

表面改性纳米氧化铝亲水共混膜制备及其水处理效能

王启明^{1,2}, 刘建伟^{1,2}, 于水利^{1,2}

(1. 同济大学环境科学与工程学院 污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海 200092; 2. 上海污染控制与生态安全研究院, 上海 200092)

摘 要: 经低温等离子体处理后,在纳米氧化铝(Al_2O_3)表面接枝甲基丙烯酸-2-羟乙酯(HEMA)或其聚合物,制备了 Al_2O_3 -g-HEMA 纳米复合颗粒。采用纳米 Al_2O_3 及 Al_2O_3 -g-HEMA 纳米复合颗粒分别与聚偏氟乙烯(PVDF)共混,制备了 PVDF/ Al_2O_3 膜和 PVDF/ Al_2O_3 -g-HEMA 膜,并与未改性 PVDF 膜进行比较。考察了改性纳米 Al_2O_3 表面的接枝情况和平均粒径,以及上述 3 种超滤膜处理聚驱采油废水的通量、出水水质及膜污染情况。结果表明,经表面改性的纳米 Al_2O_3 ,其颗粒团聚得到良好控制,平均粒径大幅下降。PVDF/ Al_2O_3 膜和 PVDF/ Al_2O_3 -g-HEMA 膜的亲水性、纯水通量、处理聚驱采油废水的运行通量及清洗后通量恢复率均大幅提高。3 种膜对聚丙烯酰胺、油类和 TOC 均有良好的去除效果,且共混改性不影响膜对大分子物质的去除。以 PVDF/ Al_2O_3 -g-HEMA 纳米复合颗粒作为添加剂制备的共混膜,其通量、去除效果和抗污染能力等综合性能最佳,是深度处理聚驱采油废水的理想膜材料。

关键词: 超滤膜; 表面改性纳米氧化铝; 聚驱采油废水; 低温等离子体

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2019)07-0008-07

Preparation of Hydrophilic Mixed Matrix Membrane Blended with Surface Modified Alumina Nanoparticles and Its Water Treatment Efficiency

WANG Qi-ming^{1,2}, LIU Jian-wei^{1,2}, YU Shui-li^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, School of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China; 2. Shanghai Institute of Pollution Control and Ecological Security, Shanghai 200092, China)

Abstract: Al_2O_3 -g-HEMA nanocomposites were prepared by grafting HEMA or its polymers onto the surface of alumina nanoparticles through low temperature plasma. Two kinds of modified PVDF ultrafiltration membranes were prepared by blending alumina nanoparticles or surface modified alumina nanoparticles in the membrane matrix. The raw PVDF ultrafiltration membrane without nanoparticles were set as the control group. The graft efficiency and the extent of reduction on nanoparticle agglomeration was evaluated. The change of flux, permeate quality and membrane fouling of the prepared membranes were also investigated when applied in polymer flooding wastewater treatment. Results showed that a good graft effect had been achieved. The surface modified alumina nanoparticles had a significant drop on the average particle diameter, which meant an evident decrease on the nanoparticle agglomeration. The

hydrophilicity and pure water flux of PVDF/ Al_2O_3 mixed matrix membranes and PVDF/ Al_2O_3 -g-HEMA mixed matrix membranes were significantly higher. Meanwhile, the operation flux and the recovery ratio after physical cleaning were enhanced in treating polymer flooding wastewater. All the modified membranes prepared shared similarly good performance in the treatment of polymer flooding wastewater compared to the control group. Analysis and comparison on the molecular weight of contaminants in the influent and effluent proved an unaltered removal efficiency of macromolecule for the modified membranes. PVDF membranes blended with Al_2O_3 -g-HEMA nanocomposites shows best comprehensive performance in flux, rejection ability and anti-fouling property. It is a superior membrane material in advanced treatment of polymer flooding wastewater.

