

## 实验八 膜过滤浓缩回收工业废液中重金属元素

### 一、实验目的

涉及金属加工及处理的过程工业，往往数量不等地产生含金属元素废水；这些废水，尤其是含重金属元素的废水，直接排放的污染损害极大，而从水中回收金属元素过程，往往是从低浓度溶液的状态出发，加以富集和浓缩，分离流程较长，需要高的分离成本。

本实验中，采用加压下的膜过滤过程为手段，对工业废液中所含有的重金属组分溶液进行浓缩处理；在浓缩液的基础上进行沉淀回收，实现污水减量化治理的同时，回收了有用组分。通过本实验，使学生认识到膜分离为代表的新型分离技术在工业废水治理方面的应用，并认识和掌握对膜分离过程的原理和操作方法。

### 二、实验原理

纳滤膜出现于 1980 年代初，早期称为疏松性反渗透膜（loose Reverse Osmosis，即 loose RO）。由于其分离特性与反渗透类似，因此也被称为低压反渗透膜。

这种膜在操作时截留率大于 95% 的分子约为 1 纳米，因而被称为纳滤膜（Nanofiltration，NF）。此类膜一般通过界面聚合法制备，它的皮层材料可以是聚（醚）酰胺或聚哌嗪酰胺。纳滤膜的膜面或膜内一般带有电荷基团，如羧基、磺酸基等带电基团，其荷电密度约为 0.4—2meq/g。

纳滤膜截留性能介于超滤膜和反渗透膜之间，它对盐的渗透性主要取决于离子的价态。对一价离子（ $\text{Na}^+$  和  $\text{Cl}^-$  等）的截留率较低，约在 30-90% 之间。而对二价或高价离子（ $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  等）的截留率较高，可高达 90% 以上。此外，纳滤膜对于除草剂、农药、色素、染料、抗生素、多肽和氨基酸等小分子量（200-2000Da）物质的截留率很高。

纳滤适用于脱盐、脱单糖、浓缩等多种工艺。无机盐能通过纳滤膜而透析，纳滤的渗透压远比反渗透低，这样，在保证一定的膜通量的前提下，纳滤过程所需的外加压力比反渗透低得多。在同等压力下，纳滤的膜通量则比反渗透大得多。此外，纳滤能使浓缩与脱盐的过程同步进行，所以用纳滤代替反渗透，浓缩过程能有效快速地进行，并达到较大的浓缩倍数。

选用纳滤膜对低浓度重金属离子（ $\text{Cu}^{2+}$  等高价位离子）进行截留浓缩，比反渗透膜更加经济（更低的压差和更高的通量）。

纳滤膜操作的通量方程为

$$J_v = L_p(\Delta p - \Delta\pi) \quad (1)$$

其中， $L_p$  渗透系数， $\Delta p$  为膜两侧的操作压差。

$\Delta\pi$  为膜两侧的渗透压差。

$$\pi = \sum_{i=1}^n c_i RT \quad (2)$$

式 (2) 中,  $c_i$  为溶液中的离子的体积摩尔浓度。为简便起见, 透过液一侧的溶液浓度可近似视为 0。

### 三、实验设备

本实验主体设备为纳滤膜组件, 由三达膜科技(厦门)有限公司提供。型号为 1812 膜元件, 设备型号: SPPM-18S-1。

纳滤膜芯为卷式, 截留分子量范围 200-300Da, 过滤面积为 0.24m<sup>2</sup>。

最大操作压力: 40 bar。操作温度: 0~45℃。

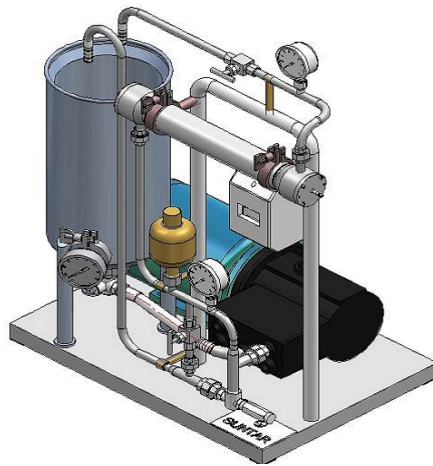


图 1 纳滤实验膜组件示意图

### 四、实验操作

本实验中, 溶液的配制和溶解工作, 均不得在膜组件的料槽中进行, 以防固形物进入泵和膜芯。

实验操作如下:

(1) 由于膜芯防腐的考虑, 已经安装到位的膜组件在闲置状态时用防腐剂 (0.25%亚硫酸氢钠水溶液) 保护的。在开始实验时, 先要对其进行洗涤。

建议的洗涤方法: 开底球阀, 放空料液槽。再料液槽中加入 5 升去离子水, 开动启动开关 (START 黑色按钮), 待料液槽中无气泡涌动时, 关闭放气管路阀。继续循环 5min, 关机 (STOP 红色按钮)。开底球阀, 放空料液槽; 如此重复操作三次。

