

# 混凝—吸附法处理反渗透浓缩水

沈飞<sup>1,2</sup>, 刘阳<sup>3</sup>, 严滨<sup>1</sup>, 李清彪<sup>4</sup>

(1. 三达膜科技有限公司研发中心, 福建 厦门 361022; 2. 厦门大学海洋与环境学院, 福建 厦门, 361005; 3. 中国人民解放军理工大学工程兵工程学院, 江苏 南京 210007; 4. 厦门大学化学化工学院, 福建 厦门 361005)

[摘要] 某石化集团 PTA 废水采用三级生化处理, 拟用连续微滤和反渗透膜组合技术(双膜法)处理该生化系统的排放水, 使反渗透膜出水达到循环冷却水水质标准。在该回用系统中浓缩水的处理是关键的一环。作者采用混凝—吸附的方法处理了该 RO 浓缩水, 考察了絮凝剂种类、絮凝剂体积比、总投加量、pH、吸附剂种类、吸附时间、吸附剂用量以及组合处理方式等因素对 COD 去除效果的影响。结果表明, FeCl<sub>3</sub> 的处理效果明显优于其他 4 种无机絮凝剂; FeCl<sub>3</sub> 辅以高分子助凝剂 PAM 的处理效果明显优于单一 FeCl<sub>3</sub>。一定条件下“混凝—活性炭吸附”的出水无色透明, 总的 COD 去除率可达 56.9%, 满足了石化废水二级排放标准。

[关键词] 混凝; 活性炭吸附; 精制对苯二甲酸废水; 双膜法; 浓缩液

[中图分类号] X703.1; TQ085\*.47 [文献标识码] A [文章编号] 1005-829X(2007)12-0059-04

## Relationship of reverse osmosis membrane concentrates using coagulation- adsorption process

Shen Fei<sup>1,2</sup>, Liu Yang<sup>3</sup>, Yan Bin<sup>1</sup>, Li Qingbiao<sup>4</sup>

(1. Suntar Membrane Technology Co., Ltd, Xiamen 361022, China; 2. College of Oceanography and Environment, Xiamen University, Xiamen 361005, China; 3. EIEC, PLA University of Science and Technology, Nanjing 210007, China; 4. College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: The effluent after third class biological treatment of PTA wastewater by a petrochemical group is planed for recycling. Continuous micro-filtration (CMF) and reverse osmosis (RO) membrane integrated process (double-membrane process) has been carried out. The water quality of RO effluent has achieved the standard of cooling-circulation water quality. The disposal of the concentrate plays the pivotal roles in the whole recycle system. Coagulation and adsorption methods are then adopted for treating RO membrane unit concentrate. The influences of coagulation nature, volume ratio of coagulant, total amount of coagulant, pH, adsorption agent nature, adsorption time, dosages of adsorption agent and combination manner on the COD removal are investigated in detail. The results show that FeCl<sub>3</sub> is the best choice compared to the other 4 kinds of inorganic coagulants used in this experiment. The treatment efficiency of using FeCl<sub>3</sub> singly is obviously lower than that of using PAM combined with FeCl<sub>3</sub>. Under certain conditions, The effluent after “coagulation- activated carbon adsorption” integrated process is colorless and transparent and has a total COD removal of 56.9%, which meets the second grade standard of petrochemical wastewater discharge.

Key words: coagulation; activated carbon adsorption; purified terephthalic acid wastewater; double-membrane process; concentrate

膜技术单元中, 对浓缩水的处理是影响膜技术应用的主要因素之一<sup>[1]</sup>, 在一些应用中甚至是起决定性的因素<sup>[2]</sup>。浓缩水可以是直接排放也可以是间接排放, 可与其他水源合并外排处理, 也可单独就地处理。厦门某石化集团主要生产 PTA, 其生产废

水采用“UASB 反应器—两段好氧活性污泥”组合工艺进行处理, 系统出水水质可达二级排放标准。因扩建需求, 该集团拟对原排放水进行回收利用。此前采用“连续微滤—反渗透”组合技术(双膜法)对其排放水进行了中试回用处理, 反渗出水符合循

环冷却水的水质标准,但浓缩水的处理则成为整个水回用工程的关键问题。混凝和吸附作为简便有效的水处理技术已经被广泛用于各种废水处理中<sup>[6-10]</sup>。笔者分别选用混凝法、吸附法及其组合工艺对反渗透单元的浓缩水进行了处理试验,考察了絮凝剂种类、絮凝剂配比、总投加量、pH、吸附剂种类、吸附时间、吸附剂用量以及组合处理方式等因素对COD去除效果的影响。

