



中空纤维复合膜用于回收有机溶剂蒸气的研究

王东亮 尹桂林 马庙江 张桂花 徐仁贤 蒋国梁

(中国科学院大连化学物理研究所)

摘要 采用新的制膜工艺制备聚二甲基硅氧烷-聚砜中空纤维复合膜。该复合膜对有机溶剂蒸气具有适宜的渗透速度,且对有机溶剂蒸气和空气的分离系数较大。用该复合膜组装 $\phi 10 \times 500\text{mm}$ 中空纤维膜分离器,以正己烷(C_6)和氮气(N_2)的混合气做分离器性能实验。混合气从中空纤维膜内管进气,考察了压力、进气中 C_6 的浓度、弛放气流速等操作条件对 C_6 的渗透速率、弛放气及渗透气中 C_6 的浓度以及 C_6 同 N_2 的分离系数的影响。实验结果表明,进料浓度对分离效果有重要影响;中空纤维复合膜用于从含溶剂蒸气浓度高的废气中回收有机溶剂是可行的。

关键词 中空纤维复合膜;有机溶剂蒸气;回收。

在干燥、喷涂、电器及化工制造等行业,放出大量含少量有机溶剂的废气。其中有机溶剂以汽油、丙酮、氯仿、二硫化碳、芳烃类等最常见。传统的处理方法是催化燃烧、吸附、吸收等,其最大缺点是溶剂回收比较困难,能量消耗大,并容易产生二次污染。近年发展起来的膜分离技术可用于从排放的废气或废液中分离并回收有机溶剂^[1],它具有操作简单,费用低,不需要再生,不产生二次污染并能回收有机溶剂等优点。用渗透蒸发膜分离技术从水溶液中分离沸点低的有机溶剂,国外已进行了许多研究工作^[2,3],而用气体分离膜从废气中分离有机溶剂蒸气的研究报道较少。

本文用聚二甲基硅氧烷-聚砜中空纤维复合膜,从氮气和正己烷的混合气中分离正己烷进行了实验研究,其目的是考察复合膜用于从废气中回收有机溶剂的可行性。

一、实 验

1. 聚砜非对称中空纤维底膜的制备

把聚砜、N-甲基吡咯烷酮以及添加剂在一定温度下溶解制成制膜液,经过滤、脱泡,

在中空纤维纺制设备上,通过水内外凝胶相转换工艺,制备出初生态的非对称中空纤维膜,经水洗和后处理工艺制备了成品聚砜非对称中空纤维膜,详细制备过程见文献[4]。通过调整制膜液中聚砜、N-甲基吡咯烷酮和添加剂的种类与配比以及成膜过程中的工艺参数,就可使制备的中空纤维膜致密层非常薄,表面孔径比较小,易于用聚二甲基硅氧烷涂层液涂层。从而保证复合膜在具有适宜渗透速度的情况下,具有尽可能高的分离能力。

2. 中空纤维复合膜的制备

将处理好的聚砜非对称中空纤维底膜,经干燥后做成涂层组件,浸入一定浓度的聚二甲基硅氧烷的涂层液中,30分钟后从涂层液中拿出,通过控制涂层液的浓度和组件从涂层液中拿出后,用溶剂的挥发速度来控制表面涂层膜的厚度和涂层效果。待溶剂挥发后,经升温交联固化,制成渗透分离性能较高的中空纤维复合膜。该复合膜的外径约 $600\mu\text{m}$ 内径约 $300\mu\text{m}$ 。

3. 膜分离器制备及实验装置

取制备好的中空纤维复合膜40根,长500mm,做成一个 $\phi 10 \times 500\text{mm}$ 的中空纤

维膜分离器,分离器两端用环氧将中空纤维膜和分离器外壳粘接在一起,使混合气从分离器一端进入中空纤维内管,经选择性渗透后,从另一端排放。实验装置如图 1 所示。

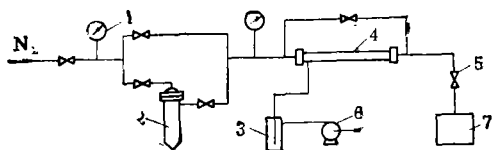


图 1 中空纤维膜分离器回收有机溶剂蒸汽的实验装置

1. 压力表 2. 气液饱和器 3. 冷阱 4. 膜分离器 5. 针形阀 6. 真空泵 7. 气相色谱仪

一定压力下的氮气经正己烷溶液饱和成为混合气从膜分离器一端进入中空纤维内管,在分离器的另一端通过针形阀和流量控制装置控制驰放气流量,其流量用皂泡法测定。在中空纤维膜渗透气侧即外侧抽真空,渗透气中正己烷通过冷阱冷凝。驰放气和原料气中正己烷的浓度由气相色谱检测。

