

文章编号: 1005-0523(2002)03-0021-03

乳状液膜分离技术在工业废水处理中的应用

彭晓文

(南方冶金学院 南昌分校, 江西 南昌 330013)

摘要: 详细介绍了乳状液膜技术在废水处理方面的研究和应用.

关键词: 乳状液膜; 废水处理

中图分类号: X703

文献标识码: A

1 概述

液膜技术是在 20 世纪 60 年代由美籍华裔学者黎念之博士提出的一种新型膜分离技术. 目前, 该技术已广泛应用于湿法冶金、环境保护、医药、化工、废水处理等领域.

液膜有油性(油包水)和水性(水包油)两种. 乳状液膜是由两种不相溶的液体组成, 其中一种液体以微滴形式被包结在另一种液体中称内水相或分散相, 而另一种液体称作连续相. 乳状液膜法处理工业废水的原理在于液膜能够选择性地渗透离子, 并在内水相富集而不破裂. 其过程分三步: 1) 制乳: 针对欲处理的工业废水, 选择合适的膜材料、表面活性剂和内水相, 在搅拌作用下, 制成油包水乳状液; 2) 传质: 将油包水乳状液分散到待处理的废水中, 形成水包油乳状液. 此时废液中的离子在膜载体的选择性渗透、化学反应、萃取和吸附作用下进入内相, 与内相中的特定组分发生反应, 从而富集于内相; 3) 破乳: 破乳即破坏乳状液, 将乳状液的膜相与内水相分开. 一般是采用物理或化学方法来破坏乳状液, 油相循环使用, 富集了废液离子的内水相进行回收或处理后废弃. 在以上过程中关键有两点: 1) 乳状液膜的配方: 液膜是由表面活性剂、载体及溶剂组成, 表面活性剂对乳状液膜的稳

定性及选择渗透性有重要的影响. 目前主要有 Span 系列和 LMS 系列表面活性剂; 2) 破乳技术: 破乳是液膜分离技术能否工业化的关键. 目前, 技术较成熟的控制膜的破乳方法有物理和化学两种. 物理破乳法有: 离心、超声波、高速搅拌或剪切、温度变化及高压电场等. 化学破乳是加入破乳剂与表面活性剂反应使膜破裂. 其中, 高压电场破乳法是比较有潜力的方法之一. 如何解决液膜的稳定性、乳状液的溶胀及高效连续破乳问题, 是大家研究的重点.

2 乳状液膜法在工业废水处理中的应用

2.1 含金属离子废水的处理

工业含金属离子废水通常采用物理化学方法来治理, 用乳状液膜法处理既净化了水质又回收了金属离子, 具有双重功效. 但目前大多数还处于实验阶段, 工业应用还比较少. 主要是液膜分离技术所用迁移设备的工业化设计, 放大规律和破乳技术的设备放大规律还有待研究. 另一方面, 工业生产中金属废水成分复杂多变, 实验条件如何适应工业过程中的连续、长期运行也是一个不容忽视的问题.

2.1.1 含锌废水的处理

利用乳状液膜技术处理含锌工业废水在国内得到广泛的研究, 已经达到工业应用规模. 1986

收稿日期: 2002-05-08

作者简介: 彭晓文(1966-), 男, 江西永新人, 讲师, 南方冶院在读硕士研究生.

年,据澳大利亚学者的研究,首次采用乳化液膜从粘胶纤维纺丝废液中回收锌,并成功地达到实用化中间规模.

何鼎胜^[1]采用 P204—表面活性剂—煤油—硫酸组成的膜体系对某催化剂厂废水进行处理得到较为满意的结果,对锌离子浓度 300×10^{-6} 以下废水,一次处理可达标排放. R Marr 等人以 PX—100 作表面活性剂, P204 作流动载体, 硫酸作解析剂, 能将含锌离子浓度为 350 mg/L 的废水降至 5 mg/L, 富集倍数达 100 以上, 处理量已达 $70 \text{ m}^3/\text{h} \sim 75 \text{ m}^3/\text{h}$. 王士柱^[2]等人以 T154 作表面活性剂, P203 作载体, 硫酸作解析剂, 可将锌离子浓度为 550 mg/L 左右降至 5 mg/L $\sim 15 \text{ mg/L}$ 且处理量达 $50 \text{ m}^3/\text{h}$.

