

NaA/PAN 复合膜渗透汽化分离 DMF/H₂O 溶液的性能研究

韶晖¹, 周轶¹, 王成鹏¹, 张琪¹, 钟 ■^{1*}, 顾学红²

(1. 江苏省绿色催化材料与技术重点实验室, 常州大学 石油化工学院, 江苏 常州 213164;
2. 材料化学工程国家重点实验室, 南京工业大学, 江苏 南京 210009)

摘要:采用流延法制备大面积的 NaA/PAN 分子筛复合膜, 并用于渗透汽化分离二甲基酰胺/水 (DMF/H₂O) 溶液。考察了料液组成、进料量和操作温度对膜分离性能的影响。实验结果表明: 渗透通量随着温度的升高而增大, 在 DMF 质量分数为 20%, 操作温度为 24℃, 料液量为 1.5 m³/h, 膜后侧压力为 500 Pa 的条件下, NaA/PAN 膜的渗透通量达到 1.84 kg/(m²·h), 分离因子为 11.5。

关键词: NaA/PAN 复合膜; 渗透汽化; DMF/H₂O 溶液

中图分类号: TQ028.8

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2014)05-0058-04

Pervaporation separation of DMF/H₂O mixtures by NaA/PAN membranes

SHAO Hui¹, ZHOU Yi¹, WANG Cheng-peng¹, ZHANG Qi¹, ZHONG Jing^{1*}, GU Xue-hong²

(1. Jiangsu Key Laboratory of Advanced Catalytic Materials and Technology, School of Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China; 2. State Key Laboratory of Materials-Oriented Chemical Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China)

Abstract: Lager scale NaA/PAN composite membranes are prepared by scratching method. The separation performance of membrane is evaluated by pervaporation with DMF/H₂O mixtures in this study. The influences of feed compositions, operation temperatures and feed flow on the pervaporation performance are investigated. The results show that the permeation flux increases with increasing the operation temperature. The permeation flux and separation factors of NaA/PAN membrane can reach 1.84 kg·m⁻²·h⁻¹ and 11.54, respectively, under the following conditions: 20% mass fraction of DMF in feed, 24℃ of operation temperature, 1.5 m³/h of feed flow and 500 Pa of downstream pressure.

Key words: NaA/PAN composite membrane; pervaporation; DMF/H₂O mixtures

二甲基甲酰胺 (DMF) 是一种重要的化工原料和优良的有机溶剂, 在化工生产、医药以及制革工业等各个领域有着广泛地应用, 被称为“万能溶剂”^[1]。据统计, 我国每年产生的 DMF 废水约 1 亿 t^[2]。因此, 对 DMF 废水进行有效处理具有巨大的社会效益、环境效益和经济效益。常见的 DMF 废水分离方法有吸附法、超临界水氧化法、萃取精馏法, 这些方法存在成本高、能耗大、操作复杂和安全性差等问题^[3]。与之相比, 渗透汽化技术则具备低能耗、高效率、操作简单等优点。

NaA 沸石膜是典型的亲水型膜材料, 对极性小分子具有很强的渗透选择性, 国内外在膜的制备和渗透汽化应用方面已经取得一定的成果^[4-5]。Oka-

moto^[6] 和 Morigami^[7] 等采用日本 Mitsui Engineering and Shipbuilding 公司的 NaA 分子筛膜在 60℃ 下对 H₂O/DMF (质量分数为 10%) 进行渗透汽化 (PV) 处理; Shah 等^[8] 采用同一家公司的 NaA 分子筛膜在 40~70℃ 范围和 DMF 质量分数 0~100% 的范围内进行 PV 实验, 渗透通量在 0.1~3.3 kg/(m²·h) 范围内, 分离因子可达到 330。Billard 等^[9] 通过实验核算了 PVA、NaA 2 种商品膜在渗透汽化过程中的操作成本, 结果表明, 采用 NaA 沸石分子筛膜进行渗透汽化所需的操作成本仅为 PVA 高分子膜操作成本的 1/2, 从而使得 NaA 型分子筛膜工业应用具较好的前景。

笔者以高分子材料 PAN 为支撑体, 采用流延

收稿日期: 2013-12-12

基金项目: 国家自然科学基金 (21276029); 江苏省自然科学基金基础研究计划 (BK20131142); 常州市科技创新基金 (CC20120010); 南京工业大学材料化学工程国家重点实验室开放课题基金资助项目

