

# 碳化硅陶瓷膜在油水分离中的应用研究\*

叶世威<sup>1,2</sup>, 王贝辉<sup>3</sup>, 洪昱斌<sup>3</sup>, 汪彩明<sup>3</sup>, 丁马太<sup>2,4</sup>, 何旭敏<sup>1</sup>, 蓝伟光<sup>2,3</sup>

(1. 厦门大学 化学化工学院, 福建 厦门 361005; 2. 厦门大学 材料学院, 福建 厦门 361005;

3. 三达膜科技(厦门)有限公司, 福建 厦门 361022; 4. 龙岩学院 化学与材料学院, 福建 龙岩 364000)

**摘要:** 以孔径为 0.1 μm 的碳化硅陶瓷膜, 在跨膜压差 0.2 MPa、温度 20℃、伴有固定时间间隔的反冲洗浓排条件下, 通过死端过滤处理含油废水。结果表明, 膜通量大, 出水质量满足《碎屑岩油藏注水水质推荐指标及分析方法》标准(SY/T-532994)的要求, 可以作为回注水; 且膜简易清洗后, 通量可 100% 恢复。

**关键词:** 碳化硅膜; 气体反冲洗; 膜通量恢复性; 膜清洗

中图分类号: TQ085; X703.1

文献标识码: A

文章编号: 1001-9731(2011)02-0248-04

## 1 引言

含油废水的处理分物理法和化学法, 主要有自然除油、聚结除油、混凝沉降和过滤等方法。处理后的出水, 首选的应用是作为回注水, 即在油田需要的时候, 将其回注地层。回注水对于悬浮物和油的含量有严格要求, 以防其对地层的污染。与传统分离技术相比, 膜分离具有设备简单、操作方便、分离效率高、节能等优点, 是油田含油污水处理技术的重点发展方向之一<sup>[1]</sup>。目前, 用于这一处理技术的分离膜有有机膜、复合膜和无机膜。实验表明, 用这些膜处理后的回收水, 都可以达到作为油田回注水的要求。但是, 有机膜有不耐高温、pH 值适用范围窄、机械强度低、孔径分布宽、渗透率低、通量低、易水解、易污染、较难清洗再生等缺点<sup>[2-6]</sup>。以无机粒子, 如 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>[2]</sup> 和掺杂稀土元素 Ce 的纳米 SiO<sub>2</sub> 的复合粒子微粒<sup>[7]</sup>, 对高分子膜材料进行共混改性所成的复合膜, 虽可极大地提高膜的亲水性、从而也提高膜的抗污染能力; 但膜通量比无机膜低, 清洗后通量恢复率也只有 85%。无机膜具有耐高温、耐化学侵蚀、机械强度高、抗生物能力强、渗透量大、可清洗性强、使用寿命长等特点<sup>[8]</sup>, 分离效果和清洗恢复性较好; 但有些也存在着较难清洗再生的缺点<sup>[9, 10]</sup>。

碳化硅具有优异的热传导性<sup>[11]</sup>、断裂韧性、抗热震性<sup>[12]</sup>、生物相容性<sup>[13]</sup>、耐酸碱性<sup>[14]</sup>、化学惰性和机械性能<sup>[15, 16]</sup>, 以及低的热膨胀性<sup>[17]</sup>, 能够在必须承受高温和机械压力的腐蚀性环境中应用。因此, 碳化硅膜除了具有无机膜的一般特性外, 还具有许多一般无机膜所不具备的优点, 被认为是一种有望取代各种无机膜的新型分离膜<sup>[18]</sup>。

