

超滤膜污染指数模型及其在工程设计中的应用

陈欢林

(浙江大学化工学院, 杭州 310027)

摘 要 本文提出了超过滤的模型, 通过对苯二甲酸悬浮液的超滤浓缩数据的线性回归, 提出了对该体系的污染方程系数, 利用此模型计算了操作参数变化对超滤通量的影响曲线, 求出了最佳操作条件。本模型对类似体系的超滤工程设计有参考价值。

关键词: 超滤, 对苯二甲酸, 膜污染, 模型

1 膜污染机理及模型

膜过程中的浓差极化和膜污染是导致通量下降的二个主要原因, 对某些体系, 膜污染比浓差极化的影响更为严重。膜污染引起的通量下降是不可逆的, 其严重程度足以使过程难以进行。据粗略估计, 每年由膜污染导致的经济损失达 5 亿美元, 因此对膜污染的研究深受关注。

目前有关膜污染的数学模型主要可归纳为二大类: 一类为指数式经验模型^[1], 这类模型虽能较好地与实验结果相符合, 但往往只关联了少量的影响因素, 受一定的条件限制, 无通用性。且各参数的物理意义不明确, 不能解释膜污染现象; 另一类是从膜的结构、特性出发来描述污染现象的模型^[2], 这类模型其参数虽有一定物理意义, 但待定参数多, 模型复杂, 实际应用不方便。

通过分析前人的模型和考察相当数量的实验数据后, 我们认为采用指数形式的污染模型来表征膜污染现象是合适的, 但其参数应该有比较明确的物理意义。原则上, 对特定的膜及其应用体系, 其模型参数值与温度、压力、浓度、流速等工程操作参数无关。我们以下式描述渗透通量与时间的关系:

$$J = A_1 + B_1 e^{-ht} \quad (1)$$

式中, J 为通量, t 为超滤时间, A_1 、 B_1 、 h 为待定常数。当超滤时间充分大时, 上式中的通量随时间的变化减小, 并渐趋一定值 A_1 、 B_1 在数值上与流动状态及流体浓度有关。Grober, Lev-
eque 等提出的层流传质系数方程^[1], 根据速度和浓度分布状态, 其 Re 数的指数分别取 0.33 或 0.5, 可知通量似与速度的 0.33~0.5 次方成正比。另一方面, 我们对 18 套数据进行了分析和计算^[1], 在层流条件下, 通量以速度的函数表示时其指数大多在 0.32~0.6 间, 速度的指数平均值也约为 0.5。

关于浓度对膜污染的影响研究报道甚少, 分析了文献^[3]测定的三组不同浓度的 α -淀粉酶超滤时间对通量下降的实验数据, 用其在速度恒定时获得的常数与浓度进行关联, 得出的浓度

指数为 $0.3 \sim 0.6$ 之间。

超滤通量不仅与物系有关, 还与膜材料及膜结构有关, 当处理体系无限稀释时, 其通量与施加在溶液上的压差成正比。我们用超滤时间为 1 min 时测得的初始水通量的大小来表征:

$$J_1 = A_1 + B \frac{P}{\mu R_m} \quad (2)$$

式中: J_1 为超滤 1 min 时的初始水通量, P 为压差(MPa)、 R_m 为膜阻力系数(m^2/L), μ 为水的粘度($\text{kg}\cdot\text{s}/\text{m}^2$), B 为常数。若对水溶液, 则以水溶液的粘度 μ_m 取代水的粘度, 因此, 对膜污染指数通量方程可表示为:

$$J = A \left(\frac{U}{C}\right)^{0.5} + B \frac{P}{\mu_m R_m} e^{-bt} \quad (3)$$

式中: U 、 C 分别为溶液的流速和浓度。本文对膜污染的研究和计算都基于这一模型。

2 实验装置及数据测定

本实验所采用的板框式超滤装置由 10 付板框膜组件叠合组成^[4], 板框组件间以串联连接。超滤工艺流程中所配用的多级离心泵流量为 $1.6\text{ m}^3/\text{h}$, 流速可通过分流支阀调节, 操作压差范围为 $0.04 \sim 0.36\text{ MPa}$, 装置进出口流体的阻力降控制在 0.05 MPa 内。

