

张静. PDMS 渗透汽化膜分离水中有机物的研究进展[J]. 净水技术, 2022, 41(1):14-22.

ZHANG J. Research progress of PDMS pervaporation membranes for organics removal in aqueous solution [J]. Water Purification Technology, 2022, 41(1): 14-22.



扫我试试?

PDMS 渗透汽化膜分离水中有机物的研究进展

张 静

(上海电气集团股份有限公司中央研究院, 上海 200000)

摘 要 渗透汽化(PV)膜分离技术是一种新型膜分离技术,适用于分离恒沸点混合物、近沸点溶液、热敏感性混合物、有机-有机混合物以及水溶液中少量有机物。PV 分离水溶液中有机物的工业应用还处于初步阶段,文中从硅橡胶渗透汽化优先透有机物膜的制备条件、工艺应用参数及膜寿命等方面进行综述。膜生产放大和膜寿命是影响该技术推广的重要因素,可以从膜制备和应用工艺方面进行改进。

关键词 渗透汽化(PV)膜 聚二甲基硅氧烷(PDMS) 制备条件 工艺参数 膜稳定性

中图分类号: X703;TQ028.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-0177(2022)01-0014-09

DOI: 10.15890/j.cnki.jsjs.2022.01.003

Research Progress of PDMS Pervaporation Membranes for Organics Removal in Aqueous Solution

ZHANG Jing

(Shanghai Electric Group Central Academy, Shanghai 200000, China)

Abstract Pervaporation(PV) has been regarded as a promising separation technology in separating azeotropic mixtures, solutions with similar boiling points, thermally sensitive compounds, organic-organic mixtures as well as dilute organics removal in aqueous solution. Industrial application of pervaporation for organics removal in aqueous solution is not widely spread. The preparation condition, process parameters, service life of rubber pervaporation membranes for organics removal in aqueous solution is summarized in this paper. It is considered that the scale-up of membrane fabrication and membrane stability are the important factors affecting the popularization of this technology, and membrane preparation and application process should be improved.

Keywords pervaporation(PV) membrane PDMS preparation condition process parameter membrane stability

渗透汽化(PV)膜分离技术是一种新型膜分离技术,其在分离普通精馏难于分离或不能分离的近沸点恒沸点混合物、有机溶剂、混合溶剂中的微量水,以及废水中少量有机污染物等,具有经济上和技术上的明显优势^[1]。PV 脱除有机溶剂中微量水的研究开展最多、最成熟,工业化应用案例主要为醇类、酮类、醚类及四氢呋喃脱水,主要两大供应商为江苏九天高科和山东蓝景,其中,九天高

科商业化案例多达 150 例。然而,目前对于 PV 分离水溶液中少量有机化合物的研究还较少,其工业应用还处于初步阶段。PV 技术分离水溶液中的有机物主要应用于污染控制和溶剂回收两方面。PV 用于污染控制的成本变化非常大,主要取决于欲分离的有机物性质和需要达到的分离程度。如果原液中有有机物浓度足够高,则可实现回收再利用,这样经济上更有吸引力;如果膜对欲分离的有机物选择性更佳,PV 将会广泛地用于有机物回收^[2]。相比分离有机溶剂中的水,PV 分离水中的有机物所接触的原液成分更加复杂,因此,需要 PV 膜具有更优的适应性。PV 分离水中有机物

[收稿日期] 2021-02-26

[作者简介] 张静(1989—),女,工程师,研究方向为废水处理及其资源化,E-mail:zhangjing9@shanghai-electric.com。

所用的膜为优先透有机物膜,目前研究所用的膜材料有含硅类聚合物材料[如聚二甲基硅氧烷(PDMS)、聚三甲基硅丙炔]、含氟高聚物(如聚四氟乙烯、聚偏氟乙烯)、聚取代炔烃、其他高分子聚合物(如嵌段聚醚聚酰胺膜、甲基丙烯酸酯-苯乙烯共聚物)^[3]。PDMS 渗透汽化膜不仅疏水亲有机物,而且具有优良弹性、化学稳定性、耐热耐寒性,可广泛应用于醇类、醚类、酯类、酚类、酮类、卤代烃类、芳香族烃类等有机物的渗透汽化分离,是目前研究最多的 PV 透有机物膜之一。PDMS 渗透汽化膜分离因子受聚合初始原料、刮膜方法、交联程度、活性层厚度、多孔支撑层以及测试条件影响。本文以 PDMS 渗透汽化膜为研究对象,从制膜条件、工艺参数、膜寿命、膜材料放大生产等方面进行综述。

1 基本原理与性能评价指标

1.1 基本原理

PV 技术基于水溶液中有机物和水在膜内的溶解扩散速率的差异,以膜两侧料液各组分的蒸气分压差为传质驱动力,实现对水溶液中有机物的分离。其具体操作过程:水溶液与 PV 膜活性层的一侧(原液侧)接触,活性层的另一侧(渗透侧)通过保持真空或吹扫状态,实现水溶液中的有机组分在膜内溶解、扩散、脱附和收集,原理如图 1 所示。

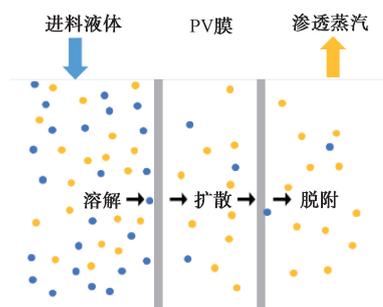


图 1 PV 膜原理图

Fig. 1 Schematic Diagram of Pervaporation Membrane Mechanism

1.2 性能评价指标

渗透通量和分离因子是表征 PV 性能的主要指标^[4]。渗透通量是指单位时间内通过单位膜面积的有机物的质量。分离因子、富集因子则表示有机物相对于水的分离程度。通常,渗透通量和分离因子越大,渗透汽化分离性能越好,但很多情况下,渗透通量大时,分离因子反而小^[5]。实际应用中膜材

