# 疏水膜材料的膜孔润湿与干燥研究<sup>\*</sup>

# 程认认,吕晓龙,武春瑞,高启君,陈华艳

#### (天津工业大学中空纤维膜材料与膜过程国家重点实验室培育基地,生物化工研究所,天津 300387)

摘 要: 针对疏水膜润湿后的膜孔干燥问题,提出一种新的膜孔干燥方法,认为疏水膜存在一个临界润湿 深度和自脱水效应,当膜孔被润湿深度小于该疏水膜 材料的临界润湿深度时,利用表面张力的作用,疏水膜 可以实现膜孔的自脱水。以十二烷基苯磺酸钠溶液作 为快速污染物,用聚偏氟乙烯中空纤维疏水膜进行减 压膜蒸馏的润湿与自脱水干燥实验,实验结果表明,对 于所使用的3种不同厚度的膜丝,疏水膜的确存在临 界润湿深度,其值均为(19.5±0.5)μm,与所用膜丝 的厚度无关。在膜孔润湿深度小于临界润湿深度时对 疏水膜进行清洗,可以实现疏水膜的自脱水干燥,从而 实现膜蒸馏过程的持续运行。

关键词: 膜蒸馏;膜孔干燥;临界润湿深度;自脱水效 应

中图分类号: TQ028 文献标识码:A DOI:10.3969/j.issn.1001-9731.2015.22.022

1 引 言

膜蒸馏(membrane distillation, MD) 是从 20 世纪 80年代初发展的一种膜分离技术与传统蒸发工艺相 结合的一种新型膜分离技术, MD 过程以疏水性微孔 膜为分离介质,溶液中易挥发组分在膜两侧蒸汽分压 差作用下蒸发并以气态形式透过膜孔,而非挥发性组 分则不能透过膜<sup>[1-2]</sup>。同其它的分离技术相比, MD 具 有截留率高、操作温度低、浓缩倍数高等优点,在海水 淡化、高盐废水处理、热敏物质浓缩等方面具有广阔的 应用前景<sup>[3-6]</sup>。但目前 MD 技术尚未实现大规模工业 化应用,其关键问题之一是 MD 过程中存在疏水膜材 料润湿导致的亲水化渗漏[7-10]。在小规模实验中,多 采用热风和真空干燥箱来干燥[11],采用热风吹扫干燥 的方法,功效低。真空干燥箱干燥的方法难以在工业 规模使用。有报道用微波<sup>[12]</sup>进行干燥的,这种方法虽 然加热均匀,但是需要大型的微波箱体,也是难以工程 化应用,且微波辐射会对膜材料的机械性能有影响。

我们研究认为,MD 过程中,由于原水中的污染物

在膜材料表面不可避免的吸附污染,随着 MD 过程的 连续进行,会造成膜材料不可避免的膜润湿,导致 MD 过程不能连续运行[13-14],与所用的疏水膜材料无关。 因此,疏水膜材料润湿后如何干燥膜孔,是需要解决的 关键问题。依据材料的润湿与表面张力原理,本文提 出新的思路来解决疏水膜润湿后的干燥问题。设想对 于特定的疏水膜材料,存在一个临界润湿深度和自脱 水效应,当膜孔被润湿深度小于该疏水膜材料的临界 润湿深度时,通过常规清洗去除膜孔中的污染物,再用 清洁的水清洗,之后使液体水脱离疏水膜表面。本文 认为,此时膜孔中的水会在表面张力的作用下被自动 从疏水膜孔中排出,实现疏水膜的自脱水干燥。由此, 通过循环进行 MD-清洗-自脱水过程,可以实现 MD 过 程的持续运行。本文选用具有很好的界面润湿性能的 十二烷基苯磺酸钠(SDBS)作为快速污染物,用聚偏氟 乙烯 (PVDF) 中空纤维疏水膜, 进行减压膜蒸馏 (VMD)实验,验证疏水膜材料的膜孔自脱水干燥效应 是否存在。

## 2 实 验

#### 2.1 实验材料与仪器

聚偏氟乙烯(PVDF)中空纤维疏水膜,实验室自制,内径0.80 mm,孔隙率85%,膜孔径0.20 μm,厚度 分别为82,140,195 μm。实验所用试剂均为分析纯。

实验所用主要仪器:表界面张力仪(JYW-200,承 德市大加仪器有限公司);接触角测量仪(HARKE-SPAC,北京哈科试验仪器厂);电导率仪(DDS-ⅡA,上 海雷磁新泾仪器有限公司);数显恒温磁力搅拌器 (78HW-1,杭州仪表电机有限公司)。

