

# 膜蒸馏过程中污染的形成与防治研究进展

任鹏飞\*, 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境保护研究所, 北京 100013)

**摘要:**介绍了膜蒸馏过程中污染的类型和形成过程,综述了膜抗污染领域的研究进展,并对抗污染膜在膜蒸馏中的应用前景进行了展望。

**关键词:**膜蒸馏;水体处理;脱盐;膜污染

中图分类号:TQ028.8

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2017)05-0042-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2017.05.010

## Formation of fouling in membrane distillation process and research progress on resisting fouling

REN Peng-fei\*, YANG Yong-qiang, ZHANG Xin-miao

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

**Abstract:** This paper introduces the types and formation process of membrane fouling in the MD process, then reviews the research progresses in the aspect of making membrane resist fouling, and finally gives prospects on the application of anti-fouling membrane in MD.

**Key words:** membrane distillation; water treatment; desalination; membrane fouling

当今社会,随着工业的快速发展,水资源匮乏的问题越来越突出,废水处理被认为是一种有效的解决手段。因此,开发经济高效的分离技术,成为国内外水资源可持续利用的关键。其中,膜蒸馏(membrane distillation, MD)技术自1963年被首次提出以来,一直受到大家的关注。膜蒸馏技术是一种新型分离技术,它以疏水性多孔膜两侧非等温驱动的蒸汽压差为推动力,使蒸汽分子通过膜孔迁移至另一侧,从而冷凝收集。它可认为是膜分离和蒸馏过程的结合,但与之相比,膜蒸馏技术具有以下优点<sup>[1]</sup>:①操作条件温和,能耗有所降低;②分离效率高,理论上能够实现100%的截留;③膜材料和结构要求低;④操作过程中保持机械和化学稳定;⑤设备体积小,便于与其他分离技术结合。正因如此,膜蒸馏技术在近几十年的理论研究和工业生产中不断深入,在海水淡化、果汁浓缩、酒精纯化、共沸物分离以及有毒有害废水处理等领域具有极高的应用潜力。

膜蒸馏技术虽然得到了快速的发展,但截至目前,大多数研究尚处于实验室规模,在大规模工业化的道路上仍遇到挑战。一方面,能耗依然较高,热效有限;另一方面,膜污染成为了制约膜蒸馏长期稳定运行的关键问题。与其他膜分离过程类似,膜蒸馏

过程中污染物会在膜表面积聚或膜孔内堵塞,形成膜污染。膜污染,尤其是滤饼层的形成是造成水通量和脱盐率急剧下降的罪魁祸首,会降低膜两侧温差,降低驱动力,膜孔的覆盖和堵塞也会造成传质阻力的提高<sup>[2-3]</sup>。与此同时,膜污染会加速膜孔湿润(membrane wetting)过程<sup>[4]</sup>。在膜蒸馏中,当膜孔部分湿润,即孔道被液体填充,热料液侧的蒸汽分子通道就会减少,造成通量的下降;继而当膜孔完全湿润后,料液直接从膜孔道渗透到另一侧,从而丧失了膜应有的分离功能<sup>[5]</sup>。因此,膜污染可以被认为是膜蒸馏在工业化应用中的阿喀琉斯之踵,对其有效解决,具有巨大的经济和社会效益。

## 1 污染种类

根据物理性质和化学组成,膜蒸馏中所涉及的污染种类可分为无机污染/结垢、有机污染和生物污染3种类型。后文将对这3种类型的污染进行逐一介绍,但是,必须强调的是,在实际工业生产中,污染的形成过程极其复杂,多种类型的污染会协同发生。

### 1.1 无机污染/结垢

无机污染的形成主要遵循2种类型:一方面,料液中存在的无机悬浮颗粒,如工业废水中常含有沙

收稿日期:2016-09-07

基金项目:中石化项目(15-15ZS0414)

作者简介:任鹏飞(1987-),男,博士,工程师,主要从事高性能有机超滤膜产品开发与工业应用,通讯联系人,010-59202204, renpf.bjhy@sinopec.com。

子、污泥、黏土以及腐蚀物会在运行过程中在膜表面发生吸附;另一方面,在高盐溶液处理中,如氯化钠、硫酸钠、碳酸钙、硫酸钡和氧化铁等盐离子、氧化物以及氢氧化物,由于料液中水分的挥发以及温度的变化,造成其浓度提高,当超过了溶解度就会形成过饱和溶液,从而在膜表面上发生成核结晶,或结晶后吸附在膜表面上发生硬化。后一种污染更为常见。

