

# 聚二甲基硅氧烷/聚醚砜复合膜渗透汽化分离水中乙酸的性能研究

张庆文, 由 涛, 洪厚胜

(南京工业大学材料化学工程国家重点实验室, 江苏 南京 210009)

**摘要:** 制备了聚二甲基硅氧烷/聚醚砜(PDMS/PES)复合膜,用于乙酸/水体系的渗透汽化分离。研究了料液质量浓度、温度、流速及下游侧压力对渗透汽化分离性能的影响。实验结果表明,随着料液中乙酸质量浓度的增大,渗透通量增加,而分离因子呈先增大后减小的趋势;随着料液温度的升高,渗透通量增大而分离因子减小;随着料液流速的增大,渗透通量增大而分离因子减小,当达到湍流状态后,两者的变化趋势不明显;随着下游侧压力的增大,渗透通量和分离因子均减小,为获得较好的分离效果应使透过侧保持尽可能高的真空度。

**关键词:** 渗透汽化;聚二甲基硅氧烷(PDMS);聚醚砜(PES);复合膜;乙酸/水体系

中图分类号:TQ028.8

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2010)10-0049-04

## Separation of acetic acid from water by pervaporation with polydimethylsiloxane/polyether sulfone composite membrane

ZHANG Qing-wen, YOU Tao, HONG Hou-sheng

(State Key Laboratory of Materials-Oriented Chemical Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China)

**Abstract:** Polydimethylsiloxane/polyether sulfone (PDMS/PES) composite membrane is prepared for the separation of acetic acid from water. The effects of feed concentration, temperature, flow rate, and down stream pressure on the performance of composite membrane are studied. The results show that with feed concentration increasing, the flux increases, while the separation factor firstly increases and then decreases. With temperature increasing, the flux increases quickly while the selectivity decreases. With flow rate increasing, the flux increases and is then stable while the selectivity decreases and is then stable. With down stream pressure increasing, the flux increases and the selectivity decreases. The higher vacuum should be maintained in down stream for better selectivity.

**Key words:** pervaporation; polydimethylsiloxane (PDMS); polyether sulfone(PES); composite membrane; acetic acid/water mixture

渗透汽化(PV)是一种新兴的膜分离技术,能以较低能耗分离近沸点、恒沸点有机混合物溶液体系,对水中少量有机物的分离也具有明显的技术和经济上的优势<sup>[1-2]</sup>。作为渗透汽化关键部分的膜材料成为人们研究的热点。聚二甲基硅氧烷(PDMS)因其半有机半无机的特殊结构而具有较强的亲有机物性能和疏水性能,同时具有优良的耐高低温、耐辐射、化学稳定性强、无毒无味等优点,已广泛地应用在渗透汽化膜分离领域<sup>[3-5]</sup>。而采用聚醚砜(PES)这种综合性能优异的热塑性高分子材料作为PDMS的支撑层,制备复合膜用于分离乙酸/水体系的研究则很少见。笔者以PDMS为分离层材料,PES为支撑层材料制备了PDMS/PES平板复合膜,用于乙酸/水体系的分离,研究了操作条件如料液温度、乙酸质量浓度、下游侧压力及流速对渗透汽化传质过

程的影响,对此复合膜的实际应用具有一定的参考价值。

## 1 实验部分

### 1.1 实验材料

107 室温硫化硅橡胶(相对分子质量 40 000),由山东济南中昊化工有限公司生产;PES 平板微滤膜,平均孔径为 0.2  $\mu\text{m}$ ,购自北京海成世洁过滤器材有限公司;实验所用的乙酸-水溶液由冰醋酸(分析纯)和去离子水配制而成。

### 1.2 PDMS/PES 复合膜的制备

将聚二甲基硅氧烷、溶剂正己烷、交联剂正硅酸乙酯和催化剂二丁基二月桂酸锡按物质的量之比 6:3:0.4:0.1 制成活性层膜液后,采用涂布法涂在 PES 微孔滤膜上,室温交联 24 h,真空深层交联及

