

乳状液膜法处理含柠檬酸工业废水的研究

潘碌亭 肖 锦

(华南理工大学造纸与环境工程学院, 广州, 510641)

摘 要

本文研究了以 LMA-1 为表面活性剂, 正三辛胺为流动载体, Na_2CO_3 溶液为内相试剂, 煤油为膜溶剂所组成的液膜体系处理柠檬酸废水, 考察了搅拌速度、表面活性剂种类和用量、载体用量、乳水比、油内比对废水中 COD 去除率的影响, 结果表明: 当 LMA-1 为 $3\text{g}\cdot 100\text{ml}^{-1}$ 煤油, $R_{\text{ew}} = 1:10$, $R_{\text{oi}} = 1:1$, 搅拌速度为 $300\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 时, 废水中 COD 的去除率可达 99%。

关键词: 乳状液膜, 废水处理, 柠檬酸。

液膜分离技术是一项高效、快速、节能的新型分离技术, 近年来, 液膜分离技术在重金属分离^[1]、生物工程^[2]等领域得到广泛应用, 特别是在处理高浓度有机废水方面, 液膜法取得了显著成绩^[3-5]。

我们采用乳状液膜法处理含柠檬酸工业废水, 降低了废水中的 COD, 回收了柠檬酸, 达到了综合利用的目的。

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

煤油 (工业品), 表面活性剂: LMA-1、LMA-2 (华南理工大学环科所研制), Span-80 (化学纯), 正三辛胺 (TOA, 分析纯), Na_2CO_3 (化学纯)。

DS-1 型高速组织捣碎机 (上海模型厂), pHs-2 型酸度计 (上海雷磁仪器厂)。

水样取自某柠檬酸厂, 水样中 COD 含量为 $4000\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ — $5000\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 。

1.2 实验过程

将表面活性剂 LMA-1、煤油、TOA 和 Na_2CO_3 溶液按一定比例混合, 在高速组织捣碎机的高速搅拌下制成油包水型乳状液。

将乳液按一定乳水比 R_{ew} (乳液体积 V_{e} /废水体积 V_{w}) 加入到废水中, 慢速搅拌使其充分接触, 每隔一定时间取样分析。

混合液静置分层后, 将上层乳状液转入破乳器中, 电破乳即可分离出有机油相和浓缩后的内水相。

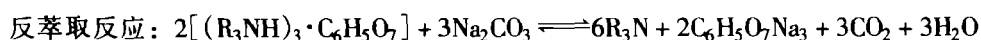
1.3 计算方法

$$\text{COD 去除率} (E) = (C_0 - C_t) / C_0 \times 100\%$$

2 结果与讨论

2.1 液膜法处理废水的传质机理

柠檬酸是三元酸 ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$), 在溶液 $\text{pH} \leq 2$ 时, 柠檬酸主要以分子形式存在, 当废水与乳液接触时, 柠檬酸的传递过程主要分为二步, 首先, 在外相与膜相间由正二辛胺 (R_3N) 萃取柠檬酸形成配合物, 其次, 所形成的配合物在膜相内转移, 然后在膜相与内相界面间由 Na_2CO_3 反萃取形成柠檬酸钠 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Na}_3$), 三辛胺再生返回, 其反应方程为:



通过传质机理可知, 废水中柠檬酸透过液膜浓缩在膜内相中, 从而达到分离的目的.

2.2 搅拌速度的选择

乳液与废水的混合接触, 必须有足够的搅拌速度, 才能使乳液充分地分散在废水中. 搅拌速度的提高, 扩大了传质面积, 提高了传质效率; 但搅拌速度过高, 膜的破损率也增大, 效果反而不好, 如图 1 所示, 当搅拌速度在 $300\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 时, 分离效率较好.

