

超滤过程膜污染控制技术研究进展

邱运仁¹ 张启修²

(1. 中南大学化学化工学院, 长沙 410083;

2. 中南大学冶金分离科学与工程重点实验室, 长沙 410083)

摘要:探讨了超滤过程中的浓差极化和膜污染形成的机理以及影响膜污染的因素,综述了预防和控制膜污染的各种技术,包括膜材及孔径的选择、膜组件的设计、原料的预处理、膜过程的强化及膜的清洗等技术。指出开发新型实用的耐污染膜和能耗少、寿命长、抗污染的膜组件,对膜过程工艺进行优化控制,开发高效的在线清洗技术和经济便利的离线清洗技术等是尚待攻克的课题。

关键词:超滤;浓差极化;膜污染;控制;清洗

中图分类号:TQ028.8

文献标识码:A

Research progress in membrane fouling control in ultrafiltration

QIU Yun-ren¹, ZHANG Qi-xiu²

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China;

2. Key Lab of Metallurgical Separation Science and Technology, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Mechanisms and various factors that affect concentration polarization and membrane fouling in ultrafiltration were discussed. Technologies for membrane fouling prevention and control including the selection of membrane materials and pore diameters, the design of modules, the pretreatment of feedstock, the reinforcing of membrane process and the cleaning of membrane were reviewed. It was pointed out that novel and practical anti-fouling membrane materials, anti-fouling modules with low energy consumption and long service life, optimum control of operations, high-efficiency on-line cleaning methods and economic and convenient off-line cleaning methods needed to be further developed.

Key words: ultrafiltration; concentration polarization; membrane fouling; control; cleaning

膜分离技术是近几十年来得到迅速发展的新型高效分离技术。因其具有能耗低、单级分离效率高、过程简单、不污染环境等优点,已广泛应用于化工、石化、轻工、纺织、冶金、食品、医药、电子等工业领域^[1]。但浓差极化和膜污染等问题严重阻碍了其大规模的应用。

1 超滤过程浓差极化和膜污染形成机理

在运行过程中,膜的通量会逐渐降低,其原因主要是浓差极化和膜污染。浓差极化是膜表面局部浓度增加引起边界层流体阻力增加,导致传质推动力下降的现象。这种影响具有可逆性,可通过降低料液浓度或改善膜面附近料液侧的流体力学条件,如

提高流速、采用湍流促进器和设计合理的流道结构等方法,来减小浓差极化的影响。膜污染是指料液中的微粒、胶体粒子或溶质分子由于与膜之间存在物理化学作用而在膜表面及膜孔中沉积,使膜孔堵塞或变小,膜阻增大,膜的渗透速率下降的现象。料液中的组分在膜表面沉积形成的污染层将增加膜过程的阻力,该阻力可能远大于膜本身的阻力;组分在膜孔中沉积将造成膜孔的减小乃至堵塞。对膜污染而言,往往具有不可逆性,如膜孔的堵塞、溶质在膜孔内的吸附、膜面凝胶层的形成。当膜污染严重时将使超滤过程无法正常进行,必须对污染膜进行清洗,以确保超滤过程的正常运行。但频繁清洗将耗费大量的时间,影响正常操作。因此,预防和控制

收稿日期:2001-07-31

作者简介:邱运仁,男,1966年生,博士生,讲师,主要从事传质分离等研究;张启修,男,1938年生,教授,博士生导师,主要从事分离科学与工程等领域的研究。

超滤过程的膜污染,开发新型便利的清洗技术,将为膜技术的应用提供更广阔的空间。

2 控制膜过程污染的有效方法

2.1 选择合适的抗污染膜材

污染物在膜上的吸附是由于膜、溶剂、污染物之间相互作用的结果,当然还与膜表面性质和膜孔径等因素有关。针对污染物的性质,选择合适的耐污染膜材,可以有效地减少膜对污染物的吸附。研究表明,对蛋白质溶液的分离,膜的亲水性越好则蛋白质对膜的污染越小;而对 O/W 型乳化液的处理,亲水膜较疏水膜抗污染^[2]。

2.1.1 开发新型的抗污染膜材

具有良好的成膜性、热稳定性、化学稳定性,耐酸、碱、微生物侵蚀和抗氧化性能的膜材是研究者们一直追求的目标。但单一物质的性质都有其局限性,因此人们常针对一定的处理物系,对膜材进行改性或对膜表面进行改性,以提高其抗污染性能^[3~6]。

