

液膜技术分离含酚废水

舒仁顺 张月贞 刘瑜

张 勃 陶遵玉 陆雄镇

(上海环境保护科学研究所)

液膜分离技术是由美国的 N. N. Li 在 1968 年提出的^[1],以后逐渐形成分离科学上的一门新技术.迄今美、日等国相继开展了研究,主要用于回收稀溶液中的有用物质或除去废水中污染物质如无机重金属离子,有机弱碱弱酸等物质^[2,3,4,5].

液膜分离技术在废水处理中是具有发展前途的,它与溶剂萃取比较,有其独特之点.对于含酚废水,溶剂萃取后废水中残留酚浓度仍在 200—500ppm 左右,使用高效率的萃取剂 N-503 也只能降到 100ppm 左右.液膜分离技术能使萃取和反萃取在同一反应器内同时完成,使废水中酚从几千 ppm 迅速降低到 10ppm 以下^[6,7,8,9].它具有成本低,效率高,

除酚快的特点.

液膜技术处理含酚废水的机理如图 1 所示.

苯酚易溶于有机溶剂,能选择性渗透通过液膜进入内相,与 NaOH 反应生成酚钠,酚钠不溶于有机溶剂,不能返回扩散通过液膜而进入废水,这样废水中酚连续不断地渗透到内相来,从而富集在内相水中.所以液膜处理过的废水中残留酚浓度降到很低的水平.

一、液膜分离的过程

液膜分离技术的基本过程由四个部分组成:(1)乳浊液制备器;(2)乳浊液与废水接触处理器;(3)交流静电场破乳器;(4)玻璃棉过滤器.

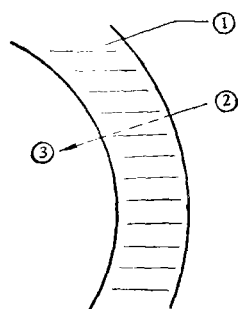


图 1 液膜乳浊液除酚机理示意图

① 液膜(有机溶剂+Span-80)

② c1ccccc1O 废水

③ 氢氧化钠水溶液(内相水)

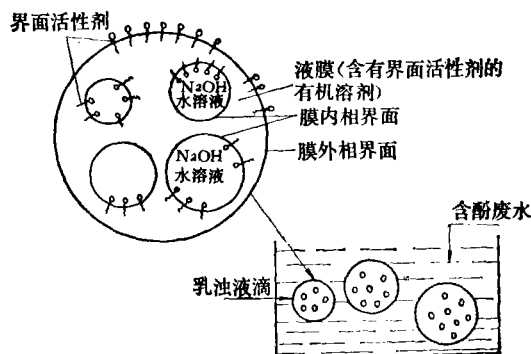
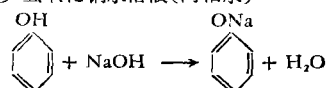


图 2 液膜处理含酚废水过程示意图

下图中 1 为乳浊液制备器,一般制备的方法是将 NaOH 水溶液滴加到剧烈混合的

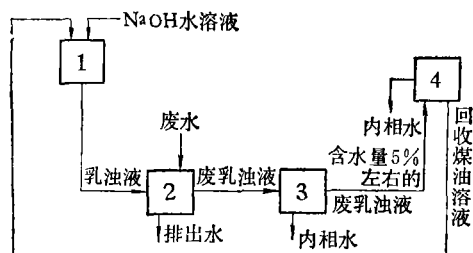


图3 液膜处理含酚废水流程示意图

1——乳浊液制备器 2——乳浊液与废水接触器
3——静电破乳器(电压在220V以下) 4——玻璃过滤器

有机溶液(内含界面活性剂)中,以形成油包水的乳浊液,乳浊液中小水滴直径约为 10^{-2} — 10^{-4} 厘米.剧烈混合有机溶液的方法有:(1)高速搅拌;(2)簧片哨超声或电超声.

