

文章编号: 1005-8893(2000)03-0012-04

陶瓷微滤膜过滤微米级颗粒体系的模拟^{*}

钟 璟¹, 徐南平²

(1. 江苏石油化工学院 化学工程系, 江苏 常州 213016; 2 南京化工大学 膜科学技术研究所, 江苏 南京 210009)

摘要: 通过对陶瓷膜错流过滤微米级颗粒悬浮液过程中颗粒的受力分析, 获得了可沉积在膜表面颗粒的临界粒径, 结合传统的滤饼阻力模型, 可获得膜表面污染层的阻力, 从而计算出过滤过程的渗透通量。与实验结果相比, 模型的模拟结果良好。

关键词: 陶瓷微滤膜; 错流过滤; 微米级颗粒悬浮液; 模拟

中图分类号: TQ 028.8

文献标识码: A

膜过滤过程模拟的目的是建立能预测或关联膜通量及污染阻力随时间和操作条件变化的数学方程。通过对模拟结果的分析和计算, 确定过程的主要影响因素, 减少实验工作量; 同时可以对具体的操作过程进行优化分析, 确定陶瓷膜技术在工业应用过程中的最优操作程序。由于膜过滤过程的影响因素较多, 因此对膜过滤过程的模拟、尤其是预测模型的开发不很理想^[1]。大多数模型由于所需参数过多, 仍处于对实验数据的关联阶段。而对于陶瓷膜过滤含颗粒悬浮液过程的模拟, 近几年取得了一定的进展, 主要是以流体力学模型为基础建立起来的^[2]。但多集中在研究均一粒径的颗粒悬浮液在膜表面形成的沉积层阻力随时间的变化^[3~5], 对于不同粒径和粒径分布的颗粒悬浮液通过不同孔径膜的过滤过程模拟未见报导。

由于工业生产中的颗粒悬浮液多具有不同的平均粒径和一定的粒径分布, 因此开发能计算不同粒径和粒径分布的颗粒悬浮液通过不同孔径膜的过滤通量尤为重要。本文以流体力学模型为基础, 将过滤过程中颗粒的受力分析与传统的过滤理论相结合, 获得预测陶瓷膜过滤不同粒径和粒径分布的微米、亚微米级颗粒悬浮液过滤过程的数学模型, 并与实验结果比较。

1 数学模型的建立

1.1 颗粒的受力分析

如图1所示。

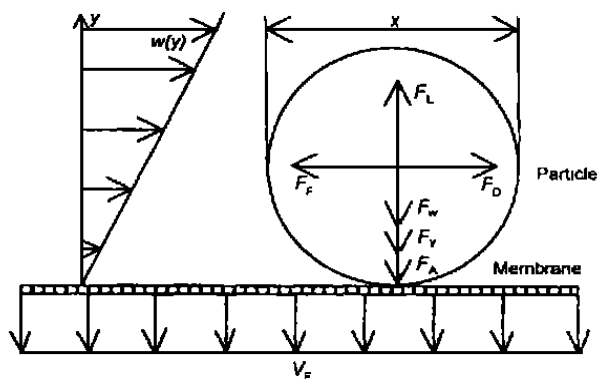


图1 悬浮液中颗粒的受力分析

错流过滤过程中, 虽然膜管内的流动为湍流, 但悬浮液中的颗粒粒径一般小于层流边界层的厚度, 所以近膜表面范围内, 速度分布可视为线性。颗粒受以下几个力: 错流流动产生的曳力 F_D , 渗透液产生的曳力 F_y , 升力 F_L 。若颗粒已沉积在膜表面, 其还要受另外两个力: 摩擦力 F_F , 吸着力

* 收稿日期: 2000-03-21

基金项目: 江苏石油化工学院助苗基金资助(00-08)

作者简介: 钟璟(1972-), 女, 浙江湖州人, 博士, 主要从事膜分离方面的研究。

F_A 。

从颗粒受力分析的结果可以看出, 垂直于过滤介质方向的力决定颗粒是否能沉积, 而平行于过滤介质方向的力决定沉积后的颗粒是否有重新悬浮的可能。Altmann 和 Ripperger^[3] 的实验结果表明, 沉积后的颗粒几乎没有重新悬浮的可能, 所以本文只考虑颗粒在垂直于过滤介质方向的受力。

1.2 可沉积颗粒临界粒径的计算

当颗粒所受渗透液产生的曳力 F_y 超过升力 F_L 时, 颗粒下沉; 而当它小于升力时, 颗粒上浮。所以当两者处于平衡, 即 $F_y = F_L$ 时, 所对应的颗粒粒径为可沉积颗粒的最大粒径, 即临界粒径。

