· 综 述 ·

附加超声场强化膜滤过程研究现状

何音腩, 陈 鑫, 邓慧萍

(同济大学环境科学与工程学院长江水环境教育部重点实验室, 上海 200092)

摘要: 国内外超声场强化膜分离的研究日益增加, 本文介绍了附加超声场强化膜滤过程的原理, 以及超声强化膜滤过程的两种理论模型。阐述了影响超声辅助膜工艺处理效果的因素, 主要有超声频率、超声场强、溶液性质、错流速度、温度、操作压力和超声作用方式等。介绍了超声强化膜滤研究中采用的新技术, 主要有 SEM 和声致荧光法。最后列举了超声与几种其他工艺联合使用强化膜处理的工艺, 如超声-电场、超声-活性炭、超声-MBR 工艺等。

关键词: 超声; 膜分离; 强化; 膜污染

中图分类号: X121

文献标识码: A

文章编号: 1001-3644(2011)01-0126-07

Research Process in Membrane Filtration Strengthened with Ultrasound

HE Yin-nan, CHEN Xin, DENG Hui-ping

(Key Lab of Yangtze River Water Environment Ministry of Education, College of Environmental Science & Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract The researches of membrane separation strengthened with ultrasound at home and abroad are increasing. In this paper, the theory of membrane filtration strengthened with ultrasound as well as two models is introduced. It suggests that the performance depends on the factors such as ultrasound frequency, ultrasound intensity, solution property, cross-flow velocity, temperature, pressure and the action mode of ultrasound emitter. New technologies adopted in researches such as scanning electron microscope (SEM) and sonoluminescence are introduced. Finally it lists the processes of membrane treatment strengthened by ultrasound combined with some technologies else such as ultrasound-electric field process, ultrasound-active carbon process and ultrasound-MBR process.

Keywords Ultrasound, membrane separation, strengthen membrane fouling

1 引 言

膜分离技术是在某种推动力作用下, 利用膜的选择透过性, 达到分离水中离子、分子、微粒的目的。因其具有能耗低、设备体积小、操作方便、出水水质好等优点, 被认为是 21 世纪最有发展潜力的饮用水深度处理技术之一。但在膜分离技术的应用中存在一些问题, 主要是膜组件在长时间运行后会产生膜通量下降的现象, 而引起通量下降的主要原因是浓差极化和膜的表面污染。

为此, 国内外的学者也进行了大量研究。近年来, 附加其他技术辅助膜滤过程的研究逐渐增加, 如附加磁场、电场、超声技术等。利用超声技术强化膜分离过程被视为其中一种有效且具有潜力的方法, 成为当前研究的热点^[1]。

超声波在膜分离中的应用, 一方面是通过超声强化膜滤过程提高膜通量, 另一方面利用超声对污染后的膜进行清洗。国内外有关附加超声场强化膜分离及膜清洗的研究主要集中在近十年。1998 年, Chai^[2]等研究了超声作用于 PAN 超滤膜时对膜通量的影响, 实验配水为 1% 的葡聚糖溶液, 实验结果发现超声场的加入能有效提高膜通量。1999 年, Chai^[3]等利用超声清洗了过滤 70min 1% 蛋白胨溶液后的 PVDF、PAN8、PAN15、PS 四种不同材质

收稿日期: 2010-08-22

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

作者简介: 何音腩 (1987-), 女, 江苏常州人, 2009 年毕业于同济大学环境科学与工程学院给排水专业, 硕士, 主要研究方向为水处理理论与技术。

超滤膜, 经过 20min 超声清洗、25min 水冲洗和 20min 超声和水同时清洗, 超滤膜的通量可以恢复到初始通量的水平。2001年, M asse lin 等^[4]通过 47 kHz 超声波对 PES、PAN 与 PVDF 进行清洗实验, 考察了超声波清洗后膜的通量恢复和损伤情况。进行 2h 的辐射后, PES 膜受到严重的破坏, 而 PAN 和 PVDF 膜的扩散曲折率参数没有变化, 显示超声波对这两种膜的影响较小且清洗效果较好。2003年, Takaom iK 等^[5]研究了超声处理中进料性质、超声频率、声强以及声传播方向对膜分离和清洗的影响。近年来, 国内外学者围绕超声场与其他工艺组合强化膜滤展开了进一步的研究, 如电场、光催化氧化、活性炭工艺等^[6-9], 取得了一定的进展。