将制备好的乳浊液引入接触器2的废水中,适当地地搅拌使之分散,这样就产生了许多乳浊液球滴,直径0.5—2.0毫米,如图2所示.有机溶液的液膜把废水和内相水滴隔开,其厚度仅有 $1-10\mu$,比通常固体膜厚小得多,当体系受到搅动时,由于有机溶剂中有界面活性剂,能使乳浊液球滴稳定,而不会破裂.乳浊液与废水接触一定时间后,停止搅拌,乳浊液球滴便迅速聚结成乳浊液层,然后和废水分开,由此达到了从废水中除去酚的目的.

将处理过的乳浊液通过交流静电场静电破乳器3,能除去乳浊液中95%的内相水.残留5%水的乳浊液继续通过装有玻璃棉的过滤器4,进一步油水分离,得到澄清的有机溶液回到乳浊液制备器1,重新制备乳浊液.

二、实验结果

1. 有机溶剂的选择

使液膜具有选择性渗透和一定的除酚速率就必须选择一个恰当的有机溶剂.据资料报导,采用由Exxon公司制造的“S100N”异链烷烃^[7]作为有机溶剂.我们根据国内石油产品种类,选择如下几种作为溶剂,对除酚率

表1 不同溶剂与除酚率的关系(室温21℃)

溶剂相	比重	除酚率(%)	试验条件
磺化煤油	0.79	98.7	配制含酚废水:约1000 ppm 界面活性剂含量:2% 外相:内相=2:1(体积比) 乳浊液相:废水相=1:2(体积比)
民用煤油	0.79	96.4	
特种煤油	0.79	97.7	
苯	0.879	97.4	接触20分钟后分析废水中残留酚含量,计算除酚率.
10号机油	0.863	未除酚	
石蜡油	0.845	67.2	
柴油	0.830	液膜被破坏	
白油	0.814	液膜被破坏	

进行了比较,试验结果如表1.

从表1中可看出磺化煤油、特种煤油、民用煤油、苯作为有机溶剂对除酚率都具有相似的效果.其中磺化煤油,特种煤油馏分狭小,所以选用来源广、价格便宜的民用煤油作为有机溶剂进行试验研究.

2. 界面活性剂的选择

使液膜具有好的稳定性和分离效率必须考虑界面活性剂的种类及其浓度.除酚的乳浊液型液膜,一定要选择油包水的界面活性剂.其H. L. B值应在3.5—6的范围内.选取了上海助剂厂生产的非离子型的界面活性剂.商品名为Span-80,即失水山梨醇油酸酯, $MOA_n (n=0, 0.5, 1, 2)$ 即十二醇聚己二醇醚、 $OP_n (n=2)$ 即烷基酚聚乙二醇醚.上述几种界面活性剂分别溶于煤油,制

表2 各种乳化剂性能比较

乳 化 剂	乳化性能	油 溶 性	乳浊液状况
Span-80	好	好	不转相
MOA_0	不好	不好	—
$MOA_{0.5}$	不好	不好	—
MOA_1	不好	不好	—
MOA_2	好	好	转相
OP_2	好	好	转相

成乳浊液后与废水接触,观察其乳化性能,油

溶性以及乳浊液的转相等现象。试验情况列于表 2。

从表 2 中可明显看出：只有 Span-80 能很好地溶解在有机溶剂中，乳化性能好，乳浊液与废水接触时无转相现象，接触后能较快分层，很快地达到分离效果。

Span-80 在煤油中加入量对废水的除酚率影响如图 4。

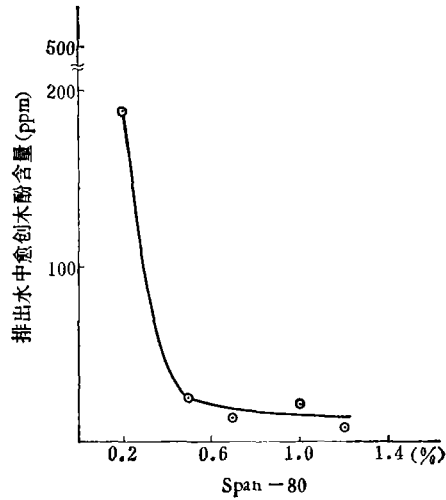


图 4 Span-80 含量与排出水中残留酚量的关系
(废水和乳浊液接触 20 分钟后分析废水中残留酚的含量)

