

混凝 - 膜分离集成工艺处理表面活性剂废水的研究

王建明¹ 王汉斌¹ 仲晓晴² 宋宏臣¹

¹(广州中国科学院先进技术研究所 广东省膜材料与膜分离重点实验室 广州 511458)

²(中国科学院深圳先进技术研究院 水科学研究中心 深圳 518055)

摘 要 废水中的表面活性剂成分复杂、分子量小,若不经处理直接排入水体,将造成水体的富营养化。膜分离法处理废水存在膜易污染、清洗困难的问题。针对上述问题,文章提出采用混凝-膜分离集成工艺处理表面活性剂废水。首先,采用相转化法自制二氧化钛改性聚偏氟乙烯超滤膜,并通过扫描电子显微镜、傅里叶红外光谱、接触角测量仪测试膜的结构和性能;然后以十二烷基苯磺酸钠配制表面活性剂废水,以聚合氯化铝作为混凝剂,研究紫外光照强度、进水流量,溶液 pH 值对集成工艺处理效果的影响。研究结果表明,改性膜表面具有致密分离层,断面呈指状孔和海绵状结构;傅里叶红外光谱表明聚乙二醇和二氧化钛的加入掩盖了部分聚偏氟乙烯晶型的红外吸收;二氧化钛改性膜具有更小的接触角;紫外光照强度和进水流量对混凝-膜分离工艺影响较小,溶液酸碱性和对工艺影响较大,并且当溶液 pH 值为 4.5 时集成工艺对表面活性剂废水处理效果最佳。混凝-膜分离集成工艺作为一种新型解决方案,在大规模、高效、低成本处理生活和工业废水中有望发挥重要作用。

关键词 混凝;膜分离;二氧化钛;十二烷基苯磺酸钠

中图分类号 X 703 **文献标志码** A

Study on Treatment of Surfactant Wastewater by Coagulation and Membrane Separation Integrated Process

WANG Jianming¹ WANG Hanbin¹ ZHONG Xiaoqing² SONG Hongchen¹

¹(Guangdong Key Lab of Membrane Material and Membrane Separation, Guangzhou Institute of Advanced Technology, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 511458, China)

²(Water Science Research Center, Shenzhen Institutes of Advanced Technology, Chinese Academy of Sciences, Shenzhen 518055, China)

Abstract Surfactants have complex compositions and low molecular weights, which usually leads to the eutrophication of waterbodies. For the treatment of wastewater that contains surfactants, the membrane separation technology is usually adopted. However, the membrane is easily polluted and the cleaning process is usually laborious. In this work, a new surfactants wastewater processing technology was investigated by combining the coagulation and membrane separation techniques. Firstly, the phase inversion technique

收稿日期: 2015-08-26 修回日期: 2016-04-15

基金项目: 国家自然科学基金项目(21307146); 广东省产学研合作项目(2015B090901018); 广州市珠江科技新星专项(201506010024); 深圳市基础研究项目(JCYJ20150401145529053)

作者简介: 王建明, 工程师, 研究方向为膜材料制备及改性; 王汉斌, 硕士研究生, 研究方向为膜分离技术的应用; 仲晓晴, 助理研究员, 研究方向为多孔介质堵塞的机理; 宋宏臣(通讯作者), 副研究员, 研究方向为膜分离与水处理技术, E-mail: hc.song@giat.ac.cn.

was used for the preparation of titanium dioxide modified polyvinylidene fluoride ultrafiltration membrane. Structure and properties of the membrane are tested by several instrumentations, like the scanning electron microscopy, fourier transform infrared spectroscopy, and contact angle instrument. Secondly, using sodium dodecyl benzene sulfonate solution and polymerization aluminum chloride as surfactant wastewater and coagulant respectively, the treatment effect is evaluated with respect to ultraviolet light intensity, water flow rate and pH values. By observation, the modified membrane has dense-selective layer on the surface, and its cross-section is composed with finger holes and spongy structures. By the analysis of fourier transform infrared spectroscopy, polyethylene glycol and titanium dioxide in the modified membrane can cover apart of infrared absorption of polyvinylidene fluoride. The modified membrane has relative small contact angle and its performance is also insensitive to the change of ultraviolet light intensity and water flow rate. Moreover, the process can reach best performance while the wastewater with pH value of 4.5. The proposed surfactants wastewater process technique has distinct advantages of high efficiency and low-cost, which makes it with great potentials in the application of large scale industrial and domestic wastewater processing.

