

硅橡胶渗透汽化膜的制备与 改性技术研究进展

陈龙祥, 由 涛, 张庆文, 洪厚胜

(南京工业大学制药与生命科学学院材料化学工程国家重点实验室, 江苏 南京 210009)

摘要:简要介绍了聚二甲基硅氧烷的成膜机理, 综述了硅橡胶渗透汽化膜的改性技术, 主要包括共混、填充、共聚和引入离子 4 个方面。指出制约渗透汽化技术工业化进程的主要因素, 并提出了相应的应对措施, 展望了未来改性硅橡胶膜广阔的应用前景。

关键词:硅橡胶; 渗透汽化; 膜; 改性; 制备

中图分类号: TQ028.8; TQ333.9

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2009)06-0023-05

Research progress in preparation and modification of silicone rubber pervaporation membranes

CHEN Long-xiang, YOU Tao, ZHANG Qing-wen, HONG Hou-sheng

(State Key Laboratory of Materials-Oriented Chemical Engineering, College of Life Science and Pharmaceutical Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China)

Abstract: In this paper, the preparation principle of polydimethylsiloxane (PDMS) membrane is briefly introduced. The modification technologies of silicone rubber membranes are presented, including blending, filling, co-polymerization and ion-importing. The restricting factors of pervaporation development in the industrialization process are pointed out, and the corresponding solutions are proposed. The application prospect of rubber membranes in pervaporation is discussed.

Key words: silicone rubber; pervaporation; membrane; modification; preparation

渗透汽化(PV)是在液体混合物中组分蒸汽压差推动下, 利用组分通过膜的溶解与扩散速率的不同来实现分离的过程。渗透汽化作为一种新兴膜分离技术, 由于具有相变质量小、效率高、能耗低、设备简单、工艺放大效应小等优点, 逐渐在化学工业、石油化工、食品工业、制药工业和环境保护中得到应用。对于渗透汽化膜材料的研究、开发是膜领域一项重要课题。

硅橡胶分子链由硅原子和氧原子交替组成, 是一种具有半有机半无机结构的特殊材料。硅橡胶 PV 膜不仅疏水亲有机物, 而且具有优良的弹性、化学稳定性、耐热耐寒性, 可广泛应用于醇类、酯类、酚类、酮类、卤代烃类、芳香族烃类和吡啶等有机物的渗透汽化分离。通常可用以制作渗透汽化膜的有机硅材料有聚二甲基硅氧烷(PDMS)、聚三甲基硅丙炔(PTMSP)、聚乙炔基二甲基硅烷(PVDMS)、聚乙炔基三甲基硅烷(PVTMS)、聚甲基丙烯酸三甲基硅烷甲酯(PTSMMA)和聚六甲基二硅氧烷(PHMDSO)等。

1 PDMS 渗透汽化膜的制备

PDMS 膜按结构可以分为均质膜和复合膜。膜材料的性质对膜的 PV 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, 就决定了膜的亲、疏水性能不同; 另外, 制膜溶剂、制膜条件、制膜方法、膜的厚度和膜的表面粗糙度等都会影响膜的选择渗透性。姜忠义等^[1]采用 2 种不同配方制备出苯基含量不同的聚甲基双苯基硅氧烷(PMPHS)膜并用于苯/水体系分离。随着原料液温度、流速以及料液浓度的提高, 通量和分离因子都增加; 随着下游侧压力的升高, 通量和分离因子均降低。

1.1 均质膜的制备

均质膜一般指质地均匀且无物理孔的致密薄膜, 厚度一般在几十微米到几百微米。硅橡胶致密均质膜由于厚度较大, 组分通过膜的阻力较大, 导致渗透通量较小, 一般较少应用在工业生产上, 常被用

收稿日期: 2009-02-06

基金项目: 国家“973”项目(2007CB714305)资助

作者简介: 陈龙祥(1984-), 男, 硕士生; 洪厚胜(1965-), 男, 博士, 副教授, 硕士生导师, 主要从事生化工程及生化反应器的研究, 通讯联系人, 025-83172063, chenlongxiangsx@163.com。

作实验室研究用膜,用来表征膜材料的性质,研究组分在膜中的溶解和扩散特性。目前硅橡胶均质膜通常用流延法制备而成。通常是将膜材料用适当的溶剂溶解,经过滤和静置脱泡后,制成均匀的铸膜液,将铸膜液倒在平整洁净的基板上,然后用刮刀使之铺展成具有一定厚度的均匀薄层,然后移至特定环境中让溶剂完全挥发,最后成均匀薄膜。

