

# 有机溶剂中纳滤膜通量和截留率的研究

张新晖<sup>1</sup> 袁其朋<sup>1\*</sup> 方 力<sup>1</sup> 杨晓进<sup>2</sup>

(1. 北京化工大学生命科学与技术学院, 北京 100029)

(2. 新南威尔士大学 UNESCO 膜科学与技术中心, 澳大利亚 悉尼 2052)

**摘 要:** 对不同纳滤膜 (LES-90、NF-SH 和 Desal-DK 膜) 在水和 4 种有机溶剂 (甲醇、乙醇、乙酸乙酯和丙酮) 中的稳定性进行了观测。研究了压力对水、甲醇和乙醇透过以上 3 种纳滤膜的传递通量的影响情况, 结果表明, 在一定的压力下, 与纯水比较改变压力对甲醇有机溶剂的影响较大, 压实效应较明显。实验还研究了温度对传递通量的影响, 对 Hagen-Poiseuille 模型在有机溶剂中的适用性进行了验证。最后对不同的考马斯亮蓝-G 溶液透过不同的膜的通量和溶质的截留率进行了研究, 由于在有机相中, 膜表面聚合链的迁移率和溶质-溶剂-膜的相互作用, 其溶质截留率远低于水相。

**关键词:** 纳滤膜; 通量; 截留率; 有机溶剂; 聚合链

**中图分类号:** TQ028

## 引言

在有机相体系中, 应用纳米过滤技术进行分离是一项新的研究领域, 近年来得到了越来越广泛的应用<sup>[1]</sup>。虽然国外有很多关于有机相中纳滤的传递机理研究的报道, 但是大多数报道是研究一些因素 (如操作条件<sup>[2]</sup>、物料性质<sup>[3]</sup>及膜材料本身<sup>[4]</sup>) 对纳滤膜在有机相中分离过程的影响, 尚未建立完整的有机相纳滤传递模型。然而, 纳滤膜在有机溶剂中的不稳定性和在有机相中纳滤传递机理的影响参数的确定是急待解决的重要问题, 如果解决了上述问题, 对开发大通量的有机溶剂用膜, 研究有机相中纳滤传递机理、建立传递模型具有重要的意义。

本文主要观测了膜在溶剂 (纯水、甲醇、乙醇、丙酮和乙酸乙酯) 中的稳定性。并且与水相体系相比, 考察了压力和温度对有机溶剂膜通量的影响, 从而确定有机体系中影响膜通量的参数。在此基础上, 期望利用这些参数来建立纳滤膜在有机溶剂中的通量传递模型。此外, 对含溶质溶液的通量和截留率进行了观测及比较, 确定有机溶液中通量和溶质截

留率的影响因素, 从而可以在今后的研究中得到溶液中通量与截留率的数学关联式。

## 1 实验部分

### 1.1 膜

本文实验中, 应用 3 种品牌的纳滤膜, LES-90 (Nitro Denko Corporation)、NF-SH (FilmTec Corporation) 和 Desal-DK 膜 (Desalination System Company)。膜使用前浸泡在质量分数 50 % 的乙醇水溶液中过夜。每次实验之前, 将所用纳滤膜用实验所用溶剂冲洗若干次, 然后浸泡在此种溶剂中 0.5 ~ 1 h 左右。

### 1.2 溶剂

实验中所用的溶剂是纯水、甲醇、乙醇、乙酸乙酯、丙酮。这些溶剂经常应用于制药和化学工业的过程。溶剂的理化性质如表 1 所示。

表 1 溶剂的一般理化性质

Table 1 Physical properties of solvents used

溶剂	摩尔质量 $M$ / (g · mol <sup>-1</sup> )	黏度 ×10 <sup>3</sup> / (Pa · s)	表面张力 / (mN · m <sup>-1</sup> )	介电常数 / (F/m)
水	18	0.89	72.75	80.3
甲醇	40.4	0.59	22.55	31.2
乙醇	58.4	1.17	22.27	24.3
丙酮	73.3	0.32	23.70	20.8
乙酸乙酯	88.1	0.45	23.75	25.7

收稿日期: 2004-02-16

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (20176001)

第一作者: 女, 1978 年生, 硕士生

\*通讯联系人

E-mail: xinhui\_zhang@hotmail.com

### 1.3 溶质

实验中所用的溶质为考马斯亮蓝-G,其相对分子质量为 854,分子式  $C_{47}H_{48}N_3O_7S_2Na$ ,易溶于热水和醇类物质,微溶于冷水。其吸收光波长为 595 nm。

