

研究论文

不同交联剂对 PDMS/PVDF 纳滤膜 溶剂回收性能的影响

蔡卫滨, 朴香兰, 李继定, 朱慎林

(清华大学化学工程系, 化学工程联合国家重点实验室, 北京 100084)

摘要: 以聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 为分离层材料, 聚偏氟乙烯 (PVDF) 超滤膜为底膜, 采用正硅酸乙酯 (TEOS)、苯基三甲氧基硅烷 (PTMOS)、辛基三甲氧基硅烷 (OTMOS)、 γ -氨基丙基三乙氧基硅烷 (AP-TEOS) 4 种不同的交联剂对 PDMS 进行交联, 制备了 PDMS/PVDF 纳滤膜。采用接触角、红外谱图、扫描电镜等对膜的物理和化学结构进行了分析和表征。以大豆油/己烷混合油为实验体系, 考察了压力和料液浓度对纳滤膜分离性能的影响。结果表明, 纳滤膜的通量随压力线性增长, 截留率初始随压力上升较快, 随后增幅减慢而趋于稳定。随料液浓度的增加, 纳滤膜的通量和截留率都有较大幅度的下降。相比较而言, 以 TEOS 为交联剂所制得的纳滤膜分离性能最佳。大豆油/己烷混合油体系同水溶液体系的渗透特性类似, 其渗透压可用 van't Hoff 方程计算。

关键词: 聚二甲基硅氧烷; 纳滤膜; 溶剂回收; 己烷; 大豆油

DOI: 10.3969/j.issn.0438-1157.2013.02.024

中图分类号: TQ 028.8

文献标志码: A

文章编号: 0438-1157 (2013) 02-0581-09

Solvent recovery performance of PDMS/PVDF composite nanofiltration membranes cured with different cross-linking reagents

CAI Weibin, PIAO Xianglan, LI Jiding, ZHU Shenlin

(State Key Laboratory of Chemical Engineering, Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: Cross-linked polydimethylsiloxane (PDMS) /polyvinylidene fluoride (PVDF) composite nanofiltration (NF) membranes were prepared for recovery of hexane from soybean oil/hexane miscalls. Various reagents, such as tetraethoxysilane (TEOS), phenyltrimethoxysilane, octyltrimethoxysilane and γ -aminopropyltriethoxysilane, were used as cross-linking agents. Physical and chemical characteristics of the tailor made NF membranes were characterized by contact angle, FTIR, SEM, density, *etc.* The membranes were applied in the solvent recovery from soybean oil/hexane miscella. For each membrane, the effect of feed pressure upon the flux and oil retention was investigated. The permeate flux increases linearly with feed pressure, while oil retention increases first quickly and then slowly. With the increase of feed oil concentration, both flux and retention decrease significantly. It is found that the PDMS membrane cured with TEOS is the best for the separation. The observed osmotic phenomena similar to those of aqueous

2012-08-10 收到初稿, 2012-11-23 收到修改稿。

联系人: 李继定。第一作者: 蔡卫滨 (1976—), 男, 博士研究生。

基金项目: 国家重点基础研究发展计划项目 (2009CB623404); 国家高技术研究发展计划项目 (2012AA03A607); 国家自然科学基金项目 (21176135)。

Received date: 2012-08-10.

Corresponding author: Prof. LI Jiding, lijiding@mail. tsinghua.edu.cn

Foundation item: supported by the National Basic Research Program of China (2009CB623404), the High-tech Research and Development Program of China (2012AA03A607) and the National Natural Science Foundation of China (21176135).

systems are interpreted using the van't Hoff equation.

Key words: polydimethylsiloxane; nanofiltration; solvent recovery; hexane; soybean oil

引 言

油脂是人们生活的必需品,是国民经济的一个重要组成部分。油脂的制取与加工技术的发展由来已久,从原始的人力榨油到水压机、螺旋榨油机,直到近代浸出法制油技术。当前油脂的加工方法主要有机械压榨法和溶剂浸出法,由于溶剂浸出法具有出油效率高(94%~99%)、干粕残油率低(1%左右)、劳动强度低、生产率高等优点,已成为当前制油工艺的主流^[1]。在溶剂浸取中,浸出的混合油中通常含 20%~30% (mass) 的植物油,其余为浸取溶剂。溶剂回收是油料浸取工艺中最重要的环节之一,当前的溶剂回收工艺一般都是通过两次长管蒸发,再通过水蒸气蒸馏以除去油中残留溶剂方法回收溶剂,这是油脂精炼主要耗能工序之一。若用膜分离技术来代替当前的溶剂回收工艺,由于不涉及相变,可节省大量能量。

目前国内外关于采用膜分离技术从混合油中回收溶剂的研究报道不多,从已进行过的工作来看,大多采用已经商业化的膜,膜的种类主要有超滤、纳滤和反渗透^[2-5]等,实验的溶剂大多为目前工业浸取中应用最广泛的己烷。从分离效果看,上述研究所用膜的分离性能(通量和截留率)都较为有限。这主要是因为混合油中的正己烷疏水性很强,而研究中所采用的膜大多为亲水性膜,因此不适于混合油体系的分离。另外,研究发现,正己烷对大多数膜的溶胀破坏性很强,仅有少数膜耐正己烷溶胀。由于以上两方面的问题,膜法在有机溶剂回收上的进展一直比较有限。随着耐溶胀纳滤膜的发展,近几年,一些学者^[6-8]发现以聚二甲基硅氧烷(PDMS)为分离层的纳滤膜对植物油/己烷体系具有较好的分离性能。他们采用商业化的或者自制的 PDMS 纳滤膜从植物油/己烷体系回收己烷,发现此类纳滤膜具有较好的分离性能。但这些研究主要是针对纳滤膜分离机理而开展,采用的混合油浓度较低(0~30%),与工业应用相差较多。

