

化学沉淀—微滤法处理电池生产废水

刘晨光, 董亚玲, 高 永, 胡国付, 顾 平

(天津大学 环境科学与工程学院, 天津 3000072)

摘 要: 分别以氢氧化钠、石灰浆为沉淀剂, 采用化学沉淀—微滤工艺处理铅蓄电池生产废水, 分析了出水总铅浓度与 pH 的关系, 考察了膜比通量及 $MLSS$ 的变化, 并简单估算了运行费用。

关键词: 含铅废水; 化学沉淀; 微滤; 膜通量; 运行费用

中图分类号: X703.1 **文献标识码:** C **文章编号:** 1000-4602(2004)04-0044-03

1 试验部分

1.1 试验装置

试验流程见图 1。

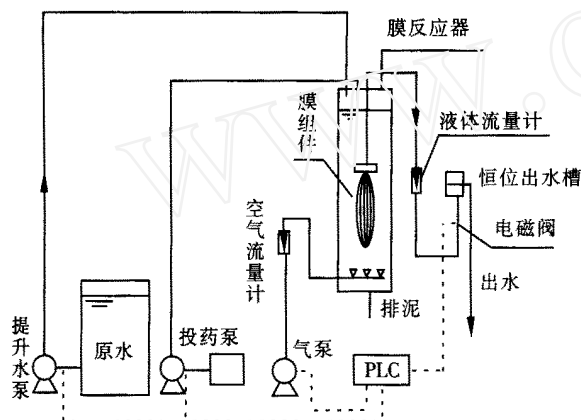


图1 化学沉淀—微滤工艺流程

反应器为有机玻璃柱, 高为 1.50 m, 内径为 0.10 m, 内设最高水位和最低水位控制探针, 有效容积为 10.2 L, 每周期处理水量为 3.2 L。反应器底部装有排泥阀和穿孔曝气管。膜组件为聚偏氟乙烯(PVDF)中空纤维微滤膜组件, 平均膜孔径为 0.22 μm , 膜表面积为 0.72 m^2 , 新膜的比通量为 42.1 $\text{L}/(\text{h} \cdot \text{m}^2 \cdot 10 \text{ kPa})$ 。具体运行参数见表 1。

表1 运行参数

项目	水温 ($^{\circ}\text{C}$)	曝气量 (m^3/h)	气水比	处理能力 (L/d)	HRT (h)	平均过膜 压力 (MPa)
数值	10~28	0.07~0.08	12~15	136	1.8	0.01

装置的运行由可编程序控制器(PLC)控制: 进水 1 min、反应 8 min、出水 8 min、停 2 min、出水 8

min、停 2 min、出水 5 min(工作周期为 34 min)。原水经提升泵进入膜反应器, 到达高水位时结束进水, 投药泵与提升泵同步启动(加入碱), 在进水结束前完成药剂投加。反应 8 min 后开始间歇出水, 当到达低水位时停止出水, 提升泵与加药泵启动, 开始下一个周期。试验中采用间歇出水和连续曝气是为了减缓膜污染。

1.2 分析项目及方法

总铅: 原子吸收分光光度法; pH 值: pH S-3C 型精密 pH 计; 浊度: GDS-3B 光电式浊度仪; 总铁: 原子吸收分光光度法; $MLSS$: 重量法; SO_4^{2-} 、 Cl^- 、 NO_3^- : 离子色谱法; 剩余污泥: D/Max-2500X 射线分析仪。

1.3 原水水质

以某铅蓄电池厂的车间废水为原水, 其主要成分为硫酸铅和铁离子, 同时还含有少量悬浮物和油类。该水的 pH 值在 1~2 之间, 总铅浓度为 2.2~7.0 mg/L , 总铁浓度为 3.1~7.5 mg/L , SO_4^{2-} 浓度为 150~4 000 mg/L 。

2 结果与讨论

在试验装置正式运行之前首先进行烧杯试验(确定反应的最佳 pH 值): 取原水 100 mL, 加入沉淀剂(NaOH 或 CaO) 并同时磁力搅拌, 调节混合液的 pH 值在不同范围内, 反应相同时间后用孔径为 0.22 μm 的平板微滤膜抽滤, 检测出水中的总铅浓度。结果表明, 当混合液的 pH 值在 6~10 时铅能得到很好的去除, 其中当混合液 pH 值 > 7 时对总铅的去除率 > 99%。综合考虑, 确定反应的较佳

pH 值为 7~9。

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 12 个周期/d,处理水量为 1 596.8 L,产生剩余污泥约 1.28 L,浓缩倍率为 1 247.5;第二阶段以 CaO 为沉淀剂,共运行 43 d,平均 10 个周期/d,处理水量为 1 401.6 L,剩余污泥量为 1.6 L,浓缩倍率为 876。

