

# HNTs 填充 PDMS 膜的制备及其 分离 ABE-水体系的研究

路姣姣, 毛 恒, 王 涛, 蔡玮玮, 赵之平\*

(北京理工大学 化学与化工学院, 北京 102488)

**摘要:** 埃洛石纳米管(Halloysite nanotube, HNTs)是一种天然的管状材料, 鉴于其独特的一维内腔管道, 且管道两端为开孔结构, 在膜分离领域具有应用前景. 本文首次通过物理共混法, 将 HNTs 填充到聚二甲基硅氧烷(PDMS)中制备混合基质膜(MMMs), 用于渗透汽化分离水溶液中丙酮-丁醇-乙醇(ABE)组分, 并对膜化学组成及其微结构进行系统表征, 重点考察了 HNTs 填充量、料液温度及操作时间对膜渗透汽化性能的影响. 研究表明: HNTs 可均匀分散在 PDMS 基质中, 与 PDMS 之间具有良好的相容性. 该纳米管的引入, 使得膜的水接触角从  $110^\circ$  提高到  $131^\circ$ , 而其表面自由能显著降低, 增强了 HNTs/PDMS 膜对 ABE 组分的选择性. 同时, HNTs 具有开孔的一维内腔(直径为  $15\sim 25\text{ nm}$ ), 可在膜内构筑低能垒的快速扩散通道, 以实现 ABE 组分在膜内高效传递. 当分离 ABE 溶液及操作温度为  $55^\circ\text{C}$  时, 所制膜总渗透通量达到  $1\,368\text{ g}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ , 且其丁醇分离因子为 38.2. 值得注意的是, 在从水溶液中回收 ABE 组分连续操作 100 h 过程中, 所制膜具有良好的分离性和稳定性.

**关键词:** 渗透汽化; 埃洛石纳米管; 聚二甲基硅氧烷; 混合基质膜; ABE 回收

**中图分类号:** O634.4+1   **文献标志码:** A   **文章编号:** 1007-8924(2020)01-0053-11

**doi:** 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2020.01.008

随着化石燃料不断消耗和环境污染日益严重, 生物燃料被视为一种化石燃料的替代品, 已引起越来越多的关注. 正丁醇具有能量密度高、辛烷值高、挥发性和凝固点低, 并与石油相容性好等特点, 成为最有应用前景的生物燃料之一. 传统生物丁醇主要是通过生物质丙酮-丁醇-乙醇(ABE)发酵得到的. 生物丁醇的经济性很大程度上取决于发酵液中生物质的转化效率以及产物浓度. 由于发酵产物对微生物生长具有一定毒性, 发酵过程会受到严重的产物抑制. 例如, 丁醇在 ABE 发酵液中的含量常常低于

$13\text{ g/L}$ , ABE 总溶剂含量不超过  $20\text{ g/L}$ <sup>[1]</sup>. 通过传统精馏从稀发酵液中回收 ABE 是能量密集型的技术, 占整个生物燃料生产过程中能耗总量的 60% 以上<sup>[2]</sup>. 为了使生物燃料与化石燃料市场竞争, 将新型化工分离技术与发酵过程相耦合, 可从发酵液中连续除去发酵产物, 从而缓解产物抑制、实现连续生产、降低后续分离成本. 因此, 探索绿色高效、原位回收的生物燃料分离技术具有重要的战略意义.

目前, 渗透汽化(PV)被认为是可与发酵耦合的最有潜力的分离技术之一, 而渗透汽化膜是该过程

收稿日期: 2019-10-18; 修改稿收到日期: 2019-11-20

基金项目: 国家自然科学基金(21736001 和 21576024)

第一作者简介: 路姣姣(1992-), 女, 河北邯郸人, 硕士研究生, 主要从事渗透汽化膜分离研究. \* 通讯作者, E-mail: zhaozp@bit.edu.cn

引用本文: 路姣姣, 毛 恒, 王 涛, 等. HNTs 填充 PDMS 膜的制备及其分离 ABE-水体系的研究[J]. 膜科学与技术, 2020, 40(1): 53-63.

Citation: Lu J J, Mao H, Wang T, *et al.* Preparation of HNTs filled PDMS membranes for the separation of ABE from a-  
queous solution[J]. Membrane Science and Technology(Chinese), 2020, 40(1): 53-63.

的核心部件,决定了其分离效率. 目前成本低、加工性良好的聚合物膜占据市场主导地位. 然而,商业化的聚合物膜在渗透通量与分离因子之间存在“trade-off”效应,限制了其在实际生物燃料生产中的应用. 截至目前,用于水中回收生物燃料,常见的聚合物材料包括有聚二甲基硅氧烷(PDMS)、聚偏氟乙烯(PVDF)、聚醚嵌段酰胺(PEBA)等<sup>[3]</sup>. 其中,PDMS膜是最有前景回收 ABE 的渗透汽化膜之一. 例如,在 37 ℃ 下分离质量分数 2% 正丁醇水溶液时,商用 PDMS 膜<sup>[4]</sup> (Pervatech B. V., Netherlands)总通量为 80 g/(m<sup>2</sup> · h),分离因子为 11. 3.

为改善 ABE 组分在膜中溶解与扩散行为,提高 PDMS 膜的分离性能,研究者将金属有机骨架材料(MOFs)<sup>[5]</sup>、沸石类<sup>[6]</sup>、碳纳米管<sup>[7]</sup>等无机多孔材料填充到聚合物基质中,制备混合基质膜(MMMs),同时提高了膜渗透通量和分离因子. 这些无机填料的引入,可提高膜疏水性,增强其选择透过性;可调节聚合物链段排布,扩大膜内自由体积,有利于渗透物扩散传质. 鉴于无机填料与聚合物基质之间存在不相容性以及无机填料易于团聚等问题,制备无缺陷的混合基质膜依然是亟需解决的挑战之一. 近期,埃洛石纳米管(HNTs)因具有一维内腔管道,且管道两端为开孔结构,表面可修饰等特点,在膜分离领域有巨大应用前景<sup>[8]</sup>. HNTs 是一种天然的纳米管,其化学组成为[Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub> · nH<sub>2</sub>O],具有优异的机械性能和热力学性能. HNTs 内腔的直径范围为 15~25 nm,可作为渗透物分子在膜内快速扩散

的传递通道. 叶仲斌等发现,HNTs/PVDF 杂化膜的水渗透率与传统聚合物膜相比,要高两个数量级<sup>[9]</sup>. HNTs 外壁存在硅羟基(Si—OH),可通过交联剂(如 TEOS)与 PDMS 链段发生交联反应,以提高两者间的界面相容性,进而避免非选择性缺陷的产生. 考虑到上述特点,HNTs 适宜于引入到聚合物中制备高性能的混合基质膜,用于渗透汽化分离水溶液中微量有机物.

本文针对水溶液中 ABE 组分(丙酮、丁醇和乙醇)回收,将 HNTs 填充到 PDMS 聚合物基质中,制备得到 MMMs,系统研究了 HNTs 填充量对膜物理化学结构和渗透汽化性能的影响. 为了进一步阐明渗透汽化膜的传质机理,考察了测试条件(操作温度和料液浓度)对膜渗透通量及分离因子的影响. 此外,对所制膜的长期稳定性也进行了初步评估.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

端羟基聚二甲基硅氧烷(PDMS,黏度 50 Pa·s)、正庚烷、乙醇、丙酮、正丁醇、二碘甲烷和去离子水,北京市通广精细化工公司;正硅酸乙酯(TEOS)和二月桂酸二丁基锡(DBTDL),阿拉丁化学试剂有限公司;埃洛石纳米管(HNTs),远鑫纳米科技有限公司;聚偏氟乙烯(PVDF)平板超滤膜(平均孔径 25 nm),北方膜技术工业有限公司. 本文所用溶剂和 PDMS 的物化性质如表 1 所示.

