



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 108310976 B

(45) 授权公告日 2020.10.30

| | |
|--|------------------------------|
| (21) 申请号 201810359966.2 | <i>B01D 69/12</i> (2006.01) |
| (22) 申请日 2018.04.20 | <i>B01D 71/56</i> (2006.01) |
| (65) 同一申请的已公布的文献号 申请公布号 CN 108310976 A | <i>B01D 71/68</i> (2006.01) |
| | <i>C02F 1/44</i> (2006.01) |
| (43) 申请公布日 2018.07.24 | <i>C02F 103/08</i> (2006.01) |
| (73) 专利权人 时代沃顿科技有限公司 地址 550000 贵州省贵阳市贵阳国家高新技术 产业开发区黎阳大道1518号 | (56) 对比文件 |
| (72) 发明人 刘仕忠 许国杨 梁松苗 方俊 | CN 102989331 A, 2013.03.27 |
| (74) 专利代理机构 贵州派腾知识产权代理有限公司 52114 代理人 谷庆红 | CN 106215722 A, 2016.12.14 |
| (51) Int. Cl. | CN 106890570 A, 2017.06.27 |
| <i>B01D 61/02</i> (2006.01) | CN 107174984 A, 2017.09.19 |
| <i>B01D 67/00</i> (2006.01) | CN 102974228 A, 2013.03.20 |
| | CN 105131349 A, 2015.12.09 |
| | US 2015258506 A1, 2015.09.17 |
| | 审查员 李文娟 |

权利要求书1页 说明书5页

(54) 发明名称
一种高通量纳米复合海水淡化膜的制备方法

(57) 摘要
本发明涉及海水淡化技术领域,具体为一种高通量纳米复合海水淡化膜的制备方法;经TEPA改性之后的氧化纳米石墨烯和TEPA作为反应物被添加到溶液中参与界面聚合反应形成聚酰胺功能层;水相溶液中添加的乙醇增加了间苯二胺在聚酰胺层的扩散,使膜的厚度增加,不易脱落,增加了复合膜的机械稳定性以及脱盐率,然而水通量会随膜厚度增加而减少,此时被添加的TEPA,由于其链状结构,使得膜较疏松,解决水通量提高的同时脱盐率下降问题。

1. 一种高通量纳米复合海水淡化膜的制备方法,具体包括以下步骤,(1)氧化纳米石墨烯的改性;(2)铸膜液的配制;(3)基膜的制备;(4)将步骤(3)所得膜分别浸泡于水相溶液、有机相溶液,得到具有聚酰胺功能层的膜;其特征在于在步骤(2)中,将改性氧化纳米石墨烯作为反应物添加到铸膜液,在步骤(4)将改性氧化纳米石墨烯和TEPA作为反应物添加到水相溶液中,将改性氧化纳米石墨烯作为反应物添加有机相溶液中,最后经热处理、氧化处理、洗涤得到复合膜;

所述的纳米氧化石墨烯的改性方法为将纳米氧化石墨烯与TEPA按照质量比(2-5):1加入含有醇的反应器中,将温度调至70-80°C,经超声分散后反应10-24h;过滤、干燥、研磨得到;

所述铸膜液由高分子聚合物、甲基纤维素、改性纳米氧化石墨烯、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)混合,置于110°C-130°C加热搅拌6-10h,真空静置2-5h而成;

所述水相溶液由3.5~4.5wt%间苯二胺、0.1~1wt%TEPA、0.1~1wt%改性纳米氧化石墨烯、1~5 wt %乙醇、0.01~0.05 wt %氢氧化钠,溶于水中而成;

所述有机相溶液由0.1~0.2wt%均苯三甲酰氯、0.1~1wt%改性纳米氧化石墨烯混合,溶于有机溶剂中而成。

2. 如权利要求1所述的高通量纳米复合海水淡化膜的制备方法,其特征在于,所形成铸膜液高分子聚合物质量分数为16-20wt%,高分子聚合物包含聚砜、聚醚砜的一种或者二种。

3. 如权利要求1所述的高通量纳米复合海水淡化膜的制备方法,其特征在于,将所得基膜依次浸泡于水相溶液、有机相溶液,浸泡时间均为0.5-2min。

一种高通量纳米复合海水淡化膜的制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于海水淡化膜技术领域,具体是指一种高通量纳米复合海水淡化膜的制备方法。

背景技术

[0002] 地球水资源中,海水占了97%。淡水资源仅占3%。淡水资源的缺乏已经成为人类面对的严峻问题。将海水淡化解决淡水资源的短缺问题越来越受到广大学者的重视。目前海水淡化的方法包含膜分离法、蒸馏、结晶、溶剂萃取等方法。

