

用于焦化废水处理的 PVDF 基础膜 制备及表征

欧阳曙光, 王子侃, 苏晓丽, 蔡广夺, 姚俊艳, 朱光恒伟, 王 刚

(武汉科技大学化学工程与技术学院, 湖北 武汉 430081)

摘要:采用浸没沉淀相转化法制膜, 考察了聚合物(PVDF)质量分数和添加剂(LiCl/PVP)组成对废水处理用PVDF基础膜孔结构、孔隙率、COD截留率和水通量的影响。由综合评分法分析可得, 用于焦化废水处理的PVDF基础膜的最佳制备条件为15% PVDF/2.4% PVP/1.6% LiCl。在该条件下所制备的PVDF基础膜既能有效降低焦化二次沉淀池出水COD, 又能保证较高的水通量, 其COD截留率为77.3%, 纯水通量为383.75 L/m²·h。

关键词:膜处理技术; 膜结构; 焦化废水; COD含量

中图分类号: TQ319

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2015)09-0062-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2015.09.014

Preparation and characterization of PVDF membrane in treatment of coking waste water

OU YANG Shu-guang, WANG Zi-kan, SU Xiao-li, CAI Guang-duo, YAO Jun-yan, ZHU Guang-heng-wei, WANG Gang

(School of Chemical Engineer and Technology, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China)

Abstract: The PDVP membrane is prepared by immersion precipitation phase inversion method. The effects of PVDF content and additive (LiCl/PVP) composition on the structure, porosity and COD rejection rate of the PVDF membrane for coking waste water treatment are studied. The optimal preparation condition for PVDF membrane is 15% PVDF/2.4% PVP/1.6% LiCl. The PVDP membrane obtained under this condition can both reduce the content of COD in secondary sedimentation tank obviously and have high water flux. The pure water flux is 383.75 L/m² h and the COD rejection rate is 77.3%.

Key words: membrane treatment technology; membrane morphology; coking wastewater; content of COD

焦化废水是一种含有高浓度氨氮、酚氰等难降解污染物的复杂工业废水^[1]。焦化废水处理工艺包括预处理、二级生化处理和后续深度处理^[2-3]。目前国内大部分焦化企业废水处理工艺采用了较为经济的预处理和二级生化处理组合工艺, 生化处理段80%的采用A₂/O、A/O、A/O₂普通生化处理^[4-5], 但这种工艺很难对有些有害物质(氰化物、氨氮类)进行彻底降解, 处理后废水中COD_{Cr}仍在200 mg/L左右, 排放水达不到国家的排放标准^[6-7]。深度处理是为了使二级处理后废水达到排放标准而设计的工艺, 目前主要的深度处理技术有混凝沉淀、吸附法、固定化生物技术、高级氧化技术^[8]。在焦化废水处理工艺中加入深度处理后, 废水处理效果明显优于两级处理工艺, 但处理成本也将大大提高^[9]。因此, 开发高效率、低成本的焦化废水处理技术, 研究新的废水处理组合工艺是焦化废水处理的发展需求。

目前大部分焦化废水处理新技术虽然处理效率高, 但往往存在工艺设备要求较严格, 投资费用高,

对进水水质要求高, 产生二次污染等问题^[10-11]。膜技术是一种新型水处理方法, 具有效率高、能耗低的优点, 且膜制备技术已经基本成熟^[12]。膜技术在焦化废水深度处理段也有一定的应用, 张建国等^[13]将超滤纳滤结合处理可将废水中COD由180 mg/L降至50 mg/L, 使焦化废水达到排放标准。但膜技术在焦化废水处理领域还未得到推广, 其原因主要是膜的COD截留率高但其水通量比较小, 从而导致单位处理水量的投资成本和运行费用较高, 焦化企业难以承受。笔者通过浸没沉淀相转化法制膜, 研究PVDF质量分数和添加剂组成对膜焦化废水处理性质的影响。以焦化厂二次沉淀池出水作为COD截留率检测的原水, 考察PVDF膜对焦化废水处理的效果, 为PVDF膜应用于焦化废水处理提供初步的理论基础。

