

· 超滤膜技术 ·

杨木 P-RC APMP 制浆废液的 超滤膜浓缩技术

徐 明 冯文英 林乔元 张 勇 苏振华
(中国制浆造纸研究院, 北京, 100020)



作者简介: 徐 明先生, 工程师; 主要研究方向: 环境保护与资源综合利用技术。

摘 要: 用聚醚砜超滤膜对杨木 P-RC APMP 制浆废液进行预浓缩, 旨在将浓缩液与化学法制浆黑液一并蒸发后进行碱回收处理。通过考察废液通量, 总固形物、 COD_{Cr} 和 BOD_5 截留率等指标, 得出了废液浓缩的优化工艺: 截留相对分子质量 10000、压力 0.3 MPa、转速 400 r/min、温度 50℃、透过比 0.93。优化实验得出: 废液通量为 23.0 L/(m²·h), 废液总固形物从 14.1 g/L 浓缩到 87.6 g/L, 蒸发站负荷可降低 86.2%。若不考虑膜设备投资和运行成本, 用聚醚砜超滤膜将杨木 P-RC APMP 制浆废液总固形物浓度从 1.4% 浓缩至 8.7% 时, 蒸发站耗电量可降低约 3007 kWh/t 浆, 废水减排量约为 16.8 t/t 浆。

关键词: P-RC APMP 废液; 聚醚砜超滤膜; 浓缩; 节能减排

中图分类号: X793

文献标识码: A

文章编号: 0254-508X(2010)07-0011-04

Application of Ultrafiltration Membrane Technique to Concentrate Aspen P-RC APMP Effluent

XU Ming* FENG Wen-ying LIN Qiao-yuan ZHANG Yong SU Zhen-hua

(China National Pulp and Paper Research Institute, Beijing, 100020)

(* E-mail: xumhi2000@yahoo.com.cn)

Abstract: The polyethersulfone ultrafiltration membrane separation technique was used to concentrate aspen P-RC APMP effluent before sending to multi-effect evaporation in alkali recovery plant. Flux, retentions of total solid, COD_{Cr} and BOD_5 were studied, then the filtration parameters were optimized as follows: relative molecular weight cut-off 10000, trans-membrane pressure 0.3 MPa, feed temperature 50℃, cross-flow velocity 400 r/min and permeate rate 0.93. The average permeate flux under these conditions was 23.0 L/(m²·h), and the total solid content was increased from 14.1 g/L to 87.6 g/L, thus the evaporation amount could be reduced by 86.2%. Finally, energy conservation and emission reduction efficiencies of the technique were evaluated.

Key words: P-RC APMP effluent; polyethersulfone; ultrafiltration membrane; concentration; energy conservation and emission reduction

P-RC APMP 是国内近几年发展较快的制浆方法, 其生产中的废液主要来源于挤压、浸渍、磨浆、漂白等过程。废液中的物质包括溶出的有机物、残余化学品和细小纤维等。其中, 溶出的有机物主要由各种糖、木素和抽出物等组成。该废液具有如下特点: 悬浮物与溶解和胶体物质 (DCS) 含量较多、COD 浓度大、水温高、生化毒性物质含量高。目前, 工厂多采用三级处理 P-RC APMP 废液, 先用物理方法去除其中的悬浮物和胶体物质, 然后冷却降低水温后进行厌氧和好氧处理, 最后再用化学或物化方法进行深度处理^[1-3]。在北美和欧洲地区, 有的化机浆厂先将综合废液进行蒸发浓缩, 然后并入硫酸盐法制浆黑液碱回收系统中进行混合蒸发及燃烧处理, 以回收化学品及热能^[4]。目前, 国内某纸业采用热泵蒸发技术对

P-RC APMP 制浆废液进行蒸发, 浓缩液并入化学浆黑液碱回收系统。

膜分离技术发展于 20 世纪 60 年代, 是利用膜对化合物中各组分的选择作用, 以外界能量或化学位差为推动力对混合物进行分离、浓缩、提纯的技术, 一般分为反渗透、超滤、纳滤、微滤。膜分离技术具有无相变、装置简单、能耗低、占地面积小、运行管理方便、处理效率高等特点^[5]。国内外有很多关于利用膜分离技术处理各种制浆造纸废水、废液的研究, 并发现膜分离技术对去除废水毒性、色度和悬浮物有明显效果。超滤或反渗透膜分离技术在处理洗、选、

