膜技术处理丙烯腈工业废水的研究与应用

李　薇[1],李继定[2],展　侠[2],郑冬菊[2]
(1. 兰州石化职业技术学院,甘肃兰州 730060;
2. 清华大学化学工程系化学工程国家重点联合实验室,北京 100084)

[摘要] 膜技术在水处理领域的应用越来越广泛。针对目前丙烯腈工业废水处理技术的不足,介绍了膜技术处理丙烯腈工业废水的研究现状。根据膜分离过程的特点,讨论了膜技术处理丙烯腈工业废水的研究方向和发展前景。

[关键词] 膜分离;丙烯腈;工业废水
[中图分类号] X703　[文献标识码] A　[文章编号] 1005-829X(2012)03-0006-04

Research on membrane technology applied to the treatment of acrylonitrile industrial wastewater

Li Wei[1], Li Jiding[2], Zhan Xia[2], Zheng Dongju[2]
(1. *Lanzhou Vocational Technical College of Petrochemistry*, *Lanzhou* 730060, *China*;
2. *State Key United Laboratory of Chemical Engineering*, *Department of Chemical Engineering*, *Tsinghua University*, *Beijing* 100084, *China*)

Abstract: As a promising wastewater treatment technology, membrane technology has been applied extensively more and more to water treatment fields. Aiming at the insufficiency of the current treatment techniques of acrylonitrile wastewater, the present situation of applying membrane technology to the treatment of acrylonitrile industrial wastewater is introduced. According to the characteristics of the membrane separation process, its research direction and development prospect for the treatment of acrylonitrile wastewater are discussed.

Key words: membrane separation; acrylonitrile; industrial wastewater

丙烯腈是一种重要的化工原料，广泛应用于腈纶纤维、丁腈橡胶、ABS/SAN 树脂、丙烯酰胺、己二腈和乙二胺等的生产[1]。在丙烯腈生产过程中,每生产 1 t 丙烯腈就会产生约 1.5 t 废水。该废水水量大、组成复杂、氰(腈)化物含量高、毒性大、难以生物降解，对该类废水的处理已引起国内外专家学者的广泛关注[2]。

目前,对于高浓度丙烯腈废水的处理,国内主要采用焚烧法、加压水解-生化法、湿式氧化-生化法等。焚烧法处理最简单，应用最广泛，焚烧温度为 850~1 100 ℃,但该方法焚烧产生的高温废气直接排放到大气中,存在严重的能耗和二次污染问题,既浪费了大量能源,又对环境造成了污染[3]。加压水解法因存在新鲜水耗量大、可产生酸碱二次污染、生化出水氨氮难以达标等,在国外已遭淘汰[4]。湿式氧化法需较高的反应温度和压力，该方法对设备材质要求高,投资大,催化剂的加入又会导致重金属离子处理问题,而且该方法反应产物氨氮的浓度非常高,会抑制后续的生化处理[5-6]。而作为 21 世纪最有前途的膜技术以其高效、节能、设备简单、操作方便等特点,在水处理中的应用越来越广泛[7]。

针对目前丙烯腈工业废水处理技术的不足,介绍了膜技术处理丙烯腈工业废水的研究现状，根据膜分离过程的特点，讨论了膜技术处理丙烯腈工业废水的研究方向和发展前景。

1　水处理中的膜技术与膜材料

目前，在水处理过程中应用的膜技术及膜材料如表 1 所示。

2　膜技术处理丙烯腈工业废水的研究进展

丙烯腈工业废水处理中应用的膜分离过程主要

[基金项目] 国家 973 项目(2009CB623404);国家自然科学基金重点项目(20736003)