Keywords coagulation; membrane separation; titanium dioxide; sodium dodecyl benzene sulfonate

1 引言

表面活性剂是一种可以降低表面张力的有机化合物, 具有分散、乳化、增溶、起泡、洗涤、润滑、防腐和杀菌等作用, 几乎在所有的行业都有应用, 并且能极大地改进生产工艺和产品性能。但随着工业生产和生活中表面活性剂使用量的增加, 大量表面活性剂进入水体, 引起水体起泡、降低水体含氧量, 使水质变坏并产生毒性^[1]。表面活性剂的种类多样, 相应的废水处理技术也不尽相同。国内外学者对表面活性剂废水处理的研究也比较多。相加培等^[2]以聚丙烯酰胺和聚合氯化铝为复合混凝剂处理洗涤剂废水, 虽采用合适的工艺条件使阴离子表面活性剂 (Linear Alkylbenzene Sulfonates, LAS) 去除率高于 72%, 但是混凝法药剂用量大、占地面积大并产生大量废渣与污泥。夏淑梅等^[3]采用紫外/过氧化氢光催化氧化法处理含表面活性剂废水: 当初始 pH=4、过氧化氢投加量为 1.0 mL/L、反应时间为 20 分钟时, 表面活性剂十二烷基苯磺酸钠 (Sodium

Dodecyl Benzene Sulfonate, SDBS) 的去除率为 96%, 但是该法的使用成本和能耗较高。刘振宇等^[4]利用微电解反应器对 LAS 溶液、洗浴废水和采油废水进行了实验研究: 结果表明, 在最佳处理条件下, 对 LAS 的去除率均在 65% 以上, 但是处理电耗受原水电导率影响较大。罗峰等^[5]运用厌氧/好氧法处理表面活性剂废水, 表面活性剂质量浓度由 1 200 mg/L 降至 150 mg/L 以下时, 废水处理量达 80 m³/h, 但该工艺占地面积大, 水力停留时间过长, 效率较低。伍晓春^[6]采用通用电气公司的 DK2540 卷式纳滤膜对纺织洗涤废水进行试验研究, 经纳滤处理后非挥发组分去除率高于 95%, 但是纳滤膜产品售价昂贵, 运行能耗较高, 不适合推广。当前常用废水处理技术如表 1 所示。

综上所述, 虽然表面活性剂废水处理方法比较多, 且各有优缺点, 但是采用单一方法处理效果并不佳, 目前往往通过优化组合不同单一技术, 使之相互渗透、取长补短, 开发出高效、经济的一体化联用技术。近年来, 混凝-超滤工

艺处理小分子污染物已经被证明是一种简单可行的方法^[7-10]，其中选择合理的混凝剂和超滤膜对工艺有重要影响。此外，有相关报道表明聚合氯化铝(Polyaluminum Chloride, PAC)混凝剂对十二烷基苯磺酸钠的处理效果优异^[11]；二氧化钛(Titanium Dioxide, TiO₂)改性膜具有更好的亲水性，膜的抗污染能力更强^[12]。本文首先制备亲水性 TiO₂ 改性膜，并通过接触角、红外光谱、扫描电子显微镜测试观察膜改性后的性质；然后通过混凝-超滤膜分离工艺对 SDBS 模拟表面活性剂废水进行去除，考察紫外光照强度、进水流量、pH 值对工艺的影响。实验结果可以为混凝-膜分离工艺处理表面活性剂污染物提供理论指导与实践参考。

2 实验方法

实验用到的试剂和仪器如表 2 所示。

2.1 膜的制备

首先将一定量的 TiO₂ 加入到二甲基乙酰胺中，超声震荡 5 分钟使其均匀；然后将聚偏氟乙烯(Polyvinylidene Fluoride, PVDF)和致孔剂聚乙二醇(Polyethylene Glycol, PEG；分子量为 6 000 Da)依次加入到三口烧瓶中，80℃条件下搅拌 4 小时，静置脱泡；最后，铸膜液脱泡后在自制平板刮膜机上刮膜，以水为凝固浴，采用相转化法制备 TiO₂ 改性超滤膜。

2.2 膜的表征

首先对被测膜进行冷冻干燥处理，直到其

表 1 表面活性剂废水处理技术分类及其特点

Table 1 Technologies and characters of surfactant waste water treatment

废水处理方法	技术优缺点
泡沫法	去除率高，运行稳定，操作简单，能耗低；但对化学需氧量去除率较低
吸附法	处理高效；但吸附剂需再生，成本高
混凝法	高效，成本低，工艺成熟；投药量大，产生大量废渣污泥
超声降解法	低能耗，少污染，设备简单，容易操作，去除率低
催化氧化法	降解彻底，无二次污染；成本和能耗高
微电解法	操作简便，易于管理；处理电耗受原水电导率影响大
生物法	高效，处理能力大；对高浓度 LAS 废水处理效率低，降解不彻底
膜分离法	操作简单高效，低能耗；膜易污染，运行费用高

