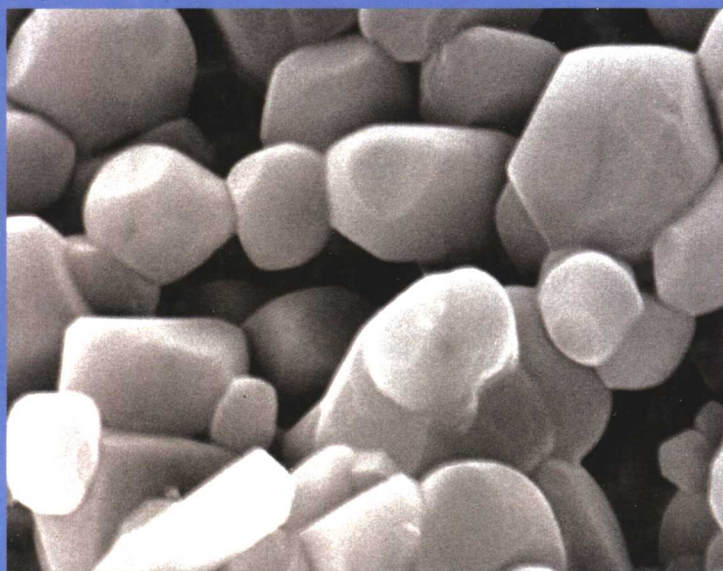


面向应用过程的陶瓷膜 材料设计、制备与应用

徐南平 著

CH



科学出版社

面向应用过程的陶瓷膜材料 设计、制备与应用

徐南平 著

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书围绕面向应用过程的陶瓷膜材料设计、制备与应用的基本构思,对陶瓷膜的材料微结构设计、规模化制备和工业应用进行了较系统的介绍。内容涉及理论与实验研究、工程化开发和工业应用示例。全书分为9章。第1章主要介绍陶瓷膜发展现状以及面向应用过程的陶瓷膜设计的基本方法;第2章和第3章介绍了面向颗粒体系和胶体体系的陶瓷膜材料设计的方法;第4~6章介绍了陶瓷多孔膜和致密膜制备新技术;第7~9章结合工程实际,重点介绍了陶瓷膜在化工、石化、制药工业和含油废水处理等工程中的应用。

本书可供化工、石化、制药、环境、材料等领域的教师、研究生、科技工作者阅读参考,也可供相关领域的工程技术人员借鉴。

图书在版编目(CIP)数据

面向应用过程的陶瓷膜材料设计、制备与应用/徐南平 著.—北京:科学出版社,2005

ISBN 7-03-015076-7

I. 面… II. 徐… III. 陶瓷薄膜 IV. TQ174.75

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2005)第 014898 号

责任编辑:杨 震/责任校对:朱光光

责任印制:钱玉芬/封面设计:王 浩

科学出版社 出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

双青印刷厂 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2005年3月第 一 版 开本:B5(720×1000)

2005年3月第一次印刷 印张:27 1/2

印数:1—2 000 字数:526 000

定价:70.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换<新欣>)

前 言

膜领域的学科交叉性很强,膜的制备属于材料学科,膜的应用则涉及过程工业的广泛领域,膜技术是典型的以材料为基础的过程工程单元技术。长期以来,材料学家主要关注膜材料的微结构与成膜技术的研究,而过程工程学家则致力于膜应用工程的开发,其研究的基本思路是:在已有的膜材料中通过实验方法为特定的工艺过程选择合适的膜材料,并以选定的膜材料为基础对膜过程进行工艺条件的优化设计。这种模式已经成为一种惯例,以至于膜材料的制备与膜工程的设计逐渐分离,分别以膜公司与膜工程公司的面目出现。这种现象体现了行业的细化与分工,更具专业性,但也不可否认,膜领域在学科交叉融合方面尚有探索的余地。

传统膜工程的工艺设计是以特定的膜材料为基础的,其目的是通过优化工艺条件的优化而充分发挥膜材料的功能,从而实现膜工程的高效运转。问题在于,膜工程的运行效果不仅与工艺条件相关,也与膜材料的性能有直接的联系,目前处理方法是以前有的商品化膜材料为基础,通过实验的方法来为应用过程筛选合适的膜材料,这是一种选择的方式,而非设计的概念,显然存在局限性。如何将膜工程的设计从以工艺设计为主推进到工艺与材料微结构同时设计,实现依据应用过程的需要进行膜材料的设计、制备和膜过程操作条件的优化,是膜领域值得探索的重要课题。

围绕这一思路,我们课题组以十多年无机陶瓷膜研究工作为基础,在国家杰出青年科学基金、国家“863”项目、国家“973”项目的支持下,对陶瓷膜的制备、应用过程进行了较系统的研究,提出面向应用过程的陶瓷膜材料设计与制备的设想,期望通过学科的交叉研究,建立面向应用过程的陶瓷膜材料设计与制备研究的基本框架,将陶瓷膜过程的设计从以工艺设计为主推进到膜材料微结构的设计,将膜制备技术从以经验为主推进到定量控制的水平,为膜材料微结构的设计和制备过程中膜材料微结构的定量控制奠定基础。本书即是在这方面探索的一些初步成果总结,整理出来想与同行进行交流。