$\text{CaCO}_3$  是用于水体膜分离中普遍存在的无机污染物之一,在膜蒸馏中尤为突出<sup>[6-7]</sup>。料液被加热后,水体中游离的碳酸氢根加速分解,在膜表面上形成结垢的  $\text{CaCO}_3$  晶体,包括方解石、文石以及球文石。Guillen-Burrieza 等<sup>[8]</sup>发现,  $\text{CaCO}_3$  在膜表面结垢会影响膜的形貌和机械性能,并降低膜通量,这种影响效果与膜体材料相关。除钙盐外,  $\text{NaCl}$  结晶<sup>[9-10]</sup>也是常见的无机污染物,尤其在海水脱盐领域。由于浓差极化的存在,料液中的  $\text{NaCl}$  浓度呈现了一个梯度分布。由于在膜蒸馏中,液膜界面处最先达到饱和,就会在整个膜表面上迅速发生结晶,堵塞膜孔。

对于无机污染, Schneider 等<sup>[11]</sup>认为它们优先沉积在孔径最大的膜孔内,同时造成的膜孔湿润现象更为明显。俞延滨等<sup>[12]</sup>认为在膜蒸馏中的  $\text{NaCl}$  和  $\text{CaCO}_3$  等无机污染,其程度与无机物晶体尺寸和膜孔径息息相关:当晶体直径远大于膜孔径时,污染发生于膜表面,污染度较小;反之,晶体进入膜孔的机率增加,污染度也随之增加。

## 1.2 有机污染

膜的有机污染对分离性能的影响更为严重,如蛋白质、腐植酸、多糖等天然有机物(NOM)在运行过程中会在膜表面形成结合紧密并不可逆的污染

层。有机污染层难以采用单一化学清洗的方式去除。一般来说,基材与料液相接触时,污染就开始发生。

腐植酸(humic acid)<sup>[13-14]</sup>是最常见的天然有机污染物,在自然水体中分布广泛。腐植酸具有苯环等芳香族的疏水区,也具有荷电性的羧酸根等的亲水区,这些基因赋予它和基材之间多种的相互作用,如疏水作用、氢键、范德华力和静电作用等。除腐植酸污染外,在中药提纯以及染料萃取<sup>[15-16]</sup>等领域中,有机污染也需要着重注意。这些污染发生后部分或完全堵塞膜孔,往往自身形成凝胶,和无机离子结合造成硬化,从而难以去除。

有机污染程度与污染物自身性质相关。Naidu 等<sup>[17]</sup>研究了腐植酸、牛血清白蛋白和海藻酸3种有机物在膜蒸馏中的污染程度,结果表明,海藻酸的污染程度较轻,作者将其归结于海藻酸的超高亲水性以及存在的静电排斥,使其难以在疏水膜上吸附。

## 1.3 生物污染

生物污染是所有生物活性有机体,包括微生物、细菌、真菌、病毒和细胞等污染的总称。常规认为,膜蒸馏中料液的高盐高温条件不利于它们的生长,所以生物污染对膜蒸馏的影响要远小于微滤、超滤和纳滤等膜过程。但是,即使极端条件下,也会有微生物存活而引起污染。更为重要是,虽然料液温度不利于大部分的嗜温微生物,但是出料液的温度一般为30~40℃,在料液与出料液之间就会形成温度梯度,微生物便在此滋生。Gryta<sup>[18]</sup>研究表明,青霉、曲霉等真菌和假单球菌、链球菌等细菌都会在膜蒸馏中发生污染,部分发生在料液/膜界面,部分则发生在出料液/膜界面。

(上接第41页)

[24] Yin G, Zheng Z, Wang H, et al. Slightly surface-functionalized polystyrene microspheres prepared via Pickering emulsion polymerization using for electrophoretic displays[J]. Journal of Colloid & Interface Science, 2011, 361(2): 456-464.

[25] 李军荣, 肖禾, 何北海, 一种聚苯乙烯负载阳离子聚电解质的制备方法: CN, 201410541527.5[P] 2015-01-28.

[26] 刘凯. 改性壳聚糖微球固定化生物酶及其控制造纸白水中DCS物质的研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2011.

[27] 欧阳密, 黄森彪, 韩延刚, 等. 以氨基化的聚苯乙烯微球为模板制备电致变色性能优良的单层有序多孔PBTB薄膜[J]. 物理化学学报, 2015, 31(3): 476-482.

