

渗透蒸馏浓缩柠檬酸

于伯杉

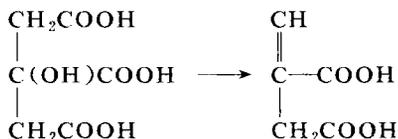
(中国科学院青海盐湖研究所, 西宁 810008)

摘要 渗透蒸馏是适用于浓缩生物制品的一种新型膜过程. 以 NaCl—柠檬酸稀溶液为研究体系, 对渗透蒸馏的传质过程进行了研究, 实验结果表明, 水通量大于 $67\text{Kg}/\text{m}^2 \cdot \text{d}$, 柠檬酸可由 $300\text{g}/\text{L}$ 浓缩到 $500\text{g}/\text{L}$ 以上. 同时还探索了渗透蒸馏和膜蒸馏浓缩柠檬酸的集成膜过程.

关键词 渗透蒸馏 柠檬酸 浓缩

1. 前言

发酵法制备的柠檬酸稀溶液通常含有柠檬酸 $200\text{--}250\text{g}/\text{L}$, 然后再经浓缩、结晶、干燥等化工单元操作制取成品. 柠檬酸在高温下易分解产生乌头酸:



因此其浓缩过程需在 $50\text{--}60\text{C}$ 以下进行^[1], 工业上常采用真空浓缩, 也有其它方法(例如反渗透), 前者的缺点是消耗动能较大, 后者存在浓差极化等技术问题.

渗透蒸馏是近几年来被人们开拓的一种膜过程, 此过程是在低温、且膜两侧没有温度差情况下进行的, 所以适用于生物制品, 特别是一些热敏物质的浓缩, 例如浓缩牛奶、水果汁、蔬菜汁、速溶咖啡、茶等. 渗透蒸馏过程的研究国内外是从八十年代末期才开始的, 目前研究内容还不广泛, 公开发表的文章也不多^[2-5].

本文以浓 NaCl 溶液—柠檬酸稀溶液为研究体系, 用聚四氟乙烯平板框组件对渗透蒸馏的传质过程, 影响水通量的因素进行了探讨.

2. 传质过程

待浓缩的柠檬酸溶液流经微孔疏水性的聚四氟乙烯膜一侧, 而膜的另一侧通过相同温度的浓 NaCl 溶液时 ($T_1 = T_2$), 由于 NaCl 溶液的渗透压大于柠檬酸溶液, 即 $\Pi_2 > \Pi_1$, 则氯化钠溶液液面上水蒸气压低于柠檬酸溶液, $P_2^0 < P_1^0$, 所以柠檬酸稀溶液的水蒸气不断的通过膜孔进入 NaCl 溶液, 柠檬酸被浓缩. 由于膜的疏水性, 柠檬酸、 Na^+ 、 Cl^- 均不能通过膜, 其传质过程(图 1 所示)可由下述三个步骤组成:

- (1) 柠檬酸溶液中水传递到膜孔和溶液的界面处并气化成水蒸气;
- (2) 水蒸气通过膜孔进入 NaCl 溶液和膜孔的界面处;
- (3) 水蒸气冷凝并扩散到 NaCl 溶液中.

由上可知,渗透蒸馏过程的驱动力是膜两侧溶液的渗透压差所引起的蒸气压梯度.

作为渗透蒸馏的膜材料必须具备两个条件:1. 疏水性;2 微孔.

3. 实 验

3.1 工艺流程

渗透蒸馏膜过程工艺流程绘于图 2.

膜组件为自制带回路的一膜两室平板板框式装置,隔板流道厚度 0.2cm,流道宽度 2.6cm,流道长度 24.8cm,有效膜面积 64.48cm².

实验用膜系北京塑料研究所提供的聚四氟乙烯膜,孔径 0.5μm,孔隙率 60%,厚度 69μm.

3.2 实验条件

柠檬酸稀溶液自配,初始浓度 300g/L, NaCl 溶液初始浓度约 250g/L,除特指外,实验条件采用下列数据:两种溶液的温度约为 50℃,体积为 1000ml,流速 5cm/s.

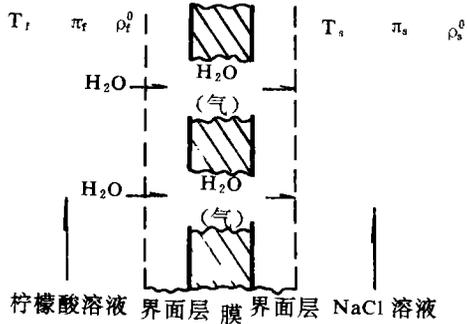


图 1 渗透蒸馏原理示意图

3.3 计算公式

水通量的计算公式:

$$J = \Delta V \cdot \frac{24}{t} \cdot \frac{1000}{A} \text{ (Kg/m}^2 \cdot \text{d)} \quad (1)$$

其中, J—水通量 (Kg/m² · d), t—操作时间(小时), A—有效膜面积 (cm²), ΔV—NaCl 溶液体积的增量 (ml).