1 实验部分

1.1 实验材料及仪器

聚偏氟乙烯(PVDF), 上海三爱富新材料股份

有限公司生产,密度为 1.78 g/cm^3 ; *N,N*-二甲基乙酰胺 (DMAc); 聚乙烯吡咯烷酮 (PVP) 和氯化锂。真空干燥箱 (DZF6050); 超高分辨场发射扫描电子显微镜 (Nova 400 Nano SEM); 集热式恒温加热磁力搅拌器 (DF-101S); 通量测试仪, 自制。

1.2 实验设计

以聚合物质量分数和添加剂组成为变化量, 设计实验配比, 如表 1 所示。

表 1 实验配比设计

膜编号	1	2	3	4	5	6	7	8	9
$w(\text{PVDF})/\%$	15	17	19	15	17	19	15	17	19
添加剂	A	A	A	B	B	B	C	C	C

注: A— $m(\text{LiCl})/m(\text{PVP}) = 0$, B— $m(\text{LiCl})/m(\text{PVP}) = 1/4$, C— $m(\text{LiCl})/m(\text{PVP}) = 2/3$ 。

1.3 实验过程

1.3.1 膜制备

按照表 1 所示的实验配比进行实验, 反应物在 75°C 油浴中加热搅拌, 至铸膜液呈澄清透亮液体, 放入真空干燥箱中进行脱气泡处理。脱泡后在干净的玻璃板上进行刮膜, 将膜放入 45°C 去离子水凝固浴中 $3 \sim 5 \text{ min}$, 待膜固化成型后, 取出放入去离子水中洗涤, 之后换水浸泡 24 h , 完全去除膜孔中残留的溶剂。将浸泡后的膜在室温下晾干备用。

1.3.2 膜结构性质测试

用扫描电子显微镜拍摄膜表面和膜断面电镜图, 断面结构拍摄前需放入液氮中淬断后喷金拍摄。孔隙率的测试用干湿膜重法测试^[14], 每组测 3 次取平均值。孔隙率计算公式为:

$$\varepsilon = [(W_w - W_d)/\rho_w] / [(W_w - W_d)/\rho_w + W_d/\rho_m] \quad (1)$$

其中, W_w 为湿膜质量, kg; W_d 为干膜质量, kg; ρ_w 为水密度, 0.998 kg/m^3 ; ρ_m 为膜密度, 1.78 kg/m^3 。

膜表面孔径和孔密度应用图像处理软件 Image-Pro Plus 对膜表面电镜图进行分析^[8]。

用自制膜通量测试仪测定膜分离性质, 如图 1 所示。采用通量测试仪, 在 0.12 MPa 下预压 15 min , 后在 0.1 MPa 进行实验, 膜纯水通量表达式为:

$$J = Q/(A \times t) \quad (2)$$

式中, Q 为渗透水量, L; A 为膜有效过滤面积, $2.83 \times 10^{-3} \text{ m}^2$; t 为过滤时间, 10 min 。

取某大型焦化厂二次沉淀池出水作为原水测试膜 COD 截留率, 检测原水 COD 含量为 M_0 (按照国标 GB 11914—1989), 透过膜的水中 COD 含量为 M_1 , COD 截留率计算式为:

$$R = [(M_0 - M_1)/M_0] \times 100\% \quad (3)$$

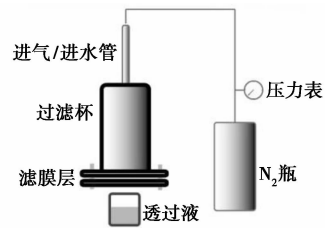


图 1 通量测试仪

2 结果分析与讨论

2.1 膜形貌结构的分析

膜表面及断面结构分别如图 2、图 3 所示。

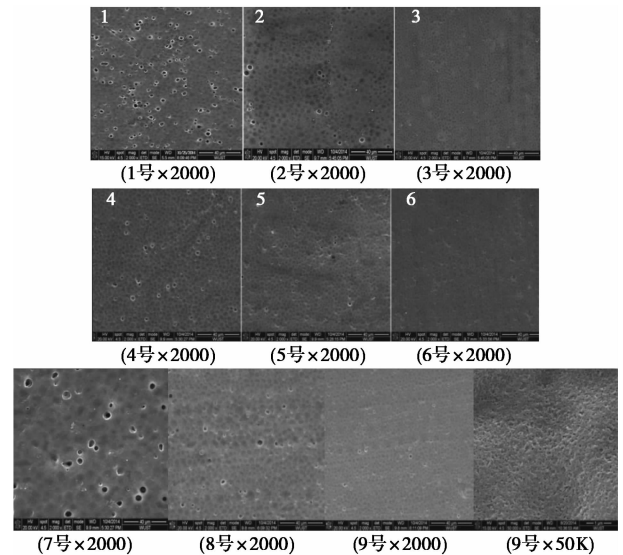


图 2 表面电镜图

由图 2 可看出, 1 号和 7 号膜表面孔最多, 膜表面孔随着 PVDF 质量分数的增加而减少。因为随着 PVDF 质量分数的增加, 铸膜液黏度变大, 降低了分相速率, 使得膜表面皮层增厚而孔隙减少。9 号膜表面在放大 2000 倍时开口孔非常少, 放大 5 万倍后可看到膜表面存在很多针状孔, 其平均孔径在 $0.03 \mu\text{m}$ 左右。表面孔隙多会增加水通量, 但同时会影响废水处理时对污染物的截留率。

由图 3 可知, 膜纵向主要由 3 部分组成: 海绵状疏松层、指状孔层、较薄皮层。当 PVDF 质量分数较低时皮层不明显, 指状孔延伸到底部且分布致密, 海绵状疏松层较厚; 随着 PVDF 质量分数增加, 皮层变厚, 指状孔分布变稀疏, 海绵状疏松层变薄。随着 LiCl/PVP 质量比的增加, 指状孔逐渐减少, 当 LiCl/PVP 质量比达到 $2/3$ (3 号、6 号、9 号) 时, 膜断面孔结构趋向于蜂窝状孔, 此现象在高 PVDF 质量分数下较为明显。蜂窝状孔的纵向贯通性比指状孔差,

