



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 113499693 B

(45) 授权公告日 2023. 03. 21

(21) 申请号 202110894031.6

B01D 69/02 (2006.01)

(22) 申请日 2021.08.05

B01D 65/02 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

B01D 61/02 (2006.01)

申请公布号 CN 113499693 A

审查员 王如军

(43) 申请公布日 2021.10.15

(73) 专利权人 四川华造宏材科技有限公司

地址 610065 四川省成都市武侯区科华街  
10号201

(72) 发明人 盖景刚 姜梦影 盖益诺 邹倩

陈立业 韦南君 刘洋

(74) 专利代理机构 成都方圆聿联专利代理事务

所(普通合伙) 51241

专利代理师 邓永红

(51) Int. Cl.

B01D 67/00 (2006.01)

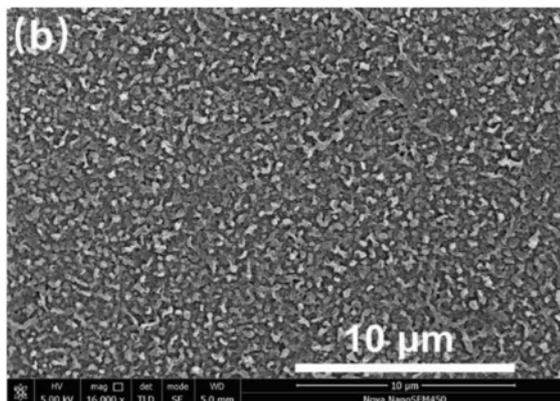
权利要求书1页 说明书6页 附图12页

(54) 发明名称

一种化学刺激响应抗污染反渗透膜及其制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种化学刺激响应抗污染反渗透膜及其制备方法,包括水相、油相溶液、Tris溶液的配制、HCl溶液的配制、Tris-HCl缓冲液的配制、共混沉积溶液的制备、还原剂溶液的配制和反渗透膜的制备。利用儿茶酚自聚合特性及可与氨基发生席夫碱或迈克尔加成反应在反渗透膜表面构建了一层化学刺激响应脱落的抗污涂层;本发明制备化学刺激响应抗污染反渗透膜,膜片表现出对还原剂的刺激响应特性,保持良好分离性能的同时具有优异的抗污性能。



1. 一种化学刺激响应抗污染反渗透膜的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 水相溶液的制备:将水相单体溶于去离子水中,放在超声仪器中,超声10min使单体分散均匀;

(2) 油相溶液的制备:将油相单体溶于有机溶剂中超声5min,得到油相溶液;

(3) Tris溶液的配制:三羟基氨基甲烷置于水中,超声10min,使单体分散均匀;

(4) HCl溶液的配制:浓盐酸置于水中,常温下搅拌10min,使单体分散均匀;

(5) Tris-HCl缓冲液的制备:取步骤(3)配置的Tris溶液,步骤(4)配置的HCl溶液,加入去离子水稀释,置于超声仪器中超声10min;

(6) 共沉积溶液的制备:将儿茶酚胺和含有二硫键的化合物加入到步骤(5)配置的Tris-HCl缓冲液中,超声1min使其均匀分散;所述的含有二硫键的化合物为胱胺、胱氨酸;

(7) 刺激响应反渗透膜的制备:将步骤(1)中制备的水相溶液倒在反渗透基膜表面静置,倒去多余溶液,然后将膜浸入步骤(2)中的油相溶液反应一段时间,反应完成后放入烘箱进行热处理,得到初始反渗透膜;将步骤(6)配置的共沉积溶液立即倒在制备的初始反渗透膜表面,沉积一段时间,得到化学刺激响应的反渗透膜。

2. 根据权利要求1所述的一种化学刺激响应抗污染反渗透膜的制备方法,其特征在于:所述步骤(2)中的油相单体为以下一种或多种: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;有机溶剂为正己烷、庚烷、环己烷或Isopar-G中的一种或几种;油相单体占有有机溶剂的质量分数为0.1-0.5wt%。

3. 根据权利要求1所述的一种化学刺激响应抗污染反渗透膜的制备方法,其特征在于:步骤(3)中Tris溶液浓度为0.1mol/L。

4. 根据权利要求3所述的一种化学刺激响应抗污染反渗透膜的制备方法,其特征在于:步骤(4)中HCl溶液0.1mol/L。

5. 根据权利要求4所述的一种化学刺激响应抗污染反渗透膜的制备方法,其特征在于:步骤(5)中取步骤(3)配置的50ml的Tris溶液,步骤(4)配置的14.7mlHCl溶液,加入去离子水稀释至100ml。

6. 根据权利要求1所述的一种化学刺激响应抗污染反渗透膜的制备方法,其特征在于:步骤(6)中的儿茶酚胺是多巴胺、去甲肾上腺素中的一种或多种,质量分数为0.1-0.5wt%;含有二硫键的化合物的质量分数为0.05-1wt%。

7. 根据权利要求1所述的一种化学刺激响应抗污染反渗透膜的制备方法,其特征在于:所述步骤(7)中,反渗透基膜的材质为聚砜、聚醚砜、聚丙烯腈、醋酸纤维素、聚酰胺中一种,反渗透基膜孔径0.001-0.002 $\mu\text{m}$ 。

8. 根据权利要求1所述的一种化学刺激响应抗污染反渗透膜的制备方法,其特征在于:所述步骤(7)中获得初始反渗透膜的反应时间为30s-5min,热处理温度为50-120 $^{\circ}\text{C}$ ,热处理时间为1-30min;共混溶液沉积在初始反渗透膜表面的时间为2-24h。

9. 一种化学刺激响应抗污染反渗透膜,其特征在于,通过权利要求1到8任一项制备方法所得。

## 一种化学刺激响应抗污染反渗透膜及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种化学刺激响应抗污染反渗透膜及其制备方法,属于膜分离技术领域。

### 背景技术

[0002] 世界上超过三分之一人口生活在水资源紧张的国家与地区,预计到2025年这一数字将上升到近三分之二。人口增长、工业化、可用淡水资源污染和气候变化等因素进一步加剧了水危机。与此同时,人们意识到充足的水资源带来的广泛社会和生态效益,这也促使人们寻求解决水资源短缺的技术方案。海洋占据地球表面积的71%,海水的体积更是达到了13.7亿立方公里,占地球总水量97%以上。海水淡化技术提供了稳定、高质量的水源供应,且对环境的危害极小。现在绝大多数的海水淡化设施都是基于反渗透膜技术,与蒸馏法、结晶法、闪蒸发、离子交换法等相比,反渗透膜技术具有高效节能、高度自动化、安全稳定等优点。然而,实际运行过程中污染物会不断堆积在反渗透膜表面,进而形成“凝胶层”,导致渗透通量大幅度降低,分离过程中能耗增加,脱盐成本提高。因此,反渗透膜污染极大的限制了反渗透膜材料在海水脱盐中的实际应用。

[0003] 为了解决上述问题,现可采用多种方法制备高性能抗污染反渗透膜。

[0004] CN104226123A公开了一种基于纯胺涂覆改性反渗透膜的制备方法,氨基通过与膜表面残留的酰氯基团反应固定在膜表面并且降低膜表面的荷电性,羟基增加了膜的亲水性。CN102921315A中公开了一种含有PVA分子的聚酰胺脱盐层及PVA交联涂层反渗透膜的制备方法,在水相溶液中加入PVA,再与油相溶液接触得到PVA聚酰胺层,最后利用残余的羟基进一步与涂覆在膜表面的PVA交联,使得PVA涂层与脱盐层键合在一起。然而,这类利用提高亲水性,在膜表面形成水合层来抵抗污染的涂覆改性方法只能延缓污染却不能去除污染。因此,具有智能响应脱落的防污牺牲层是保持膜分离性能同时去除膜表面污染物的一种有效办法。

### 发明内容

[0005] 针对上述背景技术中所存在的问题,本发明的目的在于提供一种化学刺激响应抗污染反渗透膜及其制备方法,解决目前的技术问题。

[0006] 本发明的目的是通过下述技术方案加以实现的:

[0007] 一种化学刺激响应抗污染反渗透膜,由以下制备方法所得,包括以下步骤:

[0008] (1) 水相溶液的制备:将水相单体溶于去离子水中,放在超声仪器中,超声10min使单体分散均匀;;