二、实验结果与讨论

评价膜分离器在溶剂蒸汽回收过程中的性能,由以下几个参数来确定:①膜系统的处理量 $F(\text{Nm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{h})$;②在一定的驰放气浓度下驰放气的流速 $J(\text{Nm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{h})$;③溶剂渗透速率 $J_A(\text{Nm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{h})$;④驰放气中溶剂的浓度 x_A 和渗透气一侧溶剂的浓度 y_A 以及膜的分离系数 α 。进料混合气中溶剂浓度较小,可以认为混合气中氮气的渗透速度同纯氮气相同。用进料气浓度和驰放气浓度的算术平均值作为中空纤维内管的浓度。通过实验测定原料气中溶剂浓度、驰放气流速和浓度,经物料恒算,就可得到其它有关参数。

实验首先考察了在室温 (20°C)、压力 0.105MPa (表)、原料气中正己烷浓度 (x_A^0) 为 7.8% mol 的情况下,驰放气流速同渗透气中 C_6 浓度和驰放气中 C_6 浓度的关系。结果在图 2 中给出。可以看出,随驰放气流速

增加,渗透气和驰放气中 C_6 浓度也相应增加,在流速较小时,随流速增加驰放气和渗透气中 C_6 浓度增加很快,当达到某一流速时增加逐渐缓慢。当驰放气流速继续增大时,驰放气中 C_6 浓度接近原料气的浓度,此时渗透气中 C_6 浓度达到最大值。

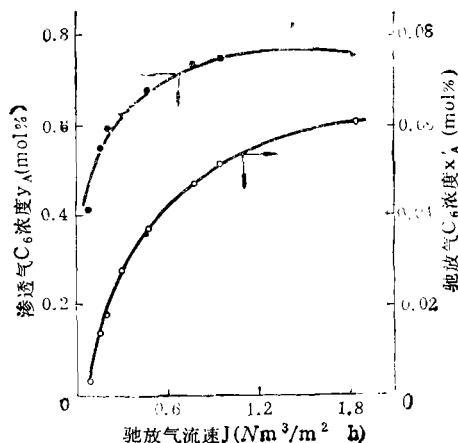


图 2 驰放流速对渗透气和驰放气中 C_6 浓度的影响

进料气浓度 $x_A^0 = 0.078\text{mol}$ 图 4、6 相同
进料气压力 $P = 0.105\text{MPa}$
图中纵坐标数据应扩大 100 倍

增加,使中空纤维内管混合气中 C_6 浓度相应增大,导致 C_6 的渗透速率增大,结果增加了渗透气一侧溶剂的浓度,但同时也导致了驰放气中溶剂浓度偏高,这对脱除废气中的溶剂是不利的。从分离的要求出发,驰放气流速的选择应综合考虑渗透气浓度和驰放气浓度的共同影响。对本实验所用膜分离系统,当驰放气流速控制在 $0.4\text{Nm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{h}$ 左右时,可保证在驰放气浓度较低的情况下,把渗透气一侧溶剂的浓度提高到 60% mol 左右。

图 3 给出 C_6 的渗透速率和膜分离器的分离系数随驰放气中 C_6 浓度的变化,随驰放气中 C_6 浓度增加, C_6 的渗透速率几乎成线性迅速增大,同时分离器的分离系数也相应增大。驰放气中 C_6 浓度愈接近原料气中 C_6 浓度,分离系数愈大。这说明要处理的混合气中溶剂浓度愈高,膜分离的分离效能也

