

# 剪切强化络合-超滤技术处理含锰废水<sup>①</sup>

钦梦园, 邱运仁

(中南大学 化学化工学院, 湖南 长沙 410083)

**摘要:** 在络合-超滤过程中引入旋转盘强化过滤过程处理含锰废水, 选择马来酸-丙烯酸共聚物(PMA)作为络合剂, 主要探究了PMA和Mn(II)形成络合物PMA-Mn的剪切稳定性。实验结果表明, pH=6、P/M(络合剂/金属离子质量浓度比)=12为PMA与Mn(II)的最佳络合条件, 此时Mn(II)截留率高达99.1%; pH=4、5、6时, PMA-Mn络合物分别在800、1200、1400 r/min临界转速下发生解络, 对应的临界剪切速率分别为 $5.32 \times 10^4$ 、 $1.10 \times 10^5$ 和 $1.47 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ ; 通过剪切诱导解络, 可高效再生PMA。

**关键词:** 马来酸-丙烯酸共聚物; 络合剂; 旋转盘; 络合-超滤; 剪切强化; 膜分离技术; 解络; 废水处理; 锰离子

中图分类号: X703

文献标识码: A

doi: 10.3969/j.issn.0253-6099.2020.01.022

文章编号: 0253-6099(2020)01-0092-04

## Treatment of Manganese-Containing Wastewater by Shear-Induced Complexation-Ultrafiltration

QIN Meng-yuan, QIU Yun-ren

(School of Resources and Safety Engineering, Central South University, Changsha 410083, Hunan, China)

**Abstract:** A rotating disk was introduced into the complexation-ultrafiltration process to strengthen the filtration of manganese-containing wastewater and maleic acid-acrylic acid copolymer (PMA) was selected as the complexing agent to investigate thoroughly the shear stability of PMA-Mn complex formed by PMA and Mn(II). The test results show that with the best complexing condition for PMA and Mn(II), including pH value of 6 and P/M (mass concentration ratio of complexing agent to metal ion) of 12, the retention rate of Mn(II) can reach 99.1%. When the pH value is 4, 5, and 6, respectively, the decomplexation of PMA-Mn can be occurred at critical speeds of 800, 1200, and 1400 r/min, with the corresponding critical shear rates at  $5.32 \times 10^4$ ,  $1.10 \times 10^5$ , and  $1.47 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ . It is shown that PMA can be efficiently regenerated by shear-induced decomplexation.

**Key words:** maleic acid-acrylic acid copolymer; complexing agent; rotating disk; complexation-ultrafiltration; shear induced; membrane separation technology; decomplexation; wastewater treatment; manganese ion

含锰废水主要来源于锰矿开采及钢铁工业, 如果未经处理排放会严重污染土壤及农作物, 危害人体健康<sup>[1]</sup>。近几年, 利用络合-超滤技术回收或去除重金属离子的报道较多<sup>[2-5]</sup>。实际过程中可能由于进料泵转速过高使络合物中的配位键断裂<sup>[6]</sup>。文献[7]报道旋转圆盘或膜可有效降低膜污染和浓差极化。据此, 本文使用旋转盘膜组件强化超滤过程, 以马来酸-丙烯酸共聚物(PMA)作为络合剂, 研究了pH值、络合剂/金属离子质量浓度比(P/M)和圆盘转速对Mn(II)截留率的影响, 探究了络合物的剪切稳定性。

## 1 实 验

### 1.1 实验装置

实验所用旋转盘膜装置及流程简图如图1所示。一个六叶片旋转盘安装在装置腔体内, 连接着腔体外的电机, 实验时电机带动圆盘旋转。超滤膜固定在腔体底部, 整个系统的进料通过蠕动泵以150 mL/min的稳定流量提供。转轴的轴承内装有冷却水循环系统, 用于维持腔体内流体温度的恒定( $25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ )。在腔体底板下面3个不同位置处安装有压力表以实时检测压

① 收稿日期: 2019-07-11

基金项目: 国家自然科学基金(21476265)

