

应用于膜蒸馏过程的 F26 微孔膜的初步研究*

冯春生 李国民 吴庸烈**

(中国科学院长春应用化学研究所 长春 130022)

摘要 以 *N*-甲基吡咯酮作为溶剂,丙酮为溶胀剂,聚乙二醇-400 为添加剂利用相转换法制备出偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物(F26)的疏水微孔膜并且应用在膜蒸馏过程中.研究了丙酮以及 *N*-甲基吡咯酮/丙酮体系对膜参数以及结构的影响.通过 SEM 观察了膜的微观结构,发现用 *N*-甲基吡咯酮/丙酮体系制得的微孔膜兼具指状孔和海绵状孔结构.无添加剂条件下制得的 F26 膜其对蒸馏水的接触角比相同条件下制备的 PVDF 膜大.在用相转换法制备的 F26 和 PVDF 的疏水膜中,选择具有适当孔径结构的微孔膜用于膜蒸馏实验,F26 膜的膜蒸馏系数比 PVDF 膜来得大,相同操作条件下的膜蒸馏通量也比 PVDF 膜高.

关键词 相转换法, 偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物, 疏水微孔膜, 膜蒸馏

膜蒸馏过程作为一个较新的分离过程,已经被广泛地应用于水溶液中化学物质的浓缩和回收^[1,2]、挥发性溶质的脱除和回收^[3,4]、果汁、液体食品的浓缩^[5,6]以及废水处理^[7]等方面.它利用适当孔径的疏水微孔膜作为界面,将温度不同的料液隔开(冷侧通常为蒸馏水).暖侧的料液由于膜的疏水作用不能通过膜孔,但其水蒸汽的压力高于冷侧,水蒸气就会通过膜孔在冷侧冷凝,使得暖侧的料液被浓缩,冷侧得到蒸馏水.因而微孔膜的孔径越大,孔隙率越高,单位时间内的渗透量就越大,既微孔膜的通量就越大.可是随着膜孔径的增大,暖侧料液对冷侧渗漏的趋势也在增大.为了保持较高的截留系数,膜孔径的选择又具有一定的局限性.如果选择的膜材料疏水性较强,两侧的水浸入膜孔所需的压力增大,即增加传质的驱动力将有利于提高透过通量.因此,强疏水性是膜材料选择的前提和基础.目前商品化的疏水膜材料主要有聚四氟乙烯(PTFE)、聚丙烯(PP)、聚偏氟乙烯(PVDF)等.其中 PTFE、PP 由于没有合适的溶剂溶解,只能采用挤出拉伸的方法制膜,工艺复杂,一般的实验室难以实现且所得膜的孔隙率较低. PVDF 能够溶解在 *N,N*-二甲基乙酰胺(DMAC)、*N*-甲基吡咯酮(NMP)等强极性溶剂中,可以采用相转换这种较为简单的方法制膜.其原理是将聚合物与添加剂、溶胀剂等溶解在溶剂中配成一定浓度的铸膜液,在凝固浴中使其发生液-液相分离,经过成核、生长、聚结、成孔、高分子溶液的固

化等一系列过程,得到由控制层和支撑层构成的不对称结构的微孔膜.这种结构既有利于保持膜的高强度又能获得较高的渗透通量,并且设备简单、操作方便是目前较为普及的一种制膜方法,但前提是膜材料能够找到合适的溶剂溶解.孔瑛等^[8]利用这种方法制备了孔隙率较高的 PVDF 微孔膜. PVDF 也是迄今应用相转换法制膜最普遍的膜材料,但它本身如疏水性等方面的性能仍须进一步的改进和提高.最近 Wang *et al.*^[9]和 Feng *et al.*^[10]分别制备的聚 4-甲基-1-戊烯(TPX)和聚(四氟乙烯-*co*-偏氟乙烯)(F24)的疏水微孔膜也是采用的这种方法.

氟橡胶 26 (F26) 是偏氟乙烯-六氟丙烯共聚弹性体,具有良好的力学性能,优异的耐油、耐腐蚀性能,绝热性好^[11].能够溶解在常规的强极性溶剂如 DMAC、NMP 中.因此本文尝试利用 F26 作为疏水性的膜材料,采用相转换法制备用于膜蒸馏的微孔膜.考察了不同体系对于膜结构的影响;通过接触角的测量,定量比较了 F26 与 PVDF 膜疏水性的大小.最后干燥处理的 F26 微孔膜被应用于膜蒸馏过程,得到的蒸馏通量与相同操作条件的 PVDF 膜获得的实验结果可比.

