

耐污染反渗透/纳滤复合膜研究进展

秦嘉旭¹, 张林¹, 侯立安^{1,2}

(1. 浙江大学化学工程与生物工程学系, 杭州310027; 2. 第二炮兵后勤科学技术研究所, 北京100011)

[摘要] 膜污染防控是反渗透(RO)、纳滤膜研究的重要方向,是影响其应用的关键环节。本文总结了常见的反渗透膜污染类型,并对影响反渗透膜污染的关键因素进行分析;并重点综述了目前提高反渗透膜耐污性的方法,包括设计新型关键单体、表面物理改性、表面化学改性及共混改性等方法;最后对耐污染反渗透膜的研究进行了展望。

[关键词] 反渗透膜;耐污染;影响因素;膜材料;改性方法

[中图分类号] TQ028.8 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1009-1742(2014)07-0030-06

1 前言

反渗透(RO)已成为最主要海水淡化技术,是解决淡水资源匮乏,应对水资源危机的最直接和有效的方法。反渗透具有操作方便,能耗较低,设备简单,无二次污染,且经济性好等突出优点,被称为是“21世纪的水净化技术”。据统计,目前全球反渗透淡化海水的日产量已超过 $2 \times 10^7 \text{ t}^{[1-3]}$ 。然而,在反渗透膜技术的大规模应用中存在着较严重的膜污染问题,是阻碍其进一步快速发展的原因^[4,5]。

2 反渗透膜污染

目前反渗透膜污染可主要分为四大类:
a. CaCO_3 、 CaSO_4 等无机盐沉积结垢引起的无机污染;
b. 蛋白质、腐殖酸(HA)等有机物在膜表面吸附造成的有机污染;
c. 胶体颗粒等所引起的胶体污染;
d. 微生物在膜表面吸附并生长而引起的生物污染,其占污染物总有机碳的50%~90%。由于反渗透膜是一种致密无孔的分离膜,这些污染物在一定

压力下很容易在反渗透膜表面吸附、沉积、甚至生长,最终形成一层污染层。反渗透膜污染能显著降低反渗透膜水通量,减短膜寿命,最终增加能耗及生产成本。因此,反渗透膜的污染防治问题一直是反渗透技术的主要研究方向之一。反渗透膜污染示意图如图1所示。

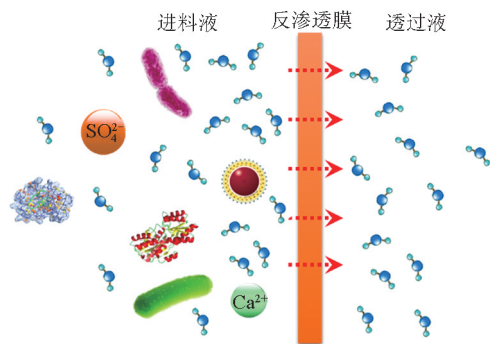


图1 反渗透膜污染示意图

Fig. 1 Illustrating figure of RO membrane-fouling

[收稿日期] 2014-04-15

[基金项目] 国家自然科学基金重点资助项目(51238006);高等学校博士学科点专项科研基金项目(20130101110064)

[作者简介] 张林,1972年出生,男,安徽当涂县人,教授,研究方向为膜科学与技术;E-mail:linzhang@zju.edu.cn

3 膜污染影响因素

反渗透膜的污染过程的实质是污染物与膜表面及污染物与污染物之间在长期运行中的相互作用过程。因此,影响反渗透膜与污染物之间相互作用的因素是决定反渗透膜污染的关键因素,主要包括反渗透膜表面亲水性、膜表面电荷、膜表面粗糙度以及溶液性质等^[6]。

