

浅析环境科学中胶体分离的切向超滤技术

马骁轩^{1,2}, 冉 勇²

(1. 山东理工大学资源与环境工程学院, 山东 淄博 255049; 2. 中国科学院广州地球化学研究所, 广东 广州 510640)

摘要 结合研究应用实例, 简单介绍了近年来切向超滤技术的机理、滤膜的截流和吸附特性、超滤过程中胶体有机碳的回收率以及渗透行为, 该技术在环境科学的胶体有机碳分离方面的应用和存在的问题。利用珠江水系水体的胶体分离试验, 验证了切向超滤技术的渗透模型。

关键词 胶体; 切向超滤; 有机碳

中图分类号 X703.1 **文献标识码** A **文章编号** 1004-693X(2009)03-0057-04

Primary analysis of applying cross-flow ultrafiltration technique to separate colloid in environment science

MA Xiao-xuan^{1,2}, RAN Yong²

(1. School of Resource and Environment Engineering, Shandong University of Technology, Zibo 255049, China; 2. Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China)

Abstract Combined with practical application examples, the mechanism of the cross-flow ultrafiltration technique, the characteristics of retention and adsorption of the ultrafiltration membrane, and the recovery rate and penetration of colloidal organic carbon during the process of the ultrafiltration are briefly introduced in this paper. The application and existing problems of using the cross-flow ultrafiltration technique to separate colloidal organic carbon are also described. The filtration model of the cross-flow ultrafiltration technique was validated with the experiment of separating the colloid from the Pearl River water.

Key words colloid; cross-flow ultrafiltration; organic carbon

环境科学对水体的研究中, 把水体分成三相: 悬浮颗粒相, 颗粒直径大于 $0.45\ \mu\text{m}$; 真溶解相, 颗粒小于 $1\ \text{nm}$; 胶体相, 分子大小介于 $1\ \text{nm} \sim 0.45\ \mu\text{m}$ 。研究表明, 胶体在水环境中广泛存在^[1-2], 对水体环境中有机物、重金属以及放射性同位素的生物地球化学循环起着重要的作用^[3-9]。要想充分了解水体中胶体性质, 必须做好胶体分离工作, 常用的分离手段有超滤、离心、离心超滤、凝胶色谱、树脂吸附、渗析等; 再就是本文要提及的切向超滤技术, 它具有速度快、处理量大、胶体损失少以及装置简单易于清理维护等优点, 近年来受到广泛关注^[10-15]。

1 切向超滤胶体分离技术的机理

切向超滤系统核心部分是由滤膜相互重叠组成的滤堆, 该滤膜具有一定孔径, 用以分离不同颗粒大小的胶体。预先除去悬浮颗粒物的待分离水样以一定的压力沿滤膜的表面切向流过。这样, 绝大部分的水和真溶解态的物质可以透过滤膜堆从另一表面渗出, 成为渗透流, 而少量的水则携带颗粒大小大于滤膜孔径的胶体成分沿滤膜的切向流出, 成为回收流, 这样就达到了分离胶体和真溶解态物质的目的。相对于渗析、反渗透方法, 该方法不产生渗透压, 故可以在较低的压力条件下进行, 十分节省动力。

基金项目: 国家自然科学基金(40572174); 山东理工大学博士科研启动基金(2008KQ11)

作者简介: 马骁轩(1981—), 男, 山东淄博人, 讲师, 博士, 主要从事环境介质中污染物的含量分布和吸附机理等方面研究工作。E-mail:

2 超滤膜的截流和吸附特性

目前,切向超滤系统的超滤膜部分主要采用 2 种物质制作:①再生纤维素;②聚砜类树脂。这 2 种物质在进行超滤过程中都会对富含有机质的胶体具有一定吸附作用,从而造成胶体有机物的损失。在测定吸附、截留特性时,往往采用某种特定分子大小的有机物作为探针物质进行研究,如 3KD 以及 10KD 分子量的右旋糖酐。

