铜冶炼车间回用水分盐中试试验研究

刘永丰[1,2]，蒋国民[1,2*]，朱赞强[1,3]，颜鲜林[1,3]，桂俊峰[1]，刘锐利[1]

（1. 赛恩斯环保股份有限公司，长沙 410000；
2. 有色重金属污染治理装备湖南省工程实验室，长沙 410000；
3. 有色行业污染治理与装备工程技术研究中心，长沙 410000）

摘要：为实现废水的近零排放和资源化处理，采用“生物制剂与双碱法协同脱钙＋反渗透装置浓缩＋纳滤装置分盐＋电渗析装置浓缩＋蒸发结晶装置出盐”工艺处理某铜冶炼车间回用水. 结果表明，SO_4^{2-} 截留率＞99%，Na_2SO_4 浓水溶解性总固体（TDS）质量浓度达 179 g/L，NaCl 浓水 TDS 质量浓度达 150 g/L，浓缩液蒸发结晶后得到 Na_2SO_4 与 NaCl 产品盐. Na_2SO_4 达到 GB/T 6009－2014《工业无水硫酸钠》二类合格品要求，NaCl 满足 GB/T 5462－2015《工业盐质量标准》中一级标准. 解决了回用水浓水浓度低、Na_2SO_4 产品为杂盐等问题，为有色行业经济高效地处理高含盐废水奠定了工程化基础.

关键词：铜冶炼厂；回用水；纳滤分盐

中图分类号：TQ028.8；X703.1　　**文献标志码**：A

文章编号：1007-8924(2024)02-0157-08

doi：10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2024.02.020

有色冶炼废水主要来源于化学水处理站排水、冲洗废水、循环冷却水系统排污水、硫酸制备车间排水、厂区初期雨水及冲渣水排水等. 这些废水的含盐量高于工艺用水要求，且含有酸和重金属离子，属于高含盐废水.

目前多数有色冶炼企业采用超滤、纳滤、反渗透和电渗析等膜法组合工艺处理生产废水[1]. 郭磊[2]采用两段式 RO 装置处理铅锌冶炼企业高含盐废水. 刘峰彪等[3]对韶关冶炼厂的膜分离技术进行了研究. 上述膜法处理冶炼废水，均存在预处理效果差，对钙、镁、COD 去除率低，膜易结垢、堵塞等问题，且膜处理后得到的盐为杂盐，无法回收利用.

随着我国“碳达峰、碳中和”目标的提出，简单的固废处理模式已不能满足发展要求，高盐废水的处理势必要使水和盐都实现“资源化”. 将高盐废水中的混合杂盐进行高纯度分离将是未来高盐废水资源化的主要发展方向，目前应用最广泛的分盐工艺是变温结晶分盐和纳滤分盐[4]. 变温结晶分盐是最早期的高盐废水处理工艺，有热蒸发法（50～120 ℃）和冷热结合法（0～30 ℃）2 种形式. 热蒸发法通过控制蒸发温度及浓缩倍数来实现分盐[5]，先高温析出 Na_2SO_4，再蒸发析出 NaCl，蒸发终点可以根据三元水盐体系（$NaCl＋Na_2SO_4＋H_2O$）的相平衡关系[6－7]确定. 而冷热结合法是先低温析出 Na_2SO_4，再蒸发析出 NaCl. 纳滤分盐主要用于实现一价盐 NaCl 与二价盐 Na_2SO_4 的高效分离[8]. 纳滤膜是一

收稿日期：2023-06-06；修改稿收到日期：2023-10-28

基金项目：湖南省环保科研课题（HBKT-2022013）资助

第一作者简介：刘永丰（1985-），男，湖南娄底人，高级工程师，主要从事冶炼废水资源化和零排放处理研究. *通讯作者，E-mail：543825505@qq.com

引用本文：刘永丰，蒋国民，朱赞强，等. 铜冶炼车间回用水分盐中试试验研究[J]. 膜科学与技术，2024，44(2)：157－164.

Citation：Liu Y F，Jiang G M，Zhu Z Q，*et al*. Pilot test and research of desalination in recycle water in copper smelting workshop[J]. Membrane Science and Technology(Chinese)，2024，44(2)：157－164.

种孔径约为1～2 nm的功能性半透膜，对大分子物质或二价及多价离子具有截留作用[9]，截留率高达90%～99%[10]. 对于二元盐溶液，膜对 SO_4^{2-} 的截留率稍高，对 Cl^- 的截留率很低；浓盐水通过纳滤膜后，纳滤产水中主要含有NaCl，纳滤浓水中主要含有 Na_2SO_4. 对纳滤产水和浓水分别进行结晶处理，可以得到NaCl和 Na_2SO_4 单质盐[11].

