

文章编号: 1000-5013(2007) 04 0406- 04

离子交换膜电渗析法从乳酸钠制备乳酸

陈碧娥, 罗铁红, 符策裔

(华侨大学 材料科学与工程学院, 福建 泉州 362021)

摘要: 采用三室离子交换膜电渗析法, 将乳酸钠转化为乳酸, 比较 JM-1、DF-120 两种离子交换膜的转酸效果, 考察乳酸钠的初始浓度对乳酸回收率及能耗的影响. 结果表明, 乳酸钠的初始浓度对回收率及能耗均有较明显的影响; JM-1 离子交换膜的选择性相对较好, 乳酸回收率较高. 在操作电流为 4 A, 乳酸钠初始浓度为 $1.0\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的条件下, 乳酸的回收率达到 95%, 能耗为 $0.78\text{ W} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$.

关键词: 乳酸; 乳酸钠; 离子交换膜; 电渗析

中图分类号: Q 946. 81⁺ 6; TQ 425. 23⁺ 6; TQ 028. 7⁺ 4

文献标识码: A

利用电渗析法可将乳酸盐转化为乳酸, 根据转化使用膜的类型, 又可分为离子交换膜(即单极膜)和双极膜电渗析法. 双极膜电渗析法又称水裂解电渗析法, 由水提供 H^+ 和 OH^- 将乳酸钠转化为乳酸和可以再循环使用的氢氧化钠^[1-2], 是制备乳酸的理想途径, 但当溶液中有 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等多价离子存在时, 易产生沉淀而污染膜. 目前, 国内双极膜尚属试验阶段, 国外厂家也未进行大规模生产, 所以双极膜的价格非常昂贵, 是离子交换膜的几倍至几十倍, 这必然增加提取的成本. 离子交换膜电渗析法是由无机酸提供 H^+ , 从而将乳酸钠转化为乳酸^[3-5]. 本文报道利用三室离子交换膜电渗析系统, 将乳酸钠转化为乳酸, 探讨乳酸提取的新工艺, 以及对回收率及能耗影响的相关因素.

1 实验部分

1.1 实验原理和装置

实验采用由两张阴离子交换膜及两张阳离子交换膜组成的三室电渗析系统, 实验原理如图 1 所示. 在室 1 中通入 $0.8\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫酸溶液, 室 2 中通入乳酸钠溶液, 室 3 中通入 $0.2\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫酸溶液, 极水为 $0.5\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫酸钠溶液. 在直流电场的作用下, H^+ 透过阳膜在室 2 中与乳酸根结合生成乳酸, 室 2 中, Na^+ 透过阳膜与透过阴膜的 SO_4^{2-} 在室 3 中结合生成 Na_2SO_4 . 这样, 在循环的过程中, 室 1 的 H_2SO_4 不断向室 2 提供 H^+ , 乳酸在室 2 中逐渐积累, 达到转化的目的. 电渗析器由 6 张阴离子交换膜、10 张阳离子交换膜和聚氯乙烯隔板交替排列组成的 5 个膜堆和一对电极板构成, 电极均为钛钽电极. 每张膜的尺寸为 $300\text{ mm} \times 100\text{ mm}$, 有效面积为 157.5 cm^2 . 原料液乳酸钠置于罐 2, 用泵送入室 2. 室 2 与罐 2 构成一循环系统. 同理, 其他各室置于储罐中的溶液通过各自的泵与该室构成循环系统. 各室储罐的装量均为 2 L, 各泵的流量均为 $750\text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$. 实验采用分批循环式操作, 在室温下进行.

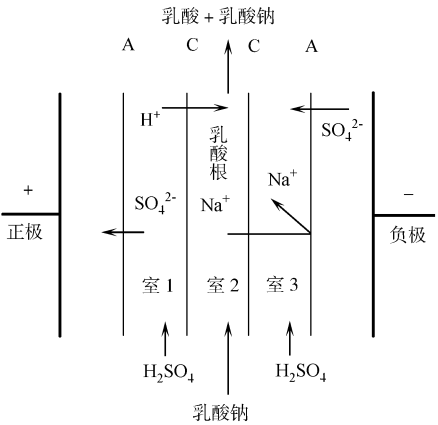


图 1 实验原理图

Fig. 1 The schematic diagram of principle of the experiment

收稿日期: 2006-11-26

作者简介: 陈碧娥(1946-), 女, 教授, 主要从事生物化工的研究. E-mail: jfzhang@hqu.edu.cn.

