

超滤法处理含乳化油废液

楼福乐 陆晓峰 陈仕意 沈卫东

(中国科学院上海原子核研究所, 上海 201800 E-mail: rchou @ fudan. ac. cn)

摘要 采用板框式超滤装置对钢管厂冷却用乳化油废液进行处理试验, 结果表明, 板框式超滤器在压力低于0.40MPa, 运行温度40–45℃条件下, 配用PSF超滤膜, 可将乳化油废液一次连续浓缩, 含油量由2%增至40%–50%, 体积浓缩20倍, 超滤平均通量15–20L·(m²·h)⁻¹; 渗透液中含油量降至100mg·L⁻¹以下, 油分截留率大于99%, COD截留率大于90%.

关键词 乳化油废液, 超滤, 板框式超滤装置.

The Treatment of Emulsified Oily Wastewater by Ultrafiltration

Lou Fule Lu Xiaofeng Chen Shiyi Shen Weidong

(Shanghai Institute of Nuclear Research, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800 E-mail: rchou @ fudan. ac. cn)

Abstract The emulsified oily wastewater from steel tube factory was tested by the plate and frame ultrafiltration device. It was found that plate and frame ultrafiltration device with polysulfone ultrafiltration membrane can concentrate emulsified oily wastewater effectively when operation pressure is less than 0.4MPa and operation temperature is 40–45℃, the oil concentration increases from 2% to 40%–50%, the average flux rate is 15–20L·(m²·h)⁻¹, the oil concentration of the treated effluent through this process is reduced below 100mg·L⁻¹, rejection rates of oil and COD are more than 99% and more than 90%, respectively.

Keywords emulsified oily wastewater, ultrafiltration, plate and frame ultrafiltration device.

乳化油废液中含矿物油、脂肪酸、表面活性剂、微生物、乳化剂和润滑油等成分. 超滤法处理乳化油废液, 可浓缩其中的油、脂成分, 悬浮固体和其它大分子物质, 使废液的体积大大减小. 由于超滤是一种物理分离过程, 超滤法处理废液不添加化学药剂, 不产生污泥, 因此浓缩液中的油分可以回收后降级使用(如可作焚烧燃油), 超滤清液再经反渗透分离, 或活性炭吸附, 或生物法处理后实现达标排放或回用. 板框式超滤装置由于对废液的预处理要求不高, 膜更换费用低, 功率消耗一般, 因此是一种较合适的处理设备. 本项实验采用上海原子核研究所研制生产的HP型板框式超滤器.

1 实验

试验采用HPM型板框式超滤器, 试验内

容包括滤膜筛选, 运行参数测定, 清洗方法试验及全过程连续运行(浓缩)处理. 质量评价分析项目有含油量, TOC, COD, 浊度等.

1.1 试验方法及设备

本项试验采用通常的超滤运行流程, 根据试验内容, 有2种类型: ①保持被处理料液的浓度(成分)及温度条件不变, 以测定有关数据. 试验时超滤透液返回循环容器(图1). ②连续运行(浓缩)处理试验, 流程与图1相仿, 渗透液不返回循环容器而直接排放.

1.2 分析方法和仪器

含油量由宝山钢铁总厂分析中心测定, 5SX型红外分光光度计, 美国NICOTE公司生产. TOC分析采用TOC-10B型总有机碳分析

楼福乐: 男, 55岁, 高级工程师
收稿日期: 1997-09-30

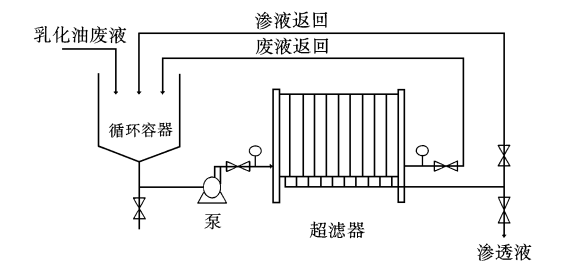


图1 超滤试验流程

仪,日本 SHIMADZU 公司产品.COD 值测定采用重铬酸钾法.

