

文章编号: 2095—0411 (2012) 04—0089—04

陶瓷微滤在工业废水处理中的应用^{*}

王丽娟, 王 岚, 王龙耀, 何明阳, 陈 群

(常州大学 石油化工学院, 江苏 常州 213164)

摘要: 工业废水具有水量大、污染程度高和处理困难的特点, 对企业的可持续发展和人类的生存环境有着直接而深远的影响。本文针对陶瓷微滤膜及其应用特点, 综述了陶瓷微滤膜在印染、汽车涂装及油田等废水处理过程中的研究概况, 结合工业废水的特点对集成陶瓷膜微滤技术的可行途径进行了分析, 并对未来的应用研究趋势进行了展望。

关键词: 陶瓷膜; 微滤; 工业废水; 水处理

中图分类号: X 703.1; TQ 028.8

文献标识码: A

Applications of Ceramic Membrane in the Processes of Industry Wastewater Treatment

WANG Li—juan, WANG Lan, WANG Long—yao, HE Ming—yang, CHEN Qun

(School of Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract: Most industrial wastewater is difficult to be treated, and the wastewater polluted the living environment of people. In this paper, the applications of ceramic microfiltration in the treatment processes of wastewater from dyeing, automobile painting and oil industry have been reviewed. The technology progress and the problems existing in the research are also discussed, and the development prospect in the future has been pointed out.

Key words: ceramic membrane; microfiltration (MF); industry wastewater; water treatment

工业废水具有成分复杂、水质水量变化大、毒害作用强等特点, 往往会对环境造成严重的污染。随着环保要求的日益严格, 探寻高效、低成本且无二次污染的处理办法, 已经成为工业废水处理领域亟待解决的难题。作为应用最广的膜产品^[1], 微滤膜特别适用于非均相物系的处理过程, 能够实现对料液的过滤澄清或对其中悬浮组分的高效回收^[2]。在各种材质的无机膜中, 陶瓷膜的研究和应用最为广泛, 占到了无机膜商品化市场的 80% 以上^[3]。近年来, 随着陶瓷膜设备成本的降低, 其应用领域

不断得到拓展, 其中工业废水处理成为微滤陶瓷膜应用的一个重要方向。

1 陶瓷微滤膜及其应用特点

1.1 陶瓷微滤膜及其结构特点

一般说来, 陶瓷膜元件是由支撑体和膜层两部分构成的, 膜层附着在支撑体表面上, 有时在两者中间还存在过渡层^[4]。无机膜最常用的支撑体材料是 Al_2O_3 , 其它还有 SiO_2 、 SiC 、不锈钢等; 常用

^{*} 收稿日期: 2012—09—26

基金项目: 江苏高校优势学科建设工程资助项目 (PAAD2012—08)

作者简介: 王丽娟 (1989—), 女, 江苏南通人, 硕士生; 通讯联系人: 王龙耀。

的膜层材料则主要是 Al_2O_3 、 TiO_2 、 ZrO_2 等。陶瓷微滤膜元件的支撑体和膜层都是多孔材料，通常通过堆积粒子烧结法制得，目前用于工业生产的陶瓷微滤膜孔径通常 $>50\text{nm}$ 。与常规过滤介质相比，陶瓷微滤膜具有孔径均匀、过滤精度高、膜层薄、无需助滤剂等特点。

在同等膜材料制备技术条件下，膜元件的构型是改变膜元件渗透性能的最直接和有效的途径。为获得良好的膜元件性能，有关膜元件生产厂家分别设计并生产出了样式繁多的多通道膜元件。从构型上分，陶瓷膜元件主要有单通道管式、多通道管式、板式和中空纤维式等形式^[5]。其中由于在保证支撑体强度的同时提供了高的装填面积，管式多通道构型膜元件成为了工业应用的主要产品形式。此外，为有效提高膜渗透效率，其内部通道断面也有圆形、多边形和花瓣型等区别^[6]。

