

陶瓷膜净化溶剂油的实验研究

曾坚贤¹, 郑立锋¹, 叶红齐², 孙霞辉¹, 贺勤程¹

(1. 湖南科技大学化学化工学院, 湖南 湘潭 411201; 2. 中南大学化学化工学院, 湖南 长沙 410083)

摘要: 研究了平均孔径 0.2 μm 的陶瓷膜对含杂质溶剂油的微滤过程, 选用不加水 and 加 0.5% (ω) 水 2 种料液, 考察了操作时间、跨膜压差、错流速度、温度和铝粉含量对膜通量及铝粉截留率的影响, 研究了反冲操作、浓缩和污染膜清洗过程. 结果表明, 不加水较加水料液的膜通量明显增大; 随操作时间延长, 膜通量下降至稳定, 铝粉截留率迅速增大至 100%; 跨膜压差增大或温度升高使稳定通量增大; 错流速度增大, 稳定通量先升高之后不变; 铝粉含量越高, 膜通量越低. 适宜的操作参数为跨膜压差 0.16 MPa、错流流速 3.9 m/s 和温度 40 $^{\circ}\text{C}$. 反冲操作能有效提高膜通量; 浓缩过程中膜通量快速下降至平缓阶段再较快降低, 净化溶剂油澄清透明; 采用 0.15% (ω) 洗洁精和 0.25% (ω) 硝酸清洗可使通量恢复到新膜通量的 94.9%.

关键词: 溶剂油; 陶瓷膜; 微滤; 膜清洗

中图分类号: TQ028.8

文献标识码: A

文章编号: 1009-606X(2010)03-0488-05

1 前言

铝粉颜料遮盖力好, 具有漂浮性, 不透光, 能反射可见光、红外线和紫外线的 60%~90%, 对太阳光具有散热作用, 耐候性良好, 防腐和耐水性能优良, 还具有特殊的正视明亮、侧视变暗的“双色效应”^[1,2]. 近 30 年来, 铝粉颜料发展十分迅速, 品种大幅度增加, 在汽车、建筑、金属闪光漆和印刷油墨等领域中广泛应用^[2,3]. 铝粉颜料分为油性和水性两大类, 前者生产技术成熟, 主要工艺包括雾化铝粉 \rightarrow 物料混合 \rightarrow 球磨 \rightarrow 过筛 \rightarrow 抛光 \rightarrow 铝粉颜料^[4,5], 球磨阶段需加入溶剂油(如 200# 溶剂汽油)以防止铝粉氧化, 生产过程结束时产生大量含铝粉等杂质的溶剂油, 需净化回收.

膜分离技术具有能耗低、操作简便、分离效率高和环境友好等特点, 在有机溶剂回收领域备受关注^[6,7]. 王信玮等^[8]考察了溴代聚苯醚膜对甲醇/正戊烷、乙醇/正戊烷等有机溶剂体系的分离性能; Bhaumik 等^[9]在中空纤维膜表面涂覆聚合硅树脂制备复合膜回收甲醇和甲苯等有机溶剂; Kim 等^[10]和李焦丽等^[11]均报道了改性膜对有机溶剂的回收效率. 这些研究在一定程度上实现了特定有机溶剂分离回收, 但主要基于渗透汽化原理, 对有机溶剂在液态下以膜净化的研究较少.

陶瓷膜具有化学稳定性好、抗微生物能力强、使用寿命长、易清洗及膜组件强度大等优点^[12,13], 广泛应用于化工、环保、医药和食品等行业, 崔鹏等^[14]以陶瓷膜微滤凹凸棒土悬浆液; Lobo 等^[15]采用陶瓷超滤膜分离油水乳状液; 曾坚贤等^[16,17]以陶瓷微滤膜处理肌苷发酵

液和柑桔汁. 这些工作均以水溶液为背景, 少见陶瓷膜微滤溶剂油的研究报道.