3.1 膜表面亲水性

表面亲水性是反渗透膜重要的性质,不仅影响膜水通量,而且对膜表面污染也起着关键的影响作用。亲水性反渗透膜表面往往带有大量亲水基团,其易与水分子形成氢键,这些水分子处于有序排列状态,当污染物向膜表面靠近时,这层水分子能起到有效的阻碍作用,因此膜表面不易被污染物污染(见图2)。与之相反,若反渗透膜表面疏水性较强,则其表面没有因氢键而形成的阻碍水层,因而易被蛋白质等疏水特性的污染物所污染^[5]。如何提高反渗透膜表面的亲水性是反渗透研究的热点。值得注意的是,对于亲水性污染物来讲,亲水性的膜表面会加剧膜污染程度^[7]。

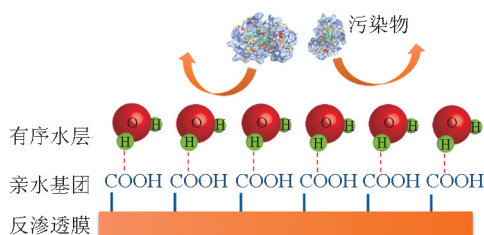


图2 表面含有羧基反渗透膜的表面水层

Fig. 2 Aqueous layer formed on RO membrane surface with carboxyl groups

3.2 表面电荷

在反渗透膜服役环境下,溶液中的胶体、微生物以及无机盐等具有一定电荷。而反渗透等分离膜表面往往带有较强电荷,因此膜表面会与污染物之间存在静电相互作用力,进而影响膜的污染过程。聚酰胺反渗透膜表面因大量羧基电离,往往荷有负电。当污染物电荷与膜表面所带电荷电性相反时,由于静电引力作用,分离膜易被污染;若膜表面与污染物带有同性电荷,则得益于静电排斥力,不易发生膜污染(见图3)。因此,可以根据待处理对象中污染物的电荷特点来调控反渗透膜表面的

荷电性及电荷密度。同时,膜表面的电荷对无机盐离子的截留性能有一定的影响。

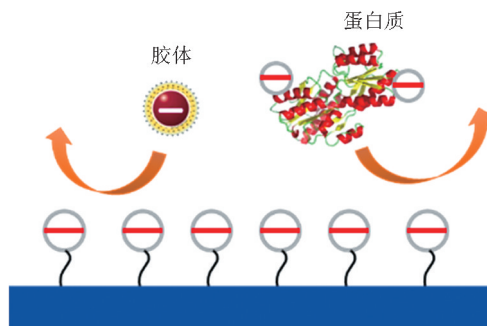


图3 膜表面与污染物之间的静电排斥作用

Fig. 3 Electrostatic repulsion effect between membrane surface and contaminant

3.3 粗糙度

反渗透膜表面粗糙度对膜通量及膜污染都有显著影响。膜表面粗糙度增加时,则膜的表面积也相应增加,经传质过程而产生的纯水通量最终得到提高。然而,粗糙度的增加也能恶化膜污染现象。工业中反渗透是错流过程,料液流动方向与膜表面平行。当膜表面较为粗糙时,污染物将较容易阻塞在膜表面的粗糙结构中,进而加快了膜污染速率。根据相互作用的不同,此过程可以分为两个阶段:第一阶段为污染起始阶段,膜表面与污染物之间的相互作用力决定了污染速度;当膜表面被污染物覆盖时则进入第二阶段,此时决定膜污染速率的因素主要为污染物与污染物之间的相互作用力,如图4所示。

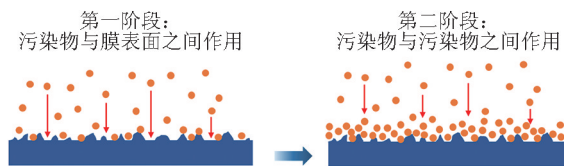


图4 膜粗糙度所引起膜污染的两个阶段

Fig. 4 Two stages of membrane-fouling process caused by surface roughness

3.4 溶液性质

溶液性质不仅影响污染物与膜表面的性质,还会对整个溶液的流动状态产生重要影响,进而影响反渗透膜的分离性能和膜污染过程。蛋白质、胶体

盐离子等污染物及膜表面存在电离现象,存在等电点,因此溶液 pH 会影响这些污染物及膜表面的电荷性质^[8]。而溶质浓度、溶液粘度等将对溶液的流动性能产生显著影响。若溶液粘度过大,则膜表面流体湍动不足,易引起严重的浓差极化现象,进而加剧膜污染过程。浓差极化所引起的反渗透膜通量的下降往往是可逆的,可通过浓差极化的消除而增加通量^[9]。

