

海藻酸钠渗透汽化分离膜的研究进展及展望

沈江南¹, 陈兵¹, 阮慧敏¹, 裘俊红¹, 高从^{1,2}

(1. 浙江工业大学化材学院, 浙江 杭州 310014; 2. 国家液体分离膜工程研究中心, 浙江 杭州 310012)

摘要:在简述海藻酸钠(Sodium alginate, NaAl 或 SA)结构和渗透汽化原理的基础上,综述了海藻酸钠为基材的渗透汽化膜在醇类脱水、有机溶剂脱水、乙酸脱水方面的应用,并分析了操作参数对渗透汽化过程的影响,对其今后的发展方向进行了评述。

关键词:海藻酸钠;渗透汽化;膜;共混;接枝;杂化

中图分类号:TQ028

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2008)12-0019-06

Advances in pervaporation membrane of sodium alginate-based and its prospect

SHEN Jiang-nan¹, CHEN Bing¹, RUAN Hui-min¹, QIU Jun-hong¹, GAO Cong-jie²

(1. College of Chemical Engineering and Materials, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China;

2. National Engineering Research Center for Liquid Separation Membrane, Hangzhou 310012, China)

Abstract: On the basis of the introduction of the structure of sodium alginate (NaAlg) and pervaporation principle, the application of pervaporation membrane of NaAlg for solvents dehydration like ethanol, organic solvent and acetic acid and so on is reviewed, the effects of operational parameters on the pervaporation process are analyzed, and the future research and development of the NaAlg-based pervaporation membrane is forecasted.

Key words: sodium alginate; pervaporation; membrane; blend; graft; hybrid

渗透汽化过程是一种具有相变的膜渗透过程,膜的上游为液体,液体混合物经加热后,在常压下送入膜分离器与膜接触,在膜的下游侧用抽真空或载气吹扫的方法,使得渗透物组分在膜两侧的化学位梯度作用下透过膜,并在膜下游侧冷凝而除去。该法特别适合分离蒸馏法难以分离或不能分离的近沸点、恒沸点有机混合物溶液;对有机溶剂及混合物中微量水的脱除、废水中少量挥发性有机物的脱除及水溶液中高附加值组分的回收具有明显的技术和经济上的优势。除此之外,它还可以同化学反应耦合,将反应产物不断脱除,使反应转化率明显提高^[1-3]。

海藻酸钠是从褐藻类的海带或马尾藻中提取的一种多糖碳水化合物,是由 1,4-聚- β -D-甘露糖醛酸和 α -L-古罗糖醛酸组成的一种线性聚合物^[4]。由于它是一种阴离子聚电解质,含有大量的羟基和羧基,有很强的亲水性,在有机物渗透汽化脱水的过程中,具有很高的分离因子和渗透通量,但其机械强度不高,在水含量过高的体系中易溶解,所以纯海藻酸钠膜用于渗透汽化有一定的困难^[5],往往对海藻酸钠进行一定的改性,如共混、接枝、杂化等。

天然的聚糖类物质被广泛应用于渗透汽化膜分离的制备,海藻酸钠是一种水溶性的聚多糖,由于其具有良好的成膜性,而且易被某些醛类(如甲醛、戊醛)、酸类(如柠檬酸、马来酸)以及某些金属离子(如 Ca^{2+})交联形成稳定的膜,而被用于制备有机溶液脱水的渗透汽化膜。目前,NaAlg 及其改性膜在 PV 分离有机物混合物领域中的应用是一个研究热点,国外对其进行了大量的研究,Santoshkumar 等对海藻酸钠渗透汽化膜进行了总结^[6]。国内对这方面的报道不多,未见关于这方面的综述性文章。笔者曾对海藻酸钠/聚乙烯醇的共混渗透汽化膜进行了研究,并在平板渗透汽化膜-酯化反应耦合研究的基础上,进行了中空纤维渗透汽化复合膜的制备,用于各种醇类的脱水^[7]。本文基于近 20 年的相关文献资料,描述了 NaAlg 改性渗透汽化膜分离技术,重点讨论了 NaAlg 膜的分离性能及其影响因素,并提出了深入研究开发 NaAlg 分离膜的发展方向。

1 改性海藻酸钠渗透汽化膜的研究进展

膜分离技术的核心在于膜材料,按不同的应用

收稿日期:2008-08-07

基金项目:国家重点基础研究发展规划(“973”计划)资助项目(2003CB15706)