前期已研究了特定体系的陶瓷膜微滤行为^[16,17], 所得结论适用于水相介质. 本工作以陶瓷膜微滤 200# 溶剂汽油, 污染膜清洗在水溶液中进行, 清洗结束后装置中残存水分, 可能会影响后续溶剂油微滤. 因此, 本工作研究不含水溶剂油和含 0.5% (ω) 水溶剂油的陶瓷膜微滤行为, 以考察水的影响程度, 同时研究操作时间、跨膜压差、错流速度、温度及铝粉含量对膜通量的影响, 探讨铝粉截留率随操作时间的变化规律, 优化操作参数, 研究反冲操作、浓缩过程及污染膜的化学清洗.

2 实验

2.1 实验材料

含杂质溶剂油, 广东某公司提供, 主要成分有 200# 溶剂汽油、铝粉(平均粒径 3.5 μm , 含大量小粒径颗粒)、异硬脂酸、油酸和亚油酸等. 商品洗洁精, 分析纯硝酸, 蒸馏水.

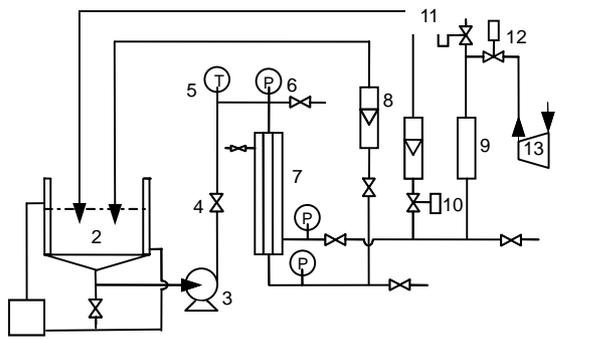
2.2 陶瓷膜

陶瓷膜由南京工业大学膜科学技术研究所提供, 膜平均孔径 0.2 μm , 膜管有效长度 450 mm, 每支膜管有 19 个通道, 通道内径 4 mm, 支撑层和过渡层材质为氧化铝, 分离层材质为氧化锆. 选用平均孔径 0.2 μm 的陶瓷膜可提高小粒径铝粉的截留效果, 渗透液澄清透明, 膜通量较高.

2.3 实验装置、流程及方法

实验所用装置及流程如图 1 所示, 加入一定体积(浓

缩实验为 50 L, 其他实验均为 10 L) 含杂质溶剂油到料液贮罐中, 经泵驱动进入膜组件, 在压差推动下, 渗透液径向透过分离膜, 获得澄清溶剂油, 截留液返回料液贮罐。正常过滤时, 将电磁阀 10 打开, 电磁阀 11 和 12 关闭; 反冲时, 将电磁阀 10 和 11 关闭, 电磁阀 12 打开, 以压缩空气推动渗透液反向透过膜, 反冲压力为 0.6 MPa, 反冲时间为 2 s, 每次反冲的渗透液体积约 20 mL。跨膜压差为膜组件进口和出口压力的平均值减去渗透侧压力, 错流速度由流量计读数换算而得, 膜通量为一定膜面积一定时间内流出的渗透液体积, 铝粉截留率 = (1 - 渗透液铝粉含量 / 截留液铝粉含量) × 100%。铝粉含量测定方法为: 先将截留液和渗透液样品烘干, 然后用 0.5 mol/L 的硝酸溶解铝粉制成水溶液, 用电感耦合等离子发射光谱仪(日本岛津 ICPS-7510)测定铝含量。采用两种料液, 一种为含杂质溶剂油中不加水, 另一种为含杂质溶剂油中加入 0.5% (ω) 水。



1. Thermostat water bath
2. Reservoir
3. Centrifugal pump
4. Control valve
5. Thermometer
6. Pressure meter
7. Ceramic membrane module
8. Flow meter
9. Backflushing can
10-12. Electromagnetic valve
13. Air compressor

