



非极性纤维滤料吸油后洗脱再生的研究

武哲 刘凡清 郝丽娟 谢世权

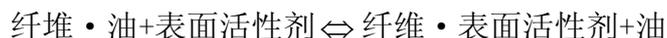
摘要：通过采用表面活性剂为洗涤剂，对 FJ 纤维滤料做吸油后洗脱再生的定性定量试验研究，采用 PT 活性剂/无机盐电解质 M 或 N/水 0.1~1.0/2.0 或者 1.5g/100g 比例配方，纤维表面残留油量在 10mg/g(纤维)以下，洗净率达 99%左右。通过试验研究，从理论上探讨了表面活性剂从纤维表面去除油污的过程机理，指出只有在加入表面活性剂后，油膜在纤维—水界面上接触角 $\theta_o > 90^\circ$ ，乳化、置换—滚落、加溶作用才能将油污完全从纤维表面去除。而且无机电解质的加入量是使 $\theta_o > 90^\circ$ 的关键。

软滤料纤维过滤器—LLY 高效过滤器自发明以来，在一般水处理工艺中具有运行流速高、出水质量好、截污能力高、过滤阻力小等显著特点，从而广泛地应用于电力、石油、化工、冶金、轻纺、医药、制酒及自来水等行业。但若将其用来处理石油污水，首要解决的是滤料吸油后反冲洗再生问题。本文即是根据纤维及油水的物理化学性质，在理论和试验的基础上，选择了一种纤维滤料，通过一系列的试验研究，确定了用表面活性剂水溶液来洗脱再生的方法，成功地解决了纤维吸油后再生困难难题。

本文根据纤维吸油后是否易于洗脱再生及吸油性高低，选择了一种吸油性高而洗脱再生困难的滤料 FJ 纤维，原油在 FJ—水界面上的接触角是 28° 。

1 原理

表面活性剂的加入，可以改变纤维与油膜的界面性质，减弱纤维与油膜之间的作用力，使油膜脱离纤维表面而分散、悬浮在表面活性剂水溶液中，最后被水麓带走 t 完成了洗脱过程。可用下面的简单关系来表示



具体经过三种过程机理：置换—滚落、乳化、加溶

置换—滚落：表面活性剂溶液润湿粘有油膜的纤维表面，吸附在纤维—水、油膜—水界面上，使 σ_{sw} 和 σ_{ow} 降低，从而改变油膜在纤维表面的接触角 θ_o ，如图 1。然后将油膜从纤维表面置换掉，使油污被清除。

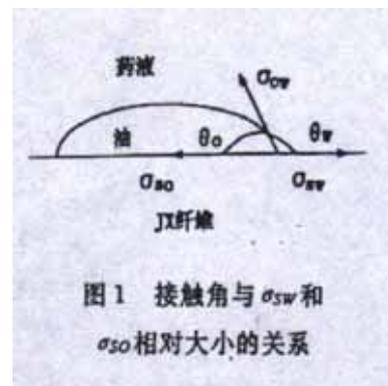
乳化：纤维表面油膜较厚时，洗涤过程中的机械搅动作用，使油膜被分散成小油珠，从纤维表面加入水相，形成稳定的 O/W 型乳状液。加入高表面活性剂，最大限度地降低油水的界面张力，此时只需最少的机械功，即可乳化油污。

加溶：表面活性剂浓度 $> \text{CMC}$ 时，溶液中有胶团形成，使原来在水中不溶的油污可以在胶团中加溶。

2 定性定量试验

(1) 试验器材：恒温水浴锅、纤维、原油、烧杯、镊子。

(2) 试验过程：将纤维结成一束置于水浴锅中装油水的烧杯中(水温 40°C ，此时油已成液态)。待纤维吸附油后。用镊子挟着纤维做洗脱试验。





(3)洗净率 P 及残留油量 F 的计算方法:称取一定重量的纤维(纤维自重).让其吸附一定量的原油,在 20~30℃之间的恒温箱中烘干至恒重量,这时其与纤维自重之差即为纤维吸附油总量.在做洗脱试验后,再在 20~30℃之间恒温箱中烘干至恒重,这时其与纤维吸附油总量之差即为洗脱之油量.将洗脱之油量与吸附油总量之比即为洗净率,即:

洗净率 $P = (\text{洗前吸油的纤维重量} - \text{洗后吸油的纤维重量}) / (\text{洗前吸油的纤维重量} - \text{纤维自重}) \times 100\% = \text{洗脱之油量} / \text{吸附油总重量} \times 100$

残留油量 $F = \text{洗后吸油的纤维重量} - \text{纤维自重}$

3 试验结果

对于 FJ 纤维吸油后的洗脱再生,无论采用下述何种表面活性剂的何种浓度,都无法达到满意的洗涤效果,试验结果如表 1~表 3.