面向应用过程的膜材料设计与制备面临很多科学问题和技术问题,需要长期而深入的研究,是一种理想化的追求目标。我们的工作只是一个尝试和初步的探索,研究工作中难免存在片面和不合适的观点,甚至是错误的结论,希望读者对此展开讨论,多提宝贵意见。

本书共分9章,第1章在介绍无机陶瓷膜领域新近进展的基础上,提出面向应用过程的陶瓷膜设计与制备的基本构思,并对主要研究领域进行简单的介绍。第

2、3章涉及多孔陶瓷膜的设计方法与理论,其中第2章是针对颗粒悬浮液的固液分离过程建立多孔陶瓷膜的设计方法;第3章是针对胶体体系建立多孔陶瓷膜的设计方法。第4~6章涉及膜的制备问题,其中第4章介绍多孔陶瓷膜的制备,特别关注陶瓷膜制备过程中的定量控制技术的研究;第5章介绍新型的致密透氧膜和膜催化反应器的研究成果;第6章着重介绍我们提出的光催化方法制备金属钯膜的研究情况。第7~9章是关于陶瓷膜应用的工程问题,分别涉及陶瓷膜在化工与石油化工领域、制药领域和含油废水处理领域的工程应用。

本书的取材主要是我们研究所近几年的研究成果,曾经在研究所工作和学习的研究生、教师、从事产业化的工程技术人员对本书的形成作出了重要的贡献。在本书的编写过程中,金万勤教授、范益群教授、邢卫红教授、黄岩教授、杨刚博士、漆虹博士、李卫星博士、景文珩博士、陈日志博士以及研究生丁晓斌、李雪等均付出了艰巨的努力。南京九思高科技术有限公司、江苏久吾高科股份有限公司提供了丰富的工程资料,在此对他们的贡献表示衷心的感谢!

南京工业大学膜科学技术研究所一直是在社会、学校和老一辈科学家的关心和爱护下成长起来的。特别是我的恩师时钧院士,长期以来对陶瓷膜领域的发展十分关心,倾注了大量心血,本书的出版谨作为学生向恩师的一个工作汇报。

本书的研究工作得到国家杰出青年科学基金项目、国家重大基础研究发展计划(“973”)项目、国家高技术研究发展计划(“863”)项目、国家科技部“十五”科技攻关计划项目的支持,特此致谢!

徐南平

2005年1月于南京工业大学

目 录

第1章 绪论	1
参考文献	10
第2章 面向颗粒悬浮液体系的陶瓷膜设计方法	11
2.1 陶瓷膜微结构对纯水渗透性能的影响	12
2.1.1 陶瓷膜微结构	12
2.1.2 Kozeny-Carman(K-C)方程及改进	13
2.1.3 Hagen-Poiseuille(H-P)方程及改进	14
2.1.4 模型预测比较	15
2.2 颗粒体系分离过程膜结构与性能关系模型的建立	19
2.2.1 堵塞过程	19
2.2.2 滤饼生长过程	20
2.2.3 模型求解	23
2.2.4 颗粒悬浮体系的模拟计算	24
2.3 陶瓷膜微结构参数对过滤影响的预测	25
2.3.1 膜孔径对渗透通量的影响	25
2.3.2 膜孔径分布宽度对渗透通量的影响	29
2.3.3 膜厚度与孔隙率对渗透通量的影响	30
2.4 二氧化钛分离用陶瓷膜的优化设计、制备与应用	31
2.4.1 研究背景	31
2.4.2 水洗液中二氧化钛的分离	32
2.4.3 酸性废水中水合二氧化钛的分离	37
2.5 小结	40
符号说明	40
参考文献	41
第3章 面向胶体体系的陶瓷膜设计方法	43
3.1 胶体体系膜功能与微结构关系模型的建立	43
3.1.1 膜孔收缩	44
3.1.2 吸附层形成	45
3.2 模型求解与验证	47

