

# 磁场对静态纳滤过程的膜通量及 $\text{CaCO}_3$ 结晶的影响

朱安娜<sup>1</sup>, 祝万鹏<sup>1</sup>, 王晓琳<sup>2</sup>

(1. 清华大学环境科学与工程系, 北京 100084; 2. 清华大学化学工程系, 北京 100084)

**摘要:** 使用 NF270 型和 NF 型纳滤膜研究了经磁化预处理的钙溶液的静态纳滤过程, 并与未经磁化预处理钙溶液的静态纳滤结果相比较。结果表明, 当水样中  $\text{Ca}^{2+}$  浓度为 3.6 mmol/L, 硬度等于碱度, 初始水样体积为 300 mL, 体积浓缩倍数为 2 时, 普通溶液的膜通量随滤出液体积呈现单调递减趋势; 但处理磁化溶液时, 膜通量随滤出液的体积先下降后上升, 然后才下降, 且平均膜通量比普通溶液的高, 表明磁化预处理可以改善纳滤膜的部分操作性能。对膜的扫描电镜分析表明, 处理磁化溶液的纳滤膜膜面上生成的晶体相对较多。综合纳滤膜通量和膜面晶体生成量的观察, 认为磁场的引入可使膜表面结晶速率增加, 致使膜面溶质浓度降低, 通量上升, 同时因生成的晶体全部留在膜面上, 运行一段时间后有效膜面积减少, 又导致通量下降。晶体生成量较多的膜, 通量却相对较高, 这与平常对膜污染的认识相矛盾。通过对结晶过程的理论分析, 认为一定程度的结晶对膜操作性能有改善作用。

**关键词:** 磁化水; 纳滤膜; 结晶; 结垢; 污染

中图分类号: TP028.8; X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2004)05-0070-05

## Influence of Magnetic Field on Membrane Flux and $\text{CaCO}_3$ Crystallization in the Unstirred Dead-end NF Process

ZHU Anna<sup>1</sup>, ZHU Wanpeng<sup>1</sup>, WANG Xiaolin<sup>2</sup>

(1. Department of Environmental Science & Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 2. Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

**Abstract:** With reference to a control system operating under same conditions, unstirred dead-end NF processes of magnetic pretreated solution containing  $\text{Ca}^{2+}$  were conducted with NF and NF270 nanofiltration membranes to study the influence of magnetic field on the membrane flux and the crystallization of  $\text{CaCO}_3$  on membrane surface.  $\text{Ca}^{2+}$  in the solution was 3.6 mmol/L, and the hardness was equal to the alkalinity. When experimental solution with initial volume of 300 mL was concentrated 2 times, the flux of membranes treating general solution presents a monotonously falling trend, while the flux of membranes treating magnetic solution decreased firstly and then increased, and then falled again. The average flux in treating magnetic solution was higher than that of the general solution, which indicated that magnetic pretreatment could ameliorate parts of membrane performance. More crystals were formed on membranes treating magnetic solution according to the SEM observation and the chemical analysis. It was assumed that magnetization could speed crystallization on membrane surface, which resulted in concentration falling in the polarization layer and flux increasing accordingly. The formed crystals that may decrease effective membrane areas were all deposited on the membrane surface, so the flux decreased finally. Average flux was higher while more crystals were formed on membranes, which conflicted to the conventional concept of membrane fouling and could not be explained by the serial-resistance model, implied the crystallization on membrane surface unnecessarily deterred membrane performance.

**Key words:** magnetic water; nanofiltration membrane; crystallization; scale; fouling

纳滤技术目前已广泛应用于水软化、物料回收及废水治理方面。但在这些应用中, 被截留的难溶性二价盐(如碳酸钙等)在膜面上的浓度超过一定过饱和度和后, 将形成晶体沉积在膜面上。如果膜面上生成的晶体较多, 且熟化成致密层, 就会导致有效过滤膜面积减少或透过阻力增加, 膜的生产能力将大幅度下降, 形成膜的无机污染。

为防止或减轻这种无机垢引起的膜污染, 常常在膜的进料中加入阻垢剂或酸来防止垢的产生<sup>[1,2]</sup>, 或改变操作条件及膜器的构成来增加膜面湍流程度以防止垢的沉积<sup>[3,4]</sup>。而对于已生成的垢,

