

中空纤维膜双向流工艺浓缩回收胶清橡胶的研究

郭明万¹, 廖双泉^{1*}, 于人同¹, 杨晓红¹, 丁爱武², 李如瑯²

(1. 海南大学 材料与化工学院, 海南 海口 570228; 2. 海南天然橡胶产业集团股份有限公司, 海南 海口 570105)

摘要:利用聚偏氟乙烯(PVDF)中空纤维膜设计内压膜双向流工艺的超滤浓缩装置, 研究膜面压差、温度以及膜面流速对干胶回收率和氨去除率的影响, 同时对浓缩回收后胶清橡胶生胶的质量指标进行测定。结果表明: 胶清干胶回收率随着膜面压差的增大而增大, 随着温度和膜面流速的升高而减小。氨去除率随着膜面压差的增大而减小, 随着温度的升高而增大, 膜面流速对氨去除率的影响不显著。随着膜面压差的增大, 浓缩处理时间先缩短后延长; 随着温度和膜面流速的升高, 浓缩处理时间均缩短。经过浓缩处理, 胶清橡胶生胶质量都可以达到一级胶清橡胶质量标准。

关键词: 中空纤维膜; 双向流工艺; 浓缩; 胶清

中图分类号: TQ331.2 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-890X(2015)08-0469-05

胶清橡胶通常由离心法浓缩天然胶乳时分离出的胶清经凝固、压片或造粒、干燥制成^[1]。胶清橡胶干胶含量低, 非橡胶物质含量、氨含量高, 凝固时采用硫酸且用量大^[2]。一般用在较低级的制品上, 如各种低端的内外轮胎、胶板、胶管、胶鞋, 还常与天然橡胶或合成橡胶并用。如果在回收胶清橡胶时既能提高胶清的干胶含量, 又能降低氨含量, 凝固时就可以用有机酸代替硫酸, 而且还可以降低凝固用酸量, 提高胶清橡胶的质量, 因此研究胶清橡胶的回收工作具有重大的意义^[3]。

超滤法是以压力为推动力的膜分离技术之一。即在一定的压力下, 使小分子溶质和溶剂穿过一定孔径的特制薄膜, 而大分子溶质不能透过, 留在膜的一边, 从而达到截留大分子物质的目的。陈富源等^[4]采用中空纤维柱超滤浓缩回收胶清橡胶, 降低了非胶组分的含量, 提高了胶清橡胶的回收质量。中空纤维膜超滤技术是一种新型的分离技术, 其分离过程一般在常温下进行, 操作简单, 易于控制和维护, 已应用于石油化工、生物医药、能源环保等领域。

长期以来人们似乎更多地关注了膜材料以及

制膜工艺, 而忽视了膜工艺设计的研究^[5-6]。本工作采用聚偏氟乙烯(PVDF)纺织而成的中空纤维膜, 设计成双向流膜浓缩工艺的装置, 探讨压力、温度和流速对回收效率以及对回收后胶清橡胶生胶质量的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

胶清, 质量分数为 0.05~0.06, 海胶集团金联橡胶加工分公司产品; 平平加 O (纯度 99.9%), 广州穗欣化工有限公司产品; 甲酸, 质量分数为 0.85, 鲁西化工集团有限公司产品。

1.2 试验仪器

BS400S-WEI 型电子天平, 北京赛多利斯仪器系统有限公司产品; 聚偏氟乙烯中空纤维超滤膜, MIF. III 1 型, 膜孔径为 0.1 μm , 有效膜面积为 4 m^2 , 天津膜天膜科技有限公司产品; CG32-2-0.75 型不锈钢螺杆泵, 温州市申阳电泵制造有限公司产品; LWGY-25 型涡轮流量传感器, 南京顺来达测控设备有限公司产品; Wallace Plastic Meter MKII010 和 Wallace Aging Oven 010 华莱士快速塑性计, 英国华莱士公司产品。

1.3 双向流过滤工艺

双向流超滤浓缩工艺如图 1 所示。在第 1 阶段, 料液从膜组件下端进入, 经浓缩后料液从上端流出。装置中进液口(下端)液压高, 随着浓缩时

基金项目: 国家支撑计划基金项目(2013BAF08B02); 海南省重点科技计划基金项目(ZDXM20120090); 海胶集团重点研究基金项目(KY-2012-6); 海南大学青年基金项目(qnj1238)