4. 结果与讨论

4.1 柠檬酸稀溶液的浓缩

膜和溶液间没有强烈的物理化学作用,所以渗透蒸馏被认为是物理性的. 水通量、柠檬酸浓度随时间变化的实验结果绘于图 3、4.

操作时间增加,柠檬酸浓度逐渐增加,因而可达到柠檬酸浓缩的目的.

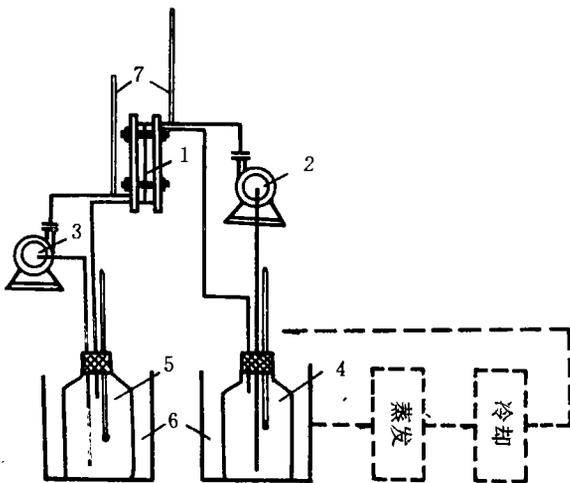


图 2 渗透蒸馏流程示意图

1. 膜组件;2. NaCl 输液泵;3. 柠檬酸输液泵;
4. NaCl 贮槽;5. 柠檬酸贮槽;6. 恒温水浴;
7. 精密温度计.

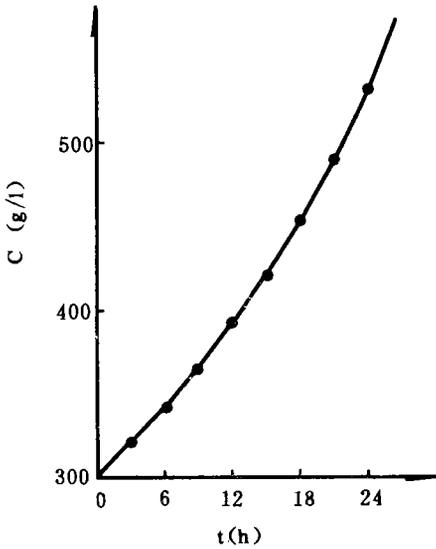


图3 水通量随时间变化图

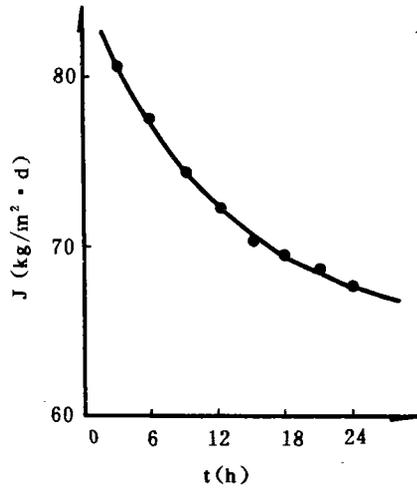


图4 柠檬酸浓度随时间变化图

操作时间增加,水通量逐渐减少,其原因可能是:

- (1)操作时间增加,柠檬酸浓度逐渐增加, Π_2 增加,而 Π_1 固定不变(严格说NaCl溶液的 Π_1 有较小变化), $\Delta\Pi = \Pi_2 - \Pi_1$ 减小,膜两侧溶液的蒸汽压梯度也减小,J减小.
- (2)操作时间增加,柠檬酸被浓缩,其粘度增加,J减小.

如果将渗透蒸馏过程中被稀释的NaCl溶液采用适当的方法浓缩为高浓度NaCl溶液,可实现NaCl工作溶液的闭路循环(图2虚线部分).

4.2 水通量的影响因素

4.2.1 温度

温度增加,溶液动能增加,分子运动增加,J增加;温度增加,溶液粘度降低,J增加,由于这双重原因,温度对水通量有较大的影响,图5是H₂O-NaCl体系的实验结果.

4.2.2 溶质浓度

膜两侧溶液中溶质浓度对J都有影响,实验结果见表1,2.

