

平板陶瓷膜在不同状态时通水量的变化

孙传文¹,王海桥^{1,2*},陈世强^{1,2}

(1.湖南科技大学 资源环境与安全工程学院,湖南 湘潭 411201;

2.湖南科技大学 湖南省矿山通风与除尘装备工程技术研究中心,湖南 湘潭 411201)

摘要:近年来,无机陶瓷膜因其良好的稳定性而在矿井废水的净化再利用中得到了广泛的应用.为了了解陶瓷膜的通水量与过滤时间、过滤压力以及膜孔径的关系,通过对新化县联合煤矿矿井废水经特定通水量测定装置多次实验的基础上,得出以下结论:陶瓷膜的过滤通量随着压力和孔径的增大而增大,但随着过滤的进行杂质颗粒逐渐累积导致膜孔堵塞,膜的孔隙率下降导致其阻力增大,通水量降低,当滤饼层形成后,阻力逐渐趋于稳定,通水量保持在一定的范围.

关键词:陶瓷膜;通水量变化;膜孔堵塞

中图分类号:TQ028.8

文献标志码:A

文章编号:1672-9102(2018)01-0063-05

On the Change of Water Flow of Plate Ceramic Membrane in Different States

Sun Chuanwen¹, Wang Haiqiao^{1,2}, Chen Shiqiang^{1,2}

(1. School of Resources, Environment and Safety Engineering, Hunan University of Science and Technology, Xiangtan 411201, China;

2. Hunan Engineering Research Center of Mine Ventilation and Dust Removal Equipment, Xiangtan 411201, China)

Abstract: In recent years, the inorganic ceramic membrane has been widely used in the purification and reuse of wastewater under the mine because of its good stability. In order to understand the relation between the water content of ceramic membrane and the filtration time, and filtration pressure and membrane pore size, the conclusions are drawn on the basis of many experiments of the coal mine waste water in Xinhua County through a certain water flow measuring device. The filtration flux of ceramic membrane increases with the increase of pressure and pore size, but with the filtration, the accumulation of impurity particles leads to the plugging of membrane pore, and the porosity of membrane decreases, which leads to the increase of resistance and the decrease of water flow. When the cake layer is formed, the resistance tends to be stable, and the water flow is kept in a certain range.

Keywords: ceramic membrane; variation of water flow; membrane pore blocking

煤矿在开采过程中会排出大量受到粉尘和岩尘污染的废水,目前国内大部分矿井处理这些废水基本都采用传统的絮凝、沉降和过滤等方式,有的甚至将矿井废水直接排放,这不仅污染了环境,也浪费宝贵的水资源^[1];而国外一些矿井废水的处理是采用微生物工艺或有机生物膜进行处理^[2],不仅成本高,操作困难,而且服务期限短,效果不好.无机陶瓷膜作为一种新型的污水处理工具在近些年得到重视,陶瓷膜结构简单分离效率高,耐高温和酸碱腐蚀性强,可反冲洗,在实际水处理工程中取得了良好的运行效果^[3].了解陶瓷膜通水量在不同状态时的变化情况,可以在实际应用中根据不同的状态调整过滤参数,从而使水处理更加高效的进行.本文通过对新化县联合煤矿矿井水的过滤,探究新式平板陶瓷膜通水量的变化及阻力的

收稿日期:2017-12-05

*通信作者,E-mail:hqwang1962@sina.com

相关计算.

1 膜阻力与膜孔堵塞理论

1.1 膜阻力对通水量的影响

对于膜过滤而言,纯水是理想体系,在过滤中不会发生污染现象,而实际体系过滤过程开始的瞬间正好符合这种特性,根据 Darcy 定律式(1),此时的过滤通量取决于膜本身阻力、体系粘度 μ 和操作压差 ΔP ^[4].

$$J_0 = \frac{\Delta P}{\mu R_{m0}} \quad (1)$$

式中: J_0 为膜纯水渗透通量, $L/(h \cdot m^2)$; ΔP 为操作压力, MPa; μ 为液体粘度, $Pa \cdot s$; R_{m0} 为膜本身的阻力, m^{-1} .

Darcy 定律从宏观上说明了纯水通量与压力和膜本身阻力之间的关系.陶瓷膜的分离层微结构复杂,在宏观计算膜本身阻力时,通常将膜看成黑匣子,通过测量纯水渗透通量 J_0 并根据 Darcy 定律来反推出膜的阻力.

