

改性壳聚糖渗透蒸发膜分离叔丁醇-水

胡龙飞 杨伯伦* 李福华 吴莹莹

(西安交通大学环境与化学工程学院 西安 710049)

摘 要 将壳聚糖与聚乙烯醇共混,用戊二醛交联制备了高选择性、高通量的改性壳聚糖渗透蒸发复合膜。考察了制膜工艺、操作温度、进料组成等对叔丁醇-水体系分离性能的影响,与聚乙烯醇/聚丙烯腈复合膜进行了比较,发现改性壳聚糖复合膜的分离性能有大幅度的提高。在操作温度为 343 K,进料液中叔丁醇的质量分数为 80% ~ 92% 时,改性复合膜的分离因子最高达到 3 500,渗透通量可达 132 g/(m²·h)。

关键词 壳聚糖, 渗透蒸发, 膜分离, 叔丁醇-水

中图分类号: O 636.1

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2005)01-0005-04

叔丁醇 (TBA) 的脱水反应因其选择性高、热焓改变量大而得到热泵研究者的关注^[1]。但因反应产生的水更易被催化剂吸附而对反应产生强烈的阻碍作用,难以达到较高的转化率^[2]。渗透蒸发分离技术与脱水反应耦合,可以及时移去反应产生的水,提高整个反应转化率^[3]。采用聚乙烯醇/聚丙烯腈 (PVA/PAN) 复合膜对叔丁醇-水体系进行渗透蒸发实验时,发现其选择性较差^[4]。

壳聚糖 (CTS) 是一种无毒且可以生物降解的天然高分子聚合物,具有良好的成膜性,高亲水性和较稳定的化学性质。分子内含有易反应基团羟基和氨基,是一种优良的亲水膜材料^[5,6]。本文选用 CTS 作为膜活性层材料,聚酯无纺布为支撑层材料,通过共混和交联改性,研制了适合叔丁醇-水体系的高选择性、高通量的渗透蒸发膜。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

壳聚糖 (CTS): 脱乙酰度 96%; 聚乙烯醇 (PVA): 分析纯; 冰乙酸 (HAC): 分析纯; 氢氧化钠: 分析纯; 戊二醛: 25% 生化试剂; 叔丁醇 (TBA): 分析纯。GC102 型气相色谱仪; S-2700 型扫描电镜 (SEM) (日本日立公司)。

1.2 匀质膜的制备

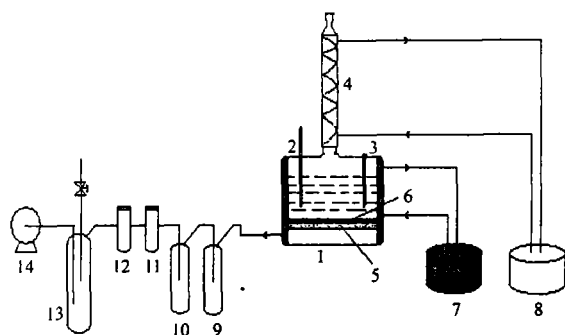
将壳聚糖溶解在乙酸体积分数为 2% 的溶液中制成 CTS 质量分数为 3% 的壳聚糖溶液,加入等体积的 PVA 质量分数为 3% 的水溶液,再加入少量甘油,混和均匀后用砂芯漏斗滤去其中不溶物,减压脱泡,得到无色透明溶液 (膜液)。用膜涂布器刮膜,真空干燥,碱洗,水洗至中性,真空干燥。

1.3 复合膜的制备

先将无纺布浸渍处理,膜液 (同均质膜) 配制好后,刮涂于无纺布上,真空干燥,碱洗,水洗至中性,真空干燥,用戊二醛进行交联处理。

1.4 渗透蒸发实验

实验装置示意图如下: 一定浓度的叔丁醇-



渗透蒸发实验装置示意图

Scheme Flow chart of pervaporation experiment

- 1 Pervaporation separator 2 Thermometer 3 Sampler
4 Condenser 5 Multirifice 6 Membrane
7 Constant temperature bath 8 Cryostat 9 10 Cold trap
11 12 Desiccator 13 Bumper 14 Vacuum pump

2004-01-16 收稿, 2004-06-01 修回

国家自然科学基金项目 (20176044)

通讯联系人: 杨伯伦, 男, 1954 年生, 教授, 博士生导师; E-mail: Blunyang@xjtu.edu.cn 研究方向: 反应分离多元耦合

水的混合液加入分离釜中(釜液), 预热至操作温度后, 开启真空系统。每隔一定时间取样分析, 待釜液浓度基本不变时, 停止实验, 称取并分析膜后侧的透过液。分离因子 (α)、渗透通量 (J)及分离指数 (PSI)的计算式分别为:

$$\alpha = \frac{y_{H_2O} / y_{TBA}}{x_{H_2O} / x_{TBA}}, \quad J = \frac{dn}{A \cdot dt} \Big|_{t=0}, \quad PSI = J \cdot \alpha$$