基金项目: 国务院侨办科研基金资助项目(GQ2325)

1.2 主要设备与材料

电渗析器(北京三元八达科技开发有限公司), BT00-3000M 型蠕动泵(河北保定兰格恒流泵公司). 均相膜 JM-1 型、DF-120 型阴、阳离子交换膜(北京环宇利达环保设备有限公司、山东天维膜技术有限公司), DELTA 320 型 pH 计. 乳酸钠、乳酸(化学纯), 其他试剂均为分析纯.

1.3 分析测定方法

乳酸、乳酸钠浓度的测定参考文[6], pH 值采用 DELTA320 pH 计测定.

1.4 计算方法

(1) 平均电流效率. 平均电流效率(η)的计算公式为

$$\eta = \frac{96\,500 \times m}{n \times I \times t} \times 100\%$$

上式中, t 为测定时间, m 为 t 时间内乳酸的生成量, I 为 t 时间内的平均电流, n 为膜对数, 本实验中膜对数 $n=5$;

(2) 回收率. 回收率(R)的计算公式为

$$R = \frac{C_{HL} \times V_{HL}}{C_{NaL,0} \times V_{NaL,0}} \times 100\%$$

上式中, $C_{NaL,0}$ 为乳酸钠的初始浓度, $V_{NaL,0}$ 为乳酸钠的初始体积, C_{HL} 为 t 时刻乳酸的浓度, V_{HL} 为 t 时刻乳酸的体积.

(3) 能耗. 能耗(E)的计算公式为

$$E = \frac{I \times U \times t}{m}$$

上式中, U 为 t 时间内的平均电压, m 为乳酸的生成量.

2 结果与讨论

2.1 乳酸钠初始浓度对转酸效果的影响

在恒定电流为 4 A 的条件下, 研究由 JCM-1/JAM-1 组成的膜堆中乳酸钠初始浓度对电渗析过程的影响, 如图 2 所示. 从图 2 可知, 乳酸钠的初始浓度($C_{NaL,0}$) 对回收率(R) 及能耗(E) 均有较明显的影响. 随着主体溶液浓度的增加, 乳酸的回收率也从 78% 左右增加至 95%, 能耗则从 $1.11\text{ W} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 下降至 $0.78\text{ W} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$. 这主要是因为乳酸钠初始浓度高时, 溶液的导电能力提高, 所需电压较低. 在不同的初始浓度下, 乳酸钠电渗析过程的电压变化, 如图 3 所示. 从图 3 可以看出, 当乳酸钠初始浓度为

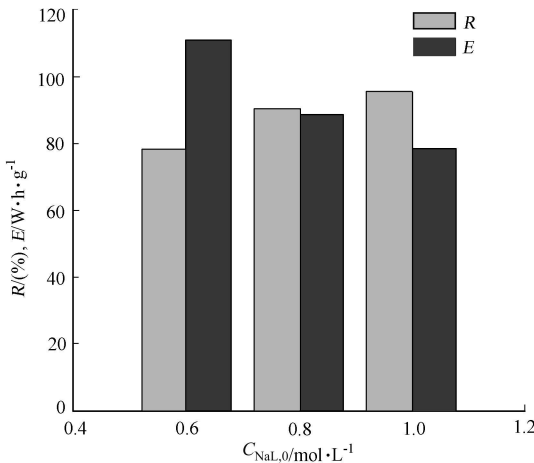


图 2 乳酸钠初始浓度与回收率及能耗关系

Fig. 2 The influence of NaL initial concentration on lactic acid recovery and electric energy consumption

