

技术进展

胶团强化超滤技术在染料废水处理中的应用研究进展

高 品¹, 薛 罡¹, 刘振鸿¹, 周美华¹, 韩 丹²

(1. 东华大学环境科学与工程学院, 上海 201620;

2. 同济大学污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海 200092)

摘要: 胶团强化超滤技术(MEUF)的研究开发, 使得采用投资、运行费用都相对较低的超滤膜分离工艺能高效去除废水中的低浓度染料分子和有机物从理论上成为可能。综合分析了胶团强化超滤技术的原理, 以及应用于染料废水处理的主要影响因素, 同时指出了该技术应用中存在的问题。

关键词: 胶团强化超滤; 染料废水; 影响因素; 应用; 研究进展

中图分类号: TQ610.9

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2008)09-0018-04

Application of micellar enhanced ultrafiltration technique in dye-wastewater treatment and its research progress

GAO Pin¹, XUE Gang¹, LIU Zhen-hong¹, ZHOU Mei-hua¹, HAN Dan²

(1. College of Environmental Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China;

2. State Key Lab of Pollution Control & Resource Reuse, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: The development of micellar enhanced ultrafiltration(MEUF) technique has been demonstrated to be effective in the removal of low level of dyes and organic compounds from wastewater by using the ultrafiltration process with relatively low investment and low running cost. In this paper, the mechanism of MEUF is reviewed. Furthermore, the main factors affecting its application in dye-wastewater treatment are also analyzed and discussed, and the existing problems are pointed out.

Key words: micellar enhanced ultrafiltration; dye-wastewater; factors; application; research progress

目前, 色度高、可生化性差是染料废水水质的典型特点, 如何将色度和小分子有机污染物顺利而有效地去除, 是染料废水处理工艺需要解决的主要问题。因此, 国内外的专家学者对染料废水处理工艺进行了大量的开发和研究, 如物理吸附法^[1-2]、生物降解法^[3-4]、化学氧化法^[5-7]、膜分离法^[8-9]等。近年来, 在废水处理领域出现了一种膜法水处理新技术——胶团强化超滤(MEUF)技术, 使得采用超滤分离工艺就能高效去除染料废水中的染料物质和小分子溶解性有机物等从理论上成为可能。

胶团强化超滤技术是一种结合表面活性剂和超滤膜分离的新型废水处理工艺, 利用表面活性剂的胶团化作用和胶团的增溶作用, 通过超滤对废水中的污染物质进行分离去除。胶团强化超滤的概念最初由 Michaels 于 1968 年提出^[10], 1979 年 Leung 等首

先提出了采用胶团强化超滤工艺可以去除水中的少量或微量溶解性有机物和金属离子^[11]。国内外研究人员的研究成果表明, 该技术不仅能够高效去除废水中小分子溶解性有机物^[12]、金属离子^[13]等常规废水处理工艺难以有效去除的污染物, 而且可以实现采用投资、运行费用都相对较低的超滤工艺替代纳滤或反渗透对小分子污染物的高效截留去除, 是一种很有应用前景的废水处理技术。

1 基本原理

表面活性剂是一类由非极性的疏水基团和极性的亲水基团(即具有两性性质)共同构成的物质。由于疏水作用, 表面活性剂分子的疏水基团通过在水溶液中形成油性微区而趋于尽量减少与水的接触, 有力图脱离水包围的趋势, 易于自身互相靠近和聚

收稿日期: 2008-04-29

基金项目: 教育部新世纪优秀人才支持计划(NECT-07-0175); 教育部科学技术研究重点项目(107046); 上海市重点学科资助项目(B604)

作者简介: 高品(1982-), 男, 博士生, gaopin@mail.dhu.edu.cn; 薛罡(1971-), 男, 博士, 副教授, 主要从事膜分离技术方面的研究, 通讯联系人, 021-67792537, xuegang@dhu.edu.cn。

