

二氧六环/水混合物的渗透汽化膜分离

李文俊 钟 伟 郑文跃 李 平

(复旦大学材料科学系, 上海 200433)

关键词 渗透汽化、离子交换膜、二氧六环/水混合物、膜分离

一、引 言

渗透汽化 (Pervaporation) 作为一项分离混合液体的膜技术, 近年来获得了迅速发展。其基本过程是: 分离膜的一侧与原料混合液接触, 另一侧抽真空或用干燥气流吹扫。料液中的一个组分在膜中优先溶解, 经扩散后在膜的低压侧汽化脱除, 从而实现分离。该技术特别适用于分离恒沸体系、近沸点混合物及热敏性物质, 具有节能、设备简单、操作连续化、无污染等优点。渗透汽化法对于醇-水体系的分离研究较多, 使用聚乙烯醇复合膜进行乙醇脱水制无水乙醇的工业装置已在运转^[1]。其它有机水溶液和有机混合液的膜分离尚处于开发高性能膜材料为主的基础研究中。

二氧六环是一种用途广泛的有机溶剂。用二甘醇催化脱水制得的二氧六环产物中含有大约 20% 的水。这与二者的恒沸组成(二氧六环/水=81.6/18.4 wt. %) 相近。此外, 二氧六环的沸点 (101.3℃) 和比重 (D_4^{20} : 1.0336) 与水也接近, 所以难以用一般的蒸馏法进行分离。Morel 等^[2] 采用辐射接枝聚合物膜分离二氧六环/水恒沸液, 得到的渗透通量为 0.3—0.8 kg/m²·h。由于分离系数低 (<17) 不能实现一次性分离。本文的工作制备了磺化聚乙烯离子交换膜, 研究了二氧六环/水混合液对该膜的渗透汽化性能。结果表明, 该膜对这一有机水溶液体系具有很高的分离系数和渗透通量。

二、实 验

1. 磺化聚乙烯离子交换膜 商品低密度聚乙烯(上海石化塑料厂产品, Q 200) 吹塑薄膜在 CCl₄ 中溶胀 24 h。置入盛 CCl₄ 的反应器中, 加入引发剂, 以一定比例通入 Cl₂ 和 SO₂ 气体, 在光照下进行非均相氯磺化反应, 反应后进行水解即得到磺化聚乙烯阳离子交换膜。酸碱滴定法测定离子交换容量 (IEC)。

2. 渗透汽化 系统装置如图 1。带有温度控制的不锈钢渗透池, 原料液 350 ml。离子膜使用前在料液中充分浸泡, 然后支撑在

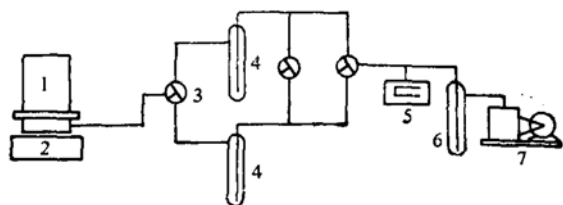


图 1 渗透汽化系统示意图

1. 渗透池; 2. 电磁搅拌; 3. 三通活塞; 4. 冷却器;
5. 真空计; 6. 安全瓶; 7. 真空泵

本文 1990 年 8 月 4 日收到。1990 年 12 月 11 日收到修改稿。

不锈钢微孔板上,保持膜下侧系统的压力 5—40 Pa,有效膜面积 38.5 cm²。透过物用液氮冷凝收集。每小时取样一次,测透过物的重量,阿贝折光仪分析组成,直至透过物的组成和通量恒定为止。每次分析后样品仍倒回料液中,以保持料液组成不变。渗透通量 J 和分离系数 $\alpha_{w/D}$ 分别由下式计算:

$$J = \frac{V \cdot d}{S \cdot t} \text{ (g/m}^2 \cdot \text{h)},$$

式中 V 为渗透液体积, S 为膜有效面积, t 为取样间隔时间, d 为渗透液密度。

$$\alpha_{w/D} = \frac{X_w/X_D}{Y_w/Y_D},$$

X_w 、 X_D 分别为渗透物中水和二氧六环的重量百分数; Y_w 、 Y_D 分别为原料液中水和二氧六环的重量百分数。

三、结果和讨论

用于渗透汽化的离子交换膜的性质与反离子的种类有密切关系。这在醇-水分离中已显得很清楚^[3]。表 1 列出了几种不同化合价反离子膜的分离特性。它们是同一块膜在相应的盐溶液中进行反离子交换而成。可以看出,在料液近恒沸组成时,表 1 中所列几种反离子膜的分离系数都相当高。渗透物中的水含量在 99 wt.% 左右。料液温度在 25℃ 时的通量也相当高。如此好的分离效果尚未见报道。

表 1 反离子对渗透通量和分离系数的影响*

反离子	料液含水量 (wt.%)	渗透液含水量 (wt.%)	$\alpha_{w/D}$	J (g/m ² · h)
K ⁺	21.0	99.2	466.5	285.8
Na ⁺	20.0	98.3	231.3	397.6
Ca ²⁺	20.7	98.5	261.6	171.5
Mg ²⁺	20.9	98.9	185.4	462.5
Al ³⁺	21.0	99.0	372.0	285.9

* 料液温度: 25℃; 膜厚: 70 μm; IEC: 1.86 meq/g.

