

# 胶团强化超滤 - 纳滤联用技术处理尾矿土壤洗脱液的工艺研究

彭忠利\*, 王春花

惠州学院, 化学与材料工程学院, 广东 惠州

收稿日期: 2021年12月17日; 录用日期: 2022年1月17日; 发布日期: 2022年1月26日

## 摘要

用螯合性表面活性剂淋洗重金属污染土壤, 重金属的去除效果显著。如何处理这类洗脱液以达到国家排放标准是螯合性表面活性剂能否大规模用于修复重金属污染土壤的关键因素之一。本文用胶团强化超滤 - 纳滤联用技术研究含螯合性表面活性剂的尾矿土壤洗脱液的净化工艺, 着重研究了跨膜压力和进料液pH值对超滤(纳滤)效果影响。结果表明, 在较高跨膜压力(跨膜压力大于0.2 MPa)下, 超滤(纳滤)渗出液中重金属离子含量和COD值比在低跨膜压力下低; 在较低的进料液pH值下(pH < 10.0)的渗出液中重金属离子含量和COD值比在较高进料液pH值下小。在实验条件下, 尾矿土壤洗脱液经超滤、纳滤后的出水的重金属离子(Cu<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup>、Cd<sup>2+</sup>、Pb<sup>2+</sup>含量)、COD、总氮、总磷及氨氮值可以达到GB3838-2002 V类水质的要求和GB18918-2002的一级A标准。

## 关键词

重金属废水, 螯合性表面活性剂, 胶团强化超滤, 纳滤, 治理

# Process Research on Treatment of Tailings Soil Eluent by the Combined Technology of Micellar-Enhanced Ultrafiltration-Nanofiltration

Zhongli Peng\*, Chunhua Wang

School of Chemistry and Materials Engineering, Huizhou University, Huizhou Guangdong

Received: Dec. 17<sup>th</sup>, 2021; accepted: Jan. 17<sup>th</sup>, 2022; published: Jan. 26<sup>th</sup>, 2022

\*通讯作者。

文章引用: 彭忠利, 王春花. 胶团强化超滤 - 纳滤联用技术处理尾矿土壤洗脱液的工艺研究[J]. 水污染及处理, 2022, 10(1): 46-53. DOI: 10.12677/wpt.2022.101007

## Abstract

Leaching heavy metal contaminated soil with chelating surfactant has a significant heavy metal removal effect. How to treat this kind of eluent to meet the national discharge standard is one of the key factors in whether chelating surfactants can be used to restore heavy metal contaminated soil on a large scale. In this paper, the purification process of tailings soil eluent containing chelating surfactant was studied by the combined technology of Micellar-Enhanced Ultrafiltration (MEUF) and Nanofiltration (NF), and emphatically the influence of transmembrane pressure and pH values of feed solution on ultrafiltration (nanofiltration) were discussed. The results showed that under higher transmembrane pressure (transmembrane pressure is greater than 0.2 MPa), the content of heavy metal ions and COD values in ultrafiltration (nanofiltration) permeate solution is lower than that under low transmembrane pressure, and the content of heavy metal ions and COD values in the exudate at lower pH values (pH < 10.0) of feed solution is smaller than that at higher feed pH values of feed solution. Under the experimental conditions, the content of heavy metal ions ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ), COD, total nitrogen, total phosphorus and ammonia nitrogen in the effluent of tailings soil eluent after ultrafiltration and nanofiltration can meet the requirements of GB3838-2002 Class V water quality and the First-Class A standard of GB18918-2002.