可用表观截流系数 R_c 衡量滤膜截流大分子的效率^[16]:

$$R_c = 1 - \rho_u / \rho_r$$

式中: ρ_u 、 ρ_r 分别为渗透液和回收液中探针物质的质量浓度。

而探针物质超滤膜上的吸附损失可进行如下计算^[17]得到:

$$L = \frac{\rho_p V_p - \rho_u V_u - \rho_r V_r}{\rho_p V_p} \times 100\%$$

式中: L 为吸附损失率; ρ_p 为预滤液中探针物质的浓度; V_p 、 V_u 、 V_r 分别为预滤液、渗透液以及回收液的体积。

目前,市面上常见的切向超滤滤膜种类繁多,各自性能差异很大。Buesseler 等^[16]通过研究,比较了常见品牌超滤膜的有机质截流量从大到小顺序如下:Amicon、Filtron、Osmonics、Membrex。

在不同介质中滤膜对于作为探针物质的右旋糖酐的截流效率也不同,在淡水中的截流效率往往高于海水中的^[18]。而且越是小分子量的探针物质,标称的同等孔径的滤膜越难以有效截流之,此时应采取标称截流分子量小于该探针物质的实际分子量的滤膜,方能起到较好的截流效果。

而对于各种超滤膜对于胶体有机碳的吸附损失,Gustafsson 等^[19]也进行了对比,发现对于 1KD 的滤膜,Membrex 的吸附损失最少(约为 2%),Filtron 较大(22%~42%),而 Osmonics 的则很大(约 70%)。看来这与各品牌滤膜所采用的材料以及制作工艺有关。

2.1 胶体有机碳的回收率

在实际的切向超滤操作过程中,往往因为各种原因,引进一定的有机碳的污染。为了监测污染程度,可以用以下公式来进行有机碳的质量平衡计算^[20]:

$$R = \frac{(c_f - 1)\rho_{cu} + \rho_{cr}}{c_f \rho_{cp}} \times 100\%$$

式中: R 为胶体有机碳的回收率; c_f 为浓缩因子(切向超滤操作中极为重要的关键参数之一,下文将详

细提及); ρ_{cp} 、 ρ_{cu} 、 ρ_{cr} 为预滤液、渗透液和回收液的胶体有机碳质量浓度。

若 R 小于 100,则说明切向超滤操作中存在着胶体有机碳的损失;而 R 大于 100,说明存在污染,即引进了外来的有机物质,可能与超滤系统的预先清洗不彻底有关。

2.2 胶体有机碳的渗透行为

渗透模型现在已经普遍应用在分子量小于或等于超滤膜截流分子量的溶质在超滤过程中的渗透行为^[21-22]。

渗透系数为:

$$P_c = 1 - R_c = \rho_{cu} / \rho_{cr}$$

而

$$\rho_{cu} = P_c \rho'_{cu} (c_f)^{R_c}$$

上式两边取对数则有

$$\lg \rho_{cu} = (1 - P_c) \lg c_f + \lg (P_c \rho'_{cu})$$

其中: ρ'_{cu} 是预滤液中分子量小于超滤膜截流分子量的有机碳质量浓度; c_f 为浓缩因子。

本研究曾在 2004 年 6 月珠江正干广州段的白鹅潭进行了采样分析,采用 Millipore 公司生产的聚合亚砷醚制成 0.5 m² 的中型超滤膜堆,标称截流分子量为 8KD。在实验中让回收液不断流回预滤液储池使其不断混合。将实验中得到的超滤液浓度 ρ_{cu} 与浓缩因子 c_f 拟合后,发现 $\lg \rho_{cu}$ 与 $\lg c_f$ 之间具有显著的线性相关,如图 1 所示。

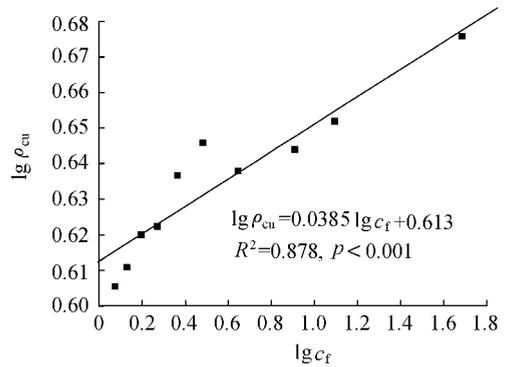


图 1 $\lg \rho_{cu}$ 与 $\lg c_f$ 的关系

在实际测量中,第 1 点超滤液中有机碳浓度超高,应该是由于系统污染所致,因此图 1 中将其忽略。其他测试点如图 1 所示:在起初的几个测量点上因为无论是能被截留的大分子还是能够渗漏的小分子浓度都比较低,因此绝大多数有机碳都沿超滤膜堆的切向返回了预滤液,随着浓缩因子逐渐增大,透过超滤膜的小分子有机碳逐渐增多,使得超滤液有机碳浓度增加,并在以后几个点上出现了线性相关。接着由于超滤液体积不断扩大,使得超滤液中的胶体有机碳浓度会出现一个降低,然后随超滤的不断进行,浓缩因子随着有机碳浓度的增大而增大,往后亦

