

基于 PTFE 中空纤维膜的膜蒸馏技术处理浓海水

刘加云, 朱海霖, 郭玉海, 陈建勇

(浙江理工大学材料与纺织学院浙江省丝纤维材料和加工技术重点实验室, 杭州 310018)

摘要: 通过调节挤出头的尺寸和拉伸倍数, 制备出 4 种不同壁厚和孔径的聚四氟乙烯 (PTFE) 中空纤维膜。将 PTFE 中空纤维膜制成膜组件, 采用真空膜蒸馏 (VMD) 技术处理浓海水。研究了 PTFE 中空纤维膜的壁厚和孔径、料液温度和流速、冷侧真空度等对产水通量和脱盐率的影响。结果表明: 减小膜丝壁厚、增加膜孔径、提高料液温度、料液流速和冷侧真空度均可增加产水通量。但产水通量随浓缩倍数的增加而减小。整个实验过程中, 4 种 PTFE 中空纤维膜的脱盐率均保持在 99.5% 以上, 且不受操作条件的影响。

关键词: PTFE 中空纤维膜; 真空膜蒸馏; 浓海水

中图分类号: TQ95

文献标志码: A

0 引言

目前, 海水淡化技术如反渗透、多效蒸发和多级闪蒸, 一般其淡水回收率为 40%~55%, 从而产生大量含盐量较高的浓海水^[1]。海水淡化厂目前处理浓海水的主要方式是将其直接排回海中。浓海水含盐量较高, 在海水淡化过程中又添加阻垢剂、杀生剂等化学试剂, 因此浓海水的直接排放会对海洋生态环境造成严重影响^[2-3]。高浓高纯的浓海水可以直接用于纯碱和氯碱行业。从浓海水中可提取钾、溴、制镁等, 其浓度越高, 经济效益越显著。

膜分离技术对无机盐、大分子等不挥发性组分的截留率接近 100%, 并且可以处理高含盐量的浓水^[4-5]。在膜蒸馏中, 疏水性微孔膜材料是关键。在众多材料中, PTFE 具有强疏水性, 且耐酸碱、耐高温, 是膜蒸馏的理想材料^[6]。

本文采用课题组发明的“推压—拉伸—烧结”法^[6], 并通过控制挤出头参数和拉伸倍数, 制备 4 种不同壁厚和孔径的 PTFE 中空纤维膜。以浓海水

为料液, 进行真空膜蒸馏 (VMD) 实验, 主要考察 PTFE 中空纤维膜的孔径、壁厚、料液温度和流速、冷侧真空度等对 VMD 过程中产水通量和脱盐率的影响。

1 实验部分

1.1 PTFE 中空纤维膜的制备

其中空纤维膜制备工艺流程为: PTFE 树脂+润滑剂→混和→熟化→糊料挤出→中空管→脱脂→拉伸→烧结。通过调整挤出头尺寸 (控制压缩比为 350, 见图 1) 和拉伸阶段的拉伸比 (180% 和 220%, 见表 1), 制备出 4 种不同孔径和壁厚的 PTFE 中空纤维膜, 分别编号为 A、B、C、D。

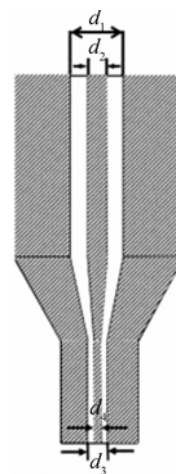


图 1 推压机的挤出头

收稿日期: 2013-11-07

基金项目: 国家科技支撑计划 (2013BAC01B01); 教育部新世纪优秀人才支撑计划 (NCET-10-0980); 浙江省重大科技专项重大社会发展项目 (2012C13006-2); 浙江省公益性技术应用研究计划项目 (2012C21027)。

作者简介: 刘加云 (1988-), 男, 安徽合肥人, 硕士研究生, 主要研究方向为 PTFE 膜材料及在膜蒸馏中的应用。

通信作者: 郭玉海, 电子邮箱: E-mail: gyh@zstu.edu.cn

表1 挤出头参数和拉伸比

膜丝编号	料腔内径 d_1 /mm	中心杆外径 d_2 /mm	挤出头内径 d_3 /mm	芯棒外径 d_4 /mm	压缩比	拉伸比/%
A	43.6	6.0	2.6	1.2	350	180
B	43.6	6.0	2.6	1.2	350	220
C	29.6	6.0	1.9	1.1	350	180
D	29.6	6.0	1.9	1.1	350	220

