

# 有机蒙脱石填充 PDMS 膜分离水相有机物的渗透汽化研究\*

余 江\*\* 李 昊 刘会洲

(中国科学院过程工程研究所分离科学与工程实验室, 北京, 100080)

**摘 要** 以乙醇、乙酸的水溶液为渗透汽化分离对象, 将 CTAB 柱撑蒙脱石作为填充剂, 制备了填充型 PDMS (聚二甲基硅氧烷) 膜, 研究填充膜对乙醇/水及乙酸/水体系的渗透汽化分离. 结果表明, 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. 填充膜分离乙醇或乙酸的分离效果明显不同, 对可能存在的渗透汽化分离机理进行了探讨.

**关键词** 聚二甲基硅氧烷, 有机蒙脱石, 渗透汽化, 乙醇, 乙酸.

聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 膜是研究优先渗透有机物的重要膜材料之一, 由于单一的有机物均质膜往往在选择性、通量和稳定性等指标上达不到实际工艺的要求, 而填充改性作为一种温和且简单易行的物理改性方法得到了广泛关注. Hennepe<sup>[1]</sup> 等人认为填充疏水性沸石, 由于沸石孔道吸附有机物, 降低了水的通量, 从而可以提高膜的选择性. Liu 等<sup>[2]</sup> 的研究表明, 沸石填充 PDMS 膜对甲醇/水、乙醇/水和丙酮/水体系表现出良好的分离性能, 但对 0.5wt% 和 5wt% 低浓度乙酸/水体系的分离效果很差. 并且由于纳米级沸石分子筛制备困难, 价格较贵, 在很大程度上制约了它的进一步发展.

本文采用十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB) 柱撑蒙脱石为填充剂, 制备复合杂化 PDMS 膜, 研究填充膜对乙醇/水和乙酸/水的渗透汽化分离性能, 并对其中可能的渗透汽化机理进行了探讨.

## 1 实验部分

### 1.1 PDMS 均质膜及蒙脱石填充膜的制备

按质量组成 PDMS 为 60%, 交联剂正硅酸乙酯为 5%, 催化剂二丁基二月硅酸锡为 2%, 正己烷为 33% 配制膜液, 搅拌均匀, 静置脱泡. 然后将其倾倒在有机玻璃平板上, 用玻璃刮刀刮膜, 静置 24h, 使其交联完全, 制得 PDMS 均质膜.

按照一定的质量比称取 CTAB 柱撑蒙脱石与 PDMS, 在烧杯中充分搅拌, 混合均匀; 再按比例加入溶剂、催化剂和交联剂, 充分搅拌制得膜液, 然后按上述工艺条件制备蒙脱石填充 PDMS 膜.

### 1.2 渗透汽化实验

以烧结的多孔钛板支撑, 将渗透汽化膜装入膜组件中 (有效膜面积为 12.57cm<sup>2</sup>), 加入 400ml 料液并开动搅拌, 调节到指定温度后打开真空泵, 将取样管置于液氮冷阱中. 待一定时间后取出取样管, 用称重法测定透过液质量, 使用 HP6890 气相色谱仪. 以外标法测定透过液浓度.

色谱条件: 固定相 DB-FFAP, 氢火焰检测器, 进样温度 180℃, 进料量 0.2μl.

## 2 结果与讨论

### 2.1 PDMS 膜的表征

将高分子膜直接放在 ATR 测试附件上 (分辨率 2cm<sup>-1</sup>, 扫描次数 100 次), 使用 Bruker 公司的傅立叶变换 Vector22 红外光谱仪测定. 图 1 为膜材料的红外光谱图. 与 PDMS 膜的红外光谱图相比, 蒙脱石填充 PDMS 膜的特征峰数量和位置都未发生变化.

2004 年 9 月 22 日收稿.

\* 国家自然科学基金 (No. 50244021, No. 50474045) 和教育部留学回国人员启动基金资助项目. \*\* 通讯联系人, Email: jyu@home.ipe.ac.cn.

