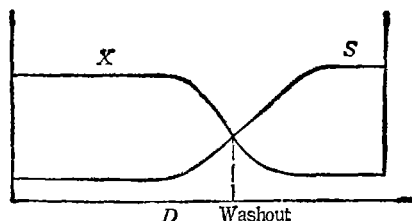
图 6 酚连续试验 $s-D$ 的关系

图 7 Washout 实际曲线与理论曲线的差别

结 论

1. 用活性污泥处理吡啶、酚、甲醇、噻吩、硫氰酸钠及其混合物是可能的, 如甲醇和酚处理效率均可达到 90%, 其中硫氰酸钠虽然单组分的处理效率低, 但与其他物质混合后, 效率能提高 2 倍。

2. 用活性污泥处理有机物质, 必须控制生化条件。如 pH 值、温度、浓度等。温度控制在 15—40℃; pH 值根据试验结果, 不同的物质控制在不同的值; 浓度不仅要控制有机物质, 而且也要控制营养物质、微量元素等物质。只有这样才能提高处理效率。

3. 通过试验确定关键参数。例如“稀释速度”是直接影响处理效率的重要参数之一, 也就是说通过试验必须确定 Washout 点。

4. 在试验阶段不可忽视分析方法的选定。

主要参考文献

- [1] Hamer, G., *Biological Wastewater Treatment*, pp. 1—29, EAWAG, Switzerland, 1981.
- [2] Hamer, G., *Acta Biotechnologica*, 1(2), 139—147 (1981).
- [3] Hamer, G., “Continuous Culture Kinetics and Activated Sludge Process” in *Proceedings of the 8th International Symposium on Continuous Culture of Microorganisms*, Porton Down, England, December, 1982.
- [4] Wilkinson, T. G. and G. Hamer, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 29, 56—57, (1979).

液膜法处理含锌废水中试报告*

邵 刚 执笔

(冶金部建筑研究总院环保所)

一、前 言

近年来国内外对液膜分离技术进行了广泛的研究, 作为一种新型的废水处理技术已受到人们的重视。本试验是在实验室试验取得的工艺条件和参数的基础上进行的。对电池厂的实际含锌废水进行了三个月连续性中试, 结果表明, 该含锌废水经两级液膜萃取后废水中的 Zn^{2+} 由 1000 ppm 左右降至 5 ppm

以下, 达到国家排放标准。破乳后的内相水中含 Zn^{2+} 30000 ppm 左右, 可返回生产复用。回收的膜相再用于制乳重复使用。该工艺基本上实现了闭路循环, 经济上较合理, 是一项有发展前途的废水处理新方法。

二、试 验 部 分

1. 工艺流程及设备

液膜法处理电池厂含锌废水的中试工艺

* 参加试验工作的有水室液膜组全体同志

流程如图 1 所示。原始含锌废水由高位槽 1 经管道过滤器 2 和流量计 3 进入液膜萃取柱 4，废水由柱体上部进入与乳液逆流混合接触，处理后的废水由底部流出放入贮水槽 5，经调 pH 后送至高位槽 6 进行二级液膜萃取。经两级处理后的废水再调 pH 后可排放或复用。配好的油膜相和内水相分别放入计量容器 7 和 8，用搅拌式制乳器 9 制乳，再由乳液高位槽 10 经管道过滤器 11 和流量计 12 进入液膜萃取柱 4，乳液自下而上到澄清段与水分离后排出再进入乳液高位槽 10 复用。当乳液内相浓度相当高不宜再用时，即放入废乳液槽 13，然后将废乳液放入高压电破乳器 14，接通高压电源 15 进行破乳，破乳后分

出的膜相组分再用于制乳，内相 ZnCl_2 溶液可返回生产复用。

搅拌柱由有机玻璃做成，总高 1496 毫米，总容积 12.7 升，有效萃取段高度 1060 毫米，容积 5 升，柱内径 80 毫米，整个有效萃取段被开孔的有机玻璃隔板等分成 12 段，隔板之间用三根不锈钢套管连接起来，柱体中心设一根搅拌轴，在各段中心位置装上搅拌叶片。在有效萃取段不同高度设置 6 个取样口。

