



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112604507 A

(43) 申请公布日 2021.04.06

(21) 申请号 202011438374.3

(22) 申请日 2020.12.07

(71) 申请人 四川华造宏材科技有限公司  
地址 610041 四川省成都市武侯区科华街  
10号201

(72) 发明人 盖景刚 陈立业 姜梦影 邹倩  
韦南君 刘洋

(74) 专利代理机构 成都虹桥专利事务所(普通  
合伙) 51124  
代理人 张小丽

(51) Int. Cl.

B01D 67/00 (2006.01)

B01D 69/02 (2006.01)

G02F 1/44 (2006.01)

C02F 101/30 (2006.01)

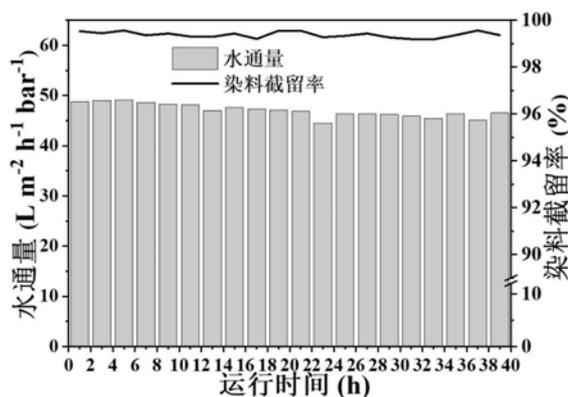
权利要求书1页 说明书5页 附图2页

(54) 发明名称

高通量染料分离纳滤膜的制备方法

(57) 摘要

本发明属于膜分离技术领域,具体涉及高通量染料分离纳滤膜的制备方法。本发明所要解决的技术问题是提供一种同时具有高水通量、高染料截留率的染料分离纳滤膜的制备方法。高通量染料分离纳滤膜的制备方法包括如下步骤:a、将无机纳米粒子和聚合物分散于水中,加入碳化二亚胺和琥珀酰亚胺,反应得聚合物修饰无机纳米粒子溶液;b、将所得聚合物修饰无机纳米粒子溶液倾倒在微滤膜表面,抽滤得到基膜;c、将所得基膜浸入油相溶液中反应,反应完成后进行热处理,得到高通量染料分离纳滤膜。本发明方法制备得到的纳滤膜具有高水通量和高染料截留率的特性,纳滤膜的水通量可达 $66\text{Lm}^{-2}\text{h}^{-1}\text{bar}^{-1}$ ,染料截留率可达99.90%。



1. 高通量染料分离纳滤膜的制备方法,其特征在于:包括如下步骤:

a、将无机纳米粒子和聚合物分散于水中,加入碳化二亚胺和琥珀酰亚胺,反应得聚合物修饰无机纳米粒子溶液;

b、将所得聚合物修饰无机纳米粒子溶液倾倒在微滤膜表面,抽滤得到基膜;

c、将所得基膜浸入油相溶液中反应,反应完成后进行热处理,得高通量染料分离纳滤膜。

2. 根据权利要求1所述的高通量染料分离纳滤膜的制备方法,其特征在于:步骤a中,所述无机纳米粒子为碳纳米管、石墨烯、纳米氧化石墨烯、纳米二氧化硅、纳米二氧化钛、纳米蒙脱土或纳米MXenes中的至少一种。

3. 根据权利要求1或2所述的高通量染料分离纳滤膜的制备方法,其特征在于:步骤a中,所述聚合物为聚乙烯亚胺、聚丙烯酰胺、聚丙烯酸、聚乙烯醇或聚酰胺-胺中的至少一种。

4. 根据权利要求1~3任一项所述的高通量染料分离纳滤膜的制备方法,其特征在于:步骤a中,所述碳化二亚胺为二环己基碳二亚胺、N,N'-二异丙基碳二亚胺或1-(3-二甲氨基丙基)-3-乙基碳二亚胺盐酸盐中的至少一种。