注意: 在本实验中所有的泵启动操作之前, 均应首先检查阀门开度, 放气管路阀和调节阀的开度均调节至全开。

(2) 用去离子水对纳滤膜实验设备的过滤性能进行标定:

清洗完成后，贮槽中加入约 5 升去离子水，对膜组件的过滤性能进行标定：启动加压泵，待压力稳定后，关闭放气管路阀；逐渐关小调节阀，至一定的进口压力值；待压力稳定后，开始计量纯水的过滤通量；同时记录进口压力值。

(3) 备料液：配制 10 升模拟的含铜废液，其中硫酸铜浓度 2 g/L，游离硫酸浓度 0.5 g/L。

(4) 模拟含铜废液的纳滤浓缩：

在纳滤膜实验设备的贮槽中加入模拟含铜废液，启动加压泵，料槽中没有气泡后，调节压力阀至进口压力稳定在 1.5-2MPa；浓缩后期流量如有明显下降，则可以适当上调压力，但允许超过 3.5MPa。

打开料槽夹套的冷却水开关，控制槽内料液温度不高于 40℃。开始计量透过液的通量；同时记录进、出口压力值。

待纳滤膜设备的贮槽中料液的体积仅为 0.5-1L 时，考虑到膜芯和管道中的积液量约为 1L，膜设备中总的残余料液量约 1.5-2L，由于料液继续降低有可能造成大量气泡被卷入膜，此时可以关闭膜组件的操作。浓缩处理后的含铜废液经底球阀放出中，Cu<sup>2+</sup>留在料液里并得到浓缩，而水、Cl<sup>-</sup>等一价离子进入透过液。

(5) 纳滤膜组件的清洗和消毒：

完成放料后，料槽中加入 8L 去离子水，开泵循环进行洗涤（5min），压力 0.7-1MPa，停泵放料。如此清洗操作三次后，下一步用清洗液进行膜的清洗。

配制清洗液：以配制 5L 清洗液为例，称取 10.0g 清洗剂 LC-90，加去离子水 3L，混匀溶解得到 0.2(wt)%的清洗液。

清洗液加入料槽中，开泵循环进行洗涤，压力 0.7-1MPa，时间 30-60min。

放空清洗液，料槽中加入 8-10 L 去离子水，开泵循环 5min 左右，放空；重新操作，共 2-3 次。

如果是 2-3 天后即进行下批纳滤，膜可以暂不作处理；现在要超过 1 周，则需要对膜芯进行消毒。

配制 0.25%的亚硫酸氢钠溶液：取 5L 去离子水，称取无水亚硫酸氢钠 12.5g，溶解后加入料槽中，循环 5min 后，关泵，放空槽中溶液。

(6) 浓缩液中 Cu 的析出：

根据废液的 Cu 离子含量，估算计算需要加入的 NaOH 量，配制成 NaOH 溶液（浓度 0.5-2mol/L）；搅拌下，使其中的 Cu<sup>2+</sup>充分沉淀，沉淀形式为 Cu(OH)<sub>2</sub> 和 CuO。沉淀洗涤后，沉淀通过干燥、煅烧，得到氧化铜产物。

(7) 对所得的氧化铜产物，溶样，分析其中 Cu 含量。

## 五、实验数据记录与结果计算

纳滤膜面积  $A = \underline{\hspace{2cm}} \text{m}^2$ 。

### (一) 膜过滤通量标定

膜出口压力  $p_2 = 0.1013 \text{ Mpa}$

实验组号	进口压力 $p_1$ (Mpa)	过滤时间 计时 $\Delta t$ (min)	滤过纯水量 $\Delta V$ (mL)
第一组			
第二组			
第三组			

### (二) 浓缩实验记录

压力 (Mpa)	进口压力 $p_1 =$	出口压力 $p_2 =$
浓缩进程(min)	贮槽料液残留估计量(L)	滤液收集量 (L)

浓缩液体积 (ml)		
铜离子浓度 (mg/ml)		
沉淀总量 (g)		
沉淀中铜含量 (%)		

## 六、实验注意事项

(1) 膜分离操作中，膜的正常操作和维护是长期稳定运行的保证。需要在适当的操作通量运行，必要膜面上由于浓度极化而产生过程的浓度而析出沉淀，而很快地造成严重污染。因此，在实验条件的设计上，不要采用过高的操作压力。

(2) 要注意对膜的维护，完成重金属溶液的浓缩实验以后，需要对贮槽中的溶液进行清理，置换为去离子水后，对膜组件进行充分清洗，以消除膜芯中的溶质残留。

(3) 实验用剩的重金属溶液不要随意弃入下水道，需要集中收集。

## 七、思考题

1. 膜分离过程的操作特性如何表征？
2. 与反渗透、微滤相比，纳滤的分离对象有何不同？
3. 通过本实验，你对膜组件的维护工作有何认识？