

研究报告

用膜分相从水相中除去油珠的研究

吴 秋 林

(清华大学核能技术研究所)

前 言

水相中夹带油珠在不少场合下会带来许多困难。例如,液液萃取时,水相夹带有机相会使级效率降低和有机溶剂的损失增加,也会给下一道工序(如蒸发浓缩、电解等)造成困难;电解液,电镀液中如夹带油珠会严重影响产品的质量;含油废水会严重地污染环境。因此,人们研究了很多方法以除去水相中夹带的油珠。

含油乳状液废水主要来自化工厂、炼油厂、机加工车间、油库、车库、油轮等。在废水除油方法中,除长时间澄清以减少含油量外,还发展了各种破乳方法(如化学、机械、电、热以及磁破乳^[1]等)以促使油微珠凝聚。也可使含油乳状液通过亲油填料床或亲油毡而使油微珠凝聚^[2],然后在重力作用下分离。另外也有人研究用超滤^[3]或用亲水纤维体过滤^[4]的方法来除去废水中的油珠。目前已经生产的各种油水分离器,大多数是按粗滤化过程进行油水分离。这类油水分离器的最大缺点是易堵,需要经常进行反冲或清洗。

近几年来,发展了一种新的分相方法,即膜分相。这种膜分相是利用多孔膜表面与乳浊液中两相的作用力不同而达到分相的目的。在液液萃取中,已有一些研究者^[5-7]应用疏水膜(如聚四氟乙烯、聚丙烯等)把有机相从混合乳浊液中分离出来。而应用一对分相膜(亲水膜-疏水膜)在萃取过程中进行连续

分相的研究也取得了一定的进展^[8-11]。因此,用膜分相来除去水相中夹带的油珠是一种可行的方法,它比其他方法具有设备简单、操作方便、经济耐用及生产能力大等优点。本文进行了这种新方法的基础研究。

实 验

图 1 为水中除油试验的示意图。出口水管可上下移动以调节混合室内的水位。亲水膜为经化学处理的尼龙超细无纺布(北京合成纤维厂出品),经化学处理后的尼龙无纺布,亲水性有了很大提高。膜纤维直径为 3—10 微米,膜孔径在 10—200 微米之间,厚度为 200 微米,过滤面积约 100 平方厘米。搅拌速度一般控制在 300 转/分。

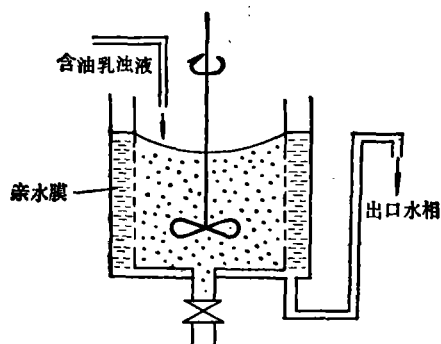


图 1 混合过滤除油试验示意图

混合室(可装料液约 270 毫升)预先注满清水,加煤油 10—20 毫升,在搅拌下加入含油乳浊液,调节出口高度以保持混合室内的水位。水相中含油浓度用浊度法(在 751 型

分光光度计上进行, 波长 700nm) 测定, 同时测定料液及出口水相的浊度就可得到相对的除油率。

取一定量煤油与一定量水在高速搅拌下制成乳状液, 然后用水依次冲稀, 测其浊度(光密度), 并绘制标准曲线。

出口浓度达到平衡的时间(即过滤液总体积)如表 1 所示。从表中可以看出, 当过滤液总体积为 750 毫升时, 已达到平衡。

表 1 “稳态”试验*

$V(\text{ml})$	10	250	500	750	1000	1250	1500
D	0.007	0.022	0.042	0.056	0.056	0.057	0.056

* 流速 $v = 3.3 \text{ ml/s}$; 料液光密度 $D_0 = 0.135$

另外, 在高倍显微镜下观察了料液及出口水相中油珠的直径分布情况。

结果和讨论

在 300 转/分的搅拌速度下, 油水分散体系中油珠(或水珠)直径一般不小于 50 微米, 因此, 用一对膜就能达到完全分相。这方面的工作可参考文献 [8] [10]。

