

文章编号: 2095—0411 (2012) 04—0016—04

无机陶瓷膜提纯凹凸棒石粘土的工艺^{*}

周 轶, 韶 晖, 吴琦刚, 钟 璟, 姚 超

(常州大学 石油化工学院, 江苏 常州 213164)

摘要: 采用无机陶瓷微滤膜提纯凹凸棒石粘土, 考察了陶瓷膜孔径、操作条件和料液性质对微滤过程的影响。实验结果表明, 不同的膜孔径, 微滤通量和截留率不同, 采用孔径为 $0.2\mu\text{m}$ 的陶瓷膜, 渗透通量为 $48.5\text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$, 截留率超过 99%。确定了合适的实验过程工艺参数: 操作压力 0.12MPa ; 膜面流速 1m/s ; 凹土料液浓度 20g/L ; 料液温度 323K ; pH 值 6.0 。

关键词: 无机陶瓷膜; 凹凸棒土; 提纯

中图分类号: TQ 028.8

文献标识码: A

Study on Purification of Attapulgite with Inorganic Ceramics Membranes

ZHOU Yi, SHAO Hui, WU Qi—gang, ZHONG Jing, YAO Chao

(School of Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract: The microfiltration separation process of attapulgite clay was studied with inorganic ceramic membrane. The influence of operation parameters, including membrane pore size, operation condition (pressure and temperature), and the solution properties of the permeation flux and retention rate were studied respectively. The results showed that permeation flux and retention rate were different for different membrane pore size. The permeation flux was $48.5\text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ and retention rate was above 99% when the pore size of membrane was $0.2\mu\text{m}$. The optimum parameters obtained include operating pressure 0.12MPa , operating temperature 323K , cross—flow velocity flux 1.0m/s , mass concentration of the suspension 20g/L and pH 6.0 .

Key words: ceramic membrane; attapulgite clay; purification

凹凸棒石粘土 (简称“凹土”) 是一种层链状结构的含水富镁铝硅酸盐粘土矿物, 由于具有特殊结构、形态、物理化学性质, 使其在石油、化工、食品工业等领域得到广泛的应用。凹土在形成过程中随地质条件的不断变化会产生一些伴生矿物, 影响凹土的性能, 限制了凹土的应用。在凹凸棒土的

提纯工艺中, 常用到的方法为过滤和沉降。近年来, 无机陶瓷微滤膜具有化学稳定性好, 耐高温、机械性能强, 易清洗等特点, 在超细粉体的提纯中得到逐步应用^[1-2]。目前, 无机陶瓷膜分离超细粉体的研究主要集中在二氧化钛、二氧化硅、氧化锆、氧化铝等粉体中杂质离子的洗涤^[3-5]。与传统

^{*} 收稿日期: 2012—09—24

基金项目: 江苏省凹土资源利用重点实验室开放课题 (HPK201105); 江苏省自然科学基金基础研究计划 (BK2011240); 江苏省环保厅科研课题 (201126)

作者简介: 周轶 (1987—), 女, 江西上饶人, 硕士生; 通讯联系人: 钟璟。

的过滤相比，膜具有较高的渗透通量，且洗涤时间和洗涤水量与现有的工业方法相比都有较大的降低；同时不易发生超细粉体的穿滤现象，粉体损失小。采用陶瓷膜对凹土中杂质矿物提纯的研究目前报道较少^[6]。本文采用无机陶瓷膜对凹凸棒土进行分提纯，研究膜孔径、操作条件和料液环境对膜微滤的影响，确定了合适的工艺条件。

1 实验部分

1.1 实验主要仪器和原料

IM-1-1 陶瓷膜分离装置，南京工业大学膜科学研究所，膜支撑体材质为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ，表面分离层为 ZrO_2 ，膜管长 230mm，单支膜面积为 0.034m^2 ，膜孔直径为 $0.2\mu\text{m}$ 。凹凸棒土原土（主要成分： SiO_2 为 60.04%、 Al_2O_3 为 11.78%、 MgO 为 8.35%、 F_2O_3 为 6.2%），江苏盱眙。

1.2 膜分离实验工艺流程

将凹土料液加入原料罐 1 中，开启进料泵 4，通过控制阀门调节压力和流量，料液进入膜组件完成微滤分离，透过液从膜组件侧面经由卸料阀 12 流出，取样采集测膜的通量。截留液流回储槽。膜表面流速（CFV）由流量计读数换算而得，跨膜压差（TMP）由进口和出口压力差得到。

