

沉淀-混凝-微滤组合工艺处理含锡废水

王丹, 顾平, 王利桃, 张光辉

(天津大学环境科学与工程学院, 天津 300350)

摘要: 采用沉淀-混凝法和沉淀-混凝-微滤组合工艺处理含锡废水, 分析两种方法对锡的去除效果和膜污染情况。试验结果表明, 采用沉淀-混凝法除锡基本可以满足《锡、锑、汞工业污染物排放标准》(GB 30770—2014)的要求; 当原水 pH 值约为 3.0、锡浓度为 17.7 mg/L、 Na_2CO_3 投加量为 90 mg/L、三氯化铁投加量为 2.90 mg/L (以 Fe 计) 时, 沉淀-混凝-微滤组合工艺对锡的去除率高达 99.97%, 并且该工艺膜污染速率缓慢, 经过物理清洗后膜通量恢复率为 92.2%。

关键词: 含锡废水; 沉淀; 混凝; 微滤; 碳酸钠; 三氯化铁

中图分类号: TU993.3 **文献标识码:** C **文章编号:** 1000-4602(2018)05-0096-05

Treatment of Wastewater Containing Tin by Precipitation - Coagulation - Microfiltration Combined Process

WANG Dan, GU Ping, WANG Li-tao, ZHANG Guang-hui

(School of Environmental Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300350, China)

Abstract: Wastewater containing tin was treated by precipitation - coagulation process and precipitation - coagulation - microfiltration combined process, the tin removal efficiency and membrane fouling of the two process were studied. The results showed that the removal of tin by precipitation - coagulation process could basically meet *Emission Standards of Pollutants for Stannum, Antimony and Mercury Industries* (GB 30770 - 2014). When pH value was 3.0, Na_2CO_3 dosage was 90 mg/L, ferric content was 2.90 mg/L, and the tin concentration was 17.7 mg/L in the raw wastewater, the tin removal rate by precipitation - coagulation - microfiltration combined process was 99.97%, where membrane fouling rate was slow and membrane flux recovery rate was 92.2% after physical cleaning.

Key words: wastewater containing tin; precipitation; coagulation; microfiltration; sodium carbonate; ferric chloride

近年来,随着电镀锡钢板、印刷电路板、制镜业等行业的快速发展,含锡废水的排放引起了人们的关注。目前含锡废水的处理方法主要有化学沉淀法、离子交换法、吸附法、膜法、生物处理法等^[1~6]。化学沉淀法运行操作简单且经济适用,适合处理体积大、含盐量高的废液,然而单独的化学沉淀法对污染物的去除率低、固液分离困难、形成的污泥量大,

增加了后续工艺的处理难度;膜法具有出水水质好、工艺运行稳定、物料无相变、节约能源等优点,因此将传统化学沉淀法与膜分离法相结合有望提高对锡的去除效果。

因此,笔者开发了沉淀-混凝-微滤组合工艺对含锡废水进行处理,分析了该工艺对锡的去除效果和膜污染情况,旨在为相似的工业废水处理提供

技术支持。

1 材料与方法

1.1 试验装置与方法

1.1.1 烧杯试验

试验装置包括六联搅拌器、抽滤装置、玻璃仪器和其他辅助仪器。试验中使用的试剂均为分析纯。

取 500 mL 原水、沉淀剂(NaOH 和 Na_2CO_3)、混凝剂(三氯化铁)放入 1 L 烧杯中,置于六联搅拌器上,搅拌结束后静置沉淀,然后抽取 300 mL 上清液测定 pH 值和浊度,上清液经过 0.22 μm 微滤膜抽滤,测定滤液的 pH 值、浊度、碱度和锡浓度。

1.1.2 动态试验

沉淀-混凝-微滤组合工艺试验装置如图 1 所示,主要由原水罐、搅拌反应器、膜分离器、进水泵、加药泵和出水泵等组成。其中,搅拌反应器采用圆柱形有机玻璃制成,以液位计控制进出水。高、低液位对应的体积分别为 7.5 和 3.0 L,搅拌反应器配套设有搅拌电机和搅拌桨。膜分离器的材质为有机玻璃,有效容积为 10 L,膜组件选用聚偏氟乙烯(PVDF)中空纤维膜,其膜面积和公称孔径分别为 0.5 m^2 和 0.22 μm 。整个装置全部由可编程序控制器(PLC)自动控制,能够实现连续自动运行。

