

PDMS中空纤维渗透汽化膜处理含盐有机废水

李俊俊¹, 顾瑾², 孙余凭², 张林¹, 雷乐成¹

(1. 浙江大学化学工程与生物工程学系, 杭州 310027; 2. 江南大学化学与材料工程学院, 江苏无锡 214122)

[摘要] 本文以聚二甲基硅氧烷(PDMS)为膜材料, 乙烯基三乙氧基硅烷(VTES)为交联剂, 在聚偏氟乙烯(PVDF)中空纤维支撑膜表面通过交联反应制备出PDMS/PVDF中空纤维渗透汽化复合膜。采用扫描电子显微镜和全反射傅里叶红外光谱仪表征复合膜的形貌和结构变化。研究了膜对正丁醇-水、异丙醇-水及丙酮-水三种模拟含盐有机废水的分离效果, 并考察了温度对膜性能的影响。结果表明: PDMS/PVDF中空纤维膜对这三种模拟含盐有机废水有较好的分离效果, 操作温度为40℃时, 膜的渗透通量分别为275.95 g/(m²·h)、322.16 g/(m²·h)、489.76 g/(m²·h), 分离因子为37.82、12.60、33.12。

[关键词] 渗透汽化; PDMS; 中空纤维膜; 含盐有机废水

[中图分类号] TQ028.8 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1009-1742(2014)07-0068-05

1 前言

日趋严重的水污染问题是我国目前面临的重要社会发展问题之一。特别是经济快速发展所带来的大量工业排放废水是主要的污染源之一, 尤其是很多工业废水为含盐高浓度有机废水, 具有数量大、分布广的特点, 由于大量有机物及盐分的存在导致传统处理工艺难以奏效, 所以, 污染性和危害性高。

目前, 针对含盐高浓度有机废水的处理方法包括生物法^[1]、深度氧化法^[2]、离子交换法^[3]、电化学法^[4]和膜分离法^[5-8]。生物法处理含盐有机废水, 高盐环境对微生物有抑制作用, 且对温度有特定要求, 具有一定应用局限; 深度氧化法技术目前还处于研究阶段, 走向工业化还存在腐蚀、盐沉积、高能耗等问题; 离子交换法一般只用于生物法的预处理过程, 去除对微生物有抑制作用的离子; 而电化学法也存

在高能耗的问题。其中, 膜分离法具有能耗低、操作过程简单、分离效率高以及对环境友好的优点, 在含盐有机废水处理中具有广泛应用前景。

渗透汽化作为新兴的膜分离技术, 在处理含盐有机废水方面得到了一定的关注。García等^[9]用聚二甲基硅氧烷(PDMS)渗透汽化膜处理化工企业含盐和正丁醇的废水, 40℃下, 处理盐浓度为0.5 wt% (质量分数), 正丁醇浓度为0.2 wt%的水溶液, 膜的分离因子可达42。Ramaiah等^[10]制备ZSM-5填充PDMS/PVDF(聚偏氟乙烯)复合膜, 用来去除水中有毒挥发性有机物, 30℃下, 分离1.33 wt%二氯甲烷水溶液, 膜的通量为166 g/(m²·h), 分离因子为541。这两种膜对含盐废水具有一定分离效果, 但通量都不高。因此, 进一步提高PDMS膜在分离含盐有机废水时的通量是促进渗透汽化法应用于该领域的重要研究方向。

本文以PDMS为膜材料, 乙烯基三乙氧基硅烷

[收稿日期] 2014-05-13

[基金项目] 国家863计划资助项目(2012AA022300)

[作者简介] 雷乐成, 1964年出生, 男, 浙江杭州市人, 教授, 研究方向为环境化工; E-mail: lclei@zju.edu.cn

(VTES)为交联剂,二月桂酸二丁基锡(DBTL)为催化剂,制备交联PDMS/PVDF中空纤维渗透汽化复合膜,用于分离模拟含盐有机废水。

2 实验部分

2.1 实验试剂与仪器

端羟基聚二甲基硅氧烷:中蓝晨光化工研究院;乙烯基三乙氧基硅烷:阿拉丁;二月桂酸二丁基锡:阿拉丁;正己烷,正丁醇,氯化钠,异丙醇,丙酮:国药集团化学试剂有限公司;环氧树脂,固化剂:上海树脂有限公司;聚偏氟乙烯中空纤维膜:合肥信达膜科技有限公司;实验中所使用水均为实验室自制去离子水。GC-950气相色谱仪:上海海欣色谱仪器有限公司;场发射电子扫描电子显微镜:德国CarlzeisD公司;红外光谱仪:美国赛默飞公司;数显电导率仪:上海雷磁新泾仪器公司。