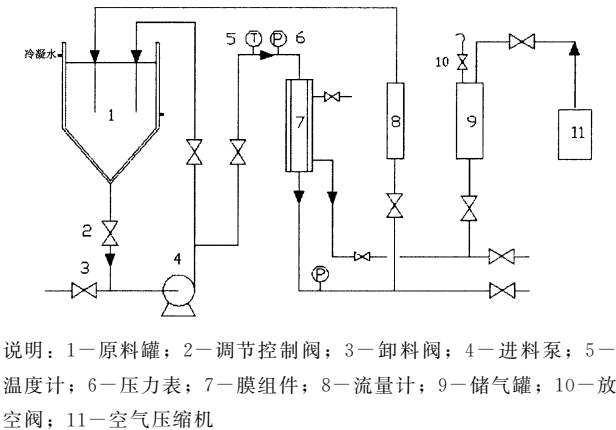


图 1 陶瓷膜提纯凹土实验装置图

Fig. 1 Schematic flow chart of experimental unit

1.3 实验测试和分析方法

(1) 膜通量的测定

膜的通量 J ，按下式计算：

$$J = \frac{V_t}{A \times t}$$

式中： V_t ：渗透液体积，单位 L； t ：取样时间，单

位 h； A ：有效膜面积，单位 m^2 ； J ：膜通量，单位 $\text{L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 。

(2) 膜截留率的测定

$$R = (1 - C_1/C_2) \times 100\%$$

其中， C_1 为微滤液浓度， C_2 为原液浓度。

透过液与原液的浓度用 WFZ-UV2100 型紫外可见分光光度计测量。

2 结果与讨论

2.1 膜孔径的选择

实验过程中，在操作压力 0.12MPa、膜面流速 1.0m/s、温度 323K 和凹土料液质量浓度 20g/L 的条件下，考察了膜孔径分别为 50nm、 $0.2\mu\text{m}$ 、 $0.5\mu\text{m}$ 的膜管处理凹土料液的通量和对凹土的截留效果，结果如图 2 所示。

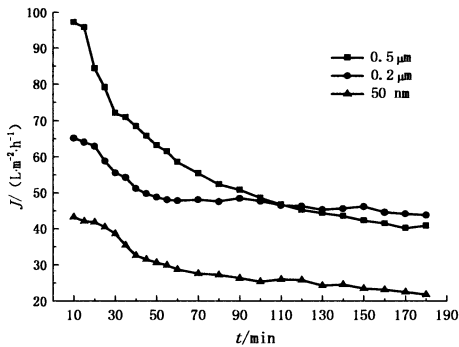


图 2 膜孔径对膜通量的影响

Fig. 2 Effect of pore-diameter on flux

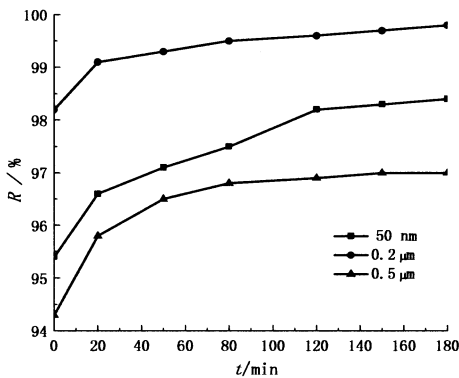


图 3 膜孔径对截留率的影响

Fig. 3 Effect of pore-diameter rejection rate

由图 2 和图 3 可以看出，在进行凹土提纯时，不同孔径膜的渗透通量随时间变化不同。孔径为 $0.2\mu\text{m}$ 的膜渗透通量相对最大，达到 $48.5\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ，截留率超过 99%，随时间衰减较慢，分离效果最好；孔径为 50nm 的陶瓷膜，虽分离效果好，但膜渗透通量较小；孔径为 $0.5\mu\text{m}$ 的陶瓷膜，

膜的初始渗透通量较大,但衰减最快。这是由于孔径过小,膜本身的阻力较大,所以渗透通量较小;而孔径过大,在过滤过程中,原料中较大的颗粒易进入膜孔,部分渗透通过,部分阻塞在膜孔内,导致分离效果变差的同时渗透通量衰减加速。从拟稳定通量和截留率的数据可以看出,对于本实验的凹土,适宜的孔径为 $0.2\mu\text{m}$ 。