2.3 表面活性剂种类的选择

不同种类的表面活性剂对膜的稳定性以及物质透过膜的扩散速率都有很大影响, 因此, 它们的液膜分离效率是不同的. 本实验采用了 LMA-1, LMA-2, Span-80 等三种表面活性剂, 用量均为 $3\text{g} \cdot 100\text{ml}^{-1}$ 煤油. 实验结果如表 1 所示, 当采用表面活性剂 LMA-1 时, 液膜分离效果最好, 以 Span-80 为表面

活性剂时, 分离效果较差, 这是由于 Span-80 为酯类化合物, 在酸性溶液中易水解, 导致液膜破裂, 分离效率下降. LMA-1, LMA-2 为聚胺类表面活性剂, 所形成的液膜稳定性好, 故分离效率较高.

2.4 表面活性剂用量的影响

表面活性剂在乳液中起到膜稳定性的作用, 当表面活性剂用量少时, 乳液稳定性较差, 膜易破裂; 当表面活性剂用量增大时, 液膜稳定性增大, 但膜粘度也增大, 膜内分子迁移速率下降, 同时当表面活性剂用量过大时, 易产生溶胀现象, 导致分离效率下降^[6-7], 因而表面活性剂用量有一个最佳值, 如表 2 所示, 当 LMA-1 用量为 $3\text{g} \cdot 100\text{ml}^{-1}$ 煤油时, 分离效率较好.

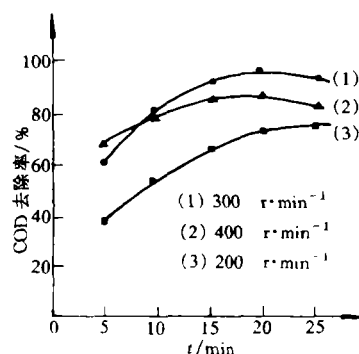


图 1 搅拌速度的影响

Fig. 1 Effect of stirring speed

表 1 表面活性剂种类对分离效率的影响

Table 1 Effect of various types of the surfactant

种 类	时间/min	COD 去除率/%
LMA-1	20	98.5
LMA-2	20	90
Span-80	15	75

表 2 表面活性剂 LMA-1 用量对分离效率的影响

Table 2 Effect of surfactant contents

用量/g·100ml ⁻¹ 煤油	时间/min	COD 去除率/%
1	5	81
2	20	90
3	20	99
4	20	95

2.5 载体浓度的影响

由传质机理可知，当载体（TOA）的浓度增大时，萃取反应向正方向移动，生成更多的配合物，提高了分离效率，同时传质速率也随之加快，但载体浓度的增大，一方面处理成本也相应增加，另一方面乳液还易于溶胀，导致了分离效率的降低，因而载体浓度的大小对液膜分离也有很大的影响，如图 2 所示，当 TOA 浓度为 3ml·100ml⁻¹煤油时，分离效率较好。

2.6 油内比（ R_{oi} ）的影响

油内比（ R_{oi} ）即有机油相与内水相体积之比，随着 R_{oi} 的增大，膜厚度增大，膜的破损率降低，分离效率增大，但 R_{oi} 增大，传质速率下降，分离效率也下降，综合考察，选择 R_{oi} 为 1:1 时较为适宜，如图 3 所示。

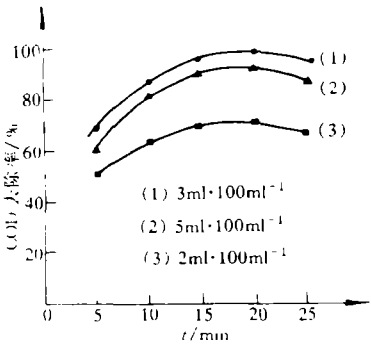


图 2 载体（TOA）浓度的影响

Fig. 2 Effect of concentration of carrier (TOA)