5. 根据权利要求1~4任一项所述的高通量染料分离纳滤膜的制备方法,其特征在于:步骤a中,所述琥珀酰亚胺为丁二酰亚胺、N-乙基琥珀酰亚胺、N-羟基琥珀酰亚胺或N-氨基琥珀酰亚胺中的至少一种。

6. 根据权利要求1~5任一项所述的高通量染料分离纳滤膜的制备方法,其特征在于:步骤a中,所述无机纳米粒子占水相的质量分数为0.01~5wt%;所述聚合物占水相的质量分数为0.01~5wt%。

7. 根据权利要求1~6任一项所述的高通量染料分离纳滤膜的制备方法,其特征在于:步骤a中,碳化二亚胺占水相的质量分数为0.001~1wt%;琥珀酰亚胺占水相的质量分数为0.0015~1.5wt%。

8. 根据权利要求1~7任一项所述的高通量染料分离纳滤膜的制备方法,其特征在于:步骤a中,所述反应是避光条件下,反应物于10~50℃反应3~24h。

9. 根据权利要求1~8任一项所述的高通量染料分离纳滤膜的制备方法,其特征在于:步骤b中,所述微滤膜为聚四氟乙烯、聚偏氟乙烯、聚丙烯腈、聚酰胺、聚丙烯、聚砜或聚醚砜;微滤膜的孔径为0.05~3μm。

10. 根据权利要求1~9任一项所述的高通量染料分离纳滤膜的制备方法,其特征在于:步骤c中,满足以下至少一项:

所述油相溶液是由油相单体溶于有机溶剂中搅拌得到;

所述油相单体为1,3,5-苯三甲酰氯、1,3-苯二酰氯、桥联双环三环四酰氯或联苯六甲酰氯中的至少一种;

所述有机溶剂为正己烷、庚烷、环己烷或Isopar-G中的至少一种;

油相单体占有有机溶剂的质量分数为0.001~1wt%;

所述反应的时间为5s~20min;

所述热处理的温度为50~120℃;时间为1~30min。

## 高通量染料分离纳滤膜的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于膜分离技术领域,具体涉及高通量染料分离纳滤膜的制备方法。

### 背景技术

[0002] 纺织印染行业是我国国民经济支柱产业之一。但是,纺织印染行业在生产过程中会产生大量废水,其废水难降解,毒性大,是目前工业废水处理中的难点之一。现有的废水处理方法主要包括物理处理法,如沉淀与膜分离;化学处理法,如化学氧化法;生物处理法,如厌氧分解法。在这些方法中,膜分离技术因其低能耗,出水质量高和无二次污染等特点,被认为是目前最有前景的废水处理方法。纳滤膜是膜分离过程中的核心组件。现有纳滤膜的水通量不高,从而导致废水处理效率低,是目前阻碍膜分离技术发展的主要问题之一。

[0003] 专利文献CN110449048A公开了一种纳滤膜,该纳滤膜是由基膜、中间层、选择分离层依次复合而成;所述的基膜是通过静电纺丝法制备得到的,所述的中间层中加入有聚乙烯亚胺。该纳滤膜主要应用于纺织废水处理,膜片水通量约 $30\text{L m}^{-2}\text{h}^{-1}\text{bar}^{-1}$ ,染料截留率为98.5%。

[0004] 专利文献CN110917910A公开了一种用于有机染料纳滤的刚性MOF复合膜制备方法,该方法包括如下步骤:(1)对有机聚合物基膜进行预处理,使其表面带有功能性基团 $\text{-COO}^-$ ;(2)将氢氧化钠、乙酸和金属盐溶解在水中,在超声搅拌的作用下,制得金属离子先驱溶液;所得预处理后的基膜置于所述金属离子先驱溶液中,在 $25\pm 2^\circ\text{C}$ 下反应4~6h;加入等体积的交联剂溶液,继续反应10~50min,结束后洗涤得到复合膜;(3)将氢氧化钠和方酸溶解在水中,在超声搅拌的作用下,制得有机配体先驱溶液;将所得复合膜置于其中在 $25\pm 2^\circ\text{C}$ 下反应30~120min;取出后洗涤,干燥得到刚性MOF复合膜。虽然,该膜片染料截留率可达99%以上,但是,其水通量仅为 $15.256\text{L m}^{-2}\text{h}^{-1}\text{bar}^{-1}$ 。

