

陶瓷膜用于硫化碱液纯化除杂研究

白祖国, 彭文博, 熊福军, 张建嵩, 张宏
(江苏久吾高科技股份有限公司, 江苏南京 211808)

摘要: 采用陶瓷膜对硫化碱液进行纯化除杂研究, 分析了膜通量随运行时间的衰减变化趋势, 确定了恢复膜通量的方法, 并比较了2种陶瓷膜管的不同分离效果。结果表明, 50 nm 陶瓷膜能有效截留硫化碱液中的杂质, 过滤硫化碱液时平均通量达到 330 ~ 340 L/(m²·h), 碱回收率 99% 以上, 清液 ss 低于 6 mg/L, 满足生产需要, 提高了产品品质。

关键词: 陶瓷膜; 硫化碱液; 纯化除杂

中图分类号: 069

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2014)12-0113-02

Purification of vulcanized alkali liquor by ceramic membrane technology

BAI Zu-guo, PENG Wen-bo, XIONG Fu-jun, ZHANG Jian-song, ZHANG Hong
(Jiangsu Jiuwu Hi-Tech Co., Ltd., Nanjing 211808, China)

Abstract: The purification of vulcanized alkali liquor is performed by ceramic membrane technology. The attenuation trend of membrane flux over time is obtained. The membrane flux recovery method is determined. The separation effects of different membrane tubes are compared. Experimental results show that 50 nm ceramic membrane can effectively get rid of impurities in alkaline solution. The average flux is 330 - 340 L/(m²·h). After ceramic membrane technology, the recovery rate of alkali is more than 99% and suspended solids of liquor are below 6 mg/L. It can meet the requirement of production and improve quality of products.

Key words: ceramic membrane; vulcanized alkali liquor; purification

由于陶瓷膜具有良好的耐酸碱、腐蚀性及机械稳定性、热稳定性等特点, 日益成为苛刻条件下有效的分离技术, 被广泛应用于化工、生物发酵等各种领域^[1-4]。

工业硫化碱在溶解过程中会产生活性炭等杂质, 碱渣的处理成为了化工生产中存在的难题, 它不仅影响了粗品的质量, 还极大地影响着化工生产过程中精馏系统的运行, 延长生产周期并增加了生产成本。对于实际的工业硫化碱液, 体系较为复杂, 碱渣处理的相关报道较少。

本文中以安徽某公司的硫化碱液为过滤对象, 采用江苏久吾高科技股份有限公司生产的陶瓷膜及设备进行纯化除杂, 收到了很好的效果。

1 实验部分

1.1 实验原料

安徽某公司硫化碱液, 碱质量含量 290 ~ 310 g/L, 60℃, pH = 13, ss 在 80 ~ 100 mg/L。

1.2 实验设备

0.1 m² 陶瓷膜设备, 工艺流程图如图 1。

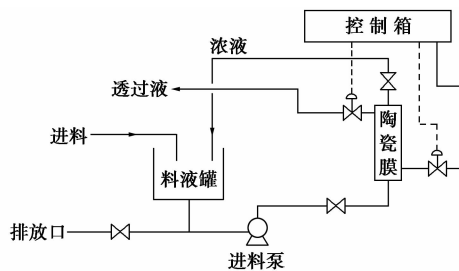


图 1 陶瓷膜实验设备工艺流程图

图 1 说明, 主要采用内循环结构, 经过沉降槽沉降后的硫化碱液经供料泵进入内循环回路中, 再通过循环泵, 以高速流动的方式在陶瓷膜组件内部不断地循环、浓缩, 清液从渗透侧出来, 一小部分浓缩液回到缓冲罐, 与来料混合后继续参与循环, 当循环回路中的浓缩液达到一定浓度时, 即陶瓷膜的清液通量低于设计值时, 停止分离操作, 关闭清液出料阀, 进入清洗程序。

实验用陶瓷膜和设备均为为江苏久吾公司自产。陶瓷膜规格为: CMF-50-19 * 31 * 500, 纯水通量 ≥ 550 L/(m²·h), 0.1 MPa; CMF-200-19 * 31 * 500, 纯水通量 ≥ 850 L/(m²·h), 0.1 MPa。

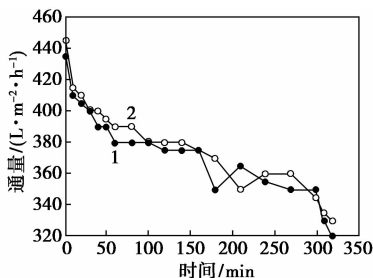
1.3 检测方法

采用重量法测定硫化碱液 ss 的含量,采用滴定法测定硫化碱液的碱含量。

2 实验结果与讨论

2.1 50 nm 陶瓷膜通量随运行时间的变化情况

图 2 是 2 批物料在批次 1 初始温度 60℃,批次 2 初始温度 70℃(加蒸汽),循环流量 3.3 m³/h,操作压力 0.1 MPa 情况下进行的 50 nm 陶瓷膜过滤实验,显示的是膜通量随着过滤时间的延长的变化情况。



