

无机膜分离技术在水处理领域的应用研究

Research on Inorganic Membrane Separation Technology Application in the Field of Water Treatment

田岳林¹, 刘桂中¹, 杨永强¹, 高成杰¹, 袁栋栋², 李汝琪¹

(1.北京市环境保护科学研究院 北京 100037); (2.中国科学院生态环境研究中心水污染控制室 北京 100085)

摘要 对无机膜分离技术在含油废水、生活污水及工业废水等水处理领域的研究现状、工程实例和应用前景进行综述, 指出无机膜具有耐高温、耐腐蚀、耐污染、机械强度高优异性能, 在苛刻反应条件下的工业废水处理方面优势明显, 尤其是陶瓷微滤和超滤膜在水处理领域的商品化应用已日渐成熟和稳定, 并提出未来在无机膜应用领域的发展方向。

关键词 无机膜 膜分离技术 陶瓷膜 水处理 含油废水

Abstract The current research situation, project example and application prospects of inorganic membrane separation technology were reviewed in the field of water treatment, including oily wastewater, domestic sewage and industrial wastewater. In dealing with harsh reaction conditions of industrial wastewater, it had obvious advantages of inorganic membranes with a high temperature resistant, corrosion resistant, pollution resistance, high mechanical strength and other excellent properties. Especially in the field of water treatment, the commercialization of ceramic microfiltration and ultrafiltration membranes applications had been maturing and stable. The development direction of inorganic membrane application was described.

Key words Inorganic Membrane Membrane Separation Technology Ceramic Membrane Water Treatment Oily Wastewater

膜分离技术是通过膜材料对混合物中各组分选择渗透作用的差异, 以外界能量或化学位差为推动力进行分离、分级、提纯和富集的方法过程^[1-4]。无机膜 (inorganic membrane) 是指以金属、金属氧化物、陶瓷、沸石、多孔玻璃等无机材料为分离介质制成的半透膜^[5], 特殊的材料性质使其对高温、高压、强酸、强碱及高浓度有机溶液等极端苛刻反应环境具备较强的适应能力, 这是其他水处理方法包括有机膜分离技术所无法比拟的。作为一种应用前景广阔的高新水处理技术, 无机膜分离技术在工业废水处理领域展现出

独特的技术优势, 已在工程领域得到成功应用并将拓展到更大的发展空间^[6]。

1 无机膜应用领域概述

无机膜分离技术应用主要涉及液相分离与净化、气相分离与提纯, 以及无机膜催化反应技术三大领域, 从无机膜材料特点和优势角度考虑, 无机膜在水处理领域应用的主要方向是废水处理及回用。无机膜分离技术应用领域概况^[7]见表1。

收稿日期: 2011-04-14

作者简介: 田岳林 (1981-), 男, 工程师。研究方向: 水污染防治与膜分离技术。

表1 无机膜分离技术应用领域概况

应用领域	具体功能类型	基本原理
石油产业/ 含油废水处理	含油废水(油田采出水、冷轧乳化液废水、金属清洗液、切削液和 润滑油等乳化液)处理、有机物的去除或回收	液相分离
污/废水处理	生活污水处理、中水回用、工业废水(包括化工废水、胶乳废水、 纺织废水、制革废水、造纸废水、放射性废水等)处理、热能回收、 水资源及有用成分回收	液相分离/无机 膜生物反应器
给水处理	海水和苦咸水淡化、超纯水制备、锅炉用水软化及净化	液相分离
国防供水	舰艇淡水供应、战地污染源净化、野战供水	液相分离
食品加工	澄清、过滤、净化、除菌、消毒、浓缩、替代蒸馏、副产品回收	液相分离
生物医药	人造器官、控制释放、血液分离、消毒杀菌、药剂提纯、有用成分 回收、替代醇沉工艺	液相分离
新材料应用	纳米材料及稀有金属的提纯与浓缩、纳米催化反应器、纳米级催化 剂回收、富氧燃烧、光催化反应器	液相分离/无机 膜催化反应
气体分离	核工业原料提取、天然气的化学转化及综合利用、气体混合物分离浓缩	气体分离与提纯