作者简介: 韶晖 (1969-), 女, 博士, 副教授, shaohui200800@cczu.edu.cn; 钟 ■ (1972-), 女, 博士, 教授, 研究方向为新型膜分离技术, 通讯联系人, zjwyz@cczu.edu.cn。

法制备了大面积的 NaA/PAN 分子筛平板膜,并用于 DMF/H₂O 体系的分离。考察了进料温度、料液组成等因素对膜性能的影响,确定了最佳的操作条件。

1 实验部分

1.1 实验原料与仪器

主要药品:*N,N*-二甲基甲酰胺、氢氧化钠、偏铝酸钠、九水硅酸钠、聚丙烯腈,以上药品均为 AR,国药集团化学试剂有限公司生产。

主要仪器:阿贝折光仪;日本 Rigaku 公司生产的 D/max 2500 PC 型 X 射线衍射 (XRD) 仪;日本 Hitachi 公司生产的 S-3000N 型扫描电子显微镜 (SEM)。

1.2 NaA/PAN 复合膜的制备

1.2.1 NaA 分子筛的制备

原位水热合成法:以硅酸钠为硅源,偏铝酸钠为铝源,按摩尔比 $n(\text{Na}_2\text{O}) : n(\text{SiO}_2) : n(\text{Al}_2\text{O}_3) : n(\text{H}_2\text{O}) = 7.5 : 2 : 1 : 800$ 配制分子筛合成液^[10],倒入有聚四氟乙烯内衬的不锈钢晶化釜中,密封,放入 85℃ 的烘箱中晶化 24 h。反应完成后迅速冷却反应釜,用去离子水冲洗至中性,在 80℃ 烘干 24 h。

1.2.2 流延法制备 NaA/PVA 复合膜

将制备好的 NaA 分子筛均匀分散到 PVA 水溶液中,配制成一定比例的铸膜液,采用流延法在支撑体 (PAN) 上进行涂膜,70℃ 烘干,涂膜 3 次。

1.3 分子筛膜的渗透汽化性能实验

渗透汽化中试装置如图 1 所示。将配制的一定质量分数的 DMF 模拟废水加入贮罐 1 中,加热至指定温度并维持恒定。采用进料泵将料液打入贮罐 3 中的膜组件,膜渗透侧接真空泵,渗透侧的蒸汽流经制冷循环器在收集瓶中冷凝为液体,留样分析。渗余液回到贮罐 1 中。

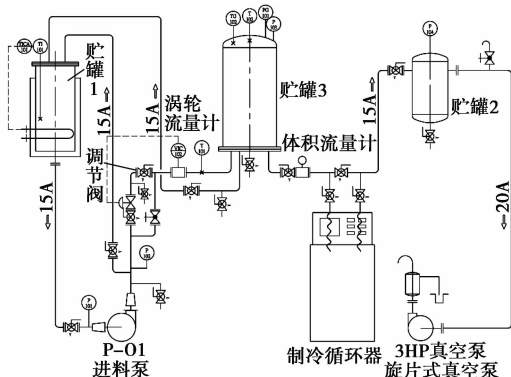


图 1 渗透汽化装置流程图

采用阿贝折光仪测定组分的质量浓度。膜的渗透汽化性能由渗透通量 (J) 和分离因子 (α) 参数评价:

$$J = M/At \quad (1)$$

$$\alpha = (Y_{\text{DMF}}/Y_{\text{H}_2\text{O}})/(X_{\text{DMF}}/X_{\text{H}_2\text{O}}) \quad (2)$$

式中: M 为透过膜的渗透量,kg; A 为膜面积, m^2 ; t 为操作时间,h; Y 、 X 分别为渗透液与原料液中 DMF 与 H₂O 的质量浓度。

2 结果讨论

2.1 NaA/PAN 分子筛膜的表征

NaA/PAN 分子筛膜的 XRD 谱图和 SEM 照片分别如图 2 和图 3 所示。合成的复合膜的特征衍射峰与国际分子筛协会 (International Zeolite Association, IZA) 数据库中 NaA 分子筛的标准衍射峰位置一致^[11],且复合膜的衍射峰还包括了 PAN 支撑体的特征衍射峰,说明 NaA 分子筛已成功负载在 PAN 支撑体上,制备出 NaA/PAN 复合膜。从 SEM 图可以观察到 NaA 分子筛呈立方体,颗粒大小较均匀,长度在 8 ~ 10 μm ,部分小晶粒在大晶粒表面结晶。说明采用流延法制备的分子筛复合膜表面平滑,无较大的晶间孔隙,在支撑体表面形成致密的分子筛膜。

