不同水力反冲洗条件下膜渗透通量和净产水量比较,PAN膜最佳水力反冲洗条件为0.5 h反冲洗2 min.长期运行时超滤膜化学清洗方法采用碱洗法方便有效.

关键词:超滤;洗涤污水;循环利用;膜污染;紫外消毒;阴离子表面活性剂(LAS)

中图分类号:X799 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2007)02-0387-05

Pilot Study on the Treatment of Ultrafiltration for Laundry Wastewater Recycling and Reuse

WANG Jin¹, JIANG Jin-hui²

(1. Department of Municipal & Environmental Engineering, School of Civil & Architecture Engineering, Beijing Jiaotong University, Beijing 100044, China; 2. The 4th Survey and Design Institute of China Railway, Wuhan 430063, China)

Abstract: A pilot study of the treatment for laundry wastewater recycling and reuse on the spot was carried out by ultrafiltration(UF) with different membrane material of PAN, PS and PP. According to the analysis of membrane fouling combined with UF effluent quality, PAN membrane was superior to the others. It removed the turbidity, suspended solid, fat oil and grease effectively, but kept anionic surfactant (LAS) to a certain degree in the UF effluent which is beneficial to recycling and reuse. By correlation analysis, it was found the high COD concentration of effluent was caused by LAS remained. The whiteness and softness of cotton cloth washed by UF effluent for a long term was not different with that washed by tap water. The removal of bacteria and *E. coli* by UF membrane was not very high, and so UF effluent was disinfected by ultraviolet(UV) further. As the dosage of UV was not less than 3750 J/m^2 , the microbial level reached the China national standard of drinking water. The optimal UF operation condition is to backwash two minutes every thirty minutes' filtration. Adopted alkali liquor of pH 11 to 13 to carry out chemical cleaning, the membrane flux was recovered completely.

Key words: ultrafiltration(UF); laundry wastewater; recycling and reuse; membrane fouling; ultraviolet(UV) disinfection; anionic surfactant (LAS)

洗衣机洗涤衣物所产生的洗涤污水,属于灰水(Greywater),其污染物主要成分为油脂(fats, oils and greases, FOG)、悬浮固体(total suspended solids, TSS)和阴离子表面活性剂(LAS)^[1].近年来,国外对洗涤污水循环利用研究较为普遍^[2,3],并且形成了一些专利产品.比较典型的有美国震动剪切强化工艺(vibratory shear enhanced processing, VSEP),主要采用震动式的超滤膜模块,以增加膜表面的剪切力,消除边界层,增加过滤通量;加拿大Hydroxyl Systems公司研究的CleanSea® Laundry Water Re-Use系统,主要采用气浮-沉淀-氧化消毒工艺对轮船上洗涤污水处理后循环利用;德国Klingelmeier公司的LIWATEC开发项目,主要采用管式超滤膜过滤和臭氧消毒对洗涤污水进行处理后循环利用.

目前,我国对洗涤污水的处理仍主要采用传统

的混凝-气浮-过滤工艺或二级生物处理方法^[4,5],以达到国家排放和中水回用水质标准中对LAS的严格要求.其中由于LAS浓度较高,混凝-气浮-过滤工艺最佳投药量大、污泥量多;二级生物处理工艺生物菌种培养驯化困难、废水可生化性较低.

本研究采用不同材质的国产超滤膜聚丙烯(PP)、聚丙烯腈(PAN)和聚砜(PS),进行洗涤污水处理的现场中试研究,以分析处理水质循环利用的可行性和膜污染的状况,并确定较优的膜材质和超滤运行参数.为了考察处理水循环利用的卫生学要求和长期洗涤对衣物的影响,对超滤出水进一步进行紫外消毒和白度试验研究.