[0005] 虽然上述两个专利文献中公开的纳滤膜染料的截留率都可以达到良好的效果,但是,为了进一步提高废水的处理效率,膜片的水通量仍需进一步提高。

### 发明内容

[0006] 本发明所要解决的技术问题是提供一种同时具有水通量高、染料截留率高的染料分离纳滤膜的制备方法。

[0007] 本发明为解决上述技术问题采用的技术方案是提供了高通量染料分离纳滤膜的制备方法。该方法包括如下步骤:

[0008] a、将无机纳米粒子和聚合物分散于水中,加入碳化二亚胺和琥珀酰亚胺,反应得聚合物修饰无机纳米粒子溶液;

[0009] b、将所得聚合物修饰无机纳米粒子溶液倾倒在微滤膜表面,抽滤得到基膜;

[0010] c、将所得基膜浸入油相溶液中反应,反应完成后进行热处理,得高通量染料分离纳滤膜。

[0011] 其中,上述高通量染料分离纳滤膜的制备方法中,步骤a中,所述无机纳米粒子为

碳纳米管、石墨烯、纳米氧化石墨烯、纳米二氧化硅、纳米二氧化钛、纳米蒙脱土、纳米MXenes中的至少一种。

[0012] 进一步地,步骤a中,所述聚合物为聚乙烯亚胺、聚丙烯酰胺、聚丙烯酸、聚乙烯醇或聚酰胺-胺中的至少一种。

[0013] 进一步地,步骤a中,所述碳化二亚胺为二环己基碳二亚胺、N,N'-二异丙基碳二亚胺或1-(3-二甲氨基丙基)-3-乙基碳二亚胺盐酸盐中的至少一种。

[0014] 进一步地,步骤a中,所述琥珀酰亚胺为丁二酰亚胺、N-乙基琥珀酰亚胺、N-羟基琥珀酰亚胺或N-氨基琥珀酰亚胺中的至少一种。

[0015] 进一步地,步骤a中,所述无机纳米粒子占水相的质量分数为0.01~5wt%;所述聚合物占水相的质量分数为0.01~5wt%。

[0016] 进一步地,步骤a中,所述碳化二亚胺占水相的质量分数为0.001~1wt%;琥珀酰亚胺占水相的质量分数为0.0015~1.5wt%。

[0017] 进一步地,步骤a中,所述反应是避光条件下,反应物于10~50℃反应3~24h。

[0018] 其中,上述高通量染料分离纳滤膜的制备方法中,步骤b中,所述微滤膜为聚四氟乙烯、聚偏氟乙烯、聚丙烯腈、聚酰胺、聚丙烯、聚砜或聚醚砜;微滤膜的孔径为0.05~3μm。

[0019] 其中,上述高通量染料分离纳滤膜的制备方法中,步骤c中,满足以下至少一项:

[0020] 所述油相溶液是由油相单体溶于有机溶剂中搅拌得到。

[0021] 所述油相单体为1,3,5-苯三甲酰氯、1,3-苯二酰氯、桥联双环三环四酰氯或联苯六甲酰氯中的至少一种。

[0022] 所述有机溶剂为正己烷、庚烷、环己烷或Isopar-G中的至少一种。

[0023] 油相单体占有有机溶剂的质量分数为0.001~1wt%。

[0024] 所述反应的时间为5s~20min。

[0025] 所述热处理的温度为50~120℃;时间为1~30min。

[0026] 本发明的有益效果是:

[0027] 本发明以无机纳米粒子作为纳滤膜的填料,大大提高了纳滤膜的水通量;以聚合物与无机纳米粒子组成纳滤膜的功能层,提高纳滤膜的染料截留率。实验证明,本发明方法制备得到的纳滤膜的水通量高达 $66\text{Lm}^{-2}\text{h}^{-1}\text{bar}^{-1}$ ,染料截留率高达99.90%。采用本发明方法制备得到的纳滤膜具有优异的稳定性能,实验证明,本发明纳滤膜在经过40小时的染料分离测试后,通量变化非常小;耐酸碱性好,在酸性(pH=2)和碱性条件(pH=12)下,纳滤膜的分离性能几乎不变。

## 附图说明

[0028] 图1为本发明实施例1~6所得纳滤膜的表面SEM图:实施例1(a);实施例2(b);实施例3(c);实施例4(d);实施例5(e);实施例6(f)。

[0029] 图2为实施例1所得纳滤膜对不同染料溶液进行分离后所得的浓缩液和过滤液。

[0030] 图3为实施例1所得纳滤膜40h对染料的分离性能图。

## 具体实施方式

[0031] 现有对纳滤膜技术的研究主要基于溶解扩散理论,在过滤过程中纳滤膜容易出现

trade-off现象。只有在膜厚度较大的情况下,纳滤膜才能有较高的染料截留率。但是,如果纳滤膜的厚度增加,会导致水分子通过膜片的时间变长,从而降低了纳滤膜的水通量。反之,如果纳滤膜的厚度变小,其水通量会升高,但染料截留率会下降。发明人为了同时提高纳滤膜的水通量和染料截留率,通过一系列的试验研究,采用本发明方法制备得到兼具高水通量和高染料截留率等优点的纳滤膜。

[0032] 具体的,本发明提供了高通量染料分离纳滤膜的制备方法。该方法包括如下步骤:

[0033] a、将无机纳米粒子和聚合物分散于水中,加入碳化二亚胺和琥珀酰亚胺,反应得聚合物修饰无机纳米粒子溶液;

[0034] b、将所得聚合物修饰无机纳米粒子溶液倾倒在微滤膜表面,抽滤得到基膜;

[0035] c、将所得基膜浸入油相溶液中反应,常温下反应完成后进行热处理,得高通量染料分离纳滤膜。

[0036] 本发明步骤a中,无机纳米粒子选自碳纳米管、石墨烯、纳米氧化石墨烯、纳米二氧化硅、纳米二氧化钛、纳米蒙脱土、纳米MXenes中的至少一种。无机纳米粒子作为纳滤膜的填料,无机纳米粒子堆叠会产生极微小的空隙,使得水分子可以在纳滤膜中快速通过,提高了纳滤膜的水通量。以聚合物与无机纳米粒子组成纳滤膜的功能层,聚合物选自聚乙烯亚胺、聚丙烯酰胺、聚丙烯酸、聚乙烯醇或聚酰胺-胺中的至少一种,能够提高纳滤膜的染料截留率。

[0037] 发明人在研究过程中发现,无机纳米粒子加入量过高,会导致纳滤膜的染料截留率下降;加入量过低,会使纳滤膜的水通量下降。聚合物在纳滤膜中主要起提高染料截留率的作用,聚合物的加入量过高会使纳滤膜的水通量下降;聚合物的加入量过低,会使纳滤膜的染料截留率下降。为了使纳滤膜同时具有水通量高、截留率高的优点,发明人经过大量试验研究,将无机纳米粒子占水相的质量分数控制为0.01~5wt%;聚合物占水相的质量分数控制为0.01~5wt%。

