

高选择性透过 SO₂ 气体分离膜研究

II. 丙基乙烯基亚砷改性聚乙烯醇功能高分子膜的分离性能*

龚张水 张一烽 沈之荃

(浙江大学化学系, 杭州, 邮政编码: 310027)

摘 要

丙基乙烯基亚砷改性聚乙烯醇功能高分子膜对 SO₂, N₂ 及 SO₂-N₂ 混合气体的渗透性能研究表明, 该膜具有高选择透过 SO₂ 的优良性能。透过 SO₂ 的速率随着亚砷基含量的增加而增加, 当亚砷基含量为 25(mol)% 时, 经一次分离能使混合气体中 SO₂ 的含量从 1.54% 提高到 78.8%。

关键词 气体分离膜、二氧化硫、含亚砷基功能高分子

膜法分离气体没有相变化, 与传统的气体分离技术相比较, 具有能耗低, 无二次污染, 操作简便, 设备费用低等优点, 因此各国竞相开发用于气体分离的高分子膜材料和膜组件。有关空气富氧, H₂-CO 等体系分离膜材料的研究非常活跃^[1,2], 许多分离装置已投入应用。利用高分子膜分离 SO₂, 不但可以杜绝 SO₂ 对大气的污染, 还可使低浓度的 SO₂ 浓缩用于制备硫酸, 这对于环境保护和硫资源的利用具有重要意义。迄今有关膜分离 SO₂ 的研究还相当少^[3,4]。最近, 手塚育志发现含亚砷基的功能高分子对 SO₂ 显示很高的渗透分离性能^[5], 这种功能高分子有希望成为高选择透过 SO₂ 的气体分离膜材料。本文报道丙基乙烯基亚砷改性聚乙烯醇功能高分子膜对 SO₂, N₂ 的渗透性能和对 SO₂-N₂ 混合气体的分离性能。

实 验 部 分

丙基乙烯基亚砷 (PrVSO) 的合成系由丙硫醇与环氧乙烷在 0℃ 左右反应制备丙基羟乙基硫醚 (C₃H₇SCH₂CH₂OH), 经固体 KOH 催化高温脱水制得丙基乙烯基硫醚 (C₃H₇SCH=CH₂), 然后以 H₂O₂ 体系氧化而成。总收率为 60% 左右。

丙基乙烯基亚砷改性聚乙烯醇功能高分子 (PVA-PrVSO) 系由聚乙烯醇的碱性水溶液与丙基乙烯基亚砷经 Michael 加成反应制备。亚砷基含量为 5—45(mol)%。H₂、N₂ 均为高纯产品, SO₂ 为上海硫酸厂产品, SO₂-N₂ 混合气由纯 SO₂ 与纯 N₂ 在贮气罐内充分混合配制而成。

气相色谱柱填料为 GDX-101 (60—80目)。

* 1991年3月20日收到;高等学校博士学科点专项科研基金和浙江省科委资助课题

膜的制备：将 PVA-PrVSO 聚合物配制成 5—8% 的水溶液，脱泡后，在水平放置的弱亲水性聚酯基片上刮膜，室温自然干燥至不流动，然后加热至干燥。存放于干燥器内备用。

气体渗透性能测定

(1) 测试仪器 测试仪器及流程如图 1 所示。以高纯 H_2 为气相色谱分析的载气和吹扫渗透池低压侧的载气。气相色谱仪的检测器用热导池，柱长 1 米，柱温 $76^\circ C$ 。

(2) 透过速率 (Q) 的测定 当气体透过速率较大时，透过速率可直接由皂膜流量计测得，即直接法：

$$Q = V_s$$

当气体透过速率较小时，用皂膜流量计测定困难，则采用载气 (H_2) 吹扫膜的低压侧，待稳定后，由皂膜计的流速 (V_s) 和层析仪采样 V_0 (ml) 中透过气体的含量 V_i (ml) 求出，我们称之为间接法：

$$Q_i = V_s \cdot \frac{V_i}{V_0}$$

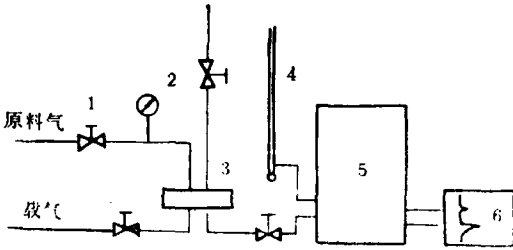


图 1 气体渗透性能测试装置结构图

1. 稳压阀； 2. 精密压力计； 3. 气体渗透池；
4. 皂膜流量计； 5. 气相色谱仪； 6. 记录仪

采用间接法测定存在着 H_2 与透过气体的动态混合过程情况复杂。为了简化，在测定装置上采用气相层析仪中氢火焰检测系统的氢气管路，由稳压阀得到稳定的氢气流速，在测试过程中进行多次采样分析，取恒定值。为了验证间接法的可行性，我们分别用直接法和间接法测定了 PES-2 膜和 POK-22 膜的氮气透过速率 (Q_{N_2})，偏差在 5% 以内，因此用直接法和间接法所测定的 Q 比较接近。