2.2 PDMS中空纤维膜组件的制备

取15 g聚二甲基硅氧烷溶于85 g正己烷中,常温下搅拌均匀,然后依次加入2.5 g交联剂乙烯基三乙氧基硅烷和0.3 g催化剂二月桂酸二丁基锡,继续搅拌混合均匀,经离心、脱泡后得到铸膜液。将清洗、晾干的中性聚PVDF中空纤维膜浸入上述制膜液中5 s,取出后在60 °C下干燥24 h,重复上述浸膜、干燥过程,制得PDMS/PVDF复合中空纤维膜。将制备的复合膜装填到玻璃管中,两端用环氧树脂密封,即得可用于测试的中空纤维膜组件。

2.3 膜结构表征

2.3.1 扫描电子显微镜(SEM)

通过SEM对膜的表面结构和断面结构进行观察。将待测膜片干燥处理,置于液氮中冷冻后迅速折断,用离子溅射仪镀金后,观察微观结构形态。

2.3.2 全反射傅里叶红外光谱仪(ATR-FT-IR)

采用全反射傅里叶红外光谱对膜的表面结构进行表征。将制备好的膜片,40 °C下真空干燥12 h,然后将膜片放置在红外设备载物台上进行分析,扫描波长为650~4 000 cm^{-1} 。

2.4 渗透汽化实验及性能评价

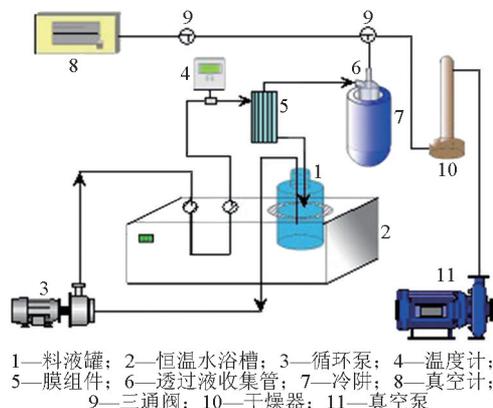
膜性能渗透汽化装置如图1所示。首先,将中空纤维膜组件接好,检查装置气密性,然后打开恒温水浴槽,待温度升到设定值后,开启循环泵,稳定

2 h,开启真空泵,收集渗透液。利用液氮冷阱收集渗透液,并通过称量法计算渗透通量,原料和渗透液组成及含量采用气相色谱分析,并用电导率仪测定盐浓度。渗透汽化分离性能用渗透通量和分离因子两个参数表征。

$$J = \frac{W}{At} \quad (1)$$

$$\alpha_{ij} = \frac{y_i}{y_j} \times \frac{x_j}{x_i} \quad (2)$$

式(1)、式(2)中, J 为渗透通量, $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$; α 为分离因子; W 为渗透液的质量, g ; A 为膜的有效面积, m^2 ; t 为渗透汽化时间, h ; y 为渗透液中组分的质量分数; x 为料液中组分的质量分数; i 为有机物; j 为水。



1—料液罐; 2—恒温水浴槽; 3—循环泵; 4—温度计; 5—膜组件; 6—透过液收集管; 7—冷阱; 8—真空计; 9—三通阀; 10—干燥器; 11—真空泵

图1 渗透汽化装置

Fig. 1 PV equipment

3 结果与讨论

3.1 PDMS中空纤维膜的表征

3.1.1 SEM谱图

图2是PVDF支撑膜及PDMS/PVDF复合膜的扫描电子显微镜图,其中图2(a)、图2(b)是PVDF支撑膜及PDMS/PVDF复合膜的表面形貌,图2(c)、2(d)是PVDF支撑膜及PDMS/PVDF复合膜的断面结构。由图可以看出,在PVDF支撑膜表面涂覆、交联PDMS分离层后,复合膜的表面变得更为致密、光滑平整,且多孔支撑膜上明显地出现了一层厚度大约为35 μm 的分离层,表明PDMS被成功地复合在PVDF多孔支撑膜上。

