

文章编号:1007-8924(2004)04-0017-04

混凝-微滤膜工艺处理含铬废水

董亚玲 顾平 陈卫文 刘耀

(天津大学环境科学与工程学院, 天津 300072)

摘要: 采用混凝-微滤膜工艺处理含铬废水,流程简单、工作压力低、停留时间短、处理效果好.当进水含六价铬质量浓度为50 mg/L时,出水总铬质量浓度低于0.5 mg/L,六价铬质量浓度低于0.1 mg/L,浊度低于0.5 NTU, pH值在6~8,并且装置有良好的抗冲击负荷能力.运行中发现当温度较高时,反应器中有铁氧体形成.

关键词: 混凝-微滤膜;含铬废水;膜通量

中图分类号: TC028.8; X703.1 **文献标识码:** A

铬被广泛应用于制革、电镀、金属表面精整及油墨和染料的制造等,这些行业会排放出大量的含铬废水.铬在水中常以三价(Cr^{3+})和六价(Cr^{6+})离子形态存在.在工业废水中,铬主要以六价形态的 CrO_4^{2-} 和 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 的形式存在^[1].

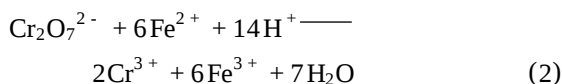
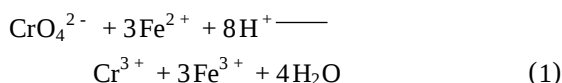
许多文献都报道了对含铬废水的不同处理方法.其中普遍应用的有化学还原沉淀法、离子交换法、反渗透和活性炭吸附法.这些方法的处理效果都很好,但是还存在一些缺陷,例如污泥量大、水力停留时间长,或者是投资大、处理成本高、操作复杂等^[2,3].本文采用的混凝-微滤工艺是将传统的化学沉淀与微滤膜分离相结合的一种新的处理方法.已有研究报道应用此工艺生产饮用水^[4]和处理放射性废水^[5],出水效果优于单一的混凝法或膜分离法.混凝-微滤工艺应用于含铬废水的处理与上述方法相比具有流程简单、工作压力低(0.01~0.03 MPa)、水力停留时间短(1.5 h)、能耗低、污泥量少、占地面积小的优点,出水满足国家污水综合排放标准(GB 8978—1996).

1 原理

微孔过滤是以静压差为推动力,利用筛网状过滤介质膜的“筛分”作用进行分离的膜过程^[6].由于微滤膜的孔径通常大于0.1 μm ,因此不能直接截留

重金属离子,所以必须先进行预处理,使铬离子形成沉淀,然后通过微滤膜去除.由于六价铬在任何pH值下都是可溶的,而三价铬在pH值较高时可形成沉淀,因此首先加入还原剂 FeSO_4 将六价铬还原为三价铬,然后加碱调pH,使其在碱性条件下生成氢氧化铬沉淀,同时 Fe^{3+} 离子也形成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀,与氢氧化铬成为共沉物,通过微滤膜去除.

反应式:



2 试验装置与分析方法

2.1 试验条件的选择

在试验装置正式运行之前,进行烧杯实验,确定反应的最佳条件.实验以含六价铬50 mg/L的自配水作原水,分别对原水的pH值、还原剂的投加量、曝气条件、混合液pH值等参数进行优化选择.实验确定:当原水pH值为2~3时,投加理论计算量为1.3倍的 FeSO_4 ,即投药比 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} : \text{Cr}^{6+}$ 约为2:1,并对混合液进行曝气,然后加NaOH调节混合

收稿日期:2004-01-24;修改稿收到日期:2004-04-30

作者简介:董亚玲(1978-),女,天津市人,硕士,研究方向为水污染控制与资源化.

液 pH 值为 6~8,最后经微滤膜过滤出水。

2.2 工艺流程与试验装置

工艺流程见图 1。整个装置由 PLC 自动控制,采用连续曝气、间歇出水的方式运行。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 A 与进水同时启动,加入硫酸亚铁,在进水结束前完成药剂投加。反应器内发生氧化还原反应。然后投药泵 B 启动,加入 NaOH,生成氢氧化铬和氢氧化铁沉淀,反应一段时间后,经微滤膜过滤间歇出水。当反应器到达低水位时停止出水,提升泵与投药泵 A 又启动,下一个反应周期开始。