2.2 VMD 实验流程

VMD 实验流程如图 1 所示,产水从膜组件的下侧 口引出,并测其电导率,如此一旦膜发生亲水化渗漏, 产水的电导率就会明显上升,可以快速监测膜的亲水 化渗漏。原料液进口温度为 65(±1)℃,料液流速为 0.66 m/s,真空度为 0.085(±0.005) MPa。

 <sup>\*</sup> 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21176188, 21106100);高等学校博士学科点专项科研基金资助项目 (20111201110004);长江学者和创新团队发展计划资助项目(IRT13084)
收到初稿日期:2014-11-15
收到修改稿日期:2015-03-25
通讯作者:吕晓龙, E-mail: 13920286131@163. com

作者简介:程认认 (1988-),女,河南商丘人,在读硕士,师承吕晓龙教授,从事膜蒸馏技术应用研究。



图 1 VMD 实验流程图

Fig 1 Flow diagram of the VMD experiment

2.3 理论与实验方法

如图 2 所示,固体表面上的液滴在 O 点,固体表 面张力 γ<sup>s</sup>力图使液体覆盖更多的气-固界面;液-固界 面张力 γ<sup>ls</sup>则力图把液体拉开从而缩小液-固界面;液体 表面张力 γ<sup>l</sup>则力图把液体拉向液面的切线方向,以缩 小气-液界面<sup>[17]</sup>。



图 2 表(界)面张力与接触角关系示意图

Fig 2 Relationship between surface (interfacial) tension and contact angle

SDBS 的表面张力小于水的表面张力,进入膜孔 中的 SDBS,处于受力平衡状态,当 SDBS 进入膜孔中 的深度小于临界润湿深度时,进入膜孔中的 SDBS 能 被水置换出来,水与膜材料接触,固液界面张力小于水 的表面张力,膜孔中的水被排出,实现自脱水。

为了确定膜的临界润湿深度,设计了以下实验:首 先进行 VMD 实验,使疏水膜的膜孔沿厚度方向润湿 贯通,发生亲水化渗漏,得到该疏水膜的初始润湿时间  $t_0$ 。在实验分别进行到 6,7,8,10,15 和 20 min 时,清 洗膜组件 30 min,将清洗之后的膜组件管程中的水排 出,然后将膜组件放置在室温下 30 min 进行自脱水, 再进行 VMD 实验,确定清洗润湿时间  $t_{01}$ 。若  $t_0 > t_{01}$ , 膜不能实现自脱水;若  $t_0 = t_{01}$ ,膜可以实现自脱水,能 实现自脱水的  $t_{01}$ 所对应的清洗间隔时间为临界清洗 时间  $t_1$ ,疏水膜润湿的示意图如图 3 所示。以式(1)计 算本文提出的膜能够实现"自脱水效应"的"临界润湿 深度  $\delta$ "

$$\delta = \frac{L \cdot t_1}{t_0} \tag{1}$$

式中,L为膜的厚度, $\mu$ m; $t_0$ 为膜的初始润湿时间, min; $\delta$ 为膜的临界润湿深度, $\mu$ m; $t_1$ 为膜的临界清洗时间,min。



Fig 3 Schematic diagram of hydrophobic membrane wetting

# 3 结果与讨论

# 3.1 表面活性剂溶液浓度对减压膜蒸馏过程的影响

为了开展疏水膜润湿与干燥的研究,需要确定一 个合适的体系来进行 VMD。SDBS 是一种阴离子表 面活性剂,不易被氧化、吸附能力比较强,具有很好的 界面润湿性能<sup>[15]</sup>。本文用 SDBS 作为快速污染体系, 可以快速润湿疏水膜孔,有利于开展膜润湿研究。

配制 5 种不同浓度的 SDBS 溶液,分别进行 VMD 恒浓实验,控制操作条件相同。通过考察 SDBS 溶液 的浓度对疏水膜材料润湿时间的影响,寻找出合适的 浓度,为后续开展疏水膜材料润湿与干燥的研究做准 备。实验结果如图 4 所示。



- 图 4 VMD 恒浓处理不同浓度的 SDBS 溶液的产水 电导率随时间的变化(膜丝厚度:140 μm)
- Fig 4 Changes of conductivity with time for different SDBS solution concentrations during the constant concentration VMD process (membrane thickness: 140 μm)

