

亲水改性聚丙烯分离膜应用性能研究

奚振宇*, 王玉杰, 杨永强, 张新妙

(中国石油化工股份有限公司北京化工研究院环保所, 北京 100013)

摘要:采用经过共混改性和嵌入-包埋改性 2 种亲水改性方法处理的聚丙烯 (PP) 分离膜进行性能研究。共混改性和嵌入包埋二次改性 PP 中空纤维膜在废水处理中均能稳定运行。研究表明, 经过 2 种不同方法改性的 PP 中空纤维膜在 -40 kPa 下稳定运行通量分别为 11.2、17.3 L/(m²·h)。

关键词:亲水改性; 聚丙烯; 分离膜; 污水处理

中图分类号: TQ206; T028.8

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2018)06-0192-03

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2018.06.044

Study on application properties of polypropylene separation membrane via hydrophilic modification

XI Zhen-yu*, WANG Yu-jie, YANG Yong-qiang, ZHANG Xin-miao

(Institute of Environmental Protection, Sinopec Beijing Research Institute of Chemical Industry, Beijing 100013, China)

Abstract: The performances of polypropylene (PP) separation membranes modified by blending and embedment-entrapment methods respectively are studied. Both these two kinds of membranes can run steady in wastewater treatment. The study indicates that the stable operation fluxes of PP hollow fiber membranes modified by two different ways are 11.2 L/(m²·h) and 17.3 L/(m²·h) separately under a pressure of -40 kPa.

Key words: hydrophilic modification; polypropylene; separation membrane; wastewater treatment

聚丙烯 (polypropylene, PP) 分离膜具有良好的化学稳定性、耐有机溶剂和微生物侵蚀, 而且孔隙率高, 机械强度大, 在污水处理中长期使用性能稳定、不易降解。但 PP 分离膜表面呈惰性和疏水性, 在水处理和生物分离中易被污染, 从而使膜性能变差。

膜污染是由于被处理物料中的微粒、胶体粒子或溶质分子与膜发生物理化学作用, 或因浓度极化使某些溶质在膜表面浓度超过其溶解度, 以及机械作用而引起的膜表面或膜孔内吸附、沉积造成膜孔径变小或堵塞, 使膜产生透过流量与分离特性的不可逆变化现象。膜污染直接导致了膜通量下降, 膜使用寿命大大缩短, 且增加了操作费用, 制约了其在膜分离领域的应用。因此必须对 PP 分离膜进行亲水性改性。亲水的膜表面与水形成氢键, 这种水处于有序结构, 当污泥或其他疏水溶质要接近膜表面, 必须破坏有序水, 这需要能量, 不易进行, 所以不易被污染。长期以来人们在理论与实践已找到了诸多改善疏水性有机高分子材料的方法, 从改性方法上可分为化学方法和物理方法 2 种。其中化学方法有涂覆法、表面氧化法^[1]、化学接枝改性法^[2], 物理

方法有共混法^[3]、高能辐射法^[4]等。一般来说涂覆法是目前最简单、快速、易控制、效果好、无毒无污染、价廉的处理方法。缺点是涂覆层与膜之间的作用力弱, 不稳定, 易脱落, 增强改性涂层的作用力往往需要增加复杂的操作步骤或者方法^[5]。共混改性是材料成型加工中直接有效的一种方法, 适用于规模化生产。

Irgasurf HL560 是一种长效聚烯烃织物亲水整理剂, 特别是聚烯烃纤维、织物或非织造布以及薄膜制品亲水性能的熔融添加剂。与局部处理的方式相比, 熔融添加剂能够提供长效的亲水效果, 而前者仅有短暂的亲水效果。本项目中研究了采用共混 HL 改性剂的方法对 PP 膜的影响。将改性膜和经过 P4 改性剂二次处理的膜应用于实际废水处理并且进行了对比。

