

文章编号: 1007 - 8924(2004)01 - 0054 - 04

硅藻土梯度陶瓷微滤膜的饮用水净化

隋贤栋¹ 黄肖容²

(1. 华南理工大学机械工程学院; 2. 华南理工大学化学工程学院, 广州 510640)

摘 要: 研究了硅藻土梯度陶瓷微滤膜对自来水的净化性能. 结果表明, 平均孔径为 $0.15 \mu\text{m}$ 的梯度陶瓷膜, 可 100% 滤除水中的大肠杆菌、沙门氏菌、金葡萄球菌和霉菌等致病病菌以及铁锈、红虫和各种悬浮微粒. 通过简单的机械清刷, 通量可完全恢复, 无膜的深层污染和孔隙堵塞, 可有效地防止净水的再次污染. 一个 10 英寸 (1 英寸 = 25.4 mm) 的标准滤芯可净化普通自来水 50 m^3 以上.

关键词: 无机膜; 梯度陶瓷膜; 硅藻土; 机械清刷; 饮用水净化

中图分类号: TQ028.8 **文献标识码:** A

在我国城市, 由于输水管道的锈蚀, 特别是大多数高层住宅的居民饮用的都是蓄水池水, 自来水的二次污染相当严重, 自来水中的细菌指标、固体含量指标都超出了国家饮用水标准, 更不用说用作直接饮用生水. 而广大农村, 很多人饮用的仍然是未经过处理的水. 膜分离技术是饮用水净化和工业用纯水制备工艺中一种先进、方便的分离技术, 尤其是无机陶瓷膜更具有良好的耐腐蚀性、耐高温性、无污染、易清洗、寿命长等优点, 因此近年来, 无机陶瓷膜在饮用水中应用的研究愈来愈受到重视^[1-2]. 国际上使用陶瓷滤芯用于饮用水净化的有英国 Fairey 工业陶瓷有限公司、瑞士 Katadyn 和韩国的高丽 (Korea) 陶瓷株式会社, 其中 Fairey (Doulton 牌) 是国际上最富盛名的家用净水器生产商, 已经有 150 多年的生产历史.

目前, 在国际上有部分学者致力于梯度陶瓷膜的研究. Darcovich 等^[3]通过对浆料的沉降分离法制备出直径 45 mm, 厚 3.3 mm 的 Al_2O_3 的薄片样品. Nijmeijer 等^[4]利用离心法制备出长 13 cm, 直径 16 mm 的 Al_2O_3 陶瓷膜管, 但由于所用的粉料是一种规格的, 所以制成的管并非完全梯度变化的. 黄肖容等^[5]采用熔模离心法一次成型制得了一种孔径沿径向向梯度分布的不对称氧化铝膜管. 本文采用硅藻土梯度陶瓷膜, 装成了饮用水陶瓷膜净化

装置, 对民用自来水进行了净化处理.

1 实验部分

以广州市自来水为净化用原水, 用顺德市泉之源实业有限公司生产的硅藻土梯度陶瓷膜滤芯组装成净水装置, 滤芯为标准 10 英寸滤芯, 有效长度为 225 mm, 外径 54 mm, 壁厚 7 mm, 内径 40 mm, 平均孔径为 $0.15 \mu\text{m}$, 控制层在内表层, 有效过滤面积为 0.0283 m^2 , 孔隙率为 68%. 采用死端过滤. 测定方法是, 堵塞后, 将滤芯拔出取下, 在自来水下, 以小水流一边冲洗, 一边用百洁布刷洗滤芯表面, 将沉积在表面层的污染物滤饼连同被堵塞的陶瓷膜孔一起刷掉, 露出新的陶瓷膜管表面, 冲洗干净后, 再将滤芯装回, 其出水流量恢复.

测定净化前后水的细菌含量、杂质含量的变化以及无机膜的分离性能、使用寿命、膜污染及清洗性能. 通量以单位时间内通过单位膜面积的液体体积表示. 操作条件: 温度为室温 $20 \sim 30^\circ\text{C}$, 水压为 $0.1 \sim 0.38 \text{ MPa}$, 共运行 600 h, 清刷 100 次, 共净化 51.25 m^3 原水. 平均每刷一次净化 512 L, 清刷 100 次后, 滤芯直径变为 48 mm, 壁厚减薄 3 mm, 在 0.1 MPa 的水压下, 刷后初始通量介于 $1.58 \sim 2.5 \text{ m}^3 / (\text{m}^2 \cdot \text{h})$.

图 1 是陶瓷膜净水过程示意图.

收稿日期: 2002 - 08 - 15; 修改稿收到日期: 2002 - 11 - 11

作者简介: 隋贤栋 (1961 -), 男, 山东莱西市人, 工学博士, 副教授, 从事无机膜研究及生产.