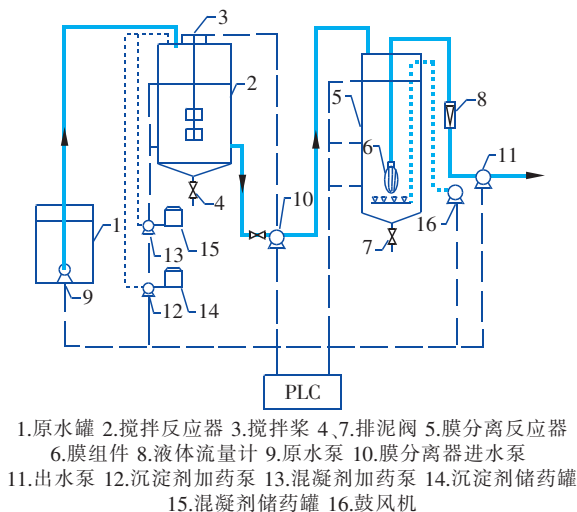


图1 试验装置示意

Fig.1 Schematic diagram of test device

启动装置后,向搅拌反应器中加入原水至搅拌反应器的高液位,时间约为 1.5 min。之后关闭原水泵,开启搅拌桨,转速为 150 r/min, G 值为 120 s^{-1} ;同时开启 Na_2CO_3 加药泵,1 min 后关闭;搅拌桨开启 12.5 min 后启动三氯化铁加药泵,15 s 后关闭;

搅拌桨运行 15 min 后关闭。之后开始静沉,静沉时间为 15 min。静沉结束后开启膜分离器进水泵,将上清液排入膜分离器,液面降低至搅拌反应器低液位时,关闭该进水泵,出水时间约为 2 min;同时重新开启原水泵,循环上述过程。

上清液在膜分离器内完成固液分离,最后经过膜分离器出水泵恒流排出,为减缓微滤膜的膜污染,膜分离器出水泵采用运行 8 min、停止 2 min 的方式交替进行,且膜分离器内持续利用曝气泵曝气,气水比为 15 : 1。

整个装置一个周期的处理水量为 4.5 L,运行时间约为 33.5 min。装置的处理能力为 8.06 L/h, HRT 为 130 min, GT 值为 1.08×10^5 。装置的处理水量为 20 L/($\text{m}^2 \cdot \text{h}$)。试验装置循环运行,直至完成设计处理水量。

1.2 分析方法

浊度采用浊度仪测定, pH 值采用离子酸度计测定,碱度采用酸碱滴定法测定,阴离子浓度采用离子色谱仪测定,锡离子浓度采用电感耦合等离子体质谱仪测定。

1.3 原水水质

原水模拟某制镜厂含锡废水,由蒸馏水配制,向蒸馏水中投加一定量的 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和浓盐酸,使 Sn^{2+} 浓度为 17.7 mg/L, Cl^- 浓度为 43.60 mg/L, pH 值约为 3.0,试验温度约为 25 $^\circ\text{C}$,动态试验连续运行 6 d。

2 结果与讨论

2.1 烧杯试验结果

2.1.1 沉淀剂投加量对除锡效果的影响

Sn^{2+} 可以形成氢氧化物沉淀以及硫化物沉淀 [$\text{Sn}(\text{OH})_2$ 、 SnS 的溶度积分别为 5.45×10^{-28} 、 1.0×10^{-25} , 25 $^\circ\text{C}$]。由于硫化物的溶度积大于氢氧化物的溶度积,且过量的硫化物可能会引起二次污染,故试验以氢氧化物沉淀法除锡。 NaOH 投加量对 pH 值和浊度的影响如图 2 所示。

