

超滤法处理酚醛树脂生产废水

王为国,徐红军,王存文,吕仁亮,吴 点

(武汉工程大学绿色化工过程省部共建教育部重点实验室,湖北 武汉 430074)

摘 要:为了探索一种低成本、节能、设备简单、操作方便的处理中浓度酚醛树脂生产废水的工艺,使废水处理满足可生化处理的要求,采用聚偏氟乙烯(PVDF)管式超滤膜处理化学需氧量(COD)为 6 000 mg/L、挥发酚为 3 000 mg/L 的中等质量浓度酚醛树脂生产废水.探讨了进料流速、跨膜压差、料液温度、浓缩比等因素对膜性能的影响.结果表明:料液温度升高,挥发酚和 COD 的截留率都下降;跨膜压差增大可提高对挥发酚和 COD 的截留率.超滤酚醛树脂废水的最佳工艺条件:跨膜压差 40 kPa,流速 1.4 m/s,温度 25 ℃的条件下,挥发酚的截留率可达到 43%,COD 的截留率可达到 48%,酚醛树脂生产废水的可生化性得到明显改善.对膜的清洗进行了实验,用自制的质量分数 0.5%双氧水+0.3%氢氧化钠水溶液对膜进行清洗,能使膜通量部分恢复.

关键词:酚醛树脂废水;超滤;膜通量;截留率

中图分类号:TQ914.3

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2013.10.002

0 引 言

酚醛树脂生产废水主要来自树脂聚合后,树脂与水澄清分离时排出的澄清液,以及真空脱水干燥时产生的冷凝水和冲泵水等环节.废水中含有过量苯酚、未反应的甲醛、原料中夹带的甲醇及羟基甲基苯酚、羟基二苯甲烷等中间产物^[1],这些物质都会污染环境,尤其废水中的酚类化合物是一种原型质毒物,对一切生物个体都有毒害作用^[2].因此,酚醛树脂生产废水需经过治理达到国家要求的排放标准 GB8978-2006,才能排入水体或用于灌溉.

常用的处理酚醛树脂废水的方法主要有溶剂萃取法^[3],吸附法^[4],化学氧化法^[5]等,这些方法的研究都取得了较大进展,但存在以下问题,如:萃取法操作复杂,引入溶剂给环境带来二次污染;吸附法简单易行,但吸附剂的吸附容量较小,吸附剂再生困难;化学氧化法处理费用高,酚类物质不能回收.

随着膜材料和制膜技术的发展,膜技术在水处理中的应用备受关注^[6],液膜法^[7],膜蒸馏^[8],膜生物反应器法^[9]等方法被广泛报道.膜分离技术处理效率高,设备紧凑,占地面积小,便于自动控制.超滤是一种压力驱动的用以分离、浓缩大分子和胶体的膜过滤过程.带有多种溶质的废水进入滤膜的一侧,在膜压差的作用下,比膜孔径小的

溶质会随废水穿过滤膜形成透过液,而大分子则集中在滤膜的一侧随废水流出形成浓缩液.在膜过滤过程中流体以错流的方式流经滤膜,从而使膜过滤效率大大提高.

本研究采用聚偏氟乙烯(PVDF)管式超滤膜组件对废水进行处理,旨在探索膜处理酚醛树脂废水的可行性并将废水中难以生化处理的大分子物质分离出来加以利用,同时提高透过液的可生化性.

1 实验部分

1.1 超滤膜及废水水质

实验中所用的膜为国产内压式聚偏氟乙烯(PVDF)超滤膜,膜内径 11 mm,管长 950 mm,有效膜面积 328 cm²,平均截留分子量 50 000.废水来自某酚醛树脂厂高浓度含酚废水经资源化利用^[10]后的中等质量浓度含酚废水,其水质见表 1.

表 1 废水水质

Table 1 Wastewater quality

项目	检测结果
pH	2.0 ~ 2.5
COD/(mg · L ⁻¹)	5 500~6 000
挥发酚/(mg · L ⁻¹)	2 200~3 000

1.2 实验装置及方法

实验装置为内压套管式超滤膜分离装置,如图 1 所示.

