

文章编号: 1005-8893(2001)03-0032-03

处理炼油厂“三泥”水相的陶瓷微滤膜再生方法的研究*

钟璟, 孙晓娟, 蒋培华, 朱峰

(江苏石油化工学院 化学工程系, 江苏 常州 213016)

摘要: 采用反冲技术和化学清洗对过滤炼油厂“三泥”水相的陶瓷微滤膜进行再生。通过实验研究, 确定了合适的清洗剂为加酶洗衣粉, 清洗时间 30 min, 清洗剂浓度 8 g/L, 清洗时加压力为 0.2 MPa, 周期为 5 min 的低压脉冲。同时探讨了反冲对膜通量恢复程度的影响, 确定了合适的反冲压力为 0.5 MPa。

关键词: 陶瓷微滤膜; 炼油厂“三泥”水相; 化学清洗; 反冲

中图分类号: TQ 028.8 文献标识码: A

在膜分离技术的应用中, 膜污染使膜的渗透通量随时间不断衰减, 从而使膜技术在化工、石油等极有应用价值的领域不能发挥重要的作用。对于价格比高分子膜高至少十倍的陶瓷膜而言, 减少膜污染、确定合适的膜再生方法是其能在各个领域工业化应用的关键。在实际的过滤过程中, 最常用的再生方法有两种: 一是在过滤过程中辅以反冲; 另一种是采用化学清洗^[1]。因为即使采用了反冲技术减少膜污染, 膜通量还是会逐渐随时间衰减, 所以在适当的时候必须采用化学试剂对膜进行清洗, 以延长膜寿命。但膜污染随应用的体系不同而不同, 所以对于不同的应用体系, 需要通过实验具体确定合适的清洗方法和反冲条件。

“三泥”是炼油厂污水净化工艺过程中产生的油、水、渣混和物^[2], 采用陶瓷膜技术对化学调质后的“三泥”水相进行处理, 可降低机械脱水采用的离心机的负荷, 并能简化操作工艺, 是“三泥”处理的一种新方法。在陶瓷膜处理“三泥”水相的过程中, 同样存在膜的再生问题。本文对应用在炼油厂处理“三泥”水相的陶瓷膜的再生方法进

行研究, 考察了清洗剂种类、浓度、清洗时间等条件对清洗效果的影响, 同时研究了反冲对此体系膜污染的控制情况, 为陶瓷膜在“三泥”水相的处理中成功应用奠定了基础。

1 实验

1.1 实验材料

实验所用“三泥”为扬子炼油厂提供, “三泥”静置 48 h 以上, 经自然沉降有明显分层, 自上而下分为浮渣、水、泥三层。我们取水层作为实验对象, 水层主要物质为乳化油和细小的悬浮颗粒, 水层的油含量为 6 g/L。

实验采用南京化工大学膜科学技术研究所研制的 0.2 μm 氧化锆陶瓷膜。膜厚为 (20~30) μm, 孔隙率为 30%, 膜管长为 20 cm。

实验所用试剂除特别说明外, 均为分析纯, 洗衣粉为南京烷基苯厂生产的加酶洗衣粉。

* 收稿日期: 2001-05-18

基金项目: 江苏省环保局资助项目(9921)

作者简介: 钟璟(1972-), 女, 浙江湖州人, 副教授, 博士, 主要从事膜分离方面的研究。

1.2 实验方法

除特殊注明外, 清洗条件为: 流速 2.38 m/s, 压差 0.05 MPa, 温度 30 ℃, 清洗时间 30 min.

反冲采用气顶水方式, 实验装置见文献 [3].

2 结果与讨论

2.1 化学清洗

对膜污染程度用水通量的衰减系数 d 表示:

$$d = (j_0 - j_1) / j_0 \times 100\%$$

对清洗效果用膜的纯水通量的恢复率 r 表示:

$$r = j_2 / j_0 \times 100\%$$

其中: j_0 表示污染前膜的纯水通量, $L/m^2 \cdot h$;

j_1 表示污染后膜的纯水通量, $L/m^2 \cdot h$;

j_2 表示清洗后膜的纯水通量, $L/m^2 \cdot h$.

一般, d 值越大表示膜污染越严重, r 值越大表示清洗剂对膜的清洗效果好.

