

附加电场对中空纤维膜污染的减缓作用

商冉,邓慧萍*,赵纯,方火明 (同济大学教育部长江水环境重点实验室,上海 200092)

摘要: 通过对新型附加电场的中空纤维膜组件的实验室研究,探讨了电场对缓解微滤膜污染的作用.在恒定流量下过滤含有 20mg/L 腐殖酸的原水,无电压时,跨膜压力从 0.0200MPa 上升到 0.0300MPa 耗时 2h,而施加 60V 电压时该时间段延长至 10h.研究表明,原水中的腐殖酸在电场中发生电泳迁移,减少了向膜表面的移动,其对膜的污染被减缓;同时腐殖酸在电场中发生凝聚现象,沉积在膜表面形成疏松的滤饼层,是跨膜压力增加缓慢的另一原因.

关键词: 微滤膜; 电场; 膜污染; 腐殖酸; 电场膜滤

中图分类号: X703 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2009)01-0001-05

Effect of an electric field on the fouling of the hollow fiber microfiltration membrane. SHANG Ran, DENG Hui-ping*, ZHAO Chun, FANG Huo-ming (Key Laboratory of Yangtze River Aquatic Environment, Ministry of Education, Tongji University, Shanghai 200092, China). *China Environmental Science*, 2009,29(1): 1~5

Abstract: A new type of electric hollow fiber membrane module was developed for laboratory scale research. The effect of an electric field on the fouling process of the hollow fiber microfiltration membrane was investigated in a new type of module. The transmembrane pressure(TMP) was increased from 0.0200 to 0.0300MPa during constant flow filtration of raw water containing 20mg/L humic acid. The test took 10 hours using a voltage of 60V applied across the module and 2 hours when no voltage was applied. Under the condition of electrophoretic migration, the membrane fouling was minimized, because the motion of humic acid was directed away from membrane surface. Humic acid aggregated in an electric field and formed a loose cake layer on the membrane surface, which also relieved membrane fouling.

Key words: microfiltration membrane; electric field; membrane fouling; humic acid; electrofiltration

膜污染是制约膜技术在水处理工艺中应用的瓶颈.国内外研究者开发了各种组合工艺,通过对原水预处理缓解膜污染,主要有混凝-膜、混凝-砂滤-膜、GAC/PAC-膜、臭氧-膜以及加入微生物降解作用的 MBR 等工艺.然而,水处理中绝大多数的污染物质以及 UF/MF 膜本身都是带有电荷的,因此,膜分离技术中的电化作用不可忽视.有研究者提出用直流电场来增加有压力的膜分离效率,并将这种方法称为附加电场膜分离(EF)^[1-2].EF 装置中膜的形式大都为平板膜,2 个板状电极分别放置于平板膜的两侧.但是这种电场膜分离还处于实验室研究阶段.主要原因是这种 EF 组件中只能装填一张平板膜,过滤面积难以提高,过滤效率低.

中空纤维膜组件(HFM)具有装填密度高、有效膜面积比率高、耐高压且不需要支撑材料等

优势,因而与平板膜相比,具有更广泛工程应用前景.作者利用中空纤维膜组件和电场膜过滤相结合,设计出一种新型的附加电场的中空纤维膜组件(E-HFM).通过平行试验,对比有无电场作用时腐殖酸对膜污染程度,观察 E-HFM 中电场对膜污染控制所起到的效果,探讨电场减缓膜污染发生的主要作用机理.

1 材料与方法

1.1 实验材料与装置

附加电场的中空纤维膜组件(E-HFM)如图1所示.组件的制作材料与尺寸如下:中心阳极采

收稿日期: 2008-06-17

基金项目: 建设部水体污染控制与治理科技重大专项资助项目(2008ZX07425-007)

* 责任作者, 教授, denghuiping@sina.com

用惰性的钛合金材料(新乡未来水处理公司提供),其直径为 3mm;外围阴极采用不锈钢材料制成,内径 38mm,阴极和阳极距离 17.5mm;膜丝用环氧树脂 AB 胶固定,均匀分布于阳极和阴极之间,每根膜丝在组件中有效过滤长度为 200mm;组件外壳设计承压 0.1MPa,容积约为 230mL.

