文章编号：1000-8608(2010)01-0020-06

膜萃取处理高浓度苯胺废水膜传质动力学

周集体，吴丽丽，张爱丽*，杨　桦

（大连理工大学 环境与生命学院，辽宁 大连　116024）

摘要： 采用膜萃取新工艺处理高浓度苯胺废水. 工艺中料液侧苯胺分子透过无孔硅橡胶膜与萃取液侧的HCl反应生成苯胺盐酸盐达到分离富集的目的. 实验考察了料液流量、反应温度等因素对膜萃取性能的影响，分析了萃取回收率、HCl质量分数及萃取液pH等对系统的影响，并考察了该工艺对绿源药业工业含苯胺废水的应用效果. 实验发现：无孔硅橡胶膜对苯胺分子有较稳定的透过性和较高的渗透通量；总传质系数与温度之间符合Arrhenius关联式. 对系统进行物料衡算，发现苯胺的回收率维持在93%以上. 在进水流量 $F_w=3.05\ \mathrm{L\cdot d^{-1}}$，$T=323\ \mathrm{K}$，pH≈1，膜管长 $L=18\ \mathrm{m}$ 的条件下，模拟废水苯胺去除率可达97%. 在上述操作条件下，处理绿源药业工业苯胺废水，苯胺去除率亦在97%以上.

关键词： 硅橡胶膜；膜萃取；传质系数；苯胺废水

中图分类号： TQ028.8　　**文献标志码：** A

0　引　言

苯胺是典型的芳香胺类物质，毒性很强，国家规定工业废水中苯胺类物质的最高允许排放浓度为3 mg·L^{-1}，所以高浓度苯胺废水在排放之前必须进行回收. 常用的回收方法主要有溶剂萃取法、活性炭吸附法、液膜法等. 但这些方法都存在一些缺点，如溶剂萃取法有溶剂损失，需二次处理，工艺繁琐；吸附法中吸附剂需再生，再生设备庞大，成本较高；液膜法对操作要求高，且总存在不稳定性. 这些限制了其在工业上的应用. 固体膜萃取是膜分离与液-液萃取相结合的一种新型分离技术，相对于传统的液-液萃取，有其独特的优势[1]. 硅橡胶膜是一种均相聚合物材料无孔膜，它作为分离膜既可以避免有孔膜存在的相分离和不稳定的缺点，又因其本身的疏水性，对疏水性小分子有较高的渗透性，且价廉易得[2,3]，受到人们的广泛关注. Ferreira等[4~7]将硅橡胶膜应用于膜萃取中，使两相浓度维持在不同水平，该工艺具有处理污染物效率高，能量消耗低，可以回收有用物质，且回收产品纯度高等优点. 目前这方面的研究在国内鲜有报道，为此本文采用无孔硅橡胶膜作为分离膜，通过膜萃取处理高浓度苯胺废水的实验研究，探索不同工艺参数对传质过程的影响，以期为膜萃取工艺实际工业设计和应用提供依据.

1　理论分析

无孔硅橡胶膜的膜萃取过程可分为5步[8]：渗透分子(Ⅰ)由料液相扩散进入膜界面；(Ⅱ)膜表面的吸附；(Ⅲ)膜内扩散；(Ⅳ)膜-萃取液界面分子解吸；(Ⅴ)由膜-萃取液界面扩散进入萃取液主体相. 膜萃取传质示意图见图1.

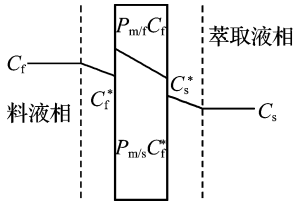


图1　膜萃取传质示意图

Fig. 1　Schematic diagram of mass transfer of membrane extraction

收稿日期： 2007-12-03；　**修回日期：** 2009-11-25.

作者简介： 周集体(1956-)，男，教授，博士生导师；张爱丽*(1958-)，女，副教授，E-mail：zal58@163.com.

图 1 中，$P_{m/f}$为膜进水侧苯胺分配系数；$P_{m/s}$为膜萃取液侧苯胺分配系数；C_f^*、C_s^* 分别为进水侧和萃取液侧界面苯胺浓度，mg·L^{-1}；C_f 为废水中苯胺浓度，mg·L^{-1}；C_s 为萃取液中分子态的苯胺浓度，mg·L^{-1}；$C_f - C_s$ 为驱动力，mg·L^{-1}.