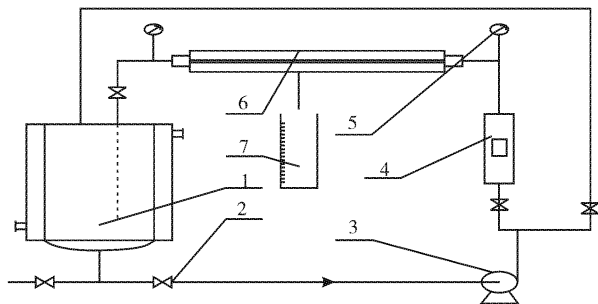


图 1 超滤系统工艺流程图

Fig.1 Ultrafiltration system flow chart

注:1-原料桶;2-阀门;3-离心泵;4-流量计;5-压力表;

6-膜管组件;7-量筒。

首先对废水进行预处理,用 NaOH 调节 pH 至中性,使其达到超滤膜进水的要求。其次操作条件选择,每次向原料桶中加入 20 L 废水,以不同的跨膜压差、进料流速和料液温度进行实验,根据膜通量以及挥发酚、COD 的截留率确定最优工艺条件。最后,取 20 L 废水在最优工艺条件下进行浓缩实验。

1.3 分析方法

超滤膜的基本性能主要由选择性、通量和纯水透水率恢复系数衡量^[11]。

选择性用截留率 R 来表示:

$$R = 1 - \frac{C_1}{C_2} \quad (1)$$

式中, C_1 和 C_2 分别是透过液质量浓度和进料液质量浓度(mg/L)。

通量通常定义为单位时间内单位膜面积上透过物的量

$$J = V / At \quad (2)$$

式中, J 为通量($L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$); V 为透过液体积(L); A 为膜面积(m^2); t 为透水时间(h)。

$$\text{纯水透水率恢复系数 } r = (J_q / J_o) \times 100\% \quad (3)$$

式中, J_q 为清洗后膜的纯水通量($L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$); J_o 为膜的初始纯水通量($L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$)。

挥发酚含量采用 4-氨基安替比林分光光度法(HJ503-2009)测定;化学需氧量(COD)采用重铬酸钾法(GB11914-89)测定。

2 结果与讨论

2.1 超滤影响因素及最佳条件的确定

2.1.1 流速的影响 流速是一个重要的操作参数。不同的流速直接影响料液中溶质的浓度分布,影响膜通量及苯酚、COD 的截留率。在 30 kPa, 温度 25 °C 的条件下,考查了流速对膜通量、挥发酚及 COD 截留率的影响,结果如图 2、3,随着流速

的增大,膜通量显著增加而挥发酚和 COD 的截留率无明显变化。膜面流速的增大会对膜面产生冲洗作用使膜面层变薄,阻力下降,膜通量提高。但当流速为 1.7 m/s 时,膜通量有所降低,当膜面流速超过临界值后,浓差极化作用显著,剪切力增大,使得污染物变形而被挤入膜孔进而导致膜通量降低。当进料流速发生变化时,挥发酚和 COD 的截留率并没有明显改变,综合能耗经济性等因素,选择膜面流速 1.4 m/s 较为适宜。