作者简介:沈江南(1976-),男,博士,副教授,主要从事膜材料与膜过程的研究,0571-88034718,jiangnan_shen@126.com。

领域,可以将渗透汽化高分子膜分为优先透水膜、优先透有机物膜和有机混合物分离膜。海藻酸钠基渗透汽化膜主要用于有机物脱水、水中微量有机物的脱除和有机物/有机物的分离,但是单一的海藻酸钠无法用于制备高性能的渗透汽化膜,常需要引入一些措施对海藻酸钠进行改性,如交联、共混、接枝、杂化等。

1.1 纯海藻酸钠交联膜

海藻酸钠是一种水溶性的天然聚多糖,需要对其进行交联改性才能获得单一海藻酸钠的良好渗透汽化性能。常用的交联剂有戊二醛、金属离子、1,2-环己二胺等。Huang 等^[8]以金属离子为交联剂制备了海藻酸钠均质膜,用于异丙醇脱水,比较了不同金属离子交联的渗透汽化膜的分离性能,结果发现以 Ca^{2+} 为交联剂的渗透汽化膜具有最高的渗透通量和分离因子。Yeom 等^[9]以戊二醛为交联剂制备了海藻酸钠渗透汽化膜,用于乙醇脱水,戊二醛交联海藻酸钠的结构如图 1 所示。对于 70%~90% 的乙醇/水混合物体系,操作温度在 40~80℃ 时,该膜的渗透通量和分离因子变化幅度分别为 60~1 000 $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 和 450~2 600。

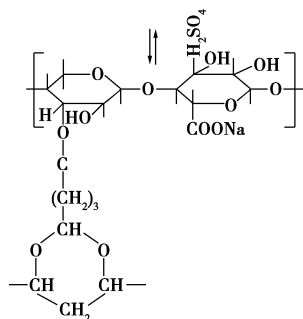


图 1 戊二醛交联海藻酸钠结构图

1.2 共混膜

Kalyani 等^[10]用海藻酸钠和羟乙基纤维素为材料,以磷酸为交联剂得到复合膜,用于分离叔丁醇/水混合物,并提出了更高的渗透压力将导致渗透通量和选择性下降的理论,对叔丁醇/水共沸物的渗透

通量达到 0.2 $\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,选择性为 323.7。Kim 等^[11]用海藻酸钠聚阴离子和壳聚糖聚阳离子共混制备了聚离子络合物复合膜,该膜对甲基叔丁基醚/甲醇混合物分离呈现优良的分性能。Kanti 等^[12]也以海藻酸钠和脱乙酰度为 84% 的壳聚糖为材料制备了共混膜,用于质量分数为 95% 的乙醇脱水,膜的渗透通量和分离因子分别为 0.22 $\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 、436。Toti 等^[13]以聚乙烯醇、聚乙二醇改性具有不同黏度梯度的海藻酸钠得到渗透汽化膜,结果发现与高黏度的海藻酸钠渗透汽化膜相比,低黏度的膜具有更好的分离性能,对于含 5% 聚乙烯醇(PVA)的海藻酸钠共混膜对异丙醇/水混合物的分离具有很高的分离因子,达到 3 591。同时,他们还制备了聚丙烯酰胺接枝瓜尔豆胶聚合物,将得到的聚合物与海藻酸钠共混得到渗透汽化膜,用于异丙醇脱水,结果发现膜的通量并不随共混物中接枝聚合物含量的增加而增加^[14]。国内的 Yang 等^[15]制备了海藻酸钠/纤维素共混渗透汽化膜,并用 Ca^{2+} 进行了交联以抑制溶胀,当交联剂 CaCl_2 质量分数为 5% 时,共混膜的机械强度比纯海藻酸钠膜高 12 倍,而且具有更好的渗透汽化性能。

笔者课题组^[16]也采用海藻酸钠和聚乙烯醇共混制备了中空纤维渗透汽化膜,从中空纤维渗透汽化膜的电镜照片看,共混膜的复合层厚度为 1.8 μm ,用该膜对甲醇、乙醇、异丙醇、正丁醇、叔丁醇等醇类进行了脱水实验研究,结果发现,随着料液组成中醇含量的不断增加,膜的总通量不断减小。当料液中醇质量分数为 90% 时,在相同操作条件下,膜的总通量依次为:甲醇 > 正丁醇 > 异丙醇 > 叔丁醇 > 乙醇。在甲醇、异丙醇、叔丁醇的脱水实验中,渗透液中的水含量随着料液中醇含量的增加而下降。在乙醇渗透汽化脱水实验中,透过液中水含量先增加后减小。与其他醇脱水的渗透汽化过程相比,在正丁醇渗透汽化脱水实验中有一个反常现象,即随料液组成中正丁醇的含量不断增高,透过液中水的含量不断升高。