式中, α 为分离因子; J 为通量 ($\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$); T 为温度 (K); t 为时间 (h); m 为质量 (g); A 为膜面积 (m^2); x 为原料液中组分的摩尔分数; y 为透过液中组分的摩尔分数。

2 结果与讨论

2.1 均质膜

2.1.1 膜液组成对膜分离性能的影响 当进料液中 TBA 质量分数为 90% 时, 70 °C下测得均质膜膜液中 $m(\text{CTS})/m(\text{HAC})$ 比对膜分离性能的影响, 如图 1 所示。在一定范围内, 分离因子随 CTS 加入量的增大而增大, 通量则反之。这是因为 CTS 浓度越高则膜结构越致密。但当 $m(\text{CTS})/m(\text{HAC}) > 1.5$ 时, 膜液粘度太大, 不易成膜, 即使成膜后通量也很小。

2.1.2 碱洗条件对膜分离性能的影响 碱洗条件分别为 0.25 mol/L NaOH 溶液处理 24 h 和 1 mol/L NaOH 溶液处理 10 h, 25 °C 时的测定结果分别为 $\alpha = 374$ $J = 161 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 和 $\alpha = 30$ $J = 626 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。由此可知, 在温和条件下长时间的碱洗使膜的选择性提高约 12 倍, 但同时使通量下降了 3/4。这是因为温和条件有利于膜结构逐步变化形成较为致密的结构^[7]。

2.1.3 干燥条件对成膜的影响 考察了 293、313 和 333 K 自然条件和真空条件下干燥对成膜的影响。293 K 自然风干耗时较长 (一般需要 36 h 以上), 而且受室内粉尘的影响, 膜表面不能保持洁净; 采用 313 K 真空干燥时, 膜表面洁净, 膜的柔韧性、透明性与 293 K 风干时基本无差别, 但耗时仅 6~8 h。温度超过 333 K 时, 虽然干燥时间可进一步缩短, 但膜柔韧性降低且呈淡黄色。

2.1.4 膜结构的观察 图 2 为均质膜的表面电镜照片, 可见其表面结构致密, 无大孔缺陷存在。图 3

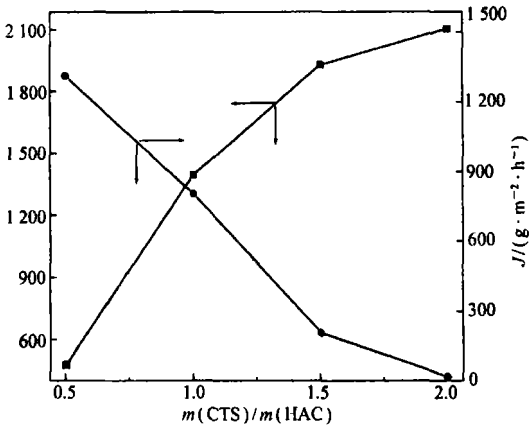


图 1 CTS 的相对加入量对分离因子 (α) 和通量 (J) 的影响

Fig 1 Dependence of $m(\text{CTS})/m(\text{HAc})$ on separation factor (α) and permeation flux (J)
 $\omega(\text{TBA}) = 90\%$; 70 °C