2. 基本工艺参数

电池厂废水量 $10 \text{ m}^3/\text{d}$ ，其中含 Zn^{2+} 1000 ppm 左右（最高 1914 ppm，最低 137 ppm），pH 值 6.8 左右，其他杂质有淀粉和 MnO_2 等。

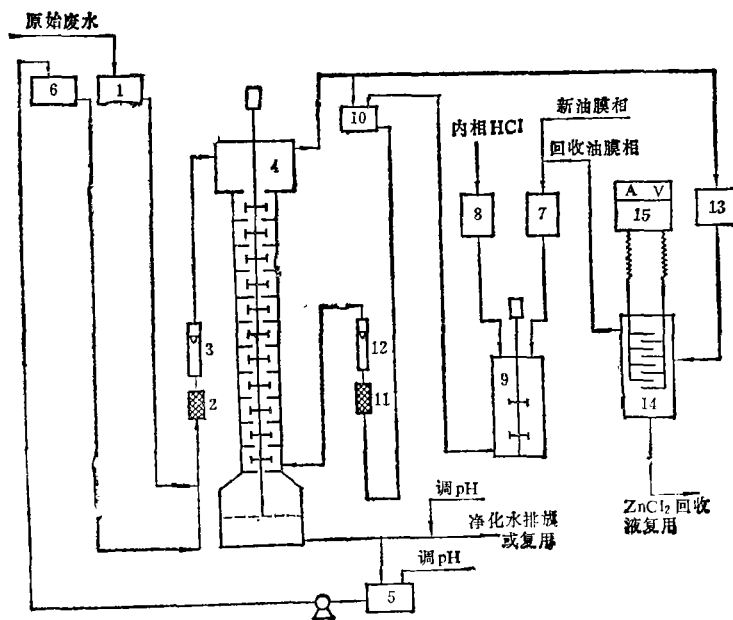


图 1 液膜法处理含锌废水中试流程图

1、6——高位槽；2、11——过滤器；3、12——流量计；4——液膜萃取柱；5——贮水槽；7、8——计量容器；9——制乳器；10——乳液高位槽；13——废乳液槽；14——电破乳器；15——电源

设备处理能力 废水 25—30 l/h；乳液 2—3 l/h；乳水比 1/10—1/20。

萃取柱搅拌速度 210—340 r/min

乳液组分 二(2乙基己基)磷酸即

D_2EHPA (P-204)，工业品，6%，丁二酰亚胺(上-205)，工业品，2.5—3.5%；煤油和中性油(9:1)，91.5—90.5%；内相 HCl，化学纯，2.0—2.5 N

油内比 $R_{oi} = 1$

制乳器搅拌速度: 2000—3000 r/min.

处理后出水: $\text{Zn}^{2+} < 5 \text{ ppm}$, 油分 $< 10 \text{ ppm}$.

回收内相: Zn^{2+} 30000 ppm 左右; $\text{Fe}^{3+} < 5 \text{ ppm}$; Pb 未检出; $\text{SO}_4^{2-} < 100 \text{ ppm}$; 不溶物 $< 100 \text{ ppm}$.

3. 分析方法

用原子吸收分光光度法测定样品中 Zn^{2+} 的浓度。

三、试验结果与讨论

1. 液膜渗透速率方程及总包传质系数

在液膜分离操作中, 其溶质渗透速率方程式可由下式表示:

$$\frac{dN}{dt} = D \frac{F}{L} \Delta C \quad (1)$$

其中 D ——传质系数, F ——液膜总有表面积, L ——液膜厚度, ΔC ——液膜两

侧溶质浓度差。

由于目前对液膜总表面积 F 和厚度 L 难以测定, 因此假定其总表面积与乳液体积 (V_e) 成正比, 其厚度与乳液的油内比 (R_{oi}) 成正比。考虑上述假定后对方程式(1)积分得。

$$\ln \frac{C_{in}}{C_{out}} = D' \frac{R_{ew}}{R_{oi}} t \quad (2)$$

其中 C_{in} 、 C_{out} 分别表示在时间间隔 t 内, 溶质在外水相中开始和终止时的浓度, R_{ew} ——乳水比 (即 V_e/V_w), R_{oi} ——油内比 (即 V_o/V_i), D' ——总包传质系数。