从膜的微结构上来看,颗粒堆积形成的固定床床层的过滤比阻 α 可用 Kozeny-Carman 方程来描述^[5],对其进行修正后得到式(2):

$$\alpha = k_1 \frac{(1 - \varepsilon)^2}{d_p^{k_2} \varepsilon^3} \quad (2)$$

式中: k_1 和 k_2 为待定参数,通过实验获得; ε 为膜的孔隙率, d_p 为膜层颗粒的平均粒径, d_m 为膜的平均孔径,通常情况下经烧结法制得的 d_p 是 d_m 的 3~5 倍,这里取 $d_p = 4d_m$.相应地,膜阻力 R_{m0} 可以用过滤比阻和膜厚度 L 表示^[5]:

$$R_{m0} = \alpha L = k_1 \frac{(1 - \varepsilon)^2}{(4d_m)^{k_2} \varepsilon^3} L \quad (3)$$

将式(3)代入式(1)可得出纯水通量和膜结构参数之间的关系式(4):

$$J_0 = \frac{\Delta P (4d_m)^{k_2} \varepsilon^3}{k_1 (1 - \varepsilon)^2 \mu L} \quad (4)$$

从式(4)中可以看出,纯水渗透通量随着操作压力、膜孔径和膜孔隙率的增大而增大,随着体系粘度和膜层厚度的增大而减小,所以在制膜时,在保证膜其他特性不受影响的同时,尽量减小膜层厚度,增大膜的孔隙率.

1.2 微结构中的膜孔堵塞

理论上讲,当悬浮液体系中最小颗粒的尺寸大于膜孔中的最大孔的孔径时,膜孔将不会发生孔内堵塞现象,而当膜的孔径分布与颗粒粒径分布发生交叉时,部分与孔径相等或稍大于孔径的粒子将进入膜孔内并在孔内难以流出从而发生膜孔堵塞,引起膜的孔隙率的减小^[6].

假设孔径均一的膜过滤具有一定粒径分布的颗粒悬浮液体系,按照颗粒中粒径小于膜孔径的颗粒对膜孔进行堵塞,堵塞后膜的孔隙率 ε_m 可以用式(5)来表示^[4]:

$$\varepsilon_m = [1 - \int_{d_{pmin}}^{d_m} q(x) dx] \varepsilon_{m0} = [1 - Q(d_m)] \varepsilon_{m0} \quad (5)$$

定义堵塞后与堵塞前膜阻力的比值为堵塞因子 k ,引入膜阻力与膜微结构参数之间的函数关系并整理后, k 可用式(6)表示:

$$k = \frac{\{1 - [1 - Q(d_m)] \varepsilon_{m0}\}^2}{(1 - \varepsilon_{m0})^2 [1 - Q(d_m)]^3} \quad (6)$$

相应的,堵塞后的膜阻力可以用式(7)表示:

$$R_m = kR_{m0} = \frac{\{1 - [1 - Q(d_m)]\varepsilon_{m0}\}^2 R_{m0}}{(1 - \varepsilon_{m0})^2 [1 - Q(d_m)]^3} \quad (7)$$

式中: $q(x)$ 为悬浮液中颗粒粒径分布频率函数; $Q(x)$ 为悬浮液中颗粒粒径累积分布函数; ε_{m0} 是新膜的孔隙率.

由式(7)可知,堵塞后膜的阻力与悬浮液颗粒的粒径分布和膜的孔隙率都有关系,若要使所使用的陶瓷膜具有最高的利用效率,在膜设计制造时应尽量减小膜层厚度,增大膜的孔隙率.同时,在选择不同孔径的陶瓷膜进行使用时,应根据具体的滤液不同,选择最适宜的孔径,使之不易堵塞而有较大的过滤速率^[7].

2 实验过程

2.1 过滤机理

无机陶瓷膜的过滤不论是离心过滤还是加压过滤,都是利用压力差,使通过膜的流体里的大部分大于膜孔的颗粒物质留下,小颗粒物质跟随流体穿过膜,少部分由于孔隙率的原因留滞在膜的空隙内,那些被截留在膜表面的大颗粒物质停留逐渐积累形成滤饼层.随着滤饼增厚,滤液从滤饼形成的毛细孔中流出,细小颗粒亦被截留,随着过滤过程的进行,滤饼层不断被压缩,流动阻力上升,并远大于过滤介质阻力^[8].

2.2 操作步骤

实验采用新化县联合煤矿经初步沉淀过滤的矿井水进行实验,分别测定在0.02,0.03,0.04 MPa的压力下,矿井水通过不同孔径陶瓷膜时的通水量变化情况.一定压力的水流进密闭的水流量测定装置中,装置里装有待测定孔径的平板陶瓷膜,在压差的作用下水会通过密闭容器里面的平板陶瓷膜中流出,通过实时测量流出水的多少可以判断陶瓷膜通水量的变化情况.

