唐佳伟,郭 强,刘兆峰,等.电场辅助膜分离处理含油废水过程中膜污染减缓机理 [J]. 中国环境科学, 2025,45(12):6584-6594.
Tang J W, Guq Q, Liu Z F, et al. Mechanism of membrane fouling reduction in electric field assisted membrane separation treatment of oily wastewater [J]. China Environmental Science, 2025,45(12):6584-6594.

电场辅助膜分离处理含油废水过程中膜污染减缓机理

唐佳伟[1*],郭 强[1],刘兆峰[1],李小端[1],闫祖喻[2],张 锁[2],李井峰[1],张春晖[3],何绪文[3] (1.北京低碳清洁能源研究院,煤炭开采水资源保护与利用全国重点实验室,北京 102211；2.神华新街能源有限责任公司,内蒙古 鄂尔多斯 017200；3.中国矿业大学(北京) 化学与环境工程学院,北京 100083)

摘要：构建了导电陶瓷膜(CCM)为阴极、钛钌铱电极为阳极的一体化电化学耦合膜反应系统,开展了电场辅助膜分离处理含油废水实验及膜污染减缓机制研究.结果表明,以喷雾热解-原位沉淀法制备的CCM电极表面稳定附着了Sb-SnO_2导电涂层,膜表面平均粗糙度约为324nm,比改性前降低了32%.在-1.0V电化学条件下,CCM电极阻抗值约38 Ω·cm^2,腐蚀电位为-0.36V,具备良好的电极稳定性和抗腐蚀性.在处理含油废水实验中,当施加电场强度为0.6~9.8V/cm时,CCM膜通量衰减幅度均表现出随电场强度增加膜通量衰减幅度逐步减缓的趋势.当电场强度达到4.2V/cm时,膜通量衰减速率逐步稳定,以水力反冲洗方式循环处理0.1g/L和0.5g/L的含油废水5次后,CCM膜通量较无电场条件可提高15%~17%,具备更长的膜应用周期.膜污染分析表征显示,CCM电极相比改性前具备更好的亲水性和表面电负性,在电场辅助膜分离过程中,与油滴(Zeta 电位为-35.2~-16.7mV)会发生明显的斥力作用.膜污染堵塞模型揭示电场作用显著改善了膜污染的不可逆情况,可将膜污染过程由标准堵塞模型转化为完全堵塞模型,进一步证实了电场作用对减缓膜污染的支撑作用.

关键词：导电陶瓷膜；含油废水；电化学；膜污染
中图分类号：X703.1 **文献标识码**：A **文章编号**：1000-6923(2025)12-6584-11

Mechanism of membrane fouling reduction in electric field assisted membrane separation treatment of oily wastewater.

TANG Jia-wei[1*], GUQ Qiang[1], LIU Zhao-feng[1], LI Xiao-duan[1], YAN Zu-yu[2], ZHANG Suo[2], LI Jing-feng[1], ZHANG Chun-hui[3], HE Xu-wen[3] (1.National Institute of Low Carbon and Clean Energy, Beijing, State Key Laboratory of Water Resource Protection and Utilization in Coal Mining, Beijing 102211, China；2.Shenhua Group Xinjie Energy Co., Ltd, Ordos 017200, China；3.China University of Mining and Technology (Beijing), Beijing 100083, China). *China Environmental Science*, 2025,45(12)：6584~6594

Abstract：An integrated electrochemical-coupled membrane reactor system was constructed, where a conductive ceramic membrane (CCM) cathode fabricated by spray pyrolysis-in situ precipitation and a Ti/RuO_2-IrO_2 anode were employed to investigate the mitigation mechanism of membrane fouling during electric field-assisted oil-containing wastewater treatment. It was demonstrated that a stable Sb-SnO_2 conductive coating was successfully deposited on the CCM electrode surface through the spray pyrolysis-in-situ precipitation method, exhibiting an average roughness of approximately 324nm, which represented a 32% reduction compared to the pre-modified state. Under an electrochemical potential of −1.0V, the CCM electrode was characterized by an impedance value of 38 Ω·cm² and a corrosion potential of −0.36V, indicating excellent electrode stability and corrosion resistance. In oily wastewater treatment experiments, when the applied electric field intensity was varied between 0.6~9.8V/cm, the flux decline rate of the CCM membrane was observed to progressively decrease with increasing electric field intensity. The flux decay rate was found to stabilize when the electric field intensity reached 4.2V/cm. After five cycles of hydraulic backwashing, the CCM membrane flux was measured to be 15%~17% higher for both 0.1g/L and 0.5g/L oily wastewater concentrations compared to non-electrified conditions, demonstrating extended membrane service life. Membrane fouling characterization revealed that the modified CCM exhibited enhanced hydrophilicity and surface electronegativity, which generated strong repulsive forces against oil droplets (Zeta potential: −35.2 to~16.7mV) during electric field-assisted separation. Analysis of the membrane fouling mechanism indicated that the electric field application significantly improved the irreversibility of membrane fouling, with the fouling process being transformed from a standard clogging model to a complete clogging model. These findings further confirmed the critical role of electric fields in mitigating membrane fouling progression.

Key words：conductive ceramic membrane；oily wastewater；electrochemistry；membrane fouling

收稿日期：2025-05-15
基金项目：国家能源集团科技项目(GJNY-21-129)

* 责任作者，高级工程师, tjwbryant24@163.com

含油废水主要来源于钢铁、石化及机械加工等行业领域[1].尽管来源广泛,但此类废水多为水包油型乳状液(O/W),以微小粒径乳化油为分散相,在表面活性剂作用下会形成较厚的胶体双电层结构,从而形成稳定的分散体系,导致常规水处理工艺难以有效处理[2-3].

无机陶瓷膜分离技术因其耐酸碱腐蚀、高机械稳定性和亲水特性,在工业含油乳化废水处理领域的应用日益广泛[4-5].但在实际过滤过程中,乳化油中的分散相油滴在驱动力作用下会发生形变,进而被挤压至膜孔道,导致膜污染频繁发生,造成产水通量下降和运行成本升高,严重限制了膜分离技术的规模化发展[6-7].针对陶瓷膜处理含油废水的膜污染问题,电化学耦合膜分离技术近些年逐步成为研究热点[8].该技术有机结合了电化学和膜分离技术的优势,在直流电场作用下,电化学膜同时作为电化学反应的工作电极和过滤介质,可同步实现污染物的孔径筛分和电化学降解的双重效果[9-10].Geng 等[11]采用高温烧结法制备了 Ti_4O_7 管式膜电极,在电场作用下实现了腐殖酸 97.2%的去除率,同时使膜通量在 1.0h 内较无电场条件提升 17.7%.Li 等[12]的研究则揭示了另一种作用机制,即在电场强度 0.31V/cm 和电解液浓度 5.0g/L 条件下,煤基碳膜复合系统通过析氢反应产生的微气泡有效清除了膜表面污染物.这些研究共同表明,电化学膜系统凭借电化学膜材料的高孔隙率和电化学特性,可通过氧化还原反应同时实现污染物降解和膜污染控制.

