

有色冶炼工业废水膜法深度处理试验研究

刘峰彪, 杨晓松, 陈谦

(北京矿冶研究总院, 北京 100044)

摘要: 选取7种类型的纳滤膜和反渗透膜进行了韶关冶炼厂工业废水深度处理可行性试验, 重点比较了各种膜在不同压力下的分离效果和产水通量。试验结果表明, 采用纳滤膜或反渗透膜对韶冶工业废水深度处理是完全可行的, 且采用纳滤膜比反渗透膜更具有优势。试验结果为后续现场工业试验提供了科学依据。

关键词: 冶炼废水; 深度处理; 纳滤膜; 反渗透膜; 可行性

中图分类号: TD926.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1671-9492(2009)02-0045-05

韶关冶炼厂(以下简称韶冶)位于广东省韶关市南郊9km处, 是我国20世纪60年代初引进英国ISP(密闭鼓风炉炼锌)专利技术建成的大型铅锌冶炼厂, 目前年产铅、锌30万t。

韶冶地处北江上游, 紧靠北江江边(北江是珠江源头之一), 因此韶冶废水的处理和污染物的控制, 一直备受环保部门和社会关注。企业对此一直高度重视, 为进一步减少废水排放, 提高工业用水的重复利用率, 进行了清洁生产审核, 实行了工业用水分质调配、分质供水和废水的分质处理, 大大减少了进入韶冶废水处理站的水量。尽管处理站出水能达标排放, 但由于出水中含钙量高、含盐量高等问题不能直接回用, 需对废水进行膜深度处理, 以实现企业的工业废水“零排放”目标。

膜技术作为一种卓越的高效液体分离技术, 是一种无污染、以压力或电力驱动的高效、节能、无相变新技术, 既能对废水进行有效的净化, 又能回收一些有用物质, 包括微滤、超滤、电渗析、纳滤、反渗透等。自20世纪80年代商品滤膜进入产业化使用以来, 引起各行业高度重视, 已在水处理如城市给水、生活污水、工业用水、海水淡化、废水处理分离等领域得到了迅速发展和广泛应用, 其中反渗透、纳滤在海水淡化、纯水制备、硬水软化、废水处理上的应用优势日益突出, 应用前景更显广阔。

本项目是国内首次对有色冶炼废水的膜法处理系统研究, 通过膜法深度处理可行性试验研究, 为后续扩大试验和工程实施奠定了基础。

1 试验方法

1.1 试验水样

取韶冶二系统废水处理站物化工艺处理后出水, 用硫酸调pH至7.23(原pH值为11.09)后作为试验原水水样, 水质全分析结果见表1。深度处理出水达到国家《工业循环冷却水处理设计规范》中的《循环冷却水的水质标准》(GB50050-95)要求, 主要指标接近或超过目前的北江水水质(Ca^{2+} 为55mg/L左右, SO_4^{2-} 约20mg/L)。

表1 试验水样水质(mg/L, pH除外)

Table 1 Test raw water quality (mg/L, except for pH)

项目	Pb	Zn	Cd	Hg	As	F	pH	Ca	Na	Mg	Cl	SO_4^{2-}
水质	0.011	0.004	0.003	0.018	0.006	8.22	7.23	30490	2402	1.72	73.66	55738

水中阴离子用瑞士万通Metrohm792 IC离子色谱仪分析; 阳离子用美国热电ICP全谱直读光谱仪分析; 高浓度硫酸盐用EDTA络合滴定法分析; 溶液电导率采用DDS 11A电导率仪进行测定。

1.2 试验装置

试验装置为平板式膜试验装置, 主要包括动力设施、膜块装置及附属设备三部分。其中动力设施由柱塞泵、高低压阀门以及稳压系统组成; 膜块装置由膜片、导流板和夹紧装置三部分组成; 附属设备指各种料液槽、取样阀、压力、流量、水质显示仪表和进水预处理设备等。

试验装置在浓缩分离过程中最大耐压可达5.0~6.0MPa。单槽试验的有效膜面积为70cm², 试

基金项目: 国家“十一五”科技支撑计划重点项目(2006BAB04B06)

