

实验 8 超滤膜分离实验

1. 实验目的和基本要求

- (1) 建立膜分离过程的基本概念,掌握其特征和使用领域;
- (2) 学习超滤的基本原理、主要设备构成和操作方法,建立膜分离操作的基本概念。

2. 实验原理和背景知识

膜分离技术是近年来发展起来的新型化工分离方法之一。膜分离可以实现常温、常压和相对缓和条件下的分离,并且具有节省能耗、生产成本低、无环境污染等优点,是一种典型的“绿色”工艺技术。超滤、微滤是两种典型的膜分离过程,其应用面广阔,市场占有率远高于其他各种分离膜。

微滤、超滤都是以压力差为推动力的膜分离过程,其中微滤是与常规的粗滤十分相似的膜过程。微滤膜的孔径范围为 $1 \sim 0.05 \mu\text{m}$,主要适用于对悬浮液和乳液进行截留。而超滤是介于微滤和纳滤之间的一种过程,膜的孔径范围为 $0.05 \mu\text{m}$ (接近微滤) $\sim 1 \text{nm}$ (接近纳滤),其典型应用是从溶液中分离大分子物质和胶体,如蛋白质分离、细菌和病原体的去除以及生化试剂的浓缩等,所能分离的溶质相对分子质量下限为几千。事实上,超滤膜相对于微滤膜主要的区别是具有不对称结构,其皮层要致密得多(孔径小,表面空隙率低),厚度一般小于 $1 \mu\text{m}$,因此流体阻力要大得多。

迄今为止,超滤膜主要应用于水溶液体系,最近发展到用于非水溶液。超滤的分离机理一般认为是筛分作用,在压力差的作用下,原料液中的溶剂和微小的溶质粒子从高压侧透过膜层流到低压侧,成为滤出液和透过液流出,较大粒子的组分被膜层截留,浓度增大,形成浓溶液排出滤室,从而实现原料液中大分子物质和胶体微粒与溶剂的分离。依据上述分离原理,超滤膜的表面层具有选择性,膜层的特性对分离效果有直接影响。

超滤的分离是分子级的,即它可截留溶液中溶解的大分子溶质,而透过小分子溶质。超滤多采用错流式操作,其过程可由图 3-7 简单表示。

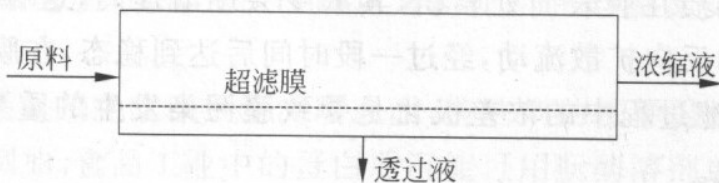


图 3-7 错流过滤原理示意图

1) 主要操作参数

(1) 渗透通量

超滤的渗透通量可以表示为

$$J_w = K\Delta P \quad (3-5)$$

式中：渗透系数 K 包括了所有结构因素，如孔隙率、孔径（孔径分布）等。对于致密的膜， K 约为 $0.5\text{m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{bar})$ ，对疏松膜约为 $5\text{m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{bar})$ 。

在本实验中，膜面积已经固定为 5m^2 ，渗透通量可以通过透过液的流速与膜面积确定。操作压差用入口压差与出口压差的算术平均值近似。

(2) 截留率

超滤过程的分离效率用要截留的溶质或胶体微粒的截留率表示。截留率有表观截留率(R_{obs})和实际截留率(R)两种定义：

$$R_{\text{obs}} = 1 - \frac{C_p}{C_b} \quad (3-6)$$

$$R = 1 - \frac{C_p}{C_m} \quad (3-7)$$

式中： C_b, C_m, C_p 分别为料液、膜面处的液体以及透过液中溶质的浓度。

截留率取决于膜孔尺寸与结构、料液的性质和操作条件等因素，一般均用实验测定。在本实验中，因为浓度与吸光度成正比，所以在截留率计算中，浓度比由吸光度的比值表示。

2) 浓差极化

在超滤过程中，溶剂和小分子透过膜的同时，大分子溶质被截留，并在膜表面处积聚，形成被截留的大分子溶质的浓度边界层，此现象称为膜分离过程的浓差极化现象。考虑常见的由一种溶剂和一种溶质组成的溶液，当推动力作用于原料溶液时，溶质（部分）被膜截留，而溶剂渗透通过膜，即膜对溶质有一定的截留性，而溶剂分子可以自由渗透，导致溶质在渗透物中浓度(C_p)低于其在主体中的浓度

(C_b)。被截留的溶质在膜表面处累积,其浓度会逐渐提高,这种浓度累积会导致溶质向原料主体的反向扩散流动,经过一段时间后达到稳态,在膜表面产生浓度梯度(见图 3-8)。超滤过程中的浓差极化是导致膜污染发生的重要因素,也会使膜分离性能发生变化。

