

离子交换膜的渗透汽化

邵士俊 曹淑琴 俞贤达

(中国科学院兰州化学物理研究所, 兰州, 730000)

提要 本文介绍了离子交换膜的渗透汽化研究工作。从离子交换膜的吸附溶解性、离子特性等几个方面论述了渗透汽化过程的分离性能及可能的传递机理。

关键词 渗透汽化, 膜分离, 离子交换膜

1 引言^[1~3]

渗透汽化(pervaporation)是继电渗析、反渗透微滤、超滤之后迅速发展起来的现代液体分离技术,通过膜两侧渗透组分的蒸汽分压差,使液体混合物部分地蒸发透过膜,达到分离的目的。分离过程中将产生由液相到气相的转变,因而对常规方法难以解决的近沸、恒沸和同分异构体混合物的分离尤具优势,并以其极高的单级分离度得到人们广泛重视。目前,这项技术已初具工业前景,成为跻身高技术行列的新型膜分离过程。

膜是膜分离过程的核心要素,膜材料的研制开发是膜学研究的首要内容。膜的化学和物理结构也是决定渗透汽化性能的关键因素。分离膜的低通量曾一度制约了渗透汽化技术的研究和工业化发展,为解决这些问题,研究人员致力于开发新的膜材料、研究新的制膜方法。膜材料研究的兴趣多集中于开发功能高分子材料以及通过对现有聚合物膜材料的改性(包括辐射交联、接枝、离子化、共混和共聚等)来改善膜性能,改变膜的形态结构是通常被采用的提高渗透能量的方法。其中,荷电性的高分子膜(如离子交换膜)基于离子基团与水分子间的离子对作用,提高了膜的亲水性,有利于有机物/水混合体系的分离,而且膜的选择性和渗透性可通过选择不同的反离子来控制,这类膜独特的离子特性,激发了人们将其作为渗透汽化膜进行系统研究的兴趣。本文将就近年来离子交换

膜的渗透汽化研究工作进行论述。

2 离子交换膜的渗透汽化研究

离子交换膜是一类分子链上带有固定的酸性或碱性官能团或其盐的聚合物膜。在本文的论述中,对离子交换膜和离子型聚合物膜(如Nafion膜)概念未加区别(两者在离子基团的容量、交联度及成膜性等方面存在差异)。离子交换膜经过40多年的发展已从早期性能低劣的非均相膜发展到能适于工业应用的性能良好的均相膜以及有特殊性能的离子交换膜,特别是60年代中期,杜邦公司开发成功了含磺酸基团或羧酸基团的全氟离子型聚合物膜,它比其他离子交换膜有更为优异的性能,已成功地应用于化工生产中。离子交换膜早在60年代就确立了在工业中的应用基础,但主要应用方面是电渗析和扩散渗析^[4,5]。

将离子交换膜应用于渗透汽化过程,从膜材料选择的角度看是基于这类膜的亲水性,因而也多用于有机物水溶液体系的分离研究,如醇/水、酸/水体系。从表1^[3]可以看出这类膜具有高选择性和高的渗透通量。下面将从渗透汽化研究通常要涉及的几个方面详细讨论。