料寿命也是关键指标,膜寿命决定了 PV 技术的经济性。

2 膜材料

PDMS 渗透汽化膜按结构可以分为均质膜和复合膜。PDMS 膜很难以自支撑的形式被使用,主要是太薄的 PDMS 分离层的强度很低,因此,商业膜都是将 PDMS 分离层做到多孔支撑板层上面形成复合结构的复合膜。典型的复合膜为“PDMS 功能层+高分子多孔支撑层+无纺布”3 层结构(图 2),其中,多孔支撑膜以超滤膜居多。

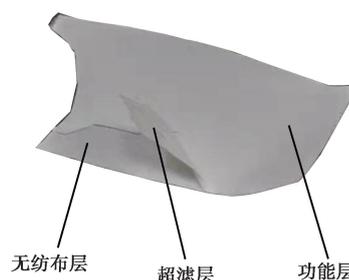


图 2 PDMS 渗透汽化膜结构示意图

Fig. 2 Schematic Diagram of PDMS Pervaporation Membrane Structure

复合膜材料的性质对膜的渗透汽化性能起决定性作用,不同硅材料具有的官能团以及官能团的比例不同,导致了膜的亲、疏水性能不同^[6]。另外,PDMS 浓度、PDMS 黏度、刮膜厚度、固化工艺、支撑层结构及表面粗糙度等都会影响膜的选择渗透性。

2.1 制膜条件

表 1 综述了多篇文献的 PDMS 膜制备工艺,发现 PDMS 种类、PDMS 浓度、支撑层、筑膜液黏度、膜层厚度、固化工艺都有所不同。

(1) PDMS 种类

PDMS 膜材料种类较多,一般采用羟基封端的 PDMS 和乙烯基封端的 PDMS 制备优先透有机物膜。这 2 种膜材料的主要差别如表 2 所示。

(2) PDMS 浓度

研究人员制备优先透有机物膜采用的 PDMS 浓度为 10% ~ 95%^[7-19]。李珊等^[20]采用不同浓度(2% ~ 25%)的 PDMS 涂膜时发现:当 PDMS 浓度较低(<10%)时,筑膜液容易下渗至基膜表面的大孔,导致形成的表面涂层不致密,随着 PDMS 浓度增大,涂层致密性增强,膜的渗透通量下降,而分离因子上

表 1 制膜条件

Tab. 1 Preparation Conditions

膜	溶剂	PDMS 种类	PDMS 浓度	固化工艺	参考文献
PDMS/PTFE	正庚烷	羟基封端	/	热固化, 室温, 48 h	[7]
PDMS/PSF	正己烷	乙烯基封端	10%~25%	热固化, 室温过夜, 150 °C, 1 h	[8]
PDMS/PSF	正庚烷	羟基封端	30%	热固化, 70 °C, 6 h	[9]
PDMS/陶瓷	正庚烷	羟基封端	/	热固化, 20 °C 过夜, 120 °C, 12 h	[10]
PDMS/PSF	正庚烷	羟基封端	50%	热固化, 室温 24 h, 65 °C, 4 h	[11]
PDMS/PVDF	正庚烷	乙烯基封端	15%	热固化, 室温挥发, 80 °C, 3 h	[12]
PDMS/CA	正庚烷	羟基封端	/	热固化, 室温 2 h, 60 °C, 4 h	[13]
PDMS/PSF	正庚烷	乙烯基封端	10%	热固化, 室温挥发 4 h, 120 °C, 12 h	[14]
PDMS/PES	甲苯	乙烯基封端	50%	热固化, 120 °C, 3 h	[15]
PDMS/PEI	正己烷	羟基封端	50%	热固化, 85 °C, 2 h	[16]
PDMS/PVDF	正庚烷	乙烯基封端	/	热固化, 室温过夜, 80 °C, 5 h	[17]
PDMS/PVDF	3% 十二烷基苯磺酸	羟基封端	95%	热固化, 85 °C, 11 min	[18]
PDMS/PVDF	二氯甲烷	羟基封端	80%	紫外固化, 70 s	[19]

表 2 对比羟基封端 PDMS 和乙烯基封端 PDMS

Tab. 2 Comparison of Differences of Hydroxyl-PDMS and Vinyl-PDMS

PDMS 种类	羟基封端 PDMS	乙烯基封端 PDMS
交联剂	正硅酸乙酯	含氢硅油
催化剂	二月桂酸二丁基锡	铂催化剂
反应类型	缩合反应	硅氢加成反应
副产物	乙醇	氢气
优点	分离性能较好	产物三维网状结构致密, 憎水性强, 机械强度高 ^[14] , 稳定性好, 且成膜过程不受空气湿度影响
缺点	稳定性较差; 成膜过程容易受空气湿度影响	分离性能较羟基封端稍差

升,且变化趋势明显;当涂层浓度较大(>10%)时,随着筑膜液浓度增大,涂层致密性、膜的渗透通量和分离因子呈同样的变化趋势,但变化趋势平缓。采用不同浓度 PDMS 制备筑膜液时,筑膜液黏度增长速率不一致。PDMS 浓度为 20%时,筑膜液黏度 2 h 后达到 10 mPa·s(可涂敷),而后快速上升,3 h 后达到 100 mPa·s;PDMS 浓度为 10%时,搅拌 3 h 筑膜液黏度达到 10 mPa·s;PDMS 浓度为 5%时,5 h 后筑膜液黏度也没有变化。Tan 等^[21]认为 10%PDMS 浓度最佳。但是为了减少有机溶剂的量,需要尽可能增加 PDMS 浓度。当 PDMS 浓度较大时,为获得较优渗透通量,需要减小筑膜液涂敷厚度。PDMS 浓度过大(>50%)时,聚合反应剧烈,筑膜液中容易出现团聚小颗粒,反应较难控制,因此,需要通过降