具有良好的线性相关,但是斜率小于超滤前期的测量点。这与赵卫红等^[18]的研究结果相一致。

2.3 胶体有机碳浓度的计算

采用以下公式可进行胶体有机碳浓度的计算:

$$\rho_{\text{coc}} = \rho_{\text{cr}} - \rho_{\text{cu}}/c_f$$

该公式默认为超滤结束后预滤液中的胶体有机碳全部进入了回收液,而真溶解态的有机碳则平均地分布在回收液和超滤液中间,亦即在回收液和超滤液中真溶解态的有机碳浓度相等,当然这是理想状况下的切向超滤的结果。

3 切向超滤技术应用时存在的问题和争议

3.1 浓缩因子 c_f 的选择

目前就浓缩因子的选择存在2种截然相反的看法。以 Guo(郭劳动)等^[23]为代表的研究者认为,应该选用尽可能高的 c_f 值(>40),只有在高浓缩比之下,才能充分将低分子量的真溶解态有机物从浓缩液中除去,达到较好的分离效果。而 Dai 等^[24]则认为,随着 c_f 的增大(>5 时),会有相当部分已经被分离至回收液的大分子胶体在高压下突破超滤膜,重新进入超滤液,破坏超滤效果。而 Guo 等^[23]则认为,即使在高 c_f 值下,大颗粒胶体在超滤膜上的突破现象也并不显著,因此不予考虑。Choe 等^[25]也支持 Guo 等的观点。

但这只是他们各自以特定的探针分子所作的模拟试验中得到的结论,而实际的切向超滤效果与其具体的应用情况密切相关:使用不同的超滤膜,分离不同胶体类型、胶体浓度以及离子活度的水体时,所采取的最佳 c_f 值并不相同。

3.2 系统进口压力的选择

香港理工大学的 Zhang 等^[26]系统地总结了近20年来国内外对切向超滤系统“膜失效”问题的研究,提出了饼层理论。他认为由于含有胶体的水流经过滤膜时,会存在2种流动:法向的渗透流和切向的回收流。其中渗透流会使胶体在滤膜表面上堆积,形成浓差层。当系统进口压力小于某一临界压时,该层只是降低有效渗透压,却并不对超滤效果造成重大影响。当进口压大于该临界压力时,就会形成饼层,导致膜分离效果的丧失,而饼层一旦形成,其厚度会保持不变。

3.3 回流比的选择以及饼层的形成

通过调节回收液出口的压力,可以控制回收液和超滤液流量的比值,即回流比。大家一致认为,应当选用较大的回流比。因为回流比越大,胶体的渗漏损失就越小,胶体的回收率就越高。理论上,超滤系统交替的损失存在2种可能:①流体动力学效应,

例如浓差极化;②发生在大分子和超滤膜表面之间的化学作用,如吸附损失。实验表明,在3.4KD的PEG通过3KD的Pellicon2超滤膜堆时,随着回流比从1.2增大到8.6和79,胶体回收率分别为6.4%,80%以及93%。仅仅改变了一个物理因素,就导致了胶体回收率有如此显著的提高,说明此处存在的主要是流体动力学上的损失。实际上,系统存在一个“自清洗”过程:切向的胶体流不断地将附着在膜表面的胶体层洗去,阻止了饼层形成,而如果切向流/法向流小于某一值的话,就会有大量的胶体堆积在滤膜的表面形成饼层或进而吸附在膜表面^[27]。