邵士俊 研究员。1968年4月出生,1990年毕业于浙江大学化学系,同年进中科院兰州化物所工作。现主要从事渗透汽化分离膜及膜催化反应技术方面的研究工作。

表 1 部分离子交换膜的渗透汽化过程选择及透过性能

离子交换膜	混合体系		分离系数 $\alpha_{H_2O/B}$	渗透能量 $J/kg \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$	膜厚 μm	实验温度 $^{\circ}C$
	有机组分(B)	水质量分数, %				
PE(SO ₃ ⁻)—H ⁺	乙醇	16.0	2.6	1.364	40.3	26
PE(SO ₃ ⁻)—H ⁺	异丙醇	11.2	5.5	1.041	40.3	26
PE(SO ₃ ⁻)—Na ⁺	乙醇	15.6	671	0.080	40.3	26
PE(SO ₃ ⁻)—Cs ⁺	异丙醇	10.4	> 28709	0.200	40.3	26
AMV—SCN ⁻	乙醇	15.0	38	0.470	140.0	60
AMV—CH ₃ COO ⁻	乙酸	20.0	4.3	0.830	140.0	80
AMV—HCOO ⁻	乙酸	20.0	0.94	2.600	140.0	80
CMV—H ⁺	乙酸	20.0	4.0	0.330	150.0	80
Nafion 811—Li ⁺	异丙醇	12.0	10.2	0.742	90.0	29
Nafion 811—K ⁺	异丙醇	12.0	46.7	0.124	90.0	29
Nafion 811—Al ³⁺	异丙醇	12.0	7.3	0.232	90.0	29
PSF(SO ₃ ⁻)—H ⁺	乙酸	10.0	9.4	0.016	—	—

PE(SO₃⁻)—磺化聚乙烯;
AMV,CMV—由交联苯乙烯-丁二烯共聚物层和起力学稳定作用的聚氯乙烯衬垫层构成,膜中固定离子基团分别为季铵基和磺酸基;
Nafion 811—由四氟乙烯-全氟乙烯基醚磺酰氟共聚物水解生成的全氟磺酸阳离子交换膜;
PSF(SO₃⁻)—磺化聚砜。

2.1 膜的吸附-扩散性能

渗透汽化过程中,料液组分与聚合物膜之间存在着多种相互作用,质量传递现象也比其他膜过程更为复杂。一般的研究认为,渗透汽化过程将包含能导致膜溶胀的“选择吸附”和“选择扩散”两个历程。渗透组分进入气相的脱附过程通常是无选择性的,因此,吸附选择性和扩散选择性决定了膜的分离性能,通常可用膜的吸附选择性来初步预测分离效果。

离子交换膜的渗透汽化过程,单以溶解-扩散历程还难以解释其渗透传递现象,分离过程的高选择性和高通量与膜中的离子路径密切相关。渗透组分在膜内的吸附扩散行为本身不可避免地要受膜中离子性能的影响。实验发现,不同类型离子交换膜的分离性能受吸附-扩散的影响及作用程度不尽相同。

Nafion 系列阳离子交换膜的渗透汽化过程醇/水分离系数(α)值比相应的膜对料液优先吸附系数(S)值高出近 3~4 倍(表 2),说明这类膜在分离过程中的选择性高于膜对渗透组分的吸附选择性^[6]。这被归因于渗透组分在 Nafion 膜内的扩散行为。质量传递过程中,一

表 2 Nafion 阳离子交换膜的分离性能^①

反离子	渗透通量 $J/g \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$			分离系数 α (水/异丙醇)	优先吸附系数 S (水/异丙醇)
	总	水	异丙醇		
Li ⁺	742.0	426.9	316.1	10.2	2.2
Na ⁺	250.0	177.0	72.0	19.8	6.6
K ⁺	71.8	56.7	15.1	31.0	8.2
Cs ⁺	45.6	37.2	8.4	36.0	8.0

① 实验温度 30℃,膜厚 103 μm ,混合液组成:异丙醇-水(质量分数比 88:12)。
② 通过 Nafion 中空纤维膜测得。

方面膜内存在溶胀梯度(指渗透液与膜的相互作用区域),另一方面溶解在膜内的组分基于扩散性能的差异,会进一步形成一个稳定的扩散梯度。对 Nafion 膜而言,扩散作用有利于水的渗透,结果是得到比吸附预测值高的分离系数。从 CMV 和 AMV 系列膜的吸附与渗透汽化分离曲线(图 1)^[7]中发现,两类曲线有部分重叠现象。研究认为,曲线重叠的区域,“选择吸附”是分离过程仅有的历程,未重叠的区域则是叠加了“选择扩散”历程。“选择扩散”对分离选择性的贡献有正、反两方面。实验表明,CMV 系列阳离子交换膜的渗透汽化选择性略低于吸附选择性,AMV 系列阴离子交换膜的情况则相反。

