

纳滤海水软化性能及膜污染研究

李晓明, 王 铎, 高学理, 高从培

(中国海洋大学化学化工学院, 海洋化学理论与工程技术教育部重点实验室, 山东 青岛 266100)

摘 要:高硬度、浊度和总溶解物(TDS)含量的海水水质是制约海水淡化的瓶颈,孔径介于反渗透和超滤之间、具有荷电性质的纳滤膜在海水软化方面具有明显优势。利用小型平板膜测试设备,以人工海水为研究对象,进行了纳滤海水软化试验研究,考察了操作压力、运行时间对膜通量的影响和膜对海水中主要离子的截留效果,进而对膜污染进行了分析与探讨。结果表明,两种荷负电纳滤膜具备良好的渗透性和分离性能。随着运行时间的延长,膜通量和离子截留率呈现一定下降趋势;结合扫描电镜和能谱的测试结果分析发现,高离子强度的海水体系中,腐植酸的优先吸附和硫酸钙晶体的形成是造成膜分离性能下降的原因,而钙与腐植酸之间的络合效应对其影响甚微。

关键词:纳滤;海水软化;截留性能;膜污染

中图分类号:TQ028.8

文献标识码:A

文章编号:1000-3770(2008)04-008-04

海水淡化作为解决水资源短缺问题的手段之一,具有十分广阔的应用前景。高硬度、浊度和总溶解物含量的海水水质是制约海水淡化的瓶颈^[1],因此须对原料海水进行充分预处理。常规预处理方法不能去除硬度和小分子有机物,因此不可避免地造成膜的污染,需要开发新型海水预处理方法解决这一难题。

海水淡化的新型预处理过程主要有微滤(MF)、超滤(UF)和纳滤(NF),与淡化工艺相结合,构成集成膜系统。纳滤孔径介于反渗透膜和超滤膜之间,通常表面荷负电,对不同电荷和不同价态的离子具有不同的Donnan电位^[2],这些特点使得纳滤膜对降低浊度、硬度和海水TDS具有明显优势^[3]。经纳滤软化后的海水作为海水淡化过程的进水,可有效预防后续海水淡化过程中污染的产生,从而大幅度提高淡化水回收率,降低能耗和成本。

国外关于纳滤海水软化的研究较多,沙特阿拉伯盐水转化公司(Saline Water Conversion Corporation, SWCC)进行过一系列这方面的应用研究^[4-6]。国内此研究课题尚处于起步阶段,其中国家海洋局杭州水处理中心率先开展了纳滤膜应用于海水和海岛苦咸水软化的示范性工程研究^[7]。中国海洋大学高从培院士课题组对ESNA1膜在人工海水和实际

海水软化脱盐中的应用作了初步探索^[8]。在此基础上又采用纳滤小试装置进行了胶州湾海水纳滤软化现场试验。

本文通过纳滤海水软化试验,评价膜对海水中主要离子的截留效果;考察纳滤海水软化应用中操作压力、运行时间对膜通量和离子截留率的影响,进而分析膜污染问题,为纳滤集成海水淡化技术的推广应用提供依据。

1 试验部分

1.1 膜材料及试验设备

试验采用美国GE公司DL、DK两种芳香聚酰胺复合纳滤膜,有效膜面积为19.625cm²。

试验流程示于图1。料液经柱塞泵加压后,一部分料液流经三个平板膜池返回料液池,另一部分料液分流回料液池。考虑到量筒测量溶液体积的误差

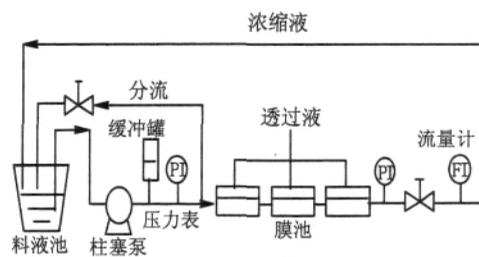


图1 试验流程

Fig.1 Schematic diagram of experimental apparatus

收稿日期 2007-07-09

基金项目 国家高技术研究发展计划(863)计划项目(2006AA09Z337)

作者简介 李晓明(1980-)女,硕士研究生,研究方向为膜分离技术,联系电话:0532-66781962,E-mail:lixiaoming0618@yahoo.com.cn.