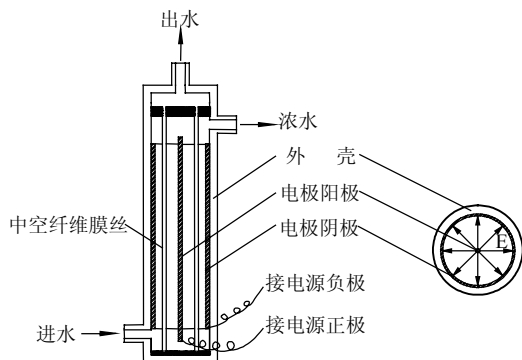


图1 附加电场的中空纤维膜组件(E-HFM)示意
Fig.1 Schematic diagram of the electric hollow fiber membrane module(E-HFM)

在 E-HFM 中装入中空纤维微滤膜组成附加电场的中空纤维微滤膜组件(E-HFMF).微滤膜购自杭州凯洁膜分离公司,膜材质为聚丙烯,膜构型为中空纤维式,膜外径为 380~420 μm ,膜壁厚为 40~50 μm ,膜孔径为 0.1~0.2 μm .最佳运行压力为 0.01~0.03MPa.本实验 E-HFMF 装置中装有膜丝 60 根,每根有效长度 200mm.

试验装置系统如图 2 所示.采用双路高精密直流稳压电源(上海华阳电子仪器二厂),电压可调范围为 0~60.0V.采用 YB-150A 精密压力表(上海荣华仪表厂).

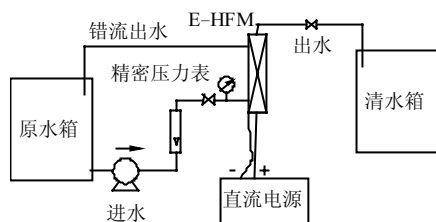


图2 E-HFM 实验系统流程

Fig.2 Schematic diagram of the laboratory-scale E-HFM system

1.2 含腐殖酸原水的配制

将 0.200g 腐殖酸(上海巨枫生化制品厂)溶解于 10mL NaOH 溶液(1mol/L),移至 1000mL 容量瓶后定容.磁力搅拌器搅拌 24h,令其充分溶解.腐殖酸浓度 0.20g/L.然后用孔径 0.45 μm 的微滤膜过滤,去除其中不溶解杂质.再将其稀释至 10L 作为原水,腐殖酸浓度为 20mg/L.多次配制的原水 DOC 平均值为 7.500mg/L(7.056~7.908mg/L), 25 $^{\circ}\text{C}$ 电导率平均值为 63.00 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (56.42~69.73 $\mu\text{S}/\text{cm}$).

1.3 恒流量过滤实验

调节管路中的闸阀使进水流量保持为 1.32L/h.采用死端过滤模式,无反冲洗.维持操作条件不变,分别做无电场过滤和有电场过滤 2 组平行试验.每组试验更换清洁膜,以确保组件工况完全相同.无电场工况下跨膜压力变化较快,每 15min 记录 1 次跨膜压力;有电场工况下每 30min 记录 1 次跨膜压力.由于流量恒定,可以用跨膜压力表征膜污染的程度.

E-HFMF 运行过程中,由于电场吸附作用,膜壳内腐殖酸被吸附浓缩.组件每运行 60min 需排出膜壳内的浓水,否则膜壳内腐殖酸浓度过高,导致出水 DOC 增加明显.

1.4 样品分析

用 0.45 μm 微滤膜过滤待测水样后测定溶解性有机碳(DOC).溶解性有机碳分析采用 TOC-VCPH 总有机碳分析仪(日本岛津公司).电导率的测定采用 AB30 电导率仪(Fisher Scientific, 2-Cell).

将清洁膜丝以及不同程度污染的膜丝分别做 SEM 分析,观察膜孔堵塞程度以及附着在膜丝表面污染物的形态.小心地将被污染的膜丝从组件中取出,用去离子水冲洗表面,在阴凉处晾干后,采用 XL-30ESEM 环境扫描电子显微镜(Philips 公司)进行 SEM 分析.

2 结果与讨论

2.1 E-HFMF 中电场对膜污染的影响

由图 3 可见,在 1.32L/h 恒定通量下,无电场作用的中空纤维微滤膜被腐殖酸污染,跨膜压力从 0.0200MPa 上升到 0.0300MPa 用了 2h;而在

E-HFMF 中施加 60V 电压时,跨膜压力从 0.0200MPa 上升到 0.0300MPa 所用的时间延长至 10h.施加电场后膜污染的速率变缓.倘若按照跨膜压力的增加幅度来决定膜的反冲洗时,使用电场作用的 E-HFMF 过滤的反冲洗间隔时间可以延长数倍.

