

文章编号:1008-1542(2020)05-0468-09

制药废水膜法深度处理通量变化研究

赵平^{1,2}, 王振¹, 张月萍^{1,2}, 杨文玲^{1,2}

(1.河北科技大学化学与制药工程学院,河北石家庄 050018;2.河北省药物化工工程技术研究中心,河北石家庄 050018)

摘要:为了深度处理制药废水,达到工业用水水质标准,对纳滤、反渗透深度处理综合性制药废水的膜通量变化进行了研究。在连续式与循环式处理模式下,研究了膜操作条件、膜通量和水回收率等因素,根据膜通量变化,确定了适合膜分离工业化应用的处理和清洗方案。结果表明:纳滤膜日常清洗中物理清洗时间为7 min、强化清洗酸洗—碱洗时间各为90 min,平均膜通量连续式为16.1 L/(m²·h)、循环式为7.7 L/(m²·h),水回收率约为73%;反渗透膜日常清洗中物理清洗时间12 min、强化清洗酸洗—碱洗时间各90 min,平均膜通量连续式为12.8 L/(m²·h)、循环式为7.2 L/(m²·h),水回收率约为74%。研究制药废水深度处理中膜通量的变化,可对制定适合膜分离工业化应用的废水处理和清洗方案提供借鉴和参考。

关键词:膜分离;制药废水;纳滤;反渗透;膜通量;膜清洗

中图分类号:X787;TQ460.9 文献标识码:A doi:10.7535/hbkd.2020yx050011

Research on flux change in advanced treatment of pharmaceutical wastewater with membrane separation

ZHAO Ping^{1,2}, WANG Zhen¹, ZHANG Yueping^{1,2}, YANG Wenling^{1,2}

(1.School of Chemical and Pharmaceutical Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang, Hebei 050018, China; 2.Hebei Research Center of Pharmaceutical and Chemical Engineering, Shijiazhuang, Hebei 050018, China)

Abstract: In order to deeply treat pharmaceutical wastewater to meet the industrial water quality standard, the membrane flux change of the comprehensive pharmaceutical wastewater treated with advanced nanofiltration and reverse osmosis was studied. The operating condition, flux and water yield rate were studied in continuous and cyclic modes. According to the change of membrane flux, the treatment and cleaning scheme suitable for industrial application of membrane separation were determined. The results show that the daily physical wash time of nanofiltration membrane is 7 minutes, the wash time of intensive acid and alkali is 90 minutes respectively, the average flux is 16.1 L/(m²·h) in continuous mode and 7.7 L/(m²·h) in cyclic mode.

收稿日期:2020-08-16;修回日期:2020-09-23;责任编辑:王淑霞

基金项目:河北省科技计划项目(17273602D)

第一作者简介:赵平(1965—),男,河北涿鹿人,教授,博士,主要从事化工分离及生物分离方面的研究。

E-mail: zhaoping@hebust.edu.cn

赵平,王振,张月萍,等.制药废水膜法深度处理通量变化研究[J].河北科技大学学报,2020,41(5):468-476.

ZHAO Ping, WANG Zhen, ZHANG Yueping, et al. Research on flux change in advanced treatment of pharmaceutical wastewater with membrane separation[J]. Journal of Hebei University of Science and Technology, 2020, 41(5): 468-476.

and the water recovery rate is 73%. The daily physical wash time of reverse osmosis membrane is 12 minutes, the wash time of intensive acid and alkali is 90 minutes respectively, the average flux is 12.8 L/(m² · h) in continuous mode and 7.2 L/(m² · h) in cycle mode, and the water recovery rate is 74%. The research on advanced membrane treatment of pharmaceutical wastewater provides a theoretical basis for the industrial application.

Keywords: membrane separation; pharmaceutical wastewater; nanofiltration; reverse osmosis; membrane flux; membrane washing

中国制药工业废水排放量大^[1-2]、有机物含量高、含盐量高,杂质成分复杂,不同批次差异大,利用传统的絮凝、沉淀、厌氧、好氧等处理方法很难达到排放标准^[3-6],引入新技术^[7-8]对制药废水进行深度处理成为研究热点。用膜技术^[9]处理制药废水能大幅提升污水处理效果和效率。其中纳滤(NF)、反渗透(RO)^[10]能去除纳米级物质,只允许小分子透过,可用于深度处理制药废水。膜处理过程^[11-13]截留的杂质造成膜污染与膜孔堵塞,导致膜通量下降,对污染膜的清洗和膜通量恢复是膜法深度处理制药废水工业应用的重要问题。膜清洗方法^[14-15]有物理清洗、化学清洗和生物清洗。物理清洗使用清水清洗;化学清洗使用酸、碱等清洗剂清除膜上污染物质,实现强化清洗;生物清洗^[16-17]使用生物剂或酶去除高分子物质。

华北制药集团在青霉素、7-ACA、阿莫西林、7-ADCA、头孢氨苄等药品生产过程中产生的综合性制药废水,经过前期处理加臭氧催化氧化^[7]后,水中杂质被氧化降解,继续使用膜法深度处理,以达到《城市污水再生利用工业用水水质》标准^[18]进行回收利用。本文采用纳滤、反渗透深度处理华北制药集团综合性制药废水,研究膜通量变化和物理、化学清洗效果,确定膜分离工业化应用的膜处理和清洗方案。

