

双膜法处理化工废水过程中的反渗透膜污染分析

周映存 宋卢迪 潘易宇

杭州水处理技术研究开发中心有限公司 浙江 杭州 310012

摘要: 本文针对化工废水零排放工艺中反渗透膜系统面临的有机-无机协同污染难题, 构建了一种融合扩展Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek (XDLVO) 理论与灰箱模型的污染预测及控制方法。研究建立了包含路易斯酸碱作用能的界面热力学方程, 揭示了双膜法预处理对微观界面能的调控机制; 同时建立了考虑非牛顿流体特性的改进Hermia-阻力串联动力学模型, 并通过灰箱算法修正浓差极化模量。实验结果表明, 超滤预处理将膜面总作用能由负值(吸引)逆转为正值(排斥), 显著降低了滤饼层阻力; 灰箱模型在复杂工况下对通量衰减的预测精度较高。该研究为化工中高盐有机废水处理系统的抗污染设计提供了量化的理论依据。

关键词: 双膜法; 反渗透膜污染; 化工废水

引言

双膜法处理化工废水通常指采用超滤(Ultrafiltration, UF)作为预处理, 反渗透(Reverse Osmosis, RO)作为深度脱盐的核心组合工艺^[1]。化工行业向近零排放转型迫使RO系统在极限工况运行, 高浓缩环境诱发有机-无机复合污染, 导致通量衰减并制约稳定性。现有黑箱模型缺乏物理可解释性, 且单一DLVO理论忽略关键的疏水水合作用, 难以揭示复杂的界面吸附机理。针对上述缺口, 本文引入XDLVO理论解析微观热力学行为, 构建“机理+数据”双驱动的灰箱模型。研究通过双膜法实验验证预处理对界面能的调控机制, 旨在解决非理想工况下污染量化预测难题, 为系统精准运维提供技术支撑。

1 基于多相流与界面热力学的灰箱污染预测技术构建

1.1 修正非牛顿流体粘度效应的阻力串联动力学模型

在双膜法系统中, 随着RO回收率的提升, 浓水侧溶解性有机物浓度急剧升高, 流体表现出非牛顿流体特征。传统的Hermia模型在描述滤饼过滤阶段时, 往往忽略了高粘度边界层对剪切力的削弱作用。引入粘度修正因子 η , 对经典的阻力串联模型进行改进, 以描述从中间堵塞向滤饼层过滤转变的动力学过程。通量衰减不仅取决于膜固有阻力, 更受控于动态增长的污染层阻力^[2]。根据达西定律与Hermia堵塞定律的耦合关系, 建立修正后的动力学方程如式(1)所示:

$$\frac{dJ}{dt} = -K_c (J - J_{ss}) J^2 \cdot \eta^{-1} \quad (1)$$

式中: J 为瞬时膜通量 ($L/(m^2 \cdot h)$); t 为运行时间 (h); K_c 为滤饼过滤系数 (h/m^2); J_{ss} 为稳态通量 ($L/(m^2 \cdot h)$); η 为无量纲粘度修正因子, 与进水有机负荷相关。

根据式(1), 当流体粘度因浓缩而增加时, η 增大, 导致通量衰减速率发生非线性变化。该方程构成了灰箱模型的物理机理基座, 用于描述宏观层面污染阻力的累积趋势。

1.2 基于XDLVO理论的膜-污染物界面自由能解析

宏观阻力的形成源于微观粒子的沉积, 而沉积的初始驱动力取决于膜与污染物之间的界面相互作用能。传统DLVO理论无法解释化工废水中大量疏水性有机物的严重污染现象。XDLVO理论引入路易斯酸碱作用能, 能够精准量化疏水相互作用及水合力。将总界面相互作用能分解为范德华作用能、双电层作用能以及路易斯酸碱作用能三部分^[3]。界面自由能的极性与大小直接决定了污染物是倾向于吸附(吸引)还是被流体带走(排斥)。总界面作用能计算模型如式(2)所示:

$$\Delta G^{TOT} = \Delta G^{LW} + \Delta G^{EL} + \Delta G^{AB} \quad (2)$$

式中: ΔG^{TOT} 为总界面相互作用能 (kT); ΔG^{LW} 为范德华作用能 (kT); ΔG^{EL} 为静电双电层作用能 (kT); ΔG^{AB} 为路易斯酸碱作用能 (kT)。

根据式(2), 在化工废水体系中, ΔG^{AB} 往往占据主导地位。通过测定接触角等表面参数, 可计算出各分项能量。若 ΔG^{TOT} 为负值, 表明界面间存在净吸引力, 污染极易发生; 若为正值, 则存在能垒, 污染受到抑制。这为评估预处理工艺改变膜面性质的有效性提供了热力学判据。

