

文章编号: 1674-5566(2019)01-0117-08

DOI:10.12024/jsou.20180102210

膜浓缩农药废水的工程应用

冀世锋^{1,2}, 王志远¹, 李十盛¹, 张先进¹, 高春梅^{1,2}, 胡茂刚³, 金晓莉⁴

(1. 上海海洋大学 海洋生态与环境学院, 上海 201306; 2. 上海海洋大学 海洋环境监测与评价中心, 上海 201306; 3. 上海昱清环保工程有限公司, 上海 201104; 4. 巴斯夫植物保护有限公司, 江苏 如东 226407)

摘要: 为了验证膜浓缩工艺对农药废水的处理效果, 在企业设置预处理-超滤-反渗透工艺处理江苏省某农药企业废水的运行情况, 结果表明: COD_{cr}、TOC 去除效率分别为 98.90%、98.73%, 药物活性成分的去除率均在 99% 以上, 产水率在 70% 以上, 系统运行过程中膜通量和产水水质稳定。经过该工艺处理后, 反渗透产水的指标均达到设计要求。结论: 系统运行稳定可靠, 处理效率高, 出水水质满足该企业的内部控制标准, 且经济效益显著, 具有广阔的应用前景。

关键词: 农药废水; 膜技术; 工程应用; 去除效果; 产水率

中图分类号: X 703.11 **文献标志码:** A

江苏省某农药企业由于清洗农药储罐从而产生大量清洗废水, 该废水成分复杂, 其中含有大量的药物活性成分 (active pharmaceutical ingredients, API), 属于致癌、致突变的剧毒物质, 如不经过处理直接排放, 将对受纳水体产生严重污染, 甚至危及人体的生命^[14]。

目前, 农药废水大多作为危险废液进行焚烧处理, 焚烧处理技术具有占地少、处理速度快、污染物破除彻底、可回收盐类和能量、能处理成分十分复杂的废水等优点^[5], 目前已有大量成功的工程案例^[6-7]。然而该企业的清洗废水含水量高达 95%, 若按照危险废液焚烧处理, 处理成本较高, 且废液热值很低。如果转移这些废水, 会增加运行费用, 急剧提高成本, 在技术和经济上不可行。近年来, 随着膜技术的广泛应用, 超滤膜 (UF)、反渗透膜 (RO) 等在工业废水浓缩领域已有相应的报道并有实际的工程案例^[8-11]。超滤/反渗透双膜工艺不仅能有效去除有机物, 降低 COD_{cr}, 而且具有很好的脱盐效果, 出水水质远远高于工业废水排放标准, 能取得较好的经济效益

和社会效益。但有关膜浓缩农药废水的研究, 目前国内相关报道极为有限, 因此, 利用膜分离技术对农药废水的浓缩研究值得进一步探讨。

针对该农药企业废水的特点, 设计了一套混凝-膜浓缩处理工艺, 将膜浓缩与混凝预处理相结合, 对混凝-膜工艺直接用于农药废水浓缩处理的可行性进行了探究, 并应用于工程实践, 探讨膜浓缩农药废水工程应用效果, 为农药废水的处理提供借鉴经验。

1 材料与方法

1.1 项目概况

废水来自于江苏省某农药企业的农药清洗废水, 年均排放量为 200 m³ 左右, 该废水可以分为 3 类, 水质见表 1。其中, 第三类废水相对于第一类和第二类废水较好处理, 因此在处理第一类和第二类废水时, 将混入 1/5 的第三类废水。农药废水经处理后, 执行企业内部排放标准 (表 1)。

设计处理量为 5 t/d, 8 h 运行, 运行周期: 2016 年 11—12 月, 2017 年 3—4 月, 设备运行期

收稿日期: 2018-01-22 修回日期: 2018-06-07

基金项目: 膜法处理农药废液减量化研究 (D-8006-18-0003); 上海海洋大学环境科学与工程本研一体化教学团队项目 (A1-0201-00-032236); 上海海洋大学教学团队建设项目 (A1-0201-00-0322050); 上海海洋大学大学生创新创业训练项目 (S201710264023)