关于 SiC 膜的制备, 文献相对较少。已有的报道, 主要有 3 种制备方法: 化学气相沉积(CVD)/化学气相渗透(CVI)法、聚合物先驱体高温分解法和溶胶-凝胶法(sol-gel approach)。Sea 等<sup>[19]</sup>以三异丙基硅烷作为先驱体, 在 700~800℃ 下通过化学气相沉积(CVD)沉积在 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 基底顶部, 之后, 再在除氧的氩气气氛中 1000℃ 热处理 1h, 制得 SiC 膜。Lee 和 Tsai<sup>[20]</sup>利用掺杂 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 SiC 大孔支撑层表面, 通过 SiH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 和 Ar 混合物在 800℃ 下的低压化学气相沉积(LPCVD), 制备了不对称介孔(孔直径在 2~50nm 之间)SiC 膜。Takeda 等<sup>[21]</sup>以涂有多孔 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 管为支撑体, 以 H<sub>2</sub> 稀释的 SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 和 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 为气源, 通过在 800~900℃ 之间的化学气相渗透(CVI), 制备了 SiC 膜。Ciora 等<sup>[22]</sup>在 γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 支撑体上, 用三异丙基硅烷(TPS)和 1,3-丁二硅烷(DSB)作为先驱体, 通过化学气相沉积(CVD)/化学气相渗透(CVI), 制备了 SiC 膜; 而后, 该团队 Bahman Elyassi 等<sup>[18]</sup>通过流铸法和浸渍涂布法在管式碳化硅大孔支撑体上, 涂上一薄层烯丙基-氢化聚碳硅烷(AHPCS), 再经高温分解, 制备了 SiC 微孔膜; 该团队 Chen 等<sup>[23]</sup>把支撑体改为 SiC, 同样用 TPS 作为先驱体, 同样通过化学气相沉积, 也制备了 SiC 膜。Suda 等<sup>[24]</sup>在氧化铝基质上浸渍聚碳硅烷(PCS)涂层, 在 200℃ 下放置 1h 后, 再在 Ar 气流下以 5℃/min 的升温速度加热到 700℃, 高温分解 2h, 最后在 Ar 气气氛中冷却到室温而制得 SiC 膜; Nagano 等<sup>[25]</sup>分别在涂有 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 多孔支撑体上浸渍聚碳硅烷(PCS)涂层, 在无氧条件下 800℃ 高温分解, 制备了 SiC 膜; Suwanmethanond 等<sup>[17]</sup>通过在 Ar 惰性气氛中 1950℃ 无压力烧结 SiC 粉末与烧结助剂的混合物, 制备了 SiC 多孔基质; 又通过涂在该基质上的 SiC 溶胶先驱体在高温下的碳热还原, 制备了不对称 SiC 膜<sup>[26]</sup>。

在微滤和超滤操作中, 死端过滤选择性高、能耗低、效果好、产率高<sup>[27-31]</sup>, 尤其适用于固含量较低的进水或者伴有频繁反冲洗循环操作的分离过程<sup>[32]</sup>。

鉴于油田含油废水经气浮除油处理后, 仍然不能满足作为回注水的要求, 本文采用 CoMeTas 公司生产的 SiC 陶瓷膜, 伴以固定时间间隔的反冲洗浓排, 对这种含油废水(表 1)进行了死端过滤处理研究。结果表

\* 收到初稿日期: 2010-05-25

收到修改稿日期: 2010-12-14

通讯作者: 何旭敏

作者简介: 叶世威 (1984-), 男, 福建南平人, 在读硕士, 师承蓝伟光教授, 从事水处理与膜技术研究。

明,膜通量大,出水能够满足作为回注水的要求,且简易清洗后,膜通量能达到100%恢复率。

## 2 实验

### 2.1 实验材料

SiC膜,CoMeTas公司,完全由碳化硅组成。膜元件,由碳化硅多孔支撑材料挤出而成,含有多个涂有一层或多层SiC流铸介质的流道。流铸介质,由SiC胶状悬浮体在2400℃烧结而成。膜的结构如图1。在支撑体的多孔结构之上覆盖着密度大的表面膜层,后者决定着膜的性质;孔径为0.1μm,最高使用温度为1000℃(气体中),pH值适用范围为0~14,可耐苛刻化学试剂清洗及蒸汽杀菌。SiC膜的断面观察,用LEO 1530扫描电子显微镜,德国LEO公司,加速电压20kV。