集起来,表面活性剂分子在水溶液中缔合成为胶团,即为其自水介质中逃离而聚集的行为表现^[14]。胶团强化超滤技术正是基于表面活性剂分子的这一性质,根据相似相溶原理,若水中有机污染物的化学结构和性质与表面活性剂分子的疏水基团相似,那么这类污染物就可以被增溶至胶团的疏水性内核中,然后通过超滤将携带污染物质的、尺寸较大的胶团进行截留去除。

在工艺上,要实现胶团强化超滤工艺对染料废水中小分子有机污染物的高效去除,有赖于表面活性剂分子在水溶液中能否形成足够大的胶团。胶团是一个动态的概念,也就是说胶团是分子以微秒级时间单位在聚集相和溶液相中不断高速交换的结果^[15],因此,如何控制表面活性剂分子胶团化过程时的环境条件以形成尺寸较大的胶团,是保证该工艺取得理想效果的首要条件。目前,在分析表面活性剂分子胶团化机理时所采用的热力学模型中,质量作用模型和相分离模型被认为是非常有效的^[16]。

2 影响因素

2.1 表面活性剂类型

不同类型表面活性剂的应用,将会直接影响到 MEUF 对污染物的去除效果,因此选择合适的表面活性剂是保证 MEUF 对染料废水处理效果的一个关

键。目前应用于染料废水处理研究中的表面活性剂种类较多,主要有十二烷基硫酸钠(SDS)^[17-18]、十六烷基氯化吡啶(CPC)^[19-20]、溴化十六烷基三甲铵(CTAB)^[21]、聚氧乙烯基-聚环氧丙烷-聚氧乙烯基(PEO-PPO-PEO)^[22]、氧乙基化甲基十二烷基酯(OMD-100)^[23]等。

一般而言,根据静电作用原理,当染料废水中含有离子型染料时,可以采用对应的离子型表面活性剂;而当去除废水中有机物时,离子型和非离子型表面活性剂理论上均可选用。非离子表面活性剂在水溶液中具有较好的溶解性和稳定性,并且临界胶团浓度(CMC)低,所形成的胶团尺寸较之离子型表面活性剂要大,但其增溶性能往往不如离子型表面活性剂。因此,在确定合适的表面活性剂时,需要根据处理对象的不同而进行选择,但无论选用何种表面活性剂,都应首先考虑采用具有较小 CMC 的表面活性剂,这样不仅可以减少表面活性剂的用量,而且还可以使超滤透过液中表面活性剂的浓度得到降低。

混合表面活性剂的使用被认为是一种可以降低 CMC 的有效方法,在阴离子表面活性剂中加入少量非离子型表面活性剂就可以大幅度降低溶液的 CMC,这是因为非离子表面活性剂分子的插入隔开了离子型表面活性剂胶团中带有电荷的亲水基团,减弱了 Stern 层中的静电排斥效应,从而降低了溶液

(上接第 17 页)

结果最大相对误差 $\leq 1.1\%$ 。工艺过程简单,适宜进一步放大试验研究。

3 结论

笔者系统阐明资源综合利用的途径,强调萃取精馏技术对工业生产及节能、减排的影响;列举萃取精馏技术在 DEM 的制备及混合二氯苯分离过程的应用,设计萃取精馏分离工艺方案,采用三对角矩阵法模拟萃取分离结果,考察物料进料位置、进料量、回流比及塔板数对分离过程的影响,优化分离过程的工艺条件,实验和模拟计算结果为工业生产提供指导意见。

参考文献

[1] 李光斌. 浅述煤炭综合利用的应用前景[J]. 陕西煤炭, 2008(1): 76-77.
[2] 官巧燕, 廖福霖, 罗栋. 国内外生物质能发展综述[J]. 农机化研究, 2007, 11: 20-24.