试验条件

煤油/内相水 (体积比)	废水/乳浊液 (体积比)	NaOH 浓度	制乳浊液方法	废水起始含酚量
2:1	3:1	1%	簧片哨超声	499ppm

图中曲线表明，环境温度为 10℃ 左右，当 Span-80 在煤油中的含量达到 0.7 克/100 克以上，基本上具有相同的除酚效果。

3. 环境温度对除酚的影响

由于 Span-80 属于酯类，乳浊液内相中的 NaOH 可与液膜中 Span-80 发生缓慢的水解反应。因此在不同的环境温度下它与 NaOH 反应速率也不同，从而影响了除酚效率。我们分别选定在 28℃，18℃，10℃，三个环境温度下，考察温度对除酚率的影响，结

果列于表 4。

表 4 温度对除酚率的影响

废水中含酚量 (ppm)	反应时间 (分)	环境温度 (℃)	除酚率 (%)
1135	20	28	95.8
1185	20	18	97.8
533.3	20	10	98.8以上

由表 4 可见，在 20℃ 以上的环境温度下，水解反应速度加快，导致液膜破坏，降低除酚率。所以在液膜分离技术处理废水中，以 Span-80 作为界面活性剂的处理过程应控制在 20℃ 以下进行较为适宜。为了便于推广应用，需要探索热稳定性更好的界面活性剂。

4. 废水与乳浊液接触时间的影响

若将制备好的乳浊液以每分钟 100 转左右搅拌速度下与废水接触，搅拌接触时间与除酚率的关系如图 5 所示。

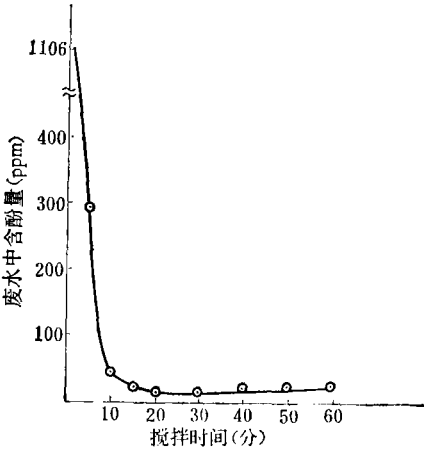


图 5 搅拌时间与废水中含酚量关系

NaOH 1% 油:水=5:4 (体积比) 搅速 2000 转/分
室温 16℃ Span-80 2%

从图 5 曲线看出，接触 20 分钟后可达到较好的除酚率，当搅拌一小时后则曲线稍有上升，除酚率有一些下降，表明乳浊液稳定性还是好的。在 60 分钟试验期间液膜无显著的破坏，仅有很少液膜破裂，使废水中酚含量稍有上升。

表 5 各种参数与除酚率的关系^[注1]

