

研究与探索

超滤膜污染的机理和控制

张 原

(深圳市自来水集团有限公司, 广东 深圳 518031)

摘要 文章介绍了超滤膜污染的机理和模型,然后试验证明引起膜污染的主要因素包括:膜材料的性能、膜材料与所处理液的相互配合、处理液的浓度与流速等。通过改善膜材料的性能、合理处理好膜与所处理液之间的各种参数匹配,可以有效地解决膜的污染问题。

关键词 超滤膜 范德华力 双电层 吉布氏吸附方程 弗雷德里希方程

Mechanism and Control of the Pollution of Ultrafiltration Membrane

Zhang Yuan

(Shenzhen Water Supply (Group) Co. Ltd., Guangdong Shenzhen 518031)

Abstract In this paper, mechanism and model of the pollution of ultra-filtration membrane are introduced and then the main factors including the characteristics of the materials membrane made of, matching of the membrane and the liquid to be treated, make the membrane polluted were approved. To improve the characteristics of the membrane and match well the parameters related to the membrane may be solved.

Keywords ultra-filtration membrane van der Waals force electric double layer Gibb's adsorption equation freundlich isotherm

1 膜技术在给排水行业的应用

由于在给排水领域内,超滤膜应用较广,而系统在运行过程中,特别是废水处理领域内,因膜污染而引起的过滤阻力不断增加,膜过滤通量严重衰减,是阻碍该项技术应用推广的关键所在。本文拟通过对超滤膜污染的实验,总结污染的控制因素,提高膜技术在给排水领域内有效应用的认识。

2 超滤膜污染机理与模型

2.1 污染的机理与模型

另据试验表明,2%浓度的稳定性 ClO_2 ,由于浓度低,活化后转化率不高, ClO_2 含量低,如能采用高纯 ClO_2 发生器(如上海技源科技有限公司的产品), ClO_2 转化率在95%以上,效果更佳。

参考文献

1 王升坤:《 ClO_2 用于油田采出水处理的研究》,工业水处理,1999,3.

从宏观理论上讲,溶液在膜表面的吸附过程比较复杂,因为在吸附过程中,溶质和溶剂之间,或者吸附剂混合物(膜)各组分之间始终存在着竞争吸附,所以溶液的吸附等温线必须在测量表观等温吸附线后,加上适当的蒸气吸附数据进行计算才能得到。但在实际上,从定性的角度可以认为,膜对溶质的吸附与两者之间的极性密切相关,极性材料的膜倾向于强烈的吸附极性物质,而非极性物质的吸附就弱得多。相反,非极性材料的膜则更容易吸附非

2 陈雷等:《石油开采废水处理技术的现状与展望》,中国给水排水,1999,11.

3 唐晓东等:《含硫气油水的综合治理技术》,工业水处理,1999,4.

4 李佐东等:《稳定性 ClO_2 在油田解堵中的应用》,资料,1999,4.

5 李超等:《关于大庆地区净化水处理中应用稳定性 ClO_2 的可行性研究》,资料,1997,5.

6 陆柱、郑士忠等:《油田水处理技术》,石油工业出版社,1990,2.

第一作者简介:项成林 上海吴泾化工有限公司副总工程师,教授级高级工程师,上海市净水技术学会副理事长,中国工业水处理学会理事
收稿日期:2001年7月

极性溶质。另一方面,根据相似相溶的原理,极性溶质易在极性溶剂中溶解,而非极性溶质易在非极性溶剂中溶解,而越容易溶解,也就越不容易被膜表面吸附。综上所述,溶质的极性若越与溶剂相近而与膜相反,则溶质在膜表面的吸附越少。

从微观的角度来看,膜表面吸附的难易程度以及吸附层的稳定性这两大污染特征指标,与大分子溶质和膜表面、大分子溶质之间的相互作用力有关,其间的的作用力一般分为范德华力和双电层作用力。

2.1.1 范德华力

两个物体间的范氏力大小可用 Hamaker 比例常数 H 表征。对于水 (1)、溶质 (2) 和膜 (3) 的三元体系: $H_{213} = [H_{11}^{1/2} - (H_{22} \times H_{33})^{1/4}]^2$ 式中 H_{11} 、 H_{22} 、 H_{33} 分别为水、溶质、膜的 Hamaker 常数。对疏水性膜, H_{33} 下降;对疏水性溶质, H_{22} 下降;两者均会导致 H_{213} 增加,使膜与溶质间范氏力增大,加重膜面的污染。因此,疏水性膜与溶质均会使膜面更易被污染。