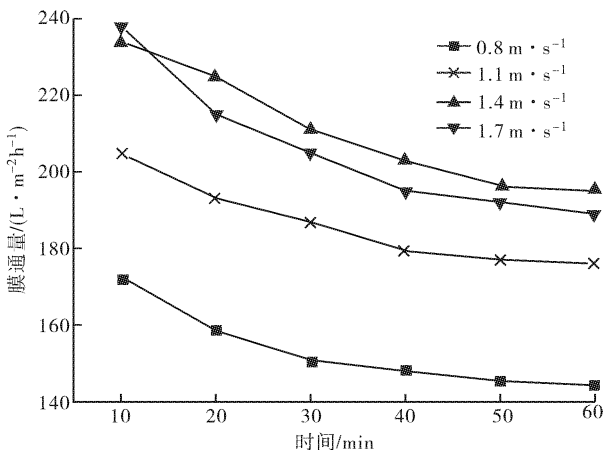


图 2 流速对膜通量的影响

Fig.2 Effect of flow on membrane flux

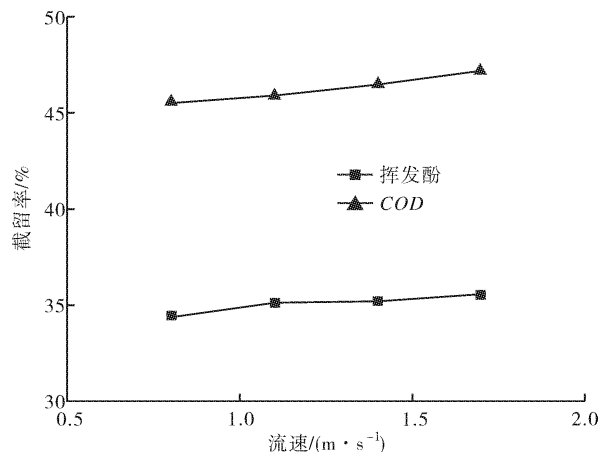


图 3 流速对 COD 及挥发酚截留率的影响

Fig.3 Effect of flow on the COD and phenol rejection rates

2.1.2 温度的影响 在膜允许温度范围内固定膜两侧压差为 30 kPa,膜面流速 1.4 m/s 的条件下考察温度对膜通量和挥发酚、COD 截留率的影响,实验结果如图 4、5 所示。由图 4、5 可知,随着温度的升高,膜通量增加,挥发酚和 COD 的截留率下降。膜通量的温度依赖性可以由 Arrhenius 方程 $P = P_o e^{(-E_a/RT)}$ 来描述,式中, P 为透过系数, P_o 为指前透过系数, E_a 为透过活化能,温度升高,透过系数增大,膜通量增大^[12]。从溶质的扩散角度考虑,温度升高,降低废水的黏度,使废水保持良

好的流动性能,增加溶质的扩散系数,有利于膜通量的增加.但当温度为 45 ℃时,膜通量下降较快,这是由于温度升高使废水中的酚醛树脂小分子发生一定程度的聚合,堵塞了一部分膜孔.废水成分复杂,高温下会对膜表面产生破坏作用.综合考虑,选取实验温度为常温 25 ℃.

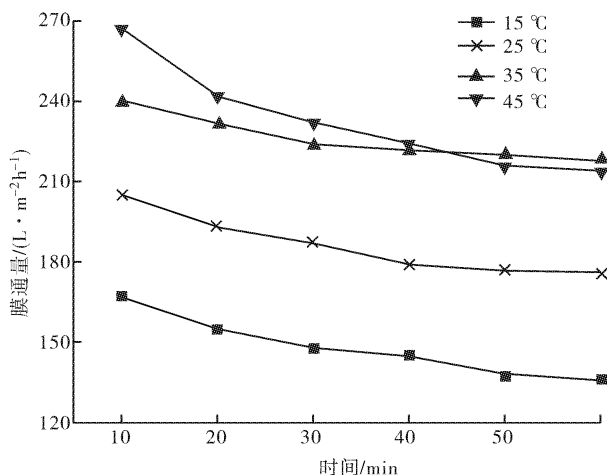


图 4 料液温度对膜通量的影响

Fig. 4 Effect of feed temperature on membrane flux

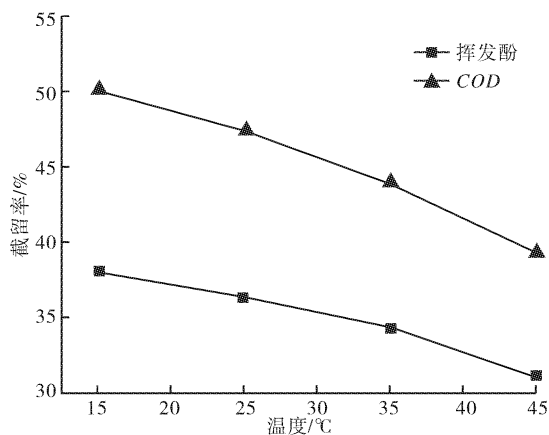


图 5 料液温度对 COD 及截留率的影响

Fig. 5 Effect of feed temperature on the COD and phenol rejection rates

2.1.3 跨膜压差的影响 在实际应用过程中跨膜压差是影响超滤过程的一个重要因素,在 25 ℃,膜面流速 1.4 m/s 的条件下,考查了不同跨膜压差对膜通量以及挥发酚、COD 截留率的影响.结果如图 6、7,随着跨膜压差的增大,膜通量增加,膜对挥发酚和 COD 的截留率也在增加.超滤过程以压力为推动力,推动力越大,透过能力也会越强,膜通量就会增加.但当跨膜压差为 50 kPa 时,膜通量增加缓慢且衰减较快,在超滤分离过程初期,未受污染的膜,浓差极化作用可忽略,膜通量与跨膜压差成正比,随着过滤过程的进行,膜表面滤饼层逐渐形成而引起膜污染,以至于再增大压力,膜通量的增加变慢.综合考虑以上三个指标

的变化情况及膜的耐压程度,确定跨膜压差为 40 kPa.

