

反渗透和纳滤膜的研制与应用

张奇峰^{1,2}, 李胜海^{1,2}, 王屯钰^{1,2}, 李磊^{1,2}, 张所波^{1,2}

(1. 中国科学院长春应用化学研究所, 长春 130022; 2. 中国科学院生态环境高分子材料重点实验室, 长春 130022)

[摘要] 本文介绍了基于联苯多元酰氯单体的聚酰胺反渗透和纳滤复合膜材料体系。通过系统研究聚合物的官能团含量、取代基位置等因素对反渗透复合膜性能的影响, 揭示了有价值的实验规律: a. 通过调节酰氯单体的官能度, 可以实现对反渗透复合膜的性质, 包括表面形貌、表面化学组成、表面荷电性质的调控, 从而实现对复合膜分离性能及抗污染性能的调控; b. 可以利用联苯多元酰氯单体制备得到纳滤复合膜, 所得纳滤膜的孔径和荷电性质可以通过调节制膜工艺实现调控。这些结果, 为进一步优化制膜工艺, 提供可供产业化生产的新型反渗透和纳滤复合膜制备技术奠定了基础。

[关键词] 反渗透膜; 纳滤膜; 联苯多元酰氯

[中图分类号] TE242; TE52 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1009-1742(2014)12-0017-07

1 前言

随着水资源问题的日趋严重, 反渗透技术从苦咸水淡化、超纯水制备逐渐扩展到海水淡化和废水处理等领域。因此对反渗透膜也提出了新的要求。纵观反渗透膜的发展, 聚酰胺复合膜的出现是重要的里程碑。近几十年来, 反渗透膜的研究主要集中在合成和引入某些功能基团的新单体, 或者是对聚酰胺膜的结构进行改性等方面^[1]。

在反渗透和纳滤复合膜的制备中, 活性分离层材料本身的性质对复合膜的性能有重要的影响。在这方面, 国内外的学者做了大量工作。高从堦院士团队^[2-4]首先合成了一系列新型功能单体, 包括5-氧甲酰氯-异肽酰氯(CFIC)、5-异氰酸酯异肽酰氯(ICIC)、1,4-环己二胺(HAD)和1,3,5-环己烷三甲酰氯(HT), 并利用这些单体制备了反渗透复合膜。他们的研究表明: 由5-异氰酸酯异肽酰氯(ICIC)和间苯二胺可以制备得到高通量的反渗透复合膜, 由5-氧甲酰氯-异肽酰氯(CFIC)和间苯二

胺可以制备得到脱盐率的反渗透复合膜。Kim等^[5]通过在间苯二胺的水溶液中引入含有亲水性基团的聚乙烯苯胺-聚乙烯醇共聚物(P(VA-mAS)), 提高了复合膜的水通量。陈光等^[6]利用含胺基的酚酞型聚醚砜(SPEs-NH₂)与间苯二胺混合, 后经界面聚合反应制备得到了高通量的反渗透复合膜。李连超等^[7]利用超支化的PAMAM和均苯三酰氯制备得到了新型的带正电的纳滤膜。这些结果充分证实了可以通过调节反渗透和纳滤复合膜活性分离层材料的分子结构实现对复合膜性能的定向调控。

在反渗透复合膜的分离过程中, 目前普遍认为水分子主要是按照溶解-扩散机理通过活性层的。水分子的直径(0.27 nm)正好处于高分子链间距的范围。因此, 从理论上讲, 提高反渗透复合膜活性分离层中聚酰胺的交联程度是提高反渗透膜脱盐率的有效途径。同时, 提高活性层材料的亲水性, 对改善复合膜的水通量和抗污染性能具有重要意义。

基于上述分析, 笔者通过分子设计, 合成了一

[收稿日期] 2014-09-16

[基金项目] 国家“973”计划(2009CB623401, 2012CB932802); 国家“863”计划重大项目(2012AA03A601); 青年科学基金项目(51203151)

[作者简介] 张所波, 1963年出生, 男, 吉林白山市人, 研究员, 博士生导师, 主要从事高分子分离膜材料合成研究; E-mail: sbzhang@ciac.jl.cn

