

陶瓷膜有机物污染的阻力分析研究

唐树民

(盐城市消防技术服务事务所,江苏 盐城 224001)

摘要:陶瓷膜污染主要由膜面滤饼层、膜面凝胶层、膜孔堵塞 3 部分污染组成,通过陶瓷膜污染过程的实验研究,对陶瓷微滤膜有机污染进行了阻力分析,分析了操作压力、模拟液浓度、模拟液温度对膜过滤过程中总阻力以及各部分阻力的影响。结果表明:在 0.05 MPa ~ 0.2 MPa 的试验操作压力范围内,膜表面阻力所占比例均在 75% 以上,是膜污染最主要来源;膜孔堵塞阻力所占比例较小,且随着操作压力的增大,膜孔堵塞阻力越不明显;随着模拟液 TOC 值的提高,膜污染加剧,在 3 mg/L ~ 40 mg/L 的实验浓度范围内,膜表面阻力均占总阻力的 50% 以上,是膜污染的重要来源;通过电镜对陶瓷膜被污染前后的断面进行扫描比较在微观层面上证实了阻力分析的结果。

关键词:陶瓷膜;膜污染;过滤阻力

中图分类号: TQ028.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1671 - 5322(2013)01 - 0042 - 06

陶瓷膜过滤是以压力差为推动力,主要利用膜的“筛分”作用进行分离的过程。在使用中,由于料液中的微粒、胶体粒子或溶质大分子在膜表面形成附着层或在膜孔内吸附、沉积造成膜孔径变小或堵塞,导致膜性能下降,甚至失去净化功能^[1]。因此,对陶瓷膜污染与控制的研究是陶瓷膜工程运用的技术关键。陶瓷膜污染主要由膜面滤饼层、膜面凝胶层、膜孔堵塞 3 部分污染组成,本文通过实验对陶瓷膜微滤过程中的 3 部分污染情况进行了分析,并对陶瓷膜有机污染的阻力特性进行了研究,为探寻控制陶瓷膜有机污染的方法,保障陶瓷膜在水处理的工程实践的有效运用提供参考依据。

1 实验部分

1.1 实验装置与药品

本实验所用装置为图 1、图 2 所示。膜元件采用南京慧城水处理设备有限公司设计生产的孔径为 200 nm 的单通道陶瓷微滤膜,膜长度为 100 mm,膜面积为 4 082 mm²。

1.2 试验方法

本实验以死端过滤的形式,采用孔径为 200

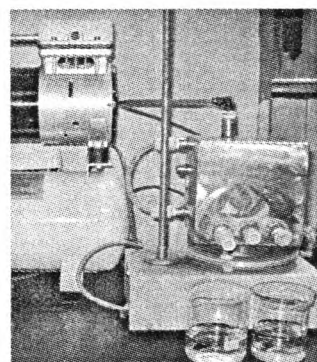


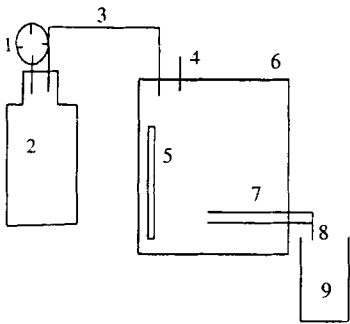
图 1 陶瓷膜过滤装置实景图

Fig. 1 Picture of ceramic membrane filtration device map

nm 的陶瓷微滤膜,对在不同操作压力、温度、模拟液浓度下运行得到稳定通量的陶瓷微滤膜管进行阻力分析,并记录稳定通量 J_1 ,用纯水冲洗装置至清水(通量稳定亦可作为此指标)为止,记录此时的纯水通量数据 J_2 ,取下膜管用毛刷轻轻刷洗膜表面,将毛刷洗过的膜管重新装入装置,用水冲洗装置记录此时的纯水通量数据 J_3 ,用 75 ℃ 以上的热水冲洗整个装置和膜管,清洗结束后,纯水冲洗并记录此时的纯水通量 J_4 。