收稿日期: 2008-10-20

作者简介: 刘峰彪(1970-), 男, 山西平遥人, 高级工程师, 硕士, 主要从事水处理方面的研究及工程设计工作。

验过程中采用串联方式累加。每次试验时在原料液储槽添加体积约 10L 的试验废水,由高压柱塞泵进行增压后,经缓冲罐稳压后进入膜槽,流量和压力可通过针形阀调整。

1.3 膜材料的选取

根据试验水质和工程经验,选择了 7 种类型的膜材料作为试验用膜,包括 3 种进口膜和 4 种国产膜,所选膜的基本性能分布尽可能全面,以便为今后选择接近工业化的膜组件提供参考依据。膜的具体编号和性能为:1 号美国 Osmonics NF 复合膜,脱盐率 50%左右,大通量纳滤膜;2 号国产 NF 纤维素 CA 膜,脱盐率 75%左右,中等通量纳滤膜;3 号国产 NF 纤维素 CA 膜,脱盐率 85%左右,中等通量纳滤膜;4 号美国 Hydranautics / Nitto NF 复合膜,脱盐率 90%左右,小通量纳滤膜(性能接近于反渗透);5 号国产 NF 混合纤维素 CA-CTA 膜,脱盐率 55%左右,大通量纳滤膜;6 号美国 Filmtec BW 苦咸水 RO 复合膜,脱盐率 95%左右,反渗透复合膜;7 号国产 NF 纤维素 CA 膜,脱盐率 90%左右,中等通量纳滤膜。

1.4 试验内容和步骤

试验要选择、评价处理效果较好、通量大的反渗透膜或纳滤膜。膜试验先采用自来水进行预备空白试验,再用 1500mg/L 的 Na_2SO_4 标准溶液,进行各种反渗透/纳滤膜的性能试验,最后根据上述膜的性能和运行条件,进行实际水样的膜分离及条件试验。试验中测量膜的产水通量和处理水的电导率、主要离子含量(以电导率反映水的总含盐量)。每一次试验后仔细观察膜面的污染和结垢状况。

2 试验结果与分析

2.1 膜基准性能试验

为确定所选膜的基准性能,分别进行了 7 种反渗透/纳滤膜对自来水和 1500mg/L 的 Na_2SO_4 标准溶液的分离试验,测定了膜的产水通量和出水电导率,试验结果见表 2、表 3。

由表 2 和表 3 可知,除 5 号膜对自来水和 1500mg/L 标准硫酸钠盐溶液的脱盐率明显较低外,其余膜的脱盐分离效果均可以满足要求。与 5 号膜的分离对应,6 号膜在所有膜品种中的脱盐率最高,但产水通量仅为 5 号膜的一半左右。

2.2 膜对原水水样的分离结果

采用 7 种膜对原水水样进行了直接分离试验,并测膜的产水通量和出水的电导率和离子含量,试

表 2 各种膜对自来水的分离效果

Table 2 Separation effect of membranes to drinking water

膜编号	产水通量/($\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$)		产水电导率/($\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$)	
	0.6MPa	1.8MPa	0.6MPa	1.8MPa
1	1.92	5.70	230	145
2	1.12	3.50	100	56
3	1.00	3.40	75	50
4	0.80	2.60	52	22
5	1.30	4.20	190	175
6	1.00	3.30	30	14
7	1.20	3.80	65	47

注:自来水原始电导率 420m/cm。

表 3 各种膜对 Na_2SO_4 溶液(1500mg/L)的分离效果

Table 3 Separation effect of membranes to Na_2SO_4 solution(1500mg/L)

膜编号	产水通量/($\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$)		产水电导率/($\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$)	
	0.6MPa	1.8MPa	0.6MPa	1.8MPa
1	3.34	6.30	260	210
2	1.40	3.72	230	120
3	1.18	4.38	204	146
4	0.88	2.60	193	143
5	2.14	5.16	1650	1260
6	1.00	3.00	37	17
7	1.20	3.50	210	153

