

旋转盘剪切辅助络合-超滤处理含 Cr^{3+} 废水^①

张强, 邱运仁

(中南大学 化学化工学院, 湖南 长沙 410083)

摘要: 用旋转盘辅助络合-超滤技术处理含 Cr^{3+} 废水, 研究了最佳操作条件及络合物的剪切稳定性。结果表明, 用聚丙烯酸钠 (PAAS) 作络合剂, $\text{pH}=6.0$, PAAS 与金属质量浓度比为 10 时, Cr^{3+} 截留率达到 99.5%。 $\text{pH}=6.0$ 时, PAA-Cr 络合物会在旋转盘转速超过 1 600 r/min 时解络, 其临界剪切速率为 $9.55 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ 。通过剪切诱导解络法可以分离 Cr^{3+} 与 PAAS, 实现 PAAS 回收利用。实验结果可以指导络合-超滤技术的工业化应用。

关键词: 废水处理; 含铬废水; 络合-超滤; 旋转盘; 剪切稳定性; 临界剪切速率; 剪切解络

中图分类号: X703

文献标识码: A

doi: 10.3969/j.issn.0253-6099.2018.03.025

文章编号: 0253-6099(2018)03-0104-04

Treatment of Cr^{3+} -containing Wastewater with a Rotating Disk Assisted Complexation-Ultrafiltration Process

ZHANG Qiang, QIU Yun-ren

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, Hunan, China)

Abstract: A process of complexation assisted with a rotating disk followed by ultrafiltration was adopted in the treatment of wastewater containing Cr^{3+} , and the optimal operation conditions as well as the shear stability of the complex were studied. It is found that, with sodium polyacrylate (PAAS) as a complexing agent, reject rate of Cr^{3+} reached 99.5% at $\text{pH}=6.0$ and the mass concentration ratio of PAAS and metal at 10. Furthermore, the decomplexation of PAA-Cr complex was induced by a rotating disk with the rotating speed exceeding 1 600 r/min at $\text{pH}=6.0$, resulting in the critical shear rate of PAA-Cr complex at $9.55 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$. It is shown that decomplexation induced by shearing can result in Cr^{3+} separated from PAAS, and PAAS can be then recycled for the further utilization. All test results can be of guidance for an industrial application of such complexation-ultrafiltration process.

Key words: wastewater treatment; Cr^{3+} -containing wastewater; complexation-ultrafiltration; rotating disk; shear stability; critical shear rate; shear-induced decomplexation

含铬废水主要来源于电镀行业和制革行业^[1], 过量的铬摄入对人体呼吸系统会造成严重损害。近年来, 络合-超滤技术在处理重金属废水领域有着良好表现, 如处理 Pb^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Hg^{2+} 等^[2-4]。但是, 工业生产中离心泵的叶片对络合物的稳定性造成影响, 使得金属的截留率远远低于实验室结果^[5]。旋转盘膜装置可以用来提供剪切力^[5-6], 模拟离心泵对络合物的剪切作用。为了解决络合-超滤工业化效率低的问题, 本文采用旋转盘膜装置, 以聚丙烯酸钠作为络合剂处理含铬废水, 研究了 pH 值、聚合物-金属质量比 (P/M)、转速对铬处理效果的影响, 同时研究了络合物的剪切稳

定性, 可为络合-超滤技术工业化以及剪切解络提供理论指导。

1 实验

1.1 实验设备

本实验所用旋转盘膜装置及带六叶片金属旋转盘如图 1 所示, 其中聚醚砜平板超滤膜由上海羽令器材公司提供, 截留分子质量为 10 kDa。

1.2 实验原料

实验主要试剂如下: 聚丙烯酸钠 (PAAS), 日本和光纯药工业株式会社, 平均相对分子质量 250 kDa;

① 收稿日期: 2017-12-07

基金项目: 国家自然科学基金(21476265)

作者简介: 张强(1993-), 男, 湖北孝感人, 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、生物膜材料等领域。