系列含联苯结构的多元酰氯单体(分子结构见图1),并利用这些新型单体制备了反渗透和纳滤复合膜。选择这些含联苯结构多元酰氯单体的原因如下。

1)与均苯三甲酰氯相比,含联苯结构的多元酰氯具有更大的分子体积,由其制备的聚酰胺高分子的链间距会更大,所以得到的反渗透复合膜可能具有更高的水通量。

2)与均苯三甲酰氯相比,含联苯结构的多元酰氯具有更多的酰氯基团。在界面聚合完成后,未反应的酰氯基团会被水解成羧酸基团。这对提高复合膜的水通量以及耐污染性极有裨益。

3)利用含联苯结构的多元酰氯制备反渗透和纳滤复合膜的研究还未见报导,这对打破国外的技术垄断,开发具有我国自主知识产权的反渗透和纳滤复合膜材料具有重要意义。

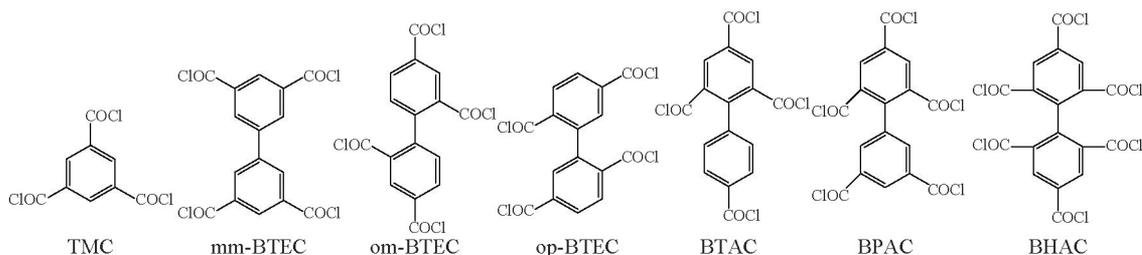


图1 多元酰氯的结构示意图^[8,9]
Fig. 1 Structures of the acyl chloride monomers^[8,9]

2 实验部分

2.1 反渗透复合膜的制备

反渗透复合膜通过界面聚合方法制备。典型的制膜配方中水相溶液的组成为:2 wt%的间苯二胺,1 wt%的三乙胺,0.05 wt%的十二烷基磺酸钠,用樟脑磺酸调节pH=10;有机溶液的组成为一定浓度的联苯多元酰氯的环己烷(或ISOPAR)溶液。首先将水相溶液倒到聚砜支撑层的表面,浸泡3 min,然后倒去多余的水溶液,室温下空气中晾干3 min。再将有机相溶液倒到聚砜支撑层表面覆盖若干时间,除去表面多余的有机溶液后,将得到的膜放到一定温度的烘箱中加热3~8 min。最后将得到的反渗透复合膜用去离子水冲洗20 min,保存在1 wt%的亚硫酸氢钠溶液中待用。

2.2 纳滤复合膜的制备

纳滤复合膜的制备过程与反渗透复合膜相似。只是将水相溶液中的间苯二胺改为哌嗪(PIP),有机相溶剂改用甲苯,支撑膜改用聚丙烯腈(PAN)微孔膜。典型的制膜配方中水相溶液的组成为:2 wt%哌嗪,1 wt%的三乙胺,0.05 wt%的十二烷基磺酸钠,用樟脑磺酸调节pH=10;有机相溶液的组成为一定浓度的联苯多元酰氯的甲苯溶液。

2.3 复合膜性能测试

反渗透和纳滤复合膜的性能经循环错流装置

测试。其中反渗透膜的母液中含有2 000 ppm(1 ppm=10⁻⁶)的NaCl,测试压力为1.55 MPa;纳滤膜的母液含有500 ppm的无机盐(NaCl、MgCl₂、Na₂SO₄或MgSO₄中的一种)。复合膜在进行正式测试前需在上述测试条件下预压4 h。母液和产水中盐浓度通过电导率测定。每组分离子性能数据基于6个同时测试膜样品的平均数据。

3 结果与讨论

3.1 多元酰氯单体的官能度对反渗透复合膜性质的影响

3.1.1 复合膜的表面形貌

图2为均苯三甲酰氯/间苯二胺(TMC/MPDA),联苯四酰氯/间苯二胺(BTAC/MPDA),联苯五酰氯/间苯二胺(BPAC/MPDA)及联苯六酰氯/间苯二胺(BHAC/MPDA)四种反渗透复合膜表面及断面的电子显微镜(SEM)照片。由图2可知,TMC/MPDA膜表面显示出典型的“波峰-波谷”状粗糙形貌特征。而BTAC/MPDA,BPAC/MPDA以及BHAC/MPDA的膜表面,突起“波峰”部分越来越不明显,取而代之的是堆积紧密的“小球”。从BTAC/MPDA到BHAC/MPDA,随着酰氯基团官能度的增加,分离层表面球状物的体积越来越小,堆积得越来越紧密,显示出更加光滑的膜表面特性。原子力显微镜(AFM)分析结果(见图3)也证实了这一点,复合膜