(上接第 18 页)

- [22] Eguchi K, Watabe M, Ogata S, *et al.* Reversible sorption of nitrogen oxides in Mn-Zr oxide[J]. *J Catal*, 1996, 158: 420-426.
- [23] Li W B, Yang R T. Selective adsorption of NO_x from hot combustion gases by Ce-Doped CuO/TiO_2 [J]. *Energy & Fuels*, 1997, 11: 428-432.
- [24] Machida M, Uto M, Kurogi D, *et al.* MnO_x - CeO_2 binary oxides for catalytic NO_x sorption at low temperatures: Sorptive removal of NO_x

[J]. *Chem Mater*, 2000, 12: 3158-3164.

- [25] Kloese W, Rincón S. Adsorption and reaction of NO on activated carbon in the presence of oxygen and water vapour[J]. *Fuel*, 2007, 86: 203-209.
- [26] 薛全民,张永春,宋伟杰. 钴离子改性的 Y 型分子筛对低浓度 NO 吸附性能的研究[J]. *离子交换与吸附*, 2004, 20(3): 254-259.
- [27] 张永春,薛全民,谭大志. 钴离子改性的 ZSM-5 对低浓度 NO 吸附性能研究[J]. *大连理工大学学报*, 2005, 45(4): 487-491. ■

共混对于海藻酸钠渗透汽化膜改性是一种非常方便的方法,但据文献报道的共混膜虽然具有较大的通量,但其分离因子方面的相对低下限制了其大规模的工业化应用,如何提高共混渗透汽化膜的分离因子是今后发展的一个重要方向。

1.3 接枝膜

kurkuri等^[17-18]以过硫酸钾为引发剂,制备了具有不同接枝率的海藻酸钠接枝丙烯酰胺(AAm)渗透汽化膜,用于分离1,4-二氧六环/水混合物,结果发现随着接枝率的增加,膜的渗透通量增加,而分离因子有所下降。同时他们将所制备的膜用于分离质量分数为10%~80%的四氢呋喃混合物,对接枝率为93%的渗透汽化膜,其选择性范围为216~591,最大渗透通量为677 g/(m²·h)。Ebru等^[19]采用紫外照射接枝聚合制备了海藻酸钠-g-N-乙烯吡咯烷酮(NMP)聚合物,用该接枝共聚物制备的渗透汽化膜进行二甲基甲酰胺(DMF)溶液脱水,该膜的最大渗透通量达到2.05 kg/(m²·h),最大分离因子为15.8。

虽然接枝改性聚合物膜具有长久的改性效果,但进行接枝聚合的设备较复杂,费用较高,不能大规模运用。

1.4 杂化膜

无机膜用于有机物体系的分离是当前膜领域研究的热点之一,研究工作主要集中在NaX和NaY型分子筛膜上。膜表现出很好的性能,但无机膜的制备成本高,目前大规模应用还存在困难。有机-无机杂化膜在有机基体中引入无机组分,可增强膜的机械强度,提高膜的热稳定性,改善和修饰膜的孔结构和分布,提高膜的耐溶剂性,调整亲-疏水平衡,控制膜溶胀,提高膜的选择性和渗透性。这种杂化膜材料具有良好的物化稳定性,呈现出较高的分离性能,且具有较好的成膜性,已成为高分子材料科学和膜材料制备等领域的研究热点。笔者^[20]也曾就苯/环己烷、环己烷/环己烯体系的渗透汽化进行分析,开展了氯化银/聚甲基丙烯酸甲酯的有机-无机杂化渗透汽化膜的初步研究工作。结果显示,环己烷、环己烯在氯化银/聚甲基丙烯酸甲酯无机-有机杂化膜中具有良好的吸附选择性,与纯聚甲基丙烯酸甲酯膜相比,环己烯在杂化膜中的溶胀吸附性能显著提高,而环己烷的溶胀吸附性能却相差不大。

Kariduraganavar等^[21]用海藻酸钠/NaY型分子筛制得杂化渗透汽化膜,当杂化膜中含有30% NaY型分子筛时,对30℃下质量分数为95%的异丙醇/水