1 实验部分

1.1 制药废水概况

华北制药集团生产药品种类较多,制药废水中的杂质含量随批次变化较大,前期处理和臭氧催化氧化^[7]后略显浑浊,含有少量固体颗粒,水质微微发黏,经超滤预处理后,主要指标^[6,18]如表 1 所示。

表 1 制药废水水质

Tab.1 Quality of pharmaceutical wastewater

项目	COD/(mg · L ⁻¹)	总硬度/(mg · L ⁻¹)	氨氮/(mg · L ⁻¹)	总磷/(mg · L ⁻¹)	pH 值	电导率×10 ⁴ /(μS · cm ⁻¹)
制药废水	330~450	470~770	0.8~15.0	1.0~4.3	5.9~6.8	1.25~1.43

注:COD 代表化学需氧量。

1.2 实验流程与内容

纳滤、反渗透的处理、清洗流程如图 1、图 2 所示。

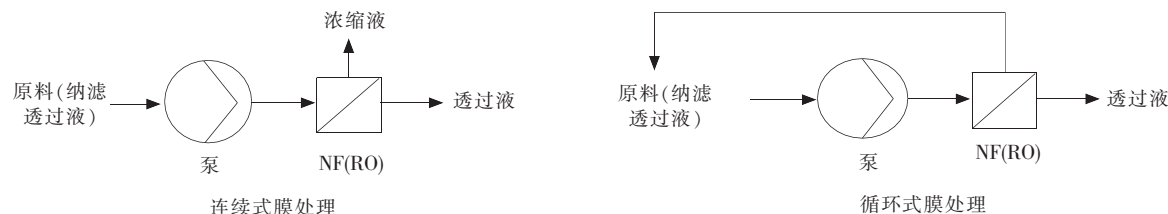


图 1 膜处理流程

Fig.1 Membrane treatment process

图 1 为膜处理流程,超滤预处理后的综合性制药废水进行纳滤处理,透过液再进行反渗透处理,纳滤与反渗透处理均包括连续式膜处理和循环式膜处理 2 种模式。连续式膜处理时废水经过泵加压后一次性通过膜组件,得到透过液与浓缩液 2 部分,透过液快速透过膜,膜通量大。循环式膜处理时废水经过泵加压后通过膜组件,得到透过液与浓缩液 2 部分,浓缩液返回并与原料液混合,再经过泵加压后通过膜组件,实现多次循环处理以增加透过液量。图 2 膜清洗流程用于物理清

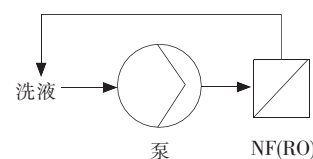


图 2 膜清洗流程

Fig.2 Membrane wash process

洗和化学清洗,使用循环式清洗模式,透过液出口关闭,洗液从浓缩液出口返回,多次循环使用。化学清洗前、后均有物理清洗,洗液参数如表2所示^[19-20]。

表2 洗液参数

Tab.2 Parameters of washing lotion

洗液种类	清洗过程	体积/L	浓度/(mmol·L ⁻¹)	pH值
二级反渗透水	物理清洗	5	—	7.0
柠檬酸	酸洗	3	5	2.6
NaOH	碱洗	3	1	11.0

注:膜装置死体积为0.5 L。

1.3 实验装置

依据膜处理和膜清洗流程自制了实验装置,纳滤膜、反渗透膜均为卷式膜,由贵阳时代沃顿公司生产,性能数据如表3所示。

表3 纳滤膜、反渗透膜性能

Tab.3 Performance of nanofiltration membrane and reverse osmosis membrane

型号	有效膜面积/m ²	孔径/nm	稳定脱盐率/%	透过水量/(m ³ ·d ⁻¹)	材质	最高工作压力/MPa	最高温度/℃	使用pH值	清洗pH值
VNF1812	0.35	0.1~1.0	85	0.19	芳胺聚酯	2.07	45	3~10	2~12
HOR2012	0.46	0~0.1	97	0.19	聚酰胺	2.07	45	3~10	2~12

1.4 实验设计

1.4.1 膜通量

瞬时膜通量的表达式为

$$J = \frac{Q}{S},$$

式中: J 为瞬时膜通量,L/(m²·h); Q 为透过液瞬时体积流量,L/h; S 为有效膜面积,m²。

平均膜通量的表达式为

$$\bar{J} = \frac{V}{St},$$

式中: \bar{J} 为平均膜通量,L/(m²·h); V 为透过液体积,L; t 为实验时间,h。

水回收率的表达式为

$$p = \frac{V}{V_0},$$

式中: p 为水回收率, V_0 为废水体积,L。

1.4.2 清洗时间

使用过的分离膜经过物理、化学清洗,清洗下来的污染物进入洗液中,导致洗液中杂质含量升高。洗液中杂质含量变化反映膜清洗的效果,以此判断膜清洗适宜的时间长度。由于制药废水中杂质成分复杂,洗液中杂质总含量用190~800 nm波长范围内洗液吸光度曲线下的面积来表示,参比液为未使用的洗液。洗液吸光度曲线下面积变化平缓后,对应的时间为膜清洗的适宜时间。