作者简介: 冀世锋 (1976—), 男, 讲师, 研究方向为膜技术的开发及应用。E-mail: fembr@163.com

通信作者: 高春梅, E-mail: cmgao@shou.edu.cn

表 2 混凝池结构尺寸与运行参数

Tab. 2 Size and operating parameters of coagulation pool

名称 Name	数量 Number	结构尺寸 Structure size	有效容积 Volume	备注 Tips
混凝池 Coagulation pool	1	Φ1.8 m × 3.5 m	6 m ³	钢结构

1.3.2 超滤系统

由于混凝作用有限,利用超滤系统进一步去除混凝难以去除的悬浮物和胶体杂质,保证反渗透膜对进水水质的要求。超滤系统的材料与设备见表 4。

表 3 混凝池设备与材料表

Tab. 3 Materials and equipment of coagulation pool

名称 Name	数量 Number	设备参数 Device parameters
搅拌系统 Stirring system	1	顶入式搅拌机: 10WGD-50;电机参数: 0.4 kW/380 V/50 Hz/3Ph/IP54/4 级;输出转速: 290 r/min;桨叶参数: 单层桨叶, 直径 305 mm; 触液零件材质: C/S + Rubber
pH 计	1	PC-3100
混凝加药泵 Coagulant dosing pump	1	最大流量: 100 L/h; 压力: 2 bar; 电机功率: 0.37 kW
废水提升泵 Wastewater lifting pump	1	流量: 10 m ³ /h; 扬程: 0.1 MPa; 电机功率: 0.75 kW

表 4 超滤系统的设备与材料表

Tab. 4 Materials and equipment of ultrafiltration system

名称 Name	数量 Number	设备参数 Device parameters
精密过滤器 Precision filter	1	滤芯: 聚丙烯 PP; 过滤精度: 5 μm; 长度: 1 m; 正常出力压差: 0.02 MPa
超滤装置 Ultrafiltration device	1	膜丝内外径: 0.4/0.5 mm; 有效膜丝长度: 1.8 m; 截留分子量: 50 000 道尔顿; 材质: 聚丙烯 PP; 膜有效面积: 80 m ² ; 出水: SDI < 2; 出水浊度: < 0.2 NTU
超滤增压泵 Booster pump	1	流量: 2 m ³ /h; 扬程: 20 m; 功率: 22 kW; 材质: 304SS
超滤产水箱 Water tank	1	材质: PE; 容积: 0.5 m ³

1.3.3 反渗透系统

反渗透膜几乎可以截留所有污染物质,因

此,反渗透能够保证出水达标排放。反渗透系统的材料与设备见表 5。

表 5 反渗透系统的设备与材料表

Tab. 5 Materials and equipment of reverse osmosis system

名称 Name	数量 Number	设备参数 Device parameters
反渗透装置 RO device	1	膜元件: 芳香族聚酰胺螺旋卷式复合膜; 型号: DOWRO-4040; 单只膜面积: 8.7 m ² ; 理论脱盐率: ≥ 99.5%
反渗透高压泵 Booster pump	1	流量: 2 m ³ /h; 扬程: 100 m; 功率: 45 kW; 材质: 304SS,
阻垢剂加药装置 Scale inhibitor dosing device	1	加药量: 3.3 mg/L
反渗透产水箱 Water tank	2	尺寸: 2 m × 1 m × 3 m; 有效容积: 6 m ³ ; 材质: 钢砼结构
反渗透浓水箱 Thickwater tank	1	材质: PE; 容积: 0.5 m ³