表 1 所用溶剂和 PDMS 的物化性质<sup>[3]</sup>

Table 1 Physicochemical properties of solvents and PDMS

| 溶剂分子   | 动力学直径/Å | 沸点温度/℃ | 分子量   | 20 ℃时的水中溶解性 | 溶解度参数/MPa <sup>0.5</sup>           |                                    |                                    |                    |
|--------|---------|--------|-------|-------------|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|--------------------|
|        |         |        |       |             | <i>f</i> <sub>d</sub> <sup>a</sup> | <i>f</i> <sub>p</sub> <sup>b</sup> | <i>f</i> <sub>h</sub> <sup>c</sup> | δ(SI) <sup>d</sup> |
| 水      | 2.96    | 100.0  | 18.01 | —           | 18.0                               | 28.0                               | 54.0                               | 47.8               |
| 丙酮(A)  | 4.7     | 56.53  | 58.08 | 混溶          | 47.0                               | 32.0                               | 21.0                               | 20.0               |
| 正丁醇(B) | 4.9     | 117.7  | 74.12 | 微溶          | 43.0                               | 15.0                               | 42.0                               | 23.1               |
| 乙醇(E)  | 4.3     | 78.3   | 46.07 | 混溶          | 36.0                               | 18.0                               | 46.0                               | 26.5               |
| PDMS   | —       | —      | —     | 不溶          | 15.9                               | 0.1                                | 4.7                                | 16.6               |

注:a. 色散力分数;b. 极性力分数;c. 氢键分数;d. 希尔德布兰德溶解度参数.

赛默飞世尔科技有限公司 NICOLET IS10 型红外光谱仪,扫描范围 4 000~670 cm<sup>-1</sup>,扫描分辨率 4 cm<sup>-1</sup>;日本理学公司 Ultima IV 型组合式多功能 X-射线衍射仪,铜靶(40 kV×40 mA)CuKα(λ=0.154 06 nm),扫描范围 3°~60°,扫描速度 5°/min,步长 0.02°,日本日本电子株式会社 JSM-7500F 型

场发射扫描电子显微镜,加速电压 5 kV;日本岛津公司 TGA-60 型热力学分析仪,温度范围为 30~800 ℃,升温速率为 10 ℃/min,氮气氛围保护;东方德菲仪器有限公司 OCA15EC 型接触角测试仪,座滴法,液滴体积 0.2 μL,注射速度 2 μL/s,取 5 个不同位置的测量值进行平均;膜分离实验装置(自制);

上海天美 GC-7890 II 型气相色谱仪。

## 1.2 表面能测试

膜表面特性通常由表面自由能表示。根据 Owens 和 Wendt 法<sup>[10]</sup>, 表面自由能可由接触角数据(水和二碘甲烷)计算得出, 其计算公式如下:

$$\gamma_s(1 + \cos\theta) = 2\sqrt{\gamma_s^d\gamma_m^d} + 2\sqrt{\gamma_s^h\gamma_m^h} \quad (1)$$

$$\gamma_m = \gamma_m^d + \gamma_m^h \quad (2)$$

式中,  $\theta$  为待测溶剂在膜表面的接触角, ( $^\circ$ );  $\gamma_s$  和  $\gamma_m$  分别为溶剂和膜的表面能,  $\text{ergs}/\text{cm}^2$ ;  $\gamma_d$  和  $\gamma_h$  分别为表面能的色散力分量和氢键分量,  $\text{ergs}/\text{cm}^2$ 。

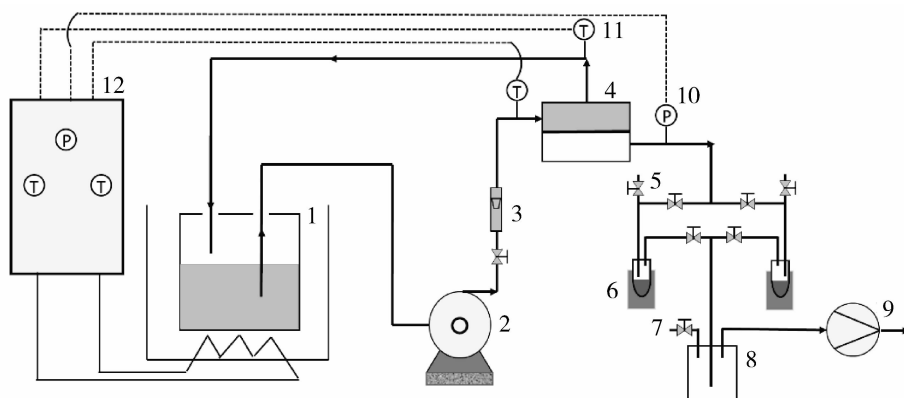
## 1.3 混合基质膜制备

将 HNTs 分散在正庚烷中, 超声分散 1 h。加入一定量 PDMS 来“底涂”HNTs, 其质量为总 HNTs

质量的 10%, 并搅拌 6 h。然后, 加入剩余的 PDMS, 再搅拌 6 h。随后, 加入交联剂 TEOS 和催化剂 DBTDL, 得到了  $W_{\text{PDMS}} : W_{\text{TEOS}} : W_{\text{DBTDL}} : W_{n\text{-heptane}} = 1 : 0.1 : 0.05 : 9$  的悬浮液。静置消泡后, 将所得铸膜液倒在 PVDF 基膜上刮膜, 刮刀高度 200  $\mu\text{m}$ 。将所刮的膜置于空气中 10 min 以蒸发残余溶剂, 然后置于 120  $^\circ\text{C}$  烘箱中 3 h 以完成热交联。所制膜命名为 HNTs/PDMS-X, 其中 X ( $X=5, 10, 15$ , 或 20) 为膜内 HNTs 填充质量分数(%)。

## 1.4 渗透汽化性能测试

通过实验室自制膜分离装置测试制备所得膜渗透汽化分离性能, 见图 1。原料和渗透侧样品组成通过气相色谱仪(GC-7890 II, 上海天美)进行分析。



1. 原料罐; 2. 磁力循环泵; 3. 转子流量计; 4. 膜组件; 5. 尾收装置; 6. 冷阱; 7. 旁路微调阀; 8. 缓冲瓶; 9. 真空泵; 10. 真空压力表; 11. 温度传感器; 12. 电路控制柜

图 1 渗透汽化实验装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of pervaporation apparatus

膜分离条件: 料液为 ABE 模拟溶液[丙酮 0.6% (质量分数); 正丁醇 1.2% (质量分数); 乙醇 0.2% (质量分数)], 进料流量为 90 L/h, 渗透侧的真空度小于 0.2 kPa, 操作温度范围为 40~80  $^\circ\text{C}$ 。测试时, 通过浸没在液氮中的冷阱收集渗透物样品, 收集间隔为 1 h。膜的渗透汽化分离性能, 通常用渗透通量  $J$  和分离因子  $\alpha$  来表示, 计算式分别如式(3)、式(4)所示:

$$J = \frac{W}{At} \quad (3)$$

$$\alpha = \frac{m_P/(1-m_P)}{m_F/(1-m_F)} \quad (4)$$

式中,  $J$  为渗透通量,  $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ;  $W$  为渗透液质量,  $\text{g}$ ;  $t$  为收集时间,  $\text{h}$ ;  $A$  为膜有效面积,  $20 \text{ cm}^2$ ;  $m_F$ 、 $m_P$  分别为各组分在料液和渗透液中的质量分数, %。根据总渗透通量和渗透液组成, 可计算各组分的分