3.2.1 求解思路·····	47
3.2.2 无因次化·····	48
3.2.3 模型参数·····	48
3.2.4 模型计算与验证·····	49
3.3 陶瓷膜材料对胶体物质的吸附特性研究·····	51
3.3.1 陶瓷膜材料特性·····	52
3.3.2 吸附平衡模型·····	53
3.3.3 吸附动力学方程·····	54
3.3.4 ZrO_2 材料吸附特性参数 ·····	54
3.3.5 Al_2O_3 材料吸附特性参数 ·····	60
3.4 面向胶体类体系的陶瓷膜设计、制备和应用 ·····	62
3.4.1 研究背景·····	62
3.4.2 BSA 溶液的陶瓷膜分离 ·····	69
3.4.3 陶瓷膜在中药精制过程中的应用·····	69
3.5 小结·····	71
符号说明 ·····	72
参考文献 ·····	72
第4章 多孔陶瓷膜的制备 ·····	75
4.1 陶瓷膜厚度的控制·····	76
4.1.1 多孔陶瓷膜的成膜机理·····	76
4.1.2 陶瓷膜厚度层状吸浆模型·····	82
4.1.3 层状吸浆模型模拟计算·····	86
4.1.4 支撑体对成膜性能的影响·····	92
4.2 陶瓷膜孔径及其分布的控制·····	95
4.2.1 陶瓷膜孔道的空间几何特性·····	96
4.2.2 对称多孔陶瓷支撑体层状结构模型·····	98
4.2.3 非对称多孔陶瓷膜层状结构模型 ·····	101
4.3 陶瓷支撑体孔隙率的模拟计算 ·····	106
4.4 陶瓷膜工业化制备及定量控制 ·····	109
4.4.1 陶瓷支撑体工业化制备 ·····	109
4.4.2 陶瓷膜工业化制备 ·····	117
4.5 小结 ·····	123
参考文献·····	124
第5章 混合导体致密透氧膜及膜反应器 ·····	128
5.1 混合导体透氧膜材料结构与氧传递性能 ·····	130

5.1.1 透氧膜材料的分类	130
5.1.2 钙钛矿型氧化物的结构与氧缺陷	134
5.1.3 氧传输机理	136
5.1.4 混合导体透氧膜材料及膜的制备	141
5.2 混合导体透氧膜氧渗透性能及稳定性	143
5.2.1 钙钛矿型致密透氧膜的氧渗透性能	144
5.2.2 A 位替代的 $\text{La}_{0.2}\text{A}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{A} = \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Ca}$) 钙钛矿型透氧膜氧渗透性能	149
5.2.3 制备工艺对钙钛矿型透氧膜氧渗透性能的影响	155
5.3 新型混合导体透氧膜材料	167
5.3.1 新型 ZrO_2 掺杂的 $\text{SrFe}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ (SCFZ) 膜材料	167
5.3.2 掺杂不同尺度的 ZrO_2 对 SCFZ 结构及性能的影响	178
5.3.3 不同 ZrO_2 掺杂量对 SCF 结构及性能的影响	190
5.3.4 新型 $\text{Sr}(\text{Co}, \text{Fe}, \text{Zr})\text{O}_{3-\delta}$ 系列混合导体透氧膜材料	200
5.4 担载混合导体透氧膜的制备	211
5.4.1 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ 非对称膜的制备	212
5.4.2 $\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}/\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合膜的制备	214
5.5 掺杂离子对混合导体透氧膜材料氧渗透性能的影响	217
5.5.1 Ag 的掺杂对 $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 透氧膜表面交换过程的影响	218
5.5.2 掺杂离子的大小对 $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 氧渗透性能的影响	225
5.6 管式混合导体透氧膜制备及氧渗透性能	231
5.6.1 高温密封材料	232
5.6.2 管式钙钛矿型透氧膜的制备	232
5.6.3 膜管的致密度及微观结构	233
5.6.4 抗折强度	234
5.6.5 成型方法对管式膜氧渗透性能的影响	235
5.6.6 管式膜氧渗透过程的数学模型	236
5.7 混合导体致密透氧膜反应器	242
5.7.1 甲烷部分氧化制合成气膜反应	244
5.7.2 二氧化碳热分解膜反应	263
5.8 小结与展望	268
附图	270
参考文献	271
第 6 章 透氢钌复合膜	282
6.1 氢能源及透氢材料	282

6.1.1 氢能源及氢气分离	282
6.1.2 氢气分离膜	283
6.2 金属钯膜研究现状	285
6.2.1 概述	285
6.2.2 金属钯膜(包括其合金膜)的透氢机理	285
6.2.3 氢脆(hydrogen embrittlement)	287
6.2.4 钯合金膜	288
6.2.5 钯复合膜(composite membrane)的载体	290
6.2.6 钯复合膜的制备	291
6.3 钯复合膜的表征	293
6.4 光催化沉积(PCD)法制备钯复合膜	293
6.4.1 光催化还原的机理	293
6.4.2 金属离子光催化还原的研究	294
6.4.3 金属离子光催化还原的影响因素	295
6.4.4 光催化制备钯复合膜	296
6.5 小结	305
参考文献	306
第7章 陶瓷膜在化工和石化过程中的应用	313
7.1 钛白粉生产过程中的粉体回收	313
7.1.1 陶瓷膜回收钛白粉水洗液中钛白粉的实验研究	314
7.1.2 示范装置工艺设计	320
7.1.3 运行结果	322
7.2 对氨基苯酚生产过程中骨架镍催化剂的分离和回收	322
7.2.1 陶瓷膜微滤骨架镍催化剂微粒的实验研究	323
7.2.2 膜过滤成套装置的建设与运行	327
7.3 环己酮肟生产过程中钛硅分子筛催化剂的循环利用	327
7.3.1 陶瓷膜分离钛硅-1分子筛催化剂颗粒的实验研究	328
7.3.2 设备及工艺流程说明	330
7.3.3 运行结果	331
7.4 陶瓷膜在制备超细粉体中的应用	332
7.4.1 膜法超细粉体生产新工艺	333
7.4.2 工业装置的工艺设计	343
7.4.3 工业装置的工艺计算	343
7.4.4 工艺流程与设备	344
7.4.5 运行结果	346

