

消泡剂对陶瓷膜的污染与再生

宋纪双¹, 赵 民^{1*}, 孟祥丽²

(1. 南京工业大学 化学化工学院, 南京 210009; 2. 立宇化学技术(郑州)有限公司, 郑州 450001)

摘要: 陶瓷膜分离技术是目前国际上最新型的膜分离技术之一,可应用于生物发酵等工业过程中. 通常这样的工业过程中涉及到搅拌都会产生泡沫,但是泡沫的产生对生产有不利影响,需要用到消泡剂消除泡沫. 文章旨在研究消泡剂是否对陶瓷膜造成污染,消泡剂对陶瓷膜的污染机理,并寻求解决膜污染的清洗方案. 实验结果表明,消泡剂在 40 °C 下对陶瓷膜过滤造成了污染,聚醚消泡剂中 PPG-4000 污染最严重,有机硅消泡剂中道康宁 1410 污染最严重. 使用 0.5% D3-Ultra® 10 碱性清洗剂和 0.2% D3-Ultra® 75 酸性清洗剂对污染后的陶瓷膜进行碱洗酸洗,能使膜通量得到很好的恢复.

关键词: 陶瓷膜; 消泡剂; 膜污染; 膜清洗

中图分类号: TQ028 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-8924(2014)03-0104-06

陶瓷膜分离技术广泛应用在化工、食品、医药、环保等行业液体中杂质的分离,显示了独特的优势和广阔的前景^[1]. 在发酵过程中,含蛋白和多糖的发酵液经搅拌产生泡沫,这些泡沫如不消除,会造成生产能力减小、原料浪费、反应周期延长,产品质量下降等不利影响,而泡沫的消除基本依靠消泡剂^[2]. Lecomte^[3] 进行的研究表明,消泡剂对聚砜树脂膜能够产生污染. 但是含消泡剂的发酵液在经过陶瓷膜过滤时,消泡剂本身是否对陶瓷膜造成污染,国内外进行的相关研究并不多.

目前常用的消泡剂有三类,分别是矿物油消泡剂、聚醚消泡剂、有机硅消泡剂. 消泡剂具有两个基本的特性:不溶于或微溶于起泡介质;表面张力比起泡介质要低^[4]. 表面活性剂的分子结构具有两亲性:一端为亲水基团,另一端为憎水基团. 陶瓷膜表面带有一定的负电荷,表面活性剂分子中的亲水端会吸附在陶瓷膜的表面,堵塞膜孔,降低膜通量. 研究表明,膜材料的亲水性对膜抗污染性能具有很大影响,亲水性膜受吸附影响小,能产生更大的膜通量^[5]. 因此使用清水润湿陶瓷膜,使陶瓷膜运行达到一个稳

定的状态,在膜材料的表面形成亲水性的液膜.

膜污染已经成为陶瓷膜进一步拓展应用市场的主要缺点,有关影响膜污染的主要因素以及膜污染的控制已经有很多研究. 在以阻力模型为基础的污染机理研究中,研究者一般认为膜通量的下降主要是由于膜孔堵塞、浓差极化、滤饼层的产生等形成的阻力增加所致^[6-9],他们通过试验方法的设计,将造成膜污染的各部分阻力分解,通过改变操作条件、膜孔径等因素,从而得到膜污染的机理. 借助物理清洗和化学清洗,可有效去除矿物质、无机物、有机物及微生物的污染,生物清洗借助微生物、酶等生物活性剂的生物活动去除膜表面及膜内部的污染物^[10].

本文旨在研究消泡剂对陶瓷膜的污染与膜再生,分析膜污染的原因和清洗方案,为陶瓷膜分离技术在发酵过程中的应用提供支持.