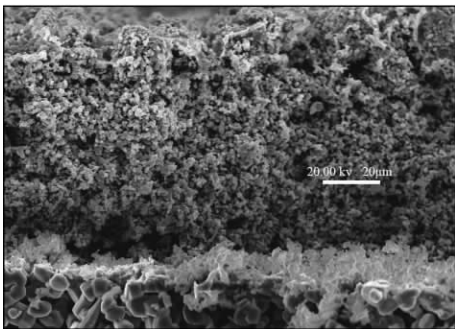


图1 碳化硅陶瓷膜的断面图

Fig 1 SEM image of SiC membrane cross-section

含油废水,某石油公司提供,水温为20℃,水质数据如表1。

表1 进水水质

Table 1 The quality of feed water

pH	含油量(mg/L)	MLSS(mg/L)
6.00	7.564~9.568	38~45

### 2.2 测试的项目和方法

SiC膜接触角测定,JC2000A静滴接触角/界面张力测量仪,上海中辰数字技术设备有限公司。废水含油、悬浮物量测试,按SY/T5329-94标准规定之分析方法;其中,含油量,紫外分光光度法;悬浮物量(MLSS),膜滤法。膜通量 $J(L/(m^2 \cdot h))$ 用(1)式计算:

$$J = \frac{V}{A_m t} \quad (1)$$

其中, $V$ 是 $t$ 时间内渗透液体积(L), $A_m$ 是膜总面积( $m^2$ ), $t$ 是渗透时间(h)。截留率 $R(\%)$ 由(2)式计算:

$$R(\%) = \left(1 - \frac{c_p}{c_f}\right) \times 100\% \quad (2)$$

其中, $c_p, c_f$ 分别为透析液和进料液的浓度。

### 2.3 实验装置

实验流程如图2。

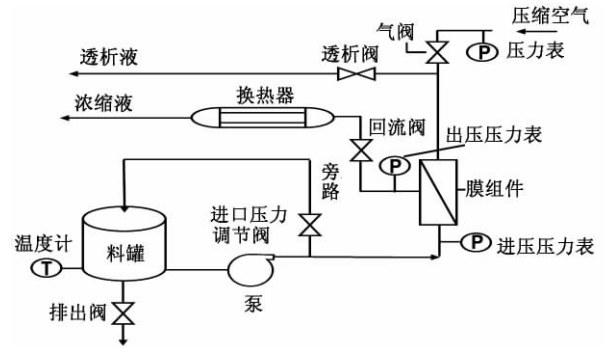


图2 膜分离流程图

Fig 2 The schematic diagram of the membrane separator

## 3 结果与讨论

### 3.1 膜接触角

膜接触角测试时,发现水滴一滴到膜表面,便立即平铺在其上,即接触角为0°。这一结果表明,碳化硅的亲水性极强。接触角越小,亲水性越好,膜抗污染性也越好。

### 3.2 跨膜压差( $\Delta TMP$ )对膜通量的影响

20℃时,关闭回流阀以及进口压力阀,通过调节泵的频数调控 $\Delta TMP$ 。图3表明,当 $\Delta TMP$ 从0.1MPa上升到0.225MPa时,SiC陶瓷膜死端过滤通量从650L/( $m^2 \cdot h$ )上升到1433L/( $m^2 \cdot h$ )。但其后期,在 $\Delta TMP$ 从0.2MPa增大到0.225MPa这一区间,膜通量的变化趋于平缓。在跨膜压差增加到足够大时,由于凝胶层的逐渐形成,使得过程也随之逐渐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<sup>[33]</sup>。过大的压差,还会使得油滴因挤压变形而进入并透过膜孔,致膜的截留率降低;况且提高压差需要消耗更多的能量,还会使膜体压实,膜孔增堵,也不利于反冲洗和清洗。由图3可以看到,死端过滤适宜的 $\Delta TMP$ 为0.20MPa,和文献[34, 35]的报道相一致。

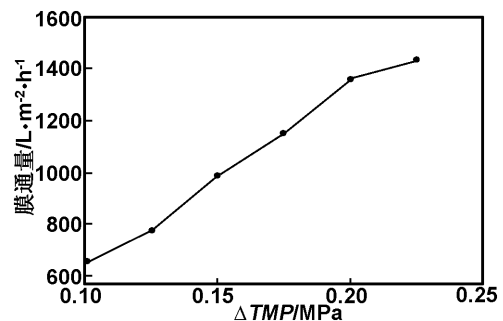


图3  $\Delta TMP$ 对膜通量的影响

Fig 3 Effect of  $\Delta TMP$  on membrane flux

### 3.3 温度对膜通量的影响

对于 $\Delta TMP$ 为0.2MPa的死端过滤,当测试温度由20℃提高到40℃时,SiC陶瓷膜通量从1360L/( $m^2 \cdot h$ )上升到1503L/( $m^2 \cdot h$ )(图4)。