目前,包括 SiC、Al_2O_3、ZrO_2、SiO_2 等常见的陶瓷膜材料虽然膜分离性能优异,但并不具备优良的导电性,但通过在传统陶瓷膜表面构建导电功能层,可有效解决陶瓷材料导电性不足的问题.范新飞等[13]采用压片烧结-真空抽滤法开发的 Gr-CNT 复合涂层在微电场作用下表现出显著的抗污性能.尚毅林等[14]则通过溶胶凝胶工艺制备了 Sb-Bi/SnO_2/Al_2O_3 复合膜,在处理直接橙 S 废水时实现了 99%以上的去除率和 100%的通量提升,证实了 ATO 材料在导电膜制备中的实用价值.这些研究为开发兼具优异分离性能和导电特性的复合陶瓷膜提供了重要技术路径.ATO 常用制备方法包括浸渍提拉法、溶胶凝胶法、磁控溅射法和喷雾热解法.但上述工艺大多存在制备条件苛刻,工艺过程复杂,成膜厚度不均等弊端[15].相比而言,喷雾热解法操作相对简单,沉积速度快,喷涂原料多元化,在严格控制载气流速和前驱液浓度的条件下,易实现规模化生产,在膜表面改性方面具有较大优势[16].

综上,本研究采用喷雾热解法制备一种兼具膜分离性能和导电性能的导电陶瓷膜(CCM),构建一体化的电化学耦合导电陶瓷膜处理处理装置用于开展含油乳化废水的处理研究,旨在获取电场辅助膜分离水处理过程中最佳运行工艺,揭示电场作用对膜污染的减缓机制,以期为实际的工艺运行提供科学依据.

1　材料与方法

1.1　材料

主要化学试剂包括:二水合氯化亚锡,三氯化锑,乙二醇,无水乙醇,氨水,氢氧化钠和硫酸,均为 AR 级.主要仪器包括:电子天平(FA2004B),陶瓷封闭式恒温电炉(HP-18),节能箱式电炉(SX-G08163).

实验所用金属电极为钛钌铱电极(100mm×100mm×1.0mm),无机陶瓷膜氧化铝平板陶瓷膜,承压限值为 4.0Bar,膜尺寸约为 100mm×100mm×6mm,平均孔径为 0.1μm,主要支撑层为 α-Al_2O_3.

1.2　水样

为系统评估电场辅助膜分离过程膜分离效果及膜污染减缓机制,本研究的水样是以商品防锈乳化油与去离子水按一定比例混合,搅拌均匀并静置 60min 后,配制得到 100 和 500mg/L 两种不同浓度油含量的含油废液,主要成分包括机械润滑油、防锈剂、腐蚀钝化剂等成分,各项水质指标如表 1 所示.

表 1　配置含油废水水质特征

Table 1　Water quality characteristics of configured oily wastewater

性质指标	水样编号	
	O-1	O-2
pH 值	7.8	8.6
含油量(g/L)	0.1	0.5
COD_{Cr}(mg/L)	235	813
Zeta 电位(mV)	-16.7	-35.2
平均粒径尺寸(nm)	121.5	308.6
电导率(μS/cm)	96	223

1.3　实验设计与装置

本实验拟采用喷雾热解-原位沉淀法制备导电

陶瓷膜.首先将商业化平板陶瓷膜经氢氧化钠溶液和去离子水洗净,然后配置由 $SnCl_2·2H_2O$ 和 $SbCl_3$ 混合制备而成的前驱液(0.5mol/L),在陶瓷膜基底温度(460±10)℃,喷雾热解装置的载气流速 45L/min,以及单块膜表面喷涂量为(50±2) mL 时最优条件下,制备的 CCM 在纯水通量衰减最大不超过 20%的前提下表面方阻可低至 57Ω/sq.采用 ASTMD 3359—2009《通过胶带试验测定附着力》划叉法评测 CCM 的涂层附着力稳定度均可达到最高的 5A 级稳定度,远高于采用溶胶凝胶法和浸渍水解法,详细的制备优化过程见本文的前期成果[17].

本研究结合传统的浸没式膜过滤装置和电化学反应装置的特点,设计了涵盖平板导电陶瓷膜封装组件以及反洗系统、主反应器在内的一体化电化学膜反应系统(图 1).电化学膜主反应器由有机玻璃制成,有效容积为 0.8L.阳极采用钛钌铱电极,阴极为 CCM 膜电极.其中,CCM 膜电极组件的安装部分包括放置在容器中心的密封环和有机玻璃密封板,上下卡槽位于反应器中部,设计为凹陷的梯形卡槽,阳极-阴极距离为 2cm.电场辅助膜分离实验由直流电源(TPR-3020DF)提供,通过隔膜泵(DP130)进行过滤实验.

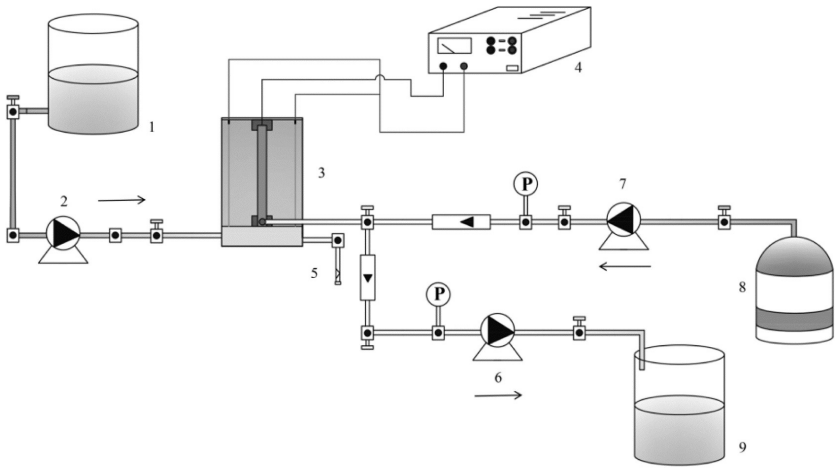


图 1 电场辅助膜分离水处理系统流程示意

Fig.1 Flow diagram of electric field assisted membrane separation water treatment system

1.原水箱;2.料液泵;3.主反应装置;4.直流电源;5.排空预留口;6.料液泵;7.反冲洗泵;8.反冲洗罐;9.清水罐

1.4 分析与测试方法

化学需氧量(COD_{Cr})采用快速消解法测定(HJ/T 399-2007).根据《水质:石油类的测定-紫外分光光度法》的相关标准规定,通过紫外可见分光光度计(上海仪电分析仪器有限公司,L9 型)测定含油废水中的含油量.

采用扫描电子显微镜(Hitachi,S-4800)和原子力显微镜(Agilent)对导电陶瓷膜改性前后膜表面微观形貌以及表面粗糙度进行表征.采用 X 射线能谱仪(Horiba,EX250)对膜材料表面进行 EDS 点扫和 EDS 面扫分析.使用瑞士万通 Autolab 电化学工作站对 CCM 进行电化学阻抗谱(EIS)测试和塔菲尔极化曲线测试测试,扫描速率为 50mV/s,以 CCM 为工作电极,以铂网为对电极,以 Ag/AgCl 电极为参比电极,以 KOH 溶液为电解液,构建三电极反应体系对 CCM 膜电极进行电化学性能测试.