2 研究与应用现状

现阶段,工业化进程推动无机膜分离技术在液相分离领域得到充分应用,但由于无机膜组件成本较昂贵^[9]、膜分离渗透稳定性欠佳、装填密度较小、运行费用较高等问题的存在,无机膜分离技术仍然难以在整个水处理领域得到大范围或大规模工程应用。

2.1 含油废水处理领域研究

含油废水具有难生物降解、易乳化等特点,用一般生化方法处理难以得到理想的处理效果。无机膜可以用于处理游离态和乳化态的含油废水,同时可避免有机膜处理含油废水时膜体本身存在的易堵塞、易溶胀、难恢复等问题。

油田采出水中油滴粒径较大,一般处于游离态,故无机膜在处理油田采出水方面具有突出优势,表现在通量高、使用寿命长且可采用相对孔径较大的膜。Chen^[9]及Humphrey^[10]等采用Membralox陶瓷膜进行了陆上和海上采油平台采出水处理研究,经过适当预处理后取得了较好结果。Chen等^[11-13]采用孔径为0.05 μm 的氧化锆膜处理金属清洗液,废水中主要含油脂、表面活性剂、悬浮物等,通过滤除废水中的油和杂质,滤过水补充适量表面活性剂后即可重新使用。

国内相关研究工作较国外起步稍晚,但所取得的科研成果同样具有较高水平,并已初步形成投入生产和工业化应用的发展平台。樊栓狮和王金渠发现^[14],在较低压差下氧化铝陶瓷膜对不同料液浓度的含油废水(油浓度为0.07~1.00 kg/m^3)进行处理,除油率均可达96%以上,透过液的油浓度均低于0.005 kg/m^3 。王怀林等^[15]在研究过程中发现,国内陶瓷微滤膜就工艺过程特性来看已达到国外同类膜的水平,而国内膜价格是国外同类膜的1/4~1/6。张世光等^[16]发现氧化锆膜处理乳化油废水时通量明显高于氧化铝膜,中试结果表明,透过液油含量可达10 mg/L 的国家排放标准,在最佳操作压力0.16 MPa 下,系统可连续稳定运行20 h以上,平均膜通量为272 $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,化学清洗30 min后,可使膜通量恢复至初始通量的95%以上。

针对化学破乳法处理乳化液废水工艺复杂、运行费用高、破乳效果不稳定、废油回收困难等问题,张明智等^[17]采用无机陶瓷膜对冷轧乳化液废水处理进行工业性应用试验研究,试验结果表明,随着工作压力、温度和膜面流速的升高,膜处理量和出水中油含量都呈上升趋势。经过近3年的生产运行,该套无机陶瓷超滤膜处理装置各项运行参数均达到设计要求,出水油含量低于

国家排放标准, 平均为4.1 mg/L, 系统出水水质稳定, 实现了废油有效回收利用。

上述研究工作主要结果(系统进出水水质及主要运行参数)见表2。

表2 无机陶瓷膜处理含油废水研究主要结果

研究领域	油含量/mg · L ⁻¹		去除率 /%	膜通量 /L · (m ² · h) ⁻¹	操作压力 /MPa	温度 /°C	膜面流速 /m · s ⁻¹	研究者
	原水	出水						
油田采出水	28~583	<5	>90	1400~3370	0.04~0.26	32~40	2~3	Chen ^[9]
金属清洗液	496~12648	12~36	92~99	51~170	<0.23	53~68	2.7~3.5	Chen ^[11-13]
含油废水	70~1000	<5	>92	40~396	0.101	21	0.29	樊栓狮 ^[14]
油田采出水	17.7~573.7	<4	>77	1600~2670	0.15	25~70	0.8	王怀林 ^[15]
乳化油废水	6848~181682	53~65	>99	272	0.15~0.17	25	—	张世光 ^[16]
冷轧乳化液	5000	<10	>99	70~280	0.1~0.2	16~45	1.5~9.0	张国胜 ^[18]
冷轧乳化液	1185~2931	6.1~12.4	>98	—	0.15~0.35	30~60	2~4.5	张明智 ^[17]

