

用微滤膜处理含油废水过程的数学模型及验证

王春梅¹, 谷和平²

(1. 南京师范大学化学与环境科学学院, 南京, 210097)

(2. 南京化工大学化工系, 南京, 210009)

[摘要] 通过微元控制体质量衡算, 建立了微滤膜处理含油废水过程的数学模型. 模型预测了渗透速率与膜面流速、料液温度、浓度等操作参数的关系. 通过实验对所建立的数学模型进行了验证, 结果表明, 模型计算值与实验值基本吻合. 模型较好地反映了膜面流速、料液温度、浓度等操作参数对渗透速率的影响, 为选择适宜的工艺操作参数提供了依据.

[关键词] 微滤; 渗透速率; 数学模型; 验证

[中图分类号] TQ 028.8; O141.4; [文献标识码] B; [文章编号] 1008-1925(2001)02-0042-07

0 引言

膜分离过程的推动力包括压力、电场力、浓度差等. 目前, 以压力为推动力的膜过程, 可以分离从微米级到纳米级的微粒或溶质. 按照所分离微粒的大小范围, 膜分离可分为: 微滤、超滤与纳滤、反渗透. 如今, 反渗透技术已成为工业海水淡化的主要方法, 超滤也已在生物工程和乳制品加工等应用中成为普遍采用的分离工艺技术. 相比较, 尽管微滤方法最早出现, 但至今无论是在规模还是应用范围上与前者都有一定的差距. 但是微滤在各个领域的应用前景迫使人们去认识和理解围绕其发展的关键问题: 浓差极化和膜污染. 错流微滤膜分离技术成为膜分离领域倍受关注的课题: 研究动态微滤的过滤机理; 去除或减轻膜污染; 强化过滤的方法.

近年来, 有关错流过滤机理的研究在国外非常活跃^[1~5], 在预测过滤速率等方面, 提出了一些新观点和机理, 加深了对错流膜过滤通量下降和膜污染的认识和理解. 但已有模型或机理多用于超滤过程, 用于微滤过程的模型也多只关联渗透速率与剪切率或料液浓度之间的关系. 本文拟通过微元控制体衡算, 建立微滤膜处理含油废水过程的数学模型, 预测料液膜面流速、温度、浓度等参数对此微滤过程渗透速率的影响, 找出此过程的控制因素, 为适宜工艺操作条件的选择提供依据.

1 微滤过程数学模型的建立

以压力为推动力的错流微滤过程是料液在膜管中沿轴向流动, 其中的小分子在压力作用下通过膜管而大分子溶质被膜截留, 从而实现两者的分离. 本文建立模型时作如下假设: (1) 所处理的体系为不可压缩流体, 即 $\rho = \text{常数}$. (2) 流体在圆直管内作稳态流动. (3) 沿滤膜的表

* 收稿日期: 2000-07-15

作者简介: 王春梅, 1969-, 女, 南京师范大学化学与环境科学学院助教, 硕士, 从事教学和科研工作.

面同时形成速度边界层和浓度边界层。(4) 由于本实验条件下雷诺数最小为 10 000, 已达到完全湍流状态, 且在进入膜管前有一直管段, 故可假设在进入膜管时, 速度边界层已达充分发展, 速度边界层厚度 δ 即为管半径 R . 令浓度边界层的厚度为 δ_c . (5) 微滤过程中无化学反应. (6) 渗透速率均匀, 即不沿管长改变.

取控制体如图 1. 控制面分别为: 左侧面为 1, 2, 3, 4 面; 右侧面为 5, 6, 7, 8 面; 上面为 2, 3, 6, 7 面, 为浓度边界层边缘; 下面为 1, 4, 8, 5 面, 为膜面.

根据质量守恒定律, 分别对控制体做 A 组分和全组分的质量衡算.