表 2 实验试剂与仪器

Table 2 Experiment reagents and instruments

试剂与仪器	规格	生产厂家
聚偏氟乙烯	6010	美国 Solef 公司
N,N-二甲基乙酰胺	AR500 mL	天津光复精细化工研究所
聚乙二醇	AR500 g	上海阿拉丁试剂
纳米二氧化钛	GR250 g	德国 Degussa 公司
聚合氯化铝	CP100 g	深圳长隆科技有限公司
十二烷基苯磺酸钠	AR25 g	天津市大茂化学试剂厂
扫描电子显微镜	PHENOM	复纳科学仪器有限公司
紫外分光光度计	UV-1800	上海 Mapada 公司
接触角测试仪	DropMeterTM	宁波海曙迈时检测科技有限公司
红外光谱仪	Frontier Perkin Elmer	铂金埃尔默企业管理有限公司

脱去水分以便进行表征, 干燥膜放入装有硅胶的密封袋保存。取适当面积干燥膜粘贴到观测台上并进行表面喷金处理, 然后在扫描电子显微镜下观察改性膜的膜表面和膜断面形貌。取 4 cm^2 干燥膜直接均匀平铺在傅里叶变换衰减全反射红外光谱仪测试窗口上, 在 $700 \sim 1500 \text{ cm}^{-1}$ 范围内进行扫描得到膜红外光光谱图。取 1 cm^2 干燥膜均匀粘贴在载物台上, 在膜表面滴加 $3 \mu\text{L}$ 纯净水, 并通过软件计算接触角大小。

2.3 混凝-光催化膜分离耦合工艺实验方法

首先将自制光催化膜放置于错流反应器中, 进水管通入去离子水, 调整好操作压力 (0.1 MPa) 预压 30 分钟, 待膜通量基本恒定测定纯水通量; 然后将一定量的十二烷基苯磺酸钠和混凝剂投入到储液槽中, 均匀搅拌 10 分钟后开启进水泵。为保证进水浓度均匀, 实验中保持匀速搅拌状态。设置不同时间点采集进水水样和渗透液, 使用紫外分光光度法计算其浓度, 过滤时间为 2 小时。错流超滤流程如图 1 所示。

采用 SDBS 固体样品配制水样。通过文献可知其在紫外波长 224 nm 处具有最大吸收峰^[13], 其吸光度与浓度间成线性关系, 图 2 为 SDBS 溶液标准曲线。

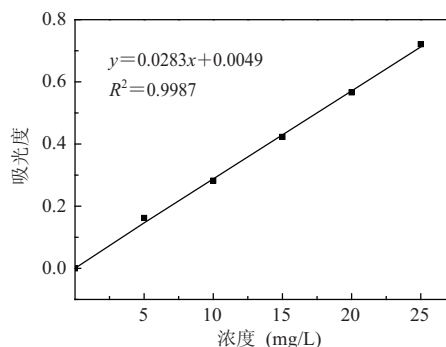


图 2 十二烷基苯磺酸钠溶液标准曲线

Fig. 2 Standard curve of sodium dodecyl benzene sulfonate solution

膜通量通过公式 (1) 计算:

$$J = \frac{V}{A \cdot \Delta t} \quad (1)$$

其中, J 为通量 ($\text{L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$); V 为透过液体体积 (m^3); A 为有效透过膜面积 (m^2); Δt 为测试时间 (h)。

膜截留率通过公式 (2) 计算:

$$R = 1 - \frac{C_{\text{filtration}}}{C_{\text{bulk}}} \quad (2)$$

其中, R 为截留率; $C_{\text{filtration}}$ 为滤液浓度 (g/L); C_{bulk} 为料液浓度 (g/L)。

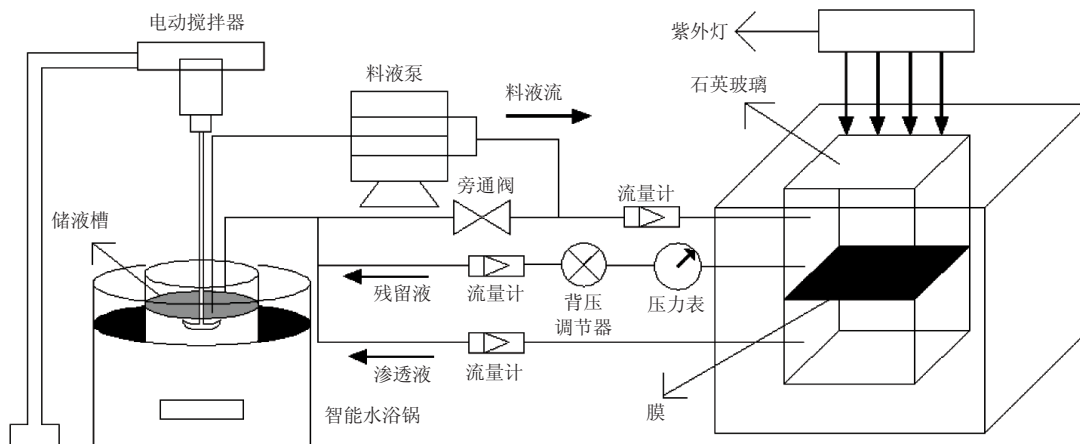


图 1 错流超滤实验流程图

Fig. 1 The flow chart of cross-flow ultrafiltration experiment

3 结果与讨论

3.1 膜的表征结果

3.1.1 膜的表面及其断面微观结构测试

膜表面和膜断面的扫描电子显微镜 (Scanning Electron Microscope, SEM) 图片, 如图 3 和图 4 所示。膜表面呈现致密分离层, TiO_2 部分团聚使膜表面较为粗糙。膜断面外部呈指状孔, 内部为海绵状孔结构, 相对于海绵状孔, 大量的指状孔能够保证较高的通量; 适当添加 TiO_2 可加强膜表面光滑度, 但随着 TiO_2 含量增加, 粒子会发生“团聚”现象, 降低膜表面光滑度^[14]。

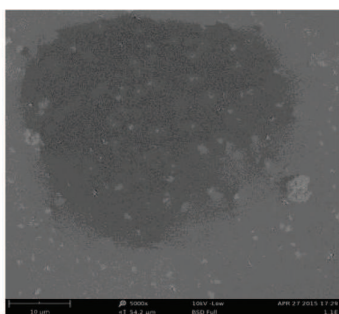


图 3 膜表面 SEM 图

Fig. 3 SEM picture of the membrane surface

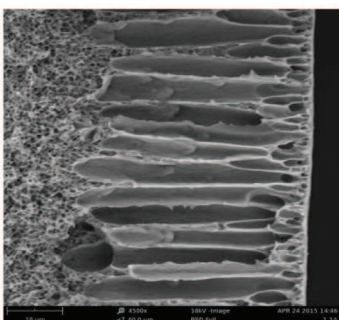


图 4 膜断面 SEM 图

Fig. 4 SEM picture of the membrane cross-section

3.1.2 膜的红外光谱法测试

本实验中红外光谱用来测试致孔剂 PEG-6000 和添加剂 TiO_2 加入后对膜表面官能团的影响, 以便观察致孔剂和添加剂对膜的改性作用。由图 5 可知, $1\,404\text{ cm}^{-1}$ 为 CH_2 变形振动, $1\,180\text{ cm}^{-1}$ 为 CF_2 伸缩振动, 875 cm^{-1} 为

$\text{C}-\text{C}-\text{C}$ 骨架振动。 840 cm^{-1} (CH_2 摇摆振动) 为结晶相 β 相振动; 763 cm^{-1} (CF_2 弯曲和骨架弯曲)、 796 cm^{-1} (CH_2 摇摆振动)、 975 cm^{-1} 均为结晶相 α 相振动^[15]。随着 PEG 和 TiO_2 的加入, β 相增强, α 相逐渐被掩蔽。

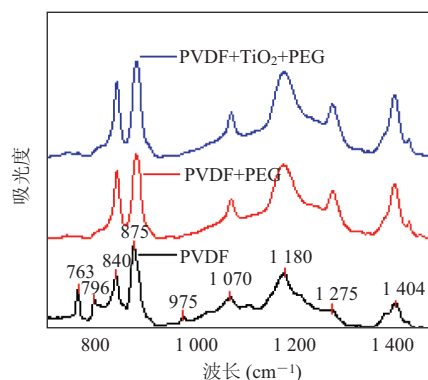


图 5 膜红外光谱图

Fig. 5 Infrared spectra of the membrane

3.1.3 膜的接触角测试

膜表面亲水性可以用接触角大小表征。一般地, 接触角越小, 膜表面张力越大, 亲水性越强。加入适量的 TiO_2 , 一定程度上可以改善膜表面的亲水性。由图 6、7 可知, 实验通过添加 $0.5\text{ wt}\%$ TiO_2 纳米颗粒的改性膜的接触角由 79.3° 降低为 66.5° , 亲水性增强, 膜耐污染性提高。这与前人研究结果类似, 如陈雪丹等^[14]通过共混改性将纳米 TiO_2 颗粒加入铸膜液, 通过溶胶凝胶法制备改性 PVDF 中空纤维膜: 当 TiO_2 添加量

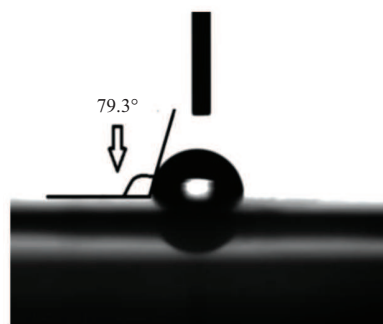


图 6 无 TiO_2 添加剂膜表面接触角

Fig. 6 Contact angle of the membrane without TiO_2

为 1 wt% 时, PVDF 膜表面接触角由 95° 降低至 83° ; 适当添加纳米 TiO_2 粒子可改善膜表面亲水性, 但过多 TiO_2 会“团聚”在膜表面, 增加膜表面粗糙度, 不利膜表面亲水性的增强。

