

超滤膜处理乳化油废水的研究进展

王雪, 徐佳, 蒋钰焯, 高从堦

(中国海洋大学化学化工学院, 山东 青岛 266100)

摘要: 综述了近年来国内外超滤膜分离技术应用于乳化油废水处理的研究进展, 着重介绍了超滤处理工业乳化油废水的分离性能, 以及超滤过程存在的问题和解决途径。针对实际运行过程中产生的膜污染现象, 在新膜材料、膜组件改进和耦合工艺3方面进行了阐述。最后对今后的研究方向提出了建议。

关键词: 超滤膜; 油水分离; 乳化油; 膜污染

中图分类号: TQ028.8

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2011)06-0028-04

Advances in oil/water emulsion wastewater treatment by ultrafiltration membranes

WANG Xue, XU Jia, JIANG Yu-ye, GAO Cong-jie

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266100, China)

Abstract: This paper reviews the recent research progress of ultrafiltration (UF) technology in treating the synthetic oil/water emulsion wastewater, which focuses on the UF performance, membrane fouling problems and the corresponding strategies. As for the UF membrane fouling which is one of the critical issues tempering with UF process, the novel membrane material, optimum module design and coupling process with pretreatment are discussed in detail. Some directions of UF in treating oil/water emulsion wastewater in the future are finally proposed.

Key words: ultrafiltration; separation of oil from water; oil-water emulsion; membrane fouling

工业生产及日常生活产生的含油废水是环境的重要污染源, 危害人体健康和水产资源。油类在含油废水中存在状态可分为4类: 浮油、分散油、乳化油和溶解油^[1]。浮油和分散油的粒径较大, 采用传统机械分离即可达到油水分离效果; 溶解油粒径微小, 必须结合生物法进行处理。目前, 采用膜分离技术进行的油水分离研究和应用多集中于乳化油废水的处理。超滤作为一种高效的膜分离技术, 膜孔径小(0.001~0.050 μm, 远小于乳化油粒径), 能够以筛分机理有效截留乳化油滴, 达到油水分离目的。

1 超滤处理自制油水乳液的分离性能

实际乳化油成分复杂, 可能包含乳化剂、阻蚀剂、杀菌剂等杂质, 自制油水乳液具有成分单一且可控性高、油滴粒径可调等特点。在研究初期, 研究者往往采用容易入手的自制油水乳液作为实际乳化油废水的模拟溶液, 进行超滤分离性能的研究, 为处理实际乳化油废水提供实验数据和实施方案。

研究者采用不同材质的超滤膜处理自制油水乳液, 以探索适宜油水分离的超滤膜。Chakrabarty等^[2]采用不同溶剂和添加剂自制12种聚砜超滤膜,

分别在半间歇过滤操作方式下处理自制油水乳液。结果表明, 分别以甲基吡咯烷酮(NMP)、二甲基乙酰胺(DMAc)为溶剂, 不同分子量聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、聚乙二醇(PEG)分别为添加剂所制备的超滤膜具有较高膜通量、截留率以及抗污染性能。李红剑等^[3-5]验证了α-纤维素中空纤维超滤膜在错流操作方式下处理机械润滑油水混合液的可行性, 结果表明, 其处理油水乳液的膜性能较好, 采用纯水、酸、碱溶液分别对污染后的超滤膜进行清洗, 膜通量恢复率均高达95%以上。对于膜结构的选择, 研究者也做了具体研究。

选择适当的操作参数对保证超滤系统长期、安全、稳定运行极为重要。一般讲来, 操作参数主要包括: 错流流速、跨膜压差、料液温度等。Hu等^[6]考察了跨膜压差、料液温度和料液浓度对聚偏氟乙烯超滤膜处理机器润滑油水乳液的性能影响。结果表明, 跨膜压差对膜通量的影响与料液浓度有关, 在较低料液浓度和跨膜压差下, 膜通量与跨膜压差成正比; 在较大料液浓度及跨膜压差<0.2 MPa时, 膜通量随跨膜压差的增大而增大; 在较高跨膜压差(≥0.2 MPa)下, 膜通量受跨膜压差的影响很小,

收稿日期: 2011-01-05; 修回日期: 2011-04-09

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(20090132120007)

作者简介: 王雪(1987-), 女, 硕士生; 高从堦(1946-), 男, 院士, 主要从事膜法水处理技术, 通讯联系人, 0532-66781872, gaocjie@mail.hz.zj.cn。