2.1.2 膜的表面修饰

Chen 等^[3]在蛋白质超滤过程中用阴离子表面活性剂对超滤膜进行预处理,降低了污染所引起的通量衰减。这是由于阴离子表面活性剂的加入,改变了蛋白质与膜表面的静电作用,减小了蛋白质的沉积。Hamza 等^[4]在制备聚砜超滤膜时,在膜液中添加不同的大分子作为表面改性剂,用转相法制备了改性聚砜超滤膜,并用之于处理 O/W 型含油乳化液,结果表明改性聚砜超滤膜较未改性膜性能优越,改性膜表面凝胶层阻力相对减小。

2.1.3 开发复合分离膜

Faibish 等^[5]在氧化铝陶瓷膜表面接枝乙烯基吡咯烷酮,制备了陶瓷-聚合物(CSP)抗污染超滤膜,其膜孔径减小了 25%~28%,并用来处理 O/W 型含油乳化液,提高了对乳化油的截留率,有效地降低污染物在膜上的沉积。

2.1.4 制备共混膜

共混通常是为了克服某材料在某一性能上的不足,而加进一种或多种物质,制备出综合性能较好的膜,是目前膜科学工作者研究的热点之一。郝继华等^[6]研制了氯甲基化/季铵化聚砜与聚偏氟乙烯共混超滤膜,并用之于阴极电泳漆超滤系统,具有较好的抗污染性能。

2.2 选择适宜孔径的膜

对膜孔径的选择,应根据所处理物系的特点及所要达到的截留率来确定。对较大孔径的膜,尽管

其初始通量较大,但通量衰减较快,易受到膜污染。因此对膜孔径的选择应比要求截留的分子质量要小,这样能获得较好的处理效果,还可减少溶质在膜孔上的吸附和堵塞所造成的污染。但孔径越小,流体阻力越大,通量越小。因此实际操作过程中还要综合考虑两者的关系,以选择合适的膜材和孔径。

2.3 对原料液进行预处理

预处理是指在原料液过滤前向其中加入适当的药剂,以改变料液或溶质的性质,或对其进行絮凝、过滤,以去除一些较大的悬浮粒子或胶状物质,或者调整料液的 pH 值以去除给膜带来污染的物质,从而减轻膜过程的负荷和污染^[7~9]。采用预处理方法时,应根据料液的性质以及膜材的性质来选择处理方法。对含难溶盐的料液可采用预沉、加化学阻垢剂或分散剂等方法;在高黏度料液的过滤中,加入适当的药剂以降低料液的黏度,改善其流动性能,提高过滤效果;对含悬浮微粒或胶状物的料液可采用砂滤、微滤或加混凝剂、絮凝剂等方法;对富含微生物的料液可添加杀菌剂或先进行紫外线杀菌以免微生物对膜的污染和侵蚀。

2.4 设计抗污染的膜组件

在膜组件设计中,设计合理的流道结构,使被截留物质及时被水带走,同时减小流道截面积,以增加流速,使流体处于湍流状态。对平板膜,通常采用薄层流道,对管式膜组件,可设计成套管。此外,应注意减少设备结构中的死角,以防止污染物质的聚集。在膜器设计中可结合所要采用的强化措施(如湍动器、旋转装置的设计、外加场的引入等)来对整个膜组件进行优化。

2.5 强化过滤操作

2.5.1 改善膜面的流体力学条件

提高料液流速或使用湍流促进器或脉冲流技术等可以改善膜面料液的水力学条件,减小膜面流体边界层厚度,降低浓差极化,延缓凝胶层的形成,减小膜污染。

(1) 湍流流动

控制浓差极化和膜污染最简单的办法就是提高流速,使流体处于湍流状态。湍流流动较层流流动,在膜面附近边界层内可提供较大的剪切力,流体微团的脉动可减少颗粒和溶质在膜面的沉积,减轻膜污染。

(2) 非稳定流动

不稳定流体流动是指在流动系统中,流体的流速、压强等物理量随空间和时间的变化。不稳定流

体流动可以加快质量传递过程,有效控制浓差极化和膜污染,对过滤过程具有强化作用。流体的不稳定流动是一种强化效果好的操作方式。实现这一过程的操作方式主要有设置湍流促进器、提供脉冲压力、采用脉动流或采用旋转动态膜技术等^[10~14]。

2.5.2 气液两相流技术

为了强化膜过滤过程中的界面传质效果,可以在料液中通入气体。研究表明在中空纤维超滤膜中喷射空气,可以防止料液中悬浮粒子的沉积,稳定过滤操作,提高过滤效率^[15,16]。

2.5.3 外加场强化过滤

外加场包括电场、超声波等。外加电场或超声对某些料液的超滤能起到强化作用,可有效控制膜污染。

(1) 电场超滤技术

料液中的胶体及悬浮粒子具有较高的表面电性,容易在膜表面吸附,造成膜污染。若在过滤过程中施加电场,带电微粒在电场作用下会发生迁移,减少在膜面上的沉积,提高过滤效果^[17]。