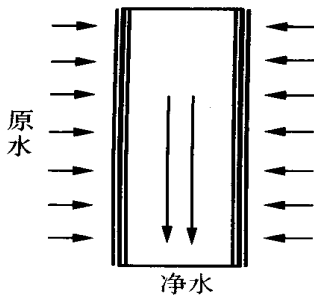


图 1 陶瓷膜净水过程示意图

2 结果与讨论

2.1 硅藻土梯度陶瓷膜的微观组织

硅藻土是一种生物成因的硅质沉积岩,其内部有无数间隙的小孔,孔隙率极高,高达 80%~90%,是一种良好的工业滤剂。由于其特殊的结构、构造,广泛应用于轻工、化工、建材、石油、医药卫生等部门。食品工业上用作过滤材料。本文所用的梯度陶瓷膜就是由硅藻土经过 1 200 °C 以上高温烧结而成的,梯度陶瓷膜滤芯的渗透通道不仅仅是硅藻土颗粒之间形成的孔道,而且硅藻土颗粒内部的微孔也会与硅藻土颗粒之间的孔道汇合,形成庞大的孔道网络。因此滤芯有很高的孔隙率,保证了净化时有很大的水流量。图 2 是陶瓷膜滤芯内表层的 SEM 照片,由图 2 可见,陶瓷膜滤芯控制层膜孔均匀。

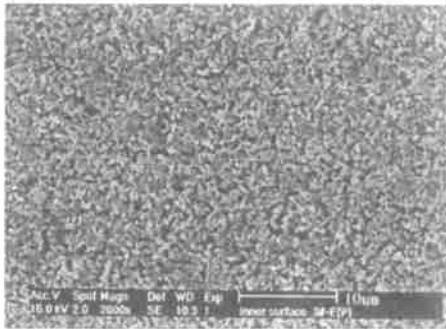


图 2 陶瓷膜内表层的 SEM 照片

2.2 净化后的水质

由于这种陶瓷膜的控制层的最大孔径只有 0.28 μm,平均孔径为 0.15 μm,几乎所有的细菌、微生物都不可能进入孔隙,与净水接触的膜管内壁也就是无菌的,不存在细菌等在分离介质上繁殖的问题,可有效地防止净水的再次污染。

表 1 是经梯度陶瓷膜净化后的净水与原水的水质比较。经这种梯度陶瓷膜净化后的净水,细菌滤除

率 100%,净水中不含铁锈、微生物等杂质,大于 50 nm 的微粒子未检出。

表 1 经梯度陶瓷膜净化前后的水质比较

水	原水	净化后水
>50 nm 粒子/(mg L ⁻¹)	56	0
菌落总数(cfu ·mL ⁻¹)	600	0
霉菌	有	未检出
致病菌*	大肠杆菌、金葡萄球菌、沙门氏菌、绿脓杆菌	未检出

* 致病菌是另外单独加入的。

表 2 是中国预防医学科学院环境卫生监测所对梯度陶瓷膜滤芯的对总大肠菌群去除率的检测结果。结果表明,由硅藻土梯度陶瓷膜在 5 次的加标测试中对总大肠菌群去除率均为 100%。从表 2 到表 4 测试的都是两个梯度陶瓷膜滤芯,即表中的样品 1 和样品 2。

表 2 梯度陶瓷膜滤芯对总大肠菌群去除效果

加标次数	加标*原水	净化后水		去除率/%	
		样品 1	样品 2	样品 1	样品 2
1	260	未检出	未检出	100	100
2	330	未检出	未检出	100	100
3	310	未检出	未检出	100	100
4	430	未检出	未检出	100	100
5	350	未检出	未检出	100	100

* 加标原水总大肠菌群单位是 MPN/100 mL。

表 3 是中国预防医学科学院环境卫生监测所对梯度陶瓷膜滤芯的对浊度去除率的检测结果。结果表明,由硅藻土梯度陶瓷膜在产水量在 30 m³ 的净化过程中对加标原水浊度去除率均大于 96%。而国家对一般水质处理器要求的浊度去除率是 80%。

表 3 梯度陶瓷膜滤芯对加标原水

浊度去除效果 (NTU)

产水量 / m ³	加标原水	净化后水		去除率/%	
		样品 1	样品 2	样品 1	样品 2
0	25.4	0.41	0.49	98.4	98.1
7.5	26.4	0.52	0.48	98.0	98.2
15	25.3	0.71	0.69	97.2	97.3
22.5	24.8	0.44	0.73	98.2	97.1
30	24.6	0.59	0.88	97.6	96.4

表 4 是中国预防医学科学院环境卫生监测所对梯度陶瓷膜滤芯的对砷、铅等有害物质和对余氯的去除效果的检测结果。结果表明梯度陶瓷膜对水中

的砷、铅等有害物质有明显的去除效果,对余氯也有显著的去除效果.

