



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112316755 A

(43) 申请公布日 2021.02.05

(21) 申请号 202010818598.0

(22) 申请日 2020.08.14

(71) 申请人 同济大学

地址 200092 上海市杨浦区四平路1239号

(72) 发明人 于水利 顾正阳 黎雷

(74) 专利代理机构 上海智信专利代理有限公司

31002

代理人 吴林松

(51) Int. Cl.

B01D 71/76 (2006.01)

B01D 69/12 (2006.01)

B01D 67/00 (2006.01)

C02F 1/44 (2006.01)

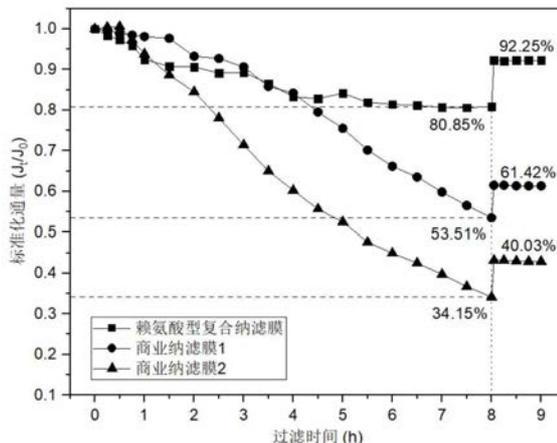
权利要求书2页 说明书8页 附图3页

(54) 发明名称

一种复合纳滤膜及其制备方法

(57) 摘要

一种复合纳滤膜,包含具有光滑超薄和两性离子聚合物的特性的赖氨酸型聚酰胺选择层,对无机盐离子具有高透过率,同时能够截留小分子有机物,具有高通量、抗污染的特点。所述赖氨酸型聚酰胺选择层是通过赖氨酸与多元酰氯的酰胺化反应获得。所述复合纳滤膜的制备方法,以赖氨酸为水相反应单体,以有机碱溶液为水相溶液pH调节剂,在多价阳离子无机盐的辅助聚合作用下,通过赖氨酸与多元酰氯在多孔支撑膜上进行界面聚合反应制备得到。本发明公开的纳滤膜制备所用的水相反应原料绿色环保,膜制备工艺简便温和,对水中无机盐与有机物分离能力强,适于工业化生产及应用。



1. 一种复合纳滤膜,其特征在于:包含具有光滑超薄和两性离子聚合物的特性的赖氨酸型聚酰胺选择层,对无机盐离子具有高透过率,同时能够截留小分子有机物,具有高通量、抗污染的特点。

2. 根据权利要求1所述的复合纳滤膜,其特征在于:所述高透过率是指无机盐透过率大于80%,所述小分子有机物的分子量为300Da~1000Da,所述高通量是指通量大于 $12\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar})$ ,所述抗污染是指污染后的膜经物理清洗后通量恢复率大于90%。

3. 根据权利要求1所述的复合纳滤膜,其特征在于:所述赖氨酸型聚酰胺选择层是通过赖氨酸与多元酰氯的酰胺化反应获得。

4. 权利要求1所述复合纳滤膜的制备方法,其特征在于:以赖氨酸为水相反应单体,以有机碱溶液为水相溶液pH调节剂,在多价阳离子无机盐的辅助聚合作用下,通过赖氨酸与多元酰氯在多孔支撑膜上进行界面聚合反应制备得到。

5. 根据权利要求4所述的复合纳滤膜的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 配置水相溶液:将赖氨酸单体溶解于纯水中,向溶液中加入高价阳离子无机盐,充分搅拌并用有机碱溶液将溶液的pH值调在 $13.0 \pm 0.2$ ;

(2) 配置有机相溶液:向有机溶剂中加入多元酰氯,充分搅拌溶解并避光保存;

(3) 将水相溶液倾倒向多孔支撑膜的表面并浸没,随后倒掉水相溶液并除去支撑膜表面的残留液滴;

(4) 将有机相溶液倾倒在多孔支撑膜表面,进行反应,反应结束之后用纯有机溶剂冲洗膜表面;

(5) 对膜进行干燥处理,最后用纯水或乙醇溶液充分润洗干燥后的膜,即可得到赖氨酸型聚酰胺复合纳滤膜产品。

6. 根据权利要求5所述的复合纳滤膜的制备方法,其特征在于:

步骤(1)中,所述高价阳离子无机盐的浓度为0.005~0.05% (w/v);和/或,

步骤(2)中,所述多元酰氯的浓度为0.025~0.2% (w/v);和/或,

步骤(3)中,将水相溶液倾倒向多孔支撑膜的表面并浸没1~5分钟;和/或,

步骤(4)中,将有机相溶液倾倒在多孔支撑膜表面,进行反应15~90秒;和/或,

步骤(5)中,在15~80℃温度下对膜进行干燥处理0~20分钟,所述乙醇溶液的浓度为0.1~0.5% (w/v)。

7. 根据权利要求5所述的复合纳滤膜的制备方法,其特征在于,所述步骤(1)中采用的水相溶液为赖氨酸或赖氨酸衍生物的水溶液。

8. 根据权利要求5所述的复合纳滤膜的制备方法,其特征在于,所述的赖氨酸溶液浓度为0.25~2.0% (w/v)。

9. 根据权利要求5所述的复合纳滤膜的制备方法,其特征在于,所述步骤(1)中所述的高价阳离子无机盐为二价、三价或四价阳离子无机盐。

10. 根据权利要求5所述的复合纳滤膜的制备方法,其特征在于,所述步骤(1)中述的高价阳离子无机盐包括氯化钙、氯化镁、氯化铝、氯化锌、硫酸镁、硫酸锌、氯化镧中的一种以上。

11. 根据权利要求5所述的复合纳滤膜的制备方法,其特征在于,所述步骤(1)中采用的有机碱溶液包括三乙胺、三乙醇胺、三乙烯二胺、四甲基乙二胺,吡啶中的一种以上。

12. 根据权利要求5所述的复合纳滤膜的制备方法,其特征在于,所述的有机溶剂包括正己烷、环己烷、甲苯、正庚烷或正辛烷中的一种以上。

13. 根据权利要求5所述的复合纳滤膜的制备方法,其特征在于,所述的多孔支撑膜为聚偏氟乙烯、聚砜、聚醚砜、磺化聚醚砜、或聚丙烯腈超滤膜。

## 一种复合纳滤膜及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于纳滤膜分离技术领域,涉及具有高无机盐透过率、高有机物截留水平的高通量、抗污染复合纳滤膜的制备方法。

### 背景技术

[0002] 以水资源短缺与水源污染为特点的水危机已经成为制约当前社会与环境可持续发展的全球性问题。与传统的分离纯化技术(吸附、混凝、氧化和生物法)相比,膜技术具有分离效率高、操作过程简单且运行能耗低等优势,是实现水资源净化的有效途径。纳滤(NF)是介于超滤(UF)与反渗透(RO)之间的一种膜分离过程,能够有效截留小分子有机物污染物,并且具有较高的水通量,目前已经广泛应用于饮用水生产、污水废水处理、化工分离、食品和医药分离等领域。

[0003] 将哌嗪或间苯二胺作为水相单体进行界面聚合制备的聚酰胺复合纳滤膜是当前纳滤膜的主要类型,这类纳滤膜对无机盐离子尤其是高价离子具有很高的截留能力。然而,基于哌嗪和间苯二胺为胺单体制备的纳滤膜的对无机盐具有高去除率,这在实际的饮用水及污水废水处理过程引起了严重的问题:(1)无机盐在原水一侧的浓差极化会导致膜污染问题加剧;(2)高盐浓度的纳滤浓缩液难以得到妥善处理与处置;(3)现有研究表明,哌嗪与间苯二胺等原料具有化学不稳定性,并且对生物具有健康风险等危害。除此之外,由于当前高品质健康饮用水对于矿物元素的需求,最近的研究均提出在纳滤饮用水生产过程中应当保留水中的矿物质成分。因此,选择绿色环保的水相反应原料制备出对水中小分子有机污染物具有高效去除能力并且能够透过无机盐离子的纳滤膜,并提高现有纳滤膜的通量和抗污染水平,能够进一步拓宽纳滤膜的应用范围,也是高性能纳滤膜的制备目标。

### 发明内容

[0004] 本发明的目的是提供一种具有高无机盐透过及有机物截留的高通量抗污染复合纳滤膜的制备方法,采用绿色环保的水相单体原料——赖氨酸(Lys),在高价无机盐离子的辅助聚合作用下,与多元酰氯进行界面聚合制备纳滤膜,解决了现有商用纳滤膜在制备方面反应原料安全稳定性差,在应用中对无机盐脱除率高、通量水平低及不抗污染等问题。