通量。

为消除膜厚度和传质驱动力的影响, 膜的固有特性通常由渗透率( $P$ )和选择性( $\beta_{ij}$ )来表示:

$$P_i = \frac{J_i \delta}{\chi_{if} n_{if} p_{if}^{\text{sat}} - n_{ip} p_p} \quad (5)$$

$$\beta_{ij} = \frac{P_i}{P_j} \quad (6)$$

式中,  $P_i$  为组分  $i$  的渗透率, barrer;  $J_i$  为组分  $i$  的渗透通量,  $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ;  $\delta$  为分离层厚度,  $\text{m}$ ;  $p_{if}^{\text{sat}}$  为组分  $i$  在原料液的饱和蒸汽压力,  $\text{Pa}$ ;  $p_p$  为渗透侧的压力,  $200 \text{ Pa}$ ;  $\chi_{if}$  为组分  $i$  在原料液中的活度系数;  $n_{if}$  为组分  $i$  在原料液中的摩尔分数;  $n_{ip}$  为组分  $i$  在渗透侧的摩尔分数。通过 Aspen Plus 软件, 得到组分  $i$  活度系数<sup>[2]</sup>。根据安托万方程, 得到组分  $i$  饱和蒸气压。

2 结果与讨论

2.1 膜表征

2.1.1 SEM 分析

图 2 为 PDMS 和 HNTs/PDMS 混合基质膜表面电镜图. 由图 2(a) 知, PDMS 膜表面均匀致密且没有明显缺陷. 由图 2(b)、2(c) 可知, HNTs 均匀地分散在 PDMS 基质中; 随着 HNTs 填充量的增加, HNTs/PDMS 膜表面越来越粗糙, 在其它纳米管填

充膜中也观察到类似现象<sup>[11]</sup>. 由图 2(d) 可以看出, 当填充质量分数为 15% 时, 观察到团聚现象, 但 HNTs 与 PDMS 界面相容性仍良好. 从图 2(e) 发现, 当填充质量分数为 20% 时, HNTs 团聚现象严重, 且膜表面有缺陷产生.

图 3 为 PDMS 和 HNTs/PDMS 混合基质膜断面电镜图. 由图 3 可以观察到, 所制备膜均为无缺陷的致密膜, 且在 PVDF 基膜和分离层间没有观察到空隙或针孔. 考虑到铸膜液黏度的影响, 活性层厚度

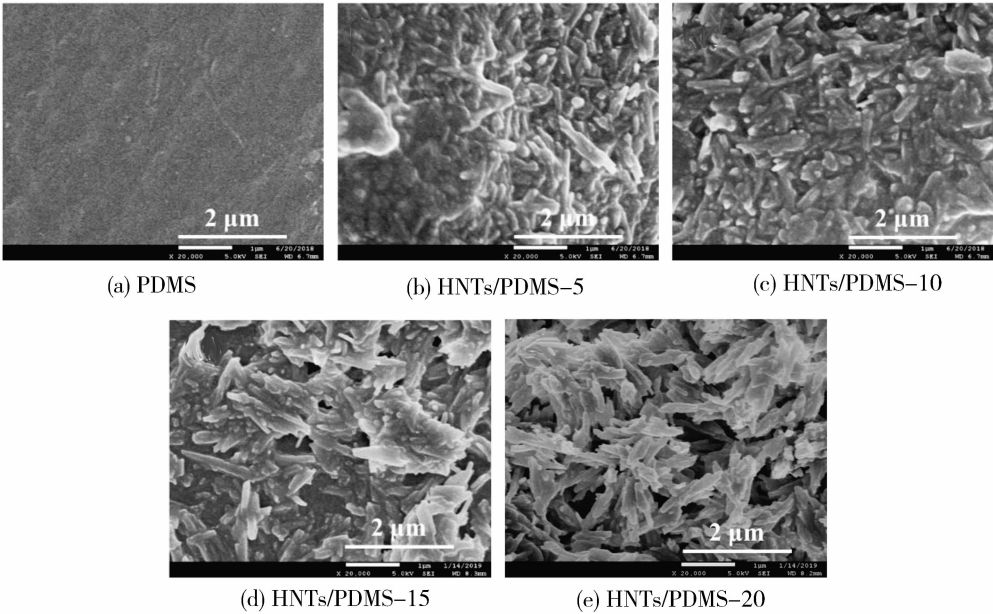


图 2 膜表面 SEM 图像  
Fig. 2 SEM images of membrane surface

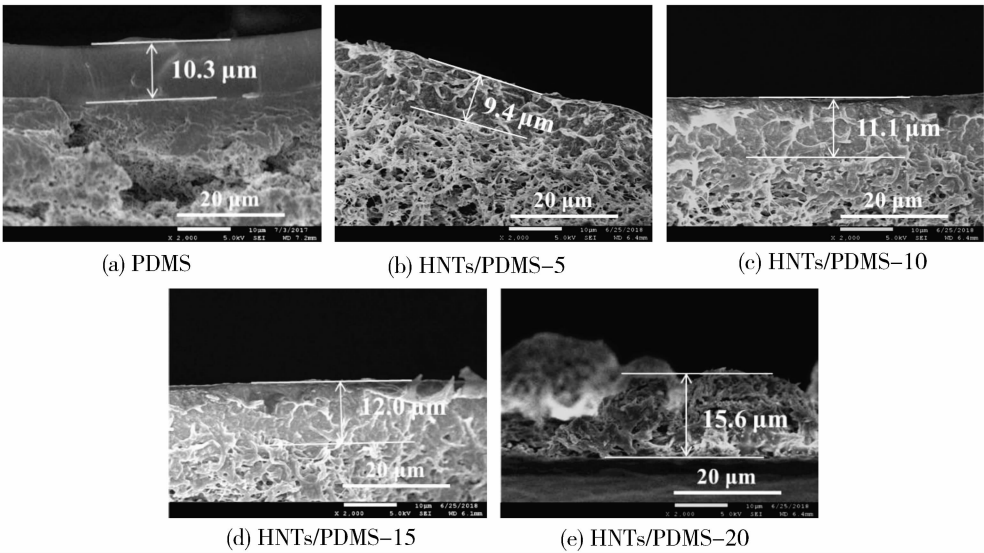


图 3 膜断面 SEM 图像  
Fig. 3 SEM images of membrane cross-sectional

与 HNTs 填充量有密切关系. 从图 3(a)可以观察到,PDMS 基质在一定程度上侵入 PVDF 基膜的孔道内;然而,分离层和 PVDF 基膜之间的边界依然清晰. 由此,HNTs/PDMS 膜分离层平均厚度分别为 10.3  $\mu\text{m}$  (PDMS 膜),9.4  $\mu\text{m}$  (HNTs/PDMS-5),11.1  $\mu\text{m}$  (HNTs/PDMS-10),12.0  $\mu\text{m}$  (HNTs/PDMS-15)和 15.6  $\mu\text{m}$  (HNTs/PDMS-20). 从图 3(b)、(c)、(d)中可知,HNTs 均匀分散在 PDMS 基质中,且没有观测到明显的界面缺陷,说明两者间具有优异的相容性. 此外,HNTs 仍然保持其一维管状结构,这为膜内快速渗透通道构建提供了可能性. 由图 3(e)可知,当 HNTs 填充质量分数达到 20% 时,出现严重的团聚现象,这与图 2(e)结果一致.