2.2 操作条件对实验过程的影响

2.2.1 跨膜压力的影响

跨膜压力是影响陶瓷膜微滤的重要操作因素,陶瓷微滤膜在提纯凹土的过程中存在临界压力,当跨膜压力小于临界压力时,膜渗透通量与跨膜压力呈正比例关系;当跨膜压力大于临界压力时,渗透通量会随跨膜压力的增大而降低。膜孔径为 $0.2\mu\text{m}$,膜面流速 1m/s ,操作温度为 323K 时,跨膜压力对渗透通量的影响如图 4 所示。随着跨膜压力的增加,稳定膜渗透通量相应增加,由 $25.6\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ 增加至 $63.1\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ 。但当跨膜压力大于 0.12MPa 时,稳定膜渗透通量则显著下降,降至 $45.5\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ 。这是因为当跨膜压力大于临界压力时,小于膜孔径的凹土颗粒随液体在高驱动力推动下,滞留在孔道里,造成膜孔道堵塞,颗粒间的架桥作用形成滤饼层,使得传质阻力增大,膜渗透通量下降。对于本实验跨膜压力选择为 0.12MPa 。

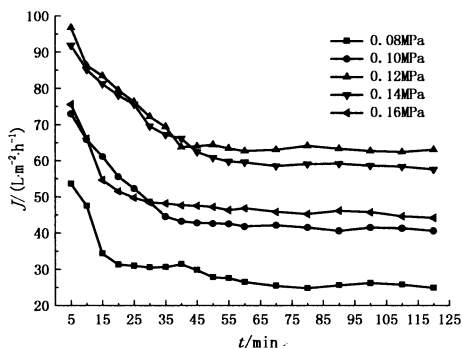


图 4 跨膜压力对膜微滤的影响

Fig. 4 Effect of trans-membrane pressure on permeation flux

2.2.2 膜面流速的影响

选用膜孔径为 $0.2\mu\text{m}$,跨膜压力为 0.12MPa ,实验温度为 323K 的条件下,膜面流速对渗透通量的影响如图 5 所示。随着膜面流速的增大,膜稳定渗透通量增大。原因是膜面流速的增加,加剧了流体在膜内的湍流程度,增加了凹土颗粒所受的剪切力,减少了团聚^[6],从而减薄了浓差极化层和膜面

沉积层厚度,微滤阻力减少,膜渗透通量增大。虽然膜面流速的增加可以提高膜的渗透通量,减轻膜污染,但膜面流速越高,操作成本和操作要求越高。所以在本研究范围内,选用膜面流速 1m/s 较为合适。

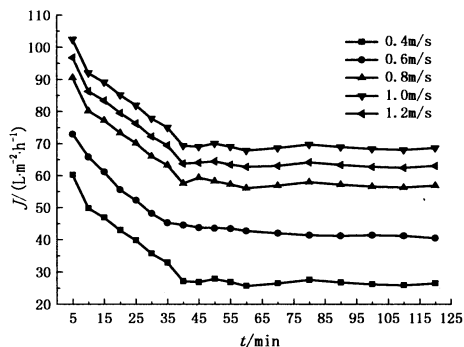


图 5 膜表面流速对膜微滤的影响

Fig. 5 Effect of cross flow velocity on flux

2.2.3 温度的影响

图 6 考察的是当膜孔径为 $0.2\mu\text{m}$,膜面流速为 1m/s ,跨膜压力为 0.12MPa 时,操作温度的改变对膜渗透通量的影响。由图可知,随着操作温度的升高,膜的稳定渗透通量相应增加,由 $26.1\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ 上升至 $64.9\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ 。这是由于温度升高,溶液粘度下降,溶液中颗粒扩散能力增强,加快了液体传质速度,减轻了浓差极化的影响,微滤阻力减少,膜渗透通量增大。

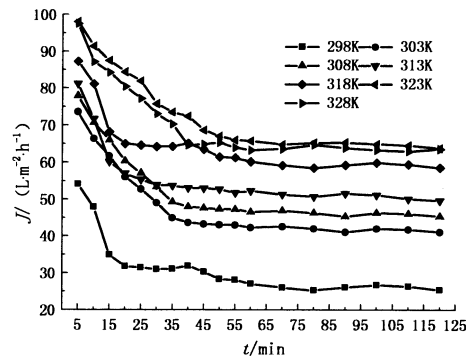


图 6 温度对膜微滤的影响

Fig. 6 Effect of solution temperature on permeation flux

2.3 料液环境对实验过程的影响

2.3.1 料液 pH 的影响

料液 pH 的变化会改变凹土表面的电负性,从而影响其和膜面间的静电作用,导致膜通量的改变^[7]。图 7 是膜孔径为 $0.2\mu\text{m}$,膜面流速为 1m/s ,操作温度在 323K 时,考察凹土料液的 pH 对膜微滤性能的影响。由图可以看出, pH 在 $2\sim 6$ 范围内,膜稳定渗透通量随着料液 pH 的增大而增