收稿日期:2006-02-08;修订日期:2006-04-20

基金项目:铁道部基金资助项目(20032005)

作者简介:王锦(1973~),女,博士,副教授,主要研究方向为膜法水处理理论与技术, E-mail: jinwsc@sohu.com

1 材料与方法

1.1 试验装置

中试在某洗涤车间现场进行,该洗涤车间有工业洗衣机 8 台,在洗涤程序中加助力碱、工业洗衣粉,洗衣用水量较大,月水费约为 10~15 万元.中试原水为 3 次混合漂洗水,水质如表 1 所示,处理后循环利用于预洗、洗涤和漂洗一工序,循环利用率大约为 60% 左右.试验装置如图 1 所示,超滤过滤方式为切向流式(cross-flow),采用截留相对分子质量 50 000 左右的 PAN、PS 和 PP 中空纤维超滤膜,其中 PAN、PS 膜面积约为 5 m²,PP 膜面积约为 10 m².各项水质指标均采用国家标准方法进行测定.

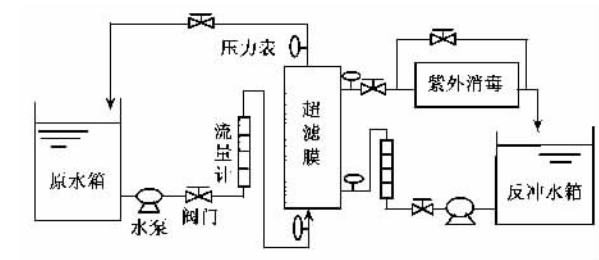


图 1 中试装置流程
Fig.1 Schematic illustration of UF experimental system

表 1 某洗涤车间洗涤漂洗水水质

Table 1 Rinse wastewater quality of a laundry

检测指标	原水水质	检测指标	原水水质
浊度/NTU	30~220	LAS/mg·L ⁻¹	0.7~15
pH 值	7.5~10.5	COD/mg·L ⁻¹	25~300
硬度/mmol·L ⁻¹	1.20~1.60	UV ₂₅₄ /cm ⁻¹	0.2~1.4
TSS/mg·L ⁻¹	30~200	动植物性油脂/mg·L ⁻¹	0.5~5.0

1.2 超滤膜清洗条件试验

超滤进行 3 种不同频率周期水力反冲洗试验,如表 2 所示,根据渗透流量及净产水率确定最佳水力反冲洗条件.

表 2 不同频率周期反冲洗超滤试验

Table 2 Arrangement of UF experiment with different periodic

实验	backwashing frequency			
	过滤时间 /min	反冲洗时间 /min	进水压力 /kPa	反冲洗压力 /kPa
1	30	1	45	80
2	30	2	45	80
3	60	4	45	80

每组实验反冲洗压力和反冲洗流量保持恒定,实验 2 与实验 1 过滤时间相同,反冲洗时间延长 1 倍.实验 2 与实验 3 过滤时间与反冲洗时间成比例变化,在相等的超滤时间内,总的反冲洗水量相等,

但分配次数不同.

在最佳水力反冲洗条件下,进行长时间连续运行,直到水力反清洗后膜通量无法再恢复到初始设定值 500 L/h 时,进行化学清洗,连续运行 3 个化学清洗周期,分析膜通量恢复状况及化学清洗效果.

1.3 紫外消毒和白度试验

对膜滤出水,进一步进行紫外消毒试验,紫外灯的照射功率为 14 W,紫外线密度为 25×10⁴ μW/cm²,根据不同照射时间进行不同紫外线剂量消毒试验,分析其消毒效果.

同时,参照衣料洗涤剂性能比较,循环洗涤白棉对照布法(GB/T8424.2-2001),对超滤膜出水进行白度实验,用以评价洗涤污水循环利用对洗涤衣物的质地及洗涤效果白度的影响.选用白棉布,裁成约 20 cm×20 cm 的布片,在布片边角用黑线绣字编号,同系列连续进行规定次数(30 次)的循环洗涤后进行白度检测.白度检测仪型号为 Coloreye7000.