[0009] (2) 油相溶液的制备:将油相单体溶于有机溶剂中超声5min,得到油相溶液;

[0010] (3) Tris溶液的配制:三羟基氨基甲烷置于水中,超声10min,使单体分散均匀;

[0011] (4) HCl溶液的配制:浓盐酸置于水中,常温下搅拌10min,使单体分散均匀;

[0012] (5) Tris-HCl缓冲液的制备:取步骤(3)配制的Tris溶液,步骤(4)配置的HCl溶液,

加入去离子水稀释,置于超声仪器中超声10min;

[0013] (6) 共沉积溶液的制备:将儿茶酚胺和二硫聚合物加入到步骤(5)配置的Tris-HCl缓冲液中,超声1min使其均匀分散;

[0014] (7) 刺激响应反渗透膜的制备:将步骤(1)中制备的水相溶液倒在反渗透基膜表面静置,倒去多余溶液,然后将膜浸入步骤(2)中的油相溶液反应一段时间,反应完成后放入烘箱进行热处理,得到初始反渗透膜;将步骤(6)配置的共沉积溶液立即倒在制备的初始反渗透膜表面,沉积一段时间,得到化学刺激响应的反渗透膜。

[0015] 其中,所述步骤(2)中的油相单体为以下一种或多种: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;有机溶剂为正己烷、庚烷、环己烷或Isopar-G中的一种或几种;油相单体占有机溶剂的质量分数为0.1-0.5wt%。

[0016] 步骤(3)中Tris溶液浓度为0.1mol/L。

[0017] 步骤(4)中HCl溶液0.1mol/L。

[0018] 步骤(5)中取步骤(3)配置的50ml的Tris溶液,步骤(4)配置的14.7mlHCl溶液,加入去离子水稀释至100ml。

[0019] 步骤(6)中的儿茶酚胺是多巴胺、左旋多巴、单宁酸、去甲肾上腺素中的一种或多种,质量分数为0.1-0.5wt%;二硫聚合物是胱胺、胱氨酸中的一种或多种,质量分数为0.05-1wt%。

[0020] 所述步骤(7)中,反渗透基膜的材质为聚砜、聚醚砜、聚丙烯腈、醋酸纤维素、聚酰胺中一种,反渗透基膜孔径0.001-0.002 $\mu$ m。

[0021] 所述步骤(7)中获得初始反渗透膜的反应时间为30s-5min,热处理温度为50-120 $^{\circ}$ C,热处理时间为1-30min;共混溶液沉积在初始反渗透膜表面的时间为2-24h。

[0022] 本发明利用儿茶酚自聚合特性及可与氨基发生席夫碱或迈克尔加成反应在反渗透膜表面构建了一层化学刺激响应脱落的抗污涂层。由于涂层中含有大量的二硫键,在还原剂存在的条件下,二硫键会发生断裂,涂层分解同时带走膜表面黏附的污染物,从而达到抗污染的目的。在污染测试中发现,所制备的反渗透膜对十二烷基三甲基溴化铵(DTAB)、海藻酸钠(SA)有良好的抵抗能力。

## 附图说明

[0023] 图1(a) 对比例1所得反渗透膜化学刺激响应前的表面SEM图;

[0024] 图1(b) 实施例1所得反渗透膜化学刺激响应前的表面SEM图;

[0025] 图1(c) 实施例2所得反渗透膜化学刺激响应前的表面SEM图;

[0026] 图1(d) 实施例3所得反渗透膜化学刺激响应前的表面SEM图;

[0027] 图1(e) 实施例4所得反渗透膜化学刺激响应前的表面SEM图;

[0028] 图1(f) 实施例5所得反渗透膜化学刺激响应前的表面SEM图;

[0029] 图1(a') 对比例1所得反渗透膜TCEP清洗后的表面SEM图;

[0030] 图1(b') 实施例1所得反渗透膜TCEP清洗后的表面SEM图;

[0031] 图1(c') 实施例2所得反渗透膜TCEP清洗后的表面SEM图;

[0032] 图1(d') 实施例3所得反渗透膜TCEP清洗后的表面SEM图;

[0033] 图1(e') 实施例4所得反渗透膜TCEP清洗后的表面SEM图;

[0034] 图1(f') 实施例5所得反渗透膜TCEP清洗后的表面SEM图。

### 具体实施方式

[0035] 下面结合实施例对本专利发明进行说明,但其并不限制本发明。

[0036] 对比例1

[0037] 2.0g间苯二胺,2.3g樟脑磺酸,1.1g三乙胺置于烧杯中,加入100ml蒸馏水并超声分散,然后将溶液倾倒在基膜表面,静置5min,倒去多余的溶液,待其自然晾干。0.1g1,3,5-苯三甲酰氯溶解100ml正己烷中,超声分散后倒入处理后的基膜表面,反应时间为30s,反应完成后将制备好的初始反渗透膜在50℃环境下热处理1min。将制备的初始反渗透膜用1mM/L的TCEP溶液处理10min,得到TCEP清洗后的初始反渗透膜。

[0038] 实施例1

[0039] 取2.0g间苯二胺,2.3g樟脑磺酸,1.1g三乙胺置于100ml蒸馏水中,溶解完全后倒在基膜表面,静置5min,然后倒去多余的溶液。取0.12g1,3,5-苯三甲酰氯溶解入100ml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60s,反应完成后将制备好的PA膜在60℃环境下热处理5min。1.2g三羟基氨基甲烷置于200ml水中,超声10min,使单体分散均匀;1.0g浓盐酸置于200ml水中,常温下搅拌10min,使单体分散均匀;取50mlTris溶液,14.7mlHCl溶液,加入去离子水稀释至100ml,置于超声仪器中超声10min。称取多巴胺0.1g,胱氨酸0.05g置于100ml Tris-HCl缓冲液,搅拌均匀后立刻倒入初始反渗透膜表面,然后将其放在摇床上沉积2h,沉积完成后用去离子水反复冲洗膜表面,洗去多余的溶液,得到化学刺激响应抗污染反渗透膜。将制备的初始反渗透膜用5mM/L的TCEP溶液处理20min,得到TCEP化学刺激响应后的反渗透膜。

[0040] 实施例2

[0041] 取2.0g间苯二胺,2.3g樟脑磺酸,1.1g三乙胺置于100ml蒸馏水中,溶解完全后倒在基膜表面,静置10min,然后倒去多余的溶液。取0.15g1,3,5-苯三甲酰氯溶解入100ml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2min,反应完成后将制备好的PA膜在80℃环境下热处理10min。1.5g三羟基氨基甲烷置于200ml水中,超声10min,使单体分散均匀;1.2g浓盐酸置于200ml水中,常温下搅拌10min,使单体分散均匀;取50ml Tris溶液,14.7ml HCl溶液,加入去离子水稀释至100ml,置于超声仪器中超声10min。称取多巴胺0.2g,胱氨酸0.4g置于100ml Tris-HCl缓冲液,搅拌均匀后立刻倒入初始反渗透膜表面,然后将其放在摇床上沉积6h,沉积完成后用去离子水反复冲洗膜表面,洗去多余的溶液,得到化学刺激响应抗污染反渗透膜。将制备的初始反渗透膜用8mM/L的TCEP溶液处理40min,得到TCEP化学刺激响应后的反渗透膜。

[0042] 实施例3

[0043] 取2.0g间苯二胺,2.3g樟脑磺酸,1.1g三乙胺置于100ml蒸馏水中,溶解完全后倒在基膜表面,静置5min,然后倒去多余的溶液。取0.2g1,3,5-苯三甲酰氯溶解入100ml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3min,反应完成后将制备好的PA膜在90℃环境下热处理15min。1.8g三羟基氨基甲烷置于200ml水中,超声10min,使单体分散均匀;1.5g浓盐酸置于200ml水中,常温下搅拌10min,使单体分散均匀;取50ml Tris溶液,14.7ml HCl溶液,加入去离子水稀释至100ml,置于超声仪器中超声10min。称取左旋巴

胺0.2g,脘胺0.2g置于100ml Tris-HCl缓冲液,搅拌均匀后立刻倒入初始反渗透膜表面,然后将其放在摇床上沉积10h,沉积完成后用去离子水反复冲洗膜表面,洗去多余的溶液,得到化学刺激响应抗污染反渗透膜。将制备的初始反渗透膜用10mM/L的TCEP溶液处理60min,得到TCEP化学刺激响应后的反渗透膜。