[0038] 本发明步骤a中,碳化二亚胺和琥珀酰亚胺起偶联作用,二者可以协同偶联聚合物及无机纳米粒子。进一步地,加入碳化二亚胺在反应中可以在无机纳米粒子表面生成活性基团,加入琥珀酰亚胺使生成的活性基团具有稳定性。为了提高无机纳米粒子和聚合物偶联作用的稳定性,避免生成的纳滤膜存在缺陷,本发明控制碳化二亚胺占水相的质量分数为0.001~1wt%;琥珀酰亚胺占水相的质量分数为0.0015~1.5wt%。

[0039] 下面将通过具体的实施例对本发明作进一步地详细阐述。

[0040] 实施例1

[0041] 将0.01g碳纳米管及0.015g聚乙烯亚胺加入到100mL水中,加入0.001g的二环己基碳二亚胺和0.0015g丁二酰亚胺,充分搅拌进行反应,反应温度为40℃,避光反应4h,制得聚合物修饰无机纳米粒子溶液。将制得的聚合物修饰无机纳米粒子溶液抽滤到孔径为0.05μm的聚丙烯腈微滤膜表面从而制备基膜。取0.001g1,3,5-苯三甲酰氯溶解入100g正己烷中,待溶解完毕后倾倒在基膜表面进行反应,反应时间为5s,反应完成后将制备好的纳滤膜在50℃环境下热处理1min。

[0042] 实施例2

[0043] 将0.1g石墨烯及0.1g聚丙烯酰胺加入到100mL水中,加入0.01g的N,N'-二异丙基碳二亚胺和0.015gN-乙基琥珀酰亚胺,充分搅拌进行反应,反应温度为50℃,避光反应12h,

制得聚合物修饰无机纳米粒子溶液。将制得的聚合物修饰无机纳米粒子溶液抽滤到孔径为0.1 $\mu\text{m}$ 的聚四氟乙烯微滤膜表面从而制备基膜。取0.01g桥联双环三环四酰氯溶解入100g环己烷中,待溶解完毕后倾倒在基膜表面进行反应,反应时间为30s,反应完成后将制备好的纳滤膜在80 $^{\circ}\text{C}$ 环境下热处理20min。

#### [0044] 实施例3

[0045] 将1g氧化石墨烯及1g聚丙烯酸加入到100mL水中,加入0.1g的1-(3-二甲氨基丙基)-3-乙基碳二亚胺盐酸盐和0.15gN-羟基琥珀酰亚胺,充分搅拌进行反应,反应温度为20 $^{\circ}\text{C}$ ,避光反应24h,制得聚合物修饰无机纳米粒子溶液。将制得的聚合物修饰无机纳米粒子溶液抽滤到孔径为0.2 $\mu\text{m}$ 的聚丙烯腈微滤膜表面从而制备基膜。取0.1g1,3-苯二酰氯溶解入100g庚烷中,待溶解完毕后倾倒在基膜表面进行反应,反应时间为1min,反应完成后将制备好的纳滤膜在120 $^{\circ}\text{C}$ 环境下热处理10min。

#### [0046] 实施例4

[0047] 将5g纳米二氧化硅及5g聚乙烯醇加入到100mL水中,加入1g的1-(3-二甲氨基丙基)-3-乙基碳二亚胺盐酸盐和1.5gN-氨基琥珀酰亚胺,充分搅拌进行反应,反应温度为10 $^{\circ}\text{C}$ ,避光反应24h,制得聚合物修饰无机纳米粒子溶液。将制得的聚合物修饰无机纳米粒子溶液抽滤到孔径为3 $\mu\text{m}$ 的聚丙烯微滤膜表面从而制备基膜。取1g联苯六甲酰氯溶解入100gIsopar-G中,待溶解完毕后倾倒在基膜表面进行反应,反应时间为20min,反应完成后将制备好的纳滤膜在50 $^{\circ}\text{C}$ 环境下热处理30min。