作者简介: 钦梦园(1994-), 男, 湖北随州人, 硕士研究生, 主要研究方向为膜分离技术。

通讯作者: 邱运仁(1966-), 男, 湖南益阳人, 教授, 博士研究生导师, 主要研究方向为膜分离、生物膜材料等。

力变化<sup>[6]</sup>。

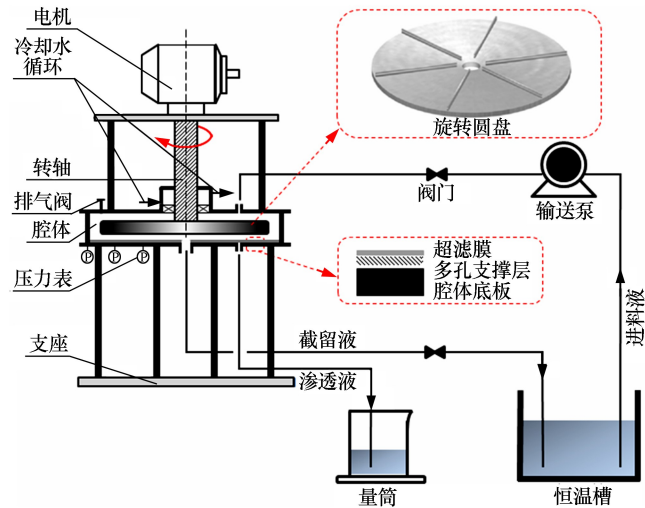


图1 旋转盘装置结构及流程简图

## 1.2 实验材料及分析方法

超滤膜(聚醚砜平板膜,上海羽令器材公司,截留分子量 10 kDa);马来酸-丙烯酸共聚物(PMA,中国新奇化工有限公司,平均分子量 70 kDa),其结构式如图2所示;一水合硫酸锰、盐酸、氢氧化钠(中国西陇化工有限公司);亚硫酸氢钠(天津申泰化学试剂有限公司)。所有试剂均为分析纯。使用原子吸收光谱法测定渗透液和截留液浓度,使用 TOC 法测定聚合物浓度。

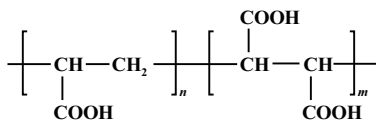


图2 马来酸-丙烯酸共聚物(PMA)结构式

## 1.3 实验方法

实验前超滤膜储存于 1% 亚硫酸氢钠溶液中,以防止微生物污染。在络合实验中,根据确定的 P/M 值,将预先制备的一定体积的 1 g/L PMA 溶液和 1 g/L 模拟含锰废水储备液 30 mL 先后加入 4 L 塑料桶中,以超纯水定容至 3 L,用 0.1 mol/L 盐酸和氢氧化钠调节 pH 值,再在 25 °C 下搅拌 2 h。在超滤实验中,将充分络合后的混合溶液置于恒温槽中,由蠕动泵以恒定流量 15 L/h 输送进料,浓缩液回流入恒温槽,渗透液以量筒定量收集,每次取样需在渗透流量稳定 5 min 后记录。圆盘以 0~3 000 r/min 旋转以加强装置腔体内的料液流动,模拟工业输送进料的离心泵。实验研究了 P/M 值、溶液 pH 值和圆盘转速对 Mn(II) 截留率  $R$  的影响:

$$R = \frac{C_0 - C_p}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中  $C_p$  和  $C_0$  分别表示被测组分在渗透液和进料液中的浓度,mg/L。根据不同 P/M 值配置的每份络合混合溶液中的 Mn(II) 浓度一定,即  $C_0$  均为 10 mg/L。

表征膜渗透性能的渗透系数  $F$  可根据达西定律计算:

$$F = \frac{J}{P} = 3.6 \times 10^9 \times \frac{1}{\mu R_t} \quad (2)$$

式中  $F$  为渗透系数,  $L/(m^2 \cdot h \cdot kPa)$ ;  $J$  为渗透通量,  $L/(m^2 \cdot h)$ ;  $\mu$  是流体动力粘度,  $Pa \cdot s$ ;  $R_t$  为总过程阻力,  $m^{-1}$ ;  $P$  为膜面表压,  $kPa$ 。