表面粗糙度大小顺序为 TMC/MPDA > BTAC/MPDA > BPAC/MPDA > BHAC/MPDA。此外,对复合

膜分离层断面厚度的测量发现其随着酰氯单体官能度的增加而依次降低。

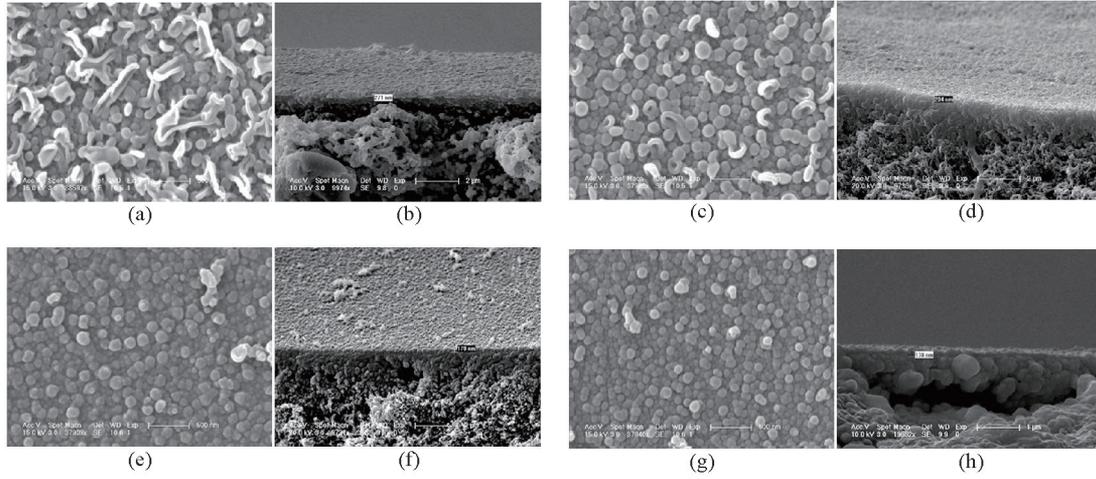


图2 不同官能度酰氯单体反渗透复合膜的SEM照片

Fig. 2 SEM images of RO membranes prepared from monomers

注: TMC-MPOA(a, b), BTAC-MPDA(c, d), BPAC-MPDA(e, f), BHAC-MPDA(g, h)

