

文章编号:1672-058X(2012)04-0080-05

膜材料与膜工艺的最新研究进展*

马秀巧, 冉咏兰

(重庆工商大学 环境与生物工程学院, 重庆 400067)

摘要:介绍了国内外膜材料及膜工艺的进展,讨论了目前存在的主要问题,指出近期膜材料的发展不仅仅是新型材质的研发,材料表面性能研发也是一个新的研究方向,同时,膜工艺方面近年也出现了众多组合工艺,如活性炭、电渗析、反渗透等工艺与膜组件的组合工艺,大大提高了出水质量。

关键词:膜材料;膜工艺;纳米技术

中图分类号:X101

文献标志码:A

膜是 21 世纪新材料中的一个生长点,随着膜性能的不断f提高,膜价格的不断降低,中国城市水厂的膜时代已经到来。为加大膜技术在废水处理上的推广力度,国家有关部门已将发展膜技术、膜材料列入培育新型产业的规划中。相关环保部门纷纷开展合作,共同推动膜技术在经济发达地区废水处理领域的推广;在重点流域抓好膜技术治理水污染的示范工程;建立市场激励机制,加快膜技术在水处理领域的推广。无论在污水领域还是供水领域,膜技术均已悄然掀起一场革命。

1 膜材料的新型研究

美国 BCC(商务通讯)公司认为:目前膜材料研究、开发的重点已经转移到改进膜材料的表面,而不是替换现有的基本聚合物类型或无机底物。这意味着,进展的范围不仅仅包括细致调整工程系统或改进组建设计,而且还要真正可以改进膜表面的技术。对膜性能的要求是:具有良好的成膜性、热稳定性,耐酸、碱、微生物侵蚀和耐氧化性。反渗透、超滤、微滤用膜最好为亲水性,以得到高通水量和抗污染能力。电渗析用膜则特别强调膜的耐酸、碱性和热稳定性。气体分离,特别是渗透汽化,要求膜材料对膜通过组分有优先溶解、扩散能力。若利用有机溶剂分离,还要求膜材料耐溶剂。而目前的膜材料大多通过对已有商品高分子材料筛选得到,很少有为某一分离过程而设计、合成的特定材料。要得到能同时满足以上条件的膜材料往往是困难的,常采用膜材料改性或膜表面改性的方法,使膜具有某些需要的性能^[1]。

1.1 有机膜

PVDF 膜(聚偏氟乙烯膜)因其较好的化学稳定性,在水处理领域得到较为广泛的应用。Kynar 公司生产的 PVDF 膜可用于制备半导体和制药行业中所使用的超纯水。同时 PVDF 膜焊缝抗冲击强度较大,清洗时具有较高抗腐蚀性,并能保持高纯度出水标准。Kynar 公司投产的卡尔弗特锡蒂厂所生产的水的电阻率超过 18 M Ω (医药级去离子水电阻率约 10 M Ω ,饮用水的电阻率小于 1 M Ω)。如果水的电阻率值下降,PVDF

收稿日期:2011-03-11;修回日期:2011-08-18.

* 基金项目:重庆市教委科目(KJ060705).

作者简介:马秀巧(1984-),女,河北石家庄人,硕士研究生,从事污水处理研究.

膜则需要复活,通常 PVDF 膜的复活周期为一个月^[3]。

POREX 公司生产的管式膜模块中包含独特的膜管结构,即以 PVDF 膜为基板,利用复合膜的结构特征,将复合膜与 PVDF 膜相结合后再将 PVDF 膜烧结成不规则的多孔,这样就形成一个错综复杂的网络。通过复合膜和 PVDF 膜过滤的水经由这些多孔迅速流入膜管降低了膜内表面压力,这种独特的膜管结构如同一个开放式的细胞^[2]。每个 POREX 管式膜器内包含多个这种膜管结构,因此这种管式膜可用于对膜通量要求较高的水处理系统,减小系统大小,同时降低系统反冲洗时的压力。复合膜与 PVDF 膜相结合提高了膜组件的结构强度,多孔结构提高了膜组件的过滤能力,因此 POREX 管式膜在膜材料应用上的主要优势在于:(1)膜/基均匀:复合膜与 PVDF 膜结合实现了抗腐蚀性和耐高温性的统一;(2)膜组件的抗损坏性:膜组件的表面划伤不会破坏管式膜整体结构的完整性;(3)抗高压:降低膜内压力,提高膜组件通量,减小系统大小^[3,4]。