## Keywords

Heavy Metal Wastewater, Chelating Surfactant, Micellar-Enhanced Ultrafiltration, Nanofiltration, Treatment

Copyright © 2022 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

世界各地由于矿产的无序开发, 管理不规范, 导致矿山周边的土壤重金属含量严重超标。据统计, 目前中国重度污染的耕地近 6 千万亩, 导致稻米重金属含量严重超标[1]。化学淋洗法已经证明是能高效、彻底地去土壤中的重金属的方法。目前用作淋洗剂的主要有强酸、人工螯合剂、有机酸、表面活性剂及复合淋洗剂等[2]。螯合性表面活性剂既有螯合重金属功能, 又具有表面活性剂功能[3] [4] [5], 近年在化学淋洗重金属污染土壤上显示出明显优势[6] [7] [8], 一方面去除重金属效果好, 另一方面又可以采用表面活性剂胶团强化超滤技术回收表面活性剂。然而, 用螯合性表面活性剂淋洗重金属污染土壤后的洗脱液中重金属和表面活性剂含量很高, 如何处理洗脱液使之达到国家排放标准是一个急需解决的问题, 也是关系到螯合性表面活性剂能否工业化用于修复重金属污染土壤的关键因素之一。

目前对于重金属/有机物复合污染水体治理的技术主要有: 吸附、絮凝、光催化、零价铁基、人工湿地和膜分离等[9]。吸附法的优点是吸附剂材料来源广泛、成本低、操作简单以及吸附能力强; 然而, 它也存在一定的固有局限性, 如吸附材料难以再生以及所适用的 pH 范围有限等。絮凝是一种操作简便、成本低和效益高的技术, 但絮凝对复合污染物去除效果不理想。光催化氧化已经成为处理复合污染废水的研究热点之一, 但目前技术还停留在实验室阶段。零价铁(ZVI)去除废水重金属和有机污染物的能力也引起了广泛关注; 然而, 利用该技术处理水体污染物的研究大多数是在受控模式下进行的, 它的实际应用效果可能会受环境因素的限制和影响。人工湿地具有操作简便、投入量少和运营成本低等优点, 并且

植物和微生物协同净化废水的模式没有二次污染[10];但是,利用人工湿地净化废水的速率较慢,且植物和微生物对毒性化学物质较为敏感[11]。膜分离技术是利用选择性分离功能的膜材料来实现溶液中的不同组分分离纯化的技术,具有绿色节能的优点[12]。

根据待分离物质的大小,膜分离技术依次可分为微滤、超滤、纳滤、反渗透等。微滤是从液体混合物(主要是水性悬浊液)中除去尺寸 0.1~10  $\mu\text{m}$  的细菌和悬浊物质分离技术。一般将待分离液体置入压力 0.05~0.1 MPa 的过滤设备中。超滤是从液体混合物(主要是水溶液)中除去尺寸 5~50 nm 的溶质(如蛋白质、胶体和乳化油等),其工作压力一般为 0.1~0.5 MPa。纳滤能除去水溶液中尺寸为 0.5~5 nm 的溶质(如染料、表面活性剂和矿物质等)。纳滤要求的工作压力也较低,一般在 0.2~1.0 MPa 之间。反渗透技术能从水溶液中去除尺寸为 0.1~1 nm 的盐、金属离子及矿物质,其工作压力较大,一般需要在 1.0~10.0 MPa。采用膜技术处理废水时,一般是用微滤或超滤对废水作预处理,再用纳滤或反渗透进行深度处理。如超滤-纳滤联用技术能使轻微污染水体达到排放标准[13],或者对饮用水深度处理从而达到国家饮用水标准[14],而超滤-反渗透联用技术能使较严重复合污染水体达标[15]。

胶团强化超滤(MEUF)是一种表面活性剂和超滤相结合的技术,常用于处理重金属废水。在 MEUF 技术中,当溶液中的阴离子表面活性剂浓度大于临界胶团浓度(CMC)时,就会形成疏水基向内、亲水基朝向水相的胶团,重金属阳离子通过静电作用吸附在带电胶团表面,此时采用超滤膜来过滤废水即可高效地截留胶团及其吸附的重金属离子,并获得较大的渗透通量[16]。透过液可直接排放或者回用,浓缩液含高浓度表面活性剂和金属离子,可进一步处理、回收。然而,胶团强化超滤(MEUF)只对重金属离子含量较低的废水处理有效,对于重金属污染严重的废水处理效果并不理想。目前,MEUF-纳滤联用技术处理重金属污染严重或复合污染严重的水体的报道很少见。