假设渗透分子在膜内和边界层中没有积累，利用双膜理论和串联阻力模型可得以下关系式.

传质速率

$$J = Q/A = K_{ov}(C_f - C_s) \tag{1}$$

式中：A 为膜有效面积，m^2；K_{ov} 为总传质系数，m·s^{-1}.

总传质系数

$$\frac{1}{K_{ov}} = \frac{1}{k_f} + \frac{r_i \ln(r_o/r_i)}{DK} + \frac{r_i}{Er_o k_s} \tag{2}$$

式中：k_f 为进水侧液膜传质系数，m·s^{-1}；r_i 为膜管内径，mm；r_o 为膜管外径，mm；D 为溶质在膜内的扩散系数，m^2·s^{-1}；K 为分配系数；E 为化学增强因子；k_s 为萃取液侧液膜传质系数，m·s^{-1}.

系统达到稳定时有

$$-F_w \frac{\partial C_f}{\partial X} = K_{ov}(2\pi r_i)(C_f - C_s) \tag{3}$$

其中 F_w 为苯胺进水流量，L·d^{-1}.

沿管长积分得到

$$\ln\left(\frac{C_{f,out} - C_s}{C_{f,in} - C_s}\right) = -\frac{2\pi r_i}{F_w} K_{ov} L \tag{4}$$

式中：$C_{f,in}$、$C_{f,out}$ 分别为进水和出水中的苯胺浓度，mg·L^{-1}；L 为膜管长度.

苯胺为弱碱，在萃取液中分子态的苯胺浓度可表示为

$$C_s = \frac{C_s^t}{1 + 10^{-pH}/K_a} \tag{5}$$

式中：C_s^t 为萃取液中总的苯胺浓度，g·L^{-1}；K_a 为苯胺离解常数，2.34×10^{-5}.

将式(5)代入式(4)得

$$K_{ov} = -\frac{F_w}{2\pi r_i L} \ln\left(\frac{C_{f,out} - \dfrac{C_s^t}{1 + 10^{-pH}/K_a}}{C_{f,in} - \dfrac{C_s^t}{1 + 10^{-pH}/K_a}}\right) \tag{6}$$

根据酸碱解离平衡，分子态苯胺、离子态苯胺占总苯胺的摩尔分数(x)随 pH 的变化如图 2 所示，当萃取液 pH ≈ 1 时，认为萃取液中分子态的苯胺浓度可忽略，式(6)可简写为

$$K_{ov} = -\frac{F_w}{2\pi r_i L} \ln\left(\frac{C_{f,out}}{C_{f,in}}\right) \tag{7}$$

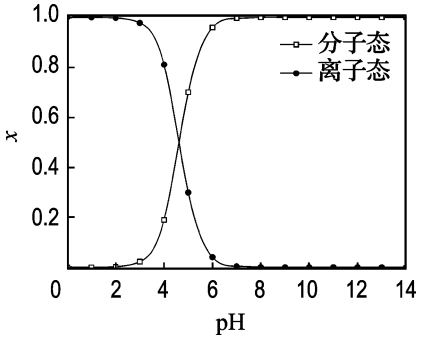


图 2　分子态与离子态苯胺摩尔分数随 pH 变化

Fig. 2　Molar fraction of aniline and anilinium ion as a function of pH

2　实验部分

2.1　实验材料

实验采用的苯胺、氢氧化钠、盐酸均为分析纯；采用模拟苯胺废水和绿源药业实际苯胺废水；硅橡胶膜管成分为 30% 的薰烟型二氧化硅和 70% 的聚二甲基硅氧烷(PDMS，英国硅石(Silex)公司生产)，膜管内径 3 mm，膜管壁厚 0.5 mm，实验中所用膜管长 18 m.

2.2　实验方法

废水中的苯胺分子(碱性)透过无孔硅橡胶膜被萃取到酸性萃取相中，而水分子不能透过该膜. 在酸性萃取相中，透过的苯胺分子与盐酸反应，生成苯胺盐酸盐，离子态苯胺能在萃取液中无限溶解且不能透过该分离膜，从而在萃取液中得到高度富集，萃取液离子态总苯胺浓度达 200 g·L^{-1} 以上(萃取液 pH=1)，可与碱中和回收苯胺(调 pH=13). 实验装置见图 3. 膜管随意盘绕放置在 5 L 的玻璃反应器内，废水通过蠕动泵由进水槽进入膜管内侧，膜管外为 pH 约等于 1 的盐酸萃取液，通过加酸泵向萃取液中加入 10% 的盐酸控制萃取液 pH 约等于 1. 初始萃取液体积为 4 L. 通过恒温水浴控制反应温度. 膜管外萃取液通过循环泵循环，确保传质及传热均匀. 膜管外萃取液

