

开发与应用

聚偏氟乙烯疏水微孔膜的脱氧性能研究

刺玲敏 邓成雨 周 叶 谭信佐 莫愿斌 卢彦越* 廖安平

(广西民族大学化学化工学院, 广西多糖材料与改性重点实验室培育基地,
广西高校化学与生物转化过程新技术重点实验室, 南宁 530006)

摘 要 采用真空膜蒸馏工艺及聚偏氟乙烯(PVDF)疏水微孔膜脱除水中溶解氧。本实验分别考察了真空度、温度、流速对溶解氧脱除率以及对膜通量的影响。结果表明:真空度越大、流速越高溶解氧的脱除效果越好,膜通量也越高。采用不同孔径的 PVDF 商品膜和自制的 PVDF 疏水微孔膜在最优工艺条件下即真空度为 0.1MPa,温度为 30℃,流速为 160L/h 进行脱氧实验,溶解氧最高脱除率可以达到 94.8%,自制膜与商品膜的脱除率相当。采用串联式 PVDF 膜组件进行水相脱氧,溶解氧的脱除效率高,脱除率可以达到 95%。

关键词 聚偏氟乙烯,真空膜蒸馏,溶解氧

Study on deoxidization performance of PVDF hydrophobic microporous membrane

La Lingmin Deng Chengyu Zhou Ye Tan Xinzuo Mo Yuanbin Lu Yanyue Liao Anping

(School of Chemistry and Chemical Engineering of Guangxi University for Nationalities,
Guangxi Key Laboratory Cultivation Base for Polysaccharide Materials and their Modification,
Key Laboratory of Chemical and Biological Transformation Process of Guangxi Higher Education
Institutes, Nanning 530006)

Abstract Vacuum membrane distillation process and polyvinylidene fluoride(PVDF) hydrophobic microporous membrane were used to remove dissolved oxygen in water. Experiments were conducted to examine the effects of vacuum, temperature, and flow rate on the rate of dissolved oxygen removal and on membrane flux. The results shown that the greater the vacuum degree and the higher the flow rate, the better the effect of dissolved oxygen removal and the higher the flux of the membrane. Different pore size PVDF commercial membrane and homemade PVDF membrane were used under the optimal process conditions. When the vacuum degree was 0.1MPa, temperature was 30℃ and flow rate was 160L/h, the dissolved oxygen removal rate was up to 94.8%, and the removal rate of self-made and commercial films was comparable. The tandem PVDF membrane module was used for deoxygenating the water phase. The removal efficiency of dissolved oxygen was high and the removal rate can reach 95%.

Key words polyvinylidene fluoride, vacuum membrane distillation, dissolved oxygen

溶解氧是指以分子形态溶解于水中的氧。脱氧水在工业生产中的应用越来越广泛。生物技术、半导体、食品、医药以及各种锅炉用水都需要进行水中溶解氧的去除。水中溶解氧的含量是考察水质的一个重要指标^[1-6]。目前工业上脱除水中溶解氧的方法有物理法和化学法。物理法主要有真空除氧、热力除氧和解析吹扫除氧。化学法主要有亚硫酸盐

法、联氨法和树脂还原法。传统的除氧方法都存在一些缺点,除氧效果并不是很好。因此需要新型的除氧技术来替代。

随着膜技术的发展,应用膜脱除水中的氧气越来越受到重视。国内外研究者对膜法除氧也进行了一些研究^[7-12]。Wang 等^[13]采用膜去除锅炉补给水中的溶解氧,证明膜法除氧是一种新型、有效的脱氧

基金项目:国家自然科学基金(21566007 和 21466008);广西科学研究与技术开发计划课题(桂科能 1598025-17);广西自然科学基金(2018GXNSFAA050025);中央引导地方科技发展专项(桂科 ZY18076005)