## 2 实验结果及讨论

### 2.1 转速对膜渗透系数及膜面压力的影响

室温 25 °C 下,络合剂 PMA 浓度 150 mg/L,初始压力 20 kPa,圆盘转速对膜渗透系数和膜面压力的影响如图3所示。

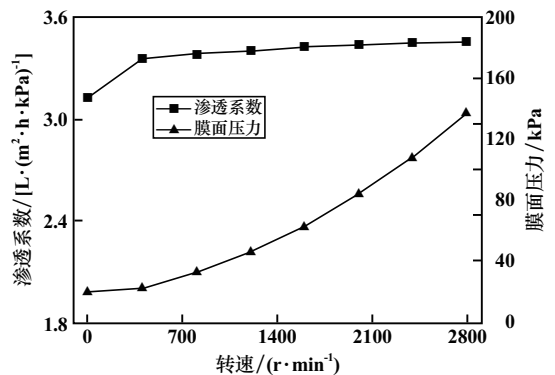


图3 不同转速下膜渗透系数和膜面压力的变化曲线

从图3可以看出,跨膜压力随转速升高呈抛物线上升,这与以往的研究结果一致<sup>[8]</sup>。实验中未观测到压力降低迹象,表明加入旋转盘可以为整个渗透过程提供足够的压力以提高超滤效率。此外,渗透系数随着转速上升平稳增加,并最终趋于稳定。当圆盘转速为 0 时,随着过滤进行,浓差极化层会逐渐在近膜面积累,使过滤阻力增大,渗透系数降低;随着圆盘转速继续增大,由于旋转盘的高剪切作用抑制了膜污染和浓差极化的形成,降低了总过程阻力,使其愈趋近于固定膜阻,渗透系数随之平稳增大并最终基本稳定,因此在连续超滤过程中保证了稳定的渗透通量<sup>[9]</sup>。当圆盘转速为 400 r/min 时,渗透系数已较稳定,因此后续实验选择圆盘转速 400 r/min。

### 2.2 pH 值和 P/M 值对 Mn(II) 截留率的影响

圆盘转速 400 r/min,初始压力 20 kPa,初始 Mn(II)

浓度 10 mg/L、室温 25 °C 条件下,探究了不同 pH 值与和 P/M 值对 Mn(II) 截留率的影响,结果如图 4 所示。

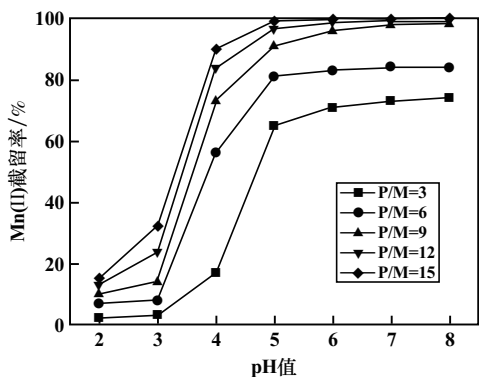


图 4 不同 pH 值和 P/M 值下 Mn(II) 截留率的变化曲线

溶液 pH 值对聚合物链的尺寸和形状以及络合物的形成都有很大影响<sup>[10]</sup>。P/M 值与金属离子截留率也存在一定的关系:低 P/M 值可能使溶液中残留一定量的未络合金属离子,而高 P/M 值则可能使溶液粘度增加,影响膜通量。从图 4 可以看出,在给定 P/M 值下,当 pH 值从 2 升高到 6 时,截留率急剧升高;pH>6 之后,截留率升高趋势变缓并趋于稳定,与之前研究结果一致<sup>[11]</sup>。这种现象可以解释为:在较高的 pH 值下,PMA 分子链上的羧基基质子化程度较弱,其对溶液中的游离 Mn(II) 亲和力增加,因此随着 pH 值升高,络合效率相对较高。在 pH>6 之后,由于络合反应基本进行完全,Mn(II) 截留率基本保持不变。

在一定 pH 值下,Mn(II) 截留率随着 P/M 值升高而升高,这是因为金属离子浓度一定时,P/M 值越高,络合剂浓度越高,络合位点越多,络合反应进行得越充分,截留率越高。综合考虑 pH 值和 P/M 值对络合物形成和溶液粘度的影响,确定了最佳络合条件为:pH=6 和 P/M=12,此时 Mn(II) 截留率高达 99.1%。