较大,膜池的透过液由电子天平称重并转换为通量。为了使料液浓度保持恒定,整个试验采取全回流错流过滤。由于设备没有控温装置,试验测得通量后用相应膜温度校正系数换算为 25℃ 下标准通量。

1.2 人工海水的配制

试验所用人工海水采用 McClendon 配方配制,海水配方与青岛近海水成分相近。同时加入腐殖酸(HA, 1mg/L)模拟海水中有机物成分,具体方法为称取一定量的腐殖酸溶于 2mol/L 的氢氧化钠进行充分溶解并抽滤除去不溶物。溶液的 pH 值通过加 HCl 调节为 8.12±0.02。

1.3 分析仪器及测定方法

海水中钙镁离子用 EDTA 络合滴定法测定,氯离子用离子色谱(DIONEX ICS-90 美国戴安公司)测定,硫酸根用硫酸钡浊度法测定^[9],钠离子用钠离子浓度计测定(雷磁 DWS-51 钠离子浓度计),膜面形态用 SEM(JEM-6390LV 日本电子公司)和 EDX(6427 型 X 射线能谱仪 牛津仪器公司)联合表征。

2 结果与讨论

2.1 操作参数对膜性能的影响

2.1.1 操作压力对膜渗透通量的影响

纳滤膜纯水通量和渗透通量的测定是用电子天平称量不同压力下、不同时间膜透过液质量,通过计算转换为通量,结果如图 2 和图 3 所示。水温 25℃,流速 40L/h。

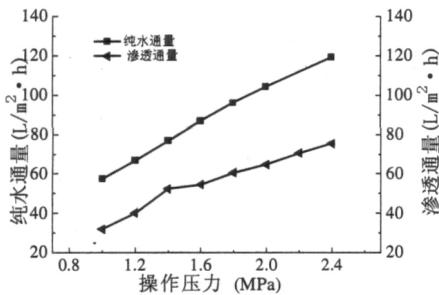


图 2 压力对 DL 膜纯水通量和渗透通量的影响

Fig.2 Effect of pressure on pure water fluxes and permeation of DL

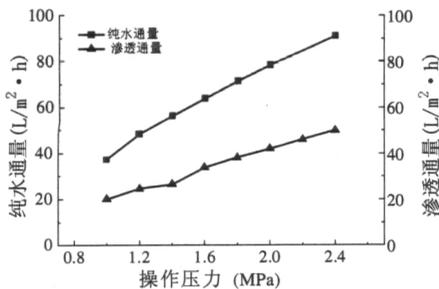


图 3 压力对 DK 膜纯水通量和渗透通量的影响

Fig.3 Effect of pressure on pure water fluxes and permeation of DK

膜的纯水通量受膜自身阻力的影响,对于具有一定结构和性质的膜来说,膜阻力是固定不变的,所以膜纯水通量仅与压力有关,且呈线性正比关系。当膜处理海水料液时,影响膜渗透通量的因素是膜阻力、浓差极化和膜污染产生的阻力,当没有明显浓差极化和膜污染发生时,渗透通量随操作压力增大而呈线性增加。从图中可以看出,在 1.0~2.4MPa 的压力范围内,膜渗透通量一直保持线性增长,说明短期内该压力范围内浓差极化和膜污染的作用甚微。

2.1.2 操作压力对主要离子截留率的影响

膜对人工海水中主要离子的截留效果如图 4 和图 5 所示,流速为 40L/h。从图中可以看出,压力对两种膜截留率的影响并不十分明显。一般来说,随着压力的增加,透过膜的水量增大,故脱盐率增大。由溶解-扩散模型中的盐通量公式^[10]可知,通量增加会使透过液侧盐浓度减小,造成膜两侧盐浓度差增大,因而有提高盐通量、降低脱盐率的趋势,这两方面的共同作用使脱盐率增加逐渐变缓,最后趋于某一数值。