7.5 小结	346
符号说明	346
参考文献	347
第8章 陶瓷膜在中药和生物医药行业中的应用	348
8.1 陶瓷膜在中药制备中的应用	348
8.1.1 陶瓷膜在中药复方“糖渴清”精制中的应用	349
8.1.2 陶瓷膜在中药口服液生产中的应用	354
8.1.3 陶瓷膜污染分析和清洗方法	357
8.2 陶瓷膜在生物发酵液除杂中的应用	363
8.2.1 概述	363
8.2.2 肌苷	366
8.2.3 谷氨酸	379
8.2.4 头孢菌素 C	390
8.3 小结	397
参考文献	397
第9章 陶瓷膜在含油废水处理过程中的应用	400
9.1 陶瓷膜在轧钢乳化液中的应用	400
9.1.1 料液性质	403
9.1.2 膜微结构	406
9.1.3 膜材料性质	407
9.1.4 工艺过程	411
9.1.5 膜污染和清洗	413
9.1.6 操作条件优化与经济分析	415
9.1.7 项目推广	419
9.2 陶瓷膜在印钞废水处理中的应用	420
9.2.1 有关参数的影响	421
9.2.2 陶瓷膜处理印钞废水工艺	424
9.2.3 陶瓷膜处理印钞废水经济效益估算	427
9.3 小结	427
参考文献	428

第 1 章 绪 论

根据材料特性,膜可以分为有机膜和无机膜两大类。有机膜是指起分离作用的活性层为有机高分子材料,而无机膜的活性分离层则为无机金属、金属氧化物、玻璃及无机高分子材料等。陶瓷膜属于无机膜,膜层材料主要为金属氧化物。

陶瓷膜的发展始于第二次世界大战时期 Manhattan 原子弹计划,采用平均孔径为 6~40nm 的多孔陶瓷材料从天然铀元素中分离富集²³⁵U,这是历史上首例采用无机陶瓷膜实现工业规模的气体混合物分离的实例。由于军事保密的需要,在这期间的有关无机陶瓷膜的研究和生产都是秘密进行的。20 世纪 70 年代,陶瓷膜作为一种精密的过滤技术开始转向民用领域,用以取代离心、蒸发、板框过滤等传统分离技术。由于其优异的材料性能和无相变的过程特点,陶瓷膜在民用领域发展很快,通过政府与公司之间的合作,先后成功开发出多种商品陶瓷膜,陶瓷微滤膜和陶瓷超滤膜逐渐进入了工业应用,无机陶瓷膜得到迅速发展并在膜分离技术领域逐渐占据重要的地位。进入 90 年代,新型陶瓷膜材料与新的陶瓷膜应用工程日益发展,陶瓷膜与应用行业的集成、与其他分离与反应过程的耦合、膜材料与膜应用过程的交叉研究成为 21 世纪无机陶瓷膜领域发展的主要趋势。

陶瓷膜所具有的优异的材料性能使其在化学工业、石油化工、冶金工业、生物工程、环境工程、食品、发酵和制药等领域有着广泛的应用前景,其研究与开发工作长期以来一直受到发达国家的政府和一些公司的大力支持。我国在这一领域同样如此,从 20 世纪 80 年代开始,国家自然科学基金、国家高技术研究发展计划(“863”计划)、国家重点科技攻关计划、国家重点基础研究发展计划(“973”计划)均对陶瓷膜的研究与产业化工作予以重点支持,促进了我国陶瓷膜的发展。目前,陶瓷微滤和超滤膜在国外和国内都已经实现产业化^[1],陶瓷膜已经在过程工业的多个领域获得成功的应用,其市场占无机膜的 80% 以上。根据美国 Business Communication Co. (BCC)统计结果显示,2005 年预计美国膜市场为 24 亿美元,全世界为 70 亿美元左右,陶瓷膜约占整个膜市场的 10% 左右,但就目前现状而言,陶瓷膜的应用远未达到预期的程度。

限制陶瓷膜应用的最大问题是成本,如何提高陶瓷膜应用过程的综合效益成为陶瓷膜应用领域关注的核心问题。陶瓷膜应用的高成本与陶瓷膜应用研究的模式有很大的关系。目前,膜工程应用研究的基本方法是通过实验的方法在现有的商品膜中挑选合适的膜材料,然后进行操作条件的优化设计和工程的技术经济比较分析,以此来判断工程的可行性。关于这一点,Franken 博士^[2]进行了相关阐