收稿日期:2013 - 02 - 20

作者简介:唐树民(1964 -),男,江苏盐城人,高级工程师,主要研究方向为化学工程与消防工程。



1 气压表 2 氮气瓶 3 橡胶管 4 投料口 5 液位计
6 不锈钢箱体 7 陶瓷膜管 8 收集管 9 烧杯

图 2 陶瓷膜过滤装置工艺流程图
Fig.2 Ceramic membrane filtration plant
process flow diagram

1.3 阻力分解计算的方法

Kawakatsu 等^[2]将过滤总阻力分为膜阻力、浓差极化阻力、沉积阻力,并用下面的阻力叠加模型来计算膜通量微滤过程中的通量,可表示为推动压力和总阻力的比值:

$$J = \frac{\Delta P}{\mu R_t} \tag{1}$$

其中, R_t 为过滤过程中的总阻力。

$$R_t = R_0 + R_1 + R_2 + R_3 \tag{2}$$

其中, R_0 为膜自身的阻力; R_1 为浓差极化阻力,通过温度为 45℃ 清水冲洗膜面可去除该部分阻力; R_2 为污染物在膜表面沉积及吸附形成的滤饼层阻力,清水冲洗无法去除该部分阻力,需软质毛刷刷洗方可去除;为膜孔内堵塞阻力,该部分阻力用清水冲洗和毛刷刷洗均无法去除,需用化学清洗(本实验采用 10% 的次氯酸钠,控制温度 45℃ 清洗 60 min)方可去除。 $R_2 + R_3$ 即为沉积阻力。本实验通过测量纯水通量,计算各部分的阻力及所占比例。以 Darcy 定律为基础的推导过程如下(J_0 为新膜水通量):

$$J = \frac{\Delta P}{\mu R_t} = \frac{\Delta P}{\mu(R_0 + R_w)} \tag{3}$$

式中: R_t 为过滤总阻力; R_0 为膜本身阻力; R_w 为污染物阻力; J 为记录通量; μ 为自由微粒流动动力学黏度。

$$J_0 = \frac{\Delta P}{\mu R_0} \tag{4}$$

$$R_0 = \frac{\Delta P}{\mu J_0} \tag{5}$$

$$J_1 = \frac{\Delta P}{\mu R_t} = \frac{\Delta P}{\mu(R_0 + R_1 + R_2 + R_3)} \tag{6}$$

$$R_t = \frac{\Delta P}{\mu J_1} = R_0 + R_1 + R_2 + R_3 \tag{7}$$

由(3)、(5)两式得:

$$R_1 + R_2 + R_3 = R_t - R_0 = \frac{\Delta P}{\mu J_1} - \frac{\Delta P}{\mu J_0} \tag{8}$$

$$J_3 = \frac{\Delta P}{\mu(R_0 + R_3)} \tag{9}$$

由(3)、(7)两式可得:

$$R_3 = \frac{\Delta P}{\mu J_3} - \frac{\Delta P}{\mu J_0} \tag{10}$$

$$J_2 = \frac{\Delta P}{\mu(R_0 + R_2 + R_3)} \tag{11}$$

由(6)、(8)两式可得

$$R_1 + R_2 = R_t - R_0 - R_3 = \frac{\Delta P}{\mu J_1} - \frac{\Delta P}{\mu J_2} \tag{12}$$

由(4)、(9)两式可得

$$R_1 = \frac{\Delta P}{\mu J_1} - \frac{\Delta P}{\mu J_2} \tag{13}$$

由(10)、(11)可得

$$R_2 = \frac{\Delta P}{\mu J_2} - \frac{\Delta P}{\mu J_3} \tag{14}$$

2 阻力分解计算的结果与讨论

2.1 操作压力对阻力分布的影响

针对在温度为 20℃,改变操作压力的条件下,过滤 TOC 值为 30 mg/L 的模拟液,运行 2.5 h 得到稳定通量的陶瓷微滤膜管进行试验,测得数据如表 1。

表 1 不同操作压力下膜的渗透通量
Table 1 The permeation flux of different operating pressure membrane

操作压力 MPa	通量 L/m ² h				
	J_0	J_1	J_2	J_3	J_4
0.05	410	17	74	97	169
0.1	826	101	356	454	796
0.15	1 239	126	572	770	1 178
0.2	1 667	175	743	1 056	1 639

