

PVA 复合膜的渗透汽化性能研究(I I)

贮存时间的影响与分离性能预测方程

蔡邦肖

(国家海洋局杭州水处理技术研究开发中心, 杭州 310012)

摘 要 本文研究表明, 经长期贮存或经反复使用, PVA 复合膜的渗透汽化分离性能仍然优良, 其中PVA / CA复合膜的渗透量大于 $900\text{g} / \text{m}^2\cdot\text{h}$, 而渗透物中乙醇组分未检出。渗透汽化分离醇水溶液体系的总表观活化能较小, 操作温度对复合膜分离性能的影响不大。与渗透汽化实验值比较, 计算获得的Arrhenious型和多项式的渗透通量预测方程预测PVA复合膜的渗透通量, 都具有较高的准确性。

关键词: 复合膜, 渗透汽化, 酒精脱水, 通量预测方程

近年来, 我国已开发出了中试规模的渗透汽化装置^[1,2], 并将其成功地应用于酒精脱水。为了进一步推广渗透汽化技术, 本文在对PVA复合膜渗透汽化分离性能研究^[3]的基础上, 着重阐述自制的PVA复合膜, 经长期贮存或反复使用后, 分离醇水溶液的渗透汽化性能, 并计算得到复合膜渗透汽化分离性能预测方程。

1 实验

1.1 复合膜的制备

分别以聚丙烯腈(PAN)膜和醋酸纤维素(CA)膜为支撑层, 以聚乙烯醇(PVA)为活性层, 制成 PVA 复合膜。

1.2 复合膜的贮存

各种复合膜在实验室的环境温度、湿度条件下贮存, 贮存过程不作任何处理。

1.3 复合膜的性能测试

与前文[3]的同样条件和方法, 测定各种复合膜的渗透汽化性能。

2 结果与讨论

2.1 贮存时间对复合膜性能的影响

2.1.1 贮存后复合膜的分离性能

实验测定了 2 个不同批号的 PVA 复合膜长期贮存前后的渗透汽化性能, 结果见表 1。

表 1 长期贮存前后复合膜的渗透汽化性能							
膜号	贮存时间 (月)	操作温度 (c)	膜下游压 力 (Pa)	乙醇浓度 (wt%)		分离因子 $\alpha_{w/e}$	渗透通量 ($\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{h}$)
				料液	渗透物		
5041	0.5	41.5	3.2×10^3	94.24	0.04	40886	419
	14.5	38	2.2×10^3	94.40	0.011	153230	746
5503	0.0	32	3×10^3	94.24	0.17	9607	313
	12.5	32	1×10^4	94.11	0.067	23832	277

表 1 显示, 与基本上未经贮存的膜性能对比, 经 1 年多时间贮存的复合膜, 其渗透初中乙醇浓度均下降, 即分离因子提高; 5041 号复合膜在贮存 14.5 个月, 其渗透通量从未经长期 贮存时的 $419\text{g} / \text{m}^2\cdot\text{h}$ 增高到 $746\text{g} / \text{m}^2\cdot\text{h}$, 而 5503 号复合膜在贮存 12.5 个月后的渗透通量 则从 $313\text{g} / \text{m}^2\cdot\text{h}$ 下降到 $277\text{g} / \text{m}^2\cdot\text{h}$ 。这些变化的原因可以认为是由于膜下游的压力, 前者下降, 后者提高所致。结果表明, PVA 复合膜可以在室温条件下长期贮存备用, 不会对复合膜的使用性能产生不良影响。

2.1.2 实验运行过的膜再经长期贮存后的分离性能

为了考察PVA复合膜反复使用的性能，将 3 个批号的复合膜(其中 5510CA号复合膜的支撑层为CA膜，其余的支撑层为PAN膜)经渗透汽化测试后取下，再经长期贮存，然后再次组装到测试设备中，测定结果见表 2。

表 2 运行过的复合膜长期贮存后渗透汽化性能							
膜号	运行过否	贮存时间 (月)	操作温度 (℃)	膜下游压力 (Pa)	乙醇浓度 (wt%)		透通量 (g/m ² ·h)
					料液	渗透物	
5510CA	否	0.2	32	1×10 ⁴	94.36	0	967
	是	1.0	32	2.2×10 ³	94.40	0	936
4707	否	3.5	24	5×10 ³	94.56	0	665
	是	12.5	32	2.2×10 ³	94.40	0	735
4706	否	3.0	24	6×10 ³	94.56	0	297
	是	11.0	32	2.2×10 ³	94.40	0	506

表 2 显示，每个膜在实验使用过后从测试装置中取下，再经长达 1 年时间的贮存，复合膜仍具有极其优异的分离性能。结果充分表明，PVA 复合膜如果没有机械或人为损坏，可以反复使用，从而可大大降低工业膜分离装置的生产维护费用。

从表 2 可以看到，以 CA 膜为支撑层的 PVA 复合膜，分离性能特别优异。在实验条件基本相同情况下，PVA / CA 复合膜经反复使用后，在保持渗透物中检测不出乙醇组分的同时，渗透通量远比用 PAN 膜为支撑层的高。该结果尚未见有文献报道。