表1的压缩比按下式计算,

$$\text{压缩比 } n = \frac{d_1^2 - d_2^2}{d_3^2 - d_4^2} \quad (1)$$

拉伸阶段的拉伸比按下式计算,

$$\text{拉伸比} = \frac{\text{拉伸后的长度} - \text{拉伸前的长度}}{\text{拉伸前的长度}} \times 100\% \quad (2)$$

1.2 实验材料和仪器

膜组件规格见表2;实验用料液(浓海水)指标见表3。

实验仪器:恒温水浴槽(上海浦东物理光学仪器厂);DDS-307电导率仪(上海雷磁仪器厂);LZB-6玻璃转子流量计(余姚工业自动化仪表厂);海利电

表2 膜组件规格

膜丝编号	内径/mm	外径/mm	膜丝数量/根	有效长度/m	有效膜面积(内表面)/m ²
A	0.8	2.2	40	0.45	0.043
B	0.8	2.2	40	0.45	0.043
C	0.8	1.6	40	0.45	0.043
D	0.8	1.6	40	0.45	0.043

表3 浓海水指标

指标浓度/(mg/L)						电导率/ ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	pH
Na^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Cl^-	SO_4^{2-}	合计	
13 030	532	576	279	23 521	1 498	39 436	8.2

磁式空气压缩机 ACO-328(广东海利集团有限公司);SHB-Ⅲ循环水式多用真空泵(杭州惠创仪器设备有限公司);电子天平(上海菁海仪器公司)。

1.3 测试与表征

采用德国卡尔蔡司公司 EVO MA 25 型场发射扫描电镜(FESEM)观察中空纤维膜的微观形貌;采用 PSDA-20 孔径分析仪(南京高谦功能材料科技有限公司)测试中空纤维膜的平均孔径、最大孔径、泡点压力和孔径分布,测试液为 GQ-16,其表面张力为 16 mN/m;采用 AutoPore 9500 型压汞仪(麦克默瑞提克上海仪器有限公司)测试 PTFE 中空纤维膜的孔隙率;采用德国克吕士公司 K100 全自动表面张力仪测试 PTFE 中空纤维膜的动态水接触角,每种中空纤维膜平行测定 5 次,取平均值;采用 DDSJ-308F 电导率仪(上海仪电科学仪器股份有限公司)测试浓海水和膜蒸馏产水中的电导率。

1.4 VMD 实验装置及处理工序

VMD 实验装置如图 2 所示,主要由热侧回路、膜组件和冷侧回路组成。膜组件规格如表 2 所示。

热侧回路主要有:恒温水浴槽、流量计、蠕动泵;冷侧回路主要包括:真空泵、冷凝管、产水收集器和干燥器等。恒温水槽中料液(浓海水)升温到试验温度,打开蠕动泵,调节转速,使液体流量计达到定值;再打开真空泵,调节真空度到定值;热侧料液流经中空纤维膜孔内部,水蒸气透过膜孔,在冷凝管中冷凝,并用产水收集器收集。用电子天平称量产水收集器和干燥器的质量增重,即为产水的质量。测试产水电导率,通过下列公式计算膜通量 J ,脱盐率 R ,料液浓缩倍数 C_f :

$$J = W / (S \cdot t) \quad (3)$$

式中: J 为膜通量($\text{kg}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$); W 为产水质量(kg); S 为有效膜面积(m^2); t 为产水时间(h)。

$$R = \frac{p_1 - p_2}{p_1} \quad (4)$$

式中: R 为脱盐率, p_1 为料液的电导率($\mu\text{S}/\text{cm}$), p_2 为产水的电导率($\mu\text{S}/\text{cm}$)。