表1 柠檬酸浓度对J的影响

| 柠檬酸的初始浓度(g/L) | J (Kg/m ² ·d) |
|---------------|--------------------------|
| 0 | 116.9 |
| 25 | 111.7 |
| 100 | 99.3 |
| 200 | 90.6 |
| 300 | 80.6 |

表2 NaCl浓度对J的影响

| NaCl 平均浓度 g/L | J Kg/m ² ·d |
|---------------|------------------------|
| 240.0 | 114.1 |
| 231.7 | 107.0 |
| 221.0 | 96.8 |
| 211.8 | 93.6 |

上面已讨论了柠檬酸浓度对J的影响.NaCl浓度对J的影响同样可用过程驱动力进行解释.本实验为消除柠檬酸浓度变化的影响,采用了H₂O-NaCl体系, Π_1 固定不变,NaCl浓度

增加时,则 Π_0 增加, $\Delta\Pi = \Pi_0 - \Pi_f$ 增加, J 增加.

4.2.3 膜孔结构

蒸气通过膜孔主要有两种形式:

(1)若膜孔径小于蒸气分子的平均自由程,则分子与膜孔壁的碰撞频率大于分子之间的相互碰撞,蒸气通量用下式表示:

$$J = \frac{4}{3} \cdot \frac{r \cdot \varepsilon}{l} \left(\frac{2RT}{M} \right)^{0.5} \frac{\Delta P}{RT} \quad (2)$$

其中, r —膜孔的半径(μm), ε —孔隙率(%), l —膜孔的长度(μm), R —气体常数, T —绝对温度(K), M —蒸气的分子量, ΔP —压力降.

(2)若膜孔径大于蒸气分子的平均自由程,蒸气分子之间的相互碰撞大于蒸气分子与膜孔壁之间的碰撞,蒸气通量可按下述关系计算:

$$J = \frac{1}{4\eta} \cdot \frac{r^2 \cdot \varepsilon}{l} \left(\frac{P_1 + P_2}{2} \right) \left(\frac{P_1 - P_2}{RT} \right) \quad (3)$$

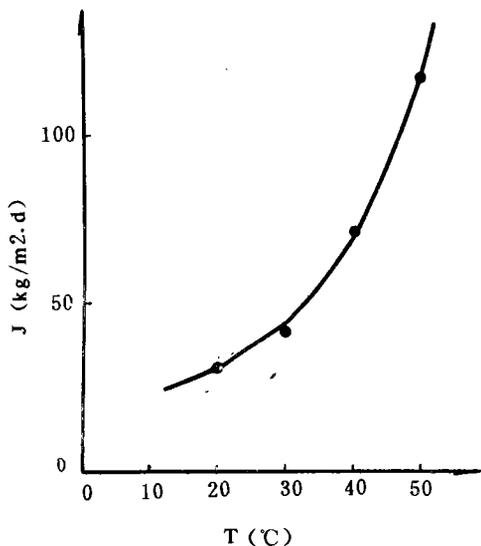


图5 水通量与温度的关系

其中, η —蒸气粘度.

本实验体系,蒸气通过膜孔以哪种形式为主有待进一步研究,但不管是哪一种形式,都与膜孔结构有密切关系.采用 BSF—II 系列膜的实验结果(表3)证明了膜孔结构对 J 有较大影响.

表3 膜孔结构对 J 的影响

| 膜 | 膜孔结构 | | | J Kg/m²·d |
|------------|---------------------|---------------------|--------|--------------|
| | 孔径(μm) | 孔长(μm) | 孔隙率(%) | |
| BSF—II—010 | 0.1 | 70 | 45 | 31.0 |
| 050 | 0.5 | 69 | 60 | 80.6 |
| 100 | 1.0 | 69 | 65 | 116.6 |

4.3 渗透蒸馏和膜蒸馏的集成过程浓缩柠檬酸

膜蒸馏是以膜两侧溶液温度差引起的蒸汽压梯度为传质驱动力的膜过程.

对于本实验体系,如果设法使膜两侧溶液的温度不相同,柠檬酸稀溶液的温度高于 NaCl 溶液,便将膜蒸馏和渗透蒸馏两个过程有机地结合起来,构成了一种新型的集成膜过程.

该过程中,传质驱动力除了渗透压差引起的蒸汽压梯度外,还有一个温度差引起的蒸汽压梯度.

渗透蒸馏过程: $P_f^0 > P_s^0$

膜蒸馏过程: 由于 $T_f > T_s, \therefore P_f^m > P_s^m$

$P_f^0 + P_f^m > P_s^0 + P_s^m$

集成膜过程的驱动力大于任何单一过程,所以从柠檬酸溶液迁移到 NaCl 溶液的水通量和柠檬酸的浓缩程度都显著增加(图6,7).

从图 6,7 结果可看出:曲线 1 部分为渗透蒸馏的贡献,曲线 1 和曲线 2 之间的部分(图中阴影部分)为膜蒸馏的贡献.