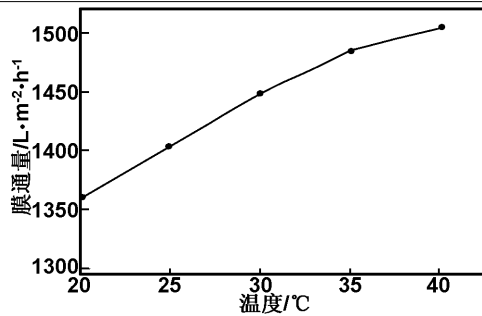


图4 温度对膜通量的影响

Fig 4 Effect of temperature on membrane flux  
膜通量随温度的上升而增大,是因为料液的粘度

随着温度的升高而下降,还因为扩散速度的增加破坏了浓差极化。但温度提高,能耗随之提高。

### 3.4 过滤效果

各批碳化硅陶瓷膜死端膜滤实验进料液、透析液的油和悬浮物含量测试结果如表2。列出的是实验温度为20和40℃时的数据,可以看到,在这两个实验温度下,透析液含油量与悬浮物浓度(MLSS)都能够达到《碎屑岩油藏注水水质推荐指标及分析方法》标准(SY/T-5329-94)所规定的关于回注水要求;但温度较低时,出水水质会略好些。所以,在实际运转中,完全没有必要为了通量的那点增大而刻意提高操作温度。

表2 碳化硅陶瓷膜死端过滤效果

Table 2 The quality of feed water and the permeate

实验序号	悬浮物含量		油含量		温度(°C)	去除率(%)	
	进水(mg/L)	出水(mg/L)	进水(mg/L)	出水(mg/L)		悬浮物	油
1	41.394	0.675	8.053	0.887	20	98.37	88.98
2	42.674	0.697	9.864	1.054	20	98.36	89.31
3	38.562	0.704	9.046	0.971	20	98.17	89.27
4	40.568	0.698	8.694	0.934	20	98.28	89.26
5	41.896	0.764	7.854	0.853	20	98.18	89.14
6	38.774	0.572	8.592	0.863	20	98.52	89.95
7	42.573	0.792	8.173	0.846	20	98.13	89.64
8	40.892	1.093	8.348	1.076	40	97.32	87.11
9	41.736	1.139	7.884	1.017	40	97.27	87.09

### 3.5 死端过滤反冲洗

“反冲洗浓排”指的是,在反冲洗时,在打开浓缩液阀的同时,关闭透析液阀并打开进气阀,通过气体对于膜孔的冲刷,让膜孔及膜表面的污染物随着气流和料液一起排掉,而不返回到进料罐中。

$\Delta TMP$  为 0.2MPa、温度为 20℃,并伴有固定间隔时间(周期脉冲)反冲洗浓排(反冲压力 0.4MPa,反冲洗周期 15min,反冲时间 3s)的死端过滤,膜通量与时间关系如图5。平均通量可达 850L/(m<sup>2</sup>·h)左右。在反冲洗时,气体冲刷膜孔,破坏膜表面的浓差极化层和滤饼层,同时排空膜管内的浓缩液,既可减少污染物在膜表面的沉积,也可减少污染物在膜滤器中的积累,从而减缓膜污染的速度。