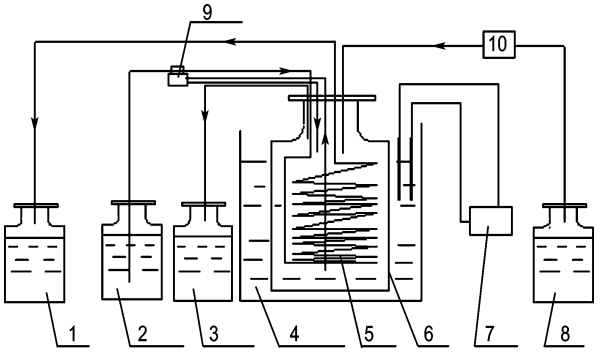
经溢流进入溢流槽.

苯胺去除率定义为

$$\eta = (C_{f,in} - C_{f,out})/C_{f,in} \times 100\% \quad (8)$$

苯胺回收率定义为

$$\eta_{rec} = \frac{\text{萃取液中得到的苯胺量}}{\text{对应时间内膜管去除苯胺量}} \times 100\% \quad (9)$$



1 出水槽；2 进液槽；3 溢流槽；4 水浴槽；5 膜管；6 反应器；7 温控器；8 贮酸槽；9 蠕动泵及循环泵；10 加酸泵

图 3 实验装置示意图

Fig. 3 Experimental set-up

2.3 分析方法

料液进、出水苯胺及萃取液中苯胺浓度(调碱)采用 V-560 JASCO 型紫外可见分光光度计在 280 nm 测定;工业苯胺废水浓度采用紫外测定;COD 采用微波消解法测定.

3 结果与讨论

3.1 水力条件对总传质系数的影响

在 $C_{f,in}$=5 251 mg·L^{-1},pH≈1,T= 323 K 条件下,改变进水流量,进行实验,结果见图 4、5. 随着 F_w 增大,废水在膜管内的停留时间变短,η 由 3.05 L·d^{-1} 时的 96.95% 降低到 12.48 L·d^{-1}时的 58.41% . 分析可知,F_w 越大,其对应的传质驱动力($C_f - C_s$)越大,传质速率越大,所以应根据 η 的要求选择最大的流量. 根据式(6)计算的传质系数见图 5,管内料液 Re 增大,总传质系数 K_{ov}基本保持不变,这与文献[4]中的结论基本一致. 说明液膜阻力对总传质系数影响较小,膜阻是影响传质过程的决定因素.

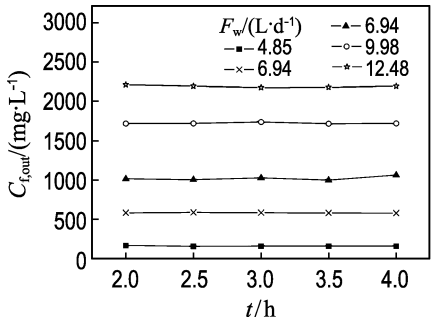


图 4 流速对苯胺去除效果的影响

Fig. 4 Effect of flow rate on removal of aniline

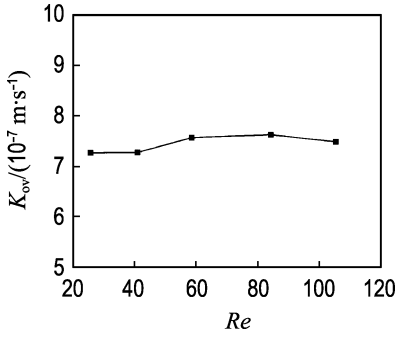


图 5 总传质系数随雷诺数的变化

Fig. 5 Effect of Re on K_{ov}

3.2 温度对总传质系数的影响

在 $C_{f,in}$=5 633 mg·L^{-1},pH≈1,F_w= 3.05 L·d^{-1}条件下,改变温度稳定后进行实验,结果见图 6、7. 随着 T 升高,K_{ov}呈上升趋势;η 也逐渐升高,这与 K_{ov}增大一致. 由 3.1 的分析知该传质过程阻力主要为膜阻控制,可以忽略膜两侧液膜阻力,式(2)可简写为