2.2 分离体系的活化能与通量预测方程

前期的实验结果[3]已经表明，料液浓度(X)和操作温度(t)与 PVA 复合膜的渗透通量(J)均呈线性关系。对分离因子(α)的影响并不十分显著(渗透物中乙醇组分的浓度均小于 1.0wt%)。根据这些结果，可以计算得到分离醇水溶液体系的表观活化能及渗透通量随料液浓度和运行温度变化的渗透汽化分离性能预测方程。

2.2.1 分离体系总的表现活化能

以 lnJ 与(1 / T×103)作图，渗透通量与操作温度成良好线性关系(见图 1)，符合 Arrhe-nious 公式：

$$J=rc^{-E_a/RT}$$

用最小二乘法曲线拟合，计算求得分离体系总的表现活化能：

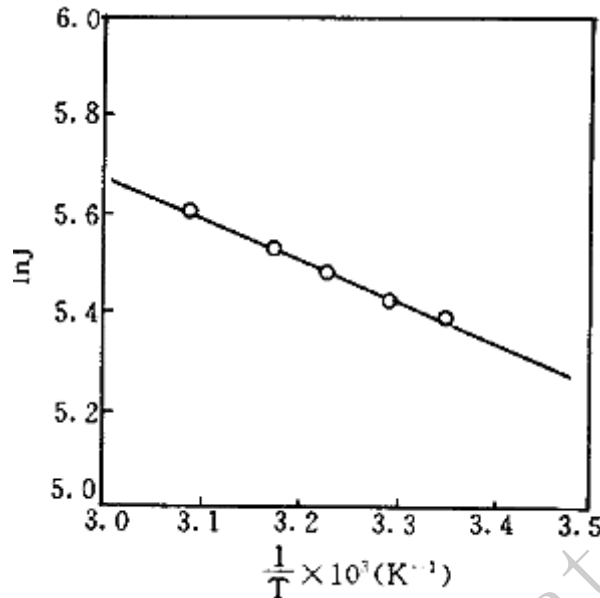
$$E_a=7.04\times10^3J/mol$$

2.2.2 渗透通量预测方程

Arrhenious型预测方程：用Arrhenious型直线方程分别关联J~X、J~t关系，Cramer法则求解方程系数，最小二乘曲线拟合得到Arrhenious型通量预测方程：

$$J_t=174.38e^{0.00879t}$$

$$J_r=2682.7-22.85x$$

图1 $\ln J$ 与 $(1/T)$ 的关系

用上述的 J_t 、 J_x 式分别计算出的渗透通量与实图1 $\ln J$ 与 $(1/T)$ 的关系验值比较, 相对误差小于1.5%。因此, 用上述的公式预测复合膜的渗透通量有较高的准确性。

多项式预测方程: 渗透通量(J)与料液浓度(x)或与操作温度(t)的关系也可用多项式表达。计算得到多项式通量预测方程:

$$J_t = 613.2867 - 46.70093t + 1.96948t^2 - 0.035032t^3 + 0.00023216t^4$$

$$J_x = 37749118.38 - 1599860.307x + 25418.77773x^2 - 179.43043x^3 + 0.47480x^4$$

用这两个多项式方程计算的渗透通量与实验值比较, 相对误差小于1.0%。由此可见, 多项式的通量预测方程用来预测复合膜的渗透通量也具有高度的准确性。

3 结论

PVA 复合膜在室温条件下长期贮存, 分离醇水溶液的渗透汽化性能不变; 经运行使用过的膜从测试装置上拆下再经长期贮存后使用, 其分离性能仍然不变。这对于 PVA 复合膜的制备贮存、装置中膜的使用寿命、应用操作维护方案的确定都具有指导作用。

不同膜作为支撑层制备的 PVA 复合膜, 其分离性能有很大的差别。PVA/CA 复合膜与 PVA / PAN 复合膜相比, 尽管都经过反复使用, 在保持高分离因子的情况下, 前者的渗透通量远高于后者。

PVA 复合膜分离醇水溶液体系的总表观活化能较小。操作温度对其分离性能的影响不大。使用这些膜的分离装置, 可在较低的温度下运行, 即可得到较为优良的渗透汽化结果。

计算分别得到了 Arrhenious 型和多项式的渗透通量预测方程。与渗透汽比实验值比较, 在一定的料液浓度和操作温度范围内, 用这些方程预测复合膜的渗透通量都具有较高准确性。PVA 复合膜的这些通量预测方程, 对于工程设计有十分更到的意义。

参考文献

- 1 Cai Bangxiao, Zhu Changluo and Liu Moe, Water Treatment, 1995(3): 195--206
- 2 蔡邦肖, 朱长乐, 刘茉娥, 化学工业与工程, 1996, 13(1): 14--20
- 3 蔡邦肖, 水处理技术, 1997, 23(4): 194