2 附加超声强化膜滤过程的原理

当超声在气水混合媒介中通过时, 首先会产生空化、辐射压、声流等现象, 从而产生一系列物理化学反应, 如颗粒的分散、凝聚以及溶质性质的改变等。

超声是通过不断的压缩和扩张溶液分子从而在媒介中传播的。当达到一定能量时, 超声的扩张作用力超过了分子间的作用力, 产生了空化泡 (真空或由气体、蒸汽组成)。

超声对膜的强化主要是由空化作用产生。在空化泡的崩溃过程中可产生速度高达 110m/s 的射流。这种射流作用使颗粒易于被液流带走, 避免了颗粒的沉积, 可以有效的达到膜清洗的作用。除了

图 1 超声强化膜滤工艺原理示意图

Fig. 1 Mechanisms of membrane

filtration strengthened with ultrasound

射流以外, 空化泡收缩扩张产生的微液流、超声传播过程中产生的声波流, 在膜表面形成动荡和环流, 也起到将膜表面的颗粒带走的作用^[10]。上述这些作用一方面清除膜表面的吸附的溶质、杂质, 防止膜堵塞, 另一方面使膜表面的溶质浓度减少, 降低了溶质的渗透压, 抑制了由浓差极化引起的渗透压升高, 也有益于膜通量的增加。

超声还有将胶体颗粒凝聚的作用, 其主要原理是超声的扰动使颗粒的双电层结构不稳定, 引起颗粒的相互吸引和聚集^[4]。这一现象与膜清洗的关系并不密切, 但可以有效防止膜表面污染。

3 超声强化膜处理模型

超声强化膜处理模型是在错流膜滤的理论模型上加入了超声作用结果, 影响超声强化的因素, 除了声波的效果外, 其他基本与错流膜滤过程的影响因素相同。研究者经常采用的两种描述超声辅助膜滤过程的模型为串联阻力模型和薄膜理论, 但是, 至今未有一个为大众普遍接受的模型。

3.1 串联阻力模型

在串联阻力模型中, 膜通量 (J) 基于达西定理的理论基础: $J = \frac{\Delta P}{\eta R_t}$

式中: J ——膜通量;

Δp ——操作压力;

η ——水力粘度系数;

R_t ——膜滤过程中的总阻力。

总阻力可由膜阻力、凝胶层阻力和膜污染导致的阻力组成, 前两者是可逆的, 颗粒沉积导致的膜污染形成的阻力不能为反冲洗所消除:

$$R_t = R_m + R_r + R_f$$

式中: R_m ——膜阻力;

R_r ——凝胶层阻力;

R_f ——膜污染引起的阻力;

超声作用可以去除大部分滤饼层从而降低 R_f 值; 膜阻力 R_m 需要经过纯水实验计算得出; R_f 需要将已形成的滤饼层去除后得到。

Juang 和 Lin^[11] 在超声辅助油水膜分离的实验中建立了 R_f 计算模型, 他们认为 R_f 值的大小与超声波的功率及油脂乳化比例有关:

$$R_f = b_1 \cdot P^{b_2} \cdot E^{b_3} \cdot \Delta p$$

式中: b_1 、 b_2 、 b_3 ——经验常数;

P ——超声功率;

E ——乳化比例。

3.2 薄膜理论模型

在高进水浓度或完全截流的情况下, 利用薄膜理论可以得出:

$$J = k h \frac{C_w}{C_f}$$

式中: C_w ——溶质在膜表面的浓度;
 C_f ——主体溶液的浓度。

由于加入超声的因素, 改变了传质系数的大小, 为表示 k 值, Simon 等^[12] 采用葡聚糖溶液进行超声辅助超滤膜死端过滤的实验。其中葡聚糖溶液, 分子量为 500kDa, 溶液浓度 20g/L, 扩散系数 $1.71 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$, 实验装置采用直径 3mm、频率为 20kHz 的超声波探头, 探头放置位置距膜表面 14mm, 超声波功率在 8~40W 内变化。

根据实验结果, Simon 等引入了 Sherwood 经验关联数来表示 k 值, 计算得出的传质系数与实验结果能较好吻合: $Sh = 0.87Re^{0.47}Sc^{0.33}$

其中:

$$Sh = \frac{kb}{D}$$

$$Re = \frac{\alpha P b^2}{\nu}$$

$$Sc = \frac{\nu}{D}$$

式中: Sh ——Sherwood 数;
 Re ——雷诺数;
 Sc ——Schmidt 数;
 αP ——超声的扰动速度, 其中 $\alpha = 1.14 \text{ rad/J}$ P 为超声功率;
 b ——膜孔径;
 D ——扩散系数;
 ν ——运动粘度系数。