1.4.3 膜通量变化测定

清洗后,膜通量得到恢复,使用二级反渗透水和废水的通量变化表示膜通量恢复效果,膜通量变化测定流程如图3所示。



图3 膜通量变化测定流程

Fig.3 Measurement process of membrane flux change

综合性制药废水依次进行连续式与循环式的纳滤与反渗透深度处理,操作压力分别为0.65 MPa和0.90 MPa,处理时间均为4 h。

膜使用后进行物理清洗与化学清洗,测定膜装置浓缩液出口洗液中的杂质含量,确定适宜的清洗时间。

重复制药废水在不同方式下的膜法深度处理及相应时间下的膜清洗过程,用清洗后的膜测定清水通量与废水通量。膜清洗中的化学清洗增加酸洗、碱洗连用清洗过程。

测定纳滤与反渗透清水通量的操作压力分别调整为0.25 MPa和0.78 MPa,处理时间均为2.5 h,测定废水通量的操作压力仍分别为0.65 MPa和0.90 MPa,处理时间仍均为4 h,测定纳滤、反渗透的瞬时膜通量、平均膜通量和水回收率。

2 实验结果与讨论

2.1 纳滤膜清洗效果与膜通量变化

2.1.1 膜清洗适宜时间

纳滤膜经物理、化学清洗后,膜装置浓缩液出口洗液中杂质含量随清洗时间的变化如图4—图6所示。

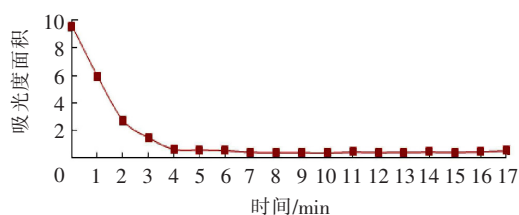


图4 连续式纳滤处理后物理清洗杂质含量

Fig.4 Impurity content of physical wash after continuous nanofiltration

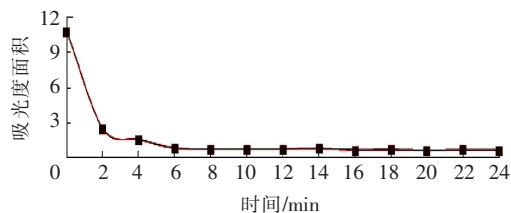


图5 循环式纳滤处理后物理清洗杂质含量

Fig.5 Impurity content of physical wash after cyclic nanofiltration

由图4可知,连续式膜处理清洗5 min后洗液中杂质含量趋于稳定,故清洗时间定为6 min。由图5可知,循环式膜处理清洗6 min后洗液中杂质含量趋于稳定,故清洗时间定为7 min。由于循环式膜处理的浓缩液返回原废水,因而导致废水中杂质含量升高,加重了膜污染和浓差极化^[21],膜清洗适宜时间加长。由图4、图5可知,物理清洗首先置换死体积中的料液,同时膜表面杂质被清洗下来,装置浓缩液出口杂质含量呈下降趋势,几分钟后洗液中杂质含量趋于稳定。

由图6可知,酸洗的效果明显优于碱洗,酸、碱清洗80 min后洗液中杂质含量趋于稳定,故清洗时间定为90 min。酸性洗液能够促进膜上无机杂质的溶解,碱性洗液对有机杂质有松弛、乳化、分散作用^[22],说明膜上无机杂质多于有机杂质。对比图4—图6可知,化学清洗下来的杂质质量远高于物理清洗,说明洗液分子能渗入膜内,通过化学作用不断地清除膜上杂质。化学清洗在物理清洗之后进行,装置死体积内为物理清洗留下的洗液,杂质含量低。化学清洗先将死体积内的洗液置换出来,经过长时间清洗,膜上杂质逐渐被清洗下来。洗液中杂质含量随时间呈增加趋势,然后趋于稳定。

2.1.2 连续式纳滤膜通量

纳滤膜经物理、化学清洗后,连续式膜处理清水和废水的瞬时膜通量变化如图7—图9所示,平均膜通量、水回收率如表4所示。

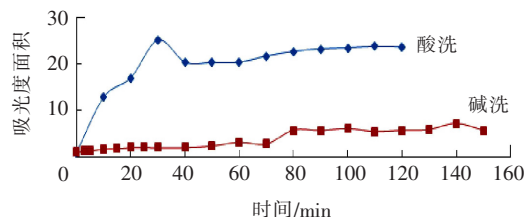


图6 连续式纳滤处理后化学清洗杂质含量

Fig.6 Impurity content of chemical wash after continuous nanofiltration

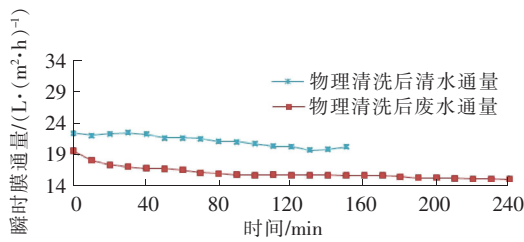


图7 物理清洗后瞬时膜通量变化(连续式纳滤)

Fig.7 Instantaneous flux change after physical wash (continuous nanofiltration)

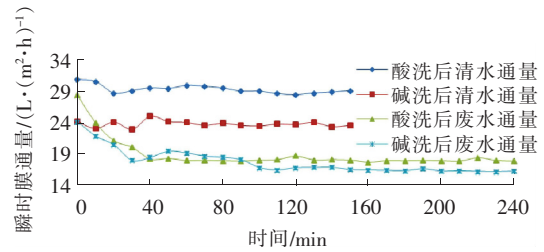


图8 单一化学清洗后瞬时膜通量变化(连续式纳滤)