从大豆油和己烷的性质上看,采用膜分离从大豆油/己烷混合油中回收己烷是可行的。首先,它们相对分子质量差异较大,己烷的相对分子质量为

86,而大豆油的相对分子质量为 900,也就是它们的分子体积相差很大;其次,它们的疏水性不同,溶解度参数不同,也就是说与膜材料有不同的作用力,并且在膜中的扩散速度不同,这就使得用膜分离回收己烷成为可能。

由于大豆油是我国最主要、产量最大的食用油,且目前几乎全部采用己烷或者以己烷为主的 6# 溶剂浸出工艺,本文研究着重于比较有代表性的大豆油和己烷混合油,这也是国内外一些学者研究中常用的实验体系。工业上从浸出器出来的混合油中一般含有 25% 左右的大豆油,随后通过蒸发、蒸馏等工艺回收己烷,并得到大豆油。采用膜分离回收溶剂时,考虑纳滤和反渗透过程的特点,一般认为把大豆油提浓到 50% 左右比较经济,提浓后的大豆油再通过传统工艺进一步处理。在此过程中,通过膜法回收了 2/3 的己烷,因此蒸发等工艺的负荷大大减少,设备体积也可相应大为减少。

本文以 PVDF 超滤膜为基膜,以 PDMS 为分离层,分别采用正硅酸乙酯、苯基三甲氧基硅烷、辛基三甲氧基硅烷以及 γ -氨基丙基三乙氧基硅烷为交联剂对 PDMS 进行交联,制备了不同交联剂的 PDMS/PVDF 纳滤膜,系统研究了料液浓度和操作压力对自制纳滤膜分离性能的影响,探讨了纳滤过程中的一些规律,以期对膜法有机溶剂回收的深入研究提供有益借鉴。

1 理论背景

纳滤和反渗透的传质模型有溶解-扩散模型^[9]、优先吸附-毛细孔流模型^[10]、摩擦模型^[11]、孔道模型^[12]等多种,其中溶解-扩散模型是描述溶质在均一膜中传递比较流行的模型。Wijmans 等^[13]对溶解-扩散模型进行了改进,得到溶剂通量的计算公式

$$J_i = \frac{D_i K_i}{l} \left\{ c_{if} - c_{ip} \exp \left[\frac{-v_i (p_f - p_p)}{R_g T} \right] \right\} \quad (1)$$

其中, D_i 是组分 i 在膜中的扩散系数, K_i 是分配系数, l 是膜厚, c_{if} 、 c_{ip} 分别是料液和渗透液中 i 的组分浓度, v_i 是组分 i 的偏摩尔体积, p_f 、 p_p 分别为进料侧和透过侧的压力, R_g 是气体常数, T 为

操作温度。假设溶质和溶剂没有相互作用,当溶剂为纯溶剂并引入膜两侧的压差 Δp 和渗透压差 $\Delta\pi$, 式(1)变为

$$J_i = \frac{D_i K_i c_{it}}{l} \left[1 - \exp\left(\frac{-v_i (\Delta p - \Delta\pi)}{R_g T}\right) \right] \quad (2)$$

当式(2)中的指数项较小时,可近似为

$$J_i = \frac{D_i K_i c_{it} v_i}{l R_g T} (\Delta p - \Delta\pi) \quad (3)$$

或者

$$J_i = P(\Delta p - \Delta\pi) \quad (4)$$

其中, $P = D_i K_i c_{it} v_i / l R_g T$, 称为溶剂的渗透系数, 是一个近似不变的常数。

同样, 对溶质 j 来说, 其通量为

$$J_j = \frac{D_j K_j}{l} \left\{ c_{jt} - c_{jp} \exp\left[\frac{-v_j (p_t - p_p)}{R_g T}\right] \right\} \quad (5)$$

如果指数较小接近于 1, 式(5)可近似为

$$J_j = \frac{D_j K_j}{l} (c_{jt} - c_{jp}) \quad (6)$$

或者

$$J_j = B(c_{jt} - c_{jp}) \quad (7)$$

其中, B 称为溶质渗透系数。

从式(3)、式(4)和式(6)、式(7)可以看出, 溶剂的渗透通量与膜两边的压差呈线性关系, 而溶质的通量则与压差无关。

2 实验材料和方法

2.1 材料

PDMS, 107 型, 黏度为 $50 \text{ Pa} \cdot \text{s}$, 北京化工二厂; 正硅酸乙酯 (TEOS), 分析纯, 北京化学试剂公司; 苯基三甲氧基硅烷 (PTMOS), 分析纯, Alfa Aesar; 辛基三甲氧基硅烷 (OTMOS), 分析纯, 湖北邦德化工新材料有限公司; γ -氨基丙基三乙氧基硅烷 (APTEOS), 分析纯, 上海耀华化工厂; 二月桂酸二丁基锡 (DBTL), 分析纯, 北京益利精细化学品有限公司; PVDF, 1015, Solvay Chemicals; 正己烷和正庚烷, 分析纯, 北京现代东方精细化学品有限公司; 磷酸三乙酯 (TEP), 化学纯, 国药集团化学试剂有限公司; 大豆油, 食品级, 秦皇岛金海食品工业有限公司。

2.2 纳滤膜的制备

用电子天平称取适量的聚偏氟乙烯, 溶于一定量的磷酸三乙酯中, 使混合物在 70°C 下搅拌溶解, 过滤、脱泡、静止, 采用浸没沉淀相转化法在无纺布上刮制 PVDF 多孔底膜。底膜厚度为 $45 \sim 50$

μm , 纯水通量 $150 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$, γ -球蛋白溶液 (相对分子质量 150000) 截留率 96%。