类别 试验序	搅拌时间 (分)	NaOH 浓度 (%)	Span-80 含量 ^[注2] (%)	相比(体积) 煤油/NaOH	搅拌速度 (转/分)	除 酚 率 (%)	环境温度 (°C)
1	0	0.5	1.0	1:1	1000	92.7	18
2	0	1	1.5	5:4	1500	97.0	18
3	0	2	2.0	5:3	2000	97.9	18
4	0	4	3.0	2:1	2500	97.4	18
5	10	0.5	1.5	5:3	2500	90.3	15
6	10	1	1.0	2:1	2000	96.7	18
7	10	2	3.0	1:1	1500	93.7	18
8	10	4	2.0	5:4	1000	19.5 ^[注4]	25
9	0 ^[注3]	1	2.0	2:1	1500	55.8	25
10	0	2	3.0	5:3	1000	97.2	26
11	0	4	1.0	5:4	2500	96.3	24
12	0	0.5	1.5	1:1	2000	49.8	25
13	0	0.5	3.0	5:4	2000	93.1	24
14	0	1	2.0	1:1	2500	97.7	25
15	0	2	1.5	2:1	1000	97.3	25
16	0	4	1.0	5:3	1500	32.6 ^[注4]	25

- 注 1. 试验废水为配制的苯酚水, 含酚量 1000ppm 左右。
2. Span-80 含量为煤油重量的百分比。
3. 搅拌时间为 NaOH 滴加完毕后继续搅拌的时间; 在实验过程中发现, 延长搅拌时间对乳浊液稳定性并无好处, 故改为 0。
4. 由于温度 25°C、4% NaOH, 使得 Span-80 水解, 除酚率低。

表 6 乳浊液的制备方法对除酚率的影响

程序	处理效率	废水种类	配制苯酚废水			愈创木酚废水 (上海新华香料厂)		
		废水浓度ppm	771.7	743.3	954.0	954.0	439.5	2392.2
	乳化方法		电超声加 簧片哨超声	簧片哨超声	高速搅拌	电超声加 簧片哨超声	簧片哨超声	高速搅拌
单级处理	出口水浓度 (ppm)		29.7	40.3	33.5	7.04	49.3*	205.2
	除 去 率 (%)		96.4	94.6	95.5	98.3	88.9*	92.3
两级处理	出口水浓度 (ppm)		3.0	2.6	2.1	<2	7.1	4.8
	除 去 率 (%)		99.7	99.7	99.8	>99.9	98.1	99.8

* 乳浊液与废水接触时, 搅速太慢, 没有充分接触。

5. 液膜分离技术处理含酚废水较佳参数的确定

为了获得除酚效率高、稳定性好的液膜乳浊液, 除确定组成液膜的煤油溶剂和 Span-80 界面活性剂外, 还有煤油相和 NaOH 溶液

相的比例, 界面活性剂含量及 NaOH 浓度, 搅拌速度及搅拌时间等因素都得综合考虑。为了减少实验次数, 我们采用正交试验法。选用上述五组变量通过除酚率来衡量。试验结果列于表 5。由表中结果表明, 制备液膜

乳浊液的较佳参数为:

- (1) NaOH 浓度为 1—2% 之间;
- (2) Span-80 含量 1.5% 以上, 3% 为最好。但考虑到成本选择 1.5% 为好;
- (3) 煤油相和 NaOH 内相体积之比为: 1:1, 5:4, 5:3, 2:1, 其除酚率无明显差异。为了使液膜厚些, 保证乳浊液稳定而不影响渗透率, 所以选择相比为 2:1;
- (4) 搅拌速度选为 2000 转/分;
- (5) 搅拌时间是 NaOH 水溶液滴加入油相完毕为止。

用正交法得到的较佳参数进行综合验证。当乳浊液与废水接触 20 分钟后, 除酚率(室温 20℃)能达到 97.8%, 证明上述各项参数是正确的。

6. 串级试验

根据上述的较佳参数, 分别对配制苯酚废水和新华香料厂的愈创木酚废水进行单级和向流两级试验, 其结果列入表 6。由表 6 数据表明, 两级处理除酚率均较高, 都达到 99% 以上, 废水中残留的酚浓度均在 7ppm 以下。