本实验采用聚砜膜, 其截留分子量约为 5 万, 在 20 时膜的阻力系数 R_m 为 $5.2083 \times 10^{-5}\text{ m}^2/\text{L}$ 。实验用的对苯二甲酸悬浮液浓度为 $0.1 \sim 1.0\text{ mol/L}$, 微粒直径为 $0.7 \sim 1.5\text{ }\mu\text{m}$ 。

3 膜污染模型参数求取

利用膜污染指数模型公式(3)对五组实验数据分别用线性化回归, 求出 A 、 B 、 b 三个参数, 再以此平均值作为初值, 同时对五组数据迭代求解, 求得一组较佳的 A 、 B 、 b 参数, 在本实验条件下, 该污染指数模型方程可表示为:

$$J = 32.0 \left(\frac{U}{C}\right)^{0.5} + 0.164 \frac{P}{\mu_m R_m} e^{-0.01465t} \quad (4)$$

式中的溶液粘度可用下式计算:

$$\mu_m = \mu + \frac{\mu Q_s}{0.46 - 0.00158 \times \left(\frac{\mu}{R}\right)^{0.549} - 0.79 Q_s} \quad (5)$$

式中 Q_s 为悬浮物体积分数, R 为液相密度与悬浮物密度之比。该方程的通量计算值与实验值的误差比较如图1所示, 其相对误差 $< 15\%$ 。由于该模型既考虑了膜性质和应用体系的影响因素, 又引进了操作参数的影响, 减少了限制条件, 提高了预测的正确度, 因而适用面较广。

4 膜污染模型在工程设计中的应用

利用本文求出的膜污染模型, 我们分别改变温度、压力、浓度和速度对超滤通量的下降作了计算, 如图(2、3、4)中之虚线及图1所示, 温度上升其初始通量增加明显, 但 2 h 后通量不受温度影响; 压力的增加其效果与上升温度相同, 操作了 3 h 后, 压力影响不明显; 浓度对通量的影响较大, 若浓度从 0.05 mol/L 增加到 0.2 mol/L 时, 操作 3 h 后, 通量下降一半以上; 比较图1中温度及浓度基本相同的二条曲线, 流速减小, 则通量显著降低。

在利用本实验装置的工程操作研究中, 我们发现松弛法能恢复超滤通量, 所谓松弛法即是通过加压连续操作一段时间后, 关机停止操作适当时间, 这时膜面上的滤饼及污染物由于降压

而松弛,然后再开启运行的过程。在超滤过程中的操作时间与松弛时间之比有一最优值,在最优条件下操作,其超滤通量最大。对膜污染指数模型关于时间积分求出的平均通量方程如下所示:

$$J_{\text{平均}} = [A(1 - \frac{B}{b} e^{-bt})] / (t + \tau) \tag{6}$$

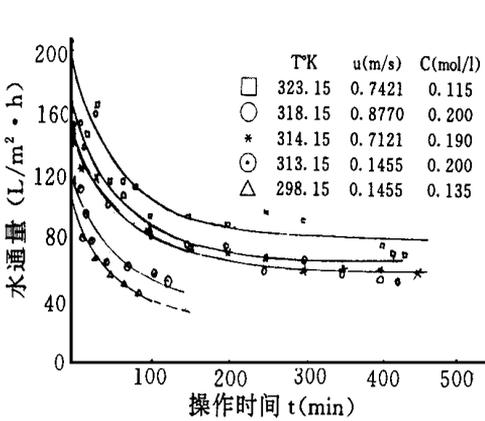


图 1 污染模型计算值与实验值的比较
图中水通量为对苯二甲酸废水通量(下同)

