

超滤膜的超声波助清洗研究

张国俊^{1, 2}, 刘忠洲² (1. 中国环境科学研究院环境工程中心, 北京 100012; 2. 中国科学院生态环境研究中心, 北京 100085)

摘要:考察了不同功率的超声波对超滤膜性能的影响. 结果表明: 20 W 功率的超声波对超滤膜截留率的影响不大, 大于 30 W 以后, 超滤膜的截留率下降明显. 在此基础上, 对实际工业现场印钞擦版废液污染超滤膜的化学清洗过程中, 附以 20 W 低功率超声波, 可以发挥其超强振动和超搅拌作用, 从而将化学清洗时间从 20 ~ 30 min 缩短到 5 min 左右, 极大地提高了膜清洗效率. SEM 的观察结果显示, 在仅采用简单的超声波物理清洗时, 膜表面的污染物并不能彻底有效地得以清除.

关键词:低功率超声波; 超滤; 膜清洗; 印钞擦版废液

中图分类号: TQ128.8; X703 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2003)06-05-0130

Study on Assistant Cleaning of Ultrasound for the Ultrafiltration Membrane

Zhang Guojun^{1, 2}, Liu Zhongzhou² (1. Center for Environmental Engineering, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China; 2. Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China)

Abstract: The effects of ultrasounds with different frequency on membrane performance were investigated in this paper. The experimental results show that there were nearly no effects of 20 W ultrasound on membrane retention coefficient, but it decreased seriously when the ultrasound power was above 30 W. On the basis of these results, low frequency ultrasound (20 W) was introduced to assist the chemical cleaning in the ultrafiltration process of wastewater from bank note printing works. The cleaning time could be shortened from 20 ~ 30 min to 5 min by the ultra-liberation and ultra-blend effects of ultrasound, therefore, the cleaning efficiency was highly improved. However, the fouling substances could not be cleaned entirely in the simple physical cleaning process by SEM analysis.

Keywords: low frequency ultrasound; ultrafiltration (UF); membrane cleaning; wastewater from bank note printing works

浓差极化和膜污染造成的渗透通量下降是膜技术广泛应用受到限制的最主要的问题之一^[1]. 国外已有学者采用超声波技术 (ultrasound, US) 来减缓超滤 (ultrafiltration, UF) 运行过程中的浓差极化及膜污染现象. 国外学者的研究表明^[2~5]: 将超声波引入 UF 过程可以提高膜表面的传质效率, 有助于膜过滤过程, 但目前在这方面的研究主要局限于 2 个方向^[6]: ①平板膜的过滤过程; ②过滤料液的同时将超声波引入. 对于污染后采用超声波直接清洗, 特别是将其用在中空纤维膜方面的研究尚不多见. 这主要是由于将污染膜直接采用超声波清洗, 超声波本身能量集中, 对于膜的损伤情况如何, 尚没有学者对其进行具体研究, 另一方面是如

何实现中空纤维膜组件的超声清洗问题. 本文首先采用平板超滤膜考察了超声波对其的损伤作用, 提出了采用低功率超声波清洗超滤污染膜的新思想, 最后对印钞擦版废液污染的超滤中空纤维膜组件进行了超声波助清洗的实验探索.

1 实验

1.1 实验材料及仪器

超声波清洗器 1: 可调功率 (20 W ~ 50 W), 40 kHz, 昆山超声波仪器厂.

基金项目: 中国科学院重大特别资助项目 (KZ951-AI-201-02; KZ95 T-05)

作者简介: 张国俊 (1975 ~), 男, 山西榆社人, 博士, 主要从事膜分离技术和水处理方面的工作.

收稿日期: 2002-11-17; 修订日期: 2003-02-13

超声波清洗器 2:100 W,40kHz,昆山超声波仪器厂.

紫外分光光度计:754 型,上海雷兹光谱仪器厂.

S250 MK3 扫描电镜,美国.

聚砜共混平板超滤膜:自制,截留相对分子质量 30 000.

中空纤维污染超滤膜:聚砜共混,自制,截留相对分子质量 30 000,取自国内某印钞厂.

