

Treatment of Secondary Effluents Using Fly-Ash Based Microfiltration Membrane*

Dandan Sun¹, Lin Ma¹, Guotong Qin^{1#}, Wei Wei^{2#}

¹Key Laboratory of Bio-Inspired Smart Interfacial Science and Technology of Ministry of Education, School of Chemistry and Environment, Beihang University, Beijing

²College of Arts and Science, Beijing Union University, Beijing
Email: [#]guotongqin@gmail.com, [#]wlweiwei@buu.edu.cn

Received: May 16th, 2013; revised: Jun. 10th, 2013; accepted: Jun. 18th, 2013

Copyright © 2013 Dandan Sun et al. This is an open access article distributed under the Creative Commons Attribution License, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Abstract: Fly-ash based microfiltration membrane is a new kind of low cost ceramic membrane. It was used to treat the secondary effluents. The effects of transmembrane pressure and cross flow velocity on the permeation flux were investigated. The membrane fouling mechanism was analyzed based on the pore blocking model. The product water met the requirements of Miscellaneous Domestic Water Quality Standard. It was found that the membrane fouling originated from cake filtration.

Keywords: Fly-Ash Based Membrane; Microfiltration; Secondary Effluents; Membrane Fouling Mechanism

粉煤灰基微滤膜处理二沉池出水的研究*

孙丹丹¹, 马琳¹, 秦国彤^{1#}, 魏微^{2#}

¹北京航空航天大学化学与环境学院教育部仿生智能界面科学与技术重点实验室, 北京

²北京联合大学应用文理学院, 北京

Email: [#]guotongqin@gmail.com, [#]wlweiwei@buu.edu.cn

收稿日期: 2013年5月16日; 修回日期: 2013年6月10日; 录用日期: 2013年6月18日

摘要: 粉煤灰基微滤膜是一种新型的廉价陶瓷膜, 本文将其用于生活污水的三级处理。考察了跨膜压差和膜面流速等对渗透通量的影响, 利用孔堵模型对膜污染过程进行了污染机理分析。膜过滤出水达到了生活杂用水的标准。发现膜污染的机理主要是滤饼层过滤机理。

关键词: 粉煤灰膜; 微滤; 二沉池出水; 膜污染机理

1. 引言

水资源紧缺是人类面临的主要问题之一, 水回用技术是解决水污染和水资源紧缺的途径之一。膜技术是一种新兴的高效水处理方案, 陶瓷膜由于具有很好的机械稳定性和化学稳定性得到了快速的发展。膜分离技术成本可以分为两部分, 一部分是材料和建设成

本, 另一部分为运行的动力成本。陶瓷膜虽然具有良好的性能优势, 但是价格高限制了其应用领域的拓宽。廉价陶瓷膜成了研究者的兴趣之一。粉煤灰是一中大宗的工业废弃物, 我国是以煤炭为主要能源的国家, 并且这一状况在相当长的时间里很难改变。现在我国每年产生粉煤灰5亿吨左右, 粉煤灰主要由氧化硅和氧化铝构成。我们前期发现粉煤灰基陶瓷膜是一种新型的廉价陶瓷膜, 具有良好的渗透性能和分离性

*本文得到国家自然科学基金资助(51078012)。

[#]通讯作者。

能^[1,2]。这种新型陶瓷膜，目前国内外研究很少，Y. M. Jo 等^[3-5]将粉煤灰烧结到不锈钢网上，形成多孔过滤器，用以除尘。Y. C. Dong 等^[6]利用粉煤灰作为组分调整材料制备了堇青石微滤膜。本文利用自制的粉煤灰基陶瓷微滤膜对污水处理厂的二沉池出水进行了过滤处理，并研究了过滤条件对渗透通量的影响，分析了膜污染的机理。