$$C_f = \frac{V_1}{V_2} \quad (5)$$

式中: C_f 为浓缩倍数, V_1 为浓缩前浓海水的体积(mL), V_2 为浓缩后浓海水的体积(mL)。

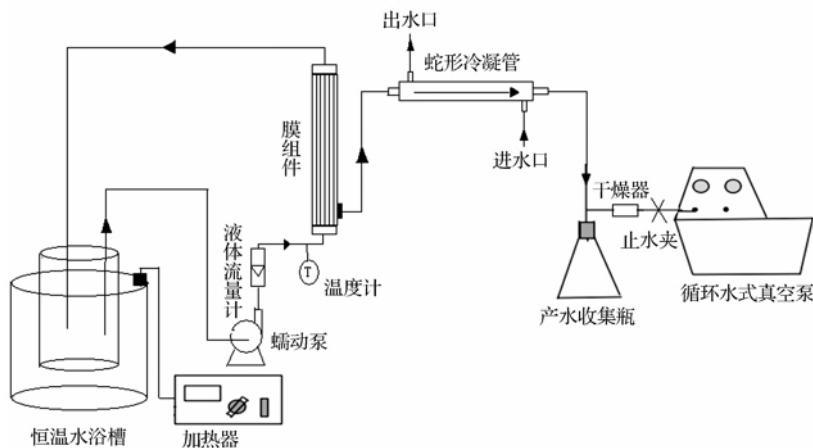


图 2 VMD 实验装置

2 结果与讨论

2.1 PTFE 中空纤维膜的微孔结构

图 3 为 PTFE 中空纤维膜的 FESEM 照片。由

图 3 可见,用“推压—拉伸—烧结”法制备的中空纤维膜具有不对称的微孔结构,呈外侧致密、内侧疏松多孔的海岛状结构。其主要原因是,PTFE 中空管在挤出过程中,外侧比内侧受到的挤压力更大,同时