按照上述方法测定 Zn^{2+} 在液膜中的总包传质系数, 试验结果列于表 1 中。

由表 1 可见, 总包传质系数随着外水相的 Zn^{2+} 浓度增加而减少, 这是由于当浓度过高时, 乳液组成不变而影响传质的因素已发生较大变化, 因此应随之改变乳液的配方或分两级处理更为合适。

2. 搅拌柱的搅拌强度与除锌效率的关系

表 1 总 包 传 质 系 数

起始浓度 C_{in} (ppm)	终结浓度 C_{out} (ppm)	时 间 t (min)	乳水比 R_{ew}	总包传质系数 D'	乳 液 组 份
132.0	6.5	10	0.10	3.01	上-205, 2%, P204, 6%; 煤油+中性油 92%; 内相 HCl, 2N; $R_{oi} = 1$
356.8	38.0	10	0.10	2.32	
387.5	45.0	10	0.10	2.07	
712.5	47.5	10	0.10	2.71	
945.0	187.5	15	0.15	0.72	
1130.0	332.5	10	0.10	1.22	
1570.0	670.0	12	0.08	0.89	

试验发现, 在一定范围内搅拌强度与除锌效率成正比 (图 2), 这是由于搅拌剧烈会使乳液颗粒分散均匀, 表面积增大有利于传质所致。但搅拌速度过高, 会使乳液滴破碎, 除锌效率下降。所以搅拌强度必须控制在一定范围内。另外搅拌强度也影响萃取柱的生产能力。因此应综合考虑各种因素选择最佳搅拌强度。

3. 乳水比及乳液滞留量与除锌效率的关系

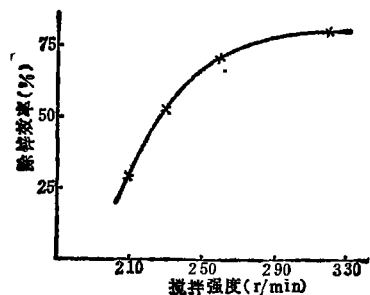


图 2 搅拌强度与除锌效率的关系

不同乳水比的除锌效率如图 3 所示。随

着乳水比的增加,除锌效率也随之提高。显然这是由于乳液量的增加,提供了更大的膜表面积和增加内相 HCl 量有利于反萃取所致。当然乳水比过大,效果会变差且不经济,所以权衡除锌效率和经济性后,应尽量选择较小的乳水比。

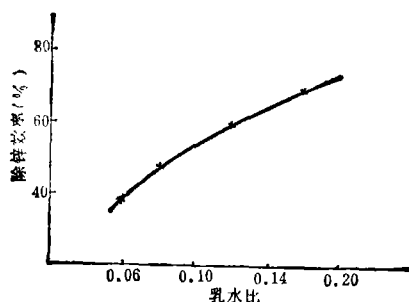


图3 乳水比与除锌效率的关系

乳液在柱中的滞留量(存留分数)也直接影响除锌效率,滞留量与柱子的塔板孔径和搅拌强度有关。图4表示出滞留量对除锌效率的影响。由图4看出,随着柱中乳液滞留

量的增加,除锌效率也相应提高,但滞留量太高时,乳液分散情况变差出现结团,反而不利于传质使除锌效率下降。

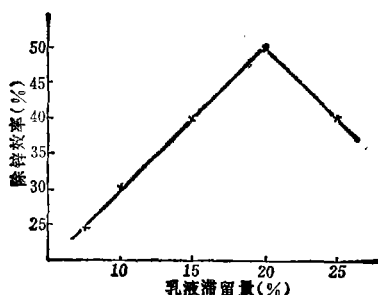


图4 乳液滞留量对除锌效率的影响

4. 柱高与除锌效率的关系

试验从搅拌柱不同高度取样,测定结果示于表2。由表2看出,搅拌柱在废水入口附近传质速度很快,效率相当高。但随着柱高增加,除锌效率增加较慢,这可能是由于外水相 pH 已下降到接近 2,对传质不利,试验曾在柱体中部加碱调 pH = 3,除锌效率显著上升,故在处理过程中控制 pH 值显然很重要。

