http://pmse.scu.edu.cn

耐有机溶剂型分离膜的制备及应用研究进展

王思思[1]，赵 洋[1]，程羽君[3]，李成才[1]，朱海霖[1,2]，刘国金[1]

（1. 浙江理工大学 先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室，浙江 杭州 310018；2. 浙江省现代纺织技术创新中心，浙江 绍兴 312000；
3. 绍兴市质量技术监督检测院，浙江 绍兴 312000）

摘要：有机溶剂的分离与纯化是近年来的研究热点，众多分离与纯化技术应运而生。耐有机溶剂膜分离技术具有高效节能、操作简便的优势，受到研究者们的普遍关注，在化工、环境、医药、纺织等领域具有广阔的应用前景。文中概括了耐有机溶剂型分离膜的分离技术与分类，阐述了耐有机溶剂型分离膜的制备方法，介绍了耐有机溶剂型分离膜的应用进展，并对耐有机溶剂型分离膜的发展趋势进行了展望。综述内容可为耐有机溶剂型分离膜的推广和应用提供策略支撑。

关键词：耐有机溶剂；膜分离技术；膜材料；制备方法；应用

中图分类号：TQ051.8+93　　**文献标识码：**A　　**文章编号：**1000-7555（2024）01-0159-09

在染料、涂料、药物等的合成、分离与纯化过程中会不可避免地用到有机溶剂，由此产生了大量的有机溶剂废液。大多数有机溶剂都具有毒性强、异味大、挥发性强等特征，若处理不当，势必会对环境造成极大的损害。有机溶剂的分离与纯化是近年来的研究热点，众多分离与纯化技术应运而生。

传统分离纯化方法如蒸馏、萃取、蒸发等，在分离与纯化有机溶剂废液时存在能耗大、回收率低且成本高的缺点[1]。膜分离技术是指借助膜的选择渗透作用在外界能量或化学位差的推动下对双组分或多组分的溶质和溶剂进行分离纯化的高新技术[2]。由于具有节能、高效、低耗、低碳、过程简单、经济适用等优势，膜分离技术在有机溶剂分离与纯化中的研究方兴未艾。

常规的分离膜在有机溶剂体系的分离工艺中难以稳定运行，耐有机溶剂型分离膜分离技术为有机溶剂废液的分离与纯化提供了新的途径。近年来，耐有机溶剂型分离膜及其工程应用已经取得了诸多研究进展，在生物制药、化工分离等领域实现了溶质的分离和纯化、溶剂的回收等应用。然而，耐有机溶剂型分离膜的制备技术还不够成熟，在不同的有机溶剂体系中缺乏通用的高稳定性、高渗透性的制膜材料。随着未来对更多高性能膜材料的开发和新型制膜工艺的研究，耐有机溶剂型膜分离工艺将取代一些传统分离技术，成为分离与纯化有机溶剂废液最有效的手段之一。

本文简要介绍了耐有机溶剂型分离膜的分离技术与分类，总结了耐有机溶剂型分离膜的常用制备方法，综述了耐有机溶剂型分离膜在纺织印染、石油化工、生物制药等领域的应用现状和前景，为耐有机溶剂型分离膜的研究提供一定的参考。

1　耐有机溶剂型分离膜的分离技术及分类概述

1.1　分离技术

耐有机溶剂型分离膜的分离技术是实现高效稳

doi:10.16865/j.cnki.1000-7555.2024.0004
收稿日期：2023-03-13
基金项目：国家重点研发计划“高端功能与智能材料”重点专项（2021YFB3801500）；国家先进印染技术创新中心科研基金项目（2022GCJJ19）；浙江理工大学2022年度青年创新专项项目（22202303-Y）
通讯联系人：刘国金，主要从事非织造及膜材料的制备及应用研究，E-mail：guojin900618@163.com

Tab. 1 Comparison of different separation technologies

Separation technique	Separation mechanism	Interception range	Application field
Organic solvent ultrafiltration technology	Sieving	2.0~50 nm	Water treatment containing polar solvents, drug concentration
Organic solvent nanofiltration technology	Sieving	0.5~2.0 nm	Lubricating oil dewaxing process, catalyst recovery
Organic solvent reverse osmosis technology	Solution-diffusion	0.1~1.0 nm	Separation of polar/non polar mixed solutions

定且能高精度分离有机溶剂的重要途径。目前耐有机溶剂分离膜的分离技术主要有有机溶剂超滤技术、有机溶剂纳滤技术和有机溶剂反渗透技术。3种技术间的对比如Tab.1所示。

有机溶剂超滤技术(OSU)是一种应用领域最广的压力驱动型膜分离技术,在有机溶剂分离体系中可分离相对分子质量大于500的大分子和胶体[3]。OSU膜广泛应用于化工行业中水溶性聚合物的浓缩,油品(燃料油、润滑油)的过滤澄清,乳胶、蛋白质的回收等[4]。在水处理中OSU膜也存在着潜在应用,尤其是在含有极性溶剂的水处理方面[5]。现有的超滤膜多采用聚砜、聚丙烯腈、聚酰亚胺等材料,制备技术成熟、能耗低、操作压力低,具有优异的稳定性和可分离性,但存在溶质截留率较低、制备工艺过于复杂等不足,需要对工艺进行更深一步的研究并开发新型的耐有机溶剂材料。