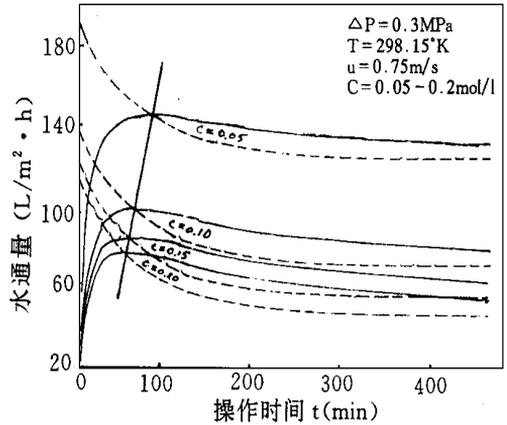


图 2 最佳操作时间随废水浓度变化的关系

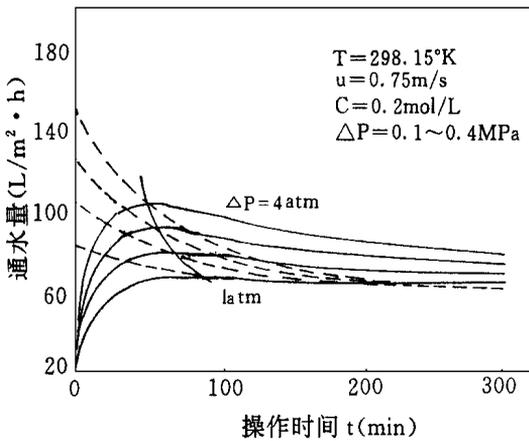


图 3 最佳操作时间随压差的变化关系

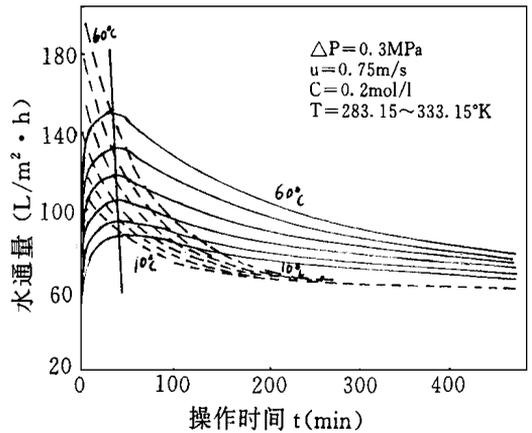


图 4 最佳操作时间随温度的变化关系

式中: τ 为松弛时间。随时间变化的平均通量(实线)与瞬时通量(虚线)曲线的交点的连接线,即为松弛法运行的最优操作曲线,如图(2、3、4)所示。由图可知,在一定条件下,不同压力下的最佳操作时间呈非线性,而不同温度或浓度下的最佳操作曲线呈线性。压力对最佳操作时间的影响较大,而温度对最佳操作时间基本无影响。

5 结论与讨论

利用板框式装置对苯二甲酸悬浮物的超滤,在忽略边界层对膜污染影响的前提下,实验数据用对分法线性回归出膜污染指数方程系数,其超滤通量计算值与实测值的误差 < 15%,因此可用于工程设计计算。

该方程关联了溶液浓度、速度、压差和粘度四个与过程有关的操作参数, 还引进了与膜材料有关的阻力系数, 因此, 若使用膜及应用体系确定, 则该方程可用来预测通量及估算工程操作参数。比近几年来文献报道的指数方程具有更广的适用性。

利用超滤过程中的松弛现象, 分别改变流体速度、浓度、压差和温度进行的优化操作时间计算, 虽尚未能有充分的实验数据验证, 但对工程设计有一定的参考意义, 对于操作过程的松弛时间越长, 则最佳操作时间也相应延长, 而实验中发现, 操作时间越长, 则通量的恢复程度就小, 结果导致必须拆卸清洗才能继续进行操作。

在层流流动下, 测定一定浓度的悬浮物中水通量随压力变化关系时, 发现其结果与以前研究过的体系不同, 该体系压差上升时, 超滤通量也一直上升, 压差越大, 超滤通量也越大, 无明显最高点, 也即可认为浓差极化或凝胶层影响不明显。该体系虽不会吸附在膜面上或堵塞于膜孔中, 但在初始条件下, 超滤装置内存在微粒的累积沉积。累积沉积速度与悬浮物的粒径及其流速有关, 尚有待于进一步研究。

参 考 文 献

- 1 M Cheryan *Ultrafiltration Handbook*, Technomic Publishing Co Inc, 1986
- 2 A G Fane, *Progress in Filtration and Separation*(4), Edited by J R Wakeman, 1980
- 3 李伟, 超滤过程中传质与膜污染的研究, 华化博士论文摘要(1989)
- 4 陈欢林, 刘荣娥, 朱长乐, 实用新型专利 89200183.6

M E M B R A N E F O U L N G M O D E L

Chen Huanlin

(College of Chem Eng, Zhejiang Univ, Hangzhou 310027)

Abstract In this paper, membrane fouling model is presented. Membrane coefficients were obtained by linear regression method for ultrafiltration of the waste water containing terephthalic acid. The optimized operating conditions were simulated. The model can be used to design ultrafiltration process for similar liquid mixture systems.

Key words: Ultrafiltration, Membrane fouling, Terephthalic acid, Model