

无机陶瓷膜分离技术用于脱硫液中固液分离的研究

朱自伟, 祁贵生*, 刘有智, 王 焕, 田建勋, 付 加

(中北大学山西省超重力化工工程技术研究中心, 山西 太原 030051)

摘要:针对湿式氧化法脱硫过程脱硫液中固含量大, 不易处理的特点, 采用无机陶瓷膜分离技术对脱硫液中固液分离进行了探索性的研究。实验结果表明, 无机陶瓷膜分离过程中, 当膜面流速为 2.3 m/s, 压力控制在 0.22 MPa 时, 脱硫液中固体颗粒的分离效率在 93% 以上, 分离结束脱硫液中固体颗粒最大粒径为 5.3 μm , 固体颗粒数目明显减少。

关键词:无机陶瓷膜; 脱硫; 膜分离

中图分类号: TQ028.5

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2014)02-0062-03

Inorganic ceramic membrane separation technology for solid-liquid separation of desulfurized solution

ZHU Zi-wei, QI Gui-sheng*, LIU You-zhi, WANG Huan, TIAN Jian-xun, FU Jia

(Research Center of Shanxi Province for High Gravity Chemical Engineering and Technology, North University of China, Taiyuan 030051, China)

Abstract: During wet oxidation desulfurization, the larger solid contents in desulfurized solution are hard to handle. To solve this problem, an inorganic ceramic membrane separation technology is used to facilitate the solid-liquid separation for desulfurized solution. The results show that the separation efficiency can reach above 93% during the polar ceramic membrane separation under the following condition: 2.3 m/s of liquid flow rate of the desulfurization solution and 0.22 MPa of pressure control. The maximum particle size in the desulfurized solution after separation is 5.3 μm and the amount of solid particles can be obviously reduced.

Key words: inorganic ceramic membrane; desulfurization; membrane separation

传统的脱硫富液再生过程在再生槽或者再生塔内进行, 溶液中的悬浮颗粒通过浮选的方法从溶液中分离, 但这种方法存在大量悬浮硫停留在脱硫液中, 溶液中固含量较高的问题, 固体颗粒被脱硫液带入脱硫塔导致硫泡沫在脱硫塔中析出, 引起系统阻力上升, 甚至造成脱硫塔堵塔, 严重影响生产。目前对脱硫富液再生过程中固液分离过程的改进方法有很多, 但是主要集中在对脱硫富液再生过程中产生的硫泡沫进行处理的技术上, 如通过浮选的方法获得的硫泡沫直接进行真空过滤、离心过滤以及板框压滤的方法进行处理^[1-3]。但这些方法主要是在针对硫磺的回收方面进行改进, 而脱硫液中固含量大的问题仍未得到解决。北京化工大学于昭洋等利用 1 台 7 L 的超重力旋转填充床替代原用的 320 L 的再生槽, 可以达到更好的再生效果, 但是再生过程后脱硫液中固体硫颗粒的累积严重制约了超重力技术用于脱硫富液再生过程的发展^[4,5]。

无机陶瓷膜具有分离效率高、膜的化学稳定性

好, 具有耐酸、耐碱、耐高温, 机械强度大, 抗微生物侵蚀, 使用寿命长, 易清洗, 再生能力强, 可以为分子级过滤, 过滤过程简单, 操作简单等特征, 因此广泛应用于食品、医药、生物、环保、化工、冶金、能源、石油、水处理等领域, 产生了巨大的经济效益和社会效益, 已成为当今分离科学中最重要的手段之一^[6-10]。但在国内外发表的文献中, 还没有看到将无机陶瓷膜分离技术应用到脱硫液固体颗粒分离上的研究。根据无机陶瓷膜优良的固液分离性能, 笔者首次把微滤级别无机陶瓷膜分离技术应用于固体硫颗粒分离过程中, 研究此方法的可实施性。