有机溶剂纳滤技术(OSN)作为一种高效、绿色的膜分离技术,是以压力驱动的方式,截留小分子物质(截留分子量为200~2000)从而进行有机溶剂中的物质分离。由于OSN技术具有分离效率高、节能无二次污染、操作简单等优势[6],在回收和再利用有机溶剂方面被广泛应用。如今市面上的OSN膜已经能满足润滑油脱蜡工艺所需要求及化工实验中的有机溶剂分离、纯化等要求。OSN技术起步虽晚但发展迅速,近年来在有机溶剂分离体系中的应用受到越来越多的关注,然而OSN膜的低选择性限制了其在更精细分离中的应用。

有机溶剂反渗透(OSRO)技术的分离机制是溶解-扩散机制。当外压力大于溶剂自然渗透压时,溶剂从高浓度的一侧流向低浓度的一侧,留下溶质并作为纯化溶剂渗透出来。OSRO膜孔径小,可截留0.1~1.0 nm的小分子物质,在应用中具有较高的分离效率。Liu等制备出一种AF2400/聚酮复合有机溶剂反渗透膜[7],其对非极性溶剂(烷烃和甲苯)的通量为1.0~4.0 kg/(m^2·h),在4 MPa以下对极性液体(醇)的通量为0,这表明它具有分离极性和非极性液体的潜力,可用于分离化工领域中的混合有机溶剂。然而,在OSRO过程中需要相当高的操作压力,OSRO膜的发展目前还处于起步阶段[1]。

1.2 分类

耐有机溶剂型分离膜的膜材料是分离有机溶剂的关键,要求膜材料在长期分离的过程中,不被有机溶剂所损害,并能维持相对稳定的分离效果[8]。耐有机溶剂型分离膜的制膜材料种类多样,如Fig.1所示。

按照材料来源,耐有机溶剂型分离膜可分为天然膜和合成膜。天然膜材料主要有纤维素类和壳聚糖。纤维素类来源于植物,每个葡萄糖单元上有3个羟基,在催化剂的存在下,与冰醋酸、醋酸酐反应得到醋酸纤维素,具有透水速率快、制膜简单、生物相容性好的优点[9]。壳聚糖是由甲壳素在碱性溶液中发生脱乙酰化反应生成,具有制备简单、无毒副作用、亲水性强、通量大等优点[10]。合成膜分为聚砜类、聚酰胺类、聚酰亚胺类、芳香杂环类、乙烯基聚合物类、聚烯烃类、含硅聚合物类等,一般具有较高的水通量与化学稳定性。纤维素类膜易水解,且不耐高温及微生物侵蚀,应用范围要小于聚四氟乙烯、聚酰亚胺、聚丙烯腈等合成膜[11]。

按照材料构成,耐有机溶剂型分离膜可分为无机膜、有机膜及无机/有机复合膜。无机膜主要有陶瓷膜、沸石膜等。无机膜对有机溶剂的抗性优良,化学稳定性好,耐酸碱和高温,力学强度高[12]。但同时

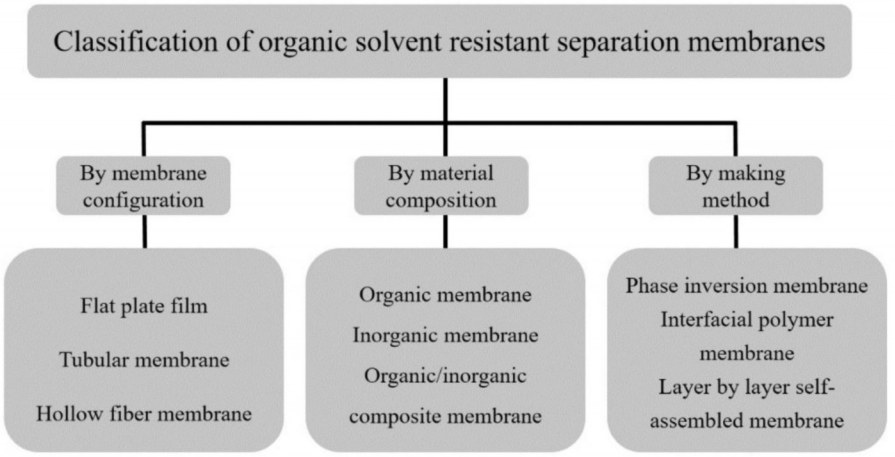


Fig. 1 Classification of organic solvent resistant separation membranes

无机膜也存在质脆、成本高且不易成型的缺陷。Guo等通过聚合物溶胶-凝胶法制备的TiO_2/ZrO_2陶瓷纳米过滤膜具有很高的热稳定性[13],可用于有机溶剂分离,但因为膜的微孔率低,导致水的渗透性较低。为提高陶瓷膜的分离效率,不少研究学者对其进行了改性处理。Chen等采用原子层沉积的方法来调节陶瓷膜的孔径从而对陶瓷膜的性能进行改进,大大提高了有机溶剂的过滤效率且减少了污染[14]。有机膜的材料容易获得,且制备过程相对无机膜材料而言更容易、具有良好的成膜性,不过其存在的刚性基团在有机溶剂的过滤中易发生溶胀。Xu等制备了交联耐溶剂聚酰亚胺膜用于回收高浓度酰胺溶剂,结果表明通过适当的交联可以大大改善有机膜的稳定性和耐溶剂性能[15]。无机/有机复合膜主要有二氧化硅/聚合物复合材料、金属/聚合物复合材料等。复合膜兼具了无机膜和有机膜的优点,有望弥补它们的缺陷[16],具有良好的耐溶剂性能。Zhang等通过在聚偏氟乙烯膜上固定二氧化硅纳米粒子构建折返复合结构,制备了一种应用于膜蒸馏的超疏水和疏油聚偏二氟乙烯膜[17]。该复合膜在长期有机溶剂分离实验中保持稳定的渗透通量且未受污染,具有出色的防污性能。