1 试验

1.1 原料

HL560 为 CIBA 公司产品, 改性剂 PPG4000 (标记为 P4) 为海安石油化工厂产品, 正己烷为工业级, 购自西陇化工公司, 以上试剂未经处理直接使用。

收稿日期: 2018-01-23

作者简介: 奚振宇 (1981-), 男, 博士, 高级工程师, 研究方向为膜分离技术和污水处理, 通讯联系人, 010-59202204, xizy.bjhy@sinopec.com。

1.2 仪器与设备

自制中空纤维膜纺丝机。膜的表面化学结构采用全反射红外分析(Thermal Fisher Nicolet 380),膜的形貌使用环境扫描电子显微镜(Philips XL-30)观察,接触角采用接触角测量仪(Kruss Easydrop)测定。水质浊度采用便携式浊度仪(HACH 2100P)测量。

1.3 膜制备

以PPG4000为改性剂,正己烷为助剂,对未改性的PP中空纤维膜进行嵌入-包埋^[6]处理,得到嵌入-包埋改性的PP中空纤维膜(标记为PP-P4)。按照前文热致相分离制膜方法^[7],在铸膜液中添加一定比例的改性剂HL560,加热混合均匀,得到均匀的铸膜液。铸膜液采用自制中空纤维膜制备设备纺丝,干燥后得到HL560共混改性中空纤维膜(标记为PP-HL)。对共混改性的PP中空纤维膜进行嵌入-包埋处理,得到二次改性的PP中空纤维膜(标记为PP-HL-P4)。

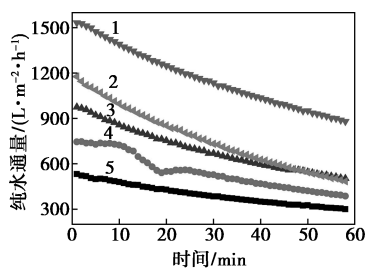
1.4 膜应用

将以上2种方法制备的中空纤维膜各148 m²分别加工成浸没式膜组件,应用于某催化剂公司废水深度处理回用“超滤+反渗透”双膜装置,总计运行近6个月。

2 结果与讨论

2.1 改性PP膜亲水改性对纯水通量的影响

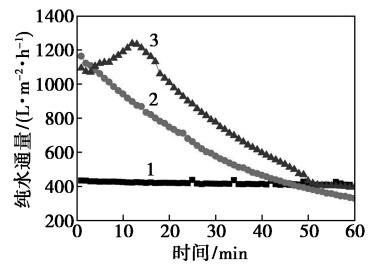
试验中首先考察嵌入-包埋改性对PP膜通量的影响,采用不同浓度的改性液对膜丝进行处理,测试纯水通量,发现随着PPG质量分数从5%增加到10%,膜的纯水通量逐步提高,如图1所示,当PPG质量分数达到15%时膜的纯水通量反而降低,推测原因是嵌入-包埋改性对PP膜有溶胀效果,当PPG质量分数达到15%时溶胀对膜孔的压缩作用超过亲水改性效果,造成纯水通量的降低。



P4 质量分数:1—5%;2—6%;3—8%;4—10%;5—15%

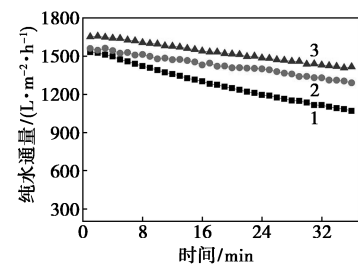
图1 不同质量分数P4改性PP膜纯水通量

进一步采用不同质量分数HL560共混改性PP膜,发现HL560改性PP膜初始纯水通量高于未改性的膜,改性剂质量分数提高膜的初始纯水通量也随之提高,当HL560质量分数达到5%时出现纯水通量先升高后衰减现象,分析原因是测试过程中由于表面能的影响,膜靠近表面部分的改性剂亲水链段发生翻转向膜表面富集,使得纯水通量测试初期通量增大,达到平衡后膜通量开始衰减,如图2所示。将上述样品再经过10%的P4二次嵌入-包埋改性,发现膜的水通量稳定性得到改善,如图3所示,二次改性的PP膜初始纯水通量得到提高,HL560质量分数5.0%的样品经过10%的P4嵌入-包埋改性后达到1650 L/(m²·h),测试30 min后仍然有1430 L/(m²·h)的纯水通量,衰减程度明显低于单一的HL560共混改性和P4嵌入-包埋改性。