### 2.3 PMA-Mn 络合物剪切稳定性研究

P/M=12,其他条件不变,不同 pH 值下 Mn(II) 截留率随转速的变化如图 5 所示。

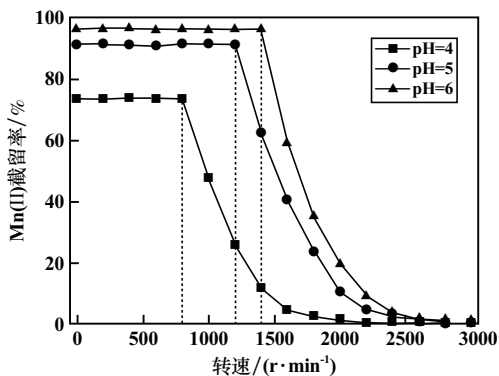


图 5 不同 pH 值下 Mn(II) 截留率随转速的变化曲线

如图 5 所示,在 pH=4、5、6 下,截留率先保持稳定状态,表示 PMA-Mn 络合物在低转速下结构稳定性良好;之后分别在 800、1 200 和 1 400 r/min 时达到临界转速,此时 Mn(II) 截留率骤降。这是由于距离膜中心越远,流体质点间的剪切力越大,在临界转速下,PMA-Mn 首先在膜外沿处解络,导致截留率从原来的稳定状态开始降低;随转速继续增加,PMA-Mn 解络出来的游离 Mn(II) 逐渐增多,截留率开始急剧下降直至为 0。不同 pH 值下临界转速存在差异可以解释为:从分子形态上考虑,pH 值升高驱动了络合反应的进行,络合剂与金属离子间配位形式的复杂性增大,空间结构可能产生多核、链状交错甚至三维网状等<sup>[12]</sup>,这使得 PMA-Mn 络合物的化学稳定性和机械强度增强。

根据临界转速可以确定对应 pH 值条件下 PMA-Mn 在膜外沿位置刚好发生解络时的临界剪切速率  $\gamma_c$  ( $s^{-1}$ )。剪切速率亦称为速度梯度,它表示垂直于流体传质方向上单位距离内流速的增量,代表了流动方向上液层间的流速变化情况。文献[13]利用 Navier-Stokes 方程,推导得到动态膜过滤系统内的膜面剪切速率分布公式:

湍流 ( $N>560$  r/min) 条件下:

$$\gamma = 0.029v^{-0.8}(k\omega)^{1.8}r^{1.6} \quad (3)$$

层流 ( $N<560$  r/min) 条件下:

$$\gamma = 0.77v^{-0.5}(k\omega)^{1.5}r \quad (4)$$

式中  $v$  为流体动力粘度,  $m^2/s$ ;  $r$  为距膜面中心的距离,  $m$ ;  $\omega$  为圆盘旋转角速度,  $rad/s$ ;  $k$  为速度诱导因子,无量纲常数,只跟装置参数有关,表示主体流速与圆盘转速的比值,本实验中六叶片圆盘的  $k$  值为 0.79<sup>[6]</sup>;  $k\omega$  表示腔体中主体流体的角速度。根据式(3)~(4)分别计算出在 pH=4、5、6 下,对应的临界剪切速率  $\gamma_c$  分别为  $5.32 \times 10^4$ 、 $1.10 \times 10^5$  和  $1.47 \times 10^5 s^{-1}$ 。

临界剪切速率可以作为金属络合物剪切稳定性的重要参数,它可以定义为一定溶液条件下目标络合物的固有特性,其不受腔体尺寸和结构、圆盘类型和转速大小等外部因素的影响。因此当圆盘转速超过临界状态并继续上升时,由于  $\gamma_c$  不变,开始解络的位置  $r$  将逐渐减小并向膜中心处推移,此时,位置  $r$  外圈均为解络区域,内圈则是未发生解络的正常络合区域,随着解络区域增大,导致 Mn(II) 截留率降低,这也解释了图 5 中当圆盘转速超过临界转速后, Mn(II) 截留率突降直至 0 的原因。临界剪切速率对络合-超滤的实际应用具有一定理论指导意义,即需要根据投放的络合剂与目标金属离子形成络合物的临界剪切速率值控制输送泵的叶片转速,以减小超滤阻力提高过程效率,同时避免转