Nameri 等^[11]用静态湍流促进器和电场相结合的方法来强化超滤,使浓差极化和膜污染得到了有效控制。Zumbush 等^[18]用电超滤法进行了牛血清蛋白的超滤实验,发现施加交流电场可以减小超滤过程中的膜污染,增大滤液通量。其作用效果与电场频率、电场强度、电导率、蛋白质浓度以及膜材等有关,且低频率高电场强度可以获得较佳的电超滤效果。

(2) 超声强化超滤技术

Kobayashi 等^[19]用聚砜超滤膜过滤蛋白胨时,在超声频率为 28 kHz、功率为 8~33 W 范围内研究了超声对超滤过程的影响。结果表明超声能有效去除蛋白胨对聚砜膜的污染,强化超滤过程。Chai 等^[20]在不同的超声频率和功率下对蛋白胨超滤研究也说明超声具有在线防垢作用。

2.5.4 其他操作条件的选择

选择适当的溶液的温度、pH 值、流速及操作压力等可减少膜污染,强化超滤过程。适当提高原料液温度,可以减小溶液黏度,增大扩散系数,提高过滤通量。在含蛋白质的料液过滤中通过对预处理及超滤过程中溶液 pH 值的控制,来减小蛋白质对膜的污染。增加膜面流速可以减小污染物在膜面的沉积。一般压力增加,透液速率增加,将导致浓差极化增加,当膜面浓度达到饱和和浓度时,会开始析出形成凝胶层,从而使膜的透液速率大大减小。因此,较佳

的操作压力是控制在超滤膜透水速率变得与静压力无关,而凝胶层刚开始形成时所对应的压力。因为此时再增加压力只会增加凝胶层厚度和致密性,而不会增加透水率。

3 膜清洗技术

由于膜污染伴随着超滤过程,因此超滤进行到一定时间,膜的通量就会下降,为了超滤过程得以正常进行,必须及时对滤膜进行清洗,以去除污染物,恢复膜的性能。其主要方法有:

(1) 反冲

反冲是一种广为采用的清洗方法,可以有效去除凝胶层及膜污染^[2]。通过采用气体、液体等作为反冲介质,给膜管施加反向作用力,使膜表面及膜孔内所吸附的污染物脱离滤膜,从而使通量得以恢复。在反冲过程中,若同时对膜面进行快速冲洗,清除变松的污染层,可提高清洗效果。

(2) 负压清洗

负压清洗是通过一定的真空抽吸,在膜的功能面侧形成负压,以去除膜表面和膜内部的污染物。吴光夏等^[21]用中空纤维膜处理药酒的研究表明,负压清洗方法优于反压清洗和低压高流速清洗法。

(3) 机械清洗

如用超小型海绵球对管式膜进行擦洗。

(4) 化学清洗

化学清洗是较为常用的清洗方法。采用化学清洗时应根据污染物的性质以及膜本身的性质来选择合适的清洗液配方。选择清洗剂时,要考虑到既要能够去除膜污染物,同时又不至于给膜带来腐蚀作用。如对硫酸钙、磷酸钙以及金属氧化物等可采用 2% 柠檬酸溶液 + 氨水、或用稀盐酸清洗;对硫酸钙、胶状物、微生物等污染物可采用 2.0% 三聚磷酸钠溶液、0.8% Na-EDTA 溶液进行清洗;对天然有机物及微生物可采用 2.0% 三聚磷酸钠溶液、0.25% 十二烷基苯磺酸钠溶液进行清洗。

(5) 超声清洗

笔者曾对处理含油乳化废水的改性 PVA 超滤膜,采用超声清洗技术,在一定频率下处理 3~5 min,通量即得以恢复。Chai 等^[20]利用超声波技术去除超滤和微滤膜的污染,采用的超声频率为 45 kHz,强度为 2.73 W/cm²。对处理蛋白胨溶液时的聚砜膜、聚丙烯腈膜等的清洗表明,超声结合水洗是一种有效的新技术^[19]。

(6)在线电场清洗

若使用导电膜且在膜器上安装电极,在过滤过程中在一定时间间隔内在膜上施加电场,则膜面及其附近的带电粒子或分子沿电场方向迁移,可去除带电污染物在膜面的沉积^[10]。

4 控制膜污染尚待攻克的课题

为了推动膜分离技术的应用和发展,必须对膜过滤过程的浓差极化和膜污染进行有效的控制,开发一些新型的切实可行的膜污染控制技术将给膜技术的应用提供广阔的发展空间。为了强化超滤过程、控制膜污染,还有以下研究课题尚待攻克:开发出高性能新型膜材或对其进行改性,制备出性能优良的耐污染膜;开发能耗少、寿命长、防污染的膜组件;进一步开发新型实用的强化超滤技术;对膜过程工艺条件进行优化控制,降低膜分离过程的成本;开发高效的在线清洗技术和经济便利的离线清洗技术。

