

文章编号: 1009-038X(1999)04-0051-05

液膜法连续处理含醋酸废水

倪邦庆¹, 马新胜², 施亚钧²

(1. 无锡轻工大学化学与材料工程学院, 江苏无锡 214036; 2. 华东理工大学化学工程研究所, 上海 200237)

摘要: 研究了用液膜法连续处理较高质量浓度 (5 g/L) 含醋酸废水的中试所需的主要参数 (转速、处理比、液泛速度), 采用以氢氧化钠为内水相 W/O 型液膜, 确定了转盘塔内连续操作的传质模型。

关键词: 含醋酸废水; 液膜法; 连续处理

中图分类号: X 703. 1 文献标识码: A

液膜分离技术是 20 世纪 60 年代末由黎念之博士发明的。近 30 年来, 这一高效、节能的新技术在石油化工、环境保护、湿法冶金、生物工程及医学等领域中得到了广泛的应用并取得了较大的进展。液膜, 一般是由溶剂、乳化剂及添加剂 (如载体和固膜剂等) 与适当的试剂混合乳化, 再把得到的乳液与废水接触, 使乳液在废水中充分分散成细小的液滴而形成的。由于膜层极薄 ($1 \sim 10 \mu\text{m}$), 且表面积较大, 因而具有较高的渗透速率和选择性。醋酸是一种有机酸, 由于其腐蚀性及其刺激性气味, 大量排放会污染环境。用液膜法处理含醋酸废水是将废水中有害物质浓集于被液膜包裹的内相中, 既可消除污染, 又可得到有用的醋酸钠, 在技术上和经济上比其它方法 (如生化法和萃取法) 更具优越性。马新胜等^[1, 2]对在间歇釜中用液膜法处理含醋酸废水进行研究, 并取得一定成果。对于连续法处理低浓度醋酸废水的研究, 也取得了良好的效果^[3]。但是, 由于醋酸为中强酸, 浓度较高时多以离子形态存在, 这将有碍液膜法的进行。同时, 工业废水由于装置问题往往醋酸含量较高。作者从工业化视角, 进行液膜法处理含醋酸及类似物废水的研究, 为该技术推广应用提供一些信息。

1 实 验

本实验是在转盘塔内连续逆流进行的, 其操作流程见图 1, 工艺流程如图 2 概略表示。实验所用的乳状液按膜相和内水相体积比 2:1 乳化而成。其中膜相由煤油、载体 TBP 及表面活性剂 E644 (双丁二酰亚胺) 组成, 内水相为由 NaOH 和自来水配制而成的氢氧化钠水溶液 (质量分数 16%)。实验中处理的废水以醋酸加自来水配成 (质量浓度 5 g/L 左右)。结果分析采用酸碱滴定。