低反应温度或者添加抑制剂等方式降低反应速率,避免团聚小颗粒出现。

(3) 支撑层

支撑层的孔结构、膜材质会影响到制备 PDMS 分离层时 PDMS 与超滤层界面之间的作用情况,从而引起膜性能及膜稳定性变化,所以,研究支撑层成为一个不可忽视的问题。展侠等^[22]以相转化法制备同样刮膜厚度的聚偏氟乙烯(PVDF)、聚丙烯腈(PAN)、聚砜(PSF)3种多孔膜作为支撑层,制备同样刮膜厚度的 PDMS 复合膜用于渗透汽化乙醇/水混合物的分离,研究发现 PDMS 在各底膜表面的厚度为 PAN>PVDF>PSF,而在底膜的渗入深度呈相反规律,渗透通量为 PAN>PVDF>PSF。而一般情况下膜的渗透通量与 PDMS 致密层厚度呈反比,原因在

于 PDMS 在多孔支撑层表面的厚度较小 ($<15 \mu\text{m}$), 而在支撑层内的渗入深度较大, 小分子在渗入 PDMS 中的传质阻力是总传质阻力的的重要组成部分, 不可忽略不计^[22]。支撑层渗入深度与筑膜液黏度、多孔支撑层孔径有关, 该文献未对这 2 项指标描述。同样的 PDMS 表层, 不同底膜的渗透通量为 $\text{PI} > \text{PVDF} > \text{PSF}$, 选择因子为 $\text{PSF} > \text{PVDF} > \text{PI}$ ^[23]。Pan 等^[24]研究了基膜孔径尺寸、筑膜液黏度对膜性能的影响, 研究发现孔径为 3.0 、 1.0 、 0.45 、 $0.22 \mu\text{m}$ 的 PVDF 基膜形成的复合膜上, 功能层厚度分别为 8 、 11 、 11 、 $14 \mu\text{m}$, 分离因子随着孔径减少而增大, 通量则随着孔径减少而减小。这是因为孔径越小, 筑膜液下渗 PVDF 孔洞越少, 则复合膜功能层越厚, 分离因子更大, 通量减小则是由功能层厚度加厚和多孔支撑层孔径减小阻力增大两方面因素导致的。

(4) 筑膜液黏度

筑膜液黏度一定程度表征了 PDMS 预交联程度。采用涂敷法制备复合膜时, 筑膜液中的高分子聚合物会渗入支撑层孔洞中, 称为孔渗^[25]。适当的孔渗能增加涂覆层与基膜间的结合力, 但较严重的孔渗会堵塞支撑层内的孔隙, 增加分离过程中混合液的传质阻力^[8]。赵旭红等^[26]从调控筑膜液性质的角度, 以乙醇水溶液为分离对象, 在 PDMS 浓度为 10% 下, 利用不同黏度 (10 、 50 、 90 、 $130 \text{ mPa}\cdot\text{s}$) 筑膜液在 PVDF 支撑体上制备 PDMS 复合膜, 研究黏度对制备膜结构的影响, 发现随着筑膜液黏度增加, 筑膜液在支撑体表面成膜时流动性下降, 导致孔渗减弱, PDMS 分离层厚度增加, 筑膜液黏度为 $90 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ 时, 制备的 PDMS/PVDF 复合膜渗透汽化性能最佳。适宜涂敷的筑膜液黏度与 PDMS 初始黏度、PDMS 浓度、基膜孔径有关, PDMS 浓度高, 适宜涂敷的筑膜液黏度也高。研究可通过吸取少量筑膜液涂敷在基膜上, 观察下渗情况, 判别适宜涂敷的筑膜液黏度。

(5) 膜层厚度

根据溶解扩散模型, 膜层扩散步骤是 PV 工艺的限速步骤^[27]。PDMS 膜层越厚, 有机物需要经过更长的扩散路径, 所以膜层阻力会增加, 而膜层阻力直接影响膜通量。一般膜层阻力与膜层厚度呈正比, 而膜通量与膜层厚度呈反比。但由于生产工艺和膜的机械强度、稳定性, 膜层厚度也不能过小。筑膜液涂敷厚度和成品膜 PDMS 膜层厚度概念不一致, 比如 PDMS 浓度为 10% , 预交联至筑膜液黏度

为 $30 \text{ mPa}\cdot\text{s}$, 在孔径为 $0.02 \mu\text{m}$ 的底膜上, 涂敷厚度为 $150 \mu\text{m}$ 的筑膜液, 烘干后的成品膜的 PDMS 厚度仅为 $10 \mu\text{m}$ 左右。但同等条件下, 筑膜液涂敷越厚, 成品膜的 PDMS 层也越厚。Qin 等^[28]研究膜层厚度对膜性能的影响, 筑膜液涂敷厚度从 $10 \mu\text{m}$ 增至 $320 \mu\text{m}$, 随着厚度增加, 总通量和有机物通量都减少, 但选择性增加。渗透汽化 $65 \text{ }^\circ\text{C}$ 处理 5% 糠醛水溶液, 膜层厚度从 $10 \mu\text{m}$ 增至 $320 \mu\text{m}$, 有机物通量从 $1628.1 \text{ g}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ 降至 $125 \text{ g}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$, 水通量从 $738.4 \text{ g}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ 降至 $17.8 \text{ g}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ ^[28]。Nijhuis 等^[29]在 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 分离 250 mg/L 的甲苯溶液, PDMS 膜层厚度从 $30 \mu\text{m}$ 增至 $240 \mu\text{m}$, 有机物通量从 $20 \text{ g}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ 降至 $13 \text{ g}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$, 水通量从 $51 \text{ g}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ 降至 $6 \text{ g}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ 。但也有研究者发现膜层厚度增加, 有机物通量变化不大, 而水通量下降很多, 从而膜选择性和渗透液浓度会增加^[30]。在 $30 \text{ }^\circ\text{C}$ 分离 50 mg/L 的乙腈水溶液, 当 PDMS 层厚度为 $1 \mu\text{m}$ 时, 乙腈通量为 $1.62 \text{ g}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$, 水通量为 $401.2 \text{ g}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$, 富集因子为 128 ; PDMS 层厚度增至 $18 \mu\text{m}$, 乙腈通量为 $1.56 \text{ g}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$, 水通量为 $90.1 \text{ g}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$, 富集因子为 557 ^[31]。