1.4 试验数据处理

半透膜压反映膜过滤总阻力的大小:

$$\text{半透膜压} = \frac{\text{膜进口压力} + \text{膜出口压力}}{2} - \text{滤液}$$

测压力

膜的净平均通量,表示膜的平均净产水速率:

$$\text{膜的净平均通量} = \frac{\text{过滤出水量} - \text{反冲洗水量}}{\text{膜面积} \times \text{运行时间}}$$

比渗透通量为膜的渗透通量与半透膜压的比值,反映单位能耗的产水率.膜压差为膜进口压力与膜出口压力的差值,表示轴向流经中空纤维膜丝通道的水头损失,一定程度反映了膜表面滤饼层污染状况.

2 结果与讨论

2.1 不同材质超滤膜处理水质试验

不同材质膜过滤出水水质如表 3 所示.

从表 3 可看出,PAN 和 PS 膜对浊度、总悬浮固体和油脂的去除率相近,均优于 PP 膜.对于 LAS、COD、UV₂₅₄ 指标,PS 膜的去除率优于 PAN 膜.

虽然 PAN 超滤膜出水中 LAS 和 COD 未能达到城市杂用水(GB/T18919-2002)水质标准中 LAS≤1.0 mg/L, COD≤50 mg/L 的要求,目前我国也未制订洗涤污水循环利用的相关标准,但是考虑到处理后用于洗衣,首要处理污染物应是浊度、悬浮物和油脂. LAS 作为洗涤活性物质不应追求其最大去除率,对于 COD 应判断其值较高的原因,试验结果发现 LAS

与 COD 和 UV_{254} 具有很强的相关性(如图 2,图 3 所示),也就是说出水 COD 值较高很大程度上是由 LAS 值较高引起的. UV_{254} 测定方便迅速,对于洗涤污水该指标从一个侧面反映了水中 LAS 的浓度.

表 3 不同材质低压膜过滤出水水质

膜种类	浊度/NTU		TSS/ $mg \cdot L^{-1}$		LAS/ $mg \cdot L^{-1}$		COD/ $mg \cdot L^{-1}$		油脂/ $mg \cdot L^{-1}$		UV_{254}/cm^{-1}	
	出水	去除率/%	出水	去除率/%	出水	去除率/%	出水	去除率/%	出水	去除率/%	出水	去除率/%
PAN 膜	< 3	93 ~ 99	< 20	78 ~ 90	1.2 ~ 3.1	60 ~ 75	15 ~ 60	65 ~ 80	0.7 ~ 1.2	55 ~ 75	0.07 ~ 0.18	55 ~ 90
PS 膜	< 3	95 ~ 99	< 15	88 ~ 95	0.7 ~ 1.1	80 ~ 95	14 ~ 25	80 ~ 95	0.6 ~ 1.0	60 ~ 80	0.05 ~ 0.11	75 ~ 95
PP 膜	< 5	85 ~ 93	20 ~ 40	60 ~ 80	0.5 ~ 1.5	35 ~ 75	17 ~ 30	30 ~ 80	0.35 ~ 0.9	30 ~ 60	0.06 ~ 0.17	40 ~ 70