锡的氢氧化物为两性化合物,其存在形态受 pH 值影响很大^[7]。由图 2 可知,用强碱 NaOH 作为沉淀剂,其投加量为 49.88 ~ 53.92 mg/L 时,溶液的 pH 值由 5.05 迅速升高到 8.53,而仅在溶液 pH 值约为 7.62 时,溶液才能析出沉淀。因为 NaOH 投加量需要严格定量才能使溶液自发形成沉淀,且经试验证明该自发沉淀过程对后续的混凝过程影响很

大,故选用更易于控制的 Na_2CO_3 作为沉淀剂。表1为不同 Na_2CO_3 投加量下的烧杯试验结果。

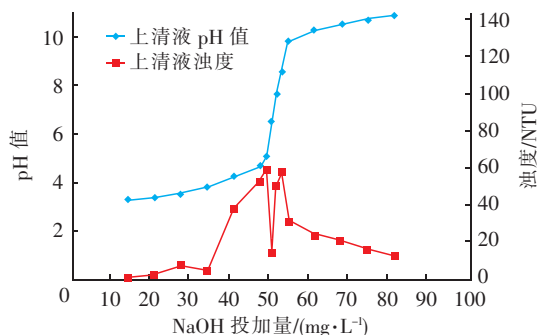


图2 NaOH 投加量对 pH 值和浊度的影响

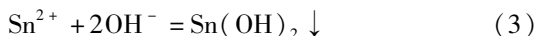
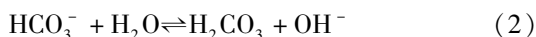
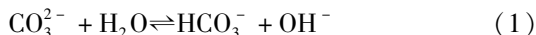
Fig.2 Effect of NaOH dosages on pH value and turbidity

表1 Na_2CO_3 投加量对除锡效果的影响

Tab.1 Effect of Na_2CO_3 dosages on tin removal

Na_2CO_3 投加量/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	70	80	90	100	110
上清液 pH 值	6.56	6.96	7.36	7.41	7.87
上清液浊度/NTU	70.6	58.8	22.1	21.5	35.1
滤液 pH 值	6.85	7.13	7.48	7.49	7.87
滤液 Sn^{2+} 浓度/ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	6.076	4.771	6.686	7.056	18.14
滤液总碱度/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	11.73	18.62	22.53	24.82	29.89

从表1可以看出,上清液和滤液 pH 值随 Na_2CO_3 投加量的增加而升高,且滤液 pH 值略高于上清液 pH 值。当 Na_2CO_3 的投加量为 70~110 mg/L 时,采用微滤膜抽滤后 Sn^{2+} 浓度都很低,这是因为在 pH 值为 6.56~7.87 的中性环境中, Sn^{2+} 能够完全生成 $\text{Sn}(\text{OH})_2$ 。反应过程见式(1)~(3)。



当 Na_2CO_3 投加量为 90 mg/L 时,其上清液的浊度明显降低,因为此时的溶液中开始析出白色的 $\text{Sn}(\text{OH})_2$ 沉淀,因此后续选取此 Na_2CO_3 投加量进行试验。

2.1.2 混凝剂投加量对混凝作用的影响

图3为 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 投加量对混凝作用的影响。可知,随着三氯化铁投加量的增加上清液 pH 值明显降低,上清液浊度呈现先降低后升高的趋势。当三氯化铁投加量(以 Fe 计)为 2.90 mg/L 时,其上清液 pH 值为 6.74,且浊度最小,为 9.34 NTU,故确定三氯化铁投加量为 2.90 mg/L。

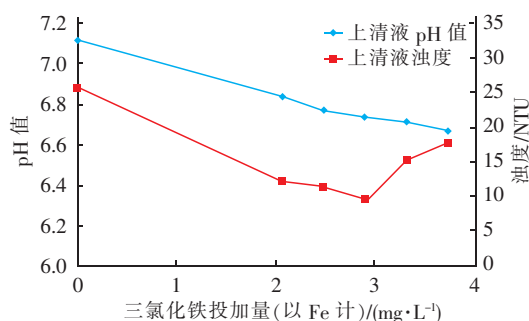


图3 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 投加量对混凝作用的影响

Fig.3 Effect of $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dosages on coagulation