通常所用的 PDMS 膜的制备原理是:具有双官能团的室温硫化硅橡胶在催化剂作用下与具有四官能团的交联剂发生体型缩聚反应,分子链之间以化学键联合形成三维网状体,主链结构的聚合度增大^[2]。

1.2 复合膜的制备

因为硅橡胶膜为无孔均质膜时,通量很小,为了获得高的膜渗透通量并保证膜的分离选择性,必须制成很薄且无缺陷的膜。通常先用一种材料制成具有良好化学、物理和机械性能的多孔支撑膜,再在支撑膜上复合具有优良分离特性的另一种材料的致密皮层。微孔支撑层通常为对称结构,其制造方法有溶剂挥发法、蒸汽吸入法和热凝胶法等。致密皮层也是对称结构,其成膜及与支撑层复合的方法有以下几种:

(1)涂布法。先将活性层材料配制成适当浓度的溶液,经过滤除去不溶杂质,用涂布、喷涂或浸渍等方法将它均匀地涂布在支撑膜上,然后经干燥、交联、淋洗和烘干等方法处理而制得复合膜。

(2)表面聚合法。将单体直接涂在基膜上进行聚合,从而形成一层致密皮层。通常表面聚合制备的复合膜需要进行热处理,使分离层的机械和分离性能更稳定。

(3)表面反应法。先通过紫外线或 γ 射线或化学方法对基膜进行活化处理,使其表面产生一定的活性基团,再与具有特种功能基团的试剂进行接触,使两者发生化学反应形成复合膜。

(4)蒸汽沉积聚合法。在高真空条件下使单体气化,并在基膜表面沉积,然后通过单体间的聚合反应在基膜表面形成分离层。

(5)等离子体聚合法。在真空条件下,利用等离子体技术,通过气体放电产生的等离子体对单体蒸汽和基膜表面进行处理,从而在基膜表面形成活性分离层。

(6)层压结合法。先分别制备支撑层和分离层,然后用外力将两者结合成膜。

2 硅橡胶渗透汽化膜的改性

纯聚二甲基硅氧烷是线性聚合物,机械强度差,几乎无成膜能力,需要根据皮层和支撑层的特点以及分离体系的不同对其进行改性。通常其改性可以分为物理改性和化学改性两大类。其中,物理改性包括共混、填充、高温高压处理、溶剂化作用等方法,其条件温和、简便易行;常用的化学改性方法主要有离子引入和共聚等,通过这些方法对膜进行处理后,使膜的化学结构发生变化,膜化学及物理性能相应改变,从而改善膜的分离性能^[3-4]。很多时候通过 2 种或更多种方式的结合可以获得性能更好的膜,如填充/共混、填充/共聚等方法。

2.1 共混

共混是根据不同聚合物间性质的互补性与协同效应来改善膜材料的性质和成膜条件,从而调节膜的结构和性能(亲疏性、抗污染性、化学稳定性等)。

(上接第 22 页)

- [24] Kearney D, Kelly B, Nava P, *et al.* Assessment of a molten salt heat transfer fluid in a parabolic trough solar field[J]. *Journal of Solar Energy Engineering*, 2003, 125: 170 - 176.
- [25] Pacheco J, Showalter S, Kolb W. Development of a molten salt thermo-cline thermal storage system for parabolic trough plants[J]. *ASME J Solar Energy Engineering*, Special Issue: Solar Thermal Power, 2002, 124 (2): 153 - 159.
- [26] Doug B, John W K, Daniel R, *et al.* Testing of thermocline filler materials and molten-salt heat transfer fluids for thermal energy storage systems in parabolic trough power plants[J]. *ASME J Solar Energy Engineering*, 2005, 127(2): 109 - 116.
- [27] Mao A M, Kim K, Han G Y, *et al.* Heat transfer characteristics of high temperature molten salt storage for solar thermal power generation [M]//Goswami D Y, Zhao Y W. *Proceedings of ISES World Solar*

Congress 2007: Solar Energy and Human Settlement, Vol. IV, Beijing, Tsinghua University Press, 2007: 1873 - 1877.