速超过目标络合物能保持结构稳定的临界转速而使络合物发生解离甚至 C—C 链断裂,影响最终截留效果。

pH=6,其他条件不变,不同 P/M 值下 Mn(II) 截留率随转速的变化见图 6。从图 6 可以看出,P/M=6、9、12 时对应的临界转速几乎相同,下降趋势相近。

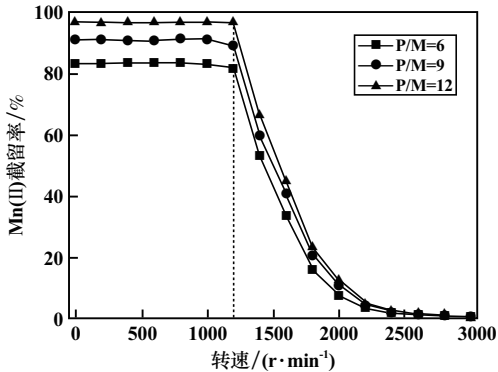


图 6 不同 P/M 值下 Mn(II) 截留率随转速的变化曲线

## 2.4 PMA 再生

实验结束后,恒温槽中的浓缩液大部分为 PMA-Mn,还有少量从络合物中解络出来的 PMA 以及 Mn(II)。由于 PMA 分子能在旋转盘的高剪切力作用下保持较强的稳定性,因此在初始压力 20 kPa、圆盘转速 2 000 r/min 下处理浓缩液以解离 PMA-Mn,处理时间 1.5 h。过程中连续排出渗透液,截留液回流入恒温槽以浓缩回收 PMA,并及时往恒温槽中补充超纯水以维持槽中液面恒定。由于 PMA 分子结构原因不会随渗透液流出,在过程中损失较少,且进料槽液体积恒定,可以认为浓缩后溶液中 PMA 浓度基本不变。在相同条件下,比较了使用再生 PMA 浓缩液以及 1 g/L 原始 PMA 储备液时 Mn(II) 截留率的变化,结果如图 7 所示。

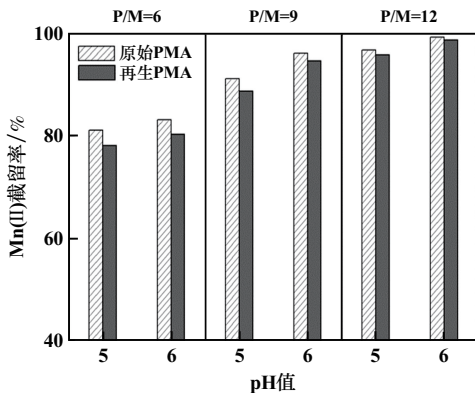


图 7 使用再生 PMA 与原始 PMA 时 Mn(II) 截留率的对比

从图 7 可以看出,与原始 PMA 相比,再生 PMA 的 Mn(II) 截留率并无明显下降,在 pH=6、P/M=12 时高达 98.6%,表明再生后的 PMA 仍然可与重金属离子

相互作用,络合性能良好。

## 3 结 论

利用旋转盘剪切强化络合-超滤过程处理模拟低浓度含锰废水,结果表明:

1) 旋转盘在高转速运行时可降低甚至消除膜污染及浓差极化,稳定膜渗透系数及渗透通量。

2) Mn(II) 截留率分别随 pH 值和 P/M 值升高而升高,最佳络合条件为: pH=6、P/M=12,此时截留率高达 99.1%。

3) PMA-Mn 络合物在 pH=4、5、6 条件下,Mn(II) 截留率分别在 800、1 200 和 1 400 r/min 临界转速开始下降,对应的临界剪切速率分别为  $5.32 \times 10^4$ 、 $1.10 \times 10^5$  和  $1.47 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ 。