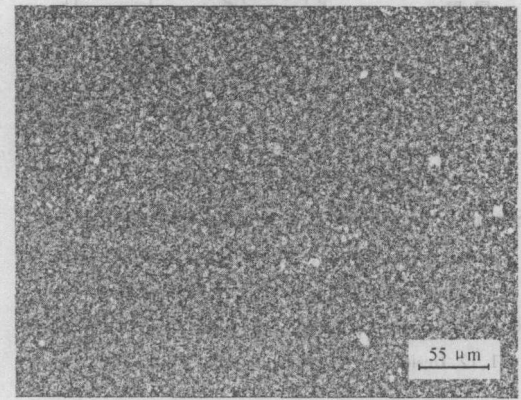


图 2 均质膜表面扫描电镜照片
Fig 2 SEM microphoto of the surface of CTS/PVA membrane

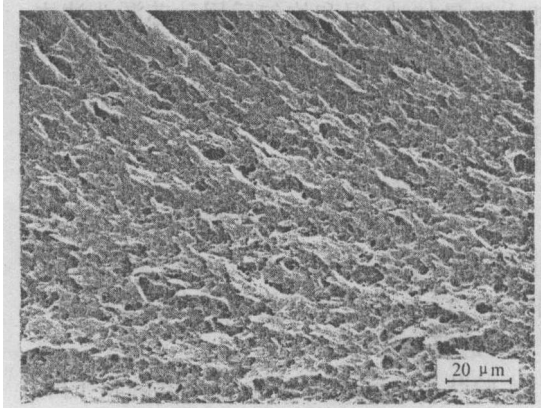


图 3 均质膜的横截面扫描电镜照片
Fig 3 SEM microphoto of the cross section of CTS/PVA membrane

为均质膜横截面电镜照片, 可见其为多孔结构。

2 2 复合膜

CTS均质膜具有较好的选择性和通量, 但成膜性不理想且与无纺布之间浸润性较差, 而 PVA 则具有很好的成膜性并与无纺布有较好的浸润性。而且聚乙烯醇分子结构规整、分子链柔顺, 易于拉伸取向, 引入壳聚糖中可以改善其力学性能, 提高膜的强度^[8]。

2 2 1 操作温度对膜分离性能的影响 进料液中 TBA 质量分数为 90% 时, 操作温度对分离因子及分离指数 (PSI) 的影响见图 4 对通量的影响见图 5。可见分离因子随着温度升高而增大但总通量则相应减小, 分离指数则单调增大; 在 333~343 K 间分离因子不断增大而通量基本不变。由此可知, 升高温度有利于提高膜的整体分离性能, 但受到膜的使用温度和 TBA-H₂O 共沸温度的限制。

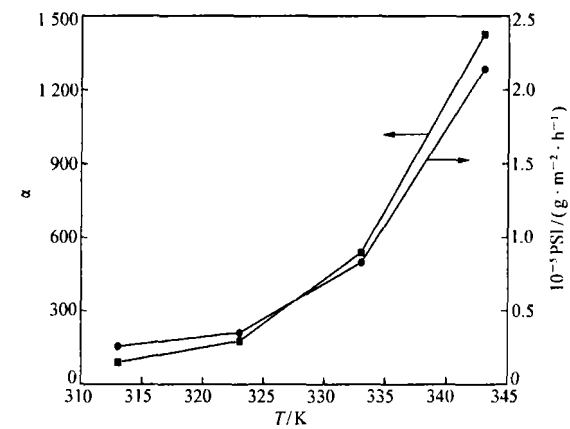


图 4 渗透蒸发操作温度对分离因子和分离指数 (PSI) 的影响

Fig 4 Dependence of operating temperature on the separation factor(α) and Pervaporation Separation Index (PSI)

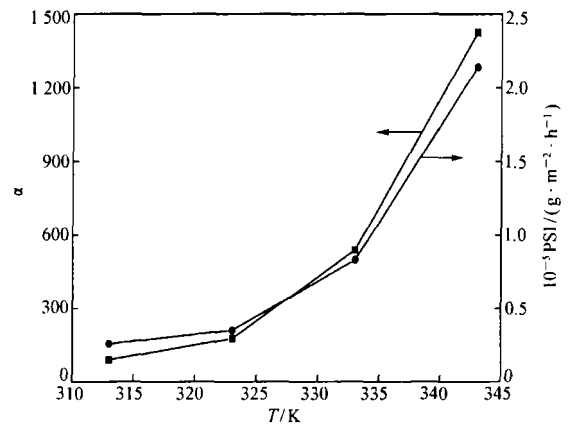


图 5 渗透蒸发操作温度对通量的影响

Fig 5 Effect of operating temperature on permeation flux

2 2 2 进料组成对膜分离性能的影响 温度为 343 K 时, 进料组成 (以 TBA 的质量分数表示) 对分离因子和分离指数 (图 6) 及通量 (图 7) 的影响可见, 分离因子和分离指数随着 TBA 含量增加而增大, 通量则减小, 水通量曲线接近于总通量曲线, 表明膜对水具有较好的选择性。由于水含量较高时, 膜被水溶胀, TBA 和水都容易通过, 分离因子降低而通量增加; 当 TBA 质量分数超过 80% 时, 溶胀效应减弱, 分离因子急剧升高, TBA 通量曲线趋近于零, 分离指数进入极值范围, 表现出较佳的分离性能。