A 组分的质量衡算方程:

N_{A1} 为由左面流入微元控制体的 A 组分质量流量,

$$N_{A1} = \int_0^{\delta_c} C_A u_z r d\theta dy$$

式中: r 为控制体内任一点距管中心处的距离, y 为距膜面的距离, 膜管半径为 R , 则 $r = R - y$, $d\theta$ 取单位角为 1, 代入上式后得:

$$N_{A1} = \int_0^{\delta_c} C_A u_z (R - y) dy \quad (1)$$

N_{A2} 为由右面流出微元控制体的 A 组分的质量流量,

$$N_{A2} = \int_0^{\delta_c} C_A u_z (R - y) dy + \left[\frac{\partial}{\partial z} \int_0^{\delta_c} C_A u_z (R - y) dy \right] dz \quad (2)$$

N_{A3} 为通过扩散流出微元控制体的 A 组分的质量流量,

$$N_{A3} = k(C_{Am} - C_{A0})(R - \delta_c) dz \quad (3)$$

式中: k 为传质系数 (m/s).

N_{A4} 为 A 组分的渗透质量流量,

$$N_{A4} = C_{AP} J R dz \quad (4)$$

N_{A5} 为垂直于膜面方向流入微元控制体的 A 组分的质量流量,

$$N_{A5} = u_y C_{A0} (R - \delta_c) dz \quad (5)$$

因为是一稳态传质过程, 故有:

$$N_{A1} + N_{A5} = N_{A3} + N_{A4} + N_{A2} \quad (6)$$

将式(1) ~ (5) 代入式(6) 并整理得:

$$u_y C_{A0} (R - \delta_c) dz = k(C_{Am} - C_{A0})(R - \delta_c) dz + C_{AP} J R dz + \left[\frac{\partial}{\partial z} \int_0^{\delta_c} C_A u_z (R - y) dy \right] dz \quad (7)$$

式中: u_y 为料液在浓度边界层外向膜面方向的流动速度 (m/s), 恒通量时可视为常数; u_z 为距膜面 y 处的流体沿 z 轴的流速 (m/s); C_A , C_{Am} , C_{A0} , C_{AP} 分别为浓度边界层内、膜面上、浓度边界层外和渗透液中 A 组分的浓度 (kg/m^3); J 为渗透速率 (m/s).

总质量衡算方程:

设溶液为拟二元体系, 即溶液中只有溶质 A 和溶剂 B 两组分, 根据流入控制体的总质量等于流出控制体的总质量, 得总质量衡算方程为:

$$u_y(C_{A0} + C_{B0})(R - \delta_c) dz = J(C_{AP} + C_{BP})R dz + \left[\frac{\partial}{\partial z} \int_0^{\delta_c} u_z(C_A + C_B)(R - y) dy \right] dz \quad (8)$$

式中: C_{B0} 为浓度边界层外溶液中溶剂 B 的浓度; C_{BP} 为透过液中溶剂 B 的浓度.

令 $C_0 = C_{A0} + C_{B0}$; $C_P = C_{AP} + C_{BP}$; $C_{AB} = C_A + C_B$ C_0 , 式(8) 可整理为:

$$u_y C_0(R - \delta_c) dz = J C_P R dz + \left[\frac{\partial}{\partial z} \int_0^{\delta_c} u_z C_0(R - y) dy \right] dz \quad (9)$$

令 $\frac{C_P}{C_0} = 1$, $C_{AP} = 0$ 并将(9) 代入(7), 可得:

$$J C_{A0} R = \frac{\partial}{\partial z} \left[\int_0^{\delta_c} (C_A - C_{A0}) u_z (R - y) dy \right] + k(C_{Am} - C_{A0})(R - \delta_c) \quad (10)$$

式中: C_A 为浓度边界层内任一点的浓度, 是 z, y 的函数, 可以表示为:

$$C_A = f(z) + f(y) \quad (11)$$

其中, $f(z) = A_1 z$, 是 z 的一次函数, 即浓度 C_A 沿 z 轴呈线性递增^[6]. 湍流状态下管内沿径向的浓度变化可表示为^[7]:

$$f(y) = C_{Am} - (C_{Am} - C_{A0}) \left(\frac{y}{\delta_c} \right)^{1/7}$$

$$C_A = A_1 z + C_{Am} - (C_{Am} - C_{A0}) \left(\frac{y}{\delta_c} \right)^{1/7} \quad (12)$$