[0003] 而膜分离法,即常常指代的反渗透法,也是目前海水淡化处理运用最广泛的方式。根据现有技术对膜的渗透率,水通量,抗压性,脱盐率,机械稳定性进行改进时,会出现在提高水通量的同时,脱盐率会下降,或者提高膜的抗压性时,稳定性会下降此类问题。

[0004] 申请号CN201580013219公开了涉及包含氧化石墨烯涂层的复合膜、包含多孔聚合物支撑体及其制备方法,具体为将氧化石墨烯分散体涂覆在多孔支撑体上,用胺溶液处理涂覆在多孔支撑体上的氧化石墨烯,以形成具有在氧化石墨烯的羧基和胺基之间形成的酰胺键的氧化石墨烯涂层。多孔支撑体上酰胺键作用显著地减少氧化石墨烯涂层的脱层,改善复合膜的稳定性和耐久性,增加了复合膜的渗性。但仍然未能形成水通量、脱盐率、抗压性、稳定性间的平衡关系的膜。

发明内容

[0005] 本发明为解决上述技术问题,提供了一种高通量纳米复合海水淡化膜的制备方法;

[0006] 具体是通过以下技术方案来实现的:

[0007] 本发明涉及海水淡化技术领域,具体为一种高通量纳米复合海水淡化膜的制备方法,包括以下步骤,(1)氧化纳米石墨烯的改性;(2)铸膜液的配制;(3)基膜的制备;(4)将步骤(3)所得膜分别浸泡于水相溶液、有机相溶液;经改性之后的氧化纳米石墨烯和TEPA作为反应物被添加到溶液中参与界面聚合反应形成聚酰胺功能层,水相溶液中添加的乙醇增加了间苯二胺在聚酰胺层的扩散,使膜的厚度增加,不易脱落,增加了复合膜的机械稳定性以及脱盐率,然而水通量会随膜厚度增加而减少,本发明在步骤(4)水相溶液、有机相溶液添加的TEPA(四亚乙基五胺),由于其链状结构,使得膜较疏松,大大增加了膜的水通量,解决了水通量提高的同时脱盐率下降问题。

[0008] 进一步地,其纳米氧化石墨烯的改性方法为将纳米氧化石墨烯与TEPA按照质量比(2-5):1加入含有醇的反应器中,将温度调至70-80℃,经超声分散后反应10-24h;过滤、干燥、研磨得到。

[0009] 进一步地,所述铸膜液由高分子聚合物、甲基纤维素、改性纳米氧化石墨烯、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)混合,置于110℃-130℃加热搅拌6-10h,真空静置2-5h而成。

[0010] 进一步地,所形成高分子聚合物质量分数为16-20wt%,包含聚砜、聚醚砜的一种

或者二种。

[0011] 进一步地,所述水相溶液由3.5~4.5wt%间苯二胺、0.1~1wt%TEPA、0~1wt%改性纳米氧化石墨烯、1~5wt%乙醇、0.01~0.05wt%氢氧化钠,溶于水反应,由于乙醇与间苯二胺之间的相溶性,增加了间苯二胺在聚酰胺层中的扩散。

[0012] 进一步地,所述有机相溶液由0.1~0.2wt%均苯三甲酰氯、0~1wt%改性纳米氧化石墨烯混合,溶于有机溶剂中而成,改性氧化纳米石墨烯,能够参与均苯三甲酰氯的界面聚合反应形成酰胺,与膜的结合更稳定,增加了膜的稳定性。

[0013] 进一步地,将所得基膜依次浸泡于水相溶液、有机相溶液,浸泡时间均为0.5-2min。

[0014] 综上所述,本发明的有益效果在于:本发明提供了一种高通量纳米复合海水淡化膜的制备方法,经过改性后的纳米氧化石墨烯,具有更好的分散性,加速反应速率,能够更均匀地分散在膜的高分子聚合物基膜和聚酰胺脱盐层中,反应更加充分;由于间苯二胺与乙醇的相溶性,在水相中加入的少量乙醇之后,能够加速间苯二胺在有机相中的扩散,使形成的聚酰胺脱盐层更厚;TEPA参与界面聚合,由于其链状结构,使得膜较疏松;在脱盐率变化不大的情况下极大地提高了膜的水通量。

[0015] 并且,改性后的纳米氧化石墨烯能够参与到与均苯三甲酰氯的界面聚合反应中,与膜的结合更稳定;较厚的聚酰胺脱盐层加上纳米氧化石墨烯特有的无机性能,提高了机械稳定性,同时使膜抗压性提高到8.3MPa。