由于颗粒的受力分析局限于层流内层, 雷诺数很小, 所以曳力可由 Stokes 方程计算, 渗透流动产生的曳力 F_y 与流体的粘度 η 、颗粒粒径 d_p 和渗透液的通量 v 有关。但对于质量浓度较高的悬浮液中颗粒所受曳力, 需在 Stokes 方程中加入与颗粒的粒径 d_p 、粒径分布 $q(d_p)$ 和体积分数 φ_s 有关的校正因子 λ ^[6]:

$$F_y = 3\pi\eta v\lambda(d_p, \varphi_s) \quad (1)$$

横向升力是由于剪切流动产生的, 计算可基于 Altmann 和 Ripperger 计算中采用的公式^[3], 其中 τ_w 为壁面处剪切应力:

$$F_L = 0.761 \cdot \tau_w^{1.5} \cdot d_p^3 \cdot \rho^{0.5} / \eta \quad (2)$$

由方程 (1) 和 (2) 可以得到临界粒径 d_{crit} 的计算公式:

$$d_{crit} = \sqrt[3]{\frac{3\pi\eta v\lambda(d_{crit}, \varphi_{sw})}{0.761 \cdot \tau_w^{1.5} \cdot \rho^{0.5} / \eta}} \quad (3)$$

φ_{sw} 为膜表面附近颗粒的体积分数。由于浓差极化的影响, 其与进料液中颗粒的体积分数不同。参照文献, 本文选用 0.20 ^[3]。

1.3 膜通量的计算

从颗粒的受力分析能计算出悬浮液中可沉积颗粒的临界粒径, 结合传统的滤饼过滤理论和过滤过程的污染机理, 可计算出不同粒径的颗粒悬浮液通过不同孔径无机膜的通量。在液体过滤过程中, 选用的膜孔径 d_m 一般都比颗粒粒径 d_p 小, 依据过滤过程的污染机理^[7], 可将数学模型分为两部分:

$$1 < d_p/d_m \leq 10$$

这种情况下, 可沉积的颗粒在进料液中所占比例较大, 污染阻力为膜表面形成的连续滤饼层的阻

力, 时间 t 时的膜过滤通量由操作压力 ΔP , 膜本身阻力 R_m 和滤饼层阻力 R_L 共同决定。

$$v(t) = \frac{\Delta P}{\eta [R_m + R_L(t)]} \quad (4)$$

沉积层阻力 R_L 由沉积层的高度 h 和比阻 r_L 决定:

$$R_L(t) = \int_0^{h(t)} r_L(z) dz \quad (5)$$

滤饼层的比阻可以由传统滤饼过滤中的 Carman-Konzeny 方程计算:

$$r_L = \frac{160(1-\epsilon)^2}{d_{pm} \cdot \epsilon^3} \quad (6)$$

在本文的计算中, 颗粒为无机物, 沉积层的孔隙率 ϵ 可假定为常数。 d_{pm} 为一定高度的沉积层内颗粒的平均粒径。

$$d_{pm} = \frac{\int_0^{d_{crit}} d_p \cdot q(d_p) \cdot d(d_p)}{\int_0^{d_{crit}} q(d_p) \cdot d(d_p)} \quad (7)$$

其中 d_{crit} 是一定过滤通量时对应的悬浮液中可沉积颗粒的临界粒径, 可由方程 (3) 计算。沉积层的高度 h 可通过悬浮液中可沉积颗粒的质量 m 计算, 其中 ρ_s 为颗粒的密度:

$$h(t) = \frac{m(t)}{\rho_s \cdot (1-\epsilon)} = \frac{\int_0^t m(\tau) d\tau}{\rho_s \cdot (1-\epsilon)} \quad (8)$$

悬浮液中可沉积在膜表面的颗粒质量 m 由过滤通量 v 和可沉积颗粒的临界粒径 d_{crit} 控制:

$$m(t) = v(t) \cdot \frac{\rho_s \cdot c_s}{\rho_s - c_s} \cdot Q(d_{crit}) \quad (9)$$

$$d_p/d_m > 10$$

在这一范围内, 短时间内沉积在膜表面的颗粒较少, 不足以形成连续滤饼层。过滤通量首先决定于悬浮液中可沉积颗粒对膜孔口的覆盖速率。覆盖速率与膜孔的数目和可沉积颗粒的数目有关。膜孔数目 N_m 由膜面积 A 、膜表面空隙率 ϵ_s 和膜孔径大小 d_m 确定:

$$N_m(t) = \frac{\epsilon_s(t) \cdot A}{\pi \cdot d_m^2 / 4} \quad (10)$$

而能完全覆盖膜孔口的颗粒数 N_p 决定于可沉积颗粒的质量 m 和覆盖机率 pp :

$$N_p(t) = \frac{m(t)}{\rho_s \cdot (\pi \cdot d_{pm}^3 / 6)} \cdot pp(t) \quad (11)$$

