

纳滤对高浓度冶炼废水处理的可行性研究

李红¹, 赵东^{1*}, 杨晓松², 邵立南², 李志鹏¹, 刘伟¹

(1. 北京化工大学, 北京 100029; 2. 北京矿冶研究总院, 北京 100044)

摘要: 针对纳滤法处理高浓度实际冶炼废水, 分别研究了压力、流量、温度、pH 等因素对高、低浓度实际冶炼废水中金属离子截留率及膜通量的影响。结果表明, DL 纳滤膜对高浓度废水在最佳条件下的膜通量及金属离子截留率都很高 ($R_{Zn} = 96.8\%$, $R_{Ca} = 97.5\%$, $R_{Cd} = 89.7\%$)。纳滤处理高浓度冶炼废水在一定条件下是可行的, 为冶炼废水的处理又提供了一条途径。

关键词: 纳滤; 膜通量; 金属离子截留率; 高浓度废水; 低浓度废水

中图分类号: TQ085

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2013)03-0074-04

Feasibility study of treating high concentration of smelting wastewater by nanofiltration

LI Hong¹, ZHAO Dong^{1*}, YANG Xiao-song², SHAO Li-nan², LI Zhi-peng¹, LIU Wei¹

(1. Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China;

2. Beijing General Research Institute of Mining and Metallurgy, Beijing 100070, China)

Abstract: In order to study the feasibility of treating high concentration of actual smelting wastewater by nanofiltration, the effects of pressure, flux, temperature and pH on the rejection of metal ions and permeate flux at high and low concentration of actual smelting wastewater are investigated. The results show that the rejection of metal ions and permeate flux at high concentration of wastewater are very high ($R_{Zn} = 96.8\%$, $R_{Ca} = 97.5\%$, $R_{Cd} = 89.7\%$). It's feasible to treat high concentration of smelting wastewater by nanofiltration in some conditions and provides another way for treating smelting wastewater.

Key words: nanofiltration; permeate flux; rejection of metal ions; high concentration of wastewater; low concentration of wastewater

不同矿山的矿石成分不同, 冶炼厂常常对矿石进行焙烧、酸浸得到浸取液, 浸取液在净化、富集、提取重金属离子的过程中会生成含锌、镉、钙、铜等重金属离子的酸性废水, 此废水酸性大、浓度高、水质复杂, 对人类及环境危害大^[1]。冶炼废水传统处理方法中的化学沉淀法沉渣量大, 易造成二次污染; 人工湿地法占地面积大, 周期长; 微生物法缺乏廉价可靠的碳源。传统处理方法均不能够较完全有效回收重金属, 造成资源浪费。

纳滤膜对二价离子截留效果很好^[2]。冶炼废水中的金属离子主要以二价离子形态存在, 目前大多数研究者对酸性矿山冶炼废水的处理流程是: 化学沉淀(初步)—预处理(微滤或超滤)—纳滤—浓缩液、渗透液。钟常明等^[3]利用 DK 纳滤膜对某实际矿山酸性废水进行了试验研究以及李胤龙等^[4]利用 UTC-60 纳滤膜对模拟矿山废水进行的实验研究均取得较好的截留效果。Sayed^[7]利用毛细管纳滤法直接处理污水的效果较好, 但迄今为止还没有

对纳滤法处理高、低浓度实际冶炼废水对比研究的相关报道。笔者利用 DL 纳滤膜处理某锌冶炼厂实际废水, 研究了压力、进料流量、温度、pH 等因素对纳滤膜性能的影响, 对纳滤膜法处理实际冶炼废水提供数据支持。

1 实验部分

1.1 试验用膜及水质指标

实验用膜为 GE 公司提供的 DL 纳滤膜(混合型复合纳滤膜, 切割相对分子质量在 150 ~ 300 D

表 1 实际冶炼废水水质

| | 高浓度废水 | 低浓度废水 |
|--|-------|-------|
| $\rho(\text{Zn}^{2+})/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$ | 1360 | 52.6 |
| $\rho(\text{Cd}^{2+})/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$ | 48.2 | 0.47 |
| $\rho(\text{Ca}^{2+})/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$ | 485 | 77.6 |
| pH/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) | 2.73 | 3.01 |