MD 正常运行时,产水电导率基本在比较低的水 平,当膜孔被贯通润湿时,原料液可以进入膜的另一 侧,产水电导率会出现明显上升。由图 4 可知,当原料 液的浓度为 0.0080%(质量分数)时,产水电导率始终 维持在 5  $\mu$ S/cm 以下,膜孔没有被贯通润湿。随着 SDBS 溶液浓度的逐渐增加,膜的初始润湿时间逐渐 减小。这是因为随 SDBS 溶液浓度的增加,溶液的表 面张力逐渐降低(如图 5 所示),容易吸附在膜表面上, 导致膜润湿的发生<sup>[16]</sup>。为了方便开展疏水膜润湿的 研究,初始润湿时间不能太长,因此选择浓度为 0.120%(质量分数)的 SDBS 溶液进行下面的实验。





- Fig 5 Changes of surface force and conductivity with SDBS solution concentration (concentration range: 0-0.300wt%)
- 3.2 膜丝厚度对膜丝自脱水性能的影响

如果膜丝的材质、膜孔径等不变,只改变膜丝的厚度,进入膜孔中的水与膜材料之间的固液界面张力应 不发生变化,依据临界润湿深度的设想,临界润湿深度 应与膜丝的厚度无关。本文采用3种不同厚度的 PVDF中空纤维疏水膜进行 VMD 实验,验证对于疏 水膜材料的膜孔存在临界润湿深度,且与疏水膜厚度 无关。

表 1 3种 PVDF 中空纤维膜的性能参数

Table 1 Parameters of three investigated hollow fiber membranes

咁	最小壁厚	内径	接触角	始泡点压力
际	$/\mu m$	$/\mu m$	/(°)	/MPa
1 #	82	800	$63\pm3$	0.21
2 #	140	800	$65\pm3$	0.21
3 #	195	800	$62\pm3$	0.22

3 种膜的性能参数如表 1 所示,3 种膜的材质、孔 径、内径均相同,只是厚度不同,控制实验操作条件一 致,确定 3 种膜的临界润湿深度。结合 3.1 的实验结 果,选择 0.120%(质量分数)的 SDBS 溶液作为原料 液。实验结果如图 6-8 所示。







图 7 VMD 过程中产水电导率随时间的变化(2<sup>#</sup> 膜) Fig 7 Changes of conductivity with time during VMD

process (2<sup>#</sup> membrane)

材



图 8 VMD 过程中产水电导率随时间的变化(3<sup>#</sup> 膜) Fig 8 Changes of conductivity with time during VMD process (3<sup>#</sup> membrane)

由图 6 可以看出,1<sup>#</sup> 膜丝的初始润湿时间  $t_0$  为 30 min,清洗间隔时间为 10 min 时,清洗润湿时间  $t_{01}$ 为 20 min, $t_0 > t_{01}$ ,膜丝不能实现自脱水。当清洗间隔 时间为 7 min 时,清洗润湿时间  $t_{01}$ 为 30 min, $t_0 = t_{01}$ , 膜丝可以实现自脱水,1<sup>#</sup> 膜丝的临界清洗时间  $t_1$ 为 7 min。由图 7、图 8 可以得到 2,3<sup>#</sup> 膜的初始润湿时间 和临界清洗时间,结果如表 2 所示。

### 表 2 3 种膜的初始润湿时间与临界清洗时间

Table 2 The initial wetting time and critical cleaning time of three investigated hollow fiber membranes

膜	厚度/ $\mu m$	初始润湿时间/min	<mark>临界清洗时间</mark> /min
$1^{\#}$	82	30	7
$2^{\#}$	140	70	10
3 #	195	80	8

将 3 种膜的初始润湿时间和临界清洗时间分别带 入式(1),计算 3 种膜的临界润湿深度,得到厚度为 81,140,195  $\mu$ m 的膜丝的临界润湿深度分别为 19.2, 20.0 和 19.5  $\mu$ m,3 种膜的临界润湿深度可以看作相 等,由此证明膜丝的临界润湿深度与厚度无关。这可 以用液体进入压力(liquid entry pressure,LEP)来解 释,液体进入压力用 Laplace 方程表示

$$\Delta P = -\frac{2\gamma}{r}\cos\theta \tag{2}$$

式中,r为膜孔半径( $\mu$ m); $\gamma$ 为溶液的表面张力 (mN/m); $\theta$ 为溶液在膜表面的接触角(°)。

#### 程认认 等:疏水膜材料的膜孔润湿与干燥研究

在 MD 过程中,原料液不能透过膜孔进入到膜的 另一侧,LEP 就是指在气液界面处,允许液体进入膜 孔的最小压差,一旦压力超过 LEP,液体就会进入膜 孔,膜的疏水性被破坏<sup>[18]</sup>,由 LEP 的公式可以看出, LEP 只与膜丝的膜孔径、接触角、溶液的表面张力有 关,与膜丝厚度的无关。膜的临界润湿深度与 LEP 是 正相关的,因而临界润湿深度与膜的厚度是无关的。 3.3 连续膜蒸馏实验