### 1.4 实验过程

实验装置如图 1 所示,膜实验装置由日本 Nitto

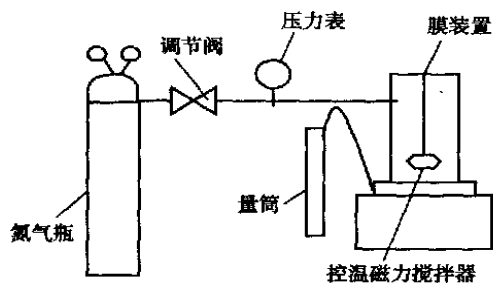


图 1 透过实验装置示意图

Fig. 1 Illustration of experiment cell for nanofiltration used in this study

Denko Corporation 提供,膜直径为 7.5 cm。实验过程中,温度控制在  $10 \sim 40$  ,以高纯氮加压,压力控制在  $0.5 \sim 1.5$  MPa 之间,利用量筒测定透过液的体积,利用公式  $J = V / St$  计算出通量 ( $L / m^2 h$ ),其中  $V$  为透过液的体积 (L), $S$  为纳滤膜的面积 ( $m^2$ ), $t$  为时间 (h)。为了消除实验条件(如溶剂杂质、膜结构的破坏)造成的误差,首先将待测的溶剂透过纳滤膜,测得通量,将滤出液再透过另一张同种膜,再测通量,记录数据,两次所得的通量值误差小于  $\pm 5\%$ 。

利用分光光度法测原料液和透过液的吸光度  $A$ ,计算出原料液溶质质量浓度  $c_b$  (mg/L) 和透过液溶质质量浓度  $c_p$  (mg/L)。通过截留率计算公式  $R = (1 - c_p / c_b) \times 100\%$  得到溶质的截留率。

## 2 结果与讨论

### 2.1 膜在有机溶剂中稳定性的观察

大多数的纳滤膜只能应用于水相系统,如果应用于有机溶剂体系,它们就会失去结构的完整性和原有的分离性能。膜的不稳定性一方面可以导致膜的膨胀或膜的破裂从而得到非常大的膜通量。另一方面还可以导致膜的收缩从而使溶剂不能透过膜。本实验将 LES-90、Desal-DK、NF-SH 三种不同的膜浸泡在水、甲醇、乙醇、乙酸乙酯、丙酮中,发现这三种膜浸泡在乙酸乙酯、丙酮中,它们逐渐变得半透明,浸泡一段时间后,上表层破坏得非常严重,发生

破裂现象,说明三种膜在乙酸乙酯、丙酮中均不稳定。然而把三种膜浸泡在水、甲醇、乙醇溶剂中,从肉眼观察,膜的活性表面没有发生改变。

### 2.2 纳滤膜通量的研究

2.2.1 纯溶剂膜通量的研究 压力对溶剂膜通量的影响。实验还对两种纳滤膜在溶剂(甲醇和水)中操作压力变化对通量的影响进行了研究。由图 2

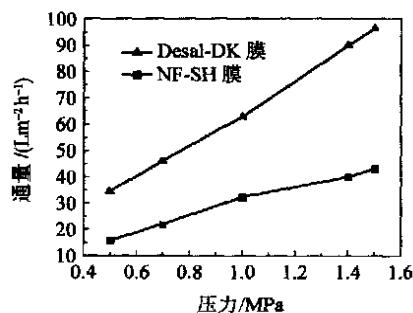


图 2 纯水中纳滤膜的通量随压力的变化关系

Fig. 2 Linear effect of pressure on water flux through Desal-DK and NF-SH

可见,在水相中,两种纳滤膜通量随着压力的增加而增加, $J$  与  $p$  基本成直线关系,而在图 3 中,两

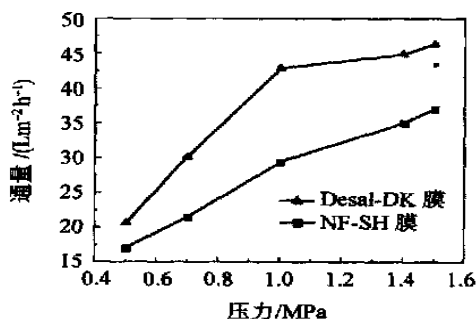


图 3 在甲醇溶剂中,2 种不同的纳滤膜的通量随压力的变化关系

Fig. 3 Linear effect of pressure on methanol flux through Desal-DK and NF-SH

种膜甲醇的透过通量随压力增大而增加,但是趋势逐渐减小。从实验方法可以看出,甲醇透过 NF-SH 膜时通量的变化情况并不是由于膜的污染等情况造成的。在纯溶剂中,溶剂通量可以表示为  $J = L_p p$ ,一般用膜透过系数  $L_p$  作为膜总孔径隙度的一个量度<sup>[5]</sup>。在温度恒定的情况下,压力的影响表现为随着压力的增加, $p$  增大,而  $L_p$  下降,实际反映出膜的一种压实效应。实验表明,当透过溶剂为纯水时,膜的压实效应没有透过甲醇溶剂时明显。这是由于当膜浸泡在有机溶剂时,膜上表层的聚合