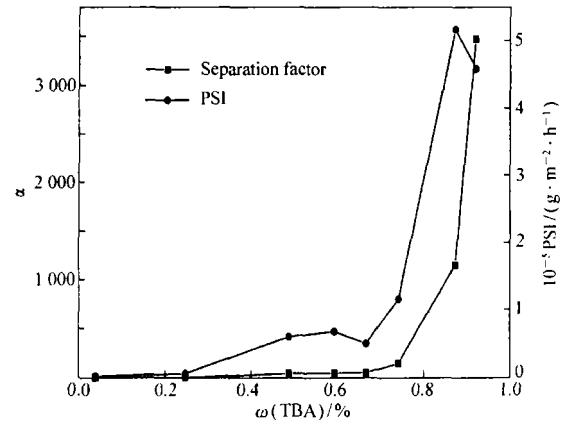


图 6 进料组成对分离因子和分离指数的影响

Fig 6 Effect of TBA in feed on separation factor and PSI

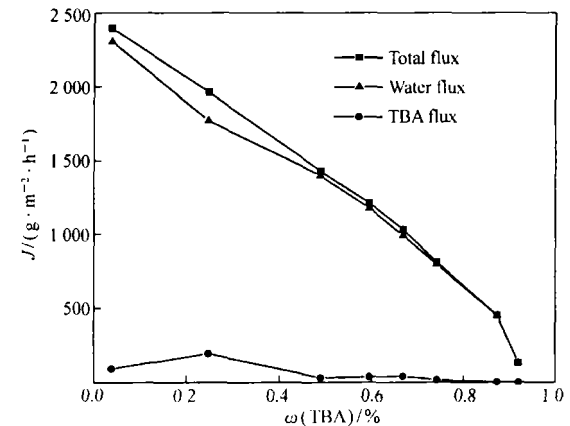


图 7 进料组成对通量的影响

Fig 7 Effect of TBA in feed on permeation flux

2.3 与 PVA/PAN 复合膜的比较

在操作温度为 343 K, 进料组成 TBA 质量分数为 85% 条件下, 将 PVA/PAN 复合膜与 5 种本研究中制备的膜(制备方法均采用实验部分中介绍的匀质膜或复合膜制备法, 只是膜液配方不同)的分离指数进行比较。PVA/PAN 复合膜的分离指数为 $0.699 \times 10^5 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$, CTS 匀质膜(膜液质量分数为 3% 的 CTS 溶于体积分数为 2% 乙酸中制成)的分离指数为 $0.587 \times 10^5 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$, PVA 匀质膜(膜液质量分数为 3% 的 PVA 溶于水中制成)的分离指数为 $0.306 \times 10^5 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$, CTS 复合膜(膜液同 CTS 匀质膜)的分离指数为 $2.501 \times 10^5 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$, PVA 复合膜(膜液同 PVA 匀质膜)的分离指数为 $3.083 \times 10^5 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$, 改性 CTS 复合膜(按实验部分中方法制备)的分离指数为 $4.454 \times 10^5 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。CTS 和 PVA 匀质膜虽然选择性很好但通量偏低, 因此, 分离指数低于 PVA/PAN 复合膜。而 3 种自制复合膜分离指数均高于 PVA/PAN 复合膜, 其中改性 CTS 复合膜的分离性能为最佳。

参 考 文 献

- 1 Wongsuwan W, Kumar S, Neveu P, *et al*. *Appl Chem Eng* [J], 2001, **21**: 1489
- 2 YANG Bo-Lun(杨伯伦), YANG San-Ba(杨三八), YAO Rui-Qing(姚瑞清). *Chin Petrochem Tech* (石油化工) [J], 1999, **28**(2): 77
- 3 YANG San-Ba(杨三八), YANG Bo-Lun(杨伯伦). *Chin J Chem Ind Eng* (化工学报) [J], 2001, **52**(11): 950
- 4 HU Long-Fei(胡龙飞), YANG Bo-Lun(杨伯伦). *J Xi'an Jiaotong Univ* (西安交通大学学报) [J], 2003, **37**(7): 719
- 5 Ghazali M, Nawawi M, Huang R Y M. *J Membr Sci* [J], 1997, **124**: 53
- 6 Ge J Cui Y, Yan Y, *et al*. *J Membr Sci* [J], 2000, **165**: 75
- 7 JIANG Lan(姜岚), WU Bing-Kun(巫炳坤), SHI Yan-Qiao(施艳娇), *et al*. *Chin J Func Polym* (功能高分子学报) [J], 1995, **8**(2): 178
- 8 Uragami T, Kato S, Miyata T. *J Membr Sci* [J], 1997, **124**: 203

Separation of *tert*-Butyl alcohol/Water Mixtures on Modified Chitosan Composite Membrane

HU Long-Fei, YANG Bo-Lun*, LI Fu-Hua, WU Ying-Ying

(School of Environmental and Chemical Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049)

Abstract By blending chitosan (CTS) with polyvinyl alcohol (PVA) and crosslinking them with glutaraldehyde, a modified chitosan pervaporation membrane with better selectivity and higher permeation flux was prepared. The effects of methodology of membrane formation, pervaporation temperature and the composition of feed solution on the separation performance for *tert*-butyl alcohol (TBA)-water mixtures were examined in comparison with the polyvinyl alcohol/polyacrylonitrile composite membranes. Experimental results show that the modified chitosan composite membrane displayed the best separation factor of 3.500 and the total flux was $132 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ when the pervaporation temperature was 343 K and the amount of TBA in feed solution was in the range of 80% to 92%.

Keywords chitosan, pervaporation, membrane separation, *tert*-butyl alcohol