[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl[7]
B01D 71/16
C02F 1/44

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02816074.6

[43] 公开日 2005 年 2 月 23 日

[11] 公开号 CN 1585671A

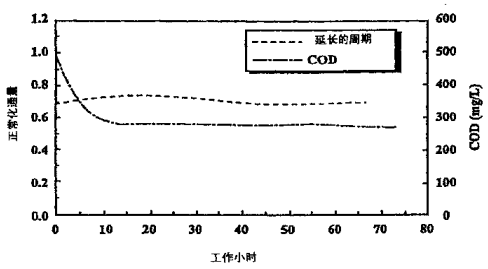
[22] 申请日 2002.8.8 [21] 申请号 02816074.6
[30] 优先权
[32] 2001. 8.17 [33] SG [31] 200104980 - 8
[86] 国际申请 PCT/SG2002/000181 2002.8.8
[87] 国际公布 WO2003/015903 英 2003.2.27
[85] 进入国家阶段日期 2004.2.17
[71] 申请人 新加坡环境技术研究所
地址 新加坡
[72] 发明人 孔剑锋 刘玉铁 黄福胜
[74] 专利代理机构 上海开祺专利代理有限公司
代理人 刘粉宝

权利要求书 2 页 说明书 5 页 附图 2 页

[54] 发明名称 用于废弃润滑油的处理的空心纤维膜及其制造方法

[57] 摘要

本发明的目的是提供一种制造具有高的水渗透性的超过滤乙酸纤维素空心纤维膜的配方，纤维膜能够以最小的能量消耗和低的堵塞倾向进行油水分离。



ISSN1008-4274

1. 一种由纤维素酯制成的用来从水中分离油的空心纤维膜，其特征在于该膜具有5000到30000的分子量范围（MWCO），95%以上的COD去除，以及低的油堵塞倾向。

2. 如权利要求1所述的空心纤维膜，其特征在于，该膜有约100到300L/m^2.h.bar的纯水渗透性。

3. 如权利要求1所述的空心纤维膜，其特征在于，该膜有200到500微米的壁厚。

4. 如权利要求1所述的空心纤维膜，其特征在于，所述纤维素酯是乙酸纤维素。

5. 一种制造用于分离水中的油的纤维素基空心纤维的方法，其特征在于，它包括下列步骤：

a) 配成涂布溶液，它含有约15-25wt%的乙酸纤维素聚合物，约60-81wt%的有机溶剂，以及约4-15wt%的非溶剂添加剂；

b) 使用多孔管喷丝头通过转相技术来纺丝空心纤维；以及

c) 通过在水浴中浸渍空心纤维来浸提溶剂和非溶剂添加剂。

6. 如权利要求5所述的方法，其特征在于，所述纤维素基空心纤维的制造是在10°C到30°C的温度完成的。

7. 如权利要求5所述的方法，其特征在于，所述有机溶剂包括二甲基乙酰胺，丙酮，二甲基亚砜，二甲基甲酰胺和二噁烷。

8. 如权利要求5所述的方法，其特征在于，所述非溶剂添加剂由聚乙

烯吡咯烷酮（PVP），或无机酸，或有机酸，或无机盐，或所有或一些上述化合物的混合物。

9. 如权利要求 5 所述的方法，其特征在于，所述使用多孔管喷丝头通过转相技术来纺丝空心纤维的步骤进一步使用水凝固剂和水或者水与 NMP 的混合物的内凝固剂，该混合物在水中有 20-80wt%的成分。

10. 如权利要求 9 所述的方法，其特征在于，所述使用多孔管喷丝头通过转相技术来纺丝空心纤维的步骤进一步将空心纤维在到达外凝固剂前暴露于 0-50cm 的空气间隙中。

11. 一种用于纺丝用来分离水中的油的乙酸纤维素空心纤维膜的涂布溶液，其特征在于它包含 15-25wt%的乙酸纤维素聚合物，60-81wt%的有机溶剂，4-15 wt %的非溶剂添加剂。

12. 如权利要求 11 所述的涂布溶液，其特征在于，所述非溶剂添加剂包括：聚乙烯吡咯烷酮（PVP），或无机酸，或有机酸，或无机盐，或所有或一些上述化合物的混合物。