式中: A_1 为沿 z 轴的浓度递增率, 为常量.

$$\text{令: } W_D = k(C_{Am} - C_{A0})(R - \delta_c) \quad (13)$$

$$W_u = \frac{\partial}{\partial z} \left[\int_0^{\delta_c} (C_A - C_{A0}) u_z (R - y) dy \right] \quad (14)$$

则式(10) 可表示为:

$$J C_{A0} R = W_u + W_D$$

$$\text{即 } J = (W_u + W_D) / C_{A0} R \quad (15)$$

式(15) 即为微滤数学模型, 它由质量扩散流率和对流传递流率两项组成. 下面对这两项分别予以讨论.

1.1 质量扩散流率 W_D

圆管内流体作湍流流动时, 对流传质系数的经验公式为^[7]:

$$Sh = \frac{k}{D_{AB}} = 0.023 Re^{0.8} Sc^{1/3}$$

$$\text{即 } k = 0.023 \frac{D_{AB}}{d} Re^{0.8} Sc^{1/3} \quad (16)$$

式中: d 为圆管直径.

浓度边界层厚度 δ_c 与速度边界层厚度 R 的关系为^[7]:

$$\delta_c = R Sc^{-1/3} \quad (17)$$

将式(16)、(17) 代入式(13) 中, 可得

$$W_D = 0.023 \frac{D_{AB}}{d} Re^{0.8} Sc^{1/3} (C_{Am} - C_{A0})(R - R Sc^{-1/3})$$

$$\text{即 } W_D = 0.0115 D_{AB} Re^{0.8} (Sc^{1/3} - 1) (C_{Am} - C_{A0}) \quad (18)$$

从上式中可知, 质量扩散流率不仅与扩散系数 D_{AB} , Re 数有关, 而且与进料中 A 组分的浓度 C_{A0} 有关. C_{A0} 越大, 则质量扩散流率越小. 质量扩散流率还随膜面溶质浓度 C_{Am} 的增大而增

大. 膜面溶质浓度 C_{Am} 的大小与膜本身、料液性质及操作条件有关.

1.2 对流传递速率 W_u

由式(14) 可以看到, 对流传递速率 W_u 与流速 u_z 及组分 A 的浓度有密切关系.

圆管中流体作湍流流动时, 边界层内速度分布可表示为^[7]:

$$\frac{u_z}{u} = \left[\frac{y}{\delta} \right]^{1/7}$$

式中: δ 为速度边界层厚度, 在此 δ 即为管半径 R ; u 为膜面流速. 由于存在渗透速率 J , u_z 的实际分布应为^[8]:

$$u_z = u_z(1 - s(z)) \quad (19)$$

式中: $s(z)$ 为从料液进口 $z = 0$ 处到位置 z 处透过液的体积分数, 即

$$s(z) = \frac{\pi d z J}{\pi R^2 u} = \frac{2Jz}{Ru} \quad (20)$$

将式(19)、(20)、(12) 代入式(14) 中并整理得:

$$W_u = A_{1u} R^2 Sc^{8/21} \left[\frac{7}{8} - \frac{7}{15} Sc^{-1/3} \right] + J R Sc^{-8/21} \left[\frac{28}{15} Sc^{-1/3} - \frac{7}{2} \right] A_{1z} + (C_{Am} - C_{A0}) \left[\frac{7}{120} Sc^{-1/3} - \frac{7}{36} \right] \quad (21)$$

由于本实验中 Sc 很大, 故上式可简化为:

$$W_u = \frac{7}{8} A_{1u} R^2 Sc^{8/21} - J R Sc^{-8/21} \left[\frac{7}{2} A_{1z} + \frac{7}{36} (C_{Am} - C_{A0}) \right] \quad (22)$$

以上公式推导中所引用的方程均适用于光滑、无孔管.