注：“—”表示参考文献未列数据

2.2 生活污水及工业废水处理领域研究

采用陶瓷微滤膜对洗浴废水进行处理^[19], 合适的操作压力为0.1~0.15 MPa, 稳定通量为90~110 L/(m² · h)。周晓红^[20]采用无机膜-好氧组合工艺对高浓度的餐饮废水(COD浓度约15 000 mg/L)进行处理, 将经过好氧处理的餐饮废水进行陶瓷微滤膜过滤, 滤出液COD小于25 mg/L、浊度小于0.8 NTU。

无机膜分离技术可以在多种苛刻的处理条件下长期稳定运行, 可通过与其他技术集成拓展其应用领域并获得更高的处理效率。无机膜-生物反应器(Inorganic Membrane Bioreactor, IMBR)作为一种无机膜集成处理技术^[21], 综合传统生物处理法与先进的膜分离法的双重优势, 兼有有机膜所不具备的多种无机材料特性。采用无机氧化锆膜作为IMBR的核心组件^[22]处理生活污水, 具有较强的抗冲击负荷能力, 对COD和浊度的去除率分别

超过96%和98%, 对SS的去除率接近100%, 试验出水可直接回用于城市绿化、洗车扫除等。

工业废水通常具有较强腐蚀性和高污、高热特性, 含有强酸碱、高浓度有机物或重金属等难生物降解物质, 具有耐高温、耐腐蚀、机械强度高、优异性能的无机膜在处理工业废水方面优势更为显著。

王莉红^[23]实验结果表明, 选用多孔质玻璃膜对不同分子量的有机胶体截留选择性很高。Lahiere和Goodboy^[24]采用孔径为0.2 μm的Al₂O₃陶瓷膜处理烷基苯厂废水, 主要污染物包括芳香烃、石蜡油和重金属, 通过加入160 mg/L盐酸和160 mg/L氯化铁作为预处理, 膜面流速为4.6 m/s左右, 稳定通量为1 250~1 540 L/(m² · h), 滤出水中油含量小于5 mg/L。

国内该领域主要研究成果(进出水COD浓度及主要运行参数)见表3。

表3 无机陶瓷膜处理生活污水及工业废水研究主要结果

研究领域	油含量/mg · L ⁻¹		去除率 /%	膜通量 /L · (m ² · h) ⁻¹	操作压力 /MPa	温度 /°C	膜面流速 /m · s ⁻¹	研究者
	原水	出水						
洗浴废水	358	39~50	86~89	460~470	0.2~0.5	0.10~0.15	25	冀世锋 ^[19]
餐饮废水	80	24~28	>65	20~40	0.2	0.1	20~30	周晓红 ^[20]
造纸废水	8.9	3.7~4.4	51~58	37~63	0.2, 0.8	0.2	30	吴俊 ^[25]
印染废水	1117	390	65	130	0.2	0.2	30	李炜臻 ^[26]
垃圾渗沥液	—	—	40	30~80	0.05	<0.4	18~40	邢卫红 ^[27]
焦化废水	—	—	—	250~550	0.2, 1.0	0.3~0.5	20~22	邢传宏 ^[22]
生活污水*	50~2234	2~30	>96	75~150	0.02~0.1	<0.1	15~25	王连军 ^[28]
啤酒废水*	413~1621	13.9~50	96	—	—	0.2	22~24	

注：“—”表示参考文献未列数据；“*”项表示IMBR系统的运行参数指标

2.3 无机膜技术在水处理领域中的工程应用

无机膜在水处理领域中的工程应用,主要集中在钢铁企业生产过程产生的乳化液废水处理、化工与石化废水处理以及其他类型工业废水处理方面。我国自上世纪末开始研究陶瓷膜处理钢铁乳化液废水,侧重于陶瓷膜材料微结构与表面性质对处理效果的影响。在研究基础上,国内建成了陶瓷膜处理冷轧乳化液废水的工业装置^[29],与进口有机膜相比处理效果相差不大,而陶瓷膜处理冷轧乳化液废水的综合成本仅为进口有机膜的

