

多级连续搅拌槽在液膜萃取 除酚中的应用

杨 扬 高广达 沈力人 杨品钊

摘 要

本文介绍多级槽式液膜萃取除酚装置。通过实验室规模中试和日处理量达 120 吨废水的工业装置处理某厂洗桶含酚废水的运转表明,多级连续搅拌槽能应用于液膜法处理含酚废水。与常见的塔设备相比具有设备简单、操作灵活,维护方便等特点。实际除酚率在 99.9% 以上,处理后废水均达到国家允许排放标准。

(接第 23 页)

参 考 文 献

- [1] 江 明. 橡胶工业, 1983; 45~51
- [2] 段予忠. 塑料改性. 科学技术文献出版社, 1983; 116--136
- [3] 竺玉书. 涂料工业, 1983; 37(4): 26~31
- [4] 吴培熙等. 聚合物共混改性原理及工艺. 轻工业出版社, 1984; 123—133
- [5] 曼森等; 汤华远等译. 聚合物共混物及复合材料. 化学工业出版社, 1983; 77—118
- [6] 江 明. 橡胶工业, 1983; 10: 45~52

Study on the Modifications of Aqua Polyurethane by blending of LB-styrene-acrylate emulsion

Fu Rong-xing Han Xi-lin

ABSTRACT

Blending conditions of cationic aqua polyurethane Cpu-412, anionic Apu-506, nonionic Npu-1012 with LB-styrene-acrylate emulsion were observed. The effects of blending ratios, curing temperatures, curing times, linking agents on mechanical properties of blending films, and water-resisting of blending films and Apu-506 film, are discussed in the paper.

一、前 言

六十年代末期，黎念之博士发明液膜分离的新方法。由于它在冶金、医药、化工、环保、原子能等许多领域中的应用具有广阔的前景，所以目前世界各国都在开展对这种技术的研究工作。

我国在七十年代末也开始了液膜技术的研究工作。在八十年代初期就有了中试规模的液膜萃取除酚装置。上海新华香料厂用液膜法处理生产愈创木酚废水^[1]、北京冶金部建筑研究院总院环保所用液膜法处理电池厂含锌废水^[2]以及广州南中塑料厂用液膜法处理酚醛树脂含酚废水^[3]。这些装置都相继投入了运行。他们采用塔式萃取设备，日处理能力在几百公斤至数吨之间。由于塔式萃取装置放大比较复杂，要设计大规模的工业化处理装置，必须对塔式萃取装置进行多次逐级放大试验才较为可靠。本文所需处理的含酚原料废水量大，含酚量和废水量都不稳定，净化要求高，为此我们采用放大容易，操作灵活的多级连续搅拌槽作为液膜萃取除酚装置，从日处理量接近 0.5 吨含酚废水的中试装置到日处理量达 120 吨含酚废水的工业装置一次性放大，获得成功，大大缩短了试验周期。

塔式萃取设备在操作过程中，进出口之间物料浓度是逐渐变化的，如图 1 所示。但由于塔内存在较严重的返混，所以对于净化要求高的处理过程，应用塔式萃取设备有一定的困难。作者采取了多级连续搅拌槽串联、用级间溢流的办法，杜绝了级与级之间的返混。如图 2 所示。串联的槽数越多，系统内总返混程度越小，系统内进出口之间的浓度变化越接近于无返混的塔式萃取设备。另外，我们对通常的搅拌槽作了些改进，取了较大的高径比，用双层桨叶搅拌，使槽内乳液相分散更加均匀，而且降低了乳液颗粒聚并机会，提高了传质效率。