### 1 实验部分

#### 1.1 实验原料

实验水样:反渗透浓缩水的浓缩倍数为3倍,其COD为200~220 mg/L, pH 8.2。因反渗透进水是前段的微滤膜出水,其浊度非常低。

仪器:DJ-6CS型六联电动搅拌器;BS210S型电子天平;LP115-BLE型酸度计等。

试剂和材料:聚合氯化铝(PAC)、聚丙烯酰胺(PAM)、阳性PAM、三氯化铁(FeCl<sub>3</sub>)、硫酸亚铁、明矾、聚合硫酸铁,均为工业级;沸石,粒径30目左右;活性炭,粒径2 mm左右。

#### 1.2 实验方法

混凝实验首先调节水样的pH,然后投加定量的混凝剂。试验在六联搅拌机上进行,搅拌速度控制为先快速(150 r/min)搅拌2 min,然后慢速搅拌(80 r/min)15 min,静置30 min后取上清液分析测定COD。COD的分析采用重铬酸钾法。

吸附实验用定量经活化后的沸石和活性炭,装入500 mL的烧杯中,加入一定比例的水样,放在六联搅拌机上搅拌。搅拌速度控制在300 r/min,时间20 min。静置沉降后取上清液分析测定COD。

组合实验:根据试验安排,依次进行混凝或吸附实验,取前一步骤的上清液做下一步骤的试验水样。具体操作步骤同前述。

## 2 结果与讨论

### 2.1 混凝试验

#### 2.1.1 单一絮凝剂时的混凝效果

选用了7种絮凝剂,分别为PAM、PAM(阳)、FeCl<sub>3</sub>、PAC、明矾、PFS和FeSO<sub>4</sub>,在投加量为20 mL/L、不改变原水pH、室温及相同的搅拌速度和搅拌时间的条件下,进行混凝试验。混凝试验结果表明,单独投加高分子絮凝剂并无作用;单独投加无机絮凝剂均有一定絮凝现象发生,其中FeCl<sub>3</sub>的效果相对最为明显,产生的黄褐色沉淀物沉降速度最快;而其他几种无机絮凝剂的混凝速度相对较慢,且沉淀物

体积也比用FeCl<sub>3</sub>多。

#### 2.1.2 混合絮凝剂的选择

混合絮凝剂的选择见表1。表1中是以无机絮凝剂为主,辅以高分子PAM时的试验现象及对COD的去除效果,其中无机絮凝剂与PAM的体积比为2:1。由表1可知,PAM助凝剂的投加提高了絮状物的密实度及沉降速度,同时也较大程度地减少了污泥量,说明无机絮凝剂与PAM的混合投加效果要明显好于单独投加无机絮凝剂<sup>[6]</sup>;其中,铝盐投加后产生的絮状物的密实度不及铁盐(除FeSO<sub>4</sub>外),从两种铁盐(FeCl<sub>3</sub>、PFS)在上述条件下去除COD的效果来看,投加FeCl<sub>3</sub>的效果要好于PFS,但总体的COD去除效果较差。根据以上实验结果,以下混凝实验以FeCl<sub>3</sub>为主。

表1 混合絮凝剂的选择

絮凝剂	现象	沉淀物体积分数/%	上清液COD/(mg·L <sup>-1</sup> )	COD/COD去除率/%
FeCl <sub>3</sub>	黄褐色沉淀,密实	4	193.5	8.3
PAC	黄色沉淀,较松散	4	204.0	3.3
明矾	淡黄色沉淀,松散	4	198.5	5.9
PFS	黄褐色沉淀,较密实	4	208.0	1.4
FeSO <sub>4</sub>	绿色沉淀,上清液浑浊	10	/	/

注:所列絮凝剂均与PAM复合。

#### 2.1.3 无机/高分子絮凝剂的体积比对COD去除效果的影响

为了进一步考察助凝剂PAM对COD的去除效果,试验固定混合絮凝剂总投加量为20 mL/L,在不同FeCl<sub>3</sub>与PAM体积比的条件下考察了混合絮凝剂对COD的去除效果,结果见图1。