- [28] Eck M, Hennecke K. Heat transfer fluids for future parabolic trough solar thermal power plants [M]//Proceedings of ISES World Solar Congress 2007: Solar Energy and Human Settlement, Vol. IV, Beijing, 2007: 1806 - 1812.
- [29] Bauer T, Tamme R, Christ M, *et al.* PCM-graphite composites for high temperature thermal energy storages [C]//Tenth International Conference on Thermal Energy Storage, Ecstock 2006, pomona, NJ, 2006.
- [30] Moller S, Kaucic D, Sattler C. Hydrogen production by solar reforming of natural gas: A comparison study of two possible process configurations [J]. *ASME J Solar Energy Engineering*, 2006, 128: 16 - 23.
- [31] Petrasch J, Steinfeld A. Dynamics of a solar thermochemical reactor for steam-reforming of methane [J]. *Chemical Engineering Science*, 2007, 62: 4214 - 5228. ■

Takahashi 等^[5]将采用聚(1-苯基-1-丙炔,即 PPP)与聚(1-三甲基硅烷-1-丙炔)共混制得的膜用于水中苯的脱除。由于 PPP 对苯具有很大的亲和性,制得的膜对水溶液中的苯具有良好的分离选择性。其中以质量比为 75:25 制得的 PTMSP/PP 共混膜用于分离质量分数为 0.06% 的苯水溶液时获得最高的通量和分离因子。Shi 等^[6]以 PDMS 为活性层,以聚砜(PSF)和聚酰胺(PA)为支撑层,制备了 PDMS-PSF 和 PDMS-PA 复合膜,研究了制膜粘合剂对乙醇水溶液渗透性能的影响,发现后者性能高于前者。应用 SEM 和 EDS 分别对膜的横断面形态和化学元素沿膜厚方向的分布情况进行表征,发现 PDMS 嵌入 PSF 层只有 2 μm 左右,PSF 中嵌入的 PDMS 的阻力大于 PA 中的 PDMS 阻力,并且超过相对应的 PDMS 本身的阻力,这主要是由于界面粘合剂的结构和构成的不同所致。

Xiangli 等^[7]在管状不对称的 $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 多孔载体上涂布一层均匀的厚度为 5 ~ 10 μm 的 PDMS 活性层,在对乙醇/水的渗透汽化实验中,随着乙醇浓度或者料液温度的增加,渗透通量增加而分离因子减小;在温度 343 K、透过侧压力 460 Pa、乙醇质量分数 4.3% 时,其通量和选择性分别为 19.5 $\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 和 5.7,明显高于其他已知膜的通量。Zhen 等^[8]在不对称的聚偏氟乙烯(PVDF)中空纤维膜上,运用浸渍涂布的方法成功覆上一层 1 ~ 2 μm 的 PDMS 薄层,在最佳的操作条件下,对于含有多种挥发性有机组分(苯、氯仿、丙酮、乙酸乙酯和甲苯)的水溶液,膜对所有有机组分的回收率超过 96%。Chang 等^[9]综合了溶解-扩散模型和孔流模型,建立了新的渗透汽化传质模型,并用 PDMS-PVDF 膜对不同浓度和渗透侧压力的乙醇-水体系进行分离,渗透通量和分离因子与模型符合较好。

赵长伟等^[10]用 PDMS/PEI 复合膜,研究了硫化物类型、进料浓度和温度对不同正庚烷/硫化物二元体系的直接脱硫效果的影响。Chen 等^[11]用相转化法制备了不对称的多微孔聚醚酰亚胺(PEI)支撑层,用于庚烷/噻吩的分离,研究了 PDMS 的用量、交联温度、交联剂用量和交联时间对分离性能的影响,证明交联最适温度为 80 ~ 100 $^{\circ}\text{C}$,当交联剂和 PDMS 的用量分别为 20% 和 25% (质量分数)时,膜的通量和浓缩系数最理想。从 PDMS-PEI 膜的横断面和表面形态电镜图片可以发现,在 PDMS 活性层与 PEI 支撑层之间有明显的界线;PDMS-PEI 复合膜有超薄的表层和多指状孔结构的基膜组成,PDMS 表层