混合物进行分离,渗透通量达到145.9 g/(m²·h),分离因子为614.33,该膜的渗透活化能在4.06~33.07 kJ/mol。Teli等^[22]采用海藻酸钠和硅钨酸制备得到杂化复合膜,利用其对含有10%~25%水的醋酸溶液进行脱水处理,分离因子最高达到22491。Bhat等^[23-25]以戊二醛为交联剂制备了海藻酸钠/SBA-15和海藻酸钠/Fe-SBA-15渗透汽化膜,在30℃时,用于分离异丙醇/水、1,4-二氧六环/水混合物,对于90%的异丙醇溶液,上述2种膜的通量分别为108、175 g/(m²·h),其分离因子都达到∞。而对于质量分数为90%的1,4-二氧六环溶液,其渗透通量有一定幅度的增大,而其分离因子也达到∞。同时,他们也采用戊二醛为交联剂,将质量分数为5%和10%的蒙脱土钠(Na⁺ MMT)纳入海藻酸钠基质中,用于制备分离异丙醇、四氢呋喃、1,4-二氧六环与水的混合物的渗透汽化膜,对于上述3种混合物,该膜的渗透通量与海藻酸钠/SBA-15和海藻酸钠/Fe-SBA-15渗透汽化膜相比有所下降,但其分离因子仍达到∞。从海藻酸钠基杂化膜的渗透汽化实验结果分析,有机-无机杂化渗透汽化膜具有工业化应用前景,若能制备有机-无机杂化中空纤维复合膜,在实验室结果的基础上,进行探索渗透汽化膜组件的制备方法,必将在有机物脱水、水中微量有机物的脱除以及有机物/有机物体系的分离方面实现工业化应用。

2 影响海藻酸钠渗透汽化膜分离的因素

2.1 料液浓度^[26]

由于膜表面是亲水性致密层,随着料液中的水含量逐渐减少,膜的溶胀度减小,膜的致密层的分子链段被醇类有机物分子排斥,使得膜表面致密层更加致密,导致膜的总通量减小;而料液中水含量的减小对有机物通量的影响可从以下两方面分析:一方面料液中水含量的减小将导致易溶于水的有机物通量减小;另一方面膜表面阻力层单位体积内有机物分子数量增加,导致有机物通量增加。

2.2 膜厚度^[27]

一般来说,渗透汽化过程的扩散是速率控制步骤,膜厚度的增加将使扩散速率降低,从而导致膜的渗透通量随着膜厚度的增加而减小,而膜的选择性将增大。在渗透汽化过程中,膜上游的海藻酸钠分离层由于吸附了料液分子而发生溶胀和塑化,使得料液无阻碍地通过。相反,膜下游的分离层由于渗透侧持续的真空状态而是干的,这导致形成阻力层,它将只允许一部分组分通过。由此可见,干层膜

的厚度将随着整膜厚度的增加而增加,从而改善了膜的选择性。

2.3 温度^[28]

温度是影响渗透汽化性能的一个重要参数。随着料液温度升高,膜两侧的蒸汽压差增大,渗透汽化的推动力增大;与此同时,膜材料中的高分子有机物随着温度的升高,其链段的运动加剧,自由体积增加,渗透吸收增加,上述因素的综合作用导致了膜的总渗透通量增大。

2.4 渗透侧真空度^[12]

渗透侧真空度也是膜分离性能的影响因素之一。按照“溶解-扩散”机理,渗透汽化过程可分为 3 个步骤:①待分离组分在膜表面的选择性吸附;②优先吸附组分在膜内的扩散;③渗透组分在膜下游的脱附。高真空条件下,扩散的水分子会受到一个较大的推动力,使其解吸速率提高。此外,低真空条件使动力减小,从而导致分子在膜基质的脱附速率减慢。在这种情况下膜的选择性由料液中两组分的蒸汽压力决定。对于分离 1,4-二氧六环/水体系来

说,1,4-二氧六环与水相比有较高的蒸汽压力,因此渗透侧真空度的增加降低了水的渗透。

2.5 交联剂^[29]