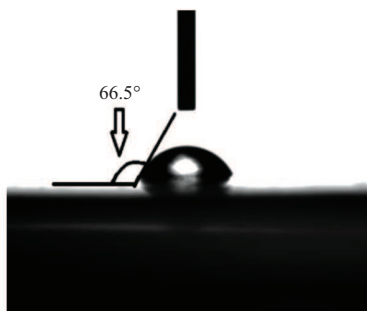


图 7 含 TiO_2 添加剂膜表面接触角

Fig. 7 Contact angle of the membrane with TiO_2

3.2 不同工艺条件对混凝-超滤膜分离处理效果的影响

在系统压力为 0.1 MPa、SDBS 浓度为 100 mg/L、PAC 用量 10 mg/L 时, 分别考察紫外光照强度、进水流速和 pH 值对混凝-超滤膜分离工艺处理效果的影响。

3.2.1 紫外光照强度对处理效果的影响

过滤实验条件: 在 10 mg/L 的 PAC 为混凝剂、进水流速为 300 mL/min、pH 为 4.5 时, 改变紫外辐照强度观察膜过滤性能变化。由图 8 和图 9 可知, 随着系统操作时间的增长, 膜通量都会随着时间的增加而降低, 膜污染程度不断加

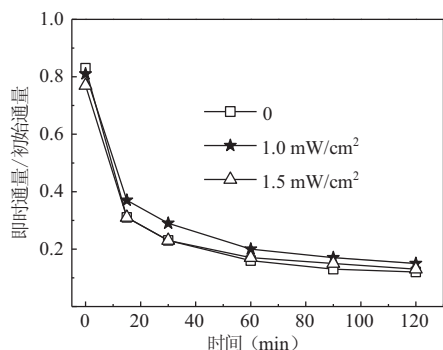


图 8 不同光照强度下膜通量变化情况

Fig. 8 Effect of different ultraviolet radiation intensity on the flux of membrane ultrafiltration

强, 在前 20 分钟下降趋势尤为明显, 可能是由于污染物在膜表面的沉积及其在膜孔内造成堵塞引起的; 而当实验进行到 60 分钟后, 通量衰减逐渐趋于平缓, 说明此时膜的污染已逐渐趋于饱和。紫外辐照强度对膜截留率的影响不明显, 截留率都保持在 80% 以上。当紫外辐照强度为 1.0 mW/cm^2 时, 紫外辐照使膜表面的 TiO_2 受到激发产生一定的光催化作用, 通量衰减最为缓慢。陈黄锰等^[16]采用光催化-膜分离耦合工艺过滤装置对腐殖酸水样进行处理, 同样是在光照强度为 1.0 mW/cm^2 时, 膜通量的衰减较为缓慢, 衰减趋势类似。

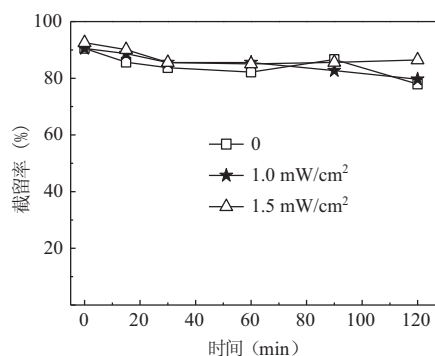


图 9 不同光照强度下载留率变化情况

Fig. 9 Effect of different ultraviolet radiation intensity on the rejection rate of membrane ultrafiltration

3.2.2 进水流量对处理效果的影响

膜的进水流速即水力停留时间不仅影响废水的处理效果, 还涉及能源消耗和材料、设备的寿命, 是水处理技术中的重要参数, 所以在此对其进行考察。由图 10 和图 11 可知, 随着运行时间的增加, 膜通量和截留率均降低。在其他参数不变的条件下, 流速越大, 水流剪切力越大, 滤饼层厚度和料液过膜阻力减小; 同时在一定范围内进水流速增加其传质系数增大^[17], 膜通量增加; 但进水流速对这两方面的影响有一定的极限值。流速过高时, 水流剪切力更多地带走膜表面尺寸比较大的污染物, 同时单位时间内带入更多尺寸较小的污染物进入膜孔, 增加了膜孔堵塞带

来的阻力。因为流体力学中流速和压强成反比，流速增加会在膜表面造成一定的负压，导致通量降低，所以进水流量对膜通量影响较复杂。当进水流量为 300 mL/min 时，膜通量衰减最慢，截留率受进水流量影响较小，基本保持在 80% 以上。综合考虑能耗以及系统运行稳定性，实验采用进水流速为 300 mL/min。