[3] 顾正桂, 王琼. 混合二氯苯的萃取结晶分离方法: 中国, 200410065090.9[P]. 2006-05-31.
[4] 赵鸣玉. 甲缩醛和缩醛法[J]. 中国化工, 1998(7): 45-48.
[5] 顾正桂, 管小伟, 李伟敏. 反应精馏和液液萃取结合制备高纯度二甲氧基甲烷[J]. 化学工程, 2008, 36(6): 5-7.
[6] 王淑娟, 陶克毅. 合成甲缩醛催化剂和工艺现状[J]. 辽宁工学院学报, 2002, 22(10): 57-60.
[7] 顾正桂, 等. 连续反应精馏合成二乙氧基甲烷工艺: 中国, 1537839[P]. 2004-10-20.
[8] 顾正桂, 毛梅芳, 等. 对甲苯磺酸催化合成二乙氧基甲烷[J]. 应用化学, 2005, 22(12): 1366-1368.
[9] Muller, Wolfgang H E, Kaufhold, et al. Process for the recovery of pure methylal from methanol-methylal mixtures: US, 4385965[P]. 1983-05-31.
[10] 管小伟, 顾正桂. 从中部连续加料间歇反应萃取精馏的装置: 中国, 200620074279.9[P]. 2007-10-03.
[11] 顾正桂, 管小伟. 反应萃取制备二甲氧基甲烷的方法: 中国, 101092337[P]. 2007-12-26.
[12] 顾正桂, 姚虎卿, 林军. 加盐复合萃取精馏分离二乙氧基甲烷-乙醇-水混合液的方法: 中国, 10040233.5[P]. 2005-05-20.
[13] 顾正桂, 林军, 等. 复合萃取精馏浓缩二乙氧基甲烷并回收乙醇的模拟及实验研究[J]. 过程工程学报, 2006, 6(3): 392-395. ■

的 CMC^[24],但是掺入的非离子型表面活性剂浓度过高会导致胶团形态的转变,使得胶团尺寸变小,从而降低了对染料的截留率,同时还增大了透过液中表面活性剂的浓度。Bielska 等^[12]使用 SDS 和 OMC-10 混合去除亚甲基蓝,当 SDS 与 OMC-100 之比分别为 4:1、1:1 和 1:4 时,混合溶液的 CMC 从不掺入 OMC-100 时的 8.3×10^{-3} mol/L 分别降至 2.0×10^{-3} 、 6.3×10^{-3} 、 5.9×10^{-3} mol/L,但超滤对染料的截留率却从 94.33% 分别降到了 93.20%、77.29% 和 45.87%,这一现象在 Carrlon 等^[25]的研究中也同样被报道过。

2.2 表面活性剂投加浓度

当染料溶液中投加的表面活性剂浓度低于 CMC 时,在一定浓度范围内,起始阶段(约 3 min)超滤膜渗透通量会迅速下降,随后的下降趋势慢慢变得平缓^[26],这可能是因为随着膜截留浓缩液中表面活性剂浓度的增大,发生了预胶团作用,形成的微细胶团吸附在超滤膜表面,堵塞了膜孔,从而导致了膜渗透通量的降低,但这种膜污染是可逆的,当浓差极化的加强使得膜表面的表面活性剂浓度达到 CMC 时,就会发生胶团化作用,由于胶团的亲水性能,膜表面的预胶团形成胶团后更倾向于进入水体,减弱了对膜渗透通量的影响^[27],而随后膜渗透通量的长时间缓慢下降,主要是因为膜表面逐渐形成了凝胶层的缘故^[28]。

一般来说,溶液中表面活性剂浓度越高,所形成的胶团就越多,因此对染料的增溶量就越大,从而 MEUF 对染料的去除率就越高。Purkait 等^[19]研究了在恒定的操作压力下表面活性剂 CPC 与染料浓度之比对染料截留率的影响,结果表明,随着 CPC 与染料浓度之比的增大,染料截留率的增大速度先快后慢,当比值大于 2 000 时,染料截留率的增大微乎其微。