上面各种药剂,在用浓度为 50g/L (>>CMC)洗涤后的未洗净纤维,再在更高浓度下洗涤时,未有根本性的变化.

从上面的表格中可以明显看出.无论上述三种药剂的任何浓度,都无法将 FJ 纤维上的油污彻底洗掉,最好时纤维的残留油量仍为 119 rag(油) / g(纤维),外观可见纤维表面仍然发黄.但将表面活性剂 PT 与无机电解质 M 或 N 配合使用,发现在 PT 浓度

表 1 采用十二烷基苯磺酸钠的各浓度的洗脱试验研究

药液浓度 g/L	FJ 纤维 自重 mg	吸油量 mg	温度 ℃	清洗时间 min	洗后残留 油量 mg	洗净率 P%	洗净 程度
0.521	1032.4	1085.4	40	10	643.3	40.7	纤维颜色发黑
4.022	1061.9	1278.6	40	10	411.7	67.8	纤维颜色发黑
8.393	1022.2	1296.1	40	10	291.4	77.5	纤维颜色稍黑
50.576	1089.5	1102.5	40	10	259.6	76.5	纤维颜色稍黑

表 2 采用 PT 活性剂的各浓度的洗脱试验结果

药液浓度 g/L	FJ 纤维 自重 mg	吸油量 mg	温度 ℃	清洗时间 min	洗后残留 油量 mg	洗净率 P%	洗净 程度
0.523	1001.8	1192.8	40	10	609.2	48.9	纤维颜色发黑
1.072	1011.2	1266.2	40	10	381.3	69.6	纤维颜色发黑
4.132	1030.8	1386.1	40	10	271.3	80.4	纤维颜色稍黑
50.449	1041.8	1216.1	40	10	203.1	83.3	纤维颜色发黄

表 3 采用壬基酚聚氧乙烯的各浓度的洗脱试验结果

药液浓度 g/L	FJ 纤维 自重 mg	吸油量 mg	温度 ℃	清洗时间 min	洗后残留 油量 mg	洗净率 P%	洗净 程度
0.132	1066.2	1284.1	40	10	571.7	55.5	纤维颜色发黑
1.153	1004.7	1311.9	40	10	297.7	77.3	纤维颜色发黑
2.627	1032.8	1136.8	40	10	178.2	84.3	纤维颜色稍黑
50.507	1019.4	1296.1	40	10	119.3	90.8	纤维颜色发黄

0. 1%~1.0%范围内加入一定浓度 $CM=2.0$ 或 $C_N=1.5\%$ 的电解质,可以获得相当满意的清洗效果,洗净率可接近 100%,残留油量可在 15mg/g(纤维)以下.见表 4、表 5.



表 4 药液浓度:水/PT 活性剂/M=100g/0.2g/2.0g

FJ 纤维 编号	纤维自重 mg	吸油量 mg	温度 ℃	时间 min	洗后残留油量 mg	洗净率 P%	洗净 程度
1	1021.7	1319.8	40	10	13.2	99.0	白色
2	1010.6	1276.5	40	10	6.0	99.5	白色
3	1032.9	1188.5	40	10	9.1	99.2	白色

表 5 药液浓度:水/PT 活性剂/N=100g/0.2g/1.5g

FJ 纤维 编号	纤维自重 mg	吸油量 mg	温度 ℃	时间 min	洗后残留油量 mg	洗净率 P%	洗净 程度
1	1015.8	1421.1	40	10	11.0	99.2	白色
2	1012.2	1349.4	40	10	9.4	99.8	白色
3	1076.0	1265.2	40	10	6.1	99.5	白色

总之,从上表的结果中,可以得出,PT 活性剂加入无机电解质 M 或 N,是将 FJ 纤维表面油污清除干净的目前最为理想、可行的方法.由此可见,用 FJ 纤维作为滤料,在吸油后采用表面活性剂水溶液洗脱再生,是完全可行的.

4 几种测试方法

4.1 表面活性剂对油水界面张力的改变的测定方法

(1)测试仪器: JYW—200 自动界面张力仪 (2)采用方法: 圆环法 (3)测试油水温
度: 40℃.

4.2 表面活性剂对油水动界面张力的改变的测定方法

(1)测试仪器, Texas—500 型旋转滴界面张力仪 (2)采用方法: 旋转滴法 (3)测试时
油水温度: 40℃.

