

# 膜蒸馏过程的膜污染防控研究

张新妙\*, 杨永强, 王玉杰

(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:** 主要从膜蒸馏的操作条件和膜前预处理工艺角度出发, 针对膜蒸馏过程的膜污染防控工艺进行了研究。结果表明, 膜蒸馏通量或进料液温度的有效控制可以有效减缓膜污染。此外, 对于该股具有一定硬度的高盐废水, 调酸为有效的膜前预处理工艺, 可保证膜蒸馏系统长期稳定运行。最后, 针对膜蒸馏过程的膜污染进行了剖析、清洗及性能恢复研究, 结果表明, 针对该废水的膜污染, 酸洗为有效的膜污染清洗工艺, 经过清洗后, 膜蒸馏通量和脱盐率均基本恢复到初始水平。

**关键词:** 膜蒸馏; 高盐废水; 膜污染

**中图分类号:** TQ028.3

**文献标志码:** A

**文章编号:** 0253-4320(2015)09-0148-04

**DOI:** 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2015.09.037

## Controlling and prevention of membrane fouling in membrane distillation process

ZHANG Xin-miao\*, YANG Yong-qiang, WANG Yu-jie

(Environmental Protection Research Institute, BRICI, SINOPEC, Beijing 100013, China)

**Abstract:** Controlling and prevention of membrane fouling in the process of membrane distillation has been studied according to the point of operating conditions and pretreatment technology. The effective control of the permeation flux or operating temperature are found efficiently prevent the membrane fouling. In addition, pH controlling is benefit to decrease membrane fouling for the wastewater with certain hardness, which can make the system of membrane distillation running steadily and reliably for a long time. At last, membrane fouling in membrane distillation process has also been researched *via* fouling analysis, cleaning and performance recovery. The results show that acid cleaning is good for the membrane surface with scale formation, which helps to recover the membrane distillation flux and rejection rate of salt to the initial value.

**Key words:** membrane distillation; high salinity wastewater; membrane fouling

膜蒸馏是采用微孔疏水膜, 以膜两侧蒸汽压差为驱动力的一种新型膜分离过程。膜蒸馏的优势主要是, 产水水质好, 脱盐率高(98%以上), 水回收率高, 可利用工业废热。和多效蒸发相比, 膜蒸馏可以低温操作, 产水水质更好, 蒸馏效率更高, 不存在蒸发塔的腐蚀问题, 设备造价也比常规蒸馏塔低; 和反渗透相比, 膜蒸馏可常压运行, 对预处理要求低, 可处理反渗透不能处理的高盐废水, 水回收率更高<sup>[1-2]</sup>。实践证明, 膜蒸馏不仅适用于浓盐水的处理回用过程, 还可用于化工、染料、食品、医药等行业排放的高盐度、高有机物、高重金属、高氨氮含量的高浓废水中挥发性物质的回收, 尤其是在利用太阳能、工业余热等作热源, 进行高盐水提纯、污废水的再生利用方面, 更展现出其显著的技术经济性能<sup>[3-10]</sup>。

本文中针对膜蒸馏过程的膜污染防控进行了研究, 最后, 还针对膜蒸馏的膜污染进行了剖析、清洗及性能恢复研究。

## 1 实验材料及废水水质

实验分别采用了 PTFE 平板疏水膜和 PVDF 平

板疏水膜。2种膜的接触角和扫描电镜照片如图1所示。

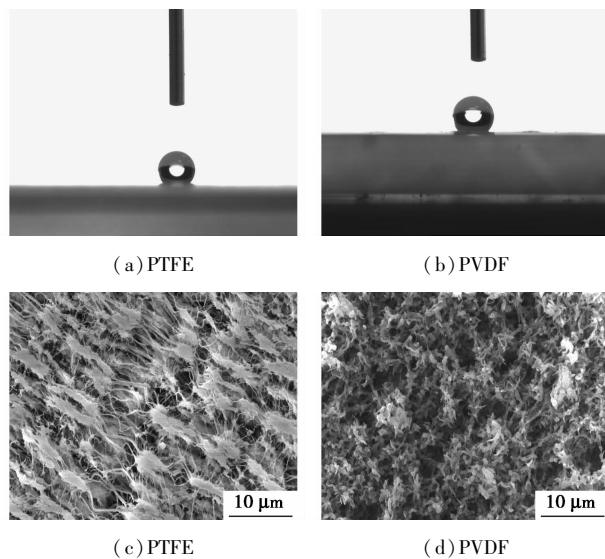


图1 膜的接触角和扫描电镜照片

由接触角测试可知, PTFE膜、PVDF膜的接触角均为 $141.5^\circ$ , 疏水性较好。由扫描电镜照片可以看出, PTFE膜为拉丝状孔结构, 应为双向拉伸制备;