链发生重组和迁移<sup>[6]</sup>,使膜的孔径和孔的分布发生变化,发生这种变化后膜的压实效应表现得更加明显。所以压力对于溶剂膜通量的影响还和溶剂的性质以及膜和溶剂之间的相互作用有密切的关系。在今后的实验中还会对压力的影响做定量的研究。温度对膜通量的影响。根据在不同温度下测得 LES-90 膜的不同溶剂(纯水、甲醇、乙醇)透过实验结果,研究了温度对膜通量的影响。如图 4 所示,实

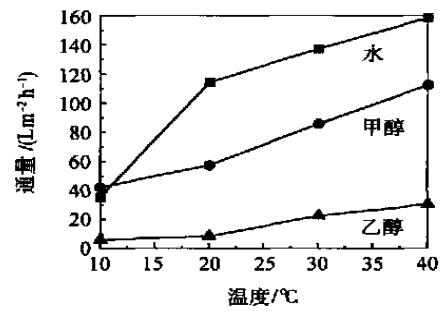


图 4 3 种溶剂透过 LES-90 型纳滤膜时通量随温度的变化关系

Fig. 4 Effect of temperature on solvent flux through LES-90

验发现在透过不同溶剂过程中,各溶剂的膜通量随着温度的升高而逐渐增大。而且从图 5 可以看出,黏度与膜透过系数  $L_p$  的变化关系基本上符合 Hagen - Poiseuille 模型( $r_p$  为细孔半径,  $x$  为膜厚)

$$L_p = r_p^2 A_K / \mu x$$

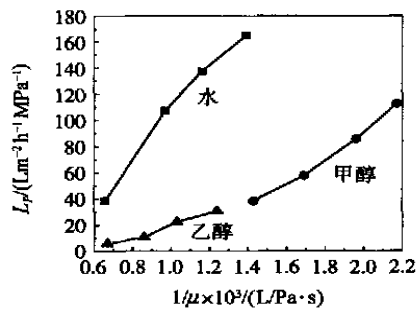


图 5 3 种溶剂,  $L_p$  与黏度的变化关系

Fig. 5 Effect of solvent viscosity on membrane permeability constant

表明对于同一种膜,在恒定的压力下,随着温度的升高,溶剂的黏度  $\mu$  减小,膜开孔率  $A_K$  值增大,  $L_p \cdot \mu =$  常数<sup>[5]</sup>。然而对于不同的溶剂,由于温度对不同溶剂的膜通量的影响不仅由溶剂的黏度决定,而且还和溶剂的其它性质如介电常数、分子大小、偶极力矩等有密切的关系,尽管这些因素的影响较小,但还是

会使模型对于不同的溶剂会有不同程度的偏差。

2.2.2 纯溶剂与考马斯亮蓝-G 溶液膜通量的比较

实验在压力为 1 MPa,温度为 20 的操作条件下,对以考马斯亮蓝-G 为溶质的水、甲醇、乙醇溶液( $= 3 \text{ mg/L}$ )透过不同纳滤膜(LES-90, NF-SH, Desal-DK)的通量进行观测,并且将所得实验数据分别与纯水、甲醇、乙醇纯溶剂进行比较,如表 2 所示。

表 2 纯溶剂及其考马斯亮蓝-G 溶液透过不同纳滤膜通量

Table 2 Pure solvents flux and solution flux through three different membranes ( $\text{L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ )

纳滤膜 类型	纯溶剂 通量	含溶质溶 液通量	纯溶剂 通量	含溶质溶 液通量	纯溶剂 通量	含溶质溶 液通量
	纯水		甲醇		乙醇	
	通量	液通量	通量	液通量	通量	液通量
LES-90	113.77	55.20	57.21	60.52	8.56	10.92
NF-SH	32.19	23.34	29.39	28.36	6.99	6.52
Desal-DK	96.30	69.71	44.67	49.30	8.10	8.50

从表 2 中可以看出,考马斯亮蓝 G 的水溶液膜通量都比纯水小得多。而在甲醇和乙醇溶液透过各类膜时通量比纯溶剂的通量要高或者相差不多,这可能是由于进行任何膜分离操作时,产生浓差极化边界层,导致渗透压上升。根据溶液的膜通量方程,  $J = L(p - \pi)$ , 式中,  $\sigma$  为膜的反射因数,在水溶液中,  $\sigma$  接近于 1。 $\pi$  上升,导致膜通量减少。在有机溶液中,  $\sigma$  接近于零,  $\pi$  影响较小,所以与水溶液相比,甲醇和乙醇的纯溶剂和含溶质的溶液通量变化较小。值得一提的是,从表 2 中可以看出纯水和有机溶剂(甲醇、乙醇)透过各类亲水膜的通量从小到大依次为乙醇、甲醇、水。这种现象表明虽然膜表面聚合链发生迁移导致孔径略微增大,但是有机溶剂中溶剂和膜的表面能量<sup>[4]</sup>较纯水大得多,导致传递阻力增大,所以在有机溶剂中,膜通量比纯水小得多。