图 1 错流过滤实验装置示意图
Fig.1 Schematic diagram of cross-flow microfiltration apparatus

3 结果与讨论

3.1 操作时间对微滤过程的影响

在跨膜压差 0.12 MPa、错流速度 3.9 m/s、操作温度 32 °C 和铝粉含量 15 g/L 条件下, 考察操作时间对不加水 and 加 0.5% (ω) 水的 2 种料液的膜通量和铝粉截留率的影响, 结果如图 2 所示。过滤初期, 膜通量下降速度较快, 之后膜通量随时间变化较缓慢, 并趋于稳定。这是由于随时间延长滤饼不断增厚, 并基本不变, 且膜孔堵塞趋于稳定^[18]。不加水料液的初始通量为 136.8 L/(m²·h), 稳定通量为 87.5 L/(m²·h), 下降率 36.0%。加水料液膜通量从 125.7 L/(m²·h) 降至 60.1 L/(m²·h), 下降率高达 52.2%, 通量衰减明显。可见, 料液中含水使膜通量下降, 这可能是由于泵高速驱动, 水以颗粒形式分散在溶剂油中形成乳状液, 粘度升高^[19]。随操作时间延

长, 2 种料液的铝粉截留率均迅速增大到 100%, 表明平均孔径为 0.2 μm 的陶瓷膜可有效净化溶剂油。

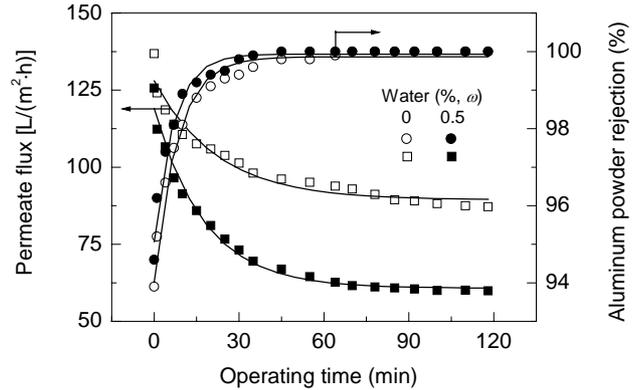


图 2 操作时间对膜通量和铝粉截留率的影响
Fig.2 Effect of operating time on permeate flux and aluminum powder rejection

3.2 跨膜压差对稳定通量的影响

随跨膜压差升高, 膜通量线性递增, 此时为压力控制区; 当压差增大到一定数值后, 膜通量不变, 达到质量传递区^[13]。在操作条件(OC)1(错流速度 3.9 m/s、温度 32 °C 和铝粉含量 15 g/L)和 2(错流速度 4.6 m/s、温度 40 °C 和铝粉含量 15 g/L)下, 考察跨膜压差对不加水 and 加 0.5% (ω) 水 2 种料液膜稳定通量的影响, 结果如图 3 所示。不加水时的膜稳定通量随跨膜压差增大线性递增, 处于压力控制区; 当料液中加入 0.5% (ω) 水时, 在较低跨膜压差下, 膜稳定通量随压差增大上升较快, 较高跨膜压差下变化较小, 趋于质量传递区。在操作条件 1 下, 当跨膜压差从 0.08 MPa 增大到 0.18 MPa 时, 不加水时膜稳定通量从 57.0 L/(m²·h) 增至 111.9 L/(m²·h), 加水时从 32.5 L/(m²·h) 增至 72.1 L/(m²·h)。跨膜压差增大具有双重效应, 一方面由于推动力增大, 溶剂油透过膜孔速率增大; 另一方面滤饼层更易被压实, 滤饼孔隙率减小, 过滤阻力增大, 膜通量下降。在操作条件 1 下,

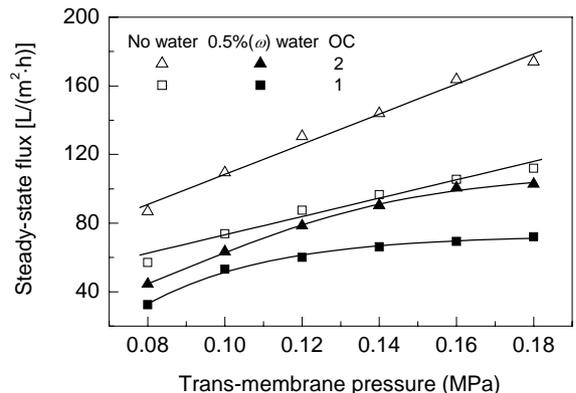


图 3 跨膜压差对稳定通量的影响
Fig.3 Effect of trans-membrane pressure on steady-state flux

前一因素可能起主导作用,膜稳定通量随跨膜压差增大而增大,但含水料液粘度较大,膜稳定通量变化较平缓.考虑跨膜压差过大会引起操作费用增加,适宜的跨膜压差选择 0.16 MPa.