作者简介:刺玲敏(1992-),男,硕士研究生,主要研究方向为膜材料制备及膜分离技术。

联系人:卢彦越,男,博士,教授,主要研究方向为膜材料制备及膜分离技术。

方法。郭培丽等^[3]应用自制的聚偏氟乙烯(PVDF)中空纤维膜脱除水中的溶解氧取得了较好的应用效果。李婷^[14]制备了除氧效率高易工业化的除氧膜材料,都达到了很好的脱氧效果。利用膜分离技术脱除水中的溶解氧是一种新型的气液分离技术。应用膜法除氧有很多优点:除氧效率高;操作简单,运行成本低;不仅可以去除水中溶解氧而且也可以去除其他气体;该过程是在常温下操作,是一种低能耗的操作,有很好的经济效益。

本研究采用真空膜蒸馏工艺及 PVDF 疏水微孔膜脱除水中溶解氧。PVDF 是目前制备膜蒸馏用膜较为常用的有机膜材料,具有优异的物理化学稳定性和良好的机械性能。PVDF 膜表面能低,疏水性强。由于膜的疏水性,两侧溶液均不能透过膜,而气体可以通过膜孔透过,从而达到脱除水中溶解氧的目的。本实验利用溶解氧仪测定脱氧前后水中的溶解氧值,通过计算脱氧效率探讨了真空度、温度和流速对 PVDF 膜脱氧性能及水蒸汽膜通量的影响。

1 实验部分

1.1 材料与设备

膜组件:厦门绿珍膜科技有限公司;聚偏氟乙烯(PVDF)商品膜(孔径分别为 0.22 μm 、0.5 μm 和 1 μm),市售;PVDF 疏水微孔膜,自制。

磁力驱动驯化泵(ZC025 型),山东淄博市泵厂;循环式多用真空泵(SHB-Ⅲs 型),郑州长城科工贸有限公司;溶解氧测定仪(JPSJ-605 型),上海仪电科学仪器股份有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 真空膜蒸馏工艺

自行搭建的实验装置见图 1。用自吸泵将水从抽滤瓶中抽出,送入膜组件的一侧,在膜的另一侧抽真空,真空度由真空表测量,水流量的变化可以通过

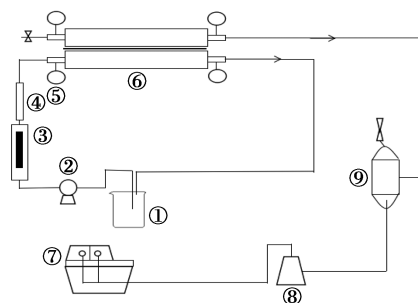


图 1 实验装置流程图

(1:水槽;2:循环泵;3:流量计;4:加热器;5:温度计;
6:膜组件;7:循环式多用真空泵;8:收集瓶;9:缓冲瓶)

流量计来调节,抽滤瓶中的水溶解氧的浓度由溶解氧测定仪测量。

1.2.2 溶解氧的脱除率计算方法

采用溶解氧的脱除率 f 来表征溶解氧的脱除效果,按式(1)计算。

$$f = (C_1 - C_2) / C_1 \quad (1)$$

式中, C_1 为初始时水中溶解氧的含量,mg/L; C_2 为计算时最终的溶解氧含量,mg/L。

膜脱氧传质过程:当含溶解氧水流经膜表面时,由于膜材料的疏水性,水不能透过膜孔。当膜的另一侧抽真空时,在膜两侧产生浓度梯度(氧分压差),在此推动力作用下,溶解在水中的氧就会沿着浓度减少的方向扩散至真空侧。

2 结果与讨论

2.1 真空度对 PVDF 膜脱氧性能的影响

在膜法脱除水中溶解氧的过程中,PVDF 膜两侧的氧气压力差是传质的推动力。由于水中溶解氧的气相分压在一定温度下可以视为恒定,因此可以通过调节真空侧的压力来调节膜两侧的氧气压力差。在水温为 30 $^{\circ}\text{C}$,流速为 120L/h,进水溶解氧含量为 8.00mg/L 的条件下,考察了不同真空度(0.02MPa、0.04MPa、0.06MPa、0.08MPa 和 0.1MPa)对膜组件中 PVDF 膜脱氧性能的影响,结果见图 2。

