

乳状液膜法处理含氨基 J 酸工业废水的初步研究

潘碌亭 朱亦仁

邓传芸

(阜阳师范学院化学系, 安徽阜阳 236032)

(合肥工业大学化工学院, 合肥 230009)

摘要 采用乳状液膜分离技术处理含氨基 J 酸工业废水, 研究了表面活性剂种类和浓度、流动载体种类、内相 NaOH 的浓度和外相酸度等因素对分离效率的影响。结果表明, 采用 LMA-1(3g/100ml 煤油)、TOA(2ml/100ml 煤油)和 10% NaOH 的液膜时, 分离效率可达 60% 以上; 油相多次重复使用时, 其分离效率基本不变。

关键词 乳状液膜, 氨基 J 酸, 废水处理。

氨基 J 酸是一种重要的染料中间体, 在其生产过程中会排出大量深褐色废水, 含有大量硫酸、硫酸盐及有机物, 直接排入下水道将会造成严重的环境污染。液膜法具有高效、快速、简便、节能等优点, 因而在许多工业领域内得到广泛的应用^[1], 近年来开始应用于有机废水, 如含酚废水的处理^[2], 处理氨基 J 酸工业废水国内迄今尚未见报道。笔者采用乳状液膜法来处理氨基 J 酸工业废水, 分离出废水中的有机物, 回收无机酸。

1 废水处理工艺流程

废水处理工艺流程如图 1 所示。

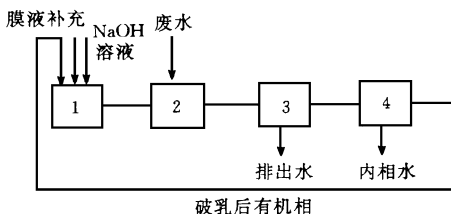


图 1 液膜处理含氨基 J 酸工业废水工艺流程

1. 制乳器 2. 乳液与废水接触混合器
3. 澄清器 4. 破乳器

废水和乳状液在接触混合器中均匀混合后流入澄清器中静置分层, 下层为废酸液可进一步综合利用, 上层乳液经破乳器破乳后将油相返回制乳器中重新制乳后复用, 破乳后的水相为浓缩的 J 酸盐可望回收使用。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

DS-1 型高速组织捣碎机(上海标本模型厂); pH S-2 型酸度计(上海雷磁仪器厂); 聚胺类表面活性剂 LMA-1(华南理工大学制); 正三辛胺(TOA), AR; 煤油, 工业品; 氢氧化钠(AR)。

2.2 实验步骤

(1) 制乳 将 LMA-1、TOA、煤油按一定比例加入 NaOH 溶液, 高速搅拌(3000—4000r/min) 3min 制得稳定的白色乳状液。

(2) 液膜分离 将乳状液按一定乳水比 R_{ew} (乳液体积 V_e /废水体积 V_w) 加入废水中, 慢速搅拌(300r/min) 使其充分接触, 每隔 5min 取静置分层后的下层水样分析。

(3) 破乳 将分离后的混合液静置分层, 将上层乳状液转入破乳器(自制, 见图 2)中, 用不锈钢片电极在 220V 电压下破乳可分离出有机相和内水相。

(2) 分析方法 OD:

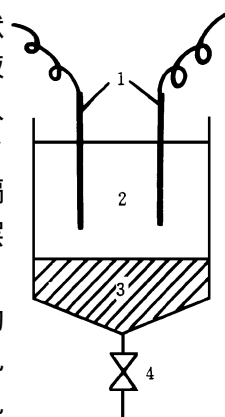


图 2 破乳器

1. 电极 2. 油相
3. 水相 4. 阀门

重铬酸钾法(快速法); 氨基值: 亚硝酸钠法

2.3 实验废水

采用南京化工厂排放废水, 水质如表 1 所示.

表 1 氨基 J 酸废水水质				
组成	$\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	$\text{H}_2\text{SO}_4/\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	氨基值/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	OD/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$
含量	140	600	4 000- 6 000	40 000

3 结果与讨论

3.1 表面活性剂对分离效率的影响

表面活性剂的种类和用量对液膜的稳定性和分离效率有很大影响. 本实验采用了 LMA-1、LMA-2、Span-80 等 3 种表面活性剂, 用量均为 4g/100ml 煤油, 载体 TOA 为 2ml/100ml 煤油, 从膜的稳定性和经济成本综合考虑, 经多次实验, 选定实验条件为: 油内比 $R_{oi}=1$, 乳水比 $R_{ew}=1/4$, 废水稀释度为 5, 实验结果如图 3.