干燥 12 h, 制得实验用复合膜。

### 1.3 扫描电镜 (SEM) 表征

将 PDMS/PES 复合膜在液氮中冷冻并折断, 用离子溅射仪镀金后, 放在 FEI 公司的 QUANTA 200 型扫描电镜上观察其表面和断面形态。

### 1.4 渗透汽化实验

渗透汽化实验采用普通的渗透汽化实验装置<sup>[6]</sup>, 有效分离面积为 0.0125 m<sup>2</sup>。用液氮冷阱冷凝收集渗透液一定时间后取样, 用电子天平称其质量并求得单位时间内通过单位膜面的通量  $J$  [g/(m<sup>2</sup>·h)], 并用气相色谱测定透过液浓度, 依式 (1) 求得膜分离因子  $\alpha$ <sup>[7]</sup>:

$$\alpha = (y_{\text{HAc}}/y_{\text{水}})/(x_{\text{HAc}}/x_{\text{水}}) \quad (1)$$

式 (1) 中,  $y_{\text{HAc}}$  和  $y_{\text{水}}$  分别为乙酸和水在透过物中的质量分数,  $x_{\text{HAc}}$  和  $x_{\text{水}}$  分别为乙酸和水在原料液中的质量分数。

## 2 结果与讨论

### 2.1 膜的形态与结构

从复合膜的扫描电镜照片 (图 1) 可以看到: ①PDMS/PES 复合膜的表面光滑平整, PDMS 交联状况良好; ②复合膜的断面清晰, PDMS 层厚度均匀, 约为 75  $\mu\text{m}$ ; ③PDMS 和 PES 结合良好, 无明显孔渗现象; ④PES 层是由小孔海绵状聚合物构成的, 这种结构对复合膜的吸附及扩散均有一定的帮助。

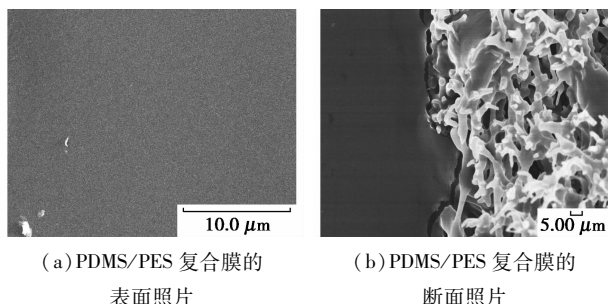
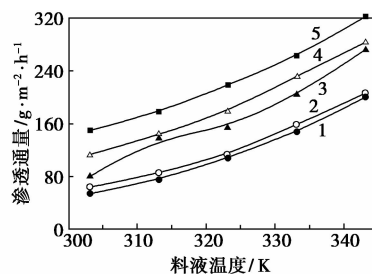


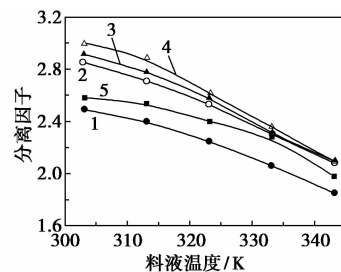
图 1 PDMS/PES 复合膜的 SEM 图

### 2.2 料液温度对复合膜分离性能的影响

图 2 为膜的渗透通量和分离因子与料液温度之间的关系。如图 2(a) 所示, 5 种质量浓度料液的渗透通量均随温度的升高而增加。这是因为, 一方面随着进料温度的升高, 膜进料侧组分的蒸汽压升高, 使渗透物通过膜时的传质推动力加大; 另一方面, 温度升高, 聚合物链段的热运动增强, 膜中分子链段间的自由体积变大, 从而使得各组分在膜内扩散增强, 导致膜的渗透通量增大。



(a) 料液温度对渗透通量的影响

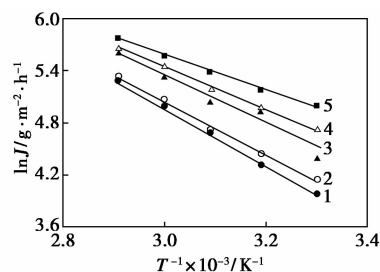


(b) 料液温度对分离因子的影响

乙酸质量浓度/kg·m<sup>-3</sup>: 1—50; 2—100; 3—200; 4—300; 5—400  
料液流速 = 0.398 m/s, 下游侧压力 = 100 Pa

