

醇/水混合液分离用聚乙烯醇复合膜的 渗透汽化特性*

施艳莽 陈观文

(中国科学院化学研究所 北京市 100080)

摘 要 制备了聚乙烯醇(PVA)/聚丙烯腈(PAN)渗透汽化复合膜,研究了交联剂用量、底膜结构、进料液组成、操作温度等因素对膜的渗透汽化性能的影响.发现PVA/PAN复合膜对水/醇混合液表现为水优先透过,进料液中乙醇浓度在60~99wt%的范围内,渗透通量 J_t 与温度之间符合Arrhenius关系,选择分离系数 $\alpha_{w,E}$ 也随温度上升而增大.进料液为95wt%的乙醇/水混合液时,75℃下 J_t 高达300~450 g/m²h, $\alpha_{w,E}$ 为800~1100.对异丙醇/水、异丁醇/水及甘油/水混合体系,复合膜显示出更为优秀的透过、分离性能.就膜的化学、物理结构与其渗透汽化性能间的关系进行了讨论.

关键词 聚乙烯醇, 均质膜, 复合膜, 渗透汽化特性

水极易与有机液体形成共沸物,这给制备高纯度的有机液体带来了困难,通过高分子膜实现的渗透汽化过程(Pervaporation, 简称PV过程)是近年发展起来的用于液体混合物分离,特别是近沸点混合液与共沸物分离的较成功的方法.

PVA是一种亲水性高分子,在分子中含有大量羟基,由于羟基同水的相互作用,使得水分子能优先溶解于PVA膜的表面,并使膜发生溶胀,产生适于水分子在膜中扩散的通道.未经交联的PVA膜不但能在水中溶胀,还能溶解于热水中,在醇水中缺乏稳定性.通过热处理提高其结晶度或采用物理、化学交联的方法,使PVA分子形成交联结构,都可能形成PVA分子中的疏水结构,从而使膜在醇水混合液中的稳定性提高.有关PVA膜的渗透汽化特性虽有文献报道^[1~3],但对其复合膜研究的文献报道甚少.本文就PVA/PAN复合膜的制备,及其对多种有机液水溶液的PV特性进行了研究.

1 实验部分

1.1 试剂

PVA(D. P. 1720)北京化工二厂出品,醇解度98%. 顺丁烯二酸酐,乙醇均为分析纯,水为二次蒸馏水. PAN多孔底膜系中国科学院生态环境研究中心制作的超滤膜,室温下纯水透过速率为15 ml/cm²h以上,对分子量为72000的PVA分子的截流率大于90%(用1.0 wt%的PVA水溶液测试). 聚砜(PSu)多孔底膜系中国科学院大连化学

* 1994-07-06 收稿

物理研究所制作的超滤膜, 表面孔隙率为 50% 左右, 平均孔径为 10 ~ 20 nm.

1.2 复合膜的制备

将 PVA 粉末在 95 °C 下溶于水, 配成 10wt% 的水溶液, 滤去不溶物, 加入适量交联剂顺丁烯二酸酐和催化剂硫酸 (10vol%), 将溶液搅拌均匀, 静止脱泡, 用特制的刮刀将 PVA 溶液刮在 PAN 或 PSu 多孔底膜上, 所得复合膜在指定温度下进行交联反应.

1.3 膜的 PV 特性的表征

在一般的渗透汽化系统中进行. 透过侧压力维持在 100 ~ 200 Pa 之间. 用称重法称取渗透液的重量, 并由此计算其通量. 进料液与透过液中各组分的浓度用 GC-8810 型气相色谱仪测定 (上海科创色谱仪器公司出品), 色谱柱填料为 GDX-104 气相色谱固定相 (天津化学试剂二厂出品), 柱温 120 °C, 用热导池检测.