4 提高耐污性方法

4.1 设计新型膜材料

水相单体间苯二胺(MPD)与油相单体均苯三甲酰氯(TMC)通过界面聚合法制备聚酰胺反渗透复合膜,其表面皮层分子结构如图5所示^[10, 11]。其中

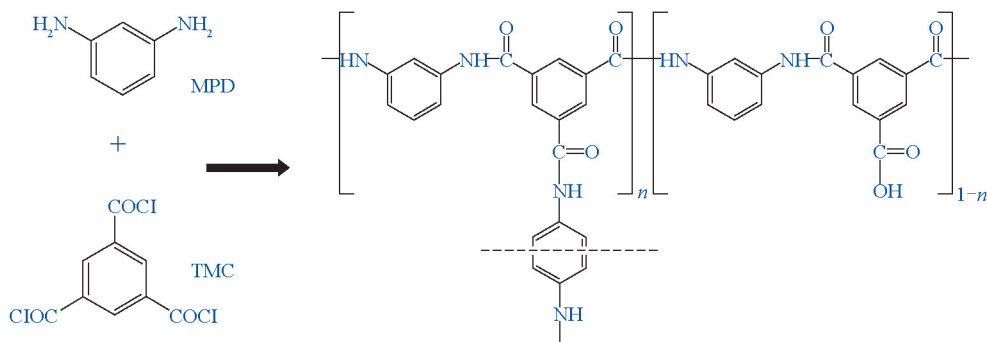


图5 反渗透复合膜表面皮层分子结构^[10, 11]

Fig. 5 Chemical structure of RO membrane skin layer^[10, 11]

4.2 表面物理改性

反渗透膜表面亲水性的提高能显著提高其耐污染性能,并有利于膜水通量的提高,而表面涂覆亲水材料是一种提高膜表面亲水性的简单物理方法。被用来作为涂覆层的材料往往是含有羟基、羧基等亲水基团的亲水聚合物。Yu等通过在聚酰胺膜表面涂覆一层热敏性的亲水性共聚物(P(NIPAm-co-AAc))来提高膜表面亲水性,通过改变料液温度,利用热敏表面涂层的响应特性来提高膜污染后的自恢复能力^[16]。Zhou等通过静电作用,将富含氨基的聚乙烯亚胺(PEI)吸附到膜表面,改变膜表面的电性,进而提高其对部分污染物的耐污染性能^[17]。聚乙烯醇(PVA)也常用来涂覆在反渗透膜表面以提高其亲水性^[18]。Tang等对不同商业膜的表面进行分析发现商业中所用的PVA表面涂层不仅能够增

部分TMC上未反应的酰氯基团最终以亲水羧基的形式存在,而这一比例受到单体官能团位置与数量的影响。若油相单体所含酰氯基团越多,则界面聚合反应后所残留酰氯基团即最终的羧基含量将更多。同时,除官能团数量外,还可以对单体官能团的极性大小进行选择,进而对膜表面的亲水性和粗糙度进行调控。Li等合成了新型三酰氯和四酰氯油相单体,与MPD反应所制备的复合膜具有较光滑的膜表面^[12]。Liu等合成新型功能单体5-异氰酸酯异酞酰氯(ICIC),通过与MPD之间的界面聚合反应制备耐污染的聚酰胺反渗透膜。由于聚酰胺膜上悬挂了-NH₂、-COOH等亲水性基团,使膜表面具有良好的亲水性,并且其表面相对光滑,但其耐氯性较差^[13-15]。