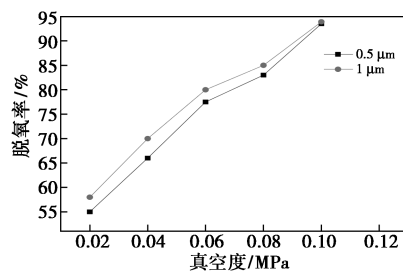


图 2 真空度对膜组件中 PVDF 膜脱氧性能的影响

由图 2 可见,在水温为 30 $^{\circ}\text{C}$,流速为 120L/h。不同孔径的 PVDF 膜真空度对脱氧率的影响显著。在 0.1MPa 时,0.5 μm 孔径的 PVDF 膜脱除溶解氧后,水中溶解氧含量为 0.52mg/L,脱氧率达到 93.5%。1 μm 孔径的 PVDF 膜脱除溶解氧后,水中溶解氧含量为 0.49mg/L,脱氧率达到 93.9%。

由图 2 还可知,当真空度由 0.04MPa 增加到 0.1MPa 时,水中溶解氧含量明显降低。更大的真空度导致氧分压增大,使得膜通量增加,加快了氧的脱除速率。根据亨利定律($C_n = K P_n$)可知,水中最

终的溶解氧含量与膜抽真空侧氧气的平衡压力成正比。因此,为了得到更大的传质推动力和更高效的除氧效率,真空膜蒸馏法除氧应该在一个尽量高的真空度下操作。

2.2 温度对 PVDF 膜脱氧性能和膜通量的影响

2.2.1 温度对 PVDF 膜脱氧性能的影响

在膜法脱除水中溶解氧的过程中,PVDF 膜两侧由温度差产生的蒸汽压差是传质推动力。因此可以通过调节温度来调节膜两侧的氧气压力差。在真空度为 0.1MPa,流速为 120L/h,进水溶解氧含量为 8.00mg/L 的条件下,考察温度(20℃、25℃、30℃、35℃、40℃和 45℃)对 PVDF 膜脱氧性能的影响,结果见图 3。

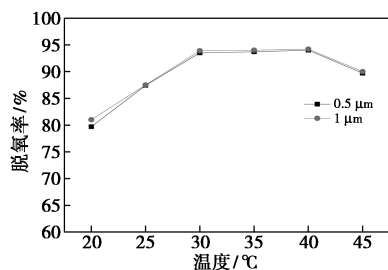


图 3 温度对 PVDF 膜脱氧性能的影响

由图 3 可见,在真空度为 0.1MPa,流速为 120L/h,温度对 PVDF 膜脱氧性能的影响较小。在温度为 40℃时,0.5μm 孔径的 PVDF 膜溶解氧脱除后含量达到 0.48mg/L。脱氧率达到 94%。1μm 孔径的 PVDF 膜溶解氧脱除后含量达到 0.46mg/L,脱氧率达到 94.2%。

由图 3 还可知,随着温度的升高溶解氧脱除后含量是先下降后上升。当温度达到 40℃时,脱氧率达到最高。在较高的温度下,无论是水还是氧气的渗透通量都增加,这是由于随着水温的提高,饱和蒸汽压也随之提高,膜两侧的推动力上升。由于在脱氧水中水含量比氧含量高很多,因此当温度升高时,水蒸汽的推动力很大,导致水的渗透通量增幅更加明显。大量的水蒸汽透过,使膜润湿,因此会对膜的分离效果造成严重影响。在达到 45℃时,脱氧率下降。

2.2.2 温度对 PVDF 膜通量的影响

选取 0.5μm 孔径的 PVDF 膜,剪取适合大小的膜放置于膜蒸馏装置上进行真空膜蒸馏(VMD)。称量氯化钠药品配制 1.5%的氯化钠溶液。在真空度为 0.1MPa,流速为 64L/h 的条件下,探讨温度对 PVDF 膜通量的影响,结果见表 1。