(3) 透过系数 (P) 的计算 透过系数按下式计算：

$$P = \frac{Q \cdot L}{A_0 \cdot \Delta P} \cdot \frac{273}{t + 273}$$

式中 L 为膜厚 (cm)， A_0 为膜的有效面积 (cm^2)， ΔP 为膜两侧的压力差 (Pa)， t 为测试温度。 P 的单位为 $cm^3(STP) \cdot cm/cm^2 \cdot S \cdot Pa$ 。本文中均用 barrer ($1 \text{ barrer} = 1 \times 10^{-10} cm^3(STP)cm/cm^2 \cdot S \cdot Pa$)。

结果和讨论

SO_2 在亚砷类化合物中有较大的溶解性，例如在 DMSO 中的溶解度可达 1.415g/g DMSO ($20^\circ C$, $10^5 Pa$) 而 N_2 的溶解性则比较小。利用含亚砷基功能高分子膜对 SO_2 、 N_2 等气相溶解性差别，可以达到选择性分离的目的。分离因子 (α) 由下式计算：

$$\alpha_{SO_2/N_2} = \frac{X'_{SO_2}/X'_{N_2}}{X_{SO_2}/X_{N_2}}$$

式中 X 和 X' 分别为原料气和透过气中组分气体的含量。表观分离因子 (α') 由下式求得：

$$\alpha'_{SO_2/N_2} = \frac{P_{SO_2}}{P_{N_2}}$$

式中 P_{SO_2} 和 P_{N_2} 分别为 SO_2 和 N_2 的渗透系数。 $\alpha'_{\text{SO}_2/\text{N}_2}$ 反映了膜对 SO_2 和 N_2 渗透性能的差别。

含亚砷基功能高分子膜的渗透分离性能与膜材料中亚砷基含量, 气体压力, 混合气体的组成等因素有关。

1. 亚砷基含量对膜渗透性能的影响

亚砷基含量为 8—45(mol)% 的 PVA-PrVSO 膜对 SO_2 和 N_2 的渗透性能 (10^5Pa , $15\text{—}20^\circ\text{C}$) 例示于图 2。图 2 表明, P_{SO_2} 随着聚合物中亚砷基含量的增加而迅速增大, P_{N_2} 的增长却较慢, 与纯 PVA 的 $P_{\text{N}_2} = 0.00045\text{barrer}$ ($2 \times 10^5\text{Pa}$)^[6] 比较, 此处的 P_{N_2} 已大大增大。这可能是 PVA 接枝丙基乙烯基亚砷后自由体积增大, 对 SO_2 的相容性增大, 聚乙烯醇的结晶度降低等综合影响结果, PVA-PrVSO 膜的 P_{N_2} 大大增加, $P_{\text{SO}_2} \gg P_{\text{N}_2}$, 从而使 $\alpha'_{\text{SO}_2/\text{N}_2}$ 增大, 在本实验条件下其最大值可达 1950。图 3 例示功能膜分离含 1.54% SO_2 的 $\text{SO}_2\text{-N}_2$ 混合气体的测试结果。表明当聚合物的亚砷基含量为 25(mol)% 时, 能以 $P_{\text{M}} = 93.2\text{barrer}$ 经一次分离得到含 78.8% SO_2 浓缩气体, 其分离因子高达 236。