13. 如权利要求 11 所述的涂布溶液，其特征在于，所述涂布溶液是在 10° C 到 30° C 的温度制备的。

用于废弃润滑油的处理的空心纤维膜及其制造方法

技术领域

本发明涉及一种使用乙酸纤维素空心纤维膜净化被油性润滑剂污染的水的净化。

背景技术

润滑剂液体广泛用于机械加工，如金属抛（磨）光，金属加工以及电子工业中。它们用来达到许多目的，如延长设备的寿命，减少工件的热变形，提高表面的光洁度，以及冲洗掉加工区域的杂质。

现有许多种这样的润滑剂，其中最普遍应用的一种是可溶解的油性液体。油性液体的油的浓缩物由矿物油和一些乳化剂组成。它们是以水稀释的形态使用，其中，含有大约 3-10%的油浓缩物。当和水混合时，它们一起形成稳定的乳化液。这样形成的水包油乳化液通常有一乳状的白色外观。长时间的使用后，这种乳化液由于渐渐分解或者被污染变得无效，需要替换。这种废弃的润滑剂液体在被适当地废弃之前必须被处理达到地方污水标准。目前，废弃的润滑剂液体处理的实践基本上涉及两个步骤：1）固体-液体分离；2）液体-液体分离。

固体-液体分离是在进行到第二个步骤之前从废弃液体中去除固体污染物如工件碎片等。目前的方法基本上是采用过滤或者离心的方式的从工作液体中分离出固体污染物。固体污染物也能通过让固体沉淀到容器的底部来分离。

液体-液体分离更复杂。这种水包油乳化液在处理前必须破乳成它的单独的油和水成份。这经常采用化学物质使该乳化液破乳。然而，这种方法会在水中带来更多的化学物质。油层然后被撇取掉从而从水中分离出油。在排掉之前水得被进一步处理，而回收的油经常作为燃料再利用或简单地焚烧掉。

另一个使用的方法是将液体离心，使油和水分开。

由此可见，这种来自废弃的润滑剂的水包油的乳化液的处理不是一件简单的事情。涉及的设备、场地和花费一般很高。仅仅从水中分离油是不够的。在被排放前水必须满足地方当局的环境标准。目前大多数方法对从水中分离油并同时处理水不能提供一个简便的解决方案。另外，在这种乳化液中形成的一些油滴很小，以致采用上述常用的方法不能容易地被分离。

已知的建议的另一个方法是采用超过滤膜使这种乳化液的水和油分离。这种方法的明显优点是降低化学耗氧量（COD），化学耗氧量是废水处理中的一个标准。然而，商业上现有的管状的或空心状的纤维膜用来处理这种废弃的润滑剂液体由于膜的疏水（hydrophobic）特征而引起严重的堵塞(fouling)问题。而且，这种设备是昂贵的，且消耗大量的能量。由于目前可利用的膜的严重堵塞问题，膜的寿命大受影响。

本发明提出采用一种制造具有高水渗透性的乙酸纤维素空心纤维膜的新配方，该纤维膜能够使油和水分离，同时具有低的堵塞倾向。

发明目的

本发明的目的是提供一种能够从废弃的润滑剂液体中分离油的新型的乙酸纤维素超过滤空心纤维膜，它具有下列特征：低的油堵塞，高的水渗透性，高的化学耗氧量和油去除率，以及一种制造具有上述特征的这种膜的方法。

发明要点

本发明的目的是通过由乙酸纤维素制造空心纤维膜来实现的。该纤维膜的特征是 5000 到 30000 的分子量范围(molecular weight cut-off)（MWCO），100 到 300L/m^2.h.bar 的纯水渗透性，低的由油的滞留（retentate）引起的堵塞倾向。该空心纤维的制造方法也已经被简单化，减少了花费，简化了生产。

附图说明

图 1 是乳化液的油滴尺寸分布图。

图 2 是表示在长达 70 小时超过滤周期的渗透中 COD 值和膜的渗透通量的变化图。

具体实施方式

乙酸纤维素被选作为膜材料是由于它的高亲水性(就是对水有亲合力), 这种独特的特性能够减小做成的膜的堵塞倾向。它的独有的特性，适合制造用于处理油性废水的高水渗透性的膜，这是公知的。