称取适量的 PDMS 溶解于庚烷中, 经磁力搅拌至膜液混合均匀, 然后按顺序依次加入一定量的交联剂和催化剂 DBTL, 继续搅拌至混合均匀, 经过滤、脱泡后, 得到铸膜液。庚烷、PDMS、交联剂与催化剂的质量比为 $90:30:3:1$ 。将铸膜液在制好的 PVDF 底膜上平稳地刮膜得到复合膜, 在四氟乙烯板上刮膜得到均质膜。待溶剂挥发 12 h 后, 将该膜置于 80°C 烘箱中进一步交联 5 h, 即得到具有致密皮层的 PDMS/PVDF 纳滤膜和 PDMS 均质膜。

方便起见, 由 PDMS 和交联剂 TEOS、PTMOS、OTMOS、APTEOS 交联得到的膜分别记作 T-PDMS、P-PDMS、O-PDMS、A-PDMS。4 种膜的厚度都约为 $30 \mu\text{m}$ 。

2.3 膜分离性能评测

实验装置如图 1 所示。装置的最高运行压力为 2.6 MPa , 实验温度为 25°C 。

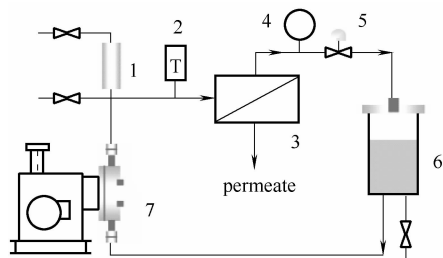


图 1 膜分离性能评测装置

Fig. 1 Schematic flow diagram of membrane evaluation equipment

1—阻尼缓冲器; 2—电子温度计; 3—膜器; 4—压力表;
5—背压阀; 6—料液罐; 7—隔膜计量泵

膜的分离性能采用通量和截留率两个参数评价, 定义分别如式(8)、式(9)所示。

$$J = \frac{M}{S t} \quad (8)$$

$$R = \left(1 - \frac{x_p}{x_t}\right) \times 100\% \quad (9)$$

式中 J 为透过液通量, $\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$; R 为截留率, %; M 为透过液的质量, kg ; S 为膜面积, m^2 ; t 为透过时间, h ; x_t 为原料液中油的质量分数; x_p 为透过液中油的质量分数。

己烷的通量按照式(10)计算

$$J_{\text{hexane}} = J(1 - x_p) / \rho \quad (10)$$

式中 J_{hexane} 为透过液通量, $\text{L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$; ρ 为己

烷的密度, $\text{kg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

2.4 分析方法

大豆油的浓度用 Abbemat WR 折光仪测试, 其折射率准确度为 0.000004, 具有较高的精度。料液折射率与大豆油的质量分数标准曲线如图 2 所示, 线性关系较好。

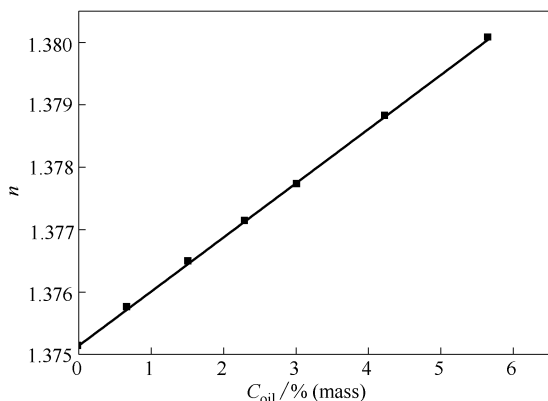


图 2 折射率随大豆油质量分数变化的标准曲线

Fig. 2 Calibration curve of refractometer as a function of soybean oil concentration

2.5 膜结构表征

凝胶含量测量采用均质膜, 将均质膜样品剪成边长约 3 cm 的正方形, 称重, 记为 W_g 。将样品在甲苯中浸泡 3 d, 以除去未交联的小分子、溶剂及其他杂质, 取出在 110°C 下干燥 12 h, 称重, 记为 W_m , 则样品的凝胶含量 G 为

$$G = \frac{W_m}{W_g} \times 100\% \quad (11)$$

纳滤膜接触角采用德国 DataPhysics 公司的 OCA20 视频光学接触角测量仪在室温下测定, 以去离子水为测试液体, 液滴体积为 $3 \mu\text{L}$; 表面和断面形态采用英国 JSM-6301F 场发射扫描电子显微

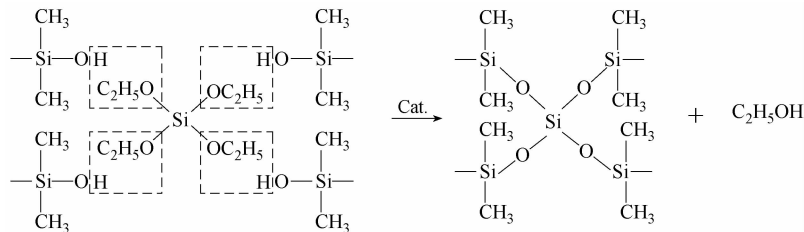


图 3 为 PDMS 硅油与不同交联剂交联得到纳滤膜的红外谱图。图中 2960 cm^{-1} 为 CH_3 的 C—H 非对称伸伸缩振动峰, 1405 cm^{-1} 和 1258 cm^{-1} 处为 $\text{Si}-\text{CH}_3$ 的特征吸收峰^[15], 端基 $\text{Si}-\text{OH}$ 的伸缩振动特征吸收带出现在 $1160 \sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ 区域, 862 cm^{-1} 和 1070 cm^{-1} 为 $\text{Si}-\text{OH}$ 的伸缩振动峰。