注: 低浓度废水为实际冶炼废水经初步化学沉淀之后的废水; 高浓度废水为未经过初步化学沉淀的原始实际废水。

收稿日期: 2012-10-11

作者简介: 李红(1987-), 硕士生, 主要研究方向为工业水处理, lihong5209078@163.com; 赵东(1980-), 学士, 工程师, 通讯联系人, zhaodong@mail.buct.edu.cn。

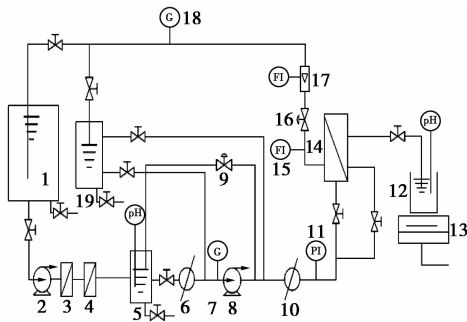
之间,最佳 pH 为 2 ~ 11,最高操作压力为 4.1 MPa)。实验所用高、低浓度实际冶炼废水水质见表 1 所示。

1.2 仪器分析

精密 PHS-25 型 pH 计,上海雷磁分析仪器厂生产;ULTIMA 型电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP),法国 JY 公司生产。

1.3 工艺流程

纳滤实验装置如图 1 所示。该装置由实验室自行研制开发,原水箱中的初始料液通过稳压泵送至预处理部分,先后经过 5 μm 和 1 μm 孔径的微滤预处理之后进入中间水箱,再由转动叶片泵(MA114 型,意大利)送至纳滤膜池,进入纳滤膜池的料液一部分透过纳滤膜进入烧杯作为渗透水,一部分料液被纳滤膜截留在原料液一侧作为浓缩液,浓缩液经转子流量计返回到中间水箱循环使用,渗透水质量、压力、电导率等数据实时采集到计算机。



1—原水箱;2—稳压泵;3,4—微滤(5 μm 孔径,1 μm 孔径);
5—中间水箱;6—加热装置;7—原水电导率;8—叶片泵;
9—旁路阀门;10—冷却装置;11—压力传感器;12—烧杯;
13—天平(连接组态软件);14—纳滤;15—压力传感器;
16—调节阀;17—转子流量计;18—浓水电导率;19—清洗池

图 1 纳滤实验装置流程图

1.4 金属离子截留率和渗透水通量

金属离子截留率 R 为:

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

式中: R 为金属离子截留率,%; C_p 为渗透液中金属离子质量浓度,mg/L; C_F 为原料液中金属离子质量浓度,mg/L。

渗透水通量 J_v 为:

$$J_v = \Delta V/A\Delta t \quad (2)$$

式中: ΔV 为 Δt 时间内所得料液体积,L; A 为有效膜面积, m^2 ; Δt 为操作时间,h; J_v 为渗透水通量, $\text{L}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$ 。

2 结果与讨论

2.1 压力对膜分离性能的影响

在温度 $T = 20^\circ\text{C}$,进水流量 $Q = 20 \text{ L/h}$,pH =

3.01(低浓度),pH = 2.73(高浓度)的条件下运行 30 min 后,纳滤膜在不同操作压力下对金属离子的截留率效果如图 2 所示。

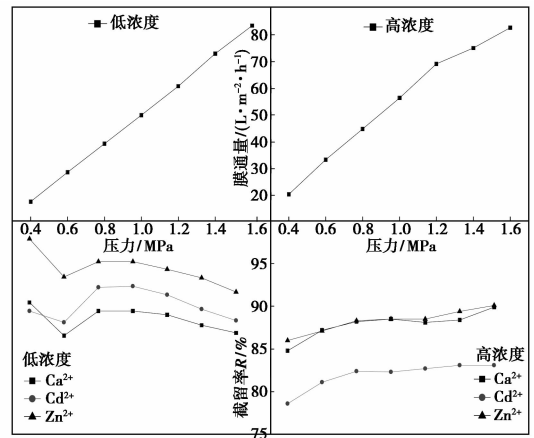


图 2 压力对膜通量及金属离子截留率的影响

由图 2 可知,高、低浓度废水的膜通量均随着压力的升高而直线升高。低浓度废水中金属离子截留率在 0.6 MPa 压力下截留率最低为 85%,0.6 MPa 之后金属离子截留率随压力增大先升高后降低,Zn²⁺ 截留率最高,这与 Naima Ben Frares 等^[5] 的实验结果基本一致。高浓度废水中金属离子截留率随压力增大而增大,最后增长幅度微乎其微,与 Murthy 等^[6] 得出的实验结果类似。原因是:①金属离子和 SO₄²⁻ 形成离子半径更大的复合离子,更容易被纳滤膜阻挡在膜料液侧。②DL 纳滤膜等电点在 pH = 4.0 左右,pH = 2.73 时 DL 纳滤膜表面荷正电,根据同离子相斥原则,带正电荷金属离子更易被截留。③低浓度废水随着压力升高浓差极化现象较为明显,这可能是因为高浓度废水的酸性较强,受浓差极化的影响较小。