2.1.2 双电层的作用力

膜在与溶液相接触时,由于离子吸附、偶极取向、氢键等作用会使膜表面带上电荷,表面电荷能够影响表面附近溶液中的离子分布:带异性电荷的离子受到表面电荷的吸引而趋向膜的表面;带同性电荷的离子被表面电荷所排斥而远离膜的表面,使得膜表面附近溶液中的正负离子发生相互分离的趋势;同时,热运动又使得正负离子有恢复到均匀混合的趋势,在这两种相反趋势的综合之下,过剩的异号离子以扩散的方式分布在带电膜表面附近的介质中,就形成了双电层。当膜所带电性与溶液电性相同时,污染吸附较小;反之,则吸附较大。膜面污染吸附量取决于上述两种作用力的综合结果。

膜污染吸附模型可用吉布斯吸附方程和弗雷德里希吸附方程表示。其中吉布斯吸附方程重点表征等温条件下的吸附关系:

$$= (C/RT) [d(\cos \theta) / dC] \dots\dots\dots 2.1$$

式中: 为单位面积膜的污染吸附量

C:为溶液浓度 T:为溶液体系温度

R:为气体常数 :为溶液表面张力

:为润湿角度

而在吸附热与表面覆盖程度有关的情况下,采用弗雷德里希方程:

$$= k \times c^{1/n} \dots\dots\dots 2.2$$

式中: 为单位面积膜的污染吸附量

k, n 为相关常数 c 为溶液的平衡浓度

3 膜污染的控制

根据膜污染的机理和污染吸附模型,膜污染主要可以通过调节以下的影响因素加以控制:膜材料的亲水性能;膜材料的荷电性能;处理液的浓度;处理液的流速。

本文通过有关实验对以上四种膜污染影响因素进行研究,以寻求各种因素的变化对膜污染的控制。

3.1 实验设备及材料

本实验所用设备有自制平板式超滤池、自制料液罐、超级恒温水浴池、WZJ - 型计量循环泵、C14 同位素测定仪、石英弹簧秤、测高仪等。

所用的材料有标准 BSA 溶液、配制的酒精发酵液、截留分子量为 3 万的聚砜 (PS)、聚砜酰胺 (PSA)、聚丙烯腈 (PAN) 和醋酸纤维平板超滤膜各若干。

3.2 实验循环流程及控制条件

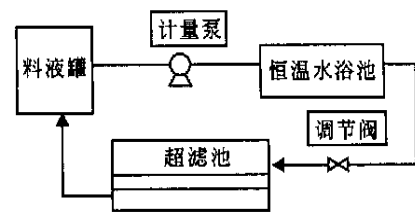


图1 试验流程

首先将各种材料的超滤膜,按超滤池大小及形状要求分别制作成块,并在纯水中浸泡 24 小时,称湿膜重量;然后,将按同样方法配制不同浓度的酒精发酵液或标准 BSA 溶液分别倒入料液罐,按图 1 所示的流程进行恒温、空压循环,待超滤膜吸附平衡后,再测定吸附平衡后膜块重量,以确定实验膜块的平衡污染吸附量。

对于标准 BSA 溶液和酒精发酵液分别采用 C14 同位素法和石英弹簧秤加测高仪进行膜重的测定;料液的流速利用调节阀和计量泵联合控制,并采用秒表、量筒法测量校正;酒精发酵液的 pH 值采用 PHB - 4 型酸度计测量,并分别使用 1N 的 HCl 和 NaOH 溶液调整。

3.3 实验结果与讨论

3.3.1 膜材料的亲水性能实验

我们选取了最具代表性的亲水性膜材料醋酸纤维超滤膜 (CA) 和最具代表性的疏水性膜材料聚砜超滤膜 (PS) 在标准 BSA 溶液中进行平衡吸附测试的对比实验,并采用 C14 同位素测得膜污染的平衡曲线见图 2:从图 2 中看出,疏水性 PS 膜对 BSA 的污染平衡吸附量约为 1.0mg/ m²,是同等条件下

亲水性 CA 膜的 5 倍,其达到污染平衡吸附量的时间 60 分钟,为 CA 膜所用时间的 6 倍。可见,采用亲水性材料制成的膜,由于其 Hamaker 增大,使得 H_{213} 减小,从而降低了膜材料与溶质之间的范氏力,可以有效的降低膜面的污染程度。对照吉布斯方程可以清楚的看出 C、T、R、等参数确定后,仅随变化,材料疏水性越强,则 $d(\text{COS})/dC$ 越大,膜的污染越严重。

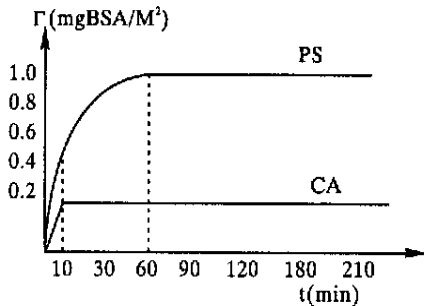


图 2 膜污染的平衡曲线

实验显示亲水性膜有污染平衡吸附量低的优点;而疏水性膜有达到污染吸附平衡时间长的优势。因此,实际上目前国外的超滤膜一般采用在疏水性基膜的基础上,复合亲水性材料的做法,既降低膜面污染,同时延长达到膜面污染吸附平衡的时间,对超滤膜的性能起到了有效的改善作用。