述:膜工作者在接到项目时,先对分离中遇到的问题进行详细分析并初步提出可能的解决方案,然后进行系列实验(膜的选择和操作条件的优化等),并根据实验结果进行经济评估,如果技术经济比较不过关,则提出新的解决方案重新进行实验考察和经济评估;当经济评估达到要求时进行中试实验,最后完成工业放大和工程的安装调试。很显然,我们可以对特定的陶瓷膜材料进行操作条件的优化设计,但我们选择膜材料采用的还是实验方法,同时选择的对象也仅是已经商品化的若干膜材料,膜的选择受到很大的限制。事实上,膜过程的设计不仅是工艺参数的设计,还包括膜材料的设计,后者对膜工程的综合经济效益会产生决定性的影响。我们可以通过一个实例来观察膜材料性能对膜过程的影响程度。在用陶瓷膜处理印钞废水过程中(如图 1-1 所示),采用四种不同孔径(平均孔径分别为 4、50、200 和 800nm)的陶瓷膜进行印钞废水过滤实验,发现平均孔径为 50nm 的陶瓷膜渗透通量最高,为 $200\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$;平均孔径为 200nm 的陶瓷膜渗透通量为 $60\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$;平均孔径为 800nm 的陶瓷膜渗透通量为 $25\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$;平均孔径为 4nm 的陶瓷膜

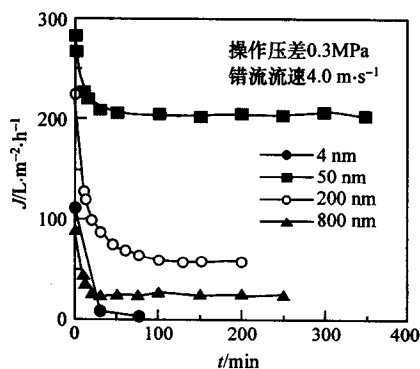


图 1-1 膜孔径对印钞废水处理过滤通量的影响

渗透通量最低。这个体系的膜过滤实验表明,陶瓷膜材料的微结构性能(平均孔径)对膜的渗透性能(功能)有重大影响。问题在于,针对实际应用体系如何选择功能最大化的膜材料?现有的实验方法肯定不是最合适的。即使对于印钞废水处理过程,只能认为平均孔径 50nm 的陶瓷膜是可以使用的,我们有理由相信在 4~200nm 之间应该存在一个孔径的陶瓷膜,其渗透通量比孔径 50nm 的陶瓷膜更高,但采用目前的实验尝试方法我们是无法得到结论的。

事实上,膜过滤性能是膜材料性质和工艺操作条件贡献的叠加,膜的材料性质主要包括膜微结构(孔径、孔径分布、孔隙率、厚度等)以及材料表面性质,而操作条件是指操作压差、膜面流速、温度、外加场等,如何协同优化膜的材料性能和工艺操作参数是陶瓷膜领域需要探讨的问题,也是推进陶瓷膜应用发展的关键所在。

针对这一问题,结合国内外陶瓷膜领域的研究现状,我们提出面向应用过程的陶瓷膜材料设计与制备的构思,期望通过理论与实验相结合的研究,建立依据应用过程的需要进行陶瓷膜材料设计的理论框架,将陶瓷膜过程的设计从工艺操作条件的优化设计推进到膜材料微结构的优化设计。

面向应用过程的陶瓷膜材料设计方法的基本设想是:针对实际应用体系的性质和需求,以分离功能最大化为目标函数对陶瓷膜微结构进行优化设计,并将设计

的膜定向制备出来,然后进行过程操作参数的优化设计,其基本框架如图 1-2 所示。在这个过程中,两个关键科学问题需要解决:其一是陶瓷膜的功能与微结构的定量关系,这是膜材料微结构设计的基础;其二是膜材料微结构与膜制备过程中控制参数的定量关系,这是膜材料制备定量控制的基础,只有对膜材料制备过程进行定量控制,我们才有可能定向制备出特定微结构的膜材料。