1 机理分析

无机陶瓷膜是经过高温烧结的微孔材料为基体浸涂膜后再经烧结而成的一种致密多孔不对称膜。无机膜分离是以压力差为推动力, 使小颗粒物质可以通过而大颗粒物质被截留, 从而除去杂质, 提高纯度。无机陶瓷膜过滤使用的是错流过滤方式, 在泵

的推动下料液平行于膜面做高速循环运动,在压力的作用下,小于膜孔径的小分子和小颗粒物质透过膜形成滤液滤出,大于膜孔径的物质被膜截留,由于未滤液高速运动而形成湍流,不断冲洗膜表面,将少量被膜截留而附着在膜上的固形物带走,从而使污染层保持在一个较薄的水平,防止了滤膜的阻塞,保持过滤的正常进行。未滤液不断进行固液分离,固形物浓度愈来愈大,当浓度到达一定程度后自动或人工排出,最终达到固液分离的目的^[11-13]。

2 实验部分

2.1 实验设备及仪器

实验设备是无机陶瓷膜组件,膜组件内有无机陶瓷膜管1支,膜孔径为300~1 000 nm,膜管长为1 m,有效过滤面积为0.2 m²;奥特光学电子显微镜;JA2003 电子天平,精度为0.001 g;医用真空抽滤机;烘箱;烧杯;滤纸。

2.2 实验原料

原料:浮选法再生后未进行固液分离的PDS脱硫液a,经过浮选法再生且固液分离后的PDS脱硫液b,2种脱硫液都是由天脊集团脱硫工段取回。

2.3 实验过程

2.2.1 固含量的检测

脱硫液中固体含量的检测方法如下:将烧杯和滤纸放入烘箱内烘干0.5 h,烘干后测烧杯与滤纸的总质量为 m_1 g;用量筒称取50 mL脱硫液,用医用真空抽滤机对脱硫液进行抽滤,将抽滤后的滤纸放入烧杯内,然后连同烧杯放入烘箱内进行烘干,烘箱温度为90℃,0.5 h后再将干燥后的烧杯与滤纸进行称量,质量为 m_2 g,计算得到50 mL脱硫液中固体质量为 $(m_2 - m_1)$ g。

固含量为:

$$\omega = (m_2 - m_1) / (5.0 \times 10^{-5})$$

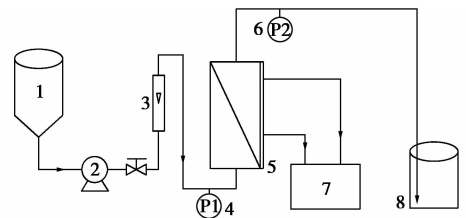
式中, m_1 为烧杯与滤纸的总质量,g; m_2 为烧杯、滤纸与固体颗粒的总质量,g; ω 为脱硫液中的固含量,g/m³。

2.2.2 粒径与固体颗粒数含量的检测

粒径采用奥特光学电子显微镜检测,利用载玻片与盖玻片制片完毕后放到电子显微镜下,调节焦距至能够清晰地看到固体颗粒,拍照,然后标定照片上固体颗粒,在电子显微镜中可以观察脱硫液中固体颗粒的粒径大小及颗粒分布状况。

2.2.3 实验流程

膜分离流程如图1所示。



1—储液罐;2—离心泵;3—流量计;4—压力表;
5—膜组件;6—压力表;7—清液罐;8—储液槽

图1 膜分离流程图

实验操作过程中,操作参数的选取为:膜面流速为2.3 m/s,经检测压力为0.22 MPa,脱硫液经过超重力旋转填料床再生后送入储液罐,通过离心泵送入膜组件,脱硫液中的清液a错流通过膜孔最后进入清液罐,而脱硫液内的固体颗粒被截留随着溶液进入储液槽,固液分离后的脱硫液c可以继续用于脱硫工段,而进入储液槽内固含量较大的浓缩液可以进一步处理,最后制取硫磺。