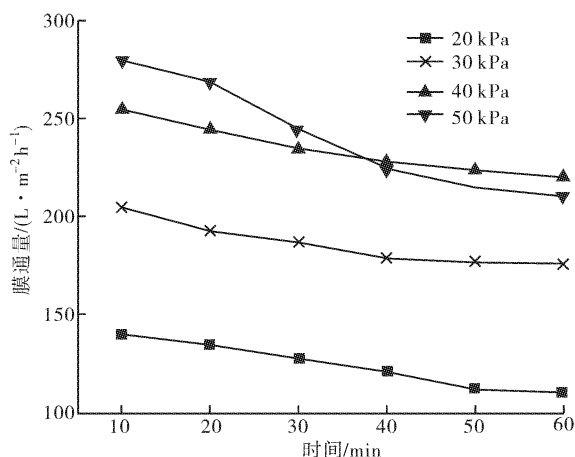


图 6 跨膜压差对膜通量的影响

Fig. 6 Effect of transmembrane pressure on membrane flux

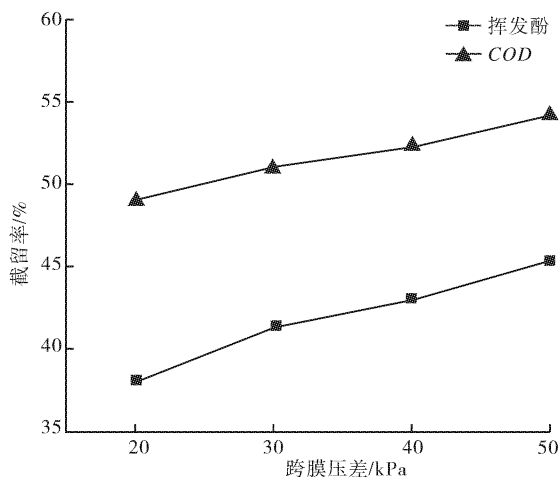


图 7 跨膜压差对 COD 及截留率的影响

Fig. 7 Effect of transmembrane pressure on the COD and phenol rejection rates

2.2 酚醛树脂生产废水的浓缩

在最优工艺条件下,超滤浓缩 10 L 废水考察了不同 VCF(定义 VCF 为间歇浓缩过程中进料体积与浓缩液体积之比)对挥发酚和 COD 截留率的影响.结果如图 8,VCF 小于 1 时,膜通量衰减缓慢,而当 VCF 大于 2 时,膜通量衰减加快,膜通量仅为起始值的 25%,挥发酚和 COD 的截留率分别达到 40% 和 50% 以上.在浓缩过程中,随着浓缩比的增大,浓缩液的总固形物含量不断增加,浓差极化现象加重,膜通量持续降低.膜污染加剧使膜面处挥发酚与小分子酚醛树脂堵塞了一部分膜孔使得截留率提高.经过超滤膜处理后除去了废水中难以生化的分子质量较大的物质,透过液的可生化性得到改善.

2.3 膜的清洗再生

膜在应用过程中,膜污染使膜通量衰减了

80%左右.为了减轻膜污染,降低膜的应用成本,在膜材料设计、膜组件的形状设计以及过程优化上虽然取得了很大的进展,但是膜的实际运行过程中,化学清洗仍然是一种保持一定膜通量和延长膜使用寿命的必需手段^[13].为此结合废水的理化性质,选用质量分数 0.3% NaOH + 0.5% H₂O₂ 水溶液对已污染的膜进行清洗.在清洗过程中,将清洗液控制在 40 ℃,图 9 是膜通量恢复效果图,碱洗 40 min,纯水透水率恢复系数达到 38%,清洗效果不理想.产生此结果的原因是挥发酚和小分子酚醛树脂等有机物通过膜孔内部吸附以及膜表面拦截形成紧密的吸附层,这层吸附属不可逆吸附,此外,膜清洗只能冲洗膜表面而对膜内孔间的污染物不可完全去除.