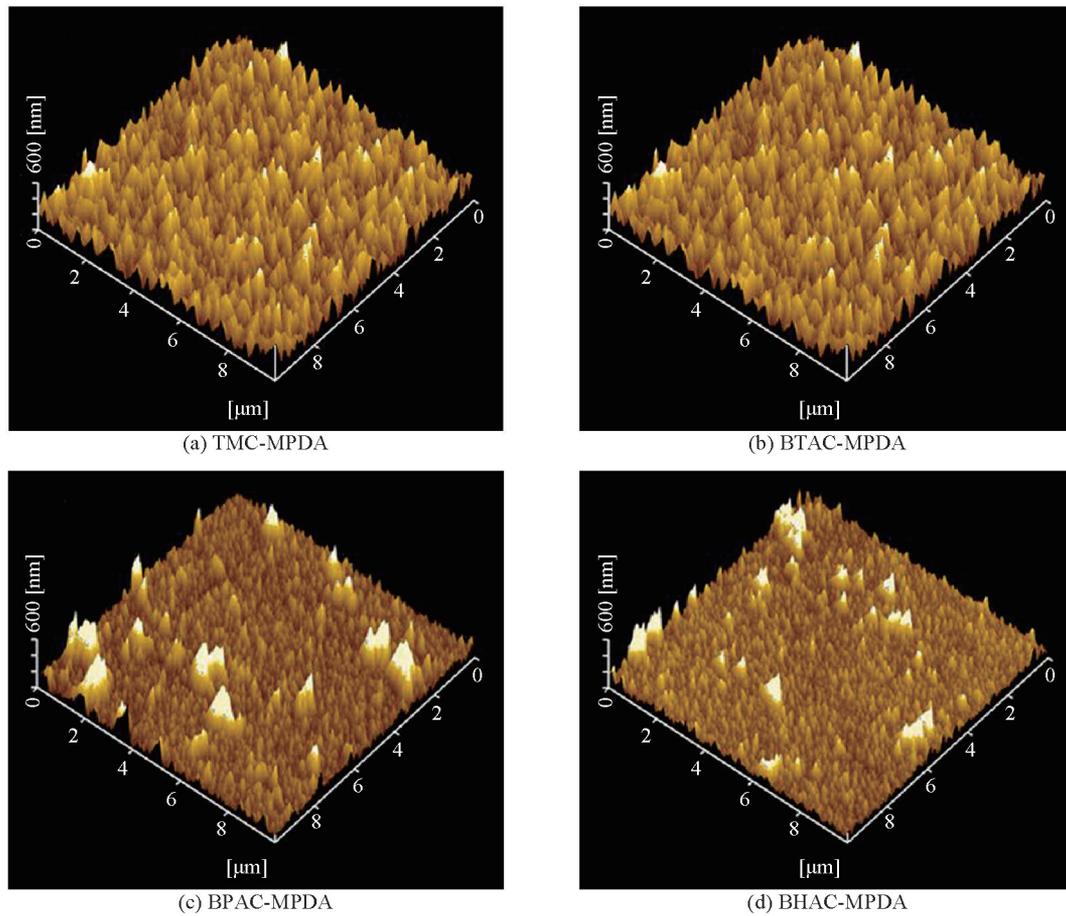


图3 不同官能度酰氯单体反渗透复合膜的AFM照片

Fig. 3 AFM images of reverse osmosis (RO) membranes prepared from monomers

3.1.2 复合膜表面化学组成

TMC/MPDA, BTAC/MPDA, BPAC/MPDA 以及 BHAC/MPDA 四种反渗透复合膜活性分离层的元素组成信息(碳、氮、氧)如表 1 所示。结果表明,氧氮元素含量比(O/N)在上述四种复合膜表面的大小顺序为: BHAC/MPDA > BPAC/MPDA > BTAC/MPDA > TMC/MPDA。由于氧元素理论上存在于复合膜聚酰胺分离层中的羧基(-COOH, 来源于未参与界面缩聚并最终水解的酰氯基团),以及酰胺键(-NHCO-),而氮元素则存在于酰胺键以及未参与界面缩聚的末端氨基(-NH₂),因此较高的氧氮元素含量比意味着在复合膜活性分离层的表面存在着更多的羧酸基团。可见,随着有机相酰氯单体官能度逐渐增大,其相应的反渗透复合膜中的聚酰胺活性分离层表面羧基的含量逐渐增加。

表 1 不同官能度酰氯单体反渗透复合膜的表面化学组成
Table 1 The surface element composition of the RO membranes prepared from acyl chloride monomers with different degree of functionality

样品	C/%	N/%	O/%	O/C	N/C	O/N
TMC/MPDA	73.47	9.77	16.75	0.228	0.133	1.714
BTAC/MPDA	70.64	9.04	20.32	0.288	0.128	2.248
BPAC/MPDA	70.45	8.04	21.51	0.305	0.114	2.675
BHAC/MPDA	69.92	7.13	22.95	0.328	0.102	3.219

3.1.3 复合膜表面荷电性质

四种不同官能度酰氯单体的反渗透复合膜的表面 Zeta 电位测试结果(pH=3.0、7.0、10.0)如图 4 所示。在 pH=3 时,四种复合膜表面的 Zeta 电位皆大于 0,这说明在强酸性环境中,由于膜表面残留的胺基端基发生了质子化,使复合膜表面呈现荷正电特性。当 pH=7 时,去质子化的胺基和部分解离的羧基导致了膜表面呈现荷负电特性,因此 Zeta 电位值降至 0 以下。当测量液的 pH 增高至 10 时,复合膜表面羧基解离的程度进一步增大,因此 Zeta 电位值进一步降低。此外,从图 4 可知,在三种不同的 pH 溶液环境中,反渗透(RO)膜的 Zeta 电位的绝对

值表现出 BHAC/MPDA > BPAC/MPDA > BTAC/MPDA > TMC/MPDA 的变化顺序,即随着酰氯单体官能度的增加,相应的复合膜表面荷负电性越来越强。由于聚酰胺复合膜表面的荷负电性来源于羧基团的解离,因此可以认为,复合膜表面羧基含量随着相应酰氯单体官能度的增加而逐渐增加。这个结果与前述 XPS 的分析结果相一致。