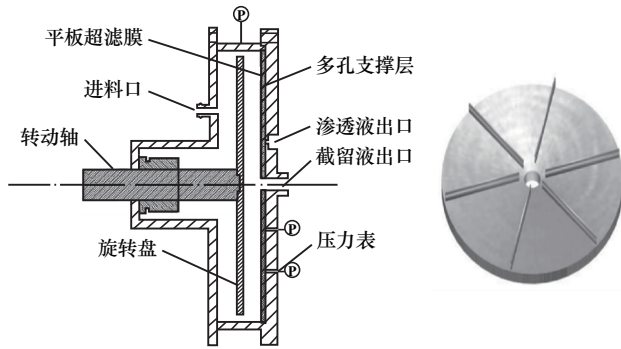


图1 旋转盘膜装置剖面结构图及带六叶片金属旋转盘

硝酸铬,天津光复精细化工研究所;盐酸,衡阳市凯信化工试剂有限公司;氢氧化钠,汕头市西陇化工厂有限公司。所有试剂均为分析纯,且用去离子水配置。

1.3 实验方法

用硝酸铬配置 10 mg/L 的 Cr³⁺ 溶液来模拟工业上经过化学沉淀等方法处理后的低浓度含铬废水。含铬废水与不同质量浓度的 PAAS 在不同 pH 值环境下,充分混合 2 h 以上后,用离心泵以 12 L/h 的流量输送至旋转盘膜装置中,实验温度 25 ℃,操作压力 10 kPa。并在不同旋转盘转速下,取渗透液,用原子吸收光谱法测定其中的 Cr³⁺ 浓度,用 TOC 测定 PAAS 浓度,并计算截留率(R):

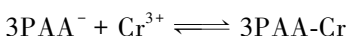
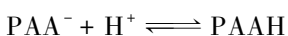
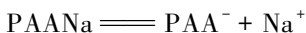
$$R = \left(1 - \frac{C_p}{C_f} \right) \times 100\%$$

式中 R 为截留率,%; C_p 和 C_f 分别为渗透液和原料液中该组分的浓度,mg/L。

2 实验结果及讨论

2.1 pH 值对 Cr³⁺ 截留率的影响

分别配置 2 L 不同聚合物-金属质量比(P/M)的 PAAS 与 Cr³⁺ 混合溶液,充分反应 2 h 后泵入到旋转盘膜装置中,旋转盘的转速为 300 r/min,调节 pH 值 3.0~9.0,探究了 pH 值对 Cr³⁺ 截留率的影响,结果如图 2 所示。由图 2 可知, R_{Cr} (Cr³⁺ 的截留率)随着 pH 值增加而增大。其原因是,Cr³⁺ 和 H⁺ 会与 PAAS(式中表示为 PAANa)竞争结合,其竞争反应如下:



在 pH 值较低时,H⁺ 浓度高,竞争能力强,使 Cr³⁺ 难以与 PAAS 结合从而使得截留率很低。当 pH 值升高时,H⁺ 浓度减小,此时 Cr³⁺ 竞争能力更强,与 PAAS 结合形成络合物而被截留,使得截留率升高^[6]。但过

高的 pH 值会产生氢氧化物沉淀,导致膜污染加剧,会影响膜通量^[7]。当 pH=6.0 时, R_{Cr} 已达到 99.5%,综合考虑,选择 pH=6.0 作为处理 Cr³⁺ 的最优条件。

