

“坏死”性污染超滤膜的再生

The Regeneration of Super Filter Film

for “Necrotic” Pollution

孙 萍¹, 王中谦²

(1. 北京理工大学, 北京 100081; 2. 辽宁电力科学研究所, 辽宁 沈阳 110006)

摘要: 针对超滤技术的发展现状, 综合国内外对超滤膜污染的研究及解决膜污染的对策, 以膜的渗透机理为依据, 结合高聚物的溶解特性, 对被行业视为无价值的“坏死性”污染超滤膜进行再生研究, 最终使亲水性聚丙烯腈膜的通量得到了完全恢复, 疏水性聚砜膜的通量恢复到90%左右, 实现了对“坏死性”污染超滤膜的再生。

关键词: 超滤膜; 膜污染; 再生

[中图分类号] O631.3 [文献标识码] B [文章编号] 1004-7913(2001)04-0014-06

超滤是重要的膜分离技术之一, 广泛应用于能源、环保、电子、医药、食品等领域, 与常规分离方法比, 超滤具有能耗低、效率高、过程简单、不污染环境等优点, 是解决当代能源、资源和环境问题的重要技术。但由于超滤膜在应用中极易受到溶质的污染, 由此而引起的膜通量衰减问题就成为阻碍其工业化进程的一个关键问题, 据粗略统计, 由膜污染导致的经济损失每年达5亿美元^[1], 因此, 对膜污染及其控制方法的研究受到普遍的关注。

1 超滤膜的污染及再生对策

1.1 膜污染概述

膜污染是指由于物理或化学的原因, 引起处理物料中的微粒、胶体粒子或溶质分子因吸附、沉积在膜表面或膜孔内形成结晶、沉淀而造成的堵塞或膜过滤阻力增加。按照污染的程度可分为三层污染。表层污染: 污染物只覆盖膜表面, 膜仍保持较高透水量。深层污染: 污染物不仅覆盖于膜表面, 内部也被堵塞, 透水通量严重衰减, 并伴有截留率升高。“坏死”性污染: 由于深层严重污染, 保存或使用不当, 失水、干燥等原因造成, 并伴有膜结构的改变, 失去分离性能。

膜污染过程一般分2个阶段: 第一阶段, 溶质吸附在膜上, 这个过程在溶质分子同膜接触10 min内即完成, 膜通量降低约30%; 第二阶段, 溶质在膜表面或孔道内缓慢形成凝胶层, 使膜通量相

对缓慢连续地降低, 污染的程度同膜材料、保留液中溶剂以及分子溶质的浓度、性质、溶液的pH值、离子强度、电荷组成、温度和操作压力等因素有关, 严重时能使膜量下降80%以上。

1.2 污染超滤膜的再生对策

污染超滤膜的再生是加速超滤技术工业化进程和扩大其应用范围的重要环节, 目前国内外普遍采用的再生方法有物理方法和化学方法^{[2],[3]}。

1.2.1 物理方法

通过机械作用力消除膜上的污染物或减轻膜污染, 操作简便, 常用的方法如下。

a. 水力方法

降低操作压力, 提高保留液循环量可以提高膜通量; 采用液流脉冲的形式可以将膜污染很快清除, 特别是洗液脉冲同反冲洗结合起来, 效果显著。

b. 气—液脉冲

向超滤装置间隙通入高压气体就形成气—液脉冲。气—液脉冲使膜孔得到膨胀从而使污染物能被液体冲走。

另外, 内压式中空纤维膜由于自身的特点, 还有反冲洗和循环洗涤2种方式。

a. 反冲洗

液体反向透过膜, 除去沉积在纤维内壁上的污垢。

b. 循环洗涤

关闭透过液出口，利用料液和透过液来清洗。由于料液在中空纤维内腔的流速高，因而流动压力降低，关闭透过液出口后，纤维间的压力大致等于纤维内压力的平均值，在中空纤维的进口段内压较高，产生滤液；在纤维的出口段外压较高，滤液反向流入纤维内腔，透过液在中空纤维内外作循环流动。返回的透过液流加上高速的料液流可以清除沉积的污垢。