七分之一左右,该技术目前已经在宝钢、武钢、攀钢等大型企业成功应用。

鞍钢冷轧硅钢厂采用无机陶瓷膜超滤技术处理冷轧乳化液废水,水处理量约 $12\text{ m}^3/\text{h}$,经定期反冲洗系统运行可维持稳定的膜通量^[30]。唐山钢铁公司冷轧厂采用国产无机陶瓷膜处理冷轧废水^[31],乳化液废水处理规模 $8 \times 10^4\text{ m}^3/\text{a}$,自2004年投产以来稳定运行。该企业利用国产陶瓷膜比进口有机膜设备节约投资达2750万元,节约运行费用达253万元/a。工艺流程见图1。

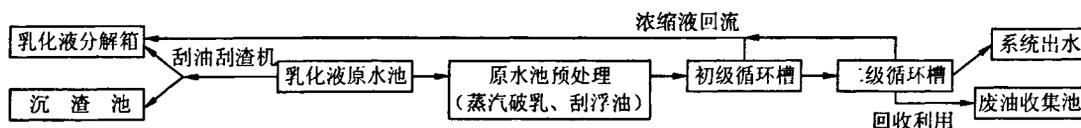


图1 陶瓷膜处理冷轧废水工艺流程

Soma等^[32]采用 $0.2\ \mu\text{m}$ 氧化铝膜处理印染废水,在跨膜压差(TMP)为 $0.1\sim 0.5\text{ MPa}$ 、错流速度为 $3\sim 5\text{ m/s}$ 时,不溶性染料去除率大于 98% ,通过加入一些表面活性剂可使可溶性染料的去除率大于 97% 。在工业性试验中,染料和COD去除率分别约为 80% 和 40% ,膜通量为 $260\sim 280\text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{MPa})$ 。

某毛衫制品有限公司应用无机膜生物反应器处理洗毛废水^[33],工程总投资为27.8万元,占地面积为 20 m^2 ,运行费用约 $0.26\text{元}/(\text{m}^3/\text{d})$ 。该系统设置水解酸化池对洗毛废水进行预处理以提高其可生化性,处理量 $240\text{ m}^3/\text{d}$,稳定运行两年期间,出水水质完全达到《污水综合排放标准》(GB 8978-1996)中的二级标准。

3 应用前景展望

无机陶瓷膜在含油废水和化工废水处理领域的研究和应用水平已较高,实践证明陶瓷膜在处理条件苛刻的工业废水体系方面完全可行并更具技术优势。对于特定的陶瓷膜分离体系以及在进行工业放大时,有必要通过实验研究膜传质机理^[34]和膜污染堵塞机理、确定最佳的膜污染控制方法以及优化膜过程参数条件,考察陶瓷膜分离体系处理废水过程的技术可行性和运行稳定性。

为实现特定工艺条件下的技术目标,一些研究者已开始研发将无机膜分离技术与其他技术集成的处理系统^[22,35-37],这种无机膜集成处理工艺将成为今后无机膜应用领域的重要发展方向。在生活污水处理及中水回用方面,随着无机膜制备方法成熟化、膜商品成本降低以及无机膜生物反应器技术的不断完善,无机膜在该领域的应用研究还将继续深化。与此同时,还应重视无机膜在水处理领域中关系到国计民生的应用研究,如处理垃圾渗滤液的无机膜组合工艺技术^[38]和陶瓷膜净化饮用水技术^[39]等。