PVDF 膜为蜂窝状孔结构。

此外,分别针对 2 种膜表面的 zeta 电位和高盐废水的 zeta 电位进行了测定,测定结果如表 1 所示。

表 1 zeta 电位测定 mV

测试样品	PTFE	PVDF	高盐废水
测定结果	-88.69	-73.62	-13.23

由表 1 可见,PTFE 膜和 PVDF 膜表面的 zeta 电位分别为 -88.69、-73.62 mV,膜蒸馏实验所用高盐废水的 zeta 电位为 -13.23 mV。膜表面 zeta 电位和高盐废水 zeta 电位电荷为同性,均荷负电。膜表面所带的负电荷越多,越有利于减轻膜表面的膜污染。

实验过程中所用的某石化高盐废水水质分析如表 2 所示。

表 2 高盐废水水质

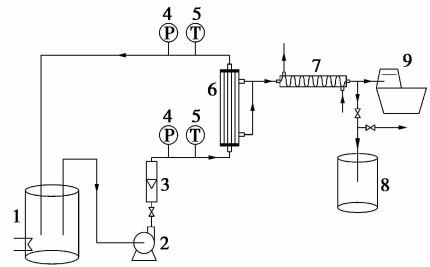
分析项目	测定结果	分析项目	测定结果
pH	8.09	Sr/(mg·L <sup>-1</sup> )	1.42
电导/(μS·cm <sup>-1</sup> )	22700	Na <sup>+</sup> /(mg·L <sup>-1</sup> )	5077.8
COD <sub>Cr</sub> /(mg·L <sup>-1</sup> )	242	K <sup>+</sup> /(mg·L <sup>-1</sup> )	46.7
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> /(mg·L <sup>-1</sup> )	18.4	Mg <sup>2+</sup> /(mg·L <sup>-1</sup> )	227.3
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /(mg·L <sup>-1</sup> )	375.2	Ca <sup>2+</sup> /(mg·L <sup>-1</sup> )	213.8
总油/(mg·L <sup>-1</sup> )	0.954	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /(mg·L <sup>-1</sup> )	276.9
总硅/(mg·L <sup>-1</sup> )	65	Cl <sup>-</sup> /(mg·L <sup>-1</sup> )	8406.8
溶硅/(mg·L <sup>-1</sup> )	36.3	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /(mg·L <sup>-1</sup> )	41.24
Ba/(mg·L <sup>-1</sup> )	1.08	浊度/NTU	0.4

由表 2 所示,该高盐废水主要水质特征为电导率高,盐分主要表现为氯化钠。此外,废水还具有一定硬度和有机物。

## 2 实验装置及流程

内压式真空膜蒸馏工艺流程如图 2 所示,该流程主要由热侧回路、真空侧回路及膜组件组成。热侧进料液在膜孔内发生热量和质量的传递,透过膜孔的蒸汽在冷凝系统中冷凝,并通过双阀控制实现在线收集。

进料液在恒温水浴中加热到预定温度后,打开热侧循环泵,通过流量计调节流量(流速)到预定值。当膜组件两侧的进出口温度都稳定后,开启水环式真空泵,通过产水接收器收集产水。采用电子天平称量产水质量,并随时监测产水电导率、pH、TOC 和 COD 的变化。



1—恒温水浴中的 RO 浓水槽;2—磁力泵;3—液体流量计;  
4—压力表;5—温度计;6—膜组件;7—冷凝管;  
8—产水槽;9—循环水式真空泵

图 2 内压式真空膜蒸馏工艺流程示意图

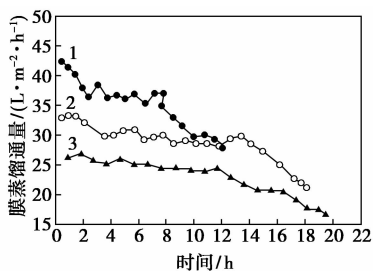
## 3 结果和讨论

### 3.1 临界通量

研究表明,较低的膜通量有助于减轻膜污染,保证系统长期稳定运行。然而,为了保证系统的产水能力,降低能耗,膜通量又不宜太低,这就提出了膜系统设计时临界通量(Critical flux)的概念。临界通量概念最初来自膜过滤理论研究领域,1995年,Field首次提出了临界通量概念,并把它定义为:当反应器低于此通量下恒流运行时,膜污染发展缓慢,在短期内几乎看不见;当反应器高于此通量运行时,膜污染将迅速发生并很快导致操作系统的崩溃。从这一理论看出,若临界通量高,膜阻力低,就相应减少了投资成本和运行费用。因此,对于膜临界通量的研究具有现实意义。