2 结果与讨论

2.1 导电陶瓷膜微观形貌与性能表征

由图 2 可知,陶瓷膜表面分布大量的陶瓷颗粒,形成几十纳米至微米级的孔径,陶瓷膜横截面的支撑层与分离层界限也清晰可见(图 2a,b).经过喷雾热解-原位合成法制备的 CCM(图 2c,d)相比改性前,可以发现膜表面附着了一层厚度分布均匀的薄膜涂层,膜表面的孔隙率在直观上呈现出下降的趋势.为进一步验证 $Sb-SnO_2$ 导电涂层在膜表面分布情况,分别对膜改性前后的表面和横截面进行 EDS 分析.根据图 3 显示,改性后的 CCM 表面元素构成(图 3c~f)相比改性前(图 3a,b)增加了 Sn 和 Sb 元素,具体组成包括:Sn(59.07wt.%),O(17.25wt.%),Zr(15.1wt.%) 和

Sb(6.79wt.%)元素.Al 元素的质量百分比含量降低,大量 Sn 元素附着于膜表面,证实 Sb–SnO_2 导电层是依附并覆盖于分离层之上的,与图 2d 的 SEM 图结果一致.此外,CCM 膜表面 EDS 元素结果分析显示 Sn 和 Sb 元素原子百分比为 8.91:1,与喷雾热解前驱液中 9.5:1 的比例基本吻合.

作为过滤介质的分离材料,膜表面由许多起伏不平的峰、谷组成,表现出一定的粗糙度,这也是影响膜分离净化效果的重要参数之一.陶瓷膜和 CCM 表面的一维轮廓由众多的峰/谷重叠组成(图 4),基于 AFM 对其三维立体形貌测试分析可知,原子力显微镜扫描面积为 5μm×5μm,膜改性前后表面的平均粗糙度(Ra)通过分析软件计算后分别为 478 和 324nm,改性后 Ra 降低了 32%,直观上表现出 CCM 膜表面的峰–峰连贯性增加,有效弥补了改性前大空间的峰–谷排列,可减少“过滤死角”的形成和污垢沉积的可能性,理论上具有更好的抗污染性能[18].

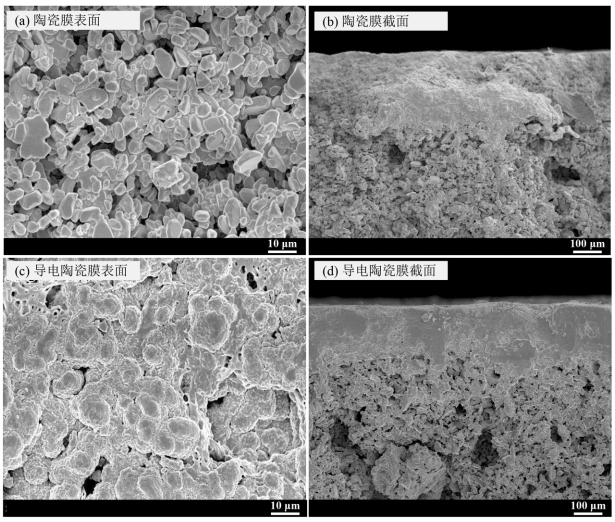


图 2　膜材料 SEM 扫描图像分析

Fig.2　SEM scanning image analysis of membrane materials

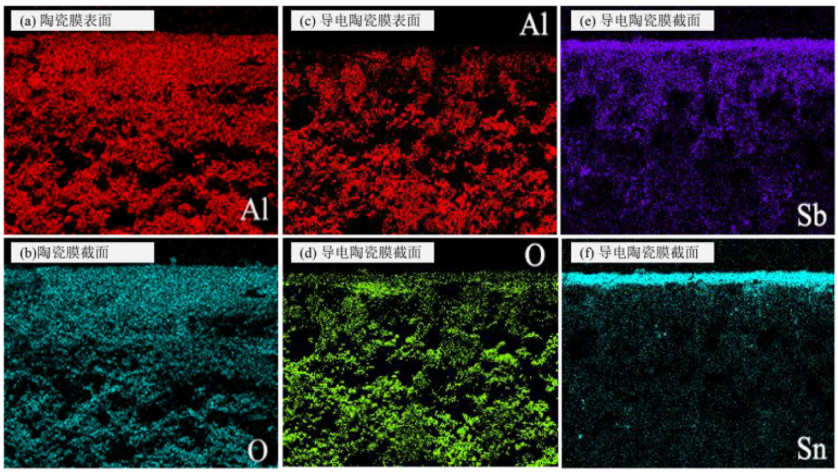


图 3　膜材料 EDS 扫描图像分析

Fig.3　EDS scanning image analysis of membrane materials

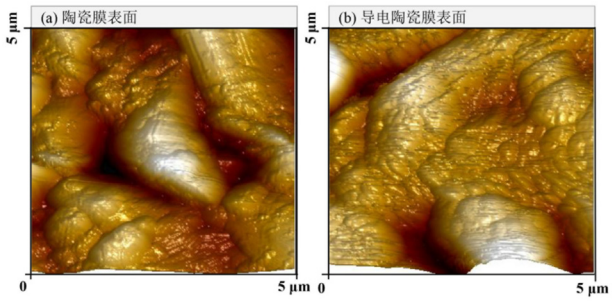


图 4　膜表面原子力显微镜分析

Fig.4　AFM analysis of membrane surface

在电化学阻抗图谱中,所测实部数值大小可初步判断电极电阻值的大小,以评价电子在基体和镀层之间迁移的难易程度.图 5(a)显示 CCM 电极的交流阻抗呈现除较小的容抗弧半径,在−1.0V 条件下阻抗值约 38 Ω·cm^2,相比于−0.5V 明显缩小,表明提高反应电压有利于降低电荷的传递电阻,具有较好的电催化性能[19].根据 Tafel 曲线测试结果,CCM 电极(图 5b)相较于不锈钢(图 5c)具有更“正”的腐蚀电位(不锈钢:−1.2509V,CCM:−0.3625V),表明了导电陶瓷膜材料电极活性更低、耐腐蚀性能更强,更难发生电化学腐蚀现象,在电化学反应体系中可以保持材料性能的稳定性[20].