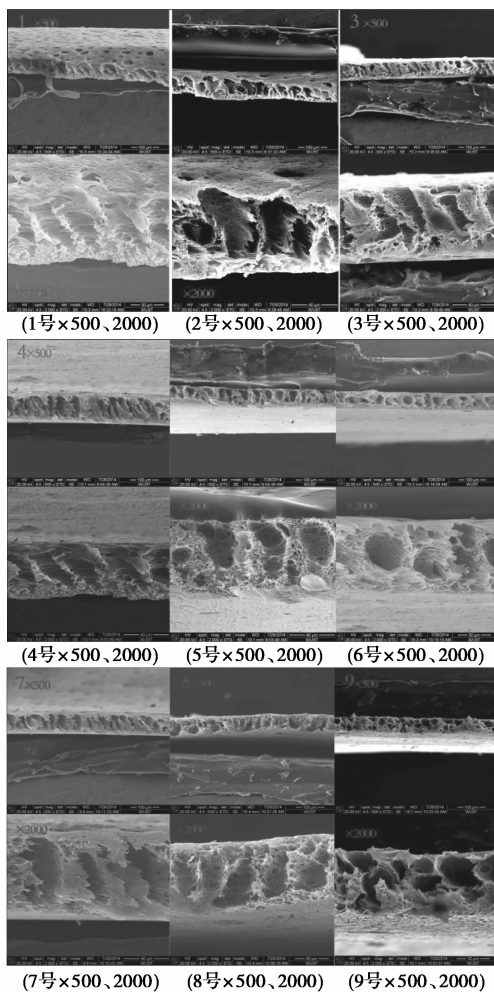


图 3 断面电镜图

且蜂窝状孔的增多使流体在膜内的流程变得复杂,因此会增加流体流动阻力^[15],增加废水处理时的能耗。

2.2 膜孔隙率及孔径的分析

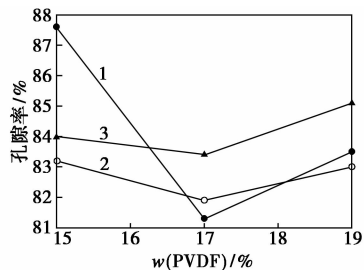
膜孔隙率的测定结果如表 2 所示。

表 2 孔隙率测试值

膜编号	1	2	3	4	5
孔隙率/%	87.6	81.3	83.5	83.2	81.9
膜编号	6	7	8	9	
孔隙率/%	83.0	84.0	83.4	85.1	

由表 2 可知,大部分膜孔隙率在 80% 以上,85% 以下,即可保证膜通量,也可保证膜的力学性能。根据表 2 中数据作图,结果如图 4 所示。由图 4 可知,在添加剂不变的情况下,孔隙率随着 PVDF 质量分数的增加出现最小值。这是因为 PVDF 属于半结晶聚合物,其分相过程受到 PVDF 质量分数的影响,随着 PVDF 质量分数的增加,分相过程依次为

液液分相、液固分相、液液分相和液固分相同时发生。液液分相有利于形成指状孔及海绵状结构,而液固分相时形成断面,形成球晶结构,海绵状结构不明显,孔隙率有所下降^[16]。膜孔隙率是膜作为过滤材料的重要性质之一,因此保证膜具有一定的孔隙率至关重要。



1— $m(\text{LiCl})/m(\text{PVP}) = 0$; 2— $m(\text{LiCl})/m(\text{PVP}) = 1/4$;
3— $m(\text{LiCl})/m(\text{PVP}) = 2/3$

图 4 不同质量分数 PVDF 对孔隙率的影响

应用图像分析软件 Image-Pro Plus 基于膜表面放大 2 000 倍电镜图进行分析,可以得出膜表面孔密度和表面孔径平均值、指状孔孔径平均值,如表 3 所示。

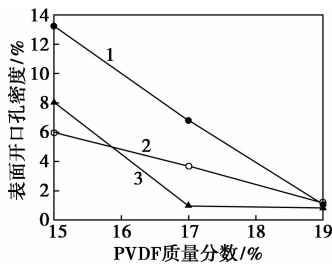
表 3 膜孔密度及孔径

试验号	1	2	3	4	5
表面开口孔密度/%	13.24	6.81	1.07	5.99	3.68
表面孔径/ μm	0.811	0.836	0.688	0.590	0.756
指状孔孔径/ μm	9.12	19.52	8.95	8.10	18.28
试验号	6	7	8	9	
表面开口孔密度/%	1.19	8.06	0.97	0.82	
表面孔径/ μm	0.787	0.592	0.533	0.521	
指状孔孔径/ μm	20.55	11.64	19.40	14.78	

注:由于软件分析局限及图片放大倍数,以上数据只计算孔径 $>0.025 \mu\text{m}$ 。

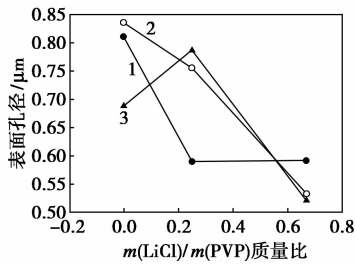
由表 3 可知,膜表面孔径小于指状孔孔径,指状孔的存在对膜起到支撑作用,他的数量和大小决定膜的力学性能^[17]。