1 实验部分

1.1 原料及试剂

F26 由上海鸿亮国际贸易有限公司提供,共聚物中单体比例为 VDF/HFP = 9:1, $T_g = -29^\circ\text{C}$;

* 2003-08-29 收稿, 2003-11-15 修稿; 科技部“973”计划资助项目(项目编号 2003CB615704); ** 通讯联系人

PVDF由上海三爱富新材料股份有限公司提供, $T_g = -19^\circ\text{C}$; DMAC和NMP, 工业品; 丙酮(AC), AR, 北京北化精细化学品有限责任公司; 聚乙二醇-400(PEG-400), 进口分装, 广州市化学试剂玻璃仪器批发部.

1.2 仪器与设备

接触角测定仪采用 ERMA Optical Works, Co. Ltd. Japan; 电导率仪采用 DDS-12A 型上海大普仪器有限公司; 扫描电子显微镜采用 JXA-840 日本电子株式会社.

1.3 膜的制备与膜性能的评价

1.3.1 膜的制备 将 NMP/AC 按一定的比例配成溶液, 把 F26 和 PEG-400 加入到溶液中在 45°C 溶解一周. 然后在室温下过滤, 并且将过滤后铸膜液在 45°C 脱泡 24 h 以上. 处理后的铸膜液用刮刀在平整洁净的玻璃板上刮制成一薄层(厚度约 $100\ \mu\text{m}$). 室温下挥发 30 s 后将其浸入蒸馏水, 使其固化成膜自然浮起, 得到初生膜. 湿膜制好后再用蒸馏水漂洗 3~4 次, 接着用乙醇以及正己烷浸泡 2 h, 室温下晾干得疏水微孔膜备用.

1.3.2 膜性能的评价 孔隙率(ϵ)采用称量法按公式(1)测定:

$$\epsilon = \frac{(w_1 - w_2)/D_w}{(w_1 - w_w)/D_w + w_2/D_p} \quad (1)$$

其中 w_1 , 湿膜的质量; w_2 , 干膜的质量; D_w , 水的密度 ($1.00\ \text{g/cm}^3$); D_p , 聚合物的密度 ($D_{F26} = 1.82\ \text{g/cm}^3$, $D_{PVDF} = 1.75\ \text{g/cm}^3$).

平均孔径(R_f)采用滤速法按公式(2)测定:

$$R_f = \sqrt{(2.90 - 1.75\epsilon)8\eta h Q / \epsilon P A} \quad (2)$$

其中 η , 水的粘度; h , 测量的膜厚度; Q , 单位时间内透过水的通量; P , 超滤操作时的压力 ($0.1\ \text{MPa}$); A , 有效的膜面积.

1.4 膜蒸馏性能测定

膜蒸馏实验装置参考文献[12], 暖侧为 $0.3\ \text{mol/L}$ 的氯化钠溶液, 流量为 $22\ \text{L/h}$, 冷侧为蒸馏水, 流量为 $12\ \text{L/h}$. 截留率由公式(3)计算:

$$R = \frac{C - c}{C} \times 100\% \quad (3)$$

其中 C , 浓缩液中溶质的浓度; c , 馏出液中溶质的浓度, 均由电导率仪测定. 蒸馏通量由冷侧纯水的增量来计算.

2 结果与讨论

2.1 F26 膜疏水性的表征

材料的疏水性是膜蒸馏传质的前提和基础, 也是评价膜材料优劣的重要指标, 其大小通常用对水的接触角来表示. 在未加入添加剂的条件下将聚合物用溶剂溶解采用相转换法制膜, 干燥处理后测量其接触角. 为便于比较将相同条件下测得的 PVDF 膜的接触角一同列于表 1.

Table 1 Comparison of contact angle of F26 and PVDF microporous membrane

	1	2	3	4	5	Average values
F26	93.5°	93.2°	94.2°	92.8°	93.0°	93.3°
PVDF	81.0°	81.0°	82.0°	80.6°	80.0°	80.9°

氟树脂吸引其他物质的能力很弱, 表面张力一般较小, 通常表现出良好的疏水性. F26 作为偏氟乙烯-六氟丙烯的共聚物其 C-F 键在单体链节中的比例要比在 PVDF 链节中来大, 可以预计其疏水性应该大于 PVDF 膜. 由表 1 也可以看出, 在相同的制膜条件下, F26 膜对蒸馏水的接触角大于 PVDF 膜. 这意味着与 PVDF 膜相比, F26 膜的 LEP_w 较高. 或者通过调节不同的制膜参数, 能够制备出较大孔径的 F26 微孔膜, 从而在保证较高截留率的前提下, 有可能获得较大的通量.