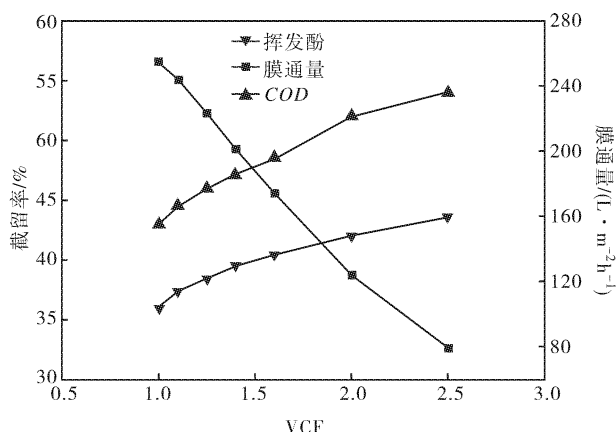


图 8 VCF 对挥发酚及 COD 截留率的影响

Fig. 8 Effect of VCF on the COD and phenol rejection rates

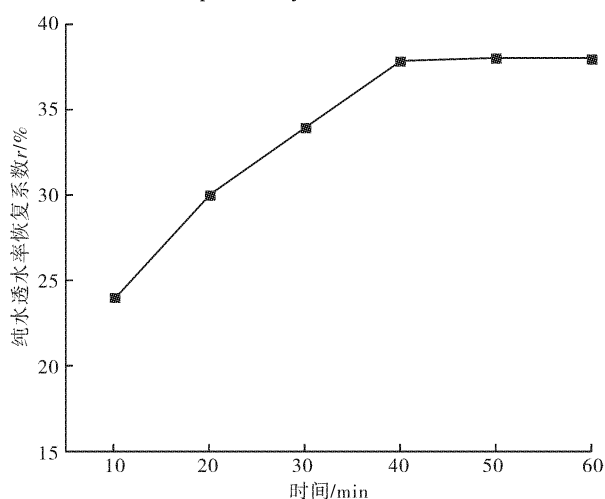


图 9 清洗时间与膜通量的恢复的关系

Fig. 9 Effect of cleaning time on the recovery of membrane flux

3 结 语

超滤膜处理中浓度酚醛树脂生产废水的最优

工艺参数分别为:进料流速 1.4 m/s、操作压力 40 kPa、操作温度 25 ℃.在此最优条件下进行浓缩实验,结果表明 COD 截留率可达 48%,挥发酚截留率可达 43%.经过超滤处理后,酚醛树脂生产废水的可生化性得到改善.但膜的再生性能较差,需进一步研究.

致 谢

感谢武汉工程大学对本研究的资助,对本实验室黎犁、李岚春同学的帮助一并表示感谢.

参考文献:

- [1] 贺启环,方华. 酚醛树脂生产废水处理工艺[J]. 化工环保,2003,23(4):216-220.
HE Qi-huan, FANG Hua. Treatment Process for Phenolic Resin Production Wastewater [J]. Environmental Protection of Chemical Industry, 2003,23(4):216-220. (in Chinese)
- [2] 王韬,李鑫钢,杜启云. 含酚废水治理技术研究进展[J]. 化工进展,2008,27(2):231-235.
WANG Tao, LI Xin-gang, DU Qi-yun. Research progress of phenol-containing waste water disposal technique[J]. Chemical Industry and Engineering Progress,2008,27(2):231-235. (in Chinese)
- [3] 林屹,秦炜,黄少凯. 溶剂萃取法处理苯酚稀溶液及其废水的研究[J]. 高校化学工程学报,2003,17(3):261-265.
LIN Yi, QIN Wei, HUANG Shao-kai. Extraction Behaviors of Phenol in its Dilute Solution and in Industrial Effluent [J]. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities, 2003, 17(3):261-265. (in Chinese)
- [4] 吴红梅,郭宇. 活性炭对模拟含酚废水的吸附实验研究[J]. 天津化工,2013,27(1):46-48.
WU Hong-mei, GUO Yu. Experimental study on adsorption of phenolic wastewater with activated carbon[J]. Tianjin Chemical Industry,2013,27(1):46-48. (in Chinese)
- [5] 焦庆周,柴多里,鲍远志. 高级氧化技术与含酚废水处理[J]. 现代化工,2013,33(1):40-44.
JIAO Qing-zhou, CHAI Duo-li, BAO Yuan-zhi. Advanced oxidation processes and treatment of phenolic wastewater[J]. Modern Chemical Industry, 2013,33(1):40-44. (in Chinese)
- [6] 徐德志,相波,邵建颖. 膜技术在工业废水处理中的应用研究进展[J]. 工业水处理,2006,26(4):1-3.
XU De-zhi, XIANG Bo, SHAO Jian-ying. Application of membrane technology to the industrial wastewater treatment[J]. Industrial Water Treatment, 2006, 26