对于同一族元素离子,如 K⁺ 和 Na⁺, Ca²⁺ 和 Mg²⁺, 离子半径大, $\alpha_{w/D}$ 高,而 J 较低;反之,离子半径小, $\alpha_{w/D}$ 较低, J 较高。这与醇-水体系的分离有相似之处^[4]。醇、水分子在磺化聚乙烯离子膜中渗透依赖于它们在膜中的溶解度和扩散系数^[5],而这两个因素又受控于膜中离子对的水合能力。由于氯磺化反应主要在聚乙烯的非晶区内进行^[6],分布在膜内非晶区的离子对在水溶液中形成的水合离子外壳层的水分子可以连接起来(需要一定的 IEC)形成“水通道”,在浓度差的驱动下,水分子从膜的一侧向另一侧扩散;不同的离子对具有不同的水合能力。例如, Gierke 等^[7]曾计算过 1200 Equiv. wt. 的 Nafion 膜的不同反离子所形成的离子簇的水含量, Na⁺ 为 1120, K⁺ 为 520。就是说,离子半径小,水合能力强,离子对周围的水分子数目多,膜的溶胀度大,在增加水通量的同时,二氧六环分子也容易透过,显示出通量增高,分离系数降低;反之,离子半径较大,水合能力较弱,膜的溶胀度小,二氧六环分子扩散困难,其结果是通量稍低,分离系数提高。不同反离子膜在二氧六环/水混合物中的溶胀数据支持了这一观点。同一周期的高价离子(如 Al³⁺),由于膜内离子交联作用使膜的溶胀度降低,与 Mg²⁺ 比较, Al³⁺ 型膜选择性有所提高。

表2 温度对渗透通量和分离系数的影响*

温 度 (°C)	料液含水量 (wt.%)	渗透液含水量 (wt.%)	$\alpha_{w/D}$	J (g/m ² ·h)
25	20.0	98.3	231.3	397.6
35	20.0	98.7	303.7	610.7
45	20.0	99.0	396.0	886.2
55	20.0	99.0	396.0	1221.3

* 反离子: Na⁺, 膜厚: 70 μm , IEC: 1.86 meq/g.

反离子为 Na⁺ 的膜在不同温度下的渗透汽化结果如表 2。从表 2 中可以看出,随着温度的升高,渗透通量大幅度增高。与一般醇-水体系分离情况不同,在一定的温度范围内,渗透通量增高的同时,分离系数也有所提高。

温度升高,分子运动加剧,水合离子的解缔合容易,水分子在膜中的扩散速度增加,于是渗透通量增高。膜材料和水分子的这种温度效应在低于 45°C 时,尚不足以使体积较大的二氧六环分子的渗透扩散速率增加超过水分子,所以温度增加,显示出分离系数增加。从温度和渗透通量的 Arrhenius 关系 (图 2),可求出总的表观渗透活化能 $E_{app,t}$ 为 30.40 kJ/mol,水的表观渗透活化能 $E_{app,w}$ 为 26.88 kJ/mol,与水在聚乙烯中的扩散活化能 (59.45 kJ/mol) 相比低得多,而更接近于水自扩散活化能 (18.46 kJ/mol)^[8]。这也表明,膜内确实存在某种“水通道”。当温度高于 45°C 时,二氧六环的扩散速率增加较快,图 2 中显示出具有非单一的渗透活化能。温度、反离子等对二氧六环/水在磺化聚乙烯离子膜中渗透汽化性能的可调节性,给实际应用带来了方便。

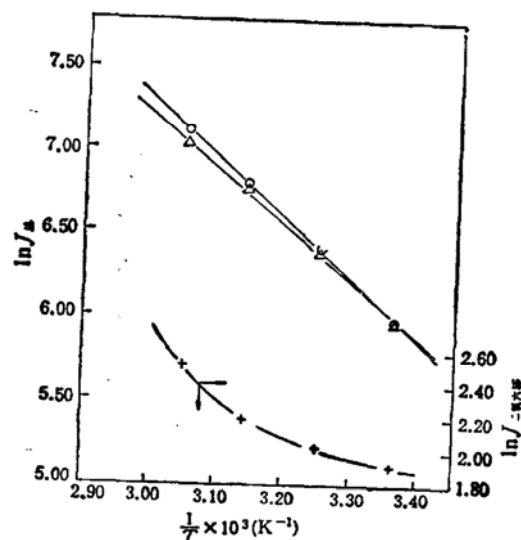


图2 渗透通量对数与绝对温度倒数关系

○、△、+ 分别为总的、水、二氧六环的渗透通量对数;
反离子: Na⁺, 膜厚: 70 μm , IEC: 1.86 meq/g

致谢: 本研究得到中国石油化学工业总公司发展部的资助, 葛昌杰同志参加了实验工作, 在此表示感谢。

参 考 文 献

- [1] Sander, U., Soukup, P., *J. Membrane Sci.*, **36**(1988), 463.
- [2] Morel, G., Jozefonvicz, J., Aptel, P., *J. Appl. Polym. Sci.*, **23**(1979), 2397.
- [3] Cabasso, I., Liu, Z., Makenzie, T., *J. Membrane Sci.*, **28**(1986), 109.
- [4] Cabasso, I., Korngold, E., Liu, Z., *J. Polym. Sci.*, **23**, (1985), 577.
- [5] 李文俊、薛晓华、I. Cabasso, 功能高分子学报, **3**(1990), 1: 33.
- [6] 薛晓华、李文俊, 功能高分子学报, **2**(1989), 4: 276.
- [7] Gierke, T. D., Munn, G. E., Wilsson, F. C., *J. Polym. Sci.*, **19**(1981), 1687.
- [8] Yeo, S. C., Eisenberg, A., *J. Appl. Polym. Sci.*, **21**(1977), 875.