

文章编号: 1674-2869(2018)03-0284-04

碳化硅陶瓷膜处理工业废水的工艺特性研究

代小元¹, 沈凡¹, 戴武斌¹, 季家友¹, 王树林^{1,2}, 王昭¹, 徐慢^{*1,2}

1. 武汉工程大学材料科学与工程学院, 湖北 武汉 430205;

2. 湖北省环境材料与膜技术工程技术研究中心, 湖北 武汉 430205

摘要: 采用错流过滤法研究了碳化硅陶瓷膜对稀磷酸+矿浆、磷酸一铵料浆和含油切削液三种工业废水的处理效果及工艺特性, 分析了过滤时间和跨膜压差对碳化硅陶瓷膜膜通量的影响规律, 研究了反冲洗次数对碳化硅陶瓷膜通量的恢复规律。实验结果表明: 以孔径为 0.5 μm 的碳化硅陶瓷膜, 在跨膜压差为 0.14 MPa, 过滤时间为 20 min 的条件下过滤上述三种工业废水, 滤液中悬浮物的含量分别为 54 mg/L、49 mg/L、16 mg/L, 均满足《污水综合排放标准》中的排放标准且膜通量随着过滤时间的延长逐渐下降, 在 16 min 达到平衡; 当跨膜压差为 0.2 MPa 时, 碳化硅陶瓷膜对含油切削液的过滤效果最好, 滤后水的含油量和悬浮物含量分别为 0.78 mg/L 和 9.35 mg/L, 满足排放要求。被污染后的陶瓷膜, 利用气水混合反冲洗 5 次后, 膜通量从 250 L/(h·m²) 恢复至 406 L/(h·m²), 恢复率达到 97% 以上。

关键词: 碳化硅陶瓷膜; 废水处理; 膜通量; 反冲洗

中图分类号: TQ163^{+.4} 文献标识码: A doi: 10.3969/j.issn.1674-2869.2018.03.010

Process Characteristics of Industrial Wastewater Treatment with Silicon Carbide Ceramic Membrane

DAI Xiaoyuan¹, SHEN Fan¹, DAI Wubin¹, JI Jiayou¹, WANG Shulin^{1,2}, WANG Zhao¹, XU Man^{*1,2}

1. School of Materials Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430205, China;

2. Engineering Research Center of Environmental Materials and Membrane Technology of Hubei Province, Wuhan 430205, China

Abstract: The process characteristics of waste-water treatment and effects of the silicon carbide ceramic membranes were studied for three kinds of industrial waste water, the mixture of diluted phosphoric acid and pulp, monoammonium phosphate slurry and oil-containing cutting fluid by the cross-flow filtration method. The effects of the filtration time and transmembrane pressure on the flux through silicon carbide ceramic membranes were evaluated. And the flushing times for flux recovery were also investigated. The experimental results indicated that when the pore size of silicon carbide ceramic membrane was 0.5 μm , transmembrane pressure was 0.14 MPa, the filtration time was 20 min, the suspended solids contents in the filtrate were 54 mg/L, 49 mg/L and 16 mg/L, respectively, meeting the Integrated Wastewater Discharge Standard. The membrane flux decreased with increasing filter time, then kept stable after 16 min. As for the oil containing cutting fluid, the filtration effect was best at 0.2 MPa transmembrane pressure. The contents of oil and suspended solids in the filtrate were 0.78 mg/L and 9.35 mg/L respectively, meeting the emissions standard. The flux of the contaminated ceramic membrane can be recovered from 250 L/(h·m²) to 406 L/(h·m²) with 97% or higher recovery ratio after backflushing for 5 times with the mixture of air and water.

Keywords: silicon carbide ceramic membrane; industrial wastewater; membrane flux; backflushing

收稿日期: 2017-06-29

基金项目: 湖北省技术创新专项(2016ACA160); 湖北省科技支撑计划项目(2014BAA102)

作者简介: 代小元, 硕士研究生。E-mail: 670985952@qq.com

*通讯作者: 徐慢, 博士, 教授。E-mail: 1733784513@qq.com

引文格式: 代小元, 沈凡, 戴武斌, 等. 碳化硅陶瓷膜处理工业废水的工艺特性研究[J]. 武汉工程大学学报, 2018, 40(3): 284-287.

