

超滤陶瓷膜处理乳化油废水的抗污染性能研究

吕东伟¹, 刘乾亮², 张涛³, 马军¹

(1. 哈尔滨工业大学环境学院 城市水资源与水环境国家重点实验室, 黑龙江 哈尔滨 150090;
2. 哈尔滨理工大学 化学与环境工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150040; 3. 中国科学院 生态环境
研究中心, 北京 100085)

摘要: 采用膜孔径相当的 TiO_2 陶瓷膜和 Al_2O_3 陶瓷膜处理乳化油废水, 从抗污染能力和过滤液水质两方面考察两种膜的过滤性能, 并通过分析两种膜的结构、表面亲水性和表面电性揭示其不同过滤性能的根本原因。结果表明, TiO_2 陶瓷膜具有更高的抗污染能力和 COD 截留率, 这是由于其较高的亲水性、与乳化油相反的膜面电性以及不对称的膜孔结构所致。在此基础上对不同膜孔径的 TiO_2 陶瓷膜进行考察, 结果表明, 截留分子质量为 50 ku 的 TiO_2 陶瓷膜对乳化油废水的处理效果最佳, 此时膜通量下降缓慢且恢复率高, COD 截留率 > 95%, 能有效去除废水中的乳化油, 出水 COD < 15 mg/L, 满足回用水水质标准。

关键词: 乳化油废水; 超滤; 陶瓷膜; TiO_2 ; Al_2O_3 ; 抗污染; COD 截留率

中图分类号: TU992 **文献标识码:** C **文章编号:** 1000-4602(2018)09-0111-05

Anti-fouling Performance of Ultrafiltration Ceramic Membrane in Treatment of Emulsified Oil Wastewater

LYU Dong-wei¹, LIU Qian-liang², ZHANG Tao³, MA Jun¹

(1. State Key Laboratory of Urban Water Resource and Environment, School of Environment, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China; 2. School of Chemical and Environmental Engineering, Harbin University of Science and Technology, Harbin 150040, China; 3. Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China)

Abstract: Emulsified oil wastewater was treated by two types of ceramic membranes (TiO_2 and Al_2O_3) with equivalent membrane aperture, and the performance was investigated in terms of anti-fouling ability and permeated water quality. Basic reason of different filtration performance of the two membranes was revealed by analysis of membrane structure, hydrophilicity and membrane surface charge. The results showed that TiO_2 membrane had higher anti-fouling performance and COD rejection rate, which was due to its higher hydrophilicity, oppositely membrane surface electrical properties to emulsified oil wastewater and asymmetric membrane structure. On this basis, treatment of emulsified oil wastewater by TiO_2 ceramic membranes with different pore sizes was investigated. It was determined that the TiO_2 ceramic membrane with the molecular weight cut-off of 50 ku had the best treatment effect for emulsified oil wastewater. In this case, the membrane flux decreased slowly and the recovery rate was high with COD

rejection rate of 95%, where the oil was effectively removed from the wastewater and the effluent COD was less than 15 mg/L, which met the requirement of reinjection water standard.

Key words: emulsified oil wastewater; ultrafiltration; ceramic membrane; TiO_2 ; Al_2O_3 ; anti-fouling; rejection rate of COD

超滤膜技术是处理含油废水的有效方法,其分离过程中无需添加化学试剂,分离效率高、装置简单、操作方便、占地面积小,可以同时处理浮油、分散油和乳化油,既能回收浓缩油类,又可以使过滤水回用,在含油废水处理领域优势显著。相对于无机超滤膜,有机超滤膜处理含油废水的应用较早。然而,无机超滤膜所具有的耐化学腐蚀性、耐微生物侵蚀、机械强度高、使用寿命长等突出优点,使其能在一些条件极为恶劣的环境下长期稳定运行,因此在含油废水处理中更具优势^[1,2]。目前,应用较为广泛的有机膜之间的抗污染性能比较已经得到深入广泛的研究^[3,4],而关于无机陶瓷膜的抗污染性能及其与膜结构和性质之间的关系鲜有报道。为此,笔者选择两种应用最为广泛的陶瓷膜对乳化油废水进行处理,从抗污染能力和过滤液水质两个方面考察其过滤性能,并通过分析两种膜的结构、表面亲水性和表面电性揭示其不同过滤性能的原因。