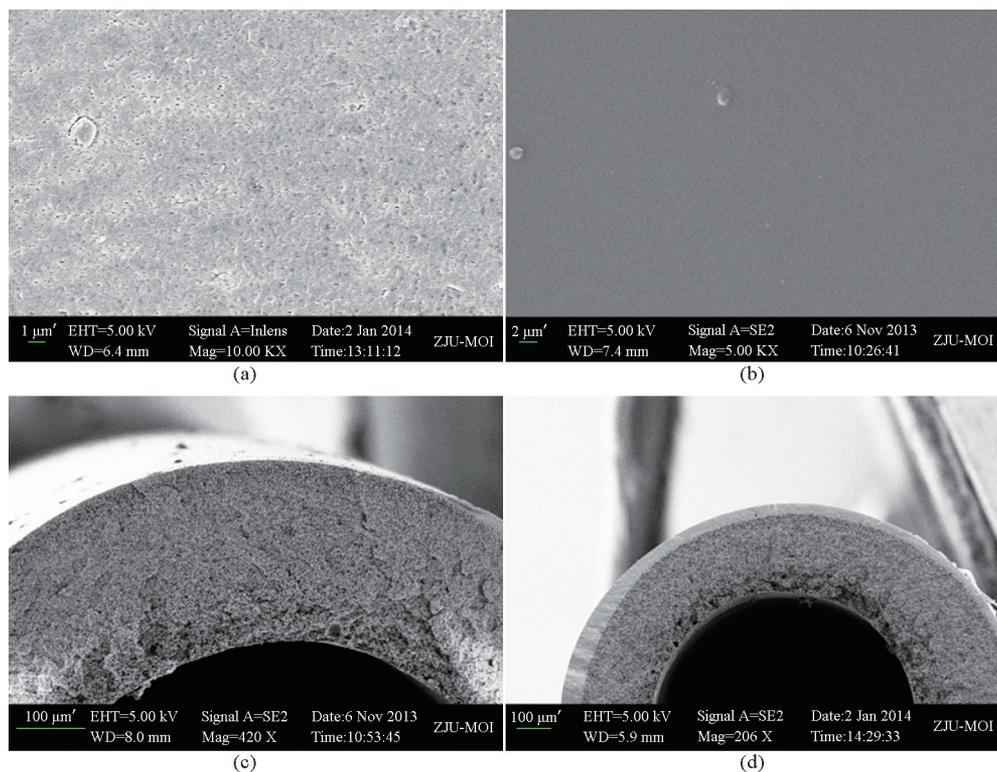


图2 PVDF支撑膜及PDMS/PVDF复合膜的扫描电子显微镜谱图
Fig. 2 SEM images of PVDF support membrane and PDMS/PVDF composite membrane

3.1.2 红外谱图

图3是PDMS/PVDF复合膜的红外谱图。从图3中可以看出,在 2962 cm^{-1} 处出现的峰是烷基的C—H键伸缩振动吸收带; 1257 cm^{-1} 处出现一个强且尖锐的吸收峰,是Si—CH₃的弯曲振动吸收带; 1412 cm^{-1} 处出现的小峰是C—H键的弯曲振动吸收带; 1006 cm^{-1} 处出现强吸收峰,是Si—O—Si引起的伸缩振动吸收带,由PDMS与VTES发生交联反应生成。红外图谱可以进一步表明,PDMS分离层成功地复合在PVDF支撑膜上。

3.2 PDMS中空纤维膜的渗透汽化性能

采用氯化钠为3 wt%,有机物分别为1.5 wt%的正丁醇、异丙醇及丙酮的水溶液为三种模拟含盐有机废水。实验发现,三种废水透过液的电导率均为0,表明盐不能渗透通过PDMS膜,盐的截留效果非常好。图4、图5及图6为温度对PDMS/PVDF中空纤维渗透汽化膜分离性能的影响。从图中可以看出,随着温度的升高,膜的渗透通量增大,然而,分离因子随温度变化趋势则不同,在渗透汽化分离含盐正丁醇废水中,随着温度升高,膜的分离因子呈下降趋势,而分离含盐异丙醇及丙酮废水,随着温