Key words: ultrafiltration membrane; surface modified alumina nanoparticle; polymer flooding wastewater; low temperature plasma

聚驱采油技术的应用在提升原油采收率的同时,也产生了大量的含油废水^[1]。这类废水具有高聚合物含量、高矿化度、难生物降解的特点^[2-3];传统的混凝、沉淀、过滤处理工艺难以满足其排放和回注要求,新工艺的研发成为聚驱采油废水处理急需解决的课题^[3]。近年来,以超滤、纳滤、反渗透和电渗析为代表的膜法水处理技术因其高效性和可靠性备受关注,在聚驱采油废水的净化中逐步得到应用^[4-6]。其中,超滤能够有效截留悬浮物、乳化油和大分子有机物,通常作为纳滤和电渗析的预处理工艺;其出水也可以直接作为回注水,是处理聚驱采油废水的理想技术。

对大庆油田某污水联合站水质的长期监测表明,经过混凝、沉淀、过滤的常规处理后,水中阴离子聚丙烯酰胺(APAM)和油类等污染物含量仍然很高^[2]。对该水进行深度处理时,超滤膜表面会形成滤饼层,孔道内壁迅速吸附污染物,导致传质阻力加大,膜通量大幅减小。针对超滤膜的污染问题,当前研究主要集中于工艺参数优化和新材料开发两个方面。李文国等^[7]提出要根据原水水质选择前处理的方式和优化药剂投加量,同时设计合理的产水通量和运行周期,从而提高膜组件的使用寿命。王彪等^[8]通过优化酸碱清洗液配方将污水厂管式PVDF超滤膜的通量恢复率提升至96.6%。Lu等人^[9]采用纳米 Al_2O_3 对聚偏氟乙烯膜进行亲水共混改性,结果膜的通量、抗污染性和强度均得到了提高。与工艺参数优化相比,对膜材料的改性能够降低膜对污染物的吸附作用,从根本上减缓膜的污染速率。不过,无机-有机共混膜存在着无机纳米颗粒易团聚、不稳定等问题,导致对膜的改性效果不理想。纳

米 Al_2O_3 是一种常见的用于疏水性膜材料共混亲水改性的无机添加剂,表面富含羟基,易于对其进一步改性。将纳米 Al_2O_3 表面接枝亲水有机基团,可使其在制膜溶剂中团聚程度降低、颗粒稳定性增强,同时亲水性可进一步提高。

笔者拟采用不进行改性的纳米 Al_2O_3 及通过低温等离子体在表面接枝亲水有机物甲基丙烯酸-2-羟乙酯(HEMA)或其聚合物的纳米 Al_2O_3 作为添加剂,制备PVDF/ Al_2O_3 及PVDF/ Al_2O_3 -g-HEMA共混膜,并以未进行共混改性的PVDF超滤膜作为对照,研究纳米 Al_2O_3 表面改性对纳米颗粒团聚的控制效果,并考察上述3种膜对聚驱采油废水中污染物的去除效果、污染速率及通量恢复率,为开发适用于聚驱采油废水深度处理的新型膜材料提供支持。

1 材料与方法

1.1 试剂与原料

聚偏氟乙烯(PVDF),N,N-二甲基乙酰胺(DMAc),聚乙烯吡咯烷酮(PVP),纳米 Al_2O_3 (10 nm),甲基丙烯酸-2-羟乙酯(HEMA)。

1.2 纳米复合颗粒的制备及表征

将HEMA和纳米 Al_2O_3 以0.6 mL/1.0 g的比例混合,充分研磨后放入等离子体反应器(见图1),反应器密闭后启动真空泵抽吸5 min,通入氩气并启动磁力搅拌器,启动13.56 MHz的射频功率源,调节放电功率为10 W,处理30 min。

等离子体接枝处理完毕的纳米复合颗粒上附着有未接枝的聚合物杂质,因此,将产物以200 mg/10 mL的比例放入甲醇中振荡清洗5 min,离心分离后再以相同比例放入丙酮中振荡清洗5 min,在60℃鼓风干燥箱中蒸干,获得 Al_2O_3 -g-HEMA纳米复合

颗粒。有机物与纳米 Al_2O_3 的接枝效果由 Nicolet 5700 傅里叶红外光谱检测验证,接枝量通过热重分析计算确定,纳米颗粒粒径由 Zeta 电位仪测定。