2.3 实验结果与分析

2.3.1 固含量的检测

通过3种脱硫液颜色对比可知,脱硫液a为浅蓝色浑浊液体,可以看到大量的固体颗粒悬浮在脱硫液中;而脱硫液b为蓝色液体,溶液中可看到少量固体悬浮颗粒的存在;而经过无机陶瓷膜处理过的脱硫液c为深蓝色澄清溶液,溶液中几乎观察不到悬浮颗粒的存在,经过对比可以看出,无机陶瓷膜分离效果极明显。

3种脱硫液中固含量检测结果分别如表1~表3所示。

表1 脱硫液a中的固含量

m_1/g	m_2/g	$(m_2 - m_1)/g$	粒径/ μm	$w/(g \cdot m^{-3})$
106.949	107.126	0.177	3.6~21.9	3540
102.246	102.403	0.157	3.7~18.8	3140

表2 脱硫液b中的固含量

m_1/g	m_2/g	$(m_2 - m_1)/g$	粒径/ μm	$w/(g \cdot m^{-3})$
102.240	102.302	0.082	1.6~10.4	1640
106.727	106.807	0.080	1.8~9.8	1600

表3 脱硫液c中的固含量

m_1/g	m_2/g	$(m_2 - m_1)/g$	粒径/ μm	$w/(g \cdot m^{-3})$
106.855	106.868	0.013	1~4.3	260
102.236	102.246	0.010	1.2~5.0	200

由实验数据可知,脱硫液 a 中的固含量平均达到 $3\ 340\ \text{g}/\text{m}^3$,脱硫液 b 固含量为 $1\ 650\ \text{g}/\text{m}^3$,现有浮选法进行固液分离后脱硫液中固含量的去除率仅达到 50% 左右,还有大量的悬浮硫留在脱硫液中,固液分离效果很差。这是因为传统的浮选法分离脱硫液中的固体硫颗粒时,溶液中的悬浮硫颗粒不能全部聚集增大形成硫泡沫从再生槽顶部排出,会有部分夹杂在脱硫液中随脱硫液一起流出,造成固液分离不完全。而将无机陶瓷膜分离技术用于固液分离过程时,固液分离后脱硫液 c 中固含量为 $230\ \text{g}/\text{m}^3$,固液分离效率达到 93% 以上,效果远远优于传统方法。这是因为试验采用微滤级别的无机陶瓷膜且为错流过滤方式,脱硫液在泵的推动下平行于膜面做高速循环运动,在压力的作用下,仅有小于膜孔径微小颗粒物质透过膜形成滤液滤出,大于膜孔径的固体颗粒被膜截留,而未过滤的脱硫液滤液高速运动而形成湍流,不断冲洗膜表面,将少量被膜截留而附着在膜上的固形物带走,滤出的脱硫液中固含量很低,而过滤后固含量增大的浆状液体可以进一步处理。

2.3.2 固体颗粒数目与粒径分析

在电子显微镜下观察 3 种脱硫液中固体颗粒数与粒径变化情况分别如图 2 ~ 图 4 所示。

对 3 幅图进行分析可知,3 种脱硫液中固体颗粒数目差异很明显,脱硫液 a 中的固体颗粒数目远远大于经过浮选法进行固液分离后脱硫液 b 中的固体颗粒数目,而由无机陶瓷膜技术进行固液分离后