由此认为,渗透组分在 CMV 膜中的扩散有利于醇的渗透,导致分离系数降低;而在 AMV 膜中的扩散有利于水的渗透,从而进一步提高了分离选择性。

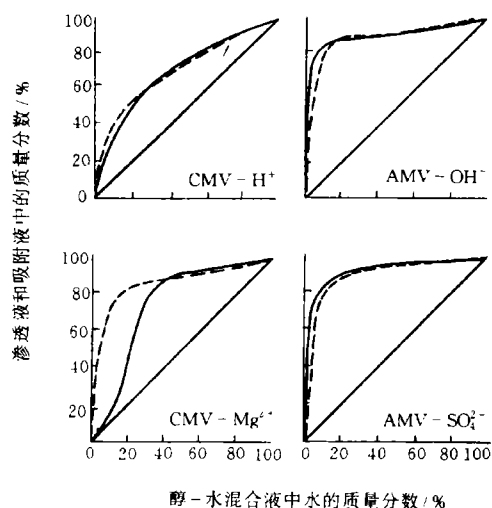


图 1 离子交换膜的选择吸附(----)和渗透汽化(——)过程乙醇-水的分离曲线

2.2 料液组成浓度的影响

离子交换膜的渗透汽化过程也同样反映出分离性能随料液组成浓度变化而变化的规律,一般在渗透通量大的组成区域,相应的膜分离系数数值较低。

Cabasso 等人在进一步研究了水/异丙醇在 Nafion 阳离子交换膜中扩散系数的变化规律后指出^[6],在较宽的水/异丙醇浓度组成范围内,膜的渗透性主要还是由水在膜中的溶解性决定,仅当吸附于膜内的水含量相对较低时(对应的料液中水的质量分数小于 20%)异丙醇才会对渗透构成实质性影响。此外,当料液中仅含少量异丙醇时,会增加水在膜中的溶解度,这被认为是组分在膜内有相互增塑作用。渗透组分中的异丙醇只能溶解在 Nafion 膜聚合物分子链中非亲水性部分,由于异丙醇的增塑,疏水结合点松弛,膜在水中显著溶胀,但随着料液中异丙醇含量的增加,超过 50(wt)%后,膜中水会被异丙醇部分取代,导致膜溶胀度降低。实验发现,

具有不同金属反离子的 Nafion 膜最大吸附均在料液中水含量为 $(50 \pm 5)(\text{wt})\%$ 范围出现。

考虑到渗透汽化过程膜的吸附溶解性受料液组成影响这一事实,并鉴于在溶胀的离子交换膜内构成了大量渗透簇(由 DSC 证实),Cabasso 认为只是溶解在膜内的渗透物的组成分数对质量传递有贡献。分离过程选择性及渗透性随料液组成浓度变化而变化的现象,是膜的吸附性能受组成浓度影响的直观反映,该结论应具有普遍意义。

在使用 CMV 阳离子交换膜分离乙醇/水体系实验中发现,料液组成在高醇含量区(乙醇含量大于 80(wt)%)有较明显的盐析效应,表现为渗透通量骤然升高和选择性降低。盐析导致了相分离,使膜中存在两个完全分离的吸附相,离子相互作用降低,乙醇渗透活性增加,扩散性能比水相要高,支配了分离过程的渗透通量。由于盐析会降低选择性,对分离过程是个不利因素,应尽可能避免。

2.3 离子特性

离子交换膜中离子基团(特别是反离子)性质在很大程度上决定了膜的吸附性能和扩散性能,因而对分离性能有极大影响。

对于阳离子交换膜,它的吸附行为与其金属反离子的水合骨架有关。一般来说,金属离子的水合数越多,水合程度就越高,相应的膜的溶胀度越大。碱金属离子水合数序列: $(\text{H}^+) > \text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Cs}^+$,以它们为反离子的阳离子膜的溶胀度表现为: $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Cs}^+$,图 2^[8]反映了此类膜的渗透汽化性能,高度溶胀的膜具有高通量和低选择性。 Ca^{2+} 和 Al^{3+} 离子是具有更高水合数的多价态反离子,但由于它们会结合膜分子链上不只一个磺酸基团,而使膜发生了部分交联,抑制了膜的极度溶胀, Ca^{2+} 膜的渗透通量比 H^+ 、 Li^+ 膜低,相应的分离选择性有所提高。 Al^{3+} 膜比较特殊,具有低通量和低选择系数,其原因尚不清楚。