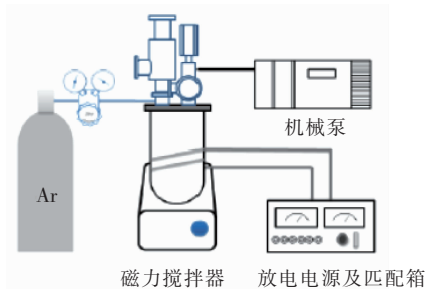


图1 低温等离子体系统示意

Fig.1 Schematic diagram of the low temperature plasma system

1.3 共混膜的制备

采用非溶剂致相转化法制备共混超滤膜。称取适量 PVP(2%) 和共混纳米颗粒(2% PVDF),加入 DMAc(79%) 溶剂中,超声处理 60 min 获得均一稳定的悬浊液。将悬浊液与 PVDF 粉末(19%)混合,置于 50 °C 恒温水浴锅中搅拌 24 h。所制备的铸膜液在室温下静置 24 h 脱泡。随后,在室温、湿度为 45% ~ 55% 的条件下,使用自动涂膜机在玻璃板上均匀涂覆厚度为 250 μm 的液膜,放入 10% 乙醇水溶液中充分相转化后转入去离子水中浸泡,以备后续膜性能和水处理性能表征。共制备了添加纳米 Al_2O_3 颗粒或 Al_2O_3 -g-HEMA 纳米复合颗粒的两种 PVDF 超滤膜,分别命名为 PVDF-A 和 PVDF-A-H。未改性 PVDF 超滤膜命名为 PVDF-R。

1.4 超滤膜的表征

纯水通量测试同水处理性能测试装置,见图2。接触角采用影像分析接触角测量仪测定,膜孔径测量由 CFP-1500 孔径分析仪完成。

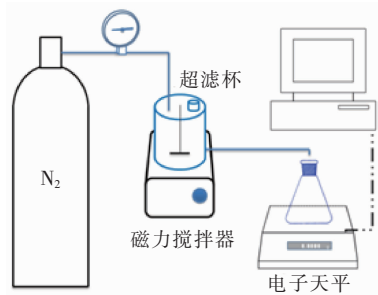


图2 超滤试验装置示意

Fig.2 Schematic diagram of the ultrafiltration system

1.5 超滤膜水处理性能测试

1.5.1 试验装置

超滤试验采用死端过滤装置(见图2),超滤所需的跨膜压差由氮气瓶提供,出水收集在锥形瓶中,其质量变化由电子天平实时记录,并通过数据线传输至电脑。

1.5.2 原水水质

试验所用原水取自大庆油田某污水联合站,为二级沉降二级砂滤处理工艺处理后的出水,其油类、悬浮物、APAM、TOC 含量分别为 3.43 ~ 4.45、7.9 ~ 15.1、283 ~ 456、98 ~ 221 mg/L,浊度为 15.2 ~ 23.9 NTU。

1.5.3 超滤试验

超滤膜在 0.15 MPa 的跨膜压差下预压 0.5 h 后,调节跨膜压差为 0.10 MPa,继续过滤纯水 20 min,后 10 min 为通量稳定区间,以该区间的平均通量为膜的纯水通量,记为 J_0 。随后用试验原水替换超滤杯中的纯水,跨膜压差仍设定为 0.10 MPa,进行聚驱采油废水的超滤试验。为减少浓差极化的影响,超滤杯内采用磁力搅拌,转速为 100 r/min。过滤 80 min 后中止试验,清空超滤杯,进行超滤膜的物理清洗。以超纯水为清洗液,搅拌转速为 500 r/min,搅拌时间为 10 min。清洗结束后,在 0.10 MPa 的跨膜压差下测定膜的纯水通量,记为 J_p 。超滤膜的通量恢复率由 J_p 除以 J_0 得到。试验共做两轮循环。