表 1　水处理中应用的膜技术与膜材料

膜过程	推动力	膜类型	膜孔径	膜厚	膜材料	水处理应用
微滤(MF)	压力差约为10~200 kPa	非对称多孔膜	0.05~10 μm	10~150 μm	聚合物(PP、PE、PTFC、PVDF、PSF、PES、PET、PAN 等及其改性膜、纤维素及其衍生物)、多孔陶瓷(氧化铝、氧化锆等)、多孔金属、微孔玻璃、碳化硅	水净化达到饮用目的;油田注水与采出水的处理;纳滤与反渗透的前处理;用于废水处理的 MBR
超滤(UF)	压力差约为0.1~1.0 MPa	非对称多孔膜	1~100 nm	150 μm(对一些单片陶瓷)	聚合物(CA、PS、PSA、PEI、PAN、PVDF、PTFE、SPS、芳香聚酰胺等)、多孔陶瓷(氧化锆、氧化铝等)、多孔金属、分子筛	饮用水和制造工业过程水制备;工业污水处理与回用(电泳漆废水、含油废水、纺织工业废水、纸浆造纸工业废水、重金属废水、制革废水等);城市生活污水处理
反渗透(RO)	压力差。海水:4.0~8.0 MPa;半咸水:1.5~2.5 MPa	非对称或复合膜	<2 nm	亚层、皮层分别约 150、1 μm	三醋酸纤维素、聚芳香酰胺、聚酰胺、聚醚脲、聚苯并咪唑、聚苯醚、聚乙烯醇缩丁醛等	海水、半咸水脱盐;生产电子工业超纯水和制药纯水;废水处理(电镀废水、印染废水、钢铁生产废水、市政废水)
纳滤(NF)	压力差约为1.0~2.5 MPa	非对称或复合膜	<2 nm	亚层、皮层分别约 150、1 μm	有机高分子膜(醋酸纤维素、磺化聚砜、磺化聚醚砜、聚酰胺、聚乙烯醇等)、陶瓷膜、有机/无机膜(ZrO_2/PSF)	半咸水脱盐;制备饮用水;废水治理(生活污水、垃圾渗滤液、食品工业废水、电镀废水、染料废水、炼油厂综合废水)
电渗析(ED)	电位差	阴、阳离子交换膜	无孔膜	100~500 μm	聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯等的苯乙烯接枝高聚物离子交换膜	苦咸水脱盐;海水淡化;纯水制备;废水处理($CuCl_2$ 废水、赤泥碱性废液回用、造纸黑液碱回收、电镀废水回用、硫酸废液回收)
渗透汽化(PV,全蒸发)	蒸汽分压或活度差	非对称或复合膜	无孔膜	致密皮层和多孔亚层构成,皮层约 0.1~1 μm	聚合物膜:优先透水聚合物膜(PVA 及其交联改性膜、壳聚糖、海藻酸钠、聚丙烯酸聚电解质膜等),有机物优先透过膜(有机硅聚合物、聚取代炔烃、含氟聚合物、纤维素衍生物等)等;无机膜;有机/无机杂化膜	从废水中除去挥发性有机物
膜蒸馏(MD)	蒸汽压差	对称或非对称多孔膜	0.2~1.0 μm	20~100 μm	疏水材料(聚四氟乙烯、聚偏二氟乙烯、聚乙烯、聚丙烯)	纯水生产(半导体工业用水、电厂锅炉用水、海水脱盐)、挥发性有机物脱除、废水溶液浓缩

有超滤、纳滤、反渗透、渗透汽化、膜蒸馏等。

2.1　超滤和反渗透组合

刘华云等[8]采用超滤和反渗透组合工艺进行了丙烯腈装置含氰废水处理的中试研究,该研究对 COD_{Cr} 为 1 500~3 000 mg/L、CN^- 质量浓度为 6~10 mg/L 的丙烯腈废水,首先进行超滤预处理,然后利用两级陶氏反渗透膜进行处理,经处理废水 COD_{Cr} 去除率可达 83.31%、CN^- 去除率达 51.08%。经过 27 d 的稳定性试验,当 pH 调节为 9.5~10.5 时,两级反渗透膜的处理效果最佳,CN^- 平均去除率为 70.00%。