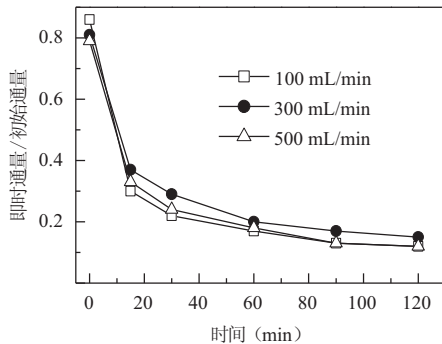


图 10 不同进水流量条件下膜通量变化情况

Fig. 10 Flux changes with different influent flow

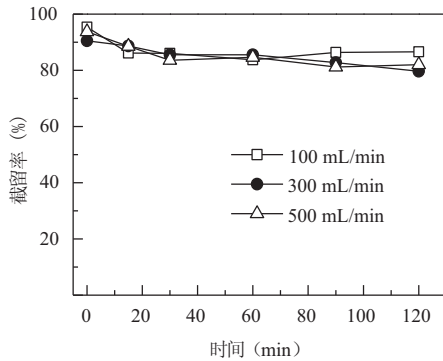


图 11 不同进水流量条件下截留率变化情况

Fig. 11 Rejection changes with different influent flow

3.2.3 pH 值对处理效果的影响

由图 12 和图 13 可知，pH=7 时膜通量衰减最缓慢，pH=4.5 时截留率最高。pH 值的改变使物质形态及所带电荷发生改变，进而影响混凝效果。投加混凝剂后，pH=4.5 时，PAC 主要以碱铝和少量氢氧化铝形式存在，此时混凝剂具有较高的正电荷、较低的溶解度和较高的比表面积^[18]。投加混凝剂后调节 pH=2.5，PAC 主要以 $[Al(H_2O)_6]^{3+}$ 形式存在；调节 pH=7，PAC 以

电负性的氢氧化铝和偏铝酸盐形式存在。可见，pH 值对工艺的影响主要体现在对混凝效果的影响。SDBS 属于两亲性表面活性剂，在水中烷基链相互吸引，组成柱状、球状或多层结构的胶束，混凝剂对其产生桥架、网捕等作用实现混凝，SDBS 的混凝效果不仅仅取决于混凝剂的电荷吸引，这也是 pH=4.5 时截留率较高且稳定的原因。当 pH=2.5 时，混凝剂以水合单体形式存在，混凝体尺寸和桥架网捕作用减小，所以截留率降低较多。当 pH=7 时，与同为电负性的苯磺酸根电荷相斥，导致混凝效果变差，截留率降低。

实验中发现，无论加入酸或碱，都对膜初始通量有一定的提高作用。当 pH=2.5 时混凝体较小，主要堵塞膜孔，造成膜孔污染，所以通量一直下降，并且速率较快；且运行 30 分钟后因为膜孔被堵塞，膜表面污染层被压实，截留率反而开始上升。当 pH=4.5 和 pH=7 时，通量下降趋

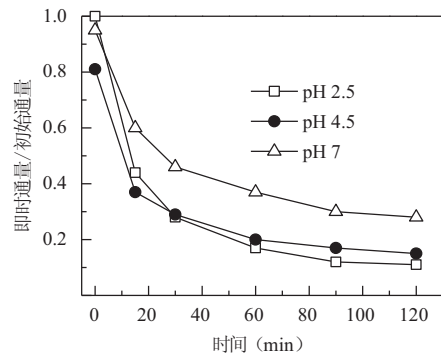


图 12 不同 pH 值条件下膜通量变化情况

Fig. 12 Flux changes with different pH

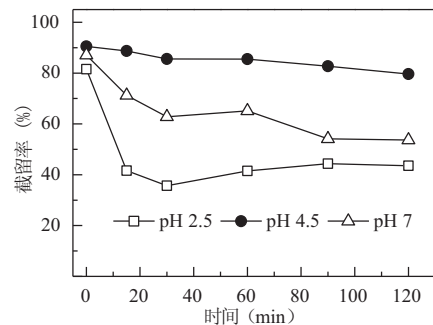


图 13 不同 pH 值条件下截留率变化情况

Fig. 13 Rejection changes with different pH

势相似, 主要为滤饼层污染。由于 $\text{pH}=7$ 时凝胶体尺寸较大, 滤饼层松散, 空隙更多, 所以膜通量相对较高。

3.3 与现有主流膜分离集成工艺技术指标的对比

以膜处理为主的净水工艺, 可以去除污物、细菌、病毒, 处理洗浴废水的效果较好, 且操作简单、设备占地较小, 易于实现自动化, 但膜污染控制问题, 膜系统运行的费用是阻碍膜技术应用的关键; 生物处理法可以发挥微生物的活性,