使用荷兰 PANalytical 公司 XPert PRO MPD 型 X 射线衍射仪对 CTAB 柱撑蒙脱石、PDMS 均质膜及填充 PDMS 膜分别测试 XRD, 测试条件为: 靶极为铜靶, 电压 40kV, 电流 30mA. 结果见图 2. 由图 2 可见, PDMS 膜的 XRD 图中无衍射峰, 而蒙脱石和蒙脱石填充 PDMS 膜的衍射图中都出现明显的衍射峰; 同时, 蒙脱石填充膜的衍射峰位置和峰形可与有机蒙脱石中衍射峰相对应, 说明填充 PDMS 膜中的蒙脱石并没有发生剥离行为, 保持了原有的结构, 与图 1 的红外光谱相一致. 可见蒙脱石在填充过程中仅与 PDMS 发生了简单的物理混合, 并未发生交联等化学作用.

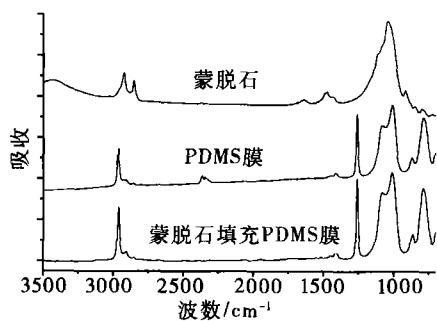


图 1 PDMS 膜的红外光谱比较

Fig. 1 FT-IR spectral of PDMS membranes and organomontmorillonite

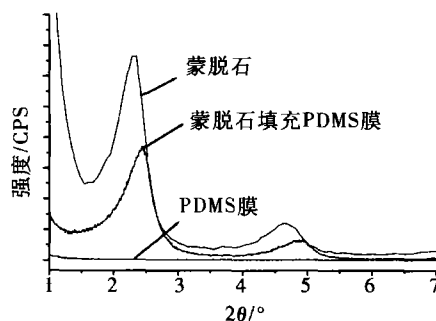


图 2 PDMS 膜的 X 射线衍射图比较

Fig. 2 XRD graphs of PDMS membranes and organomontmorillonite

## 2.2 填充膜对乙醇/水的渗透汽化分离

图 3 与图 4 为蒙脱石填充 PDMS 膜渗透汽化分离 10wt% 乙醇水溶液的实验结果.

由图 3 可知, 填充膜与均质膜相比, 透过液浓度随温度的变化趋势相同, 即都随温度的升高而增加. 但填充膜的分离效果明显高于均质膜, 透过液浓度比同温度下的均质膜高出 30% 左右. 在 60℃ 时, 填充膜的透过液浓度达到了 46.3wt%.

由图 4 可知, 使用填充膜进行分离时, 渗透液通量随温度的升高而增加, 但明显高于使用均质膜时的渗透液通量. 可见蒙脱石改性 PDMS 膜可以明显提高膜的分离性能.

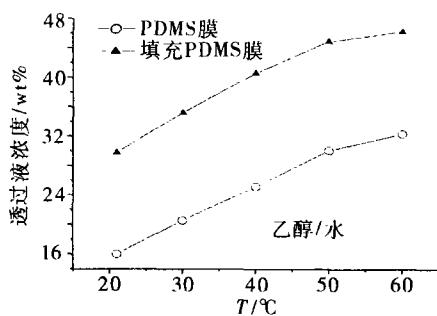


图 3 料液温度对透过液浓度的影响

Fig. 3 Effect of feed temperature on permeate concentration

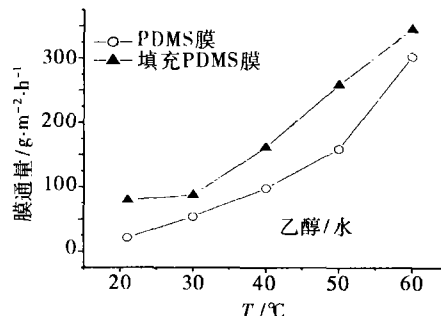


图 4 料液温度对膜通量的影响

Fig. 4 Effect of feed temperature on permeate flux

## 2.3 填充膜对乙酸/水的渗透汽化分离

图 5 与图 6 为不同温度下, 填充 PDMS 膜与 PDMS 膜渗透汽化分离 5wt% 乙酸水溶液的结果.