表 2 是各部分阻力以及所占比例的计算结果。从表 2 可以看出, $R_1 + R_2$ 所占比例都在 75% 以上, R_3 所占比例较小且随着操作压力升高降低。

图 3 所示为操作压力对各部分阻力(R_t 、 $R_1 + R_2$ 、 R_3)的影响,从阻力随操作压力的变化趋势可以清楚看出,压力增加时总阻力 R_t 大体趋势是下降,但到高压区时,略有上升且趋于缓和;膜表面

阻力 $R_1 + R_2$ 随压力增加而增大,这说明在过滤过程中,膜表面污染物阻力(浓差极化阻力和滤饼层阻力)是过滤阻力的主要来源,而膜孔内堵塞物阻力所占比例较小,对膜污染贡献较小,随着操作压力的增大,这种现象越发明显。膜孔堵塞阻力 R_3 较小且随压力增高而下降。这个现象可以理解为膜表面的滤饼层具有可压缩性,随着压力

表 2 不同操作压力下膜的过滤阻力及所占比例

Table 2 Under different operating pressure membrane filtration resistance and proportion										
操作压力	R_t		R_1		R_2		$R_t + R_2$		R_3	
MPa	10^{12} m^{-1}	%	10^{12} m^{-1}	%	10^{12} m^{-1}	%	10^{12} m^{-1}	%	10^{12} m^{-1}	%
0.05	7.80	100	6.00	76.9	0.43	5.5	6.43	82.4	1.13	14.5
0.1	2.64	100	1.89	71.6	0.16	6.1	2.05	77.7	0.27	10.2
0.15	3.17	100	2.47	77.9	0.18	5.7	2.65	83.6	0.20	6.3
0.2	3.04	100	2.32	76.3	0.22	7.2	2.54	83.6	0.18	5.9

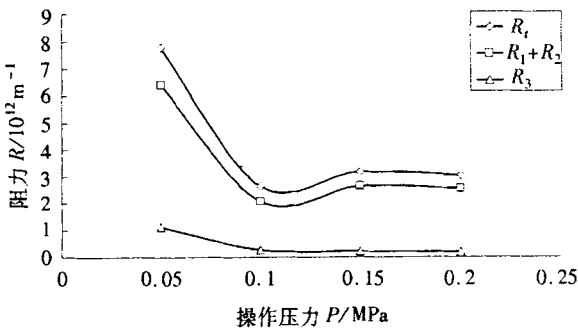


图 3 操作压力对过滤阻力的影响
Fig.3 Influence of pressure on the filtration resistance

的升高滤饼层越发致密,因此 $R_1 + R_2$ 增加。同时由于滤饼层的形成较快,迅速覆盖膜表面,污染物不易进入膜孔,因此膜孔堵塞阻力 R_3 下降。

2.2 模拟液浓度对阻力分布的影响

针对在温度为 20 ℃,操作压力为 0.1 MPa 的条件下,过滤不同 TOC 值的模拟液,运行 3 h 得到稳定通量的陶瓷微滤膜管进行试验,测得数据如表 3。

表 3 中数据经过处理数据后各部分阻力的计算结果列于表 4 中。从表 4 可看出,各种浓度的模拟液 $R_1 + R_2$ 所占比例都在 55% 以上,起主要作用;随着浓度的增加,总阻力略有增加,但三种阻力的组成比例有较大变化; $R_1 + R_2$ 的值随浓度的增加而快速增长, R_3 的值随浓度的增加而显著下降,由于总阻力的值略有增加,所以 $R_1 + R_2$ 所占比例也明显升高, R_3 的所占比例也显著下降。

表 3 不同浓度原料液的渗透通量

Table 3 The permeation flux of different concentration of liquid material					
料液浓度	通量 L/m ² h				
mg/L	<i>J</i> ₀	<i>J</i> ₁	<i>J</i> ₂	<i>J</i> ₃	<i>J</i> ₄
3	826	155	278	379	794
10	826	128	302	402	798
20	826	117	287	415	796
30	826	101	256	454	796
40	826	88	330	510	800
50	826	76	362	631	802

