

文章编号:1007 - 8924(2005)05 - 0040 - 05

化学沉淀 - 微滤处理含铅废水

高 永 董亚玲 顾 平

(天津大学 环境科学与工程学院, 天津 300072)

摘 要: 采用化学沉淀 - 微滤膜工艺处理铅蓄电池生产废水, 分别以氢氧化钠、石灰浆为沉淀剂, 进行了两个阶段的运行试验, 并结合烧杯试验对反应器混合液污泥特性以及膜比通量的影响因素进行了研究。试验结果表明, 以石灰乳为沉淀剂时, 原水 SO_4^{2-} 的浓度波动, 会引起混合液污泥浓度的变化; 铁盐可以改善 MLSS 的过滤性能, 提高膜通量; 水温对膜比通量有较大影响, 水温每升高 1°C , 膜比通量约增加 2.42 %。

关键词: 化学沉淀; 微滤; 膜比通量; 铅; 硫酸根; 混合液污泥特性

中图分类号: X703; TU991 **文献标识码:** A

铅蓄电池生产车间排放的废水中含有大量的铅和硫酸, 为避免污染环境、危害人体, 必须对含铅废水进行处理回用, 或经处理达标后才能排放。化学沉淀 - 微滤工艺应用于重金属废水的处理, 与传统方法相比, 具有出水水质稳定、流程简单、易于自动控制、水力停留时间 (HRT) 短、能耗低、污泥量少、占地面积小等优点。但是, 微滤过程中通量下降是膜分离过程的共同特点, 它直接影响膜组件的效率和使用寿命, 对整个工艺的经济特性产生关键性的影响。如何维持良好的膜过滤性能, 是膜分离工艺在实际应用中必须解决的关键问题。膜通量下降主要取决于反应器内的混合液的特性及流态等因素。进水的特性会影响滤饼的过滤阻力^[1,2], 通量下降也受各种能影响滤饼积累速率的因素的影响^[3]。本文通过烧杯试验结合实验室运行试验, 着重就影响反应器混合液污泥 (MLSS) 特性以及膜比通量的因素进行了研究。

1 试验方法

1.1 试验装置

1.1.1 烧杯试验装置

- (1) 六联混凝实验搅拌机, 型号 SC656;
- (2) 平板微滤膜抽滤装置, 型号 Auto science ap

02p (见图 1)。

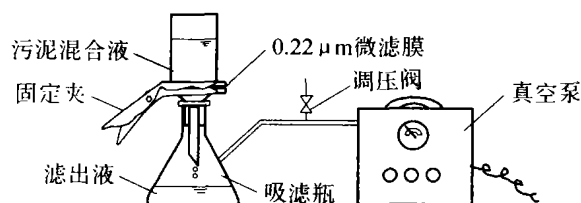


图 1 平板微滤膜真空抽滤实验装置

Fig. 1 Schematic of the planar membrane filter with vacuum pump

1.1.2 运行试验装置

化学沉淀 - 微滤膜工艺处理铅蓄电池生产废水的实验室运行工艺流程如图 2 所示。膜反应器的有

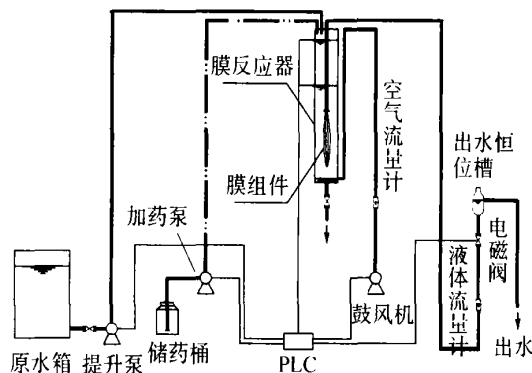


图 2 化学沉淀 - 微滤膜工艺试验流程图

Fig. 2 Schematic of the chemical precipitation - microfiltration process

收稿日期: 2004 - 03 - 21; 修改稿收到日期: 2005 - 05 - 11

作者简介: 高 永 (1969 -), 男, 河北张家口人, 博士生, 研究方向为膜法水处理。

效容积为 10.2 L, 每周处理水量为 3.2 L. 采用国产的聚偏氟乙烯 (PVDF) 中空纤维微滤膜组件, 平均膜孔径为 0.22 μm , 膜表面积 0.72 m^2 , 新膜的比通量为 4.21 $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{kPa})$. 反应装置由可编程序控制器 (PLC) 自动控制. 原水经提升泵进入膜反应器, 到达高水位时结束进水, 加药泵与进水同时启动加碱, 调 pH 值至 8. 出水电磁阀打开开始出水, 反应器液位到达低水位停止出水, 同时进水泵与加药泵启动, 进入下一个运行周期.