2.1.2 含铜废水的处理

刘瑜^[3]等对某开关厂酸洗液采用乳状液膜法处理, 经二级提取, 废水铜含量由 3 250 mg/L 降至 1.1 mg/L, 提取率高达 99.97%. 张瑞华^[4]等人采用 Span80—P201—煤油—硫酸组成的膜体系对低浓度含铜废水进行处理, 一次分离可使铜浓度从 500×10^{-6} 降至 4×10^{-6} 以下, 分离效率高达 95% 以上.

2.1.3 含镉废水的处理

在现代工业中, 镉在汽车、电器、电镀、颜料等行业应用极为广泛. 水溶性镉离子能引起急性或慢性中毒. 黄炳辉^[5]等人针对含镉浓度为 100 mg/L 的工业废水, 以 Span80 为表面活性剂, P204 为载体, 盐酸为内水相的乳状液膜体系, 可使镉离子浓度降至 0.1 mg/L 以下. 黄平瑜^[6]等人以 TRPO 为流动载体, NaOH 为内水相的乳状液膜体系, 可使氰化镀镉废水中氰和镉的含量同时降至排放标准以下.

2.1.4 含铬废水的处理

电镀及铬盐厂排出的废水中含有大量的铬(VI), 对于这类废水目前多采用还原法、离子交换法和隔膜电解法来处理, 处理成本均较高. 王靖芳等^[7]以叔胺 N7301 为流动载体, 蓝 113A 为表面活性剂, 煤油为膜溶剂, NaOH 为内相试剂的液膜体系, 迁移分离铬(VI), 不同浓度的含铬(VI)废水经液膜处理后, 其铬(VI)含量均降至 0.5 mg/L 以下, 低于国家排放标准. 张瑞华等人^[8]采用 TBP—Span80—煤油组成的液膜体系处理电镀废水中的铬(VI)可达到排放标准. 李思芽^[9]等人采用煤油—三辛胺—表面活性剂—液体石蜡组成的液膜体系对重铬酸钠厂排出的高浓度含铬废水(1 500 mg/L)进行处理, 经二级提取后回收率可达 98% 左右, 净化后废水铬(VI)小于 0.5 mg/L 达到国家排放标准.

2.1.5 其它重金属离子废水的处理

魏振枢^[10]等人以 TBP 作载体, Span80 及蓝 113B 作表面活性剂组成乳状液膜, 将含铅浓度 125 mg/L 的废水进行优化处理后, 铅浓度降至 1.27 mg/L, 萃取率在 99% 以上.^[11]采用液膜法对某碱厂含汞废水进行二级提取使废水中汞离子达 0.5 $\mu\text{g/L}$ 以下, 达到排放标准. 内相生成的 HgO 经处理后可回收金属汞, 从而达到消除污染、回收资源的双重目的.

2.2 含阴离子废水的处理

磷酸盐、硫化物、亚硫酸盐、硝酸盐、砷化物、氰化物、氟化物等都是废水中主要的污染物. 其中, PO_4^{3-} , NO_3^- 会造成水体富营养化, 含 S^{2-} , SO_3^{2-} 废水易散发出有害气体, 而砷化物和 CN^- , F^- 都有明显的毒性. 采用乳状液膜法均可获得较为满意的处理效果. 但是, 废水阴离子往往是与内相试剂生成沉淀而富集, 破乳时易被吸附而难以分离, 另外, 乳状液的溶胀现象也使分离效率降低. 因此, 需要选择合适的液膜配方并适当减少表面活性剂的用量提高油内比以抑制溶胀现象.

2.2.1 含 CN^- 废水的处理

黄金生产、电镀工业都会产生含氰废水. 国内乳状液膜法处理含氰废水已进入工业化生产阶段. 金美芳等人^[12]在山东莱州仓上金矿建立了规模为 $10 \text{ m}^3/\text{d} \sim 20 \text{ m}^3/\text{d}$ 的乳状液膜分离除氰装置, 废水经二级处理后, 除氰率达 99% 以上, 排水中 CN^- 浓度低于 0.5 mg/L, 达到排放标准. 钱学玲^[13]则用聚胺 E644 为乳化剂, 研究了以 NaOH 为内相试剂的 W/O 型乳状液脱除废水中的 CN^- 的方法.

2.2.2 含 PO_4^{3-} 废水的处理

王玉鑫^[14]等采用伯胺 N1023 为流动载体, 叔胺 N205 作表面活性剂, 煤油作膜溶剂, CaCl_2 和 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 作内相试剂组成液膜可将含 150 mg/L 的 PO_4^{3-} 废水降至 5 mg/L 以下. 但本法因内相中是 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 沉淀, 破乳时易吸附在有机相中, 造成分离困难, 有待进一步研究.