本次中试试验以某铜冶炼硫酸车间回用水为研究对象，针对铜冶炼厂回用水膜法处理后浓水浓度低，蒸发结晶成本高、蒸发后得到混盐等特点，旨在通过纳滤分盐和电渗析浓缩工艺将回用水中的氯化钠盐和硫酸钠盐进行分离纯化和浓缩，得到NaCl与 Na_2SO_4 产品盐，实现废水的近零排放和资源化处理. 通过此次中试试验结果可优化工艺路线，论证回用水实现纳滤分盐及高倍数盐浓缩工艺的可行性，为后续工程应用奠定基础.

1　试验部分

1.1　研究设备

本次试验设备是由赛恩斯环保股份有限公司自制的模块化移动集装箱，其中生物制剂协同脱钙处理一体化设备为该公司开发的“生物制剂配合-水解-脱钙-絮凝分离”一体化新工艺. 反渗透＋高压纳滤膜浓缩分离系统中反渗透膜元件为美国杜邦公司的SW30HRLE-4040，纳滤膜为苏伊士环境集团的INDUSTRIALNF1 4040F35. 电渗析盐浓缩一体化设备中的均相电渗析膜堆为杭州水处理技术研究开发有限公司组装的浓缩膜堆，型号为DED-60-100，尺寸规格550 mm×1 100 mm，膜对数100对，有效膜面积50 m^2.

反渗透＋高压纳滤膜浓缩分离系统中，反渗透和纳滤中试设备组合方式示意图如图1所示.

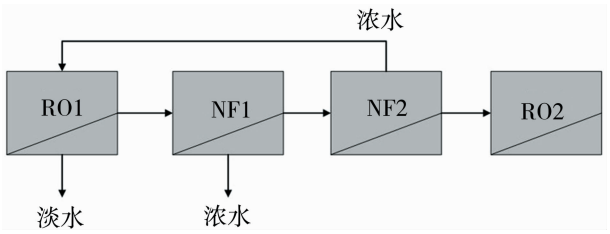

图1　膜浓缩分离系统中试设备组合方式

Fig. 1　Composition of pilot equipment for membrane concentration and separation system

1.2　试验工艺流程

本次试验研究的回用水通过采取“生物制剂配合-协同脱钙＋树脂吸附深度脱钙＋反渗透高压纳滤膜浓缩分盐＋电渗析浓缩＋蒸发结晶”工艺相结合，实现回用水盐浓缩分离及水回用. 总体工艺流程如图2所示.