1.2 分析方法

- (1) 总铅、总铁用原子吸收分光光度法, 日立 180-80 偏振塞曼原子吸收光谱仪;
- (2) MLSS 用重量法, AB104-S 型光电天平;
- (3) SO_4^{2-} 用离子色谱法, 戴安 600 离子分析仪;
- (4) 浓缩污泥组成用 X 射线衍射, D/Max-2500 X 射线分析仪;
- (5) MLSS 粒度分布用激光衍射, Mastersizer 2000 型激光粒度分析仪.

1.3 实验方法

本研究以某铅蓄电池厂的车间生产废水为原水. 原水水质为: 浊度 3.3~22.0 NTU; pH 值 1~2; 总铅 2.2~7.0 mg/L ; 总铁 3.1~7.5 mg/L ; SO_4^{2-} 150~4 000 mg/L .

通过烧杯试验结合实验室连续运行试验, 对 MLSS 浓度和 MLSS 粒度分布的影响因素, 以及水温、污泥特性等因素对膜通量的影响进行了研究.

1.3.1 烧杯实验方法

以 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 、浓硫酸、 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 配制不同组成、不同浓度的模拟含铅废水, 分别用 NaOH 和石灰乳调节到所需的 pH 值 (8.0), 在六联混凝沉淀试验搅拌机上进行絮凝反应, 控制相同的搅拌强度和搅拌时间. 然后在相同的压力下 (0.078 MPa), 将 MLSS 用膜孔径 0.22 μm , 直径为 5 cm 的平板微滤膜进行抽滤, 测定过滤相同体积的不同 MLSS 所需要的时间, 同时用激光粒度分析仪测定该 MLSS 中颗粒的粒度分布.

1.3.2 运行试验方法

运行试验分两阶段运行, 第一阶段以 NaOH 为沉淀剂, 共运行 42 d, 平均每天 12 个周期, 处理水量 1 596.8 L, 最后将反应器内混合液静置沉淀 24 h, 得到的浓缩污泥体积为 1.28 L, 浓缩倍数为 1 247.5; 第二阶段以石灰乳为沉淀剂, 运行 43 d, 平均每天 10 个周期, 处理水量 1 401.6 L, 浓缩污泥体

积为 1.6 L, 浓缩倍数为 876.

2 结果与讨论

2.1 影响反应器中 MLSS 特性的因素

2.1.1 原水 SO_4^{2-} 离子浓度对 MLSS 浓度的影响

在连续运行过程中发现, 当使用石灰乳作为沉淀剂时, 原水 SO_4^{2-} 离子浓度的变化对反应器内 MLSS 浓度会产生影响. 为了验证这点, 在第二阶段之后, 以自来水 (SO_4^{2-} 浓度为 50 mg/L) 代替原水继续运行, 监测出水总铅的浓度、 SO_4^{2-} 浓度及反应器内 MLSS 的变化, 结果见表 1. 由表可见, MLSS 随着自来水运行时间延长逐渐降低, 最后趋于稳定; 同时出水总铅浓度先增高, 然后逐渐下降; 出水中 SO_4^{2-} 浓度则远远高于进水 (自来水) SO_4^{2-} 浓度 (50 mg/L), 而运行 43 个周期后大幅下降, 逐渐接近进水 SO_4^{2-} 浓度.