牛血清蛋白(BSA):电泳纯.

螯合剂:分析纯.

氢氧化钠,分析纯.

磺化蓖麻油:国内某印钞厂.

1.2 实验流程及设备

平板超滤实验装置见图 1.中空纤维膜超声动态清洗实验装置见图 2.将取自工业现场印钞擦版废液污染的中空纤维超滤组件进行解剖,取出其中的污染膜丝并重新粘接成有效膜面积为 0.0157 m² 的小型中空纤维超滤组件,清洗时将小组件直接浸入超声波清洗容器中,本实验在超声清洗过程中,将超滤透过液也回流到清洗液槽中进行循环清洗.

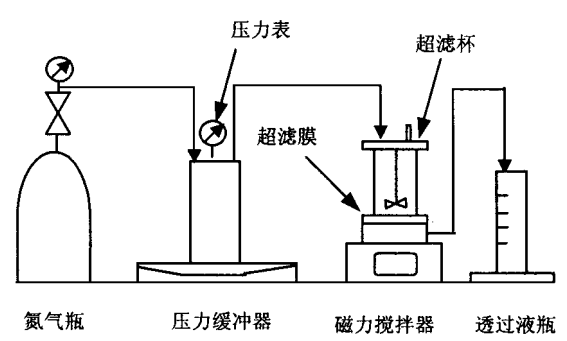


图 1 平板超滤膜实验流程及设备
Fig.1 Flow sheet of flat ultrafiltration experimental apparatuses

1.3 实验方法

0.10 MPa 压力下测定膜通量,280nm 波长下采用紫外分光光度计分别测得原液和透过液的 BSA 浓度,通过式(1) 分别计算超声前后膜的截留率,每次 BSA 超滤完后采用稀 NaOH 溶

液清洗使膜通量完全恢复后再开始下一周期的超声实验.

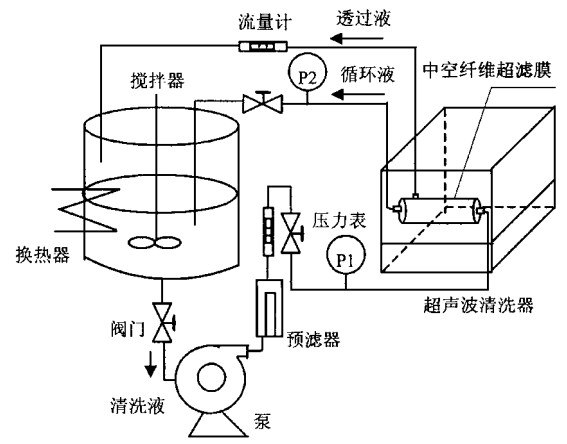


图 2 中空纤维超滤膜超声动态清洗实验装置
Fig.2 Flow sheet of hollow fiber ultrafiltration apparatuses in dynamic ultrasonic cleaning process

1.4 SEM 样品制备

将所有的样品在 50 %的甘油溶液中浸泡 10h 以上,真空干燥后液氮脆断,镀金分析.

1.5 计算方法

膜的纯水通量:

$$J_{PW} = \frac{V}{S \cdot t}$$

式中, J_{PW} 为纯水通量[L/(m²·h)], V 为透过液体积(L) , S 为膜有效面积(m²) , t 为超滤时间(h) .

$$\text{截留率 } R = \frac{c_0 - c_1}{c_0} \quad (1)$$

式中, R 为截留率(%) , c_0 为原液中 BSA 浓度, c_1 为透过液中 BSA 浓度.

2 结果及讨论

2.1 不同功率超声波对超滤膜的损伤

分别在 20 W、30 W、40 W、50 W、100 W 功率的超声波容器中超声作用 30 min,考察超声前后膜性能变化.表 1 为不同功率超声波作用下膜性能的变化情况.