本实验主要针对油珠直径在 10 微米以下的乳状液。实验结果列于表 2—8。在大多数情况下, 除油率 η 与停留时间 t 之间的关系可用下式表示:

$$\eta = 100 \cdot e^{-a/t^b} \quad (1)$$

式中 a 表示油珠在混合室中的凝聚速度及膜允许通过的最大油珠直径, 而 b 则表示油珠直径分布及膜两边压差的影响。

对(1)式连续取两次自然对数可得下式:

$$\ln(4.605 - \ln \eta) = \ln a - b \ln t \quad (2)$$

对各组数据用最小二乘法处理后求得系数 a 和 b (表 9), 处理中线性系数 r 都大于 0.99。在表 9 中同时给出了体系的一些物理性质: 水相粘度 μ 及水油界面张力 σ 。从表中可以看出, 系数 b 大致在 0.56—0.75 之间, 影响因素主要是制乳时间, 也就是油珠的粒度分布情况。通常是制乳时间越长, 油珠越细, 其粒度分布越窄, 则 b 值就越小。在相同的搅拌条件下, a 值主要与水相粘度和水油界面张力有关, 用最小二乘法处理所得数据(水相含酸者除外)可得下式:

$$a = 7.34 \times 10^5 \cdot \mu \cdot \sigma^{-3.3} \quad (3)$$

当水相为酸性时, 系数 a 小得多, 也就是说油珠凝聚速度快。处理仅有的两组实验数据后得到如下关系式:

$$a = 2.5 \times 10^5 \cdot \mu \cdot \sigma^{-3.3} \quad (4)$$

比较(3)和(4)可发现, a 与 μ 、 σ 的关系是相同的, 只是数值系数不同。其原因可能是由于氢离子的存在, 在油珠周围形成某种电场而加速了它们的凝聚速度。

表 2 除油试验 CY-1 结果*

No.	v (ml/s)	t (s)	D	C	η (%)	实验条件
1	0.5	500	0.006	1.5×10^{-3}	98.7	料液: 煤油-水 制乳: 10000rpm × 2min 预加煤油: 20ml 温度: 14℃ 搅拌速度: 300rpm
2	1.0	250	0.014	3.2×10^{-3}	97.2	
3	2.0	125	0.028	6.1×10^{-3}	94.7	
4	4.0	63	0.045	9.6×10^{-3}	91.7	
5	7.0	36	0.067	1.4×10^{-2}	87.8	
6	9.0	28	0.082	1.65×10^{-2}	85.7	
料液		0	0.645	1.15×10^{-3}		

* v 为流量; t 为乳状液在混合室的停留时间; D 为光密度; C 为水相中煤油的体积浓度; η 为相对除油率。(下同)

表 3 除油试验 CY-2 结果

No.	v (ml/s)	t (s)	D	C	η (%)	实验条件
1	0.43	580	0.029	6.8×10^{-5}	94.3	制乳: 10000 rpm× 5min 其余条件同 CY-1
2	1.0	250	0.046	9.9×10^{-5}	91.7	
3	2.0	125	0.080	1.6×10^{-4}	86.7	
4	4.0	63	0.112	2.2×10^{-4}	81.7	
5	7.0	36	0.138	2.8×10^{-4}	76.7	
6	8.0	31	0.151	3.0×10^{-4}	75.0	
料液		0	0.680	1.2×10^{-3}		

表 4 除油试验 CY-3 结果

No.	v (ml/s)	t (s)	D	C	η (%)	实验条件
1	0.5	500	0.014	3.01×10^{-5}	97.3	温度: 10℃ 其余条件同 CY-1
2	1.0	250	0.025	5.40×10^{-5}	95.3	
3	2.0	125	0.040	8.5×10^{-5}	92.6	
4	3.0	83	0.056	1.15×10^{-4}	90.0	
5	4.0	63	0.066	1.35×10^{-4}	88.3	
6	5.0	50	0.078	1.60×10^{-4}	86.1	
料液		0	0.649	1.15×10^{-3}		

表 5 除油试验 CY-5 结果

No.	v (ml/s)	t (s)	D	C	η (%)	实验条件
1	0.5	500	0.012	2.7×10^{-5}	97.5	温度: 28℃ 其余条件同 CY-2
2	1.0	250	0.019	4.4×10^{-5}	96.0	
3	2.0	125	0.032	7.0×10^{-5}	93.6	
4	4.0	63	0.050	1.05×10^{-4}	90.5	
5	7.0	36	0.065	1.34×10^{-4}	87.8	
6	7.5	33	0.070	1.44×10^{-4}	86.9	
料液		0	0.610	1.10×10^{-3}		