表2 搅拌柱不同高度的除锌效率

项 目 组 别		原水 Zn^{2+} (ppm)			出水 Zn^{2+} (ppm)			净化效率 (%)		
		1	2	3	1	2	3	1	2	3
柱 体 高 度	160mm	356.8	712.5	1460.0	146.0	176.0	981.3	59.1	75.3	32.8
	320mm	356.8	712.5	1460.0	81.0	94.0	946.3	77.3	86.8	35.2
	480mm	356.8	712.5	1460.0	35.0	58.0	875.0	90.2	91.9	40.1
	640mm	356.8	712.5	1460.0	28.0	38.0	757.0	92.2	94.7	48.2
	800mm	356.8	712.5	1460.0	24.0	38.0	670.0	93.3	94.7	54.1
	960mm	356.8	712.5	1460.0	19.0	26.0	585.0	94.7	96.4	59.9

5. 塔板孔径与处理能力的关系

搅拌柱的稳定操作应当是废水和乳液的流量稳定,乳液在柱中的滞留量一定,分离区乳水界面一定,不产生液泛现象,且连续稳定地保持较高的除锌效率。影响稳定操作的因

素主要是流体的特性(如比重差、界面张力等),操作条件(如搅拌强度、处理时间等)及设备结构等。

试验观测了塔板孔径与处理能力之间的关系(表3),由表3看出,孔径愈小处理能力

表 3 不同塔板孔径的允许最高转速及处理能力

塔板孔径 mm	30	34	45	混合型*
允许最高转速 r/min	210	260	340	260
乳液提升情况	正常	正常	良好	不良
处理能力 l/h	20	25	>30	20

* 混合型塔板是用孔径为 30、34、45 毫米塔板各 4 块,沿柱体自上而下顺序排列。

愈低。采用孔径为 45 毫米的塔板处理能力最大。

6. 中试一级连续运行期间的除锌效率

按已定的配方对电池厂废水进行中试连续运行,运行期间的数据归纳于图 5。

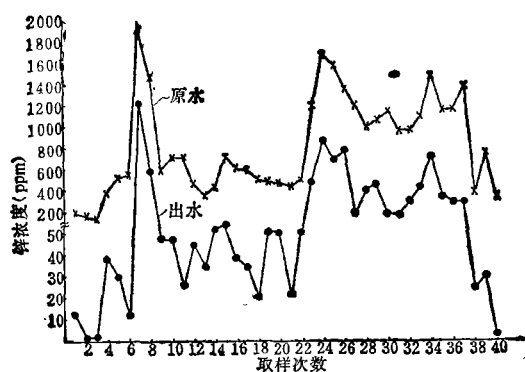


图 5 一级连续试验期间原水和出水中锌浓度变化

由图 5 看出,原水含 Zn^{2+} 在 1000ppm 以下时,净化效率大都在 90% 以上,超过 1000 ppm 效果会明显下降,这是由于使用的乳液一般都循环 2—4 次,对高浓度含 Zn^{2+} 废水不适应。

7. 两级逆流液膜萃取试验的除锌效率

采用两级逆流液膜萃取进行连续除 Zn^{2+} 试验,是将一级液膜萃取后的出水,收集到一个中间接收槽中,经加碱调 pH 后再进入二级萃取,其典型结果如表 4 所示。

由表 4 看出,含 Zn^{2+} 1000 ppm 左右的废水,经两级液膜萃取后 Zn^{2+} 可降至 5ppm 以下,达到国家排放标准。

8. 内相 $ZnCl_2$ 的回收利用

乳液经重复使用后,内相酸虽未完全耗尽,但萃取效率明显下降,无法再继续使用

表 4 搅拌柱两级连续逆流萃取试验

序号	一级液膜萃取			二级液膜萃取		
	进水 (ppm Zn^{2+})	出水 (ppm Zn^{2+})	去除率 (%)	进水 (ppm Zn^{2+})	出水 (ppm Zn^{2+})	去除率 (%)
1	1015	136	86.6	318.5	2.7	99.1
2	1015	162	84.0	173.5	3.6	98.0
3	945	54	94.3	173.5	3.6	98.0
4	945	78	91.7	173.5	3.5	98.0
5	895	85	90.5	160	2.5	98.4