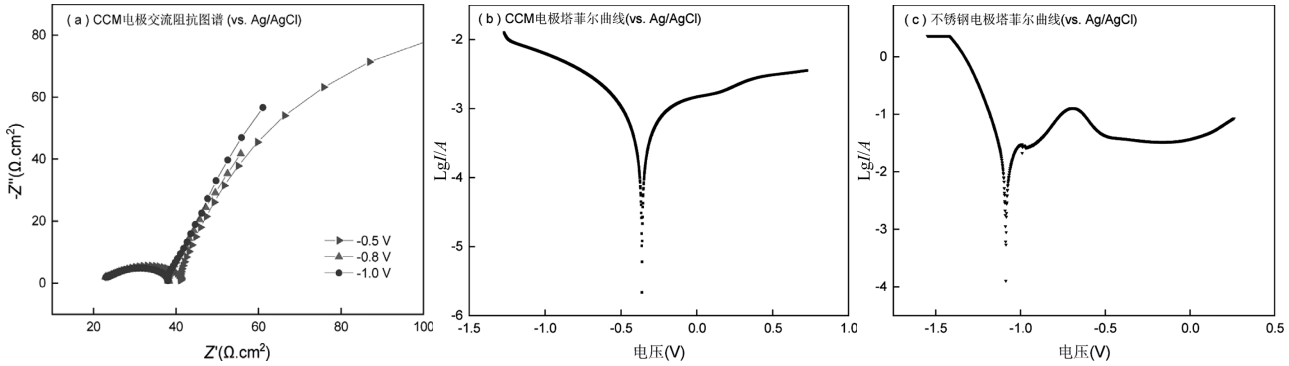


图 5 CCM 电极电化学性能分析

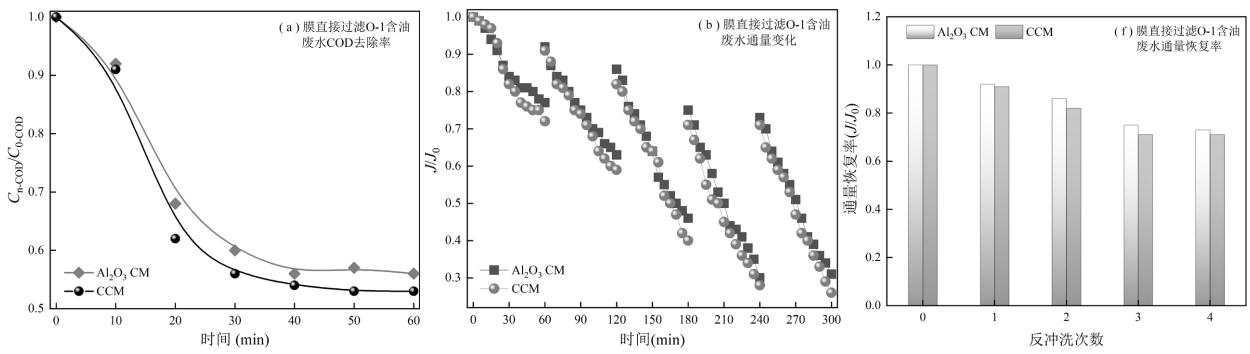
Fig.5 Analysis of electrochemical performance of CCM electrode

2.2 膜分离处理含油废水研究

分别采用 Al_2O_3 陶瓷膜(CM)及 CCM 为分离介质开展膜过滤含油废水实验,以 COD 去除率和膜通量恢复率来评价膜的分离与抗污效果.如图 6 所示,当处理低浓度含油废水(O−1)时,CM 和 CCM 材料对 COD 去除率均可达 40%以上,在前 20min 内去除率迅速增加,随后逐渐趋于平缓,达到出水稳定的状态(图 6a).图 6b 展示 CM 和 CCM 在 5 个过滤过程中膜通量的衰减情况.可以发现,在第一个过滤周期中,膜通量衰减呈现出“先缓后快”的趋势.当运行 60min 后,CM 和 CCM 的膜通量分别衰减至初始通量的 77%和 72%,与 COD 去除效率结果类似.改性后的陶瓷膜由于表面负载了导电涂层,占据了部分膜孔道,导致 CCM 的平均孔径分布降低,进而膜通量的衰减速度进一步加快.经过水力反冲洗 1~3 次后,CM 和 CCM 的标准初始通量分别为初始通量的 92%和 91%、86%和 82%及 75%和 71%.

图 6d~f 为 CM 和 CCM 分离高浓度含油废水(0.5g/L)时 COD 的去除效果及膜通量衰减变化趋势.可以看出,当膜过滤时间达到 20~30min 后,COD 的去除率逐渐趋于平衡,CM 和 CCM 去除率分别为 54%和 57%.相比较低浓度含油废水处理,COD 去除率较高,但膜通量衰减的速率相应的更快,连续过滤 60min 后,CM 和 CCM 处理高浓度含油废水的膜通量分别衰减至 54%和 49%.当反冲洗 2 次和 3 次后,通量依然可以恢复至初始通量的 84%和 81%、73%和 70%(图 6e,f).表明随着反冲洗次数的增加,膜通量恢复能力相应地逐渐降低.当溶液中油含量较低时,陶瓷膜表面的污染物残留较少,初期形成滤饼层的阻碍作用小,但随着运行时间的延长,一部分膜孔会不可避免的发生堵塞,导致过滤效能降低,膜通量下降.相反,当溶液油含量较高时,由于油滴粒径较大、污染物分子是长时间的过滤也会使一部分油类物质进入膜孔,可能会发生吸附现象[21],堵塞膜孔导致膜过滤面积减小,膜通量降低.

膜分离过程中,在负压驱动下,水和小于膜孔径的油滴在负压真空抽滤作用下透过膜,大于膜孔径的污染物颗粒则被膜截留,随着过滤时间的延长,被截留颗粒将在膜表面逐步的形成污染层,使过滤阻力增加[22].其中,孔径分布较小的导电改性分离膜材料,在同操作条件下处理同样体积的含油废水,需要更长的时间.相反,同样条件及运行时间下则会有更低的渗透通量,且随着膜运行时间的延长,膜通量恢复能力逐渐降低,推测膜表面堆积的油滴经过长时间的挤压而发生形变,渗入分离层内部空间,导致单纯的水力反冲洗难以去除,进而加剧膜污染.



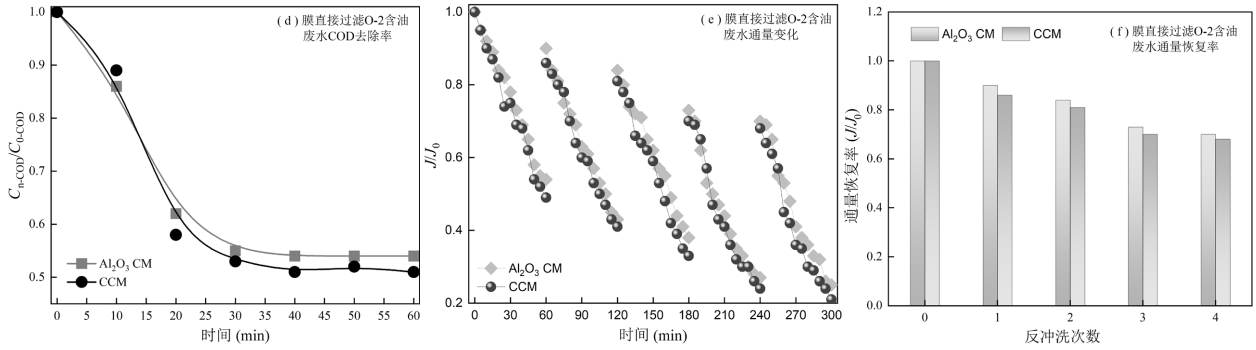


图 6　膜分离过程处理含油废水效果分析

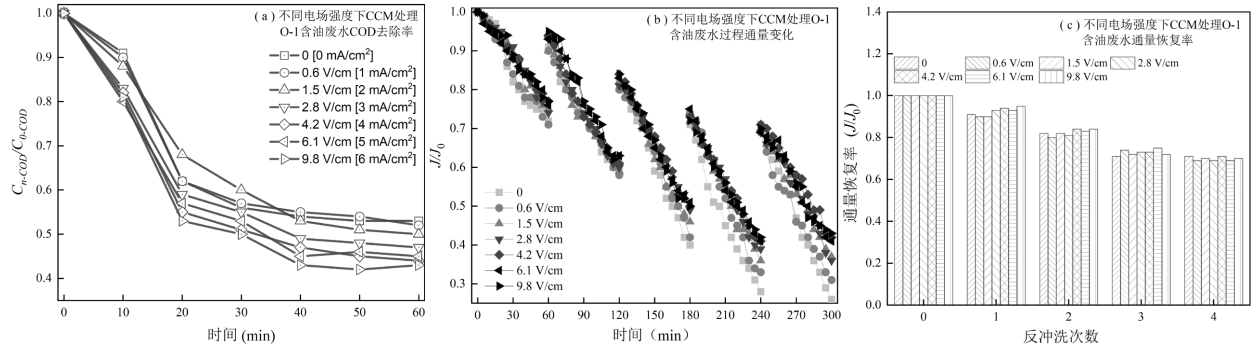
Fig.6　Analysis of the effectiveness of membrane separation processes in treating oily wastewater