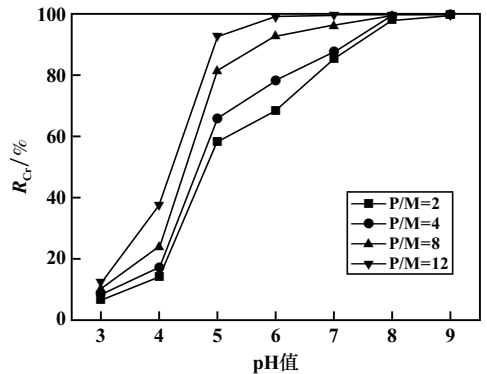


图2 pH 值对 Cr³⁺ 截留率的影响

2.2 P/M 对 Cr³⁺ 截留率的影响

pH=6.0,其他条件不变,探究了 P/M 对 Cr³⁺ 截留率的影响,结果如图 3 所示。

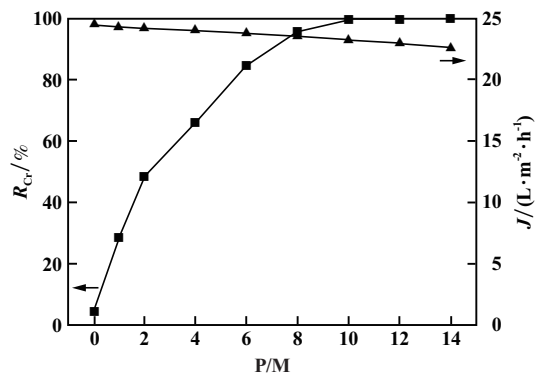


图3 P/M 对 Cr³⁺ 截留率的影响

从图 3 可以看出, R_{Cr} 随着 P/M 增大而增大。聚合物的浓度决定了溶液中配位基团的数量^[8],当 P/M 较低时,聚合物浓度低,配位基团较少,因此 R_{Cr} 也很小。而当 P/M 提高后,聚合物浓度升高,配位基团也随之增加,使得 R_{Cr} 增加。当 P/M 为 10 时, R_{Cr} 已达到 99.5%。继续升高 P/M 不会提高 R_{Cr} ,且过高浓度的聚合物会使溶液粘度升高,引起膜通量(J)下降。因此,在 pH=6.0 条件下,选择 P/M 为 10 作为处理 Cr³⁺ 的最优条件。

2.3 转速对膜通量的影响

膜分离过程中会不可避免地产生膜污染和浓差极化,导致膜通量下降,引起处理效率降低。旋转盘膜可以通过旋转盘对膜面的剪切力提高膜通量。PAAS 浓度 100 mg/L,其他条件不变,转速对膜通量的影响见图 4。从图 4 可以看出,相比于静态过滤,提高旋转盘转速将很大程度提高膜通量。

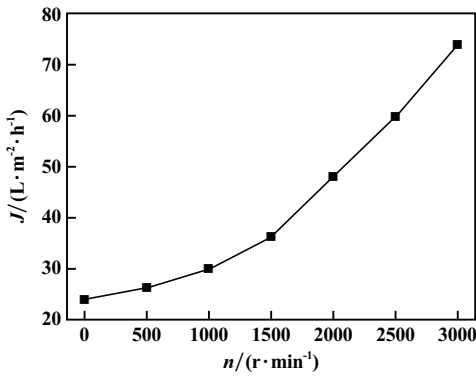
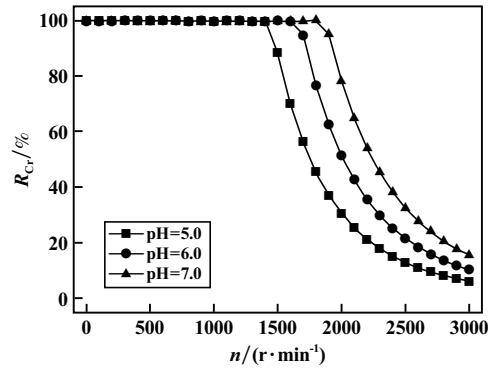


图4 转速对膜通量的影响

图6 转速对Cr³⁺截留率的影响

2.4 聚合物-金属络合物的剪切稳定性研究

2.4.1 转速对 PAAS 剪切稳定性的影响

为了探究聚合物在高转速剪切场中能否保持稳定,对 PAAS 的剪切稳定性进行了研究,转速对 PAAS 截留率的影响见图 5。从图 5 可以看出,转速 0~3 000 r/min, PAAS 截留率均保持在 98% 以上,转速的变化对其截留率影响不大, PAAS 聚合物分子链在剪切过程中没有发生断裂^[9], 仍然对重金属离子有络合作用,且几乎没有小分子链的产生造成截留率的下降。

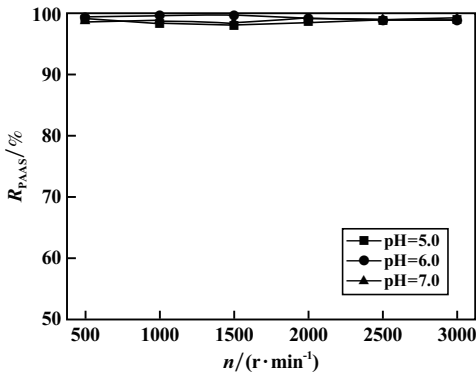


图5 转速对 PAAS 截留率的影响

2.4.2 转速对 PAA-Cr 络合物的剪切稳定性的影响

P/M 为 10 时,转速对聚合物-金属络合物剪切稳定性的影响见图 6。从图 6 可以看出,转速较低时, R_{Cr} 几乎保持不变;而当转速分别超过 1 450 (pH=5.0)、1 600 (pH=6.0) 和 1 900 r/min (pH=7.0) 时发生突降,表明 PAA-Cr 络合物 (PAAS 和 Cr³⁺ 形成的络合物) 在较高转速下稳定性显著下降。而在这一过程中 PAAS 分子链并没有断裂,因此导致 R_{Cr} 突降的原因是 PAAS 与 Cr³⁺ 之间的配位键发生了断裂,使原本与 PAAS 络合的 Cr³⁺ 解离进入渗透液。因此,为了保证 Cr³⁺ 在处理过程中的截留率不受影响,选择转速 1 600 r/min,既保证膜通量,又不影响 Cr³⁺ 处理效率。