#### [0048] 实施例5

[0049] 将3g蒙脱土纳米颗粒及3g聚酰胺-胺加入到100mL水中,加入0.1g的1-(3-二甲氨基丙基)-3-乙基碳二亚胺盐酸盐和0.15gN-羟基琥珀酰亚胺,充分搅拌进行反应,反应温度为25 $^{\circ}\text{C}$ ,避光反应12h,制得聚合物修饰无机纳米粒子溶液。将制得的聚合物修饰无机纳米粒子溶液抽滤到孔径为0.3 $\mu\text{m}$ 的聚偏氟乙烯微滤膜表面从而制备基膜。取0.1g联苯六甲酰氯溶解入100gIsopar-G中,待溶解完毕后倾倒在基膜表面进行反应,反应时间为2min,反应完成后将制备好的纳滤膜在60 $^{\circ}\text{C}$ 环境下热处理30min。

#### [0050] 实施例6

[0051] 将2gMXenes纳米片及2g聚酰胺-胺加入到100mL水中,加入0.2g的二环己基碳二亚胺和0.25g丁二酰亚胺,充分搅拌进行反应,反应温度为35 $^{\circ}\text{C}$ ,避光反应16h,制得聚合物修饰无机纳米粒子溶液。将制得的聚合物修饰无机纳米粒子溶液抽滤到孔径为0.8 $\mu\text{m}$ 的聚偏氟乙烯微滤膜表面从而制备基膜。取0.1g桥联双环三环四酰氯溶解入100g正己烷中,待溶解完毕后倾倒在基膜表面进行反应,反应时间为5min,反应完成后将制备好的纳滤膜在80 $^{\circ}\text{C}$ 环境下热处理20min。

#### [0052] 验证例1

[0053] 将实施例1~6制备得到的纳滤膜按照GB/T 34242-2017中的第8.1节进行膜片性能测试,并根据第7.3.1节和第8.2节中的方法计算各实施例所得纳滤膜的水通量和染料截留率。

[0054] 将实施例1~6制备得到的纳滤膜的接触角按照GB/T 30447-2013测试得到;膜表面Zeta电位按照GB/T 37617-2019测试得到。实施例1~6制备得到的纳滤膜的表面性质和分离性能结果见表1。

[0055] 表1实施例1~6所得纳滤膜的表面性质及分离性能

纳滤膜	接触角(°)	膜表面 Zeta 电位 (mV)	水通量 ( $L m^{-2} h^{-1} bar^{-1}$ )	截留率 (%)
实施例 1	50.69	-19.59	45	99.78
实施例 2	74.35	-13.03	55	99.86
[0056] 实施例 3	60.32	-20.59	48	99.70
实施例 4	68.56	-14.56	57	99.68
实施例 5	56.59	-18.63	66	99.90
实施例 6	72.42	-14.80	62	99.85

[0057] 验证例2

[0058] 以实施例2和实施例4为例,按照GB/T 34242-2017中的第8.1节测试膜片的耐酸碱性能。在pH=2的条件下,经过10小时的测试结束后,纳滤膜的水通量分别为 $53 L m^{-2} h^{-1} bar^{-1}$  (实施例2)和 $58 L m^{-2} h^{-1} bar^{-1}$  (实施例4),染料截留率分别为99.91% (实施例2)和99.71% (实施例4)。在pH=12的条件下,经过10小时的测试结束后,纳滤膜的水通量分别为 $54 L m^{-2} h^{-1} bar^{-1}$  (实施例2)和 $57 L m^{-2} h^{-1} bar^{-1}$  (实施例4),染料截留率分别为99.89% (实施例2)和99.75% (实施例4)。试验结果证明,本发明方法制备得到的纳滤膜在经过长时间的酸碱条件下,分离性能几乎不变。

