

明胶膜醇/水渗透汽化性能的研究^①

丁马太 夏海平 丁俊琪 杨建灵

(厦门大学化学系)

陈笑萍

(厦门福达感光材料有限公司研究所)

摘要 用牛骨胶制备明胶膜,用于乙醇/水混合物的渗透汽化分离研究.结果表明,该膜在常温下分离85%乙醇时运行3h便可到达稳定操作状态;料液中醇含量增大,膜的分离系数提高但通量下降;而温度升高或汽相侧真空度提高都能导致膜通量与分离系数的同时提高.

关键词 明胶膜,渗透汽化,乙醇/水混合物分离

乙醇可通过发酵过程制取,是重要的再生能源.但醇/水存在着共沸,给两者的分离带来困难.目前通常采用的醇/水恒沸分离能耗大、工艺复杂,若采用膜分离技术,则这些问题迎刃而解,事实上这已在几年前便实现工业化生产^[2].人们期待的是一个由蒸馏和膜分离联合的新过程的产生^[3].

渗透汽化(pervaporation)是利用混合物中各组份在膜体中溶解、扩散与脱溶解性能的不同而将它们分离的新型分离过程.对于共沸混合物、沸点相近或热敏混合物的分离,和其它分离过程相比,尤其具有明显的优越性,成为近年来膜与膜过程领域的一大研究热点^[4-9].这一过程用于醇/水分离,因透过膜的主要成分是水,可以弃去,对节能及简化操作又更胜一筹.

膜材料的开发是渗透汽化研究的重点之一,一般采用亲水性高分子材料,如壳聚糖^[5-6]、聚乙烯醇^[7]、聚丙烯酸^[8]、聚酰胺^[9]等.明胶作为渗透汽化膜材料则尚未见报道.

1 实 验

1.1 制 膜

根据前文^[1]对明胶、铸膜液配方和铸膜工艺条件选择的结果,按以下步骤制膜:在计量的牛骨胶中添加计量的去离子水,室温溶胀2h,水浴加热并搅拌至充分溶解.溶液在60℃真空烘箱中减压脱泡后添加适量Cr₂(SO₄)₃溶液,并以不引入气泡方式小心混匀,刮膜,自然凉干.

1.2 渗透汽化分离

渗透汽化分离评价装置如图1.其中渗透池容积约500ml,有效膜面积为44.2cm².渗透液以液氮或干冰冷凝收集后用阿贝折光仪在30℃下测定其组成(折光率-浓度工作曲线由绝对乙醇加二次蒸馏水配制而成的不同浓度混合液获得).

醇/水分离系数 α 按下式计算:

^① 本文1991-11-18收到,1992-06-03收到修改稿

$$\alpha_{(H_2O/EtOH)} = \frac{X_{H_2O}/X_{EtOH}}{Y_{H_2O}/Y_{EtOH}}$$

式中 X、Y 分别为渗透液和物料液中水或乙醇(由下标注明)的重量百分含量。

2 结果与讨论

明胶是由多种氨基酸缩聚而成的生物高分子^[1], 其结构式可

简明地写成 $\left\langle R - \overset{O}{\parallel} C - NH \right\rangle_n$ 。明

胶高分子主链大量的酰胺键以及各氨基酸单元中多种亲水性侧基

(如 $-CO_2^-$ 、 $-NH_3^+$ 、 $-SH$ 、 $-OH$ 等) 的存在, 使它具有和水良好的相容性。乙醇则已知是明胶的沉淀剂, 醇和水对明胶的溶解性存在这一截然不同的性质, 表明明胶具有典型的亲水疏醇特性。这便是明胶膜可以用于醇/水体系分离的依据。

膜的平衡时间测定 结果(图 2)表明, 投入实际运转 3 h 后, 明胶膜的渗透通量 Q 和分离系数 α 都趋于一定值, 表明膜进入操作稳定状态。

膜平衡时间测定过程中, 明胶膜经历如下变化: 在明胶干膜与乙醇/水混合液接触之后, 混合液中的水分子首先优先溶入膜体并向膜体深处扩散, 明胶膜发生溶胀, 膜体内部结构因水分子的进入而变得疏松, 形成可供液体分子透过的许多“通道”。此时, 膜的通量较大, 但分离选择性较差。也就是说此时乙醇也以相当大的比例进入并通过膜体的“通道”。随着时间的延长, 当进入膜体的乙醇比例增大到足以使乙醇发挥其沉淀剂作用时, 膜的溶胀程度便因此而有所下降, 膜结构趋于紧密, “通道”变窄并减少, 膜的选择性因而得以提高, 而出现 Q 下降 α 提高倾向。如此反复调整至一定时间后即达到稳定操作状态, 此时明胶聚集态结构相对趋于稳定。

冷阱温度选择 冷阱温度过高, 会因渗透液冷凝不完全, 汽相侧真空度偏低, 还因沸点相对较低的乙醇比水优先挥发, 导致 α 偏高而 Q 偏低的假象。但冷阱温度又不宜过低, 过低不仅浪费液氮或干冰, 更重要的是会造成渗透液过早凝固而堵塞气路, 从而影响膜汽相侧的真空度。冷阱中各部位的温度不同, 本实验采取控制冷阱中某一固定点温度的方法来确定实验所需的冷阱温度。结果(图 3)表明, 冷阱中该点的温度控制在 -40°C 以下即可满足实验要求。