2.3　电场辅助膜分离处理含油废水研究

为进一步验证电场作用下对膜分离效果及抗污性能的影响,以 CCM 为膜反应器的阴极,钛钌铱电极为阳极进行电场辅助膜分离处理含油废水实验,反应流程如图 1 所示.在电场辅助膜分离处理含油废水实验中,分别考察不同电场强度控(0~9.8V/cm)下膜电极体系对初始浓度为 0.1g/L 含油废水的去除效果.可以发现,COD 的截留效率随着施加电场的增加而升高,且膜通量衰减速度明显减缓(图 7a,b),尤其是反冲洗后 CCM 的初始通量恢复效果,较高的电场强度明显好于较低的电场及常规条件的膜分离过程.当分别施加 0.6, 1.5, 2.8, 4.2, 6.1 和 9.8V/cm 的电场环境时,CCM 运行 5 次后,膜通量分别衰减至初始通量的 31%,37%,36%,42%,41%和 43%,相较常规条件提升了 5%,11%,10%,16%,15%和 17%,运行 5 次并反冲洗后的膜恢复通量分别为初始通量的 69%,70%,69%,71%,70%和 72%(图 7c).

针对高浓度的含油废水,相同条件下增加电场强度最高可提升约 10%的 COD 的去除效率(图 7d~f).在分离过程中,膜通量呈现出逐步衰减趋势,这与上述低浓度含油废水处理过程有所不同.这主要是由于高浓度含油废水中粒径较大的油滴和大分子有机污染物较多,电化学的辅助作用下,一部分大分子污染物易降解的有机物等会将降解成小分子污染物,进而不断地吸附堵塞膜孔,且初始废水浓度越高,小分子污染物及裹挟的油滴会被越多地堵塞于孔道内,造成膜通量的不断降低.当 CCM 循环使用 5 次后,不同电场强度条件下 CCM 通量分别衰减至 27%,33%,32%,38%,37%和 38%(图 7e).反冲洗 4 次后,CCM 恢复至初始通量的 68%~71%(图 7f).可以发现,当电场强度从 0 增加至 4.2V/cm 时,循环运行的 CCM 通量衰减速率逐渐放缓,继续增加电场强度,通量变化幅度基本不变.

CCM 体系处理较高浓度含油废水时,COD 去除率相对较高的同时,膜通量衰减速率也会增加.根据 Fan 等[23]研究可知,电化学作用可以在施加电场的同时,提高分离膜对大颗粒污染物的截留效率,且可有效地抑制部分污染物在膜表面累积.当在 CCM 两端施加适宜的电场强度时,电化学反应耦合膜分离过程会同步发生,水中的污染物,油滴,胶体以及其它溶质分子在水动力或电化学吸附等作用下富集在膜孔内部以及表面,造成膜污染.一般而言,初始含油废水的浓度越高,吸附在膜表面的油滴越多,膜孔阻塞也会越严重,膜两侧的渗透压压差会进一步变大[17],在相同的负压驱动下,膜分离的总驱动力会随着过滤时间的延长而不断降低.



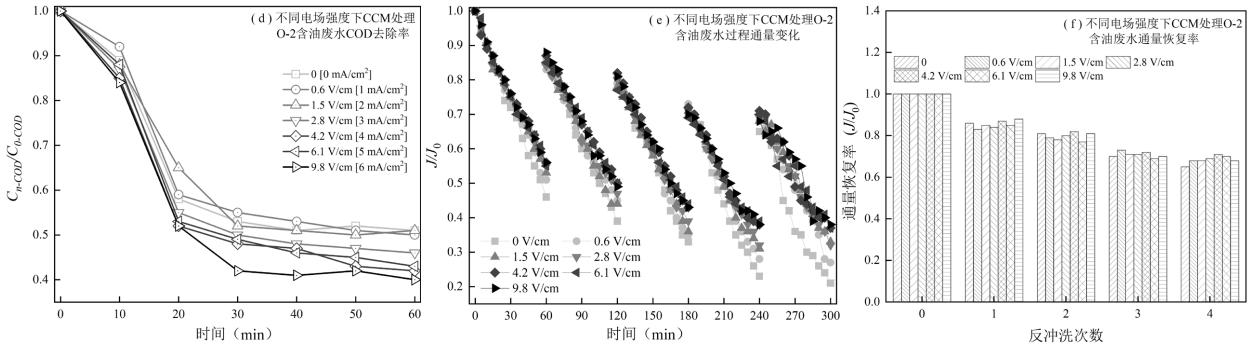


图 7 电场辅助膜分离过程处理含油废水效果分析

Fig.7 Analysis of the effect of electric field assisted membrane separation process on the treatment of oily wastewater

2.4 膜污染机理分析

为剖析不同应用条件下陶瓷膜改性前后过滤性能的差异,利用自动接触角测量仪(Dataphysics, OCA−25)测试膜材料表面的水滴静态接触角.由图 8 可知,陶瓷膜表面导电改性后,接触角从 103.8°降低为 81.5°,具有更高的亲水性,在油水分离实验中意味着具备更低的污染倾向.利用 SurPASS Zeta 电位分析仪测试结果表明,陶瓷膜的表面 Zeta 电位随着 pH 值的增加而降低,尤其是改性后的导电陶瓷膜,pH 值大于 4 时呈电负性.由于 O−1 和 O−2 水样的 pH 值分别为 7.8 和 8.6,对应的 Zeta 电位为−16.7 和−35.2mV. Xu 等[24]在电化学耦合导电膜的抗污染机理研究中证实,外加电场会显著改变膜电极表面电荷分布,从而影响带电污染物的吸附或排斥行为.本研究在处理含油废水时同样观察到,带负电的油滴与膜表面之间的静电排斥作用在外加电场下会进一步增强,表明膜材料本身的亲水性与表面电负性可通过电荷排斥机制有效缓解膜污染问题.