膜的功能与膜材料微结构的关系:这是膜材料设计的理论基础。膜的功能主要包括膜的机械强度与分离功能参数,膜的机械强度

决定了膜的使用寿命,而分离功能则决定了膜的使用效果和运行成本。特别要强调的是这些功能参数是膜在变化的应用环境中所表现出来的性能,不仅取决于膜材料的固有性质,也与应用环境密切相关。膜的分离功能与膜材料微结构关系的基础是膜的传递机理,依据膜的性质,其科学内涵表现在:纳、微尺度孔结构中的传递理论、致密膜材料的传递理论、促进传递膜材料的传递理论,以及膜材料微结构的表征。膜的渗透分离性能(分离系数和渗透通量)、操作条件(温度、压力、膜面流速等)和膜材料微结构的关系是膜传递机理研究的主要内容。在研究手段上存在三种方法(见图 1-3):①采用化学工程传递理论对物质在膜孔或者膜材料微结构中的传递行为进行研究,属于宏观的经验研究方法。如应用于多孔膜传递研究的布朗扩散、内向升力、剪切诱导扩散、浓差极化和表面更新等基础模型;用于描述反渗透、气体分离和渗透汽化等非多孔型膜渗透过程机理的溶解-扩散模型。这些模型均没有细致考虑膜材料微结构对膜应用性能的影响,属于“黑匣子”模型,只能对特定微结构的膜材料进行工艺操作条件的优化设计,不能用于膜材料微结构的设计。②为达到对膜材料微结构进行设计的目标,必须对传统的传质模型进行改进,基本思路是将膜的微结构参数(膜孔径分布、孔隙率和膜厚度等)引入到膜的瞬间渗透通量计算模型中,建立膜过程传质结构模型,为多孔膜材料的结构设计提供理论依据,我们称之为半经验的研究方法,这是本书关于膜材料设计研究的主要内容。③采用分子模拟方法对膜材料微结构中的传递现象进行研究也是建立膜过程传质结构模型的发展方向:一类是将膜抽象成规则排列的抽象膜;另一类则是根据实际膜的具体物质结构直接搭建膜的模型。近十年来国内外采用分子模拟方法在膜的研究方面对理论的验证、发展和对实验结果的解释与预测已经开展了不少有益的工作,分子模拟已经成为膜传质机理研究不可缺少的手段,相关的工作正在行之中,本书对这方面的研究进展不作介绍。

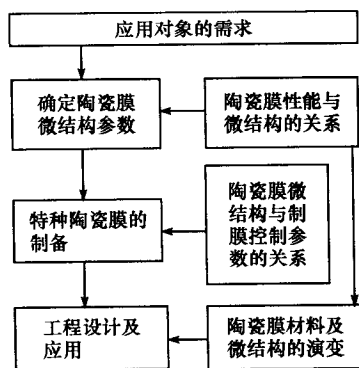


图 1-2 面向应用过程的陶瓷膜设计理论框架

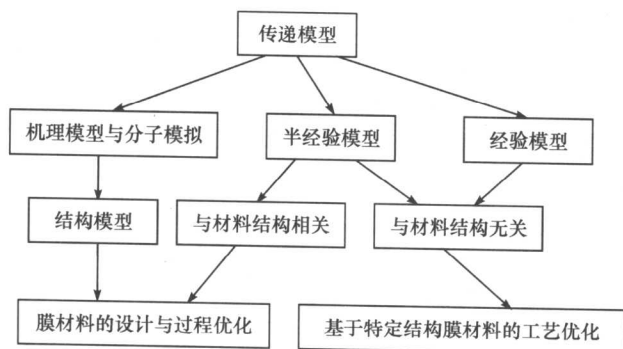


图 1-3 膜传质模型的研究方法

膜分离所遇到的实际应用体系性质千差万别,在描述膜宏观分离性能与膜微结构参数之间的关系时,难以建立适用于任何体系的通用模型,必须对体系进行适当的分类。

根据体系中分散相(溶质或粒子等)尺寸大小,我们可以将实际体系分为三类:溶液、溶胶和颗粒悬浮液,如图 1-4 所示。溶液体系主要是指分散相以分子或离子形式存在,尺寸较小,一般小于几个纳米。膜分离在此类体系中的应用主要是反渗透(如海水淡化)和渗透汽化(如乙醇脱水)等,目前用于这些领域的膜大多为有机膜,无机膜的应用还处于研发阶段,陶瓷纳滤、反渗透膜和渗透汽化膜的工业应用报道较少,本书对此体系的陶瓷膜设计方法暂且不述。悬浮液中分散相以固体颗粒形式存在,颗粒粒径分布较宽,覆盖了纳米、亚微米和微米等尺度,当体系中悬浮粒子尺寸趋近亚微米尺度时,传统的沉降、离心和板框过滤很难进行处理,陶瓷膜分离方法是合适的选择。实验发现,钛白粉颗粒悬浮液体系的错流微滤过程中,不同孔径的陶瓷膜处理具有一定尺寸分布的粒子其渗透通量相差很大,见图 1-5,这主要是由于粒子在膜孔内发生了不可逆堵塞引起了膜层微结构参数的改变而造成