2.1.1 清洗剂的选择

本实验体系的主要污染物是“三泥”中的油污和细微悬浮颗粒, 膜清洗的关键是如何将它们从膜表面和孔内去除. 根据化学清洗采用溶解、络合、吸附的原理, 本文采用以下几种化学试剂对污染后的膜进行清洗, 清洗结果见表 1.

表 1 不同清洗剂的清洗效果

种类	$d, \%$	$r, \%$
0.25 mol/L 硝酸	67.4	42.1
0.075 mol/L 草酸	69.2	38.4
0.5 mol/L 氢氧化钠	65.7	48.4
4 g/L 洗衣粉	69.8	74.2
3 g/L 十二烷基苯磺酸钠	64.8	62.3

由表中数据可以看出, 洗衣粉对被“三泥”水相污染的膜通量的恢复效果非常明显, 十二烷基苯磺酸钠次之. 这可能由于洗衣粉中的烷基苯磺酸钠, 非离子表面活性剂对膜表面和孔内的油污有较强的溶解和亲合作用, 通过高流速的循环水流可将油污和悬浮颗粒除去, 达到清洗的效果. 洗衣粉相对价格较低, 因此将洗衣粉作为此体系膜的清洗剂.

2.1.2 清洗条件

对一个体系膜的再生, 不仅要选择合适的清洗剂, 而且要选择合适的清洗条件. 同一种清洗剂在不同的操作条件和清洗方式下, 清洗效果差别很大^[3]. 本文对清洗剂浓度、清洗时间和清洗时有

无脉冲对清洗效果的影响进行了考察, 以期达到最佳的清洗条件.

洗衣粉的清洗作用是通过膜表面和孔内油污的溶解和亲合作用实现的, 因此浓度升高, 对膜的清洗越彻底; 但浓度升高不仅增加清洗费用, 对膜本身也可能造成一定的损害. 表 2 是几种清洗剂浓度对清洗效果的影响, 从纯水通量的恢复率和清洗费用的考虑, 8 g/L 的洗衣粉为适宜的浓度.

表 2 清洗剂浓度对清洗效果的影响

浓度/ (g/L)	$d, \%$	$r, \%$
4	69.8	74.2
8	68.9	81.7
12	69.2	85.9

清洗时间延长, 清洗液与膜表面和孔内污染物的接触时间增加, 去除的污染物可能增加, 但清洗时间增加也加大了操作成本.

表 3 为清洗时间对清洗效果的影响, 从纯水通量的恢复率可以看出, 30 分钟的清洗时间较合适.

表 3 清洗时间对清洗效果的影响

时间/min	$d, \%$	$r, \%$
20	60.8	69.5
30	68.9	81.7
40	67.3	84.6

说明: 清洗剂为洗衣粉, 浓度 8 g/L.

在洗衣粉与污染物作用后, 膜表面的污染物可以被高流速的循环水流带离膜表面, 但膜孔内的污染物在与清洗液作用后较难脱离膜孔表面. 本文考虑在清洗的同时, 加入反向脉冲, 提高膜的清洗效果. 表 4 为脉冲对膜清洗效果的影响, 结果表明脉冲对提高清洗效果有明显的作

表 4 脉冲对清洗效果的影响

清洗方式	$d, \%$	$r, \%$
有脉冲	66.9	93.1
无脉冲	68.9	81.7

说明: 清洗剂为洗衣粉, 浓度 8 g/L, 清洗时间 30 min, 脉冲压力 0.2 MPa, 脉冲周期 5 min.

2.1.3 清洗重复性

一个好的清洗剂不仅对膜通量有较好的恢复效果, 而且它的清洗效果需具有重复性^[3]. 表 5 为相近污染程度下的清洗重复性, 可见洗衣粉对于此体系是一种良好的清洗剂.