1.2 陶瓷微滤膜的应用性能特点

微滤属于压力驱动分离膜技术，陶瓷微滤膜分离过程的驱动力为膜两侧流体的压力差。一般操作压差 $<0.5\text{MPa}$ ，其主要通过择形分离对特定组分实现筛分截留^[7]。

与有机膜或液膜相比，无机陶瓷微滤膜具有一些显著的优点，如极好的耐热性，可以在 400°C 下稳定使用^[8]；高的化学稳定性，能够耐有机溶剂、强氧化及酸碱侵蚀；机械强度大，具有较高的结构稳定性；具有强的抗污染性能，易于清洗再生等。由于材料自身的特点，陶瓷微滤膜可适用于高温及强腐蚀等恶劣环境下物系的分离。此外，这也使得陶瓷微滤膜能够在宽范围内采取再生措施，从而更有效而彻底地恢复通量，延长膜的使用寿命。当然，陶瓷微滤膜同时也具有无机材料固有的缺点^[9]，如韧性差易脆裂，膜层需要刚性撑体支撑，装填面积小，高温下无机陶瓷膜的密封较困难，材料制备成本高等。受到膜污染后再生通量恢复率的限制，对于难清洗的高污染体系的分离过程，采用陶瓷膜将会大大增加膜元件的更换费用。

2 工业废水及其处理途径

工业生产是一个复杂的系统工程，其产生的废水往往具有多样性。从不同角度出發，其可被分为不同的类别^[10]，如从所含的主要污染物组成出发，可分为无机废水、有机废水和混合废水等；从废水来源出发，可分为纺织废水、造纸废水、涂装废

水、农药废水、含油废水等。通过对污染物具体组成及废水来源工序的分析，工业废水还可细化为更多类型。此外，由于生产的工艺、工序及方式的不同，工业废水的水量和污染物组成、浓度等水质会有很大差异。

废水处理的目的是脱除其中的污染物，使之符合排放或回用要求，并充分资源化或妥善处理所分离出的污染物。出于经济效益的考虑，工业废水处理过程往往都会受到处理成本的限制。面对复杂的废水组成和明确的处理目标，单一的膜法往往难以适应处理要求，此时往往需与预处理方法（沉淀、絮凝等）、转化途径（高级氧化、化学反应、生化处理等）^[11-12]、分离手段（萃取、吸附、离子交换等）等相结合，形成集成膜法的组合工艺^[13]。与传统的物化/生化方法相比，应用集成膜法的处理工艺可以实现提高处理效率、降低处理成本和提高处理深度等目标。

3 集成陶瓷微滤膜的工业废水处理

3.1 印染废水的色度与 COD 物质脱除

从印染的生产工艺来看，印染废水包括退浆废水、煮练废水、漂白废水、丝光废水、染色废水、印花废水、整理废水以及碱减量废水。印染废水占全部纺织废水的 80% ^[14]，是工业废水的一个重要来源，其具有水质、水量变化大、可生化性差、碱性强及难脱色等特点，传统的处理方法很难达到理想的效果，是一种知名的行业难处理废水。目前，国内大多数采用的是物理化学+生化的工艺，但是该工艺一般难以达到综合污水的排放一级标准^[15]。为此，对印染废水的深入处理显得尤其重要。

张毅^[16]等利用孔径 $<1\mu\text{m}$ 的 ZrO_2 动态陶瓷膜处理了 PVA 退浆废水，在错流速度 0.25m/s 、温度 40°C 操作条件下，滤出液的 COD 值 $<180\text{mg/L}$ ，水质达到了《纺织染整工业水污染物排放标准》（GB 4287—92）二级标准^[17]。用粉煤灰制成的陶瓷微滤膜^[18]平均孔径为 $0.25\mu\text{m}$ ，稳定通量为 $100\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ ，用其处理印染废水，COD 和颜色的去除率达到了 75% 和 90% 。马春燕^[14]采用 6 000 目的高岭土，在错流速度 1.0m/s 、压差 0.2MPa 、涂膜液质量浓度 0.3g/L 下，制得效果较好的动态陶瓷膜，将其应用于经过厌氧—生物接触氧化—沉淀后的印染废水，在跨膜压差为 0.1MPa 、流速为 1.5m/s 条件下，COD 的去除率