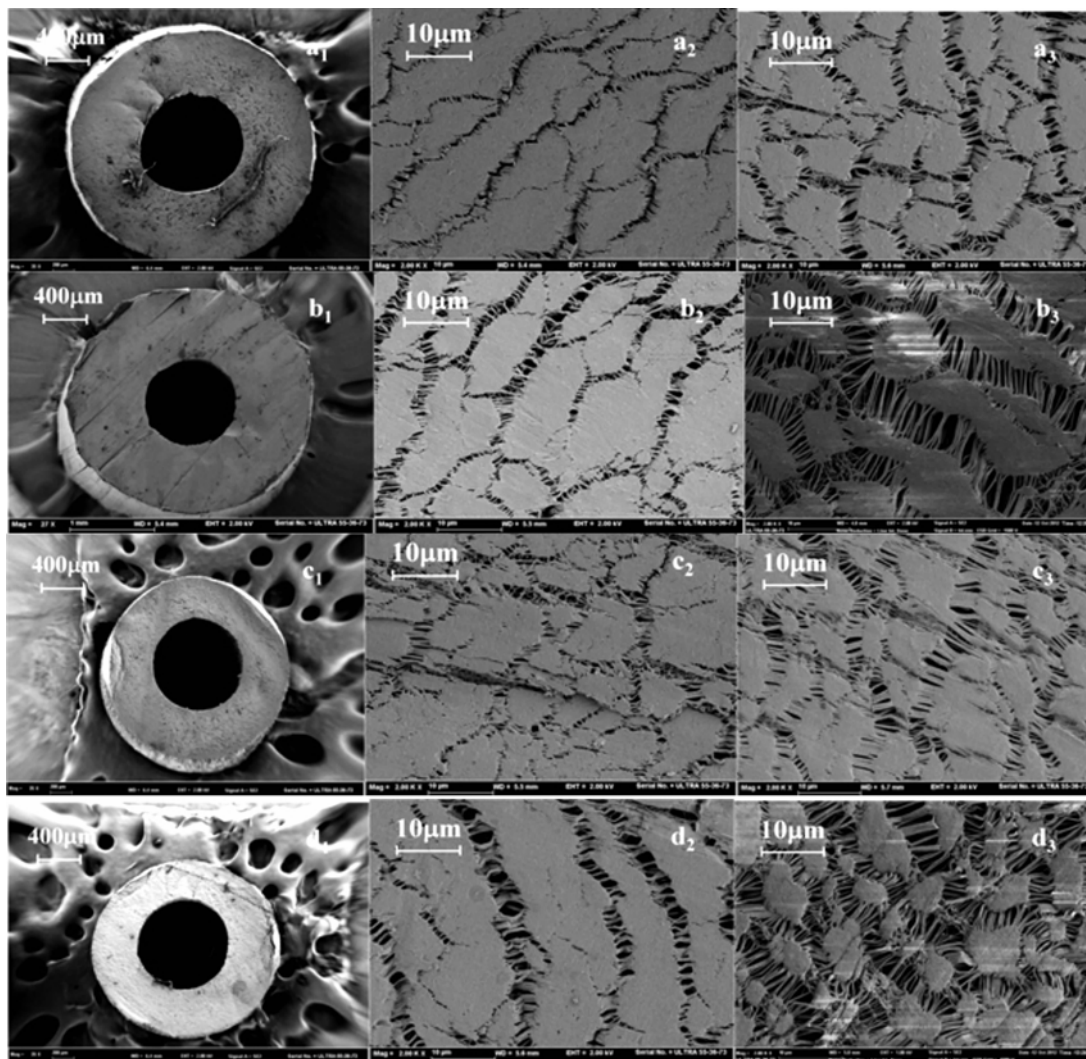


图 3 PTFE 中空纤维膜的电镜照片

($a_1 - a_3$, 膜 A; $b_1 - b_3$, 膜 B; $c_1 - c_3$, 膜 C; $d_1 - d_3$, 膜 D; $a_1 - d_1$, 截面; $a_2 - d_2$, 外表面; $a_3 - d_3$, 内表面)

外侧比内侧承受更大的滑移阻力,因此外侧树脂填充紧密而内侧疏松。

采用不同尺寸挤出头和拉伸阶段的拉伸比,制备出 4 种 PTFE 中空纤维膜,其结构参数见表 4。图 4 为 PTFE 中空纤维膜的孔径分布图。由表

4 可知,挤出头尺寸主要是影响中空纤维膜的壁厚,而对平均孔径和孔隙率影响较小。对平均孔径和孔隙率影响大的因素为拉伸比,当拉伸比增加时,纤维伸长,孔径增大,孔隙率提高,孔径分布范围变宽。

表 4 4 种 PTFE 中空纤维膜结构参数和表面水接触角

膜丝	内径/mm	外径/mm	壁厚/mm	泡点压力/MPa	平均孔径/ μm	孔隙率/%	表面水接触角/ $(^\circ)$
A	0.8	2.2	0.70	0.122	0.21	41.4	128.1
B	0.8	2.2	0.70	0.085	0.44	60.1	129.4
C	0.8	1.6	0.40	0.120	0.22	42.1	129.5
D	0.8	1.6	0.40	0.088	0.45	59.8	128.8