膜的 PV 特性用透过速率 J_t 和分离系数 $\alpha_{w/E}$ 来表征. 对于水-醇双组分混合液来说,

$$J_t = \text{透过液重量 (g)} / \text{膜面积 (m}^2\text{)} \times \text{透过时间 (h)}$$

$$\alpha_{w/E} = (C'_w / C'_A) / (C_w / C_A) = C'_w(1 - C_w) / C_w(1 - C'_w)$$

式中, C_w 和 C'_w 分别为水在供给液及透过液中的重量百分浓度, C_A 和 C'_A 则分别表示醇组分在供给液和透过液中的重量百分浓度.

1.4 膜的溶解度测定

将已加入交联剂和催化剂的 PVA 水溶液涂布于已知重量的载玻片上, PVA 干燥后在交联条件下进行热处理, 冷却至室温后称重, 得到起始膜重 W_1 . 然后将附有 PVA 膜的载玻片放入 80 °C 的热水中浸泡 2h, 取出载玻片烘干, 称重, 算出浸泡后膜重 W_2 .

$$\text{膜的溶解度 (\%)} = (W_1 - W_2) / W_1 \times 100\%$$

2 结果与讨论

2.1 交联对膜的 PV 性能的影响

图 1 为加入顺丁烯二酸酐的 PVA 膜经 120 °C 热处理后的红外谱图, 可以看出在 1717 cm^{-1} 处出现了酯基的特征吸收峰. 膜的溶解度实验结果也表明, 加入顺丁烯二酸

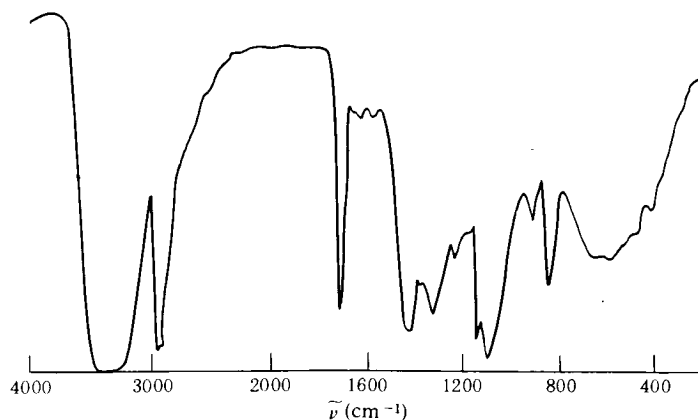


Fig.1 IR Spectra of PVA membrane after chemical crosslinking

酐又经 120 °C 热处理的膜在水中的溶解度大大降低, 交联剂用量为 0, 2, 4, 6wt% 的 PVA 膜的溶解度分别为 83.8, 27.0, 4.7 和 0wt%。这表明 PVA 以顺丁烯二酸酐为交联剂时, 在 120 °C 下确实发生了交联。红外谱图在 3304cm^{-1} 及 1089cm^{-1} 处吸收峰的存在, 表明 PVA 中的羟基并未全部参加交联反应; 916cm^{-1} 及 850cm^{-1} 处的吸收峰分别与 PVA 的间同、全同立构相关, 这也表明本实验所用的 PVA 是全同立构, 间同立构与无规立构三种结构的共混物。可以认为在 120 °C 下的化学交联, 不是由于 PVA 分子间及分子内脱水形成醚键造成的, 因为它们分别发生在 170 ~ 200 °C 及 200 °C 以上^[4]。

表 1 列出了 120 °C 下, 通过顺丁烯二酸酐进行化学交联的 PVA 均质膜的 PV 特性。经化学交联的膜与未交联的膜相比, 醇水渗透总通量 J_t 有所下降, 而对水 / 乙醇的选择分离系数 $\alpha_{w/E}$ 则有所上升。渗透汽化膜对有机液的分离属溶解 - 扩散机制^[5], 欲分离液体组分首先溶解到膜的表面并达到溶解平衡, 然后依靠浓度差从膜的上游侧扩散到膜的下游侧, 最后在膜的下游侧解吸到真空中。膜材质高分子与欲分离组分的溶解度参数相近则易于互溶。欲分离组分在膜中的扩散发生在构成膜的高分子链间的间隙部分, 即