2.2 流量对膜分离性能的影响

在温度 $T = 20^\circ\text{C}$, $p = 1.2 \text{ MPa}$,pH = 3.01(低浓度),pH = 2.73(高浓度)的条件下运行 30 min 后,流量 Q 对高、低浓度废水中金属离子截留率的影响如图 3 所示。

由图 3 可知,高、低浓度废水的膜通量均随流量的增大而增大,当流量达到 40 L/h 时两者的膜通量相差无几。低浓度废水中金属离子截留率随流量的增大先升高后降低,在 $Q = 20 \text{ L/h}$ 时截留率达到最大值;高浓度废水中金属离子截留率随着进料流量的增大先升高后降低,这与低浓度废水的情况类似,在 $Q = 30 \text{ L/h}$ 时截留率达到最大值。这是因为流量较低时,膜表面溶液切向流速较低,纳滤过程中金属

离子容易沉积在膜表面堵塞膜孔,截留率较低。随着进料液流量增大,料液湍流程度增大,膜面切向流速增大,可以快速移走膜面滞留的金属离子,膜孔比较畅通,截留率升高。当进料流量继续增大到 40 L/h 时,膜通量达到最大,即渗透水率最大,这时母液湍流不充分,浓差极化明显导致金属离子截留率降低^[2-3]。

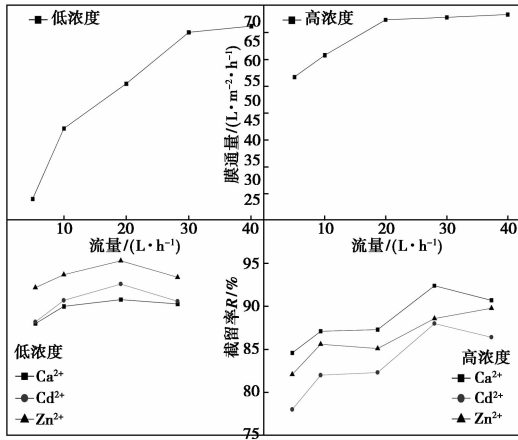


图 3 流量对膜通量及金属离子截留率的影响

2.3 温度对膜分离性能的影响

废水在 $p = 1.2 \text{ MPa}$, $Q = 20 \text{ L/h}$, $\text{pH} = 3.01$ (低浓度), $\text{pH} = 2.73$ (高浓度) 条件下运行 30 min 后,温度对膜通量及金属离子截留率的影响如图 4 所示。高、低浓度废水膜通量均随温度的升高而升高,但 25℃ 之后低浓度废水升高的幅度比较小,30℃ 之后高浓度废水的膜通量大于低浓度废水的膜通量。低浓度废水中金属离子截留率随着温度的升高先减小后增大,高浓度废水中随着温度的升高, Zn^{2+} 、 Ca^{2+} 离子截留率变化很小, Cd^{2+} 截留率略降低,这可能是因为:①依据溶解—扩散模型,温度升高使得膜面的聚合物分子链活动加剧,膜通道增大,水分子

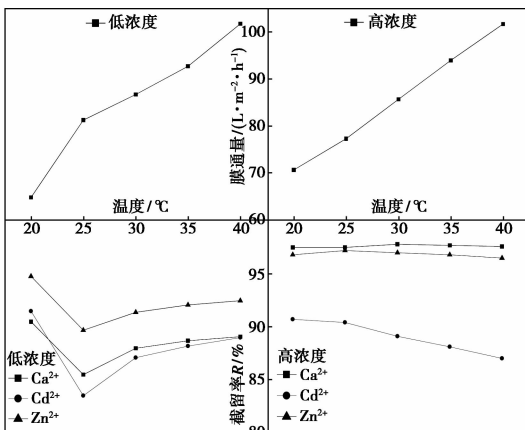


图 4 温度对膜通量及金属离子截留率的影响

及金属离子易透过纳滤膜。②温度升高,水的黏度降低,水分子及金属离子透过膜的阻力降低。③水分子及金属离子在水中均以缔合体的形态存在,随着温度的升高缔合体半径减小^[4]。