由图 5 可知, 填充膜对乙酸的透过选择性明显高于 PDMS 膜, PDMS 膜在 60℃ 以上才表现出优先透过乙酸的性质, 而填充膜在常温下即可优先透过乙酸. 但与 PDMS 膜分离时透过液浓度随温度升高而增加的特征不同, 填充膜透过的乙酸浓度在升温时逐渐降低, 在温度升至 55℃ 时达到最低, 但仍表现为优先透过乙酸, 继续升温透过液浓度又出现缓慢上升.

由图 6 可知, 填充膜分离时渗透液通量的变化与 PDMS 膜大为不同. PDMS 膜的渗透液通量随温度升高呈指数上升, 而填充膜的渗透液通量随温度升高反而降低. 填充膜的通量远高于 PDMS 膜, 达到了复合膜的水平, 虽然 65℃ 时通量最低, 但仍比同温度下 PDMS 的膜通量高出一倍以上.

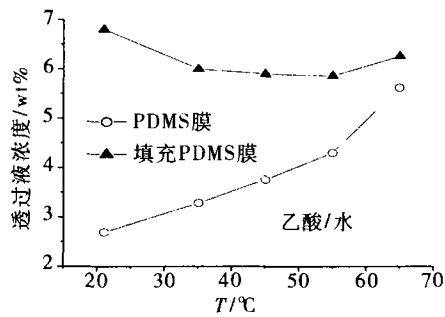


图 5 料液温度对透过液浓度的影响

Fig. 5 Effect of feed temperature on permeate concentration

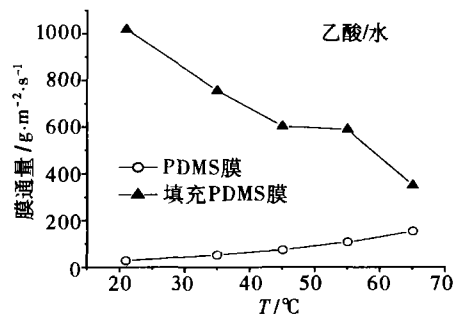


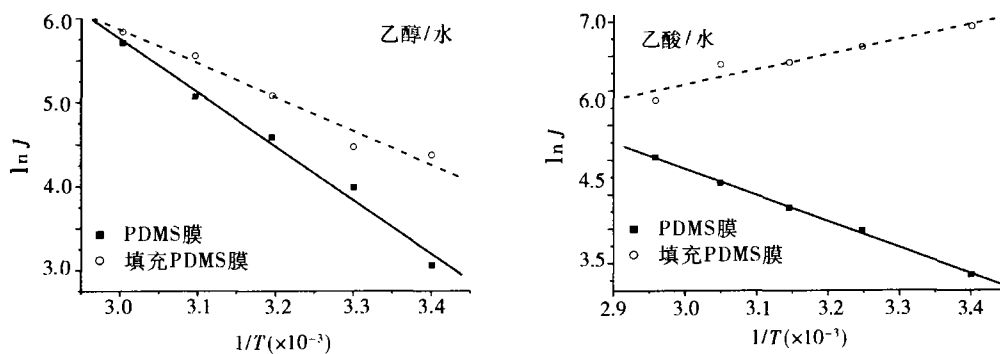
图 6 料液温度对膜通量的影响

Fig. 6 Effect of feed temperature on permeate flux

#### 2.4 填充膜渗透汽化分离乙醇和乙酸的可能机理

渗透汽化实验结果证实, CTAB 蒙脱石填充的 PDMS 膜其分离性能远远高于 PDMS 膜, 可见在填充膜中, 蒙脱石所起到的作用已经超过了组分在 PDMS 膜中的溶解-扩散作用而占据了主导地位. 在溶液组分透过填充膜的过程中, 溶质被膜中的蒙脱石所吸附, 以蒙脱石的层间通道为途径向下侧扩散, 然后在膜的另一侧解吸. 因此, 蒙脱石优良的吸附性能及其提供的快速扩散通道使得膜对有机物的选择性和通量都大幅度上升.