Tab.1 Pervaporation characteristics of PVA dense membrane by thermal treatment and chemical crosslinking*

Amount of crosslinking agent (wt%)	Temp. of treatment (°C)	Time of treatment (h)	EtOH in feed (wt%)	J_t (g/m ² h)	C'_w (wt%)	$\alpha_{w/E}$
0		0	93.5	137	91.2	149
4	120	1.0	93.5	102	97.0	465
4	120	1.5	93.7	72	98.3	876
5	120	1.5	93.7	73	98.0	729
6	120	1.5	93.9	93	97.9	711
0	120	2.0	93.7	60	97.5	580
3	120	2.0	93.5	40	98.0	705
4	120	2.0	93.0	46	98.4	800
6	120	2.0	93.0	40	98.4	800

* Operating temperature 70 °C, Thickness of membrane: $(35 \pm 5) \times 10^3 \text{ nm}$

高分子的自由体积部分, 因而高分子膜晶区部分对欲分离组分的扩散几乎没有贡献。PVA 膜化学交联后, 渗透通量的下降, 一方面可归因于 PVA 在 120 °C 下进行化学交联时, 加热使 PVA 结晶度增大, 使得交联膜亲水性能下降; 另一方面, 化学交联导致网状结构的形成, 又限制了膜在水 / 醇混合液中的溶胀, 即限制了 PVA 链间间隙的增大。正是由于这一原因, 使分子尺寸相对较大的醇分子较难通过膜, 从而导致 $\alpha_{w/E}$ 值较交联前提高。从表 1 还可以看出, 交联剂的用量对 J_t 、 $\alpha_{w/E}$ 值的影响并无非常明显的规律性, 这可能是由于 PVA 大分子中的羟基其活性不高, 投入的顺丁烯二酸酐在 120 °C 下一部分并未完全反应。这就可能出现 γ -酯羧基与 PVA 的羟基间以氢键键合的物理交联。

从表 1 还可以看出, 交联时热处理时间长短的影响远比交联剂用量的影响大得多, 这可能是 120 °C 下随着加热时间的延长, 在 PVA 膜中的无定形部分分子的有序化程度

增大，导致膜在水 / 醇溶液中溶胀程度降低，即 PVA 分子间间隙减小造成的。

表 2 列出 PVA / PAN 复合膜经交联后的渗透汽化性能。与均质膜相比，复合膜的渗透通量大大提高。均质膜的厚度为 $(35 \pm 5) \times 10^3 \text{ nm}$ ，而在复合膜中起分离作用的 PVA 层仅为 $(3 \sim 5) \times 10^3 \text{ nm}$ 。传质机理为溶解—扩散机制的高分子膜的通量 J_t 与膜厚应成反比关系，因而复合膜的通量提高是显而易见的。比较以 PSu 超滤膜与以 PAN 超滤膜为支撑底膜的情况看出，以 PAN 为支撑底膜所制备的复合膜其液体通量普遍高于 PSu 多孔底膜制备的 PVA / PSu 复合膜，这是由于多孔底膜的化学组成与物理结构不同造成的。底膜高分子同水的溶解度参数越相近，越有利于水的优先透过。一般认为多孔底膜只对分离层起支撑作用，对透过、分离无影响。但从复合膜的 $\alpha_{w/E}$ 值均高于均质膜的 $\alpha_{w/E}$ 来看，底膜与分离层形成的界面对复合膜的选择分离性能是有贡献的。

Tab.2 Pervaporation characteristics of PVA/PAN composite membrane by chemical crosslinking*