按照膜的构型,耐有机溶剂型分离膜可分为平板膜、管式膜和中空纤维膜。平板膜制作相对简单,一般将膜刮在玻璃板或聚酯基材上制得。Ursino等验证一种新型的乙烯-三氟氯乙烯聚合物制备出的耐溶剂平板膜非常适合有机溶剂的分离[18]。管式膜堆积密度小,对进料预处理要求低。中空纤维膜属于自撑膜,常用于超滤过程及血液透析。Chen等设计了耐热和耐溶剂的聚四氟乙烯-全氟丙基乙烯基醚中空纤维膜,可用于有机溶剂的循环利用[19]。

按照制膜方法,耐有机溶剂型分离膜可分为相转化膜、界面聚合膜、层层自组装膜、烧结膜、拉伸膜等。相转化膜的制备工艺简单,可调节膜的结构和性能。界面聚合膜制膜方便快捷,可控性强,可调整膜表面的选择性。层层自组装膜常用于表面改性,作为环境响应膜、通量可控膜、生物活性膜等应用广泛。烧结膜耐热性化学稳定性好,孔径分布宽,孔隙率一般较低。拉伸膜多由半结晶性材料制得,孔径分布窄,呈圆柱形孔,对环境无污染。

2　耐有机溶剂型分离膜的制备方法

耐有机溶剂型分离膜的种类繁多,制备方法也相应的多种多样。制膜方法对耐有机溶剂型分离膜的结构及性质起着至关重要的作用。常见的耐有机溶剂型分离膜制备方法有相转化法、界面聚合法、层层自组装法。

2.1　相转化法

相转化法是将处于热力学稳定状态的聚合物制膜液进行溶剂和非溶剂的传质交换,将原有的稳定溶液转化为非稳定状态,从而发生液-液相分离,最终固化为膜结构[20]。相转化法最先是由Loeb和Souriajan提出的,他们制备出了具有工业实用价值的醋酸纤维素膜,目前已成为商业应用中普遍采用

的聚合物膜制备方法。常用的相转化制膜方法有很多种，多数采用浸没沉淀相转化法[21]。

浸没沉淀法是指将加入聚合物且配置均匀的高分子溶液涂覆在支撑体上，再将其浸入到非溶剂的凝胶浴中。溶剂扩散进入凝固浴内，而非溶剂扩散到涂覆层内。随着扩散的进行，溶剂与非溶剂发生相互交换，并固化形成非对称结构的聚合物膜，制备示意图如Fig.2所示。Zhang等以二甲基乙酰胺和聚乙烯吡咯烷酮为溶剂和添加剂，采用相转化法制备的整合型聚醚酰亚胺不对称纳滤膜在乙醇、异丙醇、四氯化碳、正己烷4种溶剂中表现出了优异的耐溶剂性能[22]。Ohya等采用相转化法制备的不对称芳香族聚酰亚胺膜可用于炼油厂来分离废液中的汽油-有机溶剂混合物[23]。为提高分离膜的耐溶剂性，常采用交联或在铸膜液中加入填料等方法。Soroko等用己二胺进行交联，采用相转化法制备了适用于有机溶剂纳滤的整体结皮非对称交联聚酰亚胺纳滤膜[24]，有效地提高了分离膜的耐溶剂性。总体而言，相转化法工艺操作简单、实验研究成熟，采用相转化法制备的耐有机溶剂型分离膜通常具有相对疏松的非对称结构，更适用于有机溶剂废液的高效处理，但也存在着参数调控难、渗透性低的缺点。

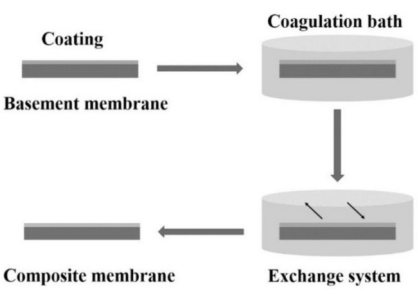


Fig. 2 Schematic diagram of the immersion precipitation method preparation

2.2 界面聚合法

界面聚合法是利用2种反应活性很高的单体在互不相溶的界面处发生原位聚合反应形成薄膜的方法[25]。一般以多孔支撑层为基膜，先将支撑体浸泡在水相溶液中，然后再将其拿出晾干后放入有机相溶液中，2种单体会在两相界面处发生聚合反应形成超薄复合膜，其制备示意图如Fig.3所示。