#### [0044] 实施例4

[0045] 取2.0g间苯二胺,2.3g樟脑磺酸,1.1g三乙胺置于100ml蒸馏水中,溶解完全后倒在基膜表面,静置5min,然后倒去多余的溶液。取0.3g1,3,5-苯三甲酰氯溶解入100ml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4min,反应完成后将制备好的PA膜在100℃环境下热处理20min。2.4g三羟基氨基甲烷置于200ml水中,超声10min,使单体分散均匀;2.0g浓盐酸置于200ml水中,常温下搅拌10min,使单体分散均匀;取50ml Tris溶液,14.7ml HCl溶液,加入去离子水稀释至100ml,置于超声仪器中超声10min。称取去甲肾上腺素0.4g,脘胺0.8g置于100ml Tris-HCl缓冲液,搅拌均匀后立刻倒入初始反渗透膜表面,然后将其放在摇床上沉积16h,沉积完成后用去离子水反复冲洗膜表面,洗去多余的溶液,得到化学刺激响应抗污染反渗透膜。将制备的初始反渗透膜用15mM/L的TCEP溶液处理90min,得到TCEP化学刺激响应后的反渗透膜。

#### [0046] 实施例5

[0047] 取2.0g间苯二胺,2.3g樟脑磺酸,1.1g三乙胺置于100ml蒸馏水中,溶解完全后倒在基膜表面,静置5min,然后倒去多余的溶液。取0.5g1,3,5-苯三甲酰氯溶解入100ml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PA膜在120℃环境下热处理30min。3.6g三羟基氨基甲烷置于200ml水中,超声10min,使单体分散均匀;3.0g浓盐酸置于200ml水中,常温下搅拌10min,使单体分散均匀;取50ml Tris溶液,14.7ml HCl溶液,加入去离子水稀释至100ml,置于超声仪器中超声10min。称取多巴胺0.5g,脘胺1.0g置于100ml Tris-HCl缓冲液,搅拌均匀后立刻倒入初始反渗透膜表面,然后将其放在摇床上沉积24h,沉积完成后用去离子水反复冲洗膜表面,洗去多余的溶液,得到化学刺激响应抗污染反渗透膜。将制备的初始反渗透膜用20mM/L的TCEP溶液处理120min,得到TCEP化学刺激响应后的反渗透膜。

[0048] 表1为对比例与实施例中所得化学刺激响应反渗透膜的水通量(J, LMH)、盐截留率(R, %)。这两个数据是通过实验获得的,具体来说,首先将反渗透膜固定在三联高压平板膜测试设备的膜池中,每个膜池的有效测试面积为60cm<sup>2</sup>,且具有1mm高的流动通道。然后使用去离子水在5MPa下对其进行预压,之后将配置的3000mL浓度为2000ppm的氯化钠水溶液作为进料液,在1.6MPa下进行测试,预压和测试时均需将进料液温度保持在25℃,流速保持在3.6L/min。收集渗透端的水,每隔特定的时间(Δt)对其称重(m),通过公式1进行计算,其中A为膜池有效过滤面积,即可得到单位时间内通过单位膜面积的水的质量,也就是水通量,所有水通量数据需在通量稳定后进行记录。由于氯化钠为强电解质,可以测试其水溶液的电导率代表其浓度。对进料液与渗透液的水溶液进行测试,得到其电导率数据,通过公式2进行计算,即可得到反渗透膜的盐截留率,其中C<sub>p</sub>和C<sub>f</sub>分别为渗透液和进料液的电导率。

$$J = \frac{m}{A \cdot \Delta t} \quad 1$$

$$[0050] \quad R = \left(1 - \frac{C_p}{C_f}\right) \times 100\% \quad 2$$

[0051] 表2为对比例与实施例被十二烷基三甲基溴化铵 (DTAB) 污染24h后, TCEP还原剂清洗涂层后的通量回复率数据和去离子水冲洗膜表面后的通量回复率数据。通量回复率可由以下步骤获得: 2000ppm的NaCl水溶液中加入DTAB (50ppm) 作为污染物溶液, 用来模拟实际条件下表面活性剂对反渗透膜的污染。整个实验与水通量盐截留率测试系统相同。具体实验步骤如下: 所有的膜样品预压30min以稳定过滤系统, 随后膜样品在2000ppm的NaCl水溶液中过滤1h得到稳定的纯水通( $J_0$ )。然后进行抗污过滤试验: a. 进料筒中NaCl水溶液被污染物进料溶液代替, 循环过滤6小时, 并且即时测定膜片在污染条件下的水通量( $J_t$ ); b. 料筒中的污染物溶液被纯水或者TCEP还原剂所替代且冲洗膜片1h; c. 将NaCl水溶液再次倒入进料筒中, 测定过滤1小时的回复水通量( $J_r$ ), 为考察膜的长期抗污性能, 上述抗污过滤试验循环三次。水通量回复率 (FRR) 常用来分析膜样品的抗污染性能, 回复率越高证明膜的抗污染效果越好, 可通过公式3计算得到:

$$[0052] \quad FRR = \frac{J_r}{J_0} \times 100\% \quad 3$$

[0053] 表3为对比例与实施例被海藻酸钠污染36h后TCEP还原剂清洗涂层后的通量回复率数据和去离子水冲洗膜表面后的通量回复率数据。测试方法与DTAB污染测试相同, 但每个循环污染的时间为10h。

[0054] 表1

	案例	水通量(L m <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup> )	盐截留率 (%)
	对比例 1	54	98.15
	实施例 1	55	98.21
[0055]	实施例 2	57	98.79
	实施例 3	60	98.37
	实施例 4	58	98.58
	实施例 5	56	98.83

[0056] 表2

	案例	水洗通量回复率(%)	TCEP 清洗通量回复率(%)
	对比例 1	43.33	46.29
[0057]	实施例 1	69.12	96.59
	实施例 2	70.23	97.47
	实施例 3	72.56	98.14
	实施例 4	71.75	96.76
	实施例 5	70.89	95.73

[0058] 表3

	案例	水洗通量回复率(%)	TCEP 清洗通量回复率(%)
[0059]	对比例 1	50.25	52.96
	实施例 1	66.42	91.52
	实施例 2	68.68	90.47
[0060]	实施例 3	67.89	92.23
	实施例 4	70.34	93.76
	实施例 5	69.52	91.68

[0061] 图1(a)到图1(f)为对比例与实施例中所获得反渗透膜化学刺激响应前的表面SEM图:

[0062] 图1(a')到图1(f')为对比例与实施例中所获得反渗透膜TCEP清洗后的表面SEM图:

[0063] 经过还原剂溶液清洗后,涂层明显洗去,通量回复率可以高达98%。本发明制备的化学刺激响应抗污染反渗透膜,表现出对还原剂的刺激响应特性,保持良好分离性能的同时具有优异的抗污性能。

[0064] 以上所述,仅为本发明的具体实施方式,但本发明的保护范围并不局限于此,任何熟悉本技术领域的技术人员在本发明揭露的技术范围内,可轻易想到变化或替换,都应涵盖在本发明的保护范围之内。因此,本发明的保护范围应所述以权利要求的保护范围为准。