[0005] 本发明的目的是通过以下技术方案实现的:

[0006] 一种复合纳滤膜,包含具有光滑超薄和两性离子聚合物的特性的赖氨酸型聚酰胺选择层,对无机盐离子具有高透过率(无机盐透过率大于80%),同时能够截留小分子有机物(分子量为300Da~1000Da),具有高通量(通量大于 $12\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar})$ )、抗污染(污染后的膜经物理清洗后通量恢复率大于90%)的特点。

[0007] 进一步,所述赖氨酸型聚酰胺选择层是通过赖氨酸与多元酰氯的酰胺化反应获得。

[0008] 上述复合纳滤膜的制备方法,以赖氨酸为水相反应单体,以有机碱溶液为水相溶液pH 调节剂,在多价阳离子无机盐的辅助聚合作用下,通过赖氨酸与多元酰氯在多孔支撑膜上进行界面聚合反应制备得到。包括以下步骤:

[0009] (1) 配置水相溶液:将赖氨酸单体溶解于纯水中,向溶液中加入高价阳离子无机盐,充分搅拌并用有机碱溶液将溶液的pH值调在 $13.0 \pm 0.2$ ;

[0010] (2) 配置有机相溶液:向有机溶剂中加入多元酰氯,充分搅拌溶解并避光保存;

[0011] (3) 将水相溶液倾倒向多孔支撑膜的表面并浸没,随后倒掉水相溶液并除去支撑膜表面的残留液滴;

[0012] (4) 将有机相溶液倾倒在多孔支撑膜表面,进行反应,反应结束之后用纯有机溶剂冲洗膜表面以除去未反应的酰氯单体;

[0013] (5) 对膜进行干燥处理,最后用纯水或乙醇溶液充分润洗干燥后的膜,即可得到赖氨酸型聚酰胺复合纳滤膜产品。

[0014] 可选地,步骤(1)中,所述高价阳离子无机盐的浓度为 $0.005 \sim 0.05\%$  (w/v);和/或,

[0015] 步骤(2)中,所述多元酰氯的浓度为 $0.025 \sim 0.2\%$  (w/v);和/或,

[0016] 步骤(3)中,将水相溶液倾倒向多孔支撑膜的表面并浸没1~5分钟;并用压缩空气或氮气吹脱支撑膜表面的残留液滴,用无尘纸吸干膜表面明水;和/或,

[0017] 步骤(4)中,将有机相溶液倾倒在多孔支撑膜表面,进行反应15~90秒;和/或,

[0018] 步骤(5)中,在 $15 \sim 80^\circ\text{C}$ 温度下对膜进行干燥处理0~20分钟,所述乙醇溶液的浓度为 $0.1 \sim 0.5\%$  (w/v)。

[0019] 可选地,所述步骤(1)中采用的水相溶液为赖氨酸或赖氨酸衍生物的水溶液。

[0020] 可选地,所述的赖氨酸溶液浓度为 $0.25 \sim 2.0\%$  (w/v)。

[0021] 可选地,所述步骤(1)中所述的高价阳离子无机盐为二价、三价或四价阳离子无机盐。

[0022] 可选地,所述步骤(1)中述的高价阳离子无机盐包括氯化钙、氯化镁、氯化铝、氯化锌、硫酸镁、硫酸锌、氯化镉中的一种以上。

[0023] 可选地,所述步骤(1)中采用的有机碱溶液包括三乙胺、三乙醇胺、三乙烯二胺、四甲基乙二胺,吡啶中的一种以上。

[0024] 可选地,所述的有机溶剂为正己烷、环己烷、甲苯、正庚烷或正辛烷中的一种以上。

[0025] 可选地,所述的多孔支撑膜为聚偏氟乙烯(PVDF)、聚砜(PS)、聚醚砜(PES)、磺化聚醚砜(SPES)、或聚丙烯腈(PAN)超滤膜。

[0026] 由于采用了上述技术方案,本发明具有以下有益效果:选用了绿色环保的赖氨酸作为水相反应单体原料与多元酰氯进行界面聚合,制备的赖氨酸型聚酰胺复合纳滤膜发挥了赖氨酸的长链结构特性,具有疏松超薄的膜层厚度,因此具有更高的过水通量及无机盐透过率;并且赖氨酸的两性离子化学性质赋予纳滤膜以两性离子聚合物的特性,使纳滤膜表现出优异的抗污染能力。除此之外,本开发者结合大量的实验来对本发中对无机盐透过及有机物截留的高通量抗污染复合纳滤膜进行通量、对不同无机盐离子以及无机盐和有机物混合溶液去除率进行表征评价,实验样品选取实施例1制备的产品。