1.3 考虑有机凝胶层特性的动态压缩模型

化工废水中的有机物在RO膜表面沉积后, 会在操作压力下形成可压缩的凝胶层。该滤饼层的比阻并非由常数决定, 而是随跨膜压差的升高呈指数增长, 导致渗透率急剧下降。为了消除物理模型中将滤饼层视为刚性多

孔介质带来的误差，建立考虑压缩性的比阻演化方程如式(3)所示：

$$\alpha_c = \alpha_0 \left(1 + \frac{\Delta P}{P_a}\right)^n \quad (3)$$

式中： α_c 为操作压力下的滤饼比阻(m/kg)； α_0 为零压下的初始比阻(m/kg)； ΔP 为跨膜压差(Pa)； P_a 为参考压力(Pa)； n 为滤饼压缩指数(无量纲)。

根据式(3)，压缩指数 n 反映了污染层的致密化倾向。高有机负荷下形成的凝胶层 n 值较大，意味着微小的压力提升也会导致阻力显著增加，这是物理模型必须考虑的关键非线性特征。

1.4 融合机理先验与残差修正的灰箱模型架构

尽管上述机理模型涵盖了流变、热力学与结构力学特性，但在实际运行中，浓差极化模量受流道几何形状及间隔网影响难以精确解析。为了提高预测精度，构建灰箱模型架构如图1所示。

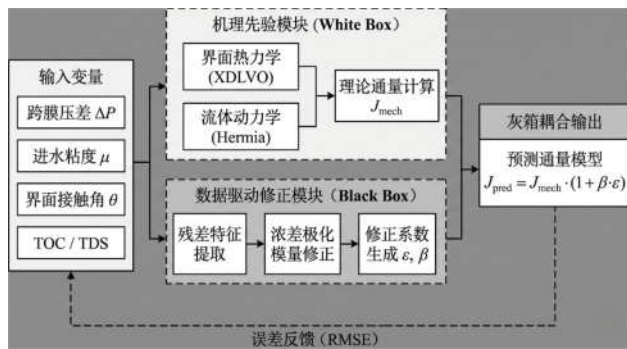


图1 灰箱模型架构示意图

该架构以式(1)至式(3)计算的理论通量衰减曲线作为先验知识(白箱部分)，利用数据驱动算法捕捉实际通量与理论值的残差，动态修正浓差极化模量与滤饼生长系数(黑箱部分)^[4]。最终的预测模型如式(4)所示：

$$J_{pred} = J_{mech} \cdot (1 + \beta \cdot \epsilon) \quad (4)$$

式中： J_{pred} 为灰箱模型预测通量(L/(m²·h))； J_{mech} 为基于机理模型计算的理论通量(L/(m²·h))； β 为修正增益系数； ϵ 为基于实时运行数据的残差反馈项。

根据式(4)，模型既保留了物理方程的可解释性，

又具备了应对复杂工况波动的自适应能力，实现了对膜污染全过程的精准描述。

2 双膜系统抗污染效能的实验验证

2.1 实验方案设计

模拟化工废水组分与双膜错流过滤装置设置

实验配制模拟化工高盐有机废水，以保证组分的可控性与重复性。基质包含30mg/L腐殖酸(HA)和20mg/L牛血清白蛋白(BSA)代表有机污染物；添加NaCl与CaCl₂调节总溶解固体(TDS)至5000mg/L，其中Ca²⁺浓度为200mg/L以模拟结垢离子。实验装置采用板式错流过滤系统，运行压力恒定为1.5MPa，错流流速控制在0.2m/s，温度保持在25±1℃。设置两组对照路径：路径A为模拟废水直接进入RO单元(直接RO)；路径B为模拟废水经截留分子量为100kDa的UF膜预处理后进入RO单元(UF-RO)。

2.2 模型有效性验证与机理分析

2.2.1 预处理前后界面作用能逆转与阻力分布特征分析

不同工艺条件下的界面热力学参数及最终阻力分布如表1所示。直接RO工艺中，总界面相互作用能 ΔG^{TOT} 测定为-7.5kJ。负值表明膜表面与污染物之间存在强烈的净吸引力，这一现象主要由高达-3.8kJ的路易斯酸碱作用能 ΔG^{AB} 主导。化工废水中的疏水性有机物在亲水性较差的RO膜表面产生了强烈的疏水吸附作用，导致污染物快速沉积并形成致密结构。这种热力学亲和性直接反映在阻力指标上，直接RO组的滤饼层阻力 R_c 达到 $5.86 \times 10^{13} m^{-1}$ 。