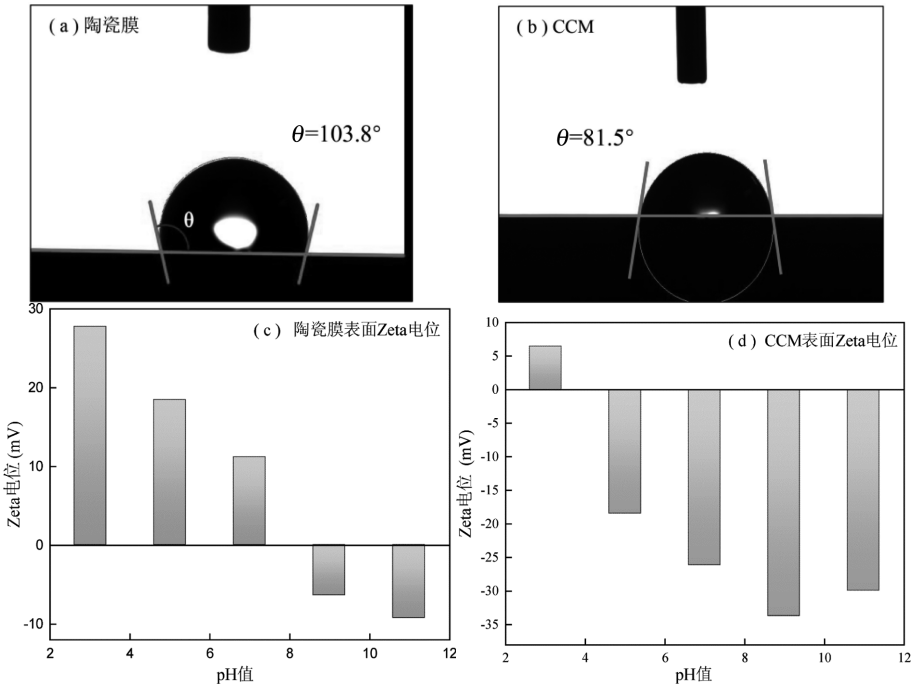


图 8 陶瓷膜及导电陶瓷膜表面接触角和 Zeta 电位分析

Fig.8 Analysis of contact angle and Zeta potential on the surface of ceramic membrane and conductive ceramic membrane

图 9 为陶瓷膜和导电陶瓷膜处理低浓度含油废水后未进行反冲洗而直接烘干预处理后的表面和截面 SEM 图.对比图 9a,b 可以看出,电场辅助导电陶瓷膜过滤分离后的膜表面过滤层颗粒尺寸更大,且表面相对沉积了更多的污染层,推测在电场作用下污染物颗粒主要在膜表面聚积形成.为进一步证实

上述猜想,Hermia 经典堵塞模型(4.3)被用来拟合分析过滤过程中涉及的膜污染类型.图 10 和图 11 分别为最优工艺条件下 CM 和 CCM 处理低浓度和高浓度含油废水的膜通量变化曲线对应的四种经典堵塞模型.可以发现,当处理低浓度含油废水时,陶瓷膜在常规条件下和最适电场条件下(4.2V/cm)的拟合系数 R^2 值依次为 0.849vs. 0.915(滤饼层模型)、0.955vs. 0.941(标准堵塞模型)、0.932vs 0.949(完全堵塞模型)和 0.927vs. 0.933(中间堵塞模型).当处理高浓度含油废水时,CCM 在常规条件下和最适电场条件下的拟合系数 R^2 值依次为 0.746vs. 0.781(滤饼层模型)、0.977vs. 0.908(标准堵塞模型)、0.911vs. 0.949(完全堵塞模型)和 0.835vs. 0.933(中间堵塞模型).

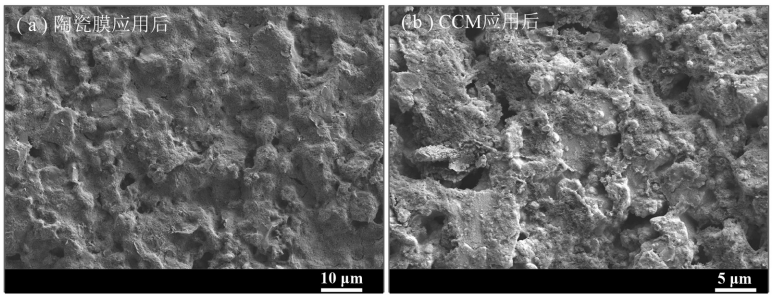


图 9　陶瓷膜及导电陶瓷膜处理低浓度含油废水后膜表面微观形貌分析

Fig.9　Analysis of surface micro morphology of oily wastewater filtered by Ceramic membrane and conductive Ceramic membrane

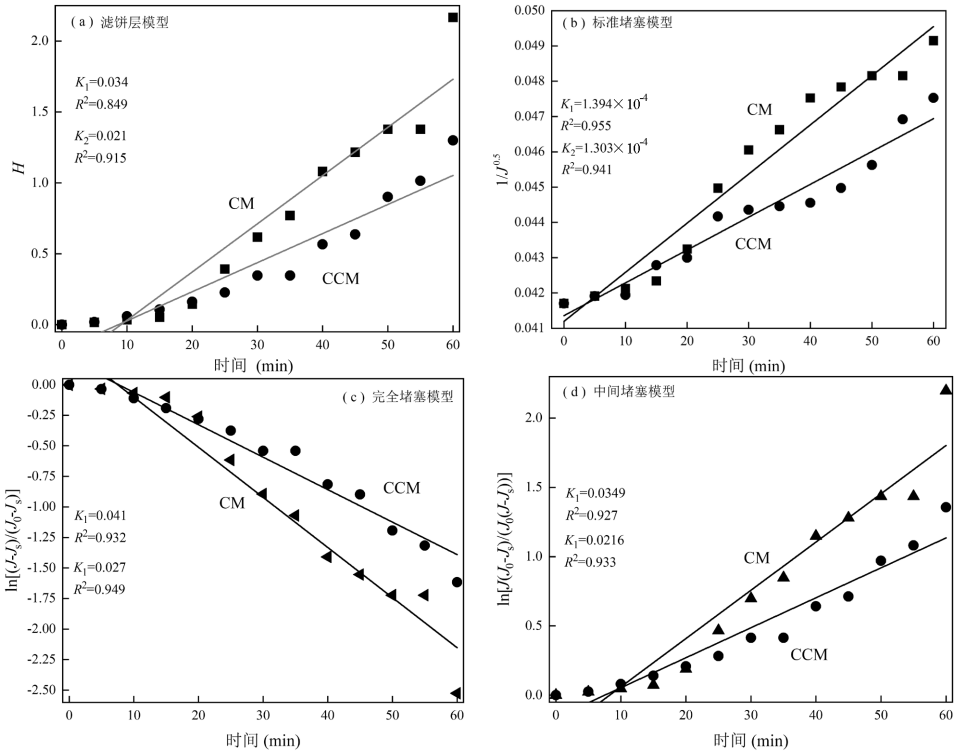


图 10　陶瓷膜及导电陶瓷膜处理低浓度含油废水过程膜污染拟合结果

Fig.10　Fitting results of ceramic membrane and conductive ceramic membrane in treating low concentration oily wastewater

拟合系数 R^2 的值是评价该分离过程符合哪一种堵塞模型的重要参考依据.因此,根据图 10 计算结果可知,在处理低浓度含油废水时,常规膜分离处理过程中由标准堵塞模型占主导地位,同时伴随其他三种膜污染过程,而电场辅助膜分离过程更符合完全堵塞模型及标准堵塞模型.在处理高浓度含油废水时,电场辅助陶瓷膜处理含油废水过程膜污染更符合完全堵塞模型和中间堵塞模型,R^2 值分别达到了 0.949 和 0.933,而标准堵塞模型拟合相关性(R^2=0.908)相比常规过滤(R^2=0.977)大幅降低.经典

膜堵塞模型中的系数K可用于评价膜分离过程膜污染引起的程度大小,膜污染程度随着 K 值的升高而加重.在常规过滤过程中计算得出的标准堵塞模型 K 值均高于电场辅助膜分离过滤过程,表明前者的标准堵塞污染程度更高,膜孔内聚集的污染颗粒、油滴等引起了更大的通量衰减问题.