图 2 料液温度对渗透通量和分离因子的影响

对于分离因子, 如图 2(b) 所示, 5 种料液的分离因子随温度的升高而降低。根据溶解扩散模型, 渗透汽化膜的分离性能是溶解选择性和扩散选择性共同作用的结果。因此, 一方面料液温度升高, 膜中分子链运动加快, 乙酸和水的扩散加快; 另一方面聚合物链段的活度增加, 有利于二组分的溶解, 乙酸和水在膜中的溶解度都增大, 但温度升高对水渗透的促进作用强于乙酸, 导致分离因子减小。



乙酸质量浓度/kg·m<sup>-3</sup>: 1—50; 2—100; 3—200; 4—300; 5—400  
料液流速 = 0.398 m/s, 下游侧压力 = 100 Pa

图 3  $\ln J$  与  $1/T$  的关系

图 3 为不同质量浓度乙酸的  $\ln J$  与  $1/T$  的关系, 可以看出二者呈近似的线性关系, 即膜的渗透通量和温度的关系符合式 (2) 所示的 Arrhenius 经验方程<sup>[8]</sup>:

$$J = J_0 \exp(-E_p/RT) \quad (2)$$

由图 4 回归得到了不同乙酸质量浓度时的表观活化能  $E_p$  值如表 1 所示, 随着料液中乙酸质量浓度

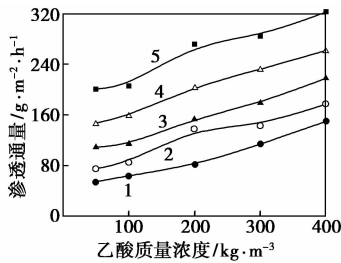
的升高,渗透活化能逐渐减小,通量对料液温度的变化越敏感,即在升高相同温度条件下,通量增加的比例越高。

表1 各种料液质量浓度下渗透活化能  $E_p$  值

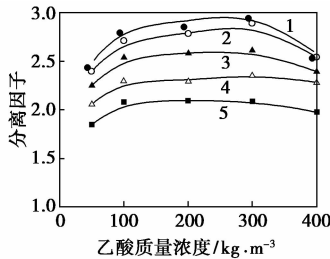
料液乙酸质量浓度/ $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	50	100	200	300	400
$E_p/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	28.33	25.43	24.31	19.87	16.48

### 2.3 料液中乙酸浓度对复合膜分离性能的影响

图4为膜的渗透通量和分离因子与料液中乙酸质量浓度之间的关系。由图4(a)可以看到,5种温度料液的渗透通量均随着乙酸质量浓度的增加而增大。当料液中乙酸的质量浓度增加时,乙酸在膜中的质量浓度增大,膜的溶胀度亦随之增加,膜的溶胀减弱了PDMS膜中链节之间的相互作用力,增加了聚合物中的部分自由体积,因此渗透通量有所增加。



(a) 乙酸浓度对渗透通量的影响



(b) 乙酸浓度对分离因子的影响

温度/ $^{\circ}\text{C}$ : 1—30; 2—40; 3—50; 4—60; 5—70  
料液流速 = 0.398 m/s, 下游侧压力 = 100 Pa

图4 料液中乙酸浓度对渗透通量和分离因子的影响

分离因子的变化趋势如图4(b)所示,随着料液中乙酸质量浓度的增大,分离因子先增加后减小。这可能是因为当料液中乙酸质量浓度增加时,吸附在膜表面的有机溶质分子数量增多,乙酸在膜中的溶解度增大,透过物中乙酸质量浓度增大,因此分离因子会增大;但随着料液中乙酸含量的进一步增加,导致膜的溶胀度增加,分子孔隙变大,因而分子尺寸较小的水分子更易于透过,其通量的增加大于乙酸通量的增加,使膜的选择性降低,因此分离因子在