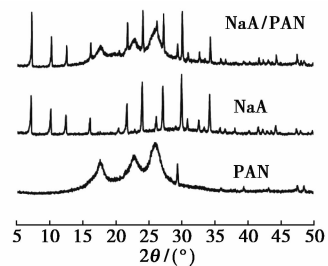


图 2 NaA/PAN 复合膜的 XRD 图

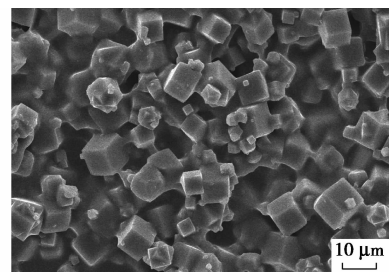


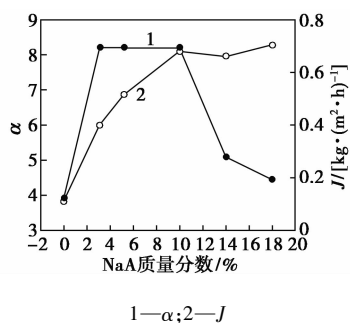
图 3 NaA/PAN 复合膜的 SEM 照片

2.2 NaA/PAN 复合膜的渗透汽化性能

2.2.1 铸膜液中 NaA 分子筛质量分数对渗透汽化性能的影响

NaA 分子筛在铸膜液中的质量分数影响复合

膜的分离性能,结果如图 4 所示。随着铸膜液中 NaA 分子筛质量分数的增加,分离因子呈先上升后下降的趋势,而渗透通量则从 $0.11 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 提高到 $0.69 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。

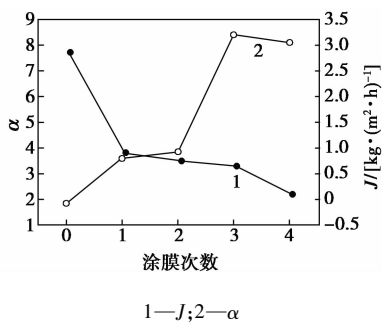


$A = 0.106 \text{ m}^2$, 20% DMF, $T = 24^\circ\text{C}$, $p = 500 \text{ Pa}$, $Q = 20 \text{ mL}/\text{min}$

图 4 NaA/PAN 分子筛复合膜分离性能

2.2.2 涂膜次数对渗透汽化性能的影响

采用流延法按铸膜液中 NaA 质量分数为 10% 制备 NaA/PAN 复合膜,实验温度为 24°C ,膜后侧压力控制在 500 Pa ,料液流量为 $20 \text{ mL}/\text{min}$ 条件下,进行渗透汽化实验,考察了涂膜次数对分离性能的影响,结果如图 5 所示。随着涂膜次数的增加,分离因子增加,而渗透通量下降。在涂膜 3 次时分离因子达到最大,渗透通量降至 $0.75 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。这是因为涂膜次数增加使得膜层的厚度增加,加大了传质阻力,从而使得渗透通量减小。由此可以看出,流延法可以快速合成致密、完整的 NaA/PAN 复合膜。但是涂膜次数过多会导致膜的厚度增加,降低渗透通量。因此,选用涂膜次数为 3 次。



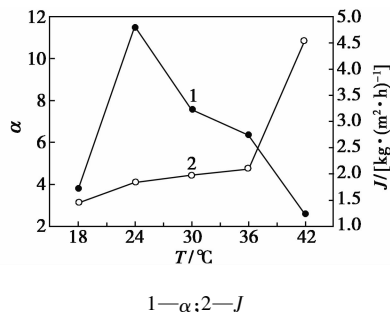
$A = 0.106 \text{ m}^2$, 20% DMF, $T = 24^\circ\text{C}$, $p = 0.5 \text{ kPa}$, $Q = 20 \text{ mL}/\text{min}$