覆盖机率的数值 pp 与膜孔径 d_m 、膜表面空隙率 ϵ_s 和颗粒能完全覆盖或嵌入一个孔的比例 f 有

关。 ff 数值与膜表面的粗糙度有关。

$$R_p(t) = \frac{Q(d_m) \epsilon_s(t) \cdot ff}{Q(d_{crit})} \quad (12)$$

颗粒覆盖膜孔后, 膜本身的阻力变化。由于过滤通量与膜面积成正比, 因此可假定变化后的膜阻力 R_p 与膜孔数目成反比:

$$R_p(t) = R_p(t-1) \cdot \frac{N_m(t-1)}{N_m(t-1) - N_p(t)} \quad (13)$$

膜表面空隙率 ϵ_s 随时间的变化可通过膜孔数的变化计算:

$$\epsilon_s(t) = \epsilon_s(t-1) \cdot \frac{N_m(t-1) - N_p(t)}{N_m(t-1)} \quad (14)$$

其它未覆盖膜孔口的颗粒沉积在膜表面, 阻力的计算方法可用方程 (5) 至方程 (9)。当膜表面铺满一层颗粒后, 过滤通量转为由颗粒沉积形成的沉积层决定, 过滤通量的计算方法与 $1 < d_p/d_m \leq 10$ 时相似, 只是方程 (5) 中的 R_m 由颗粒铺满膜表面时的 R_p 代替。

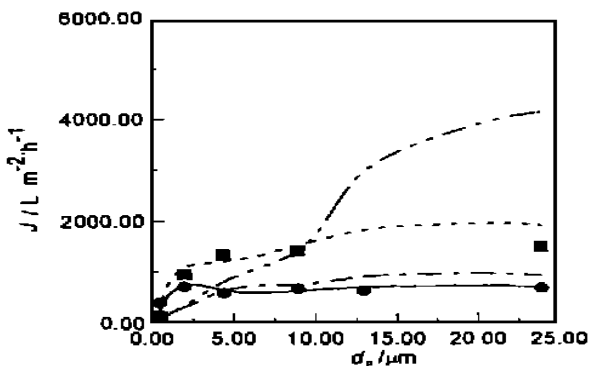
2 计算结果与讨论

本模型的计算采用循环迭代方式: 从膜纯水通量开始计算可沉积的颗粒的临界粒径, 获得沉积层的比阻或被覆盖后膜的阻力, 从而计算出某一时间的过滤通量。再以此通量代替纯水通量重复上述计算, 直至两次通量差值满足精度要求。

对于不同粒径和粒径分布的颗粒悬浮液 (数据见表 1) 通过陶瓷膜过滤的计算结果和实验结果示于图 2, 计算结果表明本模拟方法能对不同粒径和粒径分布的颗粒通过不同孔径陶瓷膜的通量进行预测, 且预测结果与实验结果一致。图 2 中还比较了用本模拟方法和 Altmann 和 Ripperger 提出的模拟方法^[3]分别计算的结果, 可以看出他们的方法只适用计算 $1 < d_p/d_m \leq 10$ 范围内颗粒悬浮液通过膜的过滤通量, 而本方法不仅适用于 $1 < d_p/d_m \leq 10$ 范围, 也适用于 $d_p/d_m > 10$ 的范围。

表 1 颗粒的粒径和粒径分布

氧化铝颗粒	3% size/ μm	50% size/ μm	94% size/ μm
alumina 1	0.03	0.48	3.22
alumina 2	0.15	2.05	6.14
alumina 3	0.45	4.48	16.58
alumina 4	0.88	9.05	22.14
alumina 5	5.17	13.08	31.27
alumina 6	11.76	23.82	39.13



悬浮液质量浓度: 1.26 kg/m^3 , 操作压力: 10^5 Pa , 错流速率: 2.3 m/s 实验值: \bullet $0.2 \mu\text{m}$ 膜 \blacksquare $1.0 \mu\text{m}$ 膜; 本文方法计算值: $-$ $0.2 \mu\text{m}$ 膜, $- -$ $1.0 \mu\text{m}$ 膜, 文献 [3] 方法计算值: $- - -$ $0.2 \mu\text{m}$ 膜, $- - - -$ $1.0 \mu\text{m}$ 膜