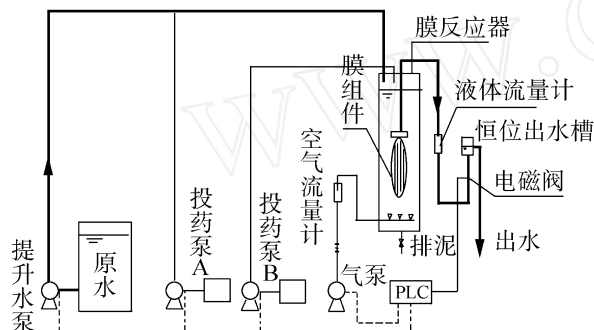


图 1 试验装置工艺流程

Fig. 1 Flow chart of the experimentation

2.3 装置及主要参数

原水为含六价铬的质量浓度为 50 mg/L 的自配水,膜组件采用膜天膜公司生产的孔径为 0.22 μm 的中空纤维膜,面积 0.5 m^2 ,材料为聚偏氟乙烯(PVDF)。反应器的具体参数见表 1。

表 1 试验装置主要参数

Tab. 1 Parameters of the test unit

处理能力 /(L d^{-1})	HRT /h	p /MPa	V /L	曝气量 /($\text{m}^3 \text{h}^{-1}$)	进水温度 /
165	1.49	0.01~0.03	10.2	0.09	15~35

2.4 分析方法

对进、出水水样的水质监测方法参见表 2 所示。

3 结果与讨论

试验运行 362 个周期,平均每天运行 9 个周期,共运行 44 天。处理水量 1 158.4 L。最后将反应器混合液静置,排出上清液后,剩余污泥为 7.0 L,浓缩倍率为 165.5,其中固体质量浓度高达 74.6 g/L。

3.1 出水六价铬浓度

六价铬的去除效果如图 2。原水含铬浓度一般

表 2 水质监测方法

Tab. 2 Analytical method

分析项目	测定方法	仪器
Cr^{6+}	二苯碳酰二肼 分光光度法	TU - 1800 分光光度计 (精度:0.001)
总铬	硫酸亚铁铵滴定法	
亚铁	邻菲罗啉	TU - 1800 分光光度计
总铁	邻菲罗啉	TU - 1800 分光光度计
浊度	浊度计法	GDS - 3B 光电式浊度计 (测量下限为 0,精度:0.1)
pH 值	玻璃电极法	pHS - 3C 型精密酸度计 (pH 精度:0.01)

为 50 mg/L 左右,处理后出水含铬大多在 0.01 mg/L 以下,均远低于国家污水排放标准 (0.5 mg/L),去除率达 99.8% 以上,去除效果良好。装置运行初期未调节原水 pH 值到酸性,直接投加 FeSO_4 ,导致六价铬还原不完全,出水含六价铬质量浓度 0.2~0.4 mg/L,去除不彻底。在调节原水 pH 值为 2~3 后,出水含铬浓度大幅降低,去除效果很好。

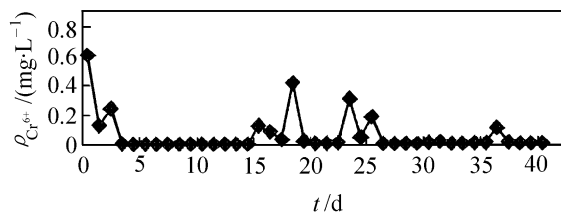


图 2 出水六价铬浓度

Fig. 2 Hexavalent chromium concentration in effluent

3.2 出水总铬浓度

出水总铬的去除见图 3。由于原水中只含六价铬盐,因此原水总铬浓度等于六价铬浓度。原水经还原、调节 pH 值、沉淀、分离后出水中总铬含量低于国家污水综合排放标准 (1.5 mg/L),系统运行稳定时低于 0.5 mg/L。