料液质量浓度到一定程度后出现极值。

### 2.4 料液流速对复合膜分离性能的影响

本研究中采用的流道截面是矩形的,尺寸为  $25 \times 10^{-3} \text{ m}(a) \times 3 \times 10^{-3} \text{ m}(b)$ ,流道的当量直径  $d_e$  由式(3)计算得到<sup>[9]</sup>:

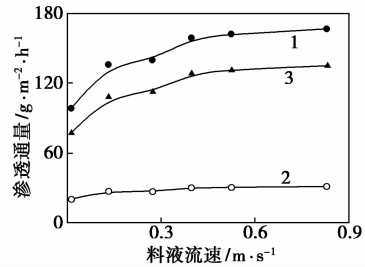
$$d_e = 2ab/(a + b) \quad (3)$$

料液流速  $u$  和 Reynolds 数通过式(4)、(5)计算得到:

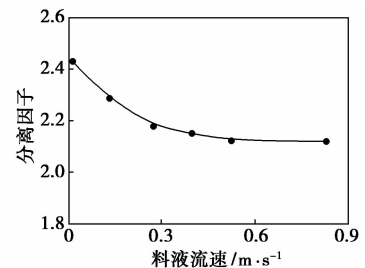
$$u = V_s(a + b)^2/\pi a^2 b^2 \quad (4)$$

$$Re = d_e u \rho/\mu = 2\rho V_s(a + b)/\pi \mu ab \quad (5)$$

式中,因乙酸和水密度很接近,则料液密度  $\rho$  采用纯水密度  $1000 \text{ kg/m}^3$ ,黏度  $\mu$  则采用水和乙酸的中间值  $0.9 \times 10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 。



1—总通量; 2—乙酸通量; 3—水通量  
(a) 料液流速对渗透通量的影响



(b) 料液流速对分离因子的影响

乙酸质量浓度 =  $100 \text{ kg/m}^3$ , 温度 =  $60^{\circ}\text{C}$ , 下游侧压力 = 100 Pa

图5 料液流速对渗透通量和分离因子的影响

图5为一定条件下料液流速对渗透通量和分离因子的影响。由图5可知,随着料液流速加大,总渗透通量及水通量逐渐增大,但增大趋势会逐渐减弱,乙酸通量的增大趋势则不明显;同时分离因子逐渐减小,减小趋势也会逐渐减弱。这是因为随着料液流速的加大,边界层变薄,同时浓差极化作用削弱,液相传质阻力减小,使总传质阻力减小,渗透通量增加。当料液流速增大到一定程度时,促进传质的作用减弱,通量增大则不会太明显;而由于料液流速的增大对水通量的促进作用更大,对乙酸通量的影响较小,使膜对乙酸的选择性降低。对照图5和表2

发现,当雷诺数为 3 128.45 后,产品的通量随料液流速的变化已不再明显。此时,计算的雷诺数小于 4 000,似乎未达到湍流状态,但因为膜器的特殊结构使流道内存在着多处拐弯,极大提高了料液的湍动程度,所以此时膜的分离性能已经变化不大。

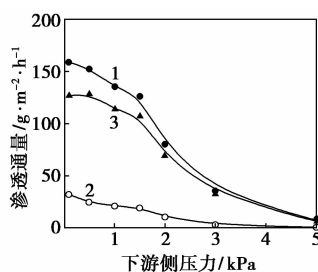
表 2 料液流速与雷诺数的关系

料液流速/ $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	0.0141	0.1332	0.2737	0.3980	0.5253	0.8301
Re	83.97	793.28	1630.04	2370.31	3128.45	4943.71

## 2.5 下游侧压力对复合膜分离性能的影响

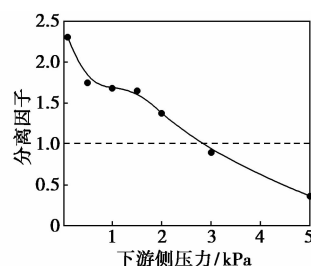
图 6(a) 是  $60^\circ\text{C}$  下膜后压力对  $100\text{ kg/m}^3$  乙酸水溶液渗透通量的影响。由图 6(a) 可以看出,料液的总通量、水通量和乙酸通量都随着压力的升高而减小。这是因为组分在膜两侧的蒸汽分压差是渗透汽化过程中传质的推动力,组分蒸汽分压差变小,推动力变小,传质速度变慢,导致渗透通量降低。