由于亲水性膜材料制备的渗透汽化膜长时间浸泡在有机溶剂的水溶液中,会发生过度溶胀,甚至被溶解。通常需要对其进行交联,经过交联的聚合物膜的选择性得到了改善,但是渗透通量却降低了,这是因为随着膜中交联点密度的增加,料液组分对膜的溶解性以及膜的聚合物链的活动性降低,导致聚合物链间自由体积减小。笔者^[7]曾对不同交联剂交联的渗透汽化膜的分离性能进行了研究,发现选用戊二醛作交联剂时,膜的渗透通量最小,分离因子最大;选用马来酸酐和柠檬酸作为交联剂时,两者交联的膜通量差异不大,而马来酸酐交联的膜的分离因子要大,具体原因还不明确。另外,在相同的交联时间内,交联试剂的含量越大,渗透通量越小,而选择性增加,这是由于交联程度增大,使得膜更致密而导致的。表 1 列出了部分海藻酸钠渗透汽化膜的分离性能。

表 1 海藻酸钠基膜的渗透汽化性能

膜材料	原料	原料质量分数/%	温度/℃	流量/kg·(m ² ·h) ⁻¹	α	参考文献
SA/HEC	叔丁醇/H ₂ O	88.0	30	0.200	3237	[10]
SA/CA	乙醇/H ₂ O	95.4	30	0.220	2150	[30]
SA/NaY	异丙醇/H ₂ O	95.0	30	0.145	614.3	[21]
SA/硅钨酸	乙酸/H ₂ O	90.0	30	0.192	∞	[22]
(MCM-41)-filled NaAlg	异丙醇/H ₂ O	90.0	30	0.106	29991	[23]
SA/AlPO ₄ -5	四氢呋喃(THF)/H ₂ O	93.3	30	0.055	19879	[25]
SA/CS	甲基叔丁基醚(MTBE)/MeOH	75.0/25.0	40	0.250	∞	[11]
SA/PVA/silicalite-1	异丙醇/H ₂ O	90.0	30	0.039	11241	[31]
SA/HEC-g-AAm	乙酸/H ₂ O	90.0	30	0.058	27.9	[32]
SA/PAM-g-瓜尔胶	异丙醇/H ₂ O	90.0	30	4.300	891	[33]
SA/Al-MCM-41	乙醇/H ₂ O	90.0	30	0.113	4991	[34]
SA-g-NVP	四氢呋喃/H ₂ O	80.0	40	2.046	15.4	[35]
SA/矽酸镁铝	异丙醇/H ₂ O	90.0	30	0.056	17991	[36]
SA/PHEMA	四氢呋喃/H ₂ O	95.0	30	0.168	857	[37]
SA/PVP	二甲基甲酰胺(DMF)/H ₂ O	20.0	40	0.672	30.32	[38]
K-LTL 分子筛/NaAlg	二 ■ 烷/H ₂ O	90.0	30	0.146	8991	[24]

注:AAm 为丙烯酰胺,HEC 为羟乙基纤维素,GA 为戊二醛,SA 为海藻酸钠,Na⁺ MMT 为蒙脱土钠,AlPO₄-5 为磷酸铝类化合物,PAM 为聚丙烯酰胺,PVA 为聚乙烯醇,GG 为瓜尔胶。

3 结语

综上所述,对于海藻酸钠渗透汽化膜材料,人们

对其进行了很多研究工作。但目前所制备的海藻酸钠渗透汽化膜的厚度在 10 ~ 50 μm ,因此该膜的传质速率很低,对于工业化应用而言,可以通过浇铸海藻酸钠铸膜液在聚丙烯多孔基质上形成厚约 2 μm

的选择层得到薄的复合膜,以提高渗透汽化膜的渗透通量。此外,虽然在实验室的研究工作中,海藻酸钠渗透汽化膜呈现良好的分离性能,但与壳聚糖相似,其机械强度有所欠缺,将海藻酸钠与沸石膜共混,为改善海藻酸钠渗透汽化膜性能提供了可能。而且以聚砜等中空纤维超滤膜为支撑膜,开发新型的海藻酸钠基有机-无机杂化中空纤维渗透汽化膜将为海藻酸钠渗透汽化膜脱水(异丙醇、1,4-二氧六环、乙醇、醋酸、乙腈)的工业化应用提供可能。不仅如此,由于海藻酸钠本身的极性,海藻酸钠有望用于分离极性/非极性体系,如甲醇/甲基叔丁基醚。

海藻酸钠是一种环境友好材料,有着丰富的来源,深入开展海藻酸钠膜制备技术和制备新材料,如交联工艺,有机-无机杂化膜的开发,是海藻酸钠膜研究的主要方向。虽然海藻酸钠膜用于有机/有机体系的分离还不多,但具有一定的发展潜力,深入开展这方面的研究将具有十分重要的意义。

