

超滤设备的膜污染机理的研究

Membrane Fouling Mechanism Study of Ultrafiltration Equipment

□ 郑宗坤*

Zheng Zongkun

摘要 对超滤设备的膜污染进行研究,提出了三阶段机理,并推导其数学模型,得到菠萝蛋白酶超滤提取的验证,和有关理论相符合。

关键词 超滤 膜污染 机理 模型

Abstract The mechanism and mathematical model of UF membrane fouling were given according to the world-wide researches. These were proved by results of UF extracting pineapple proteinase and made sure by the theory relative to ultra-filtration.

Keywords UF Membrane fouling Mechanical Model

近 10 多年来,超滤技术已在食品、制药等的浓缩、分离过程中得到广泛应用,例如生化物质的提取、纯水的制备、果汁的浓缩等,但在分离过程中,膜通量下降、分离性能发生变化,而且膜污染而导致微生物繁殖,损坏产品质量。因此对食品溶液的膜污染的机理和模型进行研究,以控制膜污染,提高超滤设备的生产能力。

但是膜污染还没有准确、公认的定义,在以往的报道中,膜污染与浓差极化或膜性质、料液性质(如密度、粘度、扩散系数等)变化引起的膜通量下降,是联系在一起的,国内外研究以浓差极化、凝胶层、冲刷因子、膜与溶质相互作用,溶质吸附结晶沉积作为对象,也有膜污染的经验或半经验模型,能说明一些问题,但还不能完全解释膜污染的现象。

参考国内外文献并结合本研究的情况,提出三阶段污染模型,认为膜污染是各种参数引起膜通量下降的现象,其中主要因素为膜孔堵塞和凝胶层形成,以期控制膜污染提供一些工程方

面观点。

1 污染机理和数学模型

1.1 超滤的污染机理

至今为止,尚不能正确检查边界层浓度梯度的计算结果,为了解决这个难题,膜科技工作者分别提出不同污染模型,以蛋糕形成模型和孔堵塞模型为代表,但都存在着不足:蛋糕形成模型只考虑到孔污染形成的单一层,而没有考虑到污染物与膜之间的作用,不附合疏水性膜膜面有大量污染物沉积的污染;孔堵塞模型忽略了污染和截留率的关系,污染的膜存在着不同的阻力,而该模型只用平均截留率来描述。

参考以上两模型,本研究提出一个三阶段模型:

第一阶段在膜面和孔的进口处形成污染,主要受溶质、其他成分如盐、离子强度,和 pH 的影响,该过程持续一段时间;

第二阶段在较低膜阻的转折点,大约在第一阶段最后,污染继续存在,迫使有机膜的膜孔被限制在相当低的程度,这和膜材料有关;

第三阶段溶质分子首先在较小的孔,然后在较大的孔,最后在所有的孔口完全架桥,形成一层凝胶层,完全覆盖在膜表面,就改变了膜表面的性质,导致分离特性、膜通量急剧下降。

1.2 膜污染的数学模型

根据以上提出超滤膜污染机理,作以下假设:第一阶段,①溶质在膜上没有发生吸附,②小分子完全从膜孔中通过;第二阶段,③膜孔完全被溶质堵塞,但膜表面仍没有吸附,即在膜孔中吸附,第三阶段,④浓差极化并导致凝胶层形式。对于平板膜的膜组件联合以上假设可以得出:开始时浓差极化下的浓度扩散,在稳定态下,凝胶层控制下传质。因此首先求出膜面浓度。

超滤是在平坦通道里进行,流体以某一速度进入通道,靠近壁处的流动被阻滞形成边界层,其厚度逐渐增加,直到通道的中央,并存在浓度边界层。对于两个边界层,连续性方程和简化的普兰德边界层方程均适应:

$$\frac{du_x}{dx} + \frac{du_y}{dy} = 0 \quad (1)$$

$$du_x \left(\frac{du_x}{dx} + U_y \frac{du_y}{dy} \right) = \frac{1}{\rho} \left(\frac{d^2 u_x}{dy^2} - \frac{dp}{dx} \right) \quad (2)$$

在进口区域内,由摩擦力而引起的压力降的影响,则: $u_x = u$, $du_x/dy = 0$, 可以得到以下运动方程:

$$v_x \frac{du_x}{dx} + v_y \frac{du_y}{dy} = u \frac{du}{dx} + V \frac{d^2 x}{dy^2} \quad (3)$$

在稳定操作情况下的物质平衡方程可以采用简化式:

$$\frac{d}{dx}(CV_x) + \frac{d}{dy}(CV_y) + W \frac{dc}{dy} = D \frac{d^2 x}{dy^2} \quad (4)$$

结合边界条件进行推导,得出超滤污染方程:

膜污染数学模型:

在形成凝胶层前, $C_2 = A'Co[f(Re, Sc)Vw + g(Re, Sc)]$ (5)

在凝胶层形成后, $C_2 = C_g = nvCo/[hSc(Vw - W) + nv]$ (6)

整个超滤过程的模型为:

$$V_w = \frac{V \cdot A}{Sc \cdot D} (\Delta P - \Delta P_G - \Delta \pi_u \times C_2^m / C_2^0) \quad (7)$$