愈大；膜分离不适合处理含溶剂浓度很低的混合气。

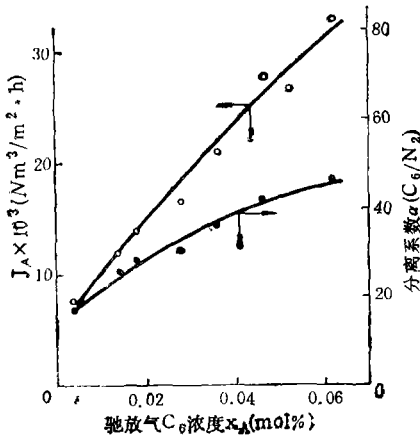


图 3 弛放气中 C_6 浓度 C_6 渗透速率与膜分离器分离系数的关系

$x_A^0 = 0.078 \text{ mol}$ $P = 0.105 \text{ MPa}$

图中横坐标数据应扩大 100 倍，图 5、7 相同

实验同时考察了当原料气压力为 0.58 MPa，原料气浓度为 0.024 mol 时，在渗透气一侧抽真空和维持常压的情况下，其渗透气和弛放气中 C_6 浓度同弛放气流速的关系以及弛放气中 C_6 浓度对溶剂渗透速率和分离系数的影响。实验结果分别在图 4 至图 7 中给出。当渗透气一侧抽真空时，从图 4 和图 5 看到，变化趋势同图 1 和图 2 基本一致。尽管压力增加提高了原料气中 C_6 的分压，但

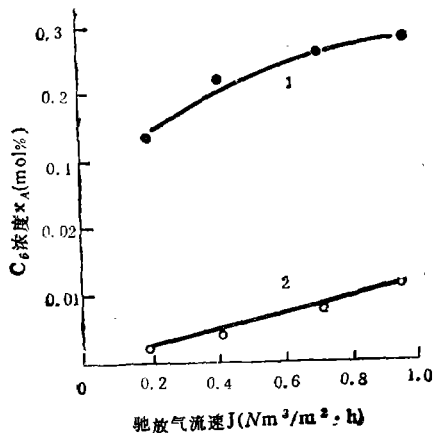


图 4 弛放气流速对渗透气和弛放气中 C_6 浓度的影响(抽真空)

1. 渗透气 2. 弛放气 $x_A^0 = 0.024 \text{ mol}$ $P = 0.58 \text{ MPa}$

渗透气一侧 C_6 的浓度和 C_6 的渗透速率并没有提高，相应的分离系数也比较小，对低浓度有机溶剂蒸气的回收，浓度的影响较压力的影响大很多。

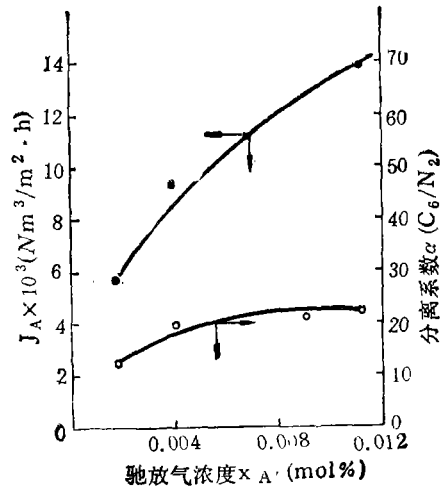


图 5 弛放气浓度、 C_6 渗透速率和膜分离器分离系数的关系(抽真空)