参考文献

- [1] Feng X, Huang R Y M. Liquid separation by membrane pervaporation: A review[J]. *Ind Eng Chem Res*, 1997, 36: 1048 - 1066.
- [2] Veerapur R S, Gudasi K B, Sairam M, *et al.* Novel sodium alginate composite membranes prepared by incorporating cobalt(III) complex particles used in pervaporation separation of water-acetic acid mixtures at different temperatures[J]. *J Mater Sci*, 2007, 42: 4406 - 4417.
- [3] Shen J N, Wu L G, Gao C J. Pervaporation separation of water/isopropanol mixtures through crosslinked carboxymethyl chitosan/polysulfone hollow-fiber composite membranes[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2007, 103: 1959 - 1965.
- [4] Haug A, Larean B, Smolder O. A study of construction of alginate acid by partial acid hydrolysis[J]. *Acta Chem Scand*, 1966, 20: 183 - 190.
- [5] Moe S T, Draget K I, Break G S, *et al.* Food polysaccharides and their application[M]. New York: Marcel Dekker, 1995: 245.
- [6] Bhat S D, Aminabhavi T M. Pervaporation separation using sodium alginate and its modified membranes: A review[J]. *Separation and Purification Reviews*, 2007, 36: 203 - 229.
- [7] Dong Y Q, Zhang L, Shen J N, *et al.* Preparation of poly(vinyl alcohol)-sodium alginate hollow-fiber composite membranes and pervaporation dehydration characterization of aqueous alcohol mixtures[J]. *Desalination*, 2006, 193: 202 - 210.
- [8] Huang R Y M, Pal R, Moon G Y. Characteristics of sodium alginate membranes for the pervaporation dehydration of ethanol-water and isopropanol-water mixtures[J]. *J Membr Sci*, 1999, 160: 101 - 113.
- [9] Yeom C K, Lee K H. Characterization of permeation behaviors of ethanol-water mixtures through sodium alginate membrane with cross-linking gradient during pervaporation separation[J]. *J Appl Polym Sci*, 1998, 69: 1607 - 1619.
- [10] Kalyani S, Smitha B, Sridhar S, *et al.* Blend membranes of sodium alginate and hydroxyethylcellulose for pervaporation-based enrichment of *t*-butyl alcohol carbohydrate[J]. *Polymer*, 2006, 46: 425 - 432.
- [11] Kim S G, Kim Y, Lim G T, *et al.* Polyion complex composite membranes for the separation of methyl *t*-butyl ether/methanol mixtures: Separation behaviors of these membranes[J]. *J Appl Polym Sci*, 2002, 85: 1832 - 1842.
- [12] Kanti P, Srigoiri K, Madhuri J, *et al.* Dehydration of ethanol through blend membranes of chitosan and sodium alginate by pervaporation[J]. *Separation and Purification Technology*, 2004, 40: 259 - 266.
- [13] Toti U S, Kariduraganavar M Y, Soppimath K S, *et al.* Sorption, diffusion and pervaporation separation of water-acetic acid mixtures through the blend membranes of sodium alginate and guar gum grafted-polyacrylamide[J]. *J Appl Polym Sci*, 2002, 83: 259 - 272.
- [14] Toti U S, Aminabhavi T M. Synthesis and characterization of polyacrylamide grafted sodium alginate membranes for pervaporation separation of water-isopropanol mixtures[J]. *J Appl Polym Sci*, 2004, 92: 2030 - 2037.
- [15] Yang Guang, Zhang Lina, Peng Tao, *et al.* Effects of Ca²⁺ bridge cross-linking on structure and pervaporation of cellulose/alginate blend membranes[J]. *Journal of Membrane Science*, 2000, 175: 53 - 60.
- [16] 宋明宇, 沈江南, 陈欢林. 聚乙烯醇-海藻酸钠共混中空纤维复合膜用于异丙醇脱水[J]. *石油化工*, 2004, 33(3): 216 - 219.
- [17] Kurkuri M D, Kumbar S G, Aminabhavi T M. Pervaporation separation of water and dioxane mixtures with sodium alginate-g-polyacrylamide copolymeric membranes[J]. *J Appl Polym Sci*, 2003, 89: 300 - 305.
- [18] Kurkuri M D, Kumbar S G, Aminabhavi T M. Synthesis and characterization of polyacrylamide-grafted sodium alginate copolymeric membranes and their use in pervaporation separation of water and tetrahydrofuran mixtures[J]. *J Appl Polym Sci*, 2002, 86: 272 - 281.
- [19] Ebru K S, Oya S. Separation characteristics of dimethylformamide/water mixtures using sodium alginate-g-N-vinyl-2-pyrrolidone membranes by pervaporation method[J]. *Chemical Engineering and Processing*, 2008, 47: 633 - 641.
- [20] Shen Jiangnan, Zheng Xincun, Ruan Huimin, *et al.* Preparation inorganic-organic hybrid membranes and its sorption performance of cyclohexane/cyclohexene[J]. *Journal of Membrane Science*, 2007, 304: 118 - 124.
- [21] Karidurgannavar M Y, Kittur A A, Kulkarni S S, *et al.* Development of novel pervaporation membranes for the separation of water-isopropanol mixtures using sodium alginate and NaY zeolite[J]. *J Membr Sci*, 2004, 238: 165 - 175.
- [22] Teli S B, Gokavi G S, Sairam M, *et al.* Highly water selective silicotungstic acid (H₄SiW₁₂O₄₀) incorporated novel sodium alginate hybrid composite membranes for pervaporation dehydration of acetic acid[J]. *Sep Purif Technol*, 2007, 54: 178 - 186.
- [23] Bhat S D, Naidu B V K, Shanbhag G V, *et al.* Mesoporous molecular sieve (MCM-41)-filled sodium alginate hybrid nanocomposite membranes for pervaporation separation of water-isopropanol mixtures[J]. *Sep Purif Technol*, 2006, 49: 56 - 63.
- [24] Bhat S D, Aminabhavi T M. Novel sodium alginate composite membranes incorporated with SBA-15 molecular sieves for the pervaporation dehydration of aqueous mixtures of isopropanol and 1,4-dioxane at 30°C[J]. *Micropor Mesopor Mater*, 2006, 91: 206 - 204.