作者简介: 郭明万(1987—), 男, 广东梅州人, 海南大学在读硕士研究生, 主要从事橡胶加工技术应用的研究。

* 通信联系人

间的延长,膜的下半段污染逐渐加重,而回流浓缩液出口(上端)液压较低,膜的上半段污染较轻。当超滤浓缩进行一段时间以后,进入第 2 阶段,即通过切换阀门,料液和浓缩液的回流方向进行倒换。料液从污染较轻的上端进入,上端液压高,超滤浓缩主要在膜的上半段进行,因下端液压较低,浓缩液可以迅速通过,对已经污染较严重膜的下半段进行冲刷,污染物可从膜表面脱落,从而使膜的超滤浓缩效率得以恢复。周期性地切换阀门使两个阶段得以循环进行,在超滤浓缩的同时进行膜表面的冲刷清洗,使膜组件一直处于良好状态,长期维持较高的超滤浓缩效率^[7]。

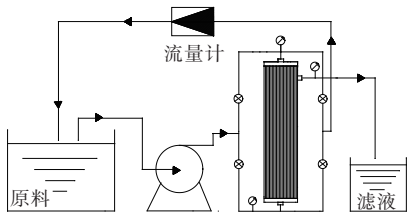


图 1 双向流过滤工艺示意

1.4 试样制备

1.4.1 原料预处理

取 150 kg 胶清乳液,测定其干胶含量,计算出干胶质量,然后添加占其干胶质量 0.5% 的平平加 O(质量分数为 0.10 的溶液),并搅拌 5 h。

1.4.2 双向流超滤浓缩试验

将胶清乳液流向以 10 min 为周期进行倒向,即胶清乳液流向按通常的下进上出方式运行 10 min 后,通过阀门切换,将胶清乳液流向反转为上进下出方式,运行 10 min 后再次换向,依此循环进行。压力由出口阀调节,流速由循环泵的变频恒压器调节,温度由温度控制器控制。

膜面压差(P)、膜面流速(v)、干胶回收率(R)和氨去除率(T)的计算公式分别见式(1)~(4)。

$$P=\frac{P_1+P_2}{2}-P_3 \tag{1}$$

式中, P_1 和 P_2 分别为料液的进口压力和出口压力, P_3 为产水口压力。

$$v=\frac{F}{S} \tag{2}$$

式中, F 为膜管内料液的流量, S 为膜管横截面积。

$$R=\frac{C_2}{5C_1} \cdot 100\% \tag{3}$$

式中, C_1 为浓缩前胶清的干胶质量分数, C_2 为浓缩后胶清干胶质量分数,5 代表浓缩倍数。

$$T=(1-\frac{C_4}{5C_3}) \cdot 100\% \tag{4}$$

式中, C_3 为浓缩前胶清的氨质量分数, C_4 为浓缩后胶清的氨质量分数,5 为浓缩倍数。

1.5 性能测试

干胶质量分数按照 GB/T 8298—2008《浓缩天然胶乳 总固体含量的测定》进行测定;氨质量分数按照 NY/T 924—2012《浓缩天然胶乳 氨保存离心胶乳加工技术规程》进行测定;杂质质量分数按照 GB/T 8086—2008《天然生胶 杂质含量的测定》进行测定。

塑性初值(P_0)和塑性保持率分别按照 GB/T 3510—2006《未硫化胶 塑性的测定 快速塑性计法》和 GB/T 3517—2014《天然生胶 塑性保持率(PRI)的测定》进行测定。

2 结果与讨论

2.1 操作条件对浓缩回收效率的影响

2.1.1 膜面压差

保持温度(30 ℃)和流速(3 m·s⁻¹)不变,逐渐增大膜面压差,测定浓缩后胶清的干胶质量分数和氨质量分数的变化(见表 1)以及浓缩时间的变化(见图 2)。

从表 1 可以看出,干胶回收率随着膜压的增大而增大。在超滤浓缩过程中,随着浓度的增大,每根膜管表面会形成胶层,起着附加“膜”的作用。同时,压力增大,超滤膜可能被压实。膜孔也会有组分吸附、淤积、堵塞等现象,使有效膜孔径减小^[8],从而增加了膜对橡胶分子的截留率。浓缩