则使用化学清洗剂加以去除<sup>[5,6]</sup>。但是, 加阻垢剂或酸的方法往往也改变了料液组成, 影响到膜的出水水质; 改变膜器构造使料液湍流程度加大的同时也导致更多的能量损失; 对膜的化学清洗则不仅要考虑膜对清洗剂的耐受能力, 还要掌握清洗剂的使用量和清洗时间, 操作较复杂。因此如果能找到一种简单易行的物化方法来改善膜的操作性能, 将有利于膜技术的实际应用。

收稿日期: 2003-10-09; 修订日期: 2003-12-20

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(50238020)

作者简介: 朱安娜(1975~), 女, 博士研究生, 主要从事纳滤膜应用于水处理方面的研究。

根据文献,在膜处理过程中引入磁场可能是一种解决办法.近年来,对磁化水的研究表明,磁场在某种程度上可改变水及溶液的部分物理化学性质,经磁处理后,水溶液的硬度虽没有发生改变,但可使致硬溶质(钙镁盐等)在器壁上的结垢量减少,垢质变软,现有水垢脱落等<sup>[7-11]</sup>.为了考察磁化对纳滤膜性能是否有改善作用,本文设计了经磁化预处理的钙溶液(磁化溶液)及作为对比的未经磁化预处理的钙溶液(普通溶液)的静态纳滤实验来考察膜通量随运行时间的变化,并对膜面结晶情况进行分析比较.

## 1 实验部分

### 1.1 实验流程

实验包括磁化(或普通)溶液的制备和磁化(或普通)溶液的纳滤 2 个步骤.实验流程见图 1.

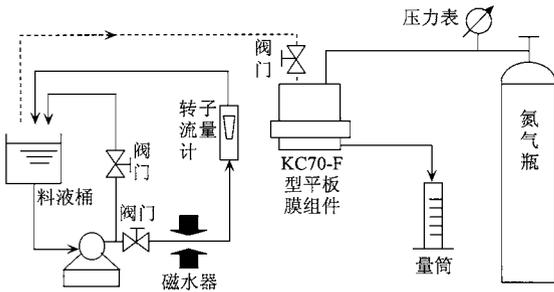


图 1 实验流程示意图

Fig.1 Schematic diagram of experimental process

如图 1 所示,将配好的钙溶液放入不锈钢料液桶中,在离心泵出口管路放置磁水器,磁极的间隙为水管通过的通道.开动离心泵,让溶液以一定的流速切割磁力线而被磁化.作为对比,普通钙溶液以同样的方式循环相同的时间,只是管路上不加磁水器.水样循环一定时间后,取出适量体积的循环液放于膜组件中,在一定温度下用氮气瓶提供压力进行静态过滤,用量筒测量滤过液的体积并记录所用时间.

### 1.2 材料

实验采用以分析纯  $\text{CaCl}_2$  和  $\text{NaHCO}_3$  配成的含钙离子的碳酸盐体系,溶液中  $\text{Ca}^{2+}$  浓度约  $3.6 \text{ mmol/L}$ ,硬度等于碱度,并用 1:1 的盐酸调 pH 值到  $6.50 \pm 0.05$ .磁水器为双联 KC-70C 型可调式永磁磁水器(上海),通过调节磁极间距来调节磁场强度,有效磁场长度共  $160 \text{ mm}$ ,磁场强度(Magnetic intensity, MI)固定在  $300 \text{ mT}$ .循环用的泵为聚四氟离心泵,管路为 PVC 软管,在磁场范围内的管内径

为  $8 \text{ mm}$ .

采用 KC70-F 平板型膜组件(日东电工公司,日本),有效容积约  $500 \text{ mL}$ .纳滤膜为平板 NF270 型聚酰胺膜及 NF 型聚哌嗪酰胺复合膜,均为陶氏 Filmtec 公司生产.这 2 种膜的截留分子量(Molecular weight cut-off, MWCO)均为  $150$ ,有效膜面积  $3.3 \times 10^{-3} \text{ m}^2$ .膜过滤所需的压力由氮气瓶提供.

### 1.3 实验条件与方法

制备磁化溶液(普通溶液):取  $3 \text{ L}$  配好的溶液于不锈钢料液桶内,开动聚四氟离心泵让其在管路中循环,泵出口管路上加(不加)磁场.循环过程中不对溶液施加压力,循环流量  $3 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ ,温度控制在  $19 \text{ }^\circ\text{C}$ ,循环时间  $4 \text{ h}$ .