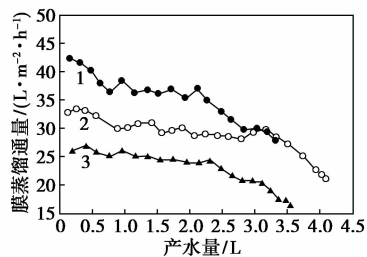
将临界通量引入到膜蒸馏研究过程中。在真空膜蒸馏过程中,影响临界通量的因素主要有料液温度和真空度。因此,为了寻求特定废水体系的临界通量,既可以限定真空度,寻求临界通量下的最佳料液温度;又可以限定操作温度,寻求临界通量下的最佳真空度值。而研究表明,对于真空膜蒸馏来说,真空度对膜蒸馏过程通量的影响要大于温度对膜蒸馏通量的影响。因此,从既要保证膜蒸馏通量,又要降低能耗上考虑,在较高真空度、较低温度下运行是比较合理的选择。为此,采用 PTFE 疏水膜,研究了特定真空度(约 -0.093 MPa)下,不同进料液温度对真空膜蒸馏过程的影响,以期寻求该种废水的真空膜蒸馏的临界通量,获得特定真空度下的临界通量的最优料液温度,结果如图 3 和图 4 所示。

由图 3 和图 4 可知,特定真空度下,料液温度对膜蒸馏通量的影响很大,温度越高,膜蒸馏通量越高。由图 3 可见,料液温度越低,膜蒸馏通量随着时间的延长下降越慢,表明随着时间的延长,较低通量下的



料液温度:1—78℃;2—73℃;3—68℃

图 3 不同料液温度下膜蒸馏通量随时间变化



料液温度:1—78℃;2—73℃;3—68℃

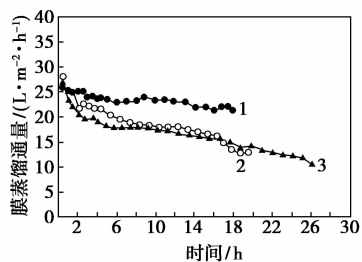
图 4 不同料液温度下膜蒸馏通量随产水量变化

膜污染越轻。因此,要想延长清洗周期,必须选择合适的初始膜通量,减缓膜污染。在 68℃ 和 73℃ 的料液温度,膜蒸馏通量随时间的延长变化较小,膜污染较缓慢;而在 78℃ 的料液温度下,由于初始通量较高,因此在较短时间内膜通量就急剧下降,膜污染迅速。但是,为了获得较高的产水量,降低能耗,膜通量也不能选择太低,这就需要综合考虑膜蒸馏通量和产水量、时间之间的关系。

由图 4 可知,在系统产水量为 2.2 L 左右时,78℃ 下的膜蒸馏通量急剧下降;系统产水量为 3.3 L 时,73℃ 下的膜蒸馏通量急剧下降。在 73℃ 下,系统产水量为 3.5 L 时,膜蒸馏通量最高,之后随着时间的延长,73℃ 下的膜蒸馏通量也高于 68℃ 和 78℃ 的膜蒸馏通量。因此,可将 73℃ 下的膜蒸馏通量作为该真空度下的临界通量,初始临界通量控制在 32 ~ 35 L/(m<sup>2</sup>·h)。

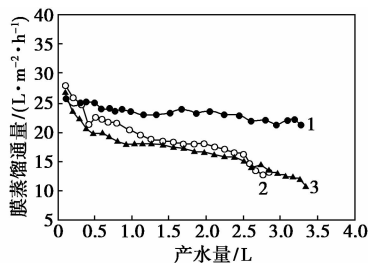
### 3.2 预处理工艺

前述关于阻垢剂对膜疏水性影响的研究表明<sup>[11]</sup>,阻垢剂 TH-0100 对膜疏水性影响较小。因此,为了考察预处理对膜蒸馏过程的影响,采用 HCl 将废水 pH 调节至 6.5,原废水投加有效浓度 5 mg/L 的阻垢剂 TH-0100,在进料液温度 73℃ 下,采用 PVDF 膜进行膜蒸馏试验,和不做预处理直接进行膜蒸馏试验的情况进行对比,分别考察膜蒸馏通量及其膜污染情况,如图 5 和图 6 所示。