收稿日期: 2010-04-02(修改稿)

本课题为“十一五”科技支撑项目课题“速生材高得率制浆污染物处理与综合利用技术”(2006BAD32B07)资助项目。

漂废水和造纸白水等方面已有工业化应用^[6-8]。

超滤膜分离技术用于制浆废液的浓缩,可取代部分蒸发过程,即在废液低浓度时充分发挥超滤能耗低的优势,待到废液浓度提高、浓差极化现象加重、通量下降、能耗上升时,再用多效蒸发器浓缩废液^[9]。本研究利用超滤膜分离技术对杨木 P-RC APMP 制浆废液进行预浓缩,通过优化过程参数来考察浓缩液和透过液的综合性能指标,探讨将杨木 P-RC APMP 制浆废液预浓缩后并入化学制浆碱回收系统的可行性,并试图分析评估超滤膜分离浓缩技术的节能减排效果。

1 实验

1.1 原料与仪器

杨木 P-RC APMP 制浆废液取自山东太阳纸业,初始温度约 80℃,在 0~4℃ 条件下贮存,实验前通过 100 目筛过滤。

超滤设备 杯式超滤器,由上海摩速器材公司生产,容积 350 mL,有效过滤面积 0.0031 m²,压力 0~0.3 MPa,实验最高转速为 400 r/min。

实验所用膜材料为聚醚砜超滤膜(PES 膜),由美国 Sepro 膜技术公司生产。PES 0.5、PES 1、PES 10、PES 30、PES 50、PES 100 这 6 种型号超滤膜的截留相对分子质量分别为 500、1000、10000、30000、50000、100000;纯水通过量(0.2 MPa, 25℃)分别为 60、140、210、250、500、800 L/(m²·h);最高操作压力均为 1.0 MPa;最高操作温度均为 50℃;pH 值范围均为 2.0~10.0。

1.2 计算方法

废液通量 废液通量是指单位时间内单位膜面积上通过的透过液量^[10],是决定膜性能和膜设备成本的首要因素,按式(1)计算。

$$J = V / (S \cdot t) \quad (1)$$

其中, J —废液通量, L/(m²·h); V —透过液体积, L; S —过滤面积, m²; t —过滤时间, h。

截留率 膜的选择性常用截留率来表示^[10],本实验为优选出较为合适的膜或工艺,需要对实验过程总固形物、COD_{Cr}、截留率和 BOD₅ 截留率进行分析。截留率按式(2)计算。

$$R = (1 - C_p / C_c) \times 100\% \quad (2)$$

其中, R —截留率, %; C_p —透过液指标(可为总固形物、COD_{Cr}或 BOD₅), mg/L; C_c —浓缩液指标(同上), mg/L。

透过比 透过比用透过液体积与原液体积的比值

表示,它决定了超滤分离实验结束的时间。在其他条件确定的情况下,最佳透过比是决定浓缩效率和运行成本的关键因素。透过比按式(3)计算。

$$PR = V_p / V_f \quad (3)$$

其中, PR —透过比; V_p —透过液体积, mL; V_f —原液体积, mL。

浓缩液总固形物:

$$C_{c,TS} = (C_{f,TS} V_f - C_{p,TS} V_p) / V_c \quad (4)$$

其中, $C_{c,TS}$ —浓缩液总固形物, mg/L; $C_{f,TS}$ —原液总固形物, mg/L; $C_{p,TS}$ —透过液总固形物, mg/L; V_c —浓缩液体积, L; V_f —原液体积, L; V_p —透过液体积, L。

$$W = W_0 (1 - C_0 / C_{出}) \quad (5)$$

其中, W —蒸发水量, t; W_0 —吨浆产生废液量, t; C_0 —废液总固形物浓度, %; $C_{出}$ —多效蒸发器出效固形物浓度, %。

1.3 实验方法

首先用 6 种不同截留相对分子质量 PES 膜在 0.2 MPa、25℃、400 r/min 条件下进行实验,在透过比 0.90 时结束,从中优选出合适孔径的 PES 膜。然后针对 PES 膜截留相对分子质量、压力、温度、转速进行四因素三水平的正交实验(L₃⁴),同样在透过比 0.90 时结束。通过对废液通量和截留率的分析得到正交实验的优化工艺条件,并在该条件下进行透过比实验,实验中每隔 0.5 h 收集 1 次透过液,由透过液总固形物计算得出即时浓缩液总固形物,依此获得最佳透过比。最后,在优化工艺和最佳透过比条件下进行验证实验,对实验结果进行综合分析。