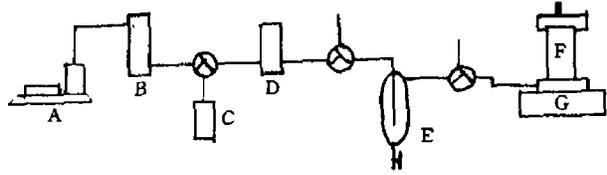


图 1 渗透汽化装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of pervaporation apparatus

- A. 真空泵, B. 脱水器, C、D. 真空计
- E. 冷阱, F. 渗透池, G. 磁力搅拌器

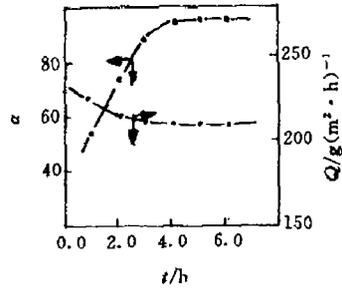


图 2 操作时间对分离系数 α 和渗透通量 Q 的影响

Fig. 2 Effects of operating time on α and Q

操作温度 25°C , 下游汽压 $2.7 \times 10^4 \text{ Pa}$, 冷阱温度 -40°C , 物料含 85% (重量) 乙醇, 膜厚 $35 \mu\text{m}$ 。

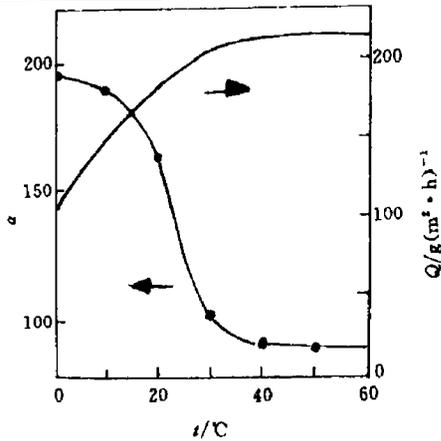


图3 冷阱温度对分离系数 α 和渗透通量 Q 的影响

Fig. 3 Effects of collection trap temp. on α and Q
操作温度 25 °C, 下游汽压 2.7×10^2 Pa,
物料含 85% (重量) 乙醇, 膜厚 35 μm

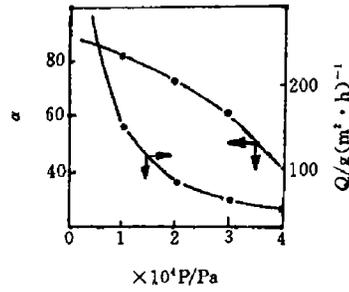


图4 下游汽压对分离系数 α 和渗透通量 Q 的影响
Fig. 4 Effects of downstream pres. on α and Q .

操作温度 25 °C, 冷阱温度 -40 °C, 物料含 85% (重量) 乙醇, 膜厚 35 μm

汽相侧压力的影响 渗透汽化过程包括液体在膜表面的溶解、透过膜的扩散和渗透液在汽相侧膜表面的脱溶解蒸发这样三个步骤。一般认为,这一过程的阻力主要来自膜内,即透过膜体的扩散是整个过程的控制步骤。膜汽相侧真空度的提高,不仅可使渗透液溶解蒸发的速度加快,更关键的是可使膜两侧压力差增大,提高液体在膜体内的扩散速度,所以 Q 随真空度的提高而提高(图4)。真空度提高还引起 α 上升,可能是由于汽相侧膜表面液体蒸发加快而使该表面处于较干燥的状态,导致此处膜结构较为紧密的缘故。

温度的影响 图5结果表明,在所研究的温度范围内,温度升高都导致分离速度与效率的同步提高。由于渗透液在膜汽相侧表面蒸发所需的汽化热主要由料液供给,因此存在着从料液通过膜的横截面到汽相侧的传热过程,即渗透汽化过程是传质与传热同步进行的过程。温度升高对于传质过程的溶解、扩散与蒸发三个步骤均有促进作用,致膜通量增大,这一点与其它渗透汽化膜的实验结果^[6-9]相一致。但温度升高也使 α 提高却有点特殊,可能与水分子在膜体内部移动的难易有关。水与明胶在常温常压下形成凝胶时,由明胶分子的复合胶团形成点阵结构,水分子则浸渍着该点阵^[10],藉着氢键等的作用,水分子被“束缚”在由高分子链形成的框架内,运动受到严重制约,作为渗透汽化过程控制步骤的扩散难以进行。随着温度升高,氢键作用力被削弱,水的自由度增大,扩散速度也增大。而温度升高对处于明胶内部的乙醇分子的状态没有实质性的影响,仅有正常的温度效应。温度升高对于醇、水两组分影响的明显差异导致分离效率的提高。这一特性对于明胶膜用于醇/水渗透汽化分离工业应用具有重要意义。