2.3 超滤膜

超滤膜在 MEUF 中也是一个非常重要的因素,超滤对胶团的截留效果直接关系到对染料废水中污染物的去除效果,超滤膜的截留分子量(MWCO)越大,则渗透通量就越大,但同时对于染料的截留率就越低,透过液中所含的染料和表面活性剂浓度就越高;相反,MWCO 小的超滤膜虽然对染料截留率较高,但膜通量较小,并且容易被污染,因此超滤膜的类型,应根据处理对象以及所采用的表面活性剂的类型进行选择,如采用 CPC 作为 MEUF 的表面活性剂时,超滤膜的最佳 MWCO 应为 20 000 ~ 50 000^[29]。

超滤膜的亲/疏水性能对胶团的截留也具有一定的影响,一般而言,亲水性的胶团较易吸附于亲水性的膜(如聚酰胺膜)而得到截留去除,而疏水性的胶团则较易吸附于疏水性的膜(如聚砜膜)^[30]。Byhlin 等^[31]的研究表明,疏水性的聚醚砜膜 PES20 (MWCO 为 20 000)透过液中所含的表面活性剂浓度远高于亲水性的再生纤维素膜 C20 透过液中的浓度,这可能是由于表面活性剂分子在 PES 膜孔壁上吸附,导致膜孔径变小,渗透通量降低造成的。

2.4 超滤膜操作压力

当溶液中表面活性剂的浓度较低时,超滤膜渗透通量随着操作压力的升高而增大,但同时也导致透过液中染料和表面活性剂浓度的升高,这可能是因为较高操作压力条件下,胶团在结构上变得更加紧密,使得其对染料增溶能力减弱,从而降低了对染料去除率^[32]。随着浓缩液中膜表面处表面活性剂浓度的升高,形成的胶团越来越多,而且由于浓差极化的预过滤作用,使得对染料和表面活性剂的截留效果有所提高,但膜的过滤阻力逐渐增大,膜渗透通量趋于稳定。

2.5 电解质

相比非离子表面活性剂,废水中的电解质对离子型表面活性剂的影响更大,电解质的存在会抑制离子型表面活性剂发生电离,降低其水溶性,同时还可以减弱胶团中离子头基之间的静电排斥力,从而使 CMC 降低,溶液中形成的胶团数量变多,胶团内分子的排列更加紧密,导致胶团对染料增溶能力的减弱。

2.6 温度

温度变化对 MEUF 的影响主要表现在对溶液体系的 CMC 和超滤对胶团截留效果的影响 2 个方面。通常情况下,温度升高将导致离子型表面活性剂聚集数减少,而非离子表面活性剂则明显增大,在温度由 0℃ 升高到 70℃ 时,大多数离子表面活性剂的 CMC 都会出现一个最小值。Sadaoul 等^[33]的研究显示,随着温度的升高,CTAB 和 SDS 的 CMC 均略有上升。与此同时,温度升高将有利于超滤膜渗透通量的提高,但同时也将导致透过液中表面活性剂单体和染料分子浓度的升高。因此,选择适合的温度条件需综合考虑上述两方面因素。

3 存在的问题

MEUF 对染料废水的有效处理依赖于表面活性剂能够形成足够大的胶团,实现对废水中染料分子

的有效捕捉,以及超滤膜对携带污染物的胶团的有效截留,使得进入透过液的污染物和表面活性剂浓度都尽可能的小。因此在应用该技术处理染料废水时,需考虑以下几个问题:①选用 CMC 低并且无毒无害的绿色表面活性剂,一方面可以减少表面活性剂的使用量,降低成本,同时降低了二次污染,因为某些表面活性剂本身就是环境激素类物质;②尽量考虑表面活性剂的回收并回用;③选择适合于所采用的表面活性剂的超滤膜,延长膜的运行周期和使用寿命。