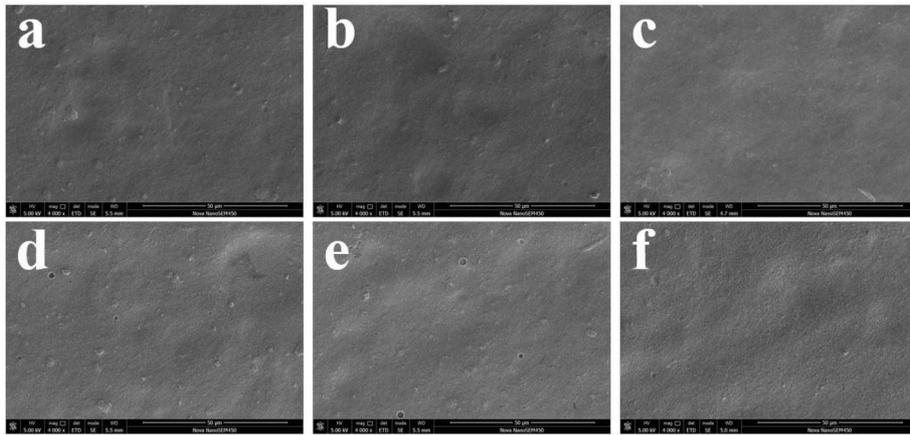


图1

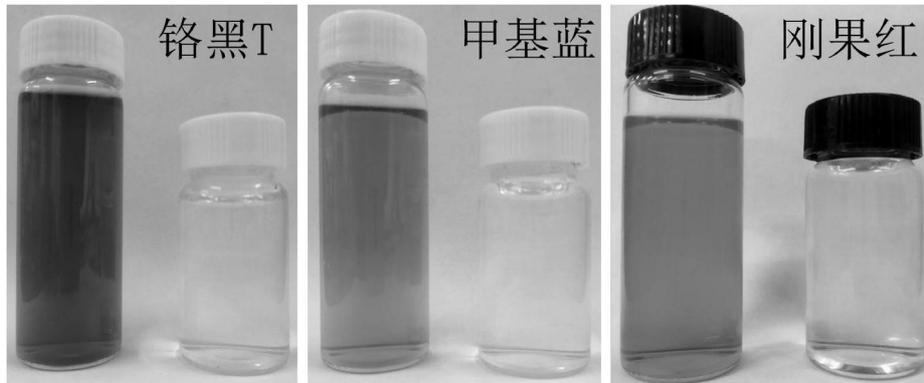


图2

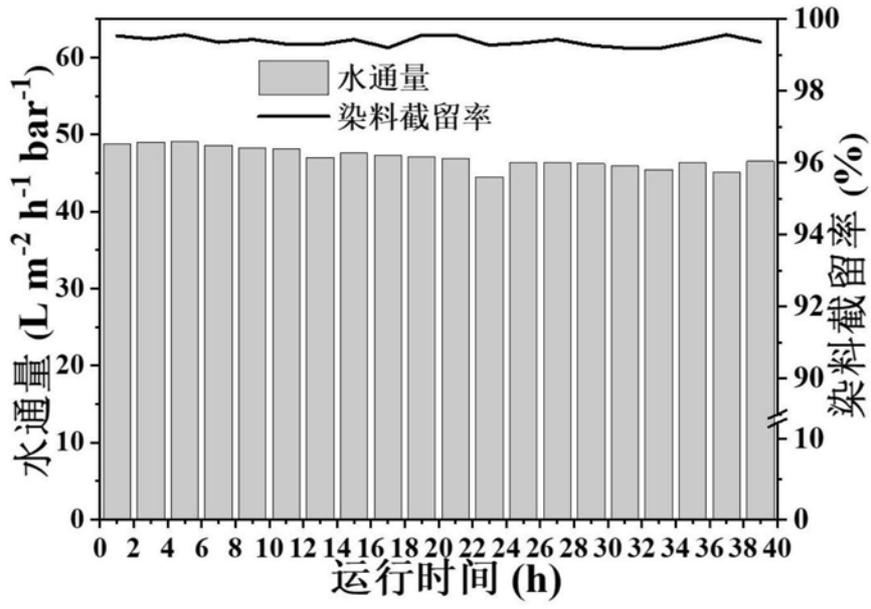


图3