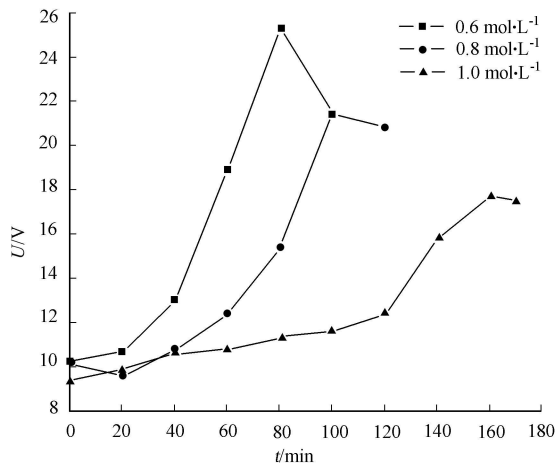


图 3 溶液所需电压随时间变化关系

Fig. 3 Time course of voltage at various initial sodium lactate concentration

0.6, 0.8 mol · L⁻¹ 时, 随着电渗析的进行, 电压逐渐升高, 达到最高点后略有下降; 而乳酸钠初始浓度为 1.0 mol · L⁻¹ 的电渗析过程, 在 110 min 之前电压的升高非常缓慢, 110 min 后升高较快, 最后趋于平

稳,电压最高点低于前两者.由此可见,电压的变化与乳酸的生成及室 2 溶液中 pH 值的变化有关.由于其乳酸钠初始浓度较高, pH 值的变化较为缓慢,在 110 min 之前溶液中有较多的乳酸根存在,电压上升缓慢.经测定,在 120 min 时,室 2 溶液中的 pH 值为 3.04,溶液中的乳酸大部分以分子态存在,离解度小,因此电阻增大,电压上升.

2.2 离子交换膜的转酸效果

在恒定电流为 4 A,乳酸钠的初始浓度近似的情况下,分别使用 JM-1 型、DF-120 型两种型号的离子交换膜进行电渗析,实验结果如表 1 所示.表 1 中, Q 为水迁移量.电渗析过程 pH 值的变化,如图 4

表 1 JM-1 膜和 DF-120 膜的实验结果对比

Tab. 1 Comparison of experiment results of membrane JM-1 and DF-120								
膜种类	$C_{NaL,0}/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	t/min	U/V	pH	Q/mL	$R/(\%)$	$\eta/(\%)$	$E/\text{W}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$
JM-1	1.04	170	12.3	2.07	170	94.8	93	0.78
DF-120	1.01	130	9.9	2.07	300	86.4	105	0.58

所示.从图 4 可以看出,DF-120 膜电渗析过程中 pH 值的变化较 JM-1 膜 pH 值的变化快,氢离子容易透过,DF-120 膜电渗析结果的平均电流效率和能耗都优于 JM-1 膜,但是回收率和水迁移量不占优势.DF-120 膜组合的平均电流效率大于 100%,这是 Donnan 渗析的作用^[4]产生的.氢离子不仅在电场的作用下迁移到室 2,而且从室 1 扩散到该室.由于 DF-120 膜选择性较差,在阳离子交换膜中会进入阴离子,发生同名离子迁移,从而使乳酸根丢失,回收率降低.由于离子的水合作用,离子迁移时将携带一定数量的水分子迁移,造成了水迁移量 Q 的增加.相比之下,JM-1 膜的选择性较好,乳酸回收率也较高.综合考虑,选择 JM-1 膜较合适.

2.3 离子交换膜与双相膜电渗析法转酸的比较

利用本电渗析器,由双极膜及 JM-1 型的阳膜(JCM-1)组成的 2 个室具有 5 个膜堆,以乳酸钠为主体溶液,进行双极膜电渗析转酸.在最佳操作条件下,将实验结果与离子交换膜电渗析的实验结果进行比较,结果如表 2 所示.从表 2 中可以明显看出,在本研究条件下,离子交换膜电渗析在能耗方面优势明显,具有一定的实用价值.