图 5 涂膜次数对膜分离性能的影响

2.2.3 操作温度对膜分离性能的影响

不同温度下 NaA/PAN 分子筛复合膜的渗透汽化放大实验结果对比如图 6 所示。随着温度的升高,膜的渗透通量增大,分离因子降低。这是由于:随着温度的升高, H_2O 和 DMF 分子的动能增加,扩散加快,使得渗透物在膜中的扩散更加容易,从而总

的渗透通量增大。温度升高,一方面料液中各组分分子运动加剧,使得 DMF 和水分子迁移到膜表面的速率增加;另一方面高温导致膜两侧的蒸汽压差增大,造成渗透汽化推动力增加,从而渗透通量增加。在进料温度为 24°C 时分离效果较好,NaA/PAN 复合膜的渗透通量和分离因子分别为 $1.84 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 和 11.54。

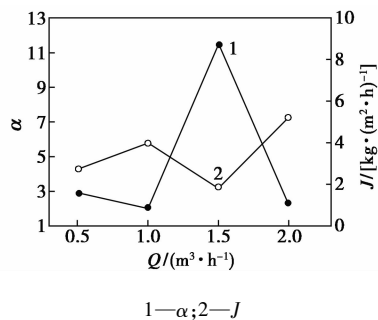


20% DMF, $p = 500 \text{ Pa}$, $A = 0.106 \text{ m}^2$, $Q = 1.5 \text{ m}^3/\text{h}$

图 6 操作温度对分离性能影响

2.2.4 进料量对分离性能的影响

进料量对复合膜的分离性能影响如图 7 所示。NaA/PAN 分子筛复合膜渗透通量随着流量的增大而增大。这是由于进料量的增加导致膜面流速的增加,而较高的膜面流速有利于带走沉积于膜表面的颗粒、溶质等,减轻膜污染,因此提高了渗透通量。另外,提高膜面流速可以减薄浓度边界层,强化过程传质^[12],从而获得较高的渗透通量。



20% DMF, $p = 0.5 \text{ kPa}$, $A = 0.106 \text{ m}^2$, $T = 24^\circ\text{C}$

图 7 进料量对分离性能的影响

2.2.5 料液质量分数对分离性能的影响

料液质量分数对复合膜分离性能的影响如图 8 所示。由图 8 可知,在料液质量分数为 20% 时,NaA/PAN 分离效果较好;随着料液质量分数的增加,NaA/PAN 复合膜的分离性能下降;当料液中 DMF 质量分数为 40% 时,分离因子仅为 3.6,这是因为随着 DMF 质量分数的增加,使得料液边界层变厚,浓差极化现象严重,传质阻力增大,从而导致分离因子降低。有待进一步改善复合膜的分离稳定性

和使用寿命。

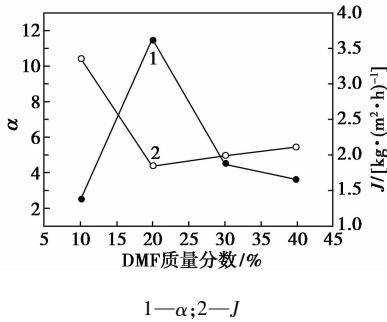


图8 料液质量分数对分离性能的影响

3 结论

(1) 采用流延法,铸膜液中 NaA 质量分数为 10%,涂膜 3 次制备了面积为 0.13 m² 的 NaA/PAN 分子筛复合膜。

(2) 渗透汽化实验表明:操作温度为 24℃,DMF 的质量分数为 20%,料液量为 1.5 m³/h,膜后侧压力为 0.5 kPa 下,NaA/PAN 分子筛复合膜的分离性能较好,渗透通量和分离因子分别为 1.84 kg/(m²·h) 和 11.5。

参考文献

[1] 赵舜华,宋锡瑾. 聚氨酯合成革生产中 *N,N*-二甲基甲酰胺的回收利用[J]. 化工环保,2008,18(5):443-446.
 [2] 武书彬. 造纸工业水污染控制与治理技术[M]. 北京:化学工业出版社,2001.