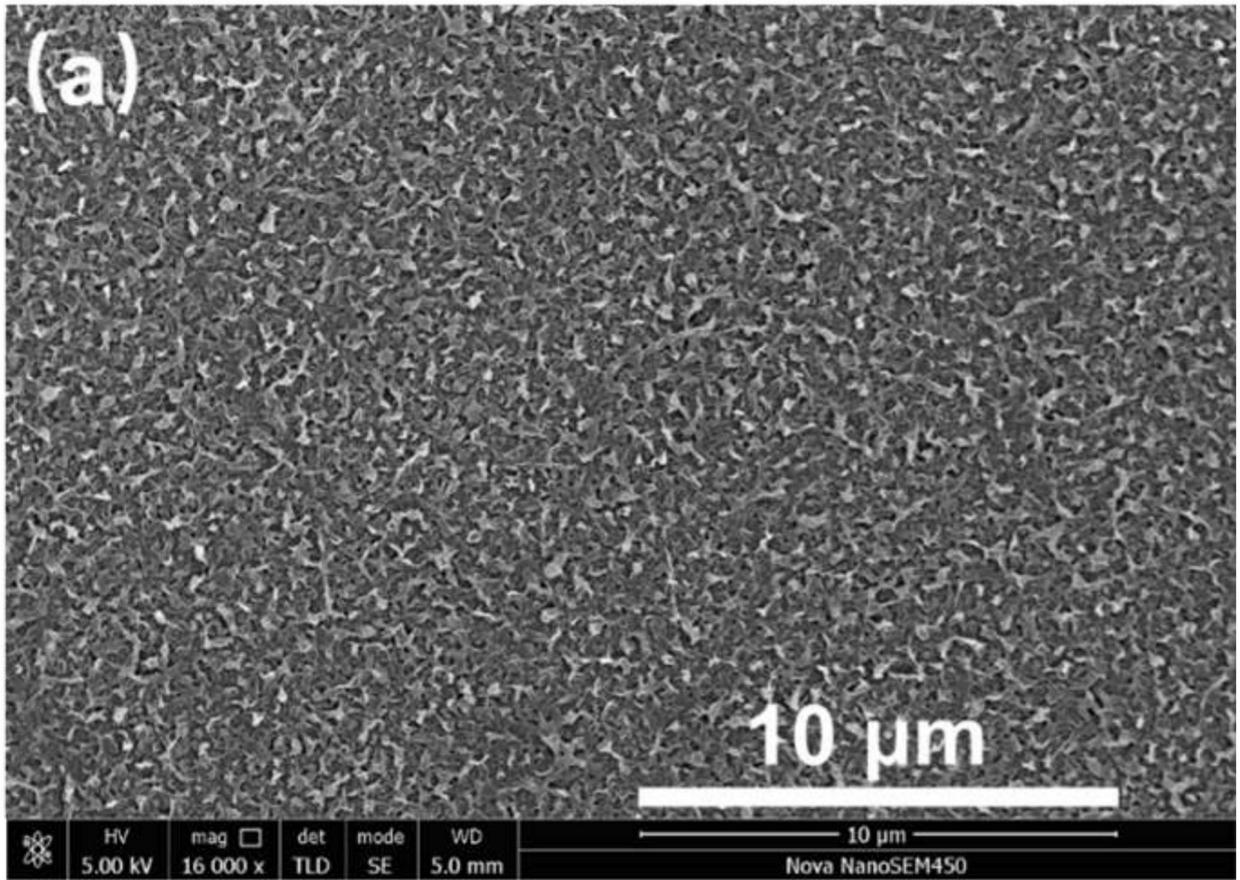


图1 (a)

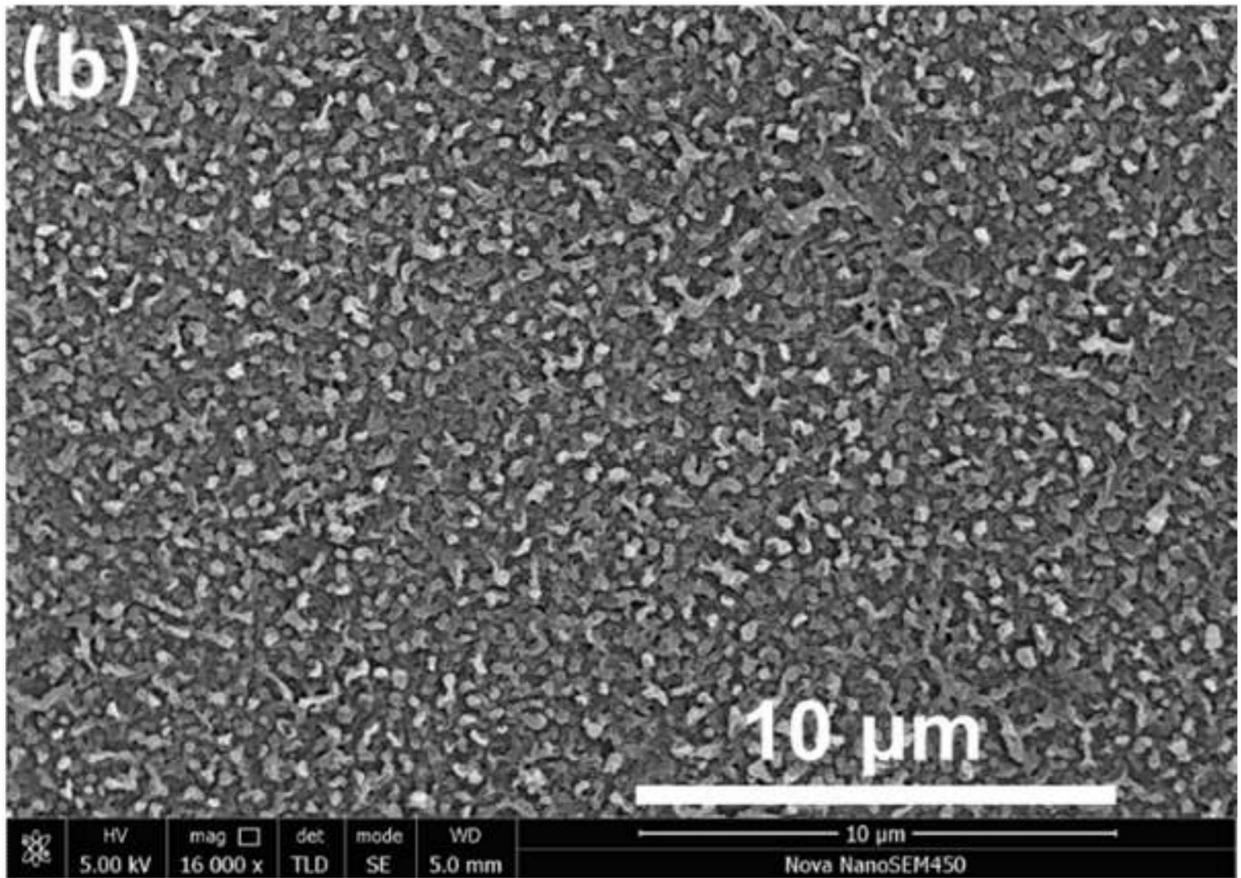


图1 (b)

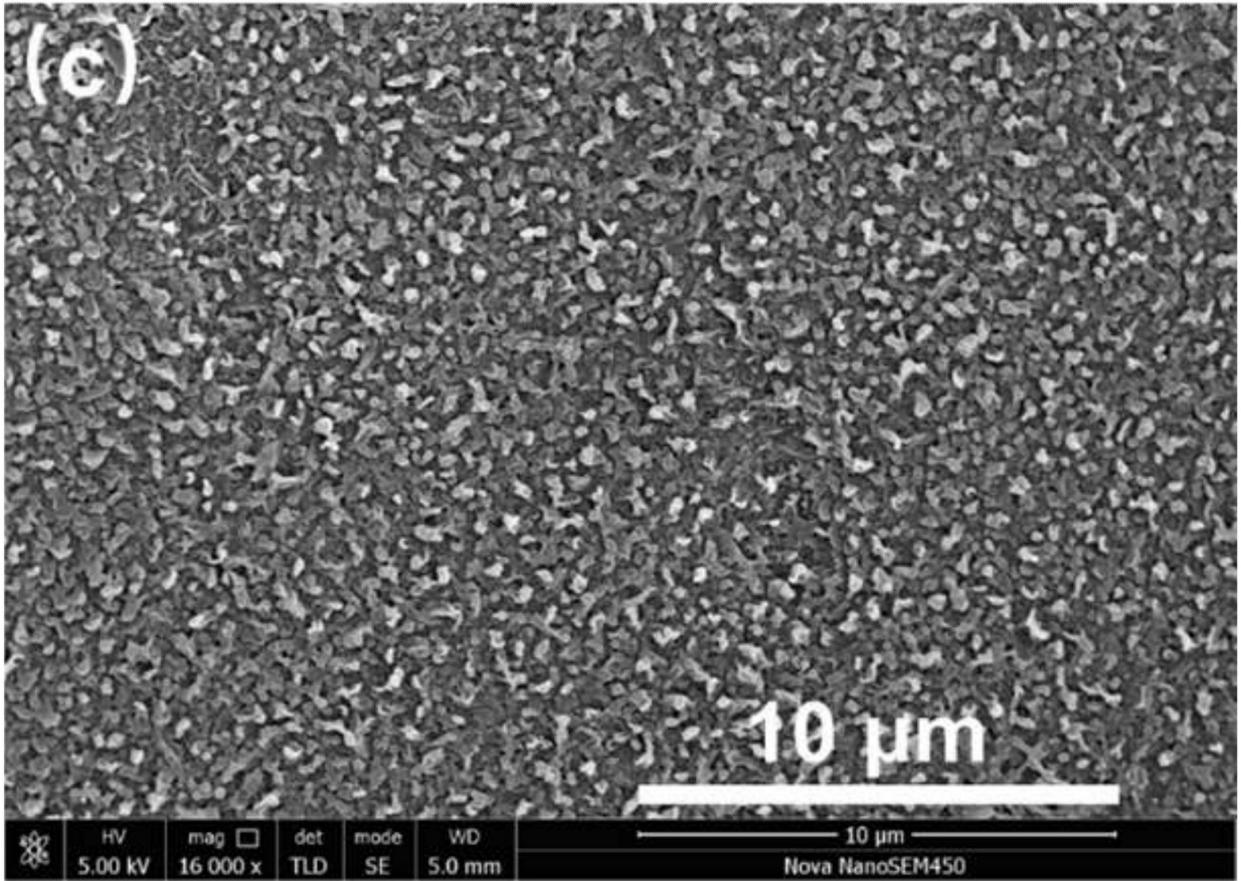


图1 (c)