收稿日期: 1999-07-30; 修订日期: 1999-09-23

作者简介: 倪邦庆 (1967 年 5 月生), 男, 浙江兰溪人, 工学学士, 讲师。

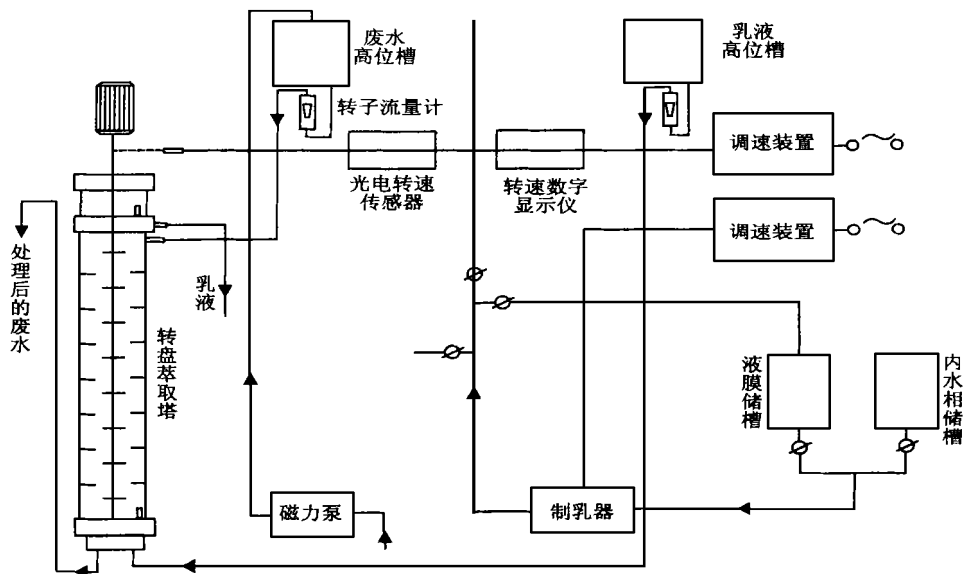


图 1 废水处理装置操作流程圖

2 结果与讨论

2.1 塔的稳定性的测定

因研究的是连续逆流过程,因而各参数的测定和分析必须在塔稳定操作的情况下进行,故有必要在实验之前对塔的稳定状况进行试验。

安排 4 组实验,以便测定塔的稳定时间以及塔在稳定状态的弹性幅度。

1) $q_e = 1.0 \text{ L/h}$, $R_{ew} = 1/5$, $c_l = 4.0$

mol/L , $n = 800 \text{ r/min}$; 图 3 中曲线 A.

2) $q_e = 1.15 \text{ L/h}$, $R_{ew} = 1/9$, $c_l = 4.0 \text{ mol/L}$, $n = 800 \text{ r/min}$; 图 3 中曲线 B.

3) $q_e = 1.15 \text{ L/h}$, $R_{ew} = 1/7$, $c_l = 4.0 \text{ mol/L}$, $n = 800 \text{ r/min}$; 图 3 中曲线 C.

4) $q_e = 0.87 \text{ L/h}$, $R_{ew} = 1/5$, $c_l = 4.0 \text{ mol/L}$, $n = 800 \text{ r/min}$; 图 3 中曲线 D.

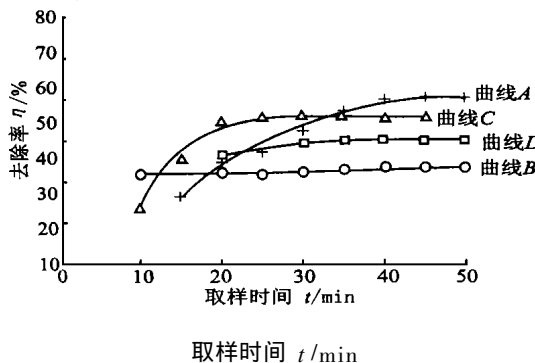


图 3 取样时间 t 与去除率 Z 关系

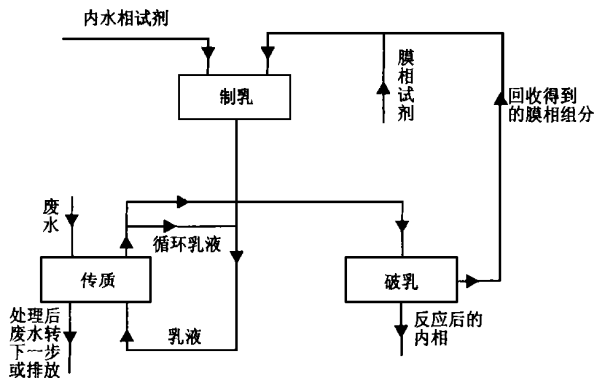


图 2 废水处理工艺流程示意图

其中 q_e 为乳液流量, R_{ew} 为处理比, c_l 为膜内相反应试剂浓度, n 为转盘转速。

如图 3 所示,在固定转盘转速 800 r/min 及膜内相反应试剂浓度 4.0 mol/L 下,以较大乳液流量 ($q_e = 1.15 \text{ L/h}$), 30 min 操作即达稳定.较小流量 ($q_e = 0.87 \text{ L/h}$) 下, 30 min 也达稳定.在同一乳液流量下,处理比小的比处理比大的更易稳定,如曲线 C 和曲线 B,但都在 30 min 即达稳定.因此本实验的取样时