参考文献

- [1] Mulder M(荷兰).膜技术基本原理[M].李琳译.北京:清华大学出版社,1999
- [2] Srijaaronrat P,Julien F,Aurelle Y.Unstable secondary oil/water emulsion treatment using ultrafiltration:fouling control by backflushing[J].J Membr Sci,1999,159(1):11~20
- [3] Chen V,Fane A G,Fell C J D.Use of anionic surfactants for reducing fouling of ultrafiltration membranes:their effects and optimization[J].J Membr Sci,1992,67(2/3):249~261
- [4] Hamza A,Pham V A,Matsuura T,et al.Development of membranes with low surface energy to reduce the fouling in ultrafiltration applications[J].J Membr Sci,1997,131(1/2):217~227
- [5] Faibish R S,Cohen Y.Fouling-resistant ceramic-supported polymer membranes for ultrafiltration of oil-in-water microemulsions[J].J Membr Sci,2001,185(2):129~143
- [6] 郝继华,陈翠仙,李林,等.抗污染超滤膜的研制[J].水处理技术,1996,22(6):319~322
- [7] Kim K J,Sun Peisong,Chen Vicki,et al.Cleaning of ultrafiltration membranes fouled by protein[J].J Membr Sci,1993,80(2):241~249
- [8] Maartens A,Swart P,Jacobs F P.Methods to reduce membrane fouling by natural organic matter[J].J Membr Sci,1999,163(1):51~62
- [9] Tsujimoto W,Kimura H,Izu T,et al.Membrane filtration and pre-treatment by GAC[J].Desalination,1998,119(1/2/3):323~326
- [10] Yen H M,Chen K T.Improvement of ultrafiltration performance in tubular membranes using a twisted wire-rod assembly[J].J Membr Sci,2000,178(1):43~53
- [11] Nameri N,Oussedik S,Yeddou R,et al.Enhancement of ultrafiltration flux by coupling static turbulence promoter and electric field[J].Separation and Purification Technology,1999,17(3):203~211
- [12] Rodgers V G J,Sparks R E.Effect of transmembrane pressure pulsing on concentration polarization[J].J Membr Sci,1992,68(1/2):149~168
- [13] Ilias S,Govind R.Potential applications of pulsed flow for minimizing concentration polarization in ultrafiltration[J].Separation Science and Technology,1990,25(13/14/15):22~26
- [14] Viadero R C,Vaughan R L,Reed B E.Study of series resistances in high-shear rotary ultrafiltration[J].J Membr Sci,1999,162(1):199~211
- [15] Laborie S,Cabassud C,Durand B L,et al.Fouling control by air sparging inside hollow fibre membranes-effects on energy consumption[J].Desalination,1998,118(1/2/3):189~196
- [16] Cabassud C,Laborie S.Air sparging in ultrafiltration hollow fibers:Relationship between flux enhancement,cake characteristics and hydrodynamic parameters[J].J Membr Sci,2001,181(1):57~69
- [17] Tarleton E S,Makeman R J.Electro-acoustic crossflow microfiltration[J].Filtration and Separation,1992,29(5):425~432
- [18] Zumbush P V,Kulcke W,Brunner G.Use of alternating electrical fields as anti-fouling strategy in ultrafiltration of biological suspensions-introduction of a new experimental procedure for crossflow filtration[J].J Membr Sci,1998,142(1):75~86
- [19] Kobayashi T,Fujii N.Effect of ultrasound on enhanced permeability during membrane water treatment[J].Japanese Journal of Applied Physics,2000,39(5):2980~2981
- [20] Chai X J,Kobayashi T,Fujii N.Ultrasound-associated cleaning of polymeric membranes for water treatment[J].Separation and Purification Technology,1999,15(2):139~146
- [21] 吴光夏,张东华,刘忠洲,等.膜的负压清洗方法研究[J].膜科学与技术,1999,19(4):52~55

《现代化工》网站介绍

《现代化工》网站网址为:<http://www.xdhg.com.cn> 和 <http://xdhg.chinajournal.net.cn>,欢迎广大读者访问。从网上,您可以查到近年《现代化工》文章目录,了解对稿件的要求及投稿注意事项,也可以在网了解我们的广告联系办法及期刊订阅方法,以及近期授权的中国化工专利公告。另外,如果您对我刊有什么建议和意见,您也可以在网留言。

《现代化工》编辑部