1)将孔径为0.1 μm 经测定完纯膜阻力的陶瓷膜放入测定仪器中,把压力固定为0.02 MPa,实验开始即测定其通水量,之后每隔5 min测定水流量的大小,实验进行40 min,观察流量的变化情况.

2)采用同样的方法测定孔径为0.02 μm 的未经使用的陶瓷膜在压力为0.02 MPa时的流量变化情况.

3)调节压力,用同样的方法分别测出压力为0.03和0.04 MPa时,孔径为0.1和1.0 μm 的陶瓷膜的通水量.每次测量时选用未经使用过的陶瓷膜进行,避免使用过的陶瓷膜因清洗不净影响实验结果的准确性.

4)用卷尺量出陶瓷膜的尺寸得到表面积,根据实验得出的数据计算出陶瓷膜每小时每平方米的通水量的多少,将计算出的数据画到折线图上,观察随着时间、压力和膜孔径的变化通水量的变换情况.

3 结果计算与分析

3.1 不同压力及孔径下通水量的变化

实验采用了0.1 μm 和1.0 μm 这2种孔径的陶瓷膜在相同条件下进行实验,将实验结果用Origin绘制得出的结果如图1所示.

结果表明,相同孔径的膜随着压力的增大通水量也是逐渐增大的;2种孔径的膜的通水量随着时间的增大都呈现减小的趋势,并且最后都逐渐趋于平缓,这是因为随着过滤的进行,颗粒逐渐进入孔内造成堵塞,当阻塞到一定程度时,颗粒进入孔内的量大大减小或最终不再进入,这时通水量基本稳定在一定的值.从图1中可以看出,孔径为1.0 μm 的膜减小速度的远大于0.1 μm 孔径膜的减小速度,这是因为随着膜孔径的增大,颗粒进入膜孔中的机会增加,在弯曲的膜孔径中发生“架桥”,造成膜的阻塞加剧^[9].

3.2 相同压力下不同孔径的通水量变化

实验设置了3种不同的压力,分别测定了在同种压力情况下2种孔径的膜纯水通水量的变化情况,由图2可以看出,在同种压力下,孔径越大其通水量也越大,而且在压力同时变化时,孔径大的膜的通水量变化程度要远大于孔径小的膜.

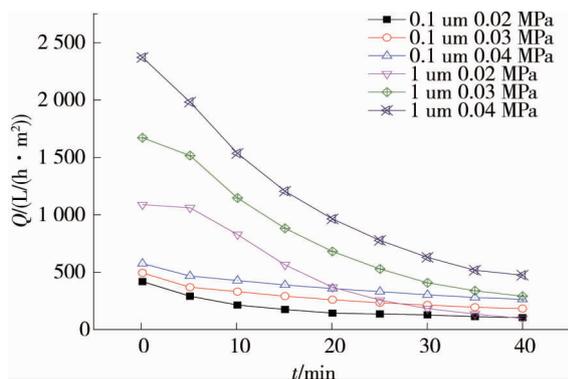


图1 不同孔径及压强下通量的对比情况

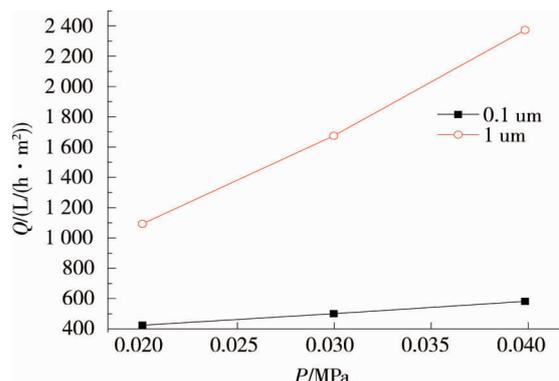
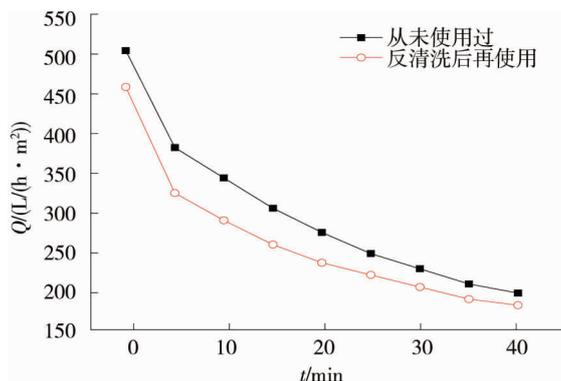