根据临界润湿深度的定义,推测通过循环进行 MD-清洗-自脱水干燥,能实现 MD 过程的持续进行, 为证明此推测,进行了下面的实验:用 2<sup>#</sup> 膜进行连续 MD 实验,膜丝的初始润湿时间为 70 min,临界清洗时 间为 10 min。进行 10 min 的 VMD,将膜组件进行清 洗,然后仅静置 30 min 使膜丝自脱水干燥,不进行常 规的真空烘箱干燥,如此循环 10 次,进行了 100 min 的 VMD 实验,实验结果如图 9 所示。



图 9 连续 VMD 过程与无自脱水的 VMD 过程的比 较(2\* 膜)

Fig 9 Continuous cleaning VMD process vs VMD process without automatic dehydration (2<sup>#</sup> membrane)

由图 9 可以看出,无自脱水过程的 VMD 在进行 到 70 min 时,膜丝便被贯通润湿,发生亲水化渗漏,有 自脱水过程的 VMD 在连续 100 min 的实验过程中, 产水电导率仍没有出现明显上升,始终维持在较低的 水平,膜丝没有发生亲水化渗漏。由此可知,按照本文 设计的自脱水运行方法,不需要高温干燥,只需将膜丝 静置一段时间便能解决膜孔干燥的问题。通过循环地 进行 MD-清洗-自脱水干燥,在室温下即可实现疏水膜 材料的膜孔干燥,该方法方便易行,可以实现 MD 的持 续运行。

4 结 论

(1) 用 PVDF 膜,采用 SDBS 为快速污染物进行 VMD 的润湿与自脱水干燥实验,结果表明,对于疏水 膜来说,存在临界润湿深度和自脱水效应。对于所选 的 3 种厚度为 82,140 和 195  $\mu$ m 的 PVDF 疏水膜,临 界润湿深度分别为 19.2,20.0 和 19.5  $\mu$ m,基本维持 在(19.5±0.5)  $\mu$ m,疏水膜的临界润湿深度与膜丝的 厚度无关。 (2) 依据膜丝的临界润湿深度,在膜孔润湿深度 小于临界润湿深度时对疏水膜进行清洗,通过循环的 进行 MD-清洗-自脱水干燥过程,可以实现疏水膜的自 脱水干燥,从而实现 MD 过程的持续运行。

## 参考文献:

- [1] Gryta M. Influence of polypropylene membrane surface porosity on the performance of membrane distillation process[J]. Journal of Membrane Science, 2007, 287: 67-78.
- [2] Zhao Z, Ma F, Liu W, et al. Concentration of ginseng extracts aqueous solution by vacuum membrane distillation. I. effects of operating conditions[J]. Desalination, 2008, 234: 152-157.
- [3] Srisurichan S, Jiraratananon R, Fane A G. Humic acid fouling in the membrane distillation process[J]. Desalination, 2005, 174: 63-72.
- [4] Goh S, Zhang J, Liu Y, et al. Fouling and wetting in membrane distillation (MD) and MD-bioreactor (MDBR) for wastewater reclamation[J]. Desalination, 2013, 323: 39-47.
- [5] Franken A C M, Nolten J A M, Mulder M H V, et al. Wetting criteria for the applicability of membrane distillation[J]. Journal of Membrane Science, 1987, 33(3): 315-328.
- [6] Hausmann A, Sanciolo P, Vasiljevic T, et al. Fouling mechanisms of dairy streams during membrane distillation
  [J]. Journal of Membrane Science, 2013, 441: 102-111.
- [7] Chen V, Li H, Li D, et al. Cleaning strategies for membrane fouled with protein mixtures [J]. Desalination, 2006, 200(1-3): 198-200.
- [8] Chew J W, Krantz W B, Fane A G. Effect of a macromolecular-or bio-fouling layer on membrane distillation[J]. Journal of Membrane Science, 2014, 456: 66-76.
- [9] Ge J, Peng Y, Li Zh, et al. Membrane fouling and wetting in a DCMD process for RO brine concentration[J]. Desalination, 2014, 344: 97-107.
- Gryta M. Wettability of polypropylene capillary membranes during the membrane distillation process [J]. Chemical Papers, 2012, 66(2): 92-98.
- [11] Lv Xiaolong. Discuss about membrane distillation[J].Membrane Science and Technology, 2010, 30(3): 1-10.
- [12] Yin Zifei, Wang Jun, Ji Zhongguang, et al. Microwave assisted cleaning of hydrophobic membrane[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2013, 7 (4): 1251-1255.
- [13] Dai Ting, Wu Chunrui, Lv Xiaolong, et al. Effect of aggregated humic acid on membrane fouling in direct contact membrane distillation[J]. Journal of Chemical Industry and Engineering(China), 2012, 63(5): 1574-1583.
- [14] Lv Xiaolong. Discuss about membrane distillation for application [J]. Membrane Science and Technology,

