

PDMS 复合膜水中脱除乙醇渗透汽化传质过程分析

刘铁勇 刘丽英 丁忠伟* 杨祖荣

(北京化工大学化工学院, 北京 100029)

摘要: 对聚二甲基硅氧烷 (PDMS)/ 聚砜 (PS) 复合膜从低浓度乙醇水溶液中脱除乙醇的渗透汽化过程进行了研究。考察了操作温度、料液浓度及流速对渗透通量的影响, 并对其传质过程进行分析。结果表明, 乙醇渗透通量随料液温度、浓度及流速的增加而增大; 利用 Wilson 图解法确定膜阻, 并计算液相传质系数, 进而获得传质准数关联式; 在此传质过程中, 液膜阻力占总阻力 50 % 以上, 表明液膜阻力对该渗透汽化过程有较大影响。

关键词: 渗透汽化; PDMS 复合膜; 串联阻力模型; 传质

中图分类号: TQ028.1

膜法醇中脱水已有工业应用, 但透醇膜的研究还较少。在生物发酵过程中, 需要即时不断地从发酵液中分离出乙醇, 渗透汽化非常适用于这一过程。目前的研究内容以膜的制备工艺和操作条件居多, 对传质理论研究较少。肖泽仪^[1]用 Sherwood 经验关联式求出液相传质系数, 进而获得膜内阻力; 李磊^[2]采用对比差值法分析了液膜阻力和膜内阻力对总传质系数的影响。Wilson 图解法在膜萃取过程中已被应用^[3], 本工作中将此方法应用到渗透汽化过程, 利用该方法确定膜阻, 计算液相传质系数, 获得传质准数关联式, 并研究该渗透汽化过程中各部分传质阻力所占的比例。

1 理论部分

1.1 复合膜溶解扩散串联阻力模型

渗透汽化分离过程一般用溶解-扩散机理描述, 组分的传递可分为以下 3 步^[4]: 1) 从液相主体传递到膜上游表面; 2) 在膜表面吸附并溶解进入膜中, 在膜内浓度差的推动下由膜的上游向下游扩散; 3) 在膜下游解吸, 气化后被冷凝收集。

渗透汽化过程的传质方程为

$$J = K (p_0 - p_1 / m) \quad (1)$$

式中, J 为乙醇的渗透通量, $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$; K 为总传质系数, m/s ; p_0 , p_1 分别为料液和气相主体中乙醇浓

度, g/m^3 ; m 为乙醇在液相与膜间的分配系数。

膜下游侧压力很低, p_1 近似为零, 所以式 (1) 可以简化为

$$J = K_0 p_0 \quad (2)$$

串联阻力模型对渗透汽化过程作如下假设^[1,5]: 渗透汽化过程为稳态操作过程; 膜表面组分的溶解处于平衡状态; 组分在膜内的扩散为一维传质过程; 膜内温度及压力为常数; 下游气相传质阻力忽略不计。根据以上假设, 传质阻力为液膜边界层阻力和膜内阻力之和。

$$\frac{1}{K} = \frac{1}{K_l} + \frac{1}{K_m} \quad (3)$$

式中, K_l , K_m 分别为液相传质系数和膜内传质系数。

1.2 液相传质系数的确定

在料液浓度、温度保持一致的情况下, 液相传质系数只与料液流速相关, 假定

$$K_l = A v \quad (4)$$

则式 (3) 转化为

$$\frac{1}{K} = \frac{1}{K_l} + \frac{1}{K_m} = \frac{1}{A v} + \frac{1}{K_m} \quad (5)$$

式中 v 为料液流速, m/s 。

在一定温度及料液流速下, 测定不同料液浓度下乙醇的渗透通量, 作渗透通量 J 与料液浓度 p_0 图, 可获得一条直线, 由式 (2) 可知, 该直线的斜率即为该操作条件下的总传质系数 K 。