注:1500mg/L 的 Na_2SO_4 标准溶液原始电导率 2450mS/cm。

验结果见表 4、表 5。

表 4 各种膜对原水水样的分离效果

Table 4 Separation effect of membranes to raw water

膜编号	产水通量/($\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$)		产水电导/($\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$)	
	0.6MPa	1.8MPa	0.6MPa	1.8MPa
1	2.48	5.90	830	820
2	1.45	3.96	624	520
3	1.25	3.60	613	512
4	1.00	2.80	470	352
5	2.34	6.20	1920	1980
6	1.10	3.00	97	69
7	1.45	3.68	750	625

注:原水水样的电导率 2720mS/cm。

表 5 各种膜对原水水样中离子的分离效果

Table 5 Separation results of membranes to ion in raw water

水样	离子浓度/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)									
	0.6MPa					1.8MPa				
	Ca^{2+}	Na^+	SO_4^{2-}	F ⁻	Cl^-	Ca^{2+}	Na^+	SO_4^{2-}	F ⁻	Cl^-
原水	449.30	23.4	1101.0	10.9	81.6	449.30	23.4	1101.0	10.9	81.6
1号产水	30.47	11.4	39.43	5.75	76.3	33.72	10.8	60.04	5.51	76.9
2号产水	12.14	6.92	28.27	1.48	57.2	9.25	5.59	24.24	1.13	41.6
3号产水	8.67	6.90	18.51	1.47	57.9	7.56	5.64	19.67	1.15	42.8
4号产水	27.98	3.27	98.36	0.94	9.91	21.77	2.13	70.18	0.62	6.13
5号产水	135.80	14.2	511.73	6.32	88.8	166.1	15.2	507.36	6.02	65.7
6号产水	3.83	0.91	14.05	3.26	0.35	2.11	0.51	8.03	0.16	1.78
7号产水	28.17	10.2	70.89	2.05	69.1	20.14	6.97	48.05	1.47	49.1

由表4和表5可以看出,除5号国产NF混合纤维素CA-CTA膜外,其余膜产水的电导率均为1000 μ S/cm以下。在单位面积产水量上,1号美国Osmosis NF复合膜和5号国产NF混合纤维素CA-CTA膜最高,分别达到6.0mL/min左右,而6号美国Filmtec BW苦咸水RO复合膜的水通量仅为3.0mL/min,约为前两者的一半。在对高价离子如Ca²⁺、SO₄²⁻等的去除率,除5号膜为70%左右外,其余膜均为90%以上;而对低价离子如Na⁺、F⁻、Cl⁻等的去除率,1、5、7号膜为50%~60%,其余膜均为80%左右或以上。6号膜的脱盐效果最明显,基本在97%左右。这说明高脱盐率的膜其产水量相对较小。如果选择高脱盐率的苦咸水型反渗透膜,其正常工作压力处于1.5~2.0MPa,意味着克服渗透压的能耗比高、做功大,而纳滤膜系列由于正常工作压力范围为0.5~1.0MPa,相对的能量利用率要高得多,即成本可以大幅度降低,性价比更合理。由以上结果看出,除5号膜处理出水Ca²⁺含量较高外,其它无论反渗透还是纳滤膜的出水水质都达到了《循环冷却水的水质标准》(GB50050-95)的要求。

试验还比较了低压区(0.6MPa)和中压区(1.8MPa)各分离膜对实际水样中离子的分离效果。由表4和表5还可以看出,随着压力的升高,所有膜的产水量均有不同程度的上升。对大通量纳滤膜(如1号膜),压力升高,产水水质变化不大,即脱盐率影响不大;对小通量纳滤膜(如4号膜)和反渗透膜(如6号膜),压力升高,产水水质更优,即脱盐率随压力增大而升高。这一点与纳滤膜相对反渗透膜截留分子更大的特征是一致的。

2.3 膜对水中离子分离效果随压力的变化

为进一步明确膜对水中离子分离效果随操作参数的变化规律,选取1号膜和6号膜进行了压力对膜分离效果的影响试验。1号膜产水的阴离子、阳离子与压力变化的关系见图1、图2;6号膜产水的阴离子、阳离子与压力的关系见图3、图4。