根据表 3 中数据作图,结果如图 5、图 6 所示。由图 5 可以看出,随着 PVDF 质量分数的增加,膜表面开口孔迅速减少,LiCl/PVP 质量比为 0 时,表面开口孔密度最大。由图 6 可知,随着 LiCl/PVP 质量比增加,膜表面孔径减小,可以看出添加剂 PVP 更有利于膜表面形成大孔,而 LiCl 有利于膜表面形成小孔。因为低分子质量聚合物致孔剂会增加分相速度,造成瞬时分相,有助于膜表面形成孔,改善膜亲水性;而碱性无机致孔剂有利于指状孔的形成,影响断面孔结构。



1— $m(\text{LiCl})/m(\text{PVP}) = 0$; 2— $m(\text{LiCl})/m(\text{PVP}) = 1/4$;
3— $m(\text{LiCl})/m(\text{PVP}) = 2/3$

图5 PVDF质量分数对表面开口孔的影响



1— $w(\text{PVDF}) = 15\%$; 2— $w(\text{PVDF}) = 17\%$; 3— $w(\text{PVDF}) = 19\%$

图6 LiCl/PVP质量比对表面孔径的影响

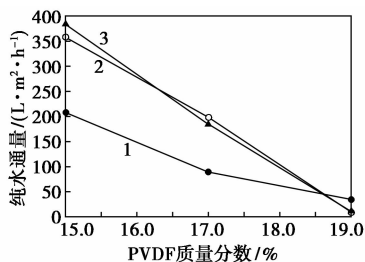
2.3 膜纯水通量

根据实验设计测得膜纯水通量如表4所示。

表4 纯水通量测试结果

膜编号	1	2	3	4	5
纯水通量 $J/[\text{L} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}]$	207.77	89.05	33.92	358.30	198.23
膜编号	6	7	8	9	
纯水通量 $J/[\text{L} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}]$	9.75	383.75	184.45	11.87	

根据表4可知,7号膜纯水通量最大,其次为4号,纯水通量最小的是6号和9号膜,较高的纯水通量可增加膜过滤效率,提高膜水处理能力。PVDF对纯水通量及COD截留率的影响分别如图7所示。由图7可看出,随着PVDF质量分数的增加,纯水通量下降,由前面分析可知,随着聚合物质量分数的增加表面孔隙率下降,因此纯水通量下降。当 $m(\text{LiCl})/$



1— $m(\text{LiCl})/m(\text{PVP}) = 0$; 2— $m(\text{LiCl})/m(\text{PVP}) = 1/4$;
3— $m(\text{LiCl})/m(\text{PVP}) = 2/3$

图7 PVDF对纯水通量的影响

$m(\text{PVP})$ 为0时,纯水通量随PVDF质量分数的增加下降比较平缓,呈折线下降,当 $m(\text{LiCl})/m(\text{PVP})$ 不为0时,纯水通量随PVDF质量分数的变化趋势相似,基本呈直线下降,由电镜图分析可知,LiCl加入可促进膜断面指状孔生成,而使膜表面孔径相对减小,因此纯水通量下降较快。

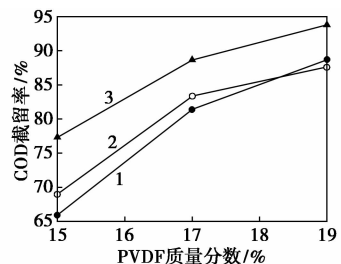
2.4 膜COD截留率

测定原水COD值为189.14 mg/L,测试结果如表5所示。

表5 COD截留率测试结果

膜编号	1	2	3	4	5
COD截留率 $R/\%$	65.94	81.42	88.65	68.98	83.34
膜编号	6	7	8	9	
COD截留率 $R/\%$	87.62	77.30	88.65	93.80	