甚至有下降趋势。Lobo 等^[7]考察了料液 pH、错流流速对管式陶瓷超滤膜在错流操作方式下处理油水乳液的影响。结果表明,料液 pH 较小时,膜性能较差;提高错流流速会减少浓差极化。

近几年的研究表明,超滤对自制油水乳液具有较好的处理效果,为实现超滤对真实乳化油废水的处理及工业化奠定了基础。

2 超滤处理工业乳化油废水的分离性能

实际乳化油废水主要产生于机械行业工件的润滑、清洗和石化行业的炼制及加工等生产过程^[8],其成分复杂、性质稳定、去除难度大。因此,如何高效进行油水分离以达到排放标准是我国乃至世界范围的科学难题之一。目前,进行油水分离的超滤技术通常采用有机超滤膜和陶瓷膜,以下分别介绍其处理实际油水乳液的研究进展。

2.1 有机超滤膜的应用

在我国,超滤技术应用于处理乳化油废水已有 20 余年历史。此技术在国外应用更早、更广泛。随着相应的理论研究和工程实例大量开展,取得了一定成果。

通常,应用于乳化油废水的有机超滤膜组件为管式、卷式和中空纤维式,操作模式为错流,以降低膜污染程度。门阔等^[9]采用卷式 PEG 超滤膜在间歇错流操作模式下处理机械零件加工厂排放的乳化油废水。结果表明,在跨膜压差为 0.4 MPa,料液温度为 40℃ 条件下,稳定膜通量约 4.0 L/(m²·h),随着时间延续,膜污染越来越严重,但该模式下 COD_{Cr} 的去除率能维持在 93% 左右,而混凝法只有 70% 左

右。因此,用该模式处理乳化油废水是高效、可行的。

Salahi 等^[10]采用平板聚丙烯腈超滤膜处理德黑兰地区精炼厂排放的含油废水,考察了料液性质和操作条件对油水分离性能的影响。结果表明,在适当操作条件下,膜通量最大并稳定在 200 L/(m²·h),油截留率高达 99%;膜通量数据与 Hermia 模型较吻合。He 等^[11]采用平板式 PEG 超滤膜处理铜电缆制造厂的乳化油废水,考察了跨膜压差、料液温度等对膜通量和 COD_{Cr} 截留率的影响。结果表明,相同操作条件下,截留分子质量较小的超滤膜适宜跨膜压差范围较高,膜通量略小。由于膜材料相同,两者适宜料液温度相同。

2.2 无机超滤膜的应用

由以上文献报道可知,有机超滤膜在处理乳化油废水过程中性能比较稳定且抗污染性能较好。但是,有机超滤膜的机械强度较低、耐溶剂性和耐酸碱性不高、不耐高温。相比之下,无机超滤膜具有良好的化学稳定性、耐溶剂性、耐温性和机械强度,引起了国内外研究者的广泛关注,目前已在含油废水领域得到了应用。

杨涛等^[12]采用氧化锆(ZrO₂)陶瓷膜处理三星电子公司的乳化油废水。结果表明,温度 30℃ 时,稳定膜通量达 240 L/(m²·h),COD_{Cr} 和油截留率均达 90% 以上。用自制碱性清洗剂、纯水清洗被污染陶瓷膜,膜通量可 100% 恢复至原始水平,体现了无机陶瓷膜高通量、恢复性强、使用寿命长等优点。张明智^[13]设计了无机陶瓷膜设备并对攀钢冷轧乳液废水进行了工业性应用试验研究,克服了化学法、

(上接第 27 页)