由图1到图4可以看出,无论是1号大通量纳滤膜,还是6号苦咸水RO反渗透复合膜,当压力达到0.6MPa以后,膜产水中的阴、阳离子含量变化不大,即膜对离子的去除性能基本保持稳定。

2.4 膜产水通量、电导率随压力的变化

脱盐率和产水通量是选择工业化膜的重要特征参数,而电导率可以相对反映水的总含盐量。因此进行了各种膜的产水通量、产水电导率随压力的变

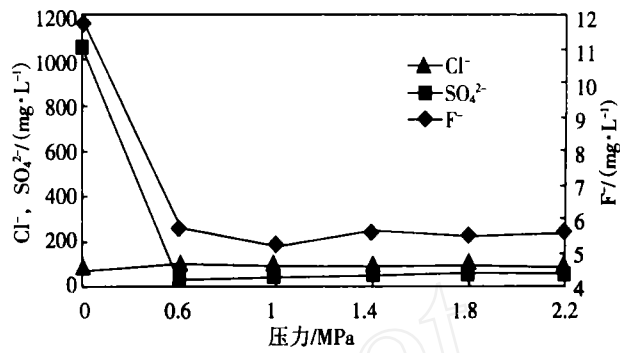


图1 1号膜产水阴离子与压力关系

Fig. 1 Relationship between anion in effluent of No.1 membrane and pressure

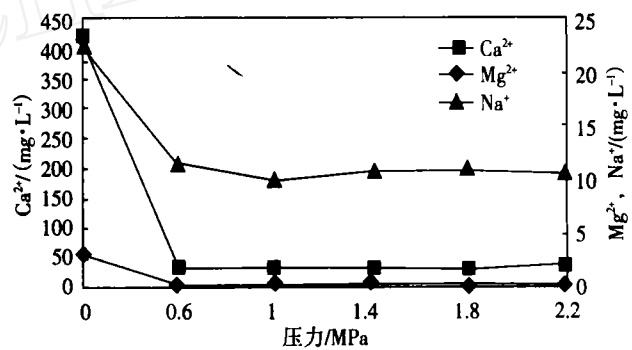


图2 1号膜产水阳离子与压力关系

Fig. 2 Relationship between cation in effluent of No.1 membrane and pressure

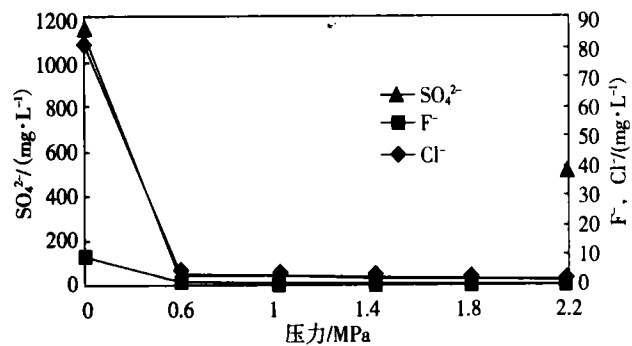


图3 6号膜产水阴离子与压力关系

Fig. 3 Relationship between anion in effluent of No.6 membrane and pressure

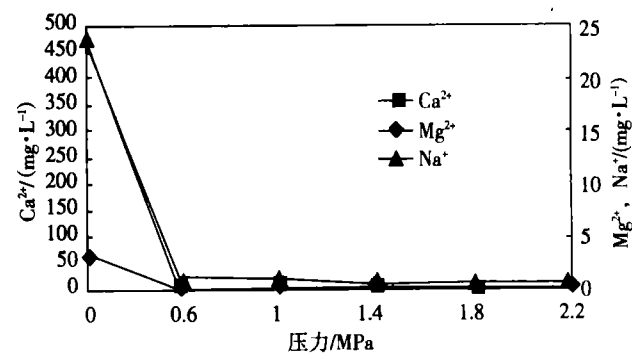


图4 6号膜产水阳离子与压力关系

Fig. 4 Relationship between cation in effluent of No.1 membrane and pressure

