

乳状液膜法处理鲁奇气化含酚废水的研究

盖恒军 王祥远 吴文颖
(青岛科技大学, 山东 青岛 266042)

摘要 采用乳状液膜法处理鲁奇炉煤气化废水,通过单因素实验,研究了表面活性剂用量、制乳转速、NaOH浓度、乳水比对乳状液膜法处理废水效果的影响。实验还比较了乳状液膜法与二异丙醚、甲基异丁基甲酮两种溶剂萃取法的处理效果。结果表明,表面活性剂用量、制乳转速、NaOH质量分数、乳水比的最优条件分别是4%、5 000r/min、4%、1:1.5。乳状液膜法在脱酚效率上高于以二异丙醚和甲基异丁基甲酮为溶剂的液液萃取,但处理后废水COD较高。

关键词 乳状液膜法 酚 煤气化废水 萃取

文章编号:1005-9598(2011)-04-0054-03 中图分类号:TQ028.8 文献标识码:A

鲁奇气化工艺以其氧耗低、煤种适用性广、可靠性高等优点在我国得到了广泛应用,预计未来几年将会有超过200台鲁奇气化炉投运。鲁奇气化工艺产生的废水含有大量的酚、氨等难生化污染物,一直是环境治理的难题之一^[1]。盖恒军等^[2-4]提出了一系列鲁奇气化废水处理新工艺,并与赛鼎工程有限公司合作,在国内许多鲁奇气化劣煤项目中实施。该系列工艺采用溶剂萃取法脱酚,常用的萃取剂为二异丙醚(DIPE)和甲基异丁基甲酮(MIBK)。由于溶剂萃取法需大量蒸汽用于溶剂回收,因而处理成本较高。理论上,与溶剂萃取法相比,液膜萃取法具有选择性好、富集比高、总体成本低的优点^[5]。为了降低处理成本,进一步改善脱酚效果,尝试采用液膜萃取技术进行鲁奇煤气化废水的萃取脱酚。为此,我们进行了实验研究,并将液膜萃取与两种溶剂萃取法进行了分析比较。

1 液膜萃取原理与实验方案

根据煤气化废水特点,选用水-油-水(W/O/W)型乳状液膜体系^[6]。表面活性剂为Span-80,膜溶剂是煤油,膜试剂是氢氧化钠水溶液。萃取原理如图1所示,废水中的酚类化合物首先转移至煤油膜中,然后迅速转移进氢氧化钠溶液构成的内水相,并进行化学反应生成酚钠。酚钠呈离子型态,不溶于油膜,故不能

通过煤油膜逆扩散回到被处理的废水中,这样酚就可以不断地通过煤油膜进入内水封闭相,使酚类化合物在内水相富集,从而达到脱除酚的效果。

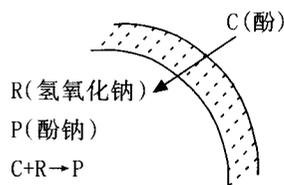


图1 萃取原理示意图

液膜萃取实验按图2所示步骤进行。

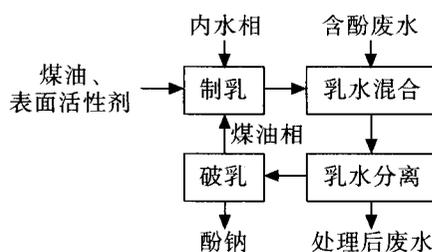


图2 液膜萃取实验步骤示意图

根据需要设计了七因素、四水平的正交实验表,七因素分别为表面活性剂种类、添加量、石蜡添加量、乳水比、油水比、内相碱液深度、稳定剂添加量和废水pH。在正交实验的基础上,对主要的影响因素进行单因素分析。

2 实验

2.1 试剂与材料

煤油(市售);Span-80(化学纯);氢氧化钠(分析

收稿日期:2011-04-14

作者简介:盖恒军(1974—),男,本科毕业于山东大学,博士毕业于华南理工大学,副教授,研究方向为煤化工清洁生产。

纯);液体石蜡(化学纯);二异丙醚(化学纯);MIBK(化学纯);其他试剂均为分析纯。

煤气化含酚废水(河南义马气化厂提供):总酚质量浓度 5 110mg/L, 其中单元酚质量浓度 3 530mg/L; COD 质量浓度 17 230mg/L。

2.2 仪器与设备

剪切乳化搅拌机(上海标本模型厂),数显测速仪,Zetasizer Nano S90 粒度分析仪等。

2.3 液膜工艺条件及方法

2.3.1 制乳

将 Span-80、液体石蜡和煤油按一定比例混合,在搅拌速度 100r/min 下搅拌 5min, 然后加入一定浓度的氢氧化钠溶液, 将搅拌速度提高到 5 000r/min, 乳化 20min, 制成稳定的乳状液。