4 影响超声强化的主要因素

4.1 超声频率与强度

超声频率与强度是研究者比较关心的超声强化膜滤的重要因素, 多年的研究成果基本上已得出了较为成熟的结论。

许多研究表明^[10 13 14], 超声波频率越低, 强化膜过滤的效果越明显, 膜清洗的效果也越好。究其原因, 有研究^[14] 认为高频率的超声波减少了空化效应的产生, 降低了空化效果的强度。在高频率的超声作用下, 溶液被稀薄和压缩的频率加大, 导致循环周期缩短, 产生的空化泡大小不够而不能达到扰动溶液的目的。所以空化泡不能产生足够的能

量, 不足以带走膜表面的颗粒, 导致强化膜滤的性能降低。

超声强度是指单位面积上的超声功率, 声强大小直接影响空化作用的效果。一般来说, 超声强度越大, 导致的声化学效应越强烈。Lamm inen 等^[10] 认为随着超声强度的增加, 空化泡的数量增多, 尺寸变大, 形成了更强的声压。但是, 因为能形成的空化泡有限, 有一部分能量转化为热能, 通量和声强的关系在高强度范围内并非呈现线性。另有研究认为若声强过高, 空化泡生长过大甚至连接成片, 在声源表面形成一道声屏障, 阻止了声波的传播, 使得远离声源处声强减弱, 反而降低了空化强度^[15]。超声强度过高可能会导致膜的损坏或者缩短膜的使用寿命^[16]。

4.2 温度

超声强化作用与温度有关, 温度升高, 液体的黏度及表面张力下降, 或者使蒸汽压增大, 在液体中容易产生空化泡。大量研究^[3 17 18] 都证实了, 超声辅助膜滤效果随温度的升高而增加。

但是, 温度的升高会减弱空化泡崩溃时的作用效果。在膜清洗实验中最显著的空化现象在 60°C ~ 70°C 时产生, 在温度低于 40°C 或高于 85°C 时减弱为原来的一半^[19]。Li 等^[20] 在利用超声辅助膜清洗时, 也发现当温度从 23°C 升高至 40°C, 膜通量有下降趋势。这主要是随温度的升高超声空化的强度减弱的原因, 超声辅助膜清洗主要归功于超声产生的空化泡在膜表面破裂引起的扰动, 但温度的升高会提高水蒸气的饱和蒸汽压, 导致空化泡破裂产生的冲击波强度减弱。

4.3 操作压力

一些研究表明^[17], 在低压下超声辅助膜滤的效果更佳。操作压力对超声的影响要从两个方面考虑, 一方面, 压力的升高会引起超声波的空化减弱, 另一方面, 高压会导致膜表面超声的不均匀程度提高, 膜表面损坏部分和未受超声作用部分也会增多, 使超声辅助膜滤的效果变差。而对过滤而言高压会引起滤饼层压缩的加剧, 使通量下降。

4.4 溶液性质

溶液的性质, 如溶质浓度、颗粒大小、溶液粘度系数、pH 等因素, 对超声强化膜滤的效果也有较显著的影响。

在溶液浓度很高的情况下, 没有超声辅助的膜滤效果很差, 加入超声后膜通量可大幅度提高。但是, 相对于浓度较高的情况, 超声作用在浓度较低的溶液中时, 对膜通量的提升率更大^[21]。其原因

为高颗粒浓度的溶液会形成更强大的声阻, 提高声波传递过程中衰减程度。Chen^[22]等在陶瓷膜过滤硅胶溶液的实验中得出了相似的结论, 溶液浓度从 0.1g/L 提高到 1.8g/L 时, 膜通量的恢复程度从 92% 下降到 34%。

溶液中颗粒的尺寸及浓差极化的程度对超声的作用也有一定影响。在颗粒足够小, 在膜表面不发生浓差极化现象时, 加入超声对膜滤效果没有影响。当溶液中颗粒尺寸较大, 膜截留颗粒较多的情况下, 超声可以有效的提高膜通量^[21]。Chen^[22]等在实验中发现用超声恢复被 1.56 μm 的硅胶溶液污染的陶瓷膜, 通量恢复率可达到 75% $\pm$ 7%, 而 0.22 μm 和 0.16 μm 的溶液通量恢复率只有 43% $\pm$ 0.4% 和 40 $\pm$ 9%。另有研究^[1]利用两种模型模拟了水流运动和颗粒运动的关系。假设颗粒均为圆形, 均匀分布于受超声作用的水中。结果发现, 超声能很容易的使各种大小的颗粒 (1~ 100 μm) 发生共振, 而低频的振动 (1kHz) 比高频的 (100kHz) 更易于引起大颗粒的共振。