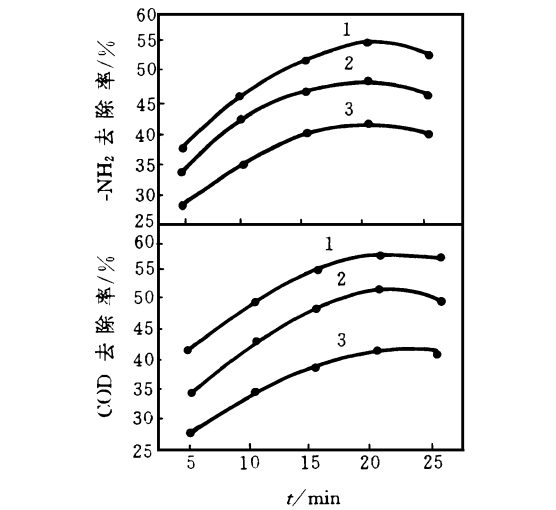


图 3 表面活性剂种类对分离效率的影响
1. LMA-1 2. LMA-2 3.Span-80

由图 3 可见, 使用 LMA-1 时分离效率较高, 而 Span-80 分离效率较差. 这是由于 Span-80 为酯类化合物, 在强酸性或强碱性条件下易水解^[3], 而使液膜破裂, 分离效果明显降低. LMA-1 和 LMA-2 为聚胺类非离子型表面活性剂^[4], 所形成的膜对酸碱的稳定性好, 故分离效率较高.

表面活性剂 LMA-1 的用量对分离效率的影响如图 4 所示, 实验结果表明当用量为 3g/100ml 煤油时分离效率最高, 这是由于 LMA-1 用量太少(2g/100ml 煤油) 时液膜薄, 稳定性差, 而用量过多, 膜变厚且粘度增大使扩散系数降低, 导致分离效率下降. 用 LMA-2 做表面活性剂也可得到同样结果.

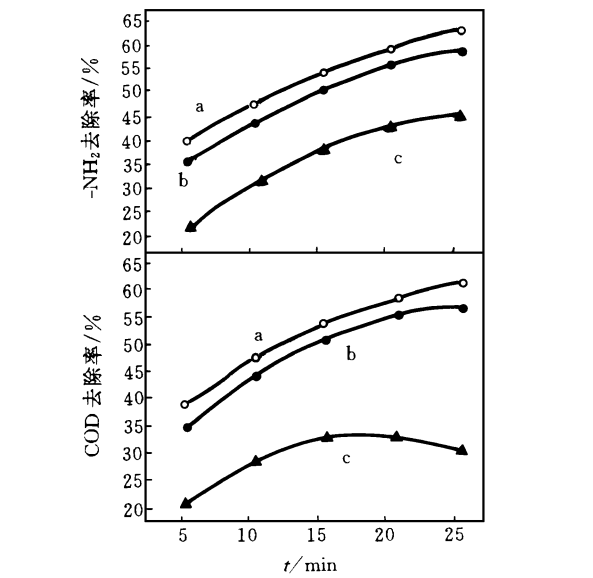


图 4 表面活性剂用量对去除率的影响
a. 3g/100ml 煤油 b. 4g/100ml 煤油 c. 5g/100ml 煤油

3.2 流动载体对分离效率的影响

流动载体的加入可以使离子有选择性地迁移, 大大提高分离效率. 选用载体的依据主要看该种载体能否与外相水溶液中待分离的物质形成配合物(萃取), 该配合物又能与内相试剂反应(反萃取), 生成的化合物浓缩于内相中, 从而使待分离的物质得到分离. 载体的种类对分离效果的影响见表 2. 实验条件: LMA-1 4g/100ml 煤油, TOA 2ml/100ml 煤油, NaOH 浓度 10%, 混合时间 15min, $R_{ew}=1/4$, $R_{oi}=1$, 稀释度= 5.