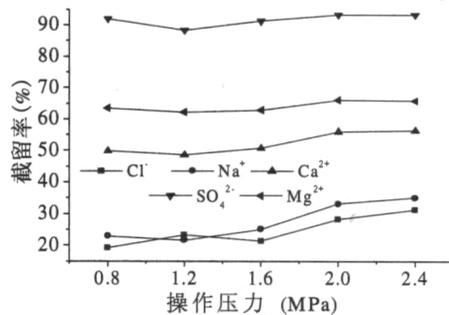


图 4 压力对 DL 膜截留性能的影响

Fig.4 Effect of pressure on ions rejection of DK membrane

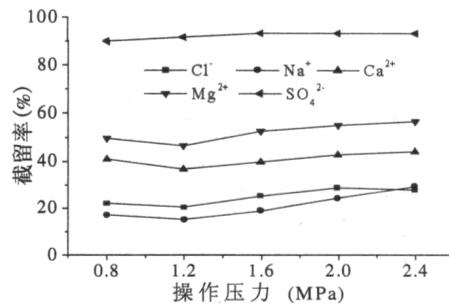


图 5 压力对 DK 膜截留性能的影响

Fig.5 Effect of pressure on ions rejection of DL membrane

2.1.3 操作时间对通量的影响

纳滤处理人工海水过程中膜通量随时间的变化如图 6 所示。水温 25℃,流速 40L/h,操作压力 2MPa。经过 7h 的运行,两种纳滤膜通量均有不同程度下降,其中 DL 的通量下降 12%,DK 膜的通量下

降 6%。膜在运行一段时间后,出现通量降低的主要原因有两点^[11] 浓差极化和溶质的吸附和沉积。全回流运行方式下,主体溶液的浓度不变,在膜截留溶质的过程中,被截留的组分在膜面处积累起来,产生浓差极化现象。随着运行时间的延长,浓差极化不断加剧,导致海水中易结垢离子(主要是 Ca^{2+} 和 SO_4^{2-}) 超过其溶解度而在膜面上形成盐垢;另外海水中含有一定量有机物,有机物对膜面的吸附作用也会造成膜通量下降。

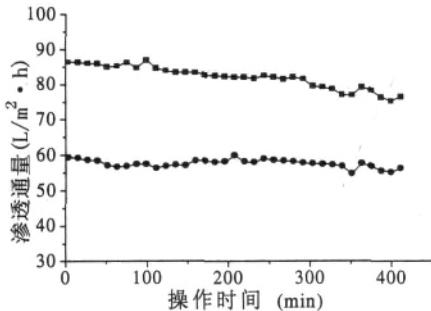


图 6 通量随时间的变化图
Fig.6 Effect of operation time on permeate fluxes

2.1.4 操作时间对离子截留率的影响

图 7 和图 8 为两种膜对海水中主要离子截留率随时间的变化情况。操作压力 2MPa,流速 40L/h。在 7h 的运行期间内,两种膜对海水中主要离子的截留率均有下降,原因是随着运行时间的延长,浓差极化和膜污染的加剧导致了膜通量下降,使得透过液中

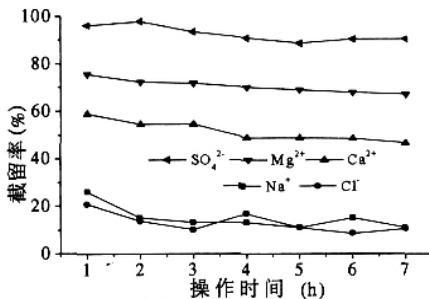


图 7 操作时间对 DL 截留性能的影响
Fig.7 Effect of operation time on ions rejection of DL membran