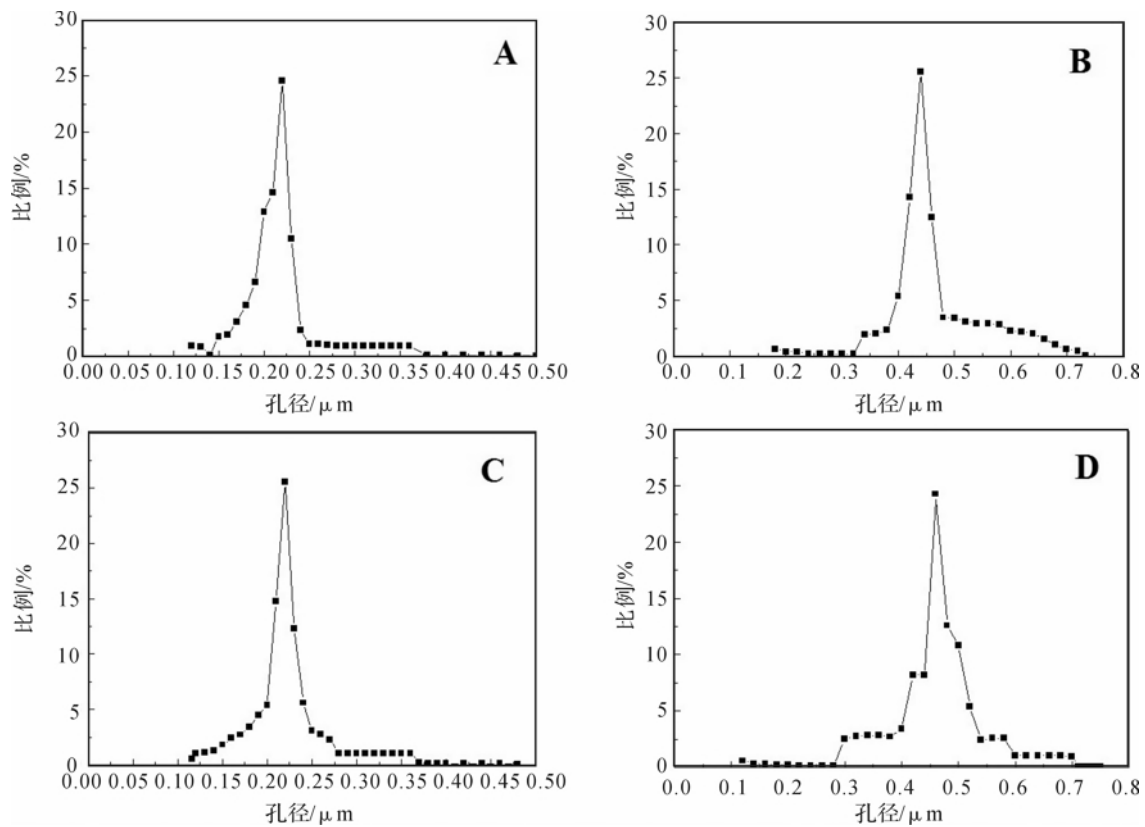


图 4 4 种 PTFE 中空纤维膜的孔径分布

2.2 PTFE 中空纤维膜的表面水接触角

PTFE 中空纤维膜的表面水接触角数据见表 4。一般而言,当材料表面水接触角大于 110° 时^[7],说明材料具有较好的疏水性。因此本文制备的 PTFE 中空纤维膜具有优异的疏水性。

2.3 中空纤维膜壁厚对产水通量和脱盐率的影响

由于膜丝 B(平均孔径 $0.44\ \mu\text{m}$,壁厚 $0.70\ \text{mm}$)和 D(平均孔径 $0.45\ \mu\text{m}$,壁厚 $0.40\ \text{mm}$)平均孔径接近,但壁厚不同,因此本文将膜丝 B 和 D 制成组件,研究壁厚对 VMD 产水通量和脱盐率的影响。图 5 为在不同料液温度下 PTFE 中空纤维膜壁厚对

产水通量和脱盐率的影响。由图 5 可见,恒定冷侧真空度和料液流速,在相同的料液温度下,减小膜壁厚度可增加产水通量,但对脱盐率影响小,均在 99.5% 以上。这是因为减小膜壁厚度会减小水蒸气通过膜层的路程,渗透阻力降低,产水通量增大。同时发现,对于同种壁厚的膜丝,提高料液的温度产水通量增大。产水通量随料液温度上升而明显提高的原因有两方面:一方面,料液的温度升高使中空纤维膜两侧温差增大,提高了水蒸气透过膜壁的推动力;另一方面,提高温度能降低溶液黏度,浓差极化效应减弱,水蒸气的扩散系数提高。

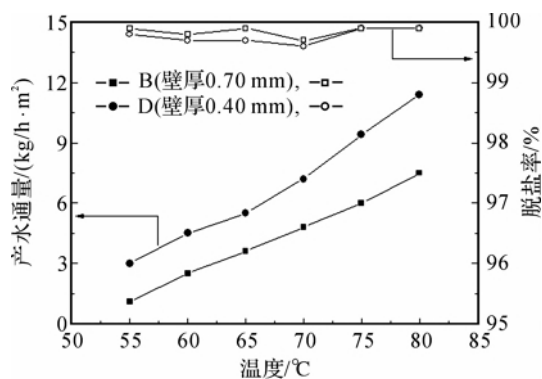


图5 PTFE中空纤维膜壁厚对产水通量和脱盐率的影响
(真空度 -0.095 MPa;料液流速 60 L/h)

2.4 中空纤维膜孔径对产水通量和脱盐率的影响

由于膜丝C(平均孔径 $0.22\ \mu\text{m}$,壁厚 0.40 mm)和D(平均孔径 $0.45\ \mu\text{m}$,壁厚 0.40 mm)膜壁厚度相同,但孔径不同,因此本文将膜丝C和D制成组件,研究孔径对VMD产水通量和脱盐率的影响,结果见图6。由图6可知,随着孔径的增大,产水通量逐渐提高。由于增大中空纤维膜孔径能降低水蒸气通过膜孔的阻力,使分子扩散加快,增大水蒸气通过量,因此显著提高产水通量。但膜孔径对脱盐率影响小,均在 99.9% 以上,说明孔径在 $0.22\sim 0.45\ \mu\text{m}$ 范围内的PTFE中空纤维膜适用于浓海水的进一步浓缩处理。

