

在超滤草浆黑液过程中膜阻力的分布

刘广立,常玉,施汉昌,黄霞,钱易(清华大学环境科学与工程系,环境模拟与污染控制国家重点实验室,北京 100084)

摘要:采用截留分子量 30000,20000,10000 和 6000 的超滤膜,对草浆黑液进行了超滤过程中膜阻力分布的研究。通过测定不同条件下膜样品的通量,对聚乙二醇标准物的截留率,指出在超滤黑液过程中各部分阻力的比例和超滤膜的分离特性的变化。各种膜样品的热重分析结果表明,膜污染是由微量有机物引起的污染。

关键词:草浆黑液; 超滤; 膜阻力; 膜污染

中图分类号: X131 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2001)06-0560-04

The distribution of the membrane resistance in the process of ultrafiltrating black liquid. LIU Guang-li, CHANG Yu, SHI Han-chang, HUANG Xia, QIAN Yi (State Key Laboratory of Environmental Simulation and Pollution Control, Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China). *China Environmental Science*. 2001,21(6): 560~563

Abstract: The UF membranes which have 30000, 20000, 1000 and 6000 molecular weights cut-off were used to study the distribution of the membrane resistance in the process of ultrafiltrating black liquid. According to the flows measured under different conditions and the rejection rates of the standard material —PEG, the ratios of every part of membrane resistance and the changes of characteristic of the separations of UF membranes were presented. The results of thermalgravimetric analysis for various membrane samples showed the membrane fouling was caused by small amount of organic substances.

Key words: black liquid; ultrafiltration; membrane resistance; membrane fouling

因膜污染引起过滤阻力增加而导致膜的通量下降,是限制膜分离技术更为广泛应用的主要障碍之一^[1]。膜污染可以分为两种形式:一为膜表面的污染(如形成膜面凝胶层);二为膜孔阻塞形成的污染^[2]。在一定条件下,膜表面的污染受水力学条件的控制,如浓差极化,凝胶层或滤饼形成。这可以通过增加错流速度或者操作压力来改善。因膜孔堵塞形成的污染大部分都是由于膜面和溶质的相互作用引起的,它取决于膜孔和溶质的相对大小,还与堵塞过程的可逆与不可逆性有关。控制膜污染的手段和方法取决于膜污染的机理^[3]。

草浆黑液是造纸工业重要的污染源之一,成分复杂,浓度高。尽管国内开展膜法处理草浆黑液的研究较早,但由于膜污染现象更为严重,迄今为止并未得到满意的结果^[4,5]。

1 材料与方法

1.1 膜材料

采用截留分子量为 30000、10000、6000 的聚砜共混膜(中科膜技术开发中心);截留分子量 20000 的聚砜膜(日本三菱公司制造,干燥状态下保存 2 年)。膜面面积 0.00385m²。

1.2 草浆黑液

试验采用的草浆黑液取自山东省某硫酸盐法造纸厂的制浆车间,其性能指标为:pH=11, COD=89g/L, TS=90g/L, VS=50g/L。

1.3 仪器和设备

450mL 杯式膜评价仪(中国科学院生态环境研究中心购得);TOC-500 有机碳测定仪(日本岛津公司);TG51 型热重分析仪(美国)。

1.4 超滤膜的通量测定

收稿日期: 2001-03-28

洁净膜样品用高纯水浸泡 24h 再预压 20min 后测定其清水通量;然后放入盛满黑液的 500mL 锥形瓶中,振荡 24h,再测定其清水通量;用上述膜样品超滤黑液,操作条件为:操作压力 2kgf/cm^2 ,温度 $13\pm1^\circ\text{C}$.最后测定超滤过黑液的膜样品的清水通量.

1.5 超滤膜的标准物截留率测定

采用聚乙二醇(PEG—4000,20000)作为标准物,PEG4000,PEG20000 的浓度均为 200mg/L .分别采用 PEG4000 和 PEG20000 进行超滤试验.每张膜样品超滤 20min 后取样测定浓度.

聚乙二醇浓度的测定:配制不同浓度的聚乙二醇溶液,测定相应的 TOC 值,绘制 PEG4000 和 PEG20000 标准曲线.根据标准曲线可确定每种聚乙二醇的截留率.