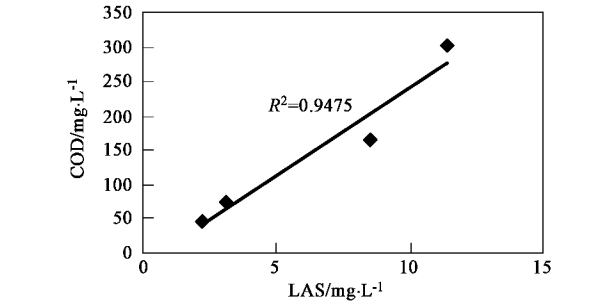


图 2 COD 与 LAS 的相关性
Fig.2 Correlation of COD with LAS

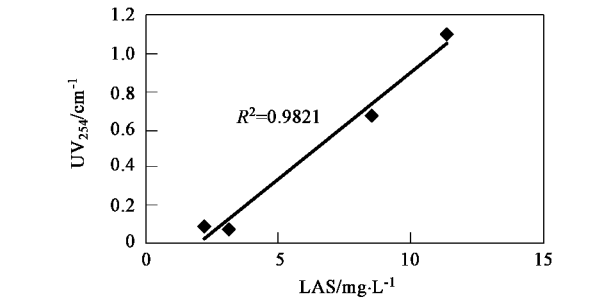


图 3 UV_{254} 与 LAS 的相关性
Fig.3 Correlation of UV_{254} with LAS

2.2 不同材质超滤膜通量的变化

不同材质超滤膜渗透通量、比渗透通量和净平均通量的变化如图 4~6 所示.

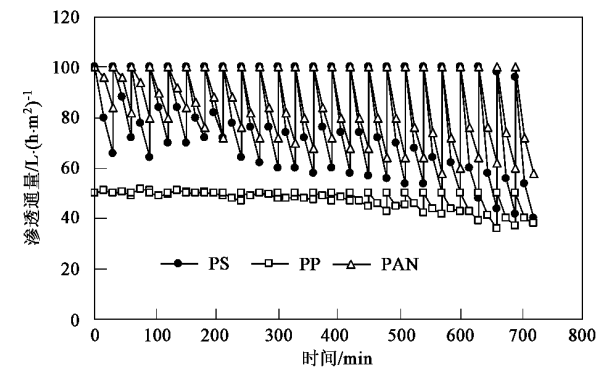


图 4 3 种超滤膜渗透通量的变化
Fig.4 Permeate flux variation of different UF membrane

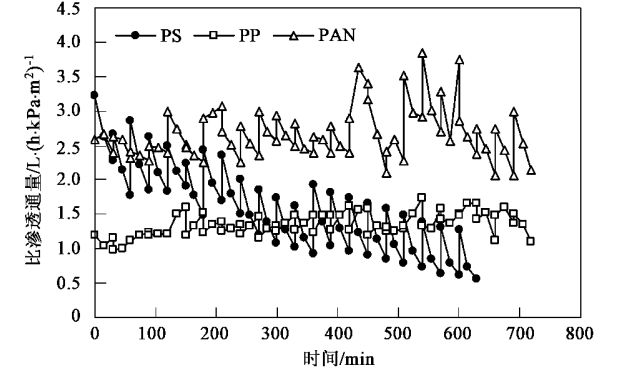


图 5 3 种超滤膜比渗透通量的变化
Fig.5 Specific permeate flux variation of different UF membrane

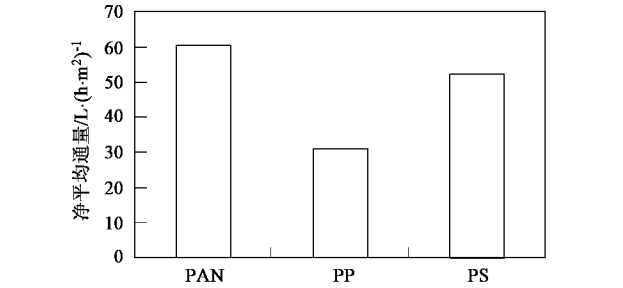


图 6 3 种超滤膜净平均通量的变化
Fig.6 Net average flux variation of different UF membrane

从图 4 看出,每 1 个小时周期内 PS 膜渗透通量下降的幅度最大,PP 膜通量下降程度最缓慢,PAN 膜居中.但是在相同操作条件下,PP 膜单位面积的出水流量低于 PAN 和 PS 膜.图 5 显示,PAN 超滤膜的比渗透通量高于 PP、PS 膜,即其单位能耗的产水率最高,且保持相对稳定.而 PS 超滤膜的单位能耗产水率随时间增加下降较快.从图 6 中明显看出,PAN 膜的净平均通量最大,PS 膜的净平均通量次之,PP 膜的净平均通量最小.