超声在水中形成空化泡需要在稀薄溶液时产生负压, 需要克服分子间的结合力, 所以空化泡难以在高粘度或高表面张力的液体中产生。有研究表明, 当溶液粘度从 1cP 升高到 4cP 时, 超声对膜通量的改善效果大幅度下降^[23]。

溶质的不同物理化学性质可能导致超声对溶质结构造成影响, 从而在处理效果上产生差异。Chai 等^[2]发现超声处理对相对分子量较高的葡聚糖溶液有较大的影响, 膜的渗透通量显著提高; 而对水和小分子量的葡聚糖溶液则影响较小, 其原因在于超声波能有效强化边界层中的传质, 高分子量的葡聚糖溶液浓差极化现象严重, 因而对其作用更明显。Maskooki 和 Popovic 的研究也表明, 当处理含蛋白质的溶液时, 超声有使其变性的作用, 加入适量的 EDTA 溶液或适当的洗涤剂时, 超声将强化蛋白质和 EDTA 或洗涤剂分子的相互作用, 提高去除的效果。

4.5 错流速度

膜表面溶液浓度受到错流速度的影响, 在未加入超声时, 膜通量的大小一般与错流速度成正比关系, 加入超声后错流速度的影响被大大削弱^[17]。Kobayashi 等^[24]采用三种不同错流速度 (0.2, 0.29, 0.38m/s) 对超声辅助超滤进行研究, 超声频率为 40kHz, 当没有超声作用时, 膜的极限渗透通量不受错流速度的影响, 加入超声后, 错流速度为 0.38m/s 时膜的极限渗透通量最大。Li 等^[20]利用

尼龙膜做了类似的实验, 结果表明, 超声对膜的清洗效果不会随错流速度的升高而减弱。

4.6 超声作用方式

从时间上分类, 可将超声作用方式分为持续和脉冲两种。Simon 等^[25]研究了连续和脉冲输入超声波对溶液渗透通量的影响, 结果发现, 虽然两种模式都能使渗透通量增加, 但连续声场更为有效, 而当脉冲施加超声波时, 需经历 20min 时间才能恢复到使用连续声场辐射时相应的渗透通量。但是脉冲输入超声波有利于能源的节省, 王三反等^[26]采用每 5~ 10min 超声作用 1min 的间歇超声作用方式, 膜清洗效果与连续作用基本相当, 但可节约 80% ~ 90% 超声能耗。Mikko^[27]实验发现, 附加 1 秒开、1 秒关的脉冲超声场, 在同样的强度下, 膜通量要略低于持续声场, 但电能的消耗却下降了一半。脉冲开关的频率越高膜的清洗效果越好, Cai^[28]等在实验中发现 1 秒开、5 秒关和 1 秒开、9.9 秒关的脉冲方式所达到的膜冲洗效果相当, 而 1 秒开、1 秒关的效果比前两者高出 40%。

从传播方向上分类, 可将超声作用方式分为三种。其一超声波传播方向与膜垂直, 与出水方向一致; 其二超声波传播方向与膜垂直, 但与出水方向相反; 其三, 超声波传播方向与膜平行, 与出水方向垂直。Kobayashi 等^[24]经观察发现, 附加超声场后对膜通量增加的影响, 第一种情况最为明显, 第三种情况次之, 第二种情况最次。

混合频率的作用方式也能提高膜通量的恢复效果。利用 28kHz、45kHz 和 100kHz 三种不同频率超声在 30min 内交替切换, 比三种频率超声单独作用的膜通量恢复率高 50% 至 200% 不等^[29]。

超声发生器与膜的距离也是超声强化膜滤过程的影响因素之一, 在控制膜污染的过程中, 其主要影响的是膜通量的恢复程度和膜的损坏状况。Chen^[30]等在陶瓷膜过滤硅胶溶液的实验中, 采用 1.7cm、2.6cm 和 3.5cm 这三种不同距离, 对膜通量的恢复状况进行了观察。结果发现, 采用粒径为 1.56 μm 硅胶溶液膜通量恢复程度从 97% 下降到 60%, 采用粒径为 0.22 μm 硅胶溶液膜通量恢复程度从 59% 下降到 29%, 表明膜通量的恢复程度随距离的增加而减弱。实验采用的超声发生器空化范围为 1.5cm, 当发生器与膜的作用距离缩短到空化范围之内的 1.3cm 时, 陶瓷膜产生破裂。