2 结果与讨论

2.1 超滤膜筛选

选出8种不同材料和规格的平片式超滤膜(均本所研制、生产)分2轮进行筛选试验.最后确定 PSF 100型超滤膜作为乳化油废液处理用膜,它是聚砜改性超滤膜,强度好于一般聚砜膜.

2.2 超滤运行性能与有关参数测定

(1) $f-v$ 相关性 测试时2块隔板并联,装4张 PSF 100型滤膜,有效膜面积 0.16m^2 .测试结果见图2.随着料液在滤膜表面线速度 v 的增大,渗透液通量(f)不断增加.线速度选取 1.5m/s 较合适.

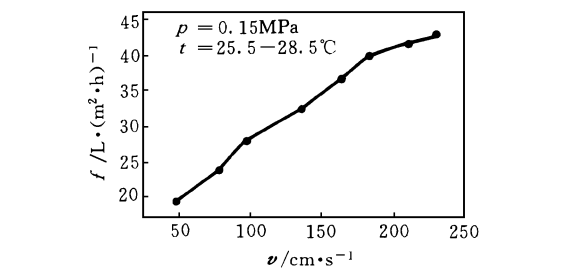


图2 $f-v$ 变化关系

(2) $f-p$ 相关性 装置及实验方法同(1),测试结果见图3.实际运行时选取进、出口平均压力 $0.2-0.3\text{MPa}$ 比较适宜.

(3) $f-t$ 相关性 在料液浓度、流速及平均压力保持不变的条件下,当料液温度从 25 升至 60 时,超滤渗透液通量呈线性递增(图4),

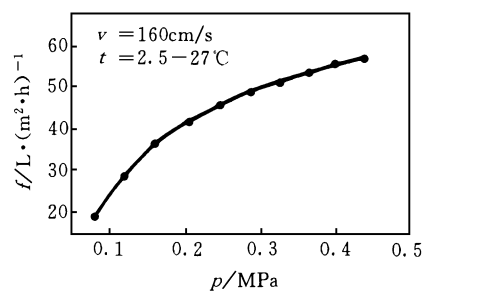


图3 $f-p$ 变化关系

其速率为每度增加 2.3% (以 25 时通量为基准).TOC 截留率的测试结果显示,在温度接近 60 时呈下降趋势,表明本设备及 PSF 100型滤膜的允许运行温度可以达到 55 .

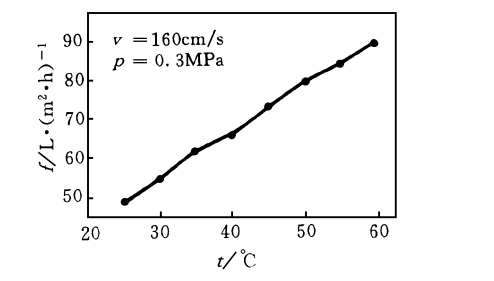


图4 $f-t$ 相关性

(4) $f-n$ 相关性 测试结果表明,随着浓缩因子 n 的增大,经过温度修正的通量值呈下降趋势(图5).

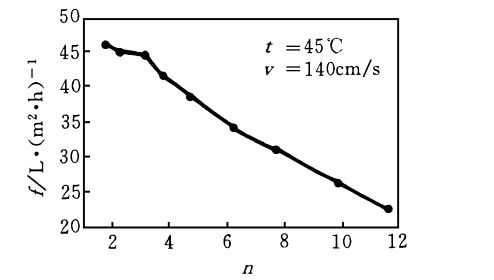


图5 $f-n$ 相关性

2.3 超滤处理乳化油废液连续运行小试
采用3块 HPM 型隔板并联,有效膜面积 0.24m^2 ,料液流速 1.6m/s ,平均压力 0.3MPa ,自然升温等运行条件,先后进行了3次连续浓缩运行,结果见表1.