1—pH 6.5;2—未预处理;3—投加阻垢剂

图 5 预处理对膜蒸馏通量影响



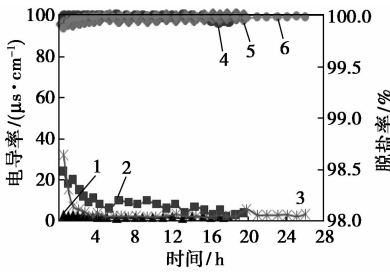
1—pH 6.5;2—未预处理;3—投加阻垢剂

图 6 不同预处理条件下膜蒸馏通量随产水量变化

由图 5 可见,未经预处理的原废水直接进行膜蒸馏试验,在试验 16 h 后,膜通量大幅衰减,而加入 HCl 调节原废水 pH 后的膜蒸馏试验中,膜蒸馏通量整体上显著提高,且在试验时间内,膜蒸馏通量并未出现较明显衰减,表明调酸预处理能有效防止膜污染。此外,原废水加入阻垢剂后进行膜蒸馏试验,膜蒸馏通量的衰减趋势和不做任何预处理时的膜蒸馏通量衰减趋势基本一致,并且试验前期,加入阻垢剂后的膜蒸馏通量反而比不做任何预处理时有所降低,表明阻垢剂的投加对膜蒸馏通量的影响不明显,未能增大膜通量,更未能减缓膜污染。由图 6 可见,在膜蒸馏过程中,随着产水量的增加,原废水未经预处理和投加阻垢剂后的膜蒸馏通量均有较大幅度下降,而经调酸预处理的膜蒸馏通量基本稳定,表明调酸预处理对膜污染有较好的防控效果,能保证膜蒸馏过程的长期稳定运行。而阻垢剂的投加对膜蒸馏过程没有正面影响。

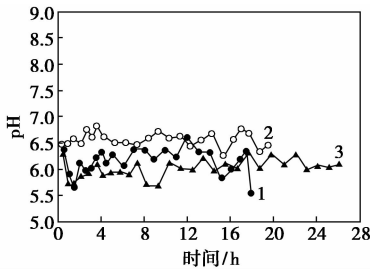
图 7 和图 8 分别为 3 种实验条件下的膜蒸馏产水电导率、脱盐率以及产水 pH 随时间变化情况。

由图 7 可知,经过调酸处理和投加阻垢剂后的膜蒸馏产水电导率很低,脱盐率均达 99.95% 以上,而未经预处理的膜蒸馏产水电导率稍高于前二者,但脱盐率仍在 99.5% 以上,表明预处理后膜蒸馏的产水效果更好。由图 8 可见,调酸和投加阻垢剂后膜蒸馏的产水 pH 略低于不做预处理直接膜蒸馏的



1—pH 6.5 电导率;2—未预处理电导率;3—投加阻垢剂电导率;  
4—pH 6.5 脱盐率;5—未预处理脱盐率;6—投加阻垢剂脱盐率

图 7 膜蒸馏产水电导率和脱盐率随时间变化



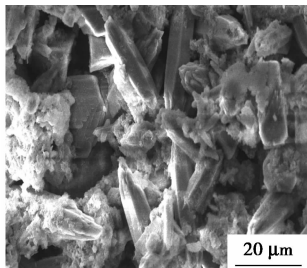
1—pH 6.5;2—未预处理;3—投加阻垢剂

图 8 膜蒸馏产水 pH 随时间变化

产水 pH,这是由于原废水不做预处理直接进行膜蒸馏,膜表面会有结垢,导致产水 pH 略高,而调酸和投加阻垢剂都从一定程度上防止了垢的析出,减少了膜表面的结垢污染。

### 3.3 膜污染剖析及清洗

针对原废水未经预处理的膜蒸馏浓缩后的膜面污染物进行了分析,结果如图 9 所示。



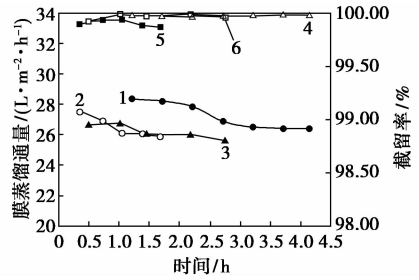
Element	Wt%	Atom%
O-K	49.51	68.85
Na-K	2.35	2.27
Mg-K	1.91	1.75
Al-K	1.16	0.96
Si-K	3.69	2.92
Cl-K	3.71	2.33
K-K	1.13	0.64
Ca-K	36.54	20.28