2.1.2 FTIR 和 XRD 分析

图 4(a)分别为 HNTs、PVDF 基膜、PDMS 膜及 HNTs/PDMS-10 的红外光谱图. 从 PVDF 基膜的 FTIR 谱图中看到,1 178  $\text{cm}^{-1}$  处为 F—C—F 的伸缩振动峰. 当涂敷上 PDMS 分离层后,该峰消失,

说明 PVDF 基膜完全被 PDMS 覆盖,且没有缺陷. 由 PDMS 膜的 FTIR 谱图可知,1 258,1 010 和 793  $\text{cm}^{-1}$  处分别对应于 C—H 对称弯曲振动峰, Si—O—Si 的伸缩振动峰和 C—H 摇摆振动峰. 在 HNTs/PDMS-10 的 FTIR 谱图中,910  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰为 —Al—O 的变形弯曲振动. 这是因为 HNTs 内表面由 Al—O—Al 组成<sup>[12]</sup>.

图 4(b)为 HNTs、PDMS 膜及 HNTs/PDMS 混合基质膜的 XRD 谱图. 由图 4(b)可知,PDMS 膜在  $2\theta=12^\circ$  处,出现了一个弱的宽峰,说明 PDMS 为无定形结构. 根据布拉格方程得到,PDMS 链段平均间距约为 0.74 nm,大于 ABE 与水分子的动力学直径,有利于其在 PDMS 膜内扩散. HNTs 的 XRD 谱图与文献报道的一致<sup>[13]</sup>. 在 HNTs/PDMS 膜的 XRD 谱图中发现,HNTs 的衍射峰强度[图 4(b)中的三角形所示]随其填充量的增加而逐渐增强,说明 HNTs 在 PDMS 基质中仍保持晶体结构. 综上所述,HNTs 被成功引入到 PDMS 膜中.

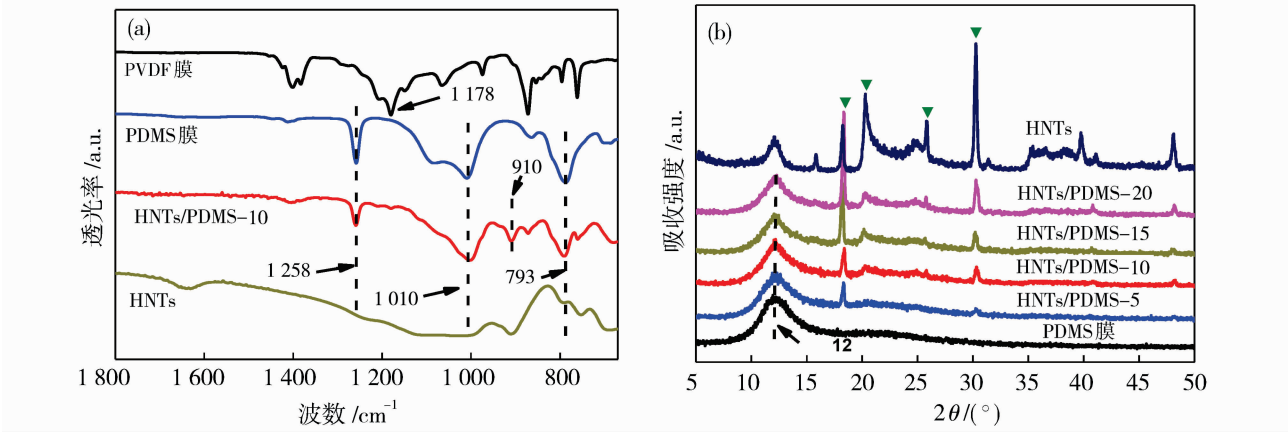


图 4 HNTs、PDMS 及 HNTs/PDMS 膜的(a)FTIR 谱图和(b)XRD 谱图

Fig. 4 (a) FTIR spectra and (b) XRD patterns of HNTs, PDMS membrane, and HNTs/PDMS membranes

2.1.3 TGA 分析

图 5 分别为 HNTs、PDMS 膜及 HNTs/PDMS 混合基质膜的热分解曲线. 对 HNTs/PDMS 膜来说,它们的降解过程可分为 3 个减重阶段:第一阶段(低于 256  $^\circ\text{C}$ )是由于膜内溶剂挥发;第二阶段(256 ~ 545  $^\circ\text{C}$ )对应于 PDMS 支链和 HNTs 分解;最后阶段(545 ~ 800  $^\circ\text{C}$ )是聚合物主链热解. 根据 800  $^\circ\text{C}$  下灰分计算,HNTs/PDMS-5, HNTs/PDMS-10, HNTs/PDMS-15 和 HNTs/PDMS-20 中的 HNTs 填充质量分数分别约为 3.1%、6.5%、11.4% 和 16.8%. 为评估膜的热稳定性,将质量损失 10% 时的温度定义为热降解温度<sup>[14]</sup>. 从图 5 可以看出,

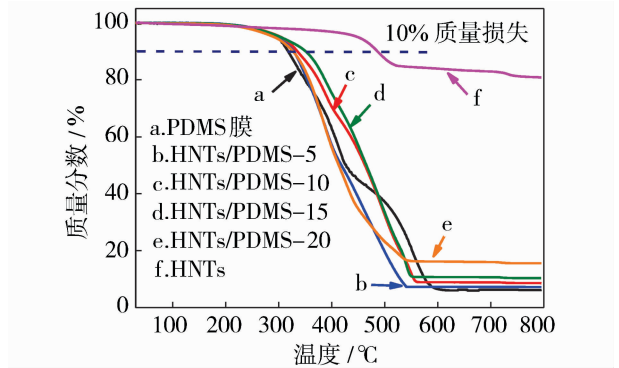


图 5 膜的 TGA 曲线

Fig. 5 TGA curves of HNTs, PDMS membrane, and HNTs/PDMS membranes

HNTs的加入显著提高了 HNTs/PDMS 膜的热降解温度(329 ℃),高于 PDMS 膜(317 ℃). 膜热稳定性的增强,是由于 HNTs 抑制了 PDMS 链段运动,有利于膜在严苛环境中保持长时稳定性.

#### 2.1.4 膜表面接触角与自由能分析

图 6 为不同 HNTs 填充量下,所制膜静态水接触角和表面自由能的变化情况. 由图 6(a)可知,PDMS 膜的静态水接触角为 110°,说明它具有固有的疏水性. 随着 HNTs 填充量增加,静态水接触角先增大后减小,其中,HNTs/PDMS-10 达到最大值为 131°. HNTs 的引入使得膜表面粗糙度增加,进一步提高了接触角,即增强了所制膜的疏水性<sup>[15]</sup>. 然而,当 HNTs 填充质量分数从 10% 增加到 20% 时,水接触角从 131° 逐渐下降至 118°. 这是因为 HNTs 过量填充导致团聚现象逐渐严重所引起的. 图 6(b)为膜表面自由能随 HNTs 填充量的变化. 通过比较发现,HNTs 的加入显著降低了 PDMS 膜的表面自由能. 其中,HNTs/PDMS-10 的表面自由能最小,为 5.53 ergs/cm<sup>2</sup>.