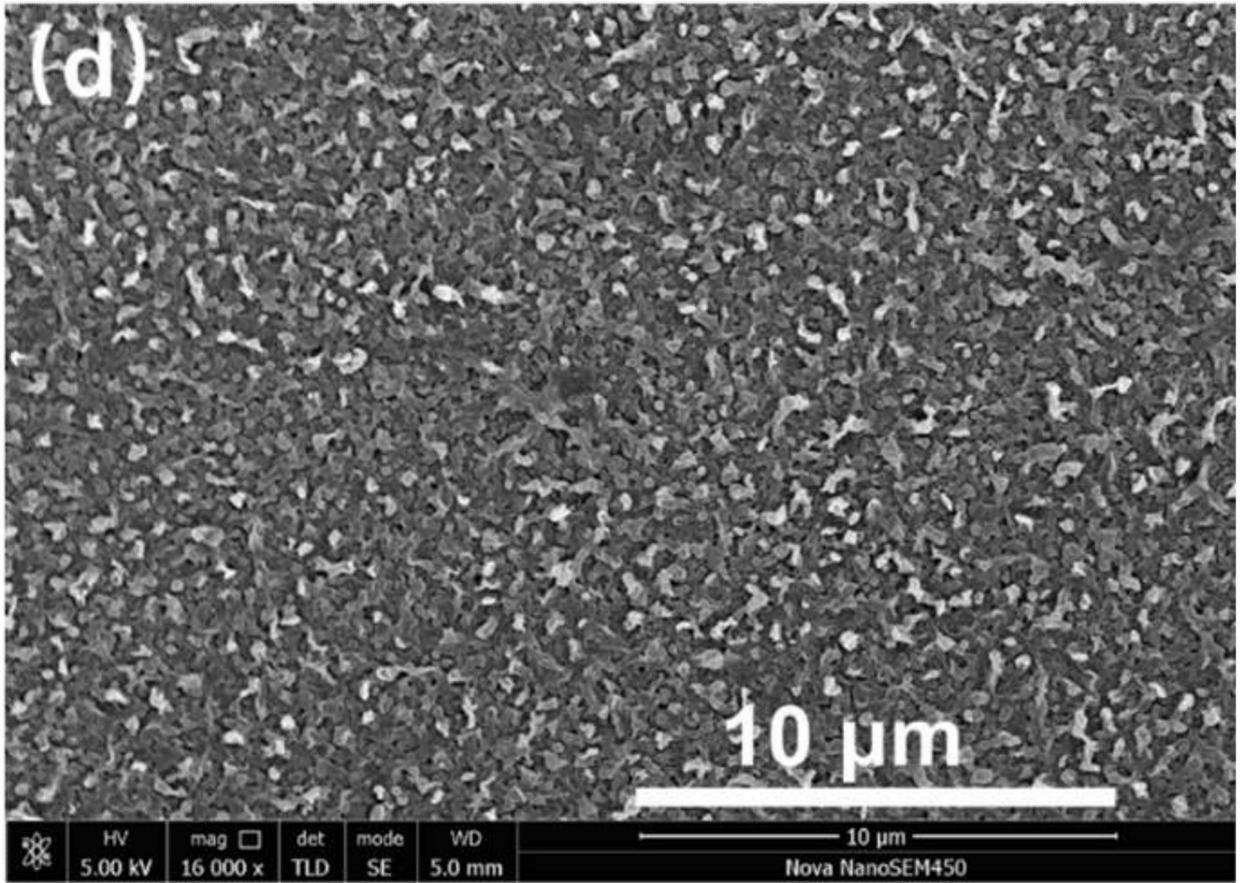


图1 (d)

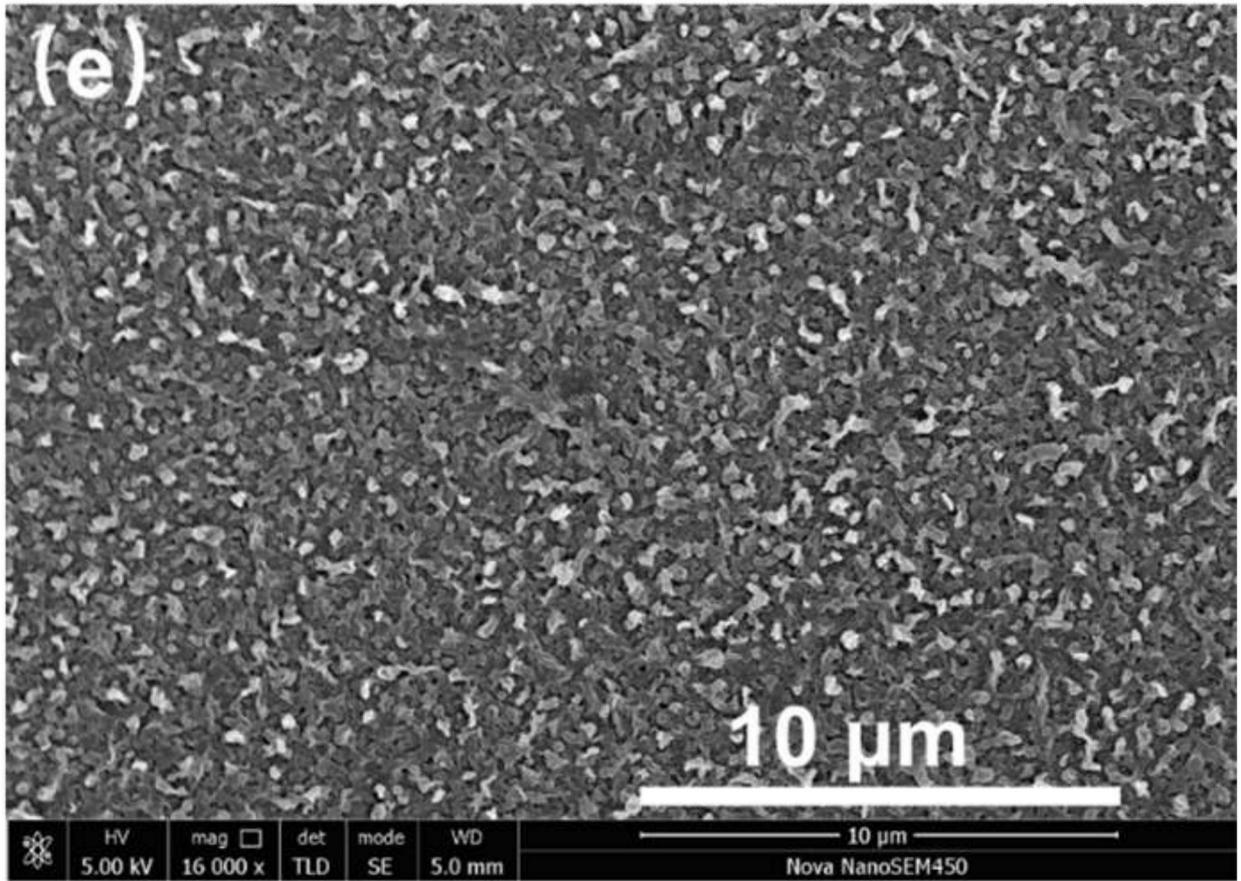


图1 (e)