表 4 不同浓度原料液的膜的过滤阻力及所占比例

Table 4 Different concentrations of the raw material liquid filtration resistance of the film and their proportion										
料液浓度 mg/L	R_t		R_1		R_2		$R_t + R_2$		R_3	
	10^{12} m^{-1}	%	10^{12} m^{-1}	%	10^{12} m^{-1}	%	10^{12} m^{-1}	%	10^{12} m^{-1}	%
3	1.72	100	0.76	44.2	0.26	15.2	1.02	59.3	0.38	22.1
10	2.08	100	1.2	57.7	0.22	10.6	1.42	68.3	0.34	16.3
20	2.28	100	1.35	59.2	0.30	13.2	1.65	72.4	0.32	14
30	2.64	100	1.89	71.6	0.16	6.1	2.05	77.7	0.27	10.2
40	3.03	100	2.22	73.3	0.28	9.2	2.50	82.5	0.20	6.6
50	3.51	100	2.77	78.9	0.31	8.8	3.08	87.7	0.10	2.8

图 4 是模拟液质量分数与污染物阻力各部分的关系图。从图中看出,在低浓度区,由于料液浓度稀的缘故,膜孔堵塞现象比较严重,料液浓度提高,滤饼层和凝胶层阻力 $R_1 + R_2$ 显著增加,而膜孔吸附阻力 R_3 减小,总阻力 R_t 表现为略有升高。当高浓度区,料液浓度提高,滤饼层可以迅速形成,同时浓差极化现象明显,阻力 $R_1 + R_2$ 增大较快,总阻力 R_t 表现为显著上升。可以理解为随着料液浓度逐渐提高,一方面粘度上升,另一方面膜面凝胶层内残糖的浓度增大,可以达到饱和浓度而析出,导致膜表面阻力 $R_1 + R_2$ 增大。膜孔吸附现象在稀溶液里容易发生,当料液的浓度增大,滤饼层变厚时吸附阻力 R_3 减小,浓度增加到一定值后吸附阻力 R_3 变化不明显。

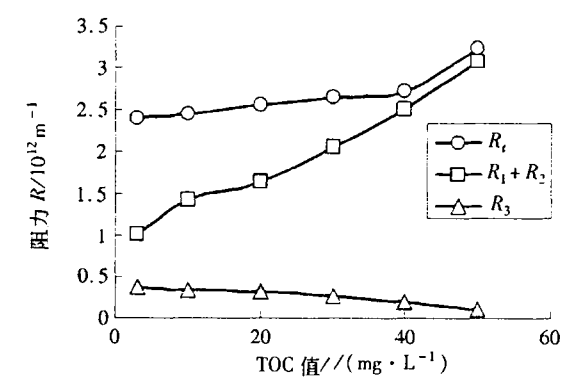


图 4 浓度对阻力影响
Fig. 4 Concentration of resistance

各部分阻力百分比随浓度的变化趋势与各部分阻力随浓度的变化趋势大体上是一致性的,说明料液浓度越高,膜表面阻力对污染所作的贡献越大。

2.3 模拟液温度对阻力分布的影响

针对在操作压力为 0.1 MPa,改变温度的条件下,过滤不同 TOC 值的模拟液,运行 3 h 得到稳定通量的陶瓷微滤膜管进行试验,测得数据见表 5。

表 5 不同温度下的渗透通量

Table 5 The different temperatures penetration flux

料液温度 /℃	通量 L/m ² h				
	J_0	J_1	J_2	J_3	J_4
0	826	80	325	428	801
20	826	101	256	454	796
30	826	115	337	457	794
40	826	138	381	492	803
50	826	170	416	482	792
60	826	126	467	602	789