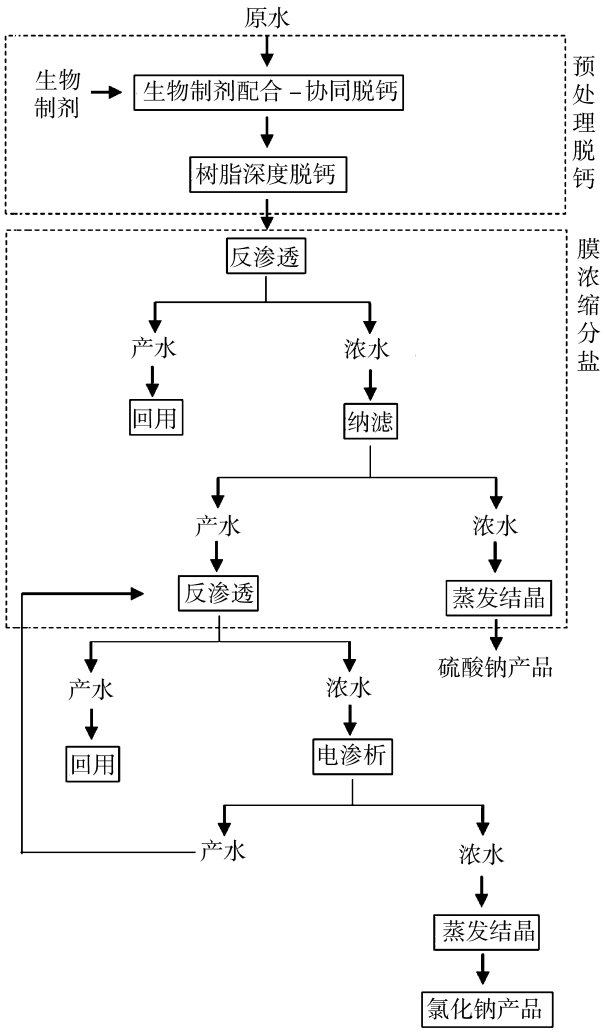

图2　中试试验总体工艺流程图

Fig. 2　General processing flow chart of pilot test

工艺流程说明：

铜冶炼车间回用水进膜系统前进行预处理脱钙，废水先进入生物制剂协同脱钙处理系统去除大部分 Ca^{2+}，出水经过树脂吸附深度除 Ca^{2+}，脱钙后液进入第一套反渗透预浓缩，第一套反渗透产水达标回用，浓水进入纳滤系统进行分盐，实现盐的浓缩和分离，纳滤浓水进入蒸发结晶系统得到 Na_2SO_4 产品，纳滤产水进入第二套反渗透装置进行浓缩，第二套反渗透装置的产水回用，浓水进入电渗析系统，电渗析将盐分进一步浓缩得到浓液（盐分质量分数>15%），电渗析浓液经蒸发结晶得到NaCl产品，

电渗析淡液回第二套反渗透系统循环进行再回收.通过上述总体工艺,实现废水的回用及 Na_2SO_4、NaCl 产品化开路.

1.3　试验原料

试验原料是某铜冶炼硫酸车间回用水,该股废水的主要污染物为 NaCl、Na_2SO_4、钙、镁、悬浮物和 COD.其具体废水水质指标如表 1 所示.

1.4　测定方法

本次中试试验主要检测方式分为 3 种,分别为便携式检测仪表、现场滴定分析以及送样对外检测.

表 1　某铜冶炼硫酸车间回用水水质

Table 1　Recycle water quality of sulfuric acid workshop in a copper smelter　质量浓度/(mg·L^{-1})

TDS	总硬度(以 $CaCO_3$ 计)	Na^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Cu	As	Pb
12 330	2 598	43 12.2	466	41.77	0.01	0.1	0.13
Cl^-	SO_4^{2-}	COD	F^-	Cd	Hg	Fe	
1 380.84	8 810	351	19.6	<0.01	<0.01	4.95	

1.5　相关数据处理

1.5.1　回收率的计算

回收率(%)计算公式如式(1):

$$回收率=\frac{产水量}{进水量}\times 100\% \tag{1}$$

式中:产水量为淡水出水量(L/h),进水量为进水水量(L/h).

1.5.2　反渗透脱盐率的计算

脱盐率(%)计算公式如式(2):

$$脱盐率=\left(1-\frac{V_{淡}C_{淡}}{V_{进}C_{进}}\right)\times 100\% \tag{2}$$

式中:$V_{淡}$ 为产水体积(L),$C_{淡}$ 为产水中的盐质量浓度(g/L),$V_{进}$ 为进水体积(L),$C_{进}$ 为进水中的盐质量浓度(g/L).

1.5.3　纳滤分盐效果计算

以 SO_4^{2-} 的脱盐率(%)表示纳滤分盐效果,SO_4^{2-} 的脱盐率的计算公式如式(3):

$$脱盐率=\left(1-\frac{V_{淡}'C_{淡}'}{V_{进}'C_{进}'}\right)\times 100\% \tag{3}$$

式中:$V_{淡}'$为产水体积(L),$C_{淡}'$为产水中的 SO_4^{2-} 质量浓度(g/L),$V_{进}'$为进水体积(L),$C_{进}'$为进水中的 SO_4^{2-} 质量浓度(g/L).

1.5.4　电渗析脱盐率的计算

脱盐率(ε,%)计算公式如下:

$$\varepsilon=\frac{(C_{in}-C_{out})V_{out}}{C_{in}V_{in}}\times 100\% \tag{4}$$

式中:C_{in}和 C_{out}(mol/L)分别是硫酸钠质量浓度(g/L);V_{in}和 V_{out}(L)分别是循环溶液的体积(L).

2　结果与讨论

本中试研究采取批次取样的方式,进行为期 25 d的试验研究,充分验证铜冶炼车间回用水预处理脱钙+膜浓缩分盐+电渗析+蒸发结晶工艺的可行性及稳定性.

2.1　生物制剂配合-协同脱钙处理系统

本中试研究采用的生物制剂为赛恩斯环保股份有限公司生产的专利产品:S-002 生物制剂.中试过程为连续进液,铜冶炼车间回用水按 1 m^3/h 进水量,向其中按 0.5 kg/m^3 加药量加入生物制剂,用质量分数为 30%的液碱调节 pH 值至 10.0,最后投加碳酸钠进行协同脱钙处理.碳酸钠投加量按钙离子摩尔量的 1.05 倍投加,投加量为 1.30 kg/m^3.分别对中试期间不同日期共 6 个批次的生物制剂协同脱钙系统进水和出水取样检测,分析生物制剂协同脱钙的钙离子脱除率稳定性.进出水中钙离子变化如图 3 所示.