表4 梯度陶瓷膜滤芯对砷、铅及余氯的去除效果

测定项目	原水	净化后水	
		样品1	样品2
砷/(mg L ⁻¹)	0.000 44	0.000 27	0.000 21
铅/(mg L ⁻¹)	0.000 27	0.000 14	0.000 17
余氯/(mg L ⁻¹)	0.10	<0.05	<0.05

2.3 水压对通量的影响

图3是水的通量随初始水压增大的变化曲线.在0.05 MPa水压下膜通量为1.31 m³/(m²·h),随着水压的增加,通量逐渐增大,在0.30 MPa水压下膜通量达到6.59 m³/(m²·h).由图3可以看出,水压与通量基本上呈线性关系,水压越大通量就越大.

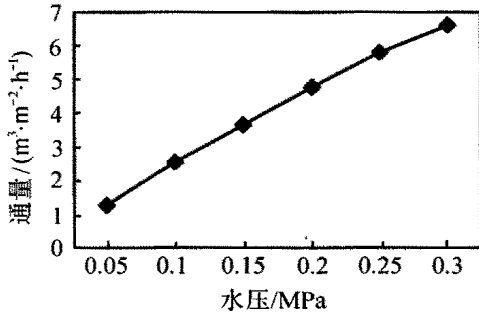


图3 初始水压对膜通量的影响

2.4 机械清刷对膜通量的影响

由于原水中含有细菌、微生物及铁锈、尘埃等微粒子,对其进行膜分离净化处理过程中,这些被截留的大小各异的微粒子就会沉积在膜的表面或膜孔内堵塞膜孔,使水流阻力增加,过滤速度减小,通量降低.净化时首先要透过孔径较大的外表面,虽然梯度陶瓷膜的外表面的硅藻土颗粒最大,但其平均孔径仍然非常小,原水中所含的绝大多数细菌、微生物、铁锈、尘埃等微粒子都被外表面截留,沉积在外表面的表面,形成滤饼,堵塞孔隙,所以这种梯度陶瓷膜管在分离过程中通量随使用时间的增加而降低.

梯度陶瓷膜的一个特点就是简单的机械洗刷方法就能容易地将沉积在膜管外表面的污染物滤饼连同表面的一层硅藻土膜一起刷掉,露出新的表面,从而使其通量得到恢复.图4是陶瓷膜滤芯通量随时间的变化曲线,为了清楚地得到通量随时间变化规律,在开始、净化25 m³后,及净化50 m³后,进行清刷,测试24 h,分别测出其变化曲线,测试时的水压为0.1 MPa.由图4可以看出,随着净化时间的

增加,通量降低,特别在开始的6 h内下降比较明显.随着净化自来水量的增加,其清刷后的开始通量也在降低.但随着时间的增加,下降趋势减缓,到净化24 h时,通量相当接近.

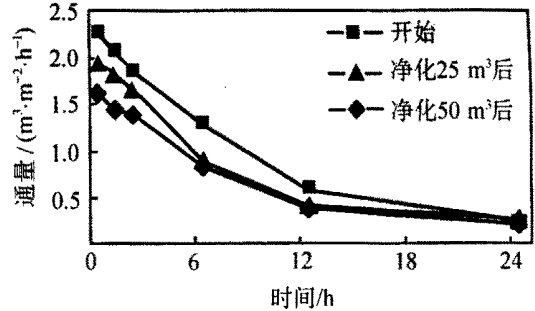


图4 梯度陶瓷膜通量随时间的变化

梯度陶瓷膜在净化过程中每6 h清刷一次,图5为它们每次刷洗后的初始通量曲线(水压为0.1 MPa),由图5可见,陶瓷膜在前几次的刚刷洗后测定的通量变化较大,刷洗一定次数之后,梯度陶瓷膜刚刚刷洗后的通量变化平缓,最后其值稳定在1.7 m³/(m²·h)左右,和开始时的通量相比有所下降.