4 切向超滤技术在环境科学中的应用

切向超滤技术是一种主要用于分离水体中胶体有机碳的分离技术,很多研究者利用这种新兴的胶体分离技术,在环境科学领域中做出了成果。

Liu 等^[28]以切向超滤法从藻类培养层和浅层海水中浓缩大于10KD的胶体,进行了脂质的分级和碳水化合物的定量。A&M大学的Choe等^[25]用切向超滤技术分离水体中微量存在的甲基汞,在实验中,他们发现当浓缩因子大于15时,大分子胶体的渗漏现象并不明显,而小于15时,小分子的保留却不容忽视,因此采用了高于15的浓缩因子作为操作参数,与郭劳动等人的研究结果一致。Morrison 等^[29]通过比较研究发现,淡水中的胶体对于元素和有机碳的分离影响较大。另外切向超滤,尤其是大拦截孔径的切向超滤法比相同拦截范围的连续流的分离效果要好。而Bowen等^[30]则以Fortran语言编制了专用软件,以渗透压、扩散系数以及分子黏度3个参数来预测切向超滤法分离胶体的效率;Yiantisios等^[31]发现,稳定的、均一的胶体能使膜失效现象降到最低,因此须加强切向超滤分离前的预处理工作。Massoud等^[32]用切向超滤-生物降解技术处理垃圾场的淋溶液,对总有机碳的生物降解去除收到了良好的效果。Katherine等^[33]对密西西比河中的溶解态有机磷进行了研究,通过切向超滤技术,他们发现大分子量的有机磷在总有机磷中只占据了不到5%的份额,说明密西西比河流域中有机磷的快速降解循环,并进而影响到水体的无机氮/磷比,从而对浮游生物的生长产生影响。赵卫红等^[34]应用切向超滤技术分离海洋微藻产生的不同粒级溶解有机物,并通过其三维荧光光谱发现赤潮异湾藻产生的类蛋白荧光物质随着粒径的增大极性减弱。

孙小静等^[35]研究了太湖蓝藻的死亡过程,应用切向超滤技术检测水样中各种形态的氮、磷及有机碳浓度,结果显示,蓝藻的死亡分解会释放出大量的

胶体态和颗粒态营养盐,并总结出了水华蓝藻死亡分解过程释放营养盐的概念模型。

张战平等^[36]应用切向超滤技术研究太湖水体,发现太湖表层水体中胶体态有机碳的浓度随风浪的增大而减小,可能是风浪增大后表层水体中浮游生物减少所致,而且太湖水体胶体态有机碳的浓度和叶绿素浓度呈显著正相关,表明浮游植物的生命活动是太湖水体胶体态有机碳的重要来源^[37]。

Guo等^[38]用切向超滤法分离海水中的胶体,分成2个级分:一个是介于0.2 μm 到10KD分子量的,另一个是0.2 μm 到1KD的。发现平均10%的表观溶解态钍同位素存在于10KD到0.2 μm 的胶体级分中,而50%存在于1KD到0.2 μm 之间的胶体中。由于钍同位素在真溶解相、颗粒相和交替相之间的分布于有机质十分相似,故可将其作为天然有机物循环分布的示踪物质。由钍/铀比例推导出了海洋水体中有机物的存在时间很短,说明海水中有机物质的反应是十分活跃的。

总之,作为一种新兴、有效的胶体分离工具,切向超滤技术正在日渐广泛地应用着,关于其机理、特点及工作参数的研究也在不断进行,其应用范围遍及化工、医药、食品卫生等多个方面,近年来又在环境科学的研究中崭露头角,相信在解决了其目前存在的几个主要问题后,会得到进一步的应用。

参考文献:

[1] WELLS M L, GOLDBERG B D. Occurrence of small colloids in sea water[J]. *Nature*, 1991, 353: 343-344.

[2] WELLS M L, GOLDBERG B D. Marine submicron particles [J]. *Marine Chemistry*, 1992, 40: 5-18.

[3] BENNER R, PAKULSKI J D, MACARTHY M, et al. Bulk chemical characteristics of dissolved organic matter in the ocean [J]. *Science*, 1992, 255: 1561.

[4] BENNER R, BOPALAH B, BLACK B, et al. Abundance, size distribution, and stable carbon and nitrogen compositions of marine organic matter isolated by tangential-flow ultrafiltration [J]. *Mar Chem*, 1997, 57: 243.

[5] DAI M H, MARTIN J M, CAUWET G. The significant role of colloids in the transport and transformation of organic carbon and associated trace metals (Cd, Cu and Ni) in the Rhone Delta (France) [J]. *Marine Chemistry*, 1995, 51: 159.

[6] GREENAMOYER J M, MORAN S B. Evaluation of an Osmonics Spiral-wound cross-flow filtration system for sub- μm sampling of Cd, Cu and Ni in seawater [J]. *Marine Chemistry*, 1996, 55: 153.