表 1 自来水运行各阶段的监测结果

Table 1 Results of operational test with tap water

运行时间	MLSS / $(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	出水总铅浓度 / $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	出水 SO_4^{2-} 浓度 / $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$
第二阶段运行结束	13.3	0.012	1780
自来水运行 12 周期	6.1	0.116	1613
自来水运行 27 周期	3.3	0.090	1400
自来水运行 43 周期	3.3	0.076	250

以上实验结果表明, 当原水硫酸根浓度下降, 反应器内混合液中的 SO_4^{2-} 的浓度降低. 当混合液中 Ca^{2+} 与 SO_4^{2-} 的浓度积小于 CaSO_4 的溶度积时, 使反应 $\text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{CaSO}_4 \downarrow$ 向左移动, 造成混合液中 CaSO_4 沉淀溶解, 导致 MLSS 迅速下降.

为了进一步验证反应器内 SO_4^{2-} 的浓度与 MLSS 下降的关系, 采用 X 射线衍射图谱法对第二阶段末及自来水运行后反应器内 MLSS 组成进行分析. 结果如图 3、图 4 所示.

从图 3 中可发现, 第二阶段运行结束后干污泥组分大部分为晶态物质, 主要为 $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, 约占 80%, 其次有少量的 Fe_2O_3 , 可以认为是 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 脱水转化而生成的; 而从图 4 中可见, 自来水运行后的干污泥组分中晶态物质很少, 主要为 CaCO_3 , 只有少量的 PbO_2 和 $\text{FeO}(\text{OH})$. 自来水运行后, 混合液中原本大量的 CaSO_4 没有了. 这就进一步证明, 当进水 SO_4^{2-} 的浓度降低 (如第二阶段运行的第 180~240 周期) 时, 导致混合液中 Ca^{2+} 与 SO_4^{2-} 的浓度积

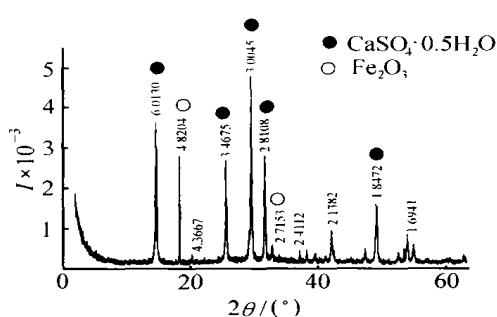


图3 第二阶段运行结束后 MLSS 的 X 射线衍射图

Fig. 3 X - diffraction spectrum of MLSS after run 2

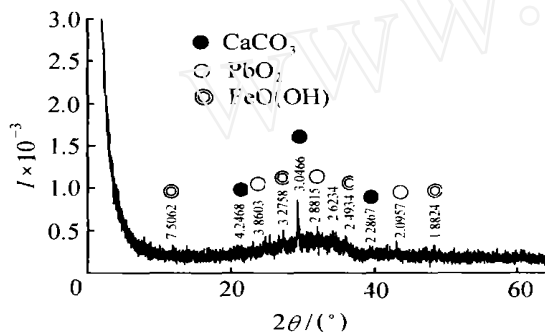


图4 自来水运行后 MLSS 的 X 射线衍射图

Fig. 4 X - diffraction spectrum of MLSS after the tap water run

小于 CaSO_4 的溶度积时,造成混合液中 CaSO_4 沉淀溶解,使得 MLSS 浓度迅速下降.同时被 CaSO_4 所吸附的铅也溶解下来,造成出水的铅浓度升高.

2.1.2 影响 MLSS 粒度分布的因素

通过烧杯实验,研究了在不同 MLSS 组成和不同 MLSS 浓度的条件下,颗粒的粒度分布对膜过滤特性的影响,分别就原水中的硫酸根、铁盐以及混凝剂的种类对 MLSS 颗粒粒度分布的影响进行了研究分析.用颗粒的体积平均粒径 D_{43} 来描述颗粒群的粒径大小, D_{43} 可由仪器直接测得.用粒群的粒度分布宽度 ($Span$) 来定量描述颗粒的分布情况,其计算公式如式(1).

$$Span = \frac{d(0.9) - d(0.1)}{d(0.5)} \quad (1)$$

式中, $d(0.9)$ 表示一特定的颗粒粒径值,低于此粒径的颗粒占总体积的90%; $d(0.1)$ 表示另一颗粒粒径值,低于此值的颗粒占总体积的10%; $d(0.5)$ 表示一颗粒粒径值,低于此值的颗粒占总体积的50%.粒径分布越窄, $Span$ 越小^[4].