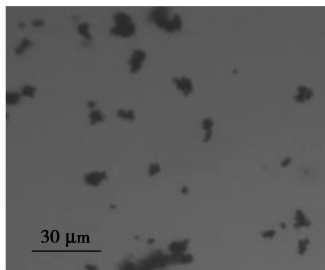


图 2 脱硫液 a

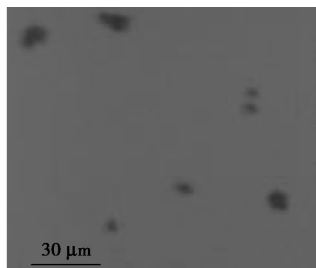


图 3 脱硫液 b

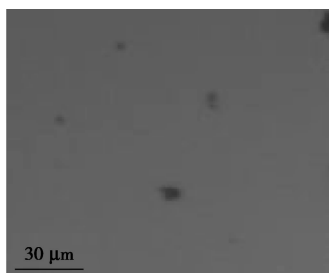


图 4 脱硫液 c

脱硫液 c 中固体颗粒数目最少。3 种脱硫液中固体颗粒粒径也有很大的不同,脱硫液 a 中最大的固体颗粒粒径为 $21.8\ \mu\text{m}$,脱硫液 b 中最大的固体颗粒粒径为 $10.4\ \mu\text{m}$,而利用无机陶瓷膜技术进行固液分离后溶液中最大固体颗粒粒径仅为 $5.3\ \mu\text{m}$ 。

清液中固体颗粒粒径大于膜孔径的尺寸是因为小于膜孔径尺寸的少量固体颗粒在清液中聚集长大,造成比膜孔径稍大的固体颗粒的存在,但是总体分离结果显示利用无机陶瓷膜基本可以完全实现脱硫富液再生后溶液中的固液分离,比传统用浮选的方法进行固液分离效果要好的多,可以很好地避免脱硫过程中由于脱硫液中固含量大堵塞设备管道从而增大设备内压降引起的各种问题,无机陶瓷膜固液分离技术在脱硫富液再生后固液分离方面具有极大的应用前景。

3 结论

(1)首次将无机陶瓷膜用于脱硫富液再生后溶液中固液分离,无机陶瓷膜分离过程中,当膜面流速为 $2.3\ \text{m}/\text{s}$,压力控制在 $0.22\ \text{MPa}$ 时,脱硫液中固体颗粒的分离效率在 93% 以上,分离结束脱硫液中固体颗粒最大粒径为 $5.3\ \mu\text{m}$,固体颗粒数目明显减少。能很好的解决脱硫过程中由于脱硫液中固含量太大造成的各种问题。

(2)对无机陶瓷膜分离技术用于再生后脱硫液研究还存在一些问题,如膜组件中陶瓷膜数量及长度的选择、膜组件的数量、合适膜孔径的选择以及膜通量的确定等,这需要在以后的工作中得到进一步的解决。

参考文献

- [1] 沈健. 改进脱硫硫泡沫处理工艺[J]. 中国科技博览, 2012, (17): 528 - 528.
- [2] 孟令兵, 韩喜民, 李战学. 脱硫工段硫泡沫处理方案综述[J]. 化肥工业, 2012, 39(2): 57 - 59.
- [3] 李国亮, 栾兆爱, 蒋秀香. 焦化脱硫硫泡沫处理工艺选择[J]. 山东化工, 2010, 39(10): 43 - 44.

红外对其进行表征,用扫描电镜分析其粒径;③用荧光分析其元素组成。

氟化氢铵:按照标准 HG/T 3586—1999 分析产品含量。

2 结果与讨论

2.1 最佳工艺条件的确定

为了得到高收率、高纯度的二氧化硅,从原料摩尔比、氨水滴加速率、反应温度、陈化时间 4 个方面进行单因素实验。

2.1.1 原料比对二氧化硅收率的影响

在反应温度为 60℃,陈化时间为 0.5 h,氟硅酸用量为 50 mL 的条件下,氟硅酸与氨水的摩尔比对二氧化硅收率的影响如图 2 所示。

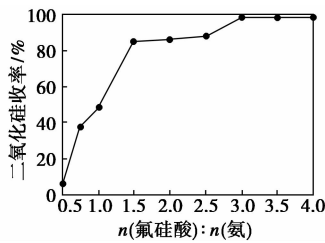


图 2 原料摩尔比对二氧化硅收率的影响

pH 过低不能使氟硅酸充分反应,pH 过高说明氨水过量,碱性太大不适宜白炭黑的生成。为了使 pH 达到最适宜的 8~9,选择氟硅酸与氨水的摩尔比为 1:3,此时,收率比较高且原料消耗也合适。

