

陶瓷微滤膜在液相领域的分离机理和控制分析

张 萍^① 魏晓伟

(西华大学材料科学与工程学院 成都市 610039)

摘 要 介绍了陶瓷微滤膜的过滤机理, 分析了膜污染的现状及其影响陶瓷微滤膜膜通量的因素, 总结了陶瓷微滤膜的应用前景和亟待解决的问题。

关键词 陶瓷微滤膜, 膜通量, 膜污染。

中图分类号: TQ 174.75+8

文献标识码: A

文章编号: 1004-8138(2006)04-0823-04

1 引言

利用膜分离技术对物质进行过滤分离是目前国内外研究的较为广泛的一种行之有效且操作简单耗能低的分离工艺。而陶瓷微滤膜以其优异的机械、化学性能和良好的截留能力已日益显示出其极强的竞争力并得到广泛应用。但随着过滤过程的持续, 固体颗粒和大分子污染物等的累积造成膜污染现象日趋严重, 直接影响陶瓷微滤膜的性能。针对这一现象, 对陶瓷微滤膜膜通量影响因素的研究是一个重要课题。

2 陶瓷微滤膜在液相中的分离机理

陶瓷微滤膜是指在陶瓷材料载体上制备而形成的孔径小于 2nm 的无机分离膜, 它是以压力差为驱动力, 利用陶瓷微孔膜的筛分作用进行分离的压力驱动膜过程。由于陶瓷膜具有比较整齐、均匀的多孔结构, 可以形成具有毛细管状孔的筛网型微滤膜, 它具有理想的圆柱形孔, 可使原料液中的溶剂在压差作用下, 透过陶瓷膜上的圆柱形微孔流到膜的低压侧, 在这个过程中大于膜孔的微粒将被截留, 从而实现原料液中的微粒与溶剂的过滤分离, 过滤过程通常按两种方式进行, 即直流过滤和错流过滤。

在直流过滤中是将原料液置于膜的上游, 在压差的推动下, 溶剂和小于膜孔的颗粒透过膜, 比膜孔大的颗粒被截留。在这种操作中, 随着时间的延长, 被截留物将在膜表面形成污染层, 且随着时间的延长不断加厚, 过滤阻力也随着增加。在操作压力不变的情况下, 膜通量随之下降。

在错流过滤中原料液是以切线方向流过膜表面, 在压力作用下小于膜孔的颗粒和溶剂通过膜, 大于膜孔的颗粒则被截留形成污染层, 但与直流过滤不同的是料液流经膜表面时产生的高剪切力可使沉积在膜表面上的颗粒扩散返回主体的速度达到平衡, 使污染层不再增厚而保持在一个较薄的水平, 因此膜通量可以在较长时间内稳定在一定的水平^[1-3]。

3 微滤过程的数学描述

陶瓷微滤膜在液相分离时起关键作用的是原料液在陶瓷微滤膜表面的传质过程和在膜孔内的

① 联系人, 电话: (028) 87720514; E-mail: zhangping218@sina.com

作者简介: 张萍(1978—), 西安市人, 西华大学材料科学与工程学院 2005 级硕士研究生, 主要研究方向: 材料表面技术。

收稿日期: 2006-04-05; 接受日期: 2006-04-24

传质过程二部分^[1]。

由于陶瓷微滤膜多为多孔非对称膜,其上的孔径分布大小不一,因此在膜表面的传质过程中将不可避免的出现了浓差极化现象。

浓差极化:在膜分离过程中,溶质被膜截留而在膜表面附近积累,使得局部浓度 C_w 高于主体的浓度 C_b ,这种浓度累积会导致溶质向原料液主体的反向扩散流动,从而造成膜通量的下降。浓差极化模型可用下式描述^[4]。

$$\frac{C_w - C_p}{C_b - C_p} = \exp \left[-m_p \int_{y=0}^{y=\delta} \frac{dy}{\rho D} \right]$$

式中: D ——扩散系数; C_w ——膜表面浓度系数; C_p ——透过液浓度; m_p ——溶质质量流量; C_b ——溶液主体浓度; d_y ——体系孔半径分布。

从上式可以看出浓差极化现象与陶瓷微滤膜的扩散系数 D 有关,而这个扩散系数又是由膜在进行液相分离时的表面流体力学状态决定的。仍然可以用公式进行描述^[4]。

$$D_{eff} = \frac{B d_p^2}{\mu} \tau_w f(C_w)$$

式中: D_{eff} ——有效扩散系数; d_p ——微粒尺寸; B ——原料液中溶质迁移时的摩擦阻力与主体溶液摩擦阻力之比; τ_w ——为原料液流经膜孔时所产生的剪切应力; μ ——渗透液粘度。