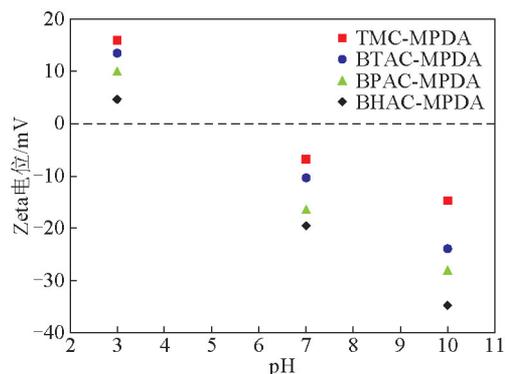


图 4 不同官能度酰氯单体反渗透复合膜的 Zeta 电位
Fig. 4 Zeta potential of RO membranes prepared from acyl chloride monomers with different degree of functionality

3.1.4 复合膜的分离性能

基于不同官能度酰氯单体反渗透复合膜的分离性能如表 2 所示。由表 2 可知,上述四种反渗透复合膜对 2 000 ppm 的 NaCl 溶液都具有较高的截留率(平均截留率在 98.8%~99.1%),水通量却随着酰氯单体官能度的增加而呈现逐渐下降的趋势。这主要是由以下几方面原因造成的: a.随着酰氯单体官能度增加,复合膜活性分离层中聚酰胺交联程度增加,分子链的刚性增加,对水分子在其中的自由扩散起到了抑制作用; b.随着酰氯单体官能度的增加,复合膜的表面粗糙度降低,相应的有效膜面积也降低,导致水通量降低,这与 Hirose 等人^[10]对基于 TMC 复合膜的研究结果一致。

表 2 不同官能度酰氯单体反渗透复合膜的分离性能
Table 2 Separation performance of RO membranes prepared from acyl chloride monomers with different degree of functionality

样品	水通量/ (L · (m ² · h) ⁻¹)	脱盐率 /%
TMC/MPDA	54.1±4.8	99.1±0.3
BTAC/MPDA	43.3±8.1	98.8±0.4
BPAC/MPDA	31.2±0.8	99.0±0.2
BHAC/MPDA	22.1±2.1	99.1±0.2

按照溶解-扩散原理的理论模型,溶剂透过膜的推动力为压力差,而溶质透过膜的推动力为浓度差,可以预见有望通过提高跨膜压差来提高膜的水通量。对BTAC-联苯四酰氯复合膜与TMC复合膜在不同压力条件下的性能进行了对比测试。实验结果如图5所示,在海水条件下,当测试压力升高时,两种膜的脱盐率和水通量都呈现明显的上升趋势。其中,BTAC膜的上升幅度明显高于TMC膜;当压力达到7.0 MPa时,两种膜的水通量和脱盐率基本接近一致。这一现象为BTAC膜在高压条件下的应用奠定了实验基础。

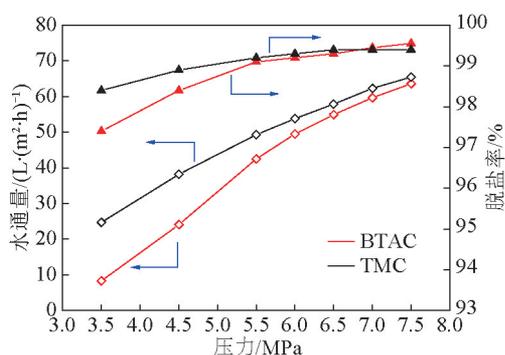


图5 不同压力条件下BTAC复合膜与TMC复合膜性能比较

Fig. 5 Comparative test of RO membranes prepared from BTAC and TMC under different operation pressure

3.1.5 复合膜的抗污染性能

利用BSA作为模型污染物考察了基于BPAC反渗透复合膜的抗污染性能。结果如图6所示,列出了4种复合膜在1 000 ppm BSA的污染环境以及450 min的反渗透运行时间内水通量的变化情况,其中M-A, M-B, M-C和M-D分别对应的复合膜中BPAC的含量为0, 0.04%, 0.07%和0.1%。结果表明,基于不同BPAC浓度的反渗透复合膜相比于基于纯TMC膜具有更强的抗蛋白质污染性能。这可能是由基于BPAC的反渗透膜其光滑的膜表面和较高的负电荷密度引起的。