HL560 质量分数:1—0%;2—1.3%;3—5.0%

图2 不同质量分数HL560改性PP膜纯水通量



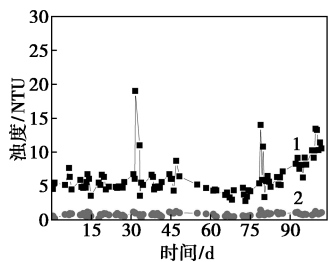
HL560 质量分数:1—0%;2—1.3%;3—5.0%

图3 二次改性PP膜纯水通量

2.2 嵌入-包埋改性PP膜应用试验

使用质量分数10%P4嵌入包埋改性的PP中空纤维膜加工浸没式工业组件,用于处理某催化剂公司废水的双膜装置,该装置采用“浸没式超滤+反渗透”工艺。第一阶段采用10片PP-P4浸没式超滤膜组件共计148 m²,产水水质和运行通量如图4、图5所示。膜的进水浊度在3~19 NTU,而膜的产水浊度<1,满足使用要求。膜片运行通量存在衰减较快的现象,膜堆运行30 d,通量从24.2 L/(m²·h)衰减到9.5 L/(m²·h)。为了验证PP-P4膜的稳定性,30 d后对膜片清洗后再次改性,虽然通量能得

到恢复,但是继续运行 70 d 仍然存在明显通量衰减现象,膜通量从 25.5 L/(m²·h) 衰减到 4.5 L/(m²·h),分析其原因是 PP 膜采用改性剂 P4 嵌入-包埋的方法进行改性,改性效果稳定性较低,在运行过程中改性剂流失较快,因而需要对 PP 膜的改性条件和工艺进行优化和调整。



1—进水;2—产水

图 4 PP-P4 膜组件产水浊度

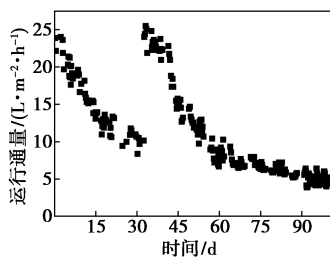


图 5 PP-P4 膜组件运行通量

2.3 共混改性 PP 膜应用试验

由于 P4 改性 PP 膜工业组件存在通量衰减过快问题,第二阶段采用质量分数 5% 的 HL560 共混改性 PP 膜和质量分数 10% 的 P4 二次改性的 PP 膜进行对比应用试验。采用 2 种改性膜制成帘式膜工业组件,膜面积各 148 m²,共计 296 m²,更换后进行运行试验,监测通量和产水水质。

浸没式超滤工业组件在初步调试后正式运行记录数据,如图 6 所示,运行压力为 -25 kPa,总流量从初始的 3.8 t/h 在 3 d 后稳定至 3.4 t/h,运行 4 个月后衰减到 3.2 t/h,4 个月内的产水量衰减率为 5.4%。运行 4 个月进行化学清洗,先后分别使用 pH=12.5 的氢氧化钠和 pH=2.5 的盐酸清洗 3 h,经化学清洗后标定平均产水量可恢复到初始状态下的稳定产水量 3.4 t/h,根据总流量计算 PP 膜的平均运行通量为 11.5 L/(m²·h),之后逐步提高系统运行压力至 -40 kPa,使得 PP 帘式膜的总产水量达到 4.3 t/h,即平均运行通量大小为 14.5 L/(m²·h)。保持 2 组 PP 超滤膜的总产水量为 4.3 t/h 左右,运行 6.5 个月 PP 超滤膜的平均运行通量为 14.2 L/(m²·h),膜堆运行具有良好的稳定性。