Fig.8 Instantaneous flux change after single chemical wash (continuous nanofiltration)

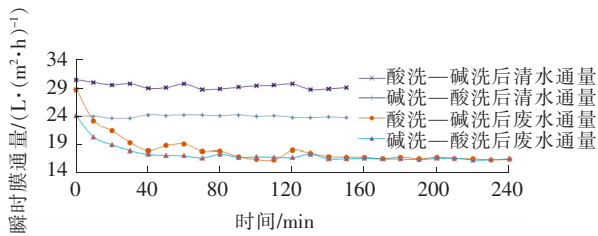


图9 酸碱连用清洗后瞬时膜通量变化(连续式纳滤)

Fig.9 Instantaneous flux change after acid and alkali wash (continuous nanofiltration)

表4 平均膜通量、水回收率实验数据(连续式纳滤)

Tab.4 Experimental data of average flux and water yield rate (continuous nanofiltration)

清洗方式	清水平均膜通量/ (L·(m²·h)⁻¹)	废水平均膜通量/ (L·(m²·h)⁻¹)	水回收率/%
物理清洗	20.71	16.07	32.00
酸洗	28.93	18.21	38.51
碱洗	23.93	17.14	36.57
酸洗—碱洗	28.57	18.57	39.26
碱洗—酸洗	23.93	17.14	35.87

由图7—图9可知,纳滤膜清洗后清水瞬时膜通量相对平稳,废水瞬时膜通量初始阶段变化大,尤其是化学清洗后膜通量变化大于物理清洗。经过4h物理清洗处理后的废水瞬时膜通量降至 $15.1 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,化学清洗后的废水瞬时膜通量降至 $17.0 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 左右。化学清洗使用化学洗液,去除杂质多于物理清洗,对纳滤膜清洗较为彻底,瞬时膜通量恢复程度较高。随后杂质聚集在膜表面和膜孔,导致废水瞬时膜通量明显下降。

由表4可知,化学清洗后的清水平均膜通量、废水平均膜通量、水回收率均高于物理清洗,膜通量恢复效果好,适宜作为强化清洗。化学清洗中的酸洗、酸洗—碱洗效果显著,反映酸洗能有效除去膜上主要污染物,膜通量恢复程度高。负电性的膜组件在处理废水过程中易吸附^[22]金属离子,金属杂质为主要污染物,化学清洗时使用酸洗效果好。

2.1.3 循环式纳滤膜通量

纳滤膜经物理、化学清洗后,循环式膜处理清水和废水的瞬时膜通量变化如图10—图12所示,平均膜通量、水回收率如表5所示。

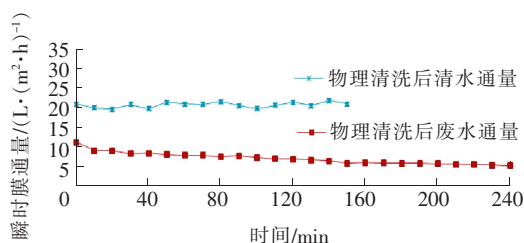


图10 物理清洗后瞬时膜通量变化(循环式纳滤)

Fig.10 Instantaneous flux change after physical wash (cyclic nanofiltration)

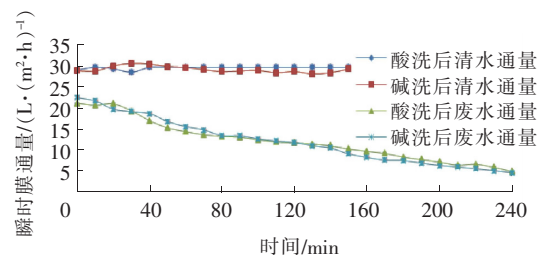


图11 单一化学清洗后瞬时膜通量变化(循环式纳滤)

Fig.11 Instantaneous flux change after single chemical wash (cyclic nanofiltration)

由图10—图12可知,纳滤膜清洗后清水瞬时膜通量相对平稳,废水瞬时膜通量下降幅度大。化学清洗后初始阶段废水瞬时膜通量远高于物理清洗后废水瞬时膜通量,经过4h处理后废水瞬时膜通量均降至 $4.5 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 左右。由表5平均膜通量、水回收率数据可知,化学清洗效果优于物理清洗,化学清洗中酸

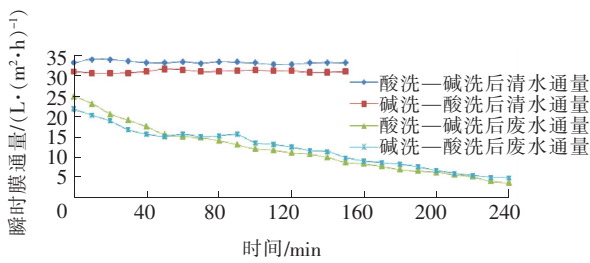


图 12 酸碱连用清洗后瞬时膜通量变化 (循环式纳滤)

Fig.12 Instantaneous flux change after acid and alkali wash(cyclic nanofiltration)

表 5 平均膜通量、水回收率实验数据(循环式纳滤)

Tab.5 Experimental data of average flux and water yield rate(cyclic nanofiltration)