1 实验部分

1.1 实验装置、仪器与材料

实验装置所用管式陶瓷膜设备为江苏凯米膜科技股份有限公司生产,其流程如图 1 所示. 膜管支撑

收稿日期: 2013-04-11; 修改稿收到日期: 2013-12-10

基金项目: 南京工业大学“三创领军人才创新基金”

第一作者简介: 宋纪双(1987-),男,安徽合肥市人,硕士,从事消泡剂对陶瓷膜过滤的污染与清洗. *通信作者, E-mail: zhaomin80@hotmail.com

层材质为 SiO_2 , 膜材质为 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$, 单只膜管长度 1 016 mm, 外径 30 mm, 通道数量 19 芯, 单个芯孔直径 4 mm, 通道截面积 2.39 cm^2 , 有效膜面积 0.238 m^2 . 膜孔径 50 nm, 商品编号为 MF19- $\text{O}50\text{-}1016$. CJ-1 RO-185 型去离子水生产装置, 沁园集团股份有限公司; BSA2202S 型电子天平, 分辨率 0.01 g, 德国 Sartorius 公司.

消泡剂: 植物油酸 (C_{18}), SURIACHEM SDN BHD; 聚丙二醇 1200、2000、4000、甘油聚醚 3000, 江苏四新界面剂科技有限公司; SAG630、SAG471, 美国通用电器公司; 道康宁 1410, 道康宁公司; LF221, 巴斯夫公司. 膜清洗剂: 复合碱 D3-Ultra[®] 10(含活性碱、螯合剂、润滑剂、表面活性剂)、复合酸 D3-Ultra[®] 75(由几种酸性物质复配), 立宇化学技术(郑州)有限公司.

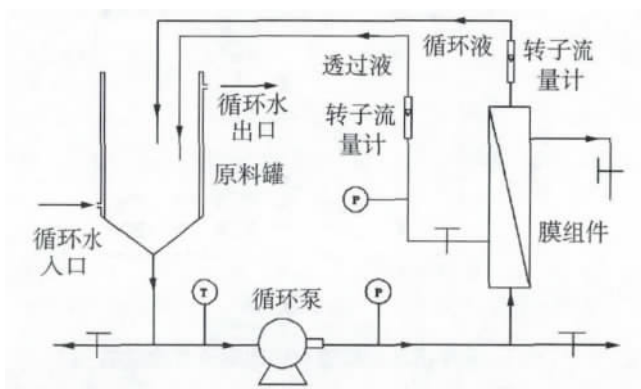


图1 设备工艺流程图

Fig.1 Experimental flow chart

1.2 实验方法与步骤

在生物发酵和酶反应过程中, 温度一般在 $40\text{ }^\circ\text{C}$, 膜的压降为 0.1 MPa , 循环流量 68 LPM , 故陶瓷膜的渗透通量数据都在此状态下读取.

1) 调节陶瓷膜膜管的进出口压力, 使进口压力为 0.18 MPa , 出口压力为 0.08 MPa , 即膜的压降为 0.1 MPa . 系统中加入 16 L 去离子水(电导率 $\kappa \leq 9\text{ }\mu\text{S/cm}$), 水温 $40\text{ }^\circ\text{C}$, 保持 1.5 h , 从而建立稳定状态. 然后读取渗透通量, 将它定义为膜的初始通量.

2) 取消泡剂 1.6 g (100 mg/L 即 100 ppm) 加入原料罐中对陶瓷膜进行污染, 每隔 10 min 测量一次渗透通量, 渗透液和浓缩液都返回到原料罐中, 污染实验结束放空原料罐溶液.

3) 先用 16 L , $40\text{ }^\circ\text{C}$ 去离子水冲洗 3 次, 每次 10 min , 记录每次渗透通量恢复情况, 检测清水冲洗方法是否有效.

4) 碱洗: 循环水量 16 L , 水温 $75\text{ }^\circ\text{C}$, 加入 0.5% $80\text{ g D3-Ultra}^{\text{®}} 10$ 清洗剂清洗, 清洗 30 min 后放空原料罐溶液.

5) 用 16 L , $40\text{ }^\circ\text{C}$ 清水冲洗 3 次, 每次 10 min , 记录每次渗透通量恢复情况.

6) 酸洗: 循环水量 16 L , 水温 $75\text{ }^\circ\text{C}$, 加入 0.2% $32\text{ g D3-Ultra}^{\text{®}} 75$ 清洗剂清洗, 清洗 30 min 后放空原料罐溶液.

7) 用 16 L , $40\text{ }^\circ\text{C}$ 清水冲洗 3 次, 每次 10 min , 记录每次渗透通量恢复情况.

