文章编号:1009-3486(2002)03-0036-05

# 螯合剂和表面活性剂在脱盐过程中对膜分离性能的影响<sup>①</sup>

# 叶 勇<sup>1</sup>, 王源升<sup>2</sup>, 朱金华<sup>1</sup>

(1. 海军工程大学 基础部, 湖北 武汉 430033; 2. 海军工程大学 训练部, 湖北 武汉 430033)

摘 要:选择聚砜膜、醋酸纤维素膜和聚乙烯醇复合膜对单组分盐溶液和分别加入了螯合剂、表面活性剂及两者共存时的混合溶液进行分离实验研究,对比了 3种膜对不同溶液的截盐性能和透水速度,分析了螯合剂 EDTA、表面活性剂 SDBS 以及两者共存条件下对 3种不同膜分离性能 的影响.
关键词: 膜分离;聚砜;醋酸纤维素;聚乙烯醇;复合膜;螯合剂;表面活性剂
中图分类号: TQ028.8 文献标识码: A

中、低放射性废水中有的含大量有机物(如络合剂、表面活性剂等)及多种金属离子(大多处于络合态),部分金属离子受到放射沾染而带有较强放射性,若直接排放会对环境造成严重污染.因此,采用一种能经济、有效地处理这类中、低放射性废水的方法,以得到可供回用或直接排放的水,具有十分重要的现实意义.传统的对中、低放射性废水的处理方法主要以蒸发法为主,存在去污因数低、建厂费用和运行费用高的缺点<sup>(1)</sup>.

以反渗透(RO)为基础的膜分离技术由于对废水中表面活性剂和放射性离子去除率高、能耗低以及 设备简单等突出优点,在处理此类含有机物的放射性废水方面具有广泛的应用前景<sup>(2)</sup>.近年来,美国、 日本、俄罗斯等国家在利用 RO 法处理中、低放射性废水方面作了大量的实验研究工作并已应用于生产 实践.在国内,80年代开始利用 RO 膜分离技术处理放射性废水的研究并取得了较大进展<sup>[3]</sup>,但目前尚 未见利用膜法分离处理含大量螯合剂、表面活性剂的中、低放射性废水的研究报道.本文采用国家海洋 局杭州水处理中心提供的3种不同类型的膜材料,对含螯合剂(EDTA)、表面活性剂(SDBS)的模拟非放 射性盐溶液进行反渗透膜分离实验和研究,探索螯合剂、表面活性剂在分离过程中对膜性能的影响,为 膜法处理含有机物放射性废水的实际应用提供依据.

# 1 实验及分析方法

#### 1.1 仪器与药品

DDS-307型电导率仪、DJS-1C型铂黑电极(上海雷磁仪器厂生产);聚砜膜、醋酸纤维素膜和聚乙烯 醇复合膜(国家海洋局杭州水处理中心提供);二氯化钴、分析纯(中国医药集团上海化学试剂公司);乙 二胺四乙酸二钠(EDTA)、分析纯(武汉市江北化学试剂厂);十二烷基苯磺酸钠(SDBS)、化学纯(中国 医药集团上海化学试剂公司);去离子水(自制).

#### 1.2 实验装置

采用国家海洋局杭州水处理中心生产的膜性能评价设备进行膜分离实验,实验流程如图 1 所示.平 膜实验装置为 3 个串联的小型不锈钢评价池,有效膜面积共 60 cm<sup>2</sup>.

① 收稿日期: 200+1+14; 修订日期: 2002-01-28 作者简介: 叶 勇(1977-), 男,硕士生.



图 1 膜性能试验流程图

### 1.3 分析测试方法

膜分离实验是在压力推动力作用下,测定膜对非放射性模拟溶液的脱盐性能和透水速度,以此得出 不同种类膜的分离性能以及溶液中螯合剂 EDTA、阴离子表面活性剂 SDBS 等成分对不同膜分离性能 的影响. 实验过程中测试条件依次为: 聚砜膜(记为 Mem A) 的操作压力为 0.4 Mpa, 醋酸纤维素膜(记 为 Mem B) 和聚乙烯醇复合膜(记为 Mem C)的操作压力为 2 Mpa; 料液温度 T = 28 ℃左右; 料液流速为 55 L/h; CoCl<sub>2</sub>溶液质量浓度为 500×10<sup>-6</sup>; 进料液 pH 值 6.0~7.0.