2.1 出水总铅浓度与出水 pH 值的关系

出水 pH 值与总铅浓度的关系如图 2 所示。

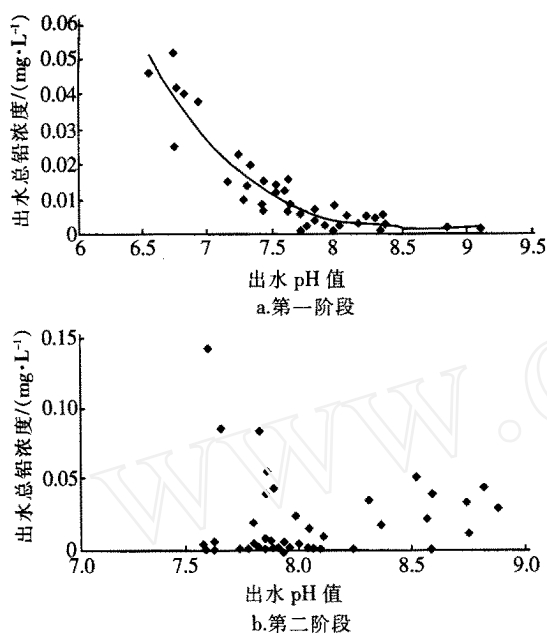


图2 出水总铅浓度与出水 pH 值的关系

由图 2a 可知,当出水 pH 值 > 7 时出水总铅浓度 < 0.025 mg/L,去除率 > 99%;当 pH 值在 8.0 左右时处理效果最佳,大多数去除率达到了 99.9% 以上。第二阶段出水的 pH 值在 7.5~9 之间,但出水总铅浓度与 pH 值之间未呈现出明显的规律性,不过其前 23 天(出水浓度稳定在 0.001~0.004 mg/L)的处理效果较第一阶段相同 pH 值下的优;从第 24 天开始,虽然出水的 pH 值仍维持在 7.5~8.0 的范围,可是出水总铅浓度却呈逐渐上升趋势(最高达到了 0.14 mg/L);第 36 天开始增大加药量(使出水 pH 值 > 8.5),发现出水总铅浓度有所下降,但仍比最初出水时的高,笔者分析这是由第二阶段原水 SO_4^{2-} 浓度的变化造成的。开始阶段 SO_4^{2-} 浓度很高,反应器内生成了大量的 CaSO_4 沉淀;当原水 SO_4^{2-} 浓度逐渐降低时,反应器内溶解态的 SO_4^{2-} 逐渐减少,为了维持沉淀—溶解平衡则 CaSO_4 会不断

溶解(直到全部溶解),它所吸附的铅也就不断解析下来,因而造成反应器内溶解态铅的浓度很高,由于它们不能被膜截留,故出水中的铅浓度会逐渐升高。

试验中也发现,两阶段出水铅浓度所对应的 pH 值都远小于由溶度积计算得到的该浓度下的理论 pH 值,而且大部分出水的 pH 值小于铅开始沉淀的理论 pH 值。经分析其原因是原水中的铁离子形成了 $\text{Fe}(\text{OH})_3$,它吸附和粘结胶体态的氢氧化铅和硫酸铅并卷带它们一起被膜截留。对第一阶段的剩余污泥进行分析时发现其中含有大量 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 。同时烧杯—平板微滤膜过滤试验也证实,当原水铅浓度为 10 mg/L、pH 值为 7.2 时,膜出水铅浓度为 0.91 mg/L;投加 10 mg/L Fe^{3+} 后,膜出水中的铅浓度为 0.417 mg/L,这表明 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 确实能提高对铅的去除率。

2.2 膜比通量的变化

膜比通量是指单位时间、单位膜面积、单位水头时的出水量,它可以表征膜污染情况。第一阶段的膜比通量测定结果表明,在运行的最初几天膜比通量稳定在 $37.3 \text{ L}/(\text{h} \cdot \text{m}^2 \cdot 10\text{kPa})$,从第 8 天起膜比通量开始上升,这有两方面的原因:新膜经过一段时间的浸泡后膜孔会变大,从而造成通量上升;气温的升高造成水温也升高,导致水的粘度降低。有研究指出,反应器内水温的升高有利于膜分离过程的进行(温度升高 1℃ 则膜通量提高 2%)。从第 24 天开始膜比通量出现下降趋势,这是因为:随着运行时间的增长则反应器内的污泥浓度不断升高,使得混合液粘度变大;被截留的物质在膜表面形成了泥饼层,同时部分沉淀颗粒进入膜孔道后将吸附在膜孔内,这些都增加了过滤阻力,导致出水流量下降。

在进行第二阶段试验之前将反应器排空,取出膜后用自来水冲洗掉其表面的沉积物,清水试验测得膜的比通量为 $41.5 \text{ L}/(\text{h} \cdot \text{m}^2 \cdot 10\text{kPa})$,恢复到初始值的 98%,表明 PVDF 膜抗无机污染的能力很强。第二阶段膜比通量的变化如图 3 所示。