表 1 结果表明,超声波对膜的损伤程度与超声波的功率大小密切相关,超声波功率大于 30 W 后,超滤膜的截留率下降明显,特别是在超

表 1 不同功率超声波对超滤膜性能的影响

Table 1 Effects of ultrasound power on ultrafiltration performance

超声功率	超声前膜纯水通	超声后膜纯水通	超声前膜对 BSA	超声后膜对 BSA
/ W	量/ L·(m ² ·h) ⁻¹	量/ L·(m ² ·h) ⁻¹	截留率/ %	截留率/ %
20	180	212	97.6	97.3
30	196	350	98.2	54.3
40	187	520	98.0	34.3
50	190	570	98.0	22.1
100	193	583	98.0	22.3

声波功率大于 50 W 后,实验中可用肉眼观察到膜表面的针孔现象.因此,在采用超声波来清洗超滤膜或用超声波作为强化渗透的一种手段时,超声波对膜的损伤作用是一个不可忽视的问题.但是低功率的超声波,如表 1 数据显示,超滤膜在经 20 W 功率的超声波作用后,截留率保持不变,而膜通量却略有上升.又在 20 W 功率下做了 5 组平行实验,结果列于表 2.

表 2 20 W 功率下超声波对超滤膜性能的影响

Table 2 Effects of 20 W ultrasound on ultrafiltration performance

膜片编号	超声前膜纯水通	超声后膜纯水通	超声前膜对 BSA	超声后膜对 BSA
	量/ L·(m ² ·h) ⁻¹	量/ L·(m ² ·h) ⁻¹	截留率/ %	截留率/ %
1	180	212	97.6	97.3
2	188	193	98.5	98.5
3	203	205	98.3	98.1
4	213	240	98.3	98.0
5	188	199	98.2	98.2

表 2 表明,20 W 功率的超声波对超滤膜截留率的影响不大,膜通量均有不同程度地增加,这可能是超滤膜在通过相转化制膜过程中,有部分微孔仍被添加剂堵塞,经超声作用后,孔内的添加剂疏松或脱落所致.上述实验表明,将 20 W 的低功率超声波用于强化超滤的渗透通量或清洗过程,基本不会对膜的截留性能产生影响.据此,开展了下述针对印钞擦版废液污染超滤膜的超声清洗实验.关于印钞擦版废液污染超滤处理过程中的膜污染特点与膜清洗方法参见文献[7],在此不再赘述.

2.2 低功率超声清洗

2.2.1 超声波直接物理清洗

对印钞擦版废液污染的超滤膜组件采用去离子水清洗,并辅以 20 W 的超声波作用,清洗结果见表 3.

表 3 结果表明,对印钞擦版废液污染的超滤膜采用 20 W 的超声波进行直接物理清洗,可

以获得一定的清洗效果,但是通量恢复并不完全.图 3 为超声波直接物理清洗后,将组件解剖进行 SEM 观察的结果.

表 3 超声波直接物理清洗后效果(纯水通量)/ L·(m²·h)⁻¹

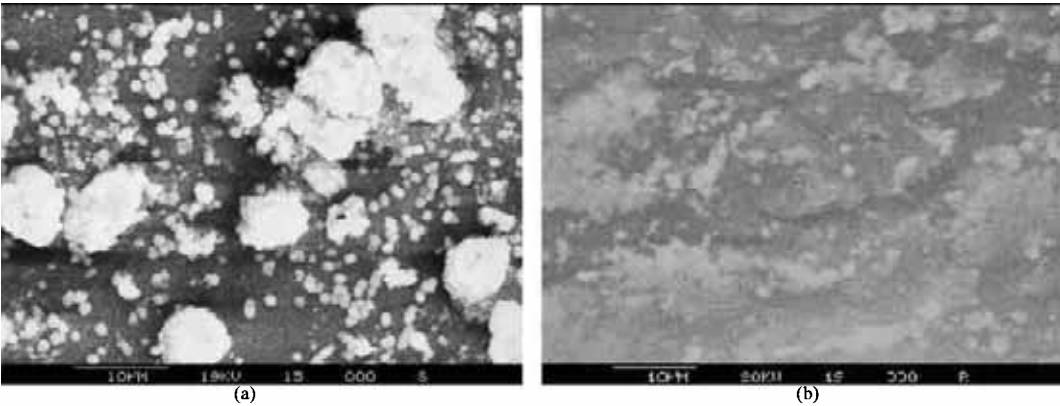
Table 3 Physical cleaning efficiency using ultrasound

(Pure water flux)/ L·(m²·h)⁻¹

作用时间/ min	污染组件 1	污染组件 2
0	23	15
10	43	46
20	43	46
30	43	46

对比图 3(a)和(b)可以发现,污染组件经低功率超声波清洗后,膜表面的部分胶团受到破坏并脱落,但是膜表面仍然附着大量的污染物.因此,对于印钞擦版废液污染的超滤膜组件,单纯采用超声波进行物理清洗,并不能达到完全彻底.