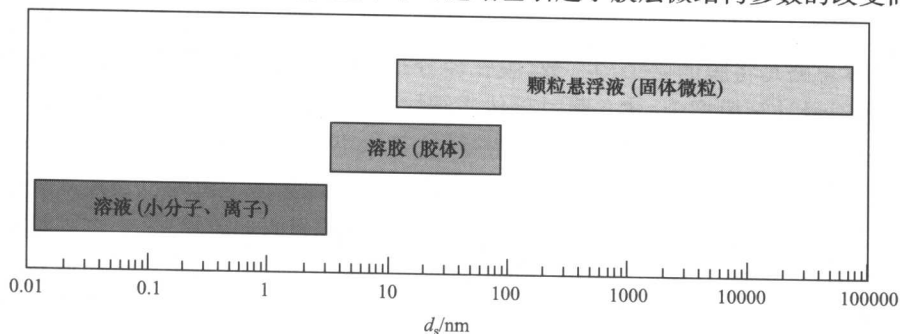


图 1-4 应用体系中分散相大小分布示意图

成的。不同尺寸的颗粒对陶瓷膜孔的堵塞机理各不相同,较小粒子进入膜孔中,较大粒子覆盖膜孔口,使得膜孔径分布与粒子颗粒分布相互作用将更为复杂。本书将针对颗粒悬浮液体系固液分离的陶瓷膜过滤过程建立其传质结构模型,并在此基础上尝试以传质结构模型为基础对陶瓷膜的微结构进行优化设计,期望通过膜材料微结构的优化设计而能够克服刚性粒子在膜孔内的堵塞,从而延缓膜通量的衰减。

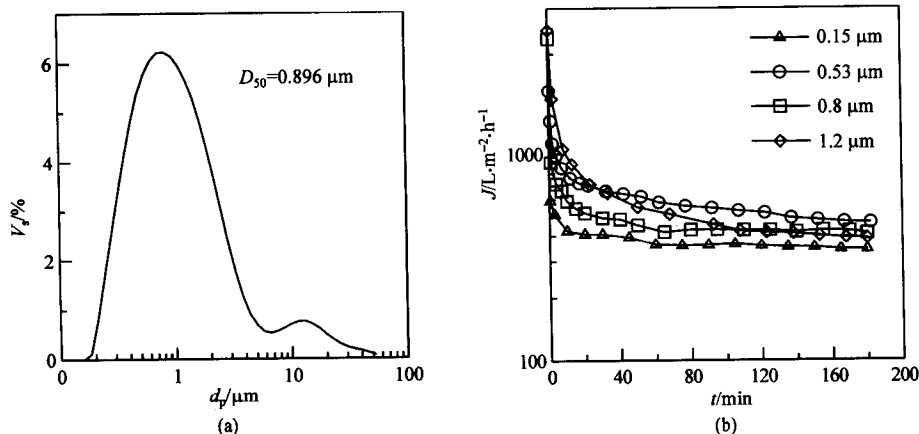


图 1-5 (a)氧化钛颗粒的粒径分布;(b)孔径对渗透通量的影响

溶胶体系中分散相尺寸介于溶液和悬浮液之间,胶体体系的固液分离十分困难,传统的离心、沉降和板框过滤都存在很大的困难。采用膜过滤进行胶体体系的固液分离,也存在膜渗透通量低、膜污染严重的问题,因此提高膜的过滤通量、降低膜的污染对于推进胶体体系膜过滤的工业应用十分关键。胶体体系涉及的范围很广,比如纳米材料制备、生物制品与食品的加工、中药与植物的提取等,均与胶体体系密切相关。与颗粒体系不同的是,胶体体系的吸附更为严重,所以本书将专门针对胶体体系的吸附现象进行研究,并在此基础上建立胶体体系的传质结构模型,从而实现根据胶体体系的特性进行膜材料微结构的设计,以达到降低膜污染、提高膜通量的目的。在本书中,特别对具有我国资源特色的中药水提液体系进行较系统的研究,以推进膜法中药制备新工艺的产业化。中药药材经过溶剂提取得到含有多糖类和蛋白质等高分子物质的胶体溶液,但具有药效的物质相对分子质量均比较小,含量也很低,如何从这些胶体中分离出具有药用价值的低相对分子质量物质,膜技术是适宜的选择。通过陶瓷微滤膜过程可以大量去除无药效的多糖类大分子物质,与传统的醇沉方法相比,膜分离法具有能耗低、不耗溶剂、不对药剂进行二次污染、不会破坏药物成分和操作简单等优点,越来越受到人们的关注。但是中药体系成分复杂,膜分离过程中污染机理不是很明确,为了探索这类大分子物质溶

液中膜过滤分离机理,本书将从模拟体系蛋白质溶液、中药单方以及复方水提液三种层次由简单到复杂进行实验研究,并建立膜功能与膜微结构之间的数学关系模型,从而对陶瓷膜微结构进行设计,开发出用于中药制备的特种陶瓷膜,以提高膜过程的处理效率。

值得着重指出的是,胶体体系十分复杂,影响膜过程的因素很多,就目前现状而言,很多问题我们还没有很好的解释与处理方法,本书介绍的只是前期的探索性研究工作,更多的问题需要继续研究,这是一个长期而艰巨的研究项目。

我们在构建陶瓷膜功能与膜材料性质关系模型中,主要是对功能与微结构进行定量研究的尝试,对膜材料表面性质对膜过程影响规律的研究还很不够,我们更多的是借助实验的方法。在乳化油废水处理的研究中,我们就是通过实验的方法筛选出性能优异的膜材料,从而推进了陶瓷膜在这一领域的大规模应用。因此,本书提出的面向应用过程的陶瓷膜材料设计方法仅仅是一个初步的尝试,在实际过程中还需要不断的完善,需要与其他经验的和实验的方法结合,以取得最优的设计结果。