3 种超滤膜进出口膜压差变化如图 7 所示.图 7 表明,PS 膜的压差增加最快,PAN 膜次之,PP 膜在运行时间内压差保持相对恒定.这表明 PS 膜表面滤饼层污染较为严重,但形成的滤饼层有助于提高水中微粒的截留作用,说明了 PS 膜出水水质较优的原因.

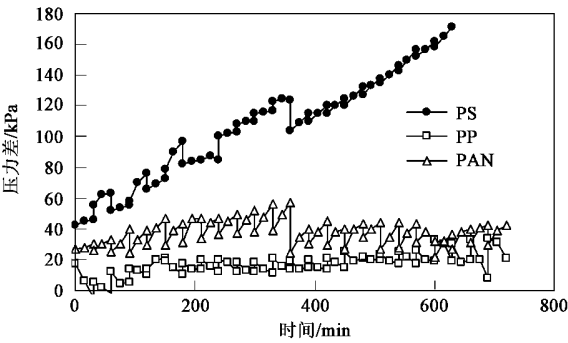


图 7 3 种超滤膜进出口压差的变化

Fig.7 Variation of pressure difference between UF membrane inlet and outlet

从连续运行的渗透通量、单位能耗产水率、净平均产水率比较,PAN 超滤膜均优于 PS 和 PP 膜.PS 膜通量下降速度最快,膜压差增加幅度最高,说明其膜污染程度较为严重,PAN 膜的亲水性较高,因此耐污染性较强.

综合出水水质和膜污染 2 方面考虑,3 种膜材质中 PAN 超滤膜为洗涤污水循环利用处理的较优膜材质.

2.3 PAN 超滤膜水力反冲洗条件实验

3 种水力反冲洗条件下 PAN 超滤膜渗透流量和净平均通量的变化如图 8、图 9 所示 .

从图 8 可看出,超滤膜 1h 反冲洗 4min 的渗透流量衰减最快,并且每 1 个小时周期经水力清洗后膜通量难以恢复到初值,说明水力清洗效果有限.每 0.5 h 反冲洗 2 min 与反冲洗 1 min 的操作条件,经水力清洗后,膜的渗透流量都恢复到了初值,但反冲洗 2 min 的渗透流量衰减更为缓慢.从图 9 中看出,PAN 超滤膜在 0.5 h 反冲洗 2 min 的条件下净产水速率最大,1 h 反冲洗 4 min 的净产水速率最小.因此,进一步

说明 0.5 h 反冲 2 min 的水力反冲洗条件较优.

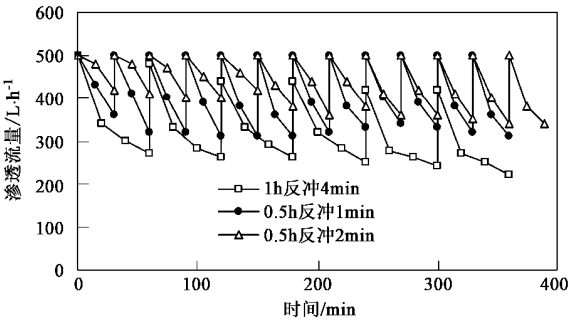


图 8 PAN 超滤膜不同反冲洗条件下渗透流量的变化

Fig.8 Comparison of UF permeate flow with different periodic backwashing frequency

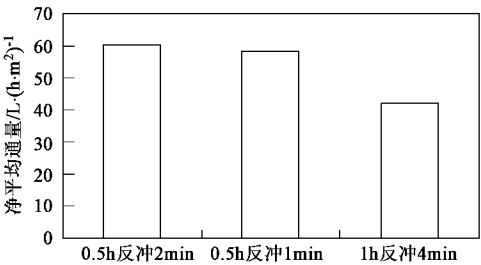


图 9 PAN 超滤膜不同反冲洗条件下净平均通量比较

Fig.9 Comparison of UF net average flux with different periodic backwashing frequency

2.4 PAN 超滤膜的化学清洗

PAN 超滤膜长期运行过程中,经化学清洗后渗透流量随时间的变化如图 10 所示.