相比之下，UF-RO工艺中 ΔG^{AB} 逆转为+4.5kJ，推动 ΔG^{TOT} 转变为+1.2kJ。如表1数据所示，界面能由负转正意味着膜表面形成了抗污染的水合能垒，有效克服了范德华力(-3.9kJ)的吸引作用，阻碍了污染物的初始沉积。热力学性质的改变显著降低了污染负荷，使滤饼层阻力 R_c 降至 $1.50 \times 10^{13} m^{-1}$ ，降幅达74.4%。同时，由于进水粘度与颗粒浓度的降低，浓差极化阻力 R_{cp} 也由 $2.15 \times 10^{13} m^{-1}$ 降低至 $0.95 \times 10^{13} m^{-1}$ 。表1数据证实，双膜法抗污染的核心机制在于通过预处理逆转界面作用能极性，从而从微观热力学层面抑制了高阻力污染层的形成。

表1 不同预处理工艺下的界面热力学参数与阻力分布

工艺组别	$\Delta G^{LW}(kJ)$	$\Delta G^{EL}(kJ)$	$\Delta G^{AB}(kJ)$	$\Delta G^{TOT}(kJ)$	滤饼层阻力 $R_c(10^{13} m^{-1})$	浓差极化阻力 $R_{cp}(10^{13} m^{-1})$
RO	-4.2	+0.5	-3.8	-7.5	5.86	2.15
UF-RO	-3.9	+0.6	+4.5	+1.2	1.50	0.95

2.2.2 灰箱模型在复杂工况下的通量预测精度评估

为了验证模型对化工废水复杂流变特性的适应能

力，对比了传统单一机理模型与本文构建的灰箱模型在不同工况下的预测性能，结果如表2所示。在直接RO工况

下, 由于严重的膜污染导致流场紊乱, 单一机理模型的预测能力受到限制, 均方根误差 (RMSE) 高达12.6%, 决定系数 R^2 仅为0.82。这表明在极端污染条件下, 理想物理方程难以捕捉非线性的通量衰减特征。

表2 不同模型在直接RO与UF-RO工况下的预测性能对比

工艺组别	模型类型	均方根误差 RMSE(%)	决定系数 R^2
RO	单一机理模型	12.6	0.82
	灰箱模型(本文)	8.4	0.91
UF-RO	单一机理模型	6.5	0.93
	灰箱模型(本文)	4.1	0.98

引入数据驱动修正的灰箱模型后, 直接RO工况下的RMSE大幅降低至8.4%, R^2 提升至0.91。如表2所示, 在工况更为稳定的UF-RO系统中, 灰箱模型的优势进一步体现, RMSE仅为4.1%, R^2 高达0.98。这一结果表明, 灰箱模型中的残差补偿机制成功修正了浓差极化模量在非理想条件下的偏差。无论是在高污染阻力 (直接RO) 还是低污染阻力 (UF-RO) 路径下, 灰箱模型均表现出更优的拟合精度, 验证了该技术方案在量化分析与趋势预测方面的鲁棒性。

3 结论

本文建立了融合XDLVO理论与灰箱算法的膜污染分析体系, 揭示了预处理调控界面热力学性质以抑制污染的微观机理。研究攻克了复杂化工基质中通量预测失真的难题, 实现了从“经验运维”向“机理量化控制”的范式转变, 为双膜法工艺优化提供了关键理论支撑。未来应进一步结合在线智能感知技术, 开发自适应抗污染

决策系统, 推动化工废水零排放技术向智能化、精准化方向发展。

4 结语句

从行业应用视角来看, 研究成果直击工业实际痛点, 通过逆界面作用能抑制污染的核心结论, 可直接指导化工高盐有机废水处理装置的优化改造, 有效降低膜运行成本、延长膜使用寿命; 而“机理+数据”双驱动的灰箱模型, 为后续智能运维系统的开发奠定了关键基础。尽管在复杂实际废水适配、动态工况响应、低成本工艺整合等方面仍有拓展空间。

展望未来, 随着在线监测技术、人工智能算法与膜分离技术的深度融合, 该研究成果有望进一步升级为“实时监测-精准预测-智能调控”的闭环系统, 在煤化工、石油化工、制药化工等细分领域实现规模化应用。

参考文献

- [1]李杰. 化工污水双膜法深度处理工艺优化研究[J]. 山西化工, 2025, 45(8): 263-265.
- [2]徐学池, 张洋, 岳中秋, 朱春游. 超滤和反渗透双膜法的化工废水中水回用研究[J]. 再生资源与循环经济, 2025, 18(3): 16-21.
- [3]吴志坚, 杨慧英. 双膜法脱盐耦合高压反渗透工艺在煤化工零排放项目上的应用[J]. 工业用水与废水, 2025, 56(1): 86-90+100.
- [4]咸湛湛, 苏洋舟, 程晓英, 刘强, 张晓磊. 双膜法处理化工废水过程中反渗透膜污染研究[J]. 工业水处理, 2024, 44(11): 142-147.