其中 m 为渗透压指数。

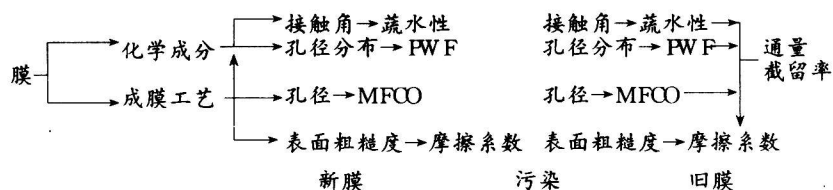
2 机理的论证

2.1 Lund 大学学位论文

最近 Lund 大学四篇博士学位论文关于膜分离过程,得出通量与截留率一般关系图 1。从另一个方面证明了三阶段污染机理的合理性。

* 深圳大学 化学系, 518060

收稿日期 1998-11-12



· 图1 特定膜的通量与截留率的一般关系

表明只有被污染物覆盖而没有堵塞的膜孔对截留率有一定的作用,对有机物仍有渗透性,这时溶质只通过剩下的大孔,在每一段孔径分布范围内,截留与溶质和溶剂的排斥作用有关,在小孔被完全堵塞的极端渗透条件下,污染会使截留率降低,因此可以制定出令人接受的截留率标准。

2.2 超滤实验

测定方法:膜面浓度,在没有形成凝胶层之前,以浓缩后主体浓度来代替,形成凝胶层后,用橡胶薄刀刮下,测湿时体积,用电光分析天平测其干燥后重量,即得凝胶层浓度。

操作压力取进出口压力和的一半即:

$$\Delta P = (P_1 + P_2 - 0) / 2 = (P_1 + P_2) / 2$$

2.2.1 膜面浓度变化

用 PSA 在 $\Delta P = 0.3 \text{ MPa}$ 对菠萝酶浓缩过程中,膜面浓度和透过体积的散点图见图 2,这与在相对阻力和污染物数量关系图均出现突变点,超滤初始阶段仅有很少的吸附分子渗透膜完全符合。对转折点前面的散点经剔除后进行线性回归得:

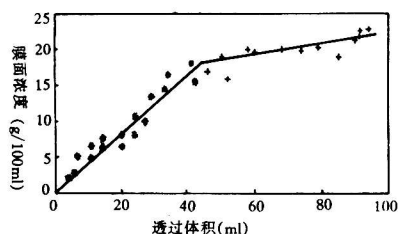


图2 透过体积和膜面浓度散点图

$$C_a = 0.27V + 2.1$$

在 $V \in (7, 40)$ 范围内,实行 $t(a = 0.5)$ 检验线性显著。

PSA 超滤菠萝汁时透过速率 5.7 ml/min ,可以看出超滤菠萝蛋白酶时,膜面很快(约 8min)就开始形成凝

胶层。

2.2.2 操作压力对凝胶层浓度的影响

PS 膜提取菠萝蛋白酶在流量为 75 ml/min 不同压力下超滤 20min 后,分别测膜面凝胶层浓度得图 3,可见在形成凝胶层后,操作压力差增加

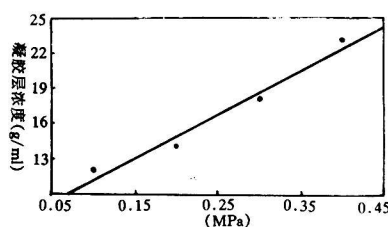


图3 压力差对凝胶层浓度的影响

只是线性地增加凝胶浓度,因为压力差增加,开始时 V_w 也增加,污染物沉积也加快,易堵塞膜孔,在同样的主体流速下,压力增加,使垂直于膜面的流速分量 V_y 增加,凝胶层被压实,因此凝胶层浓度增加。说明压力差在凝胶层形成后再增加,只能增加凝胶阻力,对透过通量影响不大。

2.2.3 主体浓度对凝胶层浓度的作用

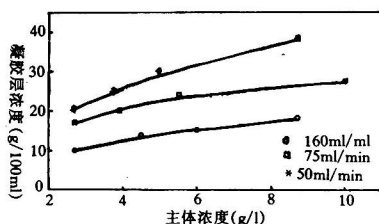


图4 主体浓度对凝胶层浓度的影响

分别用 PA 膜进行超滤稀释 2、3、4 倍的菠萝汁,操作压力为 0.25 MPa ,主体浓度对凝胶层浓度影响见图 4,随着主体浓度增加凝胶层浓度也增加,这证实本研究提出的膜污染机理 $C_2 = A'Co + b$,只是 A' 是一个复杂的因素,既和流动状有关,也和物性有关,在本实验条件下,随着流量增加,膜面凝胶层浓

度降低,在定性上证实三阶段机理的合理性。

3 结论

超滤设备的膜污染机理及其数学模型得到理论支持,并可说明超滤提取菠萝蛋白酶的过程,凝胶层浓度与操作压力差成线性关系,随主体浓度增加而增加,其污染的模型为: $C_G = A'Co + b$

附号说明:

Co :溶液主体浓度 g/l Re :雷诺准数

C_2 :膜面浓度 g/l V_x, V_y :速度在

X, Y 上分量

D :扩散系数 V_w :透过速率

V :边界层内流速 P_G :凝胶层压力损失

U :主体流速 $\Delta \pi_0$:渗透压

Sc :施密特准数

参考文献

- 1 王宇新等. 膜科学与技术. 1991(11):2.
- 2 方燕等. 膜科学与技术. 1991(11):1.
- 3 刘莱娥. 水处理技术. 1989(15):13.
- 4 Munir Cheryan. Ultrafiltration Handbook. Technomic Publishing Company Inc, 1906.
- 5 邓颂九, 李启恩编著. 传递过程原理. 华南理工大学出版社, 1988, 11.
- 6 Nilsson. I. L. A., Study of Ultrafiltration Membrane fouling. PhD thesis. Lund, 1989.
- 7 Zhang W. Some studies of surface and structural properties of ultrafiltration membrane. licontiate thesis, Lund 1989.