2.1.2 氨水滴加速率对二氧化硅纯度的影响

选取原料摩尔比为 1:3,其他条件保持不变,氨水的滴加速率对二氧化硅纯度的影响如图 3 所示。

氨水滴加太慢达不到反应所需要的环境,故二氧化硅的纯度低;滴加太快粒子生成速度大于增长速度,形成的粒子较细,杂质不易洗出,二氧

化硅纯度就会较低。故选取最佳氨水滴加速率为 6 mL/min。

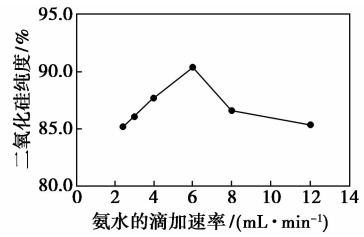


图 3 氨水的滴加速率对二氧化硅纯度的影响

2.1.3 反应温度对二氧化硅纯度的影响

选取原料摩尔比为 1:3,氨水滴加速率为 6 mL/min,其他条件保持不变,反应温度对二氧化硅纯度的影响如图 4 所示。

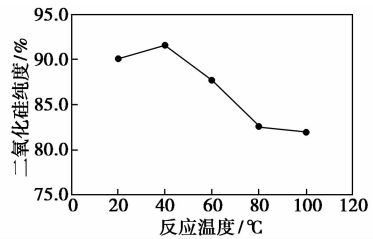


图 4 反应温度对二氧化硅纯度的影响

反应温度对二氧化硅的纯度有较大的影响,随着反应温度的升高,二氧化硅纯度大致呈下降趋势。反应温度对二氧化硅的成核和生长有很大作用,反应温度越低越利于二氧化硅的成核,温度越低粒径越大,杂质越易洗出,得到纯度较高的二氧化硅。故选取最佳反应温度为 40℃。

2.1.4 陈化时间对二氧化硅纯度的影响

选取原料摩尔比为 1:3,氨水滴加速率为 6 mL/min,反应温度为 40℃,其他条件保持不变,陈化时间对二氧化硅纯度的影响如图 5 所示。

(上接第 64 页)

[4] 于召洋,李振虎,郭锴,等.超重力技术在脱硫液再生中的探索性研究[J].化学工业与工程技术,2007,28(2):12-14.

[5] 于召洋.旋转填充床在天然气脱水与脱硫液再生中的研究[D].北京:北京化工大学,2007.

[6] 谷磊,刘有智,申红艳.无机陶瓷膜澄清食醋中试实验研究[J].现代化工,2006,26(22):258-260.

[7] 张进.陶瓷膜分离技术用于工业废水处理及膜污染研究[D].合肥:中国科学技术大学,2005.

[8] Nooijen W M, Muilwijk F. Paint/water separation by ceramic microfiltration[J]. Filtration and Separation, 1994, 31: 227-229.

[9] Sommer S, Melin T. Performance evaluation of microporous inorganic membranes in the dehydration of industrial solvents[J]. Chem Eng Process, 2005, 44: 1138-1156.

[10] 刘有智,谷磊,申红艳,等.无机陶瓷膜澄清食醋工艺研究[J].化学工程,2007,35(7):34-37.

[11] Fernandez E, Benito, J M, Pazos C, et al. Ceramic membrane ultrafiltration of anionic and nonionic surfactant solutions[J]. Journal of Membrane Science, 2005, 246(1): 1-6.

[12] Zuo J, Wang Y, Chung T S. Novel organic-inorganic thin film composite membranes with separation performance surpassing ceramic membranes for isopropanol dehydration[J]. Journal of Membrane Science, 2013, 433: 60-71. ■