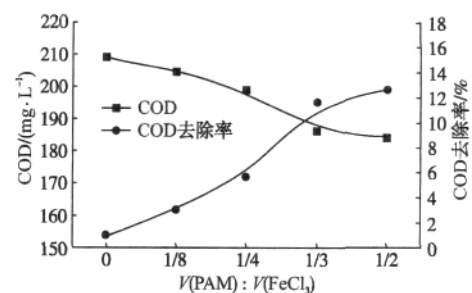


图1 V(PAM):V(FeCl<sub>3</sub>)对混凝效果的影响

由图1可知,随着混合絮凝剂中PAM比例的增加,上清液的COD逐渐降低,COD去除率逐渐提高,当V(PAM):V(FeCl<sub>3</sub>)=1:3时趋势变得缓慢。V(PAM):V(FeCl<sub>3</sub>)从1:8增加到1:2,COD去除率增加了约10%。另外,实验还发现,污泥量也显著降低,这是因为PAM含量的增加提高了混凝过程中

的颗粒间架桥作用<sup>[11]</sup>;  $V(\text{PAM})/V(\text{FeCl}_3) = 1/3$ , 污泥体积分数由不加 PAM 时的 10% 降低到 4%。综合其效果,  $V(\text{PAM})/V(\text{FeCl}_3) = 1/3$  为宜。

#### 2.1.4 混合絮凝剂总投加量的影响

当  $V(\text{PAM})/V(\text{FeCl}_3) = 1/3$  时, 混合絮凝剂总投加量由 20 mL/L 降到 10 mL/L, 则 COD 去除率由 11.6% 下降到了 1.7%, 即当混合絮凝剂总投加量为 10 mL/L 时, 基本上对 COD 无去除效果。表明混合絮凝剂总投加量对混凝效果的影响很大。由实验结果可知, 在不改变原水 pH 的条件下, 即使总投加量为 20 mL/L,  $V(\text{PAM})/V(\text{FeCl}_3) = 1/2$ , 混凝后 COD 的去除率也不高, COD 最高去除率仅有 12.6%, 总的混凝效果仍不令人满意。

#### 2.1.5 pH 对混凝效果的影响

改变原水 pH, 考察了原水 pH 对混凝效果的影响, 其中混合絮凝剂总投加量为 10 mL/L,  $V(\text{PAM})/V(\text{FeCl}_3) = 1/2$ , 试验结果表明原水 pH 过高(如 pH=10)或过低(如 pH=5), 絮凝现象均没有明显发生。这与  $\text{FeCl}_3$  在不同 pH 下的水解程度及水解状态有关: pH 太低, 铁的高价多核络离子会转变为铁离子而失去凝集作用; 而 pH 太高,  $\text{FeCl}_3$  的解聚程度会下降; 同时当  $\text{pH} < 5$  或  $\text{pH} > 10$  时, PAM 的水解倾向加大, 会显著影响其架桥、吸附作用<sup>[6]</sup>。pH 为 6.5 时, COD 去除率得到了明显的改善, 由不改变原水 pH(8.2) 时的 1.7% 提高到 19.4%, 此时上清液 COD 已由原水的 211 mg/L 降低到 170 mg/L。但混凝后上清液的 COD 仍然  $> 120$  mg/L。在  $V(\text{PAM})/V(\text{FeCl}_3) = 1/2$ , pH 为 6.5 的条件下, 再次考察了混合絮凝剂总投加量对混凝出水 COD 的影响, 结果见图 2。

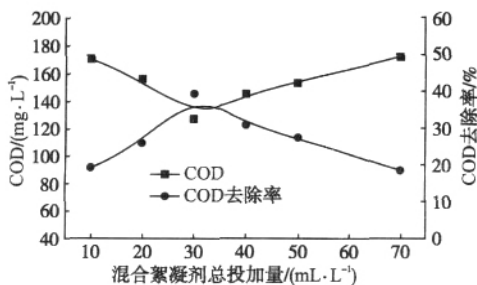


图2 混合絮凝剂总投加量对混凝效果的影响

由图 2 可见, 随着混合絮凝剂总投加量的增加, 混凝后出水 COD 先下降后又逐渐增加; 在总投加量为 30 mL/L 时达到最佳的混凝效果, 此时清液 COD 为 127 mg/L, COD 去除率达 39.8%, 出水水质接近二级排放标准。