1.3.4 纳滤系统

反渗透浓缩液进入纳滤系统,可以进一步提

高产水效率,降低废液处理成本。纳滤系统的材料与设备见表6。

表6 纳滤系统的设备与材料表

Tab.6 Materials and equipment of nanofiltration system

名称 Name	数量 Number	设备参数 Device parameters
纳滤装置 NF device	1	膜元件:美国 DOW 纳滤膜;型号:DOWNF270-4040;单只膜的膜面积:7.6 m ²
纳滤高压泵 Booster pump	1	流量:1 m ³ /h;扬程:100 m;功率:22 kW;材质:304SS
纳滤浓液箱 Thick liquid tank	1	有效容积:1 m ³ ;材质:PE

1.4 分析方法

测试指标和所用分析方法如下:COD_{cr}, COD 快速测定仪(5B-3F型);TOC,气相色谱法(TOC-LCSH);药物活性成分,标准加入法(液质联用仪);电导率,数显电导率仪(DDS-11A)。

2 结果与讨论

2.1 处理效果分析

2.1.1 对有机物的去除效果

膜浓缩装置对有机物的去除效果是表征装置性能的关键因素,其中 COD_{cr}是污水处理最常用反应废水中有机物含量的指标。由于农药废水成分复杂,常含有难以氧化的化合物,仅用 COD_{cr}无法全部体现出废水有机物的情况,因此增加 TOC 作为污染物控制项目。

图2和图3是运行期间(2016年和2017年)COD_{cr}和 TOC 的去除效果。

从图2和图3看出,原水的 COD_{cr}、TOC 较大,说明该农药废水属于高浓度有机废液。通过混凝-膜浓缩处理后,出水水质较好,运行过程中 RO 膜出水的平均 COD_{cr}、TOC 分别为 178 mg/L、34 mg/L,均达到该企业的废水排放标准(COD_{cr} ≤ 300 mg/L, TOC ≤ 100 mg/L), COD_{cr}、TOC 的去除率分别达到 98.90%、98.73%,说明该工艺可以很好地去除有机物。

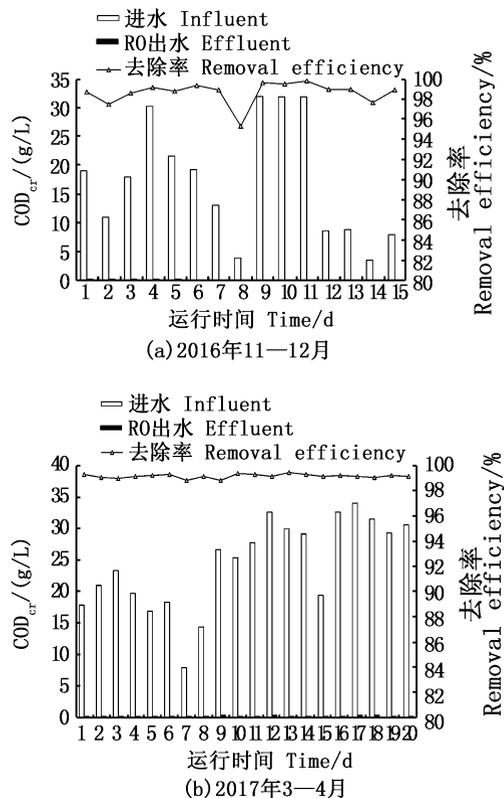
工程实践结果表明,对以农药废水为主的综合废水,将混凝作为预处理手段,多级膜浓缩能有效去除废水中的有机物,并具有一定的抗冲击负荷能力。

2.1.2 对电导率的去除效果

电导率是表征水污染程度的重要指标之一,

其与水中离子化物质的总浓度有关,大多数的工业废水中溶解性固体呈离子状态,因此,考察废液中电导率的高低可以确定水污染的程度^[13]。在一定程度上,电导率可以间接反映废水的纯度,电导率越低,说明废水污染程度越小。

图4是运行期间 RO 膜对农药废水中电导率的去除情况。由于电导率的物质分子量较小,对电导率的截留主要依靠 RO 膜,所以,本文只考察 RO 膜进出水的电导率情况,以确定该工艺对电导率的截留效果的情况。