清洗方式	清水平均膜通量/ (L·(m ² ·h) ⁻¹)	废水平均膜通量/ (L·(m ² ·h) ⁻¹)	水回收 率/%
物理清洗	20.71	7.67	59.52
酸洗	29.64	13.06	88.10
碱洗	29.29	11.96	79.76
酸洗—碱洗	33.57	13.21	89.29
碱洗—酸洗	31.07	13.21	89.29

洗—碱洗效果较优,与连续式纳滤膜清洗效果总体一致。

对比表 4、表 5 中清洗后的实验数据,连续式、循环式膜处理的清水平均膜通量接近,膜清洗效果大致相当。连续式、循环式膜处理的化学清洗按先后顺序进行,清水平均膜通量随实验次数增加呈上升趋势,说明化学清洗对膜表面和膜孔内污染物的清洗效果逐渐得到改善。

由表 4、表 5 可知,循环式膜处理废水平均膜通量低于连续式膜处理,说明浓缩液回流导致原废水中杂质含量不断升高,膜表面的浓差极化层和污染物均增加、膜孔堵塞严重。连续式膜处理膜通量大,膜处理时间可以加长,膜处理与清洗周期可以加长。循环式膜处理对废水做多次处理,水回收率高于连续式膜处理。对比物理清洗与化学清洗后的废水平均膜通量差值以及水回收率差值可知,循环式膜处理差值大于连续式膜处理,说明化学清洗对循环式膜处理的通量恢复效果明显优于连续式膜处理。

综合考虑连续式与循环式纳滤膜的清洗效果可知,化学清洗优于物理清洗,酸洗优于碱洗,酸洗—碱洗优于碱洗—酸洗。纳滤膜物理清洗时间短,且能使用透过液多次清洗,保持较高的废水瞬时膜通量。化学清洗时间长,膜通量恢复效果好。工业化应用时,建议日常清洗使用物理清洗方式,清洗时间 7 min,强化清洗使用酸洗—碱洗方式,清洗时间各 90 min。

纳滤膜工业化应用综合考虑废水通量与水回收率,选择连续—循环式膜处理方案。制药废水先进行连续式膜处理,透过液快速透过膜,浓缩液继续进行循环式膜处理,提高水回收率。实验条件下操作压力为 0.65 MPa,操作时间为 4 h,废水平均膜通量连续式为 16.1 L/(m²·h)、循环式为 7.7 L/(m²·h),水回收率连续式为 32%、循环式为 60%,综合水回收率约为 73%。

2.2 反渗透清洗效果与膜通量变化

2.2.1 膜清洗适宜时间

反渗透膜经物理、化学清洗后,膜装置浓缩液出口洗液中杂质含量随清洗时间变化如图 13—图 15 所示。

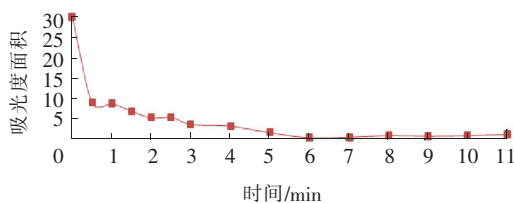


图 13 连续式反渗透处理后物理清洗杂质含量

Fig.13 Impurity content of physical wash after continuous reverse osmosis

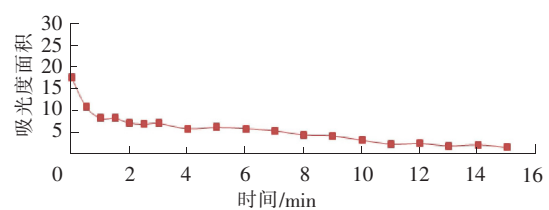


图14 循环式反渗透处理后物理清洗杂质含量

Fig.14 Impurity content of physical wash after cyclic reverse osmosis

由图 13 可知:连续式膜处理物理清洗 6 min 后洗液中杂质含量趋于稳定,清洗时间定为 7 min。由图 14 可知:循环式膜处理的清洗曲线于 11 min 后洗液中杂质含量趋于稳定,清洗时间定为 12 min。

由图 15 可知:碱洗效果明显优于酸洗,清洗 80 min 后洗液中杂质含量均趋于稳定,清洗时间定为 90 min。碱洗初始阶段杂质含量上升较快,以后上升缓慢,表明碱性洗液去除反渗透膜表面有机杂质的效果好。

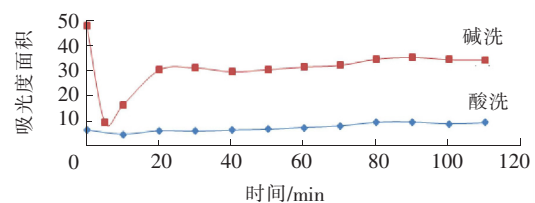


图 15 连续式反渗透处理后化学清洗杂质含量

Fig.15 Impurity content of chemical wash after continuous reverse osmosis

2.2.2 连续式反渗透膜通量

图 16—图 18 为反渗透膜物理、化学清洗后,连续式膜处理的清水和废水瞬时膜通量变化结果,平均膜通量和水回收率结果如表 6 所示。

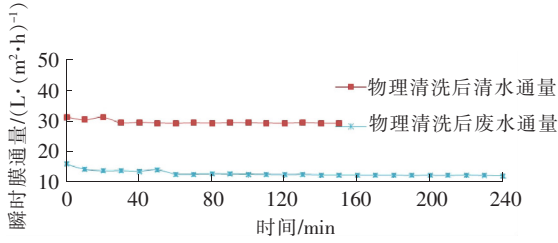


图 16 物理清洗后瞬时膜通量变化(连续式反渗透)
Fig.16 Instantaneous flux change after physical wash (continuous reverse osmosis)