2 微滤数学模型的实验验证

处理料液为乳化油废水, 所用膜是平均孔径为 $0.2 \mu\text{m}$ 的氧化铝陶瓷膜. 下面就实验结果与式(15) 的模型计算值进行比较分析.

先讨论模型中几个物性的确定或计算.

A_1 是沿 z 轴的浓度递增率, 为常量, 可通过物料恒算求得或通过测定进出口浓度得到. 本文由物料恒算求得, 实验条件下为 $8.2 \times 10^{-5} (\text{kg}/\text{m}^3)/\text{m}$.

膜面浓度的大小对渗透通量影响很大. 本文膜面上油浓度通过以下方法测定: 将被污染的膜管浸泡在沸程为 $30 \sim 60$ 的石油醚中, 过一段时间后取出膜管, 使膜管表面的油被石油醚完全萃取下来. 然后将萃取液置于 65 左右的水浴上以蒸出石油醚, 再置于恒温箱中 30min , 确保石油醚被完全除去. 用分析天平称量蒸除石油醚后的萃取液, 所得质量即为膜面上油的绝对质量. 膜面上微量水的质量可用 $WA-1A$ 水分测定仪测定, 由油和水的绝对质量即可得到膜面上油的浓度.

扩散系数采用 Stokes-Einstein 公式计算^[7]:

$$D_{AB} = \frac{k_b T}{6\pi\mu r_p}$$

式中: k_b 为波尔兹曼常数, 其值为 $1.38 \times 10^{-23} \text{J}/\text{K}$; T 为绝对温度; μ 为料液粘度; r_p 为油滴半径, 本实验中 $r_p = 0.21 \mu\text{m}$.

下面用所建立的数学模型预测主要操作参数对渗透速率的影响.

2.1 膜面流速对渗透速率的影响

图 2 为不同膜面流速下渗透速率的模型计算值与实验测定值的比较. 其中曲线 1(—) 和

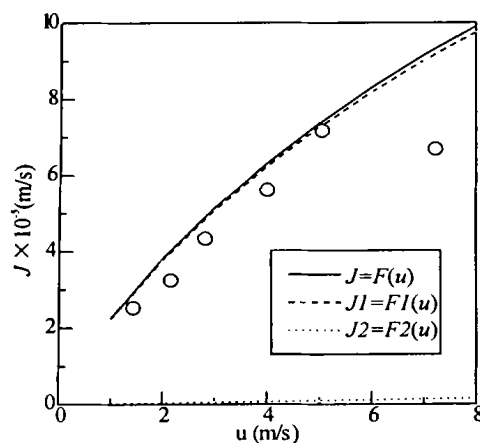


图 2 膜面流速对渗透速率的影响

2(---) 分别为扩散速率和对流传递速率与膜面流速的关系, 实线是两者之和, “○”为实验值. 从图中明显看出, 渗透速率 J 主要是由扩散速率决定, 对流传递速率所占比例很小(约为渗透速率的 1%), 这是由于轴向浓度改变比径向浓度小得多, 因此, 轴向浓度的变化可以忽略. 扩散速率随膜面流速的增加几乎呈直线上升, 这是由于扩散效应速率与 $Re^{0.8}$ 成正比. 但当流速高于一定值后, 模型计算值与实验测定值有较大偏差, 这可能是当流速超过一定值($> 6\text{ m/s}$) 后, 剪切力过大可能使油滴变形而楔入膜孔, 料液停留时间过短等, 而这些影响的定量关系较复杂, 在模型中未予考虑. 在通常的操作流速范围内, 模型计算值与实验测定值基本吻合, 较好地预测了膜面流速与渗透

速率之间的关系.

2.2 温度对渗透速率的影响

图 3 是渗透速率随温度变化的关系曲线. 曲线 1(—) 和 2(---) 分别为温度改变对扩散速率和对流传递速率的影响, 实线为两个效应之和, “○”为实验值. 同样可以看到, 扩散速率对渗透速率起主要作用. 随温度升高, 料液粘度减小, 扩散系数增大, 因此渗透速率随温度升高而增大. 故在实际操作中可适当增加温度以提高渗透速率.