参考文献

- [1]雷晓东,熊蓉春,魏刚.膜分离法污水处理技术[J].工业水处理,2002,22(2):1-3.
- [2]赵文蓓,赵文蕾.膜分离技术在水处理中的应用与发展[J].黑龙江水利科技,2002,(4):136-138.
- [3]李宏,熊德华.无机膜材料研究应用现状及展望[J].国外建材科技,2007,28(4):7-10.
- [4]胡士英,赵得地,董晓微.膜技术在水处理中的应用[J].新技术新工艺,1995,(5):32-33.
- [5]田岳林.无机膜与有机膜分离技术应用特性比较研究[J].过滤与分离,2011,21(1):45-48.
- [6]徐南平,邢卫红,王沛.无机膜在工业废水处理中的应用与展望[J].膜科学与技术,2000,20(3):23-27.
- [7]朱智清.膜分离技术的发展及其工业应用[J].化工技术与开发,2003,32(1):19-21.
- [8]谭德君,吕伟娅,王雅琴.膜法水处理技术的研究与应用现状[J].环境保护科学,2006,32(6):27-30.

(下转第28页)

湿地处理后达标排放；在蒲河两岸5 km里范围内不再批准新建畜禽养殖项目，对现存的24家畜禽养殖场采取搬迁、改造、限期治理等措施。

(5) 增加蒲河的水资源补给，采取增加棋盘山库容、利用辽河水资源等措施保证蒲河合理的径流量，重点解决蒲河新城段连续供水问题。

4 结语

沈阳市创建国家环保模范城的经验证明，地区的环境建设与生态保护直接影响着地区经济建设和发展。目前经济体制改革和新发展体系的建设已迈入节能减排、循环经济、可持续发展以及生态环境保护的科学轨道，新的投资建设体系已对环境建设提出并制定了新的要求和体系建设规范。为此，沈阳市老工业基地改造将以环境整治为突破口，经过十余年连续努力，突破了原有与环境不相适应的生产结构，结合环保建设规划和落实，使沈阳市经济建设迈入新的平台和航道。

沈阳市的环境建设与发展经历了“先污染，

后治理”的历程，事实证明修复已被破坏环境所需的投入远大于预防为主建设模式的投入。蒲河新城以及蒲河下游乡镇的发展建设应吸取全市的经验和教训，立足眼下，着眼长远，在生态环境保护合理规划基础上，实现区域经济的快速发展。

蒲河的整治与建设目标，一方面可促使区域的建设和企业的发展建立在可持续发展的基础之上。同时也必将促进相关区域的经济建设和发展，使区域经济建设迈入循环经济和可持续发展的良性轨道^[9]。总之，蒲河的改造与建设对于促进沈阳市生态环境的保护，促进人与自然的和谐发展，对于沈阳市水系环境的彻底改观具有重大的环境效益和经济效益。

参考文献

(上接第19页)

[9]Chen A S C, Flynn J T, Cook R G, et al. Removal of oil, grease, and suspended solids from produced water with ceramic crossflow microfiltration[J]. SPE Production Engineering, 1991,6(2):131-136.

[10]Humphery J L, Goodboy K P, Casaday A L. Ceramic membranes for the treatment of waters produced by oil wells[C]. Am Chem Soc 197th National Meeting, Dallas, 1989.

[11]Chen A S C. Evaluating a ceramic ultrafiltration system for aqueous alkaline cleaner recycling[R]. Report to USEPA,68-CO-0003,1994.

[12]Chen A S C. Using ceramic crossflow filtration to recycle spent nonionic aqueous-based metal-cleaning solutions[R]. Report to U S Naval Facilities Engineering Service Center,CR-96.004,1994.

[13]Chen A S C. Using ceramic crossflow filtration to recycle a nonionic aqueous-based metal-cleaning solutions pilot-scale testing[R]. Report to U S Naval Facilities Engineering Service Center,CR-97.004,1994.

[14]樊粹卿,王金渠.无机膜处理含油废水[J].大连理工大学学报,2000,40(1):61-63.

[15]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.

[16]张世光,刘有智,谷磊,等.无机膜处理乳化废水中试研究[J].化工生产与技术,2007,14(1):52-54.

[17]张明智.无机陶瓷超滤膜技术在攀钢冷轧废水处理中的应用[J].冶金动力,2006,(5):64-66.