图 2 模型计算结果与实验结果的比较

3 结 论

本文从悬浮液中颗粒的受力分析出发, 结合传统的滤饼过滤理论和过滤过程的污染机理, 发展了能预测不同 d_p/d_m 值时过滤通量的数学模型, 预测结果与实验结果符合较好。

参考文献:

- [1] Davis R H. Modeling of Fouling of Crossflow Microfiltration Membranes [J]. Sep & Purif Methods, 1992, 21: 75.
- [2] Zydney A L, Colton C K. A Concentration Polarization Model for the Filtrate Flux in Crossflow Microfiltration of Particulate Suspensions [J]. Chem Eng Commun, 1986, 47: 1.
- [3] Altmann J, Ripperger S. Particle Deposition and Layer Formation at the Crossflow Microfiltration [J]. J Membrane Sci, 1997, 124: 119.
- [4] Stamatakis K, Tien C. A Simple Model of Cross-flow Filtration Based on Particle Adhesion [J]. AIChE J, 1993, 39: 1292.
- [5] Lu W M, Ju S C. Selective Particle Deposition in Crossflow Filtration [J]. Sep Sci & Tech, 1989, 24: 517.
- [6] Tam C. The Drag on a Cloud of Spherical Particle in Low Reynold Number Flow [J]. J Fluid Mech, 1969, 38 (3): 537.
- [7] 钟玉泉. 陶瓷微滤膜过滤微米、亚微米级颗粒体系的基础研究和应用开发 [D]. 南京: 南京化工学院, 1998.

A Simple Model for Cross-flow Micro-filtration of Micro-sized Particle Suspension Using Ceramic Membranes

ZHONG Jing¹, XU Nan-ping²

(1. Department of Chemical Engineering, Jiangsu Institute of Petrochemical Technology, Changzhou 213016, China;

2. Membrane Science & Technology Research Center, Nanjing University of Chemical Technology, Nanjing 210009, China)

Abstract: A simple model was established to predict the permeating flux of suspensions including micro-sized particles in the micro-filtration process using ceramic membranes. The model was developed by incorporating the fouling mechanism for various sizes of particles together with conventional cake filtration theories. The resistance of deposit layer depends on the critical size of particles which may deposit on membrane surface, which was calculated on the basis of the forces analysis of particles in cross-flow filtration. It was found that the model was capable of representing experimental results.

Key words: ceramic membrane; cross-flow micro-filtration; micro-sized particle suspensions; mathematical model

简 讯

《热致性液晶共聚酯的制备及其与热塑性聚合物原位复合的研究》 项目通过省级技术鉴定

由我院承担的省科委应用基础研究项目《热致性液晶共聚酯的制备及其与热塑性聚合物原位复合的研究》(BJ97094), 最近通过了省科委主持的技术鉴定。

我院把研究的重点放在高纯度单体的合成及精制和两步法合成 PET/60PHB 共聚酯上, 第一步由对羟基苯甲酸 (PHB) 与乙酸酐和冰乙酸经乙酰化反应制得对乙酰氧基苯甲酸; 第二步是将物质的量比为 40 : 60 的 PET 和 PHB, 在适量催化剂存在下, 进行熔融共缩聚反应。

由于较经济地合成了聚合级 PHB 单体, 找到了避免单体升华及其与 PET 形成嵌段共聚物的方法, 从而比较好地合成出具有较高特性粘度的 PET/60PHB 热致性液晶共聚酯, 该共聚酯在与热塑性聚合物 PP、PET、PC 熔融共混时, 能在基本树脂中形成微纤, 从而达到增强作用, 其性能接近国际同类产品性能指标, 为利用液晶材料改善通用塑料的各种性能提供了理论依据。鉴定委员会专家一致认为:

1. 该项目完成了合同规定的各项任务, 合成共聚酯的性能与国外同类产品的性能接近, 在国内处于领先水平;

2. 采用两步法合成 PET/60PHB, 工艺路线合理可行, 在共聚酯的单体制备, 精制以及熔融共缩聚工艺等方面有所创新, 对实现热致液晶的工业化生产具有指导意义;

3. 该项目在液晶与 PET、PC、PP 等热塑性聚合物共混方面做了大量基础研究工作, 对共混物的微观结构及热行为的研究比较深入, 为利用高性能液晶材料来改善通用塑料的性能提供了理论依据;

4. 该项目的研究成果, 在电子、化工、航天等领域具有广阔的推广应用前景, 专家们建议在此研究的基础上, 进一步开展工业化研究, 探索低成本共聚酯的合成方法, 为实现工业化生产做出贡献。

科技处