可达 53.7%，渗透通量为 $227\text{L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 。与传统的生化好氧法相比，集成陶瓷微滤膜对印染废水的 COD 脱除率提高了 20%—30%^[19]。

此外，陶瓷微滤膜还能够脱除废水中的染料（如表 1）以降低废水的色度，但其脱除效果受到染料种类的显著影响^[20]。

表 1 陶瓷膜对废水中染料的脱除效果

Table 1 Removal effect of dye from wastewater by ceramic membrane

序号	染料种类	色度去除率/%
1	直接染料	86—99
2	黄酸	100
3	无表面活性剂可溶染料	14—62
4	有表面活性剂可溶染料	96—98
5	不溶性染料	98

3.2 汽车涂装废水中的磷与 COD 物质脱除

正在中国快速发展的汽车工业也带来急剧增长的难处理工业废水，其中涂装环节是汽车工业废水的一个主要来源。涂装废水包括脱脂废水、磷化废水、电泳废水和喷漆废水，其中主要含有高分子树脂、磷酸盐、重金属离子、油脂、氨氮、固体悬浮物以及有机溶剂等污染物^[21]。COD 值高和磷浓度高是影响涂装废水的主要问题，很多研究团队都提出了用物化和生物结合的方法处理此类废水^[22—23]，但处理的结果普遍难以满足回用或排放的要求。张进^[24]等将化学沉淀与陶瓷微滤膜结合使用时，在跨膜压差 0.078MPa、温度 18—33℃、错流速率 4.9m/s 条件下，COD 的去除率达到 96.9%， PO_4^{3-} 去除率 99.8%。该工艺耗时短，且占地面积小，工艺简单，实现了常规方法与膜技术的有效结合。随着膜技术的不断研究，应用膜技术来深度处理涂装废水是一个重要的方向。但目前，对于废水高预算的预处理以及昂贵的维修和清洗费，仍是制约膜技术广泛应用的主要原因。

3.3 在油田含油废水中的应用

油田废水是一类含有气、液、固多相组分的废水，其主要源自油田采出水、钻井污水、三采污水以及清洗过高盐原油的污水。油田废水所含的主要污染物有浮油、分散油、乳化油和溶解油，处理后的出水一般进行回注、回用或外排，其中外排水的达标率不到 50%^[25]。在传统的“老三套”处理方法（隔油、浮选、过滤）^[26]基础上，吸附、萃取和有机膜超滤技术被先后引入该类废水的处理，但均出现了工艺复杂、成本高和二次污染严重等问题。

考虑到油田废水的特殊性和无机膜的优势，M. Ebrahimi^[27]采用陶瓷膜微滤与气浮结合的工艺，在膜孔径 0.2 μm 、TMP 0.1MPa 的膜操作条件下，经 90min 处理，油类的去除率达到了 93%。但是值得注意的是，延长处理时间到 120min，油类的去除率只有 74%。因此，选择恰当的处理条件对处理效果有着至关重要的作用。P. Mittal^[28]利用高岭土制备的陶瓷动态膜，利用神经网络的方法筛选出最佳的膜过滤条件。在 TMP 138kPa 条件下对含油废水进行处理，油类去除率达到了 93%，并较好地降低了处理成本。Shu Li^[29]等采用 ZrO_2 陶瓷膜和辅助超声技术来处理含油废水油类的去除率达到 99.9%，并且缩短了处理膜污染的时间。无机陶瓷微滤膜在含油废水处理中表现出了脱油率高、通量大、抗污染性强等明显优势，显现了良好的工业化应用价值。