2.2　纳滤

张永峰等[9]选用 FT-50 纳滤膜,在操作压力为 0.5 MPa、工作流量为 30 L/h 的条件下,对 COD_{Cr} 为 3 400 mg/L、SS 为 640 mg/L、浊度为 133 NTU、电导率为 6 200 μS/cm 的聚丙烯腈生产废水进行二级纳滤处理,处理后出水 COD_{Cr} 为 83 mg/L、浊度为 2 NTU、电导率为 50 μS/cm、SS 未检出,此出水可作为聚丙烯腈生产过程中的冲洗用水,达到废水循环使用的目的,并可实现废水的零排放。用去离子水冲洗可使纳滤膜的纯水通量恢复率达到 95%。

2.3　渗透汽化

张伯华等[10]利用中空纤维渗透汽化技术处理丙烯腈废水,取得了满意的处理效果。废水采用 2 步分离:第 1 步脱除乙腈和丙烯腈,即先把贮槽内的废水 pH 调到 10 以上,使 HCN 转化为 NaCN,NaCN 不透过膜;使废水在中空纤维膜的中间空心管内流动,透过膜的乙腈和丙烯腈被真空泵抽走,途中被冷冻盐水冷凝成液体而被回收。第 2 步用酸将脱除乙腈和丙烯腈的废水 pH 从 10 调到 5~6,此时 NaCN 又转化为 HCN;启动喷射泵维持膜的两侧压力≤0.3 MPa,将透过膜的 HCN 用 NaOH 吸收,生成 NaCN 而被回收,废水得到了净化。中空纤维膜技术可以将丙烯腈生产废水中的氰(腈)化物(HCN、乙腈、丙烯腈)从 10 000 mg/L 以上降至 30 mg/L 以下。从废水中脱除的 3 种氰(腈)化物可以用化学吸收或真空冷凝法予以回收,无二次污染之虑,脱除污物的废水可回用于生产。

2.4　膜蒸馏

沈志松等[11]对减压膜蒸馏(Vacuum Membrane Distillation,VMD)技术处理丙烯腈废水进行了实验

室研究,研究表明,用 VMD 处理废水中的丙烯腈在技术上可行,丙烯腈去除率在 98%以上,出水丙烯腈质量浓度低于 5 mg/L。其中温度和液相流速是控制丙烯腈脱除效果的主要因素,真空度、气液比、流程走向和纤维装填密度在一定条件下对丙烯腈的脱除效果也有较大影响。在实验室研究的基础上进行了中试,但处理效果不尽人意,尽管如此,通过中试取得了有关 VMD 的工艺操作和设备制造方面的许多经验和数据,这些经验和数据对于今后实现 VMD 的工业化应用是非常宝贵的。

2.5 膜吸收法

膜吸收法是利用疏水性微孔膜将含氰废水和 NaOH 吸收液分隔于两侧,由于膜的疏水特性,膜两侧的水溶液互不接触,在膜两侧溶液中存在着 HCN 的浓度差,在浓度差的推动下,HCN 自含氰溶液侧扩散到吸收液侧,从而实现污染物的分离[12]。刘海洋等[13]采用疏水性聚丙烯中空纤维(PP)膜组件,对 COD_{Cr} 为 142 800.0~213 163.2 mg/L 的高浓度丙烯腈废水进行处理,试验利用丙酮氰醇在碱性环境中或受热容易分解成丙酮和氰化氢的特性,调节丙烯腈废水的 pH 至 12 以上,同时将废水的温度提高至 55 ℃,先进行膜吸收除氨,再将废水的 pH 调至 5~6,进行膜吸收除氰。结果表明,氰化物去除率达到 82%~90%,氨氮去除率可达到 93.3%以上。