Sample code	Support	Amount of crosslinking agent (wt%)	Temp. of treatment (℃)	EtOH in feed (wt%)	J_t (g / m ² h)	C'_w (wt%)	$\alpha_{w/E}$
9132-730	PSu	3	120	94.0	254	98.9	1409
9132-731		3	120	94.0	167	98.7	1189
9186-1	PSu	0	120	94.0	167	98.0	768
9186-2		3	120	94.0	205	98.0	768
9186-3		5	120	94.0	229	98.0	768
9286-1G	PAN	0	120	95.0	429	98.0	931
9272-1CC		4	120	95.0	438	98.4	1168
92-3-8		3	120	94.0	254	98.7	1181
92-3-9		5	120	94.0	229	98.1	788
92-3-8		4	120	94.4	250	98.5	1072

* Operating feed temperature 75 ℃

表 2 还可看出，交联剂用量、处理温度、进料液组成相同的情况下，不同批次复合膜的渗透汽化特性有所差异，这可能是由于所用的多孔底膜的平均孔径、孔分布、孔隙率不同造成的^[3]。

2.2 料液组成与膜的渗透汽化性能间的关系

J_t 及 $\alpha_{w/E}$ 随料液组成变化的情况见图 2。从图中看出，当进料液中水的含量增加，渗透液的总量也随着增加，这是因为 PVA 的溶胀度增大，使水分子在膜中的扩散速度大大提高的缘故。另一方面，随着进料液中水含量的增加，渗透液中水含量呈上升趋势，当乙醇水溶液中的水含量高于 17.5% 后，渗透液中的水含量趋于减少，这可能是 PVA 分子链上的羟基间的作用减弱，难以破坏水与乙醇的结合力的缘故。比较曲线 1 和 2， J_t 、 C'_w 随 C_w 变化的趋势是一致的，绝对值的不同是底膜物理结构的差别造成的。

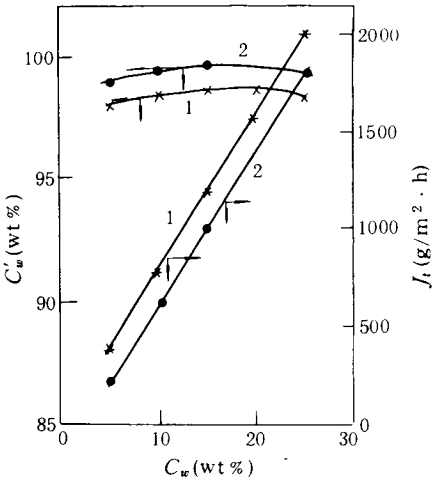


Fig.2 Permeate flux and separation factor vs feed composition (75 °C). (1) 86 – 2AA PVA /PAN composite membrane: Crosslinking agent 4wt%, Crosslinking temp. 120 °C, 2h; (2) 925 – 2 PVA/PAN composite membrane: Crosslinking agent 4wt%, 120 °C, 2h

2.3 膜的渗透汽化性能同温度的关系

图 3, 4 分别为 PVA /PAN 复合膜的 J_t 及 $\alpha_{w/E}$ 值同进料液温度间的关系图. 所用料液为乙醇含量为 95wt% 的乙醇 / 水混合液.

图 3, 图 4 表明, 复合膜的渗透通量 J_t 同料液温度的关系, 可用 Arrhenius 方程描述. 十分有趣的是, 无论 J_t 还是 $\alpha_{w/E}$ 均随着温度的上升而增大, 因而, 实际操作中, 在

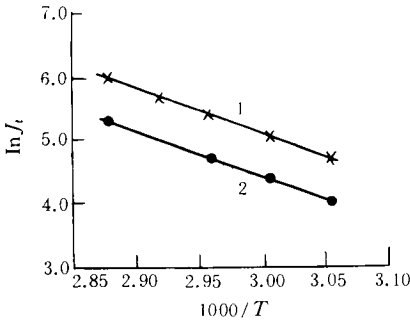


Fig.3 Permeate flux vs feed temperature (feed: Ethanol / water = 95 / 5 wt / wt. (1) 86 – 2AA composite membrane; (2) 925 – 2 composite membrane)