表1 超滤连续浓缩运行小试结果

项目	第一次				第二次				第三次		
	体积 /L	含油量 /mg·L ⁻¹	TOC /mg·L ⁻¹	COD /mg·L ⁻¹	体积 /L	含油量 /mg·L ⁻¹	TOC /mg·L ⁻¹	COD /mg·L ⁻¹	体积 /L	含油量 /mg·L ⁻¹	TOC /mg·L ⁻¹
原始料液	536	7010	12890	31980	504	5230	6220	20785	18.5	59400	48100
超滤渗透液	495.6	22.8	670	1567	448	33.2	317	896	14.2		565.5
浓缩液	40.4	94400	144300	386260	55.3	59400	60820	184660	4.26	176000	197200
浓缩比	13.3	13.46			9.1	11.36			4.34	2.96 ¹⁾	
去除率/%		99.6	94.8	95.1		99.4	94.9	95.7			98.8
运行时间/h			50				50			2.7	
平均通量/L ·(m ² ·h) ⁻¹			38.3				40.7			22.2	
料液温度/			8—46				6—44			27—55	

1) 油分总浓缩比为33.7

3 中试部分

中试采用 HPL 型板框式超滤器, 历时5个月, 共处理了48m³钢管厂乳化油废液.

3.1 中试流程

中试装置及试验流程见图6.

第2台 HPL 型板框式超滤器装配截留分子量1万的滤膜, 总膜面积4m², 3个月未曾拆装换膜, 累计运行约480h, 包括运行性能测试, 试车, 清洗试验等, 有代表性的浓缩运行8次, 累计388h. 其中一级连续浓缩6次, 二级浓缩2次. 二级浓缩系将另一台超滤器已浓缩10余倍的废液进行第2次浓缩.

连续浓缩的运行压力均为设备进口0.40—0.42MPa, 出口0.10MPa, 料液温度40 左右. 8次浓缩试验的结果列于表2.

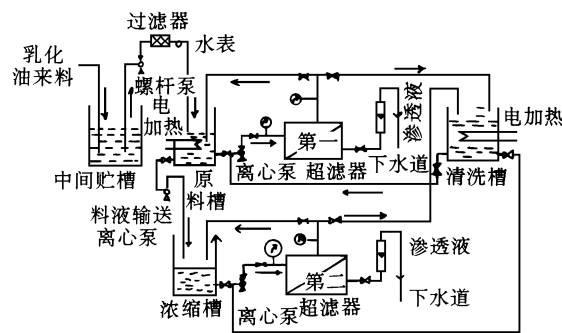


图6 超滤处理乳化油废液中试工艺流程图

表2表明: ①采用 HPL 型板框式超滤器可将含油量1%—2%的乳化油废液一次浓缩至40%—50%, 浓缩比约30. ②在连续超滤浓缩过程中, 通量的稳定性较好, 随料液浓度的增大, 起始通量与最终通量相差一倍左右, 平均通量达到15—20L·(m²·h)⁻¹. ③超滤渗透液含油量在30—100mg·L⁻¹范围内. ④提高料液温度, 通量显著增大, 但高于45 后渗透液中含油量略有提高.

在试验过程中作了300多个样品的 TOC 值测定. 通过对大量数据的归纳分析, 获得 TOC 与 COD、油分之间的换算经验公式:

$$\text{COD 值}(\text{mg/L}) = \text{TOC 值}(\text{mg/L}) \times 2.4$$

$$\text{含油量}(\text{mg/L}) = \text{TOC 值}(\text{mg/L}) \times 0.8$$

在试验中测试了14个样品的 BOD 值, 该值与 COD 值和含油量的相对值详见表3. 渗透液的 BOD/COD 值比例较高, 有利于进一步生物法处理.