1.5.4 出水水质分析

出水 APAM 含量采用淀粉-碘化镉显色法测定;含油量采用紫外分光光度法测定;出水污染物分子质量通过岛津凝胶渗透色谱仪测定。

2 结果与讨论

2.1 Al_2O_3 -g-HEMA 纳米复合颗粒的表征

2.1.1 红外光谱分析

图3为纳米 Al_2O_3 和经低温等离子体表面改性后的 Al_2O_3 -g-HEMA 纳米复合颗粒的红外光谱图。3500 cm^{-1} 处为羟基的伸缩振动峰,表明 Al_2O_3 颗粒表面含有丰富的羟基。纳米 Al_2O_3 表面吸收水分子造成的弯曲振动峰出现在 1387 cm^{-1} 和 1629 cm^{-1} 两处。可以注意到, Al_2O_3 -g-HEMA 纳米复合颗粒的红外谱图上出现了一些新峰,1168 和 1242 cm^{-1} 处为 C—O—C 不对称伸缩振动峰,1726 cm^{-1} 和 2955 cm^{-1} 处则分别出现了 C=O 伸缩振动峰和 C—H

伸缩振动峰^[10]。改性前后纳米 Al_2O_3 颗粒红外谱图的差异,表明了有机物在纳米 Al_2O_3 表面已有效接枝。

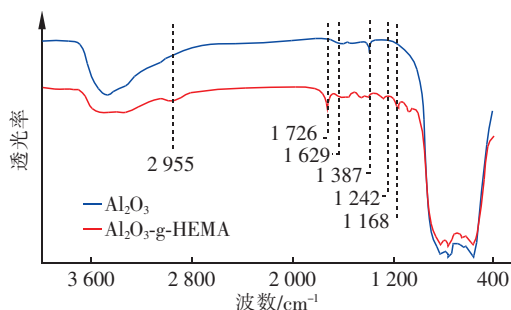


图3 纳米 Al_2O_3 和表面改性纳米 Al_2O_3 的红外光谱分析

Fig.3 FTIR spectra of the raw and surface modified Al_2O_3 nanoparticles

2.1.2 热重分析

在对纳米 Al_2O_3 的热失重分析中,310℃以下, Al_2O_3 -g-HEMA 纳米复合颗粒的热失重量小于未改性纳米 Al_2O_3 (见图4)。根据 Abboud 等^[11]的研究,纳米 Al_2O_3 表面水分子的物理脱附是其在400℃以下产生质量损失的主因,而化学脱水作用主要发生在400℃以上。经过低温等离子体处理的 Al_2O_3 -g-HEMA 纳米复合颗粒表面包裹了 HEMA 或其聚合物等有机物层,限制了纳米 Al_2O_3 表面水分子的脱附,故其起始热失重速率低于未改性纳米 Al_2O_3 。然而,在260℃左右, Al_2O_3 -g-HEMA 纳米复合颗粒的热失重速率由于表面有机物层的分解而迅速升高,至700℃时其热失重量达14.24%,除去纳米 Al_2O_3 的自身失重后可计算得 HEMA 及其聚合物的接枝量为5.99%。

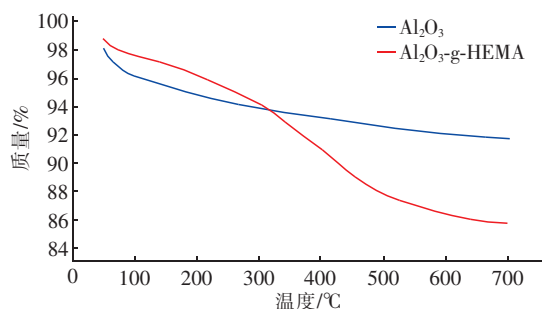


图4 纳米 Al_2O_3 和表面改性纳米 Al_2O_3 的热重分析

Fig.4 TGA curves of the raw and surface modified Al_2O_3 nanoparticles

2.1.3 粒径分析

图5反映了溶剂中纳米颗粒的粒径分布。纳米

Al_2O_3 原始粒径为10 nm,但其分散至溶剂中的实测平均粒径约为1217.6 nm,即纳米 Al_2O_3 在溶剂中产生了明显的团聚现象。经表面改性制备的 Al_2O_3 -g-HEMA 纳米复合颗粒的平均粒径降低至623.1 nm,表明了纳米 Al_2O_3 表面接枝有机基团后显著降低了颗粒团聚程度,为纳米颗粒在共混膜中发挥亲水改性作用奠定了良好的基础。