2.3 渗透速率随料液浓度的变化

料液浓度对渗透速率的影响见图 4. 图中实线为渗透速率随料液浓度变化的模型曲线, 曲线 1(—) 和 2(---) 分别为料液浓度变化对扩散速率和对流传递速率的影响. 实线与曲线 1 已重合. 浓度较低时, 随料液浓度增大渗透速率明显降低, 浓度再增大时, 渗透速率的下降趋势减缓. 模型计算值与实验测定值有较大偏差, 分析原因可能有以下几点: (1) 浓度高于一定值后, 膜面油浓度达到饱和, 再增大浓度则对渗透速率无影响; (2) 浓度增大, 油滴粒径增大, 部分油滴可能“悬浮”于膜管中而不是完全附着在膜面上, 这部分油滴可被剪切流带走因而不会造成渗透速率的下降. 模型中未能完全包括料液浓度对各种因素的影响, 因此与实验结果有差别, 但料液浓度对渗透速率的影响趋势是相同的, 即浓度高于一定值后, 渗透速率降低较缓慢, 这对于料液的浓缩过程是有利的.

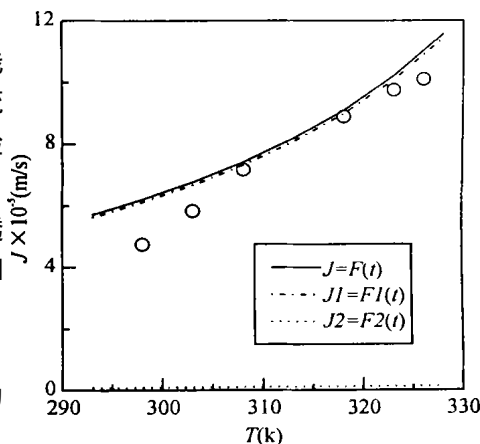


图 3 温度对渗透速率的影响

3 模型讨论

在一定的操作压差下, 本文所建立的微滤数学模型较全面地反映了膜面流速、温度、料液

浓度等操作条件对渗透速率的影响,但模型计算值与实验结果有一定的偏差.偏差的产生主要来源于几个方面:(1)扩散系数的确定.扩散效应对渗透速率的影响很大,而扩散速率主要由扩散系数决定,因此,扩散系数值的大小对渗透速率影响很大.模型计算中所用扩散系数为布朗扩散系数,一定条件下设为常量,但实际上在膜面附近,由于浓差极化影响显著,料液的扩散系数、粘度等均有改变,其准确度会影响计算结果.(2)模型计算中传质系数关联式适用于光滑、无孔管,用于膜过滤过程的计算有一定偏差.对传质系数进行修正可用于反渗透过程的计算^[5].(3)膜面上油浓度的大小对渗透速率有较大影响,本实验中膜面油浓度的测定有一定的误差.

因此,扩散系数值的准确确定及膜面上油浓度的准确测定可能使模型计算值与实验测定值更相符合.此外,若能在模型中考虑操作压差的影响,则能更全面地反映各操作条件对渗透速率的影响.本文所建立的数学模型的计算值与实验测定结果吻合较好.

4 结论

1. 渗透速率由扩散速率和对流传递速率两部分组成,即渗透速率受溶质的反向扩散作用和对流传递作用的共同影响,但扩散作用为主要影响,传递速率所占比例很小,在本实验条件下可忽略不计.

2. 建立的微滤过程数学模型反映了料液的流速、温度、浓度等操作条件与渗透速率的关系.在一定的操作压差下,渗透速率随温度的升高、流速的增加而增加,随料液浓度的增大而减小.

3. 通过模型计算值与实验测定值的比较分析看到,两者结果基本吻合,说明所建立的模型是可信的.