3.3.2 膜材料的荷电性能实验

我们选择了较具代表性意义的荷正电 PAN 膜与荷负电 PAN 膜来做对比实验,实验条件为,压力:空压运转;温度:25 ;发酵液浓度:0.333g/L, pH 为 3.5;流速:43.7cm/min。

表 1 和图 3 所示分别为荷正电及荷负电聚丙烯腈超滤膜(PAN)在酒精发酵液的平衡污染吸附量及其吸附平衡曲线。从图表分析中可以看出在酸性荷正电的酒精发酵液环境中,带有荷正电的 PAN 超滤膜的平衡污染吸附量要远低于荷负电的 PAN 膜的平衡吸附量;pH 值越低即溶液的正电性越强,两种膜的污染平衡吸附量的差别越大,而当溶液 pH 值接近等电点时,两种膜的吸附量趋于一致,而两种膜的最大吸附量之差可达 75% 以上。

可见由于双电层的效应,膜与溶液荷电性(pH

表 1 丙烯腈超滤膜在酒精发酵液平衡污染吸附量

pH 值	3.0	3.5	4.0	4.5	5.0
荷正电 PAN 膜	0.2067	0.2569	0.2969	0.3036	0.3152
荷负电 PAN 膜	0.3558	0.3502	0.3470	0.3296	0.3154

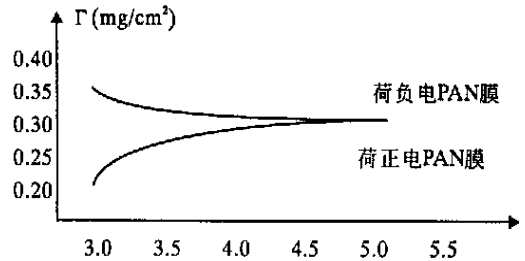


图 3 丙烯腈超滤膜在酒精发酵液的吸附平衡曲线

值)的相互关系会对膜污染产生非常大的影响。当膜的荷电性与溶液的荷电性相同时,被截留的溶质一般远离膜面,所造成的污染较小;当膜的荷电性与溶液的荷电性相反时,被截留的溶质极易在膜面吸附沉积,所造成的污染较大。

因此,在给水处理,尤其是在废水处理工艺过程中,应特别注意处理液的荷电性(通常以 pH 表示),当处理液呈酸性时,选择荷正电的超滤膜;而处理液呈碱性时,选择荷负电超滤膜。

3.3.3 处理液的浓度

根据弗雷德里希方程 $\Gamma = k \times c^{1/n}$,我们选择了聚矾(PS)、聚矾酰胺(PSA)、聚丙烯腈(PAN)和醋酸纤维(CA)等四种材质的超滤膜,对其在不同浓度的酒精发酵液中所形成的污染进行测定,实验条件为,压力:空压运转;温度:25 ;发酵液流速:43.7cm/min。实验结果见表 2。

表 2 浓度与污染吸附实验数据

C(g/L)	0.5330	0.6670	0.8000	0.9330	1.1330
ps (mg/cm²)	0.3580	0.3680	0.4090	0.4390	0.4590
psa (mg/cm²)	0.0298	0.0355	0.0398	0.0420	0.0520
pan (mg/cm²)	0.0317	0.0342	0.0387	0.0415	0.0516
ca (mg/cm²)	0.0071	0.0082	0.0090	0.0118	0.0146

通过对表 2 中数据进行线性回归分别得到四种膜污染吸附量的弗雷德里希方程分别为:

- PS 膜: $\Gamma = 0.4415 C^{0.3616}$ 3.1
- PSA 膜: $\Gamma = 0.0463 C^{0.6981}$ 3.2
- PAN 膜: $\Gamma = 0.0453 C^{0.6299}$ 3.3
- CA 膜: $\Gamma = 0.0126 C^{0.9729}$ 3.4

从上述方程中可以看出,膜面污染的吸附量与处理液浓度有直接的联系,处理液浓度越高,则膜面污染越强,对亲水性膜而言,浓度变化所引起的膜面污染增加值大于疏水性膜污染量的增加。因此,在水处理,尤其是污水处理行业中,采用滤过水回流稀

(下转第 22 页)