4.7 不同清洗剂的介入

在超声辅助膜清洗中, 清洗剂种类或浓度的不同也产生不同的效果。Popovic^[31, 32]等利用低频

(35kHz) 超声辅助清洗被蛋白质乳液污染的陶瓷管式膜, 实验了 NaOH、及两种混合洗涤剂 (P3-Ultrasil 67 和 P3-Ultrasil 69) 所产生的影响。实验发现当采用 0.2% 和 1.0% 的 NaOH 溶液时, 加入超声比不加超声膜通量恢复率分别提高 70% 和 120%, 此外还发现低浓度的 NaOH 溶液更适合于此种膜的清洗, 0.2% 和 1.0% 的 NaOH 溶液与超声复合作用可恢复膜通量 $78 \pm 3.4\%$ 和 $65.9 \pm 3\%$ 。超声辅助膜清洗中使用两种洗涤剂的实验也得出了相似的结果, 相较于 0.5% P3-Ultrasil 67+0.8% P3-Ultrasil 69 和 0.75% P3-Ultrasil 67+1.2% P3-Ultrasil 69 两种浓度的洗涤剂, 最低的 (0.25% P3-Ultrasil 67+0.4% P3-Ultrasil 69) 到达了最佳效果, 膜通量恢复高达 $97.3 \pm 0.8\%$ 。不论洗涤剂的投加量多少, 超声的介入都可以改善清洗效果, 比无超声介入时提高 1.7~2.3 倍。根据 Maskooki^[29] 的理论, 产生此现象的原因为, 超声的加入有助于洗涤剂与蛋白分子的相互作用, 也可以使蛋白质变性, 更易于去除。晋卫^[16] 等对比了 2% 柠檬酸、2% 柠檬酸加超声两种不同情况对膜清洗的作用, 膜通量恢复率分别为 66.3% 和 81%。

5 超声强化膜滤过程研究的新进展

5.1 研究手段的优化与更新

目前最常见的检验膜滤过程和清洗的效果的方式为测量跨膜压和膜通量。大多数研究者根据跨膜压或膜通量的变化来确定膜的污染状况, 同时利用膜通量的恢复情况来判别膜清洗效果的好坏。

考查膜通量的方法方便且直观, 但是膜通量恢复率高并不能直接说明膜清洗的效果良好, 超声等方式的清洗有可能会对膜产生不良的影响。近年来, 扫描电子显微镜 (SEM) 成为研究者考查膜表面状态的重要手段, 电子显微镜成像清晰, 有利于研究者观察膜的损伤情况, 也可以从微观上解释一些如膜通量变化、特种物质去除的原理。晋卫^[16] 等通过观察 SEM 图像, 将超声作用强度和持续超声作用膜损坏的时间之间的关系绘成曲线, 两者在一定范围内成反比关系, 超声强度为 3.16 kW/m^2 时膜 3h 后出现损坏情况, 5.25 kW/m^2 时 1.5h, 8.68 kW/m^2 时只需要 6min。Shu^[33] 等通过 SEM 图像观察到超声也能改变膜表面污染物的形态, 乳化油状物质产生的膜污染层经过超声后由紧实变松散, 最后呈絮状。

声致发光光谱是研究超声化学效应的一个重要手段, 其原理也有不同的解释, 主要是超声产生的

空化泡绝热膨胀和崩塌带来的巨大热量导致发光^[34]。此方法能直观的观测到超声空化的范围及集中的程度, 几年来在考查超声强化膜滤过程中得到了应用。Mikko^[27] 在研究不同强度的超声对膜清洗的作用时, 利用鲁米诺-碱性水溶液声致荧光法观察到, 3.3W 的超声产生的空化范围几乎不可见, 而 61.3W 的超声空化范围大于 2cm。Latt^[35] 等在膜的下方加上一层反射板, 发现能有效改善膜清洗效果, 安装方式如图 2(a) 所示。图 2(b) 和 (c) 分别表示利用声致荧光法所得到的未安装和安装反射板后膜周围超声强度的图像, 显然膜与反射板之间的超声作用更为集中和强烈, 有助于膜通量的恢复。

