

利用交联聚酰胺复合膜进行乙醇浓缩

汤 斌 张庆庆

(安徽机电学院生化工程系, 芜湖 241000)

摘要 利用交联聚酰胺复合膜 (SU-800) 对乙醇水溶液进行反渗透法浓缩, 乙醇水溶液供给液的质量分数分别为 5%, 10%, 20%, 30%, 乙醇的截留率最高可达 0.854, 透过液的流量可达 $14.5 \times 10^6 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$. 实验证明交联聚酰胺复合膜对低浓度乙醇具有较高的选择透过性.

关键词 交联聚酰胺复合膜; 反渗透法浓缩; 阻止率

中图分类号 TQ028.8

0 前 言

利用反渗透法进行膜分离, 因为在分离过程中不产生相变化, 因此作为分离工程中的一项目节能技术而倍受关注. 利用现代膜分离技术对酒精水溶液进行分离, 以期达到节约能源, 降低生产比能耗, 提高设备利用率, 这是近年来在膜分离技术上的主要研究课题之一. 在对高浓度 (80% 以上) 酒精进行膜分离, 以获得高浓度乙醇方面的研究现在已经进入实用化阶段^[1], 而在对低浓度酒精进行分离时, 由于受到膜材料和供给液成分的影响, 特别是膜的通量和膜的污染问题没有得到很好的解决, 难于在食品和发酵工业上进行应用. 笔者试图采用交联聚酰胺复合膜, 利用反渗透法对酒精水溶液进行分离研究.

1 材料与方 法

1.1 实验材料

1.1.1 膜材料 采用交联聚酰胺复合膜 (SU-800). 膜的基本性能: 盐截留率 99.6%, 最高操作压力 7 MPa, 测定温度为 25℃, 给水最适 pH6.5, 膜的操作面积为 34.73 cm².

1.1.2 乙醇-水溶液 乙醇-水溶液质量分数分别为 5%, 10%, 20%, 30%.

1.2 实验方法

实验装置如图 1 所示, 利用交联聚酰胺复合膜 (SU-800) 进行乙醇-水溶液的醇水分离,

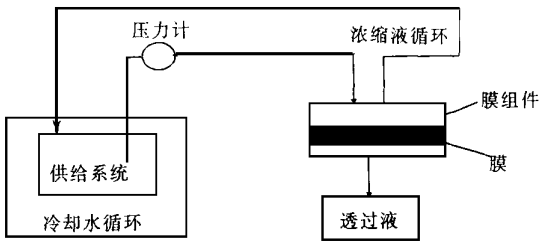


图 1 膜分离装置示意图

被分离液体通过分离膜,浓缩液回流到供给液储槽,透过液由收集器进行收集。

实验温度为 25℃,分离过程中产生的热量通过循环冷却水进行冷却;

透过液的流量和浓度分别利用称重法和气相色谱法进行分析。

1.3 透过参数的选择与计算

根据不可逆过程热力学建立膜过滤方程^[2-4]:

$$J_v = L_p (\Delta P - \sigma \Delta \pi) \tag{1}$$

$$R_{obs} = 1 - \frac{C_p}{C_f} \tag{2}$$

$$R = \sigma (1 - F) / (1 - \sigma F) \tag{3}$$

式中:

$$F = \exp \left\{ - J (1 - \sigma) / P \right\} \tag{4}$$

J_v 为溶液的透过流速 ($\text{m}^3 \text{s}^{-1}$); L_p 为纯水的透过系数 ($\text{m}^3 \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1}$); ΔP 为膜两侧操作压力差 (Pa); σ 为溶质反射系数; $\Delta \pi$ 为膜两侧的渗透压差 (Pa); C_p, C_f, C_m 为分别表示透过液,供给原液和膜面上的浓度 (mol L^{-1}); R_{obs}, R 为分别表示表观截留率和截留率