静态膜过滤:取  $300 \text{ mL}$  磁化溶液或普通溶液于膜组件中,然后将膜组件与氮气瓶相连,打开氮气瓶的开关让压力升至  $1.5 \text{ MPa}$ ,同时开始计时,每滤出  $30 \text{ mL}$  透过液记录当时的时刻并计算该时间段内的平均通量,当滤出液体积为  $150 \text{ mL}$  时,停止过滤实验.过滤温度控制在  $19 \text{ }^\circ\text{C}$ .

每次实验结束时将膜取出,用去离子水漂洗膜面上残留的溶液后放入干燥器中干燥,再用扫描电镜观察膜面上的成垢情况.

## 2 结果与讨论

### 2.1 通量变化

图 2 是 NF270 型和 NF 型纳滤膜的通量随滤出液体积的变化.由图 2 可看出,在过滤初期,不论磁化与否,膜通量均随透过液体积的增加而降低,但随着过滤的进行,磁化溶液和普通溶液的过滤曲线出现差异.普通溶液过滤中,始终没有观察到通量上升现象,但磁化溶液的过滤实验中,膜通量在初期的快速下降之后反而有所提高,如果按非平衡热力学公式(1)<sup>[12]</sup>将过滤过程中的  $\sigma_{\Delta\Pi_m}$  计算出来并以透过液体积作横坐标绘成曲线(见图 3)可以看出,磁化溶液的膜渗透过程中,  $\sigma_{\Delta\Pi_m}$  值先升高再降低,然后再升高.2 种膜的平均通量列于表 1 中,可以看出,磁化溶液的平均膜通量均高于普通溶液的膜通量.

$$J_v = L_p (\Delta p - \sigma_{\Delta\Pi_m}) \quad (1)$$

$$\Delta\Pi_m \approx c_m RT \quad (2)$$

$$J_v = \frac{\Delta p - \Delta\Pi_m}{\mu(R_m + R_f)} \quad (3)$$

$$J_s = B(c_m - c_p) \quad (4)$$

式中,  $J_v$  为膜通量,  $\text{m}^3 \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{s})^{-1}$ ;  $L_p$  是清水渗透系

数,  $\text{m}^3 \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{S} \cdot \text{Pa})^{-1}$ ;  $\Delta p$  为膜受到的机械压力差, Pa;  $\sigma$  为反射系数, 无因次;  $\Delta \Pi_m$  为膜面的渗透压, Pa;  $c_m$  为膜面处的溶质浓度,  $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ ;  $R$  为气体常数,  $8.314 \text{ J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$ ;  $T$  为开尔文温度, K;  $\mu$

为水的粘度,  $\text{Pa} \cdot \text{S}$ ;  $R_m$  为膜自身的阻力,  $\text{m}^{-1}$ ;  $R_f$  是因污染造成的过滤阻力,  $\text{m}^{-1}$ ;  $J_s$  为溶质通量,  $\text{mol} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{S})^{-1}$ ;  $B$  为溶质渗透系数,  $\text{m} \cdot \text{S}^{-1}$ ;  $c_p$  为透过液浓度,  $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ .

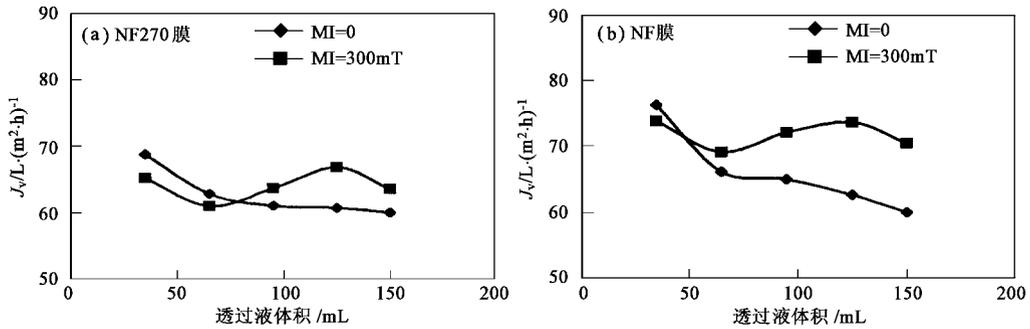


图2 膜通量随滤出液体积的变化

Fig.2 Membrane flux as a function of permeate volume

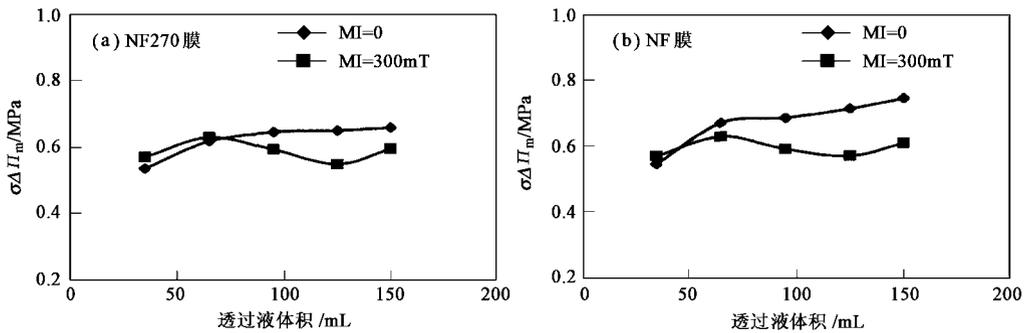


图3  $\sigma \Delta \Pi_m$  随透过液体积的变化

Fig.3  $\sigma \Delta \Pi_m$  as a function of permeate volume

表1 平均通量和晶体生成量

Table 1 Average membrane flux and quantity of formed crystals				
膜	NF270	NF270	NF	NF
磁场强度(MI)/mT	0	300	0	300
平均通量/ $\text{L} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$	63.0	65.9	65.8	71.5
晶体生成量(以 $\text{CaCO}_3$ 计)/mg	0.6	1.1	0.8	1.2

## 2.2 膜面的电镜分析

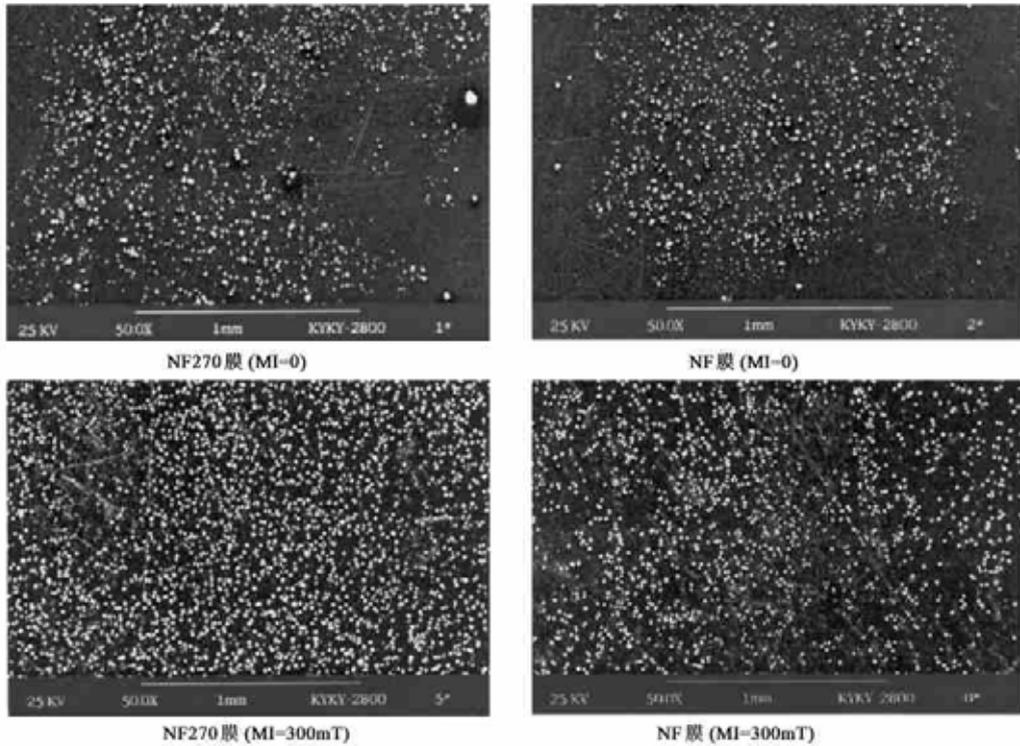
实验结束后,将膜取出用去离子水漂洗后放入干燥器中干燥,然后用扫描电镜观察膜面结晶情况.结果见图4.