图 2 安装反射板后的平板膜 (a) 未安装 (b) 和安装反射板 (c) 后反应器内超声强度示意图

Fig. 2 The flat membrane with reflection plate (a), ultrasound intensity distribution in the reactor without (b) and with (c) reflection plate

5.2 其他技术与超声联用辅助膜处理

5.2.1 超声-电场联用

Smythe 等^[8] 研究了电声场相结合对 TiO_2 悬浮料液过滤速率的影响效果, 认为超声场或电场辅助过滤会形成更高孔隙率和低阻力的滤饼层, 单一声场作用下过滤速率会降低, 而声场和电场同时作用, 过滤速率得到很大提高。

Wakeman 和 Tarleton^[23] 在膜的两侧安装分别了一个电极, 将超声发生器与进水悬浊液相接触, 研究了超声场和电场同时作用于膜工艺的效果。实验发现, 最高的膜通量出现在将超声场和电场结合时, 远远高于不加任何辅助力的情况。实验还研究了两种场结合时的最佳工作条件, 超声功率为 23kHz, 电场强度为 50 V/cm , 实验中选用了较低的错流速度, 溶液中颗粒的临界电位为 -50 mV 左右。

5.2.2 超声波-活性炭联用

李芳^[7] 等在超声波-活性炭-膜工艺深度净化微污染水的研究中发现, 系统对氨氮的去除随运行时间的延长逐渐增高, 后期效果略好于活性炭-

膜工艺,可能是由于超声波阶段加的曝气提高了溶液的溶解氧所致。但是当原水高锰酸盐指数维持在 4 mg/L ,膜反应器中一次性投入 45 g 粉末活性炭后,系统出水 COD_{Mn} 仅有8天小于 2 mg/L ,效果不如活性炭-膜工艺,说明超声波的加入对用高锰酸盐指数来代表的有机物的去除不利,可能原因是超声波-活性炭-膜工艺中由于超声波的作用,部分细胞、藻类被打碎,造成一些物质的释放,提高了活性炭的吸附负担,而在PAC-MBR系统中细菌和藻类是完全能被膜所拦截的。

迪莉拜尔^[6]等在清洗PAC-MBR组合工艺中被污染的膜组件时,对膜清洗方法进行了研究,考查了水冲洗、曝气清洗、NaClO清洗、HCl清洗、超声波清洗的不同组合方式对膜通量的恢复效果,超声波清洗在试验中表现出较好的清洗效果,最多可使膜比通量恢复54%。采用曝气清洗 $\rightarrow$ 超声波清洗 $\rightarrow$ NaClO清洗 $\rightarrow$ HCl清洗的方式效果最优,可使膜比通量恢复98%。

5.2.3 超声波-光催化氧化联用

陈桂娟^[9]对超声波强化光催化氧化苯酚进行了研究,又选择 TiO_2 悬浆液为分离体系研究超声对无机膜微滤过程的影响。

在超声强化苯酚光催化氧化降解过程中,超声场的最优作用参数为超声频率 45 kHz ,超声功率 150 W 。在优化条件下,苯酚溶液光催化氧化降解反应速率常数提高20%,反应3h后苯酚降解率为73.12%。结果表明超声场强化光催化反应的协同效果明显优于单一光催化氧化降解过程。在分离 TiO_2 悬浆液过程中,实验发现膜通量随着超声功率增加而上升。当超声功率增加时,一方面超声波在液体中产生气泡的数量随之增加,其破裂产生微小激流更强烈,减小滤饼层的厚度,甚至可能使得滤饼层难以形成;另一方面,超声场引起的膜面振动的强度也随着增加,使吸附在膜表面的污染物脱落,这种现象在超声场为低频时尤其明显,从而提高了膜通量。

5.2.4 超声波-MBR工艺联用

在线超声清洗装置置于膜生物反应器中,利用超声波在水中产生的机械振动和微湍流作用,使污染物从膜表面脱离,是一种比较新的生物膜污染控制的方法。

田鹏飞^[36]对MBR中的PVDF材质的中空纤维膜组件的超声在线清洗参数作了简要的试验研究,实验发现污泥浓度随超声时间的延长而逐渐下降,超声对污泥的MLSS影响并不明显,而MLVSS有