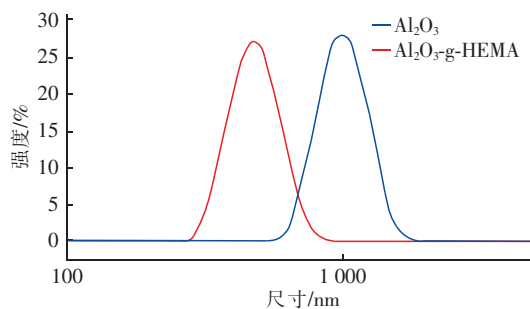


图5 纳米 Al_2O_3 和表面改性纳米 Al_2O_3 的粒径分布

Fig.5 Particle size distribution of the raw and surface modified Al_2O_3 nanoparticles

2.2 超滤膜表征

在PVDF膜中加入纳米 Al_2O_3 颗粒后对膜的性能产生了显著影响,如表1所示。与未进行共混改性的PVDF膜相比,加入纳米 Al_2O_3 的PVDF-A膜的纯水通量提高了60.9%,接触角降至73.4°,孔隙率提高至52.1%。纳米 Al_2O_3 的添加能够提高共混膜的亲水性和孔隙率进而使其纯水通量增加。在纳米 Al_2O_3 接枝亲水性的HEMA后,共混膜的亲水性和孔隙率进一步提高,通量增加至177 L/(m²·h)。两种改性超滤膜的孔隙率均增大,这是由于亲水性物质的掺混会提高相分离过程中溶剂和非溶剂之间的交换速率,增加聚合物链之间的容积率,导致共混膜中产生更多膜孔^[12]。根据上限平衡理论,水通量增加后膜对污染物的去除率一般会降低,故对两种改性膜的实际水处理效果需给予重点关注^[13]。

表1 膜性能参数

Tab.1 The parameters of the membranes

项 目	通量/(L·m ⁻² ·h ⁻¹)	接触角/(°)	平均孔径/nm	孔隙率/%
PVDF-A	148	73.4	36.8±2.4	52.1
PVDF-A-H	177	69.8	38.9±1.0	57.8
PVDF-R	98	83.2	35.1±1.7	46.9

2.3 超滤膜的水处理性能

2.3.1 运行通量与抗污染性能

两轮过滤-清洗过程的通量曲线如图6所示。

在加入聚驱采油废水后,膜孔被污染物逐渐堵塞,膜通量均呈现出快速、大幅下降。约 20 min 后,随凝胶状滤饼层成型,3 种膜的通量趋于稳定,PVDF-A-H 膜的通量最大,为 $49.8 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,而 PVDF-R 膜的通量最小,仅为 $27.3 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。经过物理清洗后的第 2 轮原水过滤,3 组膜的通量仍呈现出与第 1 轮相似的变化规律,但膜通量下降更快且稳定时的通量更低。

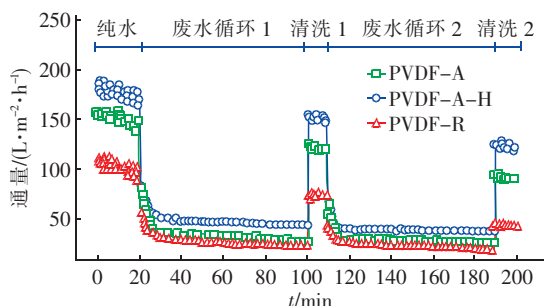


图6 通量衰减曲线

Fig. 6 Flux decline curves of the membranes

表 2 反映了两轮物理清洗的通量恢复率。两种亲水改性的膜在两轮清洗中,通量恢复率均明显高于未改性 PVDF 膜。此外,3 种膜的第 2 轮物理清洗效果都有所降低,但亲水改性膜的降低程度低于未改性 PVDF 膜。亲水性最好的 PVDF-A-H 膜在两轮循环的原水超滤试验中都表现出最高的通量和通量恢复率。以上分析表明,除了孔隙率对初始通量的影响外,膜亲水性与超滤膜在处理聚驱采油废水过程中的运行通量和抗污染性能密切相关。亲水界面与水分子之间有强烈的吸引力,水滴能够快速铺展,一方面促进了水分子通过膜孔,另一方面使疏水物质如聚驱采油废水中的乳化油等,难以吸附、堆积在膜和孔道表面,提高了膜的抗污染性能,在单一水力清洗的条件下可以达到更高的通量恢复率。