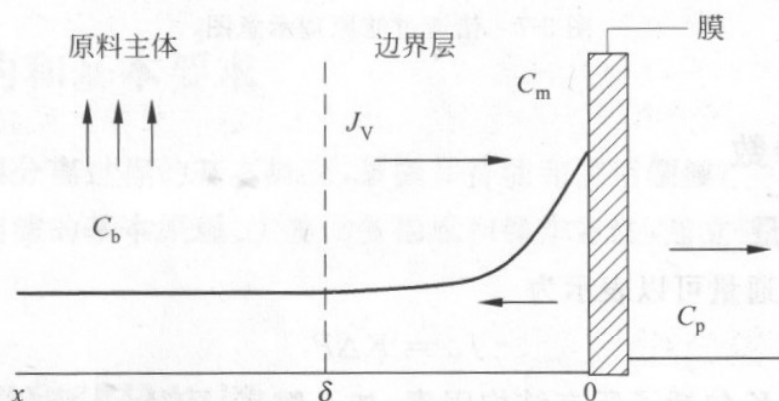


图 3-8 浓差极化现象导致浓度分布

通过物料衡算可以导出浓差极化方程:

$$\frac{C_m - C_p}{C_b - C_p} = \exp\left(\frac{J_v}{k}\right) \quad (3-8)$$

式中: k 称为传质系数,等于扩散系数 D 与边界层厚度 δ 之比; J_v 为渗透通量。

浓差极化引起如下结果:

(1) 截留率下降

由于膜表面处溶质浓度增高,故实测的截留率会低于真实或本征截留率。当溶质为低分子质量物质时通常如此。

(2) 截留率升高

对于大分子溶质混合物超滤过程,浓差极化对选择性有不同影响。被完全截留的高分子质量溶质会形成一种次级膜或动态膜,从而使得小分子质量溶质的截留率提高。

另外,溶剂渗透通量也会因为产生浓差极化而降低。

3) 超滤膜清洗再生

超滤过程中,渗透通量因为浓差极化、膜污染等原因而下降,而且有的情况下通量的衰减很快,防治的办法之一就是定期清洗膜。清洗方法可以分成:①水力学清洗;②机械清洗;③化学清洗;④电清洗。

水力学清洗主要是反洗,即以一定频率交替加压、减压和改变流向;机械清洗只适用于采用超细海绵球的管式膜系统;而电清洗是一种特殊的清洗方法,

使用时在膜上施加电压,这种方法的缺点是需使用导电膜及安装有电极的特殊膜器。

最常用的方法是用化学试剂清洗膜表面,清洗剂的选择需根据料液中污染组分的性质确定。例如,食品工业中的蛋白质沉淀可用脲酶溶剂或磷酸盐为基础的碱性去垢剂清洗;无机盐沉淀选用 EDTA 之类螯合剂或酸碱溶液来溶解;电涂料沉淀可以用含离子的增溶剂清洗。

此外,在某些膜设备中还可以采用其他清洗方法。例如管式膜设备可用泡沫球机械清洗法;中空纤维可用反冲洗;在食品和制药工业中由于膜设备在灭菌条件下操作,因此,可用过氧化物、氯气等定期对膜设备进行消毒。

3. 实验装置和分析仪器、分析方法

1) 超滤膜分离设备

采用迪克公司生产的内压式中空纤维超滤膜组件,切割相对分子质量为 30000,每个组件有效过滤面积为 5m^2 ,由 2000 根中空纤维组成,单根纤维长度 1016mm,内径 0.8mm。

本系统采用内压式操作,原料水流经中空纤维膜内部,设备的工作流程如图 3-9 所示,原料水在管路内循环流动。

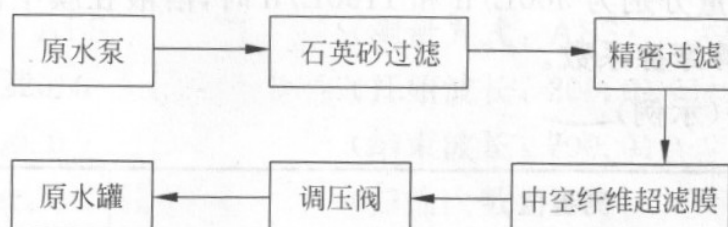


图 3-9 超滤工作流程

实验中主要用到的分析设备是惠普公司的 6010 分光光度计,其使用方法见附 1。

2) 实验操作和注意事项

(1) 实验操作

① 接通电源,启动装置,关闭出水阀门,打开进水阀门,自 500L/h 产水流量开始调大入口水阀门(此过程中维持循环水与产水的流量比不变)至最大产水量(约 1100L/h 左右),每两个测量点之间间隔大约 100L/h。流量调定后稳定装置 60s,首先记录表盘上各流量及压强的数值,而后进行产水和浓缩水的取样。通过测量