用电导仪测定溶液的电导率,按(1)式计算无机盐的脱除率 R:

$$R = (1 - \frac{L_1}{L_2}) \times 100\%$$
 (1)

式中: R 为脱盐率(%);  $L_1$ 为透过液电导率( $l_s$ / cm);  $L_2$ 为料液电导率( $l_s$ / cm).

用单位时间内通过单位膜面积的透过液量表示溶剂透过速度(或水通量)J,按(2)式计算得到.

$$J = \frac{V}{S \cdot t} \tag{2}$$

式中: V 是透过液的容积(mL); S 是膜的有效面积(cm<sup>2</sup>); t 是运行时间(h).

### 2 结果与讨论

### 2.1 3种膜的纯水透过特性

图 2 表示了不同压力下 3 种膜的纯水通量变化情况.

从图中可以看出,3种膜的纯水通量随操作压力的增加而上升,并且纯水通量与操作压力间呈线性关系.根据 Spiegler-Kedem 模型<sup>(4)</sup>:

$$J = L_{\rm p}(\Delta p - \sigma \Delta \pi) \tag{3}$$

式中: *J* 为溶剂的透过速度;  $L_p$  为溶剂透过系数;  $\Delta p$  为膜 面之间的压力差;  $\Delta \pi$  为渗透压;  $\sigma$  为膜的反射系数. 因纯水  $\Delta T = 0$ , 故上式可变为  $J = L_p \Delta p^{(5 \setminus 3)}$ . 根据通量与压力的 线性关系, 可得到方程(3)中的  $L_p$ 值(见表 1). 比较  $L_p$ 值, 可以看出 3 种膜的膜结构由疏到密依次为: Mem A < Mem C < Mem B.



图 2 3 种膜的纯水通量对比

表1 3种膜的纯水透过系数 L<sub>p</sub>值

	Mem A	Mem B	Mem C
$L_{\rm p}$ / ( mL• cm <sup>- 2</sup> • h <sup>- 1</sup> • ( MPa) <sup>- 1</sup> )	129.25	0.41	3.27

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

### 2.2 3种膜对单组分盐溶液的透过性能对比

针对废水溶液中含量较多的 Co、Fe、Ni 等成分,分别测试了 3 种膜对 500×10<sup>-6</sup>的 CoCl<sub>2</sub>纯溶液的 透过性能. 从表 2 可看出, 3 种膜的透水速度 J 由大到小依次为: Mem A> Mem C> Mem B, 这与 3 种膜 结构的疏密程度相一致. 而 3 种膜对盐溶液的截盐率 R 大小则依次为: Mem C> Mem B> Mem A, 这 反映出 3 种膜皮层结构致密性程度的差异. 从图中 3 种膜对应的 R 值可知 Mem A 为超滤膜,几乎不截 留无机离子; 而 Mem B 和 Mem C 同为截盐率较高的膜, Mem C 的透水速度却是 Mem B 的 6 倍, 说明复 合膜的膜结构对水分子的阻力更小. 因此, 3 种膜中 Mem C 对盐溶液的分离性能最好.

18 4	5 1T IX 1	COCI2/B/IXII	TVJ 60

	Mem A	Mem B	Mem C
R(%)	0. 68	88.33	96.36
$J/(mL \cdot cm^{-2} \cdot h^{-1})$	19.60	0.99	5.98

