

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200610031599.0

[51] Int. Cl.

C02F 1/58 (2006.01)

C02F 1/24 (2006.01)

C02F 1/28 (2006.01)

[45] 授权公告日 2008 年 4 月 2 日

[11] 授权公告号 CN 100378007C

[22] 申请日 2006.4.30

[21] 申请号 200610031599.0

[73] 专利权人 湖南大学

地址 410082 湖南省长沙市河西岳麓山湖南大学环境科学与工程系

[72] 发明人 曾光明 黄瑾辉 曲云欢 许柯
方瑶瑶 张振

[56] 参考文献

US6896800B2 2005.5.24

CN1736896A 2006.2.22

RU2039709C1 1995.7.20

JP4-45895A 1992.2.14

CN1356272A 2002.7.3

膜分离技术及其在重金属废水处理中的应用. 邓娟利等. 材料导报, 第 19 卷第 2 期. 2005

生物表面活性剂茶皂素离子浮选去除废水中镉离子. 孟佑婷等. 环境科学学报, 第 25 卷第 8 期. 2005

重金属废水气浮分离技术(3). 徐迪民. 表面技术, 第 3 期. 1984

审查员 高茜

[74] 专利代理机构 湖南兆弘专利事务所

代理人 赵洪

权利要求书 1 页 说明书 4 页

[54] 发明名称

中空纤维超滤膜强化超滤和泡沫气浮处理含镉废水的方法

[57] 摘要

一种中空纤维超滤膜强化超滤和泡沫气浮处理含镉废水的方法, 工艺步骤为: 1) 将阴离子表面活性剂十二烷基硫酸钠加入到含镉废水中, 搅拌均匀静置反应, 由蠕动泵送至超滤膜组件过滤流入气浮柱; 2) 通过空气压缩机从气浮柱底端曝气头鼓入空气, 将步骤 1 所产生的超滤后的出水从气浮柱中部引入, 利用阴离子表面活性剂十二烷基硫酸钠自身具有的表面活性剂起泡的性质, 使残留的十二烷基硫酸钠形成有吸附功能的气泡, 吸附水中残留的低浓度镉离子; 3) 由步骤 2 所产生的携带镉离子的气泡上浮, 从气浮柱的顶端泡沫出口流出, 水从气浮柱底部出口达标排出。本发明具有去除效果好、能耗低、操作简单、表面活性剂用量少、成本低等优点。

1、一种中空纤维超滤膜强化超滤和泡沫气浮处理含镉废水的方法，其特征在于：工艺步骤为：

1) 将阴离子表面活性剂十二烷基硫酸钠加入到含镉废水中，搅拌均匀静置反应，由蠕动泵送至超滤膜组件过滤，截留吸附了水中镉离子的表面活性剂，水和少量表面活性剂以及未被吸附的镉离子透过膜流入气浮柱；

2) 通过空气压缩机从气浮柱底端曝气头鼓入空气，将步骤1所产生的超滤后的出水从气浮柱中部引入，利用阴离子表面活性剂十二烷基硫酸钠自身具有的表面活性剂起泡的性质，使残留的十二烷基硫酸钠形成有吸附功能的气泡，通过吸附作用吸附水中残留的低浓度镉离子；

3) 由步骤2所产生的携带镉离子的气泡上浮，从气浮柱的顶端泡沫出口流出，水从气浮柱底部出口排出，其中镉离子浓度达到《污水综合排放标准》；

步骤1、2、3中，(1) 步骤1的进水镉离子初始浓度为5~50 mg/L；(2) 十二烷基硫酸钠添加量为 $3.00 \times 10^{-3} \sim 9.37 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ ；(3) 膜操作压力值0.03 Mpa~0.09 Mpa；(4) 静置反应时间0.5~10h；(5) 泡沫气浮空气流量为60~140L/h；(6) 废水流量为1~8L/h；(7) 泡沫停留时间为2~20min；(8) 曝气头孔径10 μm ~100 μm 。

2、根据权利要求1所述的中空纤维超滤膜强化超滤和泡沫气浮处理含镉废水的方法，其特征在于：所述超滤膜的材质为聚砜或聚醚砜。

中空纤维超滤膜强化超滤和泡沫气浮处理含镉废水的方法

技术领域

本发明属于重金属废水的膜处理法，具体涉及一种利用中空纤维超滤膜强化超滤和泡沫气浮处理含镉废水的方法。

背景技术

随着我国经济持续增长，钢铁、电力、水泥、电解等重工业投资规模增大，产品产量增加迅速，重金属类污染日趋严重。目前重金属废水的治理方法主要有化学沉淀法、吸附法、离子交换法、生物法、膜分离法等。沉淀法工艺简单、操作方便、经济实用，在废水处理中应用广泛，但无法实现重金属的回收利用，沉渣的堆放也可能造成二次污染。吸附法处理重金属废水受吸附剂的种类、吸附剂的添加量、废水的成分、废水的浓度、pH 值、吸附时间等多种因素控制，实际操作难度较大，而且选择性不高。离子交换法处理重金属废水，净化程度高，可以回收，无二次污染，但实际处理成本很高。生物法因为工艺中有许多问题有待解决，其应用并不广泛，耐负荷冲击性能不高。膜分离法处理重金属废水的方式主要有电渗析法、反渗透法、纳滤法等，具有污染物去除率高，能回收废水中的重金属盐，工艺简单的突出优点，但是由于电渗析膜、反渗透膜、纳滤膜本身的成本较高，所需操作压力较大，造成膜法处理重金属废水的投资、运行成本偏高，影响了其在大规模工业废水处理中的应用。