本论文以螯合性表面活性剂溶液为淋洗剂,洗涤铅锌矿尾矿土壤产生的洗脱液为研究对象,利用洗脱液本身含有螯合性表面活性剂的特点,探讨用表面活性剂胶团强化超滤-纳滤联用技术净化洗脱液的工艺条件,以期获得达到国家排放标准的水质。

## 2. 实验部分

### 2.1. 材料

N-(3-十二烷氧基-2-羟基丙基)乙二胺三乙酸钠( $\text{C}_{12}\text{-ED3A3Na}$ ),自制;尾矿土壤洗脱液来自于用 0.1 mol/L 的  $\text{C}_{12}\text{-ED3A3Na}$  溶液洗涤惠州市龙门上仓铅锌矿尾矿库的土壤(固液比为 15:1)后,经离心分离得到的上层清液;将土壤洗脱液用中性滤纸过滤后,再稀释 1 倍得到超滤原液。浓硫酸、浓盐酸及浓硝酸为优级纯,从西陇科学股份有限公司购买;管式超滤膜和纳滤膜,截留分子量分别为 1000 D 和 100 D,均为聚醚砜材质,有效膜面积 0.32  $\text{m}^2$ ,美国 GE 公司产;其他化学试剂均为分析纯;实验用水为超纯水,青岛富勒姆科技有限公司的 FBZ2001-UP-P 超纯水机制备。进料液的 pH 值可以用 5% 的氢氧化钠溶液和 5% 硝酸溶液调节,溶液 pH 值使用 pHS-2F 精密酸度计(上海虹益仪器仪表有限公司)测量。

### 2.2. 超(纳)滤装置及超(纳)滤方法

实验所用的超(纳)滤装置为 BONA-GM-18 微滤超滤纳滤膜分离实验机(山东博纳生物科技集团有限公司),其工艺流程图见图 1。在每次超(纳)滤前都要开动实验机,用纯水清洗滤膜,试验后用清洗剂和纯水清洗滤膜,其膜通量至少恢复达到实验前 95%。超滤和纳滤均在一定压强和 pH 值下进行,进料液与渗出液的体积比为 10:7。将每次超滤后的渗出液汇集后,再用超纯水稀释 1 倍得到纳滤原液。每次超(纳)滤前后都取样测试。

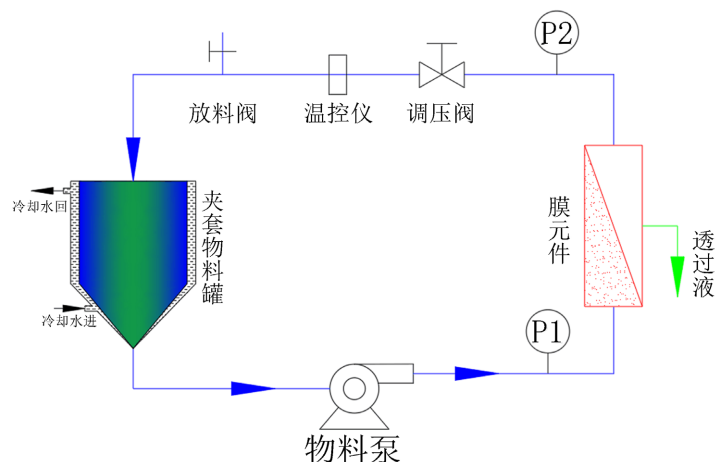


Figure 1. Process flow diagram of ultrafiltration (nanofiltration)  
图 1. 超(纳)滤工艺流程图