图 9 膜蒸馏的膜面污染物及其组成

SEM/EDS 显示,对于该股高盐废水,膜蒸馏的膜污染主要为结垢污染和结晶析出污染,根据元素分析结果,推测污染成分主要为碳酸钙、硅酸钙结垢污染和氯化钠结晶污染,其他成分含量较少。

针对膜污染情况,先后采用 pH 2.5 的盐酸和 pH 11.5 的氢氧化钠溶液(质量分数 0.1%)针对膜污染进行了化学清洗,清洗时间 60 min。化学清洗后,以电导 20 mS/cm 的氯化钠溶液为实验体系,在相同操作条件下,对清洗效果进行了考察,结果如图

10 所示。



1—初始通量;2—酸洗后通量;3—碱洗后通量;  
4—初始脱盐率;5—酸洗后脱盐率;6—碱洗后脱盐率

图 10 清洗前后膜通量和脱盐率随时间的变化

由图 10 可以看出,酸洗效果显著。经过盐酸清洗后,通量恢复到初始通量的 95% 以上,脱盐率略低于初始脱盐率。再经过碱洗后,脱盐率基本恢复到初始水平。由此可知,酸洗后脱盐率略低的原因可能是,膜蒸馏过程中,膜表面痕量的残余酸和水蒸汽一起气化渗透过膜,从而影响膜蒸馏过程脱盐率。而碱洗中和了膜表面痕量残余酸,使脱盐率恢复到初始水平。总的来说,经过酸洗后,除了初始脱盐率略低,后期脱盐率已稳定在很高水平,如果想进一步提高脱盐率,可在酸洗之后进行自来水冲洗。此外,本实验室研究也表明<sup>[11]</sup>,碱对疏水膜疏水性能有一定影响,尤其是 PVDF 膜,和酸相比,碱对 PVDF 膜疏水性的影响更大。就 PVDF 材料来说,其耐酸能力要强于耐碱能力。在强碱性条件下,PVDF 容易形成共轭双键,导致材料自身性能改变。因此,对于该废水体系膜蒸馏过程膜污染,可只进行酸洗,碱洗不作为必须步骤。

### 4 结论

主要针对膜蒸馏过程膜污染防控进行了研究,并针对膜蒸馏的膜污染进行了剖析、清洗及性能恢复研究。主要结论如下。

(1)控制临界通量是延缓膜蒸馏过程膜污染的重要因素。针对该股高盐废水,采用本研究使用的 PTFE 疏水膜,在真空度 -0.093 MPa 下,可将料液温度控制在 73℃ 左右,此温度下的膜蒸馏通量可作为该真空度下的临界通量。

(2)适度预处理可有效控制膜蒸馏过程的膜污染。针对该高盐废水,为了有效减缓膜污染,可将废水 pH 调节到 6.5 左右。此 pH 下,可保证膜蒸馏过程在较高膜通量下长期稳定运行。而投加阻垢剂并不是有效的膜污染防控工艺。

(下转第 153 页)