由于温度变化对低浓度乙醇和乙酸在填充膜中的渗透汽化作用不同. 按理想的传递模型, 渗透汽化通量( $J$ )与操作温度的关系应符合 Arrhenius 方程的描述呈指数关系<sup>[4]</sup>, 即  $\ln J$  与  $1/T$  呈线性关系. 与 PDMS 膜相比, 两种膜中乙醇的渗透汽化受温度的影响一致 (图 7), 这主要是溶解-扩散机理起主导作用. 尽管乙酸在两种膜中的  $\ln J$  与  $1/T$  也有线性关系 (图 7), 但是乙酸在填充膜中随温度升高而表现出相反的趋势, 这可能是温度升高导致乙酸电离度增加, 填充膜中 CTAB 蒙脱石中的季铵盐“载体”对乙酸与载体的吸附强度增加<sup>[5, 6]</sup>, 这在一定程度上导致高温时乙酸在填充膜中的传递过程偏离理想的 Arrhenius 方程, 使得数据点偏离线性方程.

图 7 乙醇-水和乙酸-水体系的  $\ln J$ - $1/T$  关系Fig. 7  $\ln J$  of ethanol and acetic acid as a function of  $1/T$ 

### 3 结 论

将有机蒙脱石均匀分散到 PDMS 膜中可制备新型的填充型渗透汽化膜, 其中“载体”有机蒙脱石的吸附作用促进了乙醇及乙酸等小分子溶剂在填充膜中的溶解能力, 可以显著提高填充膜对乙醇/水及乙酸/水体系的渗透汽化膜分离性能及通量. 与乙醇渗透汽化现象不同, 升高温度, 电离的乙酸分子与填充膜中“载体”有机蒙脱石中的柱撑剂 CTAB 的强相互作用降低了乙酸在膜中的扩散能力, 渗透分离效果随之降低. 因此, 由于乙醇与乙酸结构上的差异, 它们在填充膜中也表现出相互差异的渗透汽化过程.

## 参 考 文 献

- [ 1 ] Hennepe H J C, Bargeman D, Mulder M et al. , Zeolite Filled Silicone Rubber Membranes. *J. Membr. Sci.* , 1987, **35**: 39—55
- [ 2 ] Liu Q, Noble R D, Funke H H et al. , Organics/water Separation by Pervaporation with A Zeolite Membrane. *J. Membr. Sci.* , 1996, **117**: 163—174
- [ 3 ] 余立新, 蒋维均, 渗透蒸发过程非平衡溶解扩散模型. 化工学报, 1994, **45** (4) : 510—513
- [ 4 ] Feng X, Huang R Y M, Liquid Separation by Membrane Pervaporation: A Review. *Ind. Eng. Chem. Res.* , 1997, **36**: 1048—1066
- [ 5 ] Yoshikawa M, Kuno S I, Specialty Polymeric Membranes 3. Pervaporation Separation of Acetic Acid/Water Mixtures Through Polymeric Membranes Having A Pyridine Moiety as a Side Group. *J. Appl. Polym. Sci.* , 1994, **51**: 1021—1027
- [ 6 ] Lee Y M, Oh B K. , Pervaporation of Water - Acetic Acid Mixture Through Poly (4 - vinylpyridine - co - acrylonitrile) Membrane. *J. Membr. Sci.* , 1993, **85**: 13—20

## STUDIES ON RECOVERY OF ORGANIC COMPOUNDS OVER WATER BY ORGANOMONTMORILLONITE FILLED PDMS MEMBRANE

YU Jiang    LI Hao    LIU Hui-zhou

(Laboratory of Separation Science & Engineering, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100080)

### ABSTRACT

In this study, a modified PDMS membrane was prepared by using cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) pillared montmorillonite as a filling material. The primary experimental results indicated that the hybrid membrane gave much better pervaporation performances on the permeate selectivity and flux on the separation of acetic acid and alcohol from their water-rich mixture, respectively. Although the hybrid membrane showed the similar PV characteristics on separation of alcohol over water as the plain PDMS membrane, a big different pervaporation phenomena on separation of acetic acid over water using the hybrid PDMS membrane was observed. A possible pervaporation mechanism on the acetic acid separation was suggested according to the experimental data and the membrane structure.

**Keywords:** PDMS, organo-montmorillonite, pervaporation, ethanol, acetic acid.