图2 相同压力下不同孔径膜的通水量对比

根据 Darcy 定律,压力同时变化时,孔径大的膜的通水量变化程度较大,在不考虑其他因素的情况下,说明了孔径小的膜的本身阻力要大于孔径大的膜的本身阻力。

3.3 反冲洗后通水量的变化

从理论上讲,清水的反冲洗可将膜孔中的细小颗粒冲出,从而使膜的过滤性能完全恢复,是最为有效的原位再生方法.但对于陶瓷膜,其孔隙弯曲率大,颗粒不易被反向冲出,而且反冲洗不但对水质要求极高,而且必须在流程、管线上予以保证,另外反冲洗压力的提高也将使安装结构复杂^[10].在实验中,测定孔径为 0.1 μm 的陶瓷膜在经过 0.03 MPa 的压力反冲洗 20 min 后通水量的变化,将其与第 1 次使用测定时进行比较,如图 3 所示.

图3 0.03 MPa 时 0.1 μm 陶瓷膜的 1 次与 2 次使用时通水量的变化

结果表明,普通的反冲洗过程在冲洗压力和时间达不到一定程度下不能完全将膜孔中的颗粒冲出,导致其开始一段时间内的通水量要低于其实际的通水量.随着过滤的进行,由于颗粒对膜孔的堵塞,膜的孔隙率下降,导致其阻力增大,直到滤饼层形成,堵塞后的膜阻力趋于稳定^[11].

4 结论

1) 陶瓷膜的通水量随着压力和孔径的增大逐渐增大,由于杂质的堵塞,通水量随着时间的变化逐渐减小,孔径大的陶瓷膜下降的速率大于孔径小的陶瓷膜的下降速率,但最后都趋于平缓,趋近于一个稳定的值.

2) 在相同压力下,孔径大的陶瓷膜的通水量也大,而且在压力同时变化时,孔径大的膜的通水量变化程度要远大于孔径小的膜;同等情况下孔径小的膜的本身阻力要大于孔径大的膜的本身阻力.

3) 由于陶瓷膜的弯曲率大,颗粒不易被反向冲出,所以在时间和压力达不到反冲洗的程度时,反清洗过程不能将堵塞的膜完全清洗干净,再使用时不能恢复到原来的通水量.

4)膜的堵塞是个十分复杂的过程,根据理论的计算可知其不仅与膜本身的微结构有关,还和悬浮液颗粒粒径和堵塞后膜的孔隙率有关,这里不再研究.

参考文献:

- [1] Shan A Q, Chen S Z, Feng L L. Study on mechanisms of treating mine wastewater by goaf and the methods of recycling mine wastewater in Jining No.2 coal mine [J].*Procedia Earth and Planetary Science*, 2009(1):1242-1243.
- [2] Qiao M, Qu Y Y, Zhang X W, et al. Identification of the microbial community composition and structure of coal-mine wastewater treatment plants [J]. *Microbiological Research*, 2015,175:1-2.
- [3] 张馨.陶瓷平板膜分离技术在水处理中的应用研究[J].*节能*,2016,35(1):53-55.
- [4] 徐南平.面向应用过程的陶瓷膜材料设计制备与应用[M].北京:科学出版社,2005.
- [5] 徐南平,李卫星,邢卫红.陶瓷膜工程设计:从工艺到微结构[J].*膜科学与技术*,2006,26(2):1-5.
- [6] Polyakov Y S, Zydney A L. Ultrafiltration membrane performance: Effects of pore blockage/constriction [J]. *Journal of Membrane Science*, 2013,434:106-120.
- [7] Lee S J, Dilaver M, Park P K, et al. Comparative analysis of fouling characteristics of ceramic and polymeric microfiltration membranes using filtration models[J]. *Journal of Membrane Science*, 2013,432:97-105.
- [8] 许莉,杨爱玲.过滤理论研究 with 过滤实践中的几个问题[J].*化工机械*,2000,27(5):287-291.
- [9] 许莉,孙丰阁,鲁淑群,等.陶瓷膜的应用及动态性能研究[J].*流体机械*,1996,24(2):11-14.
- [10] 许莉,朱企新,王淑娥,等.微孔陶瓷膜过滤的阻塞状况及再生方法[J].*化工机械*,1997,24(4):193-194.
- [11] 徐南平,李卫星,赵宜江,等.面向过程的陶瓷膜材料设计理论与方法(I)膜性能与微观结构关系模型的建立[J].*化工学报*,2003,54(9):1284-1289.