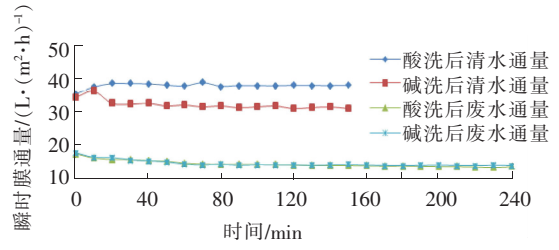


图 17 单一化学清洗后瞬时膜通量变化(连续式反渗透)
Fig.17 Instantaneous flux change after single chemical wash (continuous reverse osmosis)

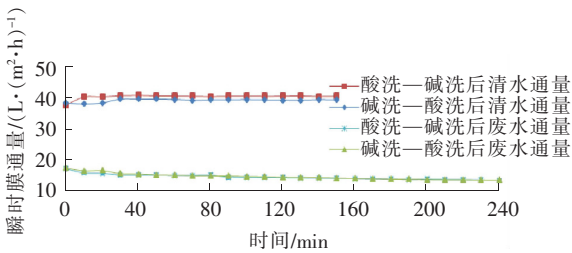


图 18 酸碱连用清洗后瞬时膜通量变化(连续式反渗透)
Fig.18 Instantaneous flux change after acid and alkali wash(continuous reverse osmosis)

表 6 平均膜通量、水回收率实验数据(连续式反渗透)
Tab.6 Experimental data of average membrane flux and water yield rate (continuous reverse osmosis)

清洗方式	清水平均膜通量/ (L·(m²·h)⁻¹)	废水平均膜通量/ (L·(m²·h)⁻¹)	水回收率/%
物理清洗	29.83	12.77	45.38
酸洗	37.50	14.57	51.64
碱洗	32.61	14.67	45.53
酸洗—碱洗	40.22	15.22	53.38
碱洗—酸洗	39.13	14.95	48.25

由图 16—图 18 可知,反渗透膜清洗后清水瞬时膜通量基本平稳不变。废水瞬时膜通量在初始 30 min 内明显下降,之后缓慢下降,经过 4 h 处理后废水瞬时膜通量降至 13.0 L/(m²·h)左右。由图 17 可知,化学清洗后的清水瞬时膜通量酸洗高于碱洗、废水瞬时膜通量接近,与图 15 结果不一致,出现了反常现象。

由表 6 可知,化学清洗后清水平均膜通量和废水平均膜通量高于物理清洗后的数值,水回收率略高于物理清洗,说明化学洗液对膜的清洗效果明显。化学清洗后废水平均膜通量相差较小,酸洗—碱洗的平均膜通量、水回收率较高,因此化学清洗优于物理清洗。采用物理清洗对反渗透膜进行日常清洗,偶尔使用酸洗—碱洗进行化学清洗。

2.2.3 循环式反渗透膜通量

反渗透膜物理、化学清洗后,循环式膜处理的清水和废水瞬时膜通量变化如图 19—图 21 所示,平均膜通量、水回收率如表 7 所示。

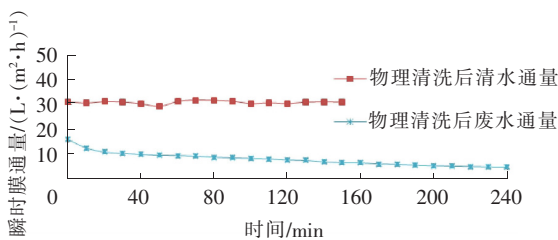


图 19 物理清洗后瞬时膜通量变化(循环反渗透)
Fig.19 Instantaneous flux change after physical wash (cyclic reverse osmosis)

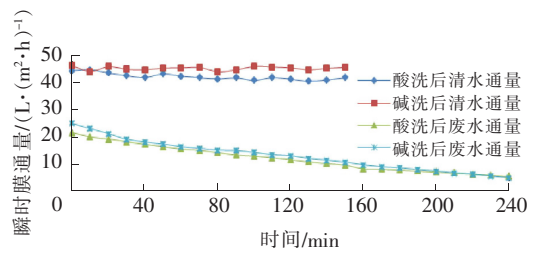


图 20 单一化学清洗后瞬时膜通量变化(循环反渗透)
Fig.20 Instantaneous flux change after single chemical wash (cyclic reverse osmosis)

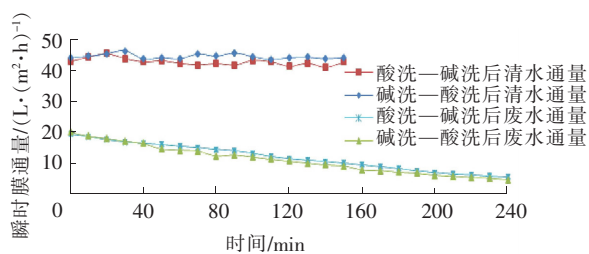


图 21 酸碱连用清洗后瞬时膜通量变化 (循环反渗透)

Fig.21 Instantaneous flux change after acid and alkali wash (cyclic reverse osmosis)

表 7 平均膜通量、水回收率实验数据(循环反渗透)