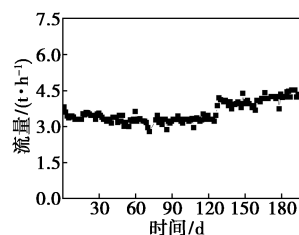
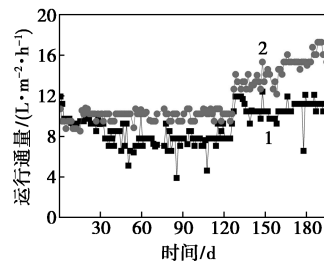


图 6 PP 帘式膜总流量

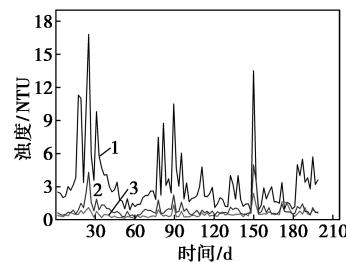
2 组 PP 膜的运行通量如图 7 所示,初始阶段自制 2 种 PP 膜通量分别为 10.7、11.9 L/(m²·h),P4 二次改性 PP 膜通量略高,运行 4 个月后,2 组自制 PP 膜稳定运行的平均通量分别为 7.8、10.2 L/(m²·h),HL 共混改性膜高于 P4 二次改性的 PP 膜。对 PP 帘式膜组件分别使用 pH=12.5 的氢氧化钠和 pH=2.5 的盐酸清洗 3 h,清洗后提高运行压力,至运行 6.5 个月,2 组自制 PP 膜平均通量分别为 11.2、17.3 L/(m²·h),证明 HL 共混改性 PP 中空纤维膜通量高于 P4 二次改性的 HL 改性 PP 膜,原因是 HL 改性 PP 膜膜孔较二次改性膜大,膜的渗透阻力相对较小。



1—PP-HL-P4;2—PP-HL

图 7 2 组 PP 帘式膜的运行通量

在运行期间浊度有来水冲击,冲击之后,PP 膜的产水浊度略有升高,进水浊度正常后,产水浊度下降,由于 HL 改性膜膜孔相对较大,产水浊度整体上小于 1,二次改性膜略低于共混改性膜,总体能满足 RO 进水需求,同时说明 P4 二次改性的 HL 改性膜产水水质优于 HL 改性 PP 膜。2 组 PP 膜产水浊度见图 8。



1—进水;2—PP-HL-P4 膜产水;3—PP-HL 膜产水

图 8 2 组 PP 膜产水浊度

(下转第 196 页)

线、设备和下水系统均会有一定的腐蚀作用,为了保证装置的长周期运行,选用耐酸性能好的管材和设备材料,大大增加了投资费用。

2 脱钙废水物性数据

对原油焦化装置的脱钙废水进行取样分析,得到了脱钙的物性数据,具体物性数据见表 1。

表 1 脱钙废水物性数据表

pH	3.7	Cl ⁻ /(mg·L ⁻¹)	380
组成(质量分数)/%		盐含量/%	0.5
水	96.50	电导率/(μs·cm ⁻¹)	3340
醋酸	3.0	酸值(水中酸浓度)/%	3
盐类	0.50	COD 含量/(mg·L ⁻¹)	35000
硫含量/(mg·L ⁻¹)	400		

3 解决措施

针对原油焦化工艺脱钙技术存在的问题,需将脱钙废水中的醋酸分离出来。根据脱钙废水的组成,利用水和醋酸在萃取剂中溶解度的不同,水和萃取剂形成非均相共沸物的原理,选用液液萃取、共沸精馏、蒸汽汽提 3 个工段组合的工艺将脱钙废水中的醋酸进行分离提纯。