化试验。产水通量与压力的变化关系见图5, 产水电导率随压力变化的关系见图6。

由图5和图6可见, 1~7号膜的产水通量随操作压力的升高而基本呈线性迅速增大, 5号膜产水电导率先减小、后增大外, 其余膜都是先减小, 再趋于平稳状态, 5号膜的电导率变化与其压力增加后产水量急剧上升是相对应。图5还显示出, 5号膜尽管其产水通量最大, 但其脱盐率最小; 6号膜的脱盐效果最好, 但其产水通量也小; 4号膜在脱盐效果和产水通量上都仅次于6号膜, 其余膜的脱盐率和产水通量都处在较合适的中间水平上。

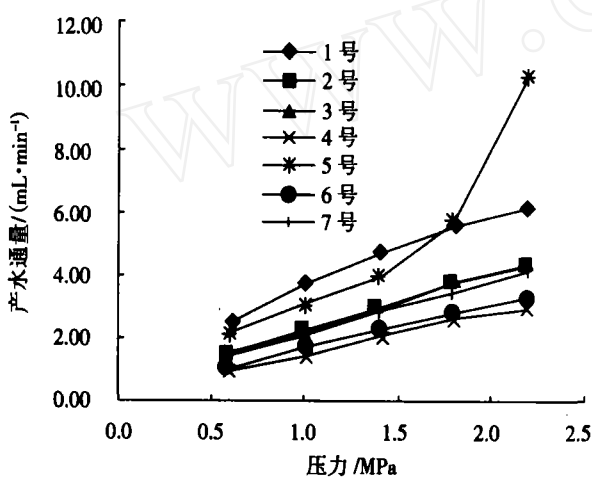


图5 产水通量与压力的关系

Fig. 5 Relationship between effluent flux and pressure

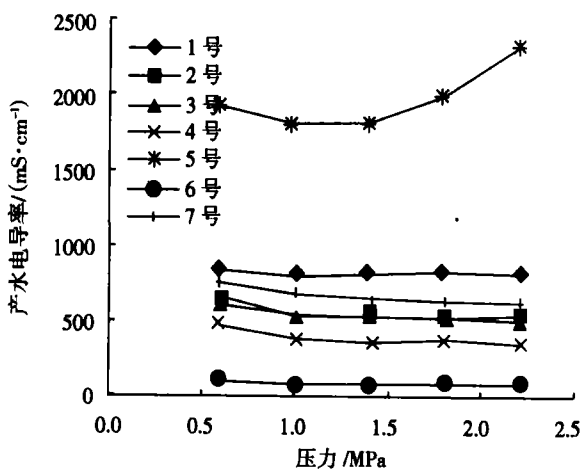


图6 产水电导率与压力的关系

Fig. 6 Relationship between effluent conductivity and pressure

2.5 膜对原水分离性能与运行时间的关系

为考察膜性能的耐受性和稳定性, 对几种膜进行了适当的连续运行。在1.4 MPa压力下, 膜的产

水通量随时间变化的关系见图7。

由图7可见, 经过一段时间的连续运行, 发现对大通量的1号美国 Osmonics NF 复合纳滤膜, 其产水通量有一个下降区间, 但稳定后的产水通量值仍为小通量的4号纳滤膜和6号反渗透膜的2倍左右。4号小通量纳滤膜和6号反渗透膜的产水通量值在该试验时间内几乎维持不变。