1.2 纳米技术膜

现在各个国家正在研究将纳米技术应用于膜材料研发中,利用纳米技术去除水中细菌及其他生物体对饮用水处理和卫生设施发展来说都是一个极其重要的研究方向。斯坦福大学研究的纳米纤维静电过滤器就是以银纳米粒子为底物,棉布和医疗器械相结合做抗菌治疗^[5]。纳米纤维静电过滤器的主要的研究方向是研究制作纳米级三维架构,即利用棉纤维、银纳米线和碳纳米管的特性制成多线程的涂料,将其运用在具有导电性和高表面积膜装置上使水中细菌高效率失活。这种三维架构将 3 种不同的纳米纤维成分分成 3 个部分,每个部分具有不同的功能。第一个组成部分是棉纤维,棉纤维之间的膜孔范围一般在数十至数百 μm 之间,大于细菌长度,从而有效防止机械设备在使用过程中堵塞。第二个组成部分是直径为 40 ~ 100 nm、长度可达 10 μm 银纳米线。此部分的银纳米线除杀菌性能外,还可以在电力传输网络中形成一个高效过滤器,这种电力传输网络和银纳米粒子相比可以大大降低跳跃次数,使得金属电极在中等电流下就可以表现出很好的抗菌作用。第三个部分是碳纳米管。此部分主要作用是提供适合的导电涂料,以确保整个器件良好的导电性,因此可制作成多孔电极放置在需要控制电势的溶液中。从 -20 V 至 +20 V 分成 3 个分区进行测试:在零电位,过滤器无法有效去除细菌。然而,在 -20 V 时银纳米线/碳纳米管棉处细菌失活率为 89%,在 +20 V 时细菌失活率为 77%。这 3 个部分的串行应用可以有效地灭菌,灭活率可达 98%^[5-7]。

1.3 改进膜表面的技术

目前,利用表面接枝聚合技术修改膜表面以提高膜性能是一种比较前沿的方法。在室温水介质中进行氧化还原引发接枝聚合乙烯基是一个操作简单且低成本的方法。这种方法属于缓慢动力学,且形成表面特异性低,发生聚合反应消耗化学原料量较大。但是反渗透膜和纳滤膜的表面接枝聚合时这些缺点并不明显,可能是因为反渗透膜具有膜的选择性,纳滤膜表面接枝聚合时会引起过滤环境的改变(纳滤膜在压力下进行进行聚合反应)。聚合过程中产生的浓差极化提高了膜表面附近的试剂浓度,从而大大提高了反应速度并优先引向表面嫁接。嫁接实验常用 2-羟乙基甲基丙烯酸酯、2-乙氧基甲基丙烯酸酯等作为交联剂,将改良后的膜进行渗透性测试,衰减全反射红外光谱,原子力显微镜,光电子能谱和接触角论证,结果表明加入交联剂后表面接枝聚合所需的溶液浓度可大幅降低。这种方法扩大了化学原料的可利用频谱,提高了化学原料难溶性、疏水性和带电性。这一过程中存在浓差极化、低聚合物和聚合物的分化等过程属于复杂动力学,降低了表面特异性,同时也降低了单体的消耗量^[8,9]。

2 膜工艺

随着国家对饮用水及污水排水水质要求的提高,膜技术水平的提高和应用市场日益扩大,膜集成技

术和系统集成技术将不断创新,膜工艺也得到更大的发展,特别是膜生物反应器已成为各国研究热点,并在水处理中发挥着重要作用。国内外大量涌现了各种新型膜工艺组合,并取得了良好的处理效果^[10,11]。

2.1 MF/UF-RO(微滤/超滤-反渗透)技术

MF 和 UF 都是在静压差的推动作用下进行的流相分离过程, MF 能截留相对分子质量在 500 以上、106 以下的分子; UF 能截留相对分子质量在 1 000 以上、106 以下的分子。

MF/UF 可以作为污水处理的三级处理单元。MF/UF 代替传统的预处理方法,完全可以除去废水中的细菌和悬浮物,对 COD、BOD 也有一定的去除效果,其出水水质优于传统三级处理的出水指标,从而提高了供给后续 RO 的水质指标,延长 RO 膜的清洗周期。整个系统工艺简单、性能稳定、威化管理方便,运行费用降低^[12-15]。