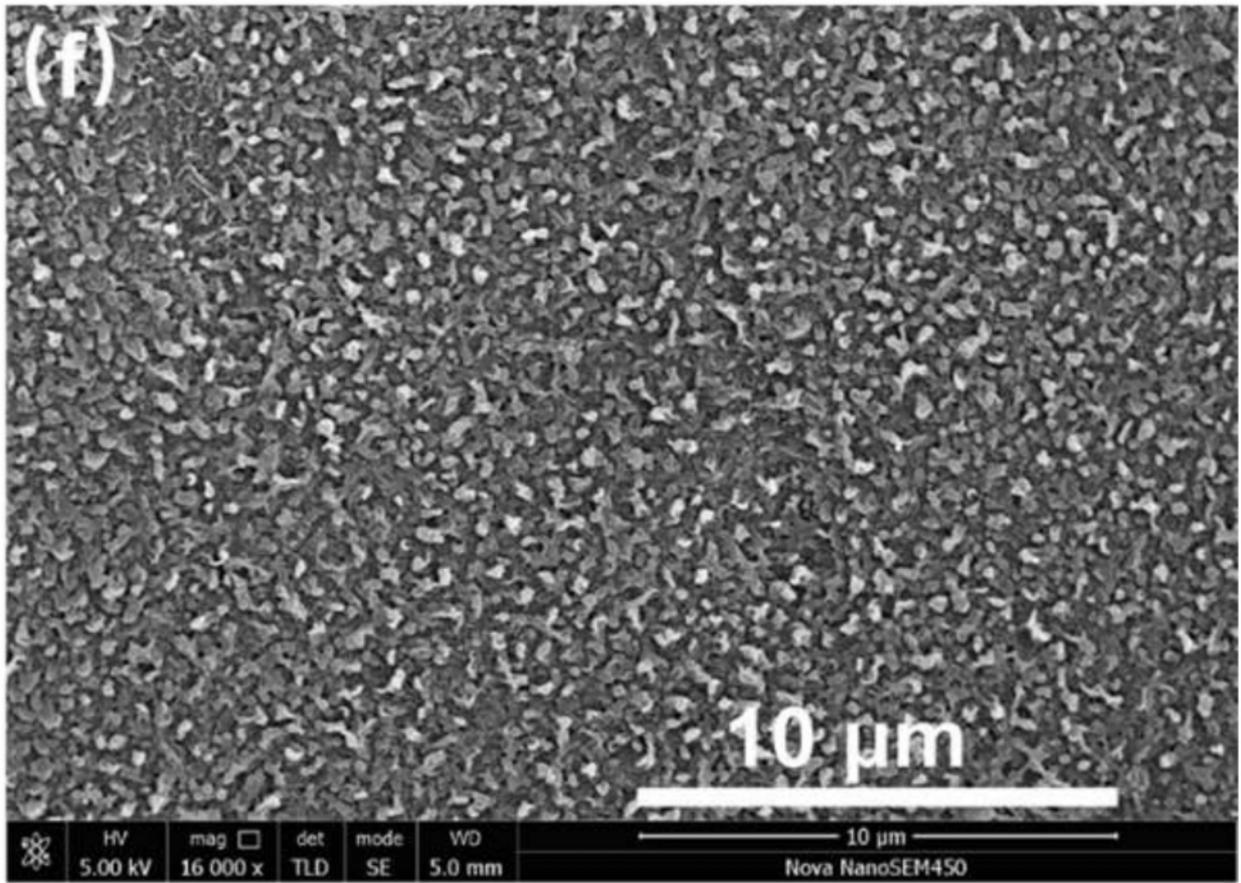


图1 (f)

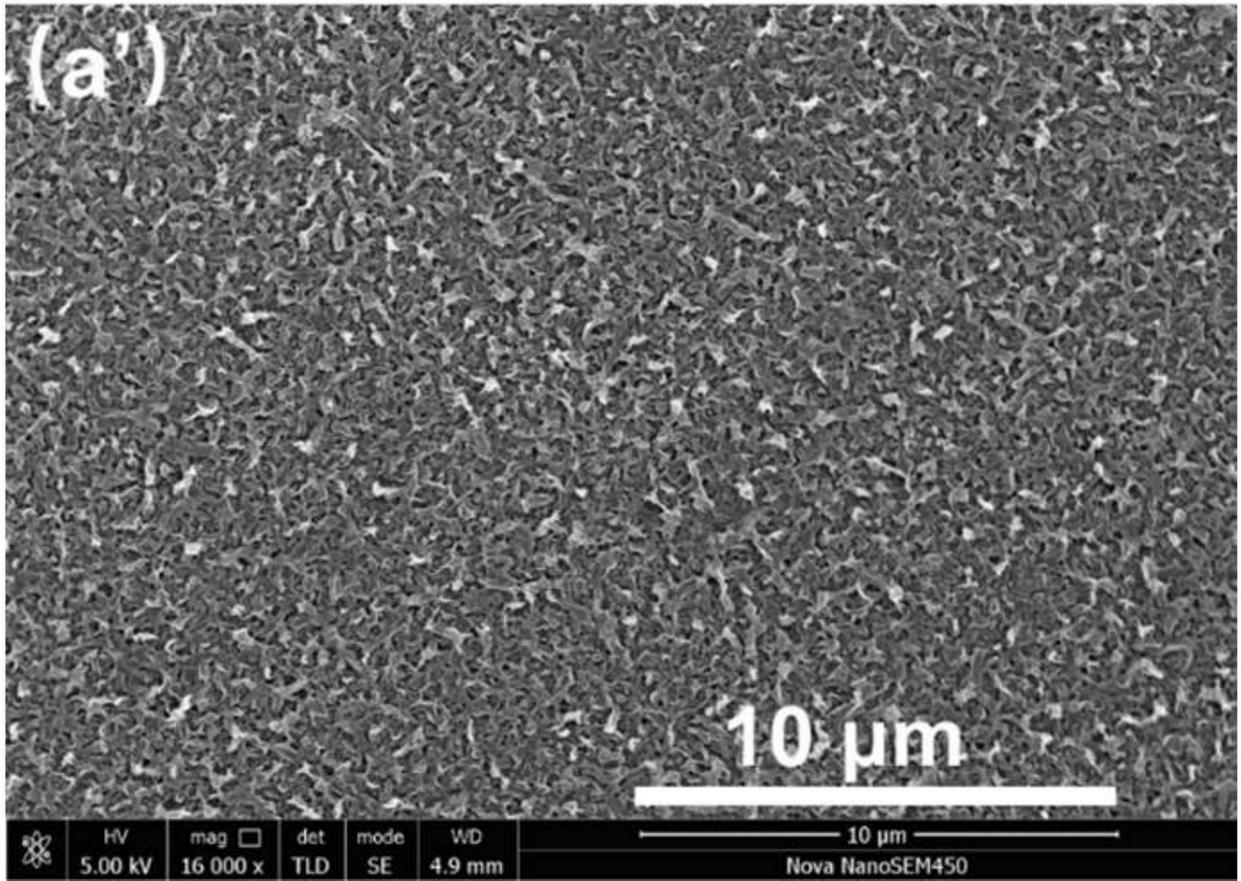


图1(a')