间选择为 40 min.从 4 条曲线可见,塔稳定后(40 min),去除率保持在一直线上,几乎没有振荡.说明用液膜法进行连续操作,萃取塔稳定性良好.另外,曲线 B 和曲线 C 的位置不同,曲线 B 要低一些,而它们的差异主要是处理比不同,可见处理比 R_{ew} 对处理效果大有影响,为此对这个重要变量进行讨论.

2.2 液泛速度的测定

液泛速度是一个重要的参数,尤其是为中试放大提供参数.因此,在做处理比之前,必须对塔的液泛速度进行测定.选取一合适的处理比,这里取 $R_{ew} = 1/7$,在转速 800 r/min 下,改变乳液和相应水的流量,观察转盘塔上段分散相乳液聚并情况.实验得:液泛速度 $v_{DF} = 3.68 \times 10^{-4}$ m/s,通量 $Q_{DF} = 2.60$ L/h,此值符合理论计算.

2.3 转速的影响

取乳液流量 $q_e = 1.38$ L/h 和处理比 $R_{ew} = 1/7$,改变转盘转速,研究转速对去除率、滞留率及溶胀等因素的影响,转速变化范围为 600~1 000 r/min.实验结果表明(见图 4),转速对去除率的影响颇为显著,这是因为转速可能引起乳液颗粒直径、滞留率、传质阻力及液膜的稳定性等的变化.转速增加,转盘对液体的剪切力增加,使乳液颗粒迅速减小,使传质总面积增加很快,从而使去除率很快上升.同时,转速的提高使塔内湍动程度增强,使传质阻力大大减少,以致传质速率上升.转速的提高使塔内滞留率也在上升(见表 1),因转速的平方和塔的通量成反比关系,转速增加对塔的通量是一个阻力因素.因此,在转速提高的情况下,乳液的滞留率 H 在一个较高的水平上,这就使在有效体积内的乳液量增大,废水的去除率上升.由图 4 可见,去除率随着转速增加几乎呈线性上升.转速增加,流体径向运动速度加快,导致滞留率迅速加大.一般地,转速增加,乳液的破损率 E_b 随着增加,但由于本体系乳液膜厚度

表 1 转速 n 与滞留率 H 膜破损率 E_b 及溶胀率 E_s 的关系

n / (r/min)	H %	E_b %	E_s %
600	3.31	0.15	10.4
800	12.6	0.19	17.1
1 000	34.4	0.21	44.3

比文献 [3] 报道的大,故转速增加膜破损率增加不快,且都维持在较低的水平(见表 1).转速增加在一定程度上使水的渗透能力增强,传质表面积增加必促进渗透进膜内的水量也增加,使得溶胀率 E_s 随着转速的增加而增加(见表 1).另一方面,转速增加,乳液颗粒变小,乳液被夹带到水(连续相)中,在澄清段不易分离的现象也趋严重,并且乳状液夹带水也严重,尤其在废液中醋酸质量浓度为 1 g/L 时.综合上述情况,在 $n = 800$ r/min 时各操作参数均能维持在较好的状态.