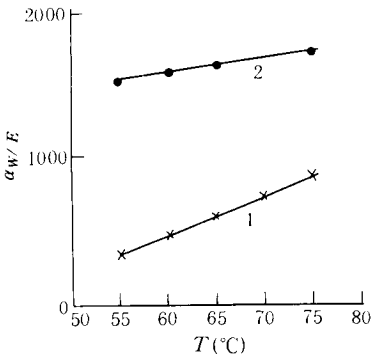


Fig.4 Separation factor vs feed temperature (feed: Ethanol / water = 95 / 5 wt / wt. (1) 86 – 2AA composite membrane; (2) 925 – 2 composite membrane)

Tab.3 PV characteristics of PVA /PAN composite membrane using for separation of organic liquid /water mixtures

Sample	T (°C)	C _w (wt%)	C _w ' (wt%)	J _t (g / m ² h)	α _{w / E}
iso – PrOH	75	17	99.56	1835	1085
iso – BuOH	75	17	100	1280	∞
Glycerin	70	15	—	620	1883
	60	85	—	18861	∞
	50	85	—	10571	∞
	40	85	—	7142	∞
	30	85	—	4162	∞

较高温度下进行透过有利于获得高通量和高选择分离系数。随着温度的升高 J_t 值增大是显而易见的, 而 $\alpha_{w/E}$ 值同温度的同向增长趋势可能是 PVA / PAN 界面作用带来的。

2.4 PVA / PAN 复合膜对其它有机液 / 水混合体系的分离

表 3 列出复合膜对异丙醇 / 水、异丁醇 / 水及甘油 / 水混合液的渗透汽化性能。与乙醇 / 水体系相比, 这三个体系更易于分离, 显示出突出的透过与选择分离性能。对于低碳醇而言, 随着碳数的增加, 分子体积增大, 更难于扩散通过构成膜的高分子的链间空隙。

参 考 文 献

- [1] Bruschke H E A, Tüsel G F, Proc Europe-Japan Cong on Membs and Memb Processes, Stresa, Italy, 1984, Plenum Press, New York NY: 1986, 581
- [2] Wesslein M, Heintz A, Lichtenthaler R N. *J Memb Sci*, 1990, **51**: 169
- [3] Ohya H, Matsumoto K, Negishi Y, *et al.* *J Memb Sci*, 1992, **68**: 141
- [4] 马延贵, 牟长荣, 吴三华. 聚乙烯醇生产技术, 北京: 纺织工业出版社, 1988, 315
- [5] Mulder M H V, Franken A C, Smolders C A. *J Memb Sci*, 1985, **23**: 41

THE SEPARATION OF WATER AND ALCOHOL BY PERVAPORATION WITH PVA / PAN COMPOSITE MEMBRANE

SHI Yanqiao, CHEN Guanwen

(Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing 100080)

Abstract Composite membranes with a poly (vinylalcohol) (PVA) layer coated on polyacrylonitrile(PAN) support membranes were evaluated for pervaporation separation of water-alcohol mixtures. The PVA / PAN composite membranes as prepared were water permselective for the ethanol concentration range of 60 to 99wt% in the feed, and the separation factors were 800 ~ 1100, permeate flux was 300 ~ 450g/m²h at 75 °C (for ethanol concentration in feed 95wt%). The dependence of the permeate flux on temperature was consistent with the Arrhenius relationship, and the separation factor and permeate flux was increased with increasing operation temperature. PVA / PAN composite membrane has excellent permselectivity for separating mixtures of iso-propanol (or iso-butyl alcohol, glycerin) and water.

Key words Polyvinylalcohol, Dense membrane, Composite membrane, Pervaporation characteristics