上述步骤(1)(2)为陶瓷膜的污染实验, 步骤(3)(4)(5)(6)(7)为陶瓷膜的清洗实验. 另取一种消泡剂重复步骤(1)(2)(3)(4)(5)(6)(7), 进行对比实验.

2 结果与讨论

2.1 不同消泡剂对膜的污染

常用消泡剂有三类, 矿物油消泡剂、聚醚消泡剂、有机硅消泡剂. 选择聚丙二醇 2000、油酸、SAG630、LF221 进行污染试验以去离子水作为对照, 膜通量变化情况见图 2.

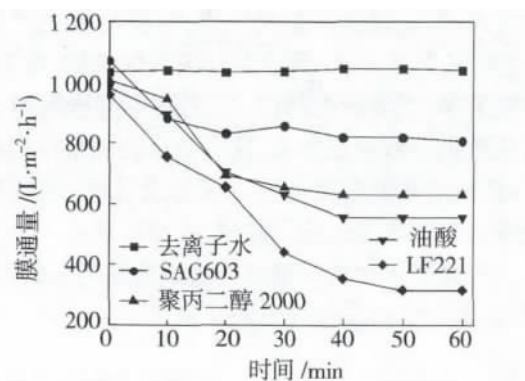


图2 不同消泡剂对膜通量的影响

Fig.2 Effect of different defoamers on membrane flux

结果表明, 油酸、聚醚类(聚丙二醇 2000 和 LF221)、有机硅类消泡剂(SAG630)对陶瓷膜造成了不同程度的污染. 油酸污染后, 膜通量由 $983.2\text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 降至 $554.6\text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$; 聚丙二醇 2000 污染后, 膜通量由 $1\text{ }008.4\text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 降至 $630.3\text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$; SAG630 污染后, 膜通量由 $1\text{ }071.4\text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 降至 $806.7\text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$; LF221 污染后, 膜通量由 $958\text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 降至 $315.1\text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$.

2.2 聚醚类消泡剂的污染、清洗与分析

试验用聚丙二醇 1200、聚丙二醇 2000、聚丙二

醇 4000 和甘油聚醚 3000 的性质如表 1 所示,对陶 瓷膜的通量影响见图 3.

表 1 聚醚消泡剂

Table 1 Polyether defoamer

名称	外观(25 °C)	化学成分	分子量	分子结构
聚丙二醇 1200(PPG-1200)	透明油状黏稠液体	聚氧丙烯共聚物	1 050~1 350	(C ₃ H ₆ O) _n 线性聚合物
聚丙二醇 2000(PPG-2000)	透明油状黏稠液体	聚氧丙烯共聚物	1 800~2 200	(C ₃ H ₆ O) _n 线性聚合物
聚丙二醇 4000(PPG-4000)	透明油状黏稠液体	聚氧丙烯共聚物	3 650~4 350	(C ₃ H ₆ O) _n 线性聚合物
甘油聚醚 3000 (GPE-3000)	淡黄色透明油状黏稠液体	聚氧乙烯-聚氧丙烯共聚物	2 850~3 150	无规线性聚合物

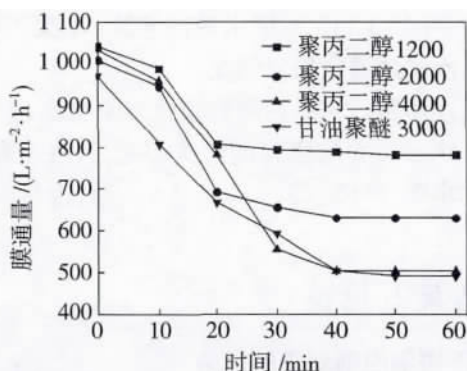


图 3 聚醚消泡剂对膜通量的影响

Fig. 3 Effect of polyether defoamers on membrane flux

我们认为,聚丙二醇 1200、2000、甘油聚醚 3000、聚丙二醇 4000 随着聚合度的增加,分子量逐渐增大,陶瓷膜通量损失更大,膜污染更严重.由于它们的黏度很大,聚合物链成线性结构,常温下仅微溶于水,当溶液受热时,它们发生溶胀溶解,聚合物链膨胀导致稠胶形成,这与胶束的加溶作用有关,形成“被溶胀的胶束溶液”(又称微乳液).它们在陶瓷膜的表面容易形成凝胶层,并堵塞膜孔.