(6) 固化工艺

固化方式分为热固化工艺和光固化工艺。对于热固化工艺, 固化温度、固化时间是影响膜性能的关键指标。李珊等^[20]研究不同固化温度对膜渗透汽化性能的影响, 发现升高固化温度, 膜的性能增强, 但当温度 $>130 \text{ }^\circ\text{C}$ 后, 固化温度升高, 膜性能变差, 这与唐俏瑜等^[32]结论一致。韩晓迪^[33]研究固化温度为 $40\sim 160 \text{ }^\circ\text{C}$ 对 PV 透醇膜的影响, 发现随着温度升高, 分离因子先增加后减小, 渗透通量呈相反趋势, 最适宜温度为 $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 。这与李珊等^[20]、唐俏瑜等^[32]得到的最佳温度不一致, 原因可能在于 PDMS 种类不一致, 所采用的催化剂也不一致, 导致最适宜温度不一致。固化温度确定后, 固化时间也很关键。一般固化温度越高, 固化时间越短。李珊等^[20]研究在 $110 \text{ }^\circ\text{C}$ 下不同固化时间对 PV 膜性能的影响, 发现固化时间短、固化反应不充分, 形成的 PV 膜分离层不致密, 渗透汽化性能差; 随着固化时间增加, 固化反应充分, 性能逐渐稳定, 其推荐交联固化时间应大于 3 h 。较长的交联固化时间使得实现膜扩大生产较为困难。

光固化工艺的反应机理是光引发剂在紫外光辐

射下分解为活性自由基,从而引发预聚物和活性稀释剂发生交联固化反应,生成网状聚合物。丙烯酸酯基预聚物的光聚合过程反应活性高、固化反应速率快、合成容易、价格低廉,因此,有机硅丙烯酸酯低聚物是目前用量最大、研究最多的有机硅紫外光固化体系^[36]。活性稀释剂能够对低聚物进行溶解和稀释,用来调节体系的黏度。光引发剂引发体系进行交联聚合,决定了光固化反应的速率。光固化工序固化时间短,可在 30 s 内完成固化^[34],这使得实现放大生产更加容易,但制备效率高、副产物少的预聚物和光引发剂是该工艺扩大推广所需要解决的关键技术问题。

Lee 等^[9]对比了紫外交联/热交联制备的硅橡胶膜、紫外交联/热交联负载硅颗粒的硅橡胶膜,发现未负载硅颗粒时,紫外交联和热交联的硅橡胶膜性能相差不大,但是负载硅颗粒时,紫外交联比热交联制备的硅橡胶膜通量更高,在 60 °C 下分离 1% 正丁醇溶液,渗透通量为 1 520 g/(m²·h),分离因子为 19.8。

2.2 扩大生产的主要挑战

目前,PV 透有机物膜连续生产碰到的主要挑战如下。(1)溶剂问题。筑膜液制备过程中需要添加正庚烷/正己烷等溶剂溶解 PDMS,但是溶剂易燃易爆,增加了生产困难、生产成本,还会产生环境影响,因此,需要减少或者避免溶剂的加入。(2)涂敷的活性层必须在膜收卷前变干,否则膜片容易黏结。而通常商业化制备器的长度为 30 m,涂敷速度为 1.5 m/min,为了避免收卷时黏住后边的膜,固化必须在 20 min 内完成,而目前热交联工艺要持续 180 min。(3)筑膜液在贮槽中必须保持流动状态,否则难以涂敷在底膜上。而筑膜液制备过程中加入催化剂后聚合反应速率快,黏度急剧上升形成胶体状。因此,需要研发可快速固化、反应速率可控、无溶剂的制备工艺^[34]。

针对(1)溶剂问题,Li 等^[35]采用 3% 十二烷基苯磺酸溶液代替有机溶剂稀释 PDMS,相比传统正庚烷稀释 PDMS 制备的 PV 透醇膜,在 55 °C 下分离 1.5% 正丁醇溶液,其分离因子提高 30%~53%,通量减少 7%~10%。但是采用十二烷基苯磺酸溶液稀释 PDMS,稀释度不能太高,否则会出现油水分离的现象。笔者试验发现,对于 1 000 mPa·s 的 PDMS

采用 3% 十二烷基苯磺酸稀释,PDMS 浓度 < 75%,将会出现油水分离的现象。

针对(2)和(3)问题,Li 等^[18]采取以下措施:①降低交联反应温度,加入乙醇作为抑制剂,减慢交联反应速度以获得更长的涂敷时间;②提高催化剂用量和固化反应阶段温度,减少固化时间;③优化催化剂、水、乙醇、温度等参数,可涂敷时间保持在 88.3 min,11 min 内固化,实现商业化连续生产的要求。该优化后工艺条件制出的 PV 透醇膜,在 80 °C 下分离 1% 糠醛溶液渗透通量达到 900 g/(m²·h),分离因子达到 40^[18]。Si 等^[34]采用紫外光聚合工艺,将甲基丙烯酰氧基丙基甲基二甲氧基硅烷(KH571)与羟基封端 PDMS 反应,在 PDMS 上引入甲基丙烯酸酯基团(MA-PDMS)。MA-PDMS 筑膜液可在 30 s 内固化,制出的 PV 透醇膜表面更光滑、均一,较传统的热交联膜总通量更低,但选择性更好^[34]。