2.2.2 超声波在化学清洗过程中的助清洗作用



(a) 现场污染严重中空纤维膜丝(PS/ PDC);(b) 现场污染严重中空纤维膜丝(PS/ PDC) 经超声波(功率 20 W) 在去离子水(60 ℃ ,1.5 m/ s ,0.10 MPa) 下清洗 30 min 后

图 3 超声波物理清洗后膜表面 SEM 图

Fig .3 SEM of membrane surface using ultrasonic physical cleaning

配制 0.8 % NaOH + 0.8 % 螯合剂 + 0.3 % 磺化蓖麻油 + 98.1 % 去离子水的专用清洗液* 对印钞擦版废液污染的膜组件进行循环清洗,

部分组件辅以 20 W 的超声波作用作为对比,清洗结果见图 4 .

图 4 结果显示 ,在化学清洗过程辅以 20 W

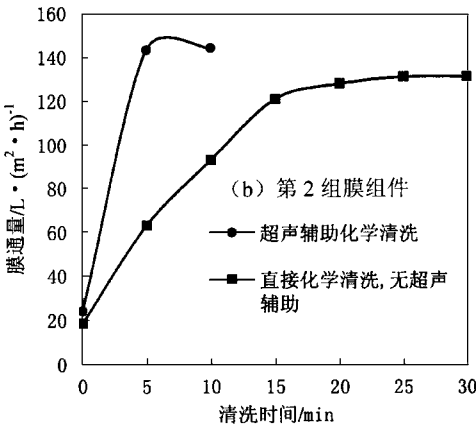
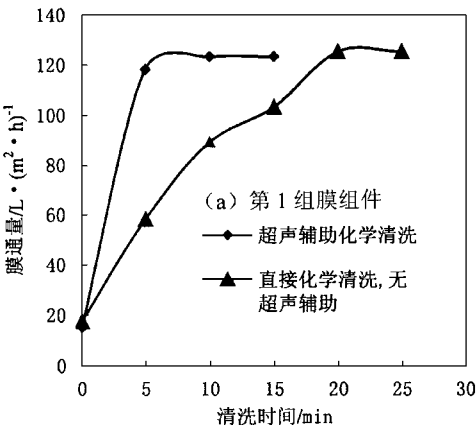


图 4 超声波辅助化学清洗效果

Fig .4 Effects of chemical cleaning assisted by ultrasound

的低功率清洗可以在短时间内获得较高的通量值.超声波辅助的清洗可在约 5 min 内使膜通量基本恒定,而无超声辅助的化学清洗则需约 20 ~ 30 min 内才能使通量基本恒定.图 5 为超声辅助化学清洗 5 min 后的 SEM 图 .

从图 5(a) 、(b) 和图 4 的观察结果来看,超声辅助化学清洗 5 min 后膜表面污染物基本被清除干净,清洗效果很好 .