大约 4 μm 。PDMS 覆盖于多孔 PEI 支撑层上,其表面结构致密,没有小孔和裂纹,这对于渗透汽化膜的渗透汽化性能至关重要。

2.2 填充

填充改性是一种简便易行的物理改性方法,填充剂类型以及填充量可灵活调控,可在广泛的范围内改变膜的综合性能,因此填充改性是膜改性研究的重点。在有机网络中引入填充粒子可以改善有机膜的物理化学稳定性,调整有机膜的微观结构,改变渗透蒸发膜的吸附、扩散和物理化学稳定性,因而在一定程度上提高膜的综合性能。常用的填充剂有活性炭、炭分子筛、炭黑、沸石、蒙脱石、硅石和环糊精等。不仅填充物的种类对膜的渗透性能有影响,填充物在膜中的质量分数、颗粒大小、处理方式等都会影响膜的性能。

在甲苯/丙酮/乙酸乙酯/水体系中,PDMS 膜能够回收所有的有机组分,并且通量较高,但是增浓系数较小。经过炭黑填充后,丙酮和乙酸乙酯的通量下降,但是浓缩度提高^[12]。叶宏等^[13]通过炭黑填充改性的方法,制备的 PDMS 渗透汽化复合分离膜可以有效分离乙醇/水混合物中的乙醇,在料液质量分数为 13.73% 时,复合膜的选择性与空白膜相当,而渗透通量可由空白膜的 70.74 $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 提高到 127.32 $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。Tang 等^[14]在 PDMS-PA 复合膜 PDMS 表层中填充疏水气相白炭黑,研究发现乙醇的渗透通量随着填充量的增加而增大,当填充的质量分数达到 20% 时,膜的通量几乎是未填充膜的 2 倍。

Liu 等^[15]把 4-叔丁基杯芳烃(CA)及其衍生物(CAD)与 PDMS 制膜液搅拌混合均匀,涂布在有机玻璃板上制成渗透汽化膜,用于回收水中的苯。研究发现,随着填充量的增加,苯的通量存在最大和最小值;提出了基于 CA-f-PDMS 膜的传质模型,并用 CAD-f-PDMS 膜对其进行了验证;CAD 的疏水性高于 CA,所以 CAD 填充膜的分离性能更好;另外 2 种填充膜的选择渗透性能都高于 PDMS 膜。

用炭分子筛(CMS)填充 PDMS 膜,可以在一定程度上提高膜的渗透汽化性能,同时大大增强了膜的强度和韧性^[10-11]。Li 等^[16]研究指出,当 CMS 质量分数为 20% 时,通量和分离因子达到最大。Peng 等^[17]用炭分子筛填充的 PDMS 膜从水溶液中脱除苯,实验结果显示,随着填充量的增加,渗透通量稍有降低,但是选择性有所提高。从炭黑填充 PDMS 膜横断面的 SEM 图片可见,PSA-CMS 微粒与 PDMS

之间粘合较好,没有明显的空隙,另外微粒在膜中分布均匀。这主要是因为 PSA-CMS 与 PDMS 都是非极性物质,两者的相容性较好。

Ag_2O 不具有渗透性,PDMS 膜经过 Ag_2O 填充后,增加了液体透过膜时的曲折效应,导致渗透通量下降;但 Ag_2O 与噻吩之间存在物理化学交互作用,可使噻吩的选择性得以提高^[18]。从 Ag_2O (质量分数 5%) 填充 PDMS 与 PAN 的交联膜的表面与横断面结构图可以看出, Ag_2O 在 PDMS 层中分布比较均匀,且 PDMS 层和 PAN 支撑层之间有明显的分界线。

余江等^[19]将 CTAB 柱撑蒙脱石填充到 PDMS 膜中,结果显示,蒙脱石的吸附特性及其层间柱撑通道可以明显改善 PDMS 膜的选择性和通量。徐国强等^[20]用 CTAB-蒙脱石填充改性 PDMS 膜,研究了填充膜对乙酸/水体系的渗透汽化分离性能。通量随填充量增加单调上升,分离因子随填充量增加先增大后降低,当填充量为 7.4% (质量分数) 时达到最大值。证明有机柱撑蒙脱石与聚合物形成插层型复合物后,膜的热稳定性明显改善。运用 XRD、SEM 等手段表征了不同填充量的复合膜结构,从膜的结构及其与组分的相互作用对填充膜中蒙脱石可能存在的渗透通道作用进行了探讨。