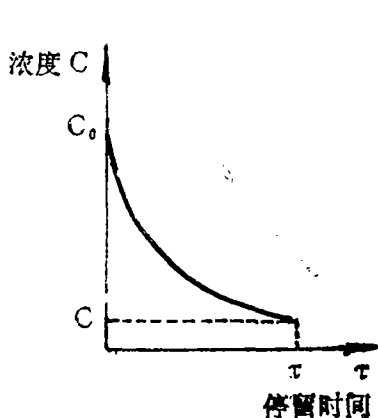


图 1 塔式萃取设备中物料浓度随时间的变化关系

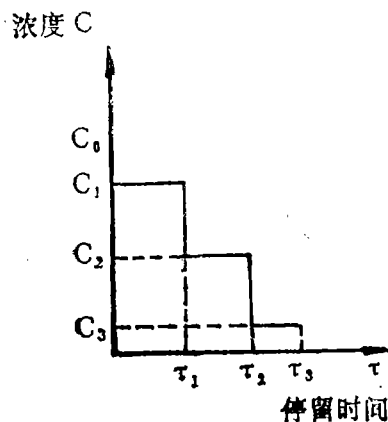


图 2 三级串联搅拌槽中物料浓度随时间的变化关系

C_1 、 C_2 、 C_3 ：分别为各槽的出口浓度

τ_1 、 τ_2 、 τ_3 ：分别为各槽的停留时间

二、试 验 部 分

1. 废水的性质

需处理的工厂废水是来自洗桶间的含酚废水。其中含酚（邻甲酚）量在 120~600 ppm 之间，COD 约在 4500 mg/l 左右，BOD 约在 2700 mg/l 左右，pH 约在 11.7 左右。还含有大量的树脂类杂质。由于废水呈强碱性，大量树脂溶于废水中，造成 COD、BOD 值偏高。

2. 实验工艺流程

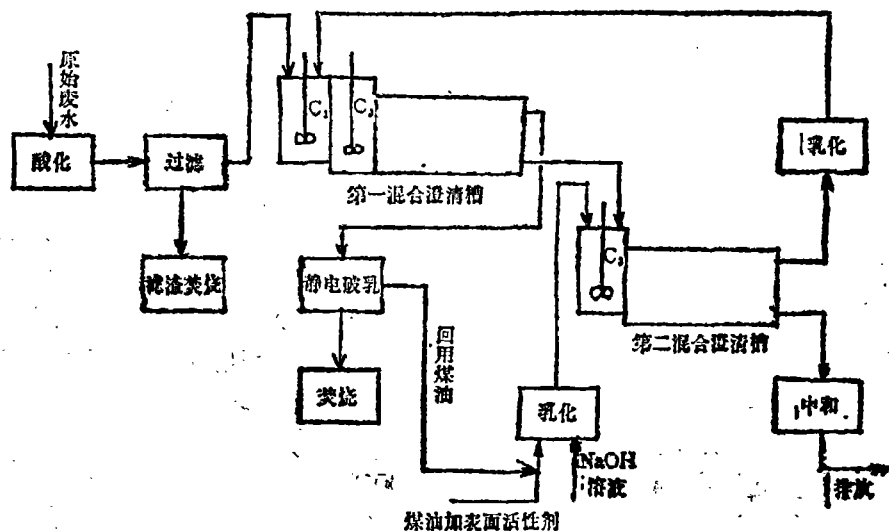


图 3 实 验 流 程 示 意

图 3 为实验流程示意图。为了除去大量树脂类杂质，同时便于在酸性条件下液膜萃取除酚，我们首先对原始废水进行酸化，将 pH 控制在 2~3 之间，这时将有大量的白色树脂析出，通过过滤就可以得到澄清的酸性含酚废水，可供液膜萃取处理。在过滤过程中由于除去了大量的树脂类杂质，使得废水的 COD、BOD 降低约十倍左右。在液膜萃取除酚过程中，我们采用了逆流接触的方式（如图 3 所示），这样能保证排放口废水符合国家允许排放标准。经预处理的含酚废水进第一混合澄清槽（混合部分由两只搅拌槽串联）与来自第二混合澄清槽的乳液接触萃取，澄清后再进第二混合澄清槽与新鲜乳液接触萃取，这样经过两级液膜萃取后，含酚量降至 0.5 ppm 以下，再适当加入液碱，调整 pH 在 7 左右，即符合国家允许排放标准。由第一混合澄清槽分离出的乳液经高压静电破乳器（自制）破乳分成油相和水相。油相含水量低于 1%，添加 0.1% 的表面活性剂回用。水相送焚烧炉焚烧。实验过程中所用乳液由添加表面活性剂的煤油与碱液经高速搅拌机搅拌制成。