[7] GUSTAFSSON O, GSCHWEND P M. Aquatic colloids: concepts, definitions, and current challenges [J]. *Limnol Oceanography*, 1997, 42(3): 519.

[8] MORAN S B, BUESSELER K O. Short residence time of colloids in the upper ocean estimated from U238-Th234 disequilibrium [J]. *Nature*, 1992, 359: 221.

[9] WHITEHOUSE B G, MACDONALD R W, ISEKI K, et al. Organic carbon and colloids in the Mackenzie River and Beaufort Sea [J]. *Marine Chemistry*, 1989, 26: 371.

[10] 赵卫红. 海洋胶体研究的新进展 [J]. *海洋与湖沼*, 2000, 31(2): 221.

[11] WHITEHOUSE B G, YEATS P A, STRAIN P M. Cross-flow filtration of colloids from aquatic environment [J]. *Limnol Oceanography*, 1990, 35(6): 1368.

[12] MORAN S B. The application of cross-flow filtration to the collection of colloids and their associated metals in seawater. In: *Marine particles: analysis and characterization* [J]. *Geophysical Monography*, 1991, 63: 275.

[13] AMON R M W, BENNER R. Rapid cycling of high-molecular-weight dissolved organic matters in the ocean [J]. *Nature*, 1994, 369: 549.

[14] GUO L D, COLEMAN Jr C H, SANTSCHI P H. The distribution of colloidal and dissolved organic carbon in the Gulf of Mexico [J]. *Marine Chemistry*, 1994, 45: 105-119.

[15] NIVEN S E H, KEPKAY P E, BORAIE A. Colloidal organic carbon and colloidal Th-234 dynamics during a coastal phytoplankton bloom [J]. *Deep sea Research*, 1995, 42: 257.

[16] BUESSELER K O, BAUER J, CHEN R, et al. An intercomparison of cross-flow filtration techniques used for sampling marine colloids: overview and organic carbon results [J]. *Marine Chemistry*, 1996, 55: 1.

[17] 陈敏, 郭劳动. 错流超滤技术在海水胶体态钍、钍、镭同位素和有机碳研究中的应用 [J]. *海洋学报*, 2000, 22(5): 51.

[18] 赵卫红, 崔鑫, 王江涛. 切向超滤技术分离海洋胶体有机碳性能的研究 [J]. *自然科学进展*, 2004(12): 1447-1451.

[19] GUSTAFSSON O, BUESSELER K O, GSCHWEND P M. On the integrity of cross-flow filtration for collecting marine organic colloid [J]. *Marine Chemistry*, 1996, 55: 93.

[20] MARTIN J M, DAI M H, CAUWET G. Significance of colloids in the biogeochemical cycling of organic carbon and trace metals in Venice Lagoon (Italy) [J]. *Limnol Oceanography*, 1995, 40: 119.

[21] LOGAN B, JIANG Q. Molecular size distributions of dissolved organic matter [J]. *Journal of Environmental Engineering*, 1990, 116: 1064.

[22] KILDUFF J, WEBER W J. Transport and separation of Organic macromolecules in ultrafiltration processes [J]. *Environmental Science & Technology*, 1992, 26: 569.

[23] GUO Lao-dong, WEN Liang-saw Wen, TANG De-gui, et al. Re-examination of cross-flow ultrafiltration for sampling aquatic colloids: evidence from molecular probe [J]. *Marine Chemistry*, 2000, 69: 75-90.

(下转第65页)

再生水水质的比较全面的综合研究结果。利用再生水是北京市整体水资源配置计划中的重要一环,再生水景观水体的富营养化问题是再生水利用的障碍之一。根据再生水的实际水质情况,在研究再生水景观水体富营养化问题时,不但要考虑 N、P 营养盐,还要从微量元素以及其他环境条件多方面去综合研究。而通过采取对再生水景观水域各监测断面进行藻类潜伏期的定时监测,结合相关条件下某种微量元素的 AGP(藻类增长潜力)实验,可以得出该水域该微量元素对藻类生长的影响,从而为水华的防控提供相应的参考依据,以更好地保障再生水用于景观水体的安全性。

参考文献:

[1] 李春丽,周律. 再生水景观功能保障系统的试验研究[J]. 给水排水, 2005, 31(8): 6-9.
 [2] BOYER G L, BRAND L E. Trace elements and harmful algal

blooms [C]//ANDERSON D M, CEMBELLA A D, HALLEGRAEFF G M. Physiological Ecology of Harmful Algal Blooms. Berlin: Springer Verlag, 1998: 489-508.