#### 2.3 螯合剂(EDTA)对3种不同膜分离性能的影响

图 3 和图 4 分别表示了 CoCl<sub>2</sub>溶液中加入过量的螯合剂 EDTA 后, 3 种膜对螯合溶液 *R* 和*J* 的变 化. 从图 3 可知, 螯合后 Mem A 对溶液的截盐率 *R* 比螯合前提高了 15 倍, 而 Mem B 和 Mem C 的截盐 率 *R* 也比螯合前分别提高了 2.6% 和 2.3%.导致 3 种膜的 *R* 共同提高的原因是螯合离子的尺寸效应 对膜的影响.溶液中的 Co<sup>2+</sup> 与 EDTA 螯合后, 生成了空间结构较庞大的螯合金属离子( $\Pi/CoY$ )<sup>2-</sup> 表 示), 其在透过渗透膜膜孔时所受膜的空间阻力明显较 Co<sup>2+</sup> 大, 因而 3 种膜的截盐率都比螯合前有了明 显提高. 而导致 Mem A 对螯合后溶液的 *R* 大大提高则是由于电荷排斥作用的结果. 因 Mem A 是非极 性疏水膜, 四周被 EDTA 的有机基团所包围的螯合离子[CoY]<sup>2-</sup> 较易吸附于非极性膜上, 使膜带负电 荷, 从而对其它[CoY]<sup>2-</sup> 向膜的渗透产生了同电荷排斥作用, 结果使膜的 *R* 得到大幅提高.



图 3 CoCl₂溶液在螯合前后 3 种膜 R 的对比

图 4 CoCl₂溶液在螯合前后 3 种膜 J 的对比

从图 4 显示的 3 种膜对螯合后溶液 J 的变化可看出, 螯合剂对具有不同表面物化特性的膜影响也 不同. Mem A 为非极性疏水膜, [CoY]<sup>2-</sup>吸附其上后使膜带一定量的负电荷, 增强了膜的极性, 使其亲 水性增强, 因而水通量 J 略有上升. Mem B 和 Mem C 同为极性亲水膜, 其对螯合后溶液的水通量 J 都 略有下降, 原因可能是[CoY]<sup>2-</sup> 的尺寸效应阻碍了水分子在膜内的顺利迁移所致.

#### 2.4 表面活性剂(SDBS)对 3种不同膜分离性能的影响

图 5 和图 6 分别表示了 CoCl<sub>2</sub>溶液中表面活性剂 SDBS 对 3 种膜截盐率 *R* 和水通量*J* 的影响. 从图 中可以看出, 随着溶液中 SDBS 浓度的增大, Mem A 对溶液的截盐率 *R* 逐渐上升, 水通量 *J* 逐渐下降. 因为 Mem A 是非极性膜, 表面活性离子的非极性碳氢链以色 散力与非极性膜面相吸引而依附于其 上<sup>[6]</sup>, 阻碍了溶液中的金属离子和水分子向膜的渗透, 使膜的 *R* 升高, *J* 下降.





머



图 5 CoCl<sub>2</sub>溶液中 SDBS 对 3 种不同膜 R 的影响

图 6 CoCl₂溶液中 SDBS 对 3 种不同膜 J 的影响 对于极性膜, 表面活性剂 SDBS 在溶液中对其吸附过程可能为: 当 SDBS 浓度较低时, 表面活性剂 以离子交换或离子对的形成方式在膜- 液界面上发生单分子吸附. 其带电荷端吸附于膜面而疏水的碳 氢链伸入溶液中; 当溶液中 SDBS 浓度增大到一定程度, 已被吸附的表面活性离子的碳氢链与溶液中表 面活性离子的碳氢链间相互作用产生疏水吸附,形成双分子层聚集体;其后表面活性离子的继续吸附受 到空间填充约束的限制逐渐变缓<sup>[6]</sup>.由此可对图 5、6 中所显示的 Mem B 和 Mem C 两种极性膜的 R 和 J 的变化作出解释, 即随着溶液中 SDBS 浓度的增加, 亲水性膜面上逐渐形成严密的疏水层, 使膜的 R 逐渐上升, J 逐渐下降. 从图 5 可看出, Mem C 在 SDBS 浓度超过 50 × 10<sup>-6</sup>后 R 出现了下降. 这是因为 复合膜 Mem C 的表皮层极性较强, 阴离子表面活性剂 SDBS 在其上的吸附也较强, 当溶液中 SDBS 的 浓度超过 50×10<sup>-6</sup>后, Mem C 表面上开始逐渐形成表面活性离子的双分子层聚集体, 使 Mem C 的水通 量大幅下降,导致膜的透过液中盐浓度升高,因而 M em C 的 R 出现下降.比较图 6 中 M em B 和 M em C 的 J 变化也可看出, SDBS 浓度超过 50 ×  $10^{-6}$ 后, Mem B 的 J 降低很少, Mem C 的 J 却大幅降低, 这也 说明表面活性剂 SDBS 对表面极性较强的膜吸附作用也较强. 因而可以更显著地影响膜的性能.