4) 通过剪切诱导解络再生的 PMA 络合性能良好。

## 参考文献:

- [1] 孙建民,于丽青,孙汉文. 重金属废水处理技术进展[J]. 河北大学学报(自然科学版), 2004,24(4):438-443.
- [2] Molinari R, Argurio P, Poerio T. Comparison of polyethylenimine, polyacrylic acid and poly(dimethylamine-co-epichlorohydrin-co-ethylenediamine) in  $\text{Cu}^{2+}$  removal from wastewaters by polymer-assisted ultrafiltration[J]. Desalination, 2004,162(1-3):217-228.
- [3] Molinari R, Argurio P, Poerio T. Ultrafiltration of polymer-metal complexes for metal ion removal from wastewaters[J]. Macromolecular Symposia, 2006,235(1):206-214.
- [4] Demey H, Vincent T, Guibal E. A novel algal-based sorbent for heavy metal removal[J]. Chemical Engineering Journal, 2017,332:582-595.
- [5] Juang R S, Chiou C H. Ultrafiltration rejection of dissolved ions using various weakly basic water-soluble polymers[J]. Journal of Membrane Science, 2000,177(1-2):207-214.
- [6] Tang S Y, Qiu Y R. Removal of copper(II) ions from aqueous solutions by complexation-ultrafiltration using rotating disk membrane and the shear stability of PAA-Cu complex[J]. Chemical Engineering Research & Design, 2018,136:712-720.
- [7] Viadero R C, Masciola D A, Reed B E, et al. Two-phase limiting flux in high-shear rotary ultrafiltration of oil-in-water emulsions[J]. Journal of Membrane Science, 2000,175(1):85-96.
- [8] Torras C, Pallares J, Garcia-Valls R, et al. Numerical simulation of the flow in a rotating disk filtration module[J]. Desalination, 2009,235(1-3):122-138.
- [9] Tu Z, Ding L, Frappart M, et al. Studies on treatment of sodium dodecyl benzene sulfonate solution by high shear ultrafiltration system[J]. Desalination, 2009,240(1):251-256.
- [10] Juang R S, Chen M N. Retention of copper(II)-EDTA chelates from dilute aqueous solutions by a polyelectrolyte-enhanced ultrafiltration process[J]. Journal of Membrane Science, 1996,119(1):25-37.

(下转第 100 页)

氧化钙和氧化镁的加入有助于工业铜渣中弱磁性铁橄榄石向强磁性镁铁尖晶石转变,提高铜渣中二次铁资源的回收率。后续的系统性实验表明,铜渣改质前成分调节的最优化体系可控制在如下范围:通过加入氧化钙将铜渣碱度( $\text{CaO}/\text{SiO}_2$ )控制在1.8~2.1之间;通过加入氧化镁将铜渣中 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 与 $\text{MgO}$ 质量比控制在3.6~5.3之间<sup>[12]</sup>。为降低成本,实际生产过程中可通过添加富氧化钙和富氧化镁的其他物质,如镁渣、高碱度铜渣等,以满足工业铜渣中氧化钙和氧化镁的添加需求。综合以上分析可知,工业铜渣进行成分调节后的固相改质工艺具有可行性,并有较好的经济效益和环境效益。

### 3 结 论

1) 通过对工业铜渣成分改质后再焙烧的方式,能够使工业铜渣中难以磁选的铁橄榄石向镁铁尖晶石转变,后者可经过磁选有效分离。

2) 碱度变化对改质铜渣中矿物相生成具有决定性作用,随着碱度提高,改质后铜渣中硅酸二钙相和铁酸二钙相含量增多,镁铁尖晶石生成量减小。

3) 改质后铜渣的磁选产率和回收率显著提升。

### 参考文献:

[1] 韩伟,秦庆伟.从炼铜炉渣中提取铜铁的研究[J].矿冶,2009,

(上接第91页)

[16] Jak E, Zhao B, Hayes P C, et al. Experimental Study of Phase Equilibria in the  $\text{PbO-ZnO-Fe}_2\text{O}_3-(\text{CaO}+\text{SiO}_2)$  System in Air for the Lead and Zinc Blast Furnace Sinters ( $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  Weight Ratio of 0.933 and  $\text{PbO}/(\text{CaO}+\text{SiO}_2)$  Ratios of 2.0 and 3.2) [J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2003,34(4):383-397.