2.1.3 沉淀-混凝法的除锡效果

结合上述试验结果,向 500 mL 含锡原水中投加 90 mg/L 的 Na_2CO_3 ,六联搅拌器以 150 r/min 的转速搅拌 15 min,搅拌结束前 2.5 min 投加三氯化铁 (2.90 mg/L);搅拌结束后分别静沉 15、30、45、60、和 90 min。静沉结束后取 300 mL 上清液测定 pH 值、浊度和锡浓度,结果见表2。

表2 沉淀-混凝法的除锡效果

Tab.2 Removal effect of tin by precipitation-coagulation process

静沉时间/min	15	30	45	60	90
pH 值	6.70	6.75	6.77	6.90	6.55
浊度/NTU	24.7	14.4	12.5	3.65	3.41
Sn^{2+} 浓度/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	6.706	4.595	3.873	1.631	1.327

从表2可以看出,随着静沉时间的延长,上清液 pH 值没有明显变化,上清液中浊度和 Sn^{2+} 浓度逐渐降低,并且这两者存在着很好的线性相关性($y = 0.2512x + 0.6798$, $R^2 = 0.9915$, x 为浊度, y 为锡浓度)。根据《锡、锑、汞工业污染物排放标准》(GB 30770—2014),新建企业的总锡排放限值为 2.0 mg/L,根据烧杯试验结果,沉淀-混凝法能基本满足要求,但在实际工程应用中尚存在一定风险。

2.2 动态试验结果

2.2.1 对锡的去除效果

沉淀-混凝-微滤工艺的动态试验结果表明,出水 pH 值为 7.50,出水总碱度为 19.66 mg/L,出水 Sn^{2+} 浓度为 2.62~10.70 $\mu\text{g/L}$,平均为 5.39 $\mu\text{g/L}$,平均去除率为 99.97%,平均出水 Cl^- 浓度为 48 mg/L,出水浊度在 0.1 NTU 以下。可见,沉淀-混凝-微滤组合工艺出水锡浓度远低于限值 2.0 mg/L,而出水 Cl^- 浓度没有明显升高。

图4为沉淀物经 55℃ 真空干燥后的 X 射线光

电子能谱分析(XPS)。可知,峰值的结合能分别为 486.3 和 494.7 eV,对应的物质均为 SnO。该结果证明 Sn^{2+} 形成了 $\text{Sn}(\text{OH})_2$ 沉淀,从而使锡离子由液相转移到了固相中。