由表5可以看出,膜COD截留率都在65%以上,对焦化废水COD去除率较高。9号膜COD截留率达到最大93.8%,其次为8号、3号、6号,截留率最低的是1号膜。结合膜表面电镜图可知,当PVDF质量分数为19%时(即3号、6号、9号膜),膜表面孔径较小,焦化废水中油类主要以乳化油的形式存在,其粒径在0.1~25 μm之间,这些小孔对焦化废水中的乳化油起到有效的拦截,使COD截留率增加。PVDF对COD截留率的影响如图8所示。



1— $m(\text{LiCl})/m(\text{PVP}) = 0$; 2— $m(\text{LiCl})/m(\text{PVP}) = 1/4$;
3— $m(\text{LiCl})/m(\text{PVP}) = 2/3$

图8 PVDF对COD截留率的影响

由图8可知,随着PVDF质量分数的增加,COD截留率呈上升趋势,与纯水通量变化趋势相反;随着LiCl/PVP质量比的增加,COD截留率逐渐增大,这是由于LiCl的加入有利于膜表面形成小孔,对水中污染物进行有效拦截,提高膜对废水COD的截留率。

2.5 综合评分分析

应用综合评分法对实验结果进行分析,根据试验的目的选择纯水通量和COD截留率为考察指标。先对纯水通量和COD截留率实验结果进行归一化

处理。权重因子分别设定为 0.45 和 0.55, 综合评分值如表 6 所示。

表 6 纯水通量和 COD 截留率综合评分值

膜编号	$J/[\text{L} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}]$	$R/\%$	J 归一化	R 归一化	综合评分值
1	207.77	65.94	0.529	0	0.238
2	89.05	81.42	0.212	0.556	0.401
3	33.92	88.65	0.065	0.815	0.477
4	358.30	68.98	0.932	0.109	0.479
5	198.23	83.34	0.504	0.625	0.570
6	9.75	87.62	0	0.778	0.428
7	383.75	77.30	1.000	0.408	0.674
8	184.45	88.65	0.467	0.815	0.659
9	11.87	93.80	0.006	1.000	0.553

由表 6 可知, 用综合评分方法得出性能最好的膜是 7 号 (15% PVDF/2.4% PVP/1.6% LiCl) 膜, 其纯水通量为 $383.75 \text{ L/m}^2 \cdot \text{h}$, COD 截留率为 77.30%。现有商品化 PVDF 平板膜通量在 $50 \sim 120 \text{ L/m}^2 \cdot \text{h}$, 膜面积在 $15 \sim 20 \text{ m}^2$ 左右, 可见实验室所制膜纯水通量相对较高。中冶焦耐工程技术有限公司应用超滤纳滤对焦化废水进行深度处理, 所用超滤膜通量为 $40 \text{ L/m}^2 \cdot \text{h}^{-1}$, 对悬浮物截留率为 90%, 废水中 COD_{Cr} 含量由 180 mg/L 下降到 $150 \text{ mg/L}^{[13]}$, 相比较而言, 试验所制 PVDF 膜 COD 截留率较高, 根据以上分析可知, 该 PVDF 膜有较好的焦化废水处理应用前景。

另外, 膜污染是制约膜水处理技术发展的主要问题, 孙秋里等在研究焦化废水深度处理时采用双膜处理法, 超滤膜使用 PVDF 膜, 在运行过程中通过加大水量, 增设超滤内循环, 增强对超滤膜的冲刷来提高其抗污染性^[18]。膜污染增加了水处理运行成本, 只有增强膜表面亲水性, 才能从根本上提高膜抗污染性。研究制得 PVDF 膜是基础膜, 未经改性处理, 膜表面为非疏水性, 笔者后续将进行膜改性处理以提高膜抗污染性, 进一步提高其应用于焦化废水处理的经济性。