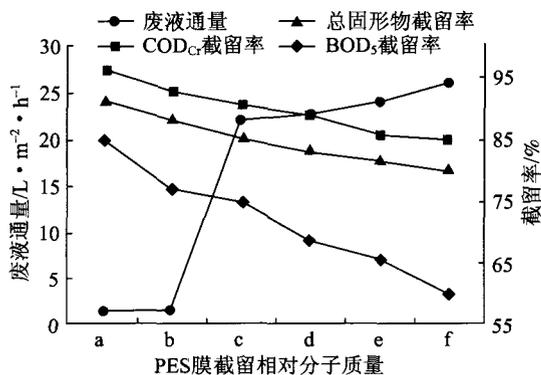
2 结果与讨论

2.1 膜截留相对分子质量的选择

不同截留相对分子质量 PES 膜对杨木 P-RC APMP 制浆废液进行浓缩的废液通量及截留率见图 1。由图 1 可知,当 PES 膜相对分子质量由低到高变化时,废液通量逐渐增大,总固形物、COD_{Cr}和 BOD₅ 的截留率逐渐降低。用截留相对分子质量 10000~100000 的 PES 膜进行实验的废液通量均在 20 L/(m²·h) 以上,而采用截留相对分子质量 1000、500 的 PES 膜进行实验时,废液通量则低于 2 L/(m²·h),废液通量太低在生产上应用意义不大,因此初步优选截留相对分子质量 10000、50000 和 100000 的 PES 膜进行其他操作参数的优选实验。

2.2 工艺条件的优选

在上述实验结果基础上,设计四因素三水平的



注 a、b、c、d、e、f分别为截留相对分子质量500、1000、10000、30000、50000、100000。

图1 不同截留相对分子质量 PES 膜实验的废液通量和截留率情况

L₃⁴ 正交实验, 见表1。表1中的温度最高选为50℃主要是考虑 PES 膜的最高操作温度为50℃, 如果在工厂运行, 可能需要用储罐或进蒸发站前的冷浓缩液来冷却废液, 或者选择耐70~80℃高温的膜组件。

表1 正交实验设计表

实验号	截留相对分子质量	压力/MPa	温度/℃	转速/r·min ⁻¹
	(A)	(B)	(C)	(D)
1	10000	0.1	20	200
2	10000	0.2	35	300
3	10000	0.3	50	400
4	50000	0.1	35	400
5	50000	0.2	50	200
6	50000	0.3	20	300
7	100000	0.1	50	300
8	100000	0.2	20	400
9	100000	0.3	35	200

通过对废液通量, 总固形物、COD_{Cr}和 BOD₅ 截留率的极差分析(见表2)可以看出, 对于截留相对分子质量, 几个参数的极差分析均表明相对分子质量10000为首选条件; 从压力看, 除废液通量外, 其他3项参数极差均显示压力为0.3 MPa较优, 而废液通量分析中, 压力变化对废液通量的影响很小, 可以忽略, 所以优选压力为0.3 MPa; 对于温度, 50℃时的废液通量最大, 其他3个因素均以20℃为最佳, 因废液初始温度较高, 并且浓缩液还需要进行后续蒸发, 故优选膜操作温度的上限(50℃); 最后考虑转速, 对于废液通量及总固形物截留率两项参数, 转速400 r/min为优选, 对于COD_{Cr}及BOD₅截留率, 转速200 r/min较好, 但是转速对COD_{Cr}及BOD₅截留率的影响较弱, 所以选择转速为400 r/min。

综合得出优化工艺条件为: PES膜截留相对分子质量10000、压力0.3 MPa、温度50℃、转速400 r/min。

表2 极差分析表

极差/因素	废液通量	总固形物截留率	COD _{Cr} 截留率	BOD ₅ 截留率
A	1.53	2.16	1.71	15.28
B	0.55	3.16	3.36	11.76
C	7.53	6.35	5.19	5.84
D	9.56	2.27	2.35	4.68
因素主次	D>C>A>B	C>B>D>A	C>B>D>A	A>B>C>D
优化组合	A ₁ B ₁ C ₃ D ₃	A ₁ B ₃ C ₁ D ₃	A ₁ B ₃ C ₁ D ₁	A ₁ B ₃ C ₁ D ₁