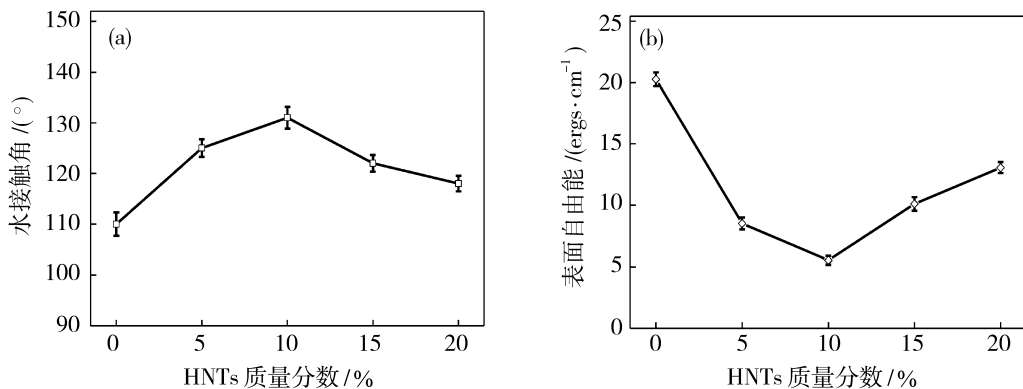


图 6 膜的(a)静态水接触角和(b)表面自由能

Fig. 6 (a) Static water contact angle and (b) surface free energy of HNTs/PDMS membranes

为准确评估所制膜的固有性质,膜的渗透通量和分离因子被转换为渗透率和选择性. 由图 7(c)、7(d)可知,随着 HNTs 填充量的增加,ABE 组分渗透率皆逐渐增加,且高于纯 PDMS 膜. 不仅待分离分子-聚合物以及水-膜间的相互作用,而且水和待分离分子之间的相互作用也影响了所制膜的渗透性. 由表 1 可知,相比于水,PDMS 与 ABE 的组分溶解度参数更接近. PDMS 与 ABE 组分主要是通过分散力相互作用的;而丙酮与水之间极性力较强,抑制了丙酮在膜内的渗透. 这些因素共同作用使得膜的正丁醇渗透率最佳,即 HNTs/

## 2.2 渗透汽化分离实验

### 2.2.1 HNTs 填充量对膜渗透汽化性能的影响

图 7 为 HNTs/PDMS 膜分离性能随 HNTs 填充量的变化,其中,操作温度为 40 ℃,原料质量分数为 0.6% 丙酮、1.2% 正丁醇和 0.2% 乙醇. 从图 7(a)、7(b)可以看出,随着 HNTs 填充质量分数增大(0~10%),总渗透通量、各组分通量及分离因子逐渐增大. 当填充质量分数为 10% 时,总通量达到 822 g/(m<sup>2</sup>·h),与 PDMS 膜相比提高了约 138%;ABE 各组分的分离因子最佳. 膜渗透通量的增加是由于 HNTs 具有开孔的一维管腔,在膜内为渗透物分子提供了快速扩散通道<sup>[7,16]</sup>. HNTs 的引入提高了所制膜的疏水性(图 6),从而导致膜分离因子增大. 此外,受抑制的 PDMS 链段运动(图 5)增强了 HNTs/PDMS 膜对 ABE 组分的筛分效果. 进一步增加 HNTs-5 填充量(质量分数 15%~20%),膜渗透通量增加,但分离因子降低. 这是由于 HNT 团聚以及伴随产生的界面缺陷所引起的.

PDMS 膜具有优异的透正丁醇性能. 随着 HNTs 填充量的增加,水渗透率也同时增加. 这是由于 HNTs 的内腔远大于渗透物分子动力学直径. HNTs 的引入不仅对 ABE 组分而且对水的渗透都有积极作用. 由表 1 可知,水的动力学直径(2.96 Å)小于 ABE 组分的动力学直径(4.3~4.9 Å),水分子在非选择缺陷处的渗透更敏感. 当填充质量分数高于 10% 时,HNTs 团聚形成的界面缺陷使得水渗透率显著增加,从而导致膜选择性下降. 综上所述,在后续实验中,HNTs 填充质量分数为 10%.

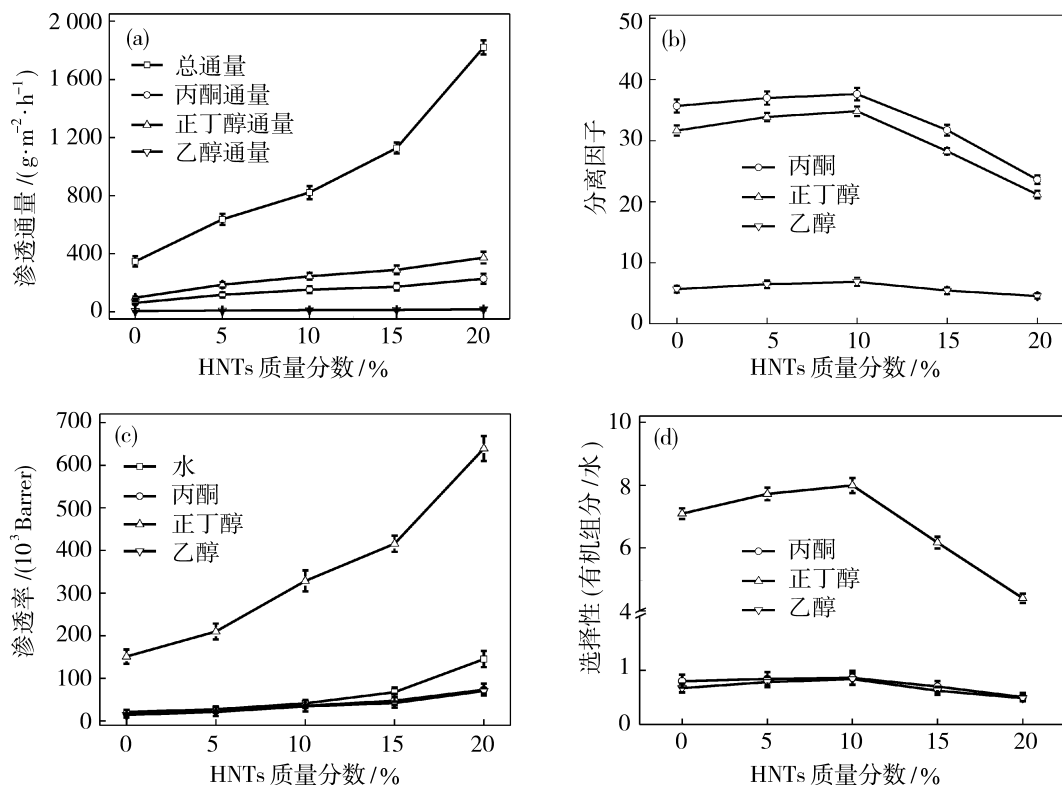


图7 HNTs 填充量对 HNTs/PDMS 膜渗透汽化性能的影响

Fig. 7 Effects of HNTs loading on pervaporation performance of HNTs/PDMS membranes

(a) permeation flux, (b) separation factor, (c) permeability, and (d) selectivity

Operating conditions: feed temperature, 40 °C; Feed composition: 0.6% acetone, 1.2% *n*-butanol, 0.2% ethanol

### 2.2.2 料液温度对膜渗透汽化性能的影响

图8为料液温度对 HNTs/PDMS-10 膜分离性能的影响,原料液组成为质量分数 0.6% 丙酮、1.2% 正丁醇和 0.2% 乙醇,料液温度范围为 40~55 °C。

由图8(a)可知,料液温度的升高,总渗透通量及各组分通量皆随之增大。这是由于料液温度升高同时增强了 PDMS 链段的运动性、各组分的跨膜蒸气压差以及渗透物分子的扩散能力,使得渗透物分子在膜内的传质阻力降低<sup>[17]</sup>。