1—批次一;2—批次二

图 2 2 批 50 nm 陶瓷膜过滤试验的通量变化

由图 2 可知,膜通量都随着过滤时间的延长而逐渐递减。在连续进料初期,膜通量有些许衰减,体现了浓差极化作用和膜芯表面凝胶层等污染过程。在料液循环中,料液浓度逐渐增加,浓差极化现象严重,过滤阻力增大,膜通量递减。在约 1.5 h 后,界面浓差极化达到动态平衡,膜通量随时间衰减幅度降低,基本保持稳定。

由图 2 还可看到,在不同温度使用 50 nm 陶瓷膜对硫化碱液进行纯化过滤时,通量变化都较一致,都是随着时间的增加呈现 3 段变化趋势:第一阶段通量快速降低,是由浓差极化和膜面污染造成的;第二阶段通量基本保持稳定,缓慢降低;第三阶段通量快速降低,这是由压力降低等因素引起的。

2.2 50 nm 陶瓷膜管清洗

2.2.1 碱洗加酸洗

由表 1 可以看出,采用碱洗加酸洗可恢复陶瓷膜通量,这主要是因为碱洗时,高速流动的碱液带走了浓差极化^[5-7]形成的动态膜上的活性炭等小颗粒,此时设备操作方式应为高膜面流速循环运行。而酸洗时酸与硫化碱液中的三氧化二铝进行快速有效的反应,使陶瓷膜得以再生,操作方式的影响并不显著。考虑到硫化碱液 pH = 13 的特点,故考察仅酸洗能否再生陶瓷膜,以节省药剂成本。

表 1 50 nm 陶瓷膜碱洗 + 酸洗恢复情况

步骤	实验前通量/ (L·m ⁻² ·h ⁻¹)	清洗方法	清洗后通量/ (L·m ⁻² ·h ⁻¹)	通量恢 复率/%
1	625	采用 1% NaOH(质 量分数 30%), 50℃ 清洗 1 h	590	94.4
2	625	采用 1% 硝酸(质 量分数 50%), 常温 清洗 45 min	625	100

2.2.2 酸洗

由表 2 可知,仅采用酸洗亦可基本恢复陶瓷膜通量。酸洗时酸与硫化碱液中的三氧化二铝进行快速有效的反应,并控制设备进行高流速运行,使浓差极化形成的动态膜上的活性炭等小颗粒得以脱落,使陶瓷膜得以再生。

表 2 50 nm 陶瓷膜酸洗恢复情况

步骤	实验前通量/ (L·m ⁻² ·h ⁻¹)	清洗方法	清洗后通量/ (L·m ⁻² ·h ⁻¹)	通量恢 复率/%
1	625	采用 1% 硝酸(质 量分数 50%), 常温 清洗 1 h	620	99.2

2.3 50 nm 和 200 nm 陶瓷膜纯化除杂效果

由表 3 可以看出,陶瓷膜过滤硫化碱液后,清液无论是碱的回收率,还是 ss 去除率都处于较好的水平,碱的回收率接近 100%,而清液的 ss 控制在 6 mg/L 以下,而且浓缩倍数较高,达到了 17 倍的水平。

表 3 陶瓷膜过滤硫化碱液后的清液品质和回收率

膜型号	50 nm	200 nm
浓缩倍数	17	17
平均通量/(L·m ⁻² ·h ⁻¹)	334	343
原料碱含量/(g·L ⁻¹)	290	300
原料液 ss/(mg·L ⁻¹)	86	104
清液碱含量/(g·L ⁻¹)	289	300
清液 ss/(mg·L ⁻¹)	6	29
碱含量的回收率/%	99.7	100
ss 去除率/%	93	72

2.4 放大实验运行考察

将陶瓷膜过滤清液 4.5 m³ 置于反应釜中生成粗品邻苯二胺,通过检测发现粗品邻二纯度得以提高,且使得精馏系统停机排出碱渣的时间得以缩短,

(下转第 116 页)

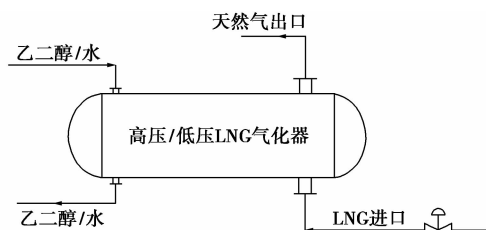


图2 气化器基本流程简图

此型式气化器可气化低压 LNG 或高压 LNG, 加热介质为高温乙二醇/水混合溶液。利用 FSRU 船舶蒸发的 BOG 燃烧加热产生水蒸汽, 水蒸汽再加热乙二醇/水溶液, 之后利用溶液气化 LNG。本气化工艺与传统相比传热效率更高, 操作更稳定, 适合在船舶上使用。

