(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 101973651 A
(43)申请公布日 2011.02.16

(21)申请号 201010264749.9

(22)申请日 2010.08.27

(71)申请人 湖南恒辉膜技术有限公司
地址 410001 湖南省长沙市芙蓉南路 368 号 CTA 财富中心 17 楼

(72)发明人 尹谷余 戴慧敏 蒋良秋 刘耀驰

(74)专利代理机构 长沙市融智专利事务所 43114
代理人 颜勇

(51)Int.Cl.
C02F 9/04(2006.01)
C02F 1/50(2006.01)
C02F 1/52(2006.01)
C02F 1/44(2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 1 页

(54)发明名称

一种处理生活饮用水中微量锑的膜处理方法

(57)摘要

一种生活饮用水中微量锑等重金属的膜处理方法。基本流程包括，泵提升的含锑源水经杀菌缓冲池预沉淀和杀菌、混凝池混凝、沉淀池沉淀等处理后，采用一级增压泵加压、多介质过滤器和精密过滤器过滤、二级增压泵加压后送膜处理系统处理。膜分离采用纳滤或反渗透膜分离设备，膜过滤采用错流过滤技术，膜分离设备的清洗采用物理清洗和化学清洗相结合。本发明所采用的膜技术处理受锑污染的生活饮用水，自动化程度高、技术成熟稳定、能耗≤ 0.4kwh/m^3，膜工作压力 (0.15-0.75)MPa，使用寿命长（≥ 3 年）。当源水锑含量在 (5-100) μg/L 进，经分离处理后的产品水（透过液）中重金属锑的含量≤ 5μg/L(GB5749-2006)，同时降低自来水中铅、汞、砷等其它重金属和农药残留的含量，显著提升水质。

CN 101973651 A

1. 一种处理生活饮用水中微量锑的膜处理方法，其特征在于，含锑源水经杀菌缓冲池预沉淀和杀菌、混凝池混凝以及沉淀池沉淀处理后，采用一级增压泵加压至 0.10-0.30MPa，先后经多介质过滤器和精密过滤器过滤，除去水中悬浮物、5μm 以上的颗粒物及降低水的浊度和污染指数，再经二级增压泵加压至 0.2-0.75MPa 后，送至纳滤膜或反渗透膜进行膜分离处理，经膜分离处理的透过液为产品水，截留液为浓水；纳滤膜或反渗透膜的膜材料选自聚酰胺复合膜、醋酸纤维素类膜、聚乙烯醇衍生物膜或脲聚酰胺类膜，脱盐率 40-99.7%、操作压力 0.15-4.1MPa，通量范围 10-60L/m^2.h，单支膜元件压力损失为 0.01-0.05MPa。

2. 根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，膜分离处理采用错流过滤方式，即物料从膜表面流过，而渗透液则从膜管的侧面流出，渗透液与物料的流动方向垂直，其中浓水流量不低于 3.6m^3/h·支膜管。

3. 根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，杀菌缓冲池预沉淀和杀菌、混凝池混凝以及沉淀池沉淀停留时间分别为 30-90min、30-90min、30-120min。

4. 根据权利要求 1 或 3 所述的方法，其特征在于，采用的杀菌剂为二氧化氯、液氯、次氯酸钠中一种或几种，投加浓度以保持水中余氯浓度 1-10ppm 进行现场确定；采用的混凝剂包括聚合氯化铝、聚合氯化铁、聚合硫酸铁中一种或两种，投加量为 1-200ppm。

5. 根据权利要求 1 所述的处理方法，其特征在于，多介质过滤器的过滤介质为无烟煤和石英砂；精密过滤器通常采用滤芯或网式过滤器，其滤芯或滤网为 1-10μm 的熔喷式或大通量折叠式 PP 滤芯或滤网。

6. 根据权利要求 1 或 5 所述的处理方法，其特征在于，在精密过滤器进行过滤前，先后投加还原剂和阻垢剂，药剂投加量通过氧化还原电位仪在线监控。

7. 根据权利要求 1 所述的处理方法，其特征在于，分离过程产生的浓水，锑浓度低于废水排放标准时直接排放，或是经后处理后排放；浓水后处理时采用吸附树脂吸附除锑或聚合硫酸铁混凝沉淀除锑；所述的吸附树脂为非再生型树脂；吸附树脂吸附饱和后做填埋或焚烧处理；或是在经聚合硫酸铁混凝沉淀形成絮体后再浓缩、再经压滤机压滤、泥饼填埋处理。