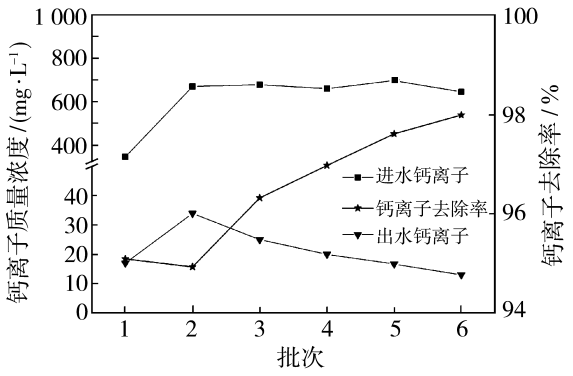

图 3　脱钙反应前槽与预处理后液 Ca^{2+} 变化情况

Fig. 3　Variation of Ca^{2+} before and after decalcification and pre-treatment

根据图 3 可知,回用水中钙离子质量浓度在 345～697 mg/L 之间,均值为 670 mg/L.经过生物制剂协同脱钙预处理后,钙离子质量浓度控制在 13～34 mg/L 之间,均值为 20.9 mg/L.该工艺对钙离子有明显的去除效果,其去除率均值为 96.48%.

2.2 树脂深度除钙

脱钙出水经树脂深度处理进行深度脱钙，脱钙树脂采用D113弱酸性阳离子树脂，再生方法为5%盐酸再生，5%液碱转型. 树脂深度除钙的过滤流速控制在10 m/h，分别对中试期间不同日期共6个批次的树脂深度除钙出水进行取样检测，硬度脱除效果如图4所示.

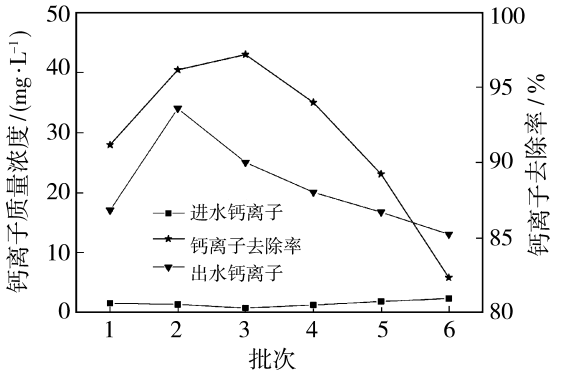

图4　回用水深度处理 Ca^{2+} 浓度变化情况

Fig. 4　Ca^{2+} concentration variation before and after recycling water advanced treatment

从图4可以看出，废水经过树脂深度处理后，Ca^{2+} 的质量浓度能保证低于2 mg/L，完全满足后续高倍数膜浓缩需求.

2.3 膜浓缩分盐系统

膜浓缩分盐系统包括反渗透系统和纳滤系统，回用水经脱钙处理后先进入反渗透预浓缩，反渗透浓水进入纳滤系统进行分盐，具体工艺流程见图5. 试验期间试验数据如表2所示.

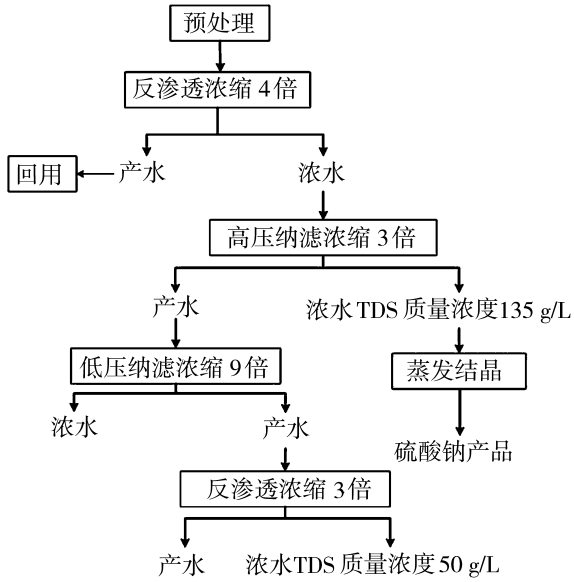

图5　反渗透浓缩-高压纳滤分盐工艺路线图

Fig. 5　Flow chart of desalination with RO concentration and high pressure NF

表2　反渗透＋纳滤处理出水水质

Table 2　Water output quality after RO ＋ NF treatment

样品名称	电导率/(μS·cm⁻¹)	Cl^- 质量浓度/(mg·L⁻¹)	SO_4^{2-} 质量浓度/(g·L⁻¹)	TDS质量浓度/(g·L⁻¹)
原水	13 460	1 380.84	8.81	12.33
反渗透浓水	49 300	7 646.05	19.67	53.58
高压纳滤浓水	55 100	2 577.34	120.47	135.14
高压纳滤产水1	21 700	9 610.83	ND	23.06
低压纳滤产水2	17 020	7 592.89	ND	11.24