由图8(b)可知,随着料液温度的提升,乙醇和正丁醇分离因子逐渐上升,而丙酮分离因子则逐渐下降。这可能是由于随着温度的升高,乙醇和正丁醇通量比水通量增加得更快,而丙酮通量增长速率低于水通量的增长速率<sup>[3]</sup>。研究者通常利用 Arrhenius 方程来描述渗透汽化分离中各组分通量与料液温度之间的关系<sup>[18]</sup>,如式(7)所示:

$$J_i = A_0 \exp\left(-\frac{E_{A,i}}{RT}\right) \quad (7)$$

$$E_{P,i} = E_{A,i} - \Delta H_{\text{evp},i} \quad (8)$$

$$E_{P,i} = E_{D,i} - \Delta H_{\text{dis},i} \quad (9)$$

式中,  $J_i$  为组分  $i$  渗透通量,  $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ;  $E_{A,i}$  为组分  $i$  表观活化能,  $\text{kJ}/\text{mol}$ ;  $\Delta H_{\text{evp},i}$  为组分  $i$  蒸发焓,  $\text{kJ}/\text{mol}$ ;  $E_{P,i}$  为组分  $i$  渗透活化能,  $\text{kJ}/\text{mol}$ ;  $E_{D,i}$  为组分  $i$  扩散活化能,  $\text{kJ}/\text{mol}$ ;  $\Delta H_{\text{dis},i}$  为组分  $i$  溶解焓,  $\text{kJ}/\text{mol}$ ;  $T$  为料液温度,  $\text{K}$ ;  $R$  为理想气体常数;  $A_{0,i}$  为指前因子。

图8(e)为各组分通量与表观活化能的 Arrhenius 关系,通过计算得  $E_{A,\text{Acetone}} = 23.36 \text{ kJ}/\text{mol}$ ,  $E_{A,n\text{-Butanol}} = 32.34 \text{ kJ}/\text{mol}$ ,  $E_{A,\text{Ethanol}} = 31.76 \text{ kJ}/\text{mol}$ ,  $E_{A,\text{Water}} = 26.94 \text{ kJ}/\text{mol}$ 。各组分渗透通量对温度变化的敏感程度可通过表观活化能的大小来反映。表观活化能越高,渗透通量随温度变化越敏感。

由表2可知,在 HNTs/PDMS-10 膜中,乙醇和正丁醇的表观活化能均大于水的,而丙酮的表观活化能小于水的。这一结果证实了上述推断,即随着料液温度升高,乙醇和正丁醇分离因子增大,而丙酮分离因子减小。

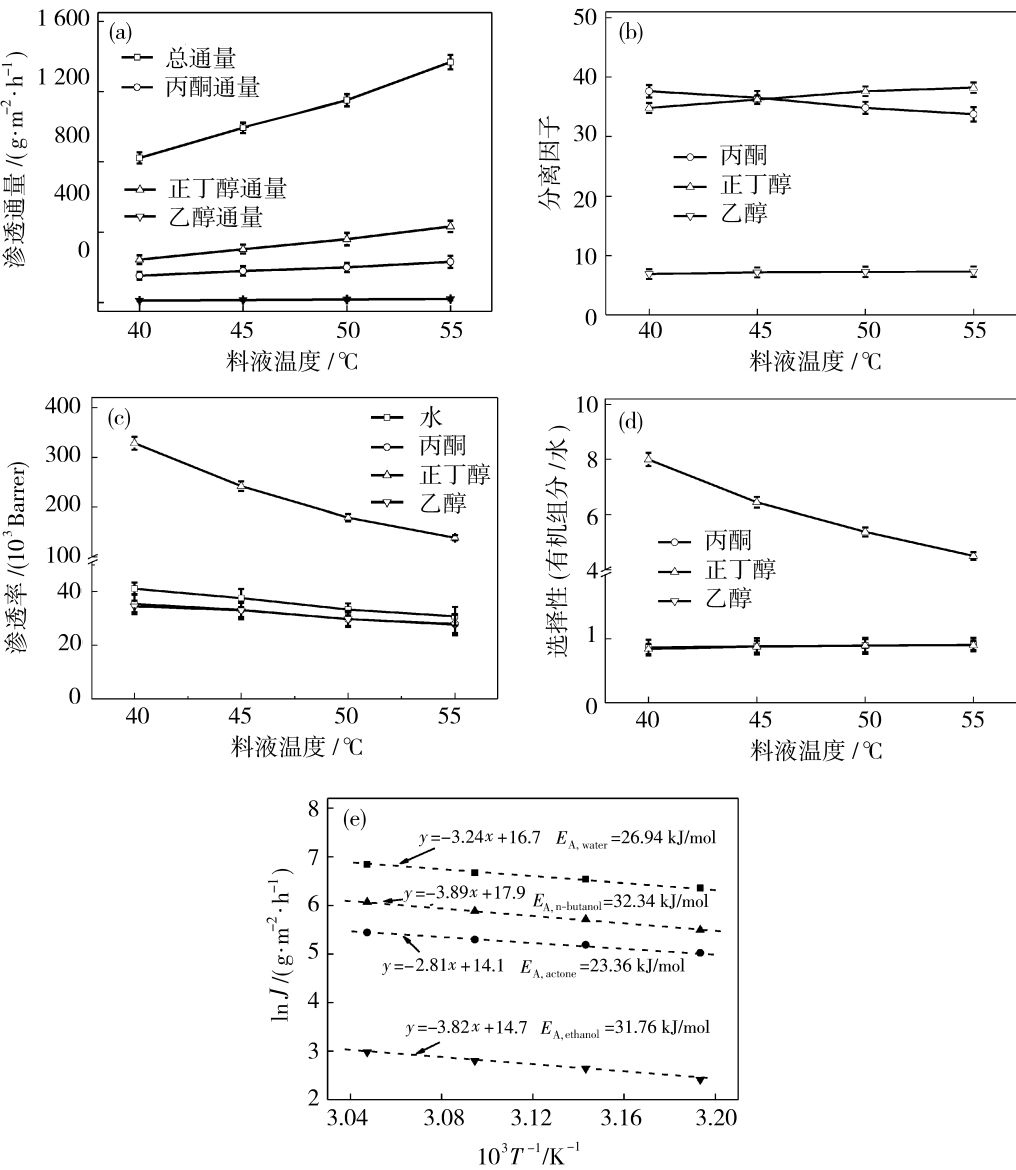


图 8 料液温度对 HNTs/PDMS-10 膜渗透汽化性能的影响

Fig. 8 Effects of feed temperature on pervaporation performance of HNTs/PDMS-10 membranes

表 2 HNTs/PDMS-10 膜内分子渗透能量分析

Table 2 Energy analysis for molecular permeation of HNTs/PDMS-10

| 溶剂                         | 丙酮    | 正丁醇    | 乙醇    | 水      |
|----------------------------|-------|--------|-------|--------|
| $E_{A,i}$                  | 23.36 | 32.34  | 31.76 | 26.94  |
| $\Delta H_{evp,i}$ (55 °C) | 29.69 | 50.37  | 40.78 | 42.73  |
| $E_{P,i}$                  | -6.33 | -18.03 | -9.02 | -15.79 |

此外,通过式(8)和(9)可计算各组分在膜内渗透活化能. 渗透活化能是扩散活化能(正值)和溶解焓(负值)之和. 负的 EP 值,说明在 HNTs/PDMS-10 膜渗透汽化分离过程中,溶解过程占主导地位.

从图 8(c)可以看出随着料液温度的升高,各组

分渗透率同时降低. 其中,水的渗透率的降低比 ABE 组分渗透率的降低更明显,从而膜的选择性逐渐降低. 通常,料液温度升高,渗透物分子扩散性增加,而吸附性降低<sup>[19]</sup>. 由此可以合理推断,膜对丙酮、正丁醇、乙醇及水的吸附变化超过了扩散的变化. 由于 PDMS 链段与正丁醇具有较强的相互作用,所以正丁醇的渗透率要高于其它组分的渗透率.