2.4.3 PAA-Cr 络合物的临界剪切速率计算

由于工业输送泵的参数与实验室不同,无法用

“转速”科学表达络合物在剪切场中受到的影响,本文采用“剪切速率”作为衡量聚合物-金属络合物的剪切稳定性的判据。PAA-Cr 络合物的临界剪切速率 (γ_c) 定义为络合物在剪切场中开始解络的最小剪切速率。Bouzerar 等^[10] 通过解轴对称 Navier-Stokes 方程得到旋转圆盘装置内湍流和层流状态下的剪切速率计算公式为:

$$\gamma_{ml} = 0.77v^{-0.5}(k\omega)^{1.5}r$$

$$\gamma_{ml} = 0.0296v^{-0.8}(k\omega)^{1.8}r^{1.6}$$

式中 γ_{ml} 和 γ_{ml} 分别为层流和湍流状态下流体对膜面的剪切速率, s^{-1} ; v 为溶液的运动粘度, m^2/s , 已提前测得 $v=1.46 \times 10^{-6} m^2/s$; k 为速度因子, 已提前测得 $k=0.56$; ω 为旋转盘的角速度, rad/s ; r 为半径, m 。此计算式表明,在旋转剪切场中,剪切速率沿半径方向增长,即 PAA-Cr 络合物最开始解络的位置是膜面最大半径处 ($r=0.088 m$)。

由图 6,在 pH=5.0、6.0 和 7.0 时, R_{Cr} 分别在转速 1 450、1 600 和 1 900 r/min 时发生突降,表明分别在此转速下,旋转盘对膜面最大半径处的剪切速率开始高于 PAA-Cr 络合物的临界剪切速率,此转速下旋转盘对膜面最大半径处的剪切速率即为临界剪切速率,计算结果如表 1 所示。

表1 PAA-Cr 络合物在不同 pH 值条件下的临界剪切速率

pH 值	临界剪切速率/ s^{-1}
5.0	7.85×10^4
6.0	9.55×10^4
7.0	1.45×10^5

从表 1 可以看出,临界剪切速率随着 pH 值增加而增加,其原因是络合物的配位模式会随着 pH 值增加,由简单的一对一单核配位升高到多核配位,空间结构也由简单的单分子逐步发展到链状交错、网状结构等,从而使络合物稳定性提高^[11]。络合物临界剪切速

率可作为络合-超滤技术的重要工艺参数,从理论上指导工业生产,即采用络合-超滤技术处理重金属废水时,不宜选择高剪切速率的离心泵来输送料液,可采用低转速离心泵或往复泵来输送料液,以保证处理效果。

2.5 剪切诱导解络回收 PAAS

传统的聚合物回收方式是将含有聚合物-金属络合物的浓缩液酸化至 pH 值很低^[12-13],使重金属离子解离出聚合物,再次使用聚合物时用碱调节至相应的 pH 值。此方法使用了大量的酸碱,容易带来二次污染,不符合绿色化学理念。

根据实验结果,聚合物-金属络合物在高剪切速率下会解络,因此,可以通过将络合完全的重金属离子浓缩液剪切解络的方法回收聚合物。将 10 mg/L 的 Cr³⁺ 用 PAAS 在 pH=6.0、P/M 为 10、转速 1 600 r/min 条件下络合之后浓缩至 2 L。然后在转速 1 800 r/min 下剪切解络,将浓缩液回流至原料液,渗透液排出收集,同时补充去离子水,维持原料液体积不变,实验结果如图 7 所示。图中 C_i/C_0 表示组分在浓缩液中与原料液中的浓度比, V_s 表示补充的去离子水体积。从图 7 可以看出,在转速 1 800 r/min 下,Cr³⁺ 持续解离进入渗透液中,而原料液中的 Cr³⁺ 含量逐渐减少,当补充的去离子水体积 $V_s = 8$ L 时,原料液中的 Cr³⁺ 几乎消失,表明此时络合物已解离完成,达到了再生的效果,且整个过程中 PAAS 浓度几乎不发生变化,表明 PAAS 保持完好,可以循环使用。