2.3.2 液膜萃取

取一定量的废水,用盐酸调 pH,用 500mL 烧杯作为乳液和废水的接触器,在电动搅拌器搅拌下混合 10min,进行液膜萃取。

2.3.3 静置分层

将萃取完的乳液和废水移入分液漏斗中,静置分层 30min。

2.4 溶剂萃取工艺条件与方法

将水样用盐酸调好 pH, 溶剂与水按 1:2 体积比进行三级错流萃取,操作温度为室温。萃取后,将萃余液在微沸状态下蒸发去 5% 的液量,以脱除溶解的萃取剂,然后用蒸馏水补足蒸发失去的水量。最后进行分析测定。

2.5 分析方法

总酚测定采用直接溴化法,COD 测定用重铬酸钾法(GB11914-89)。

3 结果与讨论

3.1 乳状液膜法工艺条件优化

根据正交实验的结果,确定了影响乳状液膜萃取效果的主要因素,下面是其中的单因素影响分析。

3.1.1 表面活性剂用量对除酚效果的影响

表面活性剂的用量直接影响着乳状液膜的稳定性,进而对萃取效果产生很大的影响。表面活性剂用量对除酚率的影响见图 3。从图 3 可看出,随着 Span-80 的增加,除酚率逐渐提高,达到一定浓度后,除酚率趋于稳定。出现这种现象的机理是:随着 Span-80 的增加,液膜的界面张力随之降低,液膜体系更加稳定。但 Span-80 用量过大时,膜的溶胀增加而导致破损率上升,同时体系黏度的上升也降低了酚

类化合物物质的分子迁移速度,而且对后面的破乳带来很大的负担,总体上来讲,表面活性剂的用量过大反而导致除酚效率的下降。对于该体系,适宜的表面活性剂用量是 4%。

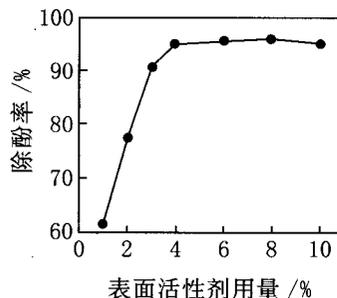


图 3 表面活性剂用量对除酚的影响

3.1.2 制乳转速对除酚效果的影响

图 4 为制乳转速对除酚效果的影响。从图 4 中可以看到,制乳转速提高时,除酚率呈现了先上升后下降的变化趋势。其原因是:当转速较低时,乳状液的液滴分布不够均匀,表面活性剂的分散程度不高,导致乳状液的稳定性较差。随着转速的提高,乳状液的稳定性提高,除酚效率也随之提高,但转速提高到一定程度之后,过快的转速带来的过度剪切和发热现象使乳液的稳定性降低,从而使除酚率下降。该体系适宜的制乳转速是 5 000r/min 左右。

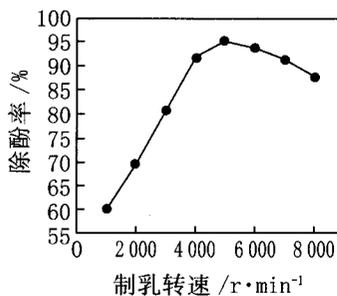


图 4 制乳转速对除酚的影响

3.1.3 NaOH 浓度对除酚效果的影响

NaOH 浓度对除酚效果的影响见下页图 5。酚类化合物显弱酸性,在碱性条件下,酚类化合物的电离度会上升而提高其在水中的溶解度。因而以 NaOH 水溶液作为乳状液膜的内相时,提高 NaOH 的浓度,会使酚类化合物向内相转移的速率加快,达到平衡时转移总量也越多。所以图 5 中曲线前半段除酚率随着 NaOH 浓度增加而提高,但 NaOH 浓度提高至一定程度后,加速了表面活性剂的水解,影响了乳液的稳定性,从而使除酚率降低。对于该体系,氢氧化钠质量分数在 4% 时,除酚效果最好。