较大变化。最佳超声清洗时间为 10 min ,适当的超声作用时间使得污泥混合液的沉降性能有所改善,但超声时间过长,会使大量细胞内物质进入水相,上清液变得浑浊。实验得出的最佳清洗超声距离为 5 cm ,最佳超声功率为 352 W 。

刘昕等^[21]构建了在线超声-膜生物反应器(US-MBR),利用间歇超声控制膜污染。实验结果表明,超声时间 2 min 和膜通量 $12.0\text{ L}/(\text{h}\cdot\text{m}^2)$ 时,在超声间隔时间分别为8、12、16h的条件下,US-MBR的运行周期比未施加超声的普通膜生物反应器分别延长17、13、5d左右,在线超声有效抑制了由上清液有机物导致的凝胶层污染。结果显示,超声可降低凝胶层阻力,通过减少有机物附着而延长膜运行时间。

6 结 语

超声波强化膜过滤,控制膜污染,主要原理是空化作用的产生,扰动膜表面滤饼层,防止污染物沉积,减少浓差极化现象,使膜通量大大增加。影响超声强化膜处理的效果主要有:超声频率、超声强度、溶质的性质、错流速度、温度、操作压力等。

超声强化膜处理基本不改变膜的性质,但空化泡崩溃产生的冲击波及微射流可能导致膜表面的受损,从而影响膜在超声强化过程中的稳定性。这与膜本身的性质及超声作用方式有一定关联,所以在利用超声辅助膜滤的技术中,膜损伤也是一个不容忽视的方面。

超声与其他工艺联用辅助膜处理的研究也日益增多,较为常见的是在线超声辅助生物膜清洗。其他工艺如超声与电场联用、超声与活性炭联用,工艺较为复杂,研究尚未成熟,有些工艺的效果及可行性还有待研究。

参考文献:

- [1] 刘丽英,丁忠伟,常李静. 超声技术强化膜分离过程的研究进展[J]. 化工进展, 2008, 27(1): 32-37.
- [2] Chai X, Kobayashi T, Fujii N. Ultrasound effect on cross-flow filtration of polyacrylonitrile ultrafiltration membranes [J]. Journal of Membrane Science, 1998, 148: 129-135.
- [3] Chai X, Kobayashi T, Fujii N. Ultrasound-associated cleaning of polymeric membranes for water treatment [J]. Separation and Purification Technology, 1999, 15: 139-146.
- [4] Masselin L, Chasseray X, Durand B, et al. Effect of sonication on polymeric membranes [J]. Journal of Membrane Science, 2001, 181(2): 213-220.
- [5] Takami K, Tsuyoshi K, Yoho H, et al. Ultrasound-enhanced membrane cleaning processes applied water treatments influence