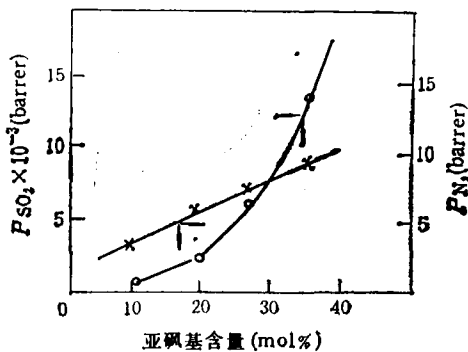


图2 PVA-PrVSO 膜的气体渗透性能与 PrVSO 含量关系

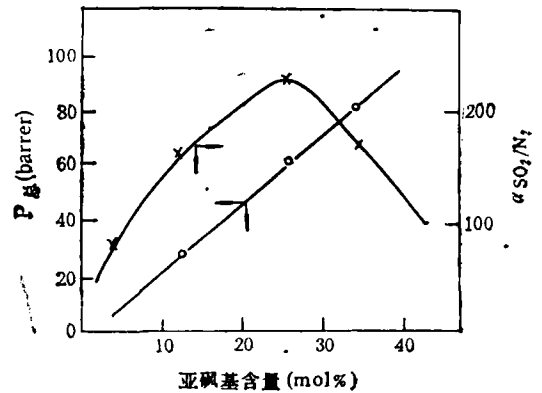


图3 膜分离性能与亚砷基含量的关系

2. 压力影响

考察纯 SO_2 和 N_2 的压力 ($0.5\text{—}2.0 \times 10^5\text{Pa}$) 对亚砷基含量为 23(mol)% 的 PVA-PrVSO 膜渗透性能的影响结果如图 4 所示。表明压力对 SO_2 的渗透性能影响极大, 随着压力的升高, P_{SO_2} 迅速增大。压力对 N_2 影响较小, P_{N_2} 在 $0.5\text{—}1.0 \times 10^5\text{Pa}$ 范围内略有下降, 大于 $1.0 \times 10^5\text{Pa}$ 以后趋于恒定值。对于含 SO_2 为 1.54% 的 $\text{SO}_2\text{-N}_2$ 混合气体, 当压力在 $1.0\text{—}2.0 \times 10^5\text{Pa}$ 范围内变化时, 混合气的透过系数 P_{M} 和分离因子 $\alpha_{\text{SO}_2/\text{N}_2}$ 随着压力的增加都有下降趋势。

3. 混合气体组成的影响

在 SO_2 与 N_2 混合气体中, SO_2 的含量对膜的分离性能也有显著影响。例如含 23(mol)% 亚砷基的 PVA-PrVSO 功能膜对于不同 SO_2 含量的 $\text{SO}_2\text{-N}_2$ 混合气体的分离性能例示于图 5。表明随着混合气体中 SO_2 含量的增加, 透过系数 (P_{M}) 增大, 分离

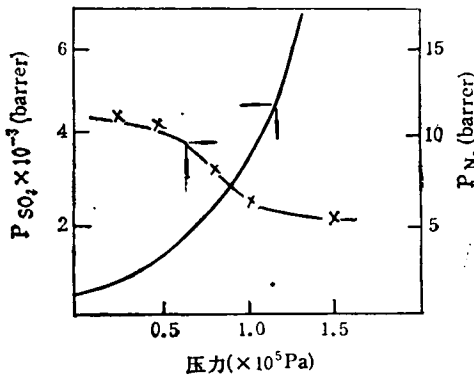


图4 压力对气体渗透性能影响

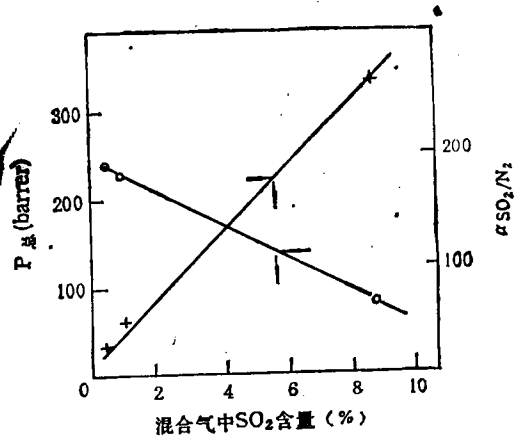


图5 混合气组成与膜分离性能关系

因子却下降,这与一般的膜分离规律相同。

总之,亚砷改性聚乙烯醇功能高分子膜具有高选择透过 SO_2 的优异性能,常温下对于低浓度 SO_2 的富集效果尤为突出。

参 考 文 献

- [1] 仲川 勤,化学工业(日), 1987,38(2),71
- [2] 仲川 勤,化学工业(日), 1982,33(4),25
- [3] Seibel D. R., Mccandless F. P., *Ind. Eng. Chem., Pro. Des. Dev.*, 1974, 376
- [4] Kuehne D. L., Friedlander S. K., *Ibid*, 1980, 19, 609; 19, 616
- [5] 手塚育志,化学工业(日), 1988,39(2),39
- [6] 仲川 勤,化学会誌(日), 1974,(1),147

STUDY ON EFFICIENT PERMSELECTIVE GAS SEPARATION MEMBRANE FOR SULFUR DIOXIDE

II. SEPARATION CHARACTERISTICS OF MEMBRANE FROM POLY(VINYL ALCOHOL) MODIFIED WITH PROPYL VINYL SUFOXIDE

GONG Zhangshui, ZHANG Yifeng, SHEN Zhiquan

(Zhejiang University, Hangzhou, Post code: 310027)

ABSTRACT

Permeation of SO_2 , N_2 and separation of SO_2 - N_2 mixed gas through functional polymer membrane of poly (vinyl alcohol) modified with propyl vinyl sulfoxide have been studied. The results show that the membrane possess high permselectivity for SO_2 and the permeability of SO_2 increases with the increase of the sulfoxide content in polymer. Through the membrane with 25 mol % sulfoxide content, SO_2 in SO_2 - N_2 mixed gas can be enriched from 1.54% to 78.8% by one single pass.

Key words Gas separation membrane, sulfur dioxide, Functional polymer containing sulfoxide