[0016] 本发明方法具有工艺简单,操作易行和工业实用广泛的特点。

具体实施方式

[0017] 下面对本发明的具体实施方式作进一步详细的说明,但本发明并不局限于这些实施方式,任何在本实施例基本精神上的改进或代替,仍属于本发明权利要求所要求保护的

[0018] 实施例1

[0019] (1) 在冰水浴中将反应瓶装配好,加入720ml浓硫酸之后,再将6g纳米石墨粉加入反应瓶,最后将36g高锰酸钾缓慢加入,控制反应温度不超过20℃,搅拌一段时间后,将温度升至60℃,持续搅拌12h,待反应物冷却至室温后,依次加入2L去离子水、20mL30%过氧化氢,搅拌,然后用10%的稀盐酸清洗3次滤饼抽滤,离心,经去离子水反复冲洗至上清液为中性,离心,取最后离心产物于60℃真空中干燥48h之后得到纳米氧化石墨烯;

[0020] (2) 将质量比3:1的纳米氧化石墨烯与TEPA加入含甲醇的反应瓶中,超声分散后,在85℃条件下反应12h,过滤、干燥、研磨后保存于干燥器中;

[0021] (3) 配制聚合物溶液:分别称取36g聚砜、16g甲基纤维素、0.4g改性纳米氧化石墨烯混合溶解于147.6g DMF中,经150℃下高速搅拌6h后,移入真空,静置脱泡,得到聚合物溶液;

[0022] (4) 基膜制备:水浴温度升至80℃之后,将步骤(3)的聚合物溶液在无纺布上经液-固相转化反应0.5min,之后将水浴温度降至18℃,充分反应之后,完成高分子聚合物基膜的制备,保存于去离子水中去中,膜厚度在5.5mil左右;

[0023] (5) 分别称取35g间苯二胺、1gTEPA、1g改性纳米氧化石墨烯、10g乙醇、0.2g氢氧化

钠,混合于952.8g去离子水中溶解完全得到胺类水相溶液;将步骤(4)中制备的基膜在胺类水相溶液中浸泡1min,沥干膜面水珠;

[0024] (6) 将1.2g均苯三甲酰氯溶解于998.8g正己烷中,搅拌得到混合液;并将步骤(5)中制得基膜浸泡于所得混合液中1min,充分反应后得复合膜;

[0025] (7) 将步骤(6)所得复合膜经温度为80℃的热水,0.5%的亚硝酸分别处理2min,1min之后,再将其浸泡于25℃、18wt%的甘油中15min,最后用60℃热空气烘干,制得高通量纳米复合海水淡化膜;

[0026] 实施例2

[0027] (1) 步骤(1)(2)同实施例1;

[0028] (3) 配制聚合物溶液:分别称取36g聚砜、16g甲基纤维素、0.8g改性纳米氧化石墨烯混合溶解于147.2g DMF中,经150℃下高速搅拌6h后,移入真空,静置脱泡,得到聚合物溶液;

[0029] (4) 基膜制备:水浴温度升至80℃之后,将步骤(3)的聚合物溶液在无纺织物上经液-固相转化反应0.5min,之后将水浴温度降至18℃,充分反应之后,完成高分子聚合物基膜的制备,再将基膜浸泡保存于去离子水中,膜厚度在5.5mil左右;

[0030] (5) 分别称取35g间苯二胺、1gTEPA、1g改性纳米氧化石墨烯、10g乙醇、0.2g氢氧化钠混合后,放入952.8g去离子水中溶解完全到胺类水相溶液;将步骤(4)中制备的基膜在胺类水相溶液中浸泡1min,沥干膜面水珠;

[0031] (6) 将1.2g均苯三甲酰氯溶解于998.8g乙基环己烷中,搅拌得到混合液;将经步骤(5)处理的基膜浸泡于混合液中1min,得复合膜;

[0032] (7) 将步骤(6)所得复合膜经温度为80℃的热水,0.5%的亚硝酸分别处理2min,1min之后,再将其浸泡于25℃、18wt%的甘油中15min,最后用60℃热空气烘干,制得高通量纳米复合海水淡化膜;

[0033] 实施例3

[0034] (1) 步骤(1)(2)同实施例1;

[0035] (3) 配制聚合物溶液:分别称取36g聚砜、16g甲基纤维素、0.4g改性纳米氧化石墨烯混合之后溶解于147.6g DMF,经150℃下高速搅拌6h后,移入真空,静置脱泡,得到聚合物溶液;

[0036] (4) 基膜制备:水浴温度升至80℃之后,将步骤(3)的聚合物溶液在无纺织物上经液-固相转化反应0.5min,之后将水浴温度降至18℃,充分反应之后,完成高分子聚合物基膜的制备,再将基膜浸泡保存于去离子水中,膜厚度在5.5mil左右;