目前,笔者课题组正在对 MEUF 应用于废水处理中去除小分子有机污染物和难生物降解物质等进行系统的基础理论研究,初步的实验结果证明,MEUF 技术能够高效去除废水中的小分子染料物质和重金属离子。与此同时,笔者所在课题组将采用光谱分析等研究方法,以阐明表面活性剂分子胶团化溶解小分子有机污染物和超滤膜截留去除胶团的作用机理,为 MEUF 的应用提供理论基础和数据支持。

参考文献

- [1] Wang S, Zhu Z H, Coomes A, *et al.* The physical and surface chemical characteristics of activated carbons and the adsorption of methylene blue from wastewater[J]. *Colloid Interface Sci*, 2005, 284: 440 - 446.
- [2] Warhurst A M, Mc Connachie G L, Pollard S J T. Characterization and application of activated carbon produced from *Moringa oleifera* seed usks by single-step steam pyrolysis[J]. *Water Res*, 1997, 31: 759 - 766.
- [3] Walker G M, Weatherley L R. Biodegradation and biosorption of acid anthraquinone dye[J]. *Environ Pollut*, 2000, 108: 219 - 223.
- [4] Kapdan I K, Alparslan S. Application of anaerobic-aerobic sequential treatment system to real textile wastewater for color and COD removal [J]. *Enzyme and Microbial Technology*, 2005, 36: 273 - 279.
- [5] Ciardelli G, Ranieri N. The treatment and reuse of wastewater in the textile industry by means of ozonation and electroflocculation[J]. *Water Res*, 2001, 35: 567 - 572.
- [6] Sevimli M F, Sarikaya H Z. Ozone treatment of textile effluents and dyes: Effects of applied ozone dose, pH and dye concentration[J]. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2002, 77: 842 - 850.
- [7] Balcioglu I A, Arslan I. Partial oxidation of reactive dyestuff and synthetic textile dye-bath by the O₃ and O₃/H₂O₂ processes[J]. *Wat Sci Tech*, 2001, 43(2): 221 - 228.
- [8] Chakraborty S, Purkait M K, DasGupta S, *et al.* Nanofiltration of textile plant effluent for color removal and reduction in COD[J]. *Sep Purif Technol*, 2003, 31: 141 - 151.
- [9] Akbari A, Desclaux S, Remigy J C, *et al.* Treatment of textile dye effluents using a new photografted nanofiltration membrane[J]. *Desalination*, 2002, 149: 101 - 107.
- [10] Michaels A S. *Progress in separation and purification*[M]. New York: Wiley-Interscience, 1968.
- [11] Leung P S. In *ultrafiltration membranes and applications*[M]. Cooper A R F A. New York: Plenum, 1979: 415.
- [12] Bielska M, Szymanowski J. Micellar enhanced ultrafiltration of nitrobenzene and 4-nitrophenol[J]. *Journal of Membrane Science*, 2004, 243: 273 - 281.
- [13] Baek K, Kim B K, Cho H J, *et al.* Removal characteristics of anionic methods by micellar-enhanced ultrafiltration[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2003, B99: 303 - 311.
- [14] Julian Eastoe. 表面活性剂化学[M]. 武汉大学化学与分子科学学院胶体与界面科学实验室, 译. 湖北: 武汉大学出版社, 2005.
- [15] 赵国玺. 表面活性剂物理化学[M]. 北京: 北京大学出版社, 1991.
- [16] Myers D. 表面、界面和胶体: 原理及应用[M]. 吴大诚, 译. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- [17] Bielska M, Szymanowski J. Removal of methylene blue from waste water using micellar enhanced ultrafiltration[J]. *Water Res*, 2006, 40: 1027 - 1033.
- [18] Katarzyna M N, Izabela K, Malgorzata K K. Ultrafiltration of aqueous solutions containing a mixture of dye and surfactant[J]. *Desalination*, 2006, 198: 149 - 157.
- [19] Purkait M K, DasGupta S, De S. Removal of dye from wastewater using micellar-enhanced ultrafiltration and recovery of surfactant[J]. *Separation and Purification Technology*, 2004, 37: 81 - 92.
- [20] Ahmad A L, Puasa S W, Zulkali M M D. Micellar-enhanced ultrafiltration for removal of reactive dyes from an aqueous solution[J]. *Desalination*, 2006, 191: 153 - 161.
- [21] Khamisa M, Bulos B, Jumean F, *et al.* Determination of the critical micelle concentration from acidebase equilibrium[J]. *Dyes and Pigments*, 2005, 66: 179 - 183.
- [22] Wen Shaoying, Knoll D, Knoll H. Comparison of the characteristic behavior of two azo dyes on temperature dependent microstructure changes in micelles and vesicles[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2005, 291: 244 - 250.
- [23] Bielska M, Prochaska K. Dyes separation by means of cross-flow ultrafiltration of micellar solutions[J]. *Dyes and Pigments*, 2007, 74(2): 1 - 6.
- [24] 方瑶瑶, 曾光明, 黄璟辉, 等. MEUF 去除废水中的金属离子和溶解性有机物[J]. *环境科学*, 2006, 27(4): 641 - 645.
- [25] Fite Carrlon F J. Surface adsorption in the mixtures of sodium dodecyl-sulfate and oxyethylated nonyloholonel with different oxyethylation degrees [J]. *J Am Oil Chem Soc*, 1991, 62: 272 - 277.
- [26] Purkait M K, DasGupta S, De S. Resistance in series model for micellar enhanced ultrafiltration of eosin dye[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2004, 270: 496 - 506.
- [27] Mizoguchi K, Fukui K, Yanagishita H. Ultrafiltration behavior of a new type of nonionic surfactant around the CMC[J]. *Journal of Membrane Science*, 2002, 208: 285 - 288.
- [28] De S, Bhattacharya P K. Modeling of ultrafiltration process for a two-component aqueous solution of low and high (gel-forming) molecular weight solutes[J]. *Journal of Membrane Science*, 1997, 136: 57 - 69.