渗透通量通常由膜的吸附溶解度和扩散淌度两个因素决定。对离子交换膜来说,吸附溶

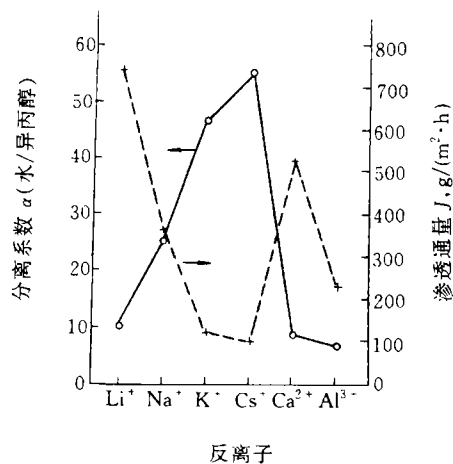


图2 Nafion中空纤维膜反离子对渗透
汽化性能的影响

实验温度 29℃, 异丙醇-水体系, 水质量分数, 11.5(wt)%

解作用更为显著(将在下一节中进一步说明)。离子交换膜的渗透选择性是醇等有机物组分与

膜中可渗透区域的疏水链之间以及水与离子骨架间的各自优先作用的结果。其高通量、高选择性是否是由于膜中存在高的溶胀梯度或是存在使水快速渗透的某种分布, 还在进一步地研究, 但可以明确的是, 水主要是通过膜中的水合离子骨架渗透, 并在某些情况下控制了膜的质量传递性能, 通过改变反离子类型, 可在一定程度上改变膜的分离性能。

阳离子交换膜和阴离子交换膜的固定离子基团分别为阴离子和阳离子。由于阴、阳离子水合作用不同, 使膜的溶解扩散性能存在差异, 这两类膜在渗透汽化过程中的分离性能也不相同。

从 CMV 和 AMV 系列膜的渗透汽化实验结果(图 3、图 4)看, CMV 系列阳离子交换膜的分离系数 α 值一般在 1~10 范围, 而 AMV 系列阴离子交换膜的分离系数始终处于较高值, 约 10~60。阳离子交换膜的渗透通量略高。经过对

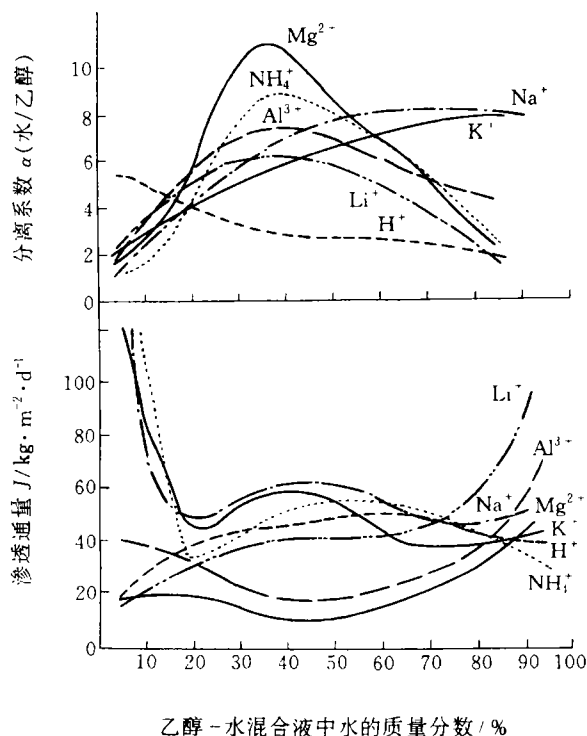


图3 CMV 阳离子交换膜的乙醇-水体系渗透汽化性能(实验温度 60℃)