镜分析; 红外分析采用美国 Nicolet 公司 IR560 型傅里叶转换红外光谱仪。

3 实验结果与讨论

3.1 PDMS/PVDF 纳滤膜的表征

3.1.1 凝胶含量 4 种不同交联剂所制得硅橡胶均质膜的凝胶含量见表 1。除 A-PDMS 的凝胶含量偏低, 其余 3 种硅橡胶膜的密度比较接近, 凝胶含量都在 89% 以上, 这说明在制膜条件下, 后 3 种硅橡胶膜的交联均较为充分。由于在 4 种交联剂中 APTEOS 的反应活性最低, 相比较而言, A-PDMS 的交联度较低, 凝胶含量偏低, 但在实验条件下仍然可以顺利固化成致密膜。

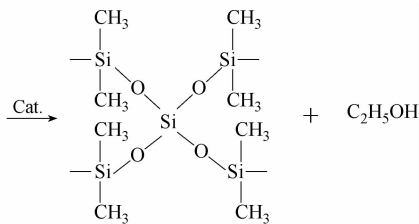
表 1 不同交联剂制备纳滤膜的接触角

Table 1 Characteristics of PDMS membranes cured with different cross-linking reagents

Membrane type	Thickness /m	Gel content /%(mass)	Contact angle/(°)
T-PDMS	30	92.1	115.8
O-PDMS	30	89.6	114.3
P-PDMS	30	91.8	107.8
A-PDMS	30	82.3	109.5

3.1.2 接触角 从表 1 可见, 4 种膜都为疏水膜, 其中 T-PDMS 和 O-PDMS 的接触角较大, 疏水性更强一些, 而 P-PDMS 和 A-PDMS 的接触角略小, 疏水性相对略弱。

3.1.3 PDMS/PVDF 纳滤膜的 FT-IR 表征 本文所采用的 PDMS 为羟基封端硅油, 常温下为液态, 在催化剂二月桂酸二丁基锡的作用下, 可与交联剂进行缩合交联, 形成立体三维网络状结构的弹性体。以正硅酸乙酯为例, 交联反应如下所示^[14]。



4 种膜的 $\text{Si}-\text{OH}$ 基的特征吸收带与交联前相比, $1160 \sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ 区域明显减弱, 说明发生了交联反应。

3.1.4 SEM 分析 首先将 PDMS/PVDF 纳滤膜在液氮中冷冻, 取出后迅速打断, 形成断面。将断面和纳滤膜以及基膜表面经离子溅射仪镀金后, 用

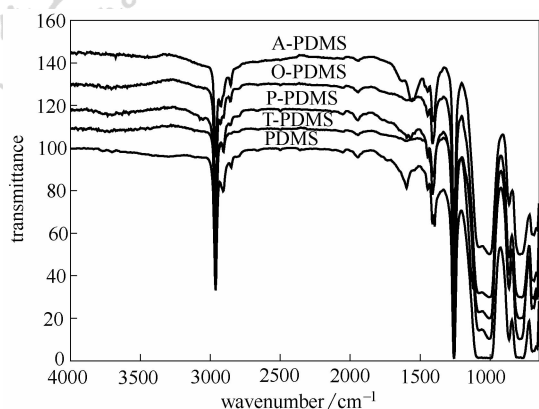
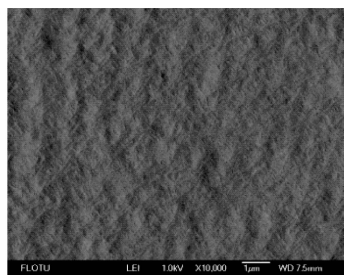
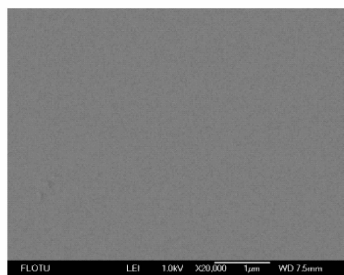


图3 PDMS 硅油 和不同交联剂交联后 PDMS 的 FT-IR 谱图

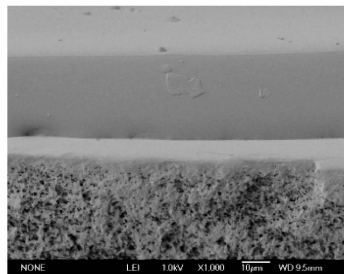
Fig. 3 FT-IR spectra of uncross-linked PDMS and cross-linked PDMS



(a) surface image of PVDF support membrane



(b) surface image of PDMS/PVDF NF membrane



(c) cross-section image of PDMS/PVDF NF membrane

图4 纳滤膜和底膜的表面及断面 SEM 图
Fig. 4 SEM micrographs of surface and cross-sections of membranes

JSM-6301F 场发射扫描电子显微镜分析, 结果如图 4 所示, 图中纳滤膜以 TEOS 为交联剂制得。

从图 4(a) 底膜的扫描电镜照片可以看出, PVDF 表面没明显的孔洞和裂纹, 且表面比较粗糙, 有利于 PDMS 与之结合。从图 4(b) 中可以看出, PDMS/PVDF 复合膜表面比较平整, 且在 20000 倍的放大倍数下观察不到孔; 从图 4(c) 可以看出, PVDF 底膜和 PDMS 结合紧密, PDMS 在 PVDF 底膜表面形成均匀的分层, PVDF 底膜呈现海绵状结构。PDMS 在 PVDF 底膜中有一定的孔渗, 可以使 PDMS 同底膜结合得更为牢固, 而孔渗过多则会较多地增加传质阻力, 对膜的通量产生不利影响。