### 2.3. 测试方法

将待测量的原液(或进料液)和渗出液经浓硝酸酸化处理后,用 ICP-MS7800 电感耦合等离子体质谱仪(安捷伦科技(中国)有限公司)测试各金属离子浓度,同时以超纯水为试剂空白作对照实验。重金属离子的去除率按照公式(1)计算:

$$R_{M^{2+}} = \frac{c_f - c_p}{c_f - c_0} \times 100\% \quad (1)$$

上式中,  $R_{M^{2+}}$  分别表示金属离子的去除率;  $c_f$ 、 $c_p$ 、 $c_0$  分别表示进料液、渗出液以及试剂空白中各金属离子测试的浓度,单位为 mol/L。

化学需氧量(COD)值、氨氮值、总磷和总氮分别按 HJ828-2017《水质化学需氧量的测定重铬酸钾法》、HJ536-2009《水质氨氮的测定水杨酸分光光度法》测定、GB11893-89《水质总磷的测定钼酸铵分光光度法》测定和 HJ636-2012《水质总氮的测定碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法》测定。

## 3. 结果与讨论

### 3.1. 尾矿土壤洗脱液水质分析

尽管超滤原液是洗脱液稀释 1 倍后得到的,但它的重金属含量和有机物含量(如  $Zn^{2+}$ 、 $Pb^{2+}$  和  $COD_{Cr}$  含量分别为 35.8913 mg/L、17.1700 mg/L 和 4234 mg/L)等指标都远远超过了 GB18918-2002 一级 A 标准水质所规定的数值( $Zn^{2+}$ : 1.0 mg/L、 $Pb^{2+}$ : 0.1 mg/L 和  $COD_{Cr}$ : 50 mg/L)(表 1),水质污染严重。纳滤原液是超滤渗出液稀释一倍得到的,其水质参数仅少数达到了 GB3838-2002 V 类水质的要求,全部参数均未达到 GB18918-2002 的一级 A 标准,因此还需要对它作进一步处理。

Table 1. Stock solutions of ultrafiltration and nanofiltration and water quality parameters in related national standards (unit: mg/L)

表 1. 超滤、纳滤原液及国家标准规定的水质参数(单位: mg/L)

项目	$Cu^{2+}$	$Zn^{2+}$	$Cd^{2+}$	$Pb^{2+}$	$COD_{Cr}$	总磷 (以 P 计)	总氮 (以 N 计)	氨氮 (以 N 计)
超滤原液	1.7813	35.8913	0.2686	17.1700	4234	-	-	-

Continued

纳滤原液	0.7775	3.3325	0.0363	1.7050	119	-	-	-
GB3838-2002 V类水质	1.0	2.0	0.01	0.1	40	0.4	2.0	2.0
GB18918-2002 一级A标准水质	0.5	1.0	0.01	0.1	50	0.5	15	5

### 3.2. 跨膜压力对超滤效果的影响

图2显示,在超滤进料液pH值为10.68的情况下,除了在跨膜压力为0.1 MPa时超滤效果较差外( $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 和 $\text{COD}_{\text{Cr}}$ 的去除率分别只有49.33%, 69.28%, 76.34%和81.91%),在跨膜压力0.2 MPa至0.5 MPa范围内超滤效果变化不大,四种金属离子去除率都在在80%以上, $\text{COD}_{\text{Cr}}$ 去除率在96%以上。在有跨膜压力的条件下进行表面活性剂胶团强化超滤时,溶液会形成浓差极化,越靠近滤膜表面上的表面活性剂胶团浓度就越高;这些胶团会对膜孔造成一定堵塞,一般来说,随着压强越增大,堵塞就越严重,但是超过一定压强后,胶团在滤膜表面会形成一层较为紧实的堵塞层。这就可以解释为什么在0.1 MPa时超滤效果比较差,而在0.2 MPa至0.5 MPa范围内,超滤时各重金属离子和COD去除率变化不大的原因了。