1 试验部分

1.1 乳化油废水水质

试验用乳化油废水由阿拉伯-美国石油公司提供,其COD浓度为327 mg/L, pH值为5.93,油滴的Zeta电位为-39.3 mV、平均粒径尺寸为390 nm。其中,COD浓度通过密封消解-分光光度法测定,油滴的Zeta电位和平均粒径尺寸通过纳米粒度分析仪测定。乳化油中具有荧光特性的有机物含量通过三维荧光激发-发射光谱检测,样品在检测前用0.45 μm 滤膜过滤,检测器的激发和发射波长分别为200~600、211.44~620.81 nm。

1.2 试验用陶瓷膜

试验选择两种应用最广泛的圆盘陶瓷膜即Whatman Anopore陶瓷膜和TAMI陶瓷膜作为研究对象。Whatman Anopore陶瓷膜的活性层和支撑层材料均为 Al_2O_3 ,膜孔径为0.1 μm ,膜外径为47 mm,最大操作压力为0.4 MPa,水接触角为47.8°。TAMI陶瓷膜的活性层材料为 $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$,支撑层材料为 TiO_2 ,试验中选择了4种膜孔径,其中有3种膜的截留分子质量分别为5、50、150 ku,另一种膜的孔

径为0.14 μm ,膜外径均为47 mm,最大操作压力均为0.4 MPa,水接触角均为39.9°。

膜结构和组成表征:采用扫描电子显微镜-X射线能谱(SEM-EDX)对陶瓷膜的表面和断面形貌、膜孔结构以及元素组成进行表征和分析。

膜材料的性质表征:通过测量膜材料的接触角来判定膜的亲水性强弱。由于陶瓷膜的多孔性和较强的表面润湿性,导致水滴接触膜面后迅速浸润而无法进行拍照测量接触角。此外,接触角除了受亲水性影响外,还受样品表面粗糙度的影响^[5]。两种陶瓷膜显著不同的表面粗糙度很大程度上影响了接触角,无法客观比较膜自身的亲水性。鉴于此,笔者将陶瓷膜过滤层材料通过脉冲激光沉积技术(PLD)沉积到光滑的硅片上(粗糙度<0.5 nm),进而比较两种陶瓷膜的亲水性。水滴体积为 $(5.0 \pm 0.2) \mu\text{L}$,接触角测量10次求平均值(标准差值<2°)。陶瓷膜的表面电性通过SurPASS固体表面Zeta电位分析仪测得。

标准初始通量恢复率和COD截留率:陶瓷膜的瞬时渗透通量 J 通过式(1)计算得到。陶瓷膜的性能主要通过标准初始通量恢复率和COD截留率两个指标进行评价。标准初始通量恢复率 NIF_n 代表了经水力反冲后膜的水通量恢复程度,通过式(2)计算得到。COD截留率 R 由式(3)计算得到。