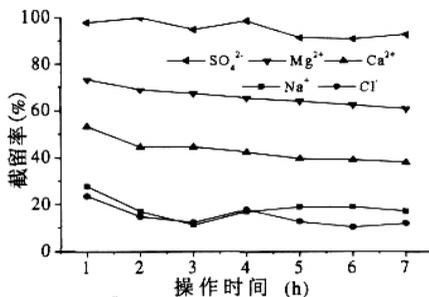


图 8 操作时间对 DK 截留性能的影响
f Fig.8 Effect of operation time on ions rejection of DK membrane

离子浓度增加。在整个试验过程中,两种负电性纳滤膜对硫酸根的截留率均保持在 90%以上。

2.3 膜污染的分析

试验以通量衰减程度较大的 DL 膜为例,利用 SEM 表征并比较污染前后的膜面形态。如图 9 所示,污染前后膜面变化非常明显,初始 DL 膜面比较光滑,处理料液后膜表面被一层致密的腐植酸污染层覆盖,在污染层上还可以看到有硫酸钙晶体形成。腐植酸分子一般带负电,与荷负电纳滤膜之间存在着一定的静电斥力,而且溶液 pH 越高,腐植酸的负电性质越强^[12]。腐植酸被膜面吸附的原因是受溶液中离子强度的影响。有文献报道,腐植酸在高浓度、低 pH 值和高离子强度下处于团聚状态^[13],在较高的离子浓度下,由于电荷屏蔽效应,使得膜表面和腐植酸的电荷明显减少,致使两者之间的静电斥力减小,从而加剧了腐植酸在膜面的沉积。同时在较高的离子浓度下,腐植酸分子间的排斥力下降,导致分子呈现卷曲形态,使污染层变得更加紧密。

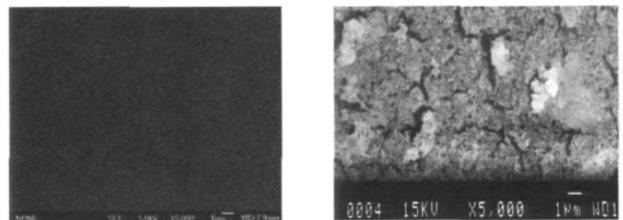


图 9(a) 清洁膜 图 9(b) 污染膜
图 9 初始 DL 膜与污染后 DL 膜表面 SEM 比较

Fig.9 Comparison of surface SEM of clean DL membrane (a) with that of fouled (b)

有研究表明^[12,14],在利用纳滤膜处理天然水体时,由于地表水中钙离子和腐植酸之间产生架桥作用,形成 Ca-NOM 络合物会聚积在膜表面上增加膜污染程度。试验采用 SEM-EDX 对腐植酸污染层进行表征,考察海水体系中钙离子与腐植酸分子的络合效应,结果发现,观察区内的腐植酸污染层中没有钙离子,说明腐植酸与钙离子的络合效应甚微,其原因主要是溶液中腐植酸含量较低,加之屏蔽效应使膜面上腐植酸分子的负电性下降,导致更多钙离子与硫酸根产生硫酸钙晶体;另外高离子强度下,腐植酸卷曲致密的分子构型也阻碍了钙离子与腐植酸分子发生络合。

3 结论

本文考察了纳滤膜对人工海水的软化效果,发现压力对膜渗透性能的影响较大。在 1.0~2.4 MPa

操作压力内,两种纳滤膜的纯水通量和渗透通量均随操作压力的增大而线性增大。压力对两种纳滤膜的离子截留率影响不大。在 0.8~2.4MPa 范围内,随压力增大,膜对海水中主要离子的截留率有所提高,最后趋向定值。

在纳滤海水软化的短期试验中,两种膜通量衰减程度不同,在 7h 运行时间内,DL 和 DK 膜通量分别下降 12%和 6%;两种膜对主要离子的截留率也有下降趋势。

SEM 照片观察到处理料液后膜表面被一层致密的腐植酸污染层覆盖,在此污染层上还可以看到有硫酸钙晶体形成。利用 SEM 和 EDX 联合对膜污染进行分析,发现腐植酸污染层中没有钙离子,说明腐植酸与钙离子的络合效应甚微,这是由于海水体系中离子强度较高,减弱了腐植酸分子之间及腐植酸分子与膜的静电排斥力;同时高离子强度使腐植酸分子构型发生卷曲变化,阻碍了钙离子与腐植酸分子间的络合效应。