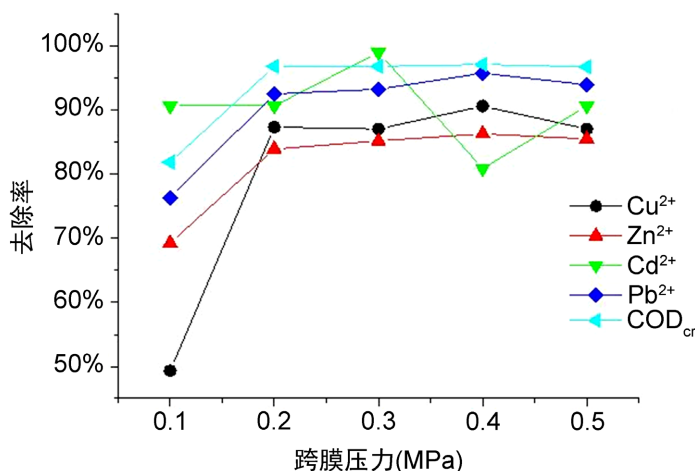


Figure 2. Influence of transmembrane pressure on ultrafiltration  
图2. 跨膜压力对超滤效果的影响

### 3.3. 进料液 pH 值对超滤效果的影响

在跨膜压力为0.1 MPa时,进料液的pH值较高时(如pH值为10.68和11.68时)的重金属离子和COD去除率均较差(图3),可能是ED3A类表面活性剂在pH值较高时其水溶性更好,导致其临界胶团浓度(CMC)变大,这样进料液存在较多的表面活性剂单体和较少的表面活性剂胶团,致使透过超滤膜的重金属离子和表面活性剂增多的缘故。

### 3.4. 跨膜压力对纳滤效果的影响

从表2可以看出,纳滤进料液pH值为10.68时,在较小跨膜压力0.15 MPa下纳滤效果较差,重金属离子和COD去除率较低( $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 和 $\text{COD}_{\text{Cr}}$ 的去除率分别只有82.0%、80.95%、51.72%、

96.70%和 89.33%); 在较跨膜压力下 0.3 MPa、0.4 MPa 和 0.60 MPa 下, 重金属离子含量和 COD 值去除率都相对较高, 重金属离子和 COD 的绝对值都在标准限值以内; 在 0.75 MPa 下, 除了  $Pb^{2+}$  的含量绝对值超过了标准限值, 其他重金属离子含量和 COD 值也都在标准限值之内。这说明, 跨膜压力对纳滤效果有一定影响, 这是因为在较高压力下, 纳滤膜会被压密, 重金属离子和有机物的透过率就会变小。

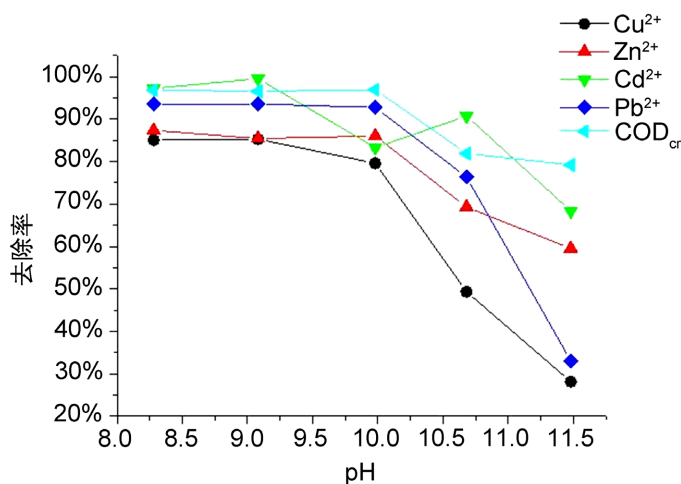


Figure 3. Influence of pH values on ultrafiltration  
图 3. pH 值对超滤效果的影响

Table 2. Influence of transmembrane pressure on nanofiltration  
表 2. 跨膜压力对纳滤效果影响