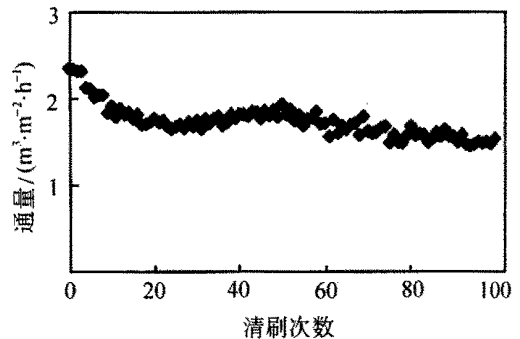


图5 陶瓷膜滤芯在清刷后的初始通量变化

在前几次的刷洗后,测得的通量变化较大,是因为自来水中所含的细菌、微生物、铁锈、尘埃等微粒子除了沉积在膜表面外还有一部分进入了膜管内部,堵塞了硅藻土颗粒间比较大的孔隙,而机械刷洗只能除去沉积在膜外表面的微生物与悬浮微粒,对于膜管内部的孔堵塞则清刷不到,经过一定时间的过滤后,梯度陶瓷膜管内的大孔基本上已经被堵塞,由于梯度陶瓷膜的膜孔是由外到内逐渐梯度变化的,最小的膜孔在内表层,即内表层是控制层,进入梯度陶瓷膜外部的微生物与悬浮微粒这时就变成了堵塞大孔的粒子,使自来水中后续同样的微生物与悬浮微粒基本上进不到陶瓷膜内部.这时,原水中所含的细菌、微生物、铁锈、尘埃等微粒子基本上都被

截留,沉积在陶瓷膜管的表面,形成滤饼,而不能进入膜的孔隙内,堵塞孔隙,所以膜的污染主要是膜表面的污染,孔隙堵塞得到了有效的控制,这就使膜的清洗易于进行,采用市售百洁布,通过简单的机械洗刷方法就能容易地将沉积在膜管外表层的污染物滤饼连同表面的一层硅藻土膜一起刷掉,露出新的表面,用水冲洗掉即可,不需反冲。每清刷一次,就要刷掉约 30 μm ,经过 100 次的清刷后,梯度陶瓷膜管的厚度就减薄了 3 mm,这时已经过滤了 50 m^3 自来水。

3 结束语

1) 梯度陶瓷膜是一种安全有效的饮用水净化器材。孔径为 0.15 μm 的梯度陶瓷膜,可完全滤除水中的大肠杆菌、沙门氏菌、金黄色葡萄球菌和霉菌等致病病菌以及铁锈、红虫和大于 50 nm 的微粒子。净化后的自来水可直接饮用。

2) 采用简单的机械清洗方法可使膜的通量完

全恢复,不需反冲,可有效地防止净水的再次污染。一个 10 英寸的标准滤芯可净化普通自来水 50 m^3 以上。

参 考 文 献

- [1] Bottino A, Capannelli C, Borghi A D, *et al.* Water treatment for drinking purpose: Ceramic microfiltration application[J]. Desalination, 2001, 141: 75 - 79.
- [2] Yuasa A. Drinking water production by coagulation - microfiltration and adsorption ultrafiltration [J]. Water Sci Tech, 1998, 37(10): 135 - 146.
- [3] Darcovich K, Cloutier C R. Processing of functionally gradient ceramic membrane substrates for enhanced porosity [J]. J Am Ceram Soc, 1999, 82(8): 2073 - 2079.
- [4] Nijmeijer A, Huiskes C, Natascha G M, *et al.* Centrifugal casting of tubular membrane supports [J]. Am Ceram Soc Bull, 1998, 77(4): 95 - 98.
- [5] 黄肖容, 黄仲涛. 熔模离心法制高纯氧化铝基质膜管 [J]. 膜科学与技术, 1996, 16(2): 31 - 35.

Purification of tap water by diatomite gradient ceramic microfiltration membrane

SUI Xiandong¹, HUANG Xiaorong²

(1. Mechanical Engineering College; 2. Chemical Engineering College, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: Purification of tap water was investigated by using diatomite gradient ceramic microfiltration membrane with the average pore size of 0.15 μm . The results shown that 100 % of the pathogenetic bacteria such as E. coli, salmonella, microzyme, staphylo toxin, pseudomonas aeruginosa and mold, and 100 % of rust, worm and suspension particles in water can be removed by the membrane. The stable fluxes of the membrane can be maintained by simple brushing. The tests shown that the purification capacity of the gradient ceramic microfiltration membrane filter is more than 50 m^3 of tap water.

Key words: inorganic membrane; gradient ceramic membrane; diatomite; mechanical cleaning; tap water purification

举办全国 2004 年水处理技术培训班的通知

中国海水淡化与水再利用学会和浙江省膜学会,将于 2004 年 3 月下旬在浙江省杭州市联合举办全国 2004 年水处理技术培训班。培训班聘请有扎实理论基础和实践经验的专家任教,讲授内容为膜法水处理技术,包括海水淡化、苦咸水脱盐、纯水制备等,同时组织学员现场参观,学习时间 8 天。欢迎有关膜技术研究、生产、应用、设计、管理等单位的人员参加学习,欲参加者请与学会秘书处报名联系。

联系地址: 杭州市文华路 50 号 中国海水淡化与水再利用学会秘书处 邮编: 310012

电话: 0571 - 88935348 传真: 0571 - 88935339 联系人: 周晓定

中国海水淡化与水再利用学会
(浙江省膜学会 供稿)