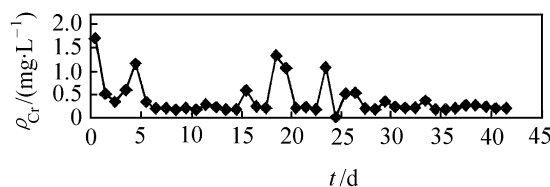


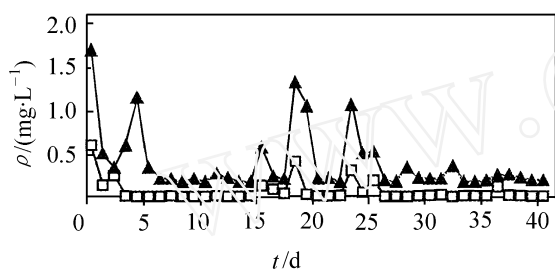
图 3 出水总铬浓度

Fig. 3 Total chromium concentration in effluent

3.3 出水六价铬与总铬的关系

由图 4 可发现,出水六价铬和总铬呈明显的相关关系。这说明在此工艺中,彻底还原六价铬是至关

重要的. 由于膜技术的采用和适宜的沉淀条件, 使三价铬对总铬的贡献较小. 当还原反应进行得很彻底时, 六价铬几乎被完全去除, 而三价铬的去除则主要由膜分离来完成. 一般认为, 氢氧化铬沉淀颗粒非常细小, 絮凝成大颗粒胶体需要比较长的时间, 只有在氢氧化铁的助凝作用下结合成大颗粒物质, 方可较快地完成絮凝沉淀, 被膜有效地分离, 由于其中有一小部分没有与氢氧化铁相结合而穿过膜孔进入到出水中, 因此使出水中含有三价铬.



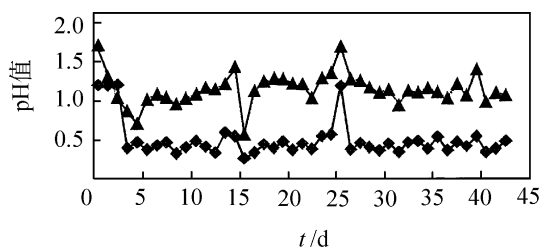
□—出水六价铬质量浓度; ▲—出水总铬质量浓度

图4 出水六价铬与总铬关系

Fig. 4 Relationship between hexavalent chromium and total chromium in effluent

3.4 出水 pH 值

首先将反应器进水的 pH 值调节到 2~3 左右, 投加 FeSO_4 还原六价铬后投加 NaOH 来调节出水的 pH 值. 除个别点外, 出水 pH 值大部分在 6~8 内波动, 如图 5. 当原水 pH 值变化很大时, 出水 pH 值变化并不是很大, 表明系统对进水 pH 值, 尤其对 pH 值较小的原水有一定的抗冲击负荷能力.



—原水; ▲—出水

图5 进出水 pH 值

Fig. 5 pH values of influent and effluent

3.5 浊度

装置出水无色透明, 感官性状良好, 浊度在 0.1~0.5 NTU 之间小幅波动, 如图 6 所示. 最大浊度为 0.5 NTU, 最小浊度为 0.1 NTU, 平均浊度为 0.32 NTU.

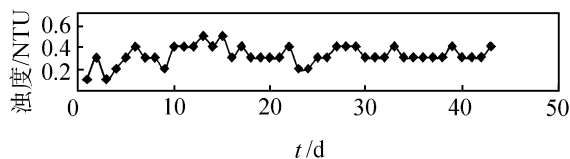


图6 出水浊度

Fig. 6 Effluent turbidity

3.6 膜出水最大流量

膜污染及伴生的膜通量衰减是膜工艺需要考查的重要因素, 因为它关系到膜的清洗和更换, 对于膜工艺的经济评价起关键的作用. 本试验中采用膜出水最大流量来表征膜的受污染情况. 如图 7 所示, 运行初期膜最大出水流量一直维持在 26 L/h 左右, 中间阶段有一点小幅升高, 分析是因为气温的骤然升高所致. 一般认为, 随着水温升高, 水的黏度降低, 导致膜出水通量随之增大. 运行到 30 天左右, 流量开始缓慢下降. 膜通量的下降是膜分离过程普遍存在的问题. 这是因为随着运行时间的增长, 反应器内污泥浓度不断升高, 混合液黏度变大, 被膜截留的物质沉降在膜表面形成泥饼层, 此外部分污泥颗粒进入膜孔道后吸附在膜孔内, 这些都导致了出水阻力变大, 引起流量下降^[7].

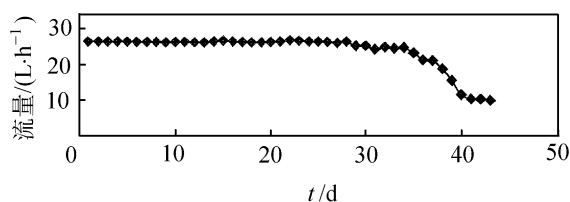


图7 膜出水最大流量

Fig. 7 Maximum flow of effluent

3.7 出水最大流量与反应器内污泥浓度的关系

图 8 显示了膜最大出水流量与反应器内混合液污泥浓度的关系. 除去第十一二日温度大幅升高外, 运行后期温度变化较小, 对出水流量的影响很小, 可不予考虑. 由图 8 可见, 膜最大出水流量与混合液污泥浓度 (MLSS) 存在临界点效应^[5]. 当 MLSS 小于临界点 40 g/L, 流量下降速度很慢, 而 MLSS > 40 g/L 后流量迅速下降. 这是由于中空纤维膜的“膜管作用挤压”造成的. 运行初期粒子流在通过膜管时, 粒子明显迁移离开管壁, 以链状有规则排列在管外呈平衡状态; 当粒子浓度达到一临界浓度时, 平衡位置上的粒子浓度也达到饱和, 此时粒子开始向膜面传递, 很快堵塞了膜表面, 透水通量开始急速下降^[8].