图 6(b) 是  $60^\circ\text{C}$  下膜后压力对  $100\text{ kg/m}^3$  乙酸水溶液分离因子的影响。由图 6(b) 可以看出:①随着膜后压力的增加分离因子单调减小;②PDMS 复合膜在膜后压力大于  $2\ 800\text{ Pa}$  时,分离因子小于 1,膜优先透水。出现以上情况的原因在于,对于乙酸/水体系而言,水的饱和蒸气压大于乙酸,水在膜下游侧界面的脱附比乙酸容易,所以乙酸对膜后压力



1—总通量;2—乙酸通量;3—水通量

(a) 下游侧压力对渗透通量的影响



(b) 下游侧压力对分离因子的影响

料液质量浓度 =  $100\text{ kg/m}^3$ , 温度 =  $60^\circ\text{C}$ , 流速 =  $0.398\text{ m/s}$

图 6 下游侧压力对渗透通量和分离因子的影响

变化更加敏感,随着压力的升高,乙酸的脱附变得困难,分离因子降低。

## 3 结语

制备了 PDMS/PES 复合膜,用于渗透汽化分离水中乙酸,考察了料液温度、浓度、流速、下游侧压力对膜分离过程的影响,得到以下结论:①提高料液浓度对渗透汽化性能的提高具有促进作用。随料液温度的升高,渗透通量增加而分离因子减小。②在层流范围内流量增大使渗透通量增加,分离因子减小,但达到湍流后,流量继续增加对分离性能影响不大。③乙酸对膜后压力变化比水敏感,为了获得较高的渗透通量和分离因子,透过侧应保持尽可能高的真空度。

## 参考文献

- [1] Tian X Z, Zhu B K, Xu Y Y. P(VDF-co-HFP) membrane for recovery of aroma compounds from aqueous solutions by pervaporation: I. Ethyl acetate/water system [J]. J Membr Sci, 2005, 248 (1/2): 109 - 117.
- [2] Molina J M, Vatai G, Bekassy-Molnara E. Comparison of pervaporation of different alcohols from water on CMG-OM-010 and 1060-SULZER membranes [J]. Desalination, 2002, 149 (6): 89 - 94.
- [3] Kim H J, Nah S S, Min B R. A new technique for preparation of PDMS pervaporation membrane for VOC removal [J]. Advances in Environmental Research, 2002, 6 (3): 255 - 264.
- [4] Hasanoglu A, Salt Y, Keleser S. Pervaporation separation of ethyl acetate-ethanol binary mixtures using poly dimethylsiloxane membranes [J]. Chem Eng Process, 2005, 44 (3): 375 - 381.
- [5] Izak P, Ruth W, Fei Z F, et al. Selective removal of acetone and butan-1-ol from water with supported ionic liquid-polydimethylsiloxane membrane by pervaporation [J]. Chem Eng J, 2008, 139 (2): 318 - 321.
- [6] Zhao C W, Li J D, Qi R B, et al. Pervaporation separation of *n*-heptane/sulfur species mixtures with polydimethylsiloxane membranes [J]. Sep Purif Technol, 2008, 63 (1): 220 - 225.
- [7] Bowen T C, Meier R G, Vane L M. Stability of MFI zeolite-filled PDMS membranes during pervaporative ethanol recovery from aqueous mixtures containing acetic acid [J]. J Membr Sci, 2007, 298 (1/2): 117 - 125.
- [8] Qi R B, Wang Y J, Li J D, et al. Pervaporation separation of alkane/thiophene mixtures with PDMS membrane [J]. J Membr Sci, 2006, 280 (1/2): 545 - 552.
- [9] Peng F B, Jiang Z Y, Hu C L, et al. Removing benzene from aqueous solution using CMS-filled PDMS pervaporation membranes [J]. Sep Purif Technol, 2006, 48 (3): 229 - 234. ■