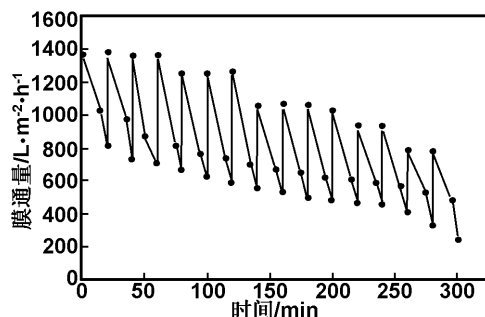


图5 膜通量随时间变化曲线

Fig 5 Membrane flux changed with time

### 3.6 膜的清洗

膜污染是任何膜分离过程都不可避免的问题<sup>[4]</sup>。因此,膜通量都会随着运行时间的延长而下降。污染

膜的清洗恢复性是考察膜滤过程可行性的重要指标之一。尽管周期脉冲反冲洗可以减缓膜污染,但也仅仅减缓而已,膜芯污染仍然不可避免。因此,运行一定时间后,就需要对膜芯进行清洗。有效的膜清洗方法对于膜应用可行性至关重要。在本分离过程中,导致膜污染的主要因素是悬浮物和油对于膜孔的堵塞,以及膜表面浓差极化层和滤饼层的形成,导致膜的通量下降。通过探索,这样的清洗方法,对于本膜滤系统,业已证明是有效的:以由膜清洗剂 Suntar LC-90(主要成份为表面活性剂、高效络合物、强碱、碱洗助剂)配置而成的 pH 为 12 的水溶液,进行清洗循环 35min,并间以气体反冲洗(反冲压力 0.4MPa,反冲洗周期 10min,反冲时间 45s),最后再用清水冲洗至中性。图6结果表明,清洗之后,膜通量基本上都可以 100%地恢复。

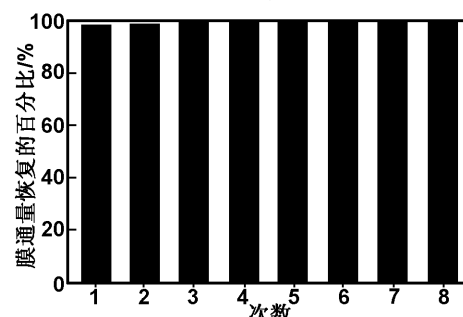


图6 清洗后膜通量恢复的情况

Fig 6 Effect of membrane cleaning on flux recovery

因为气体反冲洗冲刷,可以使得悬浮物脱离膜的孔洞及表面;表面活性剂和强碱,可以清洗浓差极化层

和滤饼层中的油分子。这一实验事实表明,Suntar LC-90 作为一种强碱类清洗剂,是油水分离膜的有效清洗剂。

#### 4 结 论

CoMeTas 公司生产的 SiC 膜在跨膜压差 ( $\Delta TMP$ )0.2MPa、温度 20℃、伴有固定间隔时间的反冲洗浓排条件下,死端过滤含油废水,膜通量大,出水质量能够满足作为回注水的要求,且膜通过简易清洗,通量可 100%恢复。

#### 参考文献:

- [1] 蔺爱国,刘培勇,刘刚,等.[J].工业水处理,2006,26(01):5-8.
- [2] 张裕卿,常俊石.[J].工业水处理,2000,20(02):24-25.
- [3] 郭晓,王艺,张敬琳,等.[J].中国给水排水,2002,18(04):80-82.
- [4] 王静荣,许成.[J].膜科学与技术,2000,20(06):23-25.
- [5] 王生春,刘国华.[J].膜科学与技术,1998,18(02):28-32.
- [6] 李发永,徐英.[J].水处理技术,2000,26(05):285-288.
- [7] 涂郑禹,李栋,柳琦,等.[J].化学工程师,2009,23(04):37-40.
- [8] 樊栓狮,王金渠.[J].大连理工大学学报,2000,40(01):61-63.
- [9] 金江,陈悦,吴楨.[J].南京化工大学学报,2000,22(01):67-70.
- [10] 张国胜,谷和平,邢卫红,等.[J].水处理技术,2000,26(02):71-75.
- [11] Takeda Y, Nakamura K, Maeda K, et al. [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2005, 70(10): 266-267.
- [12] Schulz K, Durst M. [J]. Filtration & Separation, 1994, 31(1): 25-28.
- [13] Rosenbloom A J, Sipe D M, Shishkin Y, et al. [J]. Biomedical Microdevices, 2004, 6(4): 261-267.
- [14] Li Z, Kusakabe K, Morooka S. [J]. Journal of Membrane Science, 1996, 118(2): 159-168.
- [15] Kenawy S, Nour W. [J]. Journal of Materials Science, 2005, 40(14): 3789-3793.