4.3 表面活性剂对油在纤维—水界面上的接触角的改变的测定方法

(1)测试仪器: JY—82 接触角测定仪 (2)采用方法: 液滴法 (3)测试时的油水温
度: 40℃.

5 结果分析

(1). 表面活性剂单独使用洗脱试验的理论分析: 根据测试的数据结合理论计算
水对纤维表面的粘附张力及油对纤维表面的粘附张力 ($A_{sw} - A_{so} = \sigma_{ow} \cos(180 - \theta_0)$) 值
和油污对纤维的粘附功 ($W_{so} / \omega = \sigma_{ow} + \sigma_{sw} - \sigma_{so} = \sigma_{ow} (1 + \cos \theta_0)$) 值. 见表 6~表 8



表 6 十二烷基苯磺酸钠

药液浓度 g/L	0	0.5138	4.5427	8.2073	10.331
接触角 θ_0	28°	35°	39°	55°	$<60^\circ$
油水界面张力 $\sigma_{ow} (mN/m)$	31.04	15.6	6.4	4.7	4.7
$W_{so} / \omega (mJ/m^2)$	58.45	28.37	11.38	7.40	>7.05
$A_{sw} - A_{so} (mJ/m^2)$	-27.41	-12.78	-4.97	-2.70	<-2.35

表 7 PT 活性剂

药液浓度 g/L	0	0.5138	1.5963	4.3392	15.148
接触角 θ_0	28°	31°	42°	55°	$<60^\circ$
油水界面张力 $\sigma_{ow} (mN/m)$	31.04	13.8	6.3	4.0	4.0
$W_{so} / \omega (mJ/m^2)$	58.45	25.63	10.98	6.29	>6.0
$A_{sw} - A_{so} (mJ/m^2)$	-27.41	-11.82	-4.69	-2.30	<-2.0

表 8 壬基酚聚氧乙烯醚

药液浓度 g/L	0	0.6325	1.1411	2.836	10.363
接触角 θ_0	28°	39°	50°	58°	$<65^\circ$
油水界面张力 $\sigma_{ow} (mN/m)$	31.04	5.1	4.2	3.5	3.5
$W_{so} / \omega (mJ/m^2)$	58.45	9.06	6.90	5.35	>4.98
$A_{sw} - A_{so} (mJ/m^2)$	-27.41	-3.96	-2.70	-1.84	<-1.48

从上面表格中的数据可以明显看出，随着药剂浓度的增加，油水界面张力下降，接触角以变大，粘附功 W_{so}/w 变小(但没有降至 0)， $A_{sw} - A_{so}$ 变大(但始终为负值)，但是，在浓度达到 $>CMC$ 时，随着油水界面张力的不再改变，接触角也不再有多大地改变，直至不再改变。在纤维表面油污较厚时，乳化机理起作用，随着药液浓度的增加，油水界面张力的逐渐下降，油污越易被乳化而分散击除。当纤维表面的较厚油污被乳化去除的较薄时，则置换—滚落机理将和乳化机理同时起作用(被置换—滚落下来的油滴也同时被乳化而分散掉)，此时随着油水界面张力的逐渐下降，接触角以变大，粘附功 W_{so}/w 变小， $A_{sw} - A_{so}$ 变大(但始终为负值)。油污将进一步地被去除，但却不能被完全地清除(因为接触角 $\theta_0 < 90^\circ$)。既使是在浓度 $>CMC$ 时，由于油水界面张力不再改变，接触角的变化很小，被置换—滚落机理、乳化机理、加溶机理

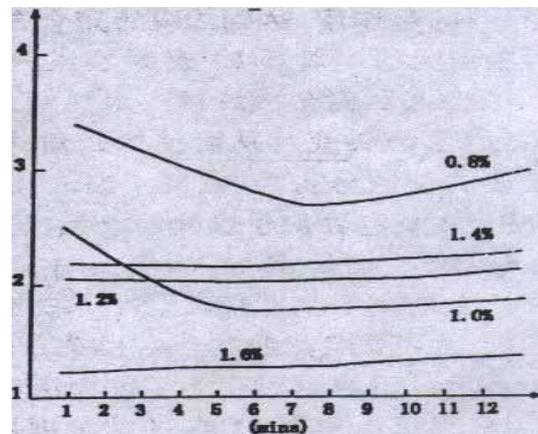


图 2 0.2%PT 活性剂加入 M 的各浓度动界面张力曲线



所去除下来的油污量将程步。这在表 1、2、3 中的“残留油量”、“洗净率”、“洗净程度”等项中，都反映了出来。这些结果都很好地符合了置换—滚落机理、乳化机理和加溶机理。