3.2 PDMS/PVDF 纳滤膜的分离性能

3.2.1 压力对不同纳滤膜分离性能的影响 进料液压力对 4 种纳滤膜分离性能的影响见图 5、图 6, 进料液中大豆油含量为 26%。从图 5 可以看出, 进料液压力对纳滤膜的渗透通量影响很大, 4 种纳滤膜的渗透通量都随进料液的压力快速增长。对 4 种纳滤膜, 以 TEOS 为交联剂所得的纳滤膜, T-PDMS 的通量最大, 最大通量达 $8.2 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$; 以 OTMOS 和 PTMOS 交联所得的 O-PDMS 和 P-PDMS 通量要稍小一些, 而以 APETOS 交联所得到的 A-PDMS 的通量则明显较低。

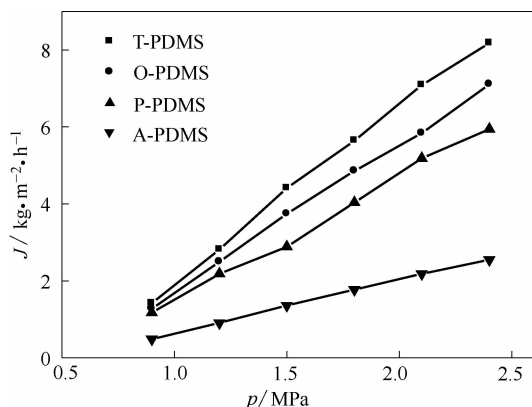


图5 进料压力对纳滤膜渗透通量的影响

Fig. 5 Effect of feed pressure on permeate flux

从图 6 可以看出, 4 种纳滤膜的截留率初始都增长较快, 但增长幅度随压力的增大而减小, 最后趋向于不变, 也就是说此时大豆油的通量跟己烷的通量随压力近似于同步增长。这与式(7)有一定的差异。根据式(7), 溶质的通量仅与膜两侧溶液的浓度差有关, 而与压差无关。造成这种差异的一个原因在于, 式(7)在推导的过程中忽略了溶质体积

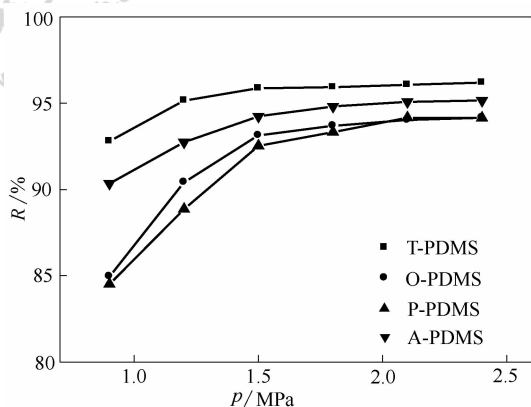


图 6 进料压力对纳滤膜截留率的影响

Fig. 6 Effect of feed pressure on oil retention

压力推动项的影响，这在料液浓度较低的时候是成立的，但当料液浓度较高时，忽略此影响就会造成较大的偏差。

比较 4 种纳滤膜的截留率，T-PDMS 具有最高的截留率，在压力大于 1.8 MPa 时，截留率超过 96%，此时渗透液中的含油量仅为 1% 左右；A-PDMS 的截留率次之；O-PDMS 和 P-PDMS 截留率最低，且比较接近，在压力大于 1.8 MPa 时，截留率也都超过 93%，对应的渗透液含油量在 1.8% 左右，如此低的大豆油浓度可直接回用于浸取。

综合考虑通量和截留率，T-PDMS 具有最佳的分离性能，其通量和截留率在 4 种纳滤膜中都是最高的，这可以结合 PDMS 和 4 种交联剂的分子结构来解释。

PDMS 是一种兼具有机和无机材料特性的特殊材料，从结构上看，PDMS 呈螺旋结构，如图 7 所示，每个螺环都由 6 个左右的硅氧链节组成，其中甲基向外。PDMS 中由于分子间的作用力小，分子处于高柔顺态，导致 PDMS 的玻璃化温度很低（-129℃），在常温乃至较低的温度下都呈橡胶态；PDMS 主链的柔韧性很好，分子链呈蜷曲状，链段处于持续的振动和运动中；两个甲基的屏蔽作用使得 PDMS 非常柔软，黏度活化能很小，硅氧链之间相互作用力较小、表面张力小，这均有利于在硅橡胶内部形成一个连续不停运动着的通道，促进小分子在膜内的传质^[16]。

对于聚合物来说，链的柔韧性不仅取决于主链上的基团，在很大程度上也受侧链影响^[17]。4 种纳滤膜在分离性质上的差异可以从 4 种交联剂对 PDMS 分子链的影响上来分析解释。图 8 为 4 种交