而对于原料液在陶瓷微滤膜孔内的传质过程,其膜的厚度是影响整个分离过程膜通量的决定性因素。由费克第一定律可知,当溶质在厚度为 d 的膜相进行稳态扩散时,其传质通量的表达式为^[1]:

$$J_A = \frac{D_e}{d} (C_{A1} - C_{A2})$$

式中: J_A ——膜通量; D_e ——有效扩散系数; C_{A1} 、 C_{A2} 分别代表原料液在膜两侧浓度。

从上面对膜有效扩散系数 D_e 的表述中可以看出,此时微滤膜的孔径、孔径分布、孔隙率以及孔规格等结构参数对整个液相分离过程的影响是十分重要的。

4 影响陶瓷微滤膜通量的因素

通过上面的讨论,要评价陶瓷微滤膜在液相中的分离能力,有一个重要参数要考虑,即:膜通量。膜通量:指定组分 i 在单位时间通过垂直于膜厚方向单位膜面积的摩尔、体积或质量数。

在微滤过程中造成陶瓷膜通量衰减的原因有多种,包括上面简要介绍的在传质过程中的浓差极化、膜厚度的影响,还有诸如吸附、膜孔的堵塞以及凝胶层或污染层的形成造成的膜通量的衰减等,所有这些因素都对膜的传递增加了阻力,发生这种现象的程度往往取决于膜、原料液以及过程操作参数等^[3]。

这里主要针对陶瓷微滤膜的结构参数对膜通量的影响进行分析。

多孔无机陶瓷微滤膜的结构参数主要包括平均孔径和孔径分布、膜厚度、孔隙率、孔形状、曲折因子等,它们决定了膜的渗透分离性能。结构参数中对膜通量起主要影响因素的又是膜孔径、膜孔隙率以及膜厚度这三个结构参数^[3]。

4.1 膜孔径的影响

一般来说,陶瓷微滤膜的孔径越小,对粒子或溶质的截留率越高而相应的通量却往往越低。但是随着孔径增大,膜通量并非呈线性增加趋势,膜孔径过大会导致固体颗粒和大分子污染物在膜表面的严重堵塞通量反而下降。通过分析得出在液相分离领域中只有合适的孔径与体系粒子大小匹

配时,陶瓷微滤膜才会有较高的膜通量。

4.2 膜厚度的影响

膜厚度对陶瓷微滤膜在液相分离时的性能影响主要表现在渗透通量上,由于膜厚度的增加必然使原料液透过孔的路程增加,因此相应的过滤阻力增加,通量下降。基于这一点在制备陶瓷微滤膜时总是希望控制膜厚度越薄越好。

4.3 膜孔隙率的影响

一般来说,对于多孔陶瓷膜其膜层的孔隙率大约在 20%—60% 之间,支撑体率应高于分离层;对微滤膜而言,希望孔隙率大于 30%,以便体系获得较好的膜通量^[3,4]。

5 膜污染与控制

在上面对陶瓷微滤膜膜通量的影响介绍中,实际已经包含了对膜污染的影响分析,陶瓷微滤膜在液相分离过程中,最典型的膜污染现象就是膜通量随时间的衰减。关于它的控制可以从多方面着手考虑。

当采用错流过滤的方法来对原料液进行分离时,可以通过改善膜表面的流体力学条件来减轻浓差极化,减少滤饼沉积量,降低膜污染,提高膜通量。方法主要可分为:稳态湍流和不稳定流动等技术^[3]。

稳态湍流是指通过提高错流速度来提高剪切力,从而减薄浓度极化边界层的厚度达到控制浓差极化和膜污染最简单的办法。通过错流过滤的机理可以看出,提高错流速度所形成的湍流旋涡在靠近微滤膜表面时,湍流才能有效的控制浓差极化;且在实际的应用过程中,当流速达到一定的数值之后,再提高流速,对渗透通量的影响不大。所以在实际的操作过程中,并不能简单的靠改变错流速度来达到完全控制膜污染的目的。

不稳定流体流动是指在流动系统中,各个截面上流体的流速压强、密度等有关物理量不仅随位置而变化,而且随时间而变化。从总体上分析,流体不稳定流动方式是一种膜污染控制效果较好、能量需求较低、设备简单的实用操作技术。它可以通过湍流促进、流体脉动、离心失稳的方式来改善液相分离体系中的膜通量随时间衰减的现象。