图 10 可见,PAN 超滤膜在最优水力反冲洗条件下,长期运行(120 h),渗透流量衰减较为缓慢,分别在 1 920 min、4 000 min 和 6 600 min 左右时不能恢复到初值 500 L/h,相应地分别在 2 100 min、4 300 min 和 6 800 min 时对膜进行了化学清洗.膜的化学清洗

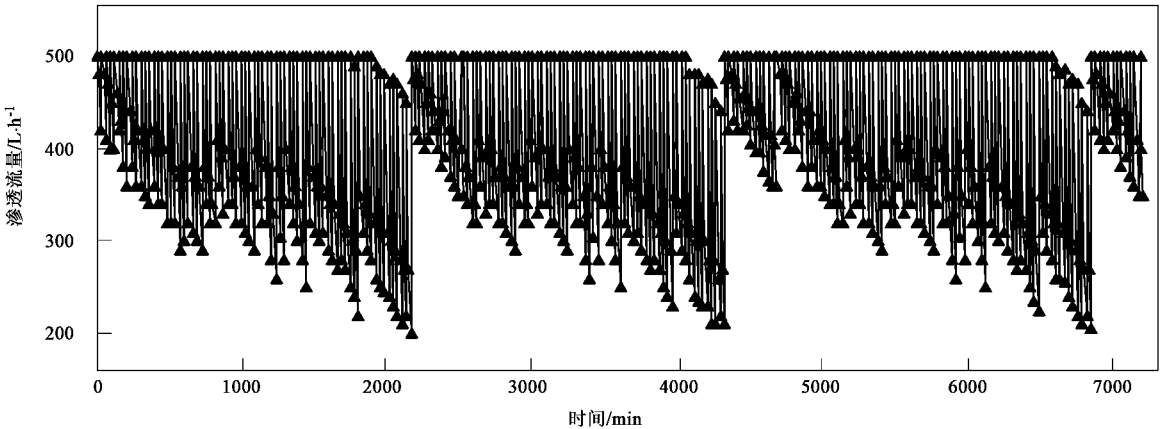


图 10 PAN 超滤膜长期运行化学清洗后渗透流量的变化

Fig.10 Recovery of permeate flux of UF membrane with chemical cleaning

方法为碱洗法:采用 2% NaOH 溶液将化学清洗液的 pH 值调配到 11~13,该范围对膜材质无损害,对膜表面进行 1 h 的化学清洗液循环清洗,之后将化学清洗液冲净,开始下一周期的运行.化学清洗液每次只需 20 L 左右,并且重复使用.通过化学清洗,膜渗透通量重新恢复到了初值,说明该化学清洗方法有效.

2.5 消毒实验

实验原水、PAN 超滤膜出水及不同剂量紫外消毒后处理水的微生物水平如表 4 所示.从表 4 可看出,原水的微生物水平很高,细菌总数稀释 10⁴ 倍仍无法计数,大肠菌群(MPN)达到了 1.2×10⁴ 个/L,超

滤具有一定的物理消毒能力,超滤出水中的大肠菌群降到 6 400 个/L,去除率为 46.7%.但是作为循环利用洗衣水,应进一步进行消毒处理.

超滤出水进行紫外消毒,随紫外线剂量增大,消毒效果增强.消毒剂量大于 3 750 J/m² 时,消毒出水的大肠菌群和细菌总数达到了我国饮用水水质标准.消毒剂量为 2 250 J/m² 时,消毒出水大肠菌群为 12 MPN/L,满足美国加州制定的回用于商业洗涤水中大肠菌群(MPN)低于 22 个/L 的标准^[6].因洗涤污水循环利用方案中后 2 次漂洗水为自来水,能够进一步保证洗涤污水循环利用的卫生安全性.