3.2 设备(滤膜)的清洗

由于 PSF 材质的超滤膜具有优良的抗油污性能, 使得在 HPL 型板框式超滤器处理乳化油废液过程中膜的清洗再生较为容易. 在共约480h 的运行试验期间作了4次清洗, 效果良好. 表4为09-26第一次连续浓缩运行与12-05最后一次连续浓缩运行的比较, 在料液浓度与浓缩比相近的情况下, 通量无明显变化.

表2 HPL 型超滤器连续浓缩乳化油废液结果¹⁾

运行日期/月-日	浓缩类型	时间/h	料液温度/	超 滤 处 理 量			体积浓缩比	含油量/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$			油分浓缩比
				渗透液	浓缩液	平均通量		原液	渗透液	浓缩液	
				/L	/L	$/\text{L}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{h})^{-1}$		$\times 10^4$		$\times 10^5$	
09-26	一级	48	23—44	2650	98	17.1	28	1.35	34.3	4.03	29.7
10-10	二级	20	23—40	550	230	9.0	3.4	20	29.2	5.13	2.6
11-01	一级	14	25—34	795	94	18.5	9.5	0.796	45.0	0.77	9.7
11-03	二级	7	21—34	350	90	12.5	4.9	7.7	72.4	4.11	5.3
11-07	一级	50	22—40	2210	95	15.3	24.3	0.386	62.7	0.917	24.0
11-22	一级	79	40—50	4530	160	17.9	28.3	1.51	90.4	5.15	34.1
11-29	一级	38	45—55	2460	88	20.3	28	1.81		4.61	25.6
12-05	一级	78	40—45	4220	146	17.6	30	1.44	96.3	4.4	30.5

1) 渗透液和浓缩液的含油量均为多次测试结果的平均值

表3 部分样品的含油量、BOD、COD 值

样品类型	分析值/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$			BOD
	含油量	$\text{BOD}\times 10^3$	$\text{COD}\times 10^3$	COD
原液	1.36×10^4	4.05	40.4	0.1
原液	1.53×10^4	1.57	12.8	0.12
渗透液	30.9	1.15	2.97	0.38
渗透液	60.3	1.16	2.93	0.30
渗透液	19.4	0.989	2.56	0.38
渗透液	35.2	1.26	2.31	0.54
渗透液	33.1	1.35	2.97	0.45
渗透液	30.7	1.43	3.13	0.46
渗透液	38.2	1.45	3.22	0.45
渗透液	29.2	1.68	3.13	0.54
渗透液	39.6	0.944	1.89	0.50
渗透液	28.7	1.00	1.81	0.55
渗透液	42.6	0.780	1.73	0.44
渗透液	82.0	0.522	1.79	0.29

4 结论

- (1) HPL 型板框式超滤器配用 PSF 型超滤膜, 在进口操作压力0.4MPa, 出口0.1MPa, 料液温度40—45 条件下运行, 可将乳化油废液一次连续浓缩, 含油量从1%—2%增至40%—50%, 体积浓缩大于20倍, 超滤平均通量 $15\text{—}20\text{L}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{h})^{-1}$.
- (2) 经超滤处理后, 渗透液中的含油量降至 100mg/L 以下, 油分截留率大于99%. COD 值约 $1500\text{—}3000\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 截留率大于90%.
- (3) 由于处理后的渗透液中的含油量未能达到国家规定的排放标准($<10\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), COD 值也大大超标. 因此, 还需建立其它可靠易行的后序处理工艺.

表4 始、末2次超滤运行对照

日期/月-日	运行时间/h	料液温度/	体积浓缩比	平均通量/ $\text{L}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{h})^{-1}$	含油量/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$		油分浓缩比
					原液	浓液	
09-26	48	23—44	28	17.1	1.35×10^4	4.03×10^5	29.7
12-05	78	40—45	30	17.6	1.44×10^4	4.4×10^5	30.5

参 考 文 献

1 Willian W W. System and Process for Processing Used Emulsion Coolant. US Patent 4738781, 1988-03-19

2 Raymono M. Ultrafiltration for oily waste water treatment. J. of the American Society of Lubrication Engineers, 1982, 38(4) : 219—222