## 附图说明

- [0027] 图1为本发明赖氨酸型聚酰胺复合纳滤膜与两种商业纳滤膜的抗污染实验对比图。
- [0028] 图2a为实施例1使用的赖氨酸的结构式。
- [0029] 图2b为实施例1所制备的赖氨酸型聚酰胺的化学结构式。
- [0030] 图3a为聚醚砜多孔超滤基膜的表面扫描电镜图。
- [0031] 图3b为界面聚合后的赖氨酸型聚酰胺复合纳滤膜表面扫描电镜图。
- [0032] 图4为本发明新型赖氨酸型聚酰胺复合纳滤膜原子力显微镜形貌图。

## 具体实施方式

[0033] 以下结合附图及实施例对本发明进一步加以说明。

[0034] 实施例1

[0035] 一种具有高无机盐透过及有机物截留的高通量抗污染复合纳滤膜的制备方法,具体步骤如下:

[0036] (1) 配置水相溶液:将赖氨酸单体(其结构式如附图2a所示)加入纯水中充分搅拌溶解,配置成浓度为1% (w/v) 赖氨酸水溶液,随后向溶液中加入0.02% (w/v) 的氯化钙无机盐,并用三乙胺碱溶液将溶液pH值调整为13.0;

[0037] (2) 配置有机相溶液:向正己烷有机溶剂中加入0.1% (w/v) 的均苯三甲酰氯,充分搅拌溶解后避光保存;

[0038] (3) 以聚醚砜超滤基膜作为多孔支撑膜,将其固定在10×10cm的膜制备板框中,首先将水相赖氨酸溶液倾倒在聚醚砜基膜表面并浸润2分钟,随后倒掉水相溶液,并用压缩空气或氮气吹脱聚醚砜基膜表面的残留液滴,用无尘纸吸干膜表面明水;

[0039] (4) 将均苯三甲酰氯的正己烷溶液倾倒在聚醚砜基膜表面,进行反应60秒,待反应结束之后用正己烷溶剂冲洗膜表面以除去未反应的酰氯单体;

[0040] (5) 在30℃温度下对膜进行热处理干燥3分钟,最后用0.2% (w/v) 乙醇溶液充分润洗热处理后的膜,即可得到赖氨酸型聚酰胺复合纳滤膜产品。

[0041] 图2b给出了实施例1所制备的赖氨酸型聚酰胺的化学结构式。图2a给出了聚醚砜多孔超滤基膜的表面扫描电镜图,其表面明显均匀分布有小孔;图2b为界面聚合后的赖氨酸型聚酰胺复合纳滤膜表面扫描电镜图,其表面极其光滑,这与传统哌嗪或间苯二胺单体形成的纳滤膜表面形貌明显不同;图2a与2b的对比清晰的表明了赖氨酸型聚酰胺选择层的形成。图3为赖氨酸型聚酰胺复合纳滤膜表面原子力显微镜形貌图,能够看出本发明的纳滤膜表面极其光滑,表面粗糙度仅为0.84nm。

[0042] 实验方法:

[0043] 取本发明实施例1所得的赖氨酸型聚酰胺复合纳滤膜,对其水处理效能进行测试,采用的操作条件为:对多种无机盐离子进行测试时,进料液浓度为5000mg/L;对有机物和无机盐混合溶液进行分离效果测试时,选择的有机物分别为100mg/L PEG300、100mg/L的铬黑T染料、20mg/L腐殖酸(HA)、50mg/L海藻酸钠(SA),无机盐均为1000mg/L的硫酸镁溶液;操作压力为0.3MPa,操作温度为25℃,水溶液pH值为7.0;按照水通量和截留率的计算公式得到膜的水通量与截留率。其中水通量(F)是指在一定操作压力下,单位时间(t)内透