发明内容

本发明所要解决的技术问题是克服现有技术的不足，提供一种去除效果好、能耗低、操作简单、表面活性剂用量少、成本低的含镉废水处理方法。

为解决上述技术问题，本发明采用的技术方案为：本发明的中空纤维超滤膜强化超滤和泡沫气浮处理含镉废水的方法，其工艺步骤为：1) 将阴离子表面活性剂十二烷基硫酸钠(SDS)加入到含镉废水中，搅拌均匀静置反应，由蠕动泵送至超滤膜组件过滤，截留吸附了水中镉离子的表面活性剂，水和少量表面活性剂以及未被吸附的镉离子透过膜流入气浮柱；2) 通过空气压缩机从气浮柱底端曝气头鼓入空气，将步骤 1 所产生的超滤后的出水从气浮柱中部引入，利用阴离子表面活性剂十二烷基硫酸钠自身具有的表面活性剂起泡的性质，使残留的十二烷基硫酸钠形成有吸附功能的气泡，通过吸附作用吸附水中残留的低浓度镉离子；3) 由步骤 2 所产生的携带镉离子的气泡上浮，从气浮柱的顶端泡沫

出口流出，水从气浮柱底部出口排出，其中镉离子浓度达到《污水综合排放标准》（GB8978-96）要求（小于 0.1 mg/L）。

步骤 1、2、3 中（1）步骤 1 的进水镉离子初始浓度为 5~50 mg/L；（2）SDS 添加量为 $3.00\times10^{-3}\sim9.37\times10^{-3}\text{mol/L}$ ；（3）膜操作压力值 0.03 Mpa~0.09 Mpa；（4）静置反应时间 0.5~10h；（5）泡沫气浮空气流量为 60~140L/h；（6）废水流量为 1~8L/h；（7）泡沫停留时间为 2~20min；（8）曝气头孔径 $10\mu\text{m}\sim100\mu\text{m}$ 。

所述超滤膜的材质为聚砜或聚醚砜。

本发明的优点或者积极效果：

1、去除效果好，出水可以达标直接排放。中空纤维超滤膜强化超滤和泡沫气浮出水中镉离子的浓度小于 0.1mg/L，镉离子的去除率大于 99.80%。

2、能耗低、无相变。SDS 胶团与镉离子的附着以及超滤分离、泡沫气浮分离过程均没有相变，能耗低。

3、通过增加对超滤出水的泡沫气浮处理过程，提高了强化超滤处理镉离子的去除率。

4、减少了阴离子表面活性剂 SDS 的使用量。由于镉离子去除率提高，使得阴离子表面活性剂 SDS 使用量减少，降低了成本，也降低了出水中阴离子表面活性剂 SDS 的含量。

具体实施方式

实施例 1：测量得废水中镉离子浓度为 50mg/L 时，添加 $6.25\times10^{-3}\text{mol/L}$ 的 SDS，搅拌均匀，静置反应时间 2h，由蠕动泵送至中空纤维超滤膜组件过滤，超滤膜出水流入气浮柱，通过空气压缩机从气浮柱底端曝气头鼓入空气，携带镉离子的气泡上浮，从气浮柱的顶端泡沫出口流出，水从气浮柱底部出口排出，其中镉离子浓度达到《污水综合排放标准》（GB8978-96）要求。超滤膜材质为聚醚砜，该膜截留分子量为 6000~10000 Dalton，膜操作压力 0.07Mpa，废水流量为 5L/s，气浮柱曝气头孔径 $20\mu\text{m}$ ，空气流量为 100L/h，泡沫停留 15 min。通过原子吸收分光光度仪测定气浮柱出水中镉离子的浓度，测定结果见表 1。

表 1 利用中空纤维超滤膜强化超滤和泡沫气浮处理含镉废水
(SDS 添加量 $6.25\times10^{-3}\text{mol/L}$)

进水镉离子初始浓度	50mg/L
出水中镉离子浓度	0.082mg/L
镉离子的去除率	99.84%
出水中 SDS 浓度	$2.26\times10^{-3}\text{mol/L}$