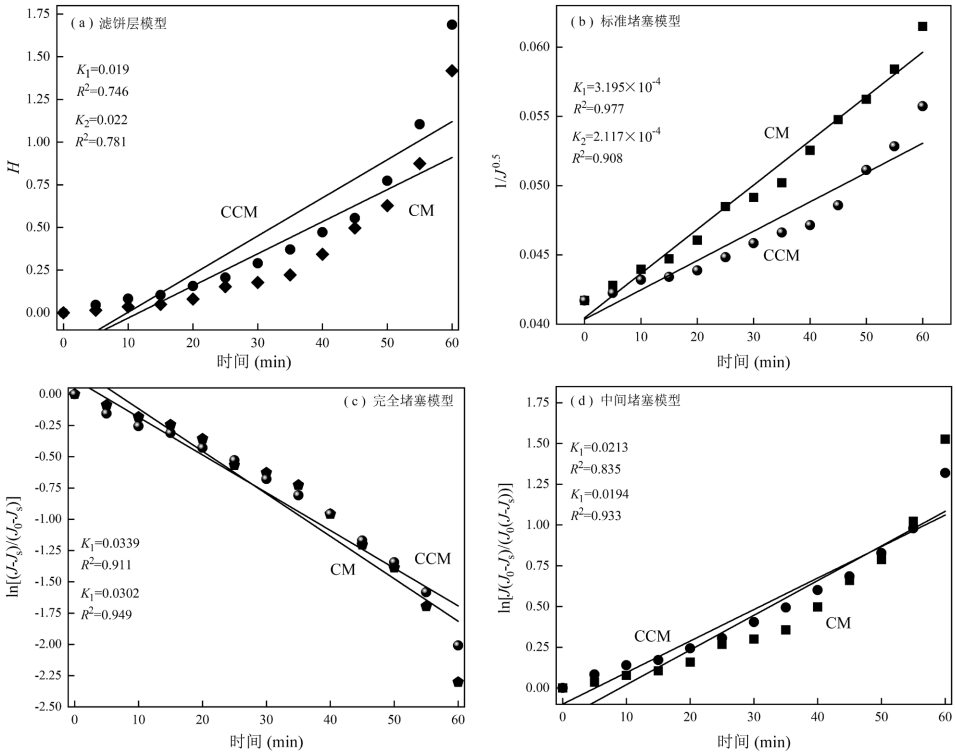


图 11 陶瓷膜及导电陶瓷膜处理高浓度含油废水膜污染拟合结果

Fig.11 Fitting results of ceramic membrane and conductive ceramic membrane in treating high concentration oily wastewater

由于完全堵塞模型的假设条件为污染物完全堵塞膜孔,且污染物彼此之间不发生相互叠加,中间堵塞模型则是允许污染物颗粒发生一定程度的堆积,沉积于表面.根据 Xu 等[24]对电场耦合膜分离技术的研究可知,膜分离过程随着电场的介入,分离过程会受电化学破乳、电化学氧化还原以及空间位阻效应的影响改变膜表面污染层的理化特性并改善膜污染情况,本实验结果同样证实此观点,且当电化学膜反应系统处理高浓度含油废水时膜污染抑制作用相较于处理低浓度含油废水表现的更加明显.膜运行过程中由标准堵塞模型引起的不可逆污染更多地转化为可逆污染.不仅如此,在与其他陶瓷膜处理含油废水和电控膜处理含油废水的研究结果对比分析可以发现,陶瓷膜表面亲水性与电负性对膜污染程度的大小有至关重要的影响,且较高的电场强度有利于提供更加高效的电化学破乳作用.在电场力作用下,乳状液中的负电荷小油滴更容易发生极化和变形,逐渐形成粒径较大的油滴被截留在膜表面[13,25],这与本研究开展的膜污染模型拟合分析的结果一致.但相比于先前的分体式电控膜实验结果,本研究是基于 CCM 构建的一体化电化学膜反应系统实现,膜电极直接参与电场作用,理论上具备更优的抗污染性.

因此,结合导电陶瓷膜微观形貌特征以及过滤分离过程膜污染类型可推测出,电场作用下导电陶瓷膜膜污染减缓机制主要包括两方面,一方面得益于导电陶瓷膜膜表面围观特性对膜污染缓解的抑制作用,主要表现在改性后导电膜表面粗糙度的下降和亲水疏油性的提升,有效遏制了污染物聚集膜表面而引发的污染层快速积聚的趋势,在膜的连续运行过程中起到了一定程度的减缓作用[26].另一方面,过滤分离过程的水动力及电场力作用对膜污染消除的促进作用,在膜压和电极间电场力的驱动下,污染物和带电油滴从膜孔堵塞并逐渐积聚到膜表

面,其中包括过滤引起的水动力和电场作用引导的电化学降解、静电斥力和电化学吸附作用[27],膜污染减缓机制如图 12 所示.综上,电场作用下陶瓷膜膜污染减缓机制主要是通过过滤过程的“水动力”和电场环境下的“电场力”共同作用,通过降低膜污染程度,遏制膜通量衰减以达到分离过程的持续大通量过滤分离效果.

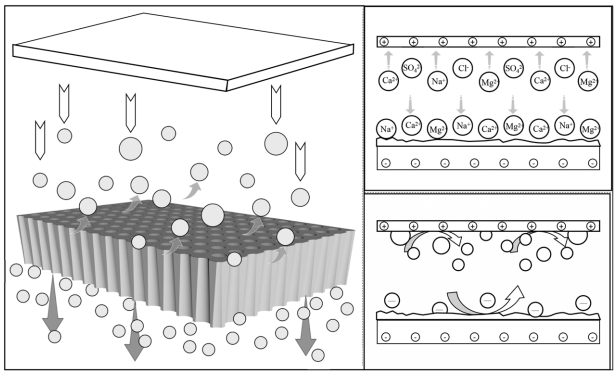


图 12　电场辅助膜分离处理含油废水膜污染机理示意

Fig.12　Schematic diagram of membrane fouling mechanism for electric field assisted membrane separation treatment of oily wastewater

3　结论

3.1　以 $SnCl_2{\cdot}2H_2O$ 和 $SbCl_3$ 混合前驱液为原料,采用喷雾热解−原位沉淀法制备了导电陶瓷膜(CCM).在前驱液浓度为 0.5mol/L,陶瓷膜基底温度(460±10)℃,载气流速 45L/min,及单块膜表面喷涂量为(50±2)mL 的最优条件下,CCM 表面稳定负载了 Sb−SnO_2 颗粒涂层,膜表面平均粗糙度相比改性前降低了 32%,电化学测试结果显示 CCM 电极具备较好的电催化性能和较强的耐腐蚀性能.

3.2　以CCM膜电极为阴极构建电化学处理含油废水处理系统.随着施加电场强度从 0 升高至 9.8V/cm 时,CCM 电极体系处理含油废水的膜通量衰减幅度明显减缓.当电场强度为 4.2V/cm 时,CCM 电极体系循环处理处理低浓度和高浓度含油废水 5 次后,膜通量相比未施加电场时提高 15%以上.

3.3　电化学耦合导电陶瓷膜分离系统在施加电场作用后,膜分离过程的堵塞过程由标准堵塞模型主导转变为完全堵塞模型主导,表明膜过滤分离过程由不可逆污染转变为可由反冲洗缓解的可逆污染,有效的减缓膜清洗周期.