水样在 286nm 波长处的吸光度值,计算超滤膜的截留率。观察渗透通量、操作压力和截留率的变化情况和三者的变化关系。

② 固定产水流量在最大值,此时操作压力也已固定,记录截留率随时间的变化情况(每 10min 取一次产水和浓缩水水样,共进行 70min)。

(2) 注意事项

- ① 开始实验后不要打开排水阀门;
- ② 仪器设置不要随意改动;
- ③ 调节阀门时不要幅度过快,以防流量计损坏;
- ④ 操作时先看清阀门上标明的方向,防止误操作甚至损坏阀门;
- ⑤ 用分光光度计测吸光度时,注意溶液不要洒入比色池;
- ⑥ 要注意保护分光光度计的石英比色皿,避免锐器划伤透光面。

3) 实验数据处理

(1) 作图表示渗透通量随操作压差的变化情况,求出渗透系数 K ,并判断实验所用超滤膜是致密膜还是疏松膜。

(2) 作图表示截留率随操作压差的变化情况。

(3) 作图表示产水量为最大值时,截留率随时间的变化情况,分析出现此现象的原因,并预测截留率的变化趋势。

(4) 计算产水量分别为 500L/h 和 1100L/h 时,溶液在膜中流动的雷诺数,判断流动形式,并计算摩擦系数。

实验记录表格(示例):

测量值						计算值	
渗透通量 (L/h)	入口水压 P_3 / (kgf/cm ²)*	出口水压 P_4 / (kgf/cm ²)*	渗透水压 P_5 / (kgf/cm ²)*	浓缩水吸 光度 A_1	产水吸光 度 A_2	操作压差 ($(P_3 + P_4) / 2 - P_5$) / (kgf /cm ²)*	截留率 ($1 - A_2 / A_1$)

* 1kgf=9.80665N。

4. 实验思考题

- (1) 截留率随渗透通量如何变化? 为什么?
- (2) 截留率随时间如何变化? 为什么?
- (3) 膜的污染是怎样形成的? 如何减少膜的污染和延长膜的使用寿命?

- (4) 减小超滤中的浓差极化程度可以采用哪些方法?
- (5) 举出几种可用来制造超滤膜的材料,简要介绍其性能,并做简单评述。

5. 参考文献

- 1 (德)劳顿巴赫,阿尔布雷希特 著.膜分离方法:超滤和反渗透.黄怡华,董汝秀 译.北京:化学工业出版社,1991
- 2 (荷兰)Marcel Mulder 著.膜技术基本原理.李琳 译.北京:清华大学出版社,1999

附 1 6010 分光光度计使用说明

6010 是一台单光束扫描型紫外-可见分光光度计,它具有较宽的光谱范围和较高的测量精度。

1) 全波长扫描(定性)

- (1) 在主菜单中选择 WLscan/Peak (波长扫描)。
- (2) 在出现的菜单中选择 WL scan (波长扫描)。
- (3) 进入 WL scan 菜单后,屏幕会提示输入下列参数,输入要改变的参数,按 [Enter] 键:

Meas. Mode: ABS. (测量方式: ABS)

WL_Begin: 220.0 (开始波长: 200.0)

WL_End: 700.0 (结束波长: 700.0)

Scan_Number: 1 (扫描次数: 1)

- (4) 参数设定完成后,屏幕出现提示,按要求输入参数:

Rec_Begin: 0.000A (量程最小值)

Rec_End: 1.000A (量程最大值)

Speed: Mid (扫描速度: 中速)

Peak_Number: 9 (峰个数: 9)

- (5) 此时屏幕出现提示:

Press [Auto Zero]... (按 [Auto Zero] 键)

将参比放入光路中,按 [Auto Zero] 键,如果是空气作参比,则直接按键。

- (6) 屏幕提示:

Press any key to continue ... (按任意键继续)

时按任意键。

(7) 待屏幕出现:

Press [Start]... (按[Start]键)

将比色皿取出,倒入待扫描的溶液,将比色皿放入光路中,按[Start]键。

(8) 扫描结束后,屏幕会提示:

Print the Results ? (打印结果么?)

Yes No (是 否)

(9) 用方向键选择 yes,并用[Enter]键确认。

(10) 按[Esc]键返回主菜单。

2) 单波长测定

(1) 在主菜单中选择 1)Fixed Wavelength (固定波长)。

(2) 在出现的菜单中选择 1)Single Wavelength (单波长)。

(3) 进入后屏幕显示:

Meas. Mode: ABS (测量方式: ABS)

Wavelength: 220.0nm (波长: 220.0nm)

Factor: 1.0000 (系数: 1.0000)

(4) 选择好测量方式、波长和系数后按[Enter]键,等待屏幕出现:

Press [Auto Zero] ... (按[Auto Zero]键)

将参比置入光路中按[Auto Zero]键。

(5) 屏幕出现:

Press [Start]... (按[Start]键)

将待测溶液倒入比色皿中,按[Start]键。

(6) 此时屏幕上出现的数字即为待测溶液的吸光度(如果选择测量方式为 ABS)。

(7) 如果想继续测量其他样品,可以按[Enter]键,然后取出比色皿,倒入待测溶液,测定。

(8) 测量完毕后,按[Print]键就可以打印了。