跨膜压力 (MPa)	渗出液重金属离子及 COD 含量(mg·L <sup>-1</sup> )					去除率/%				
	Cu <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Cd <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	COD <sub>Cr</sub>	Cu <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Cd <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	COD <sub>Cr</sub>
0.15	0.1400	0.6350	0.0175	0.0563	12.7	82.0	80.95	51.72	96.70	89.33
0.30	0.0538	0.1325	0.0075	0.0250	8.09	93.09	96.02	79.31	98.53	93.20
0.45	0.0188	0.0688	0.0100	0.0865	3.00	97.59	97.94	72.41	94.93	97.48
0.60	0.0113	0.0100	0.0025	0.0088	2.83	98.55	99.70	93.10	99.49	97.62

注: 进料液 pH 值为 10.68。

### 3.5. 进料液 pH 值对纳滤效果的影响

纳滤膜具有荷电性, 即根据离子的大小或电价高低而对离子进行分离。溶液的 pH 值会影响纳滤膜的荷电性, 这样在不同的 pH 值下, 纳滤效果就有差异了, 但是从实验结果看, 差异并不大。综合来看, 在 pH 值为 9.68 时, 纳滤的效果较好(表 3), 重金属离子和 COD 含量都达到了 GB3838-2002 V 类水质的要求和 GB18918-2002 的一级 A 标准。

### 3.6. 纳滤渗出液中总磷、总氮和氨氮值

表 4 为在不同跨膜压力和 pH 值下, 纳滤渗出液中总磷、总氮和氨氮值。可以看出, 即使溶液不在最佳 pH 值(9.68)下, 在跨膜压力为 0.45 MPa 和 0.75 MPa 下, 纳滤渗出液的总磷、总氮和氨氮值也达到了 GB3838-2002 V 类水质要求。

**Table 3.** Influence of pH values on nanofiltration**表 3.** 纳滤 pH 值对纳滤效果的影响

pH 值	渗滤液重金属离子及 COD 含量(mg·L <sup>-1</sup> )					去除率/%				
	Cu <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Cd <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	COD <sub>Cr</sub>	Cu <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Cd <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	COD <sub>Cr</sub>
11.68	0.1138	1.9460	0.0150	0.6563	17.9	85.37	41.61	58.62	61.51	84.96
10.68	0.1400	0.6350	0.0175	0.0563	12.7	82.0	80.95	51.72	96.70	89.33
9.68	0.0513	0.3075	0.0075	0.0013	10.1	93.41	90.77	79.31	99.93	91.51
8.68	0.0338	0.3163	0.0225	0.4738	12.6	95.66	90.51	37.93	72.21	89.41
7.68	0.0313	0.3313	0.0250	0.1525	8.9	95.98	90.0	31.03	91.06	92.55

注: 跨膜压力为 0.15 MPa。

**Table 4.** Total phosphorus, total nitrogen and ammonia nitrogen values of nanofiltration permeate solution**表 4.** 纳滤渗滤液总磷、总氮和氨氮值

膜分离条件		总磷(mg·L <sup>-1</sup> )	总氮(mg·L <sup>-1</sup> )	氨氮(mg·L <sup>-1</sup> )
跨膜压力(MPa)	pH			
0.15	10.68	0.088	4.05	0.040
0.45	10.68	0.088	1.13	0.027
0.75	10.68	0.14	0.84	0.014
0.15	7.68	0.14	3.51	0.014

## 4. 结论

对于超滤、纳滤来说, 跨膜压力和进料液 pH 值对超滤、纳滤效果有一定影响, 存在低跨膜压力下和高 pH 值下超滤(纳滤)效果相对差的现象, 这种现象在超滤时较为明显。含螯合性表面活性剂的矿山尾矿土壤洗脱液经过表面活性剂胶团强化超滤、纳滤后能够得到的出水水质(重金属含量、COD、总氮、总磷、氨氮值)达到了 GB3838-2002 V 类水质的要求和 GB18918-2002 的一级 A 标准, 说明胶团强化超滤-纳滤联用技术能有效处理含有表面活性剂的重金属废水, 具有一定推广价值。