3.3 错流速度对稳定通量的影响

错流速度增大,沉积于膜表面的物料更易被带走,膜污染减轻,从而提高膜通量^[18].在操作条件 3(跨膜压差 0.12 MPa、温度 32 °C 和铝粉含量 15 g/L)和 4(跨膜压差 0.16 MPa、温度 40 °C 和铝粉含量 15 g/L)下,考察错流速度对不加水和不加 0.5%(ω)水 2 种料液膜稳定通量的影响,结果见图 4.两种料液体系变化规律类似,即在较低错流速度下,膜稳定通量随错流速度增大而增大,到一定值后几乎不变.错流速度增大降低了浓差极化,同时提高膜面剪切力,将部分已沉积在膜表面的污染物带走,故膜通量增大;当错流速度增至一定值后,滤饼厚度不再减薄,膜通量趋于稳定^[15].在操作条件 3 下,当错流速度从 3.2 m/s 增至 3.9 m/s,不加水时膜稳定通量从 59.3 L/(m²·h)增至 87.5 L/(m²·h),加水时从 42 L/(m²·h)增至 60.1 L/(m²·h);错流速度超过 3.9 m/s 后,2 种料液膜稳定通量基本不变,故适宜的错流速度为 3.9 m/s.

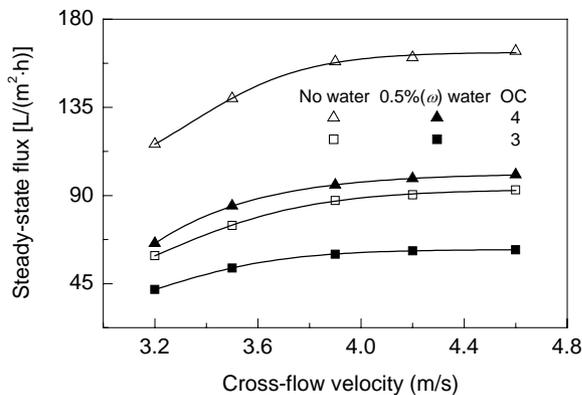


图4 错流速度对稳定通量的影响
Fig.4 Effect of cross-flow velocity on steady-state flux

3.4 操作温度对稳定通量的影响

在操作条件 5(压差 0.12 MPa、错流速度 3.9 m/s 和铝粉含量 15 g/L)和 6(压差 0.16 MPa、错流速度 4.6 m/s 和铝粉含量 15 g/L)下,考察温度对不加水和不加 0.5%(ω)水 2 种料液膜稳定通量的影响,结果见图 5.随温度升高,稳定通量线性递增.当温度从 25 °C 增至 45 °C 时,温度每升高 1 °C,不加水时稳定通量增加 4~6 L/(m²·h),加水时增加 1~3 L/(m²·h).升高温度,料液粘度下降,各传质系数增大,促进了沉积在膜表面的污染物向料液主体扩散,降低膜污染,提高膜通量^[20,21].不含水料液较含水料液粘度低,稳定通量随温度变化更明显.考虑温度越高能耗越大,溶剂油易挥发,温度 40 °C 为宜.