[3] FISHER N S. On the reactivity of metals for marine phytoplankton[J]. Limnol Oceanogr, 1986, 31: 443-449.
 [4] RICE H V, LEIGHTY D A, MCLEOD G C. The effects of some trace metals on marine phytoplankton[J]. Crit Rev Microbiol, 1973(3): 27-49.
 [5] 郑建军,钟成华,邓春光. 试论水华的定义[J]. 水资源保护, 2006, 22(5): 45-47.
 [6] DAVIS T A, VOLESKY B, MUCCT A. A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae[J]. Water Research, 2003, 37: 4311-4330.
 [7] 周银环,刘东超. 4种微量金属元素对绿色巴夫藻生长、叶绿素 a 及大小的影响[J]. 湛江海洋大学学报, 2003, 23(1): 22-28.
 [8] 张铁明,杜桂森. 锌对 2 种淡水浮游藻类增殖的影响[J]. 西北植物学报, 2006, 26(8): 1722-1726.

(收稿日期: 2008-12-19 编辑: 徐娟)

(上接第 60 页)

[24] DAI M H, BUESSELER K O, PAUL R. Evaluation of two cross-flow ultrafiltration membranes for isolation marine organic colloid[J]. Marine Chemistry, 1998, 62: 117-136.
 [25] CHOE Key-young, GARY A G. Isolation of colloidal monomethyl mercury in natural waters using cross-flow ultrafiltration techniques[J]. Marine Chemistry, 2001, 76: 305-318.
 [26] ZHANG Miao-miao, SONG Lian-fa. Mechanisms and parameters affecting flux decline in cross-flow microfiltration and ultrafiltration of colloids[J]. Environmental Science & Technology, 2000, 34(17): 3767-3773.
 [27] GUO Lao-dong, SANTSCHE P H. A critical evaluation of the cross-flow ultrafiltration technique for sampling colloidal organic carbon in seawater[J]. Marine Chemistry, 1996, 55: 113-127.
 [28] LIU Qing-jun, PARRISH C C, ROBERT H. Lipid class and carbohydrate concentrations in marine colloids[J]. Marine Chemistry, 1998, 60: 177-188.
 [29] MORRISON M A, GABOURY B. Investigation of conventional membrane and tangential flow ultrafiltration artifacts and their application to the characterization of freshwater colloids[J]. Environmental Science & Technology, 2004, 38: 6817-6823.
 [30] BOWEN W R, WILLIAMS P M. Prediction of the rate of cross-flow ultrafiltration of colloids with concentration-dependent diffusion coefficient and viscosity theory and experiment[J].

Chemical Engineering Science, 2001, 56: 3083-3099.

[31] YIANTSIOS S G, KARABELAS A J. The effect of colloid stability on membrane fouling[J]. Desalination, 1998, 118: 143-152.
 [32] MASSOUD P, VARADARAJAN R, BADRIYHA B N. Hybrid membrane filtration process for leachate treatment[J]. Water Research, 1996, 30(30): 2691-2706.
 [33] KATHERINE R R, RODNEY T P. Dissolved organic phosphorus in the Mississippi River plume during spring and fall 2002[J]. Marine Chemistry, 2006, 102: 170-179.
 [34] 赵卫红,王江涛,崔鑫,等. 海洋微藻产生的不同粒径溶解有机物质的三维荧光光谱[J]. 高技术通讯, 2007, 17(1): 88-93.
 [35] 孙小静,秦伯强,朱广伟,等. 蓝藻死亡分解过程中胶体态磷、氮、有机碳的释放[J]. 中国环境科学, 2007, 27(3): 341-345.
 [36] 张战平,孙小静,楼章华,等. 太湖春季水体中胶体有机碳含量及其影响因素分析[J]. 中国环境科学, 2006, 26(2): 166-170.
 [37] 张战平,朱广伟,孙小静,等. 太湖典型湖区中胶体有机碳浓度的时空变化[J]. 环境科学学报, 2008, 28(8): 1668-1673.
 [38] GUO Lao-dong, SANTSCHE P H, BASKARAN M. Interactions of thorium isotopes with colloidal organic matter in oceanic environment[J]. Colloid Surface, 1997, 120: 255-271.

(收稿日期: 2008-09-08 编辑: 高渭文)