8. 根据权利要求 1 所述的处理方法，其特征在于，纳滤膜或反渗透膜的清洗采用物理清洗和化学清洗相结合；物理清洗频率为 1 次 /4-12h，冲洗流量为水处理运行流量的 2-4 倍，持续冲洗时间 1-5min，冲洗压力 0.15-0.5MPa；化学清洗频率为 3-6 个月，化学清洗试剂为酸、碱、表面活性剂以及清水。

一种处理生活饮用水中微量锑的膜处理方法

技术领域

[0001] 本发明属水处理技术领域，具体涉及一种对生活饮用水中微量锑等重金属的膜处理技术，是环境工程与膜分离工程相结合的膜处理环保集成技术。

技术背景

[0002] 锑是合金制造、印刷和颜料生产的主要原料，金属锑的危险标记为 15（有害品，远离食品）。锑进入人体的途径包括吸入、食入，主要危害是对粘膜有刺激作用、可引起内脏损害，其急性毒性 LD_{50}7000mg/kg（大鼠经口）。接触较高浓度锑引起的急性影响有化学性结膜炎、鼻炎、咽炎、喉炎、支气管炎、肺炎；口服引起急性胃肠炎，全身症状有疲乏无力、头晕、头痛、四肢肌肉酸痛，并可引起心、肝、肾损害。慢性影响包括头痛、头晕、易兴奋、失眠、乏力、胃肠功能紊乱、粘膜刺激症状。环境中的锑污染包括人为污染（含锑的垃圾，采矿作业造成的粉尘、废水、废渣，汽油和火电站所用的煤炭等含锑燃料的燃烧）和自然污染（富锑矿区，某些温泉和地热地带的含锑量偏高）。天然水体将最终成为大部分锑的环境归宿。受岩石风化、雨水冲刷和人为排放等因素的影响，锑以各种化合物形式或以悬浮态或以溶解态存在于水环境中。

[0003] 目前，我国生活饮用水中重金属锑的主要来源于自来水源水取水点的上游排污和水源流经地富含有色金属锑的矿藏。污染源不同，形成的锑的主要成分也不一样，前者排出的锑主要以离子状态存在于水体中，存在的价态主要是三价和五价，而后者生成的锑的成分主要为分子态。根据锑形态转换的热力学理论，在富氧水体中（如地表水），锑应该主要以五价存在，反之亦然，然而事实上，人们发现不仅三价锑可在一些富氧环境下存在，而且五价锑也可在缺氧环境下出现。究其原因，是因为实际水体中的物理化学环境比较复杂，除溶解氧外，沉积物、生物、悬浮颗粒都有可能对锑的形态发生影响。就一般而言，地表水中仍主要是五价锑，以很稳定的中性分子存在于水中。

[0004] 锑污染的治理现状：高浓度锑处理有少量应用，低浓度锑污染的治理还没有非常成功的案例，大多处于研究实验阶段，无大规模应用实例或处理成本高。以下对现有高浓度锑主要处理方法进行简要介绍。

[0005] 化学沉淀法，即通过外加药剂使水中的锑形成沉淀而得以去除，包括：①调节 pH 值，根据溶度积原理，利用锑氢氧化物在水中的低溶解度去除。通过此法，可将锑的浓度降到25ppm。②投加铁盐，通过强化混凝去除饮用水中的锑。铁盐是水处理中的常用药剂，不产二次污染，处理成本较低，是目前采用较多的方法。三氯化铁 (FC) 对锑有良好的絮凝作用，锑的去除可达 (80-90)％，但聚合氯化铝 (PAC) 处理含锑水样时效果不明显。一般而言，三价锑较五价锑更易去除且不受 pH 影响，去除五价锑的最佳 pH 在 5 左右。2009 年 3 月，贵州省三都县也发现城市自来水锑超标的情况，几大水厂出口水样锑含量分别超标 3.27-17.4 倍，紧急采用除砷设备采取聚合硫酸铁、絮泥、吸附、沉淀工艺进行除锑处理，但水厂出水口水体锑含量依然超标。③投加硫离子，使硫离子和锑生成不溶物。这是高浓度尾矿废水处理中的常用方法，它可以同时实现对其他重金属离子的去除。④ pH 调节与投加铁盐混凝联用