2.3 最佳透过比的选择

在以上优化工艺条件下进行透过比超滤实验, 废液通量、浓缩液总固形物浓度与相应透过比的关系如图2所示。

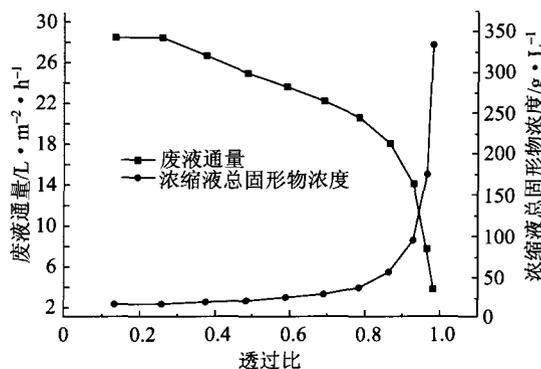


图2 透过比对废液通量、浓缩液总固形物浓度的影响

从图2可以看出, 随着透过比的增加, 废液通量呈明显降低趋势, 而浓缩液总固形物浓度则是逐渐升高的, 二者均呈现由慢到快的变化趋势。透过比在0.90~0.95时, 能保证较高的废液通量, 同时浓缩液固形物浓度也较高。综合考虑, 将透过比选择在0.93。

2.4 优化工艺条件下的验证实验

在优化工艺即用 PES 膜在截留相对分子质量10000、压力0.3 MPa、转速400 r/min、温度50℃、透过比为0.93的条件下进行多次验证实验。结果表明, 用超滤技术对杨木 P-RC APMP 制浆废液进行分离浓缩效果较为明显, 其废液通量为23.0 L/(m²·h), 其他结果如表3所示。

对于浓缩液来说, 总固形物浓度由14.1 g/L增加到87.6 g/L, 是原液的6.2倍, COD_{Cr}和 BOD₅ 浓度也分别提高到了原来的7.5倍和3.9倍, 表明浓缩液中的有机物含量比原液有了较大积累。值得重视的是, 浓缩液固形物发热量达到了15.4 MJ/kg, 比原液提高了25.8%, 与烧碱麦草法浆或硫酸盐木浆黑液的发热量相当。以上分析表明, 该浓缩液适合于并入化学制浆黑液蒸发工段进行蒸发浓缩后, 进行碱回收处理, 回收能量和化学品。

表3 优化工艺条件下的验证实验结果

参数	总固形物 浓度/ $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	COD_{Cr} / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	BOD_5 / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	电导率 / $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$	灰分 / $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	色度 /度	pH 值	发热量 / $\text{MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$
原液	14.1	12200	5050	7.4	6.1	850	7.7	12.2
浓缩液	87.6	90950	19500	11.4	29.2	9150	7.7	15.4
透过液	8.8	6700	4450	7.2	4.7	170	7.9	—

注 原液的 pH 值与工厂实测值相比偏低,这可能是由于储存过程中废液成分变化所致。

对于透过液来说,固形物、 COD_{Cr} 和 BOD_5 相比于原液均有不同程度的降低,总固形物浓度和色度分别降低为 8.8 g/L 和 170 度, COD_{Cr} 和 BOD_5 分别达到 6700 mg/L 和 4450 mg/L 。该透过液可以考虑回用于杨木 P-RC APMP 制浆过程的湿法备料段或碱法化学浆厂的白泥洗涤段等。另外,透过液的 $\text{BOD}_5/\text{COD}_{\text{Cr}}$ 达到了 0.67 ,也较适合用厌氧法对其进行后续处理。

2.5 能耗分析评估

杨木 P-RC APMP 制浆废液浓度较低,一般小于 2% (以下按质量分数进行计算),直接采用多效蒸发器对其进行浓缩至符合碱回收的入炉浓度(约 45%)时,热能消耗巨大。如果用膜分离法预浓缩杨木 P-RC APMP 制浆废液到一定浓度后,再进入多效蒸发器浓缩到入炉浓度,预计可以降低蒸发系统的能耗。