$$J = V / (A \times \Delta t) \quad (1)$$

其中: V 为过滤液的体积,L; A 为膜面积, m^2 ; Δt 为过滤时间,h。

$$\text{NIF}_n = J_n / J_0 \times 100\% \quad (2)$$

其中: J_n 代表每次水力反冲后膜的初始通量($n=1,2,3,4,5,6$); J_0 为陶瓷膜的最初纯水通量。

$$R = (1 - C_p / C_f) \times 100\% \quad (3)$$

其中: C_f 和 C_p 分别为乳化油原液和滤后液的COD浓度。

1.3 死端过滤装置及工艺流程

试验采用死端过滤装置,膜池直径为46 mm,有效膜面积为17.34 cm^2 。过滤过程在0.1 MPa的恒压条件下进行,每周过滤恒定体积的乳化油废水,

反冲压力为 0.2 MPa,反冲时间为 2 min,一次过滤和反冲为一个周期。试验装置如图 1 所示。

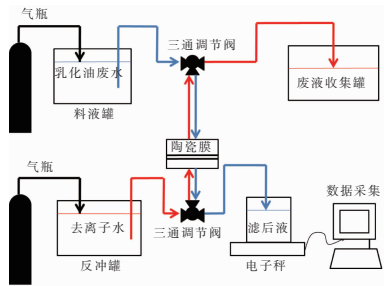


图1 恒压死端过滤工艺示意

Fig.1 Schematics of dead-end filtration at constant pressure

2 结果与讨论

2.1 陶瓷膜抗污染性能评价

试验中,两种陶瓷膜的膜通量都随着乳化油废水处理量的增加而下降[见图 2(a)],这是由于油滴污染物堵塞和吸附在膜孔和膜面所致。对比两种陶瓷膜的初始通量下降曲线[见图 2(b)]可知,随着过滤周期的增加,两种陶瓷膜均出现不同程度的不可逆污染。 TiO_2 陶瓷膜具有相对较高的膜通量恢复率,表明其具有更强的抗污染能力。

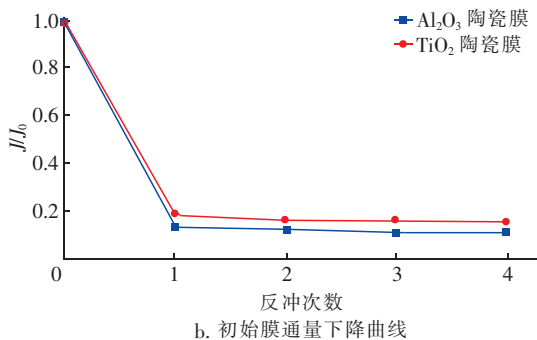
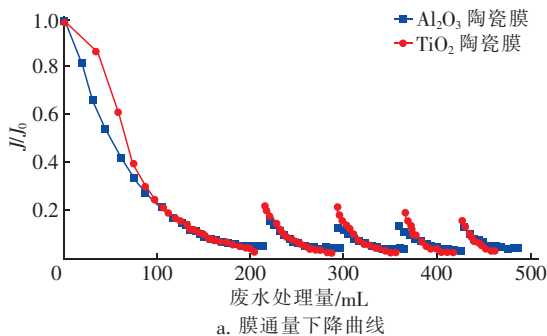


图2 两种陶瓷膜的通量和初始通量下降曲线

Fig.2 Normalized flux decline curves and initial flux decline curves of two membranes

两种膜不同的抗污染性能主要由以下两个原

因所致:① TiO_2 陶瓷膜相对于 Al_2O_3 陶瓷膜具有更高的亲水性,两者的水接触角分别为 39.9° 和 47.8° ,因此水分子更容易附着在 TiO_2 陶瓷膜表面进而减少油滴的吸附,提高了其抗污染性能^[6];②陶瓷膜与油滴之间的静电作用。在处理乳化油废水 (pH 值 = 5.93) 的过程中, TiO_2 陶瓷膜表面带负电 (见图 3),与处理的油滴表面电荷相同,因此膜面与油滴之间的静电排斥作用在一定程度上减小了膜污染程度。而 Al_2O_3 陶瓷膜与油滴电性相反,彼此之间产生的静电吸引可能加剧 Al_2O_3 陶瓷膜的污染。