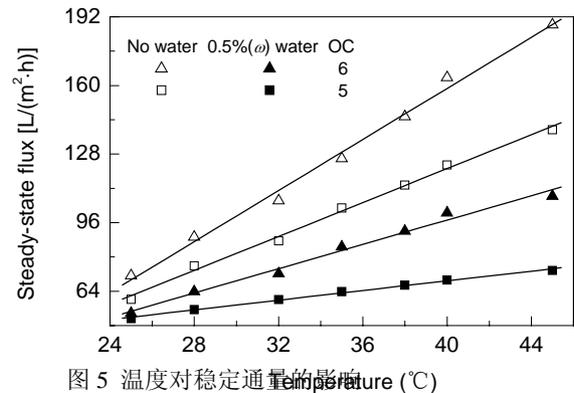


图5 温度对稳定通量的影响
Fig.5 Effect of temperature on steady-state flux

3.5 铝粉含量对膜通量的影响

在跨膜压差 0.12 MPa、错流速度 3.9 m/s 和操作温度 32 °C 下,考察不同铝粉含量下不加水料液膜通量随时间的变化,结果如图 6 所示.铝粉含量越高,膜通量衰减越快,膜稳定通量越低.铝粉含量为 10 g/L 时,膜通量从初始值 140.5 L/(m²·h)衰减到稳定值 93.6 L/(m²·h),衰减幅度达 33.4%;铝粉含量为 50 g/L 时,初始通量为 118.5 L/(m²·h),膜稳定通量为 62.5 L/(m²·h),衰减幅度达 47.3%.这主要是铝粉含量增加,膜污染加重.

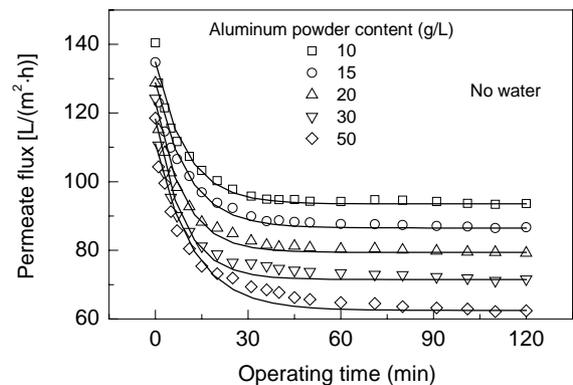


图6 铝粉含量对不加水料液膜通量的影响
Fig.6 Effect of aluminum powder content on permeate flux

3.6 反冲效果

在跨膜压差 0.16 MPa、错流速度 3.9 m/s、温度 40 °C 和铝粉含量 15 g/L 下,考察反冲操作对不加水料液膜通量的影响,并与相同条件下无反冲比较,结果如图 7 所示.反冲操作后,膜通量迅速升高至接近初始通量,然后快速下降,再衰减至稳定值,4 次反冲达到的最大膜通量依次略有下降,与初始膜通量相比总体下降 8.0 L/(m²·h).4 次反冲后达到的稳定通量均高于同一时期无反冲的稳定通量,这一现象与 Laitinen 等^[20]和 Kim 等^[22]的研究结论相符.在溶剂油陶瓷膜微滤过程中,引入反冲操作能提高膜通量.

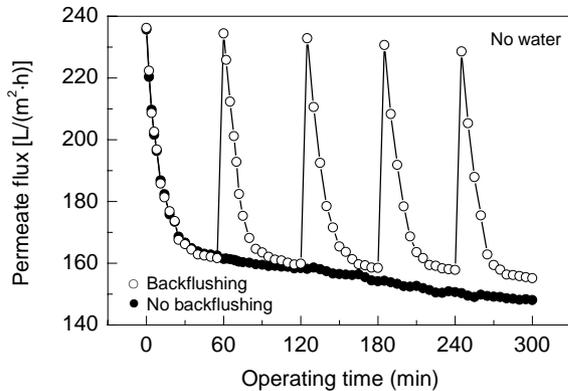


图 7 反冲对膜通量的影响
Fig.7 Effect of backflushing on permeate flux

3.7 浓缩效果

以不加水料液为研究对象, 当错流速度 3.9 m/s、操作温度 40 °C 和铝粉含量 15 g/L 时, 考察不同跨膜压差下体积浓缩因子对膜通量和铝粉截留率的影响, 结果如图 8 所示. 各跨膜压差下膜通量变化趋势相同, 随体积浓缩因子增大, 膜通量下降较快, 经过一个平缓下降阶段再快速降低. 在跨膜压差 0.16 MPa 下, 将料液从 50 L 浓缩至 5 L, 浓缩因子为 10, 获得净化溶剂油 45 L, 膜通量初始值为 238.4 L/(m²·h), 较快变化至相对平稳阶段 [144.5 L/(m²·h)], 浓缩结束时降低至 30.1 L/(m²·h). 这是因为随浓缩因子增大, 料液中杂质浓度升高, 膜污染加重. 膜过滤初期, 铝粉截留率约 93%(该渗透液返回原料液中重新过滤), 随浓缩因子增大, 铝粉截留率迅速增大至 100%, 并保持不变, 净化后的溶剂油完全澄清.