紫外光聚合存在的问题在于可紫外光固化的硅橡胶合成过程中副产物较多,该工艺放大还有一定技术难题。膜的扩大化连续生产目前可通过完全不加溶剂,加入适量抑制剂,提高催化剂用量和固化反应阶段温度实现。

3 应用

目前,从废水中分离有机物的应用研究有乙醇/水、正丁醇/水、乙酮/水、丙酮/水、乙腈/水、甲苯/水、糠醛/水、苯乙烯/水等。由表 3 可知,PDMS 渗透汽化膜性能受工艺参数影响较大,如进料液浓度、温度、进料液流速、渗透测真空压力等。

3.1 工艺条件

(1) 进料液浓度

进料液浓度越高,分离因子越低,渗透通量越大。Wang 等^[37]研究乙腈废水乙腈浓度(0.3%~3.6%)对 PV 膜性能的影响,发现随着乙腈浓度上升,渗透液中乙腈质量分数上升、通量上升、分离因子下降,这与 Khayet 等^[39]结论一致。但是对于较低浓度的有机物废水,随着有机物浓度上升,分离因子和渗透通量均上升。Aiabadi 等^[31]研究石化废水中的苯乙烯回收,发现当进料液温度为 30 °C 时,苯乙烯质量浓度从 20 mg/L 上升至 300 mg/L,苯乙烯渗透通量从 1 g/(m²·h) 上升至 11 g/(m²·h),水通量从 91.2 g/(m²·h) 下降至 79.5 g/(m²·h),富集因子(渗透液的苯乙烯浓度与进料液的苯乙烯浓度

表3 PV膜在水溶液处理中的应用
Tab. 3 Application of PV Membrane in Aqueous Solution Treatment

膜类型	工艺条件	分离物	进料液含量/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	温度 / $^{\circ}\text{C}$	总通量/ [$\text{g}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{h})^{-1}$]	有机物通量/ [$\text{g}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{h})^{-1}$]	渗透液 浓度	分离 因子	参考 文献
PDMS/陶瓷	400~1 500 Pa, 3 L/h	乙腈/水	12 317	40	315.48	67.494	/	21.8	[37]
SiO_2 /PDMS/PVDF	200 Pa, 10 L/h	酚/水	18	50	1 287	3.9	/	3.9	[38]
rGO/PDMS/PES	/	苯乙烯/水	30	40	321.9 (总通量)	/	/	600.4	[11]
PDMS/PVDF/PP	133 Pa	苯乙烯/水	300	30	/	11	/	812	[31]
Pervap TM 4060	/	丙酮/水	225.06	40	/	1.67	5 681.9	25.4	[39]
Pervap TM 4060	/	乙腈/水	826.75	40	/	5.91	20 141.4	24.8	[39]
Pervap TM 4060	/	乙醇/水	391.41	40	/	0.65	2 213.3	5.7	[39]
PDMS	100 Pa, 106 L/h	甲苯/水	500	25	836.52	18.27	21 800	100	[40]
cb/PDMS	100 Pa, 106 L/h	甲苯/水	500	25	371.8	17.32	46 600	250	[40]
PDMS	100 Pa, 106 L/h	甲苯/水	500	25	313.58	17.34	/	290	[41]
COF-300/PDMS	100 Pa	糠醛/水	10 000	80	1 108	368	333 000	49.1	[42]
COF-300/PDMS	100 Pa	糠醛/水	50 000	80	3 165	2 136	675 000	39.6	[42]
PDMS	100 Pa	糠醛/水	50 000	80	2 476	1 593	643 000	64.3	[28]
PDMS	100 Pa	糠醛/水	65 000	95	5 162.7	3 222.66	624 000	23.9	[28]
PDMS	400 Pa	正丁醇/水	10 000	40	770	/	/	42	[24]
PDMS	400 Pa	正丁醇/水	10 000	70	2 210	/	/	46	[24]
PDMS/PIM	14.4 L/h	正丁醇/水	10 000	60	1 425.3	/	/	30.7	[43]
Pervap 1060	100 Pa	酚/水	30 000	60	/	60	510 000	3.9	[44]
Pervap 1070	100 Pa	酚/水	30 000	60	/	80	140 000	13.6	[44]
PDMS	/	二甲基亚 砷/水	100 000	70	/	500	/	57	[45]
PDMS/PTFE	2 000 Pa	环己酮/水	9 900	60	300	170	/	75	[7]
PDMS/PVDF	300 Pa, 50 L/h	甲醇/水	58 200	70	1 887.2	/	/	4.8	[46]
PDMS/PE	1 000 Pa	含氧有机物 /水(费托 合成废水)	6 800	65	1 046	/	28 500	/	[47]

之比)从 493 上升至 812。

(2) 温度

温度越高,渗透通量越大,而分离因子需要根据原料组分判断。温度升高时:聚合物链段的热运动增加,活性提高,有利于料液组分在膜中的溶解和扩散;膜上游侧组分的蒸汽压升高,渗透汽化传质动力增大,从而提高 PV 膜的渗透通量。分离因子需要根据料液中的有机物组分和水分子的活化能,活化能的大小反映了组分透过膜时对温度的敏感度,活化能越高则对该组分透过越有利。温度超过一定范

围,分离因子随着温度变化趋势可能会发生变化。唐俏瑜等^[32]发现乙醇/水混合物体积分数为 25%~35%时,操作温度由 50 $^{\circ}\text{C}$ 上升到 90 $^{\circ}\text{C}$,分离因子先增大后减小,分离因子在 60 $^{\circ}\text{C}$ 达到最大。Zhang 等^[43]研究在 40~80 $^{\circ}\text{C}$ 下 PIM/PDMS 膜分离 1% 正丁醇溶液,随着温度升高,有机物通量和水通量均上升,在 40~60 $^{\circ}\text{C}$ 下分离因子上升,在 60~80 $^{\circ}\text{C}$ 下分离因子下降。Wang 等^[37]研究乙腈废水在 18~55 $^{\circ}\text{C}$ 下,温度对 PV 膜性能的影响,发现随着温度升高,渗透通量上升,分离因子下降,这与 Aliabadi