- [25] Bhat S D, Aminabhavi T M. Novel sodium alginate-Na⁺ MMT hybrid composite membranes for pervaporation dehydration of isopropanol 1,4-dioxane and tetrahydrofuran[J]. Sep Purif Technol, 2006, 51: 85 - 94.
- [26] Bhat S D, Mallikarjuna N N, Aminabhavi T M. Microporous aluminophosphate (AlPO₄-5) molecular sieve-loaded novel sodium alginate composite membranes for pervaporation dehydration of aqueous-organic mixtures near their azeotropic compositions[J]. J Membr Sci, 2006, 282: 473 - 483.
- [27] Naidu B V K, Bhat S D, Sairam M, et al. Comparison of the pervaporation separation of a water-acetonitrile mixture with zeolite-filled sodium alginate and poly(vinyl alcohol)-polyaniline semi-interpenetrating polymer network membranes[J]. J Appl Polym Sci, 2005, 96: 1968 - 1978.
- [28] Huang R Y M, Pal R, Moon G Y. Pervaporation dehydration of aqueous ethanol and isopropanol mixtures through alginate/chitosan two ply composite membranes supported by poly(vinylidene fluoride) porous membrane[J]. J Membr Sci, 2000, 167: 275 - 289.
- [29] Morris E R, Rees D A, Boyd D T. Chiroptical and stoichiometric evidence of a specific, primary dimerisation process in alginate gelation[J]. Carbohydrate Res, 1978, 66: 145 - 154.
- [30] Toti U S, Aminabhavi T M. Different viscosity grade sodium alginate and modified sodium alginate membranes in pervaporation separation of water + acetic acid and water + isopropanol mixtures[J]. J Membr Sci, 2004, 228: 199 - 208.
- [31] Moon G Y, Pal R, Huang, R Y M. Novel two ply composite membranes of chitosan and sodium alginate for the pervaporation dehydration of isopropanol and ethanol[J]. J Membr Sci, 1999, 156: 17 - 27.
- [32] Adoor S G, Prathab B, Manjeshwar L S, et al. Mixed matrix membranes of sodium alginate and poly(vinyl alcohol) for pervaporation dehydration of isopropanol at different temperatures[J]. Polymer, 2007, 48: 5417 - 5430.
- [33] Krishna Rao K S V, Naidu B V K, Subha M C S, et al. Novel carbohydrate polymeric blend membranes in pervaporation dehydration of acetic acid[J]. Carbohydrate Polymers, 2006, 66: 345 - 351.
- [34] Toti U S, Aminabhavi T M. Pervaporation separation of water-isopropyl alcohol mixtures with blend membranes of sodium alginate and poly(acrylamide)-grafted guar gum[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2002, 85: 2014 - 2024.
- [35] Patil M B, Veerapur R S, Patil S A, et al. Preparation and characterization of filled matrix membranes of sodium alginate incorporated with aluminum-containing mesoporous silica for pervaporation dehydration of alcohols[J]. Separation and Purification Technology, 2007, 54: 34 - 43.
- [36] Gazi U, Fen E F, Kimya B. Separation characteristics of dimethylformamide/water mixtures using sodium alginate-g-N-vinyl-2-pyrrolidone membranes by pervaporation method[J]. Chemical Engineering and Processing, 2008, 47: 633 - 641.
- [37] Veerapur R S, Gudasi K B, Aminabhavi T M. Sodium alginate-magnesium aluminum silicate mixed matrix membranes for pervaporation separation of water-isopropanol mixtures[J]. Separation and Purification Technology, 2008, 59: 221 - 230.
- [38] Veerapur R S, Gudasi K B, Patil M B, et al. Sodium alginate-poly(hydroxyethylmethacrylate) interpenetrating polymeric network membranes for the pervaporation dehydration of ethanol and tetrahydrofuran[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 101: 3324 - 3329.
- [39] Ebru K S, Gulsen A, Pinar C, Oya S. Sorption, diffusion, and pervaporation characteristics of dimethylformamide/water mixtures using sodium alginate/polyvinyl pyrrolidone blend membranes[J]. Vacuum, 2008, 82: 579 - 587. ■