工业废水的来源非常广泛,其组成成分也极其复杂。有些工业废水如果未经处理直接排放,对环境的危害非常巨大^[1]。若这些废水直接排放到水中会污染水质,阻止空气中的氧向水中扩散,使水体变质;若含油废水向土壤深层渗透,会直接影响地下水水质,造成严重的污染。更严重的是这些废水会通过食物链危害人体健康。国民经济快速发展,对石油化工产品的需求越来越大,在石油的大规模勘探、开采过程中产生的废水对环境造成的危害极大^[2],所以学者们致力于研究如何更好地处理这些工业废水。含油和含酸工业废水的处理极其困难,用传统的方法处理含油废水时滤出水油含量很难达到排放标准;用传统方法处理含酸废水时因腐蚀性强,设备使用寿命缩短。鉴于无机陶瓷膜的耐酸碱腐蚀性强,王怀林等^[3]研究了氧化锆陶瓷膜对油田采出水的处理,Ramesh^[4]介绍了Alcoa公司的Chen等研究无机陶瓷微滤膜在美国墨西哥湾采油平台上进行的试验,Chen等^[5]用氧化锆超滤膜和氧化铝微滤膜处理金属洗液,Lhaiere等^[6]用 $0.2\ \mu\text{m}\sim 0.8\ \mu\text{m}$ 的氧化铝膜处理石化企业含芳烃和石蜡油废水。但是含酸、含碱和含油等难处理的废水易腐蚀陶瓷膜且易堵塞膜孔,降低陶瓷膜的使用寿命。而碳化硅陶瓷膜具有优良的抗氧化性、耐磨损性、耐高温高压、耐酸碱腐蚀和抗热震性能,并且热膨胀系数低、热导率高^[7-12],是一种理想的膜过滤材料。叶世威等^[13]采用死端过滤的方法利用碳化硅陶瓷膜处理含油废水,研究了跨膜压差和温度对膜通量的影响。国内外的学者对碳化硅陶瓷膜的制备和性能研究相对成熟,但对其用于处理工业废水的工艺特性研究较少。本文采用错流过滤^[14-16]的方法,研究了碳化硅陶瓷膜在工业废水处理中的工艺特性,讨论了过滤时间、操作压力对膜通量和滤液的影响,并研究了反冲洗次数对污染后膜通量恢复程度的影响。

1 实验部分

1.1 实验材料

碳化硅陶瓷膜(实验室自制,膜面积为 $0.2\ \text{m}^2$,平均孔径为 $0.5\ \mu\text{m}$,37孔),某化工厂制酸产生的稀磷酸+矿浆溶液(稀磷酸为 $0.851\ \text{m}^3$,矿浆为 $0.0426\ \text{m}^3$,矿浆稀酸比为5%,pH为1),某化肥厂制磷肥产生的氨化料浆(磷酸—铵)(密度为 $1.23\ \text{g/mL}$,pH为3),西安某切削液厂一种用在金属切削、磨加工过程中用来冷却和润滑刀具和加工件产生的含油切削液(油含量为 $293\ \text{mg/L}$,pH为7)。

1.2 实验方法

采用错流过滤法,使混合液在泵的推动力下流动方向与膜面相切,液体在膜面产生的剪切力将滞留在膜面的颗粒物带走,使形成的滤饼层不会很快变厚,可以大大延长膜的使用周期。错流过滤流程如图1所示。

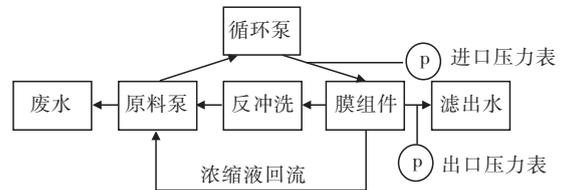


图1 错流过滤流程图

Fig. 1 Flowchart of cross-flow filtration

在跨膜压差为 $0.14\ \text{MPa}$ 时,讨论过滤时间对陶瓷膜膜通量的影响。选定含油切削液废水,讨论跨膜压差对膜通量的影响;在 $0.5\ \text{MPa}$ 的压力下进行气水反冲洗,讨论反冲洗次数对膜通量恢复情况的影响。