1.2.2 化学方法

当污染比较严重，采用物理方法已不能恢复通量时，则需采用化学方法再生。化学再生是化学清洗剂与污染层之间的多相反应。据 Plett 理论，反应分为 6 个阶段^[4]。

a. 清洗剂的溶解扩散

如果污染程度相当高，许多清洗剂就会在扩散中被消耗，不能有效地发挥作用。因此，在加入清洗剂之前，应通过物理方法尽量除去能去除的污染物。

b. 清洗剂向污染层迁移

依靠湍流等条件，清洗剂通过界面层向污染层迁移。

c. 迁移至污染层

迁移至污染层的清洗剂，由于其中的表面活性物质具有低表面能，能够通过膜上的孔或者裂隙渗透到污染层，又由于它的吸附特性而被吸附在污染层表面，从而减弱了污染物和膜之间的化学键引力。

d. 清洗反应

清洗反应发生在清洗剂与污染层相接触时，可以细分为物理—化学转换、化学反应、物理和物理—化学转换。过程包括溶解、润湿、浸渍、膨胀、收缩、增溶溶解、分散螯合等。这些反应通常产生一些可溶物质或者至少分散一些物质，帮助克服污染物分子间的内聚力以及污染物粒子与膜表面之间的粘合力。

e. 清洗反应产物迁移至界面层

清洗反应产生的溶解或分散产物借助浓差推动力由污染层向界面层迁移。

f. 清洗产物扩散至清洗液主体流动层

当机械力或其他物理过程、物理—化学过程、化学过程使污染物—表面和污染物之间的化学键减弱，在湍流条件下，污染层即随着清洗溶液的流动而消失。

以上 6 个阶段并不是必须发生，在特定情况下

一些过程可能不发生。

2 “坏死”性污染超滤膜的再生

“坏死”性污染是由于膜保存、使用不当或失水、干燥等原因造成的深层污染，并伴有膜结构的改变，“坏死”性污染超滤膜因丧失了分离性能，往往被废弃。本文依据半透膜的特性、透过机理及高聚合物的溶解规则，利用溶剂再生的方法恢复“坏死”性污染超滤膜的透水及分离性能，使其得到重新利用。

2.1 半透膜的特性^[5]

通常，将不溶固体放入溶剂中，固体的内部结构不变，是刚性的；而可溶固体遇到溶剂，即被溶解，这是 2 种典型的情况。半透膜是介于不溶固体和可溶固体之间的一种中间体，它是在溶剂中不溶，但结构又能发生变化的固体，在干湿 2 种状态下它的结构不同，干燥时，结构固定，致密无孔；润湿时，可溶胀，并在分子或分子团间嵌有溶剂、溶质分子或分子团，使分子内的键长、键角、分子间距发生改变，成为异构或溶胀的湿膜。三者的对比见表 1。

表 1 不溶固体、可溶固体与不溶固体膜的对比

类型	不溶刚性固体	可溶固体溶质（如晶体）	不溶固体膜
湿态	不溶	溶	不溶
	不变	不变	变
	刚硬致密	散开致密	溶胀疏松
结构	液—固分离	混溶溶液	液—固混合，镶嵌体
	无孔	无孔	有活动孔隙，且总被溶剂分子所占，“干闭湿开”

膜分离过程中，特异性的选择吸附与排斥是关键，而活动孔的筛分选择作用是先决条件。

2.2 透过机理^[5]

a. 干闭湿开动态诱变特异选择亲合吸附假说

当干燥的固体膜与特异性的溶剂相接触时，经膜的特异性亲合吸附与异己排斥，吸进相亲和的溶剂或溶质分子，使膜内的分子结构（如键长、键角、分子间距）发生变化，膜被溶胀，溶剂分子进入膜中分子或分子团的间隙，孔洞被“打开”，膜的通道、孔隙生成，被溶剂、溶质分子挤占而“湿开”；当溶剂、溶质分子离开，而又无接续的溶剂、溶质分子顶替（变干）时，孔洞闭合，即“干闭”；有

接续分子时，“孔洞”继续存在，并被新分子所挤占。不妨把一相分子或分子团，进入另一相内部的分子或分子团间混合、互嵌、挤换的现象称做“湿透或湿润透”。当有外力（如浓度差，反向加压）作用于湿膜时，外力克服了膜中活动孔的弹性挤压阻力和膜分子与所亲分子间的亲合吸附力、溶剂与溶质分子间的引力、溶质与膜分子间的排斥力，拉伸或挤压膜中的溶剂、溶质分子，促使膜中溶剂、溶质分子，顺着外力的方向，在膜孔中迁移、移动、透过。