由图4可看出,处理普通溶液时,NF270和NF膜的膜面上晶体形成量较少,且晶体在膜面上的分布不均匀;处理磁化溶液时,膜面上的结晶量有所增加,几乎布满了整个膜面,且相对较均匀.2种膜的膜面上生成的晶体量如表1中所示.

## 2.3 讨论

根据2.1和2.2节的实验结果可看出,普通溶液的实验中,膜面浓度始终呈升高的趋势;而磁化溶液的实验中,膜面浓度经历了先升高、后降低、然后再升高的过程.处理磁化溶液的膜,其整体通量相对较高,但膜面上的结晶量却较多,表明膜面上的结晶并不一定会导致膜操作性能的下降,这与平常对膜污染的认识相矛盾,用串联阻力模型(公式3)也是难以解释的.关于此现象可用下面的分析加以解释:

根据某一时刻浓差极化层内物质的平衡关系式(公式5)并假设该时刻单位膜面积上的结晶量为  $C_{ry}$ ,则存在3种可能:①  $C_{ry} > M$ ,浓差极化层内浓度降低;②  $C_{ry} = M$ ,浓差极化层内浓度不变;③  $C_{ry} < M$ ,浓差极化层内浓度升高.因此如果结晶速率快于溶质累积速率时,浓差极化层内会发生浓度降低的现象,此时膜面浓度由过饱和态逐渐向饱和态趋近,导致通量上升.根据结晶过程的成核功及成核

图 4 扫描电镜照片 ( $\times 50$  倍)Fig. 4 The SEM of crystals for med on membrane surface ( $\times 50$ )

速率公式(公式 6、7)<sup>[13]</sup>,要想让  $C_{ry} > M$ ,必须向体系输入额外的能量,体系从外界获得的能量越多,成核时所需达到的过饱和程度越小,成核速率也越大.

$$M_s = J_v c_b - J_v c_p - D \frac{dc_\delta}{dx} \quad (5)$$

$$W = \frac{16 \pi r^3 M^2}{3 (\rho RT \ln S)^2} \quad (6)$$

$$U = A \exp(-\Delta G/kT) \quad (7)$$

式中,  $M_s$  是某一时刻单位时间单位面积的膜上累积的溶质量,  $\text{mol} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{s})^{-1}$ ;  $c_b$  是料液主体的浓度,  $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ ;  $D$  是溶质的扩散系数,  $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ;  $\frac{dc_\delta}{dx}$  是浓差极化层内的浓度梯度,  $\text{mol} \cdot \text{m}^{-4}$ ;  $W$  是成核功,  $J$ ;  $r$  是表面张力,  $N$ ;  $M$  是摩尔质量,  $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $\rho$  是晶体密度,  $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ;  $S$  是过饱和度, 无因次;  $U$  是成核速率, 即单位时间单位体积晶核的形成数目;  $A$  是指前因子, 无因次;  $\Delta G$  是晶核生成自由能,  $J \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $k$  是波尔茨曼常数,  $1.3805 \times 10^{-23} J \cdot K^{-1}$ .

如果向膜过程中的溶液输入额外的功,就有可能使膜表面的结晶速率快于溶质累积速率,致使膜面处浓差极化程度随之降低,根据非平衡热力学模型、渗透压公式及串联阻力模型<sup>[12]</sup>(式 1~3),膜两

侧的渗透压差也随之降低,有效操作压力升高,有利于水的透过.此外,形成晶体的溶质一般不能透过膜,且膜面处离子态的溶质浓度降低,根据公式(4),溶质透过膜的数量也会因此而降低,这样有利于截留溶质.因此一定程度的结晶应该是有利于膜操作的.

由于溶液在磁化过程中由磁场获得能量,增加自身内能,膜面上过饱和程度较小时即可形成稳定的晶核.磁化后体系内能升高,相应的结晶活化能  $\Delta G$  降低,成核速率  $U$  增大,根据前面的分析,膜面的浓度降低,通量升高.对于无搅拌死端过滤过程,生成的晶体均留在膜面上,占据了部分膜面积,有效膜面积降低,因此通量最终又会下降.在 2 种因素的作用下,膜通量将出现一个最高点,这就解释了图 2 中磁化溶液的通量变化趋势.由通量变化曲线以及成核功的分析可初步判断,磁化溶液的膜渗透过程中,膜面结晶过程比普通溶液提前并加速了.