2 结果与讨论

2.1 过滤时间对膜通量的影响

图2(a)是3种废水在 $0.14\ \text{MPa}$ 的跨膜压差下膜通量随过滤时间的衰减曲线图。从图2(a)中可以看出随着过滤时间的延长,陶瓷膜的膜通量逐渐降低,而后趋于平缓。过滤含油切削液的碳化硅陶瓷膜,在 $0\ \text{min}\sim 2\ \text{min}$ 膜通量衰减的较快,从 $417\ \text{L}/(\text{h}\cdot\text{m}^2)$ 直接降到 $250\ \text{L}/(\text{h}\cdot\text{m}^2)$,在 $2\ \text{min}$ 以后,衰减速度降低;在 $12\ \text{min}$ 以后逐渐趋于平缓,膜通量变化不大。这是因为随着时间的延长,含油切削液中的油类物质逐渐发生富集、吸附,造成膜污染,使膜通量降低; $12\ \text{min}$ 以后,膜孔被堵塞的越来越严重,浓差极化对过滤效果基本没有影响,膜通量基本保持稳定状态。过滤稀磷酸+矿浆和磷酸—铵料浆的碳化硅陶瓷膜,在 $0\ \text{min}\sim 2\ \text{min}$ 膜通量下降的较慢,从 $625\ \text{L}/(\text{h}\cdot\text{m}^2)$ 降至 $500\ \text{L}/(\text{h}\cdot\text{m}^2)$;在 $2\ \text{min}$ 以后,稀磷酸+矿浆膜通量下降的较快,磷酸—铵料浆膜通量较稀磷酸+矿浆衰减的慢;在 $16\ \text{min}$ 以后膜通量分别保持在 $292\ \text{L}/(\text{h}\cdot\text{m}^2)$ 和 $300\ \text{L}/(\text{h}\cdot\text{m}^2)$ 不变。在 $2\ \text{min}\sim 16\ \text{min}$ 之间由于稀磷酸+矿浆、磷酸—铵料浆受温度影响分子间摩擦增大,黏度变大,导致液体流动速率降低,过滤速度变小,膜通量降低,并且由于稀磷酸+矿浆、磷酸—铵料浆具有强酸性,在实验过程中腐蚀一部分堵塞物,也会使膜通量衰减速度降低;在

16 min以后,膜孔被堵塞的越来越严重,膜表面的颗粒物质逐渐累积成滤饼层,堵塞膜孔,膜通量逐渐达到稳定,此时液体的黏度和酸性对膜通量没有显著的影响。

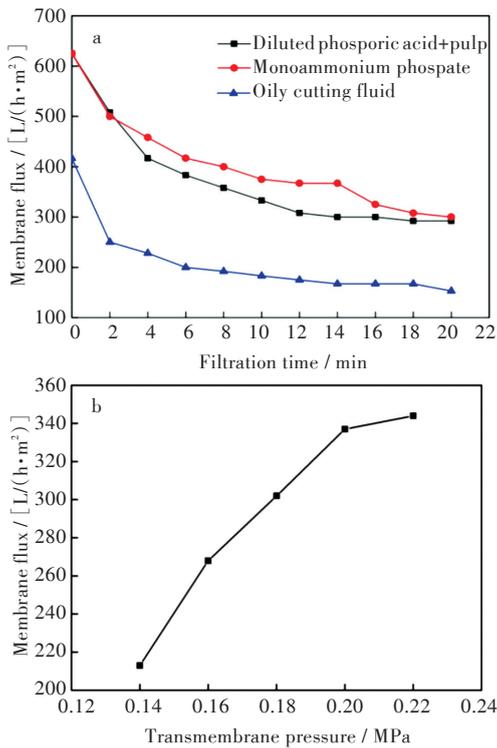


图2 (a)过滤时间和(b)跨膜压差对膜通量的影响

Fig. 2 Effects of (a) filtration time and (b) transmembrane pressure on membrane flux

工业废水经碳化硅陶瓷膜过滤前后的悬浮物含量列于表1中。从表1中可以看出,碳化硅陶瓷膜对稀磷酸+矿浆和磷酸一铵料浆的悬浮物的去除率分别为84%和87%,而对含油切削液的悬浮物去除率可以达到94%。由于碳化硅陶瓷膜的亲水疏油性能导致其对含油废水的过滤效果更好,可见膜分离法是对工业废水进行深度处理的有效方法。