[17] Jak E, Hayes P C. Experimental Liquidus in the  $\text{PbO-ZnO-Fe}_2\text{O}_3-(\text{CaO}+\text{SiO}_2)$  System in Air, with  $\text{CaO}/\text{SiO}_2=0.35$  and  $\text{PbO}/(\text{CaO}+\text{SiO}_2)=3.2$  [J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2002,

(上接第95页)

[11] Cañizares P, Pérez A, Camarillo R, et al. Simultaneous recovery of cadmium and lead from aqueous effluents by a semi-continuous laboratory-scale polymer enhanced ultrafiltration process [J]. Journal of Membrane Science, 2008,320(1):520-527.

[12] Bazzicalupi C, Biagini S, Bianchi A, et al. Binding of  $\text{H}^+$  and  $\text{Zn}(\text{II})$  ions with a new fluorescent macrocyclic phenanthroline [J]. Dalton Transactions, 2010,39(42):10128-10136.

18(2):9-12.

[2] 叶雪均,秦华伟,杨俊彦,等.从某混合铜渣中回收铜铁的试验研究[J].矿业研究与开发,2013,33(3):46-49.

[3] Semykina A, Nakano J, Sridhar S, et al. Confocal Microscopic Studies on Evolution of Crystals During Oxidation of the  $\text{FeO-CaO-SiO}_2\text{-MnO}$  Slags [J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2010,41(5):940-945.

[4] Semykina A, Shatokha V, Iwase M, et al. Kinetics of oxidation of divalent iron to trivalent state in liquid  $\text{FeO-CaO-SiO}_2$  slags [J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2010,41(6):1230-1239.

[5] 詹保峰,黄自力,杨肇,等.焙烧-浸出-磁选回收铜渣中的铁[J].矿冶工程,2015,35(2):103-106.

[6] 刘慧利,胡建杭,王华,等.铜渣氢气还原过程中的物相转变[J].过程工程学报,2012,12(2):265-270.

[7] 许冬,春铁军,陈锦安.铜渣高温快速还原焙烧-磁选回收铁的研究[J].矿冶工程,2017,37(1):89-91.

[8] 杨慧芬,景丽丽,党春阁.铜渣中铁组分的直接还原与磁选回收[J].中国有色金属学报,2011,21(5):1165-1170.

[9] 王苗,杨双平,庞锦琨.火法铜渣改质还原提铁试验研究[J].矿冶工程,2019,39(1):98-101.

[10] 李琛,韩俊伟,刘维,等.硫化沉淀法回收锌浸出液中的铜[J].矿冶工程,2019,39(1):102-105.

[11] 刘钰琛.熔融还原铁水中Si含量的影响因素分析及控制[J].现代冶金,2011,39(4):4-7.

[12] 蒋亮,陈宇红,韩凤兰,等.一种复合添加剂改质后回收铜渣中铁的方法:中国,CN109880999A[P].2019-06-14.

引用本文:蒋亮,鄢洁,李鹏翔,等.工业铜渣固相改质后分离铁的实验研究[J].矿冶工程,2020,40(1):96-100.

33(6):851-863.

[18] Xia L, Liu Z, Taskinen P. Solubility study of the halite and wurtzite solid solutions in the  $\text{MgO-ZnO}$  system within temperature range from 1000 to 1600 °C [J]. Journal of Alloys & Compounds, 2016,687:827-832.

引用本文:罗羊,唐朝波,陈永明,等.含铅固废协同冶炼过程 $\text{PbO-CaO-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ 五元渣系相平衡研究[J].矿冶工程,2020,40(1):88-91.

[13] Bouzerar R, Ding L, Jaffrin M Y. Local permeate flux-shear-pressure relationships in a rotating disk microfiltration module: implications for global performance [J]. Journal of Membrane Science, 2000,170(1):127-141.

引用本文:钦梦园,邱运仁.剪切强化络合-超滤技术处理含锰废水[J].矿冶工程,2020,40(1):92-95.