的方法强化处理。如将 $FeSO_4$ 和 $Ca(OH)_2$ 一起加入含锑的尾矿废水中，可将锑含量为 3.1mg/L 的废水降低至 0.098mg/L。

[0006] 电化学方法，即通过锑的电沉积将锑去除。如将美国 Don Heskett 的 KDF 高纯度铜锌合金作为过滤介质，通过电化学和部分催化作用可去除锑，溶于水中的锑离子可还原成不溶性的锑单质并镀覆于颗粒介质的表面和中间。此外，铁炭微电解 - 中和沉淀法可用于处理含锑矿山废水，酸性废水通过充满焦炭和铁屑的柱状反应器，因反应器内存在无数个微小的原电池，锑离子在阴极（焦炭）发生还原反应形成单质而滞留，同时阳极溶出的铁离子在后续的加碱中和沉淀时，可作为具有吸附性能的混凝剂改善水质，水中锑含量可降至 0.14mg/L。

[0007] 离子交换法，通常采用离子交换树脂或活性氧化铝（如商用 AA 等）。活性氧化铝的除锑机理仍不明了，但对五价锑有良好吸附性能，最佳 pH ＝ 2.8 ～ 4.3，同时，饱和的 AA 可以用氢氧化钠溶液再生，但溶液中的砷酸盐、EDTA、酒石酸盐、硫酸盐等可以显著降低 AA 对锑的吸附性能。离子交换树脂法是纯净水等处理的常规流程，树脂种类也相对较多。如，XAD-8 型离子交换树脂对无机形态的 Sb(III) 和 Sb(V) 离子有很强的吸附作用，最优 pH 范围是 4-6，氨基烷基磷酸基螯合阳离子交换树脂处理铜电解液中的锑离子也取得较好的效果。

[0008] 综上述，现有水中锑的处理方法主要针对高浓度含锑废水，对于自来水或生活饮用水中锑的处理在世界范围内并不多见。同时，由于自来水或生活饮用水中锑浓度低（通常＜ 100μg/L）、难处理，到目前为止，世界上对城市自来水中微量的锑污染还没有一个成熟的处理技术和现成的处理工艺，处理后的水质也难以达到生活饮用水标准要求（锑限值≤ 5μg/L）。

发明内容

[0009] 本发明的目的在于，提供一种可解决生活饮用水中锑等重金属污染后的膜处理技术；提升生活饮用水的品质，避免饮水中以锑为主的重金属污染的问题，满足生活饮用水出水水质的要求，且膜的使用效率高，寿命长。

[0010] 本发明的技术方案是：含锑源水（如受污染的地表水、井水、泉水等）经杀菌缓冲池预沉淀和杀菌、混凝池混凝以及沉淀池沉淀处理后，采用一级增压泵加压至 (0.10-0.30) MPa，先后经多介质过滤器和精密过滤器过滤，除去水中悬浮物和 5μm 以上的颗粒物以及降低水的浊度和污染指数 (SDI 值)，再经二级增压泵加压至 (0.2-0.75)MPa 后，至纳滤膜 (NF) 或反渗透膜 (RO) 处进行膜分离处理，经膜分离处理的透过液即为产品水，截留液为浓水；纳滤膜或反渗透膜的膜材料选自聚酰胺复合膜、醋酸纤维素类膜、聚乙烯醇衍生物膜或脲聚酰胺类膜，其脱盐率为 40-99.7%、操作压力 0.15-4.1MPa，通量范围 10-60L/m^2.h，单支膜元件压力损失为 0.01-0.05MPa。

[0011] 本发明的优势在于，发明人通过长期的实践和无数次的反复试验，成功的设计出以上可以有效去除生活饮用水中低浓度的锑等重金属的污染的这一简单且操作方便的工艺路线，解决了长期困扰技术人员急待解决的这一生活饮用水的污染问题。

[0012] 本发明可采用以下优选的工艺条件进行处理：

[0013] 1、膜分离采用错流过滤技术，即物料从膜表面流过，而渗透液则从膜管的侧面流

出，渗透液与物料的流动方向垂直，浓水流量应不低于 3.6m³/(h·支膜管)，避免难溶性物质在膜面沉积、结垢。

[0014] 2、膜分离设备的清洗可采用物理清洗和化学清洗相结合。物理清洗（冲洗）频率为 1 次 /(4-12)h，冲洗流量为水处理运行流量的 (2-4) 倍，持续冲洗时间 (1-5)min，冲洗压力 (0.15-0.5)MPa ；化学清洗频率为 (3-6) 个月，化学清洗试剂为酸、碱、表面活性剂，以及清水（含产品水）。