$$\frac{1}{K_{ov}} = \frac{r_i \ln (r_o/r_i)}{DK} \quad (10)$$

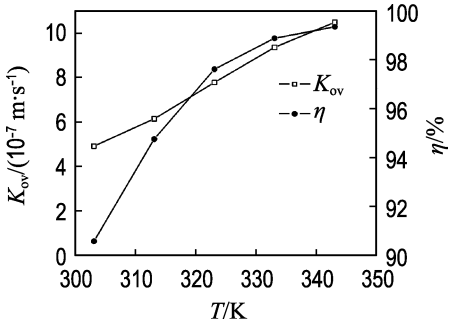


图 6 温度对苯胺去除效果的影响

Fig. 6 Effect of temperature on removal efficiency of aniline

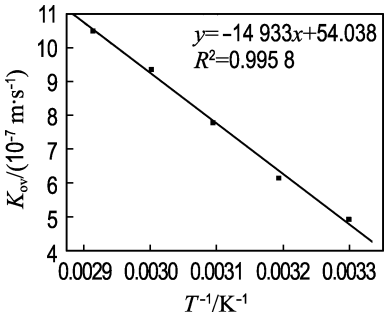


图 7　总传质系数与温度关系

Fig. 7　The relationship between K_{ov} and temperature

一般认为，扩散系数 D 和分配系数 K 与 T 之间均服从 Arrhenius 函数关系. 因此 K_{ov} 与温度之间也应是 Arrhenius 函数关系. 图 7 是 K_{ov} 与 T 的数学拟合，其相关系数为 0.995 8. 可结合膜管的使用寿命和总传质系数与温度的 Arrhenius 关系，为实际工程选择合适的温度.

3.3　物料衡算及外液纯度分析

3.3.1　*物料衡算*　对整个萃取工艺进行物料衡算可得到，一定时间内，废水中去除的苯胺的量等于萃取液中增加的苯胺的量. 忽略透过膜管的苯胺分子体积，数学表达式可写为

$$F_w \Delta t(C_{f,in} - C_{f,out}) = V_s \Delta C_s^t + \overline{C_s^t} F_{of} \Delta t \quad (11)$$

式中：F_{of} 为溢流液流量，L·d^{-1}，$F_{of} \approx F(\mathrm{HCl})$，$F(\mathrm{HCl})$ 为加酸泵流量，L·d^{-1}；$\overline{C_s^t}$ 为溢流的萃取相中总苯胺浓度，g·L^{-1}；V_s 为起始萃取液体积，L.

回收率可表示为

$$\eta_{rec} = \frac{(V_s + F(\mathrm{HCl})\Delta t)\Delta C_s^t}{F_w \Delta t(C_{f,in} - C_{f,out})} \times 100\% \quad (12)$$

取实际不同工艺时间段进行回收计算，η_{rec} 基本维持在 93%以上，结果见图 8.

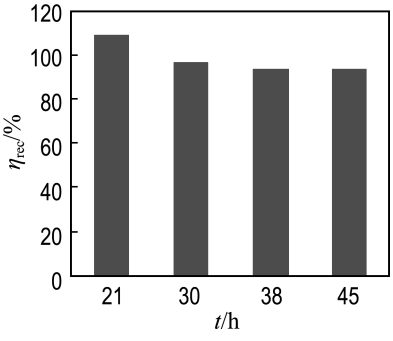


图 8　回收率随时间变化

Fig. 8　η_{rec} versus t

3.3.2　*外液纯度分析*　对进水和萃取外液（调 pH>13）进行紫外全波长扫描，结果见图 9. 外液调碱时发现上层有黄色油状液体析出. 分析图 9 知，碱性条件下萃取外液为苯胺溶液，与实验现象相符，这说明该膜过程较稳定，没有其他副反应发生.