- [36] Ornel E, Yiannis K, Koutinas A A, *et al.* Food additive lactic acid production by immobilized cells of lactobacillus brevis on delignified cellulosic material [J]. *J Agric Food Chem*, 2003, 51 (18): 5285 - 5289.
- [37] Taniguchi M, Tokunaga T, Horiuchi K, *et al.* Production of L-lactic acid from a mixture of xylose and glucose by co-cultivation of lactic acid bacteria [J]. *Applied Microbiology And Biotechnology*, 2004, 66 (2): 160 - 1651.
- [38] Pattana L, Arthit T, Vichean L, *et al.* Acid hydrolysis of sugarcane bagasse for lactic acid production [J]. *Bioresource Technology*, 2010, 101 (3): 1036 - 1043.
- [39] Dien B S, Nichols N N, Bothast R J. Recombinant Escherichia coli engineered for production of L-lactic acid from hexose and pentose sugars [J]. *J Ind Microbiol Biotechnol*, 2001, 27 (4): 259 - 264.
- [40] Dias A S, Pillinger M, Valente A V. Dehydration of xylose into furfural over micro-mesoporous sulfonic acid catalysts [J]. *Journal of Catalysis*, 2005, 229 (2): 414 - 423.
- [41] Lima S, Pillinger M, Valente A A. Dehydration of D-xylose into furfural catalysed by solid acids derived from the layered zeolite Nu26 (1) [J]. *Catalysis Communications*, 2008, 9 (11/12): 2144 - 2148.
- [42] Dias A S, Lima S, Pillinger M, *et al.* Acidic cesium salts of 12-tungstophosphoric acid as catalysts for the dehydration of xylose into furfural [J]. *Carbohydrate Research*, 2006, 314 (18): 2946 - 2953.
- [43] Rebecca O, Mohammad N A, Laurent V, *et al.* Kinetics of Aqueous Phase Dehydration of Xylose into Furfural Catalyzed by ZSM-5 Zeolite [J]. *Ind Eng Chem Res*, 2009, 48 (9): 4300 - 4306.
- [44] 乔小青, 陈洪章, 马润宇. 汽爆玉米秸秆水提液制备糠醛的研究 [J]. *北京化工大学学报: 自然科学版*, 2009, 36 (增刊): 87 - 91.
- [45] 孙亚东, 孙冉, 蒋建新, 等. 糠醛渣纤维乙醇同步糖化发酵过程研究 [J]. *现代化工*, 2008, 28 (12): 48 - 52. ■

有机膜超滤破乳法所存在的弱点,消除了有机膜设备价格高、膜管使用寿命短、抗高温和氧化性能差等问题,同时也消除了油渣的二次污染,实现了废油有效回收利用。邢瑶等^[14]采用无机陶瓷超滤膜作为预处理工艺,后续采用微生物技术分离冷轧含油废水,除油率可达 98% 以上,渗透液 COD_{Cr} 低于 60 mg/L,处理后含油废水的各项指标均达到国家排放标准要求,较好地满足了生产需要。处理过程中采用错流操作模式,具有膜通量大、抗污染、长期运行不堵塞等优点。

3 超滤过程存在的问题及其解决途径

目前,超滤技术已广泛应用于油水分离过程。但与此同时,过程中产生的膜污染现象会导致膜通量严重衰减,膜寿命缩短,膜分离效率下降。超滤膜材料选择不当、运行参数设计不妥等,会大大加重膜污染程度,甚至使膜通量为零。因此,超滤膜污染问题成为油水分离领域的最大的问题之一,对其控制对策方面的研究一直是国际相关领域的热点。目前,降低膜污染的途径主要集中在以下 3 个方面。

3.1 膜材料的改性

有机聚合物膜表面的亲水性可有效减少乳化油水分离过程中的膜污染现象。为了获得永久耐污染超滤膜,通常在膜表面引入亲水基团,或直接再复合一层亲水分离层,主要包括物理和化学两种方法。

葛洁等^[15]采用共混法制备亲水改性聚醚砜(PES)中空纤维超滤膜,处理 500 mg/L 的乳化油废水。结果表明,与未改性的超滤膜相比,该膜在极限通量、稳定通量及清洗后水通量恢复率等方面均表现出显著优势,具有良好的耐污染性。Chen 等^[16]将亲水性普朗尼克 F-127 共混到铸膜液中,制备改性 PES 超滤膜,使得膜面亲水性大大增强,并处理 900 mg/L 自制油水乳液。结果表明,铸膜液中 F-127 与 PES 的质量比从 0 增加到 20% 时,膜通量从 42.77 L/(m²·h) 增至 82.98 L/(m²·h),油截留率始终保持在 100%,清洗后的通量恢复率显著增大至 93.33%。Chen 等^[17]还通过自由基聚合反应将聚丙烯腈(PAN)接枝到醋酸纤维素(CA)上形成接枝共聚物 CA-graft-PAN,由相转化法制备不对称超滤膜,采用死端过滤方式分离乳化油水。实验表明,该膜的膜通量明显高于 CA 膜,即使在较高操作压力和乳化油浓度情况下,该膜通量恢复率也大于 90%,抗污染能力稳定。