1.6 超滤膜的热重分析

取干净的、吸附黑液后的和超滤黑液后的膜做热重分析(TG).干净的膜样品是指未使用前,纯水浸泡 24h,预压 30min 后的膜样;吸附黑液后的膜样品是指黑液浸泡 24h 后,滤纸吸干膜面残留黑液的膜样品;超滤黑液后的膜样品是指超滤黑

液后,纯水预压 20min,且测定完清水通量的膜样.热重分析条件为快速升温至 105°C ,保温 30min,然后以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升至 800°C 保温 30min,高纯氮气流速为 50mL/min .

2 结果分析

2.1 超滤膜在不同条件下的清水通量

对于同一膜样品,干净的、吸附黑液后和超滤黑液后的清水通量存在明显差异.从图 1 可以看出,在吸附黑液后,截留分子量为 30000 的聚砜共混膜清水通量下降最大,从 $276\text{L}/(\text{m}^2\cdot\text{h}\cdot100\text{kPa})$ 下降到 $42\text{L}/(\text{m}^2\cdot\text{h}\cdot100\text{kPa})$,清水通量下降了 85%,截留分子量 20000 的膜通量下降最小,其清水通量从 $25\text{L}/(\text{m}^2\cdot\text{h}\cdot100\text{kPa})$ 下降到 $19\text{L}/(\text{m}^2\cdot\text{h}\cdot100\text{kPa})$,清水通量仅下降了 24%.在超滤黑液后,与吸附黑液后的清水通量相比,截留分子量 10000 的聚砜共混膜通量下降最大,从 $112\text{L}/(\text{m}^2\cdot\text{h}\cdot100\text{kPa})$ 下降到 $64\text{L}/(\text{m}^2\cdot\text{h}\cdot100\text{kPa})$,降幅为 43%.当过滤黑液时测得截留分子量为 30 000,20 000,10 000,6 000 时的膜通量分别为 $2,8,26,13\text{L}/(\text{m}^2\cdot\text{h}\cdot100\text{kPa})$,膜通量与膜孔径的大小没有明显的相关性.

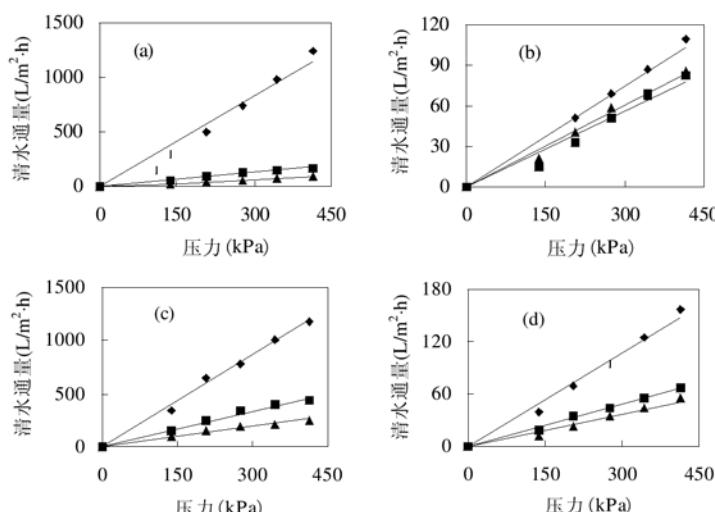


图 1 超滤膜在不同条件下的纯水压力-流量关系

Fig.1 The relationships between pressure and pure water flow for UF membranes on the different conditions