表 2 超滤膜清洗后的通量恢复率

Tab. 2 Flux recovery ratio of the membranes after cleaning

项 目	通量/ $(\text{L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1})$			通量恢复率/%	
	J_0	J_{p1}	J_{p2}	清洗 1	清洗 2
PVDF-A	148	123.5	91.7	83.4	74.2
PVDF-A-H	177	152.6	123.0	86.2	80.6
PVDF-R	98	72.8	43.9	74.3	60.3

2.3.2 对污染物的分离性能

3 种膜对聚驱采油废水中的主要污染物都有良好的去除效果,其中,对 APAM 的去除率最高,均可达到 94% 以上,在进水浓度为 396 mg/L 的条件下,

PVDF-R、PVDF-A、PVDF-A-H 膜出水浓度分别降至 19 、 20 、 23 mg/L 。APAM 是一种大分子有机物,在原水中由于黏度较高,分子间交联作用明显,其分子体积进一步增大,超滤过程很容易将其去除。

在进水油类物质含量为 3.86 mg/L 的条件下,经 3 种膜处理后分别降至 0.75 、 0.83 、 0.8 mg/L ,去除率均超过了 78%。由于原水为砂滤出水,悬浮态的油滴已经被去除,故膜分离截留的油类物质主要为尺度较大的乳化油。此外也有研究认为,原水中的 APAM 聚合物长链会包裹油类物质,随 APAM 一起被截留^[14]。另外,未改性 PVDF 膜对油类的去除率稍高于两种亲水改性膜,说明部分油类物质的去除可能是通过膜基体吸附实现的^[15],而亲水膜对油类的吸附作用相对较低。3 种膜对 TOC 的去除效果相近,在进水浓度为 199.3 mg/L 的条件下,出水 TOC 分别为 35.99 、 37.64 、 37.07 mg/L ,去除率分别为 81.9%、81.1% 和 81.4%,较高的 TOC 去除率也表明了原水中的有机污染物已被大量截留。

通过 3 种超滤膜的出水水质可以发现,处理聚驱采油废水过程中,亲水改性膜在运行通量、通量恢复率大幅提高的情况下,对 APAM 及油类等主要污染物的截留效果并没有下降,显示出亲水改性超滤膜在运行通量和出水水质上的良好平衡。

2.3.3 出水污染物的分子质量分布

原水中的污染物分子质量分布区间非常宽,其中约 65% 的污染物的分子质量集中在 10 ku 以下,同时也有 10% 的污染物分子质量大于 500 ku (见图 7)。3 种膜的出水污染物分子质量的分布非常相似,分子质量大于 500 ku 的污染物已被全部去除,同时,84%~86% 的污染物分子质量都在 10 ku 以下,这说明了原水中的大分子污染物被截留在了膜表面和膜孔内部。出水中低分子质量污染物的比例明显提高,表明超滤膜对小分子有机物的去除效果一般,因此出水中的剩余 TOC 多来源于小分子有机物,如可溶性油类等。根据超滤的机械筛分原理,小分子有机物难以被超滤范围内的膜孔直接滤出,主要是通过大分子有机物在膜表面堆积形成的滤饼层的截留作用去除。另外,污染物进入膜孔后会导致实际孔径变小,膜的筛分能力得到一定程度的提高,对中小分子质量有机物的去除效果也同时加强^[16]。出水污染物分子质量分布试验结果表明,在膜孔径基本一致的情况下,亲水改性膜在处理聚驱采油废