表1 碳化硅陶瓷膜过滤效果

Tab. 1 Filtration behaviors of SiC ceramic membrane

工业废水	悬浮物含量/(mg/L)	
	过滤前	过滤后
稀磷酸+矿浆	337	54
磷酸一铵料浆	368	49
含油切削液	275	16

2.2 跨膜压差对膜通量的影响

选取含油切削液,研究跨膜压差对膜通量的影响,如图2(b)所示。由图2(b)可知,适当增加跨膜压差,挤压溶液穿过膜孔,使膜通量快速增加,继续增大跨膜压差,膜通量逐渐趋于平缓。当跨

膜压差从0.14 MPa升至0.20 MPa时,膜通量从213 L/(h·m²)升至337 L/(h·m²),此时为压力控制区。跨膜压差继续升至0.22 MPa,膜通量从337 L/(h·m²)升至345 L/(h·m²),曲线趋于平缓,膜通量的变化不大,此时为传质控制区。继续增大跨膜压差,挤压大分子油滴堵塞在膜孔内部,进而引起膜污染,使膜通量增加趋势变缓;增大跨膜压差会增大能耗;过大的跨膜压差也会使膜发生破裂,使膜孔变大,过滤效果降低。而且由于凝胶层的逐渐形成,使过滤过程转化为由物质传递所控制的微滤过程,通量也就逐渐变得与压力无关。

2.3 滤液性能分析

检测含油切削液在不同跨膜压差下的出水水质,如表2所示。

表2 不同跨膜压差下的出水水质

Tab. 2 Effluent quality at different transmembrane pressures

跨膜压差 / MPa	油含量/(mg/L)		固含量/(mg/L)	
	过滤前	过滤后	过滤前	过滤后
0.14		7.36		16.00
0.16		3.84		14.32
0.18	293	1.32	275	13.61
0.20		0.78		9.35
0.22		0.81		10.27

由表2可知,随着跨膜压差的逐渐增大,滤液中油含量和悬浮类物质含量逐渐减少:在跨膜压差为0.20 MPa时,滤液中油含量为0.78 mg/L,悬浮物含量为9.35 mg/L,满足《污水综合排放标准》中的一级排放标准,且陶瓷膜对油的去除率较悬浮物的去除率高,可见碳化硅陶瓷膜对含油废水进行油水分离的效果显著。

2.4 反冲次数对膜通量的影响

在过滤过程中,膜通量衰减的原因主要是膜污染。膜污染是指在过滤过程中,溶液中的颗粒物质吸附在膜表面或者在膜孔内沉积造成膜孔径变小或膜孔堵塞,使膜通量和膜的分离特性发生不可逆的变化。含油切削液的膜污染情况如图3所示,随着过滤时间的延长膜孔堵塞的越来越严重,直至膜孔完全被堵塞,如图3(c)所示。

为了提高陶瓷膜的使用效率,在0.5 MPa的跨膜压差下采用空气和水混合冲洗法,利用压力将堵塞膜孔的物质冲出来,使油滴随气流和水流排出,图4是反冲洗5次后膜通量恢复的百分比,随反冲洗次数的增加,膜通量逐渐增大。恢复率逐渐升高,达到97%。



图3 膜孔堵塞示意图:(a)初始阶段;(b)过滤过程中;(c)膜孔完全堵塞

Fig. 3 Schematic diagrams of different membranes fouling: (a)Initial stage; (b)During filtration; (c)Complete blockage of membrane holes

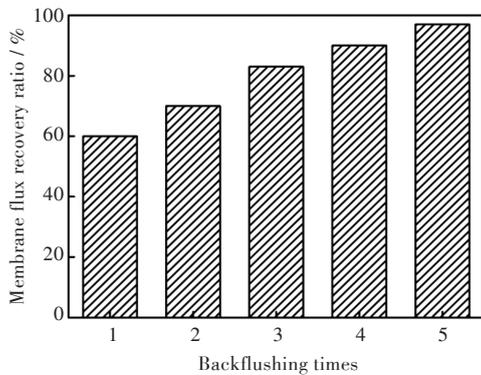


图4 反冲洗后膜通量恢复情况

Fig. 4 Effects of backflushing on membrane flux recovery ratio

3 结 语

1)碳化硅陶瓷膜抗酸腐蚀性强,具有高亲水疏油性,对含强酸和含油的废液也能有效地进行过滤,解决了氧化铝、氧化锆陶瓷膜等易被腐蚀污染、膜通量小的问题。滤液中各物质低于《污水综合排放标准》中的一级排放标准。