从这些结果反映出，使用上述的表面活性剂，在浓度达到 CMC 时，仅能将油水界面张力降至 3.5 mN/m 左右，将油在纤维—水界面的接触角改变到 65° 左右。使纤维表面残留油量最低为 $119\text{mg}(\text{油})/\text{g}(\text{纤维})$ 左右，根本达不到完全的清除。

从这些结果反映出，上述的表面活性剂，尽管能吸附在纤维—水界面，降低纤维—水的界面张力，增大 θ_0 ，但却无法使 θ_0 达到 $>90^\circ$ 。

(2) PT 活性剂加入无机电解质 M 或 N 洗脱试验的理论分析

由于 PT 活性剂加入无机电解质 M 或 N 后药液变浑浊，无法测量接触角，所以无法从接触角的角度来做理论分析，只能从表面活性剂(0.2%浓度，接近 CMC 点)加入无机电解质 M 或 N 后，对油水界面张力改变的关系来讨论。

从图 2、3、4 中可以得出，无机电解质 M 或 N 的加入量对油水界面张力的改变，有大影响，随着电解质 M 或 N 的加入，油水界面张力逐渐降低，图上曲线呈抛物状，在浓度 1.0% 或 0.7% 时，界面张力降至最低点接近超低界面张力程度(超低界面张力为 $< 10^{-3}$)为 $6.54 \times 10^{-3} \text{ mN/m}$ 或 $3.62 \times 10^{-3} \text{ mN/m}$ 。从理论上来看,此时乳化过程最容易进行，而实际的定性试验显示，电解质在这一浓度下，仍然洗不下纤维表面最后的一层油膜。可见此时 θ_0 仍然 $< 90^\circ$ 。置换—滚落过程不起作用，单靠乳化机理是无法完全清除油污的。

对于纤维表面的最后一层油膜的完全去除，却是在电斥作用，从而更容易吸附于纤维表面，其结果导致纤维—水界面张力的降低，接触角变大。并且这种压缩了表面活性剂离子头的离子氛厚度，减少它们之间的排斥作用。随着无机电解质 M 或 N 的浓度增加而加强，在无机电解质 M 或 N 浓度达到特定解质 M 浓度为特定点 2.0% 或 N 的特定点 1.5% 时，而这时油水的界面张力却是 $2.83 \times 10^{-2} \text{ mN/m}$ 或 $1.06 \times 10^{-1} \text{ mN/m}$ ，比最低点高出 2 个数量级。定性试验显示，只要电解质 M 或 N 加入达到这一特定浓度 2.0% 或 1.5% 时，PT

活性剂浓度在 0.1%~1.0% 之间，都可以将纤维表面的最后一层油膜完全去除。由此看来，电解质 M 或 N 浓度达到这一特定浓度 2.0% 或 1.5% 时，纤维—水的界面张力 σ_{sw} 大大降低(形成突变)，使接触角 θ_0 达到了 $>90^\circ$ 。在此情况下，置换—滚落机理将和乳化机理以及加溶机理(因为电解质的加入也导致 CMC 浓度的降低)共同起作用，达到油膜的完全去除。

关于无机电解质 M 或 N 在某一特定浓度 2.0% 或 1.5% 时形成纤维—水界面张力 σ_{sw} 大大降低(形成突变)，从而使接触角 $\theta_0 > 90^\circ$ 。这一看法的理论分析为：在离子型表