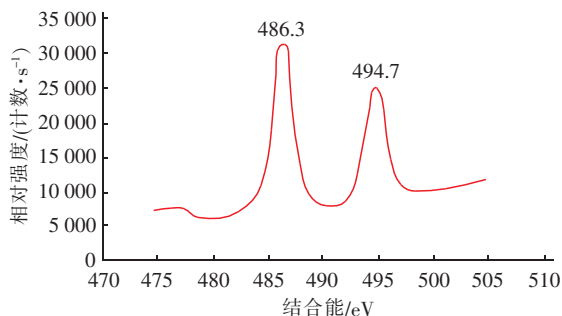


图 4 沉淀物经真空干燥后的 XPS 分析结果

Fig. 4 XPS analysis of sediment after vacuum drying

2.2.2 膜污染分析

图 5 为膜比通量 SF 和膜池 SS 的变化。

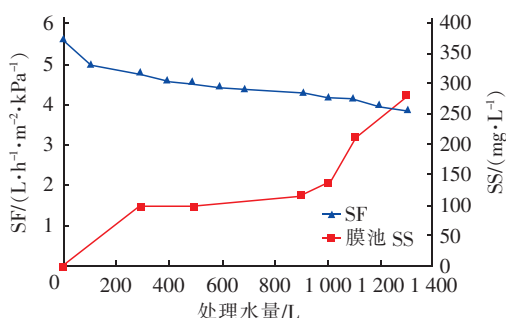


图 5 SF 和 SS 的变化

Fig. 5 Variation of SF and SS

由图 5 可知,运行 6 d 后沉淀-混凝-微滤组合工艺的处理水量为 1 300 L,膜比通量从 $5.65 \text{ L}/(\text{h} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kPa})$ 降低至 $3.89 \text{ L}/(\text{h} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kPa})$,降低了 $1.76 \text{ L}/(\text{h} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kPa})$,可见膜比通量下降缓慢;试验运行结束后,将微滤膜取出,并用自来水清洗,膜比通量恢复到 $5.21 \text{ L}/(\text{h} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kPa})$,为初始通量的 92.2%,物理清洗效果显著。膜池中的 SS 浓度前期增加缓慢,而后迅速增加。分析原因,前期膜分离器中的悬浮物主要附着在了膜丝表面,导致膜池中 SS 增长缓慢,这一推断在试验结束后对膜进行物理清洗时发现膜丝表面吸附大量悬浮物得以验证;后期迅速升高,一方面是由于膜丝表面的泥饼层已经达到动态平衡,其厚度无法再增加,另一方面是搅拌反应器内由于泥量增加,出水浊度变大。

膜污染增长缓慢一方面是因为沉淀-混凝-微滤组合工艺的运行方式包括低压操作、间歇出水、持

续曝气以及投加混凝剂等能够减缓膜污染^[8];另一方面,沉淀物的粒径分布表明, $d_{10} = 2.501 \mu\text{m}$, $d_{50} = 6.879 \mu\text{m}$, $d_{90} = 15.664 \mu\text{m}$,体积平均粒径为 $8.473 \mu\text{m}$,且沉淀物粒径分布较为均匀,粒径在 $2.513 \sim 19.953 \mu\text{m}$ 范围内的累积体积分数为 87.64%,Stoller^[9]发现,沉淀物粒径与微滤膜孔径之比大于 10 时,易形成滤饼层,可缓解膜污染。

3 结论

① 由于锡的氢氧化物为两性化合物,为控制其沉淀产物能自发从溶液中析出,选用 Na_2CO_3 为沉淀剂,当初始锡浓度为 17.7 mg/L 时, Na_2CO_3 的最佳投加量为 90 mg/L 。

② 三氯化铁在该混凝过程中能够明显改善沉淀物的沉降性能,降低上清液浊度,其最佳投加量(以 Fe 计)为 2.90 mg/L 。

③ 沉淀-混凝法在烧杯试验中的除锡效果能够基本满足工业排水标准;连续动态试验中采用沉淀-混凝-微滤组合工艺可以显著提高出水水质,对锡的平均去除率高达 99.97%。

④ 沉淀-混凝-微滤组合工艺膜污染速率缓慢,经物理清洗后膜比通量的恢复率为 92.2%。另外,试验装置可由 PLC 控制,运行稳定,可靠性高。该研究可为实际含锡废水的处理提供技术支持。

参考文献:

- [1] 陈绍春,杜锋. 废氯化亚锡的回收与利用[J]. 中国有色冶金,2012,(1):52-55.
Chen Shaochun, Du Feng. Recovery and utilization of scrap stannous chloride[J]. China Nonferrous Metallurgy,2012,(1):52-55 (in Chinese).
- [2] Mubarak N M, Ruthiraan M, Sahu J N, et al. Adsorption and kinetic study on Sn^{2+} removal using modified carbon nanotube and magnetic biochar[J]. Int J Nanosci,2013. DOI:10.1142/S0219581X13500440.
- [3] Yang M, Zhao Y H, Sun X Z, et al. Adsorption of $\text{Sn}(\text{II})$ on expanded graphite: kinetic and equilibrium isotherm studies[J]. Desalination and Water Treatment,2014,52:283-292.
- [4] 陈桂娥,张海滨,许振良. 络合-超滤耦合过程处理含锡工业废水[J]. 膜科学与技术,2009,29(1):69-72,78.
Chen Guie, Zhang Haibin, Xu Zhenliang. Treatment of industrial wastewater containing tin using complexation-ul-