2.2 BOG 处理工艺

通常, 陆上 LNG 接收站需要处理站内产生的 BOG, 一般采用再冷凝工艺或者压缩外输等方法。而 FSRU 可不设置单独的 BOG 处理设备, BOG 一部分用于发电为船舶提供动力; 一部分燃烧用于加热气化器所需的热媒。正常情况下, 可以通过上述用

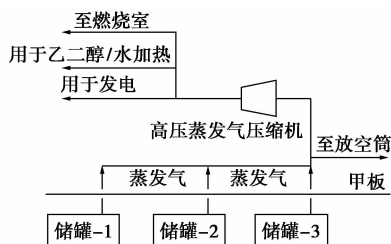


图3 BOG 处理流程简图

途实现内部消化吸收 BOG, 如果一旦 BOG 产生量超过 FSRU 所需, 首先考虑经燃烧室 (GCU) [2] 燃烧排空, 其次考虑直接放空至大气。基本流程如图 3 所示。

以 FSRU 消耗电量 5 000 kW 计, 单台气化器能力为 180 t/h, 内燃机发电效率为 38%, BOG 低热值为 34.39 MJ/m³。所需 BOG 量见表 1。

表1 FSRU 中 BOG 消耗列表

项目	所需能量	消耗 BOG 量/(t·h ⁻¹)
单台气化器	1.2 × 10 ⁸ kJ/h	2.47
总共需求电量	5000 kW	2.92

注: BOG 发电 1.2 kWh/m³。

单个 50 000 m³ LNG 储罐日质量蒸发率为 0.05%, 产生 BOG 量为 0.47 t/h, 按 4 个 50 000 m³ 船舱计算, 结合排净保冷等, 总共产生 BOG 量约为 2.3 t/h。考虑卸船工况, 增加产生 BOG 量约为 2.4 t/h。综合分析可知, 正常操作下所产生 BOG 量不能满足船上所需, 仍需利用低压 LNG 气化器补充船舶所需燃料。

2.3 高压 LNG 外输工艺

传统 LNG 接收站再冷凝器下游接至高压泵, 加压之后进入气化器气化后外输。再冷凝器兼具缓冲和冷凝处理 BOG 的作用, 如果一旦压力降低至设定值, 采用外输天然气补气维持其压力稳定。

FSRU 由于无需设置 BOG 再冷凝, 所谓的“再冷凝器”仅仅为高压泵的缓冲罐之用。从船舱泵送

(上接第 114 页)

减少了生产成本, 缩短了生产周期, 提高了产品品质。这说明采用 50 nm 陶瓷膜处理硫化碱液能有效降低硫化碱液中 ss 含量, 使粗品邻二中碱渣大量减少, 从源头上把控精馏系统碱渣含量的目的得以实现, 经济效益和环境效益明显。

3 结论

(1) 用陶瓷膜进行硫化碱液的纯化除杂是可行的。采用 50 nm 的陶瓷膜进行过滤时, 碱的回收率可达到 99.7%, 清液的 ss 去除率达到了 93%。在浓缩倍数为 17 的情况下, 平均通量在 330 ~ 340 L/(m²·h)。

(2) 由于陶瓷膜在化工行业具有有机膜无可比拟的优势, 必将成为化工行业不可替代的分离纯化

的技术和手段。

参考文献

- [1] 徐南平. 无机膜的发展现状与展望[J]. 江苏化工, 2000, 28(1): 14-17.
- [2] 黄肖容, 黄仲涛. 不对称氧化铝膜管的微滤性能研究[J]. 环境科学学报, 1998, 18(5): 466-470.
- [3] 王学松. 膜分离现状及发展趋向[J]. 化学进展, 1994, 6(4): 322-338.
- [4] 赵宜江, 李红, 徐南平, 等. 陶瓷微滤膜回收偏钛酸过程中膜清洗的研究[J]. 膜科学与技术, 1998, 18(4): 10-14.
- [5] 马卫文, 丁子上. 无机分离膜的发展与应用[J]. 材料科学与工程, 1996, 14(1): 1-4.
- [6] 刘茉娥. 膜分离技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 1998: 211-213.
- [7] 刘有智, 高松平, 张俊祥. 用陶瓷超滤膜对含有超细固体颗粒的乳化悬浮液的净化处理[J]. 化工进展, 2003, 22(1): 60-63. ■