3. 实验条件

膜相：民用煤油 + 表面活性剂 2% (w%)；

内相：工业级氢氧化钠 5.6% (w%)；

油内比 3 : 1 (V/V)；乳水比 1 : 10~1 : 25 (V/V)；

搅拌槽容积 $110 \times 110 \times 140 \text{ mm}^3$, 双层平板桨叶 $70 \times 10 \text{ mm}^2$, 间距 65 mm , 澄清槽容积 $500 \times 110 \times 110 \text{ mm}^3$;

废水流量 $200 \sim 450 \text{ ml/min}$, 搅拌转速 $240 \sim 600 \text{ r.p.m.}$

三、试验结果与讨论⁽⁴⁾

1. 搅拌转速的影响

不同的搅拌转速, 使得乳液在水中具有不同的混合、分散程度。一般来讲, 搅拌转速越大, 乳液分散颗粒越细, 混合越均匀, 能提供较大的液-液传质表面积, 有利于液膜萃取的进行。但随着转速的增大。被桨叶碰撞剪切液膜的机会也增大。一旦液膜破裂, 不但酚不能通过膜相迁移进内相生成不反向迁移的酚钠, 而且已进入膜内相的酚将会重新回到水相中, 降低了除酚效率。根据实验结果 (如图 4 所示)。适宜的搅拌转速在 $400 \sim 500 \text{ r.p.m.}$ 之间, 我们取 420 r.p.m. 。

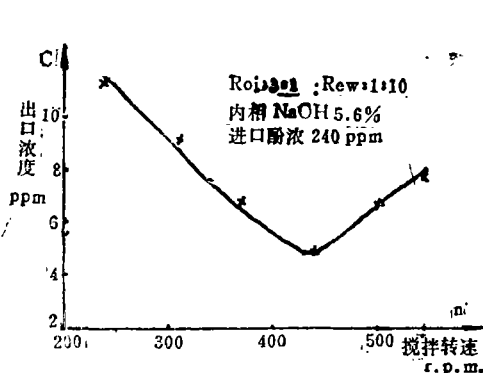


图 4 搅拌转速与出口浓度间关系

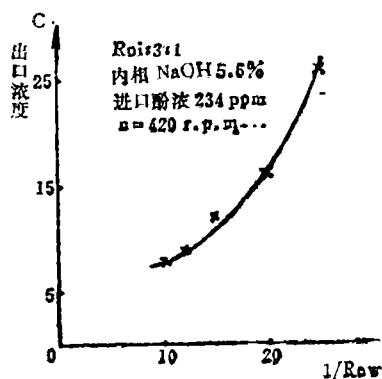


图 5 乳水比与出口浓度间关系

2. 乳水比的影响

全混条件下, 釜内乳相存留分数等于乳水比, 所以乳水比大, 能提供较多的传质表面, 有利于液膜萃取的迁移过程, 这一点可从图 5 看出。但相应地氢氧化钠消耗量, 煤油和表面活性剂的消耗量都会相应地增加, 不利于降低处理成本。在保证出口浓度低于允许排放浓度的情况下, 应尽量降低乳水比。考虑厂方废水在最高浓度时, 仍能保证出口浓度不高于 0.5 ppm , 我们选用乳水比为 $1:10$ 。

3. 平均停留时间的影响

液膜萃取除酚效果的好坏, 在很大程度上取决于乳液的稳定性。如前所述, 乳液在搅拌过程中将会有部分液膜被破坏, 因此乳液在搅拌槽中的停留时间将被限制。这也就是应对乳、水在搅拌过程中的平均停留时间 (τ) 加以控制, 反映在操作过程中的参数就是搅拌槽中的进料量不能太小, 以免乳液在槽中的平均停留时间超过了乳液的稳定时间, 降低除酚效果。但是进料量也不能太大, 这样会造成乳、水接触时间太短, 不能进行充分的传质过程, 同样降低除酚效率。如图 6 所示, 废水进料量在 300 ml/min 左右时较为合适。乳、水在每个槽中的停留时间约为 5 min 。