市场上现有的乙酸纤维素可用作为本发明的膜材料。选择有机溶剂来溶解该乙酸纤维素。另外，还需要公知的作为调节剂的非溶剂添加剂。这三种成分一起构成涂布溶液（doping solution）。

通过转相转技术或有时称为浸入式沉淀的技术，多孔管喷丝头(tube-in-orifice spinneret)用来形成空心纤维。在该方法中，需要使用外凝固剂或沉淀浴液以及内凝固剂或穿孔液，以形成空心纤维。

在一个较佳实施例中，涂布溶液包含 15-25wt%的乙酸纤维素聚合物，60-81 wt%的有机溶剂，4-15 wt %的非溶剂添加剂或调节剂。该有机溶剂是N-甲基-2-吡咯烷酮（N-methyl-2-pyrollidone）（NMP）。非溶剂添加剂或调节剂由聚乙烯吡咯烷酮(pyrollidone)（PVP），无机或有机酸，无机盐或所有或一些所提到的化合物的混合物。所使用的外凝固剂或沉淀浴液是简单的淡水。采用的内凝固剂或穿孔液是水或者水与 N-甲基-2-吡咯烷酮（NMP）的混合物，其中，该混合物在水中有 20-80 wt %的 NMP 成分。其他可以使用公知的有机溶剂是：二甲基乙酰胺（dimethylacetamide），丙酮（acetone），二甲基亚砜（dimethylsulfoxide），二甲基甲酰胺（dimethylformamide） 和二噁烷（dioxan）。

所需量的溶剂和乙酸纤维素聚合物被放置在一个反应瓶中。一搅拌器被设定在大约 500rpm 的速度以便保证所有的乙酸纤维素聚合物片被溶解。非溶剂添加剂或调节剂然后被加入到反应瓶。搅拌一直持续到所有的乙酸纤维素

聚合物片和添加剂完全溶解。为了去除该涂布溶液中的所有气泡，在常温下抽真空。

纺丝溶液被进一步放置在不锈钢罐 12 小时一以保证在纺丝前适当脱气。通过转相技术用孔多管喷丝头用来形成空心纤维。该涂布溶液以大约 3.0-5.0 毫升/分钟(ml/min)的控制速度被挤出，同时，内凝固剂或穿孔液以相近的速度导入，这样形成空心纤维的邻近的内空腔。挤出的空心纤维然后经过淡水外凝固剂或沉淀浴液以完成固化过程。挤出的空心纤维在到达沉淀浴液前可从喷丝头有 0-50cm 的间隙暴露在空气中。在固化的空心纤维中的任何残留的溶剂和非溶剂添加剂在使用前由储藏罐中的淡水浸提(leaching)至少 48 小时后去除。而且，空心纤维被储存在淡水中以防止空心纤维变干，这样会导致膜孔的坍塌。

重要的是，应注意整个空心纤维的制备过程是在 10° C 到 30° 之间的温度完成的。

实验/初步研究

本发明制成的乙酸纤维素空心纤维膜具有 5000 到 30000 道尔顿（dalton）的分子量范围（MWCO），100 到 300L/m^2.h.bar 的纯水渗透性。该空心纤维的物理特性是：大约 1000 到 1500 微米的内直径，200 到 500 微米的壁厚。横向流动的超过滤单元被设立在室温下来做测试。它装有一个具有 0.005m^2 过滤面积的超过滤乙酸纤维素空心纤维膜组件。泵入到该纤维膜模件的输入液体是从贵重金属细磨挤出工艺中的废弃润滑剂液体。这种废弃润滑剂液体的乳化液含有约 10%的油含量。它的油滴尺寸分布如图 1 所示， 并且可以发现在乳化液中的油滴十分小，且主要是在 1 微米以下。