#### 2.1.6 药剂费用

在最佳混凝试验条件下, 混合絮凝剂总投加量为 30 mL/L, PAM 和  $\text{FeCl}_3$  的投加量分别为 10、1 000 mg/L, 此时药剂费为 3.74 元/t(未包括调 pH 的费用)。造成药剂费较高的原因, 一是  $\text{FeCl}_3$  本身的价格较高; 二是因为浓缩水的浊度非常低, 胶体含量非常少, 要达到较好的混凝效果时, 其投加量则相对较高。同时可以看出, PAM 的投加费用只占到总药剂费的 3.7%。

#### 2.2 吸附试验

##### 2.2.1 吸附材料的比较

用活性炭与人造沸石吸附处理 RO 浓缩水, COD 的去除效果见表 2。

表 2 吸附材料对 COD 去除效果的影响

吸附材料	上清液 COD/ (mg·L <sup>-1</sup> )	COD去除率/%	出水颜色
活性炭	173.5	17.8	接近无色透明
人造沸石	193.5	8.3	与原水相差不大

由表 2 可见, 活性炭的吸附效果明显好于人造沸石, 活性炭比人造沸石 COD 去除率高 10%; 而且活性炭出水近乎为无色透明, 人造沸石对色度的去除效果则并不明显。

##### 2.2.2 活性炭用量对吸附效果的影响

在相同实验操作条件下, 改变活性炭用量, 考察其对吸附效果的影响, 结果见图 3。

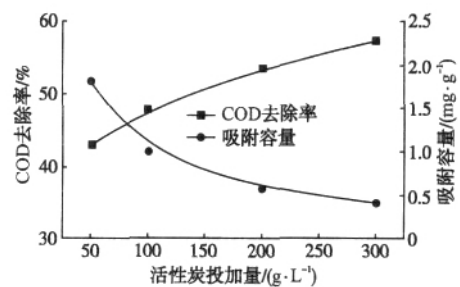


图3 活性炭投加量对吸附效果的影响

由图 3 可知, COD 去除率随着活性炭投加量的增加而提高。活性炭投加量  $> 100$  g/L 时, COD 去除率  $> 47.9\%$ , 出水 COD 已降到 110 mg/L 以下, 达到了二级排放标准的要求; 但从活性炭对 COD 的吸附容量来看, 随着活性炭用量的增加, 相同时间内其对 COD 的吸附容量却逐渐减少; 活性炭投加量从 50 g/L 增加到 300 g/L 时, 其对 COD 的吸附容量由 1.81 mg/g 降到 0.41 mg/g, 从这个角度考虑, 活性炭的投加量选择 50 g/L 即可。

固定活性炭投加量为 50 g/L 时, 不同吸附时间

时的吸附效果见图 4。

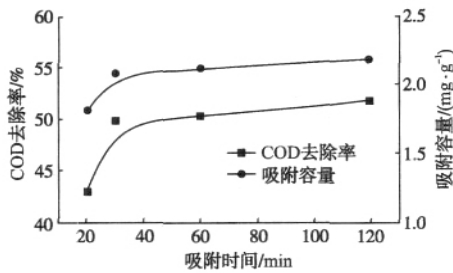


图 4 吸附时间对吸附效果的影响

由图 4 可知, COD 的去除率随着吸附时间的增加逐渐增加, 但吸附时间超过 30 min 时, 吸附效果的变化已不再明显, 此时出水 COD 为 106.0 mg/L, 去除率为 49.8%, 已达到二级排放标准; 说明吸附时间为 30 min 时吸附基本达到平衡, 吸附容量为 2.10 mg/g, 低于一般的平衡吸附容量 5.0 ~15.0 mg/g, 这可能与水样初始污染物浓度较低以及活性炭种类的不同有关<sup>[12]</sup>。

### 2.3 混凝—吸附组合试验

在混合絮凝剂总投加量为 10 mL/L, V(FeCl<sub>3</sub>) V(PAM) = 1 2, pH=6.5, 活性炭投加量为 50 g/L, 吸附时间 30 min 的条件下, “活性炭吸附—混凝”和“混凝—活性炭吸附”两种组合工艺的处理效果见表 3。

表 3 两种组合工艺的处理效果

组合方式	第一步上清液 COD/(mg·L <sup>-1</sup> )	第一步 COD 去除率/%	第二步上清液 COD/(mg·L <sup>-1</sup> )	第二步 COD 去除率/%	COD 总去除率/%
活性炭—混凝	178.5	15.4	167.0	6.4	20.9
混凝—活性炭	170.0	19.4	91.0	46.5	56.9