[28] Zhang S, Shu X, Zhou Y, et al. Highly efficient removal of uranium(VI) from aqueous solutions using poly(acrylic acid)-functional-

ized microspheres[J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 253(253): 55-62.

[29] Shraddha Chhatrea, Vanchiappan Aravindanb, Dhanya Puthusseria, et al. High surface area porous carbon for ultracapacitor application by pyrolysis of polystyrene containing pendant carboxylic acid groups prepared via click chemistry[J]. Elsevier, 2015, 4(4): 166-175.

[30] 江杨, 张学军, 焦彩彬, 等. 单分散聚苯乙烯微球的研究进展[J]. 胶体与聚合物, 2015, 33(3): 128-130.

[31] 黄耀, 刘斌, 张小波, 等. 吸水体膨材料的制备和研究[J]. 广州化工, 2015, 43(4): 106-108.

[32] 滕领贞, 成志秀, 宋春桥, 等. 悬浮乳液聚合在制备PMMA微球中的应用[J]. 信息记录材料, 2015, 16(1): 24-27.

[33] 徐黎刚, 杨勇, 闫霜, 等. 聚乙烯醇/丙烯酸酯耐温耐盐调剖剂的合成与表征[J]. 武汉工程大学学报, 2015, 37(5): 61-64. ■

相比于其他类型的污染,生物污染更为错综复杂,涉及到有机活性体的生长、增殖和再迁移过程。以细菌为例,当极少数细菌通过强的相互作用在表面发生不可逆的吸附后,随着水体中营养物质的不断供应,表面上细菌会发生快速的生长和增殖,彼此粘联形成生物膜。它们不仅会堵塞膜孔,影响传质和传热,更会分泌亲水的胞外分泌物,加速了膜湿润。生物膜一旦形成,很难将其采用物理和化学手段进行清洗。

## 2 抗污染方法

膜蒸馏运行过程中,随着时间的进行,都无法避免料液对膜的污染。为了延长运行时间或阻止膜污染的继续发展,研究者采取了特定策略来进行控制。目前,抗污染方法主要从料液处理、清洗工艺、过程控制和膜体优化等 4 个方面展开。其中,料液的预处理和膜清洗是最为常用的 2 种方法。

### 2.1 料液的预处理

实验室的研究中涉及的料液多由单一物质组成,对于工业废水,尤其是膜蒸馏处理的料液一般为混合物,包括无机物、有机物、胶束、颗粒或微生物都会混杂在一起。料液的预处理是膜蒸馏中抗污染方法的第一步,也是最为重要的环节。常用的预处理手段包括絮凝、膜过滤、热处理和调节酸碱度等。料液的絮凝最为经济有效,可以将水体中的悬浮物凝结成为大颗粒沉积下来。海雅玲等<sup>[19]</sup>对火电站冷却塔循环水采用聚合氯化铝混凝预处理,在膜蒸馏中产水水质较稳定,经 10 h 持续运行后,膜通量仅衰减 0.35%。基于微滤、超滤甚至纳滤的膜分离技术也常常用于料液预处理中,它们可以针对料液中不同尺寸悬浮物进行更为高效的去除。实际上,料液的预处理也往往遵循逐级处理的方式,将絮凝和膜过滤进行结合<sup>[20-21]</sup>。热处理和调节酸碱度主要针对无机污染,尤其是钙盐的处理。本课题组前期工作中<sup>[22]</sup>,将含氮氨废水进行调酸,使氨离子化,结果表明,当进水 pH 为 5 时,膜蒸馏处理含氮氨高盐废水具有较好的产水水质以及较高的脱盐率和氨氮去除率。

### 2.2 膜清洗

膜污染会随时间的增长而加剧,严重时就必须对膜进行清洗。常用的清洗方法有水力清洗、机械清洗、化学清洗和电清洗法等。和微滤等膜过程中清水反冲不同,膜蒸馏主要采用清水的剪切流动对

膜表面的污染层进行冲刷,起到了简单清洗的目的。提高温度、流速和延长时间都会提高清洗效果。但是,水力清洗只能将表面结合力弱的污染层去除,而对膜孔内或严重污染无能为力,因此常常需要化学清洗。比较常用的化学清洗试剂包括酸、碱、表面活性剂以及氧化剂等。例如 NaCl、氧化铁和氧化铝等无机污染,在众多清洗剂中,质量分数 0.1% 的草酸和 0.8% 的柠檬酸混合液对其清洗的效果最为优异<sup>[10]</sup>。需要注意的是,化学清洗会损害膜的性能,因此化学试剂的选择尤为重要。一般认为,酸性试剂适用于矿物质和 DNA 的溶解,碱性试剂在蛋白质污染的去中表现优异,而生物污染可以选择杀菌剂或表面活性剂加以解决。