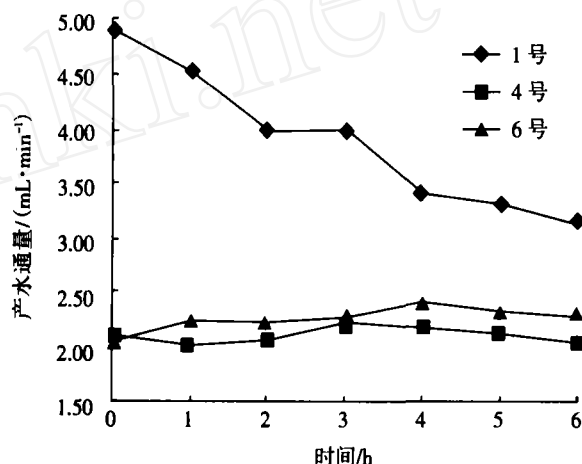


图7 产水通量随时间的连续变化关系

Fig. 7 Relationship between effluent flux and time

在试验过程中, 观察膜的表面均未发现有明显的污染。此外, 在对膜进行的“试验—停止—试验—停止—再试验”的弹性性能考核时, 均未发现膜性能的非常规变化。

3 结论

1) 采用纳滤膜或反渗透膜可以将韶冶物化法处理基本达标的工业废水处理到满足国家《循环冷却水的水质标准》(GB50050-95)的水质要求, 优于目前使用的北江水水质, 完全可满足冶炼各工序生产用水要求。该冶炼厂工业废水采用膜法深度处理是完全可行的。

2) 在满足水质要求的情况下, 采用纳滤膜比反渗透膜更具有优势, 如1号美国 Osmonics NF 复合膜, 可以在比较小的压力下正常工作, 能耗小, 同时产水通量大, 从而减少投资成本, 降低运行费用。

3) 试验为膜法后续现场工业试验和工程实施提供了科学依据或技术支持。

目前处理水量为200 m³/h的膜法深度处理工程已经投入使用, 处理工艺为“多介质过滤—超滤—纳滤”, 与本试验结果一致, 成为有色冶炼废水深度处理回用的样板工程。

参考文献

- [1] 任建新. 膜分离技术[M].北京:化学工业出版社 2003.
- [2] 王湘平. 有色湿法冶炼企业酸性废水处理后的应用[J]. 有色冶金节能, 2003, 20(4):34-36.
- [3] 李卫红. 有色冶炼重金属废水回用研究[J]. 工业安全与环保, 2002, 28(11):14-17.
- [4] 何毅, 李光明, 王华, 等. 纳滤膜分离技术在废水处理中的应用[J]. 工业水处理, 2003, 23(8):45-48.
- [5] 徐德志, 相波, 邵建颖, 等. 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):1-4.
- [6] 方建慧, 姜华, 刘继全, 等. 纳滤膜在海水淡化中的应用研究[J]. 膜科学与技术, 2006, 26(2):50-54.

EXPERIMENTAL STUDY ON THE ADVANCED TREATMENT OF NONFERROUS SMELTING WASTEWATER BY MEMBRANE TECHNOLOGY

LIU Fengbiao, YANG Xiaosong, CHEN Qian

(Beijing General Research Institute of Mining & Metallurgy, Beijing 100044, China)

ABSTRACT

The feasibility experiment on the advanced treatment of Shaoguan Smelter wastewater is conducted using seven nanofiltration membranes and reverse osmosis membranes, the separation effect and effluent flux of all membranes are compared under different pressure mainly. The results show that it is completely feasible that the nanofiltration membrane or reverse osmosis (RO) membrane is used for the advanced treatment of Shaoguan Smelter wastewater, and nanofiltration membranes have superiority than reverse osmosis membranes comparatively. The test results provide scientific basis for later site industrial tests.

Key words: smelting wastewater; advanced treatment; nanofiltration membrane; reverse osmosis (RO) membrane; feasibility

山东省安丘市选矿药剂厂

——热忱向您提供高效选矿药剂——

● 高效起泡剂 BK-201 和 A-200 起泡剂

发泡速度快, 脆散性好, 用量省, 有利于提高精矿品位和回收率。

● 选择性捕收剂 钼友一号、XF-3、PJ-052 和捕金灵一号

分别是钼矿、铜钼矿和铜金银矿石的选择性捕收剂。

● 氧化矿选择性捕收剂 氨基脂肪酸和亚油酸铵

用于非金属氧化矿和黑色金属氧化矿的捕收剂及有色金属的辅助捕收剂, 矿浆温度不低于 10℃ 时效果好。

厂 长: 孟庆禄

地 址: 山东省安丘市王家庄镇

邮 编: 262105

电 话: 0536-4750103 网址: <http://www.aqyj.cn>