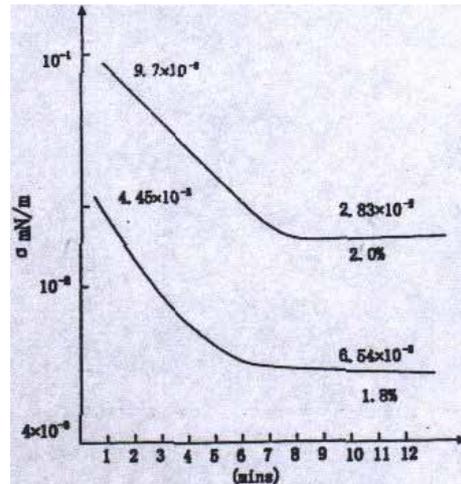


图 3 0.2%PT 活性剂加入 M 的各浓度动界面张力曲线

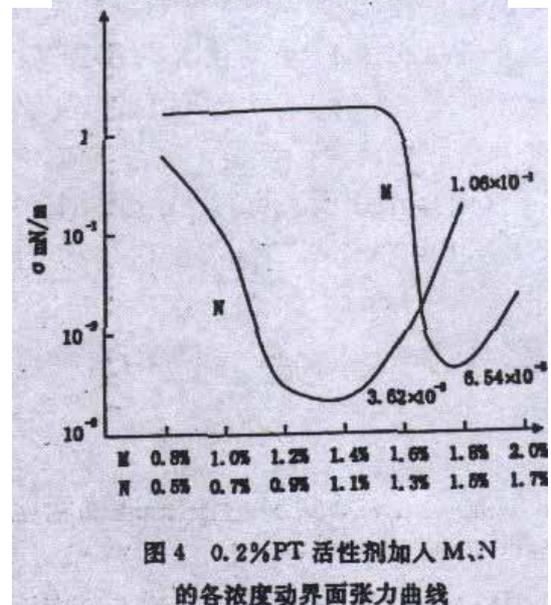


图 4 0.2%PT 活性剂加入 M、N 的各浓度动界面张力曲线



面活性剂水溶液中，主要存在离子之间的电性相互作用，无机电解质 M 或 N 的加入，便压缩了表面活性剂离子头的离子氛厚度，减少了它们之间的排斥作用，从而更容易吸附在纤维表面，其结果导致纤维—水界面张力 σ_{sw} 的降低，接触角 θ_0 变大。并且这种压缩了表面活性剂离子头的离子氛厚度，减少它们之间的排斥作用，随着无机电解质 M 或 N 的浓度增加而加强，在无机电解质 M 或 N 浓度达到特定点 2.0% 或 1.5% 时，这种作用达到最小需要值，导致纤维—水界面张力 σ_{sw} 急剧降低(形成突变)。接触角 $\theta_0 > 90^\circ$ ，定性试验也表明无机电解质 M 或 N 浓度在 > 特定点 2.0% 或 1.5% 浓度后，洗脱效果更加明显(表现在所需的机械功变小，对洗脱有利)，但无机电解质 M 或 N 的浓度不啻无限变大，达到某 ~ 浓度时，将出现“盐析”现象。

在 PT 活性剂浓度 > 1.0% 时，需要加入电解质 M 或 N 的浓度 < 2.0% 或 > 1.5% 点，而在 PT 活性剂浓度 < 0.1% 时，无论怎样改变电解质 M 或 N 的浓度，定性结果显示，无法将纤维表面最后一层油膜去除。可见，要想使接触角 $\theta_0 > 90^\circ$ ，不但跟电解质的加入量有关，还和 PT 活性剂的浓度范围有关。

另外，电解质的反离子的价数，对表面活性剂在纤维—水界面中及附程度，从而减小界面张力 σ_{sw} ，也有影响，定性结果显示，需加入高价离子的浓度低于低价离子的浓度，约减少 1/5 左右。

5 结论

1) 采用 FJ 纤维作过滤材料，它吸油后反冲洗再生问题是可以解决的，可使用 PT 表面活性剂水溶液加上无机电解质，在一定浓度范围下，在水温 40℃ 时，进行洗涤，可使纤维表面的油污、固体悬浮物等被完全清除，达到滤料的彻底清洁再生。

2) 从理论上，分析上表面活性剂水溶液将 FJ 纤维表面油污的去除过程及机理。得出：单独使用表面活性剂无法将纤维表面的油污完全去除，是因为 FJ 纤维表面油污的接触角 $\theta_0 < 90^\circ$ 。在加入表面活性剂后，纤维—水的界面张力 σ_{sw} 虽然降低，但始终最有达到使接触角 $\theta_0 > 90^\circ$ 的程度。即表面活性剂在纤维—水表面吸附的量不够，因为表面活性剂之间存在有相互排斥，而在加入无机电解质 M 或 N 后，无机电解质 M 或 N 减小了表面活性剂之间的相互排斥，而使 σ_{sw} 大大降低， θ_0 变大，在无机电解质 M 或 N 浓度达到某一点 2.0% 或 1.5% 时， σ_{sw} 的降低足以使 $\theta_0 > 90^\circ$ 。从而为乳化过程、置换—滚落过程和加溶过程共同作用，将纤维表面的油污彻底去除，创造了可能。由此可知，无机电解质 M 或 N 的浓度对表面活性剂在纤维—水表面的吸附有影响作用。另外，无机电解质的反离子的价数，对表面活性剂在纤维—水表面的吸附也有影响作用。