22112	2	31)	12 Me	材	科	2015 年第 22 期(46)卷
	2011, 31(3): 96-100.			[17]	Li Benguo,	Chen Zhengguo. Advance on the study of
[15]	] Yang Fengkun, Fan Xiaowei. Surface tensions measure-			dynamic sur	face tension and adsorption kinetics of sur-	
	ment of aqueous solutions of sodiu	ım dodecyl	benzene		factant solu	tion[J]. Progress in Chemistry, 2005, 17
	sulfonate[J]. Journal of Henan	Normal Ur	niversity,		(2): 233-24	1.
	2008, 36(3): 66-69.			[18]	EI-Bourawi	M S, Ding Z, Ma R, et al. A frame work
[16]	Yang Lan, Ma Runyu. Study of men	mbrane fou	ling from		for better u	nderstanding membrane distillation separa-
	desalination of brackish water by m	embrane d	istillation		tion process	[J]. Journal of Membrane Science, 2006,

# Research of wetting and drying of the hydrophobic membrane pore

285(1-2): 4-29.

CHENG Renren, LV Xiaolong, WU Chunrui, GAO Qijun, CHEN Huayan

[J]. Technology of Water Treatment, 2004, 30(3):

128-131.

(Key Laboratory of Hollow Fiber Membrane Materials and Membrane Process of Ministry of Education, Institute of Biological and Chemical Engineering, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300387, China) Abstract: For the problem that the drying of the hydrophobic membrane pore, we proposed a new method of drying the membrane pore that there is a critical wetting depth and automatic dehydration effect for hydrophobic membrane. When the wetting depth of membrane pore is less than the critical wetting depth, the membrane can realize automatic dehydration under the effect of surface tension. In this paper, sodium dodecyl benzene sulfonate solution was used as quickly pollutants, The polyvinylidene fluoride (PVDF) hollow fiber hydrophobic membrane was applied in vacuum membrane distillation (VMD) process for the research of the membrane pore wetting and dehydration drying. The results showed that, for the three membranes with different thickness, there is a critical wetting depth for hydrophobic membrane, its values are  $(19.5\pm0.5) \mu$ m, the depth was not associated with the thickness of the membrane. Clean the membrane when the wetting depth was less than the critical wetting of the hydrophobic membrane, the hydrophobic membrane's automatic dehydration drying can be achieved, enabling continuous operation of membrane distillation process.

Key words: membrane distillation; drying of the membrane pore; critical wetting depth; automatic dehydration effect

# Study of conductivity optimization and electro-active response of ion-exchange polymer

GUO Dongjie<sup>1</sup>, LI Yake<sup>2</sup>, LIU Rui<sup>2</sup>, CHEN Yaqing<sup>3</sup>, FANG Shaoming<sup>2</sup>

(1. Henan Province Key Laboratory of Surface & Interface Science, Zhengzhou 450002, China;

2. College of Material and Chemical Engineering, Zhengzhou University of Light Industry,

Zhengzhou 450002, China;

3. College of Aerospace Engineering, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics,

Nanjing 210016, China)

Abstract: In this paper, we firstly prepared graphene monolayer carrying Ag nano particles (GO/Ag NPs); then, widely dispersed GO/Ag NPs into the commercial the Nafion solution, thus obtained the GO/Ag NPs hybrid ion-exchange membrane; finally, sandwiched the ion-exchange membrane by two layers of Pt nanosheets, thus obtained hybrid ion-exchange polymer metal composite (IPMC) actuator. Detections of electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and electromechanical properties of IPMC show that, after hybrid of GO/Ag NPs, conductivity of the ion-exchange membrane increases, both the swing angle and force output increase; electromechanical property of IPMC has a close relationship with the conductivity, which can act as a valuable parameter to evaluate the electromechanical properties.

Key words: ionic polymer metal composite (IPMC); electrochemical impedance spectroscopy (EIS); graphene oxide (GO); Ag nano particles (Ag NPs)