表 1 不同膜面压差浓缩回收胶清橡胶效率结果

项 目	膜面压差/kPa				
	12.5	25.0	37.5	50.0	62.5
干胶质量分数×10 ²					
浓缩前	5.52	5.69	5.41	5.47	5.44
浓缩后	25.15	26.13	24.98	25.53	25.68
氨质量分数×10 ²					
浓缩前	0.20	0.18	0.17	0.17	0.16
浓缩后	0.15	0.14	0.13	0.15	0.14
干胶回收率/%	91.12	91.85	92.33	93.35	94.44
氨去除率/%	85.00	84.45	84.71	82.35	82.50

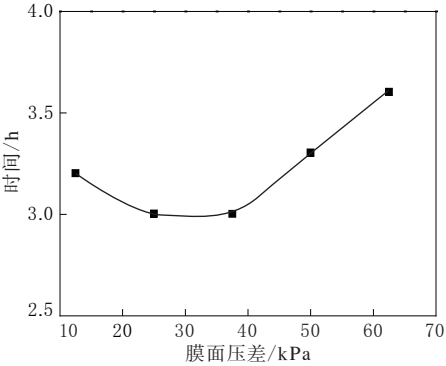


图 2 膜面压差对浓缩时间的影响

后的氨质量分数较浓缩前有所减小,随着压力的增大,氨去除率保持在 80% 以上,但总体呈下降趋势,这可能由于受到浓差极化的影响而导致透过率下降。

从图 2 可以看出,浓缩时间随着膜面压差的增大而先缩短后延长。这是由于压力是膜浓缩过程的推动力,适当的增加压力可以缩短浓缩时间,压力过大,液料中的颗粒会在膜面沉积并逐渐形成凝胶层,进而凝胶层被压密,导致渗透阻力加大,延长了浓缩时间。

2.1.2 操作温度

设定膜面压差为 50.0 kPa,膜面流速为 $3\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$,则操作温度对干胶和氨质量分数以及浓缩处理时间的影响如表 2 和图 3 所示。

从表 2 可以看出,干胶回收率随着温度升高有所降低,氨去除率则相反。这是因为操作温度的提高使料液的粘度降低,增大了料液的扩散系数,降低了料液通过膜孔时的阻力,减轻了膜面的浓差极化现象,从而导致过滤速率越高,膜的渗透率越大。同时也有利于提高膜通量,缩短浓缩处理时间^[9]。

表 2 不同操作温度下浓缩回收胶清橡胶的效果

项 目	操作温度/℃				
	25	30	35	40	45
干胶质量分数×10 ²					
浓缩前	5.54	5.63	5.71	5.37	5.28
浓缩后	25.85	25.86	26.07	24.29	23.66
氨质量分数×10 ²					
浓缩前	0.22	0.24	0.19	0.18	0.19
浓缩后	0.18	0.17	0.14	0.12	0.12
干胶回收率/%	92.34	91.86	91.33	90.46	89.61
氨去除率/%	80.00	85.83	85.26	86.67	87.37

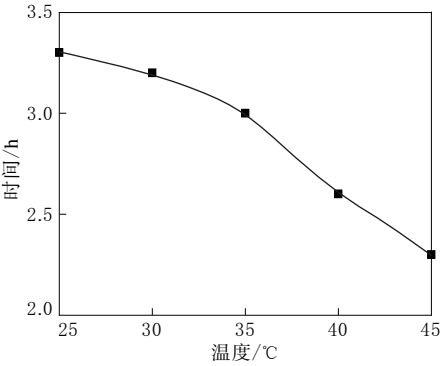


图 3 操作温度对浓缩时间的影响

2.1.3 膜面流速

本试验采用变频恒压技术,可在一定范围内随意调节流速而不受压力的影响。调节变频器使膜面压差保持在 25.0 kPa 不变,温度保持在 30 °C,研究膜面流速对干胶和氨质量分数以及浓缩处理时间的影响(分别如表 3 和图 4 所示)。

从表 3 可以看出,干胶回收率随着膜面流速的增大而有所减小。随着料液流速的增大、膜面浓差极化和沉积凝胶阻力减少,有利于降低膜面浓度^[10],导致低相对分子质量橡胶粒子透过率也随之增加。氨去除率随着流速变化有较小的波动,但始终保持在 80% 以上,这表明流速对氨透