表 2 离子交换膜与双极膜电渗析转酸效果比较

Tab. 2 Comparison between ion exchange membrane and biopolar membrane electrodialysis for conversion of sodium lactate into lactic acid		
项目	离子交换膜电渗析	双极膜电渗析
$E/\text{W}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$	0.5~0.8	2.5~3.5
$\eta/(\%)$	≥ 90	60~70
$R/(\%)$	≥ 90	85~90
乳酸纯度	钠离子少,但常含有少量的硫酸根	钠离子较多,很少有其他杂质离子
副产物及利用情况	Na_2SO_4 ,需转化为硫酸和 NaOH 才能利用	NaOH,能用于发酵过程的 pH 控制
膜成本	低	高

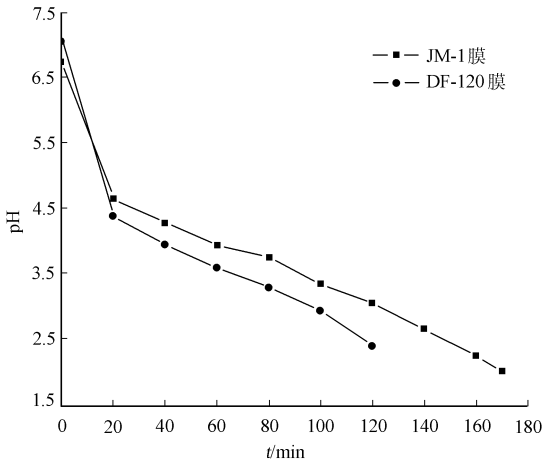


图 4 膜电渗析过程 pH 的变化

Fig. 4 Time course of pH with different ion exchange membrane

3 结束语

实验结果表明,应用三室离子交换膜电渗析法将乳酸钠转化为乳酸的过程中,乳酸钠的初始浓度及不同型号的离子交换膜对转酸的效果均有明显的影响,适当提高乳酸钠的初始浓度,有利于提高乳酸

回收率和降低能耗. 试验的两种离子交换膜中, JM-1 膜选择性较好, 乳酸回收率高, 适用于本实验. 与双极膜电渗析法相比, 离子交换膜电渗析法具有能耗低的优点.

参考文献:

- [1] KIM Y H, MOON S H. Lactic acid recovery from fermentation broth using one-stage electrodialysis[J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2001, (76): 169-178.
- [2] PERSSON A, GARDE A, JONSON A S, et al. Conversion of sodium lactate to lactic acid with water-splitting electrodialysis[J]. Applied Biochemistry and Biotechnology, 2001, (94): 197-211.
- [3] NARABSKA A, KURANTOWICZ M. Separation of fermentation products by membrane techniques[J]. Separation Science Technology, 1998, 33(7): 959-973.
- [4] CHOI J H, KIM S H, MOON S H. Recovery of lactic acid from sodium lactate by ion substitution using ion-exchange membrane[J]. Separation and Purification Technology, 2002, (28): 69-79.
- [5] BONIARDI N, ROTA R, NANO G, et al. Lactic acid production by electrodialysis[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 1997, (27): 125-133.
- [6] 卫生部药典委员会. 中华人民共和国药典: 二部[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000: 403-410.

Recovery of Lactic Acid from Sodium Lactate

Using Ion-exchange Membrane Electrodialysis

CHEN Bi-e, LUO Tie-hong, FU Ce-yi

(College of Material Science and Engineering, Huaqiao University, Quanzhou 362021, China)

Abstract: Lactic acid was recovered from sodium lactate solution by ion-exchange membrane electrodialysis with three compartments. The experiment results of using ion-exchange membrane JM-1 and DF-120 were compared. The influence of sodium lactate initial concentration on lactic acid recovery and electric energy consumption was investigated. It indicated that both lactic acid recovery and electric energy consumption were affected by sodium lactate initial concentration obviously. Selective character of membrane JM-1 was better than that of membrane DF-120, so the lactic acid recovery of membrane JM-1 was higher. Under the condition of operating current at 4 A, sodium lactate initial concentration about $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, the recovery of lactic acid was 95% and the corresponding electric energy consumption was $0.78 \text{ W} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ lactic acid. Ion-exchange membrane electrodialysis had the advantage of bipolar membrane electrodialysis in electric energy consumption.

Keywords: lactic acid; sodium lactate; ion-exchange membrane; electrodialysis

(责任编辑: 黄仲一)