加膜的亲水性,而且能降低膜表面的粗糙度,以及降低膜表面的电荷。但由于涂层会增加额外的渗透阻力,所以膜耐污染性的提高是以牺牲部分膜水通量为代价的^[19, 20]。Sagle等将聚乙二醇丙烯酸酯(PEGA)交联后涂敷在膜表面,厚度约为2 μm。涂覆后的膜具有更高的盐截留率,其表面负电荷有所下降。而涂覆后的膜表面更加亲水和光滑,表现出很好的耐污染性能^[21]。除有机亲水材料外,反渗透膜表面也有涂覆纳米颗粒的研究。Moshe等利用PEI与铜离子作用形成平均半径为34 nm的荷正电的铜纳米颗粒,通过其与膜表面羧基之间的静电引力使其负载在膜表面。因为铜离子光谱具有杀菌效果,所以负载铜纳米颗粒后的反渗透膜具有很好的杀菌性能,能有效防止膜表面的生物污染^[22]。反渗透膜表面聚合物涂层如图6所示。

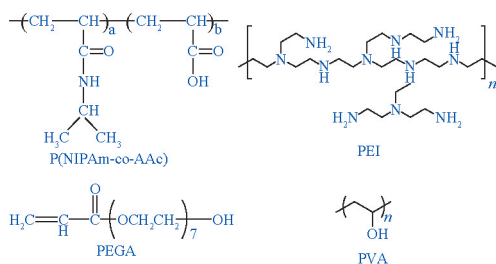


图6 反渗透膜表面聚合物涂层^[16~21]

Fig. 6 Polymer coating on RO membrane surface^[16~21]

4.3 表面化学改性

4.3.1 表面化学处理

由聚酰胺反渗透膜分离皮层的化学结构可以看出,其分子间通过酰胺键连接成网络 and 线性结构,并有未反应的酰氯基团水解而成的羧基悬挂在线性链段上。羧基的存在能增加膜表面的亲水性,有利于反渗透膜耐污染性的提高。因此,在保证膜分离性能的前提下,可对膜表面进行化学处理使膜表面的酰胺键部分水解,进而使膜表面产生更多的亲水性氨基和羧基来提高耐污染性能。常用于处理膜表面的化学试剂有氢氟酸、次氯酸、硫酸、磷酸以及硝酸等。反渗透膜也可被浸入于异丙醇、乙醇等溶剂中,以提高膜表面的亲水性能。Mukherjee等发现将膜浸入氢氟酸/硅氟酸/异丙醇/水混合溶液中时,随着处理时间的延长,膜的亲水性逐渐提高^[23, 24]。

4.3.2 接枝改性

经界面聚合所制备的原生态反渗透膜表面往往残留大量的酰氯基团,可通过二次界面聚合的方法使酰氯与氨基、羟基等活性基团发生反应进而实现膜表面的改性。Kang等将亲水性的PEG链段接枝到反渗透膜表面,除提高膜表面的亲水性外,PEG链段本身可起到分子刷的作用,能对污染物起到有效的阻碍作用^[25]。通过此方法,也实现了PEI在膜表面的接枝。除此之外,TMC上未与MPD反应的酰氯基团最终将水解为羧基,因此可通过羧基功能化反应来实现对反渗透膜表面的改性^[26]。Kang等使用此方法实现了膜表面PEG链的接枝^[27]。Tirafferri等利用乙二醇与羧基之间的反应将单壁碳纳米管(SWCNs)共价固定在反渗透膜表面,利用SWCNs的杀菌性能来提高反渗透膜的抑菌性能。结果

表明,接枝SWCNs的反渗透膜在1 h的接触时间下能杀死60%的大肠杆菌,展现出较好的抗生物污染性能^[28]。另外,传统聚酰胺反渗透膜的分离皮层中富含酰胺键,其中的仲胺与烯烃类改性单体可通过自由基引发反应,进而在胺的位点上接枝上改性基团,如图7所示。可根据R基团的不同来设计、调节复合膜的表面亲水性、电荷性质以及粗糙度,进而改变其耐污染性能^[29~31]。