表 10 列出了几种不同料液及其过滤液在显微镜下观察所得到的油珠粒度分布情况。这些数据虽说可靠性还不够,但它至少告诉我们两点:一是过滤后油珠粒度分布向小直径方向移动;二是在过滤液中未发现 10 微米以上油珠。

从实验结果可以看到,除油率与液液界面张力关系很大,如在系统中存在表面活性剂而使界面张力降得很低,则除油率就很差。

在实验过程中发现,亲水膜会被油珠堵塞而降低通过能力,但在洗涤后能重复使用。

表 6 除油试验 CY-8 结果

No.	ν (ml/s)	t (s)	D	C	η (%)	实验条件
1	1.0	250	0.005	1.2×10^{-5}	99.2	料液: 煤油-水 (水相含 HCl, pH = 2.5) 其余条件同 CY-1
2	2.0	125	0.010	2.3×10^{-5}	98.6	
3	3.0	83	0.014	3.2×10^{-5}	98.0	
4	4.5	55	0.018	4.0×10^{-5}	97.5	
5	6.0	42	0.022	5.0×10^{-5}	96.9	
6	7.0	36	0.024	5.3×10^{-5}	96.7	
料液		0	0.94	1.6×10^{-3}		

表 7 除油试验 CY-9 结果

No.	ν (ml/s)	t (s)	D	C	η (%)	实验条件
1	0.40	625	0.041	8.8×10^{-3}	88.4	料液: 煤油-水 (水相含 0.025 N NaOH) 其余条件同 CY-1
2	0.70	360	0.068	1.4×10^{-4}	81.6	
3	1.10	225	0.091	1.8×10^{-4}	76.3	
4	2.00	125	0.130	2.6×10^{-4}	65.8	
料液		0	0.420	7.6×10^{-4}		

表 8 除油试验 CY-10, CY-11 结果

CY-10	ν (ml/s)	t (s)	D	C	η (%)	实验条件
1	0.2	1250	0.164	3.16×10^{-4}	83.4	料液: ~7%P204- 煤油-水温度: 20°C 其余条件同 CY-1
2	0.5	500	0.315	5.89×10^{-4}	69.1	
3	1.0	250	0.475	8.71×10^{-4}	54.3	
4	1.6	156	0.550	9.77×10^{-4}	48.7	
料液		0	1.150	1.9×10^{-3}		
CY-11	ν (ml/s)	t (s)	D	C	η (%)	实验条件
1	0.37	676	0.032	7.0×10^{-5}	93.9	料液: ~7%P204- 煤油-水 (水相含 HCl, pH = 2.5) 其余条件同 CY-10
2	0.8	313	0.046	4.9×10^{-5}	91.3	
3	1.4	179	0.086	1.7×10^{-4}	85.1	
4	1.8	139	0.095	1.9×10^{-4}	83.3	
料液		0	0.640	1.14×10^{-3}		

表 9 相关系数 α 、 b 及物性 $\mu \cdot \sigma$

实验	体 系	温度(°C)	制乳时间 (min)	b	α	μ (P)	σ (dyn/cm)
CY-1	煤油-水	14	2	0.75	1.95	1.15	50.6
CY-2	煤油-水	14	5	0.56	1.95	1.15	50.6
CY-3	煤油-水	10	2	0.73	2.60	1.30	51.0
CY-5	煤油-水	28	5	0.66	1.51	0.85	50.0
CY-8	煤油-HCl, pH = 2.5	14	2	0.75	0.52	1.16	54.4
CY-9	煤油-0.025N NaOH	14	2	0.75	15.60	1.40	30.1
CY-10	P ₂₀₄ -煤油-水	20	2	0.70	25.00	1.00	22.5
CY-11	P ₂₀₄ -煤油-HCl, pH = 2.5	20	2	0.73	6.21	1.23	26.2

表 10 油珠粒度分布

制乳时间 油珠直径 (μ m)	0.5(min)		2(min)		10(min)	
	料液	滤液	料液	滤液	料液	滤液
15—20	1	0	0	0	0	0
10—15	1	0	1	0	0	0
8—10	2	1	1	1	1	0
6—8	3	1	2	1	6	2
4—6	5	4	5	5	10	5
2—4	10	20	11	19	10	10
<2	17	48	17	50	72	48

结 论

1. 经化学处理的尼龙超细无纺布能作为亲水膜来进行膜分相。这种膜分相性能稳定,使用时间长。

2. 当油珠直径大于 10 微米时,用尼龙亲水膜经混合过滤可除去水相中的油珠。

3. 当油珠直径小于 10 微米时,乳浊液在混合过滤后可除去部份油珠。除油率与油珠粒度分布、两相物性(水相粘度及水油界面张力)、过滤压差、混合时间及膜孔径分布有关。