图2 COD_{cr}去除效果Fig.2 Removal effect of COD_{cr}

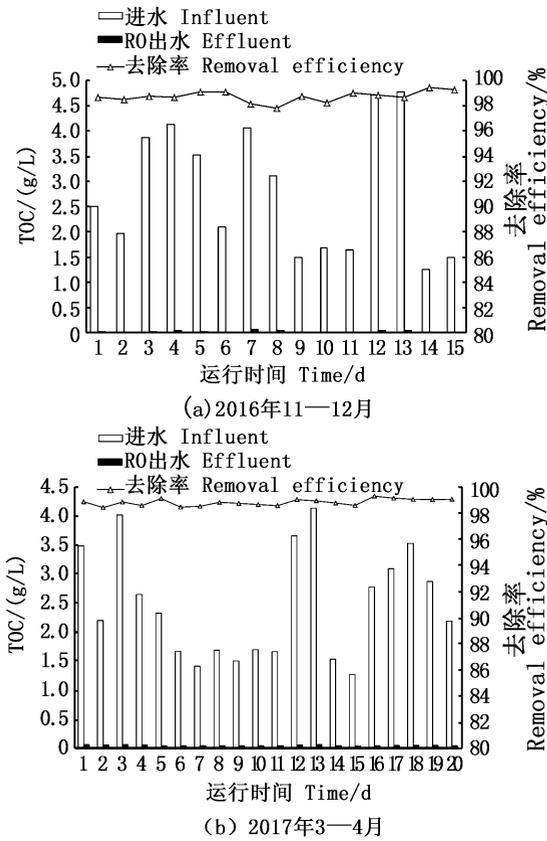


图3 TOC去除效果
Fig.3 Removal effect of TOC

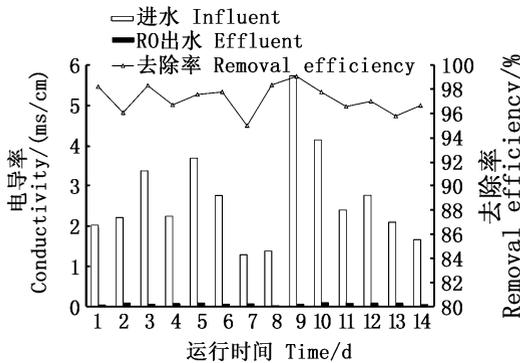


图4 电导率去除效果
Fig.4 Removal effect of conductivity

由图4可知,由于反渗透膜的截留,RO膜出水的电导率较低,在100 μs/cm以内,出水水质较好。得出结论:纳米级RO膜对离子有很好的去除作用,能够除去大部分的盐分。

2.1.3 对药物活性成分去除效果

药物活性成分(active pharmaceutical ingredients, API)是用于药品制造中的一种物质或者物质的混合物^[2]。API进入水体会引起严重的

环境问题,如:会导致某些鱼类雌性化、使受纳水体中耐受杀菌剂的病原体变种;水环境中药物还会污染土壤和食物,影响人类健康等。目前,API的处理已经引起了各国学者的关注。所以,很有必要对废液中的药物活性成分进行检测分析。

图5~7分别为运行期间3种药物活性成分的去除效果图。表7~8分别是运行过程中废水药物火星成分含量表。

研究发现,本次供试废水中的API含量远高于排放要求(药物活性成分A:0.2 mg/L;药物活性成分H:5.0 mg/L;药物活性成分G:5.0 mg/L),若不处理直接排入环境,将对环境造成非常严重的污染。经过本浓缩工艺后,API的去除效果较好,去除率达到99%,出水优于该企业的内部排放要求,对于保护生态环境、保障人民身体健康都具有十分重要的意义。