### 2.3 过程工艺的调节

在膜蒸馏中,影响分离效率的参数有进料温度、浓度、进料流量、真空度和气体流速等,对于特定类型的料液,就需要采用特定合适的过程参数进行处理。例如,进料流量的提高不仅可以提高通量,也可以有效地减少污染的产生。这是由于高流速下,混合更为理想,边界层变薄造成膜表面的传质效果更好;同时污染物受到的剪切力提高,就不容易在表面发生吸附。流速也不能过高,流速的增加会造成过多的热量损失。除了常规参数调节外,Chen 等<sup>[23]</sup>采用在料液中鼓泡的方法,可以将膜蒸馏的通量提高 1.72 倍,并有效抑制高盐溶液膜蒸馏中在聚偏氟乙烯膜表面上污染的形成,作者认为气泡可以降低温度极化,提高膜表面的剪切速率,从而延缓盐在膜表面上的结垢。

### 2.4 抗污染膜的设计

近几年,抗污染膜在膜蒸馏领域中的应用逐渐被大家所关注。一般来说,对现有膜表面进行改性以提高疏水性,是一种提高膜抗污染性能的有效手段。Lu 等<sup>[24]</sup>通过二氧化硅纳米颗粒改性聚偏氟乙烯膜,制备了超双疏表面,水和二碘甲烷的接触角分别提高至 167.3°和 146.2°,在不同类型的污染物溶液中均能稳定运行;相比之下,污染造成原膜通量大幅度下降。除此之外,碳纳米管<sup>[25]</sup>等纳米材料均可用于膜表面的疏水改性。它们的引入,一方面增加了疏水性基团,同时构建了更为粗糙的表面结构,从而有效提高了液体穿透压力,抑制了膜孔湿润现象。此外,膜表面的超疏水改性也有利于对有机污染和生物污染的抑制。Zuo 等<sup>[26]</sup>受到水下超疏油概念的启发,将亲水聚乙二醇聚合接枝在聚偏氟乙烯膜

表面,使其表面亲水化,从而具有水下超疏油的特性,膜蒸馏运行 24 h 内都未出现油污染,产水稳定。

### 3 展望

近年来,膜蒸馏技术的飞速发展,向人们展示了其巨大的应用潜力和工业价值。但作为一种尚处于应用初期的新技术,膜蒸馏中的污染问题仍需要学者们不断地研究,早日突破其在工业化道路的瓶颈。当然,表面污染被认为是所有以表面或界面为基础的现代分离技术都在面临的亟需解决的核心问题和研究热点。

了解污染类型及其形成过程是解决膜污染问题的重要步骤。在本文中对于污染类型和机理进行了简单介绍。目前的研究工作,主要集中于对无机污染的防治,但对更为复杂的有机污染和生物污染,研究相对较少。不仅如此,真实条件下的工业废水等混合料液的处理也应该受到重视。

在目前的抗污染手段中,料液预处理和清洗是应用较多的常规手段,但是,笔者认为抗污染膜的制备才是解决表面污染的根本途径。目前,膜蒸馏中尚无特定的商业用膜,提升膜材料的性能,提高膜的抗润湿性和抗污染性,开发和制备低价高效的抗污染膜,在膜蒸馏领域中非常值得研究者关注。