- trafiltration coupling process[J]. Membrane Science and Technology, 2009, 29(1): 69–72, 78 (in Chinese).
- [5] Negi R, Satpathy G, Tyagi Y K, *et al.* Biosorption of heavy metals by utilising onion and garlic wastes[J]. Int J Environ Pollut, 2012, 49(3/4): 179–196.
- [6] van Wyk C S. Removal of heavy metals from metal-containing effluent by yeast biomass [J]. Afr J Biotechnol, 2011, 10(55): 11557–11561.
- [7] García-Gabaldón M, Pérez-Herranz V, García-Antón J, *et al.* Use of ion-exchange membranes for the removal of tin from spent activating solutions[J]. Desalination and Water Treatment, 2009, 3: 150–156.
- [8] 骆欣. 造粒共沉淀—微滤工艺去除水中锑的试验研究[D]. 天津: 天津大学, 2014.
- Luo Xin. Study on Pellet Co-precipitation Micro-filtration Process for Removal of Strontium from Liquid Waste[D]. Tianjin: Tianjin University, 2014 (in Chinese).
- [9] Stoller M. On the effect of flocculation as pretreatment

process and particle size distribution for membrane fouling reduction[J]. Desalination, 2009, 240: 209–217.



作者简介: 王丹(1991–), 女, 河北保定人, 硕士研究生, 主要研究方向为水处理技术。

E-mail: 1104019072@qq.com

收稿日期: 2017–08–23

(上接第95页)

- ion technology [J]. Water Purification Technology, 2002, 21(1): 4–7 (in Chinese).
- [6] 王可苗. Ca–Mg–K–Cl–H₂O 盐溶液体系中硫酸钙的结晶过程[D]. 武汉: 武汉科技大学, 2013.
- Wang Kemiao. Crystallization Process of Calcium Sulfate in Ca–Mg–K–Cl–H₂O Salt Solution System[D]. Wuhan: Wuhan University of Science and Technology, 2013 (in Chinese).
- [7] Kumar A, Sanghavi R, Mohandas V P. Solubility pattern of CaSO₄ · 2H₂O in the system NaCl + CaCl₂ + H₂O and solution densities at 35 °C: non-ideality and ion pairing [J]. J Chem Eng Data, 2007, 52(3): 902–905.
- [8] Feldmann T, Demopoulos G P. The crystal growth kinetics of alpha calcium sulfate hemihydrate in concentrated CaCl₂–HCl solutions [J]. J Cryst Growth, 2012, 351(1): 9–18.
- [9] 何伟, 吴晓琴, 刘芳. 硫酸钙在 Ca–Mg–K–Cl–H₂O 体系转化过程中溶解度研究[J]. 环境科学与技术, 2010, 33(5): 35–38.
- He Wei, Wu Xiaolin, Liu Fang. Calcium sulfate solubilities in the Ca–Mg–K–Cl–H₂O system of transformation process [J]. Environmental Science & Technology, 2010, 33(5): 35–38 (in Chinese).
- [10] 颜亚盟, 张仂. 硫酸钙在盐水中的溶解度及溶度积实验研究[J]. 盐业与化工, 2014, (11): 13–17.
- Yan Yameng, Zhang Le. Study on the solubility and sol-

ubility product of calcium sulfate in brine[J]. Journal of Salt and Chemical Industry, 2014, (11): 13–17 (in Chinese).

- [11] 朱佳兵, 钟辉, 刘善东, 等. 硫酸钙在高温盐溶液中的溶解度[J]. 化工技术与开发, 2015, 44(12): 13–14.
- Zhu Jiabing, Zhong Hui, Liu Shandong, *et al.* Solubility of calcium sulfate in hot salt solution[J]. Technology & Development of Chemical Industry, 2015, 44(12): 13–14 (in Chinese).



作者简介: 孙昕(1971–), 男, 安徽桐城人, 博士, 教授, 从事水质污染控制及水处理技术研究。

E-mail: xinsunn@163.com

收稿日期: 2017–06–07