3.4 在其他废水中的应用

除了以上工业废水，膜法还在其它工业废水处理过程中得到了应用，例如造纸废水的治理^[30]。造纸废水中的较多小分子含氯化合物对废水的 COD 贡献很大，因此微滤膜一般只作为造纸废水深度处理的预处理。R. Ordonez^[31]使用 MF 和 UF 作为 RO 的预处理。研究表明，盐的去除率达到 99%，COD 的质量浓度小于 $5\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。并且渗透液可以作为生产的循环水。

在食品行业，陶瓷微滤膜也被用于料液的澄清。Meisheng Li^[32]等使用 200nm 的 ZrO_2 陶瓷微滤膜澄清米酒，在 0.1MPa， $1.98\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ 的流速下，通量达到 $54\text{L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ ，浊度降低了 90%，颜色去除率达到了 38%。Almandoz^[33]等应用微滤陶瓷膜澄清糖浆，研究表明孔径为 0.5 μm 的陶瓷膜比孔径为 0.75 μm 和 0.14 μm 的陶瓷膜能够更好地截留效果。在压差为 103.42kPa，流速为 2.31m/s 时，膜通量能够达到 $118\text{L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 。在浊度降低和蛋白质截留等食品工业的废水处理中，陶瓷微滤膜较传统的真空过滤表现出了优势。

4 结 论

工业废水具有水量大、污程度高和处理困难的特点，直接影响着企业和人类的生存环境。随着环境问题的日益突出，工业废水的处理要求将会越来越严格。面对复杂的工业废水体系和污染物种类，针对特定废水的自身特点，在原有污水处理工艺基

础上引入先进处理技术,建立起系统有效的处理方法,将成为工业废水治理的主要途径。

作为新型分离技术的代表,无机陶瓷微滤膜在工业废水处理领域已经开始得到应用。其耐侵蚀、抗污染、长寿命和高效率的产品优势不断得到挖掘,装备的应用成本持续得到降低。在节能减排的可持续发展大背景下,进一步开发和优化具有工业化价值的处理工艺,成为陶瓷微滤膜在工业废水处理中应用研究的主流。

参考文献:

- [1] 徐南平,王龙耀,刑卫红,等.一种多通道膜管及其应用:中国,CN200610039324.1 [P].2006-11-22.
- [2] Longyao Wang, Gang Yang, Weihong Xing, et al. Mathematical model of the yield for diafiltration processes [J]. Separation and Purification Technology, 2008, 59 (2): 206-213.
- [3] 孟广耀,陈初升,刘卫,等.陶瓷膜分离技术发展30年回顾与发展[J].膜科学与技术,2011,31(3):86-95.
- [4] 徐南平.面向应用过程的陶瓷膜材料设计、制备与应用[M].1版.北京:科学出版社,2005.
- [5] IBMEM. Industrial Biotech Membranes [EB/OL]. [2006-5-15]. <http://www.Membrane-guide.com/firmenlisten/produkt/ceramic-membranes-europe.htm>.
- [6] Grangeon A, Lescoche P. Multichannel Inorganic Element for Filtering a Fluid; US, 5607586 [P]. 1997-03-04.
- [7] 王龙耀,杨刚,刑卫红,等.头孢菌素C发酵液膜陶瓷膜过滤过程中的影响因素研究[J].高校化学工程学报,2007,21(4):604-609.
- [8] 高松平.用陶瓷膜对含有超细颗粒的乳化悬浮液净化处理研究[D].太原:中北大学,2009.
- [9] 邢卫红,王龙耀,徐南平.一种浸入式膜组件及其膜过滤装置:中国,CN200610040552.0 [P].2006-05-24.
- [10] 刘平,王超,魏源送,等.技术进步和结构调整对天津市工业废水排放变化贡献分析[J].环境科学学报,2011,31(5):1098-1104.
- [11] 王有志.复合厌氧-接触氧化处理油脂工业废水[J].工业水处理,2006,26(1):79-80.
- [12] 冯俊生,翁平,陆全.化学沉淀-电解联用处理高盐冶金废水[J].常州大学学报:自然科学版,2011,23(2):60-63.
- [13] 任松洁,丛伟,张国亮,等.印染工业废水处理与回用技术的研究[J].水处理技术,2009,35(8):14-18.
- [14] 马春燕.陶瓷膜对废水中染料的脱除效果[D].上海:东华大学,2007.
- [15] 邱仁荣,赵颖,姚曙光,等.印染废水深度处理及回用技术的研究现状[J].工业水处理,2007,27(9):11-14.
- [16] 张毅,顾润南.动态陶瓷膜处理PVA退浆废水的工艺[J].东华大学学报,2007,32(2):236-238.
- [17] 中国纺织大学环境研究院.GB4287-92 纺织染整工业水污染物排放标准[S].北京:中国标准出版社,1992.
- [18] Jedidi I, Khemakhem S, Saidi S, et al. Preparation of a new ceramic microfiltration membrane from mineral coal fly ash: Application to the treatment of the textile dying effluents [J]. Powder Technology, 2011, 208 (2): 427-432.
- [19] 江凯,于水利,周奉林,等.物化-生化组合工艺处理大型综合印染废水中试研究[J].给水排水,2012,38(3):67-70.
- [20] 张丽.无机陶瓷膜的制备及其在废水处理中的应用[J].环境科学与技术,2001(4):27-30.
- [21] 韦东,沈致和.汽车涂装废水处理工程实践[J].工业用水与废水,2011,42(2):72-75.
- [22] Sotirchos D, Oliveira D, Prinholato A, et al. An SBBR applied to the treatment of wastewater from a personal care industry: Effect of organic load fill time [J]. Journal of Environmental Management, 2009, 90: 3070-3081.
- [23] Mudliar R, Umare S, Ramteke S, et al. Energy efficient-Advanced oxidation process for treatment of cyanide containing automobile industry wastewater [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 164 (2-3): 1474-1479.
- [24] 张进,董强,刘杏芹,等.陶瓷膜处理汽车涂装废水//第一届全国化学工程与生物化工年会[C].南京:化学工业出版社,2004:439-445.
- [25] 蔡钊荣.油田含油污水处理及回用技术[D].青岛:中国海洋大学,2006.
- [26] 张文.油田污水处理技术现状及发展趋势[J].油气地质与采收率,2010,17(2):108-110.
- [27] Ebrahimi M, Willershausen D, Ashaghi S, et al. Investigations on the use of different ceramic membranes for efficient oil-field produced water treatment [J]. Desalination, 2010, 250 (3): 991-996.
- [28] Mittal P, Jana S, Mohanty K. Synthesis of low-cost hydrophilic ceramic-polymeric composite membrane for treatment of oily wastewater [J]. Desalination, 2011, 282 (1): 54-62.
- [29] SHU Li, XING Weihong, XU Nanping. Effect of ultrasound on the treatment of emulsification wastewater by ceramic membranes [J]. China Journal Chemical Engineering, 2007, 15 (6): 855-860.
- [30] 程兆鹏.膜分离法处理造纸漂白废水[J].江苏造纸,2010(4):46-48.
- [31] Ordóñez R, Hermosilla D, Ignacio S, et al. Evaluation of MF and UF as pretreatments prior to RO applied to reclaim municipal wastewater for freshwater substitution in a paper mill: A practical experience [J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 166 (1): 88-98.
- [32] Li Meisheng, Zhao Yijiang, Zhou Shouyong, et al. Clarification of raw rice wine by ceramic microfiltration membranes and membrane fouling analysis [J]. Desalination, 2010, 256 (1-3): 166-173.
- [33] Almandoz C, Pagliero C, Ochoa A, et al. Corn syrup clarification by microfiltration with ceramic membranes [J]. Journal of Membrane Science, 2011, 363 (1-2): 87-95.