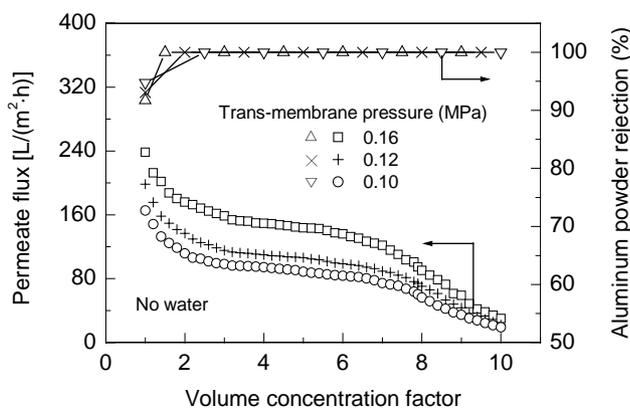


图 8 不同跨膜压差下体积浓缩因子对膜通量和铝粉截留率的影响
Fig.8 Effect of volume concentration factor on permeate flux and aluminum powder rejection at different trans-membrane pressures

3.8 污染膜清洗

清洗条件为 32 °C 和压差 0.12 MPa. 以不同浓度洗洁精溶液清洗污染膜, 膜通量变化如图 9 所示. 不同浓

度下清洗规律相同, 随清洗时间延长, 膜通量逐渐增加, 并趋于不变; 洗洁精浓度越高, 达到稳定通量时间越短. 洗洁精浓度从 0.05% (ω) 升至 0.15% (ω), 膜稳定通量从 349.5 L/(m²·h) 增至 754.8 L/(m²·h), 增大明显; 当洗洁精浓度为 0.2% (ω) 时, 膜稳定通量为 763.4 L/(m²·h). 考虑洗洁精用量和清洗效果, 洗洁精浓度以 0.15% (ω) 为宜.

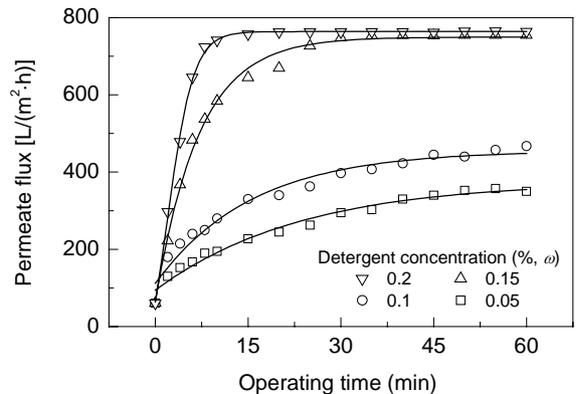


图 9 不同浓度洗洁精对污染膜的清洗效果
Fig.9 Cleaning efficiency of the fouled membrane at different detergent concentrations

污染膜经 0.15% (ω) 洗洁精清洗后, 用蒸馏水洗至中性, 再用硝酸溶液清洗, 结果见图 10. 分别用 0.1% 和 0.15% (ω) 硝酸溶液清洗时, 膜通量恢复效果较差; 当硝酸浓度增大到 0.25% (ω) 时, 膜通量可恢复到 1047.4 L/(m²·h), 浓度增至 0.35% (ω), 膜通量变化不大, 适宜的硝酸浓度为 0.25% (ω). 新膜纯水通量为 1103.6 L/(m²·h) (测试条件与清洗条件相同), 污染膜清洗后通量恢复率达 94.9%. 可见采用 0.15% (ω) 洗洁精溶液和 0.25% (ω) 硝酸溶液依次清洗污染膜, 能使膜通量有效恢复. 基于水分对溶剂油的影响, 清洗后需用热空气吹干装置.