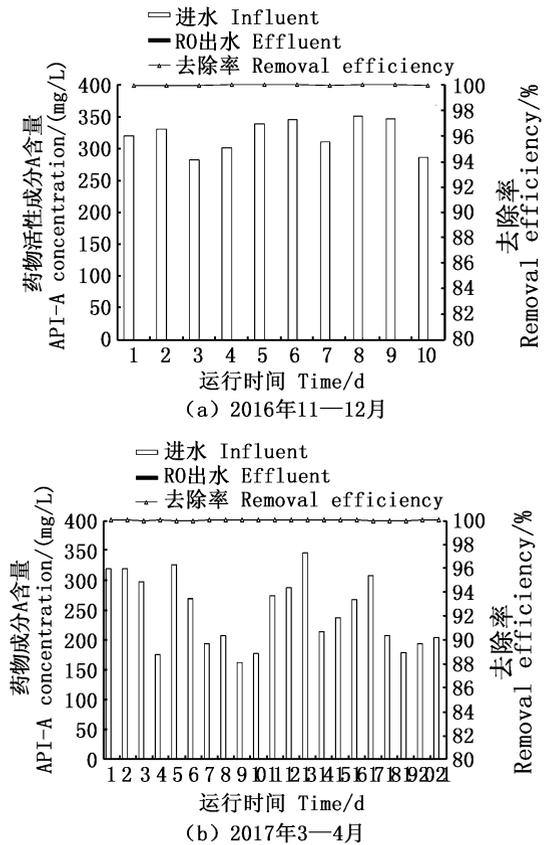


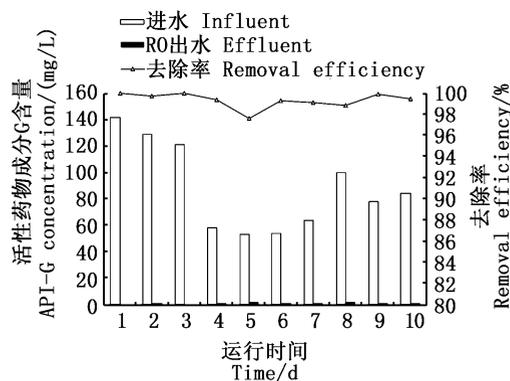
图5 药物活性成分A去除效果
Fig.5 Removal effect of API-A

表 7 2016 年废水药物活性成分含量表

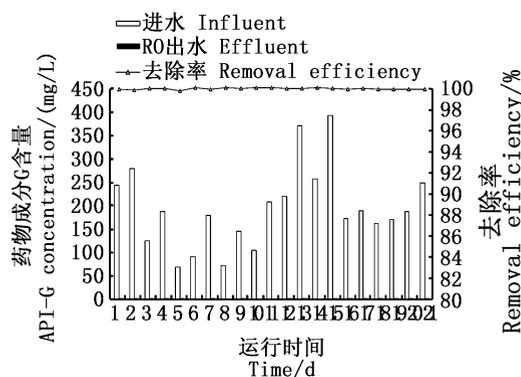
API - A		API - H		API - G	
进水	出水	进水	出水	进水	出水
320.2	0.1	277.99	1.1	141	0
330.2	0.1	273.82	1.8	128.56	0.4
282.4	0.1	56.5	1.4	120.91	0
300.5	0	213.47	2.1	57.81	0.4
338.9	0.1	7.751	0.1	53.09	1.3
344.8	0	8.78	0.1	53.735	0.4
310	0.1	300	1.9	63.67	0.6
350.8	0.1	202.14	2.5	99.86	1.2
346.2	0.1	253.4	1.5	77.56	0.1
286.7	0.1	60.32	0.6	84.21	0.5

表 8 2017 年废水药物活性成分含量表

API - A		API - H		API - G	
进水	出水	进水	出水	进水	出水
319	0	277.99	0.6	243	0.3
320	0	273.82	0.4	278	0.5
298	0.1	56.5	0.2	125	0.1
176	0	213.47	0.2	187	0.1
326	0.1	7.751	0.1	69	0.2
269	0.1	8.78	0.1	92	0
194	0	300	0.3	179	0.3