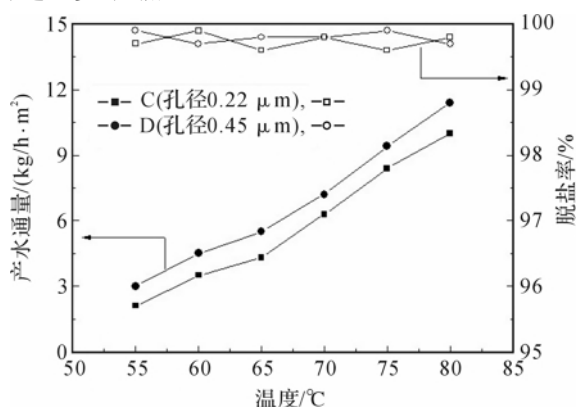


图6 PTFE中空纤维膜孔径对产水通量和脱盐率的影响
(真空度 -0.095 MPa;料液流速 60 L/h)

2.5 冷侧真空度对产水通量和脱盐率的影响

冷侧真空度对产水通量和脱盐率的影响如图7所示。由图7可知,随冷侧真空度的提高,产水通量明显增大。VMD过程中跨膜压差为传质的主要推动力^[8],料液温度不变,提高冷侧真空度,增加了跨膜压差,从而使水的通量几乎呈线性增加。在此过程中脱盐率均保持在 99.5% 以上。

2.6 进料液流速对产水通量和脱盐率的影响

图8为料液流速对产水通量及脱盐率的影响。

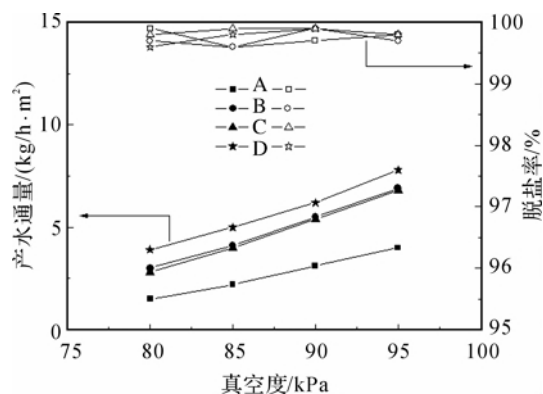


图7 冷侧真空度对产水通量和脱盐率的影响
(料液温度 70°C ;料液流速 60 L/h)

由图8可知,产水通量随流速的增加而增大。这主要是由于增加流速,减小浓差极化,提高了水蒸气的扩散系数。而进料液流速的变化对脱盐率没有明显影响,均保持在 99.5% 以上。

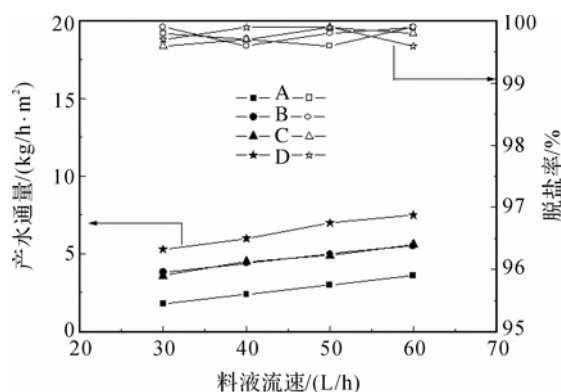


图8 料液流速对产水通量和脱盐率的影响
(料液温度 70°C ;冷侧真空度 -0.095 MPa)

2.7 浓海水浓缩倍数对产水通量和脱盐率的影响

由于膜丝D壁薄且孔径大,在VMD过程中产水通量大,因此本文采用膜丝D制备膜组件进行浓海水的浓缩实验,结果见表5。由表5可知,产水通量随浓缩倍数的增加而下降。这是因为浓缩倍数增加,料液中盐浓度增大,电导率增加(如表5所示),水的蒸汽压下降,导致膜两侧蒸汽压差下降,降低了跨膜传质动力;另一方面料液中盐浓度增大,增大了微孔膜内传质阻力,加剧了浓差极化,使料液在微孔膜内壁处的水蒸气分压进一步下降。传质动力的减小、传质阻力的增加共同导致产水通量下降。另外,浓缩倍数的增加,使得产水电导率随之增大。这是因为进料液中盐浓度增大后,微量离子透过膜孔进入产水侧,使得产水电导率增大;但相比于进料液中的盐浓度来说,产水侧盐浓度很低,因此脱盐率较高。