度升高,膜的分离因子增加。

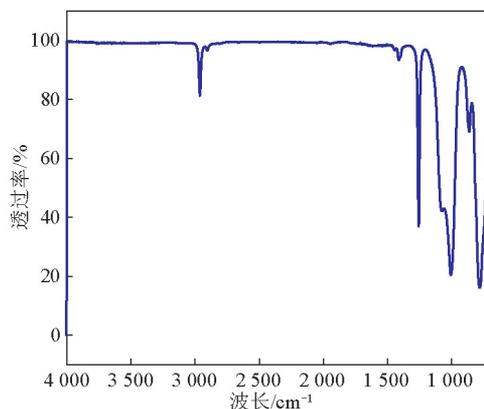


图3 PDMS/PVDF复合膜的红外谱图
Fig. 3 The infrared spectra of PDMS/PVDF composite membrane

一般来说,在渗透汽化过程中,透过组分的通量与料液温度符合Arrhenius^[11]关系,可由式(3)表示

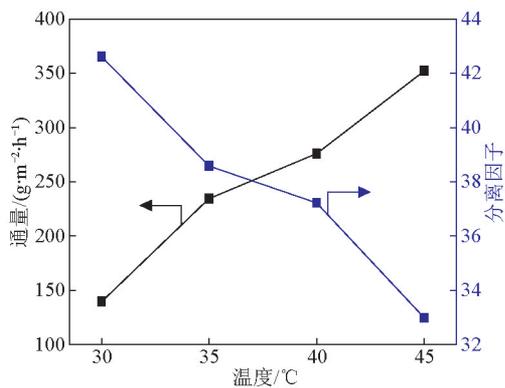


图4 温度对渗透汽化分离含盐正丁醇废水性能的影响
Fig. 4 Effects of temperature on the pervaporation performance of salinen-butanol wastewater

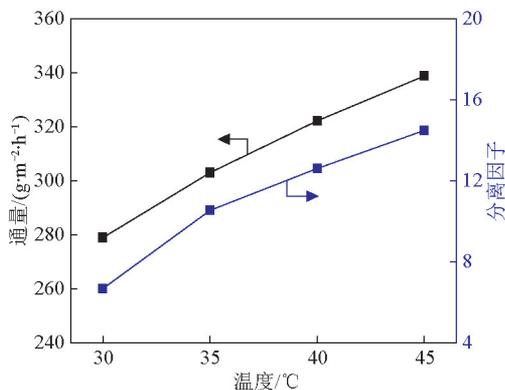


图5 温度对渗透汽化分离含盐异丙醇废水性能的影响
Fig. 5 Effects of temperature on the pervaporation performance of salineisopropanol wastewater

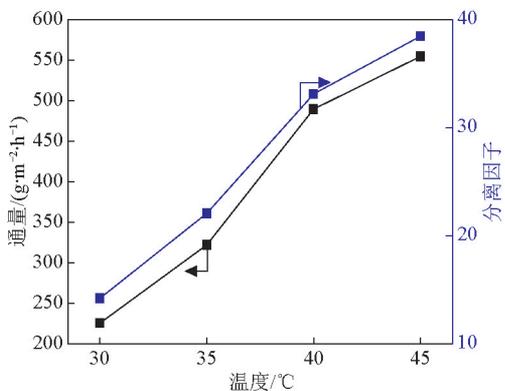


图6 温度对渗透汽化分离含盐丙酮废水性能的影响
Fig. 6 Effects of temperature on the pervaporation performance of salineacetone wastewater

$$J = J_0 \times \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad (3)$$

式(3)中, J 为渗透组分的渗透通量, $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$; J_0 为常

数, $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$; E_a 为渗透组分的表观活化能, kJ/mol ; R 为气体常数, $\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$; T 为操作温度, K 。

从 Arrhenius 关系式可看出,随着温度升高,有机物及水的通量都增大,从而总渗透通量也增加,这与图4、图5、图6反映的温度对膜渗透通量的变化情况一致。这主要是由于随着操作温度的升高,使得 PDMS 膜的自由体积增大,聚合物分子链活动性增强,有利于渗透组分透过膜;另一方面,升高温度,渗透组分在膜上游侧的蒸汽压升高,导致渗透组分在膜两侧形成的压差变大,有利于组分渗透通过膜,提高膜的渗透通量。

根据温度与膜性能关系图,通过计算可以得到 Arrhenius 关系式中的 E_a ,即渗透组分的表观活化能,如表1所示。从表1分离体系中各组分的表观活化能可以看出,PDMS 膜对不同分离体系的表观活化能不同,从而导致膜对三种模拟含盐废水的分离效果具有显著差异。水的表观活化能大于正丁醇,表明水对温度变化的敏感程度要高于正丁醇,所以,随温度升高,膜的分离因子下降。而异丙醇和丙酮的活化能都大于水,表明异丙醇和丙酮对温度变化的敏感程度都要高于水,所以,随温度升高,膜的分离因子增大。

表1 分离体系中各组分的表观活化能

Table 1 Values of the activation energy of the components

料液	活化能/ $(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$			
	正丁醇	异丙醇	丙酮	水
正丁醇-水	39.77	-	-	52.09
异丙醇-水	-	42.49	-	5.3
丙酮-水	-	-	88.1	34.74