3.2 基于多元酰氯单体的纳滤复合膜

3.2.1 制膜工艺对复合膜性能的影响

将新型多元酰氯单体通过界面聚合制备得到了纳滤复合膜。这里仅介绍基于BHAC与哌嗪(PIP)反应得到的纳滤复合膜的实验结果。分别研究了制膜工艺条件,包括单体浓度,聚合反应条件

等对复合膜结构和性能的影响,制膜配方如表3所示。结果表明,随着水相中哌嗪单体浓度或者有机相BHAC浓度的增大,BHAC-PIP纳滤膜的水通量有下降的趋势,而对盐的截留率则表现出增高的趋势。上述变化规律与大多数文献报道的结果相符。当界面聚合过程中单体浓度增加时,所形成的聚酰胺功能分离层内部结构将会变得更加致密,同时其厚度也会增长,从而增强了分离层的脱盐效率,但与此同时增加了水的透过阻力。

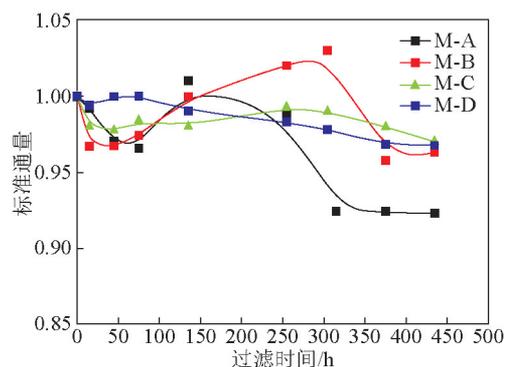


图6 基于BPAC反渗透复合膜的抗污染性能, BPAC含量依次为0 (M-A), 0.04% (M-B), 0.07% (M-C), 0.1% (M-D)

Fig. 6 Antifouling properties of RO membranes containing different content of BPAC, 0 (M-A), 0.04% (M-B), 0.07% (M-C), and 0.1% (M-D)

表3 单体浓度对BHAC-PIP复合纳滤膜分离性能的影响*

Table 3 Effects of monomers concentration on composite nanofiltration membrane performances

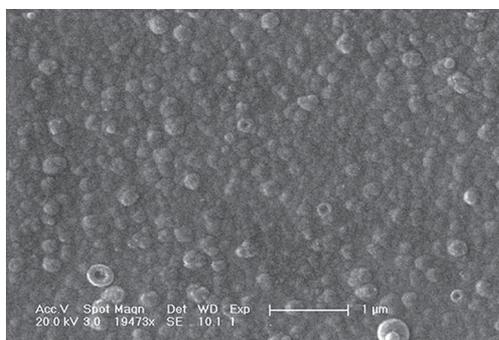
BHAC/wt %	PIP /wt %	MgCl ₂ 截留率/%	水通量/(L·(m²·h)⁻¹)
0.05	2	45.3	90.1
0.1	2	95.0	56.7
0.15	2	95.8	35.6
0.2	2	96.9	16.9
0.1	0.5	85.1	67.7
0.1	1.0	91.6	59.4
0.1	2.5	95.2	44.3

注:测试条件为母液浓度500 ppm MgCl₂, 压力为0.4 MPa, 温度为25℃

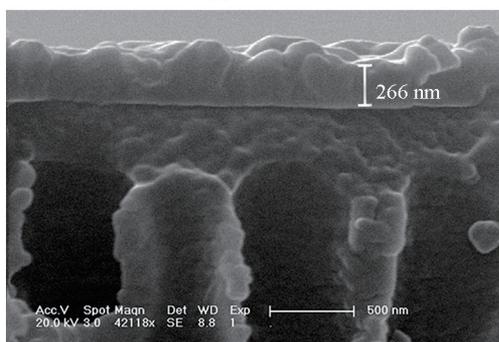
3.2.2 纳滤复合膜的形貌

图7为BHAC-PIP纳滤复合膜的表面以及断面SEM照片。可以看出纳滤膜的表面由紧密排列

的小球状结节结构,而且在断面照片中可以清楚地分辨出功能分离层和PAN支撑层以及两者的边界,利用SEM的标尺估算的聚酰胺分离层厚度约为260 nm。



(a) 及断面



(b) SEM照片

图7 BHAC-PIP纳滤复合膜的表面

Fig. 7 The surface and section SEM images of BHAC-PIP composite nanofiltration membranes