界面聚合法是一种较为成熟的制膜方法，可通过2种溶液中的单体种类或浓度调整复合膜表面的选择性，具有方便快捷、可控性强的优点，常用于耐有机溶剂纳滤膜和耐有机溶剂反渗透膜的制备[25]。Zhou等使用液化核桃壳成分中的愈创木酚通过界面聚合法制备的耐有机溶剂纳滤膜[26]，在四氢呋喃有机溶剂的分离中表现出良好的渗透性，对玫瑰红的截留率为96%。该研究不仅为核桃壳的高效回收利用提供了良好的途径，也为聚芳酯耐有机溶剂纳滤膜的制备提供了新思路。Xu等通过典型的界面聚合方法制备了一种高性能陶瓷基薄膜复合纳滤（TFC）膜[27]，所制备的新型陶瓷基TFC膜具有0.264 L/(m^2·h·KPa)的高渗透性和优异的盐截留效率和耐溶剂性。Heidari等在包覆聚多巴胺的聚乙烯膜载体上，通过界面聚合方法制备出了耐溶剂复合纳滤膜[28]，结果表明该膜在70 ℃的二甲基甲酰胺中浸泡90 d后，对反应红、直接黄、甲基蓝、罗丹明B、结晶紫和甲基橙染料的去除率分别超过99.2%，98.8%，98.5%，97.9%，96%和93.8%，证明该膜具有优异的耐溶剂性。作为主流的耐有机溶剂型分离膜制备方法之一，界面聚合法很有优势，且对水相与油相单体的选择较宽，有较好的发展前景。但是其也存在一定的缺点，比如制膜的影响因素多、聚合反应产生的副反应较多、反应复杂、所需压力大、能耗多。

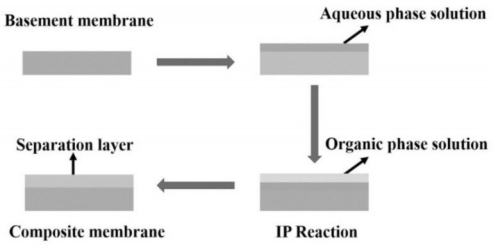


Fig. 3 Schematic diagram of the interface polymerization method preparation

2.3 层层自组装法

层层自组装法（LBL）是指聚电解质与基膜之间、聚电解质之间在相互作用力下，自发组装成聚合物薄膜的方法。在组装之前先对基膜进行改性，使基膜表面带有一定的电荷，利用相反电荷相吸原理将溶液中的阴阳离子层层自组装到基膜表面[29]，其制备示意图如Fig.4所示。

层层自组装法可以通过调节聚电解质层数和浓度等参数调控复合膜分离层的致密程度。因其具有制备方法简单、厚度可控、组装材料来源广泛等优

点,层层自组装法成为近年来制备耐有机溶剂纳滤膜的一项热门技术。Li等通过层层自组装法制备了聚吡咯改性的新型耐溶剂纳滤膜并用于分离有机溶剂,实验体现出该膜优异的耐溶剂性[30]。Zhang等在Noria-聚乙烯亚胺共修饰的超滤膜基底上,原位组装制备了10%三甲酰间苯三酚和三苯胺的共价有机框架复合膜[31],该实验显著提高了膜的化学稳定性和耐溶剂性,该膜在乙醇中具有94%的铬黑T染料去除率,具有高通透性和选择性。

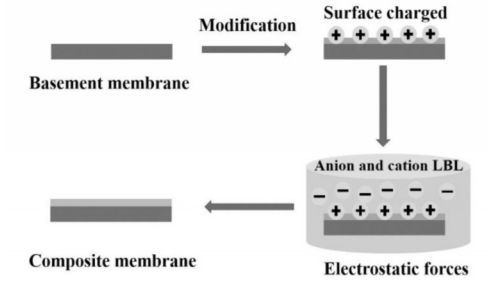


Fig. 4 Schematic diagram of the LBL method preparation

3 耐有机溶剂型分离膜的应用进展

耐有机溶剂型分离膜制备方法的突破性进展促进了耐有机溶剂型膜分离技术在各类有机溶剂中的应用,目前,耐有机溶剂型分离膜已广泛应用于溶剂回收、溶剂交换、溶质浓度和溶质提纯等精细化工过程中。随着越来越多新型耐有机溶剂型分离膜材料的开发,其应用逐渐推广到含有机溶剂的纺织印染、石油化工、生物制药等领域。

3.1 纺织印染

在纺织品印染过程中不可避免地会用到有机溶剂,从而产生有机溶剂印染废水。随着纺织印染行业染料废水排放标准的提高,印染废水中染料和有机溶剂的分离是目前需要重点关注和急需处理的问题[32]。耐有机溶剂膜分离技术在分离过程中被分离物不会发生相变,具有节能、环保、高效的特点,在处理纺织印染废水方面具有广阔的应用前景和优势。为保护水资源的生态平衡,防止印染废水污染环境,众多研究学者致力于研发新型的耐有机溶剂分离膜从而实现有机溶剂和染料的高效分离。Liu等研制了一种三羟甲基氨基甲烷改性聚酰亚胺(PI/Tris)膜[33],结果表明该膜对4种常见染料均表现出176~206 L/(m^2·h)的渗透通量和高达97%的去除率,此外对7种有机溶剂均表现出优异的耐溶剂性。PI/Tris膜具有高效、易制备、多用途和高分离选择性的优点,在含复杂有机溶剂的染料分离中具有应用潜力,PI/Tris膜分离染料的原理如Fig.5所示。Chen等采用绿色连续在线复合工艺制备耐热耐溶剂的聚四氟乙烯-全氟丙基乙烯基醚中空纤维膜[34]。该膜可有效分离有机溶剂染色体系中的颜料,实现有机溶剂的回收和循环利用。可以预料随着相关研究的进行,耐有机溶剂膜分离技术有望成为处理印染废水和有机溶剂回收的优选技术之一。