表 3 不同膜面流速下浓缩回收胶清橡胶的效果

项 目	膜面流速/(m·s ⁻¹)				
	2	3	4	5	6
干胶质量分数×10 ²					
浓缩前	5.52	5.46	5.33	5.39	5.21
浓缩后	26.12	25.73	24.95	25.03	24.03
氨质量分数×10 ²					
浓缩前	0.24	0.23	0.18	0.20	0.19
浓缩后	0.20	0.20	0.14	0.17	0.15
干胶回收率/%	94.67	94.25	93.62	92.88	92.24
氨去除率/%	83.33	82.61	84.45	83.00	84.21

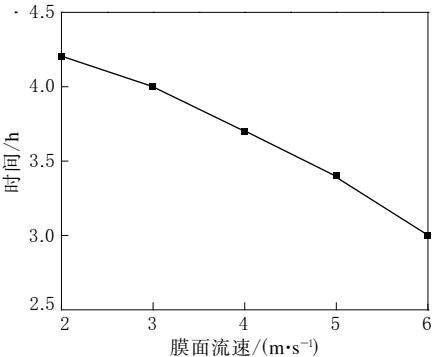


图 4 膜面流速对浓缩时间的影响

过率影响不大。

从图 4 可以看出,膜面流速的提高有利于缩短浓缩处理时间。分析认为:一方面由于膜面速度提高后,流动边界层变薄,传质阻力降低;另一方面膜面流速的提高,有利于减轻膜表面浓差极化现象,进一步提高了透水通量^[9]。

2.2 膜双向流法处理对胶清橡胶生胶质量的影响

随机抽取 9 个胶清乳液样,进行中空纤维膜双向流法浓缩回收处理,浓缩倍数为 5,然后用甲酸替代硫酸凝固并干燥,将干燥后得到的生胶样品进行 6 项指标测定,测试结果如表 4 所示。

表 4 浓缩回收后胶清橡胶生胶的 6 项指标

项 目	杂质质量分数×10 ²	灰分质量分数×10 ²	挥发分质量分数×10 ²	氮质量分数×10 ²	P ₀	塑性保持率/%
批号						
1	0.015	0.39	1.04	1.46	33	48
2	0.020	0.41	1.10	1.47	32	55
3	0.021	0.37	0.97	1.54	32	47
4	0.024	0.44	0.92	1.52	36	54
5	0.019	0.27	0.95	1.34	33	51
6	0.025	0.29	1.17	1.50	35	49
7	0.023	0.32	0.91	1.40	33	49
8	0.028	0.21	1.14	1.51	32	51
9	0.033	0.31	1.09	1.39	37	55
一级胶清质量标准	0.050	0.80	2.00	2.40	25	35

从表 4 可以看出,经过处理,胶清橡胶的杂质质量分数、灰分质量分数、挥发分质量分数、氮质量分数、P₀ 和塑性保持率都可达到一级质量标准。这是由于胶清通过膜的处理,降低了非胶组分的含量,提高了干胶含量。同时,可用弱酸取代传统方法使用的浓酸凝固,这将有效提高橡胶烃的品质。

3 结论

采用中空纤维膜双向流工艺,考察了膜面压差、料液温度及膜面流速对胶清干胶回收率、氨去除率、浓缩处理时间的影响。结果表明,膜面压差的增加可使干胶回收率升高,氨去除率降低,浓缩处理时间先缩短后延长;料液温度的升高,可使干胶回收率降低、浓缩处理时间缩短,氨去除率升高;膜面流速的提高,干胶回收率降低、浓缩处理时间缩短,而氨去除率与膜面流速关系不大。

从采用的膜浓缩技术来看,胶清经过超滤浓缩,氨含量较浓缩前有所降低,但氨总量去除率高达 80% 以上,除氨效果非常明显。不仅可用有机酸替代硫酸凝固,而且用酸量大大减少,同时也提高了胶清橡胶的质量。这为胶清除氨提供了新的方法。

参考文献:

[1] 袁子成. 天然胶乳的性质与商品胶乳工艺[M]. 北京: 中国农业出版社,1989:124-130.

[2] 侯婷婷,钟太平,李程鹏,等. 天然橡胶和胶清橡胶的热氧降解特性研究[J]. 广州化工,2006,34(6):32-33.

[3] 何映平. 天然橡胶加工学[M]. 海南: 海南出版社,2007:22-31.

[4] 陈富源,廖双泉,张裕倾,等. 超滤法浓缩胶清橡胶的研究[J]. 橡胶工业,2013,60(7):408-412.