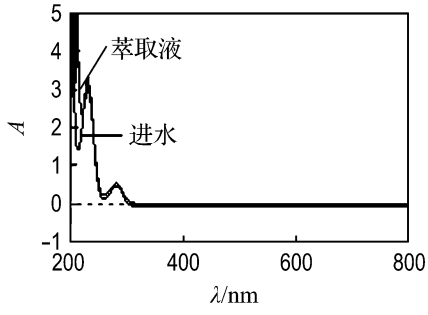


图 9　苯胺纯度紫外分析

Fig. 9　Purity analysis of the aniline by UV

3.4　稳态下 HCl 质量分数对传质影响分析

实验系统达到稳态的标志为溢流萃取液中的苯胺浓度变化小于 2%. 按照化学计量法，中和 1 mol 苯胺需消耗 1 mol HCl，稳态下萃取液中总苯胺理论浓度（g·L^{-1}）可写为

$$C_s^t = \frac{1\,000}{\dfrac{1}{\rho_a} + \dfrac{1}{\rho(\mathrm{HCl})w(\mathrm{HCl})}\dfrac{M(\mathrm{HCl})}{M_a}} \quad (13)$$

式中：ρ_a 为苯胺密度，1.02 kg·L^{-1}；$\rho(\mathrm{HCl})$ 为 HCl 溶液密度，近似取 1 kg·L^{-1}；$w(\mathrm{HCl})$ 为 HCl 溶液质量分数；$M(\mathrm{HCl})$、M_a 分别为 HCl 及苯胺的摩尔质量，g·mol^{-1}.

由式(13)可知，萃取液侧总苯胺浓度 C_s^t 只与用来维持萃取液 pH 的 HCl 质量分数有关，HCl 质量分数增加，萃取液总苯胺浓度 C_s^t 增加，这对回收有利. 控制萃取液 pH≈1，根据式(5)计算其对应的萃取液侧分子态苯胺浓度 C_s 升高，这会降低总传质驱动力，对传质不利. 如图 10 所示，HCl 质量分数为 5%时，对应 C_s 为 26.56 mg·L^{-1}；HCl 质量分数为 35%时，对应 C_s 为 111.47 mg·L^{-1}. 由图 6 计算可得，T=333 K 时，苯胺平均出水浓度为 62.98 mg·L^{-1}，对比知，当采用 35% HCl 维持 pH≈1 时，对应的 C_s 大于苯胺出水浓度，这将减弱传质驱动力，不利于传质. 然而，采用

低质量分数的 HCl 时，对应的 C_s^t 会降低，如 C_s^t 由 35% HCl 时的 476.50 g·L^{-1} 降低到 5%HCl 时的 113.53 g·L^{-1}，这不利于回收，同时会产生大量的盐水，使回流量增大，运行成本也随之增大. 实验中采用 10%HCl 调节萃取液 pH≈1，在实际应用中此参数还需进一步优化.

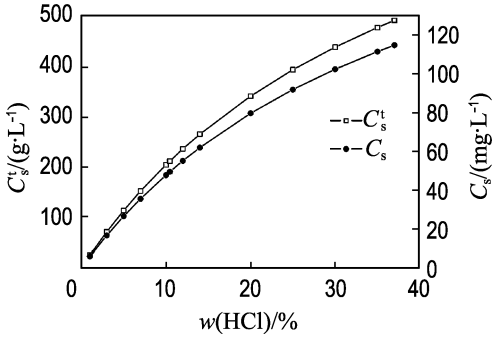


图 10 HCl 质量分数对传质影响

Fig. 10 Effect of HCl mass fraction on mass transfer

3.5 稳态下外液 pH 对传质驱动力影响分析

HCl 质量分数为 10%时，由式(13)计算其对应的 C_s^t 为 204.30 g·L^{-1}. 当进水浓度为 6 328 mg·L^{-1}时，结合式(5)，稳态下萃取液分子态苯胺浓度 C_s 和浓度差驱动力 D_f(=C_f-C_s)可由图 11 表示. 随着 pH 升高，C_s 逐渐增大，D_f 逐渐降低，当 pH 升到 3.15 时，驱动力变为负值，无传质效果. 强酸性条件会影响膜管的使用寿命，建议工业应用 pH 选为 1 左右. 这与图 2 的分析结果一致.

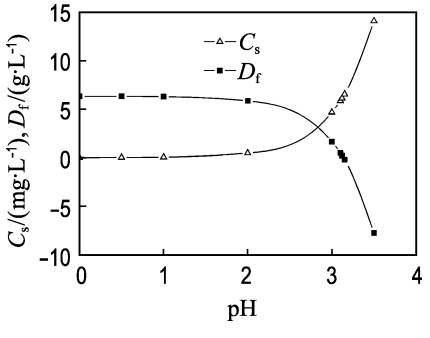


图 11 稳态下 pH 对传质影响

Fig. 11 Effect of pH on mass transfer at steady state

3.6 对实际高浓度苯胺废水去除效果

在上述实验所得最佳条件下，即流速 3.05 L/d，pH≈1，温度 50 ℃，采用同一实验对绿源药业实际废水进行实验室小试. 废水(pH≈8)主要成分为苯胺(浓度为 33 081 mg/L)，含有少量的 Na_2S，连续运行 72 h，其处理效果基本稳定，COD 和苯胺的去除率分别为 96.80%和 97.52%.