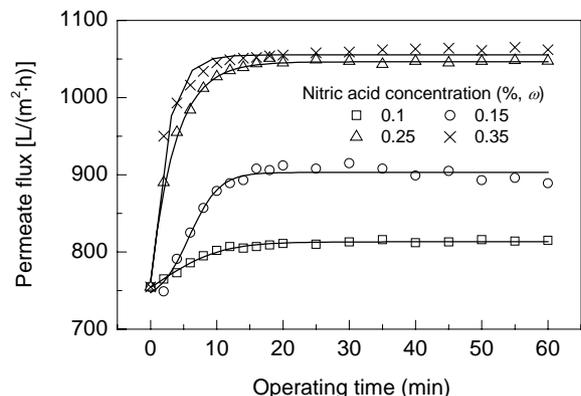


图 10 不同浓度硝酸对污染膜的清洗效果
Fig.10 Cleaning efficiency of the fouled membrane at different nitric acid concentrations

4 结论

以平均膜孔径 0.2 μm 的陶瓷微滤膜净化溶剂油, 由研究结果得出如下结论:

(1) 与含 0.5%(ω) 水的溶剂油相比, 不含水溶剂油的膜通量明显增大。

(2) 随操作时间延长, 膜通量逐渐下降并稳定, 铝粉截留率迅速增大至 100%; 随跨膜压差增大或温度升高, 渗透通量均增大; 随错流速度增大, 膜通量先升高, 后稳定; 原料液铝粉含量越高, 初始通量和稳定通量均越低。适宜的操作参数为跨膜压差 0.16 MPa、流速 3.9 m/s 和温度 40 $^{\circ}\text{C}$ 。

(3) 采用反冲操作能提高膜通量。随体积浓缩因子增大, 膜通量较快下降, 经过一个平缓下降阶段, 再快速降低, 铝粉可完全截留, 净化后的溶剂油澄清透明。

(4) 以 0.15%(ω) 洗洁精及 0.25%(ω) 硝酸溶液对污染膜分步清洗, 膜通量可恢复到新膜通量的 94.9%, 清洗后装置需用热空气烘干。

参考文献:

- [1] Liu H, Ye H Q, Zhang Y C. Preparation and Characterization of PMMA/Flaky Aluminum Composite Particle in the Presence of MPS [J]. Colloids Surf. A, 2008, 315(1/3): 1-6.
- [2] 郑强. 汽车闪光漆用片状铝粉的研究 [D]. 北京: 北京有色金属研究总院, 1999. 1-2.
- [3] 吴垠. 闪光铝粉颜料的制备、改性及其应用研究 [D]. 南京: 南京理工大学, 2006. 9-10.
- [4] Muller B. Polymeric Corrosion Inhibitors for Aluminum Pigment [J]. React. Funct. Polym., 1999, 39(2): 165-177.
- [5] Hong S H, Kim B K. Fabrication of Aluminum Flake Powder from Foil Scrap by a Wet Ball Milling Process [J]. Mater. Lett., 2001, 51(2): 139-143.
- [6] 王保国, 吕宏凌, 杨毅. 膜分离技术在石油化工领域的应用进展 [J]. 石油化工, 2006, 35(8): 705-710.
- [7] Strathmann H. Membrane Separation Processes: Current Relevance and Future Opportunities [J]. AIChE J., 2001, 47(5): 1077-1087.
- [8] 王信玮, 施艳芬, 陈观文. 改性聚苯醚膜对有机混合液的渗透汽化分离 [J]. 功能高分子学报, 1997, 10(3): 333-335.
- [9] Bhaumik D, Majumdar S, Sirkar K K. Pilot-plant and Laboratory Studies on Vapor Permeation Removal of VOCs from Waste Gas Using Silicone-coated Hollow Fibers [J]. J. Membr. Sci., 2000, 167(1): 107-122.
- [10] Kim H J, Nah S S, Min B R. A New Technique for Preparation of PDMS Pervaporation Membrane for VOC Removal [J]. Adv. Environ. Res., 2002, 6(3): 255-264.
- [11] 李焦丽, 奚西峰, 李旭祥, 等. 聚砜/聚丙烯酰胺合金膜及其在有机溶剂回收中的应用 [J]. 膜科学与技术, 2002, 22(5): 32-35.
- [12] 漆虹, 江晓骆, 韩静, 等. ZrO_2 中空膜的制备及其耐酸碱腐蚀性 [J]. 过程工程学报, 2009, 9(6): 1216-1221.
- [13] 徐南平, 邢卫红, 赵宜江. 无机膜分离技术与应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2003. 1-9.
- [14] 崔鹏, 陈桂娟, 赵先治. 无机陶瓷膜微滤分离凹凸棒土悬浆液 [J]. 化学工程, 2008, 36(12): 37-40.
- [15] Lobo A, Cambiella A, Benito J M, et al. Ultrafiltration of Oil-in-water Emulsions with Ceramic Membranes: Influence of pH and Crossflow Velocity [J]. J. Membr. Sci., 2006, 278(1/2): 328-334.
- [16] 曾坚贤, 邢卫红, 徐南平. 陶瓷膜处理肌苷发酵液的研究 [J]. 膜科学与技术, 2004, 24(3): 23-27.
- [17] 曾坚贤, 郑立锋, 刘俊峰. 柑桔汁陶瓷膜微滤澄清和污染阻力试验 [J]. 农业工程学报, 2010, 26(1): 353-358.
- [18] He Y, Li G M, Wang H, et al. Effect of Operating Conditions on Separation Performance of Reactive Dye Solution with Membrane Process [J]. J. Membr. Sci., 2008, 321(2): 183-189.
- [19] 窦丹, 宫敬. 稠油/水乳状液表观粘度实验研究 [J]. 化学工程, 2006, 34(9): 39-42.
- [20] Laitinen N, Michaud D, Piquet C, et al. Effect of Filtration Conditions and Backflushing on Ceramic Membrane Ultrafiltration of Board industry Wastewaters [J]. Sep. Purif. Technol., 2001, 24(1/2): 319-328.
- [21] Tsai H A, Chen H C, Lee K R, et al. Study of the Separation Properties of Chitosan/Polysulfone Composite Hollow-fiber Membranes [J]. Desalination, 2006, 193(1/3): 129-136.
- [22] Kim H G, Park C, Yang J, et al. Optimization of Backflushing Conditions for Ceramic Ultrafiltration Membrane of Disperse Dye Solutions [J]. Desalination, 2007, 202(1/3): 150-155.

Studies on Purification of Solvent Naphtha with Ceramic Membrane

ZENG Jian-xian¹, ZHENG Li-feng¹, YE Hong-qi², SUN Xia-hui¹, HE Qin-cheng¹

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan University of Science and Technology, Xiangtan, Hunan 411201, China;

2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha, Hunan 410083, China)

Abstract: The microfiltration process of solvent naphtha containing impurities was studied with a ceramic membrane of average pore diameter 0.2 μm . Both feeds of solvent naphtha without water and solvent naphtha containing 0.5%(ω) water were selected. The effects of operating time, trans-membrane pressure, cross-flow velocity, temperature and aluminum powder content on permeate flux and aluminum powder rejection were investigated, respectively. Furthermore, backflushing experiment, concentration experiment and cleaning of fouled membrane were also studied. The results show that permeate flux of solvent naphtha without water is much higher than that of the solvent naphtha containing 0.5%(ω) water. With increasing operating time, permeate flux decreases gradually to a steady value, and the rejection of aluminum powder increases rapidly to 100%. Steady-state flux is enhanced with increasing trans-membrane pressure or temperature, and increased to a maximum value with the increase of cross-flow velocity. The higher the content of aluminum powder, the higher the permeate flux. Optimum operating parameters are trans-membrane pressure 0.16 MPa, cross-flow velocity 3.9 m/s and temperature 40 $^{\circ}\text{C}$. The backflushing can increase efficiently permeate flux. In the process of concentration, permeate flux decreases to a steady value, and then decreases rapidly. Purified solvent naphtha is transparent. In addition, permeate flux could be recovered effectively to 94.9% of new membrane flux by using 0.15%(ω) commercial detergent and 0.25%(ω) nitric acid, respectively.

Key words: solvent naphtha; ceramic membrane; microfiltration; membrane cleaning