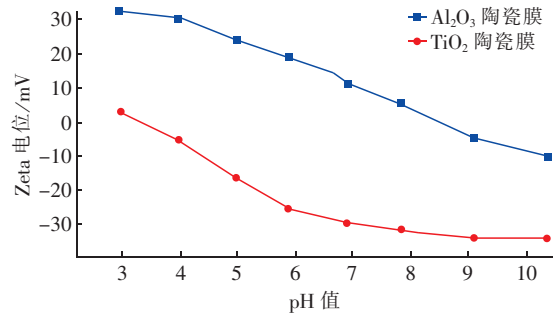


图3 不同 pH 值条件下两种陶瓷膜表面的 Zeta 电位

Fig.3 Zeta potential of two ceramic membranes at different pH values

2.2 陶瓷膜过滤前后水质分析

试验中,0.14 μm 的 TiO_2 陶瓷膜对乳化油废水中 COD 的截留率为 65.3%,明显高于 0.1 μm 的 Al_2O_3 陶瓷膜 (41.0%)。尽管 TiO_2 陶瓷膜具有相对较大的孔径,但其 COD 截留率却高于 Al_2O_3 陶瓷膜,这可能与 TiO_2 陶瓷膜的结构有关,如图 4 所示。

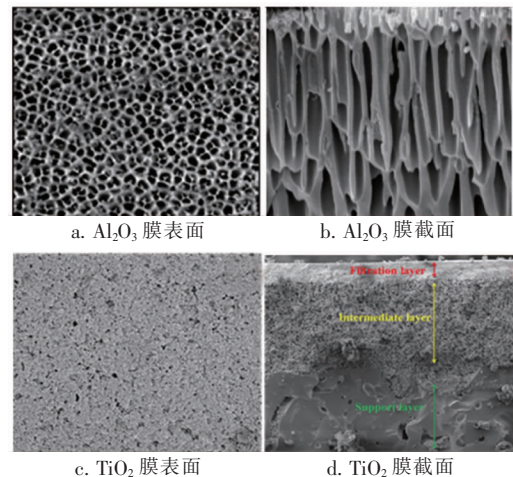


图4 Al_2O_3 陶瓷膜与 TiO_2 陶瓷膜的表面与截面电镜照片

Fig.4 SEM images of Al_2O_3 and TiO_2 ceramic membranes in surface and cross sections

由图4可知, TiO_2 陶瓷膜的多层不对称结构有助于提高其对乳化油的截留率; 相比之下, Al_2O_3 陶瓷膜具有均匀的直孔道结构, 导致部分乳化油可直接透过膜孔, 进而导致低的截留率。综合考虑膜通量恢复率和 COD 截留率, 选择具有不对称孔道结构的 TiO_2 陶瓷膜处理乳化油废水。

2.3 陶瓷膜孔径选择

经 $0.14\ \mu\text{m}$ 的 TiO_2 陶瓷膜过滤后, 滤液的 COD 浓度依然较高 ($114\ \text{mg/L}$), 不能满足回注要求。因此采用3种不同孔径(截留分子质量分别为5、50和150 ku)的 TiO_2 陶瓷膜处理乳化油废水, 以选择合适孔径的陶瓷膜。结果表明, 3种陶瓷膜在处理废水过程中膜通量都有不同程度的下降(见图5)。

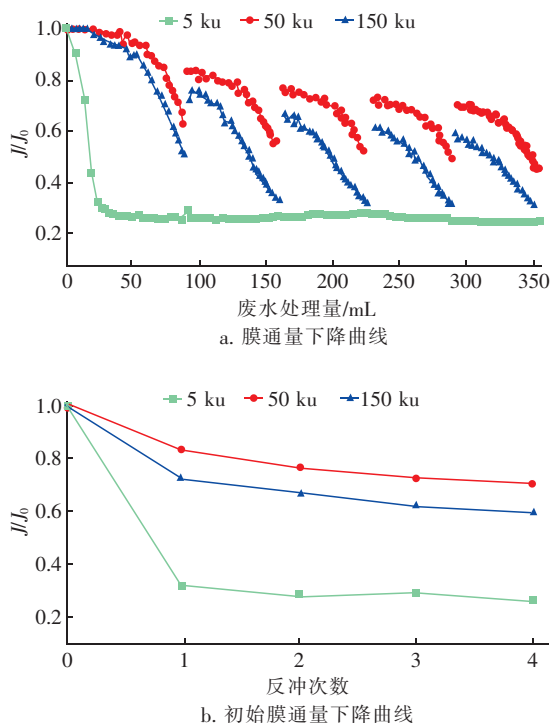


图5 不同孔径的 TiO_2 陶瓷膜的通量和初始通量下降曲线

Fig.5 Normalized flux decline curves and initial flux decline curves of TiO_2 ceramic membranes with different aperture