表 4 超滤及紫外消毒出水实验结果

Table 4 Disinfection results by the UF and UV with different dosage

卫生学指标	原水	PAN 超滤膜出水	紫外线剂量/J·m ⁻²		
			11 250	3 750	2 250
大肠菌群/MPN·L ⁻¹	1.2×10 ⁴	6 400	< 3	< 3	12
细菌总数/CFU·mL ⁻¹	无法计数(稀释 10 ⁴ 倍)	2×10 ⁵	12	89	150

2.6 白度实验

洗涤污水循环利用白度检测结果如表 5 所示.从表 5 可看出,洗涤污水超滤处理后循环利用,反复洗涤白棉布 30 次后的白度与自来水洗涤结果相近,对衣物的白度几乎没有任何影响.同时 5 名评判者对每个试样布料做目视,手摸比较后,均得出超滤出水循环利用对布料的柔软性与自来水洗涤近似,无差别.说明洗涤污水超滤处理后其水质满足循环利用洗衣的要求.

表 5 白度实验检测结果

Table 5 Result of whiteness measurement of cotton cloth washed by reused water and tap water

样品编号	洗涤	漂洗 1 次	漂洗 2 次	漂洗 3 次	白度实测值
试样 0 ¹⁾	—	—	—	—	130.92
试样 1	自来水	自来水	自来水	自来水	130.10
试样 2	超滤出水	超滤出水	自来水	自来水	130.57

1)编号 0 为未洗涤过的白棉布

3 洗涤污水循环利用环境经济效益分析

以用水量为 400 m³/d 的洗涤车间为例,采取漂洗水收集处理循环利用,循环利用率为 60% 左右,每年工作时间 365 d,工业水价按 5.0 元/m³ 计,年节约水费可达 43.8 万元.洗涤漂洗水平均 COD 约为 150 mg/L, LAS 约为 10 mg/L,由于循环利用,向环境中年减少排放 COD 约为 13.1 t,减少排放 LAS 约为 0.9 t.理论上,漂洗水循环利用还可节约一定的洗涤剂用量.

4 结论

(1)结合出水水质和膜污染状况分析,洗涤污水

循环利用超滤处理工艺 PAN、PS 和 PP 膜材质中 PAN 膜较优,能有效去除水中的浊度、悬浮物、油脂等污染物,一定程度保留了游离 LAS,长期循环洗涤对衣物的白度无不良影响.根据相关性分析,超滤出水较高 COD 值很大程度上是由 LAS 浓度引起的.

(2)根据不同水力反冲洗条件下膜渗透通量和净产水量比较,超滤膜最佳水力反冲洗条件为 0.5 h 反冲洗 2 min.长期运行时超滤膜化学清洗采用碱洗法简单有效.

(3)PAN 超滤膜过滤具有一定的消毒能力,当原水细菌总数为无法计数,大肠菌群为 1.2×10⁴ MPN/L 时,超滤出水细菌总数降为 2×10⁵ CFU/mL,大肠菌群降为 6 400 MPN/L,去除率为 46.7%.膜过滤出水通过紫外消毒,当紫外线密度 ≥ 3 750 J/m² 时,消毒出水可达到我国饮用水水质标准.

参考文献:

[1] Eriksson E, Auffarth K, Henze M, et al. Characteristics of grey wastewater[J]. Urban Water, 2002, 4: 85~104.

[2] Sostar-Turk S, Petrini I, Simoni M. Laundry wastewater treatment using coagulation and membrane filtration [J]. Resources, Conservation and Recycling, 2005, 44: 185~196.

[3] Lu W Z, Leung Andrew Y T. A preliminary study on potential of developing shower/laundry wastewater reclamation and reuse system [J]. Chemosphere, 2003, 52: 1451~1459.

[4] 李玲.铁路洗涤废水处理及回用工程设计[J].中国给水排水, 2000, 16(4): 32~34.

[5] 袁敏忠.某医疗洗涤中心洗涤污水工程的设计和运行[J].工业水处理, 2003, 23(4): 62~64.

[6] Crook J, Surampalli R Y. Water reclamation and reuse criteria in the U S [J]. Wat. Sci. Tech., 1996, 33(10): 451~462.