3.2 石油化工

石油化工作为我国国民经济的重要组成部分,并向着可持续的循环经济、节能减排和低碳环保的方向发展。耐有机溶剂膜分离技术在石油化工领域中的应用主要集中在含油废液处理,润滑油脱蜡工艺中有机溶剂的分离纯化,催化剂的回收等。国初科技(厦门)有限公司在有机溶剂分离体系中应用到了耐有机溶剂纳滤膜技术,常用于石油化工领域如乙烯转化为丙烯等化工反应中均相催化剂的回收。

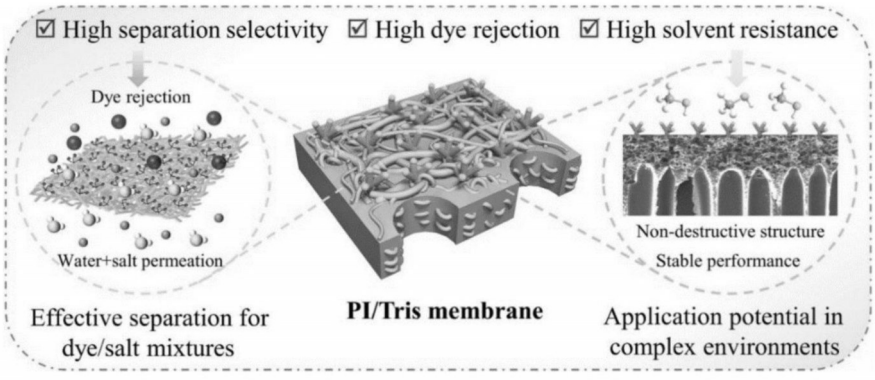


Fig. 5 Schematic illustration of dye separation by PI/Tris membrane[33]

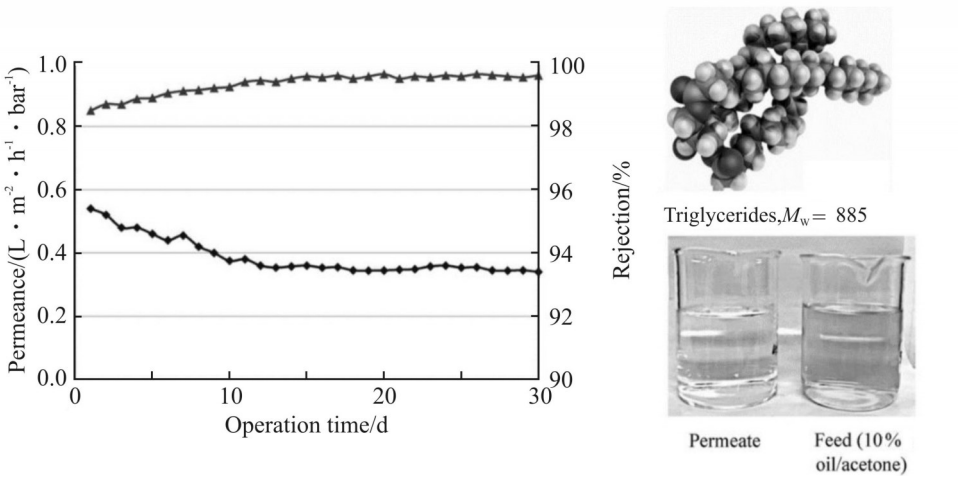


Fig .6 Stability test of membranes for 30 d[36]

海普科技工业生产的HP-AMS耐溶剂纳滤膜可以在纯溶剂或其混合物中提纯生产线清洗所用的废液流，从而回收有机溶剂。

含油废液中存在各种污染物和腐蚀性化学物质（如强酸、碱性和有机溶剂），为推动世界石油工业绿色发展，国内外研究学者对含油废液的绿色处理进行了深入的研究和探讨。Zhang等发现两性离子-聚电解质接枝的脂肪族聚酮膜在处理含油废液时有高达12~18 L/(m^2·h·KPa)的可持续乳液通量，(6~33)×10^{-6}的低油渗透率和82%~98%的高通量回收率，具有优异的耐溶剂性、超亲油性和超低黏油性，在含复杂有机溶剂的含油污水处理应用中是一种很有前途的候选膜[35]。Wang等制备的浸渍聚苯并咪唑中空纤维膜在10%的油/丙酮混合物中作用30 d，渗透率稳定在0.35×10^{-2} L /(m^2·h·KPa)，排油率持续增加达到99.0%[36]。该膜在长期性能测试中溶剂渗透性和排油率随时间的变化如Fig.6所示。实验结果表明该膜具有结构完整性和化学稳定性，为含油废液中有机溶剂的回收提供了可行性方案，在有机溶剂的大规模工业应用中具有广阔的前景。