通过微生物自身或者其代谢产物将溶解性的有机物和某些细菌去除, 该法处理费用低廉, 但系统的运行管理较复杂, 且实现对生物控制的自动化有一定难度。因此, 对于表面活性剂废水(如洗浴废水、洗衣废水等)处理多采用组合工艺的形式, 组合工艺可以充分发挥各自不同的作用将污水净化, 比单一处理工艺处理效果好, 运行费用相对于膜处理方法要经济, 当前主流膜分离集成工艺如表 3 所示。

表 3 主流膜分离集成工艺技术特点^[19-26]

Table 3 Characteristics of integrated membrane separation technology

序号	处理工艺	处理效果	技术特点	达到标准
1	膜生物反应器	化学需氧量、阴离子表面活性剂和浊度的去除率均高于 90%, 有很好的脱氮除磷效果	分离效果好、生化效率高、易于实现自动化等优点, 膜易污染, 运行费高	
2	“超滤-反渗透”集成工艺	出水水质浊度小于 3, 细菌总数小于 100 个/mL, 化学需氧量(COD)小于 10 mg/L	工艺流程简单、占地面积小、运行操作简单、出水水质稳定	《生活饮用水卫生标准》(GB 5749-2006)
3	“电絮凝-超滤”集成技术	对废水中 COD 和浊度去除率分别为 85% 和 95% 以上	无需投加絮凝剂、氧化剂等药剂, 对水质无二次污染	《生活杂用水水质标准》(CJ/T 48-1999)
4	“气浮-曝气生物滤池-膜生物反应器”组合工艺	对水体中的悬浮物、COD、LAS 和氨氮等物质的去除率分别达到 99%、90%、97% 和 85% 以上	出水稳定、占地面积少、维护方便, 工艺耐冲击负荷强, 适应性广	《城市污水再生利用景观环境用水水质》(GB/T 18921-2002)
5	“微絮凝纤维球过滤-超滤-纳滤”组合工艺	废水中 COD、浊度、阴离子表面活性剂 LAS 的去除率分别为 99.2%、97.4%、92.4%	组合工艺运行操作简便、占地面积小; 纤维球滤料精度高、滤速大、截污能力强, 水耗和能耗低	《生活饮用水卫生标准》(GB 5749-2006)
6	“微絮凝+超滤”组合工艺	对 COD、浊度、阴离子表面活性剂 LAS 的去除率分别为 75%~80%、94%~97%、74%~83%	微絮凝可以有效去除有机物, 缓解膜污染, 出水水质稳定, 占地面积小	
7	“混凝沉淀-曝气生物滤池-膜生物反应器-ClO ₂ 消毒”组合工艺	系统对 LAS 的去除率在 95% 以上, 再生 1.0 m ³ 洗浴废水约需 1.44 元	各单元有机结合, 形成完整高效的处理流程; 吨水处理费用较低; 但设备结构相对繁琐, 操作复杂	
8	“混凝预处理+活性炭吸附+沸石交换+膜过滤”组合工艺	可有效去除废水中的浊度、COD、氨氮、细菌等污染物, LAS 去除率 90% 以上	各处理单元有机结合, 充分发挥各单元对特定污染物去除的优势, 缺一不可	《生活饮用水卫生规范》(GB 5750-2001)
9	“混凝-膜分离”集成工艺	有效去除废水中的浊度、细菌等污染物, LAS 去除率也在 90% 以上	操作简单、操作压力小、对小分子表面活性剂分离效率高; 长期运行中膜污染减轻, 清洗更加容易, 能够有效延长使用寿命	

4 总 结

(1) PVDF 膜经过 TiO_2 改性水接触角从 79.3° 降低至 66.5° ，亲水性提高，膜过滤性能增强；随着 PEG 和 TiO_2 的加入， β 相增强， α 相逐渐被掩蔽； TiO_2/PVDF 膜具有一定的光催化降解污染物性能。

(2) 混凝-光催化膜分离工艺能够对含 SDBS 小分子废水进行有效处理，混凝剂 PAC 与表面活性剂 SDBS 结合性较好；当 PAC (10 mg/L) 作为混凝剂、进水流速为 300 mL/min、pH 为 4.5 时，工艺对表面活性剂处理效果最佳；进水流速主要影响膜分离过程；溶液 pH 值主要影响混凝效果，为该工艺的主要影响因素。

(3) 混凝- TiO_2 改性膜分离集成工艺作为一种新型解决方案，具有操作简单、操作压力小、对小分子表面活性剂分离效率高的特点，长期运行中膜污染减轻，清洗更加容易，能够有效延长使用寿命；针对不同污染物选取合适的混凝剂和混凝条件，可以进一步扩展该集成工艺的使用范围，在大规模、高效、低成本处理生活和工业废水中，该集成工艺有望发挥重要作用。