由上述试验数据可知，高压纳滤可实现高倍数浓缩，浓水TDS质量浓度达135.14 g/L，高压纳滤产水 SO_4^{2-} 未检出，SO_4^{2-} 截留率大于98%以上.

2.3.1 反渗透稳定化运行结果

反渗透稳定化运行结果以反渗透脱盐率、产水水质及废水COD变化为考察指标，具体数据见表3.

由表3可知，反渗透的产水率控制在75%，产水TDS质量浓度远小于1 000 mg/L，COD、SO_4^{2-} 和 Cl^- 浓度较低，可满足回用要求；反渗透脱盐率为99.36%～99.87%；废水中COD有97.3%的COD富集在反渗透浓水中，2.7%的COD随淡水回用.

2.3.2 纳滤稳定化运行结果

纳滤稳定化运行结果以对 SO_4^{2-} 的截留率、纳滤浓液蒸发结晶后硫酸钠的品质、COD走向为考察指标，具体数据见表4.

由表4可知，稳定化运行期间：高压纳滤对 SO_4^{2-} 的截留率为99.27%～99.31%，Na_2SO_4 浓缩TDS质量浓度可达179.5 g/L；高压纳滤对COD有较好的截留率，61.1%～79.7%的COD富集在纳滤 Na_2SO_4 浓水中，20.3%～38.9%的COD随NaCl产水走向后段. 为了得到高品质的NaCl，对纳滤产水采用低压纳滤进行二次浓缩，二次纳滤处理效果见表5.

表 3　反渗透处理进出水水质

Table 3　RO inlet and output water quality

样品名称	Cl^- 质量浓度/(mg·L^{-1})	SO_4^{2-} 质量浓度/(g·L^{-1})	TDS 质量浓度/(g·L^{-1})	COD 质量浓度/(mg·L^{-1})	水量/m^3
第一批次					
反渗透进水 1	1 671.56	7.57	11.9	351	4
反渗透浓水 1	7 646.05	19.67	53.58	1 097	1
反渗透产水 1	67.86	0.14	0.02	10	3
第二批次					
反渗透进水 2	1 455.46	11.36	23.6	250	4
反渗透浓水 2	8 134.28	38.04	74.3	925	1
反渗透产水 2	55.46	—	0.2	9	3

表 4　高压纳滤处理进出水水质

Table 4　Input and output water quality for high pressure NF

样品名称	SO_4^{2-} 质量浓度/(g·L^{-1})	TDS 质量浓度/(g·L^{-1})	COD 质量浓度/(mg·L^{-1})	水量/m^3
第一批次				
纳滤进水 1	24.27	53.58	1 097	1
纳滤浓水 1	120.47	135.14	1 277	0.2
钠滤产水 1	0.22	17.15	534	0.8
第二批次				
纳滤进水 2	43.1	74.3	689	1
纳滤浓水 2	126.9	179.5	2 080	0.26
纳滤产水 2	0.40	14.7	189	0.74

表 5　二次纳滤处理进出水水质

Table 5　Input and output water quality for 2st NF

样品名称	Cl^- 质量浓度/(mg·L^{-1})	SO_4^{2-} 质量浓度/(g·L^{-1})	TDS 质量浓度/(g·L^{-1})	COD 质量浓度/(mg·L^{-1})	水量/m^3
二次钠滤进水	2 254.91	0.18	4.11	320	2
二次纳滤浓水	1 143.49	2.34	35	890	0.1
二级纳滤产水	2 313.41	0.07	2.48	290	1.9

由表 5 可知,二次纳滤对 SO_4^{2-} 的截留率为 63.05%.经过后二次纳滤膜能进一步截留 SO_4^{2-};废水中 COD 有 13.91%富集在二次纳滤浓水中,86.09%的 COD 随产水走向后段.

高压钠滤产生的 Na_2SO_4 浓液,进入蒸发系统经蒸发结晶得到 Na_2SO_4 产品,对 Na_2SO_4 产品进行成分分析,分析结果见表 6.