研究清水冲洗对聚醚类造成的膜污染的清除效果,去离子水清洗情况如图 4 所示.

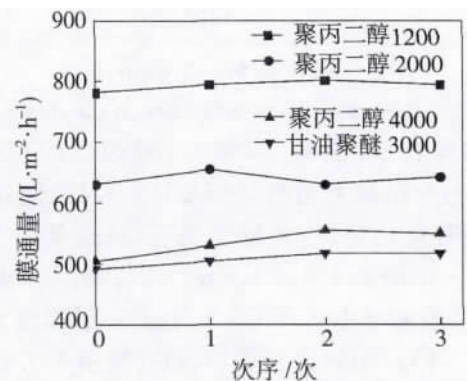


图 4 去离子水冲洗对膜通量的影响

Fig. 4 Effect of deionized water rinsing on membrane flux

结果表明,清水冲洗对膜通量的恢复作用很小,我们寻求化学清洗方法,使用 0.5% D3-Ultra® 10 清洗剂在 75 °C 下清洗 30 min 后,使用去离子水冲洗 3 次,再用 0.2% D3-Ultra® 75 清洗剂在 75 °C 下清洗 30 min,最后用去离子水冲洗 3 次,观察膜通量恢复情况,结果如图 5 所示.

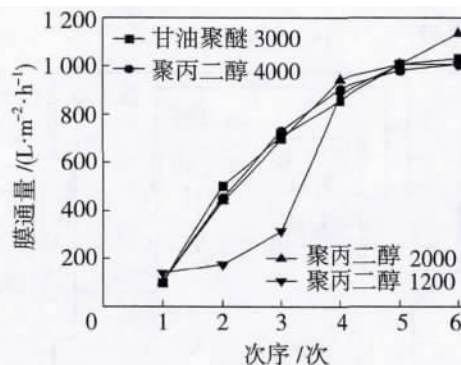


图 5 化学清洗对聚醚污染的膜通量的影响

Fig. 5 Effect of chemical cleaning on membrane flux contaminated by polyether defoamers

清洗次序 1,2,3 为碱洗后水冲洗 3 次的膜通量恢复情况,4,5,6 为酸洗后水冲洗 3 次的膜通量恢复情况.碱洗去垢剂的作用,能够使沉积物松动、乳化和分散,利于从陶瓷膜表面脱落.酸使污染物中一部分不溶性物质转变为可溶性物质,并溶解反应前一步清洗残留的碱.

清洗效果见表 2.

由表 2 可知,通过碱洗酸洗后陶瓷膜基本完全恢复了原始的膜通量,PPG-1200 污染后的膜通量恢复率为 96.8%,PPG-2000 污染后的膜通量恢复率为 112.5%,PPG-4000 比 PPG-1200 高出 0.8%,GPE-3000 的膜通量恢复率为 106.4%.

2.3 有机硅类消泡剂的污染、清洗与分析

实验所用有机硅消泡剂 SAG630、SAG471、道康宁 1410 的性质如表 3 所示.

它们对陶瓷膜的污染情况如图 6 所示.

表 2 清洗效果

Table 2 Effect of chemical cleaning

名称	原始膜通量/ ($L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$)	污染后膜通量/ ($L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$)	膜通量损 失率/%	碱洗后膜通量/ ($L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$)	酸洗后膜通量/ ($L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$)
PPG-1200	1 041.2	781.5	24.9	315.1	1 008.4
PPG-2000	1 008.4	630.3	37.5	693.3	1 134.5
PPG-4000	1 033.6	504.2	51.2	731.1	1 008.4
GPE-3000	970.6	491.6	49.3	705.9	1 033.6

表 3 有机硅消泡剂

Table 3 Silicone defoamer

名称	外观(25 °C)	类型	黏度/($mPa \cdot s$)(25 °C)	化学成分	分子结构
SAG630	乳白色黏稠液体	非离子型,O/W	1 000(搅拌后)	聚二甲基硅氧烷	长链状聚合物
SAG471	乳白色黏稠液体	非离子型,O/W	2 500(搅拌后)	聚二甲基硅氧烷	长链状聚合物
道康宁 1410	乳白色黏稠液体	非离子型,O/W	3 500(搅拌后)	聚二甲基硅氧烷	长链状聚合物