膜阻的大小与膜厚成反比, 与组分在膜中的扩散系数和组分在水相与膜中的分配系数成正比。文中采用 Wilson 图解法确定膜阻。测定不同流速下的总传质系数, 标绘 $1/K$ 与 $1/v$ 的关系曲线, 其中

收稿日期: 2006-12-31

基金项目: 国家自然科学基金 (200206003)

第一作者: 男, 1981 年生, 硕士生

*通讯联系人

E-mail: dingzw@mail.buct.edu.cn

为线性关系最好时之值(见 3.4),由直线的截距可确定出 K_m 。

根据不同流速下的 K 及 K_m ,由式(3)可计算出相应流速下的液相传质系数 K_l 。

1.3 传质准数关联式的建立

传质结果可用传质准数关联式表示

$$Sh = CRe^a Sc^{0.333} \quad (6)$$

式中 Sh , Re , Sc 分别为 Sherwood, Reynolds 以及 Schmidt 准数。

$$Sh = \frac{K_l d_h}{D}, Re = \frac{\rho v d_h}{\mu}, Sc = \frac{\mu}{D\rho} \quad (7)$$

式中, d_h 为流道当量直径, m; D 为乙醇在水中的扩散系数, m^2/s ; μ 为料液的黏度, Pa·s; ρ 为料液密度, kg/m^3 。

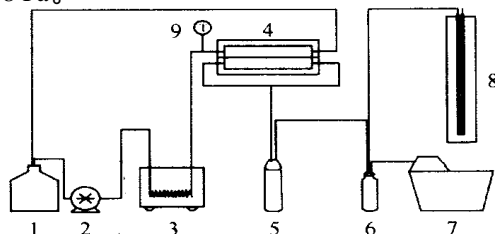
2 实验部分

2.1 复合膜的制备

实验中的 PS 基膜采用相转化法制备, N,N-二甲基乙酰胺为溶剂, 乙二醇独甲醚为添加剂, 溶液经过搅拌、过滤、静置脱泡后, 在玻璃板上用刮刀刮膜, 膜水洗后在空气中晾干, 备用。称取适量的 PDMS 溶于正庚烷中, 加入定量的交联剂正硅酸乙酯和固化剂二丁基二月硅酸锡搅拌均匀, 制得选择层膜液, 将其涂覆在 PS 膜上, 室温下交联 48 h。

2.2 渗透汽化实验装置

实验装置如图 1 所示, 采用平板式膜组件, 流道为矩形, 宽 0.04 m, 高 0.003 m, 其有效膜面积为 $3.0 \times 10^{-3} m^2$ 。原料液由泵输送, 经恒温槽加热到一定温度后送入膜组件, 透余液循环回料槽中; 渗透液在真空作用下透过膜在液氮冷阱中冷凝。渗透液质量由电子天平测量, 原料液和渗透液的浓度用阿贝折射仪(型号为 2WAj) 分析。实验中膜下侧压力保持在 388 Pa。



1—料槽; 2—泵; 3—恒温槽; 4—膜组件; 5—缓冲罐;
6—冷凝装置; 7—真空泵; 8—压差计; 9—测温器

图 1 渗透汽化实验装置

Fig. 1 Pervaporation experimental set-up

3 实验结果及讨论

3.1 料液温度对渗透汽化过程的影响

渗透通量随温度变化关系如图 2 所示, 乙醇通量、水通量及总渗透通量均随温度的升高而增加。这是因为, 随着料液温度的升高, 渗透物分子的活度增加, 使其扩散系数升高; 同时聚合物链节的活度增加, 膜中分子链段间的间隙会增大, 有利于组分的扩散, 使得组分的渗透通量增大。