2. 实验方法

研究所用膜材料为自制的平均孔径为 0.94 μm 粉煤灰基管式微滤膜，过滤试验采用错流过滤。水样取自北京某污水处理厂的二沉池出水口。浊度的测定采用 TURB 350IR 型手持浊度仪(WTW, Germany)，化学需氧量 COD 测定采用重铬酸钾法，氨氮测定采用水杨酸 - 次氯酸钠分光光度法测定，微生物的计数方法为血球平板计数法。

3. 结果与讨论

3.1. 跨膜压差和膜面流速对膜的渗透通量的影响

在 20℃ 下，固定膜面流速 3 m·s⁻¹，考察了跨膜压差对渗透通量的影响，结果见图 1。随着跨膜压差的增加，初始通量增加，但通量下降速度快，最终的稳态通量相差不大，跨膜压差为 0.05 MPa、0.07 MPa、0.1 MPa 时，通量约 60 L·m⁻²·h⁻¹，跨膜压差为 0.03 MPa 是通量为 45 L·m⁻²·h⁻¹。不同压力下的通量 - 时间关系曲线形状类似。考虑到压差越大，能耗越高，应用 0.05 MPa 的跨膜压差，考察了膜面流速对渗透通量的影响，结果见图 2。随着膜面流速的增加，渗透通量增大，并且通量 - 时间关系曲线形状发生了变化。膜面流速从 2 m·s⁻¹ 增加到 3 m·s⁻¹ 时，渗透通量从 25.2 L·m⁻²·h⁻¹ 增加到 60 L·m⁻²·h⁻¹，当膜面流速为 4 m·s⁻¹ 时，渗透通量为 65 L·m⁻²·h⁻¹，和 3 m·s⁻¹ 时的 60 L·m⁻²·h⁻¹ 相比增加不多。这是由于低膜面流速下增加剪切速度可以增加流体湍动，减少颗粒物向膜面沉积，延缓膜污染和通量下降；当膜面流速提高到 4 L·m⁻²·h⁻¹ 时，再提高流速，这种影响会减少，所以渗透通量增加较少。

3.2. 膜污染机理

分析膜污染机理有助于了解污染过程，为膜过程

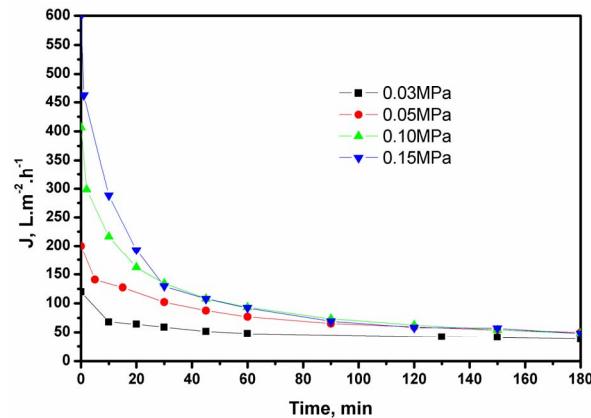


Figure 1. Effects of transmembrane pressure on the permeation flux
图 1. 跨膜压差对渗透通量的影响

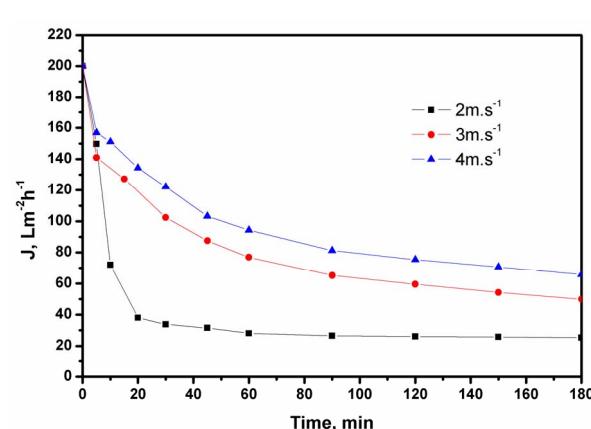


Figure 2. Effects of cross-flow velocity on the permeation flux
图 2. 膜面流速对渗透通量的影响