在沸石结构中存在直线和曲线 2 种通道,使其具有分离作用。Vane 等^[21]用 ZSM-5 沸石填充的 PDMS 膜从水中分离乙醇,研究了硅氧烷链长、交联度和反应基团含量、催化剂含量、溶剂类型、沸石类型和填充量、制膜方法以及支撑层对膜渗透汽化性能的影响,在填充量为 66% (质量分数) 时分离因子最大,其值为 3.0。Kittur 等^[22]用 ZSM-5 填充 PDMS 膜分离异丙醇/水,随着填充量的增加,通量和选择性都增大,当填充的 ZSM-5 质量分数为 30% 时,分离系数最大为 80.84,通量为 $67.8 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。这是由疏水性、选择吸附性和分子筛分离功能决定。Li 等^[23]制备了 PDMS- Ni^{2+} -Y 沸石混合膜,研究了膜对汽油中噻吩的选择渗透性,并用分子动力学模拟的方法计算了小分子透过膜的扩散系数。随着 Ni^{2+} -Y 沸石含量的增加,增浓系数先增加后减小,这是因为当 Ni^{2+} -Y 沸石含量达到一定程度时,在有机/无机界面处就会出现空隙所致。可见,界面的形态对膜的性能有重要影响,对界面进行改性,有助于提高有机-无机的兼容性,从而提高膜的渗透选择性。

由于无机填充剂不溶于有机溶剂,而且与聚合物的物理性质有很大差异,不易均匀地分散在聚合物中,通常主要采用磁力搅拌、机械搅拌和超声波分

散等方法来使吸附剂在膜液中分布均匀。由于膜中有机和无机 2 种物理化学性质不同的组分,其聚集态结构会形成各自聚集的相分离微区,使渗透分子在膜中的吸附与扩散行为不很明确,而且使皮层与支撑层的结合不够紧密。

2.3 共聚

共聚是指 2 种或 2 种以上的高分子活性端之间发生化学反应,生成无规则共聚物、交替共聚物、嵌段共聚物、接枝共聚物和等离子体聚合物等。自由基聚合反应是制造新型膜材质的常用方法,共聚后的膜一般由连续相和分散相组成。其中分散相具有亲有机物官能团,起分离作用;连续相起到抑制溶胀的作用。

Uargami 等^[24]制备了聚甲基丙烯酸甲酯-g-聚二甲基硅氧烷 (PMMA-g-PDMS)、聚乙基丙烯酸甲酯-g-聚二甲基硅氧烷 (PEMA-g-PDMS) 以及聚 *n*-丁基丙烯酸甲酯-g-聚二甲基硅氧烷 (PBMA-g-PDMS) 接枝共聚膜,并用于水中苯的脱除,发现对苯及氯仿的渗透选择性随共聚物中 PDMS 的含量增加而增大,相应膜的接触角也增大。

Nagase 等^[25]以 Pt 为催化剂,使 3,5-双(4-硝基苯氧基)苄基烯丙基醚和 H-PDMS 发生反应,然后在端硝基上加氢制备出不同 PDMS 链长的 BAPB-PDMSs 单体。然后把 BAPB-PDMSs 分别和偏苯三酸酐酰氯、对苯二甲酰氯通过缩聚生成硅氧烷接枝聚酰胺酰亚胺 (PAI-g-PDMS) 和硅氧烷接枝聚酰胺 (PA-g-PDMS) 聚合物,通过溶剂浇铸的方法制备成膜。这种新型聚合物的溶解性能主要取决于主链的结构,PA-g-PDMS 膜晾干后在任何溶剂中都不会溶解;膜的气体渗透系数随着 PDMS 长度的增加而增加,在相同 PDMS 长度情况下,PAI-g-PDMS 膜的气体渗透系数要比 PA-g-PDMS 膜大;从有机溶剂稀溶液的 PV 结果来看,PA-g-PDMS 膜对多种有机溶剂(如酒精、丙酮、四氢呋喃、氯仿、二氯甲烷和苯等)具有很好的选择透过性。此外,PA-g-PDMS 膜能够对四氢呋喃进行有效的 PV 分离。

蒋晓钧等^[26]制备了聚三甲基硅丙炔均聚物 (PTMSP) 以及三甲基硅丙炔 (TMSP) 与五甲基二硅丙炔 (PMDSP) 的共聚物,对乙醇、异丙醇、四氢呋喃 (THF)、二氯甲烷、乙酸乙酯等的水溶液进行了渗透汽化分离,均表现出较好的分离性能。TMSP-PMDSP 膜对 1.37% 的二氯甲烷水溶液分离因子高达 1 684.7,渗透通量高达 $336 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。PTMSP-PMDSP 膜引入的体积较大的 PMDS 侧基降低了组分