(1) 沉淀剂对粒度分布的影响

以 NaOH 和石灰为沉淀剂,进行烧杯实验,将 MLSS 用 $0.22 \mu\text{m}$ 直径为 5 cm 的平板微滤膜进行

抽滤,测定过滤相同体积的不同 MLSS 所需要的时间,同时测定该 MLSS 中颗粒的粒度分布,结果如表 2 和图 5 所示.

表2 沉淀剂对 MLSS 特性的影响

Table 2 Effect of precipitating reagents on characters of MLSS

沉淀剂	MLSS pH	膜过滤流量 /($\text{L} \cdot \text{h}^{-1}$)	$D_{43}/\mu\text{m}$	$Span$
NaOH	8.3	13.5	34.41	1.28
石灰乳	8.3	3.72	32.34	2.01

原水组成: $[\text{Pb}^{2+}] = 10 \text{ mg/L}$; $[\text{SO}_4^{2-}] = 5\,000 \text{ mg/L}$;

$[\text{Fe}^{3+}] = 10 \text{ mg/L}$.

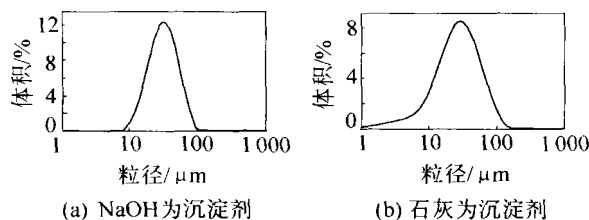


图5 不同沉淀剂下的粒度分布比较

Fig. 5 Effect of precipitating reagents on granularity of MLSS

由表 2 和图 5 可以看出,以 NaOH 为沉淀剂时颗粒的平均粒径大,分布范围为 $8 \sim 96 \mu\text{m}$,比较集中,而以石灰为沉淀剂时颗粒的粒度分布宽,分布范围为 $1 \sim 152 \mu\text{m}$,这主要是因为生成了大量的硫酸钙,其黏度大,且颗粒细小,因此以 NaOH 为沉淀剂时 MLSS 的过滤特性好.这一点在运行试验中也得到证实.

(2) 铁盐对 MLSS 粒度分布的影响

为了考察原水中铁盐对 MLSS 过滤特性的影响,进行如下烧杯实验.铁离子在碱性条件下,形成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 絮体, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 絮体的存在可以通过吸附架桥和网捕作用减少小尺寸固体悬浮物颗粒的数量,改善反应器 MLSS 的过滤特性,有效减缓膜的污染进程.烧杯实验的结果见表 3 和图 6.

由表 3 的结果可知,铁盐的加入使膜比通量显著提高.从图 6 可以看出,当原水含有铁盐时,MLSS 的颗粒粒径均大于 $6 \mu\text{m}$,说明原水中铁的水解促进了 MLSS 中微小颗粒的聚集.有铁盐存在时的 $Span$ 值低于无铁盐时的值,说明有铁盐存在时 MLSS 颗粒的粒径分布范围窄,这有助于提高膜的过滤性能.

(3) 硫酸根浓度对 MLSS 粒度分布的影响

由表 2、表 3 及图 5(b)、图 6(b) 可见,以石灰为沉淀剂时,当原水中硫酸根离子的浓度由 $3\,000 \text{ mg/L}$ 增加到 $5\,000 \text{ mg/L}$ 后,MLSS 粒度分布变宽

表 3 铁盐对反应器 MLSS 的粒度分布及过滤特性的影响

Table 3 Effect of ferric on granularity and filterability of MLSS

原水组成	MLSS pH	膜过滤流量 (L · h ⁻¹)	D ₄₃ /μm	Span
[Pb ²⁺] = 10 mg/L [SO ₄ ²⁻] = 3 000 mg/L	8.3	5.34	28.78	1.45
[Pb ²⁺] = 10 mg/L [SO ₄ ²⁻] = 3 000 mg/L [Fe ³⁺] = 10 mg/L	8.3	8.31	28.11	1.32