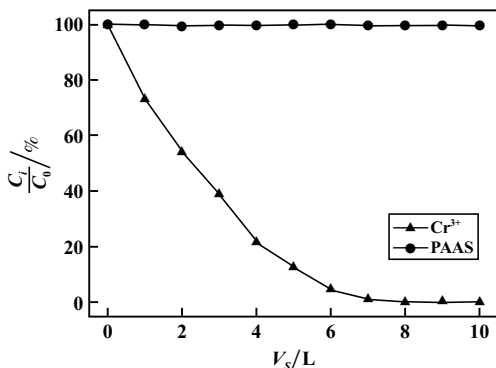


图 7 剪切解络过程中 PAAS 和 Cr³⁺ 在浓缩液中与原料液中的浓度比变化

3 结 论

1) 用络合-超滤技术处理低浓度的含 Cr³⁺ 废水时,增大 pH 值和聚合物-金属质量比 (P/M) 都会提高 Cr³⁺ 截留率。在 pH=6.0、P/M 为 10 时, R_{Cr} 达到 99.5%。

2) 在 0~3 000 r/min 的剪切场范围内,PAAS 结构

能一直保持稳定。而在 pH=6.0、7.0 和 8.0 的环境中, PAA-Cr 络合物分别在转速超过 1 450、1 600 和 1 900 r/min 后被破坏,分别计算出对应的 PAA-Cr 络合物的临界剪切速率为 7.85×10^4 、 9.55×10^4 和 1.45×10^5 s⁻¹。实验结果可指导络合-超滤技术的工业化应用。

3) 利用 PAA-Cr 络合物在高剪切速率下会解络这一性质,使用剪切诱导解络分别回收 Cr³⁺ 和 PAAS,此法避免了反复使用酸碱,更符合绿色化学理念,提供了一种新型的回收重金属和聚合物的方法。

参考文献:

- [1] 王 贞,袁守谦,张忠元,等. 从铬、钒渣中提取有价金属[J]. 矿冶工程, 2016,36(3):84-86.
- [2] 谢章旺,邵嘉慧,何义亮. 壳聚糖络合-超滤耦合过程去除溶液中铅离子的研究[J]. 环境科学, 2010,31(6):1532-1536.
- [3] Shao J, Qin S, Davidson J, et al. Recovery of nickel from aqueous solutions by complexation-ultrafiltration process with sodium polyacrylate and polyethylenimine[J]. Journal of Hazardous Materials, 2013,244-245(2):472-477.
- [4] Zeng J, Ye H, Hu Z. Application of the hybrid complexation-ultrafiltration process for metal ion removal from aqueous solutions[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009,161(2):1491-1498.
- [5] 张永锋,许振良. 重金属废水处理最新进展[J]. 工业水处理, 2003,23(6):1-5.
- [6] Qiu Y R, Mao L J. Removal of heavy metal ions from aqueous solution by ultrafiltration assisted with copolymer of maleic acid and acrylic acid[J]. Desalination, 2013,329(22):78-85.
- [7] 曾坚贤,叶红齐. 络合-超滤耦合技术处理 Cd²⁺ 模拟废水的研究[J]. 高校化学工程学报, 2008,22(5):883-888.
- [8] 邱运仁,郜国英,刘 敏. 络合-超滤技术处理含镉废水[J]. 中国有色金属学报, 2011,21(8):2012-2016.
- [9] Gao J, Qiu Y, Hou B, et al. Treatment of wastewater containing nickel by complexation-ultrafiltration using sodium polyacrylate and the stability of PAA-Ni complex in the shear field[J]. Chemical Engineering Journal, 2018,334:1878-1885.
- [10] 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.
- [11] 王 鹏,李 莹,杨文斌,等. pH 控制下 3,5-二羧基苯氧乙酸-Cd(II) 配合物的合成及晶体结构[J]. 无机化学学报, 2012,28(11):2301-2305.
- [12] 张永锋,许振良. 络合-超滤过程处理重金属工业废水[J]. 化学工程, 2004,32(3):54-58.
- [13] Desai K R, Murthy Z V P. Removal of silver from aqueous solutions by complexation-ultrafiltration using anionic polyacrylamide[J]. Chemical Engineering Journal, 2012,185-186(1):187-192.

引用本文: 张 强,邱运仁. 旋转盘剪切辅助络合-超滤处理含 Cr³⁺ 废水[J]. 矿冶工程, 2018,38(3):104-107.