扩散所需的自由体积,从而使水团簇在膜内的扩散变得困难,因此与 PTMSP 膜相比,其分离因子提高,但渗透通量有所下降。

2.4 引入离子

通过在聚合物中引入离子的方法,可改变聚合物的极性,从而改变膜与待分离物之间的相互作用,提高其分离性和稳定性。

Izak 等^[27]把 2 种离子液体注入到 PDMS 超滤膜中制成新型的 PV 膜,从水/丙酮/1-丁醇三元体系中回收后两者,结果显示其增浓系数比 PDMS 膜有所增加,显示了较好的分离性能。Yu 等^[28]用 PDMS 负载疏水性杂环阳离子和 $[\text{PF}_6]^-$ 阴离子,疏水离子作为除液相和膜之外的第三相引入,促进乙酸在膜中的传质,可以有效提高膜对乙酸的渗透选择性。另外,用离子改性的 PDMS 膜,在丙酮丁醇梭菌发酵时以 $2.34 \text{ g}/(\text{L}\cdot\text{h})$ 的速率连续从发酵液中分离丙酮和丁醇,取得了很好的发酵效果;添加额外的丁醇到发酵液中,使之达到菌种的致死质量浓度 $15.82 \text{ g}/\text{L}$,这时菌种仍然能够存活,而当停止渗透汽化过程时,菌种因丁醇浓度过高而死亡^[29]。

3 展望

随着新材料、新技术的不断出现以及计算机在分子模拟和流体模拟方面的应用,对硅橡胶膜的研究、改性将不断深入,硅橡胶膜的成膜性、稳定性、机械强度、选择渗透性、生物相容性等将得到显著提高,改性硅橡胶膜在分离领域将得到广阔的应用。