[0015] 3、杀菌缓冲池预沉淀和杀菌、混凝池混凝、沉淀池沉淀停留时间分别为 30-90min、30-90min、30-120min ；杀菌剂为二氧化氯、液氯、次氯酸钠等，投加浓度以保持水中余氯浓度 (1-10)ppm 进行现场确定，确保杀菌效果 ；混凝剂包括聚合氯化铝、聚合氯化铁、聚合硫酸铁，投加量为 (1-200)ppm，以保证水中金属离子、悬浮物、有机物等进入沉淀，利于过滤，以确保膜对进水水质的要求。

[0016] 4、可由多介质过滤器和精密过滤器过滤 ；其中，多介质过滤器的过滤介质为无烟煤和石英砂 ；精密过滤器通常采用滤芯或网式过滤器，其滤芯为 (1-10) μm 的熔喷式或大通量折叠式 PP 滤芯或过滤网，以降低水的浊度和 SDI 值，去除 5um 以上的颗粒物，减轻膜污染，确保膜的使用寿命。

[0017] 5、分离过程产生的浓水（截留液）中锑浓度低于废水排放标准，可直接排放，也可经后处理后排放。浓水后处理时通常采用吸附树脂吸附除锑，该吸附树脂为非再生型树脂，树脂吸附饱和后做填埋或焚烧处理 ；或聚合硫酸铁混凝沉淀除锑，经沉淀形成絮体后再浓缩、再经压滤机压滤、泥饼填埋处理。

[0018] 6、在通过精密过滤器前，先后投加还原剂和阻垢剂，药剂投加量通过 ORP（氧化还原电位仪）在线监控。即在多介质过滤器出水中先投加还原剂，还原掉水中氧化性物质后，再在水中投加阻垢剂，药剂的投加位置在精密过滤器的前面（进水中）。药剂预先配制成 10-20％浓度的溶液置于加药箱中，然后采用脉冲式的计量泵在线投加。还原结果通过 ORP（氧化还原电位仪）在线监控。阻垢剂的功能是分散水中的难溶性无机盐、阻止或干扰难溶性无机盐在膜表面的沉淀、预防膜面结垢。还原剂的功能是与膜系统进水中的余氯等氧化性物质发生氧化还原反应，将这些氧化性物质反应掉，达到保护膜、提高膜使用寿命的目的。

[0019] 通过以上本发明的处理工艺，可有效解决低浓度含锑生活饮用水处理这一难题。且由于采用本发明的纳滤或反渗透膜的处理技术，可以选择性截留 Sb(III) 和 Sb(V) 和分子态的锑，其截留效率＞ 99％，而且本发明的纳滤或反渗透膜的工作压力也较低，只需要达到 0.2-0.75MPa，使用寿命长（≥ 3 年），膜处理无相变，不会带来二次污染。本发明所用纳滤或反渗透技术处理该受锑污染的生活饮用水，当源水锑含量在 (5-100) μg/L 进，经分离处理后的产品水（透过液）中重金属锑的含量≤ 5μg/L。还可同时降低自来水中铅、汞、砷等其它重金属和农药残留的含量，可显著提升生活饮用水的品质，确保饮水安全，实现高品质产 水、节能、环保的目标，满足生活饮用水出水水质的要求，是净化生活饮用水最有效的手段。

附图说明

[0020] 图 1 为本发明工艺流程图。

具体实施方式

[0021] 实施例

[0022] 湖南新化某自来水厂，日供水能力为 40000m^3，水源取自资江河。资江流域富含各种有色金属，尤其是冷水江（资江流经的城市）号称我国的“锑都”。丰富的矿产资源给当地的人们带来了财富，同时也给当地人们的饮水安全带来了威胁。资江河水锑超标 (1-11) 倍，严重威胁着资江流域人们的身体健康。当地政府对此非常重视，采取了两方面的措施，一是决心对水厂现有处理工艺进行改造，引进当前水处理领域最先进的膜处理工艺，对该源水进行深度处理，彻底改变当前的供水质量。二是建设备用水源，以备万一出现水质事故时备用。