负荷,减少解吸塔需要的热量4 900 kW,节约蒸汽用量7 t/h。

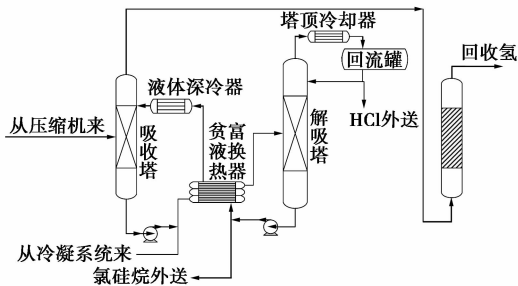


图1 尾气回收装置吸收与解析系统图

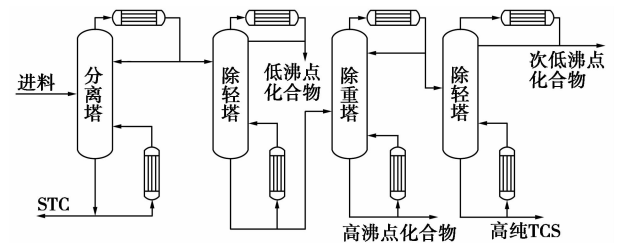


图3 多晶硅精馏流程图

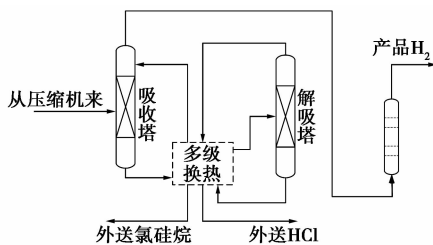


图2 尾气回收装置吸收与解析系统热能综合利用图

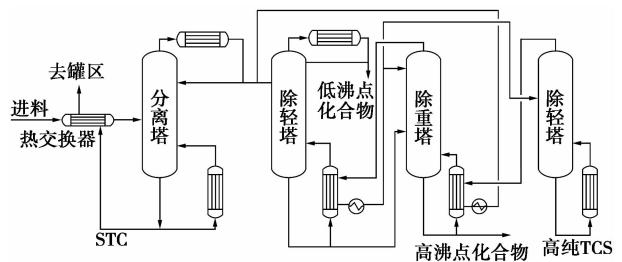


图4 多晶硅精馏热能综合利用图

## 1.2 多效精馏分析

多晶硅精馏单元主要分为合成精馏单元、还原回收精馏单元、冷氢化精馏单元3部分,精馏是多晶硅生产过程中能量消耗较大的单元操作之一。生产多晶硅的氯硅烷精馏存在着分离要求高、全塔组分

组成接近、操作过程中回流比和再沸量大的特点,因此所需的冷媒和加热介质质量很可观。在生产过程中,为了节省制冷能耗,使用常温冷却水(30~40℃)代替深冷水(6~12℃)进行冷凝器的冷却,目前常采用加压精馏的方法,以提高冷凝温度<sup>[2]</sup>。传

统多晶硅精馏系统热源均采用蒸汽直接加热方式,5 000 t/a多晶硅精馏需要的热量为47 698 kW(冷氢化精馏热量为23 681 kW,合成及还原精馏需要热量为24 017 kW),折合蒸汽量为68 t/h,(见

(上接第151页)

(3)对于有机物含量不高的高盐废水,结垢和盐类结晶是造成膜蒸馏膜污染的主要因素。针对该高盐废水,膜蒸馏的膜面污染物主要为碳酸钙、硅酸钙结垢污染和氯化钠结晶污染,有机物污染较少。

(4)对于有机物含量不高的高盐废水的膜蒸馏过程膜污染,酸洗为有效的膜污染清洗工艺,经过酸洗,膜通量和脱盐率基本恢复到初始水平。

## 参考文献

- [1] 王许云,张林,陈欢林.膜蒸馏技术最新研究现状及进展[J].化工进展,2007,26(2):168-172.
- [2] 张新妙,刘正,赵鹏.膜蒸馏技术在石化废水处理领域的应用进展[J].化工环保,2009,29(1):35-38.
- [3] 王车礼,钟璟,王军.膜蒸馏淡化处理油田高含盐废水的实验研究[J].膜科学与技术,2004,24(1):46-49.
- [4] Lee Chul Haeng, Hong Won Hi. Effect of operating variables on the flux and selectivity in sweep gas membrane distillation for dilute a-

queous isopropanol[J]. J Memb Sci, 2001, 188: 79-86.

- [5] Gryta M, Karakulski K, Morawski A W. Purification of oily wastewater by hybrid UF/MD[J]. Water Res, 2001, 35(15): 3665-3669.
- [6] Gryta M. Concentration of saline wastewater from the production of heparin[J]. Desalination, 2000, 129(1): 35-44.
- [7] Gryta M, Tomaszewska M, Grzechulska J, et al. Membrane distillation of NaCl solution containing natural organic matter[J]. J Memb Sci, 2001, 181(2): 279-287.
- [8] Zongli Xie, Tuan Duong, Manh Hoang, et al. Ammonia removal by sweep gas membrane distillation[J]. Water Research, 2009, 43: 1693-1699.
- [9] Corinne Cabassud, David Wirth. Membrane distillation for water desalination: How to choose an appropriate membrane[J]. Desalination, 2003, 157(1/2/3): 307-314.
- [10] Fawzi Banat, Fahmi Abu Al-Rub, Khalid Bani-Melhem. Desalination by vacuum membrane distillation; Sensitivity analysis[J]. Separation and Purification Technology, 2003, 33(1): 75-87.
- [11] 闵鹏,张新妙,杨永强,等.清洗液和阻垢剂对疏水膜接触角的影响[J].化工环保,2011,31(4):375-378. ■