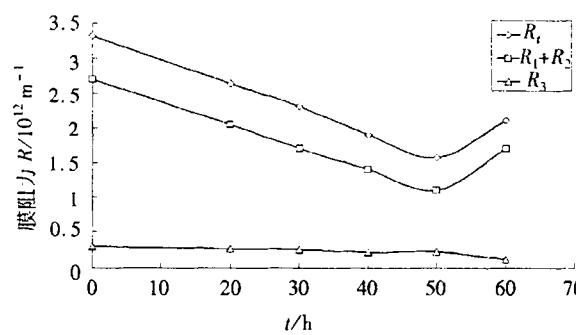


图 5 温度对阻力的影响
Fig. 5 Temperature resistance

表 5 是在操作压力 0.1 MPa 下,将模拟液在不同温度下测试出来的数据。经过处理数据后各部分阻力的计算结果列于表 6 中。从表 6 可看出,模拟液在不同温度条件下 $R_1 + R_2$ 所占比例都在 70% 以上,起主要作用;随着温度的升高,总阻力基本成线性减小,但在 50 ℃ 处出现最低点。 $R_1 + R_2$ 的变化与总阻力 R_t 的变化基本一致,膜孔堵塞 R_3 随温度升高略有下降,但在 50 ℃ 时出现最高值。说明在 50 ℃ 左右溶质结构发生改变,滤饼层阻力和浓差极化阻力所占比例有所降低而膜孔堵塞所占比例有所升高。

表 6 不同温度下的膜过滤阻力及比例

Table 6 The resistance and proportion of the different temperatures of the membrane filtration

料液温度/℃	R_t		R_1		R_2		$R_1 + R_2$		R_3	
	10^{12} m^{-1}	%	10^{12} m^{-1}	%	10^{12} m^{-1}	%	10^{12} m^{-1}	%	10^{12} m^{-1}	%
0	3.32	100	2.5	75.3	0.2	6	2.7	81.3	0.30	9
20	2.64	100	1.89	71.6	0.16	6.1	2.05	77.7	0.27	10.2
30	2.31	100	1.52	65.8	0.18	7.8	1.7	73.6	0.26	11.3
40	1.90	100	1.20	63.2	0.20	11	1.4	73.7	0.22	14
50	1.57	100	0.93	59.2	0.17	11	1.1	70.1	0.23	14.6
60	2.11	100	1.54	73	0.16	7.6	1.7	80.6	0.12	5.7

图 5 是模拟液温度与污染物阻力各部分的关系图。从图中看出,滤饼层和凝胶层阻力 $R_1 + R_2$ 与总阻力 R_t 随温度变化的趋势基本一致, $R_1 + R_2$ 随温度的升高而降低,而 R_3 随温度的升高略有增加。由于温度的升高模拟液粘度下降,扩散系数提高,降低了浓差极化的影响,延缓了膜面的凝胶层的形成,使污染程度减轻,同时一些热敏性物料会变质分解。但是温度过高时,有些成分如蛋白质体积膨胀,易于堵塞膜孔,因此,当温度过高时滤饼层阻力和浓差极化阻力 $R_1 + R_2$ 却有所升高。

2.4 扫描电镜验证分析

采用 2 000 倍电镜对陶瓷膜污染前后的断面进行扫描,图 6 和图 7 为膜污染前后断面的电镜扫描照片。

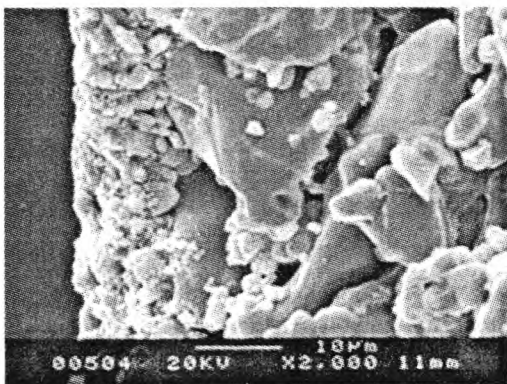


图 6 新膜的断面图(2 000 倍)

Fig. 6 The sectional view of the new membrane
(2 000 times)

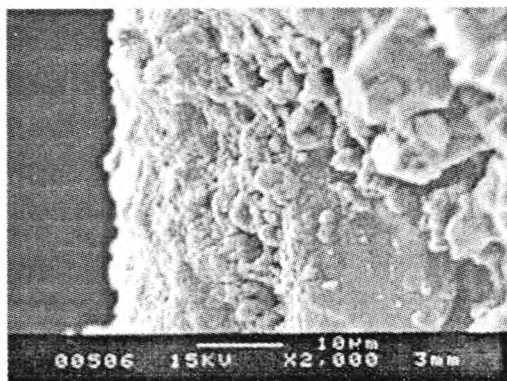


图 7 污染膜的断面图(2 000 倍)