由表 6 可知,产品 Na_2SO_4 所有指标达到二类合格品要求,工程化可以通过流化床干燥等手段减少含水率,达到二类一等品的质量要求.

表 6　硫酸钠产品分析结果

Table 6　Sodium sulfate analysis result　　质量分数/%

项目	水分	白度	钙镁	氯化物	碱度	铁	不溶物	硫酸钠
指标	1.88	65.12	0	0.06	0.07	0.07	0.095	97.84

2.4　电渗析浓缩系统稳定运行结果

电渗析系统运行效果以 NaCl 浓缩倍数,电渗析浓液蒸发结晶后得到的 NaCl 产品品质、废水 COD 走向变化为考察指标,运行结果见表 7.

由表 7 可知,NaCl 浓液经过电渗析浓缩后可以实现高倍数浓缩,氯化钠 ED 浓水 TDS 质量浓度为 150.5 g/L;关注废水中 COD 走向变化,有 83.01%的 COD 富集 ED 浓水中,16.99%的 COD 随淡液返回前段.

电渗析产生的浓液进入蒸发系统经蒸发结晶后得到 NaCl 产品,对 NaCl 产品进行成分分析,分析结果见表 8.

表 7　电渗析处理后水质

Table 7　Water quality after electroosmosis

样品名称	Cl^- 质量浓度/(mg·L^{-1})	SO_4^{2-} 质量浓度/(g·L^{-1})	TDS 质量浓度/(g·L^{-1})	COD 质量浓度/(mg·L^{-1})	水量/m^3
氯化钠 ED 进水	15 699.26	0.15	11.72	2 084	0.6
氯化钠 ED 淡水	1 789.61	0.02	3.35	425	0.5
氯化钠 ED 浓水	80 702.76	1.86	150.5/112.4	11 250	0.1

表 8　氯化钠产品分析结果

Table 8　Sodium chloride analysis result　　质量分数/%

项目	水分	钙镁	硫酸根	不溶物	氯化钠
直接蒸干	0.32	0	0.01	1.48	98.20
排母液蒸干	0.38	0	0.01	0.30	99.31

由表 8 可知，NaCl 浓液直接进行完全蒸干，因浓液中含有少量 COD，从而导致产品的不溶物超标；模拟工业化设备的操作过程，在蒸发后半段去除结晶母液，取结晶进行蒸盐，最终 NaCl 产品指标满足 GB/T 5462—2015《工业盐质量标准》中日晒工业盐一级标准.

2.5　水平衡数据

根据全流程稳定运行期间的水量平衡数据与水质分析数据，根据企业硫酸车间废水的日废水量，核算出中试工艺全流程的水平衡如图 6 所示.