参考文献

- [1] 姜忠义,冯海锋,刘亮,等.新型渗透汽化膜聚甲基双苯基硅氧烷膜的制备和分离[J].化学工程,2006,34(1):32-35.
- [2] 方志平,冯海锋,吴洪,等.改性 PDMS 膜的制备与渗透蒸发分离性能研究[J].天津工业大学学报,2005,24(5):28-32.
- [3] 范敏,马文石,汪国杰.硅橡胶膜的改性与应用研究进展[J].特种橡胶制品,2006,27(1):50-54.
- [4] 冯海锋,姜忠义.渗透蒸发膜改性技术的研究进展[J].现代化工,2003,23(7):15-19.
- [5] Takahashi S, Yoshida Y, Kamada T, *et al.* Separation of benzene using the poly [1-(trimethylsilyl)-1-propyne] blend membranes[J]. Kobunshi Ronbunshu, 2001, 58(5): 213-222.
- [6] Shi E, Huang W X, Xiao Z Y, *et al.* Influence of binding interface between active and support layers in composite PDMS membranes on permeation performance[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2007, 104(4): 2468-2477.
- [7] Xiangli F J, Chen Y W, Jin W Q, *et al.* Polydimethylsiloxane (PDMS)/ceramic composite membrane with high flux for pervaporation of ethanol-water mixtures[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2007, 46(7): 2224-2230.
- [8] Zhen H F, Jang S M J, Teo W K, *et al.* Modified silicone-PVDF composite hollow-fiber membrane preparation and its application in VOC separation[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 99(5): 2497-2503.
- [9] Chang C L, Chang H, Chang Y C. Pervaporation performance analysis and prediction-using a hybrid solution-diffusion and pore-flow model[J]. Journal of the Chinese Institute of Chemical Engineers, 2007, 38(1): 43-51.
- [10] 赵长伟,李继定,赵之平,等. PDMS 有机硅膜的制备及其渗透汽化脱硫的研究[J].膜科学与技术,2006,26(5):72-76.
- [11] Chen M, Hwang S T. Concentration of dilute flavor compounds by pervaporation: Permeate pressure effect and boundary layer resistance modeling[J]. Journal of Membrane Science, 2004, 236(1/2): 193-202.
- [12] Panek D, Konieczny K. Pervaporation of toluene and toluene/acetone/ethyl acetate aqueous mixtures through dense composite polydimethylsiloxane membranes[J]. Desalination, 2006, 200(1/2/3): 367-373.
- [13] 叶宏,杜中杰,张晨,等.炭黑填充 PDMS 复合膜的渗透汽化性能[J].高分子材料科学与工程,2005,21(5):156-158.
- [14] Tang X Y, Wang R, Xiao Z Y, *et al.* Preparation and pervaporation performances of fumed-silica-filled polydimethylsiloxane-polyamide (PA) composite membranes[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2007, 105(5): 3132-3137.
- [15] Liu L, Jiang Z Y, Pan F S, *et al.* The unusual change of permeation rate in PDMS membranes filled with crystalline calixarene and its derivative[J]. Journal of Membrane Science, 2006, 279(1/2): 111-119.
- [16] Li L, Xiao Z Y, Zhang Z B, *et al.* Pervaporation of acetic acid/water mixtures through carbon molecular sieve-filled PDMS membranes[J]. Chemical Engineering Journal (Amsterdam, Netherlands), 2004, 97(1): 83-86.
- [17] Peng F B, Jiang Z Y, Hu C L, *et al.* Removing benzene from aqueous solution using CMS-filled PDMS pervaporation membranes[J]. Separation and Purification Technology, 2006, 48(3): 229-234.
- [18] Zhao C W, Li J D, Qi R B, *et al.* Pervaporation separation of *n*-heptane/sulfur species mixtures with polydimethylsiloxane membranes[J]. Separation and Purification Technology, 2008, 63(1): 220-225.
- [19] 余江,李昊,刘会洲.有机蒙脱石填充 PDMS 膜分离水相有机物的渗透汽化研究[J].环境化学,2005,24(4):397-400.
- [20] 徐国强,余江,王康,等.填充法改性 PDMS 膜及其对乙酸/水的渗透汽化分离性能[J].过程工程学报,2007,7(1):44-48.
- [21] Vane L M, Nambodiri V V, Bowen T. Hydrophobic zeolite-silicone rubber mixed matrix membranes for ethanol-water separation: Effect of zeolite and silicone component selection on pervaporation performance[J]. Journal of Membrane Science, 2008, 308(1/2): 230-241.
- [22] Kittur A A, Choudhari S K, Kariduranavar M Y. Preparation of zeolite-incorporated PDMS membranes for pervaporation separation of isopropanol-water mixtures[J]. Composite Interfaces, 2006, 13(4/5/6): 507-521.
- [23] Li B, Xu D, Jiang Z Y, *et al.* Pervaporation performance of PDMS- Ni^{2+} Y zeolite hybrid membranes in the desulfurization of gasoline[J]. Journal of Membrane Science, 2008, 322(2): 293-301.

(下转第 29 页)

污染物、硫化物和酚类污染物对环境和生物体造成的严重影响,具有强烈的恶臭和较大的毒性,如未经处理直接排放会严重污染水体^[2],若直接排往污水处理厂将导致污水处理厂的生化系统无法正常运行^[3]。另外由于废碱液中含有硫化物和硫醇等而具有强烈的恶臭气味,对大气也会造成严重污染。

2 废碱液处理技术进展

2.1 中和法

中和法是指向废碱液中投加酸性物质,将废水的 pH 调至要求的范围。废碱液主要采用无机酸(常用硫酸)和酸性气体(CO_2 、 H_2S)中和,产生的 H_2S 气体送入火炬燃烧,经中和处理后的废碱液限流排入污水处理场,再经污水处理场处理后达标排放。用硫酸中和存在着严重的腐蚀问题。由于废碱液中的组成波动较大,给硫酸加入量的控制带来困难。酸不是过量,就是不够,从而使得设备和管线常处于酸碱的交替腐蚀状态^[4]。 CO_2 中和是在废碱液处理塔内通入 CO_2 气体,气液逆流接触发生反应,溶液中的硫化钠被转化成碳酸钠和碳酸氢钠后从塔底排放,反应过程中放出的 H_2S 气体从塔顶引出,送入火炬燃烧,生成的 SO_2 排入大气^[5]。以上 2 种中和处理法都存在把火炬燃烧生成的 SO_2 直接排入大气,从而造成严重的大气污染问题,且中和处理后的废碱液排入污水处理场,对污水处理场造成严重冲击,影响污水处理场的正常运行和总排废水的达标排放。