水时,具有与未改性 PVDF 膜非常接近的去除特性,在实现高过滤通量的同时,不影响对大分子污染物的去除效果。

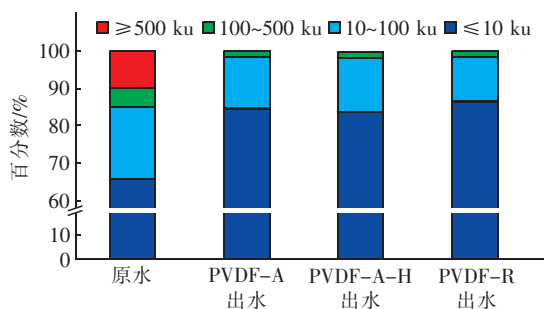


图7 水样中污染物的分子质量分布

Fig.7 Molecular weight distribution of contaminants in the water samples

3 结论

① 纳米 Al_2O_3 颗粒经低温等离子体处理后,其表面有效接枝了 HEMA 或其聚合物,明显减轻了纳米颗粒团聚的程度。

② 相比未改性 PVDF 超滤膜,经过亲水改性的 PVDF 超滤膜被用于聚驱采油废水处理时可以显著提高膜的运行通量。

③ 亲水改性膜对疏水性污染物具有一定的排斥性,污染物不易堵塞膜孔。因此,单一物理清洗条件下,亲水膜的通量恢复率较高,抗污染性能较好。

④ 改性后的超滤膜与未改性膜对聚驱采油废水具有相似的处理效果,可实现对 APAM、油等的高效去除。

⑤ 利用低温等离子体将 HEMA 或其聚合物接枝到纳米 Al_2O_3 颗粒表面,并以其作为添加剂所制得的 PVDF/ Al_2O_3 -g-HEMA 膜相对其他两种膜具有更强的亲水性、更高的通量和清洗通量恢复率,是一种理想的适用于聚驱采油废水深度处理的高亲水性 PVDF 超滤膜。

参考文献:

- [1] 郭海成,肖蓝,于水利. 原油乳化液对阴离子交换膜的污染特征[J]. 中国给水排水,2014,30(13):37-41.
- Guo Haicheng, Xiao Lan, Yu Shuili. Characterization of anion exchange membrane fouling by oil emulsion[J]. China Water & Wastewater, 2014, 30(13): 37-41 (in Chinese).
- [2] 徐俊,贾凌志,孙勇,等. 改性聚偏氟乙烯超滤膜深度

处理采油污水[J]. 中国给水排水,2010,26(1):74-76.

Xu Jun, Jia Lingzhi, Sun Yong, *et al.* Advanced treatment of oilfield produced wastewater by modified polyvinylidene fluoride ultrafiltration membrane [J]. China Water & Wastewater, 2010, 26(1): 74-76 (in Chinese).

- [3] 孙欣,王鹏,赵姗姗. 混凝-超滤处理聚驱采油废水工艺研究[J]. 哈尔滨商业大学学报:自然科学版, 2013, 29(2): 176-179.

Sun Xin, Wang Peng, Zhao Shanshan. Study on coagulation-ultrafiltration technology for treatment of oilfield polymer flooding produced water[J]. Journal of Harbin University of Commerce: Natural Science Edition, 2013, 29(2): 176-179 (in Chinese).

- [4] Ahmadun F R, Pendashteh A, Abdullah L C, *et al.* Review of technologies for oil and gas produced water treatment[J]. J Hazard Mater, 2009, 170(2): 530-551.

- [5] Guo H, Xiao L, Yu S, *et al.* Analysis of anion exchange membrane fouling mechanism caused by anion polyacrylamide in electrodialysis [J]. Desalination, 2014, 346: 46-53.

- [6] Zhang R, Shi W, Yu S, *et al.* Influence of salts, anion polyacrylamide and crude oil on nanofiltration membrane fouling during desalination process of polymer flooding produced water[J]. Desalination, 2015, 373: 27-37.

- [7] 李文国,王乐译,张伟政,等. PVDF 膜污染控制及清洗方法探讨[J]. 水处理技术, 2014, 40(3): 91-93.

Li Wenguo, Wang Leyi, Zhang Weizheng, *et al.* PVDF membrane fouling control and cleaning method discussion [J]. Water Treatment Technology, 2014, 40(3): 91-93 (in Chinese).

- [8] 王彪,王志明,徐卫华,等. 管式超滤膜处理油田采出水过程中膜污染分析及对策[J]. 水处理技术, 2010, 36(6): 50-53.

Wang Biao, Wang Zhiming, Xu Weihua, *et al.* Analysis and countermeasures of membrane fouling in the process of dealing with the oilfield produced water by using pipe ultrafiltration membrane [J]. Water Treatment Technology, 2010, 36(6): 50-53 (in Chinese).