b. 活性孔与惰性孔相互转换假说

从微观角度分析，对于湿膜来说，膜中微孔被水分子所侵占，由于水分子在膜孔中是作为连续相存在，膜孔周围的高聚物分子对水分子有较强的分子作用力，气体分子要想透过膜就必须克服它们之间的作用力，此时膜孔对水分子是活性孔，对于气体分子是惰性孔。而当膜失水干燥后，膜孔收缩，膜孔变得微小，但对气体分子来说仍然很大，气体分子可以透过膜而水分子不能透过，此时膜孔对气体分子是活性孔，对水分子是惰性孔。活性孔的存在可使膜表现为具有渗透性，惰性孔的存在使膜表现为选择性。二者在一定条件下可相互转换，从而使膜的选择透过性发生变化。

2.3 高聚物的溶解^[6~8]

高聚物的溶解过程与低分子固体的溶解过程不同：溶解过程一般都比较缓慢；在溶解之前通常要经过“溶胀”阶段。溶胀实际上是溶剂分子单方面地和高分子链的链段混合的过程，因为高分子和溶剂分子的大小相差悬殊，溶剂分子的扩散速率远比高分子大，所以高聚物与溶剂分子接触时，首先是溶剂小分子扩散到高聚物中，把相邻高分子链上的链段撑开，分子间的距离逐渐增加，宏观上表现为试样体积胀大，这时只有链段运动而没有整个大分子链的扩散运动。显然，只有溶胀进行到高分子链上所有的链段都扩散运动时，才能形成分子分散的均相体系。对于交联的高聚物，溶胀到一定程度以后，因化学键束缚，只能停留在两相的溶胀平衡阶段而不会发生溶解。

高聚物的溶解规则如下。

a. 相似相溶规则

这是人们在长期研究小分子物质溶解时总结出来的规律，对高分子溶液也适用。组成和结构相似的物质可以互溶，极性大的溶质易溶于极性大的溶剂；极性小的溶质易溶于极性小的溶剂。

b. 内聚能密度或溶度参数（ δ ）相近规则

只有当高聚物与溶剂的内聚能密度或溶度参数接近或相等时，溶解过程才能进行。一般地说，当高聚合物的溶度参数 δ_2 和溶剂的溶度参数 δ_1 的差值的绝对值小于1.5时，2种物质可以互溶。

高聚物的溶度参数，除用实验方法直接测定外，还可以从高聚物的结构式出发，由高分子结构单元中不同基团或原子的摩尔吸引常数 E 加和计算，溶度参数 δ 和摩尔吸引常数 E 的关系如下：

$$\delta = \frac{\sum E}{M_0}$$

其中 ρ 为高聚物的密度， M_0 为结构单元的分

c. 溶剂化规则

就是极性定向和氢键规则，此规则表明含有极性基团的高聚物和溶剂之间的溶解性有一定的内在联系，溶剂有极性大小之分，极性又有正负偶极，溶度参数相近的两物质，正负极性相吸，有利于互溶。

2.4 再生试验

试验材料采用曾经被污染并闲置近10a的聚砜（PS）和聚丙烯腈（PAN）中空纤维UF膜组件，其性能指标如表2所示。

PS和PAN单体结构式如图1所示。

再生试验按如下步骤进行。

2.4.1 膜状况检测

超滤膜在失水、风干后，由于膜孔收缩，可能出现皱裂，特别是大孔径的膜，这种膜即使通量恢复也无使用价值，因此，必须在实验前对膜进行检测。判断皱裂的依据是在无压力状态下，超滤膜渗出液端如果有滤液渗出，就可视为有皱裂。

打开超滤装置进出口阀门，保持出口压力为0，让纯水在系统中循环流动，经检测，实验膜组件均未有透水现象发生，具备再生价值。

2.4.2 再生

再生采用溶剂浸泡法，将筛选出的再生剂直接加超滤膜组件淡水侧，使其充分浸没超滤膜，然后将端口封好，静置浸泡。

2.4.2.1 再生剂的选择

失水后的超滤膜膜孔收缩，聚合物分子之间的作用力加强，水分子不能克服这种作用力而透过膜，强行增大压力，就可能造成膜的破裂。根据高聚物的溶解规则，溶剂可以渗入高聚物内使其体积膨胀，从而减弱分子间的作用力。试验依据高分子