时,即进行高压电破乳。破乳后的内相含 Zn^{2+} 30000 ppm 左右,酸耗 60—70%。可将这种溶液加酸再制乳,这样可以充分提高 Zn^{2+} 浓度并利用剩余的酸。或者直接将其用碱中和后送工艺车间作为配 $ZnCl_2$ 浆液的底液用。内相中杂质含量测定 Fe^{3+} 、 Pb^{2+} 均小于 5ppm, SO_4^{2-} 和不溶物均小于 100ppm,符合

工厂复用要求。

四、液膜法处理含锌废水的费用估算

根据实验室和连续性中试所取得的数据,按新乳液连续破乳 50 次计,每制乳一次循环使用 2 次, $R_{ew} = 1/15$, $R_{oi} = 1$,每 m^3 有机油膜相可处理废水量为 $50 \times 2 \times 15 \times$

2 = 3000 m³, 其运行费用估算如表 5。由表 5 看出, 液膜法不仅具有较好的环境效益, 而且也具有较高的经济效益。

表 5 液膜法处理含锌废水费用估算
(按每 m³ 废水计)

项 目	单价 (元/kg)	数量 (kg)	支出 (元)	收入 (元)
表面活性剂上-205	5	0.008	0.04	
载体 P-204	12	0.02	0.24	
煤 油	0.5	0.267	0.13	
中 性 油	1.5	0.03	0.045	
盐 酸	0.14	1	0.14	
碱	0.14	0.2	0.028	
电 费	0.12 元/度	1.5	0.18	
人 工 费			0.30	
合 计			1.10	
回收 ZnCl ₂	2.0	2.14		4.28

五、结 论

1. 通过实验室和中间规模连续性试验,

对电池厂含锌废水用两级液膜萃取处理, 可将废水中 Zn²⁺ 从 1000 ppm 左右降至 5 ppm 以下, 回收的 ZnCl₂ 可以返回生产工艺复用, 具有较好的环境效益和经济效益。

2. 液膜萃取锌的效率, 受 pH 值影响很大, 废水 pH = 3 时, 除锌效率最高。采用二级液膜萃取便于控制 pH 值, 技术上较合理。

3. 废水中淀粉, MnO₂ 等杂质影响萃取过程, 因此应采取预处理后再进入液膜萃取柱。

4. 中试阶段制乳、液膜萃取、高压电破乳等工序能有机配合, 实现了过程的连续化。试验所取得的工艺参数, 为生产性设备的模拟放大和工程设计提供了参考。

参 考 文 献

- [1] Marr, R et al., *Ger. Chem. Eng.* **6**, 365 (1983).
- [2] Frankentfeld, J. W., et al., *Separation Science and Technology*, **16** (14), 384 (1981).
- [3] 邵刚, 工业水处理, **5**(2), 19(1985).
- [4] 片岡健, その他, 化学工学协会第 48 年会要旨集, F115 (1983).

超速生物滤池与生物接触氧化池 串联处理废水的研究

胡 纪 萃

(清 华 大 学)

生物处理方法被广泛地应用于城市污水和工业废水的处理中。如何提高生物处理方法的效能, 节省占地面积, 减少电耗, 一直是人们关心和研究的课题。然而, 人们发现, 高效与低耗常常是矛盾的。

本试验着重研究超速生物滤池(简称超速滤池)与生物接触氧化池(简称接触氧化池)二级串联处理有机废水的处理机理和处理效能等情况。研究结果表明, 本处理系统不仅有较高的处理效能和较低的能耗, 而且

可以节省占地面积。

一、试验流程与设备

试验流程如图 1 所示。几何尺寸如表

1. 超速滤池中的填料为玻璃布蜂窝, 接触氧化池的填料为纸蜂窝。

二、试 验 情 况

1. 废水组分

本试验所用废水系人工配制, 大致符合