2.3 考马斯亮蓝-G 的截留率的研究

实验测得不同的考马斯亮蓝-G 溶液透过不同膜的溶质截留率如表 3 所示。

由表 3 可知,三种膜对考马斯亮蓝-G 的截留率由大到小依次为水  $\gg$  甲醇  $>$  乙醇,Bruggen 认为<sup>[3]</sup>,膜浸泡在有机溶剂中,其表面聚合链发生迁移,导致膜孔的大小、分布发生变化,使截留率降低。然而,本实验发现,将纳滤膜在有机溶剂中浸泡后数小时,透过水溶液,溶质截留率并没有明显变小,仍大于

表 3 不同溶液透过不同纳滤膜溶质截留率

Table 3 Dye rejection through three different membranes for various solutions of Brilliant Blue G

纳滤膜类型	$R(\text{H}_2\text{O})/\%$	$R(\text{CH}_3\text{OH})/\%$	$R(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})/\%$
LES-90	100	23.3	8.7
NF-SH	98.3	30.96	3.69
Desal-DK	100	28.9	20.7

95 %。所以导致有机溶液中截留率变小的主要原因,并不是聚合链的迁移,而是溶剂-溶质的相互作用。而且这种相互作用应该与溶剂的极性有关。

### 3 结论

本文研究了纳滤过程中,压力的影响表现为随着压力的增加,压差  $p$  增大,压实效应增大。由于当膜浸泡在甲醇溶剂中时,膜上表层的聚合链发生重组和迁移,使膜的孔径和孔的分布发生变化,当透过溶剂为纯水时,膜的压实效应没有透过甲醇溶剂时明显。

实验发现,在不同溶剂中随着温度的升高膜通量增大,并验证了 Hagen-Poiseuille 模型可以适用于实验所用的有机相体系(甲醇和乙醇)。

在甲醇和乙醇溶液中,因反射系数较小,通量较纯有机溶剂的膜通量变化小。在甲醇和乙醇溶液

中,溶质的截留率主要与溶剂-溶质的相互作用有关。

### 参 考 文 献

- [1] Livingston A G, Yang Xiaojin. Homogeneous phase transfer catalyst recovery and re-use using solvent resistant membranes [J]. Journal of Membrane Science, 2002, 201: 65 - 75
- [2] Whu J A, Baltzis B C, Sirkar K K. Nanofiltration studies of larger organic microsolute in methanol solutions [J]. Journal of Membrane Science, 2000, 170: 159 - 172
- [3] Van der Bruggen B, Geens J, Vandecasteele C. Fluxes and rejections for nanofiltration with solvent stable polymeric membranes in water, ethanol and n-hexane [J]. Chemical Engineering Science, 2002, 57: 2511 - 2518
- [4] Bhanushali D, Kloos S, Bhattacharyya D. Performance of solvent-resistant membranes for nonaqueous systems: solvent permeation results and modeling [J]. Journal of Membrane Science, 2001, 189: 1 - 21
- [5] 高以恒,叶凌碧.膜分离技术基础[M].北京:科学出版社,1989
- [6] Van der Bruggen B, Geens J, Vandecasteele C. Influence of organic solvents on the performance of polymeric nanofiltration membranes [J]. Separation Science and Technology, 2002, 37(4): 783 - 797

## Experimental studies on transport flux and rejection for nanofiltration in organic solvents

Zhang Xin-hui<sup>1</sup> Yuan Qi-peng<sup>1</sup> Fang Li<sup>1</sup> Yang Xiao-jin<sup>2</sup>

(1. College of Life Science and Technology, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

(2. UNESCO Centre for Membrane Science and Technology, University of New South Wales, Sydney 2052, Australia)

**Abstract:** This paper reports the experimental studies on the stability of different membranes in aqueous and organic solvents. By observing influences of pressure on transport flux of solvents permeating through nanofiltration membranes, the results show that the effects of pressure change on the flux and the membrane compacting for methanol are more than that for water. The influence of temperature on the flux was tested and the applicability of the Hagen-Poiseuille model in organic solvents was testified. Finally the results of the flux permeating through NF membranes in selected solutions having Brilliant Blue G and the rejection of the solute indicated that the rejection in organic systems is far lower than that in aqueous systems owing to the mobility of the polymer chains in the membrane top layer and the interactions of solute-solvent-membrane.

**Key words:** nanofiltration(NF) membrane; transport flux; rejection; organic solvent; polymer chains

(责任编辑 云志学)