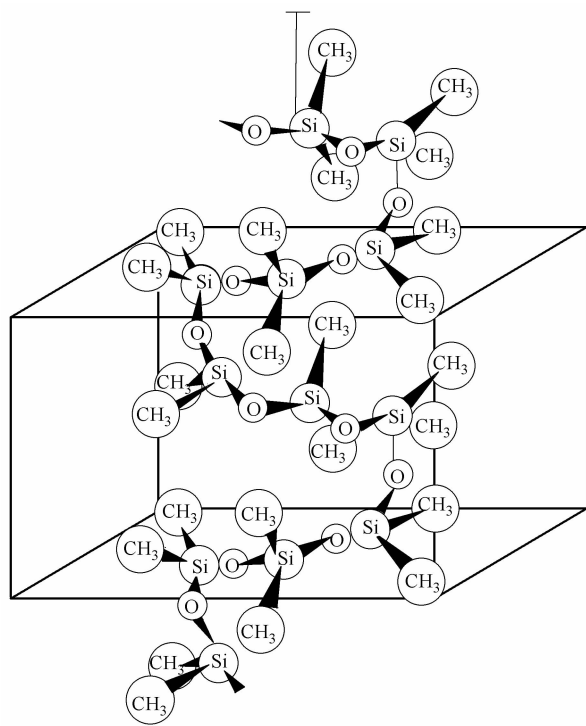


图 7 PDMS 的分子结构

Fig. 7 Molecular structure of PDMS

联剂的化学结构，可以看出，交联后，相比于其他 3 种交联剂交联后形成的主链，TEOS 没有给 PDMS 主链引入新的基团，对 PDMS 主链的柔韧性影响不大，仍然可以自由振动和旋转；OTMOS 在 PDMS 的主链上引入了较长的辛基，使得绕主链旋转的立体禁阻性增大，减少了 PDMS 主链的自由活动性，导致渗透通量降低。P-PDMS 给 PDMS 的主链上引入了苯基，相比于柔性较强的辛基，苯基刚性很强，对 PDMS 主链的立体禁阻性更大，因此导致渗透通量比 O-PDMS 更低。对于 A-PDMS 来说， γ -氨基丙基的引入，一方面增加了立体禁阻性，更主要的是，极性较强的氨基使得链间的相互作用大为增强，进一步增大了 PDMS 主链的立体禁阻性，因此渗透通量进一步降低。

3.2.2 料液浓度对纳滤膜分离性能的影响 在采用纳滤回收溶剂时，把大豆油提浓到 50% 左右较为经济，考虑溶液浓度对纳滤过程的影响较大，本文又研究了大豆油浓度在 50% 时 4 种纳滤膜的分离性能，实验结果见图 9、图 10。

由图 9、图 10 可见，就变化趋势看，与 26% 大豆油含量的料液类似，4 种纳滤膜的渗透通量都随进料压力快速增大，渗透通量 T-PDMS > O-PDMS > P-PDMS > A-PDMS，截留率 T-PDMS >

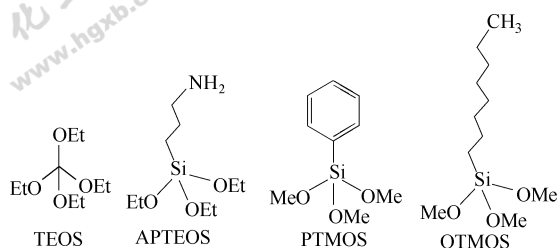


图 8 4 种交联剂的化学结构式

Fig. 8 Chemical structure of four kinds of cross-linking reagents

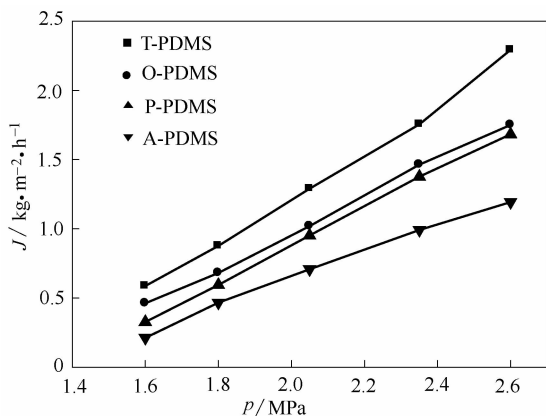


图 9 50%料液浓度下进料压力对纳滤膜渗透通量的影响

Fig. 9 Effect of feed pressure on permeate flux (oil concentration 50%)

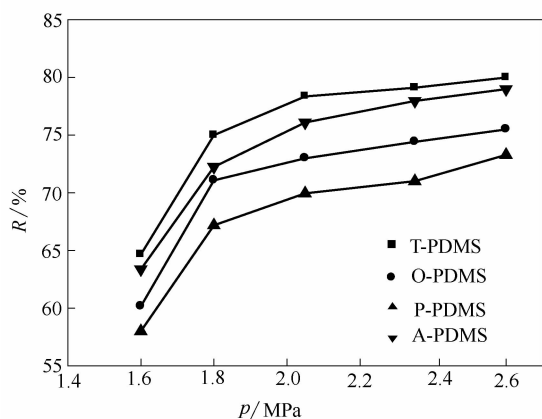


图 10 50%料液浓度下进料压力对纳滤膜截留率的影响

Fig. 10 Effect of feed pressure on oil retention (oil concentration 50%)

A-PDMS>O-PDMS>P-PDMS。但是各压力下的渗透通量比 26% 料液浓度时要低不少, 对于渗透通量最大的 T-PDMS, 在 2.4 MPa 时的通量仅 $1.8 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$, 大大低于同样压力下、26% 大豆油含量料液的渗透通量 $8.2 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 。对截

留率来说, 同样有较大幅度的下降, 以 T-PDMS 为例, 在进料压力大于 1.8 MPa 情况下, 截留率仅为 78%~80%, 而料液浓度为 26% 时的截留率在 96% 以上。

提高料液浓度后分离性能的影响可用改进的溶解-扩散模型来解释。在同样的进料压力下, 当料液浓度提高后, 己烷浓度降低, 同时渗透压提高, 由式(3)可见, 两方面的因素都使得己烷的通量降低; 根据式(6), 由于大豆油浓度提高, 导致大豆油的通量随之增长。由于己烷通量减少而大豆油通量同时升高, 导致了渗透液中大豆油含量大为增加, 使得大豆油的截留率降低。

3.3 PDMS/PVDF 纳滤膜渗透特性分析

由式(4)可知,溶剂的通量跟压力与渗透压之差呈正比,其斜率为溶剂的渗透系数,而通量等于零时的跨膜压差即为纳滤膜两边料液的渗透压差。为此,将不同料液浓度下己烷通量对压力作图以考察4种纳滤膜渗透特性与理论值的差异,结果如图11所示。由图可见,己烷通量与进料压力呈线性关系,特别是在26%的料液浓度下,线性关系更好。将图中的直线延长并于 x 轴相交,其相交点,也就是己烷渗透通量刚降为零的压力,即为纳滤膜在该料液浓度下的渗透压差 $\Delta\pi_{\text{exp}}$ 。将压力减去渗透压差后,压差跟4种膜的渗透通量都呈正比,这与式(4)相符。