参 考 文 献

- [1] 毛微. 表面活性剂 SDBS 胶束溶液与铝盐、铁盐凝聚特征现象研究 [D]. 大连: 大连理工大学, 2008.
- [2] 相加培, 刘金荣. PAC 和 PAM 复合絮凝剂在洗涤剂废水处理中的应用研究 [J]. 四川环境, 2005, 24(3): 8-11.
- [3] 夏淑梅, 温青, 刘玉萍, 等. UV/ H_2O_2 光催化氧化法处理表面活性剂废水 [J]. 环境科学与管理, 2007, 32(2): 51-53.
- [4] 刘振宇, 王栋, 闵志军, 等. 微电解法处理阴离子表面活性剂废水的研究 [J]. 环境工程, 1998, 6(16): 24-27.
- [5] 罗峰, 孙晓犁. A^2/O 法处理表面活性剂废水 [J]. 工业水处理, 2002, 22(7): 42-43.
- [6] 伍晓春. 纳滤膜处理纺丝洗涤废水实验研究 [D]. 赣州: 江西理工大学, 2007.
- [7] 陈士明, 刘玲. 微絮凝直接过滤-超滤深度处理印染废水试验研究 [J]. 水处理技术, 2011, 37(4): 76-80.
- [8] 陈菁. 混凝-超滤工艺处理印染废水试验研究 [D]. 长沙: 湖南大学, 2008.
- [9] 陈益清, 童少磊, 李文龙, 等. 混凝方式对超滤膜出水水质的影响 [J]. 供水技术, 2014, 8(2): 8-11.
- [10] 谢磊. 混凝和在线混凝改善超滤膜过滤性能试验研究 [D]. 上海: 同济大学, 2009.
- [11] 阮彩群, 李冬梅, 任毅. 水力条件对混凝处理含表面活性剂原水的影响 [J]. 净水技术, 2010, 29(2): 10-14.
- [12] Leong S, Razmjou A, Wang K, et al. TiO_2 based photocatalytic membranes: a review [J]. Journal of Membrane Science, 2014, 472: 167-184.
- [13] Zhao J, Oota H, Hidaka H, et al. Photodegradation of surfactants X. Comparison of the photo-oxidation of the aromatic moieties in sodium dodecylbenzene sulphonate and in sodium phenyldodecyl sulphonate at $\text{TiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ interfaces [J]. Journal of Photochemistry & Photobiology A Chemistry, 1992, 69(2): 251-256.
- [14] 陈雪丹, 魏永, 董良飞. 纳米 TiO_2 改性 PVDF 中空纤维膜的制备及性能研究 [J]. 化工新型材料, 2014, 41(6): 175-183.
- [15] Wang QY, Wang ZW, Zhang J, et al. Antifouling behaviours of PVDF/nano- TiO_2 composite membranes revealed by surface energetics and quartz crystal microbalance monitoring [J]. RSC Advance, 2014, 4(82): 43590-43598.
- [16] 陈黄锰, 宋宏臣, 王建国, 等. 光催化-膜分离耦合工艺对腐殖酸的过滤机理研究 [J]. 膜科学与技

- 术, 2014, 34(6): 89-97.
- [17] 杨座国. 膜科学技术过程与原理 [M]. 上海: 华东理工大学出版社, 2009.
- [18] Zhang P, Wu Z, Zhang G, et al. Coagulation characteristics of polyaluminum chlorides PAC-Al30 on humic acid removal from water [J]. *Separation and Purification Technology*, 2008, 63(3): 642-647.
- [19] 周超, 夏四清, 高乃云, 等. 采用膜生物反应器处理回用洗浴废水 [J]. *中南大学学报(自然科学版)*, 2012, 43(5): 1999-2003.
- [20] 杨禹, 张永锋, 杨利霞, 等. 超滤-反渗透集成膜技术再生洗浴废水的研究 [J]. *环境科学与技术*, 2010, 33(10): 129-132.
- [21] 陆鑫, 杨禹, 郝继东, 等. 电絮凝-超滤集成技术处理洗浴废水 [J]. *辽宁化工*, 2009, 38(4): 251-253.
- [22] 郭冀峰, 王荣昌, 夏四清, 等. 气浮-曝气生物滤池-膜生物反应器处理洗浴废水回用工程 [J]. *水处理技术*, 2007, 33(11): 85-88.
- [23] 薛罡, 高品, 代学民, 等. 微絮凝纤维球过滤-超滤-纳滤组合工艺处理宾馆洗浴废水 [J]. *水处理技术*, 2008, 34(3): 57-59.
- [24] 孔祥媚, 卢静芳. 微絮凝-超滤工艺处理洗浴废水研究 [J]. *天津城市建设学院学报*, 2008, 14(1): 49-55.
- [25] 吴国辉, 王骥, 薛喜全, 等. 组合工艺处理回用洗浴废水的试验研究 [J]. *辽宁化工*, 2008, 37(12): 819-821.
- [26] 崔福义, 任刚. 洗浴废水回用处理工艺研究 [J]. *哈尔滨工业大学学报*, 2006, 38(4): 570-574.