2.4 pH 对膜分离性能的影响

废水在 $p = 1.2 \text{ MPa}$, $T = 20^\circ\text{C}$, $Q = 20 \text{ L/h}$ (低浓度), $Q = 30 \text{ L/h}$ (高浓度) 的条件下运行 30 min 后, pH 对膜分离性能的影响如图 5 所示。由图 5 可知,高、低浓度废水中膜通量均随 pH 升高而降低。低浓度废水中金属离子截留率随着 pH 的升高而升高^[8],高浓度废水中金属离子截留率随着 pH 的升高先略升高再降低,在 $\text{pH} = 3.5$ 左右金属离子截留率最高。这是因为:① DL 纳滤膜等电点一般在 $\text{pH} = 4$ 左右,由图 5 知纳滤膜在低浓度废水中的等电点出现在 $\text{pH} = 4.5$ 左右,在高浓度废水中的等电点出现在 $\text{pH} = 3.5$ 左右,当溶液 pH 小于等电点时,纳滤膜荷正电,且 pH 越小膜表面正电荷密度越高,根据静电排斥效应,此时纳滤膜可以阻止正电荷金属离子透过纳滤膜;当溶液 pH 大于等电点时纳滤膜荷负电,对金属离子具有吸附—溶解—透过作用,所以金属离子截留率随着 pH 增大而降低^[9-11];②不同官能团的不同水合作用使膜的分离层发生收缩,膜孔径减小^[6],由于不同废水浓度下水分子与金属离子之间的竞争作用,使得金属离子截留率随 pH 升高出现不同的变化趋势;③高浓度废水随着 pH 不断增大,膜面金属离子质量浓度不断增高,溶液中出现黄色沉淀聚集在膜面引起膜污染,这也是高浓度废水金属离子截留率降低的另一个原因。

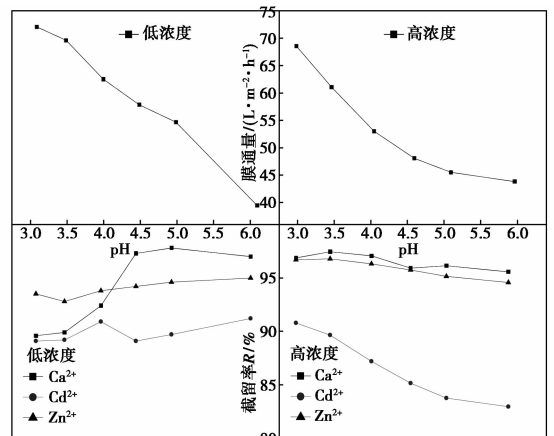


图 5 pH 对膜通量及金属离子截留率的影响

高、低浓度废水在各自最佳条件下的金属离子截留率及膜通量如表 2 所示。由表 2 可以看出,高浓度废水的截留率及膜通量均高于低浓度废水的情

况,虽然渗透液中仍含有较高浓度的金属离子,不能够直接排放,但是工业上可以将该渗透液直接返回到对水质要求不高的车间进行循环利用,这样既减少了废水排放量,又节约了水资源。可见,纳滤对高浓度实际冶炼废水的处理在一定条件下是可行的,为以后冶炼厂处理废水提供了数据支持。

表2 高、低浓度废水截留率及膜通量对比

| 截留率/% | 高浓度废水 | 低浓度废水 |
|--|-------|-------|
| $R(\text{Zn}^{2+})/\%$ | 96.8 | 94.2 |
| $R(\text{Cd}^{2+})/\%$ | 89.7 | 89.1 |
| $R(\text{Ca}^{2+})/\%$ | 97.5 | 97.3 |
| 膜通量/($\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$) | 61.1 | 47.7 |

低浓度条件: $p=1.2\text{ MPa}$, $T=20^\circ\text{C}$, $Q=20\text{ L/h}$, $\text{pH}=4.5$;

高浓度条件: $p=1.2\text{ MPa}$, $T=20^\circ\text{C}$, $Q=30\text{ L/h}$, $\text{pH}=3.5$ 。

3 结论

与传统纳滤处理冶炼废水方法相比,纳滤处理高浓度冶炼废水少了初步化学沉淀这一步,处理流程更为简单,得到的浓缩液浓度更高,更容易分步沉淀回收重金属,回收率更高,产品更纯。纳滤对高浓度冶炼废水的处理效果更好,这为以后冶炼厂处理废水又提供了一条途径。

参考文献

- [1] 马晓军. 石灰中和法处理冶炼酸性生产废水的工艺优化[J]. 北方环境,2011,23(4):62-63.