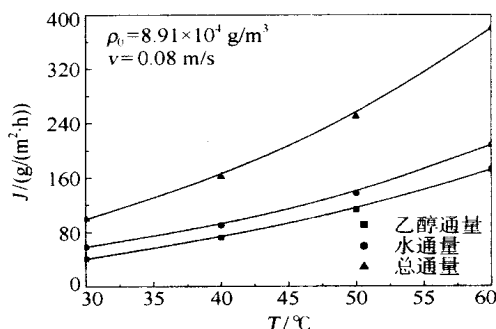


图 2 温度对通量的影响

Fig. 2 Variation of flux with temperature

在其他条件恒定的情况下, 一般认为渗透通量与温度符合 Arrhenius 方程: $J = J_0 \exp(-E_p/RT)$, 其中 E_p 为渗透的表观活化能。图 3 给出了在不同料液浓度下的 $\ln J$ (J 为乙醇渗透通量) 与 $1/T$ 的关系, 由图可见, 它们均呈较好的线性关系, 说明该渗透汽化传质过程符合 Arrhenius 关系。

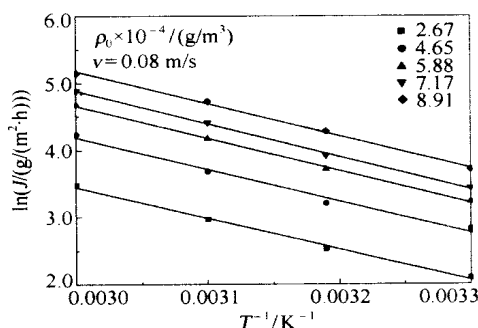


图 3 $\ln J$ 与 $1/T$ 的关系

Fig. 3 Plot of $\ln J$ versus $1/T$

3.2 料液浓度对渗透汽化过程的影响

渗透通量随料液浓度的变化关系如图 4 所示, 乙醇通量随着料液浓度的增大而上升, 而水通量变化不大。当料液的浓度增加时, 乙醇浓度的增加加大了传质推动力, 因此乙醇渗透通量有所增加; 但因料液浓度较低, 料液中水浓度变化相对较小, 所以水通量变化不大。从图 4 中可以看出, 乙醇通量与料

液浓度呈线性关系,由式(2)可知,该直线的斜率即为总传质系数 K 。实验中分别考察了不同温度及不同料液流速下的渗透通量与料液浓度的关系,获得了与图 4 相似的变化规律,从而确定出相应条件下的总传质系数。

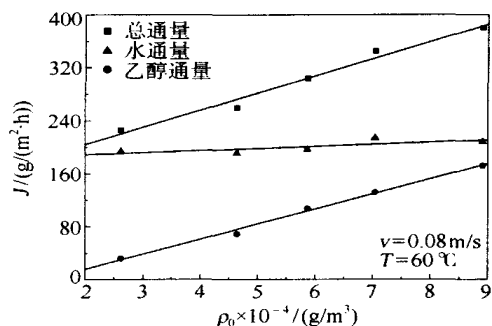


图 4 料液浓度对通量的影响

Fig. 4 Variation of flux with feed concentration

3.3 流速对渗透汽化过程的影响

料液流速对渗透通量的影响见图 5。由图可知,随着流速不断增大,渗透通量逐渐增大,但增大趋势会逐渐减弱。随着流速的加大,边界层变薄,同时浓差极化作用削弱,液相传质阻力减小,使总传质阻力减小,渗透通量增加。当流速增大到一定程度时,促进传质的作用减弱,通量增大则不会太明显。

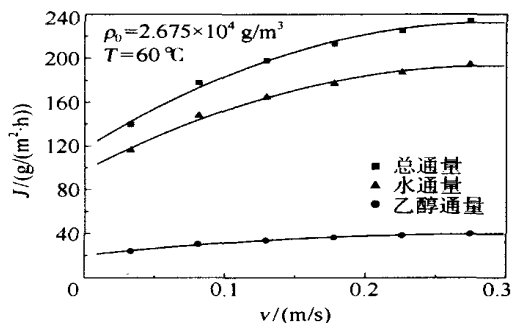


图 5 料液流速对通量的影响

Fig. 5 Variation of flux with flow rate

3.4 传质准数关联式的建立

对 $1/K$ 和 $v^{-\alpha}$ 进行拟合,由式(5)可知,必需满足使 $1/K$ 与 $v^{-\alpha}$ 成线形关系,如图 6 所示,由截距确定膜内阻力,并进一步获得液相传质系数。同时,液相传质系数也应该满足 Sherwood 关联式,比较式(4)、式(6),即可以发现 K_1 与 K 的值应该相等。