## 基金项目

惠州市科技计划项目(2019SC0301036); 广东省农村科技特派员项目(KTP20200294)。

## 参考文献

- [1] 佚名. 中国耕地重度污染近 6 千万亩 湖南稻米镉超标 21 倍[EB/OL]. <http://news.sohu.com/20140427/n398861225.shtml>, 2014-4-27/2021-8-23
- [2] 高国龙, 张望, 周连碧, 等. 重金属污染土壤化学淋洗技术进展[J]. 有色金属工程, 2013, 3(1): 49-52.
- [3] Crudden, J.J. and Parker, B.A. (1995) N-acylED3A—A New Type of Surfactant with Chelating Properties. *International News on Fats, Oils and Related Materials*, **10**, 1132-1143.
- [4] 梁政勇, 叶志文, 吕春绪. 新型螯合性表面活性剂的合成[J]. 精细与专用化学品, 2004, 12(2): 18-19, 23.
- [5] Ferlin, N., Grassi, D., Ojeda, C., et al. (2008) Synthesis of Sugar-Based Chelating Surfactants for Metal Removal from Wastewater. *Carbohydrate Research*, **343**, 839-847. <https://doi.org/10.1016/j.carres.2008.01.015>

- 
- [6] Peng, Z. and Chen, H. (2018) Synthesis, Properties and Application of Novel Ethylenediamine Triacetate Chelating Surfactants. *Tenside Surfactants Detergents*, **55**, 135-141. <https://doi.org/10.3139/113.110548>
- [7] 彭忠利, 陈鸿雁. 新型 ED3A 类螯合性表面活性剂淋洗修复重金属污染土壤的研究[J]. 环境保护前沿, 2018, 8(1): 19-28. <https://doi.org/10.12677/aep.2018.81003>
- [8] Peng, Z., Chen, H., Li, Y., et al. (2020) Chelating Surfactant for the Removal of Heavy Metals from Wastewater and Surfactant Recovery. *Desalination and Water Treatment*, **206**, 229-234. <https://doi.org/10.3139/113.110548>
- [9] 徐舟影, 孟发科, 吕意超, 班宜辉, 刘建军, 曾海波. 抗生素与重金属复合污染废水处理的研究进展[J]. 环境科学研究, 2021, 34(11): 2686-2695. <https://doi.org/10.13198/j.issn.1001-6929.2021.07.01>
- [10] Garcia, R.A., Matamoros, V., Fontàs, C., et al. (2014) The Ability of Biologically Based Wastewater Treatment Systems to Remove Emerging Organic Contaminants: A Review. *Environmental Science and Pollution Research*, **21**, 11708-11728. <https://doi.org/10.1007/s11356-013-2448-5>
- [11] Zhang, D., Gersberg, R.M., Ng, W.J., et al. (2014) Removal of Pharmaceuticals and Personal Care Products in Aquatic Plant-Based Systems: A Review. *Environmental Pollution*, **184**, 620-639. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2013.09.009>
- [12] Cheng, X., Liu, Y., Guo, Z., et al. (2015) Nanofiltration Membrane Achieving dual Resistance to Fouling and Chlorine for Green Separation of Antibiotics. *Journal of Membrane Science*, **493**, 156-166. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.06.048>
- [13] 朱学武, 党敏, 甘振东, 等. 超滤-纳滤双膜工艺深度处理南四湖水中试研究[J]. 给水排水, 2018, 44(3): 28-32.
- [14] 车淑娟, 张彩云, 薛涛, 等. 超滤-纳滤双膜给水深度处理工艺中试试验[J]. 净水技术, 2017, 36(5): 63-66.
- [15] 桂双林, 麦兆环, 付嘉琦, 等. 超滤-反渗透组合工艺处理稀土冶炼废水[J]. 水处理技术, 2020, 46(9): 108-112.
- [16] 方瑶瑶, 曾光明, 黄瑾辉, 等. 胶团强化超滤法去除水中的镉离子[J]. 中国给水排水, 2009, 25(15): 18-20+24.