三、破乳——煤油溶液的回用

乳浊液中 Span-80 的煤油溶液的化学稳定性以及它们能否回用, 是液膜法处理废水能否在我国应用的关键。为了降低废水处理的费用, 就必须解决煤油溶液的重复使用和回收酚问题。我们不采用国外的废乳浊液焚烧的处理办法, 探索了电破乳法, 玻璃棉过滤法^[1]以回收煤油溶液。静电破乳及玻璃棉过滤出来的煤油溶液(内含 Span-80)重复制备乳浊液, 再处理新华香料厂的愈创木酚废水, 结果列于表 7。由表 7 数据说明, 经过多次回用, 煤油溶液(内含 Span-80)化学性能基本稳定, 排出废水含酚量都在 7ppm 以下, 除酚率均达到 99% 以上。由此可见煤油溶液的重复使用是可行的。并经测定, 排出废水中夹带的煤油均在 2ppm 左右(排放标准是

表 7 煤油*(添加界面活性剂)循环与除酚率关系

实验	除酚率(%)			废水中原始含酚(ppm)	处理后废水中含酚(ppm)
	一级	二级	总		
1	99.1	95.0		533.3	4.9
2	86.3	98.9	99.5	533.3	2.8
3	77.5	97.6	99.6	533.3	2.3
4	84.1	93.9	99.7	561.8	1.8
5	92.0	95.5	99.6	561.8	2.3
6	94.4	92.9	99.1	561.8	5.0
7	90.8	91.5	99.0	561.8	5.8
8	91.9	78.5	99.2	561.8	4.3
9	76.7	96.5	96.3**	561.8	20.9
10	90.5	97.6	99.2	561.8	4.3
11	83.5	98.0	99.3	561.8	3.9
12	52.0	98.4	98.9	561.8	6.3
13	79.9	97.5	99.3	561.8	3.9
14	59	—	99	561.8	6.3

试验中采用新华香料厂愈创木酚废水。

* 与废水接触过一次的乳浊液经静电场破乳和玻璃棉过滤后, 取 400ml 煤油(内含 Span-80)循环使用, 每次用 100ml 煤油制备乳浊液, 处理废水, 然后破乳使用。共做 14 次试验, 煤油约重复使用了六次。

** 因搅拌太慢与废水接触不好。

10ppm 以下)说明不会因夹带煤油而造成二次污染。

四、液膜传质机理的探讨

Cahn 和 N. N. Li^[8] 根据苯酚在水溶液中的解离常数, 推导了液膜分离体系的废水相和 NaOH 的内相水中的酚平衡关系:

$$[\text{总酚}]_{\text{废水相}} = \frac{[\text{总酚}]_{\text{内相水}} \times 10^{-4}}{1.28[N - (\text{总酚})_{\text{内相水}}]} \quad (1)$$

式中 N 为内相水的 NaOH 水溶液当量浓度。当 $N = 0.5$ (NaOH 2%), 碱利用率为 50%, 则 $N - (\text{总酚})_{\text{内相水}} = 0.5 - 50\% \cdot 0.5$, 即为 0.25, 则内相水中平衡酚浓度是废水中约 3,000 倍。这是液膜分离技术运用于废水处理的重要特点, 处理后的废水中污染物质浓度能达到很低水平。

若将人工配制的 1,000ppm 苯酚废水与各种浓度 NaOH 制备的乳浊液进行单级接触 20 分钟, 测得废水中残留的含酚量, 以及按式

(1) 计算废水中残留的平衡酚含量列入表 8.

表 8 液膜分离的单级效率计算

内相水 NaOH (%)	C (处理后废水残留酚 ppm)	C* [按(1)计算废水中平衡酚 ppm]	内相水 NaOH 克分子数/废水中酚克分子数	级效率 $\eta\%$ $(\frac{C_0 - C}{C_0 - C^*})$
0.5	66*	30	≈ 1.25	96
1	23*	5	≈ 2.5	98
2	15*	2	≈ 5.0	99
10	—	0.3	≈ 25	—

* 在废水与内相水体积比为 10 情况下几个试验数据平均值.