经过水力反冲后, 孔径较小的5 ku陶瓷膜的水通量基本没有恢复, 这可能是由于处理相同体积的乳化油, 其单位时间内处理量小, 因此运行时间较长, 膜面沉积的油滴颗粒经长时间的挤压作用产生形变, 油滴污染物可能被挤压到膜孔中, 同时反冲频率相对过低导致膜面污染层被压实、水力反冲难以去除。对比50 ku和150 ku陶瓷膜, 150 ku陶瓷膜具有更低的膜通量恢复率, 表明其具有更多的不可

逆污染, 这可能是由于其膜孔径相对较大, 油滴更容易进入到膜孔中、堵塞在孔道里, 反冲不易去除而引起不可逆污染。

测定不同孔径 TiO_2 陶瓷膜对乳化油废水的 COD 截留率, 结果表明, 经过5 ku陶瓷膜[纯水通量为 $39.8\ \text{L}/(\text{h} \cdot \text{m}^2)$]处理后, 过滤液的 COD 基本为零, COD 截留率 $>99\%$; 50 ku陶瓷膜[纯水通量为 $110\ \text{L}/(\text{h} \cdot \text{m}^2)$]的 COD 截留率依然较高, 为 95.6% , 过滤液的 COD 浓度为 $14\ \text{mg/L}$; 而150 ku和 $0.14\ \mu\text{m}$ 陶瓷膜[纯水通量分别为 304 、 $1357\ \text{L}/(\text{h} \cdot \text{m}^2)$]的 COD 截留率相对较低, 分别为 85.7% 和 65.3% , 过滤液 COD 浓度分别为 47 、 $114\ \text{mg/L}$ 。

对乳化油废水中的荧光性有机物进行三维荧光光谱(FEEM)分析, 结果表明, 其荧光性有机物主要分为两大类, 第一类为芳香类衍生物, 具有两个相邻的主峰(Ex/Em 分别为 $215/297\ \text{nm}$ 和 $225/337\ \text{nm}$); 第二类为腐殖酸类有机物, 具有相对较弱的峰值(Ex/Em 为 $250/450\ \text{nm}$)^[7]。经过 TiO_2 陶瓷膜过滤后, 大部分有机物被有效去除, 检测结果与 COD 截留率结果一致。

50 ku的 TiO_2 陶瓷膜具有相对较高的水通量以及较高的膜通量恢复率和 COD 截留率, 可以有效去除废水中的乳化油, 滤后水水质满足回用标准。综合考虑以上因素, 采用50 ku的 TiO_2 陶瓷膜处理乳化油废水具有明显优势, 可用于实际工程中。

3 结论

① 处理乳化油废水时, TiO_2 陶瓷膜比 Al_2O_3 陶瓷膜具有更高的抗污染能力, 这主要是由于 TiO_2 陶瓷膜具有更高的膜面亲水性, 而且其表面电性与油滴电性相同, 会产生静电排斥作用。另外, TiO_2 陶瓷膜比 Al_2O_3 陶瓷膜具有更高的 COD 截留率, 这主要是因为其具有不对称的膜孔结构。

② 截留分子质量为50 ku的 TiO_2 陶瓷膜具有相对较高的水通量、通量恢复率和 COD 截留率 ($>95\%$), 滤液 COD $<15\ \text{mg/L}$, 满足回用水水质标准, 适用于乳化油废水处理的实际工程中。

参考文献:

- [1] Yang Y, Wang H, Li J, et al. Novel functionalized nano- TiO_2 loading electrocatalytic membrane for oily wastewater treatment[J]. Environ Sci Technol, 2012, 46(12): 6815-6821.