### 3 结论

(1) 磁化预处理对于纳滤膜的操作性能有一定的影响.在同样的操作条件下,磁化溶液的平均膜通量均高于普通溶液的平均膜通量.

(2) 磁化溶液的膜过滤实验中,膜通量先快速下降,但运行到一定阶段后,通量又有所恢复,这与普通溶液的结果存在差异,而且过滤磁化溶液的纳滤膜膜面上生成的晶体量也相对较多.造成此现象的原因是磁场处理后的水样内能较高,致使晶核形成较早,结晶过程加速,从而降低了膜面的溶质浓度,有效操作压力升高.

(3) 晶体生成量较多的膜,其平均通量反而较高,表明膜面上的结晶过程在一定程度上对膜操作性能有改善作用.

(4) 膜面上的结晶速度不仅受到温度、操作方式及水样性质的影响,同时还会受到膜本身的性质如孔径大小、孔径分布、荷电性、表面光滑程度的影响.不同的膜在不同条件下处理不同水样时会表现出不同的结晶速度,因此由结晶引起的通量及截留率的变化方式和程度也各不相同.本文通过实验证实了磁化预处理对静态膜的操作性能存在一定影响,这主要是因为磁化导致结晶提前和加速的结果,但有关结晶造成的膜操作性能变化的定量关系以及动态条件下磁化对膜性能的影响则需要更进一步的实验研究.

致谢:本文所用纳滤膜均为美国陶氏 Fil mtec 公司免费提供,在此深表感谢.

#### 参考文献:

- [ 1 ] Nederlof M M, Kruihof J C, Yslyot J S, van der Kooij D, Schippers J C. Comparison of NF/ RO membrane performance in integrated membrane systems[ J ]. *Desalination*, 2001, **131** (1-3): 257 ~ 269 .
- [ 2 ] Pervov A G. A simplified RO process design based on understanding of fouling mechanisms[ J ]. *Desalination*, 1999, **126**(1-3): 227 ~ 247 .
- [ 3 ] Mänttä ? ri M, Nuortila-Jokinen J, Nyström M. Influence of filtration conditions on the performance of NF membranes in the filtration of paper mill total effluent[ J ]. *Journal of Membrane Science*, 1997, **137**(1-2): 187 ~ 199 .
- [ 4 ] Al-Bastaki N, Abbas A. Use of fluid instabilities to enhance membrane performance: a review[ J ]. *Desalination*, 2001, **136** (1-3): 255 ~ 262 .
- [ 5 ] Gander M, Jefferson B, Judd S. Aerobic MBRs for domestic wastewater treatment: a review with cost consideration[ J ]. *Separation and Purification Technology*, 2000, **18**(2): 119 ~ 130 .
- [ 6 ] Lee H J, Amy G, Cho J, Yoon Y, Moon S H, Kim I S. Cleaning strategies for flux recovery of an ultrafiltration membrane fouled by natural organic matter[ J ]. *Water Research*, 2001, **35** (14): 3301 ~ 3308 .
- [ 7 ] 克拉辛 B И 著,毛钜凡,刘曼琼,王恒译.磁化水[ M ].北京:计量出版社,1982. 15 ~ 77 .
- [ 8 ] Garrielli C, Jaouhari R, Maurin G, Keddam M. Magnetic water treatment for scale prevention[ J ]. *Water Research*, 2001, **35** (13): 3249 ~ 3259 .
- [ 9 ] Baker J S, Judd S J. Magnetic amelioration of scale formation [ J ]. *Water Research*, 1996, **30**(2): 247 ~ 260 .
- [ 10 ] Baker J S, Judd S J, Parsons S A. Antiscale magnetic pretreatment of reverse osmosis feedwater[ J ]. *Desalination*, 1997, **110** (1-2): 151 ~ 166 .
- [ 11 ] Coey J M D. Magnetic water treatment[ J ]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2000, **209**(1-3): 71 ~ 74 .
- [ 12 ] Mulder Marcel. 膜技术基本原理. 第二版[ M ].北京:清华大学出版社,1999. 143,193,289 .
- [ 13 ] Mullin J W. Crystallization. Third Edition[ M ]. Great Britain: Butterworth - Heine mann Ltd, 1993. 174 ~ 176 .