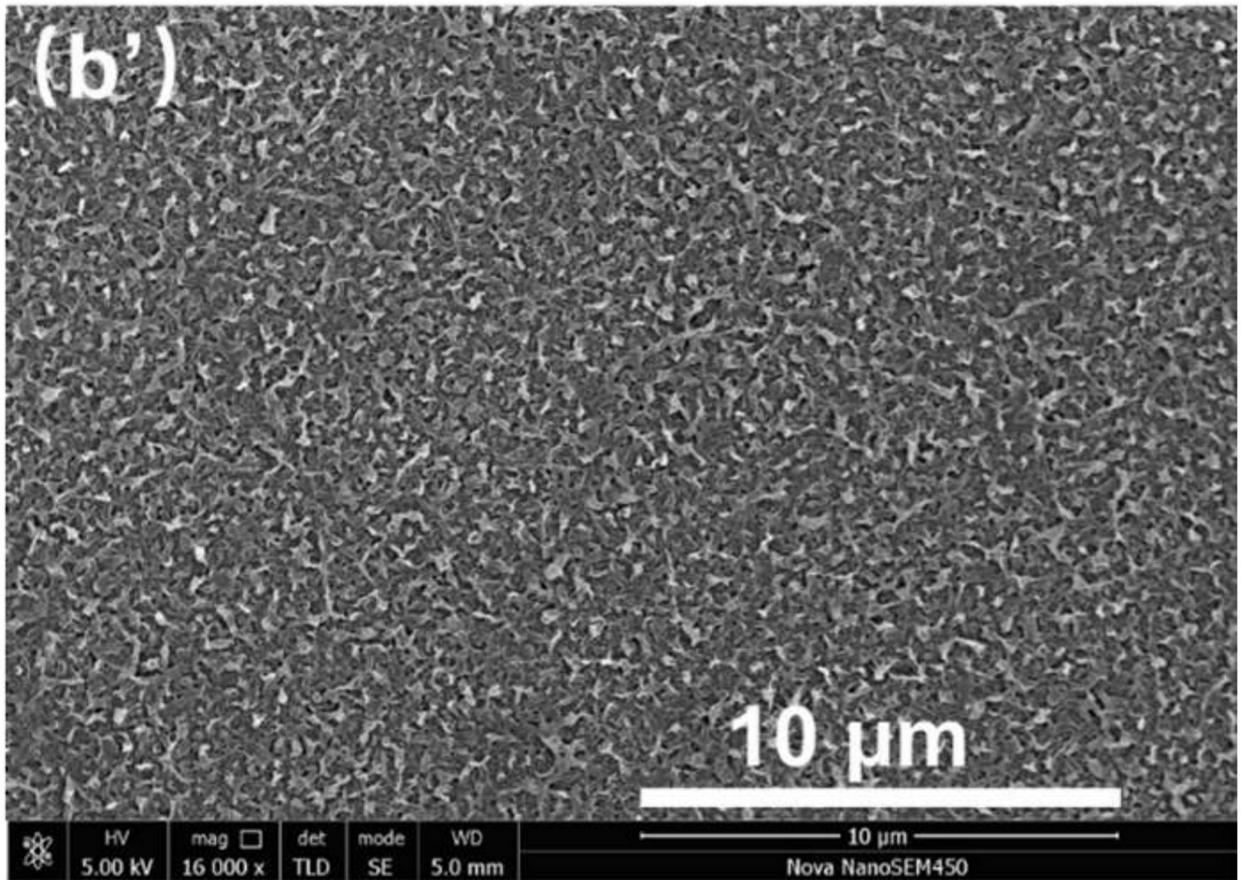


图1 (b')

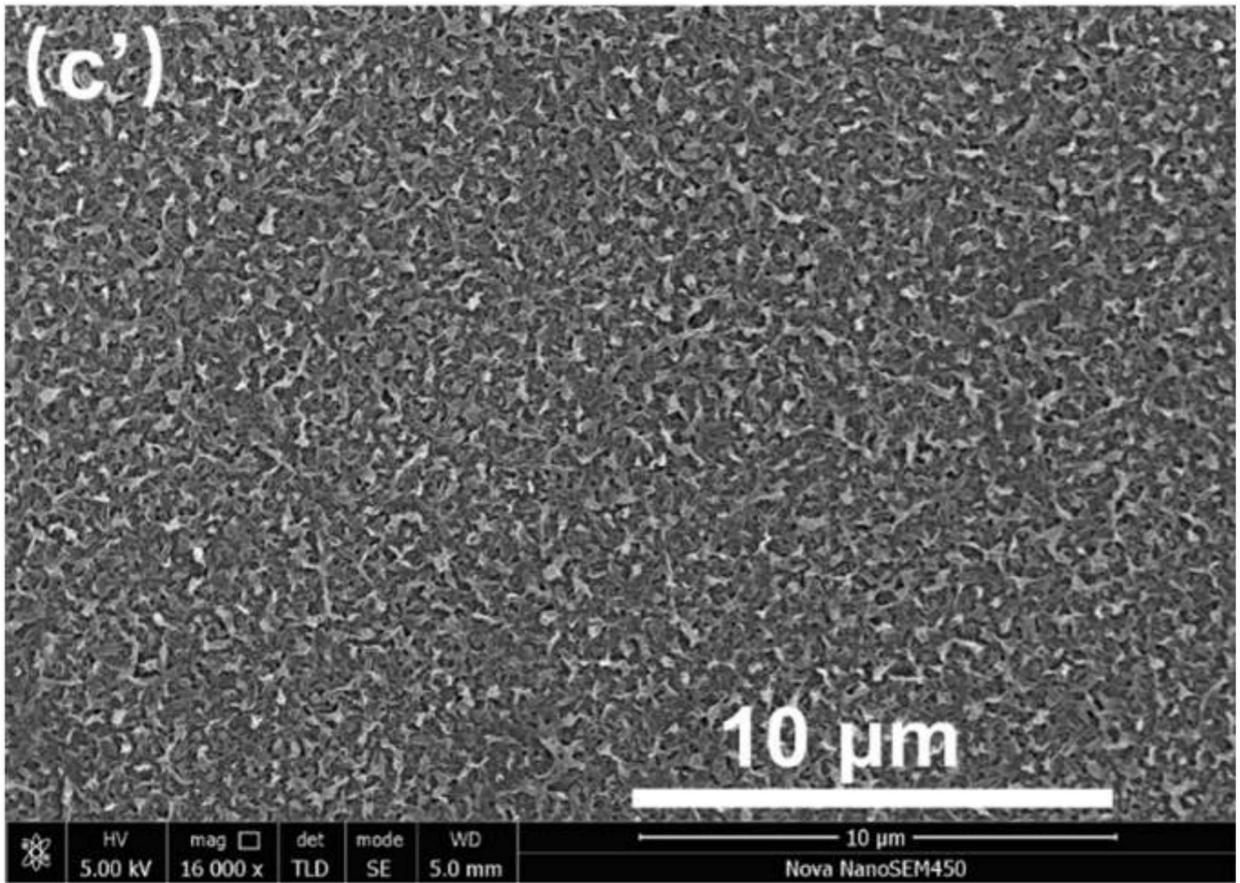


图1(c')