2.6 膜生物反应器

杨琦等[14]采用平板式聚乙烯中空纤维膜生物反应器处理丙烯腈废水,在进水 COD_{Cr} 为 400~750 mg/L、反应器有效体积为 30 L、停留时间为 50 h 的条件下,经膜生物反应器处理后的出水平均 COD_{Cr} 为 189 mg/L。出水中的 BOD_5 达到了排放标准,而 COD_{Cr}、pH、NH_3-N、NO_2^--N、NO_3^--N 都未达到排放标准,因此还需对出水进行后续处理。对膜生物反应器出水进行的 GC/MS 分析表明,难降解物质为 2,6-双(二甲基,乙基)-4-酚、苯二甲酸、十五醇、十六烯、二氯乙酸和硝基苯二甲酸。

3 展望

丙烯腈工业废水成分复杂,采用任何膜技术处理之前都须对其进行预处理,以确保膜良好的分离性能和减少膜污染。采用纳滤和反渗透技术对低浓度丙烯腈工业废水进行深度处理,可有效降低出水污染物含量,使出水水质达到国家排放标准的要求。由于丙烯腈工业废水具有难生物降解性,采用膜生物反应器技术对其进行处理效果不明显,因此,采用该技术处理丙烯腈工业废水的研究重点在高效菌种的培养[15-16]。对于高浓度丙烯腈工业废水,采用渗透汽化技术可回收丙烯腈废水中的 3 种腈(氰)化物(HCN、乙腈、丙烯腈),采用膜蒸馏技术可回收废水中的丙烯腈,采用膜吸收技术可脱除废水中的氰化物、丙烯腈和氨氮等,实现了废水中有用组分的回收与废水循环利用,从而获得较大的经济收益。

膜技术对高浓度丙烯腈工业废水中有用组分的回收和低浓度废水的深度处理,均体现出很好的适用性。对于高浓度丙烯腈工业废水,采用膜技术与其他水处理过程的联合处理工艺,发挥各种技术的优势,形成技术经济、投资小的废水处理新工艺是研究应用的重点。笔者采用化学絮凝-纳滤膜分离-氧化吸附联合工艺对某石化企业的高浓度丙烯腈废水(COD 约为 20 000 mg/L)进行处理,处理后废水 COD 降低到 1 000 mg/L 以下,NH_3-N<25 mg/L,CN^-<5 mg/L,基本满足丙烯腈工业废水回用的要求,为实现丙烯腈工业废水的绿色循环利用和零排放提供了技术参考。随着对膜技术研究的深入,对新型膜材料、制膜工艺以及膜组件的开发,膜分离在工业废水处理中的应用将具有更广阔的前景。

[参考文献]

[1] 纪立春,刘权益,孙亚斌,等.丙烯腈生产技术进展及国内外市场动态[J].弹性体,2009,19(6):69-74.

[2] 倪明.丙烯腈生产废水处理技术研究进展[J].水处理技术,2010,36(6):1-4.

[3] 彭鸽威,闫光绪,郭绍辉,等.丙烯腈生产废水处理技术研究进展[J].合成纤维,2008,37(2):9-13.

[4] 朱绍芬,张俊民,潘晓磊.丙烯腈装置污水治理方法的探讨[J].石油化工环境保护,1997(1):14-16.

[5] Bhargava S,Tardio J,Prasad J,et al. Wet oxidation and catalytic wet oxidation[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research,2006,45(4):1221-1258.

[6] 芮玉兰,孙晓然,梁英华,等.丙烯腈生产废水的催化湿式氧化[J].环境科学与技术,2006,29(8):99-100.

[7] Strathmann H. Membrane separation processes:Current relevance and future opportunities[J]. AIChE Journal,2001,47(5):1077-1087.

[8] 刘华云,王威.膜分离技术处理丙烯腈装置含氰废水研究[J].石化技术与应用,2010,28(1):37-40.

[9] 张永锋,王郁,许振良,等.纳滤膜处理聚丙烯腈生产废水的研究[J].工业水处理,2004,24(10):13-16.

[10] 张伯华,伍健良,陈江南,等.中空纤维膜用于处理丙烯腈废水[J].齐鲁石油化工,1999,27(1):51-53.