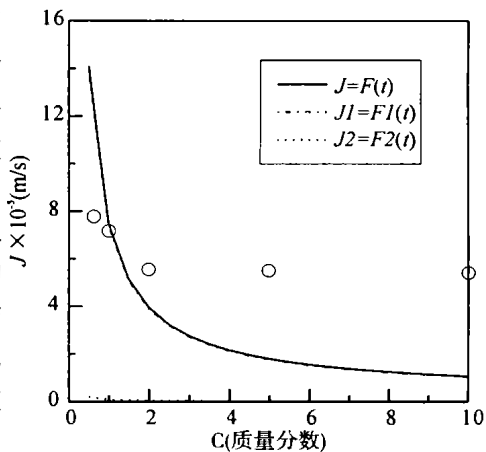


图4 料液浓度对渗透速率的影响

符 号 说 明

A_1 : 沿轴向的浓度递增率($(\text{kg}/\text{m}^3)/\text{m}$)

$C_A, C_{Am}, C_{A0}, C_{AP}$: 分别为浓度边界层内、膜面上、浓度边界层外和渗透液中 A 组分的浓度(kg/m^3)

d : 膜管直径(m)

D_{AB} : 溶质扩散系数(m^2/s)

J : 渗透速率(m/s)

k : 传质系数(m/s)

$N_{A1} \sim N_{A5}$: 控制体各表面上的质量流率(kg/s)

R : 膜管半径(m)

r : 控制体内任一点距管中心处的距离(m)

r_p : 油滴半径(m)

$s(z)$: 从料液进口处到 z 处透过液的体积分数

Sh : 舍伍德准数

u : 膜面流速(m/s)

u_z : 控制体内任意点的速度(m/s)

u_y : 料液在浓度边界层外向膜面方向的流动速度(m/s)

W_D, W_u : 质量扩散流率、对流传递流率(kg/s)

y : 控制体内任意点距膜面的距离(m)

μ : 料液粘度($\text{Pa} \cdot \text{s}$)

δ, δ_c : 速度边界层, 浓度边界层厚度(m)

[参考文献]

- [1] R H Davis. Modeling of fouling of crossflow microfiltration membrane[J]. Separation and Purification Methods, 1992, 21(2): 75 ~ 126
- [2] E Piron, F Rene, E Latrille. A cross-flow microfiltration model based on integration of the mass transport equation[J]. Membrane Science, 1995, 108: 57 ~ 70
- [3] Song and Menachem. Theory of concentration polarization in crossflow filtration[J]. Chem Soc Faraday Trans, 1995, 91(19): 3389 ~ 3398
- [4] G A Denisov. Theory of concentration polarization in cross-flow UF: gel-layer model and osmotic-pressure model[J]. Membrane Science, 1994, 91: 173 ~ 187
- [5] V Gekas, B Hallstrom. Mass transfer in the membrane concentration polarization layer under turbulent cross flow[J]. Membrane Science, 1987, 30: 153 ~ 170
- [6] 陈欢林, 刘茉娥, 成四喜, 等. 在薄层流道超滤槽中的浓差极化现象研究[J]. 膜科学与技术, 1987, 7(2): 9 ~ 14
- [7] 天津大学等合编. 化工传递过程[M]. 北京: 化学工业出版社, 1980. 265, 279, 255, 108, 227
- [8] 陈元生, 邓本荣. 超滤数学模型探讨与实验验证[J]. 水处理技术, 1989, 15(2): 79 ~ 86

Study of Mathematical Model and Verification in Microfiltration of Oil-wasterwater

Wang Chumei¹, Gu Heping²

(1. Nanjing Normal University, Nanjing, 210097, PRC)

(2. Nanjing University of Chemical Technology, Nanjing, 210009, PRC)

Abstract: A mathematical model of permeation flux in microfiltration of oil-wasterwater was developed with a micro-control element. The model predicted the relations between permeation flux and cross-flow velocity, temperature and feed concentration. Experiment results were fit fairly well with the model. The model provides scientific basis for selecting proper operational parameters.

Key words: microfiltration, permeation flux, mathematical model, verification

[责任编辑: 严海琳]