参考文献：

[1] 刘永芝,李建乐,刘　祥,等.絮凝剂在含油废水处理中的应用研究进展 [J]. 安全与环境学报, 2025,25(4):15642−1571.
Liu Y Z, Li J L, Liu X, et al. Advancements in the use of flocculants for oily wastewater treatment [J]. Journal of Safety and Environment, 2025,25(4):1564−1571.

[2] Jin K, Pei L, Cai Z ,et al. A smart gating microfiltration membrane to break aperture adaptability limit for industrial oily wastewater treatment [J]. Journal of Membrane Science, 2025,719,123762.

[3] Avornyo A K, Hasan S W, Banat F, et al. Preparation, characterization, and applications of kaolin/kaolin−based composite membranes in oily wastewater treatment: Recent developments, challenges, and opportunities [J]. Journal of Environmental Management, 2024,370, 122800.

[4] 于洪鉴,李潇洒,李　甜,等.高锰酸钾−活性炭−陶瓷膜组合工艺净水效能 [J]. 中国环境科学, 2023,43(8):3909−3917.
Yu H J, Li X S, Li T, et al. Water purification by combined process of $KMnO_4$−PAC−ceramic membrane filtration [J]. China Environmental Science, 2023,43(8):3909−3917.

[5] Li Z, Chen W, Yang F, et al. Porous ceramic membranes fabricated mainly from red mud for oily wastewater treatment [J]. Separation and Purification Technology, 2025,364,132519.

[6] Khan N, Tabasi Z A, Liu J, et al.Integrated sand and activated carbon−based filtration for decanted oily wastewater treatment during offshore oil spill response [J]. Marine Environmental Research, 2025, 204,106905.

[7] Aghajari M, Mansourizadeh A, Faramarzi M, et al. Upgrading PVDF−HFP hollow fiber membrane by cellulose acetate coating for membrane distillation of oily wastewater [J]. Cellulose, 2025,32(7): 4449−4467.

[8] 郭　雲,李冑彦,王志伟.电化学膜分离技术在水处理领域的研究进展 [J]. 环境工程, 2022,40(12):253−269.
Guo Y, Li Z Y, Wang Z W, Research progress of electrochemical membrane filtration for water treatment [J]. Environmental Engineering, 2022,40(12):253−269.

[9] Pan Z, Song C, Li L, et al. Membrane technology coupled with electrochemical advanced oxidation processes for organic wastewater treatment: Recent advances and future prospects [J]. Chemical Engineering Journal, 2019,376:120909.

[10] Li Y, Yi Q, Wang D, et al. Efficient treatment of landfill leachate using an electrochemical ceramic membrane filtration system: Chlorine−mediated oxidation [J]. Chemical Engineering Journal, 2022,450: 138102.

[11] Geng P, Chen G. Magnéli Ti_4O_7 modified ceramic membrane for electrically−assisted filtration with antifouling property [J]. Journal of Membrane Science, 2016,498:302−314.

[12] Li P, Yang C, Sun F, et al. Fabrication of conductive ceramic membranes for electrically assisted fouling control during membrane filtration for wastewater treatment [J]. Chemosphere, 2021,280: 130794.

[13] 范新飞.基于碳纳米管分离膜的制备及其电化学辅助膜分离性能的研究 [D]. 大连:大连理工大学, 2016.
Fan X F. Preparation of carbon nanotube−based membranes and

investigation of their separation performance under electrochemical assistance [D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2016.

[14] 尚毅林.电催化耦合膜分离处理高盐有机废水研究 [D]. 扬州:扬州大学, 2015.
Shang Y L. Research of electrocatalysis with membrane separation on treating high salinity organic wastewater [D]. Yangzhou: Yangzhou University, 2015

[15] 徐英起,时方晓,王姝予,等.不同锡源对喷雾热解法制备 SnO_2 薄膜的影响 [J]. 广州化学, 2023,48(1):51-57.
Xu Y Q, Shi F X, W S Y, et al. Study on the preparation of high-quality SnO_2 films by spray pyrolysis [J]. Guangzhou Chemistry, 2023,48(1):51-57.

[16] 伍 锐,鲍 瑞,刘 鹏,等.喷雾热解法制备非晶型 TiO_2@Ag/AgBr 复合光催化剂的性能 [J]. 粉末冶金技术, 2023,41(3):193-198,217.
Wu R, Bao R, Liu P, et al. Performance of amorphous TiO_2@Ag/AgBr composite photocatalyst prepared by spray pyrolysis [J]. Powder Metallurgy Technology, 2023,41(3):193-198,217.

[17] Tang J, Zhang C, Quan B, et al. Electrocoagulation coupled with conductive ceramic membrane filtration for wastewater treatment: Toward membrane modification, characterization, and application [J]. Water Research, 2022,220:118612.

[18] Maqbool T, Sun M, Chen L, et al. Exploring the fate of dissolved organic matter at the molecular level in the reactive electrochemical ceramic membrane system using fluorescence spectroscopy and FT-ICR MS [J]. Water Research, 2022,210:117979.

[19] Wang L, Qi Z, He G, et al. Electro-enhanced polyacrylonitrile membrane separation for pharmaceutical wastewater: Mechanism study via molecular dynamics simulation [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2025,64(12):6664-6675.

[20] Guo L, Williams D E, Bromberg L, et al. Bromate removal in water through electrochemical reduction using Magnéli phase titanium oxide electrode [J]. RSC Advances, 2025,15(14):10501-10510.

[21] 熊馨雅,曾 嘉,董梦婵,等.多巴胺非共价改性碳纳米管超滤膜的制备及抗污染性能 [J]. 中国环境科学, 2022,42(9):4207-4216.
Xiong X Y, Zeng J, Dong M C, et al. Preparation and antifouling performance of dopamine non-covalently functionalized carbon nanotube ultrafiltration membranes [J]. China Environmental Science, 2022,42(9):4207-4216.

[22] Zhao K, Sun J, Hu C, et al. Membrane fouling reduction through electrochemically regulating flocs aggregation in an electro-coagulation membrane reactor [J]. Journal of Environmental Sciences, 2019,83:144-151.

[23] Fan X, Zhao H, Quan X, et al. Nanocarbon-based membrane filtration integrated with electric field driving for effective membrane fouling mitigation [J]. Water Research, 2016,88:285-292.

[24] Xu L L, Liu L, Wang K P, et al. Development of a novel electrocoagulation membrane reactor with electrically conductive membranes as cathode to mitigate membrane fouling [J]. Journal of Membrane Science, 2021,618:118713.

[25] Zhang S, Liu F, Chen Q. Enhanced peroxymonosulfate activation by a benzoquinone-functionalized carbon nanotube filter for micropollutant degradation [J]. ACS ES&T Water, 2024,4(2):698-706.

[26] Zhou J, Chang Y, Yang D, et al.A novel membrane-free electrochemical separation-filtering crystallization coupling process for treating circulating cooling water [J]. Water Research, 2024,256: 121617.

[27] Yang X, Zhao C, Zhang Z, et al. Electrochemical degradation of small molecule dyes by TiO_2-decorated polyacrylonitrile nanofiber membranes with superior properties [J]. Journal of Membrane Science, 2024,709,123132.

作者简介：唐佳伟(1992-),男,北京人,高级工程师,博士,主要从事工业废水处理方面的研究.发表论文 30 余篇.tjwbryant24@163.com.