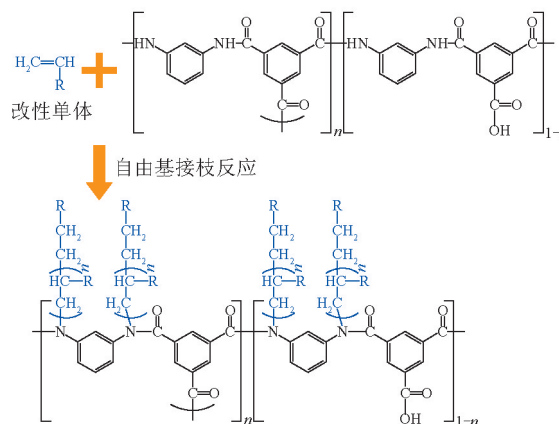


图7 自由基接枝法改性反渗透膜^[29]

Fig. 7 Modification of RO membrane by free radical grafting reaction^[29]

4.4 共混改性

在界面聚合过程中,通过向油相或水相中添加关键添加剂来实现对膜耐污染性能的改变。这些添加剂可通过物理掺杂或化学交联的方式嵌在反渗透膜分离皮层中。PEG、PVA等通过部分化学交联的方式进入反渗透膜的分离皮层,其残留的羟基能有效提高膜表面的亲水性。除亲水有机添加剂外,无机纳米颗粒的添加共混日益得到人们的关注和重视。在超薄复合膜(TFC)的基础上,UCLA的Hoek与UCR的Yan于2007年首次提出纳米超薄复合(TFN)概念,并通过添加纳米分子筛制备出NaA-聚酰胺反渗透膜,如图8所示^[32]。因分子筛的特殊作用,所制备复合膜的亲水性和抵御细菌的能力显著增强,进而耐污染性能提高。纳米Ag、TiO₂颗粒、碳纳米管等相继被加入到膜中制备有机-无机合金膜,通过利用无机纳米颗粒固有的特性来提高膜的抗污染性能。其中,大多数纳米颗粒具有很好的杀菌性能,因此对微生物的污染有很好的防治作用。

与此同时,纳米颗粒可改善膜表面的亲水性以及粗糙度等性质^[33, 34]。

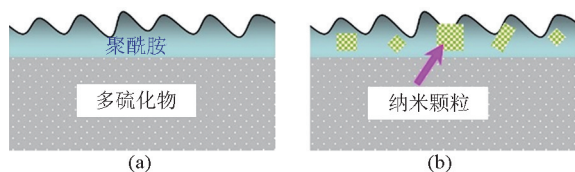


图8 超薄复合与纳米超薄复合反渗透膜的示意图^[32]

Fig. 8 Conceptual illustrations of TFC and TFN membrane structures^[32]

5 结语

如何解决反渗透膜的膜污染问题对降低反渗透过程能耗及淡水生产成本至关重要,显著影响当下所面临的淡水危机问题。使用新型膜材料来提高反渗透膜的耐污染性能需同时兼顾反渗透膜的纯水通量和盐截留率两大问题;而提高改性持久性是反渗透膜表面物理改性所面临的问题;开发新型耐污染材料及简单、高效的改性方法将是表面化学改性的发展方向;而有机-无机杂化膜是反渗透膜的另一研究热点。因此,开发既能显著提高耐污染性能,又高效、简单、易于实现,且不牺牲膜通量及截留率的方法是解决反渗透膜污染问题的关键所在。