可以使反应以较高的选择性生成目标产物。

2 催化剂

众多研究工作表明,催化剂对酮化反应速率和选择性影响很大;尤其是以2种不同的酸作原料、以非对称酮为目标产物时,催化剂的选择至关重要。近年来对于酮化反应的研究主要集中在催化剂的选用上。催化剂大多以氧化铝为载体,以过渡金属氧化物为活性组分,利用过量浸渍法从过渡金属的盐溶液向载体负载活性组分,再经干燥、灼烧制得催化剂。在合适条件下催化活性很高,转化率可高达100%^[19-20],并且催化剂寿命长,能够高效连续反应^[21],催化剂的再生也比较简单,在空气气氛、500℃条件下,直接在炉内灼烧8h催化剂活性即可恢复^[22]。

20世纪80年代以前,已经有许多氧化物被报道作为羧酸气相催化酮化的催化剂,如锌^[23]、铁^[24]、铬^[25-26]、镉^[27]、铍^[28]等金属氧化物作为该反应的催化剂都表现出了一定的优越性。后来,Rajadurai等^[29]综合了前人的研究结果,将锌、铬、铁等多种氧化物按摩尔比1:1:1的比例制得催化剂,发现温度对该反应具有很大影响,并对反应机理进行了初步探索。90年代后,Glinski等^[17]筛选了20余种金属氧化物,并对金属氧化物的载体也做了比较。他们分别选用了粒径为0.5~1.0mm的氧化铝、氧化硅、氧化钛微球为载体,以不同金属氧化物相应的硝酸盐作前驱体,并加入一定量高浓度的硝酸来阻止盐类的水解,浸渍一定时间后,将浸渍后的负载催化剂滤出,在393K温度下干燥12h,然后在723K温度下灼烧3h。经过对比大量的催化剂,发现以氧化铝为载体时,铈、锰2类氧化物催化剂的活性最高。对丙酸气相催化酮化合成3-戊酮的放大实验表明,以20%(质量分数,下同)MnO₂-Al₂O₃为催化剂,反应收率高达84%,以20%CeO₂-Al₂O₃为催化剂的反应可以获得82%的收率。由于锰、铁、锌、铝等金属氧化物都曾被用作催化剂的活性组分