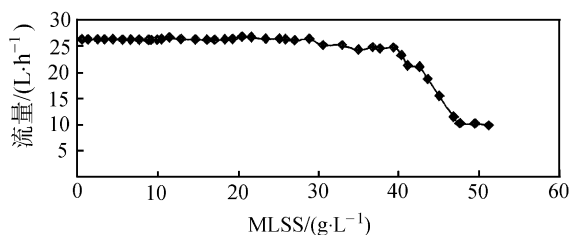


图8 膜最大出水流量与 MLSS 的关系

Fig. 8 Relationship between maximum flow and MLSS

3.8 铁氧体的形成

运行中发现混合液中有黑色颗粒状固体,质地坚硬、呈尖状、有磁性,且不溶于水和酸、碱、盐溶液,推测为铁氧体。铁氧体是具有铁离子、氧离子及其他金属离子所组成的氧化物晶体,一般为亚高铁酸盐的总称。它是一种陶瓷性半导体,有铁磁性,属尖晶石结构^[9]。当反应器中投入过量 FeSO_4 和碱后,形成氢氧化铬、氢氧化铁及部分氢氧化亚铁沉淀,由于连续的曝气,这些金属氢氧化物又发生了复杂的固相化学反应,形成铬铁氧体。但因为本文试验是在常温下进行,所以反应不完全,大部分氢氧化物以胶体状态存在,生成的铁氧体量很少,且结构不紧密。

4 结论

1) 混凝-微滤膜工艺用来处理含铬废水,出水水质好,六价铬质量浓度低于 0.1 mg/L ,总铬质量浓度低于 0.5 mg/L ,浊度低于 0.5 NTU , pH 值 $6 \sim 8$,并且有良好的抗冲击负荷能力。

2) 混凝-微滤膜工艺体积小,浓缩倍率高,产生的泥量少,操作简单,运行稳定。

Coagulation - microfiltration process for the treatment of wastewater containing chromium

DONG Yaling, GU Ping, CHEN Weiwen, LIU Yaolin

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

Abstract: Coagulation - microfiltration process was used to treat the wastewater containing chromium. The process is simple, the operating pressure is low, the retention time is short, and the treatment result is good. When the concentration of chromium in influent was 50 mg/L , the quality of effluent is very good: the concentration of total chromium is less than 0.5 mg/L , the concentration of hexavalent chromium less than 0.1 mg/L , turbidity less than 0.5 NTU , pH is between $6 \sim 8$. The device has good capability in resisting the shock load. It is found that the ferrite is formed when the air content and temperature is enough high in the reactor.

Key words: coagulation - microfiltration membrane; wastewater containing chromium; membrane flux

3) 根据中空纤维膜的“膜管作用挤压”现象,在膜通量迅速下降初期采取排泥清洗,可以有效减缓膜的污染。

参 考 文 献

- [1] 帕特森 J W. 工业废水处理技术手册[M]. 汪大, 译. 北京: 化学工业出版社, 1993. 54 - 56.
- [2] 许闻旋. 电镀含铬废水处理技术探讨[J]. 鞍钢技术, 2001 (6): 59 - 62.
- [3] 刘俊良, 杨金利. 含铬废水处理技术综述[J]. 河北科技图苑, 1997 (3): 13 - 15.
- [4] Vickers J C, Thompson M A, Kelkar V G. The use of membrane filtration in conjunction with coagulation process for improved NOM removal[J]. Desalination, 1995(102): 57 - 61.
- [5] Chen Weiwen, Zhao Jun, Gao Yong, et al. Coagulation - microfiltration process for the treatment of radioactive wastewater containing ^{241}Am and study on the membrane fouling[A]. The 2nd International Conference on Application of Membrane Technology[C]. Beijing: 2002. 84 - 88.
- [6] 邵刚. 膜法水处理技术[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2001. 298.
- [7] 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.
- [8] 时钧, 袁权, 高从骞. 膜技术手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001. 175 - 176.
- [9] 孟祥和, 胡国飞. 重金属废水处理[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000. 87 - 89.