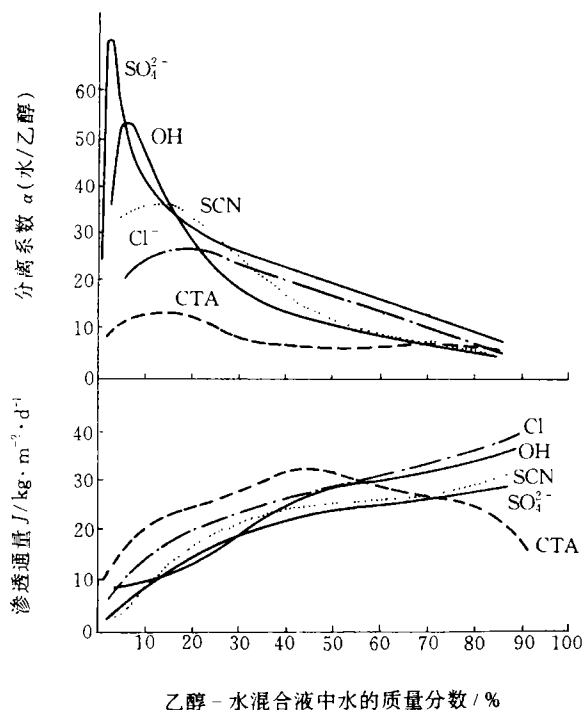


图 4 AMV 阴离子交换膜及 CTA 膜的乙醇-水体系渗透汽化性能(实验温度 60℃)

耦合通量的分解后发现,水在这两类膜中的渗透速率变化趋势相近。显著的差别在于,醇在 CMV 阳离子交换膜中的渗透速率随料液中醇质量分数的增加而急剧增加,但 AMV 阴离子交换膜中醇的渗透速率几乎不受料液组成浓度变化的影响。这一结果表明,阳离子交换膜的离子水合作用很强,并能导致被吸附的醇渗透活性增加,而阴离子交换膜中离子水合作用较弱,醇始终保持了低的渗透活性,但由此却大大提高了分离选择性,显示出比相应阳离子交换膜高的分离系数,在低水高醇浓度区域(水含量小于 20(wt)%)出现极值。阳离子交换膜的高选择性出现在料液组成中水含量(30~50)(wt)% 甚至是高水浓度区域。此外,上一节中已提到,CMV 系列膜,特别是 Na^+ 、 K^+ 、 NH_4^+ 等单价阳离子膜在渗透汽化过程中会出现盐析效应,增加醇的渗透活性,导致分离选择性降低。

3 渗透传递历程研究

目前,普遍认为渗透汽化遵循溶解-扩散模

型,但至今尚未建立起能够预测膜的通量及选择性的普适性模型和计算方法。膜材料的化学链结构和膜结构对分离性能起了决定性作用,膜与渗透组分间的相互作用也使这一传递过程变得十分复杂。

离子交换膜的渗透汽化概括讲应遵循离子对作用下的溶解-扩散历程。膜中离子的分布状态及离子对作用是决定分离性能的重要因素。

研究温度对离子交换膜渗透汽化的影响以及溶胀平衡的离子交换膜 DSC 谱图,可为进一步认识反离子在传递过程中的作用以及传递历程的理论研究提供依据。

实验表明^[6],温度的改变对膜选择性影响不大,而渗透通量则随着温度升高而增加。离子交换膜的渗透活化能通常在 $17 \sim 25 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 范围内,离子水合度弱的膜活化能略高。总体而言,这类膜的渗透活化能相当低,近似于小分子液体通过溶胀的凝胶膜渗透的情况。阳离子