求 K_1 为一个迭代过程,首先设定一个 K_1 值,对 $1/K$ 与 $v^{-\alpha}$ 进行拟合,当相关系数 > 0.95 时,确定出 $1/K_m$,并求取不同流速下的液相传质系数 K_1 ,计算相应的 Sh 数及 Re 数,并对二者进行拟合,如图 7

所示,直线斜率为 α 。比较 K_1 及 K ,以 $|K_1 - K|$ 0.001 为迭代终点,最终结果为 $\alpha = 0.387$ 。

利用图 7 最终获得的传质准数关联式为

$$Sh = 0.0244 Re^{0.387} Sc^{0.333} \quad (8)$$

进一步整理,得到 K_1 与 v 的关系为

$$K_1 = 1.277 \times 10^{-6} v^{-0.387} \quad (9)$$

由图 6 得 K_1 与 v 的关系为

$$K_1 = 1.292 \times 10^{-6} v^{-0.387} \quad (10)$$

可以看出,式(9)与(10)保持较好的一致性,表明该确定液相传质系数的方法具有较高的准确性。

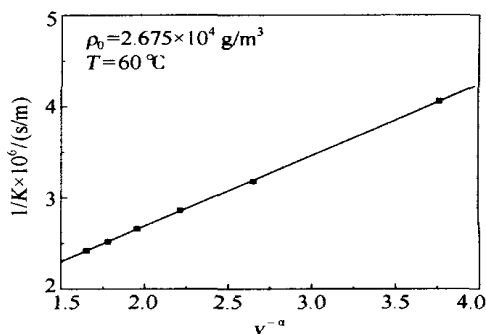


图 6 K^{-1} 与 $v^{-\alpha}$ 的关系曲线 ($\alpha = 0.387$)

Fig. 6 Plot of K^{-1} versus $v^{-\alpha}$ ($\alpha = 0.387$)

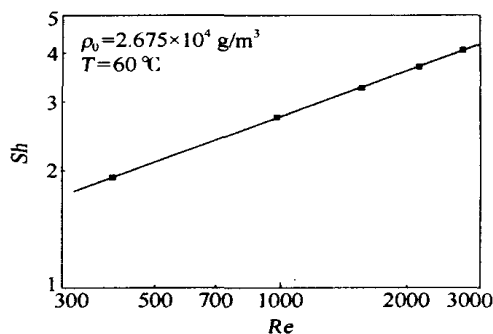


图 7 Sh 与 Re 的关系曲线

Fig. 7 Plot of Sh versus Re

李磊^[2]等在乙醇稀溶液渗透汽化的传质过程研究中,液相传质系数与 Re 的关系式中 Re 的指数为 0.304,而陈镇^[5]等在水中脱除 VOC 的研究中,得到 Re 的指数为 0.509,本实验 Re 的指数为 0.387。上述差异,一方面是由于不同的 Re 范围,另一方面也与膜组件的结构有关,从而造成不同的湍动效果。