2.2.3 膜长期稳定性考察

图 9 为 HNTs/PDMS-10 膜在 40 °C 下分离 ABE 模拟溶液(质量分数 0.6%丙酮,1.2%正丁醇,0.2%乙醇)时,各组分渗透通量随测试时间的变化. 膜的长期稳定性对其实际应用是至关重要的. 在整



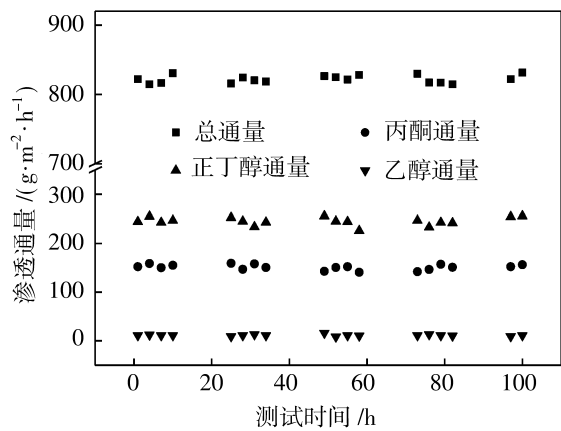


图 9 HNTs/PDMS-10 膜的长时稳定性测试

Fig. 9 Extended trial of HNTs/PDMS-10

个实验过程中,每隔一段时间将一定量的 ABE 组分补充料液罐中以达到设定的料液浓度,并且所制膜安装在膜组件中后不再拆卸.如图9所示,在100 h

表 3 不同渗透汽化膜分离模拟 ABE 溶液分离性能对比

Table 3 Comparison with literature data for pervaporation performance of HNTs/PDMS membranes prepared in this study in separating model acetone-*n*-butanol-ethanol (ABE) solution at 55 °C

| 膜               | 料液组成/(g·L <sup>-1</sup> ) |       |      | 渗透侧通量/(g·m <sup>-2</sup> ·h <sup>-1</sup> ) |       |       |      | 分离因子 |      |     | 文献   |
|-----------------|---------------------------|-------|------|---|-------|-------|------|------|------|-----|------|
|                 | A                         | B     | E    | 总通量   | A     | B     | E    | A    | B    | E   |      |
| PDMS            | 7.5                       | 15    | 2.5  | 189.5                                       | 18.6  | 32.4  | 1.3  | 14.8 | 14.2 | 2.7 | [20] |
| PDMS/ceramic    | 6                         | 11    | 2    | 1 065                                       | 165   | 181   | 11.7 | 30.3 | 18.4 | 5.4 | [21] |
| PEBA            | 0.64                      | 1.91  | 0.64 | 34  | 1.05  | 6.6   | 0.73 | 5.1  | 12.4 | 3.5 | [22] |
| Silicalite/PDMS | 7                         | 15~20 | 1    | 907   | 79.8  | 414.4 | 3.9  | 13.7 | 49   | 4.3 | [23] |
| ZNC/PDMS        | 5.7                       | 11.3  | 2    | 1 952.4                                     | 162.2 | 366.1 | 17.9 | 15.9 | 20.2 | 4.6 | [24] |
| HNTs/PDMS       | 6                         | 12    | 2    | 1 368                                       | 231.5 | 433.7 | 19.6 | 33.8 | 38.2 | 7.3 | 本文   |

3 结论

本文以 HNTs 为填充剂,通过物理共混将其引入到聚二甲硅氧烷中,制备得到 HNTs/PDMS 膜,用于分离水溶液中 ABE 组分.对 HNTs/PDMS 膜的化学组成、晶体结构、形貌、热力学及表面性质进行了表征,系统考察了 HNTs 填充量、料液温度及操作时间对膜渗透汽化分离性能的影响.

1) HNTs 与 PDMS 之间结合紧密,膜中无明显缺陷.当填充质量分数高于 10%时,出现团聚现象.引入 HNTs 后,所制膜热稳定性和疏水性提高,表面自由能降低,确保了所制膜在复杂操作条件和长期使用过程中的分离能力.

2) 当 HNTs 填充质量分数达 10%时,膜的分离效果最佳.当原料组成为质量分数 0.6%丙酮、1.2%正丁醇、0.2%乙醇及操作温度为 55 °C时,所制

测试过程中,HNTs/PDMS-10 膜的总渗透通量以及各组分通量保持相对稳定.得益于其优异的热稳定性,所制 HNTs/PDMS 膜具有潜在的长期稳定性,尤其在水溶液中回收 ABE 领域.

2.3 文献数据对比

表 3 为近期报道的不同渗透汽化膜应用于水溶液回收 ABE 组分的分离性能.从实际应用考虑,需要同时评估膜渗透通量和分离因子.由表 3 知,HNTs/PDMS 的总通量处于中上游水平,正丁醇通量要优于已报道的文献数据,这归因于膜内填充的具有高渗透性一维管腔的 HNTs.与其它膜相比,HNTs/PDMS 的各组分分离因子皆较高.根据 O'Brien 的经济分析,使用具有高渗透通量和高分离因子的 HNTs/PDMS 膜有利于降低投资成本和生产成本<sup>[25]</sup>.综上可知,HNTs/PDMS 膜在水溶液中分离 ABE 组分有应用前景.

膜总渗透通量达到 1 368 g/(m<sup>2</sup>·h),且其丁醇分离因子为 38.2.

3) 当料液温度升高时,总渗透通量和各组分通量皆增大,乙醇和正丁醇分离因子上升,而丙酮分离因子下降.在渗透汽化分离过程中,所制膜内溶解过程占主导地位.与其它组分相比,所制膜对正丁醇的渗透性和选择性最佳.在 100 h 测试过程中,所制膜具有优异的长期稳定性.

综上所述,所制备的 HNTs/PDMS 膜的综合分离性能优于所报道的相近类型膜.

参考文献:

[1] Abels C, Carstensen F, Wessling M. Membrane processes in biorefinery applications[J]. J Membr Sci, 2013, 444: 285—317.  
[2] Fan H W, Xie Y F, Li J C, et al. Ultra-high selectivity COF-based membranes for biobutanol production[J]. J