2.2 溶胀剂对 F26 微孔膜参数的影响

聚合物的分子链在良溶剂中相对比较疏展, 尺寸较小的网络孔数量较多, 孔径较大的胶束聚集孔相对较少. 丙酮作为 F26 的溶胀剂, 加入 NMP 后, 一方面降低了溶剂的溶解性能, 使 F26 分子链的伸展状态受到限制, 导致胶束聚集孔的数目增多, 孔径相对增大, 在一定的范围内, 膜的平均孔径表现出增大的趋势; 另一方面丙酮含量增大时, 铸膜液靠近凝胶点, 分子链来不及蠕变聚合物就固化成膜, 因而平均孔径变小. 这两类不同趋势的对比使平均孔径出现一个峰值, 如图 1 所示. 孔隙率随着丙酮的加入持续降低可能与其易挥发性有关: 丙酮的快速挥发, 使流延的铸膜液表层聚合物浓度增大, 增加了相变速率, 容易形成较为致密的皮层. 丙酮含量越高, 挥发速度越快. 同时丙酮还起到凝固剂的作用, 随着丙酮含量的增加, 聚合物固化的速度逐渐加快, 也会导致孔隙率下降. 因而综合考虑丙酮在溶剂中的含量以 30% 为宜.

2.3 添加剂对 F26 微孔膜参数的影响

高分子添加剂 PEG-400 在铸膜液中的溶解一

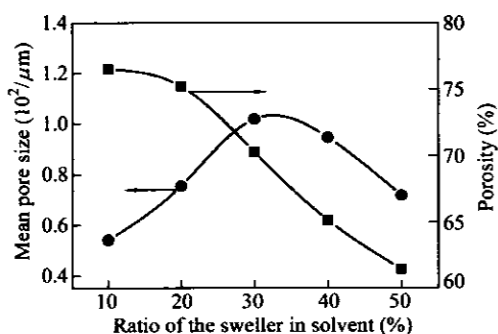


Fig. 1 Effect of acetone on structure parameters of F26 microporous membrane

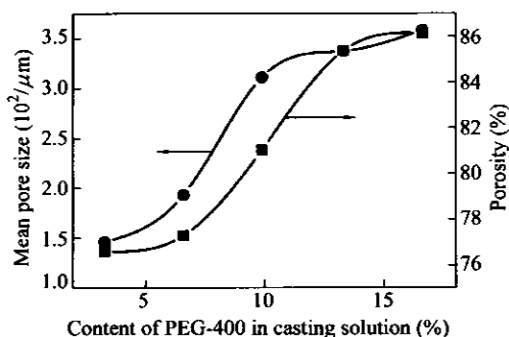


Fig. 2 Effect of PEG-400 on structure parameters of F26 microporous membrane

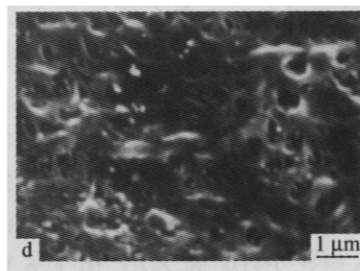
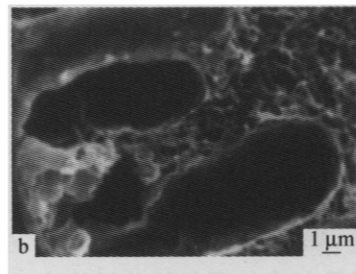
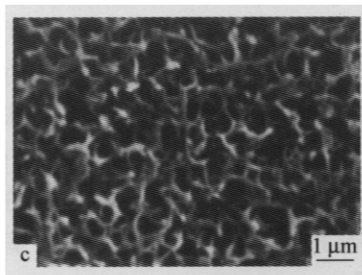
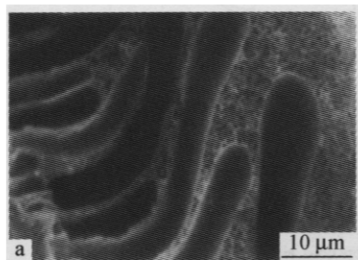


Fig. 3 Microphotographs of F26 microporous membranes were taken by SEM method. It was prepared from a 16.7 wt% polymer solution using PEG-400(10 wt%) as an additive

a) Cross-section($\times 1,800$); b) Cross-section($\times 5,000$); c) Bottom surface($\times 10,000$); d) Top surface($\times 10,000$)

成膜;贫相中 PEG-400 的含量较多,水溶性的 PEG-400 绝大部分扩散进入蒸馏水,从而形成多孔的微观结构,如图 3(a)所示.铸膜液浸入蒸馏

方面通过与 NMP/AC 的相互扩散来改变原来聚合物体系中铸膜液的组成分布,另一方面通过与 F26 分子链之间的相互作用(包括缠结)来影响 F26 的聚集状态,从而形成不同的微相聚集体.