注：沉淀剂为石灰乳。

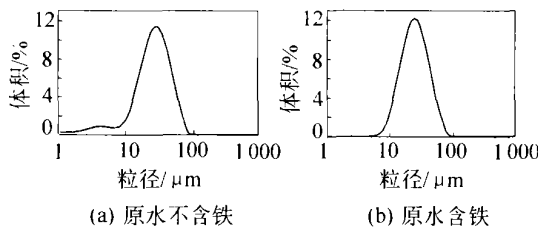


图 6 铁盐对混合液污泥的粒度分布的影响

Fig. 6 Effect of ferric on granularity of MLSS

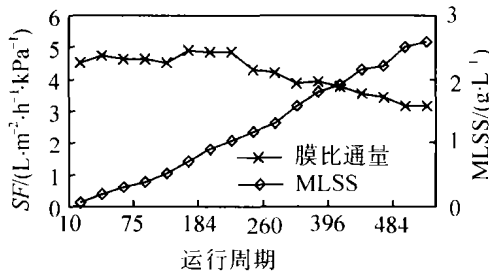
(Span 由 1.32 变为 2.01), 致使膜比通量降低, 说明原水中硫酸根离子的含量对膜的过滤性能有很大影响, 这与第二阶段反应器实际运行时出现的情况相符. 当硫酸根离子浓度升高时, 生成的硫酸钙沉淀增多, 这些小颗粒的物质向膜面迁移, 在膜面沉积, 增加了膜的过滤阻力, 从而使膜通量降低.

2.2 膜比通量的影响因素

膜比通量 (SF) 能间接反映膜阻力的变化, SF 以单位膜面积、单位压力下的膜出水流量为评价指标, 用公式 (2) 表示.

$$SF = \frac{Q}{A \Delta H} \quad (2)$$

式中, SF 为膜比通量, $L/(m^2 \cdot h \cdot kPa)$; Q 为膜出水流量, L/h ; ΔH 为膜两侧压力差, kPa ; A 为膜面积, m^2 .



(a) 第一阶段(以 NaOH 为沉淀剂)

2.2.1 水温对 SF 的影响

水温升高, 使水的黏度变小, 过膜阻力减小, SF 增大. 有研究表明, 温度升高 1[°], SF 则提高 1%~2%^[5]. 在相同操作压力下 (15 kPa), 测定不同温度的自来水和含铅废水的 SF , 实验结果如图 7 所示. 对于自来水, 水温从 10[°] 增大到 39[°], SF 从 3.12 $L/(m^2 \cdot h \cdot kPa)$ 增大到 6.48 $L/(m^2 \cdot h \cdot kPa)$. 以 20 时的 SF 为基准, 水温每升高 1[°], SF 增长

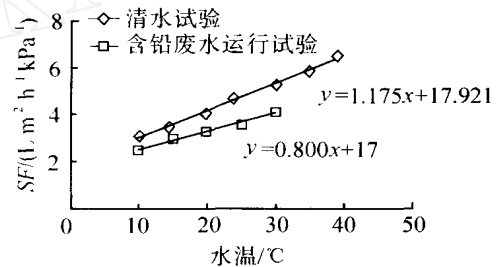


图 7 水温对膜比通量的影响

Fig. 7 Relationship between the specific flux and water temperature

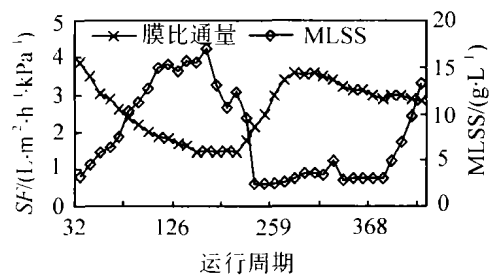
2.93%. 对于含铅废水, 以 20 时的 SF 为基准, 水温每升高 1[°], SF 增长 2.42%. 说明了水温的升高有利于膜分离过程的进行. 为了消除由于温度变化对 SF 带来的影响, 将 SF 值均按照式 (3) 转换成 20 时的 SF 值^[6].

$$J_{20} = J_t e^{-0.024(t-20)} \quad (3)$$

式中, J_{20} 为 20 时的 SF 值; J_t 为实际操作温度 t 时的 SF 值.