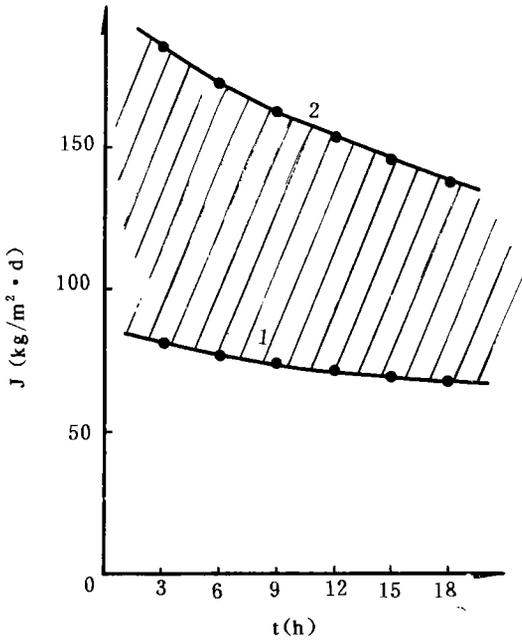


图 6 水通量随时间变化图

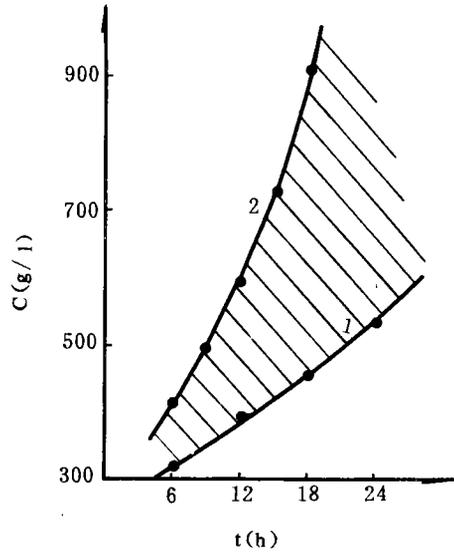


图 7 柠檬酸浓度随时间变化图

注: 1—渗透蒸馏过程

2—渗透蒸馏、膜蒸馏相结合的集成膜过程

膜集成过程中,柠檬酸溶液平均温度 49℃,NaCl 溶液平均温度 30℃

结 论

5.1 渗透蒸馏浓缩柠檬酸稀溶液的初步实验结果表明,水通量大于 $67\text{Kg}/\text{m}^2 \cdot \text{d}$. 柠檬酸浓度可从 $300\text{g}/\text{L}$ 浓缩到 $500\text{g}/\text{L}$,这一过程是在低温、膜两侧溶液没有温度差情况下进行的,因此在食品、医药、生物工程中是一种很有希望的浓缩技术.

5.2 渗透蒸馏和膜蒸馏相结合的集成膜过程在浓缩柠檬酸稀溶液实验中有较好的结果,柠檬酸浓度可从 $300\text{g}/\text{L}$ 浓缩到 $900\text{g}/\text{L}$,水通量大于 $130\text{Kg}/\text{m}^2 \cdot \text{d}$,值得深入研究.

参 考 文 献

- 1 无锡轻工业学院,河北轻工业学院,工业发酵(下册),北京:中国财政经济出版社,1962年,217页.
- 2 M.S.Lefebvre, R.A. Johnson, V. Yip, 1-OA 0806, ICOM, June 8—12, 1987, TpKy, Japan
- 3 Jin Sheng, R. A. Johnson and M. S. Lefebvre, Desalination, 1991, 80, 113
- 4 陈欢林,朱长乐,水处理技术,1990,16(6):409
- 5 于伯杉,李权,陈大福,全国反渗透、超过滤、微孔过滤、渗透蒸发和膜蒸馏论文集,天津,1990,286
- 6 吴庸烈等,全国反渗透、超滤、微滤膜技术论文集,辽宁兴城,1993,229.

By Osmotic Distillation to Concentrate Citric Acid

Yu Boshan

(Institute of Salt Lakes, Academia Sinica, Xining 810008)

ABSTRACT

Osmotic distillation is a novel membrane process for concentration of bioproducts. In this paper, the mass transfer process of osmotic distillation has been studied using NaCl—Citric acid dilute aqueous solution as experimental system. The experimental results show that the water flux is more than $67\text{Kg}/\text{m}^2\cdot\text{d}$ and the concentration of citric acid in feed solution can be concentrated from $300\text{g}/\text{L}$ to $500\text{g}/\text{L}$.

The integrated membrane process of osmotic distillation and membrane distillation for concentrating citric acid was also studied.

Keywords Osmotic distillation, Citric acid