- Mater Chem A, 2018, 6(36):17602—17611.
- [3] Mao H, Zhen H G, Ahmad A, *et al.* Highly selective and robust PDMS mixed matrix membranes by embedding two-dimensional ZIF-L for alcohol permselective pervaporation[J]. J Membr Sci, 2019, 582: 307—321.
- [4] Ebneyamini A, Azimi H, Thibault J, *et al.* Description of butanol aqueous solution transport through commercial PDMS pervaporation membrane using extended Maxwell-Stefan model[J]. Sep Sci Technol, 2018, 53(10): 1611—1627.
- [5] Mao H, Zhen H G, Ahmad A, *et al.* In situ fabrication of MOF nanoparticles in PDMS membrane via interfacial synthesis for enhanced ethanol permselective pervaporation[J]. J Membr Sci, 2019, 573: 344—358.
- [6] Han X, Zhang X, Ma X, *et al.* Modified ZSM-5/polydimethylsiloxane mixed matrix membranes for ethanol/water separation via pervaporation[J]. Polym Compos, 2016, 37(4):1282—1291.
- [7] Yang D, Tian D, Xue C, *et al.* Tuned fabrication of the aligned and opened CNT membrane with exceptionally high permeability and selectivity for bioalcohol recovery [J]. Nano Lett, 2018, 18(10): 6150—6156.
- [8] Prishchenko D A, Zenkov E V, Mazurenko V V, *et al.* Molecular dynamics of the halloysite nanotubes [J]. Phys Chem Chem Phys, 2018, 20(8): 5841—5849.
- [9] Zeng G Y, Ye Z B, He Y, *et al.* Application of dopamine-modified halloysite nanotubes/PVDF blend membranes for direct dyes removal from wastewater [J]. Chem Eng J, 2017, 323: 572—583.
- [10] Owens D K, Wendt R C. Estimation of the surface free energy of polymers[J]. J Appl Polym Sci, 1969, 13(8): 1741—1747.
- [11] Bai H, Zhang H, He Y, *et al.* Enhanced proton conduction of chitosan membrane enabled by halloysite nanotubes bearing sulfonate polyelectrolyte brushes [J]. J Membr Sci, 2014, 454: 220—232.
- [12] Zhu J, Guo N, Zhang Y, *et al.* Preparation and characterization of negatively charged PES nanofiltration membrane by blending with halloysite nanotubes grafted with poly (sodium 4-styrenesulfonate) via surface-initiated ATRP [J]. J Membr Sci, 2014, 465: 91—99.
- [13] Shi B, Li Y, Zhang H, *et al.* Tuning the performance of anion exchange membranes by embedding multifunctional nanotubes into a polymer matrix[J]. J Membr Sci, 2016, 498: 242—253.
- [14] Zhang H, Mao H, Wang J, *et al.* Mineralization-inspired preparation of composite membranes with polyethyleneimine-nanoparticle hybrid active layer for solvent resistant nanofiltration[J]. J Membr Sci, 2014, 470: 70—79.
- [15] Mu W, Liu J, Wang J, *et al.* Bioadhesion-inspired fabrication of robust thin-film composite membranes with tunable solvent permeation properties[J]. RSC Adv, 2016, 6(106): 103981—103992.
- [16] Chen Y, Zhang Y, Liu J, *et al.* Preparation and antibacterial property of polyethersulfone ultrafiltration hybrid membrane containing halloysite nanotubes loaded with copper ions. [J]. Chem Eng J, 2012, 210: 298—308.
- [17] Khan A, Ali M, Ilyas A, *et al.* ZIF-67 filled PDMS mixed matrix membranes for recovery of ethanol *via* pervaporation[J]. Separ Purif Technol, 2018, 206: 50—58.
- [18] Wu X M, Zhang Q G, Soyekwo F, *et al.* Pervaporation removal of volatile organic compounds from aqueous solutions using the highly permeable PIM-1 membrane[J]. AIChE J, 2016, 62(3): 842—851.
- [19] Fan H, Wang N, Ji S, *et al.* Nanodisperse ZIF-8/PDMS hybrid membranes for biobutanol permselective pervaporation[J]. J Mater Chem A, 2014, 2(48): 20947—20957.
- [20] Xue C, Du G Q, Chen L J, *et al.* Evaluation of asymmetric polydimethylsiloxane-polyvinylidene fluoride composite membrane and incorporated with acetone-butanol-ethanol fermentation for butanol recovery[J]. J Biotechnol, 2014, 188: 158—165.
- [21] Liu G, Wei W, Wu H, *et al.* Pervaporation performance of PDMS/ceramic composite membrane in acetone butanol ethanol (ABE) fermentation-PV coupled process [J]. J Membr Sci, 2011, 373(1/2): 121—129.
- [22] Liu F, Liu L, Feng X. Separation of acetone-butanol-ethanol (ABE) from dilute aqueous solutions by pervaporation[J]. Separ Purif Technol, 2005, 42(3): 273—282.
- [23] Huang J C, Meagher M M. Pervaporative recovery of *n*-butanol from aqueous solutions and ABE fermentation broth using thin-film silicalite-filled silicone composite membranes[J]. J Membr Sci, 2001, 192(1/2): 231—242.
- [24] Si Z H, Cai D, Li S F, *et al.* Carbonized ZIF-8 incorporated mixed matrix membrane for stable ABE recovery from fermentation broth[J]. J Membr Sci, 2019, 579: 309—317.
- [25] O'Brien D J, Roth L H, McAloon A J. Ethanol production by continuous fermentation-pervaporation: a preliminary economic analysis[J]. J Membr Sci, 2000, 166(1): 105—111.

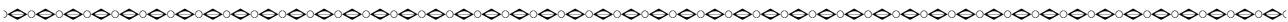
Preparation of HNTs filled PDMS membranes for the separation  
of ABE from aqueous solution

LU Jiaojiao, MAO Heng, WANG Tao, CAI Weiwei, ZHAO Zhiping

(School of and chemistry and Chemical Engineering, Beijing Institute of Technology,  
Beijing 102488, China)

**Abstract:** Halloysite nanotubes (HNTs), as one of the naturally tubular materials, have great potential in the field of membrane separations, due to the unique one-dimensional lumen tube with open-pore endings. In this study, a series of mixed matrix membranes (MMMs) were prepared by incorporating HNTs into polydimethylsiloxane (PDMS) matrix through physical blending for pervaporation separation of acetone-butanol-ethanol (ABE) from aqueous solution. Chemical composition and microstructures of the membranes were characterized in detail. The effects of HNTs loading, feed temperature, and testing time on the pervaporation performance of the resultant membrane were investigated. The results revealed that the HNTs had good compatibility with PDMS matrix, and the HNTs were uniformly dispersed in PDMS matrix. The addition of HNTs increased the water contact angle of the membrane from 110° to 131°, while the surface free energy was reduced significantly. As a result, the selectivity of the membrane about ABE from aqueous solution was enhanced. Meanwhile, the high permeability of the resultant membrane was achieved arising from the one-dimensional open-pore lumen (diameter, 15~25 nm) of HNTs, which constructed a fast diffusion channel with low transfer resistance for penetrants. The total permeation flux of the resultant membrane reached about 1368 g/(m<sup>2</sup> · h) in separation model ABE solution at 55 °C, and the separation factor of n-butanol was 38. 2. Notably, the resultant membrane had good long-term stability and selectivity during the 100 h continuous operation for ABE recovery from aqueous solution.

**Key words:** pervaporation; halloysite nanotubes; polydimethylsiloxane; mixed matrix membranes; ABE recovery



南工大膜科所用膜技术成果扛起战“疫”使命担当

新冠肺炎疫情发生以来,南京工业大学膜科所充分发挥专业优势,积极投身疫情防控工作,用膜技术成果扛起战“疫”使命担当.连日来,膜科所仲兆祥教授尤其忙碌,求助信息纷至沓来.省市各级医院、防疫部门、政府部门、企业等各条抗疫战线纷纷致电咨询新型膜法口罩,希望能够借助这项技术更有效的防护病毒.

膜法口罩的核心是高性能空气净化膜材料,该材料具有由纳米纤维构成的三维类蜘蛛网结构,形成的微孔尺寸可控制在 0.1~0.5 μm 范围内,能有效过滤 99% 以上的非油性颗粒,有效拦截各种固体气溶胶、飞沫和病毒,同时具有良好的透气性,不会产生呼吸的不适感.空气净化膜材料除了可用于制作口罩外,还可以用于空气净化器、医疗防护服等领域.基于膜材料制作的防护服,具有良好的抗菌拒水性能,是医疗防护中等级最高的医用防护服,它的特点是人体的汗气可以向外散发,而外面的水和细菌病毒等不能进入,且具有优异的耐老化、耐消毒等性能,可经常消毒杀菌.在工业领域空气净化膜用于烟尘的超低排放控制,已经推广应用了上百套工程装备,产生经济效益二十多亿元,先后获得中国石油和化学工业联合会技术发明一等奖、中国膜工业协会科学技术一等奖、侯德榜化工科学技术青年奖等奖励.

目前,以空气净化膜为核心滤材的 5 万口罩已经在南京市江北新区、浦口区多家政府机构、江苏省膜产业园入园企业等上百家单位使用,为坚持在防疫一线工作的人员提供了有力保障.在南京市政府召开的防疫物资主题会议上,空气净化膜技术受到了南京工信局、科技局等部门的高度重视,帮助联系落实了多家企业进行空气净化膜口罩、防护服等的生产对接,努力为战胜疫情做出更大的贡献.

(南工大膜科所仲兆祥 供稿)