表 2 PS 和 PAN 性能指标比较

编号	膜材料	截留分子量	出厂时间	初始通量 / (mL (m min) ⁻¹)	纤维内径 / mm	实际工作时间	闲置时间 / a	现状	
								通量	外观
1	PS	10 000	1987 年	350	1.1	2 a 左右	10	10	干透
2	PAN	30 000	1987 年	500	1.1	2 a 左右	10	10	干透

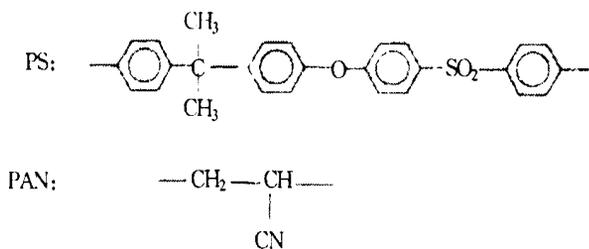


图 1 PS 和 PAN 单体结构式

聚合物的溶解规则，并依据不对膜本身及其它相关组件造成损伤，毒性低，可多次使用且易回收的原则，筛选出以下 6 种有机溶剂为再生剂，按照值由小到大的顺序，依次进行膜再生试验。由于有机溶剂粘度较大，试验中用水配成混合溶液。水与溶剂的比例为 1:2，再生时间为 24 h。试验结果见表 3。

从试验数据中可以看出：溶剂再生确实可以使风干的超滤膜恢复透水性能；从再生效果来看，乙醇最为突出，丙三醇、乙二醇使膜通量略有增加，其他效果不明显；聚砜属疏水性聚合物，其值经计算为 9.7，再生结果与高分子的相似相溶的规则并不完全相符，原因可能是其分子结构与 S 相连的 2 个 O 原子有较强的电负性，易与 -OH 等基团通过氢键结合；虽然 PAN-3 的孔径较大，但同样条件下，PAN-3 的膜通量恢复较高，这可能是由于乙醇和 PAN-3 极性相似，与高聚物的相似相溶规则相吻合，因而再生效果显著。

考虑到乙二醇、丙三醇是对先经过乙醇浸泡的膜所进行的试验，为验证乙二醇、丙三醇的再生能力，又对通量为 0 的超滤膜进行了浸泡试验，结果，24 h 后能量依然为 0，说明二者没有独立的再生能力。

在此基础上，分别用乙醇：水、乙醇：乙二醇、乙醇：丙三醇混合溶液作再生剂（混合比例 2:1），与纯乙醇对比对 PS-1 进行再生试验，浸泡时间 24 h，结果见表 4。

表 3 不同溶剂再生试验结果

膜通量	mL/ (m ² ·min)					
	正丙醇	乙醇	乙酸	甲酸	乙二醇	丙三醇
PS-1 再生前	0	0	0	30.8	26.3	27.5
再生后	0	30.8	0	26.3	27.5	28.9
PAN 再生前	0	0	0	100	116.9	81
再生后	0	123	0	83.3	83	83.5

表 4 混合溶剂再生效果比较

再生剂	mL/ (m ² ·min)			
	乙醇：水	乙醇：乙二醇	乙醇：丙三醇	乙醇
膜通量 再生前	31.7	78.0	49.5	89.3
再生后	58.4	102.4	87.1	129.0

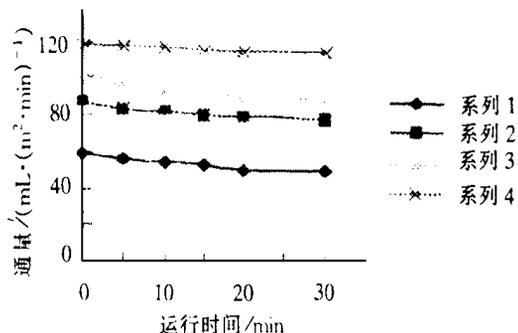


图 2 再生后膜通量与时间关系曲线

1—乙醇：水；2—乙醇；3—乙醇：乙二醇；4—乙醇：丙三醇

表 5 不同比例再生剂再生效果比较

乙醇：丙三醇	mL/ (m ² ·min)			
	1:1	2:1	3:1	4:1
膜通量 再生前	0	43	101	196
再生后	43	101	196	292
通量随时间 变化趋势 (2 h)	衰减约 10 %	稍有下降	基本稳定	基本稳定

表 6 再生时间与膜通量的关系

再生时间/d	mL/ (m ² ·min)						
	0	1	2	3	4	5	6
PS 膜通量	25	118	205	276	314	329	337
PAN 膜通量	0	119	273	347	431	511	528