2.4 处理比对去除率的影响

在选定转速的前提下 ($n = 800$ r/min),固定废水进塔量 ($V_w = 9.0$ L/h),研究处理比 R_{ew} 的变化对去除率的影响.不同处理比主要采取改变乳液流量来达到.处理比 ($R_{ew} = V_w / q_e$) 表示单位体积的乳状液所处理的外相废水体积.从工业上考虑,这数值越高意味着可用较少原

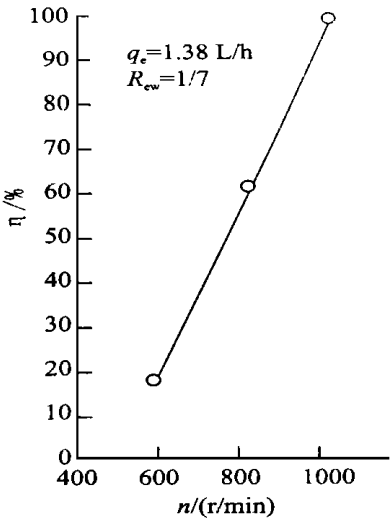


图 4 转速 n 对去除率 η 的影响

料处理较多的废水,这在经济上是合理的.但是,处理比的增加受塔处理能力的限制,另外还受乳液内相试剂之限制.权衡这一矛盾,选择一个合适的处理比,是本研究的目的之一.实验结果(见图 5)表明,随着处理比的增加,去除率逐渐下降,且下降幅度比文献 [3]报道的要大,总的去除率较之为低.这是此体系醋酸浓度高所致.若增加塔的有效高度,可以改变此情况.处理比对传质速率的影响,主要在于它改变了单位体积废水中乳液的体积,使分散相液

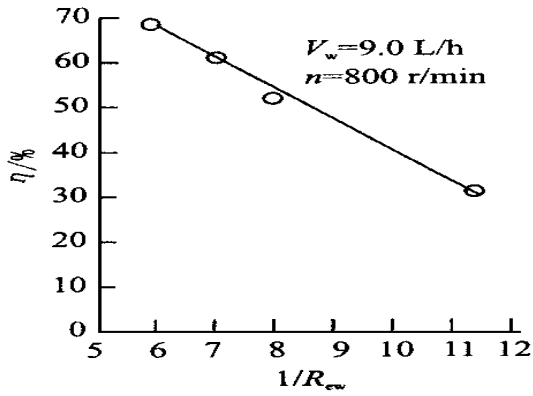


图 5 处理比 R_{ew} 对去除率 η 的影响

滴总数发生了变化,即塔中的持液量发生了变化(见表 2),从而使传质总面积发生了变化.可见,为了保证去除率在 60% 以上,可选择最大处理比 $R_{ew} = 1/7$.

表 2 处理比与持液量及滞留率的关系

处理比 R_{ew}	持液量 /mL	滞留率 H/%
1∶ 5.8	110.0	14.0
1∶ 7.0	90.0	11.5
1∶ 7.8	68.0	8.66
1∶ 10.0	50.0	6.37
1∶ 11.5	37.5	4.78

2.5 模型的确定

在本体系中,选定 Cahn 等 [4]提出的较简单模型

$$\ln \frac{C_{in}}{C_{out}} = D' \frac{V_{乳}}{V_{水}} \cdot f \tag{1}$$

作为连续操作模型.式 (1)中: C_{in} 和 C_{out} 分别表示被提取物的最初和最终浓度, $V_{乳}/V_{水}$ 是处理比 R_{ew} 的倒数, f 是处理过程的乳水接触时间, D' 为总包传质系数.

将式 (1)中 $V_{乳}/V_{水}$ 修正为塔内实际乳液滞留量与废水的持留量之比,并可用滞留率 H 大致表示,则改为

$$\ln \frac{C_{in}}{C_{out}} = D' H \cdot f \tag{2}$$

从表 3可见,在流量及处理比变化的情况下,传质总包系数 D' 基本稳定在 1.60 min^{-1} 左右.该模型形式简单,便于计算,有一定的可靠性,因此可作为连续操作的传质模型:

$$\ln \frac{C_{in}}{C_{out}} = 1.60 H \cdot f \tag{3}$$

表 3 不同操作条件下的总包传质系数

序号	t / min	$q_e / (\text{L} / \text{h})$	$V_w / (\text{L} / \text{h})$	R_{ew}	H/%	D' / min^{-1}
1	40	1.00	7.00	1∶ 7	10.44	1.68
2	40	1.44	14.40	1∶ 10	20.06	1.49
3	40	0.78	9.00	1∶ 11.54	4.78	1.73
4	40	1.15	9.00	1∶ 7.83	8.66	1.61
5	40	1.29	9.00	1∶ 7	11.5	1.61
6	40	1.55	9.00	1∶ 5.8	14.0	1.50
7	40	0.90	9.00	1∶ 10	6.37	1.58
8	40	1.38	9.66	1∶ 7	12.6	1.62

注: 油内比 $R_{oi} = 2$, 废水初浓度 $C_{HAc} \approx 0.08293 \text{ mol/L}$, 膜内相初始浓度 $c_i = 4.0 \text{ mol/L}$, 转盘转速 $n = 800 \text{ r/min}$.

2.6 适宜操作条件的选择

在讨论了连续操作过程中传质的主要影响因素后,选择了一组较为理想的条件: $c_l = 4.0 \text{ mol/L}$, $R_{oi} = 2$, $R_{ev} = 1/7$, $q_e = 1.0 \text{ L/h}$, $n = 800 \text{ r/min}$.从表 4可见,由于本体系的醋酸浓度较高,塔的有效高度欠高,去除率并不算高.但权衡各因素,此条件仍属比较理想.

表 4 适宜操作条件下的传质情况

t/min	$Z/\%$	$E_s/\%$	$E_b/\%$	$H/\%$
40	69.8	18.1	0.190	10.4

总包传质系数: $D' = \ln \frac{C_{in}}{C_{out}} / (\Phi \cdot \tau) = 1.60 \text{ min}^{-1}$

3 结 论

- 1) 用液膜法去除废水中的醋酸的实验表明,当外相质量浓度较高 (5 g/L)时,采用转盘塔进行逆流操作,可使去除率达 65% 以上.
- 2) 在连续操作时,影响液膜传质的因素主要为转速、乳液在塔中的滞留率及处理比.
- 3) 转速增加对提高去除率起促进作用,但太高导致膜破损率和溶胀率急剧上升,反而对传质不利.
- 4) 在保证转盘转速、膜油内比不变的情况下,改变其他因素,采用式 (3)为传质模型,误差较小.

在本实验范围内选择的一组适宜的操作条件,可为中试提供参考.采用连续液膜法处理高浓度含醋酸废水,处理后的废水浓度降低.但由于转盘塔的高度有限,影响了传质的效果,使得去除率不很高,但低浓度的含醋酸废水的处理已获良好的效果^[3].因此,建议在工业上采用两种方法:一是增加转盘塔的高度,二是多塔串联.

参考文献:

[1] CAHN R P, LIN N, Liquid membrane technique[J]. Separation Science, 1974, 9(6): 505~ 519
[2] 马新胜.液膜法处理含醋酸废水的研究 [D].上海:华东理工大学,1984
[3] 徐华龙.连续液膜法处理含低浓度醋酸废水的研究 [D].上海:华东理工大学,1987.

Removal of Acetic Acid from Waste Water with Liquid Membrane in Continuous System

NI Bang-qing¹, MA Xin-sheng², SHI Ya-jun²

(1. School of Chemical and Material Engineering, Wuxi University of Light Industry, Wuxi 214036; 2. Research Institute of Chemical Engineering, East China Technology University, Shanghai 200237)

Abstract The effects of some major factors such as rotational speed , ratio of treatment and liquid flooding speed on removing higher concentration acetic acid (5 g/L) from testing waste water with liquid membrane in pilot rotary disc tower were examined. With NaOH solution as interior phase of W/O emulsion, the model of mass transfer of the above process was obtained on the basis of the optimum operating conditions.

Key words waste water; liquid membrane; continuous system