- (4):1-3. (in Chinese)
- [7] Parka Y, Skellandb A H P, Forneyb L J, et al. Removal of phenol and substituted phenols by newly developed emulsion liquid membrane process [J]. *Water Research*, 2006, 40(9):1763-1772.
- [8] Hao X, Pritzker M, Feng X. Use of pervaporation for the separation of phenol from dilute aqueous solutions[J]. *Journal of Membrane Science*, 2009, 335(1-2):96-102.
- [9] Barrios-Martinez A, Barbot E, Marrot B. Degradation of synthetic phenol-containing wastewaters by MBR [J]. *Journal of Membrane Science*, 2006, 281(1/2): 288-296.
- [10] 吴点, 王存文, 王为国. 高浓度含酚废水资源化利用 [J]. *武汉工程大学学报*, 2012, 34(3):5-10.
WU Dian, WANG Cun-wen, WANG Wei-guo. Utilization of high concentration phenol-containing wastewater [J]. *Journal Wuhan Institute of Technology*, 2012, 34(3):5-10. (in Chinese)
- [11] 王湛. 膜分离技术基础[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004:4.
WANG Zhan. *Membrane separation technology base*[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004:4. (in Chinese)
- [12] 李雁博, 韦江, 王存文. 不同的纳滤膜对苯酚的截留效果及其影响因素研究[J]. *膜科学与技术*, 2010, 30(6):49-56.
LI Yan-bo, WEI Jiang, WANG Cun-wen. Phenol rejection of different NF membranes: influence factors on rejection [J]. *Membrane Sciene and Technology*, 2010, 30(6):49-56. (in Chinese)
- [13] 钱晓荣, 王连军. 聚砜超滤膜处理再生纸生产废水研究[J]. *水处理技术*, 2009, 35(7):92-98.
QIAN Xiao-rong, WANG Lian-jun. Study on treatment of production wastewater of recycle paper by polysulfone ultrafiltration menmberane [J]. *Technology of Water Treatment*, 2009, 35(7): 92-98. (in Chinese)

Application of ultrafiltration membrane for phenolic resin wastewater treatment

WANG Wei-guo, XU Hong-jun, WANG Cun-wen, LV Ren-liang, WU Dian

(Key Laboratory for Green Chemical Process of Ministry of Education, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: To explore a cost-saving, simple equipment, easy operation process of treating phenolic resin wastewater with middle concentration for meeting the requirements of biological treatment, the polyvinylidene fluoride (PVDF) tubular ultrafiltration membrane was employed to treat the phenolic resin wastewater with chemical oxygen demand (COD) of 6 000 mg/L, and volatile phenol of 3 000 mg/L. Influences of flow velocity, transmembrane pressure, feed temperature, and concentration ratio on membrane performance were discussed. The results show that the COD and phenol rejection rates decrease with temperature increasing, and increase with the pressure increasing. The optimal operation conditions are found that the COD and phenol rejection rates reach 48% and 43% respectively under the transmembrane pressure of 40 kPa, flow velocity of 1.4 m/s and temperature of 25 °C. Consequently, the biodegradability of phenolic resin production wastewater is significantly improved. The cleaning of the fouled membranes is examined by using of Sodium hydroxide of 0.3% and hydrogen peroxide of 0.5%, which recovers membrane flux partly.

Key words: resin wastewater ; ultrafiltration; membrane flux; rejection

本文编辑:张 瑞