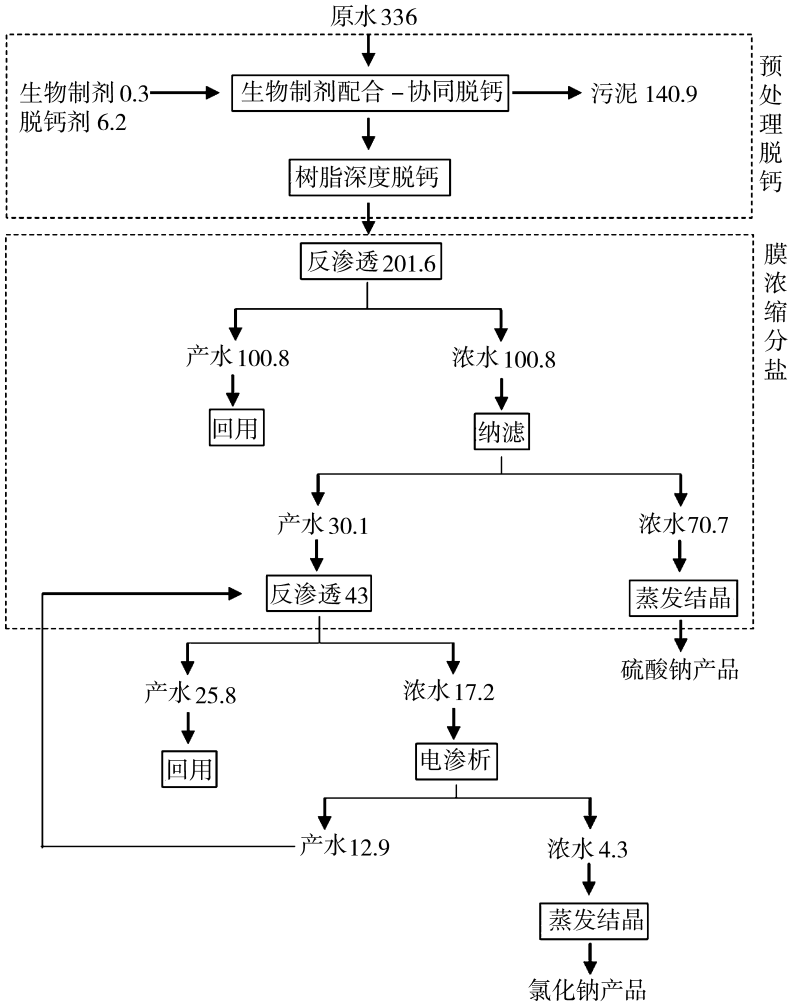

图 6　水平衡图(水量单位：t/d)

Fig. 6　Water balance diagram

2.6　稳定化运行期间运行成本分析

全流程稳定运行期间主要消耗的物资为药剂消耗、电耗及用水. 各处理系统运行成本如表 9 所示(不包括人工、设备维修费及折旧费,折合至总进水的的吨水处理单耗).

根据表 9 统计计算情况,通过对中试研究期间包括药剂费、电费及能耗等在内消耗分析,系统运行总成本约 18.68 元/m^3.

表 9　各系统运行成本估算

Table 9　System operation cost estimation

序号	名称	平均运行单耗	参考单价	运行费用/(元·m^{-3})
1	生物制剂	0.71 kg/m^3	2.0 元/kg	1.42
2	氢氧化钠(质量分数 32%)	5.64 kg/m^3	0.8 元/kg	4.81
3	盐酸(质量分数 32%)	0.5 kg/m^3	1.0 元/kg	0.50
4	脱钙剂	1.12 kg/m^3	1.8 元/kg	2.02
5	PAM	0.006 kg/m^3	11.0 元/kg	0.07
6	杀菌剂	0.008 kg/m^3	45 元/kg	0.36
7	阻垢剂	0.006 kg/m^3	40 元/kg	0.24
8	蒸汽	12 kg/m^3	0.2 元/kg	2.40
9	循环冷却水	2 t/m^3	0.2 元/t	0.40
10	电耗	12.67 kW·h/m^3	0.51 元/(kW·h)	6.46
	总计			18.68

3　结论

采用“预处理+反渗透+纳滤+电渗析+蒸发结晶”工艺处理铜冶炼回用水,实现了污染物的分离纯化和高倍数浓缩,预处理后回用水中 Ca^{2+} 质量浓度可稳定低于 2 mg/L,硫酸钠浓缩液 TDS 质量浓度达 179 g/L,氯化钠浓水 TDS 质量浓度达 150 g/L,蒸发结晶后得到 Na_2SO_4 和 NaCl 产品,Na_2SO_4 达到 GB/T 6009−2014《工业无水硫酸钠》二类合格品要求,NaCl 满足 GB/T 5462−2015《工业盐质量标准》中一级标准. 通过稳定化期间消耗分析,系统运行成本约 18.68 元/m^3.

本中试试验采用多种膜技术组合工艺,实现了铜冶炼车间回用水的回用及 Na_2SO_4、NaCl 产品化开路,得到高品质 Na_2SO_4、NaCl 产品,符合高盐废水中水和盐都实现“资源化”的趋势,在有色冶炼行业含盐废水资源化工程中具有很大的推广意义. 但本工艺膜浓缩分盐系统中,反渗透和纳滤中试设备组合流程长,设备投资成本高,建议后续对纳滤膜分盐率方面进行优化,缩短膜分离流程,降低投资成本.

参考文献:

[1] 陈国强, 周连碧, 田森林, 等. 有色冶炼高盐废水处理技术现状及展望[J]. 有色金属(冶炼部分),2013, 41(1): 1−6.

[2] 郭　磊. 某铅锌冶炼企业废水处理工艺及应用[J]. 有色金属加工, 2016, 45(3): 64−66.

[3] 刘峰彪, 杨晓松, 陈　谦. 有色冶炼工业废水膜法深度处理试验研究[J]. 有色金属:选矿部分, 2009(2):45−49.

[4] 孙小淇, 郝泽伟, 陈家斌, 等. 碳中和背景下高盐废水中盐分的高效分离和资源化[J]. 工业水处理, 2023, 43(2): 14−22.

[5] 熊日华, 何　灿, 马　瑞, 等. 高盐废水分盐结晶工艺及其技术经济分析[J]. 煤炭科学技术, 2018, 46(9): 37−43.

[6] Lu H J, Wang J K, Yu J, *et al*. Phase equilibria for the pseudo-ternary system (NaCl + Na_2SO_4 + H_2O) of coal gasification wastewater at T = (268.15 to 373.15) K [J]. Chin J Chem Eng, 2017, 25(7): 955−962.