随着 PEG-400 含量的增加,F26 在铸膜液中分布的不均匀性加剧,使得成膜时 F26 贫相的平均体积增大,从而表现为微孔膜的平均孔径和孔隙率的上升,如图 2 所示.但 PEG-400 的含量过多,增大了 PEG-400 与 F26 分子链缠结的机率,造成 F26 固化时 PEG-400 不能完全从初生膜中脱离,导致成膜的疏水性降低.因此,PEG-400 的含量以占固形物含量的 10% 为宜.

2.4 PEG-400 对 F26 微孔膜结构的影响

铸膜液在凝固浴中通常发生两类时间尺度不同的扩散过程,一类是溶剂/溶胀剂与凝固浴水之间的相互扩散;另一类是聚合物微相与水之间的扩散,其中前者的速率远远大于后者.

当 F26 的铸膜液浸入蒸馏水之中后,由于 NMP/AC 与蒸馏水的快速交换,致使体系迅速到达雾点线,此时聚合物微相的组成进入瞬时分相的范围,产生了 F26 的富相和贫相.富相中 F26 的浓度较高并且随着扩散的进行持续增加直到固化

水中时上表面最早与水接触,因而体系中 PEG-400 和 F26 之间微相的分离首先发生在上表面,微相的分离抑制了致密皮层的形成,随着体系的

相变最终得到了微孔皮层,如图 3(d).另一方面由于 NMP/AC 向表层方向的扩散,与基体(玻璃板)接触的下表面附近的 F26 浓度稍有增加;同时聚合物微相与凝固剂交换的过程中受不平衡作用力的影响会产生不规则的位移;加上受铸膜液与玻璃板粘合力等其他因素的影响,有可能造成在铸膜液局部 F26 浓度的均匀分布,这部分铸膜液随着相变的进行产生了结构疏松,孔径分布较为均匀的海绵状结构(如图 3b 所示),F26 浓度在铸膜液局部的均匀分布有效抑制了指状孔的伸长和扩展,所以得到的下表面孔并非全是贯穿孔(如图 3a, 3c).这种特殊的结构保证了在高截留系数的前提下,获得较为理想的蒸馏通量.

2.5 F26 微孔膜膜蒸馏性能的检测

以 PEG-400 的含量 10% 时 NMP/AC 体系制备的 F26 微孔膜为例考察其膜蒸馏性能.将选择的微孔膜用乙醇处理,干燥后进行膜蒸馏实验.为便于比较以自制的 PVDF 膜(膜的结构参数参考表 2).在所有实验中均保持冷侧温度为 25℃,改变暖侧的温度考察蒸馏通量与蒸气压差、温度的关系,如图 4,5 所示.其截留率均接近 100%.

Table 2 Structure parameters of experimental F26 and PVDF membranes

	Mean pore size ($10^2/\mu\text{m}$)	Porosity (%)
F26 microporous membrane	3.1	81.04
PVDF microporous membrane	3.9	82.90

由图 4 可以看到升高暖侧温度,增加膜两侧的蒸气压差,即增加传质的驱动力,F26 与 PVDF 膜的蒸馏通量与蒸气压差的关系均表现为一条直线.由于温度与水蒸气压是非线性的关系,所以蒸馏通量随着平均温差的增加呈非线性增加(见图 5).图 4,5 表明利用 F26 能够制备出符合膜蒸馏基本规律的疏水微孔膜.图 4 中 F26 膜的直线斜率稍大于 PVDF 膜,表明 F26 实验用膜的蒸馏系数稍大于 PVDF 膜.虽然在表 2 中 F26 的平均孔径和孔隙率均比 PVDF 膜为小,但 F26 膜蒸馏系

数较大的原因可能与它特殊的结构有关.在本文的实验条件下,膜两侧的平均温差 30℃ 时 F26 微孔膜的蒸馏通量约为 $7.6 \text{ kg/m}^2\text{h}$ 稍大于相应的 PVDF 膜的 $6.9 \text{ kg/m}^2\text{h}$ 的通量.