### 参考文献

- [1] Warsinger D M, Swaminathan J, Guillen-Burrieza E, *et al.* Scaling and fouling in membrane distillation for desalination applications: A review[J]. *Desalination*, 2015, 356: 294 – 313.
- [2] Gryta M. Fouling in direct contact membrane distillation process [J]. *J Membr Sci*, 2008, 325: 383 – 394.
- [3] Hsu S T, Cheng K T, Chiou J S. Seawater desalination by direct contact membrane distillation [J]. *Desalination*, 2002, 143: 279 – 287.
- [4] Gryta M, Grzechulska-Damszel J, Markowska A, *et al.* The influence of polypropylene degradation on the membrane wettability during membrane distillation [J]. *J Membr Sci*, 2009, 326: 493 – 502.
- [5] Gryta M. Influence of polypropylene membrane surface porosity on the performance of membrane distillation process [J]. *J Membr Sci*, 2007, 287: 67 – 78.
- [6] Gryta M. Polyphosphates used for membrane scaling inhibition during water desalination by membrane distillation [J]. *Desalination*, 2012, 285: 170 – 176.
- [7] Ji Z, Wang J, Hou D, *et al.* Effect of microwave irradiation on vacuum membrane distillation [J]. *J Membr Sci*, 2013, 429: 473 – 479.
- [8] Guillen-Burrieza E, Thomas R, Mansoor B, *et al.* Effect of dry-out on the fouling of PVDF and PTFE membranes under conditions simulating intermittent seawater membrane distillation (SWMD) [J]. *J Membr Sci*, 2013, 438: 126 – 139.
- [9] Singh D, Prakash P, Sirkar K K. Deoiled produced water treatment using direct-contact membrane distillation [J]. *Ind Eng Chem Res*, 2013, 52: 13439 – 13448.
- [10] Guillen-Burrieza E, Ruiz-Aguirre A, Zaragoza G, *et al.* Membrane fouling and cleaning in long term plant-scale membrane distillation operations [J]. *J Membr Sci*, 2014, 468: 360 – 372.
- [11] Schneider K, Hölz W, Wollbeck R, *et al.* Membranes and modules for transmembrane distillation [J]. *J Membr Sci*, 1988, 39: 25 – 42.
- [12] 负延滨, 马润宇, Fane A G. 膜蒸馏污染研究 [J]. *化工新型材料*, 2004, 32(11): 20 – 22.
- [13] Srisurichan S, Jiratananon R, Fane A G. Humic acid fouling in the membrane distillation process [J]. *Desalination*, 2005, 174: 63 – 72.
- [14] Tan Y Z, Chew J W, Krantz W B. Effect of humic-acid fouling on membrane distillation [J]. *J Membr Sci*, 2016, 504: 263 – 273.
- [15] Criscuoli A, Zhong J, Figoli A, *et al.* Treatment of dye solutions by vacuum membrane distillation [J]. *Water Res*, 2008, 42: 5031 – 5037.
- [16] 石飞燕, 李博, 潘林梅, 等. 真空膜蒸馏法浓缩黄芩提取液的工艺研究 [J]. *中成药*, 2015, 37(1): 95 – 99.
- [17] Naidu G, Jeong S, Kim S J, *et al.* Organic fouling behavior in direct contact membrane distillation [J]. *Desalination*, 2014, 347: 230 – 239.
- [18] Gryta M. The assessment of microorganism growth in the membrane distillation system [J]. *Desalination*, 2002, 142: 79 – 88.
- [19] 海雅玲, 海洋. 混凝预处理对循环冷却水膜蒸馏过程影响的试验分析 [J]. *内蒙古电力技术*, 2011, 29(6): 33 – 36.
- [20] 杨志清, 吕晓龙, 潘献辉, 等. 絮凝-超滤集成预处理对反渗透浓水膜蒸馏过程的影响 [J]. *水处理技术*, 2013, 39(5): 52 – 56.
- [21] Zhiqing Y, Xiaolong L, Chunrui W, *et al.* Effect of pretreatment on membrane fouling and VMD performance in the treatment of RO-concentrated wastewater [J]. *Desalin Water Treat*, 2013, 51: 6994 – 7003.
- [22] 张新妙, 王玉杰, 彭海珠, 膜蒸馏处理石化高盐废水技术研究 [J]. *现代化工*, 2015, 35(1): 153 – 157.
- [23] Chen G, Yang X, Wang R, *et al.* Performance enhancement and scaling control with gas bubbling in direct contact membrane distillation [J]. *Desalination*, 2013, 308: 47 – 55.
- [24] Lu X, Peng Y, Ge L, *et al.* Amphiphobic PVDF composite membranes for anti-fouling direct contact membrane distillation [J]. *J Membr Sci*, 2016, 505: 61 – 69.
- [25] Tijing L D, Yun C W, Shim W G, *et al.* Superhydrophobic nanofiber membrane containing carbon nanotubes for high-performance direct contact membrane distillation [J]. *J Membr Sci*, 2016, 502: 158 – 170.
- [26] Zuo G, Wang R. Novel membrane surface modification to enhance anti-oil fouling property for membrane distillation application [J]. *J Membr Sci*, 2013, 447: 26 – 35. ■