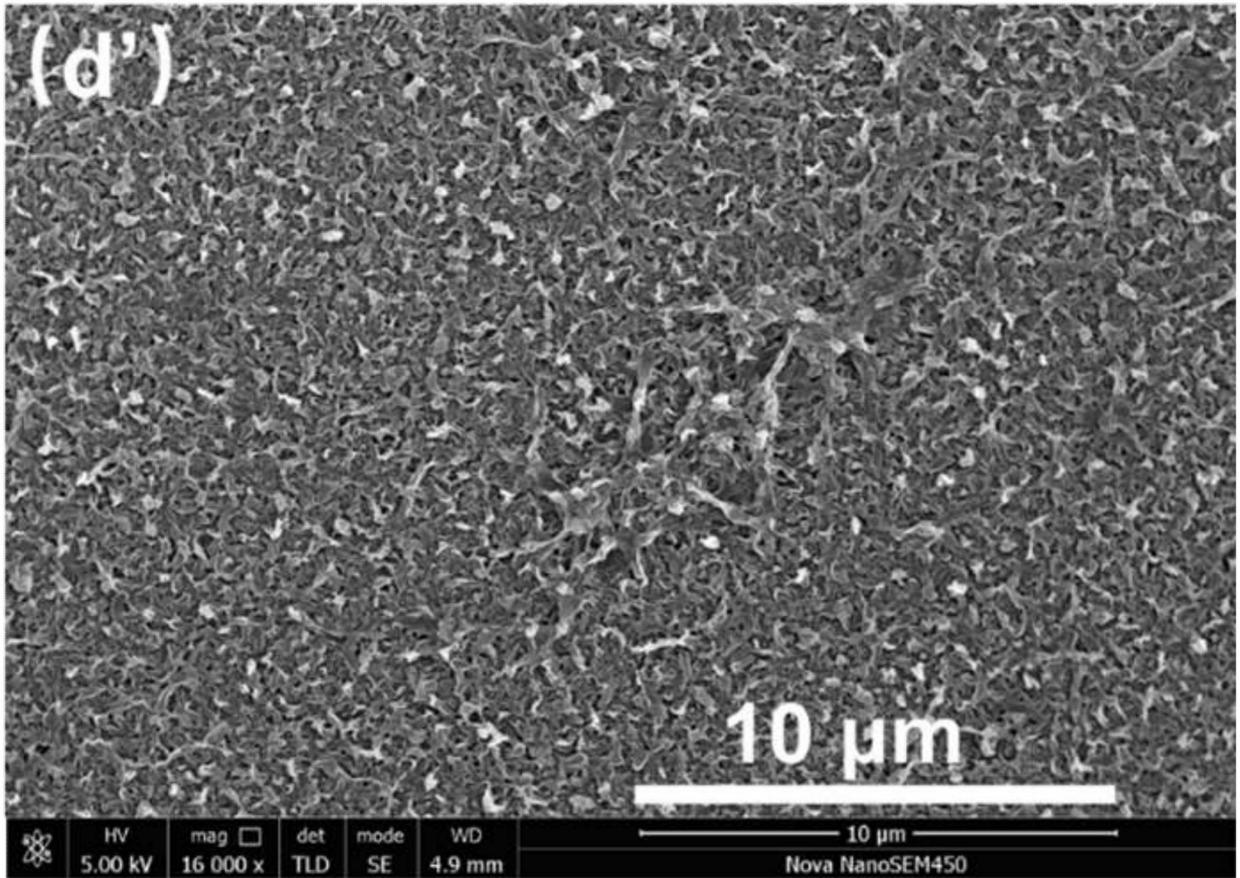


图1 (d')

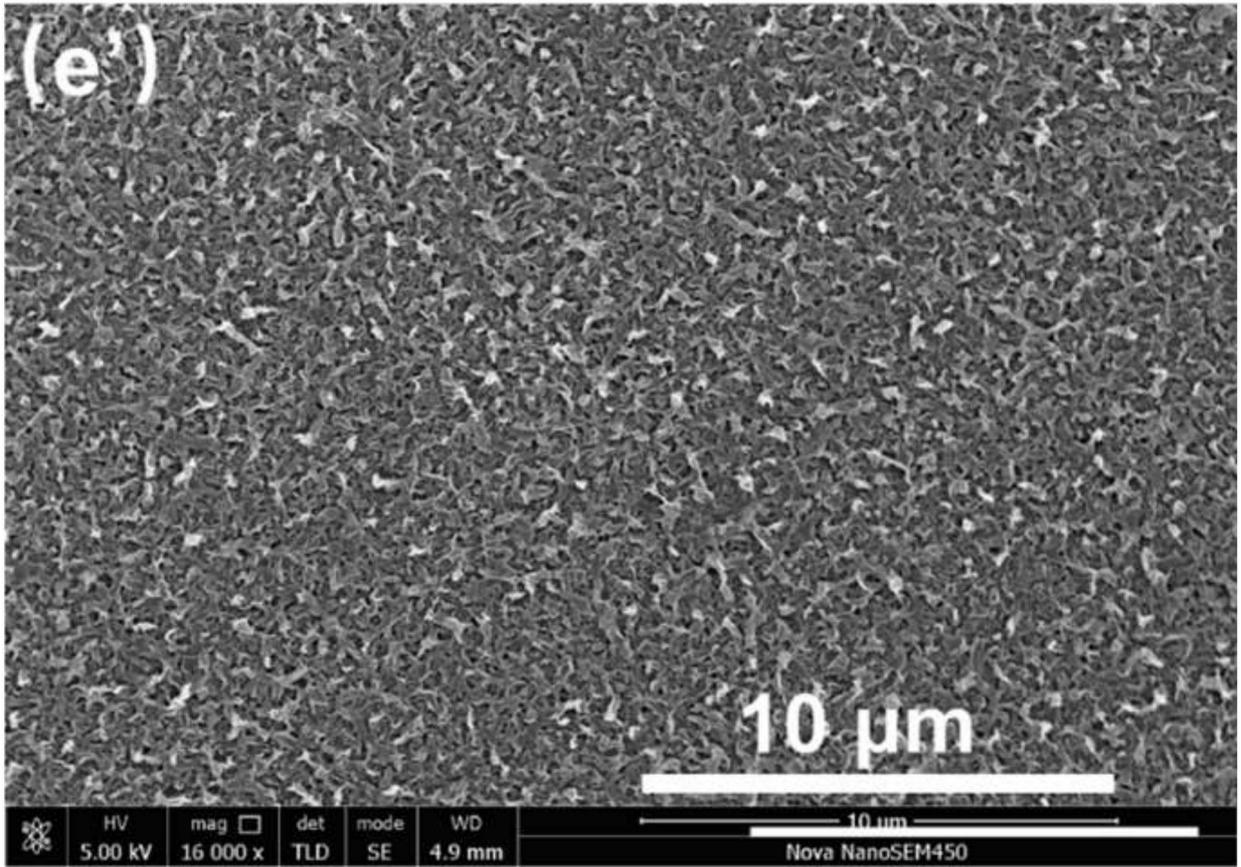


图1(e')

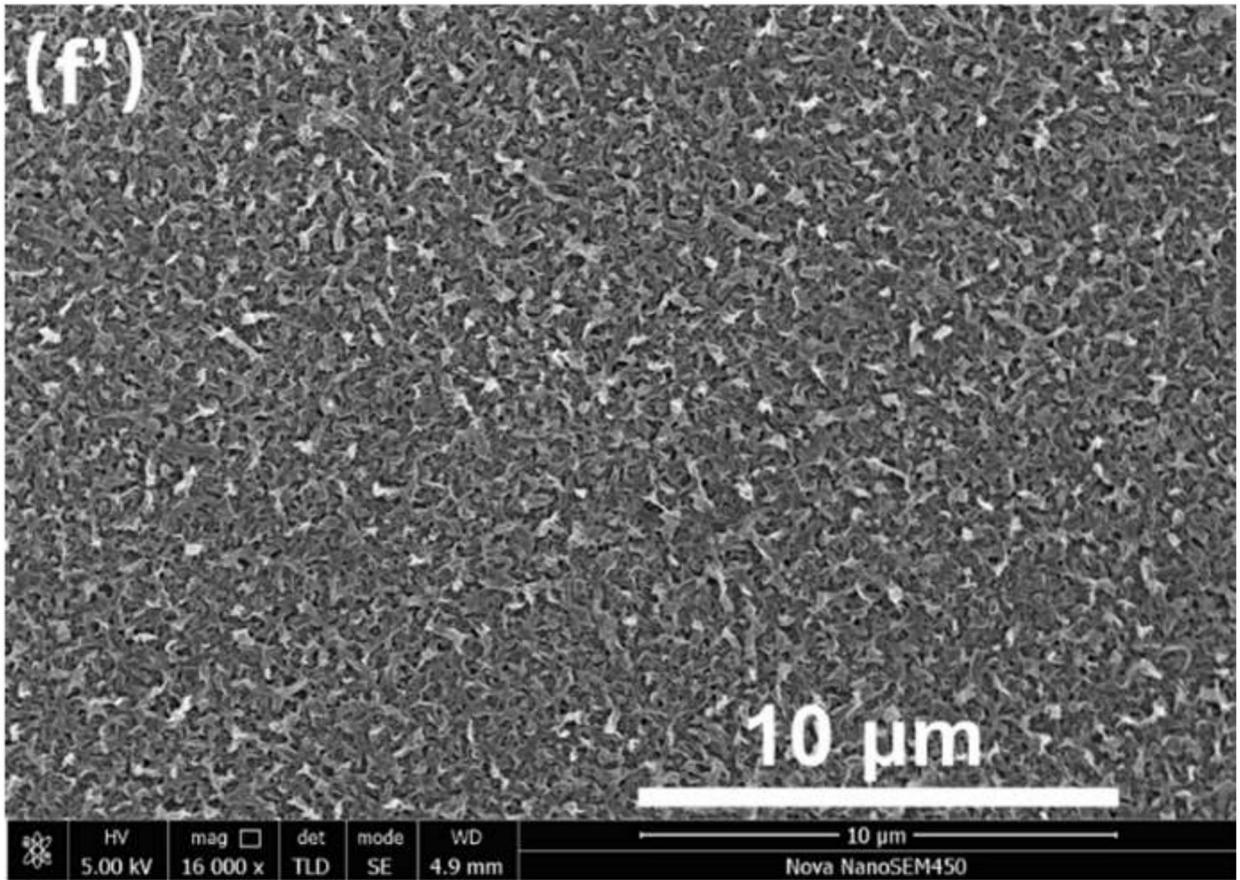


图1 (f')