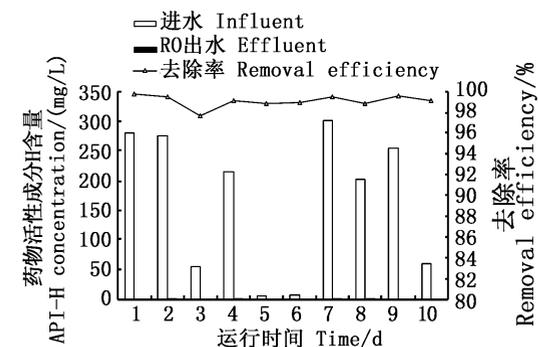
(a) 2016年11—12月



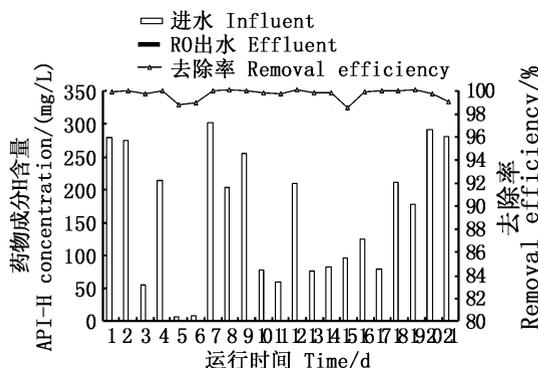
(b) 2017年3—4月

图 7 药物活性成分 G 去除效果

Fig.7 Removal effect of API-G



(a) 2016年11—12月



(b) 2017年3—4月

图 6 药物活性成分 H 去除效果

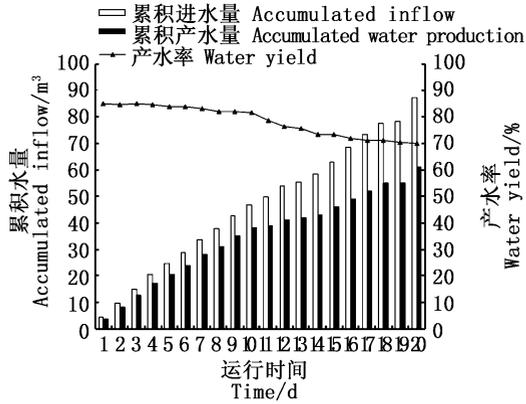
Fig.6 Removal effect of API-H

2.2 处理水量

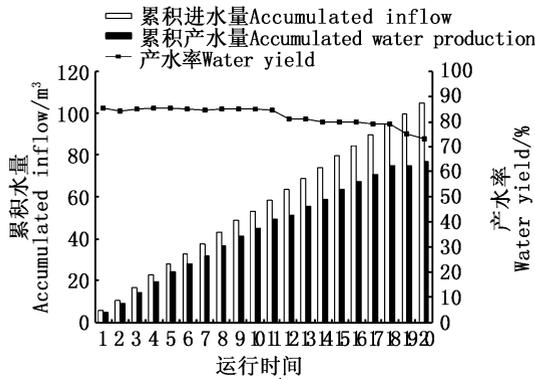
本装置经过一段时间的运行,达到装置设计要求。产水效率指 RO 膜出水占整个装置总进水量比例,本装置设计产水效率 70%。系统运行期间产水效率见图 8。根据图 8 可知:在初期运行期间及后续运行过程中,产水效率从 85% 下降到 70%,出现一定程度的下降,但下降较平缓。膜在运行过程中,由于膜表面不断地积累各种污染物,这些污染物附着在膜外面,造成膜通量的下降,导致产水效率的下降^[14]。产水效率比较平稳地降低符合一般规律,可以通过合适的膜清洗来减缓膜污染。

2.3 膜通量

图 9 是工艺运行过程中膜通量随时间的变化规律,可以看出:经过 1 个多月的运行,超滤膜通量较好且稳定,稳定在 $15 \text{ L}/(\text{h} \cdot \text{m}^2)$;RO 膜通量较稳定,但是通量较小,只有 $4 \text{ L}/(\text{h} \cdot \text{m}^2)$,可能是因为废液温度太低,影响了膜性能;纳滤膜总体通量较好。