[11] 沈志松,钱国芬,迟玉霞,等.减压膜蒸馏技术处理丙烯腈废水

膜生物反应器膜面滤饼层数学模型建立及表征方法研究进展

高继峰,张捍民,蒋　涛,杨凤林
(大连理工大学环境学院,辽宁大连 116024)

[摘要] 论述了膜生物反应器滤饼层形成机理,阐述了滤饼层数学模型的研究概况。最后,指出了滤饼层微观研究对于探究膜污染问题的重要性。

[关键词] 膜生物反应器;滤饼层;数学模型;表征方法
[中图分类号] TQ028.8　[文献标识码] A　[文章编号] 1005-829X(2012)03-0009-05

Progress in the research on the establishment of mathematical model & characterization methods of the cake layer for membrane bioreactors

Gao Jifeng, Zhang Hanmin, Jiang Tao, Yang Fenglin
(*School of Environment, Dalian University of Science and Technology, Dalian* 116024, *China*)

Abstract: The formation mechanism of cake layers for membrane bioreactors is discussed. A critical review on mathematical model of the cake layer is expounded. At the end, the importance of micro-research on cake layers to membrane fouling problems is pointed out.

Key words: membrane bioreactor; cake layer; mathematical model; characterization methods

膜生物反应器(membrane bioreactor ,MBR)可在紧凑的空间内同时实现微生物对污染物质的降解和膜对污染物质的分离,而降解与分离之间又存在着协同作用,是一种高效、实用的污水处理技术[1]。但是,作为膜技术固有缺陷的膜污染问题会影响膜生物反应器的长期稳定运行,导致运行费用的增高,是该技术进一步推广应用的重要瓶颈[2]。而膜表面滤饼层的形成被认为是造成膜污染的主要原因[3];其产生的滤饼阻力是膜生物反应器总阻力的主要贡献者[4-7]。因此,对于滤饼层的形成机理和结构组成进行相关研究有助于更深入地探究膜污染现象,从而为减缓膜污染提供新思路和新方法。

1　膜面滤饼层形成机理

从操作方式上划分,膜过滤可以分为恒压过滤和恒流过滤。

在恒压过滤中,滤饼层的形成可分为 2 个阶段:第 1 阶段是滤饼层的不断沉积;第 2 阶段是滤饼层沉积和膜面沉积物的脱落达到动态平衡[8]。膜表面滤饼层的形成与反向扩散现象有关,而大颗粒物、胶

研究[J]. 膜科学与技术,2000,20(4):55-59.
[12] 徐国伟,沈志松. 膜吸收技术在氰化物废水处理中的应用[J]. 水处理技术,2006,32(7):91-95.
[13] 刘海洋,何仕均,杨春平,等. 丙烯腈生产废水的组成对膜吸收去除氰化物的影响[J]. 环境科学研究,2010,23(7):882-886.
[14] 杨琦,文湘华,孟耀斌,等. 膜生物反应器处理丙烯腈废水试验[J]. 环境科学,2000, 21(2):85-87.
[15] Chen C Y, Kao C M, Chen S C, et al. Application of immobilized cells to the treatment of cyanide wastewater[J]. Water Science and Technology, 2007, 56(7):99-107.
[16] Wang C C, Lee C M, Chen L J. Removal of nitriles from synthetic wastewater by acrylonitrile utilizing bacteria[J]. Journal of Environmental Science and Health Part A: Toxic Hazardous Substances & Environmental Engineering, 2004, 39(7):1767-1779.

[作者简介] 李薇(1970—　),1993 年毕业于西北大学,硕士,副教授,系副主任,清华大学膜技术工程研究中心访问学者。电话:18993189181,E-mail:czglw@163.com 。联系人:李继定,电话:010-62785929,E-mail:lijiding@mail.tsinghua.edu.cn。

[收稿日期] 2011-11-04(修改稿)