C_0 为起始废水中酚含量 1,000ppm.

由表 8 可以看出: (1) 单级液膜处理, 其级效率近于 100%, 即为一个理论级; (2) 内相水的 NaOH 浓度增大, 处理后废水中实测或按式(1)计算酚含量均有降低. 但 NaOH 浓度从 0.5% 增大到 1%, 废水中酚含量下降较大, 如继续增大 NaOH 浓度, 废水中酚含量下降得不显著, 而处理一克分子苯酚需要更多 NaOH 试剂. 一般选用内相水中 NaOH 克分子数比处理的废水中酚克分子数大 2—2.5 倍(即化学计算理论过量 100—150%)为适宜.

液膜分离体系的质量传递, 近似计算式为:

$$\frac{V}{\theta} (C_1 - C) = KF(\Delta C)_m \quad (2)$$

式(2)中 V 为废水体积; C_1, C 为废水中起始和某瞬时的酚浓度; F, θ 为废水和乳浊液接触面积和时间.

$$(\Delta C)_m = \frac{(C_1 - C_1^*) - (C - C^*)}{\ln \frac{(C_1 - C_1^*)}{(C - C^*)}} \quad (3)$$

式(3)中 C_1^*, C^* 为起始和某瞬时间内相水中苯酚平衡含量. 苯酚为弱酸在 NaOH 水溶液中, 一般都转化为酚钠, 其未转化的酚极低, 近似可取为零.

$$(\Delta C)_m = (C_1 - C) / \ln \frac{C_1}{C} \quad (4)$$

代入式(2)化简得:

$$\ln \frac{C_1}{C} = K\sigma\theta \quad (5)$$

$$\sigma = F/V \quad (6)$$

试验测得传质系数 $K\sigma$ 如表 9 所示.

表 9 液膜的传质系数

时间间隔 (分)	时间 (分)	C_1/C (ppm/ppm)	$K\sigma$ (分 ⁻¹)	备 注
0—5	5	1000/290	0.247	乳浊液中 Span-80 2%
5—10	5	290/49	0.340	NaOH 1%
10—15	5	49/19.7	0.180	油/内水=5:4
15—20	5	19.7/14.3	0.067	废水/内水=10
20—30	10	14.3/14.5		

表 9 中计算的 $K\sigma$ 值与一般液液萃取过程比较, 其传质系数较大, 因此液膜处理除酚速率高. 但是在废水中残留的酚含量接近平衡值时, 其除酚速率显著下降. 一般都采用二级或更多级处理, 使其两水相间保持一定酚浓度差, 因而得到的传递速率更快, 废水中残留酚含量更低的除酚效果.

参 考 文 献

- [1] Li, N. N. U. S. Patent 3,410,794 (1968).
- [2] Адоров, Л., Гришинко, А. С., Ланов, Ю. П., Неф-перераб нефхимия, 6, 49 (1977).
- [3] Strzelbicki, J., Charewicz W., Separation Science Technology, 13 (2), 141 (1978).
- [4] Li, N. N., Cahn, R. P., Savage, D. W., Ger. Offen. 2, 434, 590 (1975).
- [5] Kitagawa T., Nishikawa Y., Frankenfeld, J. W. & Li, N. N., Environ. Sci. Tech., 11 (6), 602 (1977).
- [6] Li, N. N., Cahn, R. P. & Shrier, A. L., U. S. Patent 3,617,546 (1970).
- [7] Li, N. N. & Shrier, A. L., Recent Development in Separation Science, 1, 175 (1972).
- [8] Cahn, R. P. & Li, N. N., Separation Science, 9 (6), 505 (1974).
- [9] Evans, D. F., Duffey, M. E., Lee, K. H. & Cussler, E. L., Colloid and Interface Science, 5, 119 (1976).
- [10] I. E. C. Fundamentals, 8 (4), 633 (1969).