至 40mg/L 左右,远低于 450mg/L 设计技术指标。

当给水盐度从 30g/L 试验至 100g/L 时,造水比从 3.33 下降至 3.22,降低有限,当给水盐度增加至 240g/L 时,预料造水比仍在 2.5 以上,则相应的单位耗汽量不会高于 400kg/m³。

c. 样机累计连续运行了 112 小时,既没有发现传热管、抽气器喷嘴、排盐泵叶轮等设备出现堵塞现象,也未发现淡水产量下降。初步证明主要设备如苦咸水加热器、闪发蒸馏器、抽气器、排盐泵等的研

制是成功的,也适合于高盐度苦咸水的淡化处理。

7 结论

样机随后在塔里木沙漠油田进行现场安装调试,现场地下苦咸水的盐度为 120g/L,调试时成品水含盐量一直保持在 20mg/L 左右,产水量在 30m³/d 以上。在装置累计产淡水 608m³后,对加热器、冷凝管组件和闪发室的人孔进行了拆检,情况良好,达到设计要求。多级闪发蒸馏装置及其研制的配套设备完全适合于高浓度苦咸水的淡化或浓缩。

第一作者简介:王建平,男,1961 年出生,毕业于上海交通大学,硕士、研究员。曾任职于中船总公司七四研究所,从事环保和水处理技术的研究和应用。现任上海科技投资股份有限公司副总经理。 收稿日期:2001 年 4 月

(上接第 13 页)

释等手段,降低处理液浓度,对控制和降低膜面污染有明显作用。

3.3.4 处理液的流速

处理液流速对膜面污染的影响,我们通过对不同流速下 CA 和 PS 膜的污染吸附实验进行分析,图 4、图 5 分别为 CA 超滤膜和 PS 超滤膜在酒精发酵液中空压循环时的污染平衡吸附量,实验条件为:25 ℃,pH 值 3.5。从数据图可得出如下结论:无论亲水性膜或疏水性膜,其平衡污染吸附量均与过滤

液的流速成线形反比关系;其中亲水性膜的平衡污染吸附量随流速增加而降低的比例大于疏水性膜。

这是因为处理液流速的提高不仅有利于减轻膜表面的浓差极化现象,从而降低膜面污染,同时由于高速流体对膜面有剪切作用,减少了膜面沉积,也有利于膜面污染的减小;同时流速增加还会增加对处理液的微搅拌作用,促进溶质的溶解,从而降低了膜污染的发生。

3.3.5 其他方法

此外对膜表面和处理进行适当的预处理也是控制膜面污染的有效方法。J. A. Howell 等人利用在超滤膜固定木瓜酶的方法将沉积在膜表面的乳清分解,使得膜污染大幅降低,此外利用 Tween 80 处理的聚砜超滤膜在进行 BSA 溶液超滤时,其膜面污染均大为降低,都是很好的降低膜面污染的处理手段。

4 结论

超滤膜在给排水领域应用的关键问题是膜污染引起的通量下降,引起超滤膜膜面污染的主要因素包括:膜材料的性能、膜材料与处理液的相互配合、处理液的浓度和流速等因素。通过进一步改善膜材料性能、合理处理好膜与处理液之间的各种参数匹配,可以有效解决这一棘手问题,使超滤膜在给排水领域内得到更广泛的应用。

参考文献

- 1 D.J. Shaw Introduction of colloid and surface chemistry. Third edition Reprinted Butterworth & Co Ltd 1983.
- 2 张原. 酒精发酵液超滤膜污染的机理与控制. 浙江大学硕士论文. 1990.

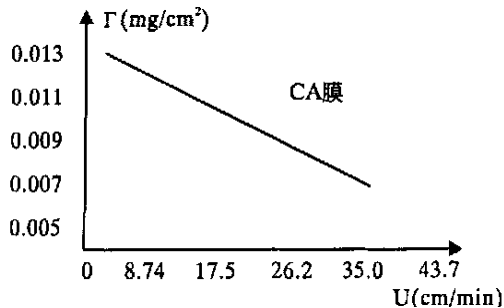


图 4 CA 膜在酒精发酵液中空压循环时的污染平衡吸附量

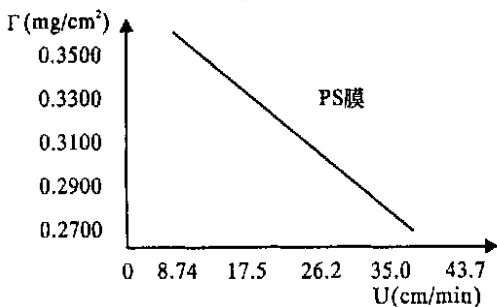


图 5 PS 膜在酒精发酵液中空压循环时的污染平衡吸附量

第一作者简介:张原,生于 1965 年 6 月,1991 年浙江大学生化系毕业硕士研究生。现深圳自来水公司,副总。从事分质供水工作。收稿日期:2001 年 4 月