湍流促进是指将可强化流态的多种障碍物——湍流促进器以一定间距直接放置在膜面上,可以在质量边界层中产生周期性的非稳定流动。这种不稳定流动产生于物料与膜的界面处,从而减薄了浓度边界层的厚度。研究认为,缠绕式和螺旋式两种结构形式的湍流促进器比较合理,强化效果较好^[3]。

流体脉动 它的原理相当于对流经陶瓷微滤膜孔内的液体施加一个脉动的压力梯度,原料液在这个脉动流的作用下可以显著提高膜面剪切速度,促使膜表面溶质向主体流动,从而控制膜污染层保持在一个相对较薄的水平上。

离心失稳 是一种采用旋转式的由内外两个同心圆柱体构成的膜过滤组件,通过旋转所产生的涡流来控制膜污染。但由于该装置的可操作性不强,故在实际应用中不大采用。

直流过滤体系中,一般采用对原料液进行预处理和逐步增大系统操作压差的方式来改善过滤过程中出现的膜污染现象。

此外,在液相分离过程中还应该对陶瓷微滤膜上所产生的污染物进行定期清洗,以保证陶瓷微滤膜能够有稳定的性能。

6 应用与前景

陶瓷微滤膜主要用来对一些只含微量悬浮粒子的液体进行精密过滤,以得到澄清度极高的液

体;或用来检测、分离某些液体中残存的微量不溶性物质。因此医药工业的过滤除菌是目前陶瓷微滤膜最主要的应用领域;其次,针对目前我国国家水资源的短缺,陶瓷微滤技术可以用于对饮用水的生产和工业废水的处理上,特别是对于去除含油废水中难处理的颗粒方面,以及随着生物技术工业的发展,关于陶瓷微滤膜在这一领域的应用也将越来越大。

另外,就陶瓷微滤膜的前景来说,有一个比较重要的应用就是在电子工业上。自20世纪60年代以来,电子工业的发展特别是随着集成电路的开发,陶瓷微滤技术可以用来从生产半导体的液体中去除粒子,但是随着集成电路的集成度越来越高,对微滤技术的要求也越高^[4-6],怎样有效的去除半导体液体中的微粒而又不造成电路的失效或性能的改变是值得我们深入研究的课题。

此外,将陶瓷微滤膜用于锂电池生产行业作为阴、阳极之间的隔离膜,使在提高电池容量的同时,能够保证体系的安全性,这也是值得我们进一步探讨的课题。

7 结束语

陶瓷微滤膜用于液相分离技术,无论是在我们的日常生活中还是在尖端技术上都有不同程度的应用,具有广泛的社会效益和经济技术效益。但是陶瓷微滤技术其分离机理随微滤膜、膜孔径大小及分布、溶质的特性、溶剂的性质和粘度等因素的变化而常常不同;膜污染仍是这一领域大规模推广应用的一大障碍,膜污染机理及其控制技术的研究仍需深入。此外在分离过程中的操作温度和操作条件也对分离机理产生很大的影响,其影响因素相当复杂,难以完全从理论上推导出普遍适用的公式,仍需要我们在更广泛的基础上做进一步研究^[3]。

参考文献

- [1] 徐铜文编著.膜科学与技术教程[M].合肥:中国科学技术大学出版社,2003.12.
- [2] 周健儿,吴汉阳.无机陶瓷分离膜的研究与应用——膜过滤机理简述[J].中国陶瓷工业,2002,9(5):33—37.
- [3] 徐南平.无机膜分离技术[M].北京:化学工业出版社,2003.3.
- [4] 汪锰,王湛,李政雄编著.膜材料及其制备[M].北京:化学工业出版社,2003.2.
- [5] 王湛.膜分离技术基础[M].北京:化学工业出版社,2000.
- [6] [荷]M.米尔德著.膜技术基本原理[M].北京:清华大学出版社,1999.7.

Principle and Control of Ceramic Microfiltration Membrane in Liquid Separation

ZHANG Ping WEI Xiao-Wei

(School of Material Science and Engineering of Xihua University, Chengdu 610039, P. R. China)

Abstract This paper introduces the principle of the ceramic microfiltration membrane in liquid, analyzes the factors that affect the flux of membrane, and summarizes the application foreground and problems that urgently need to be solved.

Key words Ceramic Microfiltration Membrane, Flux of Membrane, Membrane Pollution.