设计提供支持。对于微滤过程，研究者已经提出了几种模型，例如：浓差极化模型、水力学模型、孔堵模型和阻力串联模型等。其中孔堵模型通过对通量 - 时间关系曲线做简单的处理，可以了解污染类型。

根据通量 - 时间曲线，孔堵模型可以分为四种^[7]：

1) 完全孔堵模型(Complete pore blocking):

$$\ln(J^{-1}) = \ln(J_0^{-1}) + k_b t$$

2) 标准孔堵模型(Standard pore blocking):

$$J^{-0.5} = J_0^{-0.5} + k_b t$$

3) 半孔堵模型(intermediate pore blocking):

$$J^{-1} = J_0^{-1} + k_b t$$

4) 滤饼层过滤模型(cake filtration):

$$J^{-2} = J_0^{-2} + k_b t$$

利用这四种模型对不同跨膜压差下得到的时间关系曲线分别处理的到图 3 所示的结果, 不同跨膜压差下, 模型曲线呈现出相似的趋势, 完全孔堵模型和标准孔堵模型明显不符合线性关系, 滤饼层过滤模型在跨膜压差大于 0.05 MPa 时呈现较好的线性关系, 说明粉煤灰基微滤膜在过滤二沉池出水时, 膜污染为滤饼层过滤, 即水中颗粒物尺寸大于膜孔尺寸, 并且在膜表面沉积形成了滤饼层。利用这四种模型对不同膜面流速下的通量 - 时间关系进行了关联, 所得结果见图 4。当膜面流速大于 $2 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 时, 膜污染的机理同样

呈现出滤饼层过滤机理。表明在利用粉煤灰基微滤膜过滤二沉池出水时, 膜污染主要由滤饼层过滤机理形成。这种膜污染方式属于可逆污染, 可以通过反冲等方法恢复膜通量。

3.3. 膜过滤出水水质

针对指标中的主要指标 COD、浊度、氨氮和总大肠杆菌对处理前后的水质进行了分析, 并且和生活杂用水的标准进行了比较, 结果见表 1。膜过滤对二沉池出水中主要污染物有较好的去除效果, 基本满足生