◆ 干净膜的清水通量 ■ 吸附黑液后膜的清水通量 ▲ 超滤黑液后膜的清水通量

(a),(b),(c),(d)的截留分子量分别为 30000,20000,10000,6000

对于压力驱动的膜过程,通过膜的通量可以表示为:

$$J = \Delta P / \eta R_{\text{总}} \quad (1)$$

式中: J 为膜通量(m/s); ΔP 为膜压差(TMP,Pa); η 为溶液的黏度(Pa·s); $R_{\text{总}}$ 为总阻力(1/m).总阻力 $R_{\text{总}}$ 包括膜本身的阻力 R_m 、膜孔堵塞阻力 R_p 、膜面凝胶层阻力 R_g 和浓差极化阻力 R_{cp} .干净膜样品超滤纯水时的阻力来自膜本身固有阻力 R_m ;膜样品经过 24h 吸附黑液后,黑液与膜面基本上达到吸附平衡,近似认为吸附黑液后膜样品超滤纯水时的阻力 $R_{\text{总}}$ 是 R_m 和 R_p 之和;膜样品超滤黑液后,膜面形成凝胶层或者滤饼层,膜样品再超滤纯水时的总阻力 $R_{\text{总}}$ 则可以认为是 R_m 、 R_p 和 R_g 之和;而膜样品在超滤黑液时的阻力 $R_{\text{总}}$ 则为 R_m 、 R_p 、 R_g 和浓差极化阻力 R_{cp} 之和.根据上述近似关系,按照式(1)可以计算出各部分阻力在总阻力中所占比例(表 1).

表 1 不同类型膜中各部分阻力占总阻力的比例

Table 1 The ratio of different resistance in the total resistance for different membranes

膜	R_m	R_p	R_g	R_{cp}
30000	0.01	0.06	0.07	0.86
20000	0.40	0.13	0.00	0.50
10000	0.11	0.18	0.22	0.48
6000	0.46	0.58	0.00	0.00

对于 30000、20000 和 10000 的膜样品,在超滤黑液过程中膜的阻力主要来自于溶质的浓差极化.随着截留分子量的减小,膜孔径相应地变小,则膜孔堵塞形成的阻力 R_p 和膜本身的阻力 R_m 相应地增加.对于截留分子量 6000 的膜样品,其膜孔最小,总阻力全部由膜孔堵塞阻力和膜本身阻力构成.

2.2 超滤膜对聚乙二醇标准物的截留率

从表 2 可以看出,对于 PEG4000,由于其分子量较小,除了截留分子量 6000 的膜有截留作用外,其他膜样品均无截留作用.对于 PEG20000,不同的膜样品截留率不同.但是无论是干净的膜样品、吸附黑液后的膜样品还是超滤黑液后的膜样品,其截留性能均未发生明显的变化.这表明,膜样品的孔堵塞主要为完全性孔堵塞,否则膜孔不完全堵塞会引起截留率的上升.截留分子量 20000 的膜样品的截留率有所降低,原因可能是在试验过程中,采用同一膜样品,为了保证每一次膜样品均处于洁净状态,按照制造商的要求进行了膜清洗,由于膜样品保存时间较长(两年),膜孔有可能产生变形,膜的清洗则引起了膜孔的变大.总之,膜面凝胶层的存在增大了总的阻力,但是并未使膜的截留率增加,凝胶层中分子与分子之间的间隙有可能大于膜孔径.

表 2 超滤膜对聚乙二醇标准物的截留率

Table 2 The rejection rate of UF membrane for the standard material-PEG

膜样品	干净的膜		吸附黑液后的膜		超滤黑液后的膜	
	PEG20000	PEG4000	PEG20000	PEG4000	PEG20000	PEG4000
30000 膜	0.96	0.02	0.88	0.00	0.92	0.00
20000 膜*	0.69	0.11	0.39	0.04	0.49	0.02
10000 膜	0.56	0.00	0.86	0.00	0.70	0.00
6000 膜	0.97	0.37	0.85	0.38	0.89	0.49

注: *每次试验前,按照日本厂商要求,采用 5%NaClO 溶液进行了膜清洗

2.3 超滤膜的热重分析

膜的污染物质可以分为有机污染物和无机污染物两大类,而膜材料与有机污染物、无机污染物的热分解性能不一样,通过测定膜样品在不同条件下的热分解曲线,即可定性地对膜面污染

物进行分析.