4 结 论

(1)苯胺是低挥发性物质，膜阻是影响传质过程的决定因素. 根据串联阻力模型确定的膜总传质系数数量级为 10^{-7} m·s^{-1}.

(2)总传质系数与温度之间符合 Arrhenius 关联式，利用该方程可准确进行工程计算，对硅橡胶膜萃取器的设计和操作具有重要意义.

(3)pH 是影响苯胺去除效果的重要因素. 综合考虑，建议工业应用 pH 选为 1 左右.

(4)在与模拟废水相同操作条件下，处理绿源药业实际含苯胺废水，苯胺去除率在 97%以上.

致谢：本研究工作得到英国帝国理工大学 Livingston和张生富等的技术指导和信息支持.

参考文献：

[1] 王玉军，骆广生，戴猷元. 膜萃取的应用研究[J]. 现代化工，2000，**20**(1)：13-17

[2] DOIG S D，BOAM A T，LIVINGSTON A G，*et al*. Mass transfer of hydrophobic solutes in solvent swollen silicone rubber membranes [J]. **Journal of Membrane Science**，1999，**154**(1)：127-140

[3] 李 磊，肖泽仪，张志炳，等. 硅橡胶复合膜用于渗透蒸发的膜传质动力学(Ⅰ)膜面上的对流传质[J]. 化工学报，2002，**53**(11)：1169-1174

[4] FERREIRA F C，HAN S J，LINGSTON A G. Recovery of aniline from aqueous solution using the membrane aromatic recovery system (MARS) [J]. **Industrial & Engineering Chemistry Research**，2002，**41**(11)：2766-2774

[5] HAN S J，FERREIRA F C，LINGSTON A. Membrane aromatic recovery system (MARS) — a new membrane process for the recovery of phenols

from wastewaters [J]. **Journal of Membrane Science**, 2001, **188**(2) :219-233

[6] FERREIRA F C, HAN S J, BOAM A, *et al*. Membrane aromatic recovery system (MARS):Lab bench to industrial pilot scale [J]. **Desalination**, 2002, **148**(1-3):267-273

[7] FERREIRA F C, PEEVA L G, LIVINGSTON A G. Mass transfer enhancement in the membrane aromatic recovery system (MARS):experimental results and comparison with theory [J]. **Chemical Engineering Science**, 2005, **60**(4):1029-1042

[8] COCCHINI U, NICOLELLA C, LIVINGSTON A G. Effect of ionic strength on extraction of hydrophobic organics through silicone rubber membranes [J]. **Journal of Membrane Science**, 1999, **162**(1-2):57-72

Mass transfer kinetics through membrane for highly concentrated aniline-loading wastewater treatment by membrane extraction

ZHOU Ji-ti, WU Li-li, ZHANG Ai-li*, YANG Hua

(School of Environmental and Biological Science and Technology, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: A new process for the treatment of highly concentrated aniline-loading wastewater is described. In this process, the aniline was extracted through nonporous silicone rubber membranes and concentrated into an HCl solution as hydrochloride salts. The influences of wastewater flow rate and temperature on membrane extraction process were investigated. Recovery efficiency of the stripping solution, the HCl concentration and pH in the stripping solution at steady state were analyzed. This process was used to treat wastewater from a pharmaceutical industry Lynchem. The experimental results show that the nonporous silicone rubber membrane possesses very high permeation flux and stable selectivity for aniline solution; the relationship of overall mass transfer coefficient with temperature is confirmed to fit Arrhenius relation. The aniline mass balance of the whole system shows that the recovery efficiency of the aniline is up to 93%. The aniline removal efficiency of synthetic wastewater is about 97% under conditions of flow rate 3.05 $L \cdot d^{-1}$, temperature 50 ℃ and pH $\approx$ 1, membrane length 18 m. The aniline removal efficiency is up to 97% in the industrial wastewater from Lynchem under above conditions.

Key words: silicone rubber membrane; membrane extraction; mass transfer coefficient; aniline wastewater