图 11(a)、(b) 中各直线的斜率为不同料液浓度下, 4 种纳滤膜的己烷渗透系数 (表 2)。可见, 渗透系数的大小顺序与各膜渗透通量一致, 料液在低浓度时的己烷渗透系数大于料液在高浓度时的渗透系数。己烷渗透系数的大小取决于己烷的渗透通量, 而不同交联剂对己烷渗透通量的影响与对总渗透通量的影响因素类似, 故己烷渗透系数的大小跟总渗透通量大小的变化类似, 此处不再复述。当进料液浓度升高时, 己烷浓度下降, 根据 $P = D_s K_{j,c} c_f v_j / l R_g T$, 故渗透系数减小。

表 2 不同料液浓度下各纳滤膜的己烷渗透系数

Table 2 Hexane permeability under different oil concentration for different NF membranes

Membrane type	Hexane permeability/L · m ⁻² · h ⁻¹	
	Oil concentration 26 %	Oil concentration 50 %
T-PDMS	6.86	2.36
O-PDMS	5.76	1.80
P-PDMS	4.87	1.83
A-PDMS	2.08	1.34

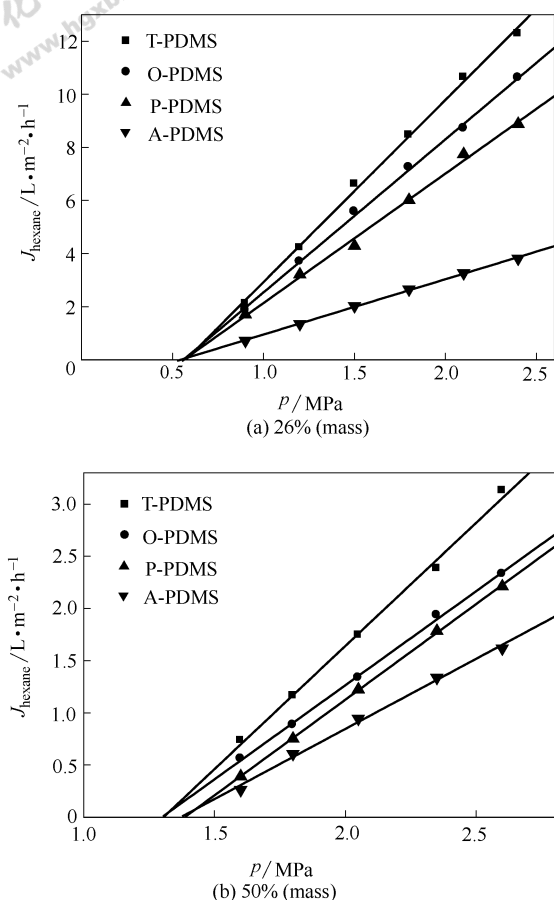


图 11 不同进料液浓度下进料压力对己烷渗透通量的影响

Fig. 11 Hexane flux as a function of feed pressure for various feed concentration

对于水溶液体系，反渗透和纳滤过程膜两边溶液的渗透压差可由 van't Hoff 方程计算，如式 (12) 所示

$$\Delta\pi = \frac{R_g T \Delta c}{M_w} \quad (12)$$

式中 Δc 为膜两侧溶液的浓度差， M_w 为溶质的分子量。

将 van't Hoff 用于大豆油/己烷体系，26% 和 50% 两种料液浓度下的透过液中的己烷的质量分数分别按 2.0% 和 12.0% 估算，可计算得渗透压 $\Delta\pi_{\text{cal}}$ 分别为 0.48 MPa 和 0.85 MPa。

对于 4 种自制的纳滤膜，根据图 11 可求得两种料液浓度下的渗透压差，见表 3。在料液浓度为 26% 的时候，渗透压差实验值 $\Delta\pi_{\text{exp}}$ 基本一致，并且与计算值符合较好；这说明 van't Hoff 方程同样适用于有机溶液体系。当料液浓度升高到 50% 时，实验值与计算值之间的差异较大。这可能是由

表 3 不同料液浓度下各纳滤膜的渗透压实验值

Table 3 Osmotic pressure under different oil concentration for different NF membranes

Membrane type	$\Delta\pi_{\text{exp}} / \text{MPa}$	
	Oil concentration 26 %	Oil concentration 50 %
T-PDMS	0.55	1.30
O-PDMS	0.54	1.30
P-PDMS	0.54	1.39
A-PDMS	0.52	1.37

于两种原因造成：一是随大豆油浓度增加，体系的黏度增加，膜表面浓差极化有所增加，膜表面实际的大豆油浓度高于溶液主体浓度，因此计算值偏大；二是实验所采用大豆油的浓度较高，溶液具有较高的非理想型，浓度越大，偏离理想溶液越多，故偏差增大。

3.4 纳滤膜的运行稳定性实验

选用具有较好分离效果的 T-PDMS 纳滤膜进行稳定性实验，每天运行 12 h 的情况下，连续运行了 4 d，每天取样分析渗透通量和截留率。实验压力 1.8 MPa，料液浓度为 26%。结果如图 12 所示，在实验的几天时间内，纳滤膜的通量和截留率基本不变。可见，PDMS/PVDF 纳滤膜体系对己烷/大豆油体系具有较好的稳定性。