[3] 韩光鲁,张琪,吴婷,等. PVA-g-PAAm/ α -Al₂O₃ 渗透汽化复合膜的制备和表征[J]. 化工新型材料,2011,39(1):90-93.
 [4] Hasegawa Y, Nagase T, Kiyozumi Y, et al. Influence of acid on the permeation properties of NaA-type zeolite membranes[J]. Journal of Membrane Science, 2010, 349:189-194.
 [5] Masakazu K, Hidetoshi K. Permeation mechanism through zeolite NaA and T-type membranes for practical dehydration of organic solvents[J]. Journal of Membrane Science, 2010, 361:223-231.
 [6] Okamoto K, Kita H, Horii K, et al. Zeolite NaA membrane: Permeation, single-gas permeation and pervaporation and vapor permeation of water/organic liquid mixture[J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2001, 40(1):163-175.
 [7] Morigami Y, Kondo M, Abe J, et al. The first large-scale pervaporation plant using tubular-type module with zeolite NaA membrane[J]. Separation and Purification Technology, 2001, 25(1/2/3):251-260.
 [8] Matsufuji T, Nishiyama N, Matsukata M, et al. Separation of butane and xylene isomers with MFI-type zeolitic membrane synthesized by a vapor-phase transport method[J]. Journal of Membrane Science, 2000, 178(1/2):25-34.
 [9] Billard P, Kind M. Performance of PVA and zeolite-membranes in selective drying processes[J]. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 2003, 42(1):23-28.
 [10] Shao H, Zhang H R, Zhang Q, et al. Synthesis of NaA/PTFE composite membrane for separation of DMF/H₂O mixture by pervaporation[J]. Advanced Material Research, 2011, 239-242:2624-2627.
 [11] Treacy M M J, Higgins J B. Collection of simulated XRD power patterns for zeolites[S]. 4th. Edition. New York:Elsevier,2001.
 [12] 李书刚. 渗透汽化膜用于苯脱水的实验研究[D]. 北京,北京化工大学,2007. ■

一种初级过滤系统 (CN 103693709A)

本发明公开了一种初级过滤系统,包括内部设置有空腔的密封箱体,所述箱体的对称侧壁上设置有进水管和出水管,进水管和出水管的一端均与空腔连通,进水管设置在出水管的上方,空腔中设置有隔板,隔板设置在进水管和出水管之间,隔板的顶端与空腔的顶端无缝连接,隔板的侧壁与空腔的侧壁无缝连接,空腔的底端和隔板的底端存在间隙,空腔中设置有过滤装置,过滤装置与腔体的壁面固定,且过滤装置设置在进水管设置在空腔中的端头的正下方,过滤装置设置在隔板和进水管之间。该过滤系统利用石油漂浮于水面,利用物理特性进行初级过滤,不会对水体造成二次污染,解决了现有石油污染处理都是采用化学试剂进行处理,容易造成二次污染的问题。

一种海水淡化装置 (CN 103693700A)

本发明提供了一种海水淡化装置,至少包括蓄水箱、超声雾化器、气液混合单元、蒸发冷凝单元,以及将上述部件之间互相连通的管道,其中蓄水箱中存储有海水,超

声雾化器通过管道连接蓄水箱;气液混合单元由空气压缩机、进气管道以及喷嘴组成;所述的蒸发冷凝单元至少包括蒸发器、微波加热装置、格栅过滤装置、冷凝导流板以及出水管,所述的蒸发器的内部为中空蒸发腔,微波加热装置安装在蒸发腔的内壁上,格栅过滤装置覆盖在蒸发腔的顶部,冷凝导流板安装在格栅过滤装置的上方,冷凝导流板上设有导流槽。该装置喷出液滴小、雾化液滴均匀性好、蒸发速度快,微波加热法蒸发水的能量利用率高,能够调节雾化颗粒大小,能量利用率提高。

用于污水处理的电解槽 (CN 103693715A)

本发明涉及一种用于污水处理的电解槽,该电解槽为书型结构,由阴极、阳极、盖板、背板等组成,合起来之后形成电解槽的腔体,盖板与背板上的阳极和阴极相互交错设置。这种电解槽结构紧凑,运行稳定,寿命长,对生活污水的处理效果好。一般用于船舶、海洋平台的生活污水处理,当生活污水中不含氯离子时可通过添加氯化钠溶液使氯离子浓度达到 3 g/L 以上,也能达到较好的处理效果。