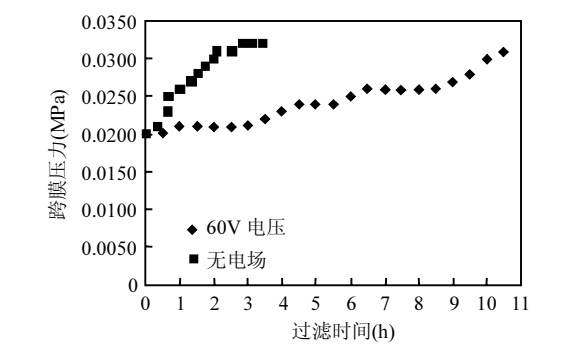


图 3 恒定流量下附加 60V 电压与无电压过滤腐殖酸溶液过程中跨膜压力变化

Fig.3 Effect of voltage(60V and 0V) on the transmembrane pressure during filtration of the humic acid solution at constant flux

2.2 电场强度和电泳迁移对膜污染的控制作用

无论有无电场作用,在组件中取出的被污染膜丝表面均呈黄褐色.不同的是,有电场作用的 E-HFMF 中,膜丝表面颜色的深浅不同.靠近中央阳极的颜色较浅;而远离中央阳极的颜色较深.图4是有无电场作用条件下,过滤原水一定时间后,从装置中取出膜丝所拍摄的照片.颜色较浅的膜丝(图 4b)上附着的污染物少于颜色较深的膜丝(图 4c).而无电场作用时的膜丝(图 4d)污染最重,膜表面的滤饼层最厚实.

液体电导率和电流一定时,该电场中某一点的电场强度与该点距离圆柱中轴线的距离成反比.本装置中心阳极处电场强度是外侧阴极处电场强度的 12.7 倍.因此,组件中膜丝的污染程度与膜丝所处位置的电场强度密切相关,膜丝所处电场强度越大膜污染程度越轻.

电场对膜污染的缓解作用是由于腐殖酸胶体在电场中发生电泳迁移现象.由于带负电荷的腐殖酸在电场中的电泳迁移,其在膜表面的沉积

减少^[2-4].带电颗粒物质在电场中的电泳速率 $v(\text{cm/s})$ 按式(1)计算:

$$v = E \cdot m$$

式中: E 为电场强度, V/cm ; m 为带电颗粒物质的电泳迁移率, $\text{cm}^2/(\text{s}\cdot\text{V})$.

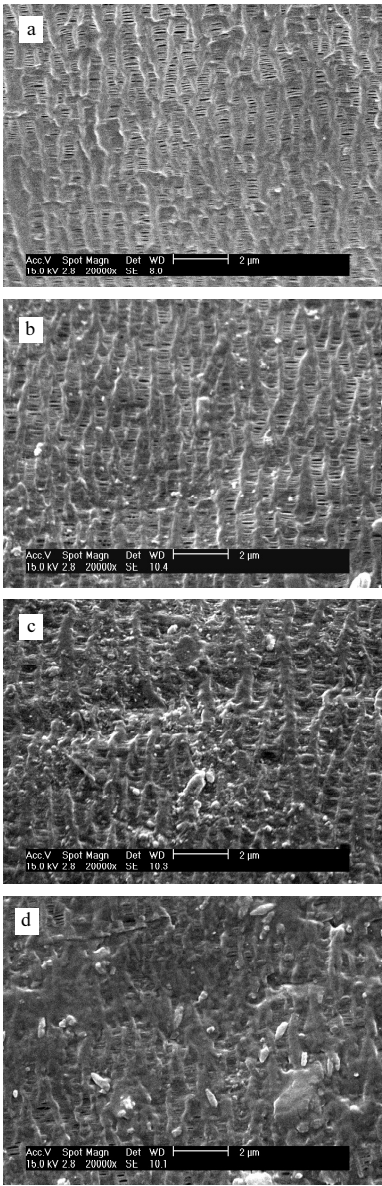


图 4 中空纤维微滤膜的 SEM 照片($\times 20000$)

Fig.4 SEM photographs of hollow fiber microfiltration($\times 20000$)

a.清洁膜;b.c.施加 60V 电压的 E-HFMF 工作 10h 后的膜,其中, b.为中心阳极附近膜丝,c.为外侧阴极附近膜丝;d.无电压时工作 3h 后的膜