(a) 2016年11—12月



(b) 2017年3—4月

图 8 产水效率图

Fig. 8 Water production efficiency

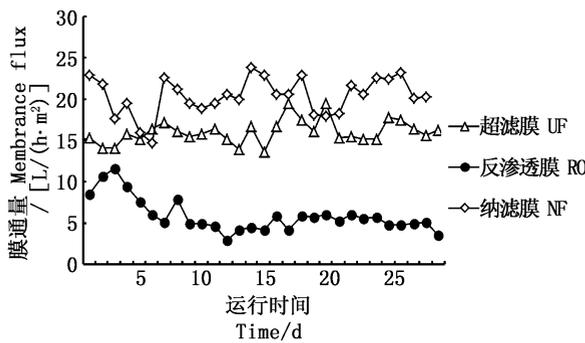


图 9 膜通量随时间的变化

Fig. 9 Membrane flux changes with time

2.4 经济效益分析

目前该企业采用外运的方法处理废液,成本为 5 000 元/t,每年有超过 200 t 废液,则每年的处理成本为 100 万元。采用膜浓缩处理后,若按照 70% 的产水效率计算,该企业每年的农药废水外运处理费用为 30 万元,同时膜技术处理装置运行管理费用约为 20 万元。那么该企业每年至

少节约 50 万元的废液处理成本。由此可见,采用膜法浓缩该厂农药废水的经济效益非常明显。

3 结论与展望

工程实践结果表明:(1)该装置设计合理,工艺可靠,出水水质良好,达到了国家的排放标准(GB 8978—1996)且其中农药活性成分出水指标优于企业内部控制标准。(2)设备运行期间产水率大于 70%,仅有 20% 多的浓缩液需要委外处理,本工艺每年将为企业减少 50 万元的废液处理成本,经济效益显著。(3)结合纳滤装置的使用,一方面保证反渗透的稳定运行,另一方面可以大幅度提高产水效率,具有良好的经济效益和环境效益,具有广阔的发展前景。

后续将继续深入研究膜污染机理,进行污染物质的成分分析,寻求更加经济稳定的清洗方法进行清洗,延长膜的使用寿命。

参考文献:

[1] 韩飞,康国仙,王棋,等. 制药工业废水处理及其脱色的研究进展[J]. 江西中医药, 2015, 46(11): 70-73.
HAN F, KANG G X, WANG Q, et al. Research of wastewater treatment and decolorization in pharmaceutical industry [J]. Jiangxi Journal of Traditional Chinese Medicine, 2015, 46(11): 70-73.

[2] 孟妮,王峰,周振. 制药废水药物活性成分的环境影响评价与管理初探[J]. 广东化工, 2011, 38(10): 217-218, 216.
MENG N, WANG F, ZHOU Z. Environmental impact assessment and management for active pharmaceutical ingredients from pharmaceutical wastewater [J]. Guangdong Chemical Industry, 2011, 38(10): 217-218, 216.

[3] MÜNZE R, HANNEMANN C, ORLINSKIY P, et al. Pesticides from wastewater treatment plant effluents affect invertebrate communities [J]. Science of the Total Environment, 2017, 599-600: 387-399.

[4] XU D H, WANG S Z, ZHANG J, et al. Supercritical water oxidation of a pesticide wastewater [J]. Chemical Engineering Research and Design, 2015, 94: 396-406.

[5] 贺亚峰. 危废焚烧处理 [J]. 能源与节能, 2014(10): 110-112.
HE Y F. Incineration of hazardous waste [J]. Energy and Conservation, 2014(10): 110-112.