3 结论

(1) 由电镜图分析可知, 膜表面孔隙随着 PVDF 质量分数的增加而减少。随着 LiCl/PVP 质量比的增加, 膜断面孔结构由指状孔向蜂窝状孔转变。

(2) 由孔隙率孔径分析可知, 指状孔孔径远大于表面孔径。膜孔隙率在 PVDF 质量分数为 17% 时出现最小值, 随着 LiCl/PVP 质量比的增加, 膜表

面孔径下降。

(3) 用于焦化废水处理的 PVDF 基础膜的最佳制备条件为 15% PVDF/2.4% PVP/1.6% LiCl。在该条件下所制备的 PVDF 基础膜即能有效降低焦化二次沉淀池出水 COD, 又能保证较高的水通量, 其 COD 截留率为 77.3%, 纯水通量为 $383.75 \text{ L/m}^2 \cdot \text{h}$ 。

(4) 所制备的 PVDF 基础膜经改性处理提高抗污染能力后在焦化废水处理领域将有较好的应用前景。

参考文献

- [1] 杨志林, 王开春, 张彬彬, 等. O1/A1/O2/A2 工艺处理焦化废水试验研究[J]. 水处理技术, 2012, 38(9): 79-82, 87.
- [2] 欧丽英, 郑德瑞, 寇知辉, 等. 焦化废水处理技术的研究进展[J]. 山东化工, 2014, 43(6): 71-72, 75.
- [3] 赵晓帅, 牛钰. 国内焦化废水处理技术探讨[J]. 中国环境干部管理学院学报, 2008, 18(2): 79-82.
- [4] 李柳, 王晴, 刘巨猛. 焦化废水处理工艺进展[J]. 燃料与化工, 2009, 40(6): 35-39.
- [5] 雷庆铎, 刘依林, 谷启源, 等. 电催化氧化预处理焦化废水的实验研究[J]. 工业水处理, 2014, 34(4): 51-54.
- [6] 黄立群. 焦化废水处理技术研究进展[J]. 水处理技术, 2008, 34(12): 1-5.
- [7] 樊佳. 焦化废水处理中存在的问题及其对策分析[J]. 山西化工, 2014, 34(2): 74-76.
- [8] 刘尚超, 薛改凤, 张垒, 等. 焦化废水处理技术研究进展[J]. 工业水处理技术, 2012(2): 15-17.
- [9] 魏晓光, 宋长仁. 焦化污水处理新工艺的应用[J]. 燃料与化工, 2011, 42(6): 56-57.
- [10] 单明军, 胡筱敏, 王旭, 等. SH-A 工艺处理焦化污水的工业应用[J]. 环境工程, 2008, 26(1): 30-32.
- [11] Kang Guodong, Cao Yiming. Application and modification of poly(vinylidene fluoride) (PVDF) membranes—A review[J]. Journal of Membrane Science, 2014, 463: 145-165.
- [12] 张伟, 刘丽华, 郑睿, 等. Fenton 氧化-微滤处理焦化废水及膜污染机理研究[J]. 膜科学与技术, 2014, 34(1): 104-110.
- [13] 张建国, 杨飞. 焦化污水纳滤膜深度处理研究[J]. 燃料与化工, 2011, 42(2): 35-37.
- [14] Zhang Jie, Wang Qiaowei, Wang Zhijie. Modification of poly(vinylidene fluoride)/polyethersulfone blend membrane with polyvinyl alcohol for improving antifouling ability[J]. Journal of Membrane Science, 2014, 466: 293-301.
- [15] 赵姗姗, 王鹏, 郑彤, 等. 添加剂对聚醚砜超滤膜结构和性能的影响[J]. 水处理技术, 2013, 4(39): 28-32.
- [16] 王旭东, 满丽, 王磊, 等. 添加剂对 PVDF 平板膜性能和结构的影响[J]. 水处理技术, 2010, 3(36): 33-37.
- [17] Zhang Yalei, Zhao Jing, Chu Huaqiang. Effect of modified attapulgitite addition on the performance of a PVDF ultrafiltration membrane[J]. Desalination, 2014, 344: 71-78.
- [18] 孙秋里, 王国英, 张小平, 等. 双膜勾兑深度处理焦化废水工艺设计[J]. 水处理技术, 2012, 38(9): 120-122. ■