[7] 黄　欣, 陈业钢, 苏楠楠, 等. 高盐废水分质结晶及资源化利用研究进展[J]. 化学工业与工程, 2019, 36(1): 10−23.

[8] Yan Z Q, Zeng L M, LI Q, *et al*. Selective separation of chloride and sulfate by nanofiltration for high saline wastewater recycling [J]. Sep Purif Technol, 2016, 166: 135−141.

[9] Al-alLawy A F. Zeta potential, effective membrane charge and donnan potential for TiO_2 NF ceramic membrane[J]. J Eng, 2018, 24(9): 21−40.

[10] 陈　静, 张　杰, 金　艳, 等. 纳滤-反渗透集成处理海水淡化浓盐水工艺研究[J]. 水处理技术, 2017, 43

(5): 108－113.
[11] 张栋强，陈彦安，李保胜，等. 纳滤-冷冻析硝工艺用于高盐废水中 Na_2SO_4 回收的研究[J]. 南京工业大学学报：自然科学版，2021，43(5)：553－559.

Pilot test and research of desalination in recycle water in copper smelting workshop

LIU Yongfeng[1,2], *JIANG Guomin*[1,2], *ZHU Zanqiang*[1,3], *YAN Xianlin*[1,3], *GUI Junfeng*[1], *LIU Ruili*[1]

(1. Science Environmental Protection Co., Ltd, Changsha 410000, China; 2. Hu'nan Engineering Laboratory of Nonferrous Heavy Metal Pollution Control Equipment, Changsha 410000, China; 3. Research Center of Pollution Treatment and Equipment Engineering Technology for Non-ferrous Industry, Changsha 410000, China)

Abstract: In order to realize Near Zero Emission and resource utilization in wastewater treatment, the reuse water from a copper smelting workshop was treated using a process involving biological agents, double alkali decalcification, reverse osmosis concentration, nanofiltration salt separation, electrodialysis concentration, and evaporation crystallization salt removal. The experimental result shows that the retention rate of SO_4^{2-} reaches $>$ 99%, the total soluble solids (TDS) of Na_2SO_4 in concentrated water reaches 179 g/L, and the TDS of NaCl in concentrated water can reach 150 g/L. After concentration and separation, Na_2SO_4 and NaCl salt product are precipitated, and Na_2SO_4 meets the requirements of Class II qualified product defined in GB/T 6009－2014 Industrial Anhydrous Sodium Sulfate, and NaCl meets the Class I standard defined in GB/T 5462－2015 Industrial Salt Quality Standard. This process solves the problem of low concentration in recycled concentrated water and removes the impurities in Na_2SO_4 products, providing bases for the cost-effective engineering treatment of high salty wastewater in the non-ferrous industry.

Key words: copper smelter; reuse water; salt separation with NF

大连化物所提出中空纤维炭膜超薄皮层调控新策略

近日，大连化物所节能与环境研究部膜材料工程研究组(DNL0906)任吉中研究员团队在中空纤维炭分子筛膜(中空纤维炭膜)方面取得新进展. 炭膜由聚合物前驱体在惰性环境中经过高温热解而成，具有优异的耐热和耐化学腐蚀的性能，以及丰富的超微孔结构，在气体分离方面具有非常大的应用潜力. 中空纤维膜前躯体在高温炭化过程中，其多孔支撑层容易塌陷，最终导致分离层厚度较大(15～50 μm)，增加了气体分子的传质阻力，因此，如何降低分离层厚度是发展高性能中空纤维炭膜的关键.

本工作中，团队在已有工作基础上(J. Membrane. Sci.，2020；Sep. Purif. Technol.，2020)，另辟蹊径，提出了一种新颖有效的制备超薄皮层中空纤维炭膜的方法，即利用高气体通量的多孔中空纤维膜作为前驱体调控炭膜结构，可以将皮层厚度减小到1微米以下，进而降低气体分子传质阻力，提升 H_2/CH_4 和 H_2/N_2 分离性能.

相关研究成果以“Carbon Molecular Sieve Membranes with Ultra-Thin Selective Skin Layer by Pyrolysis of Porous Hollow Fibers”为题，发表在 Small 上，同时被选入 Hot Topic(Carbon, Graphite, and Graphene). 该工作第一作者为 DNL0906 组盛鲁杰博士. 上述工作得到国家重点研发计划等项目的支持.

文章链接：https://doi.org/10.1002/smll.202309409

(中国科学院大连化学物理研究所官网)