2.2.3 含 F^- 废水处理

对含氟废水的处理, 用异链烷烃 S100N 为膜溶剂, 以钙盐如 CaCl_2 、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 等为内相试剂, 组成膜体系, F^- 与 Ca^{2+} 生成 CaF_2 沉淀而除去. 用这一原理来处理含 F^- 为 1 000 mg/L 的废水, 可使 F^- 降至 0.2 mg/L 左右, 达到废水排放标准.

2.3 有机废水的处理

有机工业废水成分复杂,量大处理成本较高,而液膜法具有价廉易回收、易操作、高选择性等优点,因而在有机工业废水的处理方面也有较广泛的应用.

2.3.1 含酚废水的处理

工业含酚废水来源广,数量多,危害大,含酚废水在我国水污染控制中被列为重点解决的有害废水之一.乳状液膜法除酚效率高,工艺流程简单,可处理不同浓度含酚废水.张秀娟等人^[15]以LMS-2为表面活性剂,煤油为膜溶剂,NaOH为内相试剂的乳状液膜体系,能将1 000 mg/L的含酚废水降至0.5 mg/L以下,去除率达99.5%,破乳后,可从内水相回收酚钠盐.此技术已应用于工业化生产.广州南中塑料厂1985年建成一套年处理量1 200 t的液膜法处理含酚废水装置^[16].膜体系为LMS-2-液体石蜡-煤油-NaOH,采用二级转盘塔进行逆流处理,EC-1型高压静电破乳器破乳,经处理后,废水含酚量可从1 000 mg/L降至0.5 mg/L以下,除酚率达99.96%.汪景文^[17]等对太原焦化厂含酚废水采用液膜法进行处理,建成一套日处理废水1.7 t的中试装置,采用蓝113B-煤油-NaOH膜体系,经二级处理,使含酚量为500 mg/L~1 000 mg/L的废水下降到0.5 mg/L以下.秦非等^[18,19]对某塑料厂的含酚废水采用液膜法处理,在采用单一表面活性剂蓝113B或混合表面活性剂蓝113B/Span80的膜体系下,均获得满意的结果.在废水含酚量为810 mg/L~50 400 mg/L的广泛范围内,经二级处理,去酚率均可达99.9%以上.

2.3.2 其它有机废水的处理

杨继生等人^[20]用煤油-TBP-Span80-脂肪酸酯-HCl组成乳状液膜体系,对不同浓度的含苯胺废水进行处理,排水中苯胺含量低于3 mg/L,达到国家排放标准.沈力人等^[21]以含蓝113B、200#溶剂油的煤油溶液为有机膜相,HCl水溶液为膜内相组成的乳状液处理江阴农药厂排放的含对硝基苯胺的碱性废水,采用三级错流液膜萃取,进口废水含对硝基苯胺250 mg/L,经三级处理后下降到0.71 mg/L,低于国家排放标准.潘碌亭等人^[22,23]以LMA-1作表面活性剂,煤油作膜溶剂,硫酸溶液作内相组成乳状液膜,对造纸黑液进行处理,COD去除率达98%以上,另以LMA-1为表面活性剂,正三辛胺为流动载体,碳酸钠溶液为内相,煤油为膜溶剂所组成的液膜体系处理了柠檬酸废水,废水中COD的去除率可达

99%.

3 结 语

乳状液膜分离技术是一种新兴的分离手段,通过30多年的研究开发得到了广泛的应用.绝大多数研究者都认为工业应用乳状液膜法的关键技术是破乳技术,因此,这方面也做了大量的研究^[24,25].归纳起来可以从以下几个方面来进行:1)采用油内比大,含表面活性剂量少的稀型乳状液抑制溶胀,降低电破乳所用的电压,提高电压的利用率;2)从克服乳状液内在缺陷入手,如减少乳状液粘度来防止乳状液的溶胀,有利于下一步的破乳;3)研究新型破乳技术,如生物破乳剂.乳状液膜法的特点是成本低廉、快速高效、操作简单,只要解决液膜的稳定性及快速破乳方法,该方法将是近几年乃至以后工业废水研究与应用的重要方法之一.