表7 再生 PAN - 3 膜对铁的截留率

试验时间		11月2日			12月2日			1月2日		
铁含量 (mg L^{-1})	进水	328	335	325	345	320	315	290	300	295
	出水	31	28	30	40	35	47	75	59	75
截留率/ %		90.5	91.6	90.7	88.4	89.0	85.7	74.1	80.3	74.5
平均截留率/ %		90.9			87.7			76.3		

表8 再生 PS - 1 膜对铁的截留率

实验时间		11月2日			12月2日			1月2日		
铁含量 (mg L^{-1})	进水	280	275	269	320	328	316	310	316	323
	出水	21	18.5	19	29	30.4	28	35	32.6	29.7
截留率/ %		92.5	93.2	92.9	90.9	90.7	91.1	88.7	89.6	90.8
平均截留率/ %		92.8			90.9			89.7		

试验结果表明,乙醇的通量恢复率最高,其次为乙醇—丙三醇混合溶液,但从通量随时间变化的关系曲线看(图2),乙醇—丙三醇混合溶液再生后的通量比较稳定。

2.4.2.2 再生剂比例的确定

既要最大限度地恢复膜通量,又要保证再生后的膜性能相对稳定,确定乙醇和丙三醇的比例就非常重要和必要。不同比例乙醇—丙三醇混合溶液对 PS - 1 膜的再生试验结果见表5。

由表5可知,再生剂中乙醇占的比例越大,膜通量的恢复率越高;再生剂中丙三醇占的比例越大,运行中膜通量的稳定性越好。

2.4.2.3 再生时间的影响

再生时间对膜通量的恢复也有一定影响,试验结果见表6。

随着再生时间的延长,膜通量逐渐增加,但一定时间后,通量的增加趋于稳定。

2.4.3 冲洗

将再生好的膜组件安装到超滤实验系统,用纯水反复冲洗,以除去残留的再生剂,时间控制在10 min左右^[3]。

2.4.4 预压

再生好的超滤膜由于溶胀,结构变得松散,通过预压可以改善这一状况,保持操作压力0.05 MPa,时间控制在20 min左右^[3]。

2.4.5 膜性能测试

通过对透水通量、截留率和截留分子量的测定,考察再生超滤膜的性能。

2.4.5.1 透水通量

以纯水为渗透介质测试超滤膜的透水通量。操作压力0.1 MPa,水温25℃。图3和图4是11月、12月、1月3次对 PS - 1 和 PAN - 3 膜通量的测试结果,其性能基本稳定。

2.4.5.2 截留率

以自来水为渗透介质,测试超滤膜对铁的截留率,考察膜的分离性能,结果见表7和表8。

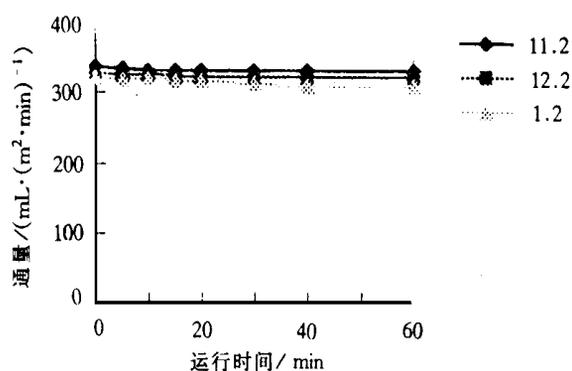


图3 PS - 1 膜通量与时间关系曲线

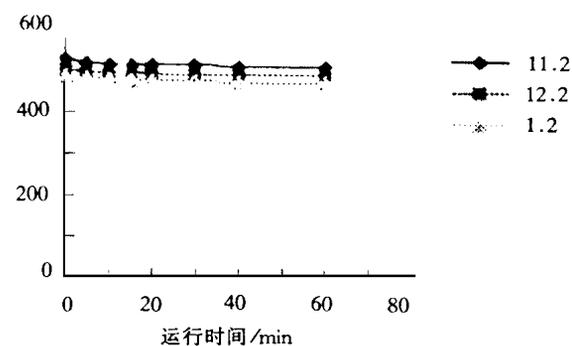


图4 PAN - 3 膜通量与时间关系曲线

自来水中的铁以 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体为主,再生后的超滤膜对铁的截留率基本接近新膜,但随着运行时间的延长也有下降的趋势。