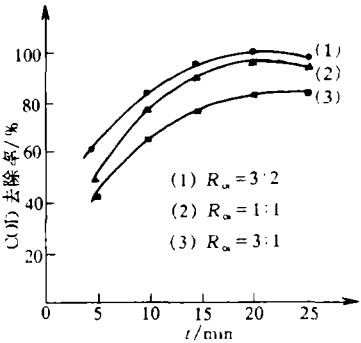


图 3 R_{oi} 对分离效率的影响

Fig. 3 Effect of R_{oi} on the removal rate

2.7 乳水比（ R_{ew} ）的影响

乳水比的大小反映液膜分离能力的大小；乳水比（ R_{ew} ）愈大，液膜与废水接触面积愈大，分离效率愈高；但乳水比 R_{ew} 愈大，处理成本也相应增大，因此，希望用小的乳水比得到较高的分离效率。由表 3 所示，当 R_{ew} 为 1:10 时，分离效率基本上满足了本实验的要求。

2.8 油相回用

液膜法实现工业化的关键取决于破乳，处理后的乳液经破乳后油相可重复使用，这不仅大大降低处理成本，使处理能够实现连续化，更主要的是减少了处理后的二次污

染,提取回收了有用物质,本实验通过 220V 低电压电破乳(破乳器自制)实现油相回用.对油相重新制乳使用进行了多次试验(表 4),由表 4 可见,膜相复用多次,分离效果与新制乳液基本相近.

表 3 乳水比对分离效率的影响

Table 3 Effect of R_{ew} on the removal rate

R_{ew}	时间/min	COD 去除率/%
1:5	20	99.1
1:10	20	98.6
1:15	20	90
1:20	20	86

表 4 油相回用结果

Table 4 The results of oil phase reuse

序 号	油相回用次数	COD 去除率/%
1	新制乳液	99
2	破乳 1 次	98.5
3	破乳 2 次	98.6
4	破乳 3 次	98.5
5	破乳 4 次	98.8
6	破乳 5 次	98.6

3 结论

(1) 乳状液膜法从含柠檬酸工业废水中分离柠檬酸,工艺简单,高效快速,易于工业化.

(2) 含柠檬酸工业废水,在较为适宜的液膜操作工艺条件下,废水中的 COD 去除率可达 99%.

(3) 乳液使用后,经低电压破乳,可重新制乳使用,复用多次处理效果基本不变.

参 考 文 献

- [1] 汤兵等,乳状液膜技术在处理重金属废水中的研究和应用.环境科学研究,1998,11(4):19
- [2] 刘红等,液膜萃取技术在生物工程领域的应用研究进展.膜科学与技术,1998,18(3):10
- [3] 鲁军等,液膜萃取法处理有机磺酸型工业废水.化工环保,1993,13(5):258
- [4] 潘碌亭等,乳状液膜法处理含氨基 J 酸工业废水的研究.环境科学,1997,18(4):59
- [5] 潘碌亭等,液膜分离在造纸黑液治理中的应用.环境科学学报,1998,18(4):445
- [6] 王子镐,傅举孚,表面活性剂液膜萃取过程的乳液溶胀(I),载体对乳液溶胀的影响.化工学报,1995,46(3):261
- [7] 王子镐,傅举孚,表面活性剂液膜萃取过程的乳液溶胀(II),乳液溶胀的抑制.化工学报,1995,46(3):268

1998 年 10 月 17 日收到.

STUDY ON TREATING WASTEWATER OF CITRIC ACID BY EMULSION LIQUID MEMBRANE

Pan Luting Xiao Jin

(College of Paper and Environmental Engineering, South China University of Technology, Guangzhou, 510641)

ABSTRACT

A process of treating wastewater of citric acid by emulsion liquid membrane, which consists of LMA-1 as a surfactant, TOA as a carrier and Na_2CO_3 as a interior phase, was described in this paper. The effect of variables such as the concentration of surfactant, carrier, R_{ew} and R_{oi} , was investigated. The result shows that the removal efficiency of COD is up to 99% when LMA-1 is $3\text{g}\cdot 100\text{ml}^{-1}$ kerosene, $R_{ew} = 1:10$ and $R_{oi} = 1:1$, stirring speed is $300\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$.

Keywords: emulsion liquid membrane, wastewater treatment, citric acid.