显然, “混凝—活性炭”的效果要明显好于“活性炭—混凝”。混凝—活性炭组合工艺最终出水 COD 为 91 mg/L, 总的 COD 去除率达到 56.9%。

### 3 结论

(1) 混凝法处理该 RO 浓缩水, 铁盐的效果要好于铝盐。采用 FeCl<sub>3</sub>/PAM 混凝处理时, 最佳的条件为: pH 6.5, 混合絮凝剂总投加量 30 mL/L, V(FeCl<sub>3</sub>) V(PAM) = 2 1, 混凝后出水接近无色透明, COD 可降到 127 mg/L, COD 去除率 39.8%。

(2) 活性炭吸附处理的效果要明显好于人造沸石法。当活性炭投加量为 50 g/L, 吸附时间为 30 min 时, 处理后出水无色透明, COD 为 106 mg/L, COD 去除率为 49.8%。

(3) 在混合絮凝剂总投加量为 10 mL/L, V(FeCl<sub>3</sub>)

V(PAM) = 1 2, pH=6.5, 活性炭投加量为 50 g/L, 吸附时间 30 min 的条件下, 用混凝—活性炭组合工艺处理 RO 浓缩水, 出水无色透明, COD 为 91 mg/L, 总的 COD 去除率达到 56.9%。

(4) 采用混凝—吸附法处理该 RO 浓缩水, 一定条件下出水可以满足二级排放标准。但从处理成本以及整个水回用项目的运行成本考虑, 建议尝试其他方法, 如氧化法等。

### [参考文献]

- [1] Nederlof M M, Paassen J A M, Jong R. Nanofiltration concentrate disposal: experiences in the Netherlands[J]. Desalination, 2005, 178 (1-3): 303-312.
- [2] Squire D, Murrer J, Holden P, et al. Disposal of reverse osmosis membrane concentrate[J]. Desalination, 1997, 108(1-3): 143-147.
- [3] Tatsi A A, Zouboulis A I, Matis K A, et al. Coagulation-flocculation pre-treatment of sanitary landfill leachate[J]. Chemosphere, 2003, 53 (7): 737-744.
- [4] Watanabe Y, Kanemoto Y, Takeda K, et al. Removal of soluble and particulate organic material in municipal wastewater by chemical flocculation and biofilm processes[J]. Water Sci. Technol., 1993, 27 (11): 201-209.
- [5] Szpak J, Woods D, Bouchard K, et al. Critique jar testing for the design of coagulation-flocculation systems[J]. Water Qual. Res. J. Can., 1996, 31(10): 51-64.
- [6] Amuda O S, Amoo I A, Ajayi O O. Performance optimization of coagulant/flocculant in the treatment of wastewater from a beverage industry[J]. J. Hazardous Materials, 2006, 129(1-3): 69-72.
- [7] Musikavong C, Wattanachira S, Marhaba T F, et al. Reduction of organic matter and trihalomethane formation potential in reclaimed water from treated industrial estate wastewater by coagulation[J]. J. Hazardous Materials, 2005, 127(1-3): 58-67.
- [8] Ahmad A L, Sumathi S, Hameed B H. Coagulation of residue oil and suspended solid in palm oil mill effluent by chitosan, alum and PAC[J]. Chemical Engineering Journal, 2006, 118 (1-2): 99-105.
- [9] 张小璇, 叶李艺, 沙勇, 等. 活性炭吸附法处理染料废水[J]. 厦门大学学报(自然科学版), 2005, 44(4): 542-545.
- [10] 蒋建国, 趁嫣, 邓舟, 等. 沸石吸附法去除垃圾渗滤液中氨氮的研究[J]. 给水排水, 2003, 29(3): 6-9.
- [11] 蒋建国, 趁嫣, 邓舟. 垃圾渗滤液的混凝处理实验研究[J]. 上海环境科学, 2003, 22(7): 465-467.
- [12] 王毅力, 杨君, 于富玲, 等. 不同染料化合物在颗粒活性炭上的分形吸附规律[J]. 环境化学, 2005, 24(3): 334-337.

[作者简介] 沈飞(1979—), 2005年毕业于中国科学院研究生院及上海应用物理研究所, 博士, 目前在中国科学院过程工程研究所生化国家重点实验室工作, 电话: 010-62543301, E-mail: shenfei197941@163.com.

[收稿日期] 2007-08-28(修改稿)