参考文献

- [1] Lauren F Greenlee, Desmond F Lawler, Benny D Freeman, et al. Reverse osmosis desalination: Water sources, technology, and today's challenges [J]. *Water Research*, 2009, 43: 2317-2348.
- [2] Schiffler M. Perspectives and challenges for desalination in the 21st century [J]. *Desalination*, 2004, 165: 1-9.
- [3] 陈欢林, 瞿新营, 张林, 等. 新型反渗透膜的研究进展 [J]. 2001, 31(3): 101-109.
- [4] Kang Guodong, Cao Yiming. Development of antifouling reverse osmosis membranes for water treatment: A review [J]. *Water Research*, 2012, 46: 584-600.
- [5] Rana D, Matsuura T. Surface modifications for antifouling membranes [J]. *Chemical Reviews*, 2010, 110: 2448-2471.
- [6] Louie J S, Pinnau I, Ciobanu I, et al. Effects of polyether-polyamide block copolymer coating on performance and fouling of reverse osmosis membranes [J]. *Journal of Membrane Science*, 2006, 280: 762-770.
- [7] Kwon B, Lee S, Cho J, et al. Biodegradability, DBP formation, and membrane fouling potential of natural organic matter: Characterization and controllability [J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39: 732-739.
- [8] Eric M Vrijenhoek, Hong Seungkwan, Menachem Elimelech. Influence of membrane surface properties on initial rate of colloidal fouling of reverse osmosis and nanofiltration membranes [J].

Journal of Membrane Science, 2001, 188: 115-128.

- [9] 郑鸿, 叶永安, 郑鸾. 反渗透膜污染机理及危害 [J]. 1990, 10(4): 45-53.
- [10] Hyun Il Kim, Sung Soo Kim. Plasma treatment of polypropylene and polysulfone supports for thin film composite reverse osmosis membrane [J]. *Journal of Membrane Science*, 2006, 286: 193-201.
- [11] Li Dan, Wang Huanting. Recent developments in reverse osmosis desalination membranes [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2010, 20: 4551-4566.
- [12] Li L, Zhang S B, Zhang X S, et al. Polyamide thin film composite membranes prepared from 3, 4', 5-biphenyl triacyl chloride, 3, 3', 5, 5'-biphenyl tetraacyl chloride and *m*-phenylenediamine [J]. *Journal of Membrane Science*, 2007, 289: 258-267.
- [13] Liu L F, Yu S C, Zhou Y, 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.
- [14] Liu L F, Yu S C, Wu L G, et al. Study on a novel polyamide-urea reverse osmosis composite membrane (ICIC-MPD). II. Analysis of membrane antifouling performance [J]. *Journal of Membrane Science*, 2006, 283: 133-146.
- [15] Liu L F, Yu S C, Zhou Y, et al. Study on a novel antifouling polyamide-urea reverse osmosis composite membrane (ICIC-MPD) III. Analysis of membrane electrical properties [J]. *Journal of Membrane Science*, 2008, 310: 119-128.
- [16] Yu Sanchuan, Lü Zhenhua, Chen Zhihai, et al. Surface modification of thin-film composite polyamide reverse osmosis membranes by coating *N*-isopropylacrylamide-co-acrylic acid copolymers for improved membrane properties [J]. *Journal of Membrane Science*, 2011, 371: 293-306.
- [17] Zhou Yong, Yu Sanchuan, Gao Congjie, et al. Surface modification of thin film composite polyamide membranes by electrostatic self deposition of polycations for improved fouling resistance [J]. *Separation and Purification Technology*, 2009, 66: 287-294.
- [18] Kim I C, Lee K H. Dyeing process wastewater treatment using fouling resistant nanofiltration and reverse osmosis membranes [J]. *Desalination*, 2006, 192: 246-251.
- [19] Chuyang Y Tang, Young-Nam Kwon, James O Leckie. Effect of membrane chemistry and coating layer on physicochemical properties of thin film composite polyamide RO and NF membranes I. FTIR and XPS characterization of polyamide and coating layer chemistry [J]. *Desalination*, 2009, 242: 149-167.
- [20] Chuyang Y Tang, Young-Nam Kwon, James O Leckie. Effect of membrane chemistry and coating layer on physicochemical properties of thin film composite polyamide RO and NF membranes II. Membrane physicochemical properties and their dependence on polyamide and coating layer [J]. *Desalination*, 2009, 242: 168-182.
- [21] Sagle A C, Van Wagner E M, Ju H, et al. PEG-coated reverse osmosis membranes: Desalination properties and fouling resistance [J]. *Journal of Membrane Science*, 2009, 340: 92-108.
- [22] Moshe Ben-Sasson, Katherine R Zodrow, Qi Genggeng, et al. Surface functionalization of thin-film composite membranes with copper nanoparticles for antimicrobial surface properties [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48: 384-393.
- [23] Debabrata Mukherjee, Ashish Kulkarni, William N Gill. Chemical treatment for improved performance of reverse osmosis membranes [J]. *Desalination*, 1996, 104: 239-249.
- [24] Steven Coker, Peter Sehn. Four years field experience with foul-