2.2 焚烧法

焚烧法是在高温($\leq 950^\circ\text{C}$)和常压下使硫化物氧化生成硫酸盐,有机碳氢化合物生成 CO_2 和 H_2O , NaOH 转化成 Na_2CO_3 ,硫酸盐和碳酸盐仍溶解在处理过的废液中。焚烧是一种可靠的氧化处理法,操作简单,可满足达标排放要求。缺点是能耗大,操作成本高,其投资成本与简单的湿式氧化装置相仿。且烧嘴因聚合物生成造成结垢致使废碱喷射器/雾

化器堵塞仍是一个有待解决的问题。另外,燃料价格对选择现有的焚烧工艺具有很大影响。因此,焚烧法在燃料便宜的地方可以选择使用^[6]。

2.3 湿式空气氧化法

湿式空气氧化法(Wet Air Oxidation,简称 WAO)是在高温($150 \sim 350^\circ\text{C}$)和高压($0.5 \sim 20.0 \text{ MPa}$)条件下,以空气中的氧气为氧化剂,在液相中将有机污染物氧化为 CO_2 和水等无机物或小分子有机物的化学过程。

WAO 是一种有效的处理高浓度、有毒有害、生物难降解废水的高级氧化技术。由于 WAO 工艺最初是由美国的 Zimmermann 在 1944 年研究提出的,故也称为齐默尔曼法^[7]。20 世纪 70 年代以来,WAO 在国外发展很快,该方法的优点是没有尾气造成的大气污染问题,但由于该法需要在较高压力和较高温度条件下运行,对设备的要求较高,投资较大,能耗较高,因此国内应用较少。国内从 20 世纪 80 年代才开始进行 WAO 的研究,在含硫废水处理过程中,WAO 法能将废水中的硫成分充分氧化成无机硫酸根,有效地脱除了臭味。对于难生化处理的高浓度有机废水,经 WAO 处理后,废水中 BOD/COD 值显著提高,可作为生化处理的预处理过程^[8-9]。

WAO 由于其处理污染物的高效性和彻底性,成为石油化工废碱液处理的典型技术。WAO 处理废碱液的工艺原理是:在高温和高压条件下通过一系列氧化和水解反应,将废碱液中无机硫化物和硫醇氧化成硫酸盐,其反应进行与温度有重要的关系:当温度为 $150 \sim 175^\circ\text{C}$ 时,硫化物可完全氧化为硫酸盐,同时酚也基本上氧化,但高分子质量酚的氧化反应速度慢,取代酚的氧化则要求 $> 175^\circ\text{C}$ 高温。当烃类质量浓度为 $100 \sim 500 \text{ mg/L}$ 时,完全氧化的温度为 200°C ;而当质量浓度高于 $1\,000 \text{ mg/L}$ 时,温度需超过 240°C ,此外,液态烃的氧化程度还取决于其化学结构^[10]。

(上接第 27 页)

- [24] Uragami T, Yamada H, Miyata T. Removal of dilute volatile organic compounds in water through graft copolymer membranes consisting of poly (alkylmethacrylate) and poly (dimethylsiloxane) by pervaporation and their membrane morphology [J]. J Membr Sci, 2001, 187 (1/2): 255 - 269.
- [25] Nagase Y, Ando T, Yun C M. Syntheses of siloxane-grafted aromatic polymers and the application to pervaporation membrane [J]. Reactive & Functional Polymers, 2007, 67 (11): 1252 - 1263.
- [26] 蒋晓钧,陈观文. PTMSP 及其共聚物膜对有机液/水体系的 PV 分离 [J]. 膜科学与技术, 2001, 21 (1): 15 - 20.

- [27] Izak P, Ruth W, Fei Z F, et al. Selective removal of acetone and butanol from water with supported ionic liquid-polydimethylsiloxane membrane by pervaporation [J]. Chemical Engineering Journal (Amsterdam, Netherlands), 2008, 139 (2): 318 - 321.
- [28] Yu J, Li H, Liu H Z. Recovery of acetic acid over water by pervaporation with a combination of hydrophobic ionic liquids [J]. Chemical Engineering Communications, 2006, 193 (11): 1422 - 1430.
- [29] Izak P, Schwarz K, Ruth W, et al. Increased productivity of Clostridium acetobutylicum fermentation of acetone, butanol, and ethanol by pervaporation through supported ionic liquid membrane [J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2008, 78 (4): 597 - 602. ■