$x_A^0 = 0.024 \text{ mol}$ $P = 0.58 \text{ MPa}$

当渗透气一侧不抽真空时，如图 6 和图 7 所示，渗透气一侧 C_6 浓度大大降低，而弛

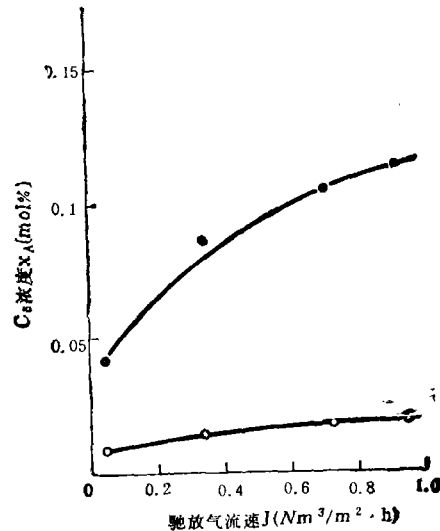


图 6 弛放气流速对渗透气和弛放气 C_6 浓度的影响

$x_A^0 = 0.024 \text{ mol}$ $P = 0.58 \text{ MPa}$

1. 渗透气 2. 弛放气

放气中 C_6 浓度相对偏高, 膜的分离作用降低。这主要是由于在渗透气一侧, 随溶剂蒸气的不断透过, 溶剂蒸气逐渐积累, 使膜两侧溶剂蒸气压差减小, 而氮气在膜两侧的压差变化不大, 结果使溶剂渗透速率变小, 同时渗透气的浓度也减小。因此, 用膜分离技术分离和回收低浓度的有机溶剂蒸气, 在膜分离器的渗透气一侧抽真空是必不可少的。

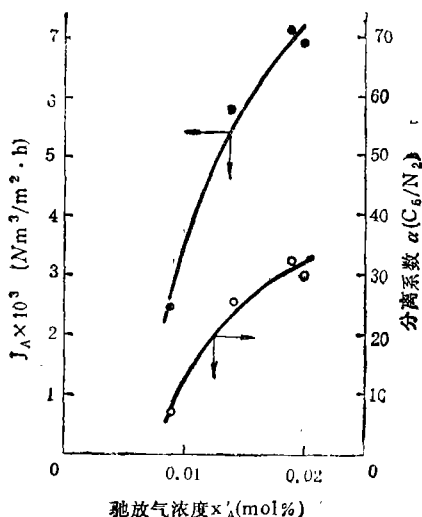


图 7 弛放气浓度、 C_6 渗透速率和膜分离器分离系数的关系

$$x_A^0 = 0.024 \text{ mol } P = 0.58 \text{ MPa}$$

三、结 论

通过对聚二甲基硅氧烷-聚砜中空纤维膜分离器分离氮气和正己烷混合气中正己烷蒸气的实验结果可知, 用膜分离技术回收工业废气中较高浓度的溶剂蒸气是可行的。本实验是用正己烷和氮气作为实验气体。虽然氮气在膜内的渗透系数基本与空气相同, 其它常用有机溶剂蒸气的渗透系数大于正己烷的渗透系数, 但本膜分离技术还是能够从废气中回收氯仿、丙酮、二硫化碳、烷烃、芳烃等渗透系数大的有机溶剂蒸气。把膜技术处理后的低浓度的弛放气再用吸附法进一步分离, 在满足废气排放标准的情况下, 可降低处理费用。

参 考 文 献

- [1] Michaels, A.S., *Desalination*, 77(1/3), 5(1990).
- [2] Tusel, G. F. and Bruschke, H. E.A., *Desalination*, 53(9), 327(1985).
- [3] Blume, I. et al., *J. Membrane Sci.*, 49(3), 253(1990).
- [4] East, G. C. et al., *Membranes in Gas Separation and Enrichment*, Fourth Boc Priestley Conference, pp.130—157, The Royal Society of Chemistry, Burlington House, London, W1V 0BN, 1987.

(收稿日期 1990 年 12 月 28 日)

(上接第39页)

对照试验表明, 对标准葡萄糖-谷氨酸溶液来说, 不同 F/M 值的两个培养体系的活菌总数峰值均在两日内出现, 且 F/M 值大的其峰值相对滞后出现。

在 BOD 测定条件下, 细菌种群在内源呼吸期之前的耗氧速率较大, 而在内源呼吸期的耗氧速率相对较小。

在同一培养温度等环境条件下, 尽管培养体系的 F/M 比值不同, 但总生化需氧量 BOD₀ 值基本不变。

参 考 文 献

- [1] 宋仁元等译, 水和废水标准检验法, 第 444—449 页, 中国建筑工业出版社, 北京, 1985 年。
- [2] 陈美芳, 环境污染与防治, (2), 22(1987).
- [3] 于慧娟, 环境杂志, 7(3), 31(1987).
- [4] 王家玲, 环境微生物学实验, 第 131—134 页, 高等教育出版社, 北京, 1985 年。
- [5] 福永 勳, 用水と废水, 22(12), 1381(1980).
- [6] 严忠祺等译, 废水处理概论, 第 48—56 页, 中国建筑工业出版社, 北京, 1982 年。

(收稿日期 1990 年 12 月 18 日)

Abstracts

Chinese Journal of Environmental Science

A group of silver sulfide electrode combined in series was applied to determine sulfide ion in wastewater. The experimental results show that the series combination of the electrodes greatly improved the accuracy and precision. The relative deviation is smaller than 2.5% and the recoveries are in the range of 97.5—101.7%.