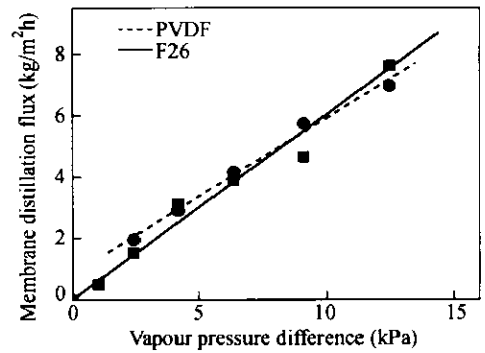


Fig. 4 The relationship between the flux and vapour pressure difference crossing the membrane, holding 25℃ on cold side

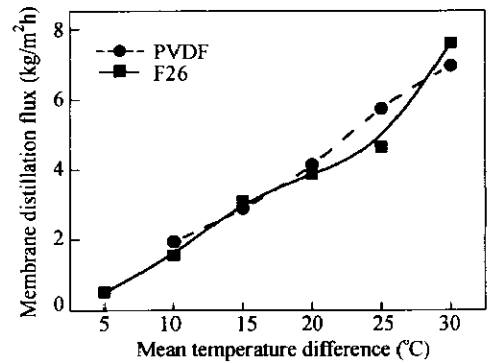


Fig. 5 The relationship between the flux and mean temperature difference crossing the membrane, holding 25℃ on cold side

综上所述,对 F26 的初步研究表明利用相转换法能够制备出可用于膜蒸馏过程的疏水微孔膜;相同条件下制备的 F26 微孔膜对蒸馏水的接触角大于 PVDF 膜,显示出良好的疏水性.膜蒸馏的实验表明,F26 微孔膜的渗透行为符合膜蒸馏的基本规律并且相同操作条件下的蒸馏通量与 PVDF 膜可比.

REFERENCES

- 1 Tomaszewska M, Gryta M, Morawski A W. *J Membr Sci*, 1995, 102: 113 ~ 122
- 2 Cristina Rincón, José M, Ortiz de Zárate, Juan I Mengual. *J Membr Sci*, 1999, 158(1-2): 155 ~ 165
- 3 Banat F A, Al-Rub F A, Shannag M. *Heat and Mass Trans*, 1999, 35(5): 423 ~ 431
- 4 Banat F A, Al-Shannag M. *Bioprocess Eng*, 2000, 23(6): 643 ~ 649
- 5 Bandini S, Sarti G C. *Desalination*, 2002, 149(1-3): 253 ~ 259

- 6 Bailey A F G, Barbe A M, Hogan P A, Johnson R A, Sheng J. *J Membr Sci*, 2000, 164 (1-2): 195 ~ 204
- 7 Gryta M, Karakulski K. *Desalination*, 1999, 121(1): 23 ~ 29
- 8 Kong Ying (孔瑛), Wu Yonglie (吴庸烈), Yang Jinrong (杨金荣), Peng Xi (彭曦), Xu Jiping (徐纪平). *Water Treatment Technology (水处理技术)*, 1992, 18(3): 167 ~ 172
- 9 Wang D M, Chang CY, Wang CY, Wu T T, Lai J Y. *Macromol Symp*, 2002, 188: 49 ~ 60
- 10 Feng C S, Wu Y L, Li G M. *Proceedings of the International Workshop on Membrane Distillation [C]*. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2002. 33 ~ 40
- 11 Chen Guanrong (陈冠荣). *Chemical Engineering Encyclopaedia (化工百科全书)*. Beijing (北京): Chemical Industry Press (化学工业出版社), 1984. 652 ~ 653
- 12 Kong Y, Lin X, Wu Y L, Chen J, Xu J P. *J Appl Polym Sci*, 1992, 46: 191 ~ 199

PRELIMINARY STUDIES ON F26 MICROPOROUS MEMBRANES IN MEMBRANE DISTILLATION

FENG Chunsheng, LI Guomin, WU Yonglie

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022)

Abstract Poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoro propylene) (F26)-based asymmetry micro-porous membrane has been fabricated by a phase inversion process and applied in membrane distillation. Acetone (sweller), *N*-methyl pyrrolidone (solvent) and polyethylene glycol 400 (additive) were used in casting solutions. Different effect of acetone and *N*-methyl pyrrolidone/acetone on membrane structure parameters was investigated and demonstrated by SEM. F26 microporous membrane with fingerlike and sponge structure was prepared in *N*-methyl pyrrolidone/acetone. F26 membrane prepared without any additives is superior to PVDF membrane by making a comparison of their contact angle to distilled water. The membrane distillation coefficient of the experimental F26 membrane is higher than that of the experimental PVDF membrane, which can be ascribed to the special membrane structure of F26. Membrane distillation flux of F26 membranes was a little higher than that of the PVDF ones under the same operational conditions.

Key words Phase inversion method, Poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoro propylene), Hydrophobic microporous membrane, Membrane distillation