原水中的腐殖酸在 E-HFMF 中的电泳迁移速率与电场强度成正比.带负电荷的腐殖酸在电场的作用下向中心阳极迁移过程中,所处的电场强度越来越大,因而电泳速率也越来越大.当水中的带电颗粒电泳迁移速率与由于压力过滤向膜表面迁移的速率相抵消时,其迁移速度为零,该位置的电场强度为组件的临界电场强度^[5-6].电场强度高于临界电场强度时,电泳速率高于其由于压力向膜表面移动的速度,膜表面边界层的颗粒浓缩将得到缓解,膜污染得以减轻^[7].

电场中腐殖酸的电泳迁移现象不仅减少了其对膜的污染,而且减少了其穿透膜的几率^[3-4],使 E-HFMF 对腐殖酸的去除率达到 60%以上,而没有电场的 HFMF 过滤对腐殖酸的去除率仅为 10%(图 5).

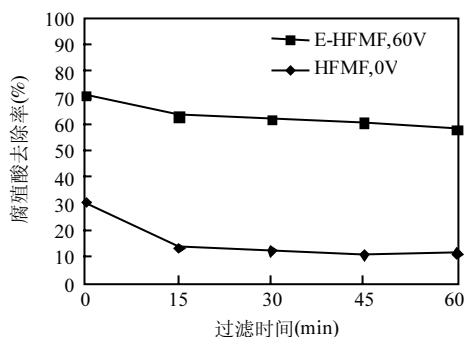


图 5 恒定流量下附加 60V 电压与无电压过滤后腐殖酸的去除率

Fig.5 Effect of voltage(60V and 0V) on the removal rate of humic acid during filtration at constant flux

2.3 电场中腐殖酸的凝聚

电场中腐殖酸发生絮凝作用.附加 60V 电压的 E-HFMF 过滤时,关闭电场之后中心阳极处吸附的腐殖酸散落.散落下的腐殖酸呈深褐色松散絮状,肉眼可以观察到的最大絮体直径约 1.0~1.5mm.电场作用下,溶液中带电胶体和离子发生电泳迁移,带电颗粒物质被吸引至电极的同时,带相反电荷或中性颗粒被排挤出该电极附近,带电颗粒在电极附近完成表观上的自我重组^[8],于是形成电极表面的双电层结构.当电场足够强时,带电腐殖酸颗粒外层的双电

层结构被削弱甚至被完全破坏,因而发生凝聚形成絮体.

有电场存在时,滤饼层比较疏松(图 6a).而无电场过滤后膜表面的滤饼层均比较致密(图 6b).Yuan 等^[9]系统地研究了腐殖酸对微滤膜污染的机理:腐殖酸造成膜污染的原因在于其在膜表面的沉积,而不是在于其在膜表面的吸附;首先沉积在膜表面的腐殖酸会加速腐殖酸在膜表面的聚集而形成厚的滤饼层.电场中的腐殖酸凝聚后沉积在膜表面,因而滤饼层疏松;无电场作用下的腐殖酸首先沉积在膜表面,进而大量腐殖酸在膜表面聚集,因而形成了比较致密的滤饼层.

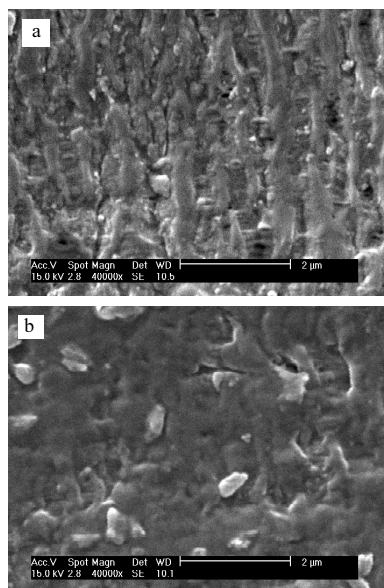


图 6 膜表面滤饼层中腐殖酸的 SEM 照片($\times 40000$)

Fig. 6 SEM photographs of foulant cake on the membrane surface($\times 40000$)

a.附加电场过滤形成的滤饼层;b.无电场过滤形成的滤饼层

2.4 实验电耗分析

本实验中,E-HFMF 在运行过程中附加 60V 直流电.运行中,电流强度为 0.08A;过滤流量恒定,为 1.32L/h.故得出其运行电耗为 3.6kWh/m³.本实验中组件内的膜丝数量只有 60 根.该 E-HFMF 小试装置内径 38mm,膜丝直径仅 0.4mm.所以组件膜丝装填数量上可以增加.这就意味着在电耗

基本不变的情况下,其流量也可以增加.因而单位出水的电耗有很大的下降空间.