[6] 张永梅,孙洁,吴茂. 焚烧法处理高浓度有机农药生产废水 [J]. 给水排水, 2008, 34(1): 59-61.
ZHANG Y M, SUN J, WU M. Incineration for treatment of high concentrated wastewater from organic pesticide production [J]. Water & Wastewater Engineering, 2008, 34

- (1): 59-61.
- [7] 罗哲. 农药行业三废综合治理焚烧技术及应用[J]. 中国农药, 2010, 6(9): 15-20.
LUO Z. Incineration technology and application of comprehensive treatment of three wastes in pesticide industry [J]. China Agrochemicals, 2010, 6(9): 15-20.
- [8] 梁华杰, 苏伟, 付强. 反渗透技术在超超临界直流锅炉补给水处理的工程应用[J]. 中国电力, 2012, 45(1): 25-28.
LIANG H J, SU W, FU Q. Application of reverse osmosis in feed water treatment for once-through boiler in ultra supercritical units[J]. Electric Power, 2012, 45(1): 25-28.
- [9] 杨志泉, 刘国林, 周少奇. 电镀废水处理工程应用[J]. 工业水处理, 2010, 30(7): 75-78.
YANG Z Q, LIU G L, ZHOU S Q. Engineering application of electroplating wastewater treatment [J]. Industrial Water Treatment, 2010, 30(7): 75-78.
- [10] 尹晓峰, 金玉涛, 王少波. 反渗透技术在电厂锅炉水处理中的工程应用[J]. 水处理技术, 2011, 37(3): 126-128, 131.
YIN X F, JIN Y T, WANG S B. Application of RO in water treatment of power plant boiler [J]. Technology of Water Treatment, 2011, 37(3): 126-128, 131.
- [11] 汪勇, 邱晖. 膜分离技术在农药废水处理中的应用[J]. 科技促进发展, 2012(4): 206-207, 209.
WANG Y, QIU H. Application of membrane separation technology in the treatment of pesticide wastewater [J]. Science & Technology for Development, 2012(4): 206-207, 209.
- [12] 董秉直, 陈艳, 高乃云, 等. 混凝对膜污染的防止作用[J]. 环境科学, 2005, 26(1): 90-93.
DONG B Z, CHEN Y, GAO N Y, et al. Effect of coagulation on preventing membrane from fouling [J]. Environmental Science, 2005, 26(1): 90-93.
- [13] 董秉直, 王洪武, 冯晶, 等. 混凝预处理对超滤膜通量的影响[J]. 环境科学, 2008, 29(10): 2783-2787.
DONG B Z, WANG H W, FENG J, et al. Influence of coagulation pretreatment on UF membrane flux [J]. Environment Science, 2008, 29(10): 2783-2787.
- [14] 迟军永, 曹昌勋. 渗滤液反渗透处理中膜污染清洗的工程应用[J]. 中国资源综合利用, 2013, 31(12): 22-24.
CHI J Y, CAO C X. Engineering application of membrane fouling cleaning in leachate reverse osmosis treatment [J]. China Resources Comprehensive Utilization, 2013, 31(12): 22-24.

Engineering application of membrane concentrated pesticide wastewater

JI Shifeng^{1,2}, WANG Zhiyuan¹, LI Shisheng¹, ZHANG Xianjin¹, GAO Chunmei^{1,2}, HU Maogang³, JIN Xiaoli⁴

(1. College of Marine Ecology and Environment, Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China; 2. Marine Environment Monitoring and Evaluation Center, Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China; 3. Shanghai EKEY Environmental Protection Co. Ltd, Shanghai 201104, China; 4. BASF Plant Protection Co. Ltd, Rudong 226407, Jiangsu, China)

Abstract: The pretreatment-ultrafiltration-reverse osmosis process was carried out in a pesticide enterprise to testify the operation performance. The results showed that COD_{cr}, TOC and the active ingredients of drugs removal efficiency were 98.90%, 98.73% and 99% respectively, the water production rate was also more than 70%, which illustrated that this process was successful, and operated stably and reliably with high treatment efficiency. The water quality of effluent could meet the enterprise's internal control standard and this process had remarkable economic benefits and broad application prospect.

Key words: pesticide wastewater; membrane technology; engineering application; removal efficiency; water production rate