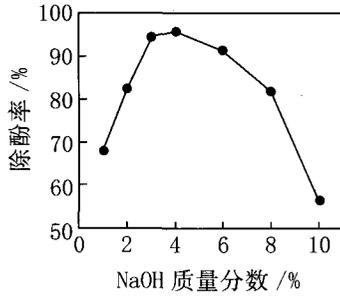


图5 NaOH 浓度对除酚的影响

3.1.4 乳水比对除酚效果的影响

在其他条件一定的条件下,考察了乳水比对除酚效果的影响,结果见图6。由图6可看出,乳水比越大,除酚效果越好,但成本肯定越高。根据乳水比对除酚效率的影响趋势,选择乳水比为1:1.5时较合理。因为当乳水比提高到至1:1后,除酚率的提高已不明显。

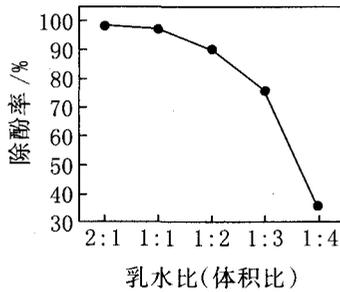


图6 乳水比对除酚的影响

3.2 乳液粒度分析

在表面活性剂用量、制乳转速和 NaOH 质量分数分别是 4%、5 000r/min 和 4% 的条件下制乳,然后采用 Zetasizer Nano S90 粒度分析仪对乳液进行了粒度分析,结果如图7所示。由图7可以得出乳液的平均粒径为 280.9nm,分布在 100nm~1 000nm 的范围内。

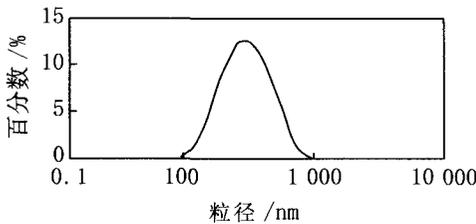


图7 乳液粒度分布曲线

3.3 乳状液膜法与溶剂萃取法的比较

前面已经述及,当前工业界一般用溶剂萃取法对鲁奇煤气化废水进行萃取脱酚。我们分别用 DIPE 和 MIBK 对鲁奇煤气化废水进行了脱酚实验,与乳状液膜法处理效果的比较见表1。

从表1可以看到,与以 DIPE 和 MIBK 为溶剂的液

表1 乳状液膜法与溶剂萃取法效果的比较 mg/L

		总酚	COD
原水		5 110	17 230
处理后	液膜法	210	6 200
	DIBK	510	4 600
	MIBK	340	3 600

液萃取法相比,乳状液膜法具有更高的脱酚能力,总酚的残留可以降低至 200mg/L 左右,但液膜萃取后废水的 COD 要远高于两种溶剂萃取。这可能是两个原因造成的:一是乳状液膜体系对酚类化合物的萃取选择性高,对酚类化合物外的污染物萃取能力不足;另一原因是残留在废水中的煤油提高了废水的 COD。

4 结 语

本实验对乳状液膜法处理鲁奇气化废水进行了研究,得到了较优的工艺条件:表面活性剂用量、制乳转速、NaOH 浓度和乳水比分别是 4%、5 000r/min、4% 和 1:1.5。

与以 DIPE 和 MIBK 为溶剂的液液萃取法相比,乳状液膜具有最强的脱酚能力,总酚可降低至约 200mg/L。但由于液膜法对酚类化合物外的污染物萃取能力不足、膜相在水中残留等原因,液膜法处理后的废水 COD 过高。因而,以煤油为膜相的乳状液膜法在总体处理效果上不比现有的溶剂萃取法有优势。

参考文献:

- [1] 施永生,傅中见. 煤加高压气化废水处理[M]. 北京:化学工业出版社,2001:2-4.
- [2] Gai H J, Jiang Y B, Qian Y. Conceptual Design and Retrofitting of the Coal-gasification Wastewater Treatment Process [J]. Chemical Engineering Journal, 2008, 138: 84-94.
- [3] 钱宇,盖恒军,江燕斌,等. 单塔加压汽提处理煤气化废水的方法及其装置:中国专利,200610036072.7 [P]. 2006-12-27.
- [4] 廖小敏,盖恒军,邱祖民,等. 一种双塔汽提处理含酚、氨煤化工废水的方法:中国专利,200810106916.X [P]. 2008-10-22.
- [5] Lin C, He G, Dong C, et al. Effect of Oil Phase Transition on Freeze/thaw-induced Demulsification of Water-in-oil Emulsions [J]. Langmuir, 2008, 24(10): 5 291-5 298.
- [6] Paulo F M M Correia, Jorge M R de Carvalho. Recovery of Phenol from Phenolic Resin Plant Effluents by Emulsion Liquid Membranes [J]. Journal of Membrane Science, 2003, 225:41-49. (下转第 60 页)

[2] Li H B, Cao H B, Li Y P, et al. Innovative Biological Process for Treatment of Coking Wastewater [J]. Environmental Engineering Science, 2010, 27 (4): 313-322.

[3] Rockne K J, Strand S E. Anaerobic Biodegradation of Naphthalene, Phenanthrene and Biphenyl by a Denitrifying Enrichment Culture [J]. Wat Res, 2001, 35 (1): 291-299.

[4] Xie S, Liang P, Chen Y, et al. Simultaneous Carbon and Nitrogen Removal Using an Oxidic/anoxic-biocathode Microbial Fuel Cells Coupled System [J]. Bioresource Technology, 2011 (102): 348-354.

[5] 蒋家超, 万田英, 张艳秋. 亚硝化过程影响因素分析和讨论 [J]. 工业安全与环保, 2006, 32 (3): 26-27.

[6] 雒怀庆, 胡勇有. 影响亚硝化过程和硝化过程因素的动力学模型分析 [J]. 环境科学学报, 2006, 26 (4): 561-566.

[7] 李咏梅, 顾国维, 赵建夫. 焦化废水中几种含氮杂环化合物缺氧降解机理 [J]. 同济大学学报, 2001, 29 (6): 720-723.

Pilot Plant Research on Treating Coking Wastewater Using A/O Process Combined with High-efficiency Bacteria

Xie Jianfeng, Tuo Baohua, Sun Lili, Wang Guangpeng and Yan Jiabao
(Wuhan University of Science and Technology, Wuhan Hubei 430081, China)

Abstract High-efficiency bacteria which had been isolated in the lab were applied to purify the coking wastewater within the Anoxic/Oxic pilot plant on the site of the coking factory. Based on the research results of biological intensification in the pilot plant, the total removal efficiencies of ammonium nitrogen (NH₃-N) and chemical oxygen demand (COD_{cr}) were 97% and 95% respectively, and the concentrations of NH₃-N and COD_{cr} in the systematic effluent can meet the criterion specified in the discharge standard. Without any addition of carbon, the removal rate of nitrified product (nitrate and nitrite) and COD_{cr} in the anoxic tank were within the limit of 50%-73% and 20%-45%, respectively.

Key words A/O process, high-efficiency bacteria, coking wastewater, biological denitrification, pilot plant research

(上接第 56 页)

Studies on the Treatment of Phenol-containing Wastewater from Lurgi Gasifiers by Emulsion Liquid Membrane

Gai Hengjun, Wang Xiangyuan and Wu Wenying
(Qingdao University of Science and Technology, Qingdao Shandong 266042, China)

Abstract The Emulsion liquid membrane treatment of Lurgi coal gasification wastewater has been studied by using single factor experiments. The effect of the surfactant amount, emulsification speed, NaOH concentration, the ratio of emulsion and water and the stirring speed on the extraction ratio of phenol are investigated. Besides, the performances of emulsion liquid membrane, solvent extraction with DIPE and MIBK are compared. The experimental results indicate that the optimal conditions of the surfactant amount, emulsification speed, NaOH concentration, and the ratio of emulsion and water are 4%, 5000r/min, 4%, and 1:1.5, respectively. The phenol removal efficiency of the emulsion liquid membrane method is better than that of the liquid-liquid solvent extraction method based on DIPE and MIBK, but the COD content in the treated wastewater is a bit high.

Key words emulsion liquid membrane, phenol, coal gasification wastewater, extraction

《煤化工》欢迎广大读者踊跃投稿, 投稿邮箱 mhgqk@126.com