表 2 载体对去除率的影响/ %			
载体	TOA	TBP	TOA+ TBP(1/1)
OD	57	31	40
-NH ₂	58	33	41

由表 2 可知, TOA 为载体去除率最好,

TBP(磷酸三丁酯)最差,因TBP单独使用时密度($\rho=974\text{kg/m}^3$)与水接近,在水中溶解度大,使分离效率下降.

3.3 内相 NaOH 浓度对分离效率的影响

本实验以 NaOH 作解配剂,采用3种不同浓度的 NaOH 进行实验,实验结果如图5所示(实验条件同上),结果表明,NaOH 浓度为10%时分离效率最高.

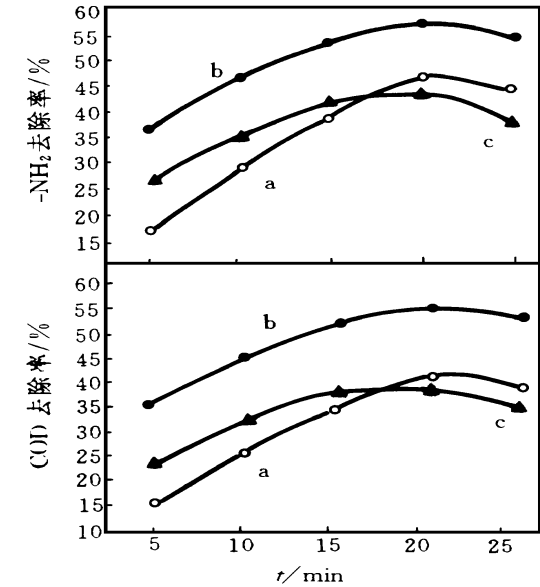
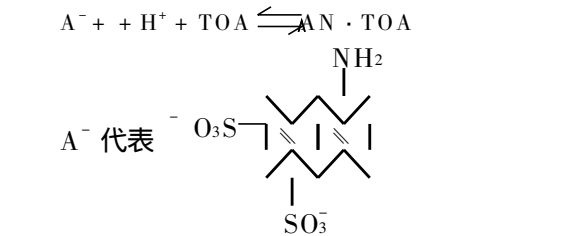


图5 内相 NaOH 浓度对去除率的影响
a. 5% NaOH b. 10% NaOH c. 15% NaOH

3.4 外水相的酸度对分离效率的影响

外水相的酸度对去除率影响很大,因为 A^- 与 TOA 在外相界面上进行如下反应:



增大 H^+ 浓度,有利于反应向右进行,使分离效果提高.实验结果见图6(其他条件同前).由图6可见,在 $pH=0.22$ 时,分离效率最好.实验用废水为强酸性($pH<1$),且有机物含量高,本实验中将废水稀释5倍进行处理,取得了较好的分离效果,为今后工业化生产提供依据.

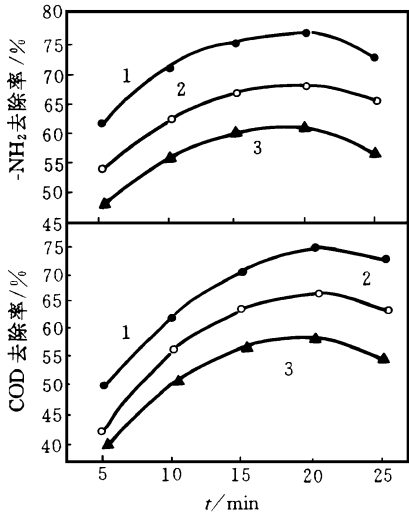


图6 外水相酸度对分离效率的影响
1. $pH=0.22$ 2. $pH=1.02$ 3. $pH=2.08$

3.5 电破乳后有机相的复用

为降低处理成本并减少二次污染,破乳后有机相应加以回用,对膜液重复使用进行了多次实验,结果见表3(实验条件同前),由表3可见,膜液多次使用后,分离效率与新乳液的分离效率基本相近,表明有机膜试剂可以循环使用.

表3 油相重新使用时对去除率的影响/%

项目	新乳	一次破乳后的乳液	二次破乳后的乳液	三次破乳后的乳液
OD	49	48	46.5	45
-NH ₂	57	56	55	53

4 结论

(1) 液膜法处理氨基 J 酸工业废水具有简单、高效、快速的优点,在本实验的条件下,可以得到较为满意的效果.