- [9] Lu Y, Yu S L, Chai B X, *et al.* Effect of nano-sized Al_2O_3 -particle addition on PVDF ultrafiltration membrane performance[J]. J Membr Sci, 2006, 276(1): 162-167.

- [10] Zhang G, Lu S, Zhang L, *et al.* Novel polysulfone hybrid

- ultrafiltration membrane prepared with TiO_2 -g-HEMA and its antifouling characteristics [J]. *J Membr Sci*, 2013, 436: 163 – 173.
- [11] Abboud M, Turner M, Duguet E, *et al.* PMMA-based composite materials with reactive ceramic fillers. Part 1: Chemical modification and characterisation of ceramic particles [J]. *J Mater Chem*, 1997, 7(8): 1527 – 1532.
- [12] Arthanareeswaran G, Thanikaivelan P. Fabrication of cellulose acetate-zirconia hybrid membranes for ultrafiltration applications: Performance, structure and fouling analysis [J]. *Sep Purif Technol*, 2010, 74(2): 230 – 235.
- [13] Park H B, Kamcev J, Robeson L M, *et al.* Maximizing the right stuff: The trade-off between membrane permeability and selectivity [J]. *Science*, 2017, 356(6343): 1138 – 1148.
- [14] Zhang B, Yu S, Zhu Y, *et al.* Application of a polytetrafluoroethylene (PTFE) flat membrane for the treatment of pre-treated ASP flooding produced water in a Daqing oilfield [J]. *RSC Adv*, 2016, 67(6): 62411 – 62419.
- [15] Vasanth D, Pugazhenth G, Uppaluri R. Cross-flow microfiltration of oil-in-water emulsions using low cost ceramic membranes [J]. *Desalination*, 2013, 320(11): 86 – 95.
- [16] Huang W, Chu H, Dong B. Characteristics of algogenic organic matter generated under different nutrient conditions and subsequent impact on microfiltration membrane fouling [J]. *Desalination*, 2012, 293: 104 – 111.



作者简介:王启明(1994 –),男,安徽合肥人,硕士研究生,主要研究方向为水处理膜材料制备。

E-mail: wqm_hello@126.com

收稿日期:2019-01-05

(上接第7页)

- Wang Changwen, Zhao Baihang, Li Jun, *et al.* Performance of ammonia adsorption by aerobic granular sludge [J]. *CIESC Journal*, 2014, 65(3): 942 – 947 (in Chinese).
- [14] 鲁磊, 信欣, 鲁航, 等. 连续流好氧颗粒污泥系统处理低 COD/N 实际生活污水的工艺优化 [J]. *环境科学*, 2015, 36(10): 3778 – 3785.
- Lu Lei, Xin Xin, Lu Hang, *et al.* Process optimization of aerobic granular sludge continuous-flow system for the treatment of low COD/N ratio sewage [J]. *Environmental Science*, 2015, 36(10): 3778 – 3785 (in Chinese).
- [15] 刘宏波, 杨昌柱, 濮文虹, 等. 进水氨氮浓度对好氧颗粒污泥的影响研究 [J]. *环境科学*, 2009, 30(7): 2030 – 2034.
- Liu Hongbo, Yang Changzhu, Pu Wenhong, *et al.* Effect of ammonia concentration on the characteristic of aerobic granular sludge [J]. *Environmental Science*, 2009, 30(7): 2030 – 2034 (in Chinese).
- [16] Zhang T, Shao M F, Ye L. 454 Pyrosequencing reveals bacterial diversity of activated sludge from 14 sewage treatment plants [J]. *ISME Journal*, 2012, 6(6): 1137 – 1147.
- [17] de Kreuk M K, van Loosdrecht M C M. Selection of slow growing organisms as a means for aerobic granular sludge stability [J]. *Water Sci Technol*, 2004, 49(11/12): 9 – 17.



作者简介:王佳伟(1976 –),男,浙江诸暨人,博士,教授级高工,主要从事污水处理厂的运行管理工作。

E-mail: wangjiawei@bdc.cn

收稿日期:2018-11-28