料液组成的影响 实验结果(图6)还表明,随着物料中乙醇含量的增加,膜的通量下降而分离系数提高。显然,乙醇含量提高会使膜溶胀程度下降,膜体因溶胀而形成的“通道”减少变小,必然导致这一结果。

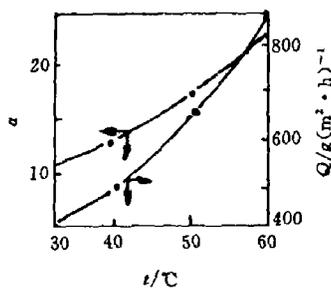


图5 操作温度对分离系数 α 和渗透通量 Q 的影响

Fig. 5 Effects of temp. on α and Q

下游汽压 0.7×10^5 Pa, 冷阱温度 -40°C , 物料含 85% (重量) 乙醇, 膜厚 $20 \mu\text{m}$

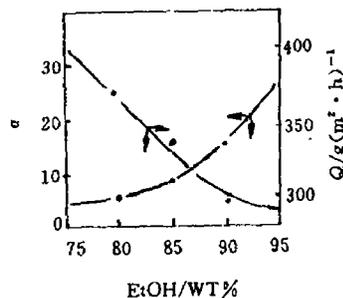


图6 物料中乙醇含量对分离系数 α 和渗透通量 Q 的影响

Fig. 6 Effects of feed conc. on α and Q

操作温度 25°C , 下游汽压 1.3×10^5 Pa, 冷阱温度 -40°C , 膜厚 $20 \mu\text{m}$

参 考 文 献

- 1 丁马太等. 明胶分离膜的制备. 厦门大学学报(自然科学版), 1992, 31: 500~502
- 2 (1) Tusel G F, Brueschke H E A. Use of pervaporation systems in the chemical industry. *Desalination*, 1985, 53: 327~338
(2) Brueschke H E A et al. Pervaporation membranes. Application in the chemical process industry. *ACS Symp. Ser.* 1985, 281 (Reverse Osmosis Ultrafiltr.): 467~478
(3) Brueschke H E A, Tusel G F. Economics of industrial pervaporation processes. *Membr. Membr. Processes*, [Proc. Eur.-Jpn. Congr. Membr. Membr. Processes] 1984, Edited by Drioli, E and Nakagaki, M, Plenum, New York, NY, 1986: 581~586
- 3 日本膜学会编. 膜分离プロセスの设计法. 真多书房, 1985. 19
- 4 Psaume R et al. Pervaporation; importance of concentration polarization in the extraction of trace organics from water. *J. Membr. Sci.*, 1988, 36: 373~384
- 5 Urugami T, Takigawa K. Permeation and separation characteristics of ethanol-water mixtures through chitosan derivative membranes by pervaporation and evapomeation. *Polym.*, 1990, 31: 668~672
- 6 石田雄等. エタノール-水混合物の分離に及ぼすキトサン膜の処理効果. 高分子论文集, 1986, 43: 449-451
- 7 Katz M G et al. Selective permeability of PVA membranes. I Heat-treated membranes. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1982, 27(1): 79~87
- 8 (1) Neel J. Fundamentals and general chemical engineering aspects of pervaporation. *Bakish Mater. Corp. Publ.* 1986, 1-86 (Proc. Int. Cont. Pervaporation Processes Chem. Ind., 1st, 1986). 10~40
(2) Neel J et al. Pervaporation; a new process to fractionate liquid mixtures. *Entropie*, 1987, 23(137~

138); 53~56

(3) Neel J. New technique of membrane fractionation: pervaporation. *Actual. Chim.*, 1988(4~5), 135~144

(4) Neel J. Francois R. Pervaporation, a new technique for the separation of liquid mixtures. Physicochemical basis of the process. *J. Chim. Phys. Phys-Chim. Biol.*, 1988, 85(2), 293~308

9 喜多英敏等. 非对称ポリイソド膜による水-エタノールのパーバレーション分離ヒエステル化反応への応用. 化学工学论文集, 1989, 15, 604~610

10 徐润等. 明胶的生产及应用技术. 北京: 中国食品出版社, 1988. 8

Studies on EtOH/H₂O Pervaporation Characteristics of Gelatin Membrane

Ding Matai Xia Haiping Ding Junqi Yang Jianling

(Dept. of Chem., Xiamen Univ.)

Chen Xiaoping

(Inst., Xiamen Fuda Photog. Mat. Co. Ltd.)

Abstract Gelatin membrane cross-linked was prepared by casting aqueous mixture of Cr₂(SO₄)₃ and gelatin onto a glass plate and then evaporating the water at room temperature. EtOH/H₂O pervaporation characteristics of gelatin membrane, such as effects of time, downstream pressure, temperature, and feed concentration on flux and separation coefficient, were studied. It has been found that separation coefficient is increasing and flux is decreasing along with the increasing of ethanol concentration in feed. But both the pervaporation rate and the selectivity increase as the temperature of system rises or the downstream pressure drops.

Key words Gelatin membrane, Pervaporation, Separation of ethanol/water mixture