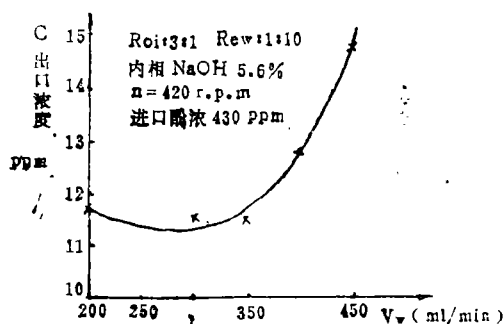


图 6 进料量与出口浓度间关系

4. 最佳参数试验结果

试验条件: 乳水比 1:10; 废水流量
300 ml/min;
废水进口浓度 595 ppm;
搅拌转速 410~420 r.p.m.;
日处理能力 432 kg/DAY;
取样间隔时间 10~15 min.

试验结果:

表 1

单位: mg/l

序 号 出口浓度	1	2	3	4	5	6	7	\bar{C}
C ₁	29.4	26.2	22.6	23.3	15.5	15.5	19.5	21.7
C ₂	19.0	18.0	19.4	16.1	10.5	10.2	14.4	15.4
C ₃	0.94	0.6	0.26	0.14	0.66	0.55	0.18	0.48

四、工厂设备与实际运行结果

在日处理量 432 kg 废水的中试基础上, 我们对连续搅拌槽进行了工程放大。槽、桨尺寸以几何相似为依据放大、搅拌转速以比表面相似为依据放大。放大结果如下: 槽体积 $0.72 \times 0.72 \times 1.13 \text{ m}^3$, 挡板宽 0.07 m, 有效容积 0.467 m^3 ; 澄清槽有效容积 2.2 m^3 ; 双层平板桨叶直径 0.46 m, 桨叶宽 0.065 m, 桨叶间距 0.43 m, 搅拌转速 120 r.p.m., 搅拌电机功率 1.5 kw; 日处理能力 120 吨含酚废水。所用乳液由超声波乳化器制成通过三天连续运转监测结果如下:

表 2

单位: mg/l

采 样 日 期	地 点	pH	分 析 项 目	COD _{Cr}	油 (1)	油 (2)	酚
87.7.29	设备进口	5.74	480	5.17			150.9
	设备出口	8.15	40.0	3.86	7.13		未检出
87.7.30	设备进口	6.07	612	7.12			118.4
	设备出口	8.42	24.4	3.89	4.61		0.02
87.7.31	设备进口	6.30	359	8.94			252.4
	设备出口	8.48	22.2	4.55	3.76		0.045

五、结 论

1. 通过中试规模连续性试验和工厂放大设备实际运行结果表明, 多级连续搅拌槽能用于液膜萃取除酚工艺生产。与塔设备相比具有放大可靠, 设备简单、操作灵活、维护方便等特点。

2. 含酚量在 600 ppm 左右的废水通过两级逆流萃取, 含酚量能降至 0.5 ppm 以下, 除酚率在 99.9% 以上, 含油量小于 10 mg/l, 排放水符合国家允许排放标准。

3. 根据厂方生产波动, 引起废水含酚量波动的特点, 还可进一步调试, 制定不同的工艺参数, 以取得最佳的处理效果, 进一步降低处理成本。

参 考 文 献

- [1] 舒仁顺等. 中国环境科学, 1981; 5: 43~48
- [2] 邵 刚. 环境科学, 1985; 5: 51~56
- [3] 缪仕顿. 化工环保, 1987; 6: 344~439
- [4] 朱圣华. 内部资料——液膜除酚工艺研究. 1986; 6

The Application of Multistage Stirred Tank for Removing Phenol Using Extraction Method in Liquid Membrane

Yang Yang Gao Guangda Shen Liren Yang Pinzhao

ABSTRACT

A new multistage stirred tank for removing phenol using extraction method from industrial waste water by liquid membrane treatment was developed.

Comparing with the equipment of column type the multistage stirred tank has the features of simple structure convenient operation and easy maintenance.

The real rate of removing phenol is more than 99.9%. Waste water, after being treatment all come up to drainage standards permitted by the state.