从式 (3) (4)可以看出,溶质截留率 R 是溶液流速 J_v 、溶质移动系数 P 和反射系数 σ 的函数,但在计算过程中,首先应通过实验且仅以压力为变数测定透过液和供给液的浓度 C_p, C_f 的值,由式 (2) 求出表观截留率 R_{obs} ,同时由算图求出二元体系中乙醇在水中的扩散系数 D_{e-w} ^[5],然后利用下面的式 (5) ~ (10) 计算 R 的值

$$R = R_{obs} \frac{F_0}{1 + (F_0 - R_{obs})} \tag{5}$$

其中:

$$F_0 = \exp \left\{ J_v / k \right\} \tag{6}$$

在式 (6) 中 k 值表示膜面上的物质移动系数,产生浓度极化现象时,透过液的流速则由下式求算:

$$J_v = k \ln \left\{ (C_m - C_p) / (C_f - C_p) \right\} \tag{7}$$

式 (7) 中,假定分离率为 100%,则原式就变成:

$$J_v = k \ln \left\{ C_m / C_f \right\} \tag{8}$$

显然物质移动系数 k 的大小表示膜分离时膜面上浓度的极化程度

在层流流动状态时^[3],由 Leveque 式计算物质移动系数 k ,则

$$k = 1.62 \left[\frac{u}{d_h \cdot L} \right]^{1/3} D_{e-w}^{2/3} \tag{9}$$

u 为原液在膜面上流动的线速度 ($\text{m}^3 \text{s}^{-1}$); d_h 为相当直径 (cm); L 为膜的有效厚度 (cm); D_{e-w} 为乙醇-水二组分的扩散系数 ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)

由此可以看出, k 是溶液的性质、浓度、流速、分离装置的形状和膜的纯的透过系数的函数,因此可得出如下关系式^[3]:

$$k_{e-w} = k_{NaCl} \left[D_{e-w} / D_{NaCl} \right]^{2/3} \tag{10}$$

当溶液的粘度与纯水粘度相近时,利用式 (10) 可以计算 k 值

2 结果与讨论

2.1 乙醇供给液的浓度与透过液的流速的关系

如图 2 所示,利用 SU-800 膜进行反渗透浓缩时,透过液的流速受供给液浓度的影响较

大. 压力相同, 5% 的乙醇透过液的流速为 $14.5 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$, 而 30% 时流速只有 $2.02 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$, 表明在高浓度条件下极易形成浓度极化现象, 形成极化层, 影响液流的通过

2.2 乙醇-水溶液操作压力与截留率 R 的关系

利用交联聚酰胺复合膜进行过滤时, 其操作压力对截留率的影响较大, 从图 3 中可以看出, 对酒精 5% 的供给原液, 截留率在 7 MPa 下为 0.853 5, 而在 2 MPa 时只有 0.538 4; 说明对同一类膜, 操作压力是决定流速和截留率大小的主要因素

2.3 乙醇-水溶液供给液浓度与流速的关系

透过液的流速与操作压力有很大的关系, 压力越大流速也越大, 乙醇截留率也较高, 但在同一压力下, 不同的供给液浓度时, 流速有非常大的变化. 如图 4 所示, 在操作压力 7 MPa 的条件下, 供给液质量分数 5%, 30% 时的流速分别为 $14.45 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$, $2.016 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$, 由此可以看出, 由于浓度的增加, 流速下降速度快, 此膜不适合于作为高浓度乙醇溶液进行反渗透过滤膜.

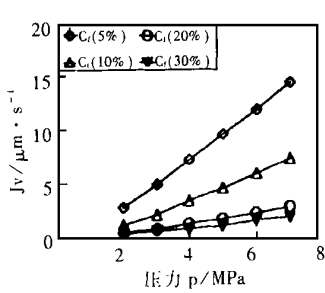


图 2 乙醇-水溶液操作压力与流速的关系

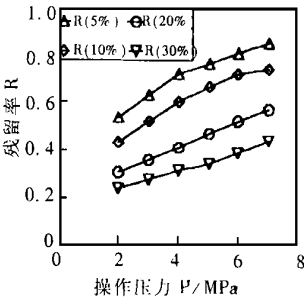


图 3 乙醇-水溶液压力与截留率的关系

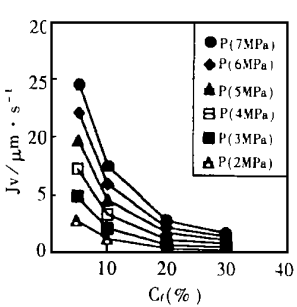


图 4 乙醇-水溶液供给浓度与流速对压力的关系

2.4 膜的反射系数 ϵ 溶质的透过系数 P 和纯水的透过系数 L_p

操作压力的变化伴随着流速的变化和截留率的变化, 通过 R 对 $1/J_v$ 的关系作图, 求出膜的过滤系数, 即反射系数 ϵ 溶质的透过系数 P 和纯水的透过系数 L_p .