- ing resistant reverse osmosis membranes [J]. *Desalination*, 2000, 132: 211–215.
- [25] Kang Guodong, Liu Ming, Lin Bin, et al. A novel method of surface modification on thin-film composite reverse osmosis membrane by grafting poly(ethylene glycol) [J]. *Polymer*, 2007, 48: 1165–1170.
- [26] Zou H, Jin Y, Yang J, et al. Synthesis and characterization of thin film composite reverse osmosis membranes via novel interfacial polymerization approach [J]. *Separation and Purification Technology*, 2010, 72: 256–262.
- [27] Kang G D, Yu H J, Liu Z N, et al. Surface modification of a commercial thin film composite polyamide reverse osmosis membrane by carbodiimide-induced grafting with poly(ethylene glycol) derivatives [J]. *Desalination*, 2011, 275: 252–259.
- [28] Alberto Tiraferri, Chad D Vecitis, Menachem Elimelech. Covalent binding of single-walled carbon nanotubes to polyamide membranes for antimicrobial surface properties [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2011, 3(8): 2869–2877.
- [29] Belfer S, Fainshtain R, Purinson Y, et al. Modification of NF membrane properties by in situ redox initiated graft polymerization with hydrophilic monomers [J]. *Journal of Membrane Science*, 2004, 239: 55–64.
- [30] Gilron J, Belfer S, Nyström M. Effects of surface modification on antifouling and performance properties of reverse osmosis membranes [J]. *Desalination*, 2001, 140: 167–179.
- [31] Freger V, Gilron J, Belfer S. TFC polyamide membranes modified by grafting of hydrophilic polymers: An FT-IR/AFM/TEM study [J]. *Journal of Membrane Science*, 2002, 209: 283–292.
- [32] Jeong B H, Hoek E M V, Yan Y S, et al. Interfacial polymerization of thin film nanocomposites: A new concept for reverse osmosis membranes [J]. *Journal of Membrane Science*, 2007, 294: 1–7.
- [33] Rana D, Kim Y, Matsuura T, et al. Development of antifouling thin-film-composite membranes for seawater desalination [J]. *Journal of Membrane Science*, 2011, 367: 110–118.
- [34] Sung Ho Kim, Seung-Yeop Kwak, Byeong-Hyeok Sohn, et al. Design of TiO₂ nanoparticle self-assembled aromatic polyamide thin-film-composite (TFC) membrane as an approach to solve biofouling problem [J]. *Journal of Membrane Science*, 2003, 211: 157–165.

Progress of anti-fouling reverse osmosis/nanofiltration membrane

Qin Jiayu¹, Zhang Lin¹, Hou Li'an^{1,2}

(1. Department of Chemical and Biological Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China;

2. Institute for Logistic Science and Technology of the Second Artillery, Beijing 100011, China)

[Abstract] Anti-fouling membrane is an important research subject of reverse osmosis (RO) and the key to RO membrane application. In this paper, classification and influence factors of RO membrane-fouling are reviewed. Attention is focused on methods to improve anti-fouling property of RO membrane, including design of key monomer, physical surface modification, chemical surface modification and blending modification. Prospect of anti-fouling RO membrane is made as well.

[Key words] reverse osmosis membrane; anti-fouling; influence factor; membrane materials; modification method