表 1 温度对 PVDF 膜通量的影响

温度/°C	50	60	70	80	90
膜通量/(kg·m ⁻² ·h ⁻¹)	13.36	22.45	45.71	63.82	65.47

由表 1 可知,随着温度的上升膜通量也逐渐增大,在 90℃时膜通量达到最大。随着温度的上升饱和蒸汽压也随之升高,在真空膜蒸馏过程中驱动力是由真空度和料液侧的水蒸汽压差所决定的。提高热侧的蒸汽分压,使两侧的蒸汽压差增大,从而使膜两侧驱动力增大,膜通量也提高。

2.3 流速对 PVDF 膜脱氧性能和膜通量的影响

在膜法脱除水中溶解氧的过程中,控制真空度为 0.1MPa,温度为 30℃,进水溶解氧含量为 8.00mg/L,考察流速(40L/h、80L/h、120L/h 和 160L/h)对 PVDF 膜脱氧性能的影响,结果见图 4。

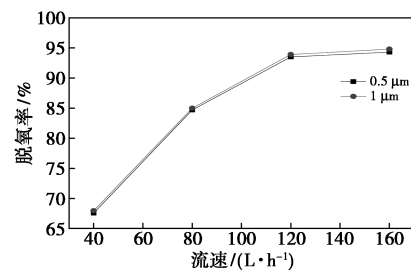


图 4 流速对 PVDF 膜脱氧性能的影响

选取 0.5μm 孔径的 PVDF 膜,剪取适合大小的膜放置于膜蒸馏装置上进行真空膜蒸馏。称量氯化钠药品配制 1.5%的氯化钠溶液,在真空度为 0.1MPa,温度为 70℃的条件下,PVDF 膜通量随流速的变化见表 2。

表 2 流速对 PVDF 膜通量的影响

热侧流速/(L·h ⁻¹)	40	80	120	160
膜通量/(kg·m ⁻² ·h ⁻¹)	44.82	46.72	54.51	56.76

由图 4 和表 1 可知,在真空度为 0.1MPa,温度为 30℃,流速对脱氧率影响显著。在流速为 160L/h 时,0.5μm 孔径的 PVDF 膜溶解氧含量达到 0.47mg/L,脱氧率达到 94.3%。1μm 孔径的 PVDF 膜溶解氧含量达到 0.42mg/L,脱氧率达到 94.8%。这是由于水的流速直接影响到 PVDF 膜表面的传质情况。当水流速较慢时,膜表面的液膜边界层相对较厚,液膜阻力较大,较高的水流速使得边界层厚度变小,减小了液膜阻力,从而促进了氧气和水的传质,渗透通量有所提高。另一方面水流速较大时浓差极化也会

降低,这也有利于渗透通量的提高。因此,可以通过提高水的流速来达到更高的除氧效率。但是在流速达到一定值的时候,导致膜组件压力增大,增加了膜孔被水润湿的可能性。所以流速在 160L/h 时除氧效果最佳。

膜通量随流速的增大而增大,这是因为,随着流速的增大,使膜表面流体的湍流程度增大,使得浓差极化效应减弱,从而使膜通量增大。

2.4 不同孔径的 PVDF 膜和自制膜的脱氧实验

在真空度为 0.1MPa,温度 30℃,流速为 160L/h,进水溶解氧含量为 8.00mg/L。对不同孔径的 PVDF 膜和自制膜进行膜脱氧实验,结果见表 3。

表 3 不同孔径的 PVDF 膜和自制膜的脱氧实验结果

膜的种类	溶解氧脱除前含量/ (mg·L ⁻¹)	溶解氧脱除后含量/ (mg·L ⁻¹)	脱氧率/ %
0.22μm 孔径的 PVDF 膜	8.00	0.66	91.8
0.5μm 孔径的 PVDF 膜	8.20	0.47	94.3
1μm 孔径的 PVDF 膜	8.10	0.42	94.8
0.05% 纳米 SiO ₂ +磷酸自制膜	7.99	0.45	94.4
0.1% 纳米 SiO ₂ +磷酸自制膜	7.99	0.51	93.6