4 结语

本文以 PDMS 为膜材料,VTES 为交联剂,制备 PDMS/PVDF 中空纤维渗透汽化复合膜。利用 SEM 和 ATR-FT-IR 对膜进行表征,证实 PDMS 被成功地交联复合在 PVDF 微孔支撑膜上。研究了膜对含氯化钠 3 wt%,正丁醇、异丙醇及丙酮为 1.5 wt% 的三种模拟含盐有机废水的分离性能,膜对这三种模拟废水具有较好分离效果。随着温度的升高,膜的渗透通量均增加;温度对分离因子的影响则不同:对于盐-正丁醇废水,分离因子随温度升高而降低;对盐-异丙醇及盐-丙酮废水,分离因子随温度升高而增加。

参考文献

- [1] Abou-Elela S I, Kamel M M, Fawzy M E. Biological treatment of saline wastewater using a salt-tolerant microorganism[J]. Desalination, 2010, 250(1): 1–5.
- [2] Soares P A, Silva T F C V, Manenti D R, et al. Insights into real cotton-textile dyeing wastewater treatment using solar advanced oxidation processes[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2014, 21(2): 932–945.
- [3] Jorgensen T C, Weatherley L R. Ammonia removal from wastewater by ion exchange in the presence of organic contaminants[J]. Water Research, 2003, 37(8): 1723–1728.
- [4] Sundarapandiyan S, Chandrasekar R, Ramanaiah B, et al. Electrochemical oxidation and reuse of tannery saline wastewater[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 180(1): 197–203.
- [5] Wang L, Chu H, Dong B. Effects on the purification of tannic acid and natural dissolved organic matter by forward osmosis membrane[J]. Journal of Membrane Science, 2014, 455: 31–43.
- [6] Liang Z, Du P, Yang S, et al. Performance and membrane fouling characteristics of a combined biofilm and membrane bioreactor for treatment of fluorescent whitening agent wastewater[J]. Environmental Technology, 2014: 1–9.
- [7] Gómez J L, León G, Hidalgo A M, et al. Application of reverse osmosis to remove aniline from wastewater[J]. Desalination, 2009, 245(1): 687–693.
- [8] Noworyta A, Trusek-Hołownia A, Mielczarski S, et al. An integrated pervaporation – biodegradation process of phenolic wastewater treatment[J]. Desalination, 2006, 198(1): 191–197.
- [9] García V, Pongrácz E, Muurinen E, et al. Recovery of n-butanol from salt containing solutions by pervaporation[J]. Desalination, 2009, 241(1): 201–211.
- [10] Ramaiah K P, Satyasri D, Sridhar S, et al. Removal of hazardous chlorinated VOCs from aqueous solutions using novel ZSM-5 loaded PDMS/PVDF composite membrane consisting of three hydrophobic layers[J]. Journal of Hazardous Materials, 2013, 261: 362–371.
- [11] Dong Z, Liu G, Liu S, et al. High performance ceramic hollow fiber supported PDMS composite pervaporation membrane for bio-butanol recovery[J]. Journal of Membrane Science, 2014, 450: 38–47.

Treatment of organic wastewater containing salt by PDMS hollow fiber pervaporation membrane

Li Junjun¹, Gu Jin², Sun Yuping², Zhang Lin¹,
Lei Lecheng¹

(1. Department of Chemical and Biological Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China;
2. School of Chemical and Material Engineering, Jiangnan University, Wuxi, Jiangsu 214122, China)

[Abstract] In this paper, the composite membrane of polydimethylsiloxane(PDMS)/polyvinylidene fluoride (PVDF) is prepared by cross-linking reaction of PDMS and triethoxyvinylsilane on PVDF hollow fiber membrane surface. The membranes are characterized with scanning electron microscopy and attenuated total reflection Fourier transform infrared spectrum. The pervaporation performance is investigated by separation of three simulate saline organic wastewaters, n-butanol-water, isopropanol-water and acetone-water, the effect of temperature on membrane separation performance is also determined. The results show that the membranes have good performance for separation of three saline organic wastewaters, when the operating temperature is 40 °C, the membranes exhibit the permeate flux of 275.95 g/(m²·h)、322.16 g/(m²·h)、489.76 g/(m²·h), and separation factor is 37.82、12.60、33.12, respectively.

[Key words] pervaporation; PDMS; hollow fiber membrane; saline organic wastewater