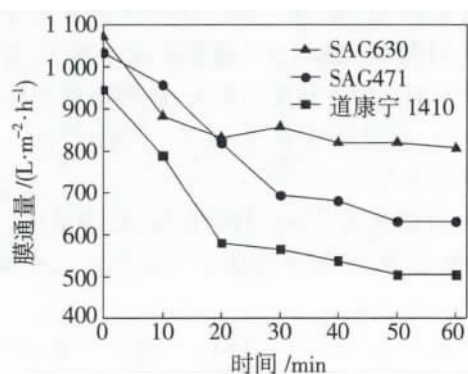


图 6 有机硅消泡剂对膜通量的影响

Fig. 6 Effect of silicone defoamers on membrane flux

从图 6 可以看出, SAG630 污染速率较快, 也更容易达到污染平衡, 而 SAG471 污染速率较慢, 但是污染累积比 SAG630 严重, 道康宁 1410 的对膜的污染最严重. 我们分析, 在 40 °C 溶液中, 聚合物长链发生膨胀, 使溶液变得黏稠, 当聚合物接触膜表面时, 它们在陶瓷膜的表面容易形成凝胶层, 并堵塞膜孔. 随着试样 SAG630、SAG471、道康宁 1410 黏度的增大, 情况变得更加严重, 污染更易形成.

然后通过对上述 3 个样品污染的陶瓷膜进行清水冲洗发现, 清水冲洗对膜通量的恢复帮助很小. 考

表 4 清洗效果

Table 4 Effect of chemical cleaning

名称	原始膜通量/ ($L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$)	污染后膜通量/ ($L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$)	膜通量损 失率/%	碱洗后膜通量/ ($L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$)	酸洗后膜通量/ ($L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$)
SAG630	1 071.4	806.7	24.7	756.3	1 041.2
SAG471	1 033.6	630.3	39.0	630.3	1 008.4
道康宁 1410	945.4	504.2	46.7	756.3	970.6

由表 4 可知, 被有机硅污染的陶瓷膜通过碱洗酸洗后陶瓷膜基本完全恢复了原始的膜通量,

考虑使用 0.5% D3-Ultra® 10 清洗剂在 75 °C 下清洗 30 min 后, 然后用去离子水冲洗 3 次, 再用 0.2% D3-Ultra® 75 清洗剂在 75 °C 下清洗 30 min, 最后再用去离子水冲洗 3 次, 观察膜通量恢复情况, 结果如图 7 所示.

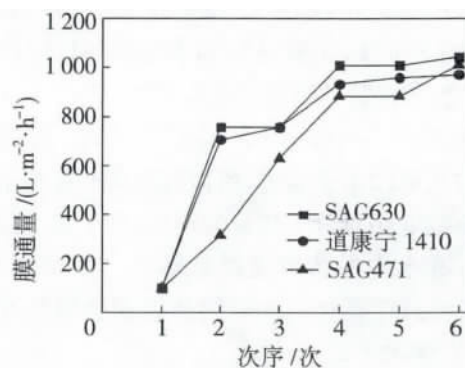


图 7 化学清洗对有机硅污染的膜通量的影响

Fig. 7 Effect of chemical cleaning on membrane flux contaminated by silicone defoamers

清洗次序 1, 2, 3 为碱洗后水冲洗 3 次的膜通量恢复情况, 4, 5, 6 为酸洗后水冲洗 3 次的膜通量恢复情况. 复合碱中的氢氧化钠可以溶解二氧化硅, 清洗效果见表 4.

SAG630 污染后的膜通量恢复率为 97.2%, SAG471 污染后的膜通量恢复率为 97.6%, 道康宁

1410 的膜通量恢复率比 SAG471 高出 5.1%。

2.4 矿物油类消泡剂的污染、清洗与分析

实验所用 C18 油酸为植物油酸,又名顺-9-十八碳烯酸, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ 为化学式,其凝固点为 8.8°C , C18-1 含量为 77.7%, C18-2 含量为 11.9%,外观为淡黄色透明油状黏稠液体。C18 油酸对陶瓷膜的污染情况如图 8 所示。