有机高分子膜材料具有性能优异、品种多等优

点,但存在不耐高温、机械强度差等缺点;而无机膜虽克服了上述缺点,却存在抗污染性能差和分离选择性不高等不足之处。为充分发挥有机材料和无机材料的各自优势,制备有机-无机复合膜是一种非常有效、现实的途径。Yu 等^[18]采用共混法制备出 PVDF-纳米氧化铝(Al₂O₃)超滤膜,进行油水分离实验。结果表明,膜通量、截留率和清洗效率均有明显提高,这是由于氧化铝颗粒可有效提高膜面亲水性,减少对污染物的吸附,进而提高膜抗污染性能。邱云仁等^[19]制备了新型金属掺杂 PVA 超滤膜,并应用于油水乳液。结果表明,在 0.3 MPa 下,稳定膜通量同样可达 40 L/(m²·h),油截留率高达 90%;用超声波清洗 10 min 后膜性质能完全恢复。

3.2 膜系统的改进

膜系统的改进旨在合理的能耗下,改善水力学条件,提高传质系数。通常,在超滤组件中加入不同形式的湍流促进器,提高低速滞流液体的湍动状态,减少浓差极化层厚度和膜表面沉积物,从而有效控制膜污染以提高膜通量。

Krstic 等^[20]在单管式无机超滤膜组件中加入静态混合器作为湍流促进器,并将其应用于乳化油废水处理中。其膜通量是无静态混合器时膜通量的 5 倍,但此工艺存在压降高的缺陷,有待于进一步完善。Shui 等^[21]开发出一种节能旋转膜系统,可在超滤膜表面产生外加剪应力,且使膜面载有负电荷,有效缓解油水乳液处理过程中的膜污染问题。研究表明,当膜盘旋转速度为 1 000 r/min 时,油截留率大于 98%,膜通量是传统旋转膜分离系统的 1.32 倍。Um 等^[22]在进水中注入压缩 N₂ 以改善膜系统进水条件,处理油水乳液。结果表明,通入 N₂ 时膜通量明显提高,油和 COD_{Cr} 截留率略高于未通 N₂ 的情况,说明有无 N₂ 对截留率影响不大。此外,作者还认为 N₂ 通入时存在有效膜面积减小的缺点。

3.3 与其他工艺进行耦合

冶金行业排放的乳化油废水不仅含有油,还含有大量铁屑、灰尘等固体颗粒杂质,在保证并提高超滤膜分离性能的同时,为减轻膜污染,延缓膜通量衰减,通常将其他工艺作为超滤系统的预处理工艺,与超滤技术进行耦合,以减轻超滤膜负担。预处理是保护超滤膜装置的屏障,也是减少膜污染和清洗频率的重要措施。

赵庆等^[23]采用混凝-超滤耦合工艺处理某化工厂隔油池的含油废水,探讨了不同操作条件对膜通量和膜截留性能的影响。结果表明,以聚合氯化铝

为絮凝剂、聚丙烯酰胺为助凝剂的混凝预处理工艺能够有效控制 PAN 超滤膜污染,运行 3 h 后仍可维持较高稳定膜通量,且石油类和 COD_{Cr} 截留率高于 90%。Panpanit 等^[24] 在原料液中加入膨润土作为预处理工艺,与醋酸纤维素平板超滤膜耦合处理乳化油废水,并探索了膨润土的作用机制。研究表明,膨润土可大大提高膜过滤性能,膜通量稳定在 $480 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 左右。对此,作者采用料液中乳化油浓度降低、颗粒吸附、凝胶层的减少 3 种机理进行描述。

4 结束语

随着膜分离技术的不断完善,超滤作为高效处理乳化油废水的新技术得到世界范围的广泛关注。然而,随之所暴露出的一些问题制约了超滤在该领域的进一步应用。其中,膜污染是最难解决的问题之一。因此,研究者在新膜材料、膜系统优化和与其他工艺耦合这 3 方面做了大量改进性研究。今后,还应在以下几方面深入探讨,使超滤有望在乳化油废水领域有突破性进展:

(1) 制备相应的新膜材料是超滤应用的关键环节。同时,研究新膜材料的耐久性对于膜系统长期稳定运行具有重要意义。

(2) 深入探索超滤膜与乳化油油滴粒子以及表面活性剂之间的相互作用,完善膜污染机制,对超滤膜的选型和改善运行工况具有重要意义。

(3) 改善超滤系统工艺或有机结合传统的气浮、盐析、混凝和粗粒化等工艺,以进一步降低成本。

参考文献

- [1] 杨冬梅,赵县防. 含油废水处理方法综述[J]. 洛阳师范学院学报,2007,(5):85-87.
- [2] Chakrabarty B, Ghoshal A K, Purkait M K. Ultrafiltration of stable oil-in-water emulsion by polysulfone membrane [J]. Journal of Membrane Science, 2008, 325(1):427-437.
- [3] 李红剑,曹义鸣,秦建军,等. 纤维素中空纤维超滤膜的抗油污染性能研究[C]. 第二届中国膜科学与技术报告会,2005:378-380.
- [4] 李红剑,曹义鸣,杨林松,等. 抗油污染 α -纤维素中空纤维超滤膜油-水分离性能研究[J]. 高等学校化学学报,2005,26(10):1890-1895.
- [5] Li H J, Cao Y M, Qin J J, *et al.* Development and characterization of anti-fouling cellulose hollow fiber UF membranes for oil-water separation[J]. Journal of Membrane science, 2006, 279(1):328-335.
- [6] Hu X G, Bekassy-Molnar E, Koris A. Study of modeling transmembrane pressure and gel resistance in ultrafiltration of oily emulsion [J]. Desalination, 2004, 163(2):355-360.
- [7] Lobo A, Cambiella A, Benito J M, *et al.* Ultrafiltration of oil-in-water emulsions with ceramic membranes: Influence of pH and cross-flow velocity[J]. Journal of Membrane Science, 2006, 278(1):328-334.
- [8] 李永健,王鸿儒. 有机超滤膜的制备及在工业废水处理中的应用进展[J]. 水处理技术,2009,35(10):27-32.
- [9] 门阅,赵峰,孙挺. 超滤(UF)技术处理乳化油废水的研究[J]. 当代化工,2004,33(1):11-13.
- [10] Salahi A, Abbasi M, Mohammadi T. Permeate flux decline during UF of oily wastewater: Experimental and modeling [J]. Desalination, 2010, 251(2):153-160.
- [11] He D W, Xiao Y T, Li X, *et al.* Treatment of oil/water emulsion by polyethylene glycol ultrafiltration membrane [J]. J Cent South Univ Technol, 2005, 12(5):542-545.
- [12] 杨涛,余海晨,李江华,等. 陶瓷膜处理废乳化液的实验[J]. 城市环境与城市生态,2005,18(4):9-10.
- [13] 张明智. 无机陶瓷超滤膜技术在攀钢冷轧废水处理中的应用[J]. 冶金动力,2006,(5):64-66.
- [14] 邢瑶,王须革. 陶瓷膜超滤技术在含油废水处理中的应用[J]. 环境保护与循环经济,2008,(8):33-35.
- [15] 葛洁,任吉中,杨凤林. 亲水改性聚醚砜中空纤维超滤膜应用于油水分离体系的研究[C]. 第六届全国膜与膜过程学术报告会,2008.
- [16] Chen W J, Peng J M, Su Y L, *et al.* Separation of oil/water emulsion using Pluronic F127 modified polyethersulfone ultrafiltration membranes [J]. Separation and Purification Technology, 2009, 66(3):591-597.
- [17] Chen W J, Su Y L, Zheng L L, *et al.* The improved oil/water separation performance of cellulose acetate-graft-polyacrylonitrile membranes [J]. Journal of Membrane Science, 2009, 337(1):98-105.
- [18] Yu S L, Lu Y, Chai B X, *et al.* Treatment of oily wastewater by organic-inorganic composite tubular ultrafiltration (UF) membranes [J]. Desalination, 2006, 196(1):76-83.
- [19] Qiu Y R, Zhong H, Zhang Q X. Treatment of stable oil/water emulsion by novel felt-metal supported PVA composite hydrophilic membrane using cross flow ultrafiltration [J]. Transactions of Nonferrous Metal Society of China, 2009, 19(3):773-777.
- [20] Kristic D M, Hoflinger W, Koris A K, *et al.* Energy-saving potential of cross-flow ultrafiltration with inserted static mixer: application to an oil-in-water emulsion [J]. Separation and Purification Technology, 2007, 57(1):134-139.
- [21] Shui W L, Espinoza-Gomez H. Development of energy-saving spinning membrane system and negatively charged ultrafiltration membranes for recovering oil from waste machine cutting fluid [J]. Desalination, 2005, 174(2):109-123.
- [22] Um M J, Yoon S H, Lee C H, *et al.* Flux enhancement with gas injection in crossflow ultrafiltration of oily wastewater [J]. Water Research, 2001, 35(17):4095-4101.
- [23] 赵庆,官卫省,马丽艳,等. 超滤法处理含油废水的试验[J]. 长安大学学报,2006,26(5):115-118.
- [24] Panpanit S, Visvanathan C. The role of bentonite addition in UF flux enhancement mechanisms for oil/water emulsion [J]. Journal of Membrane Science, 2001, 184(1):59-68. ■