2.2.2 MLSS 浓度对 SF 的影响

反应器 MLSS 浓度对膜通量有很大影响. 在不排泥的情况下, MLSS 浓度随过滤时间延长逐渐递增, 但同时也受原水水质、药剂投加变化形成沉淀的性质 (粒径分布, 黏度) 等因素的影响. 由图 8(a) 可以看出, 以 NaOH 为沉淀剂时, SF 随着 MLSS 浓度



(b) 第二阶段(以 $Ca(OH)_2$ 为沉淀剂)

图 8 运行试验中 MLSS 浓度与 SF 的关系

Fig. 8 Relationship between MLSS and SF in operational test

的升高先呈小幅度波动,然后逐渐下降的趋势.其原因是运行初始阶段,反应器内 MLSS 的浓度较低,浓差极化的阻力影响很小.说明只有当 MLSS 浓度达到一定值时(在本试验中约为 1 g/L),才会引起 SF 的下降,但是下降非常缓慢,运行到 484 周期时, SF 仍保持在 3 L/(m²·h·kPa)以上.由图 8(b)可以看出,以石灰乳为沉淀剂时, SF 下降很快,运行到 126 周期时, SF 已下降到 1.5 L/(m²·h·kPa)以下.同时,前面的分析结果也证实,原水 SO₄²⁻ 的浓度的变化会引起 MLSS 的波动,使得 SF 也发生相应的变化.

3 结论

化学沉淀-微滤工艺处理铅蓄电池生产废水时,反应器混合液污泥特性受到 SO₄²⁻ 的浓度、铁盐和沉淀剂种类等因素的影响.以石灰乳为沉淀剂时,原水的 SO₄²⁻ 浓度大幅度下降,会引起 MLSS 中 CaSO₄ 沉淀溶解,导致 MLSS 浓度迅速下降.同时被 CaSO₄ 所吸附的铅也溶解下来,造成出水的铅浓度升高.为避免出水水质恶化,应采取措施保持原水 SO₄²⁻ 浓度稳定.铁盐可以改善 MLSS 的过滤性能,

提高 SF. SF 还受原水水温的影响,处理含铅废水时,水温每升高 1℃, SF 增长 2.42%.

参 考 文 献

- [1] McDonagh R M, Fane A G, Fell C J D, *et al.* The influence of polydispersity on the hydraulic behaviour of colloidal fouling layers on membranes: Perturbations on the behaviour of the "ideal" colloidal layer[J]. Coll Surf A: Physicochem Eng Asp, 1998, 138:231.
- [2] Meagher L, Klauber C, Pashley R M. The influence of surface forces on the fouling of polypropylene microfiltration membranes[J]. Coll Surf A: Physicochem Eng Asp, 1996, 106:63.
- [3] Carroll T. The effect of cake and fibre properties on flux declines in hollow-fibre microfiltration membranes[J]. J Membr Sci, 2001, 189:167-178.
- [4] 左 隼. 激光散射原理及在分子科学中的应用[M]. 郑州:河南科学技术出版社, 1994. 15-50.
- [5] Magara Y, Itoh M. Microbiological and chemical investigation in a hollow fiber membrane reactor[J]. Wat Sci Technol, 1991, 23:1583.
- [6] Braghetta A, Jacangelo J G. DAF pretreatment: its effect on MF performance[J]. J AWWA, 1997, 89(10):90-101.

Chemical precipitation - microfiltration process for treatment of wastewater containing lead

GAO Yong, DONG Yaling, GU Ping

(School of Environmental Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract: Chemical precipitation - microfiltration process was used to treat the wastewater containing lead from storage battery factories. Sodium hydroxide and lime were adopted as precipitating reagents respectively, two stages operational tests were conducted. The factors that influencing on the characters of mixed liquor suspended solid (MLSS) and on specific flux of the membrane reactor were researched. The results showed that when lime was adopted as precipitating reagent, the wave of the concentration of SO₄²⁻ in influent could induce the change of MLSS concentration; the presence of ferric could improve the filterability of MLSS; and when the temperature of influent increased 1 centigrade degree, the specific flux of membrane increased 2.42 percent.

Key words: chemical precipitation; microfiltration (MF); specific flux (SF); lead; sulfate; MLSS characters