2)孔径为 $0.5\ \mu\text{m}$ 的碳化硅陶瓷膜在跨膜压差为 $0.14\ \text{MPa}$ 时,过滤含油切削液、稀磷酸+矿浆和磷酸一铵浆料,陶瓷膜通量随过滤时间的延长逐渐降低,在过滤时间为 $12\ \text{min}$ 和 $16\ \text{min}$ 时逐渐达到平衡;对于含油切削液,适当地提高跨膜压差可以快速地增大膜通量,但随着跨膜压差的继续增大,膜通量逐渐趋于平缓,滤液中含油量和悬浮物含量均随跨膜压差的增大先降低而后略微上升。

3)在 $0.5\ \text{MPa}$ 的跨膜压差下采用气水混合反冲洗法冲洗污染后的陶瓷膜管,经过5次反冲洗后,膜通量恢复至 $406\ \text{L}/(\text{h}\cdot\text{m}^2)$,恢复率达到97%,避免采用化学物质清洗的二次污染和水的排放污染。

参考文献:

[1] 陈如海,方振东. 无机陶瓷膜在水处理中的应用现状及展望[J]. 重庆工业高等专科学校学报, 2004, 19(1):1-3.
 [2] 李卫星. 面向中药水提液体系的陶瓷膜设计与应用[D]. 南京:南京工业大学, 2004.
 [3] 王怀林,王忆川,姜建胜,等. 陶瓷微滤膜用于油田采

出水处理的研究[J]. 膜科学与技术, 1998, 18(2): 59-64.

- [4] RAMESH R B P D. Inorganic membranes synthesis, characteristics and applications [M]. New York: Van Nostrand Reinhold, 1991:288-295.
 [5] CHEN A S C, STENCEL N, FERGUSON D. Using ceramic membranes to recycle two nonionic alkaline metal-cleaning solutions [J]. Journal of Membrane Science, 1999, 162(1/2):219-234.
 [6] LAHIERE R J, GOODBOY K P. Ceramic membrane treatment of petrochemical wastewater[J]. Environmental Progress & Sustainable Energy, 1993, 12(2):86-96.
 [7] 董应超. 新型低成本多孔陶瓷分离膜的制备与性能研究[D]. 合肥:中国科学技术大学, 2008.
 [8] 柴威,邓乾发,王羽寅,等. 碳化硅陶瓷的应用现状[J]. 轻工机械, 2012, 30(4):117-120.
 [9] 杨新领,王子晨,李志强,等. 颗粒整形对碳化硅陶瓷密封材料成型及烧结性能的影响[J]. 材料科学与工程学报, 2017, 35(4):675-680.
 [10] 徐寅汇,武小鹰,吕少虹,等. 动态陶瓷膜的制备及应用研究[J]. 水处理技术, 2003, 29(3):134-136.
 [11] TAKEDA Y, NAKAMURA K, MAEDA K. Effects of elemental additives on electrical resistivity of silicon carbide ceramics[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2005, 70(10):266-267.
 [12] KENAWY S H, NOUR W M N. Microstructural evaluation of thermally fatigued SiC-reinforced $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ matrix composites [J]. Journal of Materials Science, 2005, 40(14):3789-3793.
 [13] 叶世威,王贝辉,洪昱斌,等. 碳化硅陶瓷膜在油水分离中的应用研究[J]. 功能材料, 2011, 42(2):248-251.
 [14] 杜红霞,杨海燕,王俊新. 陶瓷膜错流过滤技术在舰船空气净化中的应用[J]. 船海工程, 2017, 46(3):84-87.
 [15] CHI T, RAMARAO B V. Modeling the performance of cross-flow filtration based on particle adhesion [J]. Chemical Engineering Research & Design, 2017, 117:336-345.
 [16] GUO S Y, KIEFER H, ZHOU D S. A scale-down cross-flow filtration technology for biopharmaceuticals and the associated theory[J]. Journal of Biotechnology, 2016, 221:25-31.