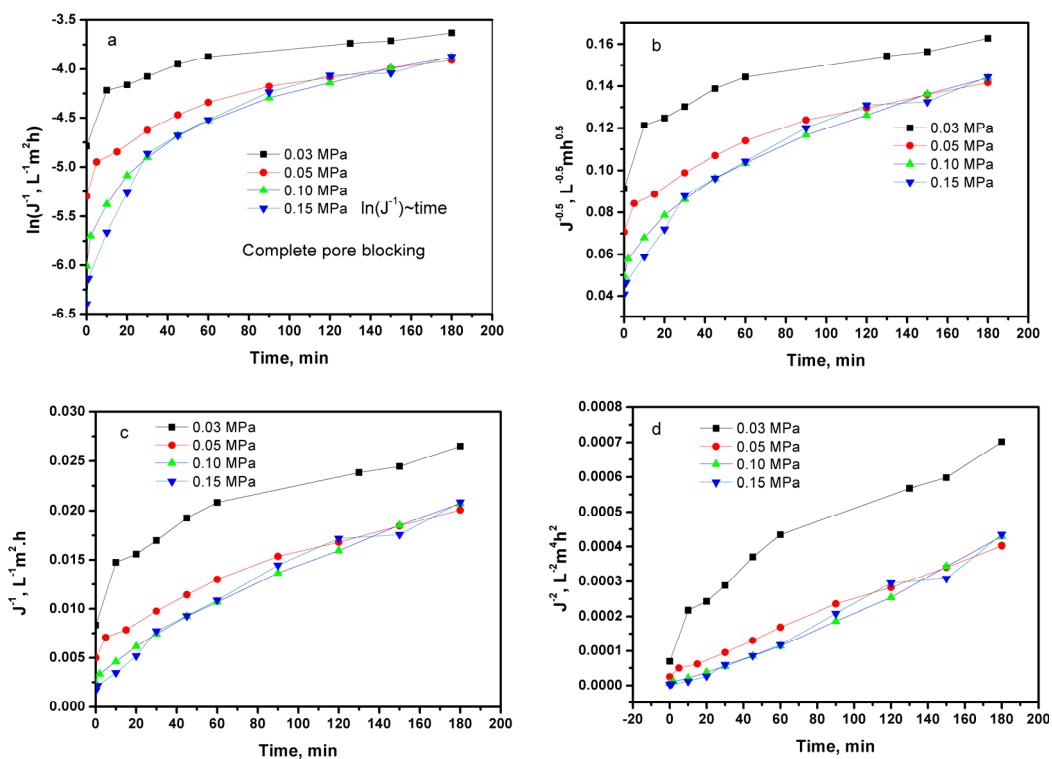


Figure 3. Analysis of membrane fouling mechanism under different transmembrane pressure: (a) Complete pore blocking; (b) Standard pore blocking; (c) Intermediate pore blocking; (d) Cake filtration

图 3. 不同跨膜压差下的膜污染机理分析结果: (a) 完全孔堵模型; (b) 标准孔堵模型; (c) 半孔堵模型; (d) 滤饼层过滤模型

Table 1. Results of treatment of secondary effluents using fly-ash based membrane
表1. 粉煤灰膜过滤二沉池出水的处理效果

	处理前	处理后	生活杂用水标准 ^[8]				
			冲厕	道路清扫、消防	城市绿化	车辆冲洗	建筑施工
¹ COD/mg·L ⁻¹	96	42	50 ¹	50 ¹	50 ¹	50 ¹	50 ¹
浊度/NTU	9.47	1.30	10	10	10	5	20
氨氮/mg·L ⁻¹	62.2	10.4	10	10	20	10	20
² 总大肠菌群/个·L ⁻¹	-	未检出	3	3	3	3	3