2.5 串联式膜组件对脱氧性能的影响

采用两个膜组件串联进行膜法脱氧实验,装置图见图 5,实验温度为 30℃,流速 160L/h,压强为 0.1MPa,进水溶解氧含量为 8.00mg/L。

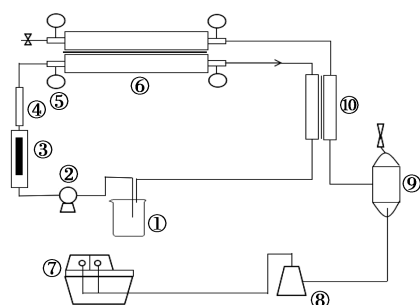


图 5 串联式膜组件实验装置流程图

(1:水槽;2:循环泵;3:流量计;4:加热器;5:温度计;6:膜组件 1;
7:循环式多用真空泵;8:收集瓶;9:缓冲瓶;10:膜组件 2)

应用串联式 PVDF 膜组件进行水相脱氧,将两个膜组件连接起来相当于增加了膜的有效长度,考察时间对 PVDF 膜溶解氧含量的影响,结果见图 6。

由图 6 可知,随着时间的延长,溶解氧含量越来越低,0.5μm 孔径的 PVDF 膜溶解氧含量最低达到 0.42mg/L,脱氧率达到 94.75%。1μm 孔径的

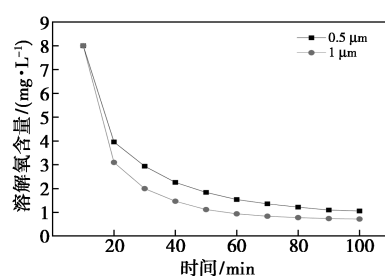


图 6 串联组件中不同膜孔径的 PVDF 膜溶解氧含量随时间的变化

PVDF 膜溶解氧含量最低达到 0.4mg/L,脱氧率达到 95%。串联式膜组件膜的有效长度增加,增加了循环水与膜的有效接触时间,从而使脱除率增大。同时脱氧效率比单个膜组件更快,脱氧效果更好。

3 结论

研究了膜蒸馏工艺真空度、温度和流速对水相溶解氧脱除率及膜通量的影响。研究结果表明真空膜蒸馏法能有效脱除水中的溶解氧。真空度越高,水的流速越大,溶解氧的脱除效果越明显。在真空度为 0.1MPa,温度 30℃,流速为 160L/h 时,0.5μm 孔径的 PVDF 膜脱氧率达到 94.3%,1μm 孔径的 PVDF 膜脱氧率达到 94.8%。采用不同孔径的 PVDF 膜和自制的 PVDF 疏水微孔膜在最优工艺条件下进行脱氧实验都达到了较好的脱氧率。采用串联式 PVDF 膜组件进行水相脱氧,脱氧效率更快,效果更好。真空膜蒸馏法脱气是一种行之有效的脱除水中气体的方法,今后在工业中将有广阔的应用前景。

参考文献

- [1] 董艳平.超滤膜在给水处理中的应用研究[D].郑州:郑州大学,2017.
- [2] 袁波.膜技术在给水处理中的应用[J].能源与环境,2015(1):73-74.
- [3] 郭培丽,陈华艳,吕晓龙,等.聚偏氟乙烯中空纤维膜的脱氧性能[J].膜科学与技术,2012,32(4):6-10.
- [4] 张六六,许春燕,沈志松等.中空纤维无泡供氧过程的传质性能研究[J].膜科学与技术,2004,24(5):16-21.
- [5] 常李静,刘丽英,丁忠伟,等.真空度对膜法溶解氧解吸过程传质性能的影响[J].膜科学与技术,2007,27(2):7-10.
- [6] 刘惠峰.膜接触器除氧性能试验研究及其传质分析[D].上海:上海交通大学,2007.
- [7] Peng Z G, Lee S H, Zhou T, et al. A study on pilot-scale degassing by polypropylene (PP) hollow fiber membrane contactors[J]. Desalination, 2008, 234(1): 316-322.

(下转第 223 页)