交换膜(厚 $90\mu\text{m}$)渗透通量相当于不对称膜或复合膜在相同条件下的渗透。具有适当电荷密度($2\sim 3\text{ meq/g}$)的离子交换膜的渗透通量比纤维素酯、聚砜、聚苯氧等膜高出两个数量级,水的渗透甚至超过了亲水性的纤维素膜。

基于离子交换膜渗透汽化过程中低活化能、高通量以及不受温度影响的高选择性,可以认为这类膜分离过程可能的传递历程是:渗透组分通过溶胀的膜中有较高电荷密度的高选择性的分立的连续路径进行传递(包括离子路径和非离子路径),而不是在整个无定形区域的无规则的分子扩散。这些分立路径中的渗透意向可能是按离子对的分布确定。

磺化聚乙烯阳离子交换膜分离异丙醇/水的研究表明^[9],异丙醇主要是通过膜中无离子的聚乙烯无定形区域渗透并依赖于链段运动的自由度,水几乎完全是通过与膜中离子对作用相关的离子路径完成渗透,即水和异丙醇是在膜内不同的路径中渗透传递的,因此,各组分独立渗透活化能应该有比较大的差异,这已从实验结果中得到证实。异丙醇渗透活化能(E_{app})约 $83.6\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,水渗透活化能约 $25\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。同是以磺酸基为固定离子基团的 Nafion 膜,分离过程中异丙醇和水的渗透活化能数值却很相近,约 $17\sim 25\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,研究认为各渗透组分在膜中应该是通过相同路径传递。Nafion 膜聚合物网络的无离子区域(全氟代乙烯晶区)对醇和水均不可渗透,膜的渗透分离是在离子区域中异丙醇与全氟代醚部分优先作用,水与离子对间的优先作用的结果。反离子的水合骨架在整个料液组成浓度范围内控制着质量传递,水是优先渗透组分,膜的渗透选择性几乎是由离子对独立支配而不是由膜聚合物链的化学性质决定。

通过对溶胀平衡的离子交换膜的 DSC 测定,发现膜内存在大量渗透簇。DSC 测定也有助于推断水在膜中的结合状态,游离态的“自由水”将在 273K 有一尖锐的熔融峰,而以水合离

子状态存在的水分子熔融峰会向低温区移动且峰形变宽。

Nafion 系列阳离子交换膜在纯水中溶胀平衡后的 DSC 谱图分析表明,以 Cs^+ 、 K^+ 为反离子的 Nafion 膜中“自由水”比 H^+ 、 Li^+ 、 Na^+ 型 Nafion 膜中“自由水”的流动性强。“自由水”的流动性对分离选择性有显著贡献,渗透汽化实验数据显示出 Nafion— K^+ 、Nafion— Cs^+ 膜的分离系数值一般大于 H^+ 、 Li^+ 、 Na^+ 型的 Nafion 膜。虽然 K^+ 、 Cs^+ 型膜中水的扩散淌度要大于 H^+ 、 Li^+ 、 Na^+ 型膜,但由于溶解在 H^+ 、 Li^+ 、 Na^+ 型膜中的水的体积分数远高于 K^+ 、 Cs^+ 型膜,使得高水合度的 H^+ 、 Li^+ 、 Na^+ 型膜有高的渗透通量。由此可见,在决定渗透通量的两个因素(即吸附溶解度和扩散淌度)中,吸附溶解度对离子交换膜的渗透通量的作用更显著。

经混合液溶胀平衡后的 Nafion 膜 DSC 谱图比较复杂,反映出渗透组分之间复杂的相互作用。

DSC 的分析还表明渗透组分,特别是水的传递过程还应包含水合骨架间高的自由水分子的交换过程。自由水分子使分立的路径周期性地联结在一起,构成了彼此分立又有联系、具有高选择性、高通量的渗透网络。

就当前的研究工作而言,用于渗透汽化研究的离子交换膜限于为数不多的几类,不同类型膜的分离性能差异较大,对其共性的认识及对此类膜质量传递历程的研究也有待扩展和深入。比如,质量传递处于稳态时,渗透簇中非结合的渗透组分(如自由水)的组成分数还是未知的,弄清这一点将有助于阐明膜中的扩散行为。