- [2] Ortega L M, Lebrun R, Blais J F, *et al.* Treatment of an acidic leachate containing metal ions by nanofiltration membranes[J]. Science Direct,2007,54:306-314.
- [3] 钟常明,方夕辉,许振良. 纳滤膜脱除矿山酸性废水中重金属离子试验研究[J]. 环境科学与技术,2007,30(7):10-12.
- [4] 李胤龙,杨晓松,刘伟,等. 纳滤法去除模拟矿山废水中金属离子的研究[J]. 北京化工大学学报:自然科学版,2011,38(1):21-25.
- [5] Frares N B, Taha S, Dorange G. Influence of operating conditions on the elimination of zinc ions by nanofiltration[J]. Desalination, 2005,185:245-253.
- [6] Murthy Z V P, Chudhari L B. Application of nanofiltration for the rejection of nickel ions from aqueous solutions and estimation of membrane transport parameters[J]. Journal of Hazardous Materials,2008,160:70-77.
- [7] Sayed S, Tarek S, Dijkstra I, *et al.* Optimum operation conditions of direct capillary nanofiltration for wastewater treatment[J]. Desalination,2007,214:215-226.
- [8] Teixeira M R, Rosa M J, Nystrom M. The role of membrane charge on nanofiltration performance[J]. Journal of Membrane of Science, 2005,265:160-166.
- [9] Sabate J, Pujola M, Labanda J, *et al.* Influence of pH and operation variables on biogenic amines nanofiltration[J]. Separation and Purification Technology,2008,58:424-428.
- [10] Bandini S, Jennifer D, Daniele V. The role of pH and concentration on the ion rejection in polyamide nanofiltration membrane[J]. Journal of Membrane of Science,2005,264:65-74.
- [11] Qin J J, Oo M H, Lee H, *et al.* Effect of feed pH on permeate pH and ion rejection under acidic conditions in NF process[J]. Journal of Membrane of Science,2004,232:153-159. ■

朗盛勒沃库森生产基地二氯苯产能扩产15%

特种化学品集团朗盛公司2013年3月1日宣布已投资3百万欧元将其位于勒沃库森生产基地的二氯苯产能提高15%以上。该扩产是通过增设一台结晶器而为全球市场生产出更多的高纯度二氯苯。二氯苯是用于生产高性能塑料的重要原材料。

高品质工业中间体业务部门位于勒沃库森的芳香族生产联合体通过甲苯以及纯苯氯化生产氯代芳香族化合物。除了生产一氯苯等低氯代芳烃外,该装置也生产二氯苯等高氯代芳烃。高品质工业中间体业务部负责人 Hubert Fink 博士说:“我们基于自身拥有的芳香族化合物生产技术诀窍,以需求为导向进行芳香族同分异构体平衡管理,我们也是全球范围内为数不多具备该能力的生产商之一。”

二氯苯的生产包括将精馏之后得到的熔融状态的对二氯苯异构体在结晶器中冷凝固化后进行高纯度分离。高纯

度的对二氯苯用于生产高性能半结晶塑料聚苯硫醚(PPS)。PPS因其具有阻燃性、耐温性、良好的耐化学腐蚀以及卓越的机械性能而广泛应用于电子,电气,汽车以及航空工业。2012年全球范围内大约消耗了9万t对二氯苯用以生产出6万t的PPS。

二氯苯生产过程中产生的另一种异构体邻二氯苯是用于生产朗盛旗下的一种高级别单异氰酸酯产品。该产品是用于生产一种全球范围使用的持续稳定增长的农作物保护产品的重要原料。

朗盛公司高品质工业中间体业务部门隶属于高品质中间体业务板块。2011年,该业务板块营业收入为15.45亿欧元。高品质工业中间体业务部门在德国(Krefeld-Uerdingen, Dormagen, Leverkusen and Brunsbüttel)、中国(溧阳)、印度(Nagda)和美国(Baytown in Texas)设有生产基地。