等^[31]结论一致。Qin 等^[28]研究糠醛水混合物在 35~95 °C 下,温度对 PV 膜性能的影响,发现随着温度升高,渗透通量上升,分离因子下降。在 95 °C 下分离 6.5% 糠醛水溶液,总通量高达 3 222.6 g/(m²·h),渗透液浓度达到 62.4%^[28]。

(3) 进料液流速

当有机物在水中扩散慢、边界层阻力为总传质速率的限速步骤时,增加进料液流速能减少边界层阻力,增加有机物从水溶液向膜表面的扩散速率。比如,当 TCA 溶液进料流速从 0.03 m³/h 上升至 0.11 m³/h,分离因子从 1 300 增加到 3 200(进料液 TCA 为 135 mg/L,30 °C)。随着流速从 1 L/min 上升至 5 L/min,乙腈通量从 1.9 g/(m²·h) 上升至 4.6 g/(m²·h),富集因子从 200 上升到 640(进料液乙腈为 150 mg/L,30 °C,1 mm Hg)^[31]。而王玉杰等^[46]发现在 70 °C 下分离 5.2% 甲醇溶液,进料液流速从 20 L/h 增至 80 L/h,甲醇渗透通量和分离系数变化不大。原因可能是对于较高浓度的有机物溶液,边界层阻力较小;而对于低浓度的有机物溶液,PV 膜去除水中少量有机物边界层阻力不能忽略^[29]。

(4) 膜渗透侧压力

当膜渗透侧压力增大时,分离系数和渗透通量都下降。这是由于组分在膜两侧的蒸汽分压差是渗透汽化传质和分离的推动力,蒸汽分压差越大,推动力越大,传质速率越大。渗透侧压力从 1 mm Hg 上

升至 30 mm Hg,乙腈通量从 1.56 g/(m²·h) 降至 0.15 g/(m²·h),水通量从 90 g/(m²·h) 降至 20 g/(m²·h),乙腈通量降幅比水通量更大,富集因子呈下降趋势,从 500 降至 100(进料液乙腈为 50 mg/L,30 °C)^[31]。PV 膜在 65 °C 分离 5% 乙醇/水混合溶液,渗透侧压力从 200 Pa 升高到 2 500 Pa,膜的渗透通量从 800 g/(m²·h) 减少到 350 g/(m²·h),而透过液中乙醇的含量则先增大后减少,当渗透侧压力为 1 000 Pa 时,透过液中乙醇的含量最高,达到 45%^[47]。

3.2 膜稳定性

对于 PV 膜长期稳定性的研究较少,特别是对于实际废水的膜性能稳定性数据更少。由表 4 可知,最长运行时间的是费托合成废水的中试测试,总共运行 55 d,性能较稳定^[47]。PV 膜稳定性主要受膜抗溶胀性、抗污染性影响。Gaykawad 等^[48]用 Pervatech 公司的 2 种 PDMS 膜研究了发酵液对膜的污染问题,在发酵液中使用过的膜性能下降 17%~20%,且清洗后也难以恢复到初始状态。PDMS 渗透汽化膜应用于成分复杂的实际废水中,膜污染是个无法避免的问题。由于国内 PV 膜用于废水处理的案例基本没有,实际使用寿命数据无法获得。考虑经济性,膜寿命需要 1 年以上,否则太频繁地更换膜片,会极大增加运行成本和运维难度,使得该技术难以大规模推广。

表 4 PV 膜长期稳定性测试
Tab. 4 Long-Term Stability Test of PV Membrane

进水条件	温度/°C	运行时间	通量/[g·(m ² ·h) ⁻¹]	分离因子	稳定性	参考文献
1% 正丁醇溶液	40	100 h	700~800	40~50	稳定	[24]
1% 正丁醇溶液	/	240 h	1 500	30	稳定	[43]
煤气化废水	/	20 h	6	2.12~2.35	选择性稍下降	[38]
28% 碳酸二甲酯/甲醇溶液	40	15 d	10 000	6	稳定	[17]
费托合成废水	65	55 d	1 046	4.28	稳定	[47]
5% 乙醇水溶液	60	700 h	800~900	8.2	稳定	[14]
5% 糠醛水溶液	95	240 h	3 360~3 450(总通量)	27~29	稳定	[28]

4 展望

PDMS 渗透汽化透有机物膜分离水中有机物的应用受膜生产放大、膜抗溶胀性、膜抗污染性等制约,目前仍处于工业应用前期阶段。未来研究重点方向包括膜制备和膜应用 2 个方面。

膜制备方面,可从 4 个方向研究优化。(1) 热固化。通过加入适量抑制剂,减慢交联反应速度,实现较长的可涂敷时间,提高催化剂用量和固化反应阶段温度,短时间内完成固化。(2) 紫外光固化。优化可紫外光固化的硅橡胶的合成工艺,减少副产

物产生,提高目标产物率。(3)底膜预处理,加强PDMS膜层与底膜的黏结力,从而提高PV膜的抗溶胀性能。(4)通过改性,加强目标透过物的吸附传质,避免污染物吸附在膜层表面,从而提高PV膜的选择性和抗污染性。