3.5 液膜阻力在总传质阻力中的分配

图 8 给出了液膜阻力与总阻力之比随 Re 的变化关系。随着 Re 的增大,液膜阻力在总阻力中所占的比例逐渐减小,从总阻力的 75% 下降到 50%。

图8说明液膜阻力在总阻力中占有相当的份额,因而可以设法提高流体的湍动程度来降低液膜阻力进而强化该传质过程。但随着 Re 的增大,减小的趋势将趋于平缓,这与图5中增大流速,渗透通量逐渐增大,但增大趋势会逐渐减弱相一致。由此可见,单纯依靠增大流速降低液膜阻力来降低总传质阻力所起到的作用是有限度的,还必须从减小膜内阻力着手,共同降低传质阻力。肖泽仪^[1]等用 PDMS 复合膜对乙醇-水溶液的渗透汽化研究中,所得结论为液膜阻力在总传质阻力中占到较小的部分,故制备更高性能的复合膜成为改善其传质过程的关键。

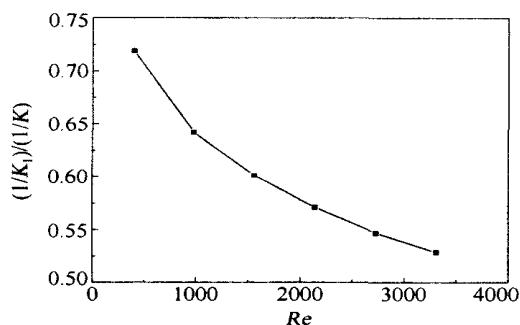


图8 Re 对 $(1/K_L)/(1/K)$ 的影响

Fig. 8 $(1/K_L)/(1/K)$ versus Re

综上所述,同一物系的渗透汽化过程中液膜阻力对传质过程的影响会有所不同,与膜内阻力的大小相关。而膜阻受其厚度、致密程度等因素影响,故液膜阻力对传质过程的影响与料液性质、流动状况

和膜本身的特性等多方面因素有关。

4 结论

(1) 乙醇渗透通量随温度的升高而增加,且符合 Arrhenius 关系;同时,渗透通量随料液浓度及流速的增加而增大。

(2) 采用 Wilson 图解法确定膜阻,分析表明,该方法有较好的准确性,并获得了传质准数关联式。

(3) 对传质过程的阻力分析表明,液膜阻力在总阻力中占 50 % 以上,说明液膜阻力对该渗透汽化过程有较大影响。

参考文献:

- [1] 肖泽仪,汤明,黄卫星,等. PDMS 复合膜薄层流动膜组件中的渗透蒸发传质动力学[J]. 四川大学学报:工程科学版,2005,37(6): 46 - 51.
- [2] 李磊,肖泽仪,张志炳,等. 硅橡胶复合膜用于渗透蒸发的膜传质动力学()膜面上的对流传质[J]. 化工学报,2002,53(1): 1170 - 1174.
- [3] VIEGAS R M C, RODRIGUEZ M, LUQUE S, et al. Mass transfer correlations in membrane extraction: Analysis of Wilson plot methodology [J]. Journal of Membrane Science, 1998, 145(1): 129 - 142.
- [4] 时钧,袁权. 膜技术手册[M]. 北京:化学工业出版社,2001:585.
- [5] 陈镇,刘家祺. 水中脱除 VOC 渗透汽化传质模型的研究[J]. 高校化学工程学报,2004,18(1): 7 - 12.

Mass transfer in pervaporation during removal of ethanol from water with a poly(dimethylsiloxane) (PDMS) composite membrane

LIU Tie Yong LIU Li Ying DING ZhongWei YANG ZuRong

(College of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: The effect of varying the operating conditions on the permeation flux during pervaporation of dilute aqueous solutions of ethanol through a poly(dimethylsiloxane)/polysulphone (PDMS/PS) composite membrane has been studied. It was found that the pervaporation performance was improved by increasing the operating temperature, feed concentration and flow rate. The membrane resistance was determined by means of the Wilson plot method, and the mass transfer coefficient of the liquid phase and the mass transfer correlation were obtained. The ratio of liquid boundary layer resistance to overall mass transfer resistance was higher than 50 % within the experimental range studied, indicating that the liquid film resistance has an important influence on the pervaporation.

Key words: pervaporation; PDMS composite membrane; resistance-in-series model; mass transfer