- [16] Zorman C A, Fleischman A J, Dewa A S, et al. [J]. Journal of Applied Physics, 1995, 78: 5136.
- [17] Suwanmethanond V, Goo E, Liu P, et al. [J]. Ind Eng Chem Res, 2000, 39(9): 3264-3271.
- [18] Elyassi B, Sahimi M, Tsotsis T T. [J]. Journal of Membrane Science, 2007, 288(1-2): 290-297.
- [19] Sea B K, Ando K, Kusakabe K, et al. [J]. Journal of Membrane Science, 1998, 146(1): 73-82.
- [20] Lee L L, Tsai D S. [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2005, 81(1): 159-165.
- [21] Takeda Y, Shibata N, Kubo Y. [J]. Journal of the Ceramic Society of Japan, 2001, 109(4): 305-309.
- [22] Ciora R J, Fayyaz B, Liu P, et al. [J]. Chemical Engineering Science, 2004, 59(22-23): 4957-4965.
- [23] Chen F, Mourhatch R, Tsotsis T T, et al. [J]. Chemical Engineering Science, 2008, 63(6): 1460-1470.
- [24] Suda H, Yamauchi H, Uchimar Y, et al. [J]. Desalination, 2006, 193(1-3): 252-255.
- [25] Nagano T, Sato K, Saitoh T, et al. [J]. Journal of the Ceramic Society of Japan, 2006, 114(6): 533-538.
- [26] Liu P. SiC-Based Hydrogen Selective Membranes for Water-Gas-Shift Reaction[M]. Pittsburgh: National Energy Technology Laboratory (US), 2003. 13-15.
- [27] 王建黎,计建炳,徐又一.[J].膜科学与技术,2003,23(005):65-68.
- [28] Bessiere Y, Abidine N, Bacchin P. [J]. Journal of Membrane Science, 2005, 264(1-2): 37-47.
- [29] Parameshwaran K, Fane A G, Cho B D, et al. [J]. Water Research, 2001, 35(18): 4349-4358.
- [30] Blankert B, Betlem B, Roffel B. [J]. Journal of Membrane Science, 2006, 285(1-2): 90-95.
- [31] 曹健.[J].过滤与分离,2001,11(001):16-18.
- [32] Stephenson T, Judd T, Jefferson B, 等.膜生物反应器污水处理技术[M].北京:化学工业出版社,2003. 21.
- [33] Bhavé R R, Fleming H L. [J]. AIChE Symposium Series, 1988, 84(261): 19-27.
- [34] 陈永,徐君,白金锋.[J].现代化工,2007,27(04):30-33.
- [35] 王春梅,谷和平.[J].南京化工大学学报,2000,22(05):38-42.

## The study of silicon carbide ceramic membrane used in oil-water separation

YE Shi-wei<sup>1,2</sup>, WANG Bei-hui<sup>3</sup>, HONG Yu-bin<sup>3</sup>, WANG Cai-ming<sup>3</sup>,  
DING Ma-tai<sup>2,4</sup>, HE Xu-min<sup>1</sup>, LAN Wei-guang<sup>2,3</sup>

- (1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China;  
2. College of Materials, Xiamen University, Xiamen 361005, China;  
3. Suntar Membrane Technology (Xiamen) Co., LTD, Xiamen 361022, China;  
4. College of Chemistry and Material Engineering, Longyan University, Longyan 364000, China)

**Abstract:** Under the conditions of temperature of 20℃ and transmembrane pressure ( $\Delta TMP$ ) of 0.2MPa, a silicon carbide ceramic membrane with a pore size of 0.1 $\mu$ m was introduced to treat oil wastewater with the dead end filtration method in conjunction with a periodical backwash technique. The membrane was found to exhibit high flux, and the quality of the permeate can meet the standards of the recommended "SY/T5329-94 of Injection Water Quality for Detrital Rock Oil Reservoirs and Analyzing Methods" of China. Especially, the membrane is easy to be cleaned, and membrane flux recovery can reach 100%.

**Key words:** silicon carbide membrane; air backwashing; membrane flux recovery; membrane cleaning