从图 2(a)看出,各个膜样品的干净膜和超滤黑液后膜的 TG 曲线基本重合,且 800°C 恒温 30min 后的残余重量百分比基本相等,吸附黑液后和超滤黑液后的膜样品 DTG 曲线的峰值均比

相应的干净膜的要小,结合 2.1 可知,由于膜面存在微量有机物,使得失重速率变缓,特征为 DTG 峰值减小;引起膜孔堵塞和形成凝胶层有机物的

量很少,使膜通量大幅度下降,膜面污染物的成分还有待于分析确定。

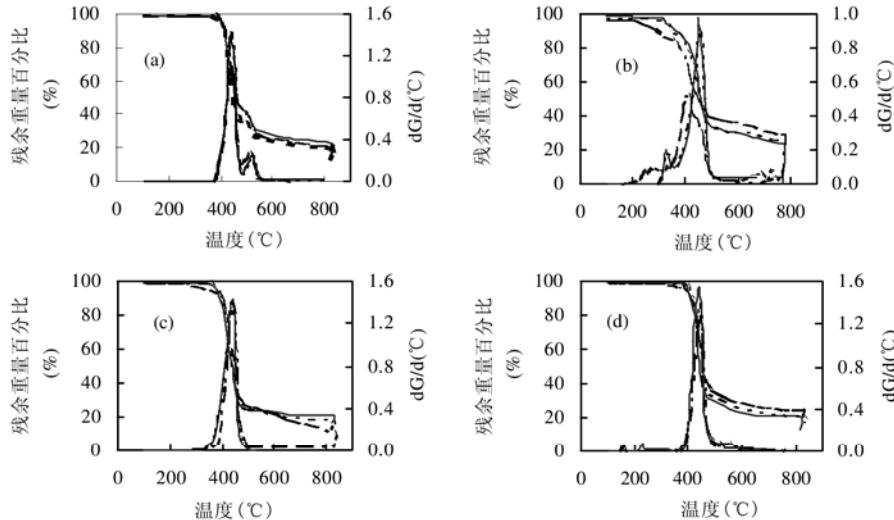


图 2 超滤膜的热重分析曲线

Fig.2 The TGA (thermalgravimetric analysis) curves for UF membranes

—— 干净的膜 —— 吸附黑液后的膜 -· · - 超滤黑液后的膜

(a),(b),(c),(d) 分别为 30000,20000,10000,6000 膜的热重分析曲线

3 结论

3.1 在杯式膜评价仪超滤黑液过程中,截留分子量 30000、20000 和 10000 的膜阻力主要来自浓差极化,它产生的阻力可占总阻力的 49%以上。随着膜孔径的减少,膜孔堵塞形成的阻力逐渐增大。对于截留分子量 6000 的膜,膜孔堵塞产生的阻力占总阻力的 56%。

3.2 干净的、吸附黑液后的和超滤黑液后的膜样品对标准物聚乙二醇 20000 和聚乙二醇 4000 的截留率基本相同。在超滤过程中,形成的膜孔堵塞为完全堵塞,凝胶层的形成不影响膜的截留性能,但会使膜的通量下降。

3.3 引起膜孔堵塞和形成凝胶层的有机物的量很少,但却使膜通量大幅度下降。

kinetics in ultrafiltration systems by resistances in series model [J]. Desalination, 2000, 29:7-14.

- [2] Knyazkova T V, Maynarovich A A. Recognition of membrane fouling: testing of theoretical approaches with data on NF of salt solutions containing a low molecular weight surfactant as a foulant [J]. Desalination, 1999, 126:163-169.
- [3] Mulder M. 膜技术基本原理 [M]. 李琳译.北京:清华大学出版社, 1999.270-293.
- [4] 孙守亮,陈中豪,李友明.草浆黑液超滤过程传质机理的初步研究 [J].中国造纸学报,1998,(13):9-13.
- [5] 王小文,王伯锋.超滤处理碱法草浆黑液的超滤膜特性研究 [J].西安矿业学院学报,1999, 19(1):5-8.
- [6] Zahid, Amjad. 反渗透-膜技术 水化学和工业应用 [M].殷琦等译.北京:化学工业出版社,1999. 229-262.

作者简介: 刘广立(1973-),男,河南封丘人,清华大学环境科学与工程系在读博士生,主要从事污水处理与综合利用研究,发表论文 3 篇。

参考文献:

- [1] Tansel B, Bao W Y, Tansel I N. Characterization of fouling