3.2.3 纳滤复合膜的表面荷电性质

通过流动电位实验对BHAC-PIP纳滤膜功能分离层表面的电荷性质进行了表征和分析,其在不同pH值条件下的Zeta电位变化如图8所示。实验结果表明,BHAC-PIP复合膜的Zeta电位在pH为3到10的范围内都表现为正值,从而表明膜的荷正电特性。对于膜表面荷正电特性形成的机理,课题组在前期工作中进行了研究。实验发现,哌嗪单体在甲苯中的扩散速率以及溶解性都要显著高于在正己烷或环己烷等低极性烷烃溶剂中。这样的差异导致了在界面聚合过程中,更多数量的哌嗪单体分子可以快速地扩散至界面反应区内同酰氯分子接触并发生缩聚反应,由于界面反应区内存在着大量的哌嗪分子,使得最终得到的聚酰胺分子链大都是以哌嗪分子为封端基团。而碱性的胺基在水相环境中发生电离,夺取质子后变为了带一个正电荷

的胺盐,从而使活性分离层表现出荷正电的特征。

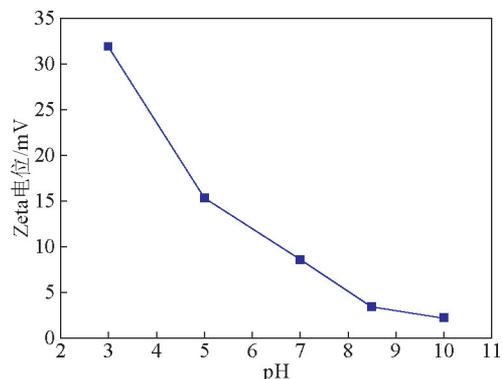


图8 BHAC-PIP纳滤膜在不同pH下的Zeta电位值

Fig. 8 Zeta potential of BHAC-PIP nanofiltration membrane at various of pH values

3.2.4 纳滤复合膜的分离性能

通过中性有机分子截留实验表征了BHAC-PIP纳滤膜的平均孔径以及截留分子量。BHAC-PIP纳滤膜对具有不同分子尺寸的中性有机小分子的截留曲线如图9所示,利用密度泛函理论计算得到的BHAC-PIP纳滤膜的平均孔径 r_p 以及截留分子量MWCO分别为0.44 nm和570 Da,两者都在纳滤膜的孔径和截留分子量的定义范围之内。

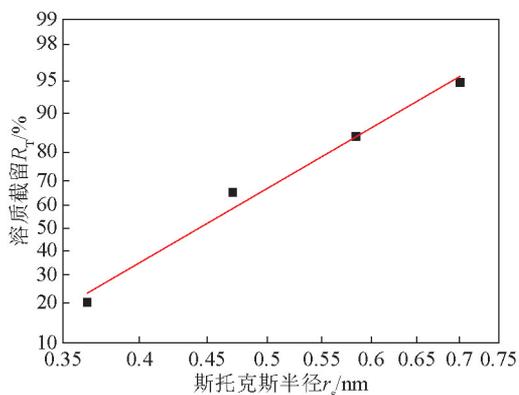


图9 BHAC-PIP纳滤膜在对数-概率坐标系中的中性有机分子截留曲线

Fig. 9 Effective rejection curve (solute rejection vs. their Stokes radii) plotted on the log-normal probability co-ordinate system for the BHAC-PIP NF membrane

进一步利用无机盐及有机染料分子截留实验对BHAC-PIP纳滤复合膜的分离性能进行了测试实验,结果如表4所示。BHAC-PIP纳滤膜对二价

阳离子(Mg^{2+} 和 Ca^{2+})以及碱性染料分子(罗丹明、甲基紫, 甲基绿)都表现出优异的截留性能。这是荷正电纳滤膜的典型特征,与前述流动电位测试结果一致。同时,必须指出,由于BHAC-PIP纳滤膜活性分离层的平均孔径约为0.44 nm,与二价镁离子的Stokes半径值大体相当,因此孔径筛分效应同样是

此纳滤膜对二价金属离子具有较高截留率的一个的重要因素。此外, BHAC-PIP纳滤膜对于三种碱性染料分子的截留顺序为 $MG > RB > MV$, 截留率都高于98%。可见, BHAC-PIP荷正电纳滤膜有望被应用于处理含有碱性染料或者其他正电性的物质分离的场合。