参考文献:

- [1] 何鼎胜.液膜技术处理含锌废水[J].化工环保,1986,6(6):222~225.
- [2] 王士柱,等.乳状液膜工业过程研究[J].膜科学与技术,1992,12(1):8~12.
- [3] 刘瑜,等.液膜法分离铜的试验研究[J].膜分离科学与技术,1983,3(3):37~43.
- [4] 张瑞华,等.用液膜技术分离水溶液中的铜[J].化工环保,1992,12(4):204~208.
- [5] 黄炳辉,等.用液膜技术提取镭的研究[J].膜科学与技术,1989,9(2):56~60.
- [6] 黄平瑜,张秀娟.两个新的双组分同时分离的液膜体系[J].华南理工大学学报,1986,16(3):5~10.
- [7] 王靖芳,等.乳状液膜法迁移及分离铬的研究[J].环境化学,1998,17(1):85~89.
- [8] 张瑞华.液膜分离技术[M].南昌:江西人民出版社,1984.
- [9] 李思芽,等.液膜法提取高浓度含铬废水的研究[J].膜科学与技术,1995,15(2):21~25.
- [10] 魏振枢,等.乳化法处理含铅废水的工艺及稳定性[J].化学研究,1998,9(2):45~49.
- [11] 朱亦仁,等.乳状液膜分离技术在废水处理中的研究进展[J].化工进展,1985,5(2):10~21.
- [12] 金美芳,等.液膜法从金矿贫液中除氰及回收氰化钠的小型工业化试验[J].膜科学与技术,1994,14(4):16~28.
- [13] 钱学玲,等.液膜法脱除废水中的氰化物[J].水处理技术,1989,15(1):15~20.

(下转第30页)

岔枕的受也不大,因此岔枕的强度是足够的.

参考文献:

[1] 童大坝. 铁路轨道[M]. 北京: 中国铁道出版社, 1987.

[2] 王午生. 铁道线路工程[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1999.

[3] 李新国. 预应力钢筋混凝土岔枕受力分析[J]. 华东交通大学学报, 2001, (1).

Research on Mechanical Behavior Study of Switch Sleeper Caused by Ramming Machine on the Site

LI Xin-guo, YU Er-zhong, HU Wen

(Dept. of Railway Architecture Eng., Tongji Univ., Shanghai 200331, China)

Abstract: Based on the engineering practice, the mechanical behavior of the reinforced concrete sleeper caused by ramming machine is studied. Under high speed of the train and construction of the large ramming machine, the strength of reinforced concrete sleeper, which has been checked by a case record on the site, is strong enough.

Key words: concrete switch sleeper; deflection; moment.

(上接第 23 页)

[14] 王玉鑫. 乳状液膜法处理磷酸根废水的研究[J]. 水处理技术, 1991, 17(3): 201~206.

[15] Zhang Xiujuan et al. New Surfactant LMS-2 for Industrial Application in Liquid Membrane Separation[J]. Water Treatment, 1988, 3(2): 233~237.

[16] 缪仕顿. 应用液膜法处理含酚废水[J]. 化工环保, 1987, 7(6): 344~349.

[17] 汪景文, 等. 液膜法处理焦化厂含酚废水的中试工艺与设备水处理技术[J]. 水处理技术, 1988, 2(1): 57~63

[18] 秦非, 等. 混合型表面活性剂液膜法处理含酚废水的研究[J]. 膜科学与技术, 1997, 17(1): 29~32.

[19] 秦非, 等. 液膜法处理含酚废水的研究[J]. 环境化学, 1997, 16(3): 247~251

[20] 杨继生, 等. 液膜法提取水溶液中的苯胺[J]. 环境化学, 1998, 17(1): 90~95.

[21] 沈力人, 等. 液膜处理对硝基苯胺废水的研究[J]. 水处理技术, 1997, 23(1): 45~49.

[22] 潘碌亭, 等. 乳状液膜法处理造纸黑液研究[J]. 环境保护, 1998, (1): 20~24.

[23] 潘碌亭, 肖锦. 乳状液膜法处理含柠檬酸工业废水的研究[J]. 环境化学, 1999, 18(4): 354~358

[24] 严忠, 等. 液膜的电破乳[J]. 膜科学与技术, 1992, 12(4): 5~11.

[25] 刘百年, 等. 利用高压脉冲电场破坏 W/O 型乳状液机理研究[J]. 膜科学与技术, 1993, 13(1): 30~38.

The Application of Emulsion Liquid Membrane Separation Technology in Wastewater Treatment

PENG Xiao-wen

(Southen Institute of Metallurgy, Nanchang 330013, China)

Abstract: The study of emulsion liquid membrane separation technology and its application in wastewater treatment are introduced in this paper.

Key words: emulsion liquid membrane; wastewater treatment