Fig. 7 The sectional view of Pollution
(2 000 times)

从图中可看出,膜面堆积了大量污染物,而膜孔内污染物要少得多。由此可知,有机物对陶瓷微滤膜的污染过程中,膜污染发生主要是因为膜吸附截留污染物粒子,在膜表面形成一层滤饼层和凝胶层,并控制着膜的微滤性能和污染情况。膜表面形成凝胶层的同时,一些小分子有机物颗粒也会进入膜孔,但膜孔污染较滤饼层和凝胶层污染要轻得多,此结果与阻力分析结果一致。

3 结论

对陶瓷膜污染过程进行实验研究,对陶瓷微滤膜有机污染进行了阻力分析。分析了操作压力、模拟液浓度、模拟液温度对膜过滤过程中总阻力以及各部分阻力的影响,得出如下结论:

(1)在试验的操作压力范围内(0.05 MPa ~ 0.2 MPa),膜表面阻力所占比例均在 75% 以上,是膜污染最主要来源。膜孔堵塞阻力所占比例较小,且随着操作压力的增大,膜孔堵塞阻力越不明显。随着操作压力的增加总阻力逐渐减小,说明提高操作压力对减轻有机物的污染有一定效果。

(2)随着模拟液 TOC 值的提高,膜污染加剧,膜表面的滤饼层阻力和浓差极化阻力随着模拟液 TOC 值的提高,其所占比例逐渐加大,而膜孔内堵塞阻力在低浓度区与膜表面阻力相当,随着模拟液 TOC 值的提高而降低。然而,在实验的浓度范围内(3 mg/L ~ 40 mg/L),膜表面阻力均占总阻力的 50% 以上,说明其是膜污染的重要来源。

(3)随着模拟液温度升高,总阻力基本呈线性下降,在 50 °C 左右出现低拐点,说明在此温度周围膜污染程度最低,在本试验温度范围内(0 ~ 60 °C)凝胶层和滤饼层阻力都占 70% 以上,说明膜表面阻力仍是污染的主要来源。

(4)通过电镜对陶瓷膜被污染前后的断面进行扫描,发现有少数小颗粒物质附着在膜孔内,而膜表面沉积大量污染物,在微观层面上证实了阻力分析的结果。

参考文献:

- [1] 时钧,袁权,高从堦.膜技术手册[M].北京:化学工业出版社,2001.
- [2] Kessler H G. Gernedel C. Ultrafiltration kolloidaler systeme und die den widerstand ablagerungsschicht bei in fluss enden faktoren. Verfahrenstechnik[J]. Environment International, 1981, 15: 646 - 650.

Ceramic Membrane Resistance of Organic Matter Pollution Analysis and Research

TANG Shu-min

(Yancheng Fire Technology Services Firm, Yancheng Jiangsu 224001, China)

Abstract: Ceramic membrane pollution is mainly composed of three parts, namely, filter cake layer at the membrane surface, the gel layer at the membrane surface, membrane pore jams. Through the experiment of the ceramic membrane fouling process, this paper analyzes the organic pollution of ceramic microfiltration membrane resistance. It analyzes the operating pressure, liquid concentration, simulation of temperature on the total resistance in membrane filtration process and the influence of resistance of each part. The results show that on the 0.05 MPa to 0.2 MPa test operating pressure, proportion of membrane surface resistance are over 75%. So it is thought to be the most important source of membrane pollution. With the increase of operation pressure, the smaller the proportion of membrane pore blocking resistance is, the less obvious it is. With the improvement of simulated fluid TOC value, membrane fouling increase, at 40 mg/L to 3 mg/L experimental concentration, the membrane surface resistance are account for more than 50% of total resistance, which is thought to be important source of membrane pollution. By comparing the difference between the scan pictures by electron microscopy (SEM) of ceramic membrane polluted before and after. The results of the analysis is confirmed at the micro level of resistance.

Keywords: ceramic membrane; membrane fouling; filtration resistance

(责任编辑:沈建新)