Tab.7 Experimental data of average flux and water yield rate (cyclic reverse osmosis)

清洗方式	清水平均膜通量/ (L·(m ² ·h) ⁻¹)	废水平均膜通量/ (L·(m ² ·h) ⁻¹)	水回收 率/%
物理清洗	30.82	7.201	52.80
酸洗	42.11	12.23	90.20
碱洗	45.11	12.23	93.23
酸洗—碱洗	42.93	12.64	93.40
碱洗—酸洗	44.29	12.09	89.20

由图 19—图 21 可知,清水瞬时膜通量基本平稳不变,废水瞬时膜通量除物理清洗后初始阶段下降较快外,均逐渐下降至 5.0 L/(m²·h)左右。

由表 7 可知,化学清洗后的平均膜通量、水回收率远高于物理清洗。化学清洗中使用碱洗的清水平均膜通量和水回收率高,采用酸洗—碱洗的废水平均膜通量和水回收率高。

对比表 6、表 7 化学清洗后的清水平均膜通量,循环式膜处理高于连续式膜处理。由表 6、表 7 可知,对于废水平均膜通量而言,物理清洗后循环式膜处理低于对应的连续式膜处理,循环式膜处理在膜上积累了更多的杂质。与循环膜处理相比,连续式膜处理膜通量大,膜处理时间可以加长,膜处理与清洗周期可以加长。化学清洗后循环式膜处理接近于对应的连续式膜处理,化学清洗有效降低了浓缩液回流带来的不利影响。水回收率循环式膜处理均高于连续式膜处理,能获得更多的透过液,减少浓缩液量。经过化学清洗后,水回收率由连续式膜处理的 50%左右提高到循环式膜处理的 90%左右。结合化学清洗后清水平均膜通量、废水平均膜通量的变化,说明化学清洗对循环式反渗透膜的清洗效果显著。

对比表 4 与表 6、表 5 与表 7 的数据可知,反渗透水回收率高于纳滤水回收率,与文献[6]结果一致。纳滤处理截留了废水中的大量杂质,有效降低了透过液中的杂质含量,浓缩液中杂质浓度高。所以纳滤透过液量少,水回收率低。对纳滤透过液进行反渗透处理,原液中杂质含量低,透过液量大,水回收率高。在工业应用时需要将纳滤与反渗透联合使用,经纳滤处理去除大量杂质后,再用反渗透处理,达到废水回收利用的标准。

综合考虑连续式与循环式反渗透的膜清洗效果,化学清洗优于物理清洗。物理清洗时间短,可使用透过液多次清洗,保持较高的废水瞬时膜通量。化学清洗中酸洗—碱洗效果优于其他方式。工业化应用时,建议日常清洗使用物理清洗方式,清洗时间 12 min。强化清洗使用酸洗—碱洗方式,清洗时间各 90 min。

反渗透膜工业化应用综合考虑废水通量与水回收率,选择连续—循环式膜处理方案。制药废水先进行连续式膜处理,膜通量高,浓缩液继续进行循环式膜处理,提高水回收率。实验条件下操作压力为 0.90 MPa,操作时间均为 4 h,废水平均膜通量连续式为 12.8 L/(m²·h)、循环式为 7.2 L/(m²·h),水回收率连续式为 45%、循环式为 53%,综合水回收率约为 74%。

3 结 论

本文通过综合性制药废水纳滤、反渗透实验,研究了膜法深度处理的膜通量变化,确定了适合工业化应用的膜处理方案和清洗方案。

- 1) 纳滤膜和反渗透膜处理均建议采用连续—循环式膜处理方案。
- 2) 纳滤操作压力为 0.65 MPa,操作时间均为 4 h,废水平均膜通量连续式为 16.1 L/(m²·h)、循环式为 7.7 L/(m²·h),综合水回收率约为 73%。
- 3) 反渗透操作压力为 0.9 MPa,操作时间均为 4 h,废水平均膜通量连续式为 12.8 L/(m²·h)、循环式为 7.2 L/(m²·h),综合水回收率约为 74%。
- 4) 纳滤膜、反渗透膜日常清洗使用物理清洗,清洗时间分别为 7 min 和 12 min;强化清洗均使用酸洗—碱洗,清洗时间均为 90 min。

本研究针对制药废水确定了适合膜分离工业化应用的处理和清洗方案,今后还需通过增加实验废水批次,深入讨论膜处理后废水水质的变化情况。

参考文献/References:

- [1] CHEN Linlin, CHENG Peijin, YE Lu, et al. Biological performance and fouling mitigation in the biochar-amended anaerobic membrane bioreactor(AnMBR) treating pharmaceutical wastewater[J]. *Bioresource Technology*, 2020, 302: 122805.
- [2] LIANG Donghui, HU Yongyou, CHENG Jianhua, et al. Simultaneous sulfamethoxazole biodegradation and nitrogen conversion in low C/N ratio pharmaceutical wastewater by *Achromobacter* sp. JL9[J]. *The Science of the Total Environment*, 2020, 703: 135586.
- [3] GB 21903—2008, 发酵类制药工业水污染物排放标准[S].
- [4] GB 21904—2008, 化学合成类制药工业水污染物排放标准[S].
- [5] GB 21905—2008, 提取类制药工业水污染物排放标准[S].
- [6] 赵平, 王振, 吴超, 等. 制药废水膜法深度处理效果分析[J]. *应用化工*, 2020, 49(2): 522-526.
ZHAO Ping, WANG Zhen, WU Jiu, et al. Advanced treatment effect analysis of pharmaceutical wastewater with membrane separation [J]. *Applied Chemical Industry*, 2020, 49(2): 522-526.
- [7] 杨文玲, 吴超, 王坦, 等. 臭氧催化氧化处理制药废水连续性实验研究[J]. *应用化工*, 2019, 48(2): 365-368.
YANG Wenling, WU Jiu, WANG Tan, et al. Experimental study on continuous treatment of pharmaceutical wastewater by ozone catalytic oxidation[J]. *Applied Chemical Industry*, 2019, 48(2): 365-368.
- [8] BEHBOUDI A, JAFARZADEH Y, YEGANI R. Incorporation of silica grafted silver nanoparticles into polyvinyl chloride/polycarbonate hollow fiber membranes for pharmaceutical wastewater treatment[J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2018, 135: 153-165.
- [9] DERAKHSHESHPOOR R, HOMAYOONFAL M, AKBARI A, et al. Amoxicillin separation from pharmaceutical wastewater by high permeability polysulfone nanofiltration membrane[J]. *Journal of Environmental Health Science & Engineering*, 2013, 11(1): 9.
- [10] 谭路, 龚丽, 张丰, 等. 无机盐-有机小分子分离膜的研究进展[J]. *膜科学与技术*, 2020, 40(1): 211-219.
TAN Lu, GONG Li, ZHANG Feng, et al. Research progress on inorganic salt-small organic molecules separation membrane[J]. *Membrane Science and Technology*, 2020, 40(1): 211-219.
- [11] LIN Yichen, LIU Kuanmiao, CHAO Chimin, et al. Enhanced anti-protein fouling of PVDF membrane via hydrophobic-hydrophobic adsorption of styrene-terminated amphiphilic linker[J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2020, 156: 273-280.
- [12] 王晓璐, 刘霏, 崔亚梅, 等. 亲水疏油抗污染超滤膜的制备及含聚污水处理性能研究[J]. *膜科学与技术*, 2019, 39(3): 106-109.
WANG Xiaolu, LIU Fei, CUI Yamei, et al. Experimental study on advanced treatment of polymer-containing wastewater using hydrophilic and oleophobic antifouling ultrafiltration membrane[J]. *Membrane Science and Technology*, 2019, 39(3): 106-109.
- [13] CHENG Xiaoxiang, ZHOU Wei, WU Daoji, et al. Pre-deposition layers for alleviating ultrafiltration membrane fouling by organic matter: Role of hexagonally and cubically ordered mesoporous carbons[J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 240: 116599.
- [14] 李行, 陆海伟, 黄河清. 超滤膜污染与清洗的研究进展[J]. *广东化工*, 2018, 45(22): 86-87.
LI Hang, LU Haiwei, HUANG Heqing. Research progress of ultrafiltration membrane fouling and cleaning[J]. *Guangdong Chemical Industry*, 2018, 45(22): 86-87.
- [15] 赵百添, 陆茵, 张盛杰, 聚氯乙烷及改性膜对不同物质的抗污染性和膜清洗效果[J]. *膜科学与技术*, 2015, 35(6): 48-54.
ZHAO Baitian, LU Yin, ZHANG Shengjie. Anti-pollution performance and cleaning effect of PVC membrane to different substances[J]. *Membrane Science and Technology*, 2015, 35(6): 48-54.
- [16] 刘蕊, 班允赫, 孙大为, 等. 纳滤膜污染机理及清洗技术[J]. *辽宁化工*, 2014, 43(11): 1401-1403.
LIU Rui, BAN Yunhe, SUN Dawei, et al. Pollution mechanism and cleaning technology of nanofiltration[J]. *Liaoning Chemical Industry*, 2014, 43(11): 1401-1403.
- [17] 史闯戈, 李鸥, 田晶, 等. 超滤膜清洗技术研究进展[J]. *清洗世界*, 2015, 31(10): 33-35.
SHI Hongge, LI Ou, TIAN Jing, et al. Research progress of ultrafiltration membrane cleaning technology[J]. *Cleaning World*, 2015, 31(10): 33-35.
- [18] GB/T 19923-2005, 城市污水再生利用工业用水水质[S].
- [19] 罗美莲. 典型污染物对反渗透膜的污染与清洗研究[D]. 天津: 天津城市建设学院, 2010.
LUO Meilian. Study on Membrane Fouling by Typical Pollutants and Membrane Cleaning[D]. Tianjin: Tianjin Institute of Urban Construction, 2010.
- [20] 王爱兵, 李雅, 李淑贤, 等. 超滤过程中膜污染控制和膜清洗的研究进展[J]. *河北工程大学学报(自然科学版)*, 2009, 26(2): 98-102.
WANG Aibing, LI Ya, LI Shuxian, et al. The progress in search on controlling and cleaning of membrane pollution in ultrafiltration separation[J]. *Journal of Hebei University of Engineering(Natural Science Edition)*, 2009, 26(2): 98-102.
- [21] WANG Lin, ZHANG Wanzhu, CHU Huaqiang, et al. Forward osmosis filtration for removal of organic foulants: Effects of combined tannic and alginic acids[J]. *Water Research*, 2016, 91: 251-263.
- [22] 王湛, 周翀. 膜分离技术基础[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.