来催化酮化羧酸,Parida等^[30]利用含有丰富过渡元素的天然沸石作为催化剂,试图进一步提高反应的收率。这种天然沸石的主要成分为锰、铁、硅、铝等元素的氧化物,其中还含有微量的铜、镍、锌、钴等氧化物。通过对成分不同的天然沸石的催化性能进行系统研究,发现随着沸石中氧化锰、碱金属氧化物、碱土金属氧化物含量的增多,催化剂活性越高,在375℃时乙酸可以以很高的选择性完全转化为酮,但是当羧酸的碳链增加时,催化活性有所下降。邓广金等^[31]制备了轻镧系-活性氧化铝催化剂,并采用不同方法对活化载体进行了处理;实验表明催化剂的初活性为乙酸转化率97.0%~99.7%,MIBK的选择性以乙酸计为38.0%~41.3%,以异丁酸计则大于66%。

3 反应物

早期,人们对羧酸气相催化酮化实验的研究多集中在乙酸的酮化反应上,但该反应众多的优点吸引着人们将它推广到更多的合成反应中。Glinski等^[32]研究发现,以氧化锰负载在氧化铝上催化酮化时,随着直链羧酸的碳链增长,酮的收率降低,2种羧酸的摩尔数不同时,所生成的3种酮的摩尔之比符合二项式定理,如:丙酸和戊酸的摩尔之比分别是3和2时,所生成的3-戊酮、3-庚酮、5-壬酮的摩尔比分别约等于9:6:1和4:4:1。有了这个规律作为指导,人们在合成酮的时候,就可以通过控制原料的比例,尽可能减少副反应的发生。另外,他们在近期发表的文章中指出^[33],当其他条件相同时,反应的转化率受参加缩合反应酸的结构影响很大。

Nagashima等^[18]对在同一催化剂上不同酸与丙酸的交叉酮化反应进行了较为系统的研究。研究发现,丙酸与直链羧酸的反应规律和丙酸与支链酸有很大差异:当丙酸与直链酸反应时,可以进行同质酮化和交叉酮化,生成2种对称酮和一种不对称酮,其中3-戊酮、非对称酮、另一种对称酮的摩尔之比为1:2:1;随着羧酸链长的增加,酸的转化率逐渐降低。以上结果说明羧酸碳链越长,羧酸的反应活性越低,

(上接第21页)

- [29] Wasan D T, Ginn M E, Shah D O E. Surfactant Science Series: Vol. 28 Surfactants in chemical/process engineering [M]. New York: Marcel Dekker, 1998:497-507.
- [30] Dunn R O, Scamehorn J F. Concentration polarization effects in the use of micellar-enhanced ultrafiltration to remove dissolved organic pollutants from wastewater[J]. Sep Sci & Tech, 1987, 22(2/3):763-789.
- [31] Byhlin H, Jonsson A S. Influence of adsorption and concentration polar-

ization on membrane performance during ultrafiltration of a non-ionic surfactant[J]. Desalination, 2002, 155:21-31.

- [32] Syamal M, De S, Bhattacharya P K. Phenol solubilization by cetylpyridinium chloride micelles in micellar-enhanced ultrafiltration[J]. Journal of Membrane Science, 1995, 137:99.
- [33] Sadaoui Z, Azoug C, Dharbit B, et al. Surfactants for separation processes: Enhanced-ultrafiltration[J]. Journal of Environmental Engineering, 1998, 8:695-700. ■