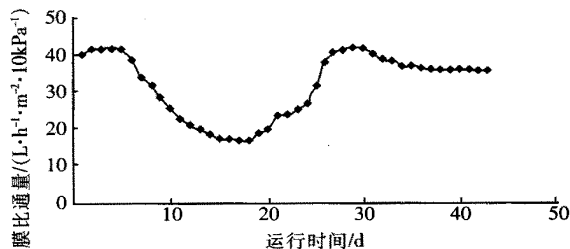


图3 第二阶段膜比通量的变化

由图 3 可知,第二阶段的膜比通量变化与第一阶段的有很大不同(主要是因为反应生成的微溶性 CaSO_4 颗粒细小,容易堵塞膜孔):在运行的开始阶段(SO_4^{2-} 浓度高达 4 000 mg/L),膜比通量急剧降至 16.6 L/(h·m²·10kPa);从第 19 天起由于原水中的 SO_4^{2-} 浓度降低,便减少了 CaO 投量,故膜比通量开始急剧回升,在达到 41 L/(h·m²·10kPa)后又小幅下降,笔者认为这是由于悬浮物浓度较高和含有油类物质所致。

2.3 MLSS 的变化

对第二阶段反应器内的混合液浓度进行了监测,结果显示 MLSS 与膜比通量的变化呈现出明显的相关性,即膜比通量先下降后上升,而 MLSS 先上升后下降(两者的变化幅度都较大),然后都保持稳定。虽然其他因素(如水温、混合液 pH 等)也可能影响膜比通量,但是试验过程中这些条件变化不大,因而也就不足以引起膜比通量的显著改变。

第二阶段试验结束后将原水换为自来水(SO_4^{2-} 含量为 50 mg/L),继续运行反应器(不加药,出水 pH 值稳定在 7.90),运行 3 d 后出水铅浓度由 0.012 mg/L 上升到 0.116 mg/L,MLSS 由 13.3 g/L 下降到 3.3 g/L,与第二阶段出现的情况一致,说明原水 SO_4^{2-} 浓度的变化是引起运行状况改变的主要因素。

2.4 底泥分析

取以 NaOH 为沉淀剂时的烘干污泥 0.67 g,经 HNO_3 溶液消解并稀释至 1 L 后用中速定量滤纸过滤,得到残渣为 0.1 g,测得滤出液中总铅浓度为 133 mg/L、总铁浓度为 148 mg/L、 SO_4^{2-} 浓度为 1.65 mg/L。因此,可以推知沉淀物主要为氢氧化铅和氢氧化铁或者是可溶于 HNO_3 的铅和铁的化合物。

取以 CaO 为沉淀剂时的剩余污泥若干,在 105℃ 下烘干后作 X 射线衍射分析,测得主要成分为 $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 和 Fe_2O_3 晶体,而铅未检出。再取一定量用自来水冲洗后的沉淀物,经 105℃ 烘干后作 X 射线衍射,发现晶态物质很少,只检测出 CaCO_3 和微量的 PbO_2 和 $\text{FeO}(\text{OH})$,这说明用自来水冲洗后 CaSO_4 全部溶解。同时,两次 X 射线分析都

检测到了铁的氧化物,证实了前面所解释的铅的去除机理。由于 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀在水中会发生一些化学变化,所以会检测出其他形态的铁的氧化物。

2.5 运行费用估算

含铅废水处理装置的水力停留时间为 1.8 h,气水比为 151,按此并考虑到进水泵和加药泵的功率可估算出用电量约为 0.32 (kW·h)/m³。若以 NaOH 为沉淀剂(投量为 1.8 g/L),则药费为 3.50 元/m³;若以 CaO 为沉淀剂(投量为 1.1 g/L)则药费为 0.13 元/m³。综上所述,采用 CaO 时的运行费用远低于采用 NaOH 时的运行费用。

3 结论

采用化学沉淀—微滤工艺处理铅蓄电池厂含铅废水时流程简单、操作方便、浓缩倍率高、工作压力低(0.01 MPa),出水总铅浓度远低于《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)。

原水中固有的铁离子经反应生成了 $\text{Fe}(\text{OH})_3$,它的吸附沉淀作用显著提高了对铅的去除效果。

以 NaOH 为沉淀剂时生成的沉淀物较少,膜污染进程缓慢,但运行费用较高;以 CaO 为沉淀剂时沉淀量大,膜通量下降较快,且原水水质变化幅度较大时对出水水质有一定的影响,但其运行费用较低。

参考文献:

- [1] Hiroaki Ozaki, Kusumakar Sharmab, Wilasinee Saktaywin. Performance of an ultra-low-pressure reverse osmosis membrane (ULPROM) for separating heavy metal: effects of interference parameters [J]. Desalination, 2002, 144(3): 287 - 294.
- [2] 时均,袁权,高从堦.膜技术手册[M].北京:化学工业出版社,2001.
- [3] 徐能厦.蓄电池厂硫酸含铅废水处理中几个问题的讨论[J].机械给排水,1996,(4): 1 - 4.
- [4] 黄霞,桂萍.膜生物反应器废水处理工艺的研究进展[J].环境科学研究,1998,11(1): 40 - 44.

E-mail: jlcguang@sina.com

收稿日期:2003-10-25