大, 当 pH 为 6 时, 膜渗透通量达到最大 $63.6 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$, 但随着 pH 继续增大, 膜稳定渗透通量开始下降。出现这种现象是因为在酸性条件下, 凹土颗粒表面与陶瓷微滤膜表面带有相同的正电荷, 不能吸附在膜表面^[8]。而在碱性条件时, 凹土颗粒表面带有负电荷, 极易被膜表面所吸引, 形成滤饼层, 增大微滤阻力^[9]; 同时, 随着 pH 升高, 污染阻力上升, 渗透通量减小。本实验选择 pH=6 时较为适宜。

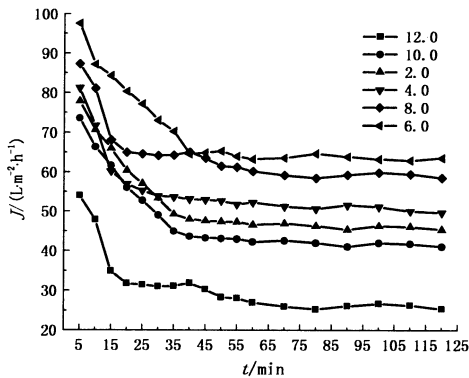


图 7 pH 对膜微滤的影响

Fig. 7 Effect of pH value on flux

2.3.2 料液浓度的影响

图 8 考察的是膜孔径为 $0.2 \mu\text{m}$, 膜面流速为 1

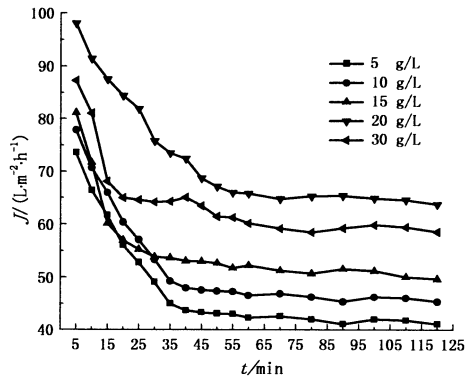


图 8 料液浓度对膜微滤的影响

Fig. 8 Effect of solution mass concentration on flux

m/s, 跨膜压力为 0.12 MPa , 操作温度为 323 K

时, 不同料液浓度对膜渗透通量的影响。由图可见, 料液浓度为 20 g/L 时, 膜渗透通量最大且衰减缓慢。料液浓度大于 20 g/L 时, 膜渗透通量随着浓度的升高而减少。这是由于凹土料液质量浓度增加, 会导致凹土颗粒之间团聚现象加剧, 易形成紧密的滤饼层, 增大了微滤过程的传质阻力, 从而导致渗透通量下降。

3 结 论

采用膜孔径为 $0.2 \mu\text{m}$ 的陶瓷膜, 分离凹凸棒土的适宜工艺参数为: 操作压力 0.12 MPa , 错流速度 1 m/s , 凹土料液质量浓度 20 g/L , 料液温度 323 K , pH 为 6.0 。在此条件下凹凸棒土微滤分离的渗透通量为 $48.5 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$, 截留率超过 99% 。

参考文献:

- [1] 韩春芬, 雷新荣. 多孔无机膜的制备和应用 [J]. 化工新型材料, 2004, 32 (8): 5—8.
- [2] 张良, 姚超, 蒋凯, 等. 凹凸棒土有机表面改性的工艺研究 [J]. 常州大学学报: 自然科学版, 2008, 20 (1): 9—12.
- [3] Huisman I H, Vellenga E, Tragardh G. The influence of the membrane zeta potential on the critical flux for crossflow microfiltration of particle suspensions [J]. J Membrane Sci, 1999, 156: 153—158.
- [4] 韩丽, 侯书恩, 朱明燕, 等. 纳米氧化锆制备过程中陶瓷膜分离工艺研究 [J]. 水处理技术, 2005, 31 (4): 56—62.
- [5] 柏文静, 薛晓波, 唐礼升. 陶瓷膜在制备超纯超细粉体中的应用 [J]. 化学工程, 2005, 31 (5): 24—28.
- [6] 崔鹏, 陈桂娟, 赵先治. 无机陶瓷膜微滤分离凹凸棒土悬浆液 [J]. 化学工程, 2008, 36 (12): 37—40.
- [7] Iritani E, Mukai Y, Tanaka Y and Murase T. Flux decline behavior in dead-end microfiltration of protein solutions [J]. J Membrane Sci, 1995, 103 (1—2): 181—191.
- [8] Xi W M, Geissen S U. Separation of titanium dioxide from photocatalytically treated water by cross-flow microfiltration [J]. Water and Research, 2001, 35: 1256—1262.
- [9] 徐南平, 邢卫红, 赵宜江. 无机膜分离技术及其应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1998: 42—50.