表4 BHAC-PIP复合纳滤膜的分离性能

Table 4 Separation performance of BHAC-PIP composite nanofiltration membrane

膜孔径 /nm	截留分子量 /Da	水渗透率/ ($L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1} \cdot bar^{-1}$)	截留率 (%)						
			无机盐 ^a			碱性染料 ^b			
			CaCl ₂	MgCl ₂	NaCl	Na ₂ SO ₄	MV ^c	RB ^d	MG ^e
0.44	570	15.3	95.1	95.0	59.6	23.4	98.6	99.0	99.4

注: a的测试条件:母液浓度500 ppm, 压力0.4 MPa, 温度25 °C; b的测试条件:母液浓度100 ppm, 压力0.4 MPa, 温度25 °C; c 甲基紫6B, 分子式 $C_{24}H_{28}N_3^+$, Cl^- , 分子量393.96; d: 罗丹明: 分子式 $C_{28}H_{31}O_3N_2^+$, Cl^- , 分子量479.01; e: 甲基绿: 分子式 $C_{27}H_{35}N_3^+$, Cl^- , Br^- , 分子量516.95

4 结语

设计合成了系列含联苯结构的新型多元酰氯单体,并系统研究了酰氯单体的官能度对相应反渗透复合膜性质的影响。实验结果表明,随着酰氯单体官能度的增加,相应的反渗透复合膜表面更加光滑,分离层厚度逐渐降低,表面羧酸基团含量逐渐增加,膜表面负电性也逐渐增加。分离性能方面,基于同等的配方和工艺条件,高官能度联苯多元酰氯单体的反渗透复合膜与TMC膜具有相当的脱盐率,水通量在常压下低压TMC膜;但当压力升高时,高官能度联苯多元酰氯膜在保持同等脱盐率的前提下,水通量上升趋势更加明显。这表明,高官能度联苯多元酰氯反渗透复合膜在高压条件下具有潜在的应用前景。此外,利用上述多元酰氯单体制备得到了纳滤复合膜,在特定工艺条件下,所得膜表现出了明显的荷正电特征,平均孔径和截留分子量分别为0.44 nm 和 570 Da, 对高价离子和碱性染料表现出了优异的截留性能,有望被应用于不同价态荷正电物质的分离和碱性染料纯化方面。

参考文献

[1] 陈欢林, 瞿新营, 张林, 等. 新型反渗透膜的研究进展[J]. 膜科学与技术, 2011, 31 (3): 101-109.

[2] Zhou Yong, Yu Sanchuan, Gao Congjie, et al. Preparation and characterization of polyamide-urethane thin-film composite membranes [J]. Desalination, 2005, 180: 189-196.

[3] Liu Lifan, Yu Sanchuan, Zhou Yong, et al. Study on a novel polyamide-urea reverse osmosis composite membrane (ICIC MPD) (I), Preparation and characterization of ICIC MPD membrane [J]. Journal of Membrane Science, 2006, 281: 88-94.

[4] Yu Sanchuan, Liu Meihong, Lv Zhenhua, et al. Aromatic-cycloaliphatic polyamide thin-film composite membrane with improved chlorine resistance prepared from m-phenylenediamine-4-methyl and cyclohexane-1, 3, 5-tricarboxylic chloride [J]. Journal of Membrane Science, 2009, 344: 155-164.

[5] Kim J H, Moon E J, Kim C K. Composite membranes prepared from poly(m-animostyrene-co-vinyl alcohol) copolymers for the reverse osmosis process: [J]. Journal of Membrane Science, 2003, 216: 107-120.

[6] Chen Guang, Li Shenghai, Zhang Xiaosa, et al. Novel thin-film composite membranes with improved water flux from sulfonated cardo poly(arylene ether sulfone) bearing pendant amino groups [J]. Journal of Membrane Science, 2008, 310: 102-109.

[7] Li Lianchao, Wang Baoguo, Tan Huimin, et al. A novel nanofiltration membrane prepared with PAMAM and TMC by in situ interfacial polymerization on PEK-C ultrafiltration membrane [J]. Journal of Membrane Science, 2008, 269: 84-93.

[8] 李磊. 新型反渗透、纳滤复合膜材料的制备与性能[D]. 长春: 中科院长春应用化学研究所, 2009.

[9] 王屯钰. 基于联苯多元酰氯单体的反渗透及纳滤复合膜的制备及性质研究[D]. 长春: 中国科学院大学, 2013.

[10] Hirose M, Ito H, Kamiyama Y. Effect of skin layer surface structures on the flux behavior of RO membranes [J]. Journal of Membrane Science, 1996, 121: 209-215.

(下转34页)