耐有机溶剂型分离膜在润滑油脱蜡工艺中有机溶剂的回收方面也有着广泛的研究和应用。长期以来，传统溶剂脱蜡法既限制了装置的生产能力，又造成了能量的大量消耗[37]。耐有机溶剂膜分离技术可在低温下直接从脱蜡油的滤液中分离出部分冷溶剂从而回收进行循环使用。不仅减少了高温蒸馏和冷却过程的能量损耗，还降低了溶剂回收和冷冻系统的负荷，开辟了一条高效且低能耗的新途径。White等研究发现，制成的聚酰亚胺膜可以从润滑油滤液中回收纯度高于99%的冷却溶剂(10 ℃时甲基乙基酮和甲苯的混合物)，这为润滑油脱蜡工艺提供了一种高效且节能的方法[38]。

3.3 生物制药

随着生物制药技术的发展以及人们对生物制品需求的增大，生物制品的分离提纯技术愈发重要。在进行生物制药的过程中，药物的制备技术及分离纯化技术会对药物的纯度及效果产生直接影响。耐有机溶剂膜分离技术可以保护药物结构，操作环境温和，可以提升分离纯化的效率。目前，耐有机溶剂型分离膜整体实现了对药品（抗生素、半合成抗生素、氨基酸等）的分离、浓缩、提纯和有机溶剂的回收，完成对生物制药行业有机溶剂废液的绿色处理。Cui等提出压力辅助法可以弥补有机溶剂正渗透工艺在制药行业中溶剂回收技术存在的缺陷[39]，其制备工艺如Fig.7所示。该研究验证有机溶剂正渗透工艺在回收有机溶剂时，截留率超过99%，该方法不仅提高了溶剂通量，而且可以高效地从药品中回收有机溶剂。Bhattacharya等绿色合成一种氧化锌纳米粒子涂层陶瓷超滤膜，用于去除有机溶剂废液中的阿替洛尔和布洛芬类药物[40]。他们所研制的陶瓷超滤膜对有机溶剂溶液中阿替洛尔和布洛芬的去除率分别为96%和99%。为控制生物制药领域废液处理过程中抗生素耐药性的传播，Li等采用相转化法制备出多功能电活性的聚偏氟乙烯超滤膜[41]，

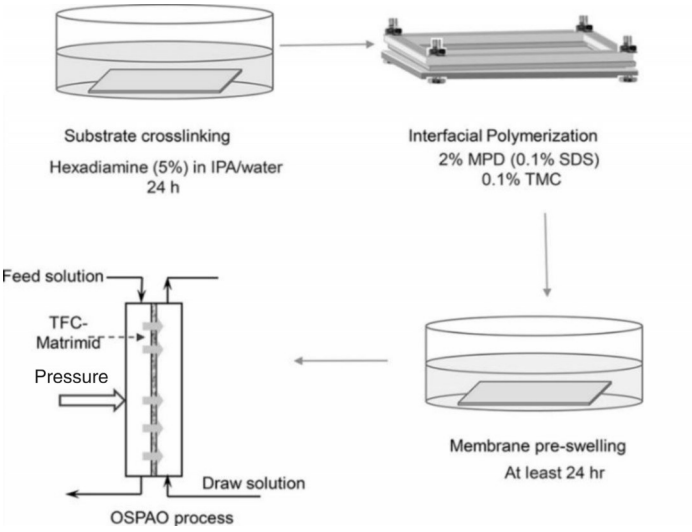


Fig. 7 Schematic diagram of the membrane fabrication and OSPAO process for solvent recovery[39]

该膜在处理有机溶剂废液时具有同时去除抗生素、抗生素耐药细菌和抗生素耐药基因的能力,该研究为控制抗生素耐药性从废水到自然水体的扩散提供了一种技术形式。

4　结语与展望

综上所述,耐有机溶剂膜分离技术是近年来快速发展起来的一项新型分离技术,在制备方法、分离技术方面均取得一定成效,在纺织印染、石油化工、生物制药等领域中有广阔的应用前景,有望成为膜分离科学研究中必不可少的一部分。随着研究者对耐有机溶剂型分离膜的关注与研究,越来越多的材料被应用于制备耐有机溶剂型分离膜,制备工艺也不断优化和创新,耐有机溶剂分离膜的质量更加优异,但仍有需改进的地方。

(1)膜材料耐溶剂性不足。耐有机溶剂膜分离技术的核心在于膜材料自身优良的耐溶剂性,才能保证所制备的分离膜在有机溶剂体系中应用时保持高稳定性和高渗透性。无机膜一般具有良好的耐溶剂性,但难以大规模制备,限制了其工业应用。首先应该挖掘研发耐溶剂性能优良的无机膜使其低成本应用,其次可对现有的有机膜进行化学交联和化学改性来提高其对有机溶剂的耐受性。

(2)膜长期稳定性不足。经过表面改性的技术处理,大部分耐有机溶剂型分离膜的渗透通量和截留效率得到有效提高。然而分离膜的接枝层在有机溶剂环境下化学键易断裂,在长期过滤过程中易发生溶胀。因此,未来的研究可以探索兼具稳定性和适用性的表面改性方法,保证耐有机溶剂型分离膜的高渗透选择性和长期稳定性。

为加快实现“碳达峰、碳中和”的远景目标,对于更多高性能膜材料的开发和新型制膜工艺的研究会逐步深入,耐有机溶剂膜分离技术的应用必然会受到越来越多的关注,其相关研究和应用也将对节能减排、绿色化工的健康发展起到很大的促进作用。

参考文献:

[1] Liu C. Organic solvent reverse osmosis membranes for organic liquid mixture separation: a review[J]. Journal of Membrane Science, 2021,620: 118882.