Key Words: sulfide ion selective-electrode; sulfide ion.

Biochemical Mechanism of Influence of Dilution Multiple on BOD Measurement. Han Xiangkui, Zhou Chunsheng, Dong Chunlan (Jilin Architectural and Civil Engineering Institute): *Chin. J. Environ. Sci.*, 12(6), 1991, pp. 37—39

This paper discusses the biochemical mechanism of the influence of dilution multiple on the results of BOD measurement. The research show that the cause that dilution multiple influences BOD measurement results is the difference in the ratios of food to microorganism (F/M) in incubation systems. Under the same seeding condition, the greater the dilution multiple, the greater BOD and the constant of oxygen consumption rate would be, while BOD_u would basically keep constant. Further research results for the standard solution containing glucose and glutamic acid show that the peak values of active bacterial counts in both systems of different F/M values appeared in two days and the peak values of the system of higher F/M ratio appeared later than the other system. The oxygen consumption rate of bacterial population before endogenous phase is greater than that measured during the endogenous phase.

Key Words: dilution multiple; BOD; food microorganism ratio.

Linear Regression Method for the Determination of both Longitudinal Dispersion Coefficient and Transverse Mixing Coefficient of River by Instantaneous Dumping Tracer Test. Zhang Jiangshan (Institute of Environmental Science of Fujian Normal University): *Chin. J. Environ. Sci.* 12(6), 1991, pp. 40—43

Starting from the equation for two-dimensional concentration distribution of instantaneous dumping, a linear equation $Y = AT + B$ was mathematically deduced, in which variables Y and T can be expressed with t , c , and C_0 , while coefficients A and B are composed of parameters of D_x and D_y to be determined, longitudinal and transverse flow velocities of the river u and v as well as the coordinates of the observation point X and Y . Through

linear regression, A and B can be determined from C_i and T_i , the observed experimental data. Then D_x and D_y can be calculated by solving the equation.

Key Words: river water quality model; longitudinal dispersion coefficient; transverse mixing coefficient.

Recovery of Organic Vapors with Composite Hollow Fiber Membrane. Wang Dongliang, Yin Guilin, Ma Miaojiang, Zhang Guihua, Xu Renxian, Jiang Guoliang (Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences): *Chin. J. Environ. Sci.*, 12(6), 1991, pp. 44—47

Polydimethylsiloxane-polysulfone composite hollow fiber membrane was prepared by the novel phase inversion process and coating process. A hollow fiber module with 10 mm in diameter and 500 mm in length was built, with which hexane vapor was removed from nitrogen stream. The effects of pressure, feed concentration and nonpermeable flux on the concentration of hexane in the permeable and nonpermeable streams, the hexane permeability flux and the separation factor for hexane and nitrogen were investigated. The results indicate that the composite hollow fiber membrane may efficiently recover organic vapors from air.

Key Words: composite hollow fiber membrane; organic vapors.

Study on the Chemical Treatment of Straw Pulp Effluent-Black Liquor Zhou Zhiliang, Yang Jinquan, Zhao Xiangyi (Department of Environmental Protection, Changsha Research Institute of Mining and Metallurgy, Changsha): *Chin. J. Environ. Sci.*, 12(6), 1991, pp. 48—51

Silicon in the black liquor was firstly removed by coagulation and centrifugation and lignin was separated from the black liquor with acidification-precipitation. The study also focused on the removal of COD of the lignin free black liquor by coagulation and catalytic oxidation. Experimental results indicate that the technique mentioned above can effectively treat straw pulp effluent-black liquor. COD Value of the treated water can be less than 300mg/L and lignin can be recovered as by-product.

Key Words: straw pulp effluent-black liquor; acidification-precipitation; coagulation; catalytic oxidation;

Calculation and Determination of Biomass