2.5 螯合剂和表面活性剂对3种不同膜分离性能的共同影响

当 CoCb溶液中同时加入过量的螯合剂 EDTA 和一定浓度的表面活性剂 SDBS 时,溶液中的 Co<sup>2+</sup> 会与过量的 EDTA 螯合生成大量螯合钴离子 $[C_0Y]^{2-}$ ,此时溶液变为含表面活性剂的  $C_0^{2+}$  – EDTA 螯 合溶液. 图 7 和图 8 分别表示了 CoCb的 EDTA 螯合溶液中表面活性剂 SDBS 的浓度对 3 种膜截盐率 R 和水通量 / 的影响



从图 7 可看出,随着螯合溶液中 SDBS 浓度的增大, 3 种膜的截盐率 *R* 都不断升高.这是因为溶液中的表面活性离子吸附于膜面后,使膜表面带部分负电荷,增强了膜对螯合离子[CoY]<sup>2-</sup>的电荷排斥作用,使膜的 R 升高.从图 8 可以看出,随着 SDBS 浓度的增大, 3 种膜对螯合溶液的水通量 *J* 开始时略微上升, 20×10<sup>-6</sup>以后逐渐下降.原因可解释为:当溶液中 SDBS 浓度较低(10×10<sup>-6</sup>~20×10<sup>-6</sup>)时,吸附于膜-液界面的表面活性剂<sup>[6]</sup>使膜附近的水分子层表面张力显著降低,渗透性增强,使 *J* 变大;随着 SDBS 浓度继续增大,更多的表面活性离子吸附于膜面,其疏水链以及空间效应阻碍了水分子顺利透过 膜,使 *J* 开始下降.

### 3 结 论

(1) 本文在膜分离实验中使用了 3 种不同种类的膜: 聚砜膜(M em A)、醋酸纤维素膜(M em B) 和聚 乙烯醇复合膜(M em C), 它们的膜结构由疏到密依次为:

 $M \ em \ A \ < \ M \ em \ B \ C \ < \ M \ em \ B$ 

结构最为疏松的 M em A 为超滤膜, 几乎不能截留无机离子; M em B 和 M em C 的膜结构较致密, 脱 盐率较高, 可用于反渗透处理含盐废水过程. M em C 表现出的高截盐率、高透水速度使其成为 3 种膜中 分离性能最好的膜.

(2) 盐溶液中加入螯合剂 EDTA 后,由于螯合离子的尺寸效应和电荷排斥作用,M em A、M em B、 M em C 3 种膜的截盐率 R 都得到提高.而螯合剂对 3 种膜的水通量 J 的影响因膜表面物化特性的不同 而有差异,非极性疏水膜对螯合后溶液的水通量 J 略有上升,而极性亲水膜的水通量 J 略有下降.

(3) 盐溶液中加入阴离子表面活性剂 SDBS 后,在一定的表面活性剂浓度范围内,3 种膜的截盐性 能都得到提高,而膜的透水速度逐渐下降,SDBS 超过某一浓度后,膜的透水速度开始大幅下降,导致截 盐性能开始降低.可见,表面活性剂 SDBS 对膜性能的影响有一最佳浓度,控制盐溶液中 SDBS 的浓度 在最佳浓度可使膜的分离性能达到最佳.

(4) 当盐溶液中同时存在螯合剂 EDTA 和表面活性剂 SDBS 时,它们各自对膜性能的影响被叠加 而使膜的分离性能得到更明显的改变. 随着螯合后溶液中 SDBS 浓度的增大,3 种膜的截盐率 R 进一步 提高,水通量 J 则逐渐下降. 同样,将螯合溶液中 SDBS 控制在适当浓度,可使膜的截盐性能和透水速度 同时保持在较高水平.