参考文献:

- [1] N Hilal, H A1-Zoubi. A comprehensive review of nanofiltration membranes: Treatment, pre-treatment, modeling, and atomic force microscopy[J]. Desalination, 2004,170:281-308.
- [2] 俞三传,高从塔,张慧.纳滤膜技术和微污染水处理[J].水处理技术,2005,31(9):6-9.
- [3] X Lu, X Bian, L Shi. Preparation and characterization of NF composite membrane[J]. Membr Sci.,2002,210:3-11.
- [4] Osman A Hamed. Overview of hybrid desalination systems-current status and future prospects[J]. Desalination,2005,186:07-214.
- [5] Mohammad AK A1-Sofi, Ata M Hassan, Osman A Hamed, et al. Optimization of hybridized seawater desalination process[J].Desalination,2000,131:147-156.
- [6] A M Hassan, M A K A1-Sofi, A S AI-Amoudi, et al. A new approach to membrane and thermal seawater desalination processes using nano-filtration membranes (Part 1)[J].Desalination,1998,118:35-51.
- [7] 张国亮,陈益棠.纳滤膜软化技术在海岛饮用水制备中的应用[J].水处理技术,2000,26(2):67-70.
- [8] 王玉红,苏保卫,徐佳,等.纳滤膜脱盐性能及其在海水软化中应用的研究[J].工业水处理,2006,26(2):46-49.
- [9] 高从塔,陈国华.海水淡化技术与工程手册[M].北京:化学工业出版社,2004:460-461.
- [10] 薛罡,刘亚男,何圣兵.纳滤膜处理受污染地下水的运行影响因素研究[J].中国给水排水,2006,22(3):24-27.
- [11] 朱安娜,祝万鹏,张玉春.纳滤过程的污染问题及纳滤膜性能的影响因素[J].膜科学与技术,2003,23(1):43-49.
- [12] Seong Hoon Yoon, Chung Hak Lee, Kyu Jin Kim, et al. Effect of calcium on fouling of nanofilter by humic acid in drinking [J]. Wat Res.,1998,32 (7):2180-2186.
- [13] Zhi Wang, Yuanyuan Zhao, Jixiao Wang, et al. Studies on nanofiltration membrane fouling in the treatment of water solutions containing humic acids[J].Desalination,2005,178:171-178.
- [14] P Hrrsch, A Gorenflo, C Fuder, et al. Biofouling of ultra-and nano-filtration membranes for drinking water treatment characterized by fluorescence in situ hybridization (FISH)[J]. Desalination,2005,172:41-52.

STUDY ON PERFORMANCE OF NANOFILTRATION MEMBRANE FOR SEAWATER SOFTENING AND MEMBRANE FOULING

LI Xiao-ming, WANG Duo, GAO Xue-li, GAO Cong-jie

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Key Laboratory of Marine Chemistry Theory and Technology of Ministry of Education, Ocean University of China, Qingdao 266003, China)

Abstract: High hardness, turbidity and TDS of seawater is the bottleneck of desalination. The NF membrane has distinct advantage in resolving these problems. Experiments were carried out for softening simulated seawater using small-scale plate membrane equipment. The effects of parameters such as pressure and operating time on permeation flux and rejection of major ions in the seawater were investigated. Using surface analysis techniques, the membrane fouling mechanism was studied and discussed preliminarily. The results showed that negative-charged NF membranes performed excellently in permeability and rejection. During the operation period, both permeate fluxes and ions rejections of two membranes are decreasing. The SEM and EDX results showed that in the high ionic strength seawater, the preferential adsorption of humic acid and the formation of calcium sulfate crystals are the main reasons for the decline of membrane flux, and the complexation of Ca^{2+} with humic acid is negligible to membrane fouling.

Key words: nanofiltration; seawater softening; rejection performance; membrane fouling

全面规划, 统筹兼顾, 综合利用水资源