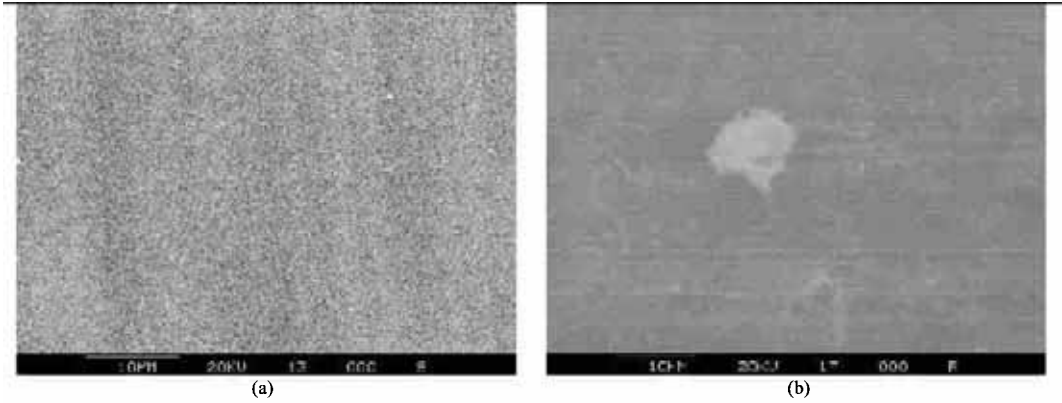
对比超声波在物理清洗和化学清洗过程中所发挥的作用不难发现,超声波在化学清洗过程中主要起辅助清洗作用,由于在化学清洗过程中,专用清洗液能在短时间内与膜表面的污染物发生反应,使污染物在膜表面发生松动,而

* 刘忠洲, 张国俊. 用于清洗印钞擦版废液污染的超滤膜的清洗剂及清洗条件. 中国专利, 申请号 :02119851 .9 .

超声波在此过程中也可以充分发挥其超强的震动作用,加速污染物从膜表面剥离,进而通过切向流带走;另外,超声波的超搅拌作用也可促进

膜表面油墨的乳化作用,从而在短时间使膜表面的污染物清除干净.

3 结 论



(a) 未污染中空纤维膜丝(PS/ PDC);(b) 现场污染严重中空纤维膜丝(PS/ PDC)经超声波(功率 20 W)辅助化学清洗(0.8 % NaOH + 0.8 %螯合剂 + 0.3 %碘化蓖麻油 + 98.1 %去离子水,60 ℃,1.5 m/s,0.10 MPa 下)5 min 后

图 5 超声波辅助化学清洗后膜表面 SEM 图

Fig.5 SEM of membrane surface using chemical cleaning assisted by ultrasound

(1) 超声波对超滤膜损伤程度与超声波的功率有紧密联系,但低功率(20 W) 超声波对于膜的截留性能影响不大,反而使膜的通量略有上升,使低功率超声波在强化超滤膜渗透通量和采用超声清洗成为可能.

(2) 单纯采用低功率超声波对污染严重的超滤膜进行清洗,通量恢复幅度较小且不彻底.在化学清洗过程中辅以超声波,更易发挥其超强振动和超搅拌作用,使能溶于化学清洗液的污染物迅速从膜表面剥离,从而将一步法化学清洗过程中的清洗时间从 20 ~ 30 min 缩短到 5 min 左右,极大地提高了清洗效率.

参考文献:

1 张国俊,刘忠洲.膜过程中超滤膜污染机制的研究及其防治技术进展.膜科学与技术,2001,21(4):39~45.

2 Ahner N, Gottsech D, Narang S. Piezoelectrically assisted

ultrafiltration. Sep. Sci. Technol., 1993,28(1-3):895~908.

3 Kokugan T, Fujiwara S, Shimizu M. Ultrasonic effect on ultrafiltration properties of ceramic membrane. Membrane, 1995, 20(2):213~215.

4 Sabri N, Pikonon P, Sekki H. Ultrasonically enhanced membrane filtration of paper mill effluent. Proceedings of First Conference on Applications of Power Ultrasound in Physical and Chemical Processing. France Toulouse: 1997.99~103.

5 Chai X, Kobayashi T, Fujii N. Ultrasound effect on cross-flow filtration of polyacrylonitril ultrafiltration. J. Membr. Sci., 1998,148(1):129~135.

6 张国俊.超滤技术在印钞擦版废液处理回用中的应用——膜污染机理和清洗方法研究及全处理工艺开发.北京:中国科学院生态环境研究中心.2002.

7 Guojun Zhang, Zhongzhou Liu. Membrane fouling and cleaning in the ultrafiltration of wastewater from bank note printing works. J. Membr. Sci., 2003,211:235~249.