[2] Ren Y, Liang X, Dou H, *et al*. Membrane-based olefin/paraffin separations[J]. Advanced Science, 2020, 7(19): 2001398.

[3] Li S, Milia M, Schäfer A I, *et al.* Renewable energy powered membrane technology: energy consumption analysis of ultrafiltration backwash configurations[J]. Separation and Purification Technology, 2022, 287: 120388.

[4] Yang C, Xu W, Nan Y, *et al.* Preparation and characterization of acid and solvent resistant polyimide ultrafiltration membrane[J]. Applied Surface Science, 2019, 483: 278-284.

[5] Kang G, Cao Y, Zhao H, *et al.* Preparation and characterization of crosslinked poly(ethylene glycol) diacrylate membranes with excellent antifouling and solvent-resistant properties[J]. Journal of Membrane Science, 2008, 318: 227-232.

[6] Tian J, Zhao X, Gao S, *et al.* Progress in research and application of nanofiltration (NF) technology for brackish water treatment[J].

Membranes, 2021, 11: 662.

[7] Liu C, Cheng L, Shintani T, *et al.* AF2400/polyketone composite organic solvent reverse osmosis membrane for organic liquid separation[J]. Journal of Membrane Science, 2021, 628: 119270.

[8] Li Y, Li C, Li S, *et al.* Graphene oxide (GO)-interlayered thin-film nanocomposite (TFN) membranes with high solvent resistance for organic solvent nanofiltration (OSN)[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2019, 7: 13315-13330.

[9] Abdellah Ali S F, William L A, Fadl E A. Cellulose acetate, cellulose acetate propionate and cellulose acetate butyrate membranes for water desalination applications[J]. Cellulose, 2020, 27: 9525-9543.

[10] Salehi E, Daraei P, Arabi Shamsabadi A. A review on chitosan-based adsorptive membranes[J]. Carbohydrate Polymers, 2016, 152: 419-432.

[11] Zhang N, Yang X, Wang Y, *et al.* A review on oil/water emulsion separation membrane material[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2022, 10: 107257.

[12] Anis S F, Lalia B S, Hashaikeh R, *et al.* Titanium coating on ultrafiltration inorganic membranes for fouling control[J]. Separation and Purification Technology, 2022, 282: 119997.

[13] Guo H, Zhao S, Wu X, *et al*. Fabrication and characterization of TiO_2/ZrO_2 ceramic membranes for nanofiltration[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2018, 260: 125-131.

[14] Chen M, Heijman S G J, Rietveld L C. State-of-the-art ceramic membranes for oily wastewater treatment: modification and application[J]. Membranes, 2021, 11: 888.

[15] Xu R, Guo M, Wang J, *et al.* Fabrication of solvent-resistant copolyimide membranes for pervaporation recovery of amide solvents[J]. Chemical Engineering & Technology, 2018, 41: 337-344.

[16] Yang H C, Hou J, Chen V, *et al.* Surface and interface engineering for organic–inorganic composite membranes[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2016, 4: 9716-9729.

[17] Zhang W, Lu Y, Liu J, *et al.* Preparation of re-entrant and anti-fouling PVDF composite membrane with omniphobicity for membrane distillation[J]. Journal of Membrane Science, 2020, 595: 117563.

[18] Ursino C, Simone S, Donato L, *et al*. ECTFE membranes produced by non-toxic diluents for organic solvent filtration separation[J]. RSC Advances, 2016, 6: 81001-81012.

[19] Chen K, Shu X, Xiao C, *et al.* Green preparation of thermal and solvent resistant poly (tetrafluoroethylene - co - perfluoropropylvinyl ether) hollow fiber membrane for organic solvent recycling[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2021, 138: 50798.

[20] Huang N, Wang C, Chen C. Investigation of the gas permeation properties of a polyether sulfone asymmetric membrane via the phase inversion method[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2022, 139: e52762.

[21] Bărdacă Urducea C, Nechifor A C, Dimulescu I A, *et al.* Control of nanostructured polysulfone membrane preparation by phase inversion method[J]. Nanomaterials, 2020, 10(12): 2349.

[22] Zhang Y, Zhong M, Luo B, *et al.* The performance of integrally skinned polyetherimide asymmetric nanofiltration membranes with organic solvents[J]. Journal of Membrane Science, 2017, 544: 119-125.

[23] Ohya H, Okazaki I, Aihara M, *et al*. Study on molecular weight cut- off performance of asymmetric aromatic polyimide membrane[J]. Journal of Membrane Science, 1997, 123: 143-147.