(5) 通过本文对含螯合剂 EDTA、表面活性剂 SDBS 的盐溶液进行 3 种不同膜的反渗透分离实验, 可得出这样的结论: 应用脱盐性能和透水性能都较好的聚乙烯醇复合膜(Mem C), 在适当的操作条件 下可成功处理含螯合剂 EDTA、表面活性剂 SDBS 的中、低放射性废水. 实验中 Mem C 对模拟废水溶液 的截盐率 *R* 达到 98.55%, 水通量 *J* 为 5.48 mL• cm<sup>-2</sup>• h<sup>-1</sup>.

#### 参考文献:

- [1] Amjad Z. 反渗透一膜技术•水化学和工业应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1999.
- [2] 王 湛. 膜分离技术基础 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2000.
- [3] 陆晓峰, 楼福乐, 毛伟钢, 等. 用反渗透处理放射性废水实验 [J]. 水处理技术, 1988, 14(3): 181-185.
- [4] Spieger K S, Kedem O. Thermodynamics of hyperfiltration: criteria for efficient membranes [J]. Desalination, 1966, 9 (1): 311-326.
- [5] 刘茉娥. 膜分离技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1998.
- [6] 徐燕莉. 表面活性剂的功能 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2000.

(下转第44页)

# 5 计算程序和计算结果讨论

按上述剖分方案, 编制数值计算程序, 计算得到了各剖分单元中心点处的磁化强度[*M*<sub>ni</sub>], n= *x*, *y*, *z*, *i* = 1, …, *N*. 由文献[2]所述方法, 可以得到某计算平面上潜艇船模的纵向感应磁性磁场的垂向分 量和横向感应磁性磁场的垂向分量. 计算结果用测试值校核, 平均相对误差分别为 10.5%和 13.7%. 垂 向感应磁性磁场由于缺少测试值, 未进行比较. 由此可见, 计算结果具有较高的计算精度, 在工程上具有 重要的参考价值.

#### 参考文献:

- [1] 翁行泰, 曹梅芬. 潜艇感应磁场的三维有限元法计算研究 [J]. 上海交通大学学报, 1994, 28(5): 69-76.
- [2] 郭成豹,何 明,周耀忠.积分方程法计算舰船感应磁场 [J].海军工程大学学报,2001,13(6):71-74.
- [3] 樊明武, 缪一心. 用于加速器及其输运系统磁铁设计的数值计算方法 [R]. 北京: 中国核情报中心, 1986.
- [4] 倪振群, 蔡雪祥, 翁行泰. 舰船主甲板模型感应磁场的计算 [J]. 上海交通大学学报, 1996, 30(7): 83-88.
- [5] 张忠龙. 舰船磁场计算与换算 [M]. 武汉: 海军工程学院, 1990.

## Research on the numerical calculation of submarine induced magnetic fields by integral equation method

GUO Cheng-bao<sup>1</sup>, LIU Da-ming<sup>1</sup>, ZHU Bao-cheng<sup>2</sup>

 $(\,1.\,Dept.$  of Electrical Eng., Naval Univ. of Engineering, Wuhan 430033, China;

2. Equipment Department of 92763 Naval Unit, Dalian 116041, China)

**Abstract:** The numerical calculation of submarine induced magnetic fields by integral equation method is described, and the part ring cylinder element is adopted. A formula of coupling coefficients is deduced, and a numerical calculating program is written for a type of submarines. Then, a good result has been obtained. **Key words:** ship; induced magnetic fields; integral equation method; numerical analysis

(上接第40页)

### Influence of chelant and surfactant on separation properties of membranes in desalination

YE Yong<sup>1</sup>, WANG Yuan-sheng<sup>2</sup>, ZHU Jin-hua<sup>1</sup>

(1. Dept. of Basic Courses, Naval Univ. of Engineering, Wuhan 430033, China; 2. Administrative Office of Training, Naval Univ. of Engineering, Wuhan 430033, China)

**Abstract:** Polysulfone membrane, cellulose acetate membrane and polyvinyl alcohol composite membrane are selected to perform separation experiments of single aqueous solution of salt and mixed solution of it with chelant, surfactant or both of them. The effects of chelant, surfactant and both of them on desalination ratio and permeation flux of three kinds of membranes are investigated.

**Key words:** membrane separation; polysulfone; cellulose acetate; polyvinyl alcohol; composite membrane; chelant; surfactant