(2) 膜分离后的水相主要为稀硫酸(40%),可望做化肥厂原料或用于碱性废水的中和处理剂.破乳后的有机油相可回用重新制乳且分离效果基本不变,浓缩后的内水相可进一步回收氨基 J 酸,达到了综合利用的目的,不会造成二次污染.

参 考 文 献

- 1 王学松.化工进展,1990,(6):1
- 2 刘杰等.工业水处理,1994,14(3):20
- 3 鲁军等.化工环保,1993,13(5):258
- 4 万印华等.化工环保,1993,12(4):18

NO formation are discussed. The defects of De Soete fuel NO model are shown out through numerical calculation and theoretical analysis. Furthermore, after introducing the concept of "native oxygen concentration", the fuel NO formation rate is obtained by multi-component regression method.

Key words fuel NO, global reaction, native oxygen concentration, reaction pathway, multi-component regression.

Study on Treatment of Emulsified Oil Wastewater by Ultrafiltration Method. Wang Jingrong, Wu Guangxia et al. (Research center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100085): *Chin. J. Environ. Sci.*, **18**(4), 1997, pp. 53—55

In this paper, treatment of emulsified oil wastewater using chloromethylated polysulfone (MPS), polysulfone and chloromethylated polysulfone (PS/MPS), polyacrylonitril (PAN), polysulfone and condensation-polymerized product of phenolphthalein and dichlorodiphenylsulfone (PS/PD), polysulfone (PS) hollow fiber ultrafiltration membranes was studied. The influence of different factors, such as feed temperature, operating pressure and operating time on ultrafiltration performance, as well as recovery of the membrane property by cleaning procedure were investigated. The effect MPS, PS/MPS hollow fiber membranes treating emulsified oil wastewater is better. The oil content in the permeating liquid met the standard of production recycling water. The proper operating conditions were: temperature 50 °C, inlet pressure 0.12 MPa, exit pressure 0.10 MPa and cleaning agent 0.1 mol/L HCl.

Key words: emulsified oil wastewater, ultrafiltration, membrane, hollow fiber.

Study on Treatment of Textile Printing and Dying Wastewater with Facultative Aerobic Process. Guo Maoxin, Yu Ganshen et al. (Zhejiang Industrial Environmental Protection Design Institute, Hangzhou 310005): *Chin. J. En-*

viron. Sci., **18**(4), 1997, pp. 56—58

The trial's conclusion showed that the process has the advantage of lower electricity consumption, bearing high pH value, degrading some part of organic material and increasing the ability of biochemistry treatment. The result of pilot project showed that the pH value achieved 7.6—10.1 and OD concentration reached 894.0 mg/L in the effluent when the pH value was 8.8—12.5 and OD concentration was 1266.9 mg/L in influent. The removal rate of OD was 29.4%. The effluent quality was up to the GB8978-88 National Two-Grade Effluent Standard after the continued aerobic treatment.

Key words: facultative aerobic, textile printing and dying wastewater, treatment.

The Primary Study on Treatment of Amino-Acid from Waste Water Using Emulsified Liquid Membrane. Pan Luting, Zhu Yiren (Dept. of Chemistry, Fuyang Normal College, Fuyang 236032), Den Huan Yun (College of Chemical Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009): *Chin. J. Environ. Sci.*, **18**(4), 1997, pp. 59—61

In this article, emulsified liquid membrane separating was applied for purifying the wastewater from production of amino-acid. Influences of separation efficiency such as kinds and concentration of surfactant and carrier, the internal reagent NaOH concentration, the pH of external phase were studied. The results indicated that the separation efficiency is over 60% when the liquid membrane of LMA-1 (3g/100ml kerosene oil), TOA (2ml/100ml kerosene oil) and 10% NaOH was used. The separation efficiency do not change as the oil phase was reused for many times.

Key words: emulsified liquid membrane, amino-acid, waste water treatment.

Study on Conversion of Two Monitoring Concentration of Atmospheric SO₂. Zhang Deqiang, Yu Mengde, Kong Guohui et al. (South China Institute of Botany, Chinese Academy of