- [2] Gourgouillon D, Schrive L, Sarrade S, *et al.* An environmentally friendly process for the regeneration of used oils [J]. *Environ Sci Technol*, 2000, 34(16): 3469 – 3473.
- [3] Karimnezhad H, Rajabi L, Salehi E, *et al.* Novel nanocomposite Kevlar fabric membranes: Fabrication characterization, and performance in oil/water separation [J]. *Appl Surf Sci*, 2014, 293(3): 275 – 286.
- [4] Mansourizadeh A, Azad A J. Preparation of blend polyethersulfone/cellulose acetate/polyethylene glycol asymmetric membranes for oil-water separation [J]. *J Polym Res*, 2014. DOI:10.1007/s10965-014-0375-x.
- [5] Yoshimitsu Z, Nakajima A, Watanabe T, *et al.* Effects of surface structure on the hydrophobicity and sliding behavior of water droplets [J]. *Langmuir*, 2002, 18(15): 5818 – 5822.
- [6] Jung Y C, Bhushan B. Wetting behavior of water and oil droplets in three-phase interfaces for hydrophobicity/philicity and oleophobicity/philicity [J]. *Langmuir*, 2009, 25(24): 14165 – 14173.
- [7] Chen W, Westerhoff P, Leenheer J A, *et al.* Fluorescence

excitation-emission matrix regional integration to quantify spectra for dissolved organic matter [J]. *Environ Sci Technol*, 2003, 37(24): 5701 – 5710.



作者简介:吕东伟(1986 –), 男, 黑龙江哈尔滨人, 博士, 讲师, 主要研究方向为膜技术应用。

E – mail: lvdongwei126@126.com

收稿日期: 2017 – 10 – 08

(上接第110页)

59 – 61.

Meng Tao, Liu Jie, Yang Chao, *et al.* Application of MBBR process in upgrading and reconstruction of Licunhe WWTP in Qingdao City [J]. *China Water & Wastewater*, 2013, 29(2): 59 – 61 (in Chinese).

- [4] 杨淑萍. 污水处理厂运行温度对污水处理效果的影响 [J]. *现代农业科技*, 2012, (10): 274 – 275, 280.

Yang Shuping. Influence of operation temperature on sewage treatment effect in sewage treatment plant [J]. *Modern Agricultural Sciences and Technology*, 2012, (10): 274 – 275, 280 (in Chinese).

- [5] 刘如玲, 宋美芹. 城市污水处理厂升级改造工程设计与运行效果 [J]. *海洋湖沼通报*, 2015, (1): 134 – 140.
- Liu Ruling, Song Meiqin. Design and operational effect of the upgrading project of the WWTP in Qingdao [J]. *Transactions of Oceanology and Limnology*, 2015, (1): 134 – 140 (in Chinese).

- [6] 白晓慧. 利用好氧颗粒污泥实现同步硝化反硝化 [J]. *中国给水排水*, 2002, 18(2): 26 – 28.

Bai Xiaohui. Application of aerobic granular sludge for simultaneous nitrification and denitrification [J]. *China Water & Wastewater*, 2002, 18(2): 26 – 28 (in Chinese).

- [7] 吕其军, 施永生. 同步硝化反硝化脱氮技术 [J]. *昆明*

理工大学学报:理工版, 2003, 28(6): 91 – 95.

Lv Qijun, Shi Yongsheng. Simultaneous nitrification and denitrification technology [J]. *Journal of Kunming University of Science and Technology: Science and Technology*, 2003, 28(6): 91 – 95 (in Chinese).



作者简介:吴迪(1985 –), 男, 黑龙江伊春人, 博士, 高级工程师, 主要从事水环境恢复理论与技术研究、自养脱氮及 MBBR 工艺研发等工作。

E – mail: hitwudi@126.com

收稿日期: 2018 – 01 – 17