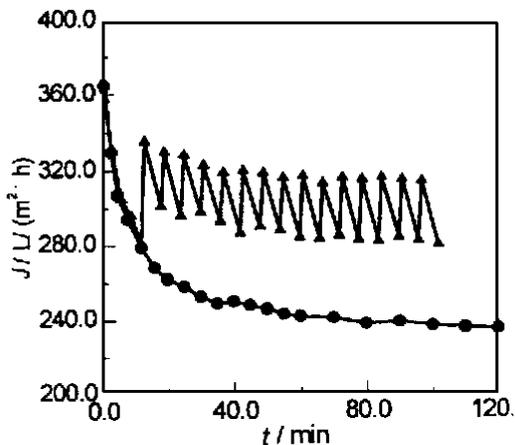
表 5 清洗效果的重复性

清洗次数	1	2	3	4	5	6
$d, \%$	66.9	69.2	66.5	65.3	64.8	67.7
$r, \%$	93.1	90.7	92.1	94.2	91.5	92.8

说明: 清洗剂为洗衣粉, 浓度 8 g/L, 清洗时间 30 min, 有脉冲

2.2 反冲

除选择合适的操作条件和化学清洗方法外, 在过滤过程中辅以反冲可延缓膜通量的衰减^[4]。图 1 为有无反冲的过滤过程的比较, 从图中可以确定, 反冲对于延缓“三泥”体系过滤过程膜通量的衰减有一定效果。



操作条件: 压力 0.10 MPa, 流速 1.75 m/s, 温度 25 °C; 反冲条件: 压力 0.5 MPa, 周期 5 min, 时间 10 s。

● 无反冲 ▲ 有反冲

图 1 反冲对过滤过程的影响

对反冲效果有影响的主要为反冲压力^[4], 本文考察了不同反冲压力下的膜通量恢复效果 (见表 6), 可见 0.5 MPa 为适合的反冲压力。

3 结论

陶瓷微滤膜处理炼油厂“三泥”水相过程中,

Study on Regeneration Method of Ceramic Micro-filtration Membranes Fouled by Oily Wastewater from Refinery Factory

ZHONG Jing, JIANG Pei-hua, SUN Xiao-juan, ZHU Feng

(Department of Chemical Engineering, Jiangsu Institute of Petrochemical Technology, Changzhou 213016, China)

Abstract: The regeneration method of ceramic micro-filtration membranes fouled by oily wastewater produced from refinery factory which includes chemical cleaning and backpulsing was studied. The experimental results showed that the optimum cleaning agent is powder detergent with enzyme, and the concentration of detergent is 8 g/L, washing time of 30 min and using low-pressure pulse during chemical washing. The pulse condition is pulsing for 5 min at 0.2 MPa. The backpulsing is also used to control the membrane fouling during filtration process. The optimum backpulsing pressure is 0.5 MPa.

Key words: ceramic micro-filtration membranes; oily wastewater from refinery factory; chemical cleaning; backpulsing

反冲是一种良好的减缓膜通量衰减的方法, 合适的反冲条件为: 反冲压力 0.5 MPa, 反冲时间 10 s, 反冲周期 5 min。

适合的清洗方法为: 8 g/L 加酶洗衣粉清洗 30 分钟, 清洗过程中加压力为 0.2 MPa, 周期为 5 min 的反向脉冲。

表 6 反冲压力对膜通量的恢复程度

反冲压力 / MPa	反冲前通量 / (L/m ² ·h)	反冲后通量 / (L/m ² ·h)
0.2	284.6	290.1
0.4	286.3	302.5
0.5	285.2	320.8
0.6	286.5	323.1

操作条件: 压力 0.10 MPa, 流速 1.75 m/s, 温度 25 °C; 反冲条件: 周期 5 min, 时间 10 s, 表中数据为 12 次反冲结果的平均值。

致谢: 本研究工作所用膜管是南京化工大学膜科学技术研究所提供的, 特此致谢!

参考文献:

- [1] Lianfa Song. Flux Decline in Crossflow Microfiltration and Ultrafiltration: Mechanisms and Modeling of Membrane Fouling [J]. *J Membrane Sci.* 1998, 139: 183-200.
- [2] 金一中, 陈小平, 陈雪明, 等. 含油污泥处理技术进展 [J]. *环境污染与防治*, 1998, 20 (4): 31-33.
- [3] 钟璟. 陶瓷微滤膜过滤微米、亚微米级颗粒体系的基础研究和应用开发 [D]. 南京: 南京化工大学化学工程系, 1998.
- [4] Richard J. Lanier Kenneth, Goodboy P. Ceramic Membrane Treatment of Petrochemical Wastewater [J]. *Environmental Progress*, 1993, 12 (2): 86-95.