我们的研究工作只是一个尝试,这一领域的研究尚有很多问题没有得到很好的解决,如:通过膜材料微结构的传递物质与材料表面的相互作用规律等,以及这种作用规律与宏观环境的变化关系,分子模拟技术如何与实际过程的耦合,介观尺度范围内的传递理论等,均需要进行深入的研究。

陶瓷膜微结构与膜制备过程控制参数的关系:陶瓷膜可以分为多孔膜和致密膜,多孔陶瓷膜大多呈多层不对称结构(如图 1-6 所示),主要包括三层:支撑层、过渡层和分离层。支撑层通常由较大颗粒烧结而成,大约数毫米厚,是膜的载体,主要保证膜的机械强度;分离层在膜管表面,一般厚度较薄(微米级),孔径较小,分布较窄,主要起分离作用;在膜分离层和支撑层之间通常可以包含一层或多层中间过渡层。

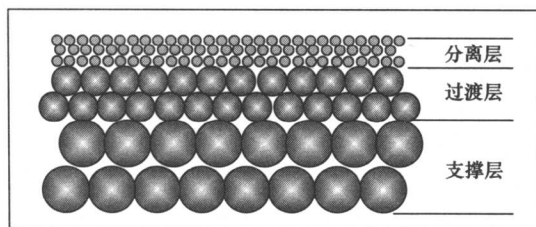


图 1-6 陶瓷膜多层结构示意图

陶瓷膜是由金属氧化物(Al_2O_3 、 ZrO_2 和 TiO_2 等)粒子烧结而成,在高倍电子扫描显微镜下观察发现,膜分离层的颗粒仍然保持其原有的大致形貌(如图 1-7 所示)。目前,工业化陶瓷膜生产主要采用固态粒子烧结法和溶胶-凝胶法。固态

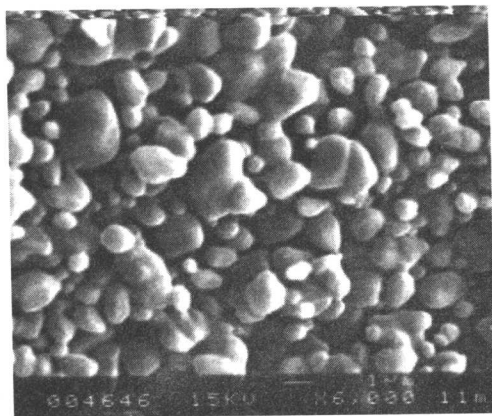


图 1-7 陶瓷膜表面电镜照片

粒子烧结法是将金属氧化物粉体($0.1\sim 10\mu\text{m}$)与适当添加剂混合分散形成稳定的悬浮液,将其涂覆在支撑体表面,经干燥,然后在高温($1000\sim 1600^\circ\text{C}$)下进行烧结,主要用于制备陶瓷微滤膜。溶胶-凝胶法主要用于制备孔径较小的陶瓷超滤膜,通过金属醇盐完全水解后产生水合金属氧化物,再与电解质进行胶溶形成溶胶,这种溶胶涂覆在支撑体上后转化成凝胶时胶粒通过氢键、静电力和范德华力等相互作用力聚集在一起形成网络,再经过干燥和焙烧而成膜。陶瓷膜质量主要由三个关键步骤控制:制膜液的物性,包括粉体的粒径与分布、浓度、黏度等;涂膜过程的控制参数,如膜与支撑体的接触时间、涂膜过程的提升速度等;热处理工艺参数,如干燥环境与升温曲线、烧结制度等。目前现状而言,在陶瓷膜制备过程中对膜的孔径及孔径分布、厚度和孔隙率等微结构参数基本采用经验的方法进行控制,即依据实验结果确定工业生产过程的控制参数。要做到面向应用过程进行陶瓷膜材料的设计与制备,其膜制备过程必须是定向的,也就是要通过控制制膜液物性参数(粉体粒径分布,溶液黏度、固含量等)、涂膜过程参数和热处理条件来制备出特定微结构的膜材料,其原理图见图 1-8,其关键是要建立制膜液物性参数、涂膜过程控制参数和热处理工艺条件与膜材料微结构的定量关系。陶瓷膜制备过程的定量控制也就是要建立孔径及孔径分布、厚度和孔隙率等微结构参数与制膜液物性、涂膜过程控制参数和热处理工艺参数的定量关系。

膜的孔径及孔径分布对分离性能影响很大,影响陶瓷膜孔径及孔径分布最主要的因素是用于制膜的粒子的粒径大小及其分布,因此在陶瓷膜制备过程中主要是通过调整陶瓷膜制膜粉体粒径和粒径分布来控制陶瓷膜的孔径及其分布。建立膜孔径与制膜粉体粒径之间定量关系的关键在于:其一要确定粒径与膜孔径之间的函数关系,这种函数关系是膜孔径设计的基础。对于单层堆积而成的膜层,我们