[18]张国胜,谷和平,邢卫红,等.无机陶瓷膜处理冷轧乳化液废水[J].高校化学工程学报,1998,12(3):288-292.

[19]冀世锋,徐寅汇,莫旦立.动态陶瓷微滤膜净化沐浴污水实用研究[J].水处理技术,2003,29(4):225-227.

[20]周晓红.无机膜在处理废水中的应用研究[D].天津:天津工业大学,2006.

[21]Chaize S, Huyard A. Membrane bioreactor on domestic wastewater treatment sludge production and modeling approach[J].Wat Sci Tech,1991,23(7-9):1591-1600.

[22]邢伟宏,Tardieu Eric,钱易.无机膜-生物反应器处理生活污水试验研究[J].环境科学,1997,18(5):1-4.

[23]王莉红.应用多孔玻璃膜分离水中纳米有机胶体质的研究[J].环境科学学报,2001,21(6):777-779.

[1]王泽斌,马云,孙伟光.牡丹江流域面源污染控制技术探讨[J].环境科学与管理,2011(7):59-62.

[2]张炼.细河污染特征与整治对策的探讨[J].环境保护科学,2009,35(3):23-26.

[3]丁森,魏源送,刘俊国,等.永定河(北京段)水资源、水环境的变迁及流域社会经济发展对其影响[J].环境科学与管理,2011(9):1817-1825.

[24]Lahiere R J, Goodboy K P. Ceramic membrane treatment of petrochemical wastewater[J].Envir Prog,1993,12(2):86-89.

[25]吴俊,邢卫红,徐南平.无机陶瓷膜处理印染废水的研究[J].应用化工,2004,33(5):56-59.

[26]李炜臻,白庆中.无机超滤膜预处理垃圾渗滤液的过程参数分析[J].环境卫生工程,2007,15(4):11-14.

[27]邢卫红,张伟,徐南平.陶瓷膜脱除炼油厂焦化废水中焦粉[J].南京化工大学学报,1998,20(3):10-13.

[28]王连军,蔡敏敏,荆晶,等.无机膜-生物反应器处理啤酒废水及其膜清洗的试验研究[J].工业水处理,2000,20(2):32-34.

[29]徐南平,李卫星,邢卫红.陶瓷膜工程设计:从工艺到微结构[J].膜科学与技术,2006,26(2):1-5.

[30]刘巍,刘嵩.无机陶瓷超滤技术在冷轧乳化液废水中的应用[J].鞍钢技术,2005,(5):42-57.

[31]顾占昌,李燕,温志新.冷轧废水处理成套装置及应用[J].中国给水排水,2005,21(6):77-78.

[32]Soma C, Rumeau M, Sergent C. Use of mineral membranes in the treatment of textile effluents[R].Proc. 1st Intl. Conf. on Inorganic Membranes. France: Montpellier, 1989,523-526.

[33]卢学实,马颖军,鲍建国.无机膜生物反应器处理洗毛废水[J].中国给水排水,2004,20(2):89-91.

[34]徐南平,高从塔,时钧.我国膜领域的重大需求与关键问题[J].中国有色金属学报,2004,14(1):327-331.

[35]Trouve E, Urbain V, Manem J. Treatment of municiple wastewater by membrane bioreactor: Results of a semi-industrial pilot-scale study[J]. Wat. Sci Tech,1994,30:151-157.

[36]汪诚文.两类膜-生物反应器处理生活污水的实验研究[D].北京:清华大学,1996.

[37]Xu N, Shi Z, Fan Y, et al. Effects of particle size of TiO₂ on photocatalytic degradation of methylene blue in aqueous suspensions. Ind & Eng Chem Res. 1999,38(2):373-379.

[38]武汀津,刘桂中,孙长虹.膜分离技术在垃圾渗滤液处理中的应用[J].膜科学与技术,2007,27(6):1-5.

[39]邢辉,陆柱.全通量陶瓷膜在饮用水深度处理中的应用[J].建设科技,2007,(13):64-65.