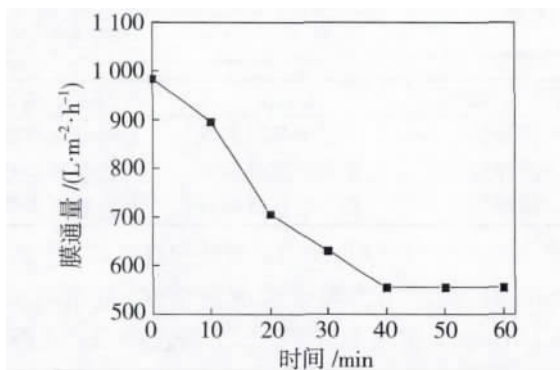


图 8 C18 油酸消泡剂对膜通量的影响

Fig. 8 Effect of C18 oleic acid on membrane flux

由图 8 可知,实验进行到 40 min 时,污染累积达到恒定,陶瓷膜的膜通量由最初的 $983.2 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 降至 $554.6 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,损失 43.6%。羧基是亲水基,与水可以形成氢键,所以低级羧酸能与水任意比互溶;随着相对分子质量的增加,憎水基(烃基)愈来愈大,在水中的溶解度越来越小。在 40°C 溶液中, C18 油酸在膜孔内的吸附和累积会导致孔径减少和膜阻增大。

随后使用去离子水对陶瓷膜进行物理清洗,但是效果不佳,膜通量仅恢复到 $592.4 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。仍然使用 0.5% D3-Ultra[®] 10 清洗剂在 75°C 下清洗 30 min 后,然后用去离子水冲洗 3 次,再用 0.2% D3-Ultra[®] 75 清洗剂在 75°C 下清洗 30 min,最后再用去离子水冲洗 3 次,观察膜通量恢复情况,结果如图 9 所示。

由图 9 可知,碱洗后膜通量恢复到 $806.7 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,酸洗后膜通量恢复到 $983.2 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。被油酸污染过的陶瓷膜已经完全恢复了原先的膜通量,实验所使用的膜清洗剂具有很好清洗效果。

3 结论

1) 聚醚类、有机硅类、矿物油类消泡剂在 40°C 时,都对陶瓷膜造成了污染。

2) 聚醚类消泡剂随着分子量的增大,膜渗透通

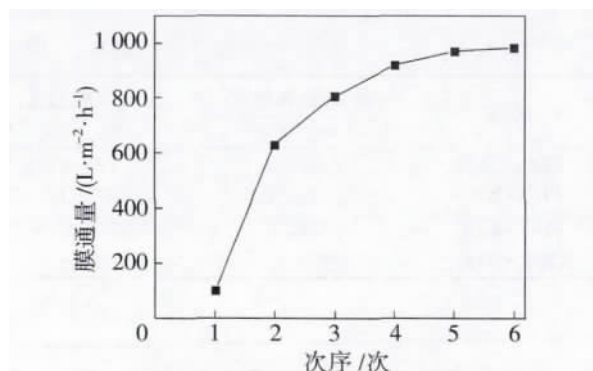


图 9 化学清洗对 C18 油酸污染的膜通量的影响

Fig. 9 Effect of chemical cleaning on membrane flux contaminated by C18 oleic acid

量衰减率增加,聚丙二醇 4000 通量衰减率达到 51.2%,比聚丙二醇 1200 通量衰减率高 26.3%;有机硅类消泡剂随着粘度的增大,膜污染程度加重,道康宁 1410 通量衰减率达 46.7%,高出 SAG630 的通量衰减率 22.0%。

3) 对消泡剂污染后的陶瓷膜,物理清洗(水冲)没有多少效果,必须采用化学清洗剂清洗来恢复陶瓷膜的过滤性能。

4) 使用 0.5% D3-Ultra[®] 10 清洗剂和 0.2% D3-Ultra[®] 75 清洗剂对污染后的陶瓷膜先碱洗再酸洗,基本使膜通量恢复到污染前的数值,清洗效果好。

参考文献:

- [1] 周洁. 陶瓷膜技术及应用现状[J]. 现代陶瓷技术, 2004, (2): 35-38.
- [2] 幸松民, 王一璐. 有机硅合成工艺及产品应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000.
- [3] Lecomte Jean-Paul. 消泡剂对超滤膜的影响[J]. 食品与发酵工业, 2007, 33(5): 51-53.
- [4] 李春静, 卢义和, 宫素芝, 等. 聚醚改性聚硅氧烷消泡剂的合成及复配[J]. 河北化工, 2005, (5): 20-23.
- [5] Futaura O, Masco K, Kayos T. Organic wastewater treatment by activated sludge integrated type membrane separation[J]. Desalination, 1994, 98(1-3): 17-25.
- [6] 黄显怀, 霍守亮. 膜污染及其控制方法研究[J]. 安徽建筑工业学院学报, 2003, 11(1): 65-68.
- [7] Mulder M. 膜技术基本原理[M]. 第 3 版. 李琳, 译. 北京: 清华大学出版社, 1999.
- [8] 徐南平, 邢卫红, 赵宜江. 无机膜分离技术与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003, 133.
- [9] Bai R B, Leow H F. Microfiltration of activated sludge

wastewater—the effect of system operation parameters [J]. Sep Purif Technol, 2002, 29: 189.

[10] 张国俊, 刘忠洲. 膜过程中膜清洗技术研究进展[J]. 水处理技术, 2003, 29 (4): 187—190.

Antifoam pollution on ceramic membrane and regeneration

SONG Jishuang¹, ZHAO Min¹, MENG Xiangli²

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China; 2. Daiyu Chemicals (Zhengzhou) Co., Ltd, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: The ceramic membrane separation technique is one of the most advanced separation technologies, and it has been widely used in biological fermentation and other industrial processes. Such industrial processes usually involve mixing that will produce foam, but the foam have an adverse effect on production. Using antifoam to reduce foam is necessary. The purpose of this article is to study the fouling effect of various antifoams on ceramic membranes, and cleaning of the antifoam contaminated membranes. The results showed that PPG-4000 and Dow Corning 1410 caused the worst contamination. When the ceramic membranes were cleaned with 0.5% D3-Ultra® 10 and 0.2% D3-Ultra® 75 specialty chemicals, and flux was restored.

Key words: ceramic membrane; defoamer; membrane fouling; membrane cleaning

广 告 目 次

彩色广告

上海科琅膜科技有限公司	(封面)	厦门世达膜科技有限公司	(前插 17)
贵阳时代沃顿科技有限公司	(封二)	东大水业集团有限公司	(前插 18)
哈尔滨乐普实业发展中心	(封三)	深圳市立昇净水科技实业有限公司	(前插 19)
江苏久吾高科技股份有限公司	(封四)	蓝星环境工程有限公司	(前插 20)
北京碧水源膜科技有限公司	(前插 1)	蓝星环境工程有限公司	(前插 21)
天津森诺过滤技术有限公司	(前插 2)	山东招金膜天有限责任公司	(前插 22)
合肥世杰膜工程有限公司	(前插 3)	熊津化学	(前插 23)
合肥科佳高分子材料科技有限公司	(前插 4)	朗盛化学中国有限公司	(前插 24)
大连科纳科学技术开发有限责任公司	(前插 5)	河南博爱新开源制药股份有限公司	(前插 25)
河南大河水处理有限公司	(前插 6)	江苏凌海新材料科技有限公司	(前插 26)
南京慧城水处理设备有限公司	(前插 7)	国家海水及苦咸水利用产品	
宁波斯宾拿建嵘精密机械有限公司	(前插 8)	质量监督检验中心	(前插 27)
大连莱柯机械有限公司	(前插 9)	第十七届中国国际膜与水处理技术暨装备展览会	(前插 28)
科氏化工科技(无锡)有限公司		《膜科学与技术》杂志	(前插 29)
上海分公司	(前插 10)	上海斯纳普膜分离科技有限公司	(前插 30)
星达(泰州)膜科技有限公司	(前插 11)		
绵阳市聚合新材料有限公司	(前插 12)	黑白广告	
江苏九天高科技股份有限公司	(前插 13)	无锡市联合恒洲化工有限公司	(后插 1)
浙江美易膜科技有限公司	(前插 14)	上海信世展览服务有限公司	(后插 2)
江苏凯米膜科技股份有限公司	(前插 15)	朗盛化学中国有限公司	(后插 3)
安东帕(上海)商贸有限公司	(前插 16)		