[24] Soroko I, Makowski M, Spill F, *et al.* The effect of membrane formation parameters on performance of polyimide membranes for organic solvent nanofiltration (OSN). part B: analysis of evaporation step and the role of a co- solvent[J]. Journal of Membrane Science, 2011, 381: 163-171.

[25] Li Y, Guo Z, Li S, *et al.* Interfacially polymerized thin - film composite membranes for organic solvent nanofiltration[J]. Advanced Materials Interfaces, 2021, 8: 2001671.

[26] Zhou A, Wang Y, Cheng D, *et al*. Effective interfacially polymerized polyarylester solvent resistant nanofiltration membrane from liquefied walnut shell[J]. Korean Journal of Chemical Engineering, 2022, 39: 1566-1575.

[27] Xu D, Luo X, Jin P, *et al.* A novel ceramic- based thin- film composite nanofiltration membrane with enhanced performance and regeneration potential[J]. Water Research, 2022, 215: 118264.

[28] Heidari A A, Mahdavi H, Khodaei Kahriz P. Thin film composite solvent resistant nanofiltration membrane via interfacial polymerization on an engineered polyethylene membrane support coated with polydopamine[J]. Journal of Membrane Science, 2021, 634: 119406.

[29] Jia T, Shen S, Zhao J, *et al.* Ultrathin membranes formation via the layer by layer self- assembly of carbon nanotubes- based inorganics as high temperature proton exchange membranes[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2020, 45: 14517-14527.

[30] Li X, Vandezande P, Vankelecom I F J. Polypyrrole modified solvent resistant nanofiltration membranes[J]. Journal of Membrane Science, 2008, 320: 143-150.

[31] Zhang Y, Ye H, Chen D, *et al*. In situ assembly of a covalent organic framework composite membrane for dye separation[J].

Journal of Membrane Science, 2021, 628: 119216.

[32] Uddin F. Environmental hazard in textile dyeing wastewater from local textile industry[J]. Cellulose, 2021, 28: 10715-10739.

[33] Liu Z, Deng X, Lin L, *et al.* A tris(hydroxymethyl) aminomethane- modified polyimide membrane with efficient organic solvent resistant performance and high separation selectivity for dye/salt separation[J]. Desalination, 2023, 549: 116325.

[34] Chen K, Shu X, Xiao C, *et al*. Green preparation of thermal and solvent resistant poly (tetrafluoroethylene - co - perfluoropropylvinyl ether) hollow fiber membrane for organic solvent recycling[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2021, 138: e50798.

[35] Zhang L, Lin Y, Cheng L, *et al.* A comprehensively fouling- and solvent- resistant aliphatic polyketone membrane for high- flux filtration of difficult oil- in- water micro- and nanoemulsions[J]. Journal of Membrane Science, 2019, 582: 48-58.

[36] Wang K Y, Li B, Chung T S. 3D- macrocycles impregnated polybenzimidazole hollow fiber membranes with excellent organic solvent resistance for industrial solvent recovery[J]. Journal of Membrane Science, 2021, 638: 119678.

[37] Xin Y, Yin F. A combined experimental and molecular simulation study of lube oil dewaxing solvent recovery using membrane[J]. Separation and Purification Technology, 2021, 261: 118278.

[38] White L S, Nitsch A R. Solvent recovery from lube oil filtrates with a polyimide membrane[J]. Journal of Membrane Science, 2000, 179: 267-274.

[39] Cui Y, Chung T S. Solvent recovery via organic solvent pressure assisted osmosis[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2019, 58: 4970-4978.

[40] Bhattacharya P, Mukherjee D, Deb N, *et al*. Application of green synthesized ZnO nanoparticle coated ceramic ultrafiltration membrane for remediation of pharmaceutical components from synthetic water: reusability assay of treated water on seed germination[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2020, 8: 103803.

[41] Li J, Ren S, Qiu X, *et al*. Electroactive ultrafiltration membrane for simultaneous removal of antibiotic, antibiotic resistant bacteria, and antibiotic resistance genes from wastewater effluent [J]. Environmental Science & Technology, 2022, 56: 15120-15129.

Progress in Research of Preparation and Application of Organic Solvent Resistant Separation Membranes

Sisi Wang[1], Yang Zhao[1], Yujun Cheng[3], Chengcai Li[1], Hailin Zhu[1,2], Guojin Liu[1]

(*1. Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology, Ministry of Education, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China; 2. Zhejiang Provincial Innovation Center of Advanced Textile Technology, Shaoxing 312000, China; 3. Shaoxing Quality and Technical Supervision and Testing Institute, Shaoxing 312000, China*)

ABSTRACT: The separation and purification of organic solvents have become research hotspots in recent years, and many separation and purification techniques have emerged. Organic solvent resistant membrane separation technology has the advantages of high efficiency, energy saving and simple operation, which has been widely concerned by researchers, and has broad application prospects in chemical industry, environment, medicine, textile and other fields. In this paper, the separation technology and classifications of organic solvent resistant separation membrane were summarized, the preparation methods of organic solvent resistant separation membrane were expounded, the application progress of organic solvent resistant separation membrane was introduced, and the development trend of organic solvent resistant separation membrane in the future was given. The research work described in this article can provide strategic supports for the promotion and application of organic solvent resistant separation membrane.

Keywords: organic solvent resistance; membrane separation technology; membrane material; preparation methods; application