表5 浓缩倍数对产水电导率和脱盐率的影响

浓缩 倍数	产水通量/ (kg/h·m ²)	电导率/(μS/cm)		脱盐率/%
		料液	产水	
1	7.82	53 380	48	99.9
2	6.94	103 890	78	99.9
3	5.78	159 742	169	99.9
4	4.47	203 635	236	99.9

(料液温度 70℃,真空度 -95 kPa,料液流速 60 L/h)

3 结 论

采用 PTFE 中空纤维膜对浓海水进行 VMD 研究,结果表明:

a) 采用“推压—拉伸—烧结”法可制备 PTFE 中空纤维膜,通过控制挤出头尺寸可调控膜丝壁厚,控制拉伸倍数可调控膜丝微孔结构;

b) 以浓海水为进料液的 VMD 实验表明,减小膜丝壁厚和增加膜孔径能提高产水通量,提高料液温度和流速、冷侧真空度亦能提高产水通量,产水通量随浓缩倍数的增加而减小;

c) 在实验过程中,4 种 PTFE 中空纤维膜的脱盐率均保持在 99.5% 以上,且不受操作条件的影响,表明“推压—拉伸—烧结”法制备的疏水性 PTFE 中空纤维膜适用于浓海水的浓缩处理。

参考文献:

- [1] Greenlee L F, Lawler D F, Freeman B D, et al. Reverse osmosis desalination: ater sources, technology, and today's challenges[J]. Water Research, 2009, 43 (9): 2317-2348.
- [2] Voutchkov N. Overview of seawater concentrates disposal alternatives[J]. Desalination, 2011, 273(1): 205-219.
- [3] 马学虎, 兰 忠, 王四芳, 等. 海水淡化浓盐水排放对环境的影响与零排放技术研究进展[J]. 化工进展, 2011, 30(1): 233-242.
- [4] 刘 东, 武春瑞, 吕晓龙. 减压膜蒸馏法浓缩反渗透浓水试验研究[J]. 水处理技术, 2009, 35(5): 60-63.
- [5] 秦英杰, 王 焕, 刘立强, 等. 经反渗透处理后炼油废水浓水的多效膜蒸馏技术[J]. 化工进展, 2011, 30(增刊): 844-848.
- [6] 张华鹏, 朱海霖, 王 峰, 等. 聚四氟乙烯中空纤维膜的制备[J]. 膜科学与技术. 2013, 33(1): 17-21.
- [7] Venault A, Chang Y, Hsu H H. Iofouling-resistance control of expanded poly(tetrafluoroethy lene) membrane via atmospheric plasma-induced surface PEG ylation[J]. Journal of Membrane Science. e 2013, 439: 48-57.
- [8] Schofield R W, Fane A G, Fell G J D, Gas and vapour transport through microporous membranes. I: Knudsen-Poiseuille transition[J]. Journal of Membrane Science 1990, 53: 159-171.

Treatment of Concentrated Seawater with Membrane Distillation Technique Based on PTFE Hollow Fiber Membrane

LIU Jia-yun, ZHU Hai-lin, GUO Yu-hai, CHEN Jian-yong

(Key Laboratory of Fiber Materials and Processing Technology of Zhejiang Province,
Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: Four kinds of polytetrafluoroethylene (PTFE) hollow fiber membranes with different wall thicknesses and pore sizes were prepared through changing the parameters of extrusion die head and stretching ratios in this paper. Membrane module was made with PTFE hollow fiber membrane. Vacuum membrane distillation (VDM) technique was adopted to treat concentrated seawater. The effects of wall thickness and pore size of PTFE hollow fiber membrane, feed liquid temperature and flow rate as well as vacuum degree at cold side on penetration flux and desalinization ratio were studied. The results show: penetration flux can be increased through the following methods: reducing wall thickness of PTFE hollow fiber membrane; increasing pore size of the membrane; boosting feed liquid temperature, feed liquid rate and vacuum degree at cold side. But penetration flux decreases with the rise in concentration multiple. In the whole experiment, desalinization ratio of the four PTFE hollow fiber membranes maintains above 99.5%. Besides, the operation conditions have little effects on desalinization ratio.

Key words: PTFE; hollow fiber membrane; vacuum membrane distillation; concentrated seawater

(责任编辑: 张祖尧)