林德 (Linde) 加快中国东部地区产业园气体供应之步伐

江苏常州—气体和工程公司—林德 (Linde) 日前正式启动其位于中国东部江苏省的又一工业中心的发展计划, 开发其新的气体生产和供应基础设施建设。这项新的发展项目是林德正在进行的以江苏省工业中心为对象的气体供应投资计划的一部分。

林德气体 (常州) 有限公司—林德全资子公司的奠基仪式, 标志着其在常州高新区 (CND) 1 500 万欧元 (1.5 亿元人民币) 的气体基础设施发展的全面启动。在项目进行期间, 林德公司将建立一个产能 15 000 m³/h 的制氮器。工程竣工后, 新工厂将通过长达 20 km 的供应管道网络为常州高新区的多家公司提供工业气体。林德迄今为止已经与常州高新区超过 10 家的客户签订气体供应合约, 预计将在 2009 年的第三季度开始供应气体。

林德位于常州高新区的气体基建生产与供应一体化概念将保证为客户提供兼具可靠性和稳定性的高质量供应服务, 同时保证成本效益和能源的回报。随着生产和供应的集中管理, 林德将能够通过预测客户的用量, 以便更好地优化资源, 确保始终如一的供应并降低能源消耗。林德前瞻性的基础设施解决方案保证了其管道连接网络有机的延伸, 并更好地响应高新区的扩张或客户的运作所带来的上升需求。

林德大中华区总裁方世文表示: “林德是江苏省工业扩

张和成长的长期伙伴, 并已经在主要的工业中心建立了许多气体供应项目; 包括苏州高新区、苏州工业园、南京经济技术开发区、无锡高新区和张家港化学工业区。我们在常州高新区的参与为林德提供了另外一个机会实现其高质量、可靠和高效服务的保证, 以满足常州工业不断上升的需求”。

2008 年, 林德还增加投资 1 500 万欧元 (1.5 亿元人民币), 以进一步扩大其在毗邻的苏州高新区 (SND) 和苏州工业园 (SIP) 现有的气体供应项目, 以满足这 2 个工业中心工业气体的上升需求。

在苏州高新区 (SND), 林德气体 (苏州) 有限公司—林德的全资子公司, 启动了一项投资达 1 300 万欧元 (1.3 亿元人民币) 的扩建工程以服务工业园新的客户, 并满足生产需求不断增长的现有客户。至 2009 年末, 一个 15 000 m³/h 的制氮器将扩充现有的 10 000 m³ 的制氮器, 而林德现有的管道网络也将从 10 km 延长至总长 20 km。

而在苏州工业园 (SIP), 林德已投资 200 万欧元 (2 000 万元人民币), 用于扩建即将于 2010 年落成的 10 km 全新管道网络, 以满足新客户的需求。当前, 林德正以 23 000 m³/h 的制氮产能和长达 40 km 的管道网络, 为苏州工业园的 40 多家客户提供气体产品。

迄今为止, 林德已经为江苏省各工业中心的气体供应项目注入 7 000 万欧元 (7 亿元人民币) 的投资。(盛晋江)