分析评估的基本参数:杨木 P-RC APMP 制浆废液产生量一般为 $10\sim 25\text{ t/t}$ 浆,这里以 20 t/t 浆计;暂定利用超滤膜技术将废液从总固形物浓度 1.4% 预浓缩至 8.7% ,后续蒸发站出效浓缩液浓度为 45% ;蒸发站蒸发效率定为 3.5 kg水/kg蒸汽 ,而蒸汽汽化潜热为 2256 kJ/kg ,则多效蒸发器消耗的热能约为 645 kJ/kg水 ,折算成电耗为 $0.179\text{ kWh/kg水}^{[11]}$ 。

在此基础上计算得知,在不考虑膜设备投资和运行成本条件下,以生产 1 t 杨木 P-RC APMP 绝干浆计,将废液从 1.4% 浓缩至 45% 的浓度需要蒸发总水量为 19.4 t (见式(5)),而用超滤膜技术处理杨木 P-RC APMP 制浆废液至浓缩液浓度为 8.7% 时,滤出透过液量为 16.8 t ,其量占了蒸发总水量的 86.6% ,即蒸发站蒸发浓废液的能耗可以相应减少 86.6% ,蒸发站耗电量约减少 3007 kWh/t 浆。若透过液达到完全回用,废水减排量约为 16.8 t 。

从分析评估结果可以看出,用超滤膜分离预浓缩杨木 P-RC APMP 制浆废液到一定浓度后,再进入多效蒸发器浓缩到入炉浓度,对制浆造纸工厂将有较为

明显的节能减排效果。

3 结论

3.1 用聚醚砜超滤膜对杨木 P-RC APMP 制浆废液进行分离浓缩的优化条件为:膜截留相对分子质量 10000 ,压力 0.3 MPa ,转速 400 r/min ,温度 50°C ,透过比为 0.93 。

3.2 在优化实验条件下,废液通量为 $23.0\text{ L}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$,浓缩液总固形物浓度提高到了原液的 6.2 倍。浓缩液固形物发热量达到了 15.4 MJ/kg ,适于并入化学制浆黑液的蒸发系统,进而回收能量和化学品;透过液总固形物、 COD_{Cr} 、 BOD_5 与原液相比,均有不同程度的降低, $\text{BOD}_5/\text{COD}_{\text{Cr}}$ 为 0.67 ,透过液可进行适度回用或用厌氧法进行处理。

3.3 若不考虑膜设备投资和运行成本,利用超滤膜技术将废液固形物浓度从 1.4% 预浓缩到 8.7% 时,蒸发站耗电量约减少 3007 kWh/t 浆,废水减排量约为 16.8 t/t 浆。

参考文献

- [1] 崔延龄. 淡化机浆废水处理[J]. 中华纸业, 2008, 29(13): 62.
- [2] 黄娟, 伍健东, 周兴求. 化学机械浆废水处理技术探讨[J]. 四川环境, 2003, 22(6): 5.
- [3] 苗庆显, 秦梦华, 侯庆喜, 等. 高得率制浆废水处理技术的探讨[J]. 中国造纸, 2008, 27(1): 46.
- [4] Michael Paice. 加拿大高得率浆厂用水量及废水处理[J]. 国际造纸, 2007, 26(6): 49.
- [5] 王志斌, 杨宗伟, 邢晓林, 等. 膜分离技术应用的研究进展[J]. 过滤与分离, 2008, 18(2): 19.
- [6] 乔维川, 洪建国. 《制浆造纸工业水污染物排放标准》的特点及企业应对策略[J]. 中国造纸, 2009, 28(9): 61.
- [7] Barzin J, Feng C, Khulbe K C. Characterization of polyethersulfone hemodialysis membrane by ultra-filtration and atomic force microscopy[J]. Journal of Membrane Science, 2004, 237: 77.
- [8] Hilal N, Al-zoubi H, Darwish N A. A comprehensive review of nanofiltration membranes: treatment, pretreatment, modeling and atomic force microscopy[J]. Desalination, 2004, 170: 281.
- [9] Holmqvist A, Wallberg O, Jonsson A S. Ultrafiltration of Kraft Black Liquor from Two Swedish Pulp Mills[J]. Chemical Engineering Research and Design, Part A, 2005, 83(A8): 994.
- [10] 许振良. 膜法水处理技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001.
- [11] 林乔元, 冯文英. 对膜分离预浓缩 APMP 废液多效蒸发“节能减排”效果的分析评估[Z]. 中国制浆造纸研究院环境保护研发中心资料, 2009. [CPP]

(责任编辑:陈丽卿)