2.4.5.3 截留分子量

采用标准分子量为 4000、6000、10000 和 20000 聚乙二醇测定。将不同分子量的聚乙二醇分别配成浓度为 0.025% 的溶液,在操作压力为 0.05 MPa 下,运行 20 min 后取样测定。

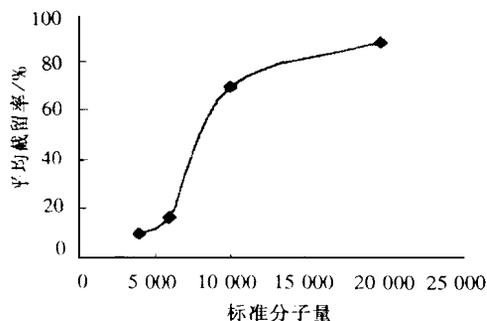


图 5 PS-1 平均截留分子量曲线

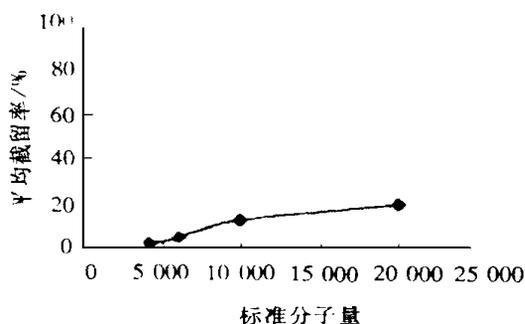


图 6 PAN-3 平均截留分子量曲线

由图 5、图 6 可知,再生 PS-1 膜对标准分子量 PEG10 000 的截留率接近 70%,与一般要求截留率大于 90% 有较大差距,可能由于 PEG 为线性高分子聚合物,超滤过程中发生变形导致截留率不

高,但对 PEG4 000、20 000 的截留率比相差近 9 倍,表明其分离性能基本良好。再生 PAN-3 膜对 PEG4 000、20 000 的截留率比相差近 10 倍,也说明其性能得到了较好的恢复。

3 结论

a. 溶剂再生法能够使“坏死”性污染超滤膜恢复透水功能,方法简便,且再生膜性能稳定,可以重新利用。

b. 以乙醇—丙三醇混合溶液为再生剂,可以使亲水性聚丙烯腈膜的通量完全恢复,使疏水性聚砜膜的通量恢复到 90% 以上。

c. 超滤的工作介质不同,产生污染物的机理和污染物的性质也有所不同,对污染超滤膜的再生应具体问题具体对待。

参考文献:

- [1] 叶婴齐等. 工业用水处理技术 [M]. 上海: 上海科学普及出版社, 1995
- [2] Ren Deqian Cleaning and regeneration of membrane Desalination 1987. 63
- [3] 郑成. 膜的污染及其防治 [J]. 膜科学技术, 1997. 2
- [4] A. G. Fane and C. J. D. Fell Review of Fouling and Foulng Control in UFJ. Membrane and science 1987
- [5] 乐建保等. 中空纤维失水干膜恢复透水研究 [J]. 水处理技术, 1996
- [6] 何曼君等. 高分子物理 [M]. 上海: 复旦大学出版社, 1988
- [7] 复旦大学高分子科学研究所. 高分子实验技术 [M]. 上海: 复旦大学出版社, 1983
- [8] 王淑芝等. 高分子化学及物理 [M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1990

作者简介:

孙萍, 硕士, 现在北京理工大学从事化学科研和教学工作。

(收稿日期 2001 - 02 - 08)

《电力管理站(所)长管理全书》已经出版

本书由王浩云主编,内容包括电管人员基础知识,电管人员的业务和电气设备知识,电管人员操作实务,电力系统的故障检测及处理,电力系统的科学管理,电管站站站长素质形象,有关法律法规等。全书涵盖面广,实用性强,案例丰富,理论与实践并重,是电业管理人员必备工具书。共 2 册,定价 580 元(免收邮挂费)。另有《电力政策法规文件汇编》(收入有关电力行业法规 6000 多条,内

容截至 2000 年 12 月)定价 990 元(免收邮挂费)。《电力工程质量监控与通病防治全书》,598 元(免收邮挂费);《城乡电网建设新技术与新设备应用手册》,698 元(免收邮挂费)。邮购地址:北京 55 信箱清平书店 金莉收,邮编:100053。开户行:招商银行展览路支行,帐号:0981106810001。户名:北京清平书店有限公司。电话:83154081。