4. 用处理过的尼龙无纺布为亲水膜可制成简单而经济的水中除油装置以除去萃出口水相、电解液、电镀液及含油废水中夹带的油。

5. 膜易堵为本法最大缺点,本法不宜用于含有表面活性剂的乳浊液除油。

参 考 文 献

- [1] Kaiser, R. et al., *AIChE Symposium Series*, 68 (124), 115—126 (1971).
- [2] 黄盛蓉,环境保护, 5, 16(1982).
- [3] Canepa, P. et al., *Advances in Separation Science*, 1978.
- [4] Greenman, E. G. US. Pat. 3,494,863, 1970.
- [5] Tamara, S., *Kagaku Zokan (Kyoto)*, 78, 177—189 (1978).
- [6] Boyadzhiev et al., *J. Membr. Sci.*, 6 (1), 107—112 (1980).
- [7] Nord, L. and Karlberg, B., *Anal. Chim. Acta*, 118 (2), 285—292 (1980).
- [8] Mitrović, et al. 2nd Yug.-It.-Aust. Chem. Eng. Conf. Bled. Sept. 1980.
- [9] Mitrović and Wu Qiulin, 7-th Inter. Congr., CHISA-81, Prague, Sept. 1981.
- [10] Wu Qiulin, Doctor. Dissertation, Belgrade, 1982.

- [11] Mitrović and Wu Qiulin, 3rd Aust.-Yug.-It. Chem. Eng. Conf., Gratz, Sept. 1982.
- [12] Baszkin, A. et al., *J. of Colloid and Interface Sci.*, **43**, 190—202 (1973).

- [13] Baszkin, A. et al. *ibid*, 473—477 (1973).
- [14] Lenka, S. and Nayak, P. L., *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 1959—1964 (1982).

粉煤灰建材制品的放射性对居民的辐照

方 栋 李凤翔 田宜屯

徐凤刚

(清华大学核能研究所)

(水电部环境保护办公室)

由于任何来自天然环境的建筑材料都含有一定的天然放射性核素,因此,地球上几乎所有的人都接受了由建材中天然放射性造成的辐射,只是不同材料含有天然放射性的数量不同、引起的照射剂量不同而已。城市居民大多数时间在室内活动,随着工业的发展,工业废渣(尤其是粉煤灰)广泛被用来作为建筑材料,对居民的照射所占的比例也就比较大。那么,粉煤灰中天然放射性水平如何?制成建材会给人们带来多大的照射剂量?这是近年来人们十分关注的问题之一,也是粉煤灰资源进一步开发利用的一个重要问题。本文将简略介绍有关粉煤灰建材的放射性对居民的附加辐照。

一、粉煤灰中天然放射性核素含量

和一切天然物质一样,粉煤灰中的放射性来源于它所含的铀、钍和它们的放射性衰变子体,以及钾-40。因为非挥发性元素在燃烧过程中会进行富集,在粉煤灰中,这些放射性核素含量和在煤中比较大约要高2—5倍。表1给出了我国20余个大型燃煤电站所用的煤与粉煤灰的多元素中子活化分析结果的平均值和范围,以及国外有关煤、土壤、岩石的分析结果。由表1可见我国主要产煤地区煤的天然放射性核素含量比美国的要高一些,煤的天然放射性核素含量与花岗岩相近。

表2列出了某些国家不同建材中天然放

表 1 天然物质中天然放射性核素的含量

材料	地点	平均值(最小值—最大值)			参考文献
		K(%)*	U-238(ppm)	Th-232(ppm)	
煤 粉煤灰	中国	0.30(0.06—0.78)	5.13(0.3—17.1)	10.6(3.4—24.4)	
	中国	1.11(0.06—2.69)	13.5(5.4—47.8)	34.7(16.4—69.4)	
煤	美国西部		1.2	2.3	[1]
	美国东部		1.5	4.4	
	伊利诺斯州		1.5	2.1	
土壤	中国广东	0.68	2.1	8.4	[2]
	全世界平均值	1.1(0.49—2.9)	2.12(0.52—2.6)	6.4(1.5—12)	[3]
岩 石 花岗岩 砂 岩 页 岩	美国	2.6	4	12	[4]
		1.1	1.2	6	
		2.7	1.3	1.3	

* 天然钾中⁴⁰K的丰度为0.0118%