- of sonic frequency on filtration treatments [J]. *Ultrasonics* 2003, 41: 185-190.
- [6] 迪莉拜尔·苏力坦, 莫 耀, 黄 霞. PAC-MBR 组合工艺中膜污染及清洗方法的研究 [J]. *给水排水*, 2003, 129(15): 1-4.
- [7] 李 芳. 超声波-活性炭-膜工艺深度净化微污染水的效能研究 [D]. 苏州: 苏州科技学院, 2008 12-13.
- [8] Snythe M C, Wakeman R J. The use of acoustic fields as a filtration and deaerating aid [J]. *Ultrasonics* 2000, 38 657-661.
- [9] 陈桂娟. 超声强化光催化氧化-无机膜微滤过程的研究 [D]. 合肥: 合肥工业大学, 2009. 4.
- [10] Lamm inen M O, Walker H W, Weavers L K. Mechanisms and factors influencing the ultrasonic cleaning of particle-fouled ceramic membranes [J]. *Journal of Membrane Science* 2004, 237 213-223.
- [11] Juang R S, Lin K H. Flux recovery in the ultrafiltration of suspended solutions with ultrasound [J]. *Journal of Membrane Science* 2004, 243 115-124.
- [12] Simon A, Perpenic L, Gondrexon N, Taha S and Dorange G. A comparative study between classical stirred and ultrasonically-assisted dead-end ultrafiltration [J]. *Ultrasonics Sonochemistry* 2000 7: 183-186.
- [13] Kobayashi T, Kobayashi T, Hosaka Y, et al Ultrasonic-enhanced membrane-cleaning processes applied water treatments influence of sonic frequency on filtration treatments [J]. *Ultrasonics* 2003 41: 185-190.
- [14] Hekkola E and Laitinen M. Model-based optimization of ultrasonic transducers [J]. *Ultrasonics Sonochemistry* 2005 12: 53-57.
- [15] Thompson L H, Doraiswamy L K. Sonochemistry, science and engineering [J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 1999 38(4) : 1215-1249.
- [16] Jin Wei, Guo Wei, Lu Xioping. Effect of the Ultrasound Generated by Flat Plate Transducer Cleaning on Polluted Polyvinylidene fluoride Hollow Fiber Ultrafiltration Membrane [J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering* 2008 16(5): 801-804.
- [17] Muthukumar S, Kentish S, Lakhandani S, et al The optimization of ultrasonic cleaning procedures for dairy fouled ultrafiltration membranes [J]. *Ultrasonics Sonochemistry* 2005 12: 29-35.
- [18] Muthukumar S, Kentish S E, Ashokkumar M, et al Mechanisms for the ultrasonic enhancement of dairy whey ultrafiltration [J]. *Journal of Membrane Science* 2005 258 106-114.
- [19] Povey M J W and Mason T J. *Ultrasonid in Food Processing* [M], London: Blackie Academic & Professional 1998 144-150.
- [20] Li J, Sanderson R D and Jacobs E P. Ultrasonic cleaning of nylon microfiltration membranes fouled by Kraft paper mill effluent [J]. *Journal of Membrane Science* 2002, 205: 247-257.
- [21] 刘 昕, 陈福泰, 黄 霞. 在线超声对膜生物反应器膜污染的控制 [J]. *中国环境科学*, 2008, 28(6): 517-521.
- [22] Chen D, Weavers L K. Ultrasonic control of ceramic membrane fouling: Effect of particle characteristics [J]. *Water Research* 2006, 40 840-850.
- [23] Wakeman R, Tarleton E. An experimental study of electroacoustic crossflow microfiltration [J]. *Chemical Engineering Research and Design* 1991, 69: 387-397.
- [24] Kobayashi T, Chai X, Fujii N. Ultrasound enhanced cross-flow membrane filtration [J]. *Separation and Purification Technology* 1999, 17: 31-40.
- [25] Simon A, Gondrexon N. Low-frequency ultrasound to improve dead-end ultrafiltration performance [J]. *Separation Science and Technology* 2000, 35(16): 2619-2637.
- [26] 王三反, 唐玉霖. 超声波消除膜污染的作用机理与实践 [J]. *净水技术*, 2006 25(2): 49-51.
- [27] Lamm inen M O, Walker H W, Weavers L K. Cleaning of particle-fouled membranes during cross-flow filtration using an embedded ultrasonic transducer system [J]. *Journal of Membrane Science* 2006 283: 225-232.
- [28] Cai Ming, Wang Sanju. Effects of ultrasound on ultrafiltration of Radix astragalus extract and cleaning of fouled membrane [J]. *Separation and Purification Technology* 2009 68: 351-356.
- [29] Maskooki A, Kobayashi T, Morizavi S A, Maskooki A. Effect of low frequencies and mixed wave of ultrasound and EDTA on flux recovery and cleaning of microfiltration membranes [J]. *Separation and Purification Technology* 2008 59: 67-73.
- [30] Chen D, Weavers L K. Ultrasonic control of ceramic membrane fouling by particles: Effect of ultrasonic factors [J]. *Ultrasonics Sonochemistry* 2006 13: 379-387.
- [31] Popovic S, Djuric M. Application of an ultrasound field in chemical cleaning of ceramic tubular membrane fouled with whey proteins [J]. *Journal of food engineering* 2010 101: 296-302.
- [32] Popovic S, Tekic M, Djuric M. 2009a Kinetic models for alkali and detergent cleaning of ceramic tubular membrane fouled with whey proteins [J]. *Journal of Food Engineering* 2009, 94 307-315.
- [33] Shu Li, Xing Wei-hong, Xu Nan-ping. Effect of Ultrasound on the Treatment of Emulsification Wastewater by Ceramic Membranes [J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering* 2007, 15(6): 85-860
- [34] 聂迎春. 基于声致荧光和声致化学发光的分析应用研究 [M]. 西安: 陕西师范大学, 2007 5-6.
- [35] Latt K K, Kobayashi T. Ultrasonic-membrane hybrid processes for enhancement of filtration properties [J]. *Ultrasonic Sonochemistry* 2006 13 321-328
- [36] 田鹏飞. 膜生物反应器中在线超声清洗技术的探讨与研究 [D]. 天津: 天津大学, 2008. 5-6