[5] Yin X L,Cheng H B,Wang X,et al. Morphology and Properties of Hollow Fiber Membrane Made by PAN Mixing with Small Amount of PVDF[J]. Journal of Membrane Science, 1998,146(2):19-184.

[6] Wang D L,Li K,Teo W K. Preparation and Characterization of Polyvinylidene Fluoride (PVDF) Hollow Fiber Membranes [J]. Journal of Membrane Science,1999,163(2):211-220.

[7] 王海涛,吕晓龙,郭振友. 中空纤维膜双向流(TWF)分离技术的研究[J]. 膜科学与技术,2007,27(1):55-56.

[8] 吴士业,刘达玉. 管式超滤浓缩牛乳的研究[J]. 西南农业大学学报,1998,20(1):76-79.

[9] 谷和平,赵黛青,李明海,等. 膜超滤法处理合成胶乳废水 [J]. 南京化工大学学报,1998,20(3):36-39.

[10] 李学林,张娜娜. 影响膜分离技术效果因素的探讨[J]. 中医研究,2010,23(10):29-31.

Recovery for Skim Rubber Using Bi-directional Flow Ultrafiltration with PVDF Hollow Fiber

GUO Ming-wan¹, LIAO Shuang-quan¹, YU Ren-tong¹, YANG Xiao-hong¹, DING Ai-wu², LI Ru-lang²
(1. Hainan University, Haikou 570228, China; 2. Hainan Natural Rubber Industry Group Co., Ltd, Haikou 570105, China)

Abstract: In this study, the influence of transmembrane pressure difference, operating temperature and crossflow velocity on the skim rubber recovery as well as efficiency of ammonia removal were investigated, using a bi-directional flow (BDF) ultrafiltration equipment with polyvinylidene fluoride (PVDF) hollow fiber as the membrane material. Then, the quality of the recovered skim rubber was analyzed. The results showed that, the recovery of skim rubber increased with the increase of transmembrane pressure difference, and decreased with the increase of operating temperature or crossflow velocity. The efficiency of ammonia removal decreased with the increase of transmembrane pressure difference and increased with the increase of temperature. It was not affected significantly by crossflow velocity. As the transmembrane pressure difference increased, the targeted processing time was shortened at first and then extended. With the increase of operating temperature or crossflow velocity, the target processing time was reduced. The quality of the skim rubber via the BDF process reached the first grade standard by the Ministry of Agriculture.

Key words: hollow fiber membrane; bi-directional flow process; concentration; skim rubber

优科豪马扩大 Geolandar 系列

中图分类号: TQ336.1 文献标志码: D

美国《现代轮胎经销商》(www.moderntire-dealer.com)2015 年 3 月 5 日报道:

优科豪马轮胎公司 Geolandar 系列新增一款配备 104 607 km(65 000 英里)胎面磨损保修的全天候交叉花纹轮胎,如图 1 所示。优科豪马表示,其新的交叉花纹轮胎 Geolandar G055 的优势包括全天候性能和延长胎面寿命。



图 1 优科豪马 Geolandar G055 轮胎

新型 Geolandar G055 轮胎目前只在美国和加拿大出售,初步只有速度等级为 H 和 V 的

406~508 mm(16~20 英寸)的 19 个规格供应。

“交叉花纹轮胎市场是一个快速成长的市场,Geolandar G055 轮胎是为在各种天气条件下行驶的车辆特别设计的。”优科豪马轮胎公司高级营销总监 Fred Koplin 说。

Koplin 称,Geolandar G055 轮胎拥有全天候性能并能延长胎面寿命,这归功于优科豪马先进的橘子油技术。

该公司称,Geolandar G055 轮胎还具有以下几个方面的特点。

* 湿地和寒冷状况下优越的牵引性能是通过过渡花纹沟和切口刀槽花纹创造啮合花纹刃口而实现的,同时还可保持胎面花纹块刚性,提高里程和操控性。

* 周向曲折花纹沟通过将水从胎面排出,防止湿滑,从而提供自信的湿地操控性,并且在胎面磨损的情况下仍具有高牵引性花纹刃口。

* 低路面噪声是依靠整体胎肩和全宽锦纶冠带层实现的,并可提高稳定性和耐不规则磨损性能。

(孙斯文摘译 吴秀兰校)