4 工艺技术路线

(1) 液液萃取

液液萃取法又称溶剂萃取,亦称抽提(通用于

(上接第 194 页)

3 结论

通过在制膜过程中对 PP 分离膜进行亲水改性得到分离膜产品,将改性产品应用于工业示范装置,运行结果良好,证明本改性方法稳定有效。

(1) 采用亲水改性剂 P4 嵌入-包埋,5% 的 HL 共混改性和 10% 的 P4 二次改性均能对 PP 膜进行亲水改性,改性后提高了膜的纯水通量,二次改性 PP 膜纯水通量稳定性优于单一方法改性 PP 膜。

(2) HL 共混改性 PP 中空纤维膜和 P4 二次改性膜制备的膜组件应用于工业催化剂生产废水处理双膜装置,产水水质满足双膜工艺要求,-40 kPa 压力下 2 组 PP 膜通量分别为为 11.2、17.3 L/(m²·h),HL 共混改性 PP 中空纤维膜通量高于 P4 二次改性的 HL 改性 PP 膜,并且 P4 二次改性的 HL 改性膜对浊度的处理优于 HL 改性 PP 膜。

石油炼制工业),是一种用液态的萃取剂处理与之不互溶的双组分或多组分溶液,实现组分分离的传质分离过程,是一种广泛应用的单元操作。液液萃取法的传质推动力是待分离溶质在 2 个基本上互不相溶的液相间分配的差异。

根据水和醋酸在萃取剂中溶解度不同的原理,选用与醋酸容易分离的醋酸异丙酯作为萃取剂,将原料中的大部分水从液液萃取塔的塔釜脱除。

(2) 共沸精馏

精馏法是借助液体混合物中各组分挥发性的差异而进行分离的一种操作方法。当混合液中组分的沸点相距很近时,用蒸馏的办法已无效,这时需采用塔效率较高的精馏柱对混合物进行处理,在精馏柱内,经过多次的部分气化和部分冷凝后,最终可以在气相中得到较纯的轻组分,而在液相中得到较纯的重组分^[1]。

共沸精馏是在分离组分中加入共沸剂,影响其挥发度并与其中一个组分形成共沸物。利用水和醋酸异丙酯形成非均相共沸混合物的特点,将水从共沸塔的塔顶脱除,醋酸从塔釜采出。

(3) 蒸汽汽提

利用组分间的挥发度的不同,选择廉价的蒸汽作为介质,将蒸汽从汽提塔塔底进入,在塔内进行逆流接触,上升的蒸汽将相对挥发度高的组分从塔顶馏出,相对挥发度低的组分从塔釜采出。

参考文献

- [1] 刘贯一.聚丙烯中空纤维膜表面亲水改性试验[J].河北理工学院学报,2000,22(4):80-85.
- [2] 芦文慧,黄肖容.聚砜超滤膜亲水改性的研究进展[J].现代化工,2017,37(8):23-27.
- [3] Hiroya H, Kiyonobu O, Toshinobu K, et al. Porous polyefin fiber: JP, 63-287459[P]. 1990-05-22.
- [4] Jin Kie Shim, Hee Seok Na, Young Moo Lee, et al. Surface modification of polypropylene membranes by γ -ray induced graft copolymerization and their solute permeation characteristics [J]. Journal of Membrane Science, 2001, 190: 215-226.
- [5] Wang Chan-chan, Yang Feng-lin, Liu Li-fen, et al. Hydrophilic and antibacterial properties of polyvinyl alcohol/4-vinylpyridine graft polymer modified polypropylene non-woven fabric membranes [J]. Journal of Membrane Science, 2009, 345(1/2): 223-232.
- [6] 宫晓娜.嵌入-包埋法改性聚烯烃多孔膜的研究[D].杭州:浙江大学,2012.
- [7] 奚振宇,王玉杰,杨永强,等.聚丙烯对热致相分离法制备分离膜结构的影响[J].化工新型材料,2016,44(9):202-204. ■