实施例 2：测量得废水中镉离子浓度为 50mg/L 时，添加 3×10^{-3} mol/L 的 SDS，搅拌均匀，静置反应时间 2h，由蠕动泵送至中空纤维超滤膜组件过滤，超滤膜出水流入气浮柱，通过空气压缩机从气浮柱底端曝气头鼓入空气，携带镉离子的气泡上浮，从气浮柱的顶端泡沫出口流出，水从气浮柱底部出口排出，其中镉离子浓度达到《污水综合排放标准》(GB8978-96) 要求。超滤膜材质为聚醚砜，该膜截留分子量为 6000~10000 Dalton，膜操作压力 0.07Mpa，废水流量为 5L/s，气浮柱曝气头孔径 20 μ m，空气流量为 60L/h，泡沫停留 15 min。通过原子吸收分光光度仪测定气浮柱出水中镉离子的浓度，测定结果见表 2。

表 2 利用中空纤维超滤膜强化超滤和泡沫气浮处理含镉废水
(SDS 添加量 3×10^{-3} mol/L)

进水镉离子初始浓度	50mg/L
出水中镉离子浓度	0.099 mg/L
镉离子的去除率	99.80%
出水中 SDS 浓度	1.27×10^{-3} mol/L

本发明涉及的去重金属废水中镉离子方法的工艺中利用超滤出水中残存的 SDS 自身具有的表面活性剂起泡性质，通过鼓气实现泡沫气浮，使得残留的 SDS 形成气泡，通过气泡的吸附作用携带走废水中残留的低浓度镉离子，从而使得废水中的 SDS 与镉离子深度处理，增强了对含镉废水中镉离子的去除率。对比实验如下：

对比实验 1：测量得废水中镉离子浓度为 50mg/L 时，添加 3×10^{-3} mol/L 的 SDS，搅拌均匀，静置反应时间 2h，由蠕动泵送至中空纤维超滤膜组件过滤，膜操作压力 0.07Mpa，超滤膜材质为聚醚砜，该膜截留分子量为 6000~10000 Dalton，通过原子吸收分光光度仪测定出过滤后的水中残留镉离子的浓度，测定结果见表 3。

表 3 利用中空纤维超滤膜超滤处理含镉废水
(SDS 添加量 3×10^{-3} mol/L)

进水镉离子初始浓度	50mg/L
出水中镉离子浓度	18mg/L
镉离子的去除率	64%
出水中 SDS 浓度	2.08×10^{-3} mol/L

当 SDS 用量与实施例 2 相同时 (3×10^{-3} mol/L)，如果只采用中空纤维超滤膜超滤，

则超滤膜出水中镉离子浓度 18 mg/L，超滤膜出水中 SDS 的浓度为 $2.08 \times 10^{-3} \text{mol/L}$ ；当增加泡沫气浮过程后，超滤膜出水中镉离子浓度为 0.099mg/L，超滤膜出水中 SDS 的浓度为 $1.27 \times 10^{-3} \text{mol/L}$ ，镉离子去除率高达 99.80%，；可见当阴离子表面活性剂 SDS 用量相同时，增加了泡沫气浮过程后，不但镉离子去除率大幅提高，而且使得出水中 SDS 浓度也显著降低。

对比实验 2：测量得废水中镉离子浓度为 50mg/L 时，添加 $6.25 \times 10^{-3} \text{mol/L}$ 的 SDS，搅拌均匀，静置反应时间 2h，由蠕动泵送至中空纤维超滤膜组件过滤，膜操作压力 0.07Mpa，超滤膜材质为聚醚砜，该膜截留分子量为 6000~10000 Dalton，通过原子吸收分光光度仪测定出过滤后的水中残留镉离子的浓度，测定结果见表 4。

表 4 利用中空纤维超滤膜超滤处理含镉废水

(SDS 添加量 $6.25 \times 10^{-3} \text{mol/L}$)

进水镉离子初始浓度	50mg/L
出水中镉离子浓度	2.026mg/L
镉离子的去除率	95.95%
出水中 SDS 浓度	$4.23 \times 10^{-3} \text{mol/L}$

当增加了泡沫气浮过程后，只需要用浓度为 $3 \times 10^{-3} \text{mol/L}$ 的阴离子表面活性剂 SDS 溶液，就能使镉离子去除率达到 99.80%，出水中阴离子表面活性剂 SDS 的浓度为 $1.27 \times 10^{-3} \text{mol/L}$ ；而如果没有泡沫气浮过程，只利用中空纤维超滤膜超滤处理含镉废水，则即使是阴离子表面活性剂的浓度为 $6.25 \times 10^{-3} \text{mol/L}$ ，镉离子去除率也只能达到 95.95%，并且出水中阴离子表面活性剂 SDS 的浓度为 $4.23 \times 10^{-3} \text{mol/L}$ ；可见增加了泡沫气浮过程后，阴离子表面活性剂的使用量明显减少了，而且出水中阴离子表面活性剂的含量也减少了。

利用中空纤维超滤膜强化超滤和泡沫气浮处理含镉废水的方法明显减少强化超滤过程中阴离子表面活性剂 SDS 的用量，提高镉离子去除率，降低出水中 SDS 浓度。