膜应用方面,可从2个方向研究优化。(1)对于低浓度废水,单级渗透汽化透过液浓度仍较低,可通过多级渗透汽化,获取更优的分离效果。(2)增加预处理工艺段,如与超滤、蒸馏、汽提等工艺结合,减少膜污染,提高膜寿命。PDMS渗透汽化透有机物膜能实现废水中有机物的资源回收利用,是很有应用前景的技术工艺。随着该项技术获得越来越多的重视和关注,PV膜法脱除水中有机物实现工业化进程将更加快速。

参 考 文 献

- [1] 李继定,杨正,金夏阳,等. 渗透汽化膜技术及其应用[J]. 中国工程科学, 2014, 16(12): 46-51.
- [2] 闫勇. 渗透汽化技术在有机废水处理中的应用[J]. 化工进展, 1998(5): 54-57.
- [3] 张晓颖,邓新华,孙元. 有机液优先透过渗透汽化膜的应用发展[J]. 材料导报, 2007, 21(10): 51-54.
- [4] JIANG L Y, WANG Y, CHUNG T S, et al. Polyimides membranes for pervaporation and biofuels separation [J]. Progress in Polymer Science, 2009, 34(11): 1135-1160.
- [5] 李兴,邓立生,何兆红,等. 渗透汽化分离水中有机物的研究进展[J]. 材料导报, 2019, 33(8): 2610-2616.
- [6] 陈龙祥,由涛,张庆文,等. 硅橡胶渗透汽化膜的制备与改性技术研究进展[J]. 现代化工, 2009, 29(6): 23-27.
- [7] ZHANG W D, SUN W, YANG J, et al. The study on pervaporation behaviors of dilute organic solution through PDMS/PTFE composite membrane [J]. Applied Biochemistry and Biotechnology, 2010(1): 156-167.
- [8] VANKELECOM I F J, MOERMANS B, VERSCHUEREN G. Intrusion of PDMS top layers in porous supports[J]. Journal of Membrane Science, 1999(1): 289-297.
- [9] LEE J Y, HWANG S O, KIM H J, et al. Hydrosilylation-based UV-curable polydimethylsiloxane pervaporation membranes for n-butanol recovery[J]. Separation and Purification Technology, 2019, 209: 383-391. DOI: 10.1016/j.seppur.2018.07.045.
- [10] ZHU H P, LI X R, PAN Y. Fluorinated PDMS membrane with anti-biofouling property for in-situ biobutanol recovery from fermentation-pervaporation coupled process [J]. Journal of Membrane Science, 2020, 609: 118225 - 118225. DOI: 10.1016/j.memsci.2020.118225.
- [11] MAJOOONI Y, MORTAHEB H R, DIZAJI K A. Enhancement in pervaporative performance of PDMS membrane for separation of styrene from wastewater by hybridizing with reduced graphene oxide [J]. Journal of Environmental Management, 2020, 261: 110189-110189. DOI: 10.1016/j.jenvman.2020.110189.
- [12] ANNA K, KATARZYNA K, JOANNA K. Fabrication of PDMS based membranes with improved separation efficiency in hydrophobic pervaporation [J]. Separation & Purification Technology, 2019, 234: 116092 - 116092. DOI: 10.1016/j.seppur.2019.116092.
- [13] LI L, XIAO Z Y, TAN S J, et al. Composite PDMS membrane with high flux for the separation of organics from water by pervaporation [J]. Journal of Membrane Science, 2004(1-2): 177-187. DOI: 10.1016/j.memsci.2004.06.015.
- [14] 张国军,王乃鑫,李杰,等. 乙烯基PDMS/psf复合膜及其乙醇/水分离性能[J]. 膜科学与技术, 2016, 36(4): 103-109.
- [15] 李育泽,史宝利. 高交联温度下聚二甲基硅氧烷_聚醚砜渗透汽化复合膜的制备及性能研究[J]. 化工新型材料, 2019, 45(11): 45-53.
- [16] VILAPLANA F, OSORIO-GALINDO M, IBORRA-CLAR A, et al. Swelling behavior of PDMS-PMHS pervaporation membranes in ethyl acetate-water mixtures [J]. Wiley InterScience, 2004, 93(3): 1384-1393.
- [17] ZHOU H L, LV L, LIU G, et al. PDMS/PVDF composite pervaporation membrane for the separation of dimethyl carbonate from a methanol solution [J]. Journal of Membrane Science, 2014, 471: 47-55. DOI: 10.1016/j.memsci.2014.07.068.
- [18] LI S F, LI P, SI Z H, et al. An efficient method allowing for continuous preparation of PDMS/PVDF composite membrane [J]. Aiche Journal, 2019, 65: 1-13. DOI: 10.1002/aic.16710.
- [19] 王灵犀. 紫外交联渗透汽化膜的制备与应用 [D]. 北京: 北京化工大学, 2019.
- [20] 李珊,汪朝晖,汪效祖,等. PDMS/PVDF优先透有机物渗透汽化复合膜的制备 [J]. 化工新型材料, 2014, 42(1): 36-39.
- [21] TAN S, LEI L, ZHANG Z, et al. The influence of support layer structure on mass transfer in pervaporation of composite PDMS-PSF membranes [J]. Chemical Engineering Journal, 2010(2-3): 304-310. DOI: 10.1016/j.cej.2009.10.060.
- [22] 展侠,冯旭东,叶宏,等. 支撑层对PDMS复合膜渗透汽化性能的影响 [J]. 高分子材料科学与工程, 2012, 28(8): 47-51.
- [23] PARIMAL V N, ROY B, IVO F J V. Influence of support layer and PDMS coating conditions on composite membrane performance for ethanol/water separation by pervaporation [J]. Applied Polymer Science, 2016(28): 43670-43670.