2.2 CED-UF-RO(电渗析-超滤-反渗透膜)技术

工艺常用于处理特殊海水回收有用物质,海水经预处理去除杂质进入 ED 除盐,然后用活性炭或者树脂脱色,再用 UF 膜进行深度除杂,最后经 RO 浓缩并再次用 ED 除盐既得高浓度废水。高浓度废水经蒸发、干燥可得有用物质^[5,12,14-16]。

集成工艺改造了传统处理工艺,是废水中的有用物质和水得到充分回收,经济效益十分明显。

2.3 MBR-2RO(膜生物反应器-二级反渗透)技术

通过 MBR 强化传统的活性污泥工艺, MBR 出水中加入防垢剂后进入一级 RO 装置,回收一级 RO 装置出水,并将剩余一级 RO 的压缩水送入二级 RO 装置,二级 RO 装置出水可以全部回用。技术在系统上集成了活性污泥法与反渗透技术, MBR 出水后再经过 RO 装置将废水处理成高质量的回用水,从而提高了 RO 膜的寿命和成套设施的产水量^[6,12,17-19,24]。

2.4 膜-BAC 反应器(膜-生物活性炭)技术

膜-BAC 反应器是膜的分离、活性炭的吸附作用及微生物的氧化作用 3 种作用的结合。微滤膜通过其机械筛分过程,将大分子的悬浮物、细菌微粒等截留,而一些小分子有机物可以透过膜表面;活性炭是一种良好的吸附剂,由于其具有发达的孔隙和巨大的比表面积,不仅使其具有良好的吸附性能,同时还为微生物提供生活场所;而微生物则以水中及活性炭吸附的基质污染物作为其获得能量和营养的源泉,通过其自身的新陈代谢过程完成对有机物的降解。三者相互作用,保证了本工艺低温运行的效果。膜分离作用基本上受温度影响很小;对于活性炭吸附来说,由于大多数有机物随温度下降降解度下降,低温下更容易吸附,所以随温度下降活性炭吸附能力反而提高;而温度降低,主要影响的是微生物的降解作用,温度下降会导致生物活性的降低。这 3 种作用的综合保证了膜-BAC 反应器低温运行的可能性及稳定性^[7,20-24]。

3 存在问题及展望

从技术层面看,提高膜的通水量和减小膜污染(包括膜污染引起的膜更换)是推广膜生物反应器的工艺的重要因素。因此,研发新的膜材料、利用新工艺改善膜结构提高膜的通水量和抗污染能力是 21 世纪膜材料研究和发展的方向。

膜工艺作为水处理的重要手段,在污水处理、工业废水的处理和资源化利用有重要战略意义。传统的污水处理厂是越大越经济,而膜组件的投资则与规模成正比。当今科研的重要方向依旧是研发更高最大经济流量的膜组合工艺,建立大规模膜工艺水处理建筑。

参考文献:

- [1] 庞崇安. 膜材料、膜工程及膜结构工程[J]. 中国高新技术企业,2009,16:195-196
- [2] ZHU Y X, XIA S, LIU G P, et al. Preparation of ceramic-supported poly(vinylalcohol)-chitosan composite membrane and their application in pervaporation dehydration of organic/water mixtures[J]. Journal of Membrane Science, 2010, 49:341-348
- [3] HYDER M N, HUANG R, CHEN Y M. P. Composite poly(vinylalcohol)-poly(sulfone) membranes crosslinked by trimesoyl chloride: Characterization and dehydration of ethylene glycol-water mixtures[J]. Journal of Membrane Science, 2009, 26:363-371
- [4] FOUAD M, ABDELKRIM R, ISMAIL Z. Synthesis and transport abilities of new membrane materials incorporating mono- and bi-pyrazolic compounds[J]. European Polymer Journal, 2005, 41:817-821
- [5] 邓联文, 周克省, 江建军, 等. 电导率对纳米磁性金属膜微波吸收性能的影响[J]. 中南大学学报:自然科学版, 2008, 39(1):59-63
- [6] YUUKI S, CHIHO F, MASAKAZU Y. Molecularly imprinted nanofiber membranes from cellulose acetate aimed for chiral separation[J]. Desalination, 2010, 57:90-97
- [7] 王钦, 南碎飞, 窦梅. 纳滤法处理低浓度全氟辛酸铵废水的研究[J]. 高校化学工程学报, 2008, 22(4):684-689
- [8] NORA F, SAVAGE, MAMADOU D. Nanotechnology applications for clean water [M]. NEWYORK: Willam Andrew Inc, 2009
- [9] MACEDONIO F, DRIOLI E. Pressure-driven membrane operations and membrane distillation technology integration for water purification [J]. Desalination, 2008, 23:396-409
- [10] LIU M H, YU S CH, TAO J, et al. Preparation, structure characteristics and separation properties of thin film composite polyamide-urethane seawater reverse osmosis membrane [J]. Journal of Membrane Science, 2008, 25:947-956
- [11] 刘茉娥, 蔡邦肖, 陈益棠. 膜技术在污水治理及回用中的应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005
- [12] 曾一鸣. 膜生物反应器技术[M]. 北京: 国防工业出版社, 2007
- [13] 中国环境保护产业协会. 国家重点环境保护实用技术及示范工程汇编 2009[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2009
- [14] DANIEL W, RANIL S, SCOTT M. Husson. Stimuli-responsive membranes [J]. Journal of Membrane Science 2010, 57:6-35
- [15] MOHIUDDIN M, TAIMUR K, PHILIP S S, et al. Assessing biofouling on polyamide reverse osmosis (RO) membrane surfaces in a laboratory system[J]. Journal of Membrane Science, 2010, 49:429-437
- [16] BONNELYE L. GUEY J. DEL C. UF/MF as RO pre-treatment: the real benefit[J]. Desalination, 2008, 22:59-65
- [17] TOSHIO F, KENICHI K, KAZUHO N. Modeling of the permeate flux decline during MF and UF cross-flow filtration of soy sauce lees[J]. Journal of Membrane Science, 2008, 22:491-502
- [18] LIN C F, WU C H, LAI H T. Dissolved organic matter and arsenic removal with coupled chitosan/UF operation [J]. Cation Technology, 2008, 60:292-298
- [19] 高艳玲, 马达. 污水生物处理新技术[M]. 北京: 中国建材工业出版社, 2006
- [20] SHON H K, VIGNESWARAN S, KANDSAMY ET AL J. Ultrafiltration of wastewater with pretreatment: evaluation of flux decline models[J]. Desalination, 2008, 231:332-339
- [21] CHENG S, TOR O, JAN W. Development of biofilm-MBR for shipboard wastewater treatment: The effect of process configuration [J]. Desalination, 2010, 250:745-750
- [22] CHENG S, GOR O L. The effect of bilge water on a Biofilm-MBR process in an integrated shipboard wastewater treatment system [J]. Desalination, 2009, 236:56-64
- [23] 刘红, 谢倍珍, 李安婕. 生物活性炭水质净化理论和技术[M]. 北京: 科学出版社, 2007
- [24] 郭强, 刘向单, 高堃, 等. 膜生物反应器的膜污染问题[J]. 重庆工商大学学报:自然科学版, 2008, 25(4):393-397

Research Progress in Membrane Materials and Membrane Technology

MA Xiu-qiao, RAN Yong-lan

(School of Environment and Bioengineering, Chongqing Technology and Business University,
Chongqing 400067, China)

Abstract: Research progress in membrane materials and membrane technology at home and abroad is introduced, current main problems in the research are pointed out, recent membrane materials development is not only the research on new materials but also the research on surface property of the materials, meanwhile, in recent years, many combined technologies in the field of membrane technology such as activated carbon, electrodialysis, reverse osmosis and so on and their combination technology with membrane modules have emerged and have greatly improved water treatment quality.

Key words: membrane material; membrane technology; nanometer technology

责任编辑:田 静

(上接第 79 页)

Analysis of Trace Elements in the Landscape Soil of Chongqing South Hot Spring Garden

XING Hong-wei, GONG Cui-ping

(School of Environment and Bioengineering, Chongqing Technology and Business University,
Chongqing 400067, China)

Abstract: Because of a lot of rebuilding in Chongqing South Hot Spring Garden in recent years, the soil quality of the Garden declines obviously, the plants growing from the soil are affected significantly and original eco-environment is broken. Taking the soil and plants in South Hot Spring Garden as research objects, this paper analyzed the contents of trace elements in the soil by chemical analysis and comparison of effective contents of trace elements in the soil of eight function districts and proposes eco-remediation based on soil improvement and plants allocation according to the analysis results, which is of guiding significance to Garden's post-management, soil remediation and so on.

Key words: soil remediation; effective trace element; improving measure

责任编辑:田 静