[0023] 发明人在现场进行了纳滤和反渗透膜分离设备去除生活饮用水中重金属锑的中试实验。装置包括有源水缓冲池、混凝池、沉淀池、增压泵、多介质过滤器、精密过滤器、高压泵，以及具有聚酰胺复合膜、醋酸纤维素膜、聚乙烯醇衍生物膜或脲聚酰胺膜材料的纳滤膜或反渗透膜设备，并将以上设备依次连接而成。

[0024] 中试期间，源水和产品水水质的检测由该水厂化验中心负责。实验情况如下：

[0025] 实验时间：共计 72 天。

[0026] 实验规模：400L/h。

[0027] 实验运行方式：24 小时连续运行，全自动控制，物理冲洗频率周期为 8 小时，冲洗流量为运行流量的 2 倍，持续冲洗时间为 2 分钟 /1 次，冲洗水水质为膜系统进水。

[0028] 源水情况：水温 15-31℃，电导率 220-300us/cm，总硬度 90-110ppm（以碳酸钙计），锑浓度 5-55ppb，pH 值 7.1-7.5。

[0029] 进膜压力：反渗透膜为 0.45-0.48MPa，或是纳滤膜为 0.35-0.38MPa；水利用率 65%（当系统中的两支膜管串联处理，实际生产设备水的利用率可达 90%）。

[0030] 产品水水质：反渗透膜处理后：锑浓度≤ 1ppb，电导率≤ 20us/cm；或纳滤膜处理后：锑浓度≤ 4ppb，电导率≤ 140us/cm；总硬度 40-60ppm（以碳酸钙计），pH 值 7.1-7.4，其它指标均符合国家标准《生活饮用水卫生标准》GB5749-2006。

[0031] 实验表明：采用本发明的纳滤或反渗透膜处理工艺来处理城市自来水锑污染，去除率高，处理效果非常稳定，还可减少膜的清洗次数，基本不受环境因素的影响。技术成熟，处理结果易于控制，自动化程度高，可完全实现全自动运行，运行成本低。

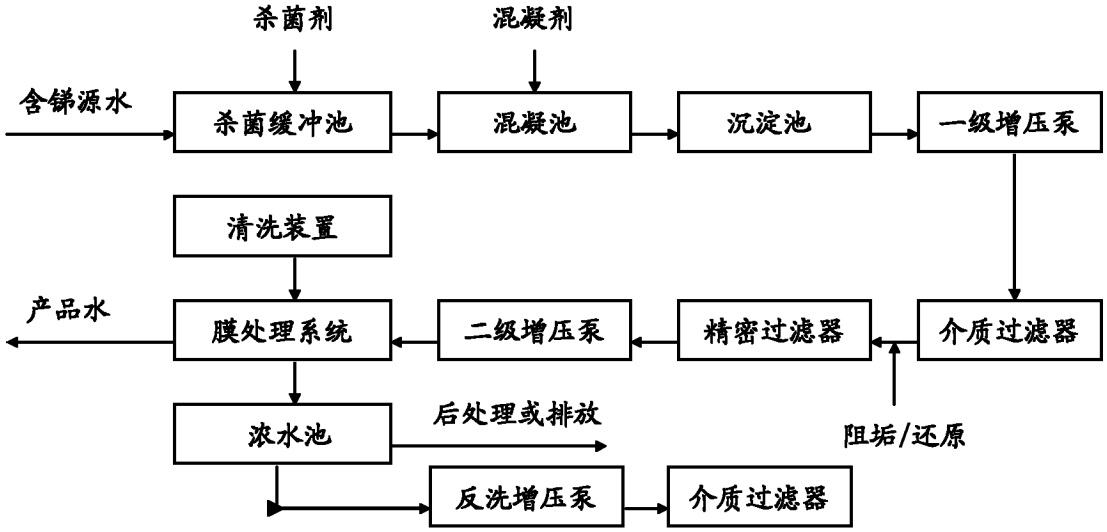
杀菌剂
混凝剂
含锑源水
杀菌缓冲池
混凝池
沉淀池
一级增压泵
清洗装置
产品水
膜处理系统
二级增压泵
精密过滤器
介质过滤器
浓水池
后处理或排放
阻垢/还原
反洗增压泵
介质过滤器

图 1