3 结论

3.1 新型附加电场的中空纤维膜过滤组件(E-HFM)将电场防止膜污染技术与中空纤维膜组件相结合,克服了平板膜式电场膜过滤(EF)过滤效率低的缺点.

3.2 用装有中空纤维微滤膜的E-HFMF恒流过滤含腐殖酸的原水,对比实验表明,有电场的E-HFMF与无电场过滤相比,膜阻力升高50%所用的时间由2h延长至10h,延长了5倍.同时,E-HFMF中腐殖酸的去除率由无电场时的10%提高到60%以上.

3.3 带负电荷的腐殖酸在电场中向E-HFMF中心阳极电泳迁移,从而减少了向膜表面的沉积.这是电场作用下膜污染被减轻的主要原因.

3.4 电场作用下的腐殖酸凝聚,使得E-HFMF过滤时膜表面形成的滤饼层较为疏松.疏松的滤饼层是防止E-HFMF中膜阻力快速上升的另一原因.

参考文献:

- [1] Huotari H M, Tragardh G, Huisman I H, et al. Crossflow membrane filtration enhanced by an external DC electric field: A review [J]. Chemical Engineering Research and Design, 1999, 77(A5):461-468.
- [2] Jagannadh S N, Muralidhara H S. Electrokinetics methods to control membrane fouling [J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 1996,35(4):1133-1140.
- [3] Weng Y H, Li K C, Chaung-Hsieh L H, et al. Removal of humic substances (HS) from water by electro-microfiltration (EMF) [J]. Water Research, 2006,40(9):1783-1794.
- [4] Weng Y H, Lin H C, Lee H H, et al. Removal of arsenic and humic substances (HSs) by electro-ultrafiltration (EUF) [J]. Journal of Hazardous Materials, 2005,122(1/2):171-176.
- [5] Henry J D, Lawler L F, Kuo C H. Solid/liquid separation process based on cross flow and electrofiltration [J]. AIChE Journal, 1977, 23(6):851-859.
- [6] Radovich J M, Behnam B M C. Steady-State modeling of electroultrafiltration at constant concentration [J]. Separation Science and Technology, 1985,20(4):315-329.
- [7] Robinson C W, Siegel M H, Condemine A, et al. Pulsed-

electric-field crossflow ultrafiltration of bovine serum albumin [J]. Journal of Membrane Science, 1993,80:209-220.

- [8] Prieve D C. Changes in zeta potential caused by a dc electric current for thin double layers [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2004,250(1-3):67-77.
- [9] Yuan W, Zydney A L. Humic acid fouling during microfiltration [J]. Journal of Membrane Science, 1999,157(1):1-12.

致谢: 本实验的SEM分析由同济大学海洋和地球科学学院的夏佩芬老师协助完成,在此表示感谢.

作者简介: 商 冉(1984-),男,山东德州人,同济大学环境科学与工程学院硕士研究生,主要从事水处理理论与技术研究.发表论文2篇.

环 保 信 息

阿曼发现吸收温室气体的岩石 美国科学家近日在亚洲国家阿曼找到一种特殊的橄榄岩,这种岩石可以大量吸收二氧化碳,有望在将来为减少温室气体做出贡献.美国哥伦比亚大学的地理学家彼得·卡勒门和他的同事在阿曼的沙漠地区做研究时,发现那里的橄榄岩对二氧化碳的吸收量惊人:橄榄岩中的矿物质与二氧化碳的反应速度10倍于其被深埋于地下的反应速度.专家设想利用地下热能和化学反应自身产生的热能来促进二氧化碳的吸收,比如打造一个几百米深的隧道管,把二氧化碳和一些热水输送到橄榄岩的岩层中,高温水可以让橄榄岩和二氧化碳的反应速度提高10万倍.如果这一设想方案能够实施,阿曼可吸收40亿t二氧化碳.而大气中因人类活动多释放出的二氧化碳大约只有300亿t,主要缘由燃油使用.

摘自《中国环境报》

2008-11-18