[0037] (5) 分别称取35g间苯二胺、1gTEPA、10g乙醇、0.2g氢氧化钠混合之后放入953.8g去离子水中溶解完全到胺类水相溶液;将步骤(4)中制备的基膜在胺类水相溶液中浸泡1min,沥干膜面水珠;

[0038] (6) 将1.2g均苯三甲酰氯、1g改性纳米氧化石墨烯溶解于997.8g乙基环己烷中,搅拌得到混合液;将经步骤(5)处理的基膜浸泡于混合液中1min,后得复合膜;

[0039] (7) 将步骤(6)所得复合膜经温度为80℃的热水,0.5%的亚硝酸分别处理2min,1min之后,再将其浸泡于25℃、18wt%的甘油中15min,最后用60℃热空气烘干,制得高通量纳米复合海水淡化膜;

[0040] 实施例4

[0041] (1) 步骤(1)-(4)同实施例1;

[0042] (5) 分别称取35g间苯二胺、2gTEPA、1g改性纳米氧化石墨烯、10g乙醇、0.2g氢氧化钠混合之后放入951.8g去离子水中溶解完全到胺类水相溶液;将步骤(4)中制备的基膜在胺类水相溶液中浸泡1min,沥干膜面水珠;

[0043] (6) 将1.2g均苯三甲酰氯溶解于998.8g乙基环己烷中,搅拌溶解得到混合液,将步骤(5)中浸泡了水相溶液的基膜浸泡于混合液中1min,得复合膜;

[0044] (7) 将步骤(6)所得复合膜经温度为80℃的热水,0.5%的亚硝酸分别处理2min,1min之后,再将其浸泡于25℃、18wt%的甘油中15min,最后用60℃热空气烘干,制得高通量纳米复合海水淡化膜;

[0045] 实施例5

[0046] (1) 步骤(1)(2)同实施例1;

[0047] (3) 配制聚合物溶液:分别称取36g聚砜、12g甲基纤维素、0.4g改性纳米氧化石墨烯混合之后溶解于151.6gDMF中,经150℃下高速搅拌6h后,移入真空,静置脱泡,得到聚合物溶液;

[0048] (4) 基膜制备:水浴温度升至80℃之后,将步骤(3)的聚合物溶液在无纺织物上经液-固相转化反应0.5min,之后将水浴温度降至18℃,完成高分子聚合物基膜的制备,再将基膜浸泡保存于去离子水中,膜厚度在5.5mil左右;

[0049] (5) 分别称取35g间苯二胺、1gTEPA、1g改性纳米氧化石墨烯、10g乙醇、0.2g氢氧化钠混合之后溶解于952.8g去离子水中得到胺类水相溶液;将步骤(4)中制备的基膜在胺类水相溶液中浸泡1min,沥干膜面水珠;

[0050] (6) 将1.2g均苯三甲酰氯、1g改性纳米氧化石墨烯溶解于998.8g乙基环己烷中,搅拌溶解得到混合液;将步骤(5)中浸泡了水相溶液的基膜浸泡于混合液中1min,得复合膜;

[0051] (7) 将步骤(6)所得复合膜经温度为80℃的热水,0.5%的亚硝酸分别处理2min,1min之后,再将其浸泡于25℃、18wt%的甘油中15min,最后用60℃热空气烘干,制得高通量纳米复合海水淡化膜;

[0052] 实施例6

[0053] (1) 步骤(1)~(4)同实施例1;

[0054] (5) 分别称取35g间苯二胺、1gTEPA、1g改性纳米氧化石墨烯、20g乙醇、0.2g氢氧化钠混合之后溶解于942.8g去离子水中得到胺类水相溶液;将步骤(5)中制备的基膜在胺类水相溶液中浸泡1min,沥干膜面水珠;

[0055] (6) 步骤(6)~(7)同实施例1;

[0056] 试验例1

[0057] 取实施例1~实施例6制备的高通量纳米复合海水淡化膜,在膜片检测台上进行脱盐测试,测得膜片运行30min后的水通量和脱盐率,结果如表1所示(测试条件:操作压力为800psi、NaCl原水溶液浓度为32g/L、溶液温度为25℃、PH值为6.5-7.5);

[0058] 表1:

| | 实施例 | 水通量 (GFD) | 脱盐率 (%) |
|--------|--------|-----------|---------|
| [0059] | 实施例1 | 29.56 | 99.72 |
| | 实施例2 | 29.18 | 99.83 |
| | 实施例3 | 30.13 | 99.66 |
| | 实施例4 | 29.87 | 99.61 |
| | 实施例5 | 31.21 | 99.59 |
| | [0060] | 实施例6 | 30.39 |