4 结束语

近年来,渗透汽化研究除了不断开发新型膜材料、完善和革新分离工艺外,其应用研究的领域也不断拓展,不再局限于单纯分离的范畴,正在向反应工程渗透。渗透汽化与催化反应相

(下转第 115 页)

56 Suzuki Akira, Orihara, Toshio. JP 74 21 305. 1974

57 Theodore W Sarge. US 2 553 982. 1949

58 Kazuo Veda, Niroshi Kataoka. JP 61 17 633. 1961

59 Toyoda Yasushi, Kifuji Kunizo, Kashio Hidetora. JP 71 29 439. 1971

60 Yasuo Kamino, Akira Aida. JP 64 22 592. 1964

High Barrier Material——Vinylidene Chloride Copolymer

Liu Longxiao, Weng Zhixue, Huang Zhiming, Pan Zuren
(Institute of Polymer Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

Summary In this paper, the barrier properties and preparation of vinylidene chloride (VDC) copolymer by suspension process are reviewed.
Key words Vinylidene chloride, Suspension polymerization, Copolymer, Barrier

(上接第 99 页)

结合的渗透汽化型膜反应器研究已成为当前膜反应器技术的研究内容之一。兼具酸催化和渗透汽化功能的膜反应过程已用于双酚 A 的合成^[10]、酯化反应^[11,12,13]、甲基叔丁基醚 (MTBE) 催化脱醇制异丁烯^[4]等反应的研究。
离子交换膜,特别是强酸(或强碱)型离子交换膜是有机催化膜反应器研究中可选择的膜材料,这类膜的渗透汽化研究为膜催化反应过程的分离性能提供了参考依据。

5 参考文献

1 Winston W S, Kamalesh K S. Membrane Handbook. New York: Van Nostrand, 1992. 103 ~ 160

2 Neel J, et al. J Membrane Sci, 1983, 15: 43 ~ 62

3 Huang R Y M. Membrane Science and Technology Series 1, Pervaporation membrane separation processes. Amsterdam: Elsevier Science Publishers B V, 1991, 253 ~ 278

4 李基森, 许景文, 徐之耀等. 离子交换膜及其应用. 北京: 科学出版社, 1977

5 Kesting R E. 合成聚合物膜. 第二版. 王学松等译, 朱秀昌校. 北京: 化学工业出版社, 1992

6 Cabasso I, Liu Z - Z, Makenzie T. J Membrane Sci, 1986, 28: 109 ~ 119

7 Wenzlaff A, Boddeker K W, Hattenback K. J Membrane Sci, 1985, 22: 333 ~ 344

8 Cabasso I and Liu Z - Z. J Membrane Sci, 1985, 24: 101 ~ 119

9 Cahbasso I, Korngold E. J Polym Sci, Polym Lett Edn, 1985, 23: 577

10 冈本健一. クミカルエンジニアリング, 1991, 36(3): 213

11 David M O, Nguyen Q T, Neel J. J Membrane Sci, 1992, 73: 129 ~ 141

12 Bagnell L, Cavell K, Hodges A M, et al. J Membrane Sci, 1993, 85: 291 ~ 299

13 Shao Shijun, Cao Shuqin, Yu Xianda. '94 Int Symp Membr & Membr proc. Abstract. Hangzhou: 1994. 251 ~ 253

14 Song In Kyn, Lee Wha Young, et al. Appl Catal, 1993, A96(1): 53

Pervaporation Through Ion Exchange Membranes

Shao Shijun, Cao Shuqin, Yu Xianda
(Lanzhou Institute of Chemical Physics, Academia Sinica, Lanzhou 730000)

Summary The study of pervaporation through ion exchange membranes is reviewed. The performance of ion exchange membranes in pervaporation and the permeate's state of existence in the membrane has been discussed as function of membrane type (ion loading), feed composition and etc.
Key words Pervaporation, Membrane separation, Ion exchange membrane