- [24] PAN Y, HANG Y T, ZHAO X H, et al. Optimizing separation performance and interfacial adhesion of PDMS/PVDF composite membranes for butanol recovery from aqueous solution [J]. *Journal of Membrane Science*, 2019, 579: 210–218. DOI: 10.1016/j.memsci.2019.03.008.
- [25] HEE J K, SUNG S N, BYOUNG R M. A new technique for preparation of PDMS pervaporation membrane for VOC removal [J]. *Advances in Environmental Research*, 2002, 6(3): 255–264.
- [26] 赵旭红, 刘公平, 卫旺, 等. 聚合物溶液粘度对 PDMS/PVDF 复合膜微结构及渗透汽化性能的影响 [J]. *南京工业大学学报(自然科学版)*, 2013, 35(5): 9–12.
- [27] KANTI P, SRIGOWRI K, MADHURI J, et al. De-hydration of ethanol through blend membranes of chitosan and sodium alginate by pervaporation [J]. *Separation and Purification Technology*, 2004, 40(3): 259–266.
- [28] QIN F, LI S F, QIN P Y, et al. A PDMS membrane with high pervaporation performance for the separation of furfural and its potential in industrial application [J]. *Green Chemistry*, 2014, 16: 1262–1273. DOI: 10.1039/C3GC41867G.
- [29] NIJHUIS H H, MULDER M H V, SMOLDERS C A. Removal of trace organics from aqueous solutions effect of membrane thickness [J]. *Journal of Membrane Science*, 1991, 61: 99–111. DOI: 10.1016/0376-7388(91)80009-U.
- [30] PENG M, VANE M L, LIU S X. Recent advances in VOCs removal from water by pervaporation [J]. *Journal of Hazardous materials*, 2003, 98(1–3): 69–90. DOI: 10.1016/S0304-3894(02)00360-6.
- [31] ALIABADI M, AROUJALIAN A, RAISI A. Removal of styrene from petrochemical wastewater using pervaporation process [J]. *Desalination*, 2012, 284: 116–121. DOI: 10.1016/j.desal.2011.08.044.
- [32] 唐俏瑜, 展侠, 李十中, 等. PDMS/PVDF 复合膜制备及其分离性能研究 [C]. 北京: 第四届中国膜科学与技术报告会议论文集, 2010.
- [33] 韩晓迪. PDMS 渗透汽化膜的优化制备及其丁醇分离应用 [D]. 大连: 大连理工大学, 2018.
- [34] SI Z H, LI J F, MA L, et al. The Ultrafast and continuous fabrication of a polydimethylsiloxane membrane by ultraviolet-induced polymerization [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2019, 131: 1–6. DOI: 10.1002/anie.201908386.
- [35] LI S F, QIN F, QIN P Y, et al. Preparation of PDMS membrane using water as solvent for pervaporation separation of butanol-water mixture [J]. *Green Chemistry*, 2013, 15: 2180–2190. DOI: 10.1039/c3gc40291f.
- [36] 郝锐颖. 紫外/湿气双固化聚硅氧烷丙烯酸酯固化为及性能研究 [D]. 北京: 北京化工大学, 2014.
- [37] WANG Y, MEI X, MA T F, et al. Green recovery of hazardous acetonitrile from high-salt chemical wastewater by pervaporation [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2018(1): 742–749.
- [38] LI D, YAO J, SUN H, et al. Preparation and characterization of SiO₂/PDMS/PVDF composite membrane for phenols recovery from coal gasification wastewater in pervaporation [J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2018, 132: 424–435. DOI: 10.1016/j.cherd.2018.01.045.
- [39] KHAYET M, COJOCARU C, ZAKRZEWSKA-TRZNADEL G. Studies on pervaporation separation of acetone, acetonitrile and ethanol from aqueous solutions [J]. *Separation and Purification Technology*, 2008, 63(2): 303–310.
- [40] PANEK D, KONIECZNY K. Pervaporative separation of toluene from wastewaters by use of filled and unfilled poly (dimethylsiloxane) (PDMS) membranes [J]. *Desalination*, 2009(1–3): 197–200. DOI: 10.1016/j.desal.2007.11.085.
- [41] KONIECZNY K, BODZEK M, PANEK D. Removal of volatile compounds from the wastewaters by use of pervaporation [J]. *Desalination*, 2008(1–3): 344–348. DOI: 10.1016/j.desal.2007.01.211.
- [42] LI S F, LI P, CAI D. Boosting pervaporation performance by promoting organic permeability and simultaneously inhibiting water transport via blending PDMS with COF-300 [J]. *Journal of Membrane Science*, 2019, 579: 141–150. DOI: 10.1016/j.memsci.2019.02.041.
- [43] ZHANG G, CHENG H, SU P. PIM-1/PDMS hybrid pervaporation membrane for high-efficiency separation of n-butanol-water mixture under low concentration [J]. *Separation & Purification Technology*, 2019, 216: 83–91. DOI: 10.1016/j.seppur.2019.01.080.
- [44] KUJAWSKI W, WARSZAWSKI A, RATAJCZAK W. Application of pervaporation and adsorption to the phenol removal from wastewater [J]. *Separation and Purification Technology*, 2004, 40(2): 123–132.
- [45] HOSSEINI M, AMERI E. Pervaporation characteristics of a PDMS/PMHS membrane for removal of dimethyl sulfoxide from aqueous solutions [J]. *Vacuum*, 2017, 141: 288–295. DOI: 10.1016/j.vacuum.2017.04.032.
- [46] 王玉杰, 张新妙, 杨永强. 渗透汽化复合膜分离废水中的低浓度甲醇 [J]. *化工环保*, 29(6): 496–499.
- [47] 魏江波, 史桂雄, 王乃鑫. 渗透汽化法分离费托合成废水中含氧有机物的中试研究 [J]. *膜科学与技术*, 2018, 38(3): 111–115.
- [48] GAYKAWAD S S, ZHA Y, PUNT P J, et al. Pervaporation of ethanol from lignocellulosic fermentation broth [J]. *Bioresource Technology*, 2013, 129: 469–476. DOI: 10.1016/j.biortech.2012.11.104.