反射系数 ϵ 在 0~ 1 之间, 对大多数实用的反渗透膜而言, 反射系数 ϵ 近似等于 1, $\epsilon = 1$ 时就成为半透膜, 溶质不能透过, 而 $\epsilon = 0$ 时对溶质没有阻止能力;

纯水的透过系数 L_p 反映了膜的纯水透过特性, 也就是在没有浓度极化时的纯水透过速度, 与溶质无关, 只与实验条件有关; 透过系数 L_p 的计算是以纯水作为供给原液, 测定纯水的透过流速 J_w , 再通过式 (1) 进行计算, 此时认为渗透压差 Δ^c 为 0, 则由 $J_w = L_p \cdot \Delta P$ 求出 L_p ; 我们采用测定在压力变化的情形下其流速 J_w 的变化值, 然后作 $\Delta P - J_w$ 关系图, 求得直线的斜率即为纯水的透过系数 $L_p = 0.44$. 溶质的透过系数 P 显示了膜的溶质透过特性, 透过系数越小, 表示溶质透过膜少.

根据式 (5) 求得的乙醇截留率 R 的值, 以 $1/J_v - R$ 关系作图求出反射系数 ϵ 溶质的透过系数 P 如表 1 所示. 从图 5 和表 1 可以看出, 只有在供给液质量分数在 5% 的条

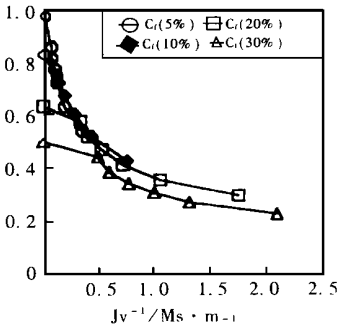


图 5 乙醇-水溶液 $1/J_v - R$ 关系图

件下,反射系数和溶质透过系数才比较接近理想值。

3 结 论

- 1) 交联聚酰胺复合膜在对乙醇溶液进行膜分离时,在低浓度下进行分离时获得较好的结果,而在较高浓度下透过液的乙醇截留率和溶质的透过系数变化较大,因此比较适合对发酵工业上发酵原液进行醇水的初步分离。这也将是今后研究的主要课题。
- 2) 交联聚酰胺复合膜在对乙醇溶液进行膜分离时,透过液的流量受浓度的影响较大,供给液浓度低,透过液的流量大,同时在较高操作压力下,流量比压力低时也要高得多。
- 3) 交联聚酰胺复合膜 (SU-800)由于对高浓度乙醇溶液分离时,乙醇截留率与透过液的流量下降较大,因此不适合对浓度较高的乙醇进行分离,同时也限制了利用该膜进行乙醇溶液的连续分离,以获得高浓度乙醇的可能性。

致 谢

本研究曾得到日本东京大学木村尚史教授和中尾真一教授的指导和帮助,在此一并致谢。

参 考 文 献

1 古川薰. 浸透气化による精制分离. 化学装置, 1989 (3): 51~ 58

2 木村尚史,酒井清孝,白田利胜,等.膜分离技术マニュアル. 东京: 株式会社アイピーシー. 1990, 269~ 278

3 高以煊,叶凌碧.膜分离技术基础.北京: 科学技术出版社, 1989, 12~ 26

4 伯德 R B,斯图瓦特 W E,莱特富特 E N.传递现象. 袁一,戎顺熙,石炎福译.北京: 化学工业出版社, 1990, 562~ 585

5 Perry R H著. PERRY化学工程师手册 (上卷). 第六版. 北京:化学工业出版社, 1993, (3) 302~ 326

Study on the Concentration of Ethanol by Cross-linked Aramid Compound Membrane

Tang Bin Zhang Qingqing

(Department of Bioengineering, Anhui Institute of Mechanical and Electronic Engineering, Wuhu 241000)

Abstract The cross-linked aramide compound membrane(SU-800) is employed to concentrate ethanol. The maximum stopping rate of ethanol is found to be 0.854 with the flux of permeation of 14.5 μ m² s⁻¹. Results show that cross-linked aramide compound membrane possesses good characteristics of selecting to ethanol solution with low concentration.

Key-words cross-linked aramide compound membrane; reverse osmotic; concentration; stopping rate

(责任编辑: 陈 娇)