¹生活杂用水水质标准 CJ25.1-89 中数值; ²没有采用标准^[4]中的多管发酵法, 仅采用普通培养基培养得到结果。

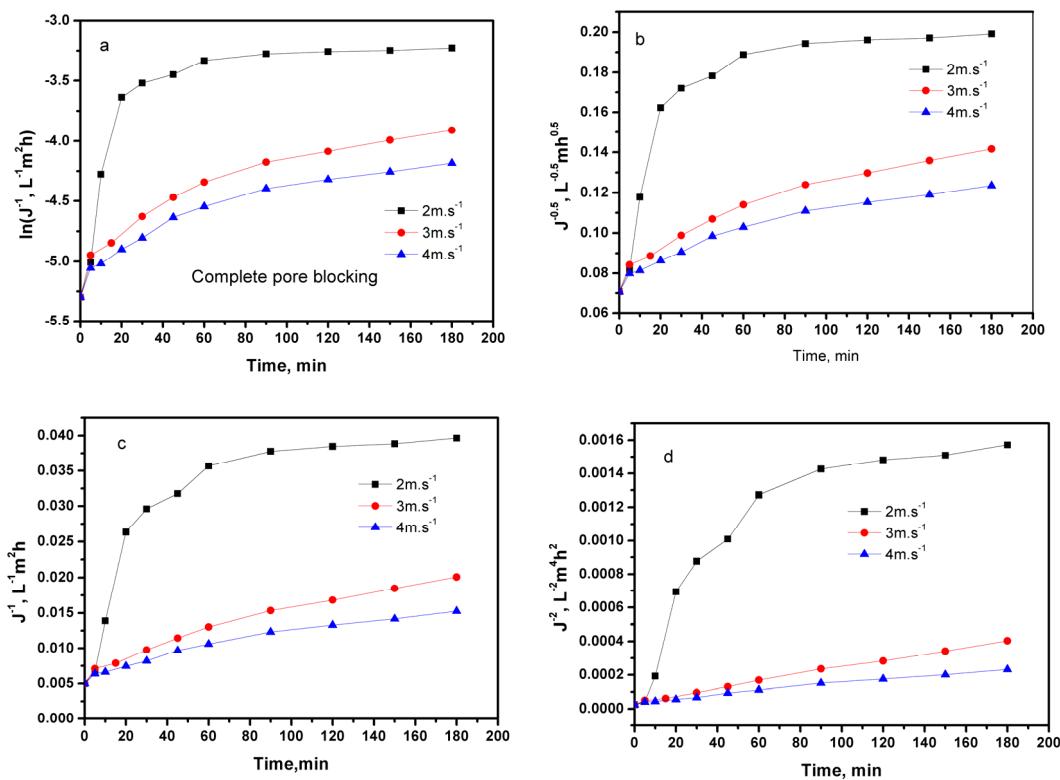


Figure 4. Analysis of membrane fouling mechanism under different cross-flow velocity: (a) Complete pore blocking; (b) Standard pore blocking; (c) Intermediate pore blocking; (d) Cake filtration

图 4. 不同膜面流速下的膜污染机理分析结果: (a) 完全孔堵模型; (b) 标准孔堵模型; (c) 半孔堵模型; (d) 滤饼层过滤模型

活杂用水标准, 只有氨氮指标略超出冲厕、道路清扫、消防和车辆冲洗的要求。

4. 结论

应用粉煤灰膜膜过滤工艺作为污水厂三级处理工艺, 处理效果方面对浊度的去除效果良好, 对氨氮和 COD 有一定的去除效果, 出水可以达到生活杂用水平质标准。在跨膜压差 0.05 MPa、膜面流速 3 ms^{-1} 条件下, 渗透通量 $60 \text{ L m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 。膜污染机理为滤饼层过滤机理。

参考文献 (References)

- [1] J. Fang, G. T. Qin, W. Wei and X. Q. Zhao. Preparation and characterization of tubular supported ceramic microfiltration membranes from fly ash. *Separation and Purification Technology*, 2011, 80(3): 585-591.
- [2] J. Fang, G. T. Qin, W. Wei, X. Q. Zhao and L. Jiang. Elaboration of new ceramic membrane from spherical fly ash for microfiltration of rigid particle suspension and oil-in-water emulsion. *Desalination*, 2013, 311: 113-126.
- [3] Y. M. Jo, R. Hutchison and J. A. Raper. Preparation of ceramic membrane filters, from waste fly ash, suitable for gas cleaning. *Waste Management & Research*, 1996, 14(3): 281-295.
- [4] Y. M. Jo, R. B. Hutchison and J. A. Raper. Characterization of ceramic composite membrane filters for hot gas cleaning. *Powder Technology*, 1997, 91: 55-62.
- [5] Y. M. Jo, J. A. Raper. Experimental study of airborne particulate filtration using thin ceramic composite membrane filters. *Process Safety and Environmental Protection*, 1997, 75(3): 164-170.
- [6] Y. C. Dong, X. Q. Liu, Q. L. Ma and G. Y. Meng. Preparation of cordierite-based porous ceramic micro-filtration membranes using waste fly ash as the main raw material. *Journal of Membrane Science*, 2006, 285(1-2): 173-181.
- [7] B. K. Nandi, A. Moparthi, R. Uppaluri and M. K. Purkait. Treatment of oily wastewater using low cost ceramic membrane: Comparative assessment of pore blocking and artificial neural network models. *Chemical Engineering Research and Design*, 2010, 88(7): 881-892.
- [8] GB/T 18920-2002, 城市污水再生利用——城市杂用水水质[S]. 北京: 中国标准出版社, 2002.