废弃润滑剂液体首先由简单的介质过滤器过滤以去除大的固体污染物颗粒。在超过滤前，废弃润滑剂液体的 COD 被测得是大约 13000mg/L。在超过滤期间，跨膜压力或输入泵压力保持在 1bar， 且保持横流速度 1.0m/s。流入空心纤维腔或模件的壳的渗滤物（生产的水）被收集并分析。滞留物（油）的样品也被收集并分析它们 COD 含量。超过滤后，发现渗滤物（生产的水）

的 COD 约 280 mg/L。这减少了 COD 值超过 95%， 且该 COD 值大大低于一般接受的水处理标准 600 mg/L。

使用同样的装置完成 70 小时超过滤的持续过程以确定由油引起的空心纤维膜堵塞特性。在图 2 中，在 70 小时的运行中，在一个同样横流的超过滤单元延长的工作过程中，膜的渗滤通量没有明显的变化。这表明膜没有发生明显的堵塞，所以不需由于维修而停机。

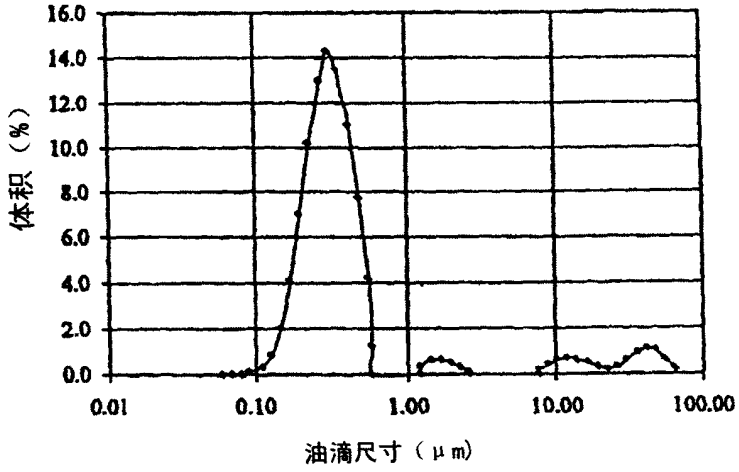


图1

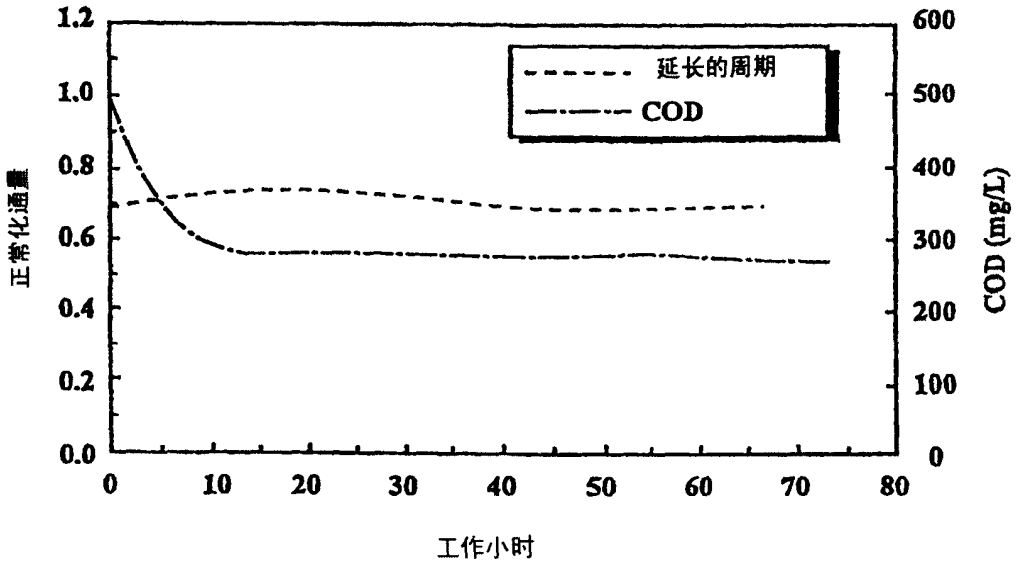

1.2
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
正常化通量
600
500
400
300
200
100
0
COD (mg/L)
0
10
20
30
40
50
60
70
80
工作小时
延长的周期
COD

图2