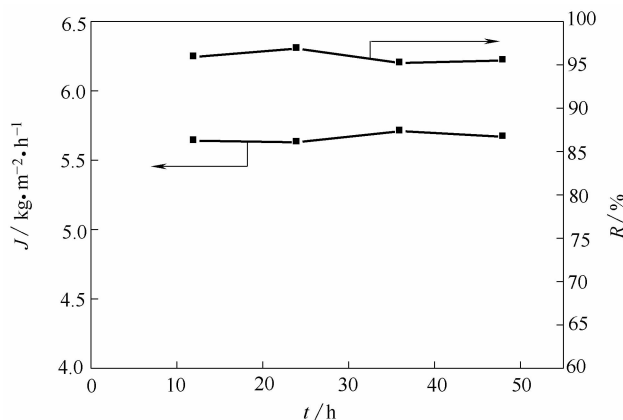


图 12 T-PDMS 纳滤膜长期运行的稳定性

Fig. 12 Stability of separation performance of T-PDMS as a function of time

4 结 论

(1) 以 PDMS 为分离层材料，聚偏氟乙烯超滤膜为底膜，采用正硅酸乙酯、苯基三甲氧基硅烷、辛基三甲氧基硅烷、 γ -氨基丙基三乙氧基硅烷作为交联剂制备了 4 种不同的用于有机溶剂回收的纳滤膜。

(2) 纳滤膜的通量随压力线性增长，截留率随压力的增加初始增长较快，随后趋于稳定。

(3) 料液浓度对纳滤膜的通量和截留率有较大影响。当料液浓度由 26% 增加到 50% 时，4 种纳滤膜的通量和截留率都大幅下降。

(4) 不同结构的交联剂对 PDMS 纳滤膜的分离性能有较大影响，其中以正硅酸乙酯为交联剂制得的纳滤膜具有最佳的分离性能，在料液浓度为 26%、压力 2.4 MPa 时，渗透通量达 $8.2 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ ，截留率超过 96%，对应大豆油含量低于 1%。

符 号 说 明

c_{ip}, c_{it} ——分别为料液和渗透液中组分 i 的浓度， $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

D_i ——溶质或溶剂在膜中的扩散系数， $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

G ——凝胶含量，%

J ——膜通量， $\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$

K_i ——分配系数

l ——膜厚度，m

p_i, p_p ——分别为进料侧和透过侧的压力，Pa

R ——膜截留率，%

R_g ——气体常数， $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

T ——温度，K

v_i ——组分 i 的偏摩尔体积， $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$

W_m, W_g ——分别为甲苯浸泡干燥前后的膜重，g

x_i, x_p ——分别为料液和渗透液中大豆油的质量分数，%

$\Delta\pi$ ——进料液和透过液的渗透压差，MPa

ρ ——密度， $\text{kg} \cdot \text{L}^{-1}$

下角标

f——进料液

p——透过液

References

- [1] Ni Peide (倪培德). Oil Processing Technology (油脂加工技术)[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2000: 4
- [2] Koseoglu S S, Lawhon J T, Lusas E W. Membrane processing of crude vegetable oil: pilot plant scale removal of solvent from oil miscellas [J]. *JAOCS*, 1990, **67** (5): 315-322
- [3] Ana P B R, Juliana M L N, Liren A G. Solvent recovery from soybean oil/hexane miscella by polymeric membranes [J]. *J. Membr. Sci.*, 2006, **282**: 328-336
- [4] Liu Haixia (刘海霞), Zhu Juhua (朱菊华), Zhao Junting (赵俊廷), Li Dongguang (李冬光). Application of membrane separation in edible oil degumming and solvent recovery [J]. *Cereals and Oils Processing* (粮油加工), 2007, **9**: 78-81
- [5] Wu C S, Lee E. Ultrafiltration of soybean oil/hexane extracted by porous ceramic membranes [J]. *J. Membr. Sci.*, 1999, **154**: 251-259
- [6] Stafie N, Stamatialis D F, Wessling M. Insight into the transport of hexane-solute systems through tailor-made composite membranes [J]. *J. Membr. Sci.*, 2004, **228**: 103-116
- [7] Stafie N, Stamatialis D F, Wessling M. Effect of PDMS cross-linking degree on the permeation performance of PAN/PAMS composite nanofiltration membranes [J]. *Sep. Purif. Technol.*, 2005, **45**: 220-231
- [8] Stamatialis D F, Stafie N, Buadu K, et al. Observations on the permeation performance of solvent resistant nanofiltration membranes [J]. *J. Membr. Sci.*, 2006, **279**: 424-433
- [9] Lonsdale H, Merten U, Riley R. Transport of cellulose acetate osmotic membranes [J]. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1965, **9**: 1341
- [10] Sourirajan S, Baker R W. The mechanism of demineralization of aqueous sodium chloride solutions by flow, under pressure, through porous membranes [J]. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 1963, **2** (1): 51-55
- [11] Spiegler K S, Dedem O. Thermodynamics of hyperfiltration (reverse osmosis): criteria for efficient membranes [J]. *Desalination*, 1966, **1** (4): 311-326
- [12] Soltanieh M, Gill W N. Review of reverse osmosis membranes and transport models [J]. *Chem. Eng. Commun.*, 1981, **12** (4): 279-363
- [13] Wijmans J G, Baker R W. The solution-diffusion model: a review [J]. *J. Membr. Sci.*, 1995, **107**: 1-21
- [14] Chen C Y, Wang J, Chen Z. Surface restructuring behavior of various types of poly(dimethylsiloxane) in water detected by SFG [J]. *Langmuir*, 2004, **20**: 10186-10193
- [15] Li L, Xiao Z, Tan S. Composite PDMS membrane with high flux for the separation of organics from water by pervaporation [J]. *J. Membr. Sci.*, 2004, **243** (1/2): 177-187
- [16] Xing Songmin (幸松民), Wang Yilu (王一路). Synthesis Technology and Application of Organic Silicon (有机硅合成工艺及产品应用)[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2002: 346
- [17] Marcel Mulder. Basic Principles of Membrane Technology (膜技术基本原理)[M]. Li Lin (李琳), trans. 2nd ed. Beijing: Tsinghua University Press, 1999: 221