过单位膜面积 (A) 的水的体积 (V), 单位为  $L/(m^2 \cdot h)$ , 是衡量纳滤膜过水能力的参数, 其计算公式为:

$$[0044] \quad F = V / (A \cdot t)$$

[0045] 截留率 (R) 是指在一定操作压力下, 纳滤膜的进料液溶质浓度 ( $C_f$ ) 与滤出液中溶质浓度 ( $C_p$ ) 之差与进料液溶质浓度的比, 是评价纳滤膜对于无机盐离子或有机分子等溶质去除能力的参数, 其计算公式为:

$$[0046] \quad R(\%) = (C_f - C_p) / C_f \times 100\%$$

[0047] 其中纳滤膜对于无机盐的截留率越低, 则其透过率 ( $1-R$ ) 越高, 这是本发明所需要纳滤膜能够实现的目标。

[0048] 纳滤膜的抗污染能力是通过衡量在相同的实验条件下, 纳滤膜的通量衰减率基于时间的变化以及清洗后膜通量恢复率进行评价。具体实验方式为在 0.3MPa 的操作压力下, 记录不同纳滤膜对 1000mg/L  $Na_2SO_4$ 、100mg/L  $CaCl_2$  与 100mg/L 牛血清白蛋白混合溶液的过滤通量随时间的变化, 以及检测对纳滤膜进行水力冲洗后膜通量的恢复率, 通量恢复率的计算公式为清洗后通量 ( $J_{清洗后}$ ) 与初始通量 ( $J_{初始}$ ) 的比值, 如下式:

$$[0049] \quad FRR(\%) = J_{清洗后} / J_{初始} \times 100\%$$

[0050] 在相同的实验条件下, 纳滤膜清洗后的通量恢复率越高, 表明其抗污染能力越强, 这是本发明所需要纳滤膜能够实现的目标。

[0051] 实施例 1 开发的赖氨酸型聚酰胺纳滤膜的模型能检测实验结果如表 1 所示, 此外, 本发明对比了赖氨酸型复合纳滤膜与两种商业纳滤膜的分离性能及膜抗污染性能, 如表 2 及图 1 所示。

[0052] 表 1 实施例 1 中赖氨酸型聚酰胺复合纳滤膜纳滤性能检测结果

进料液		过滤通量	盐透过率	有机物截留率
		$L/(m^2 \cdot h)$	%	%
无机盐溶液	$Na_2SO_4$	65.79	85.49	-
	$MgCl_2$	61.59	97.56	-
	$MgSO_4$	56.61	96.05	-
有机物与 $MgSO_4$ 混合溶液	PEG300	60.68	94.62	90.29
	铬黑 T	73.02	97.94	100
	腐殖酸	35.81	86.69	97.78
	海藻酸钠	35.3	87.96	94.98

[0054] 表 2 部分商业纳滤膜的膜基本性能检测结果

纳滤膜类型	进料液	过滤通量	盐截留率
		$L/(m^2 \cdot h)$	%
商业纳滤膜 1	$Na_2SO_4$	19.40	7.55
	$MgCl_2$	19.65	65.77

[0056]		MgSO <sub>4</sub>	19.37	17.59
		PEG300+ MgSO <sub>4</sub>	17.36	21.08
	商业纳滤膜 2	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	11.92	1.63
		MgCl <sub>2</sub>	9.66	9.23
		MgSO <sub>4</sub>	11.59	4.14
		PEG300+ MgSO <sub>4</sub>	10.65	6.57

[0057] 从表1可以看出,本发明的赖氨酸型聚酰胺复合纳滤膜具有高无机盐透过率及高有机物截留能力;将其与表2中所列出的两种商业纳滤膜的性能进行对比,本发明的纳滤膜的过滤通量高,并且无机盐的透过率高,适用于进行有机物与无机盐的分离。从表1的赖氨酸型聚酰胺复合纳滤膜与两种商业纳滤膜的抗污染对比实验中可以得出,本发明的纳滤膜具有良好的稳定性与抗污染能力,即在相同的过滤运行条件下,纳滤膜的通量衰减率低于两种商业的纳滤膜,并且经物理清洗后的通量恢复率高于两种商业纳滤膜,具有良好的抗污染性能。另外,本发明所用的原材料-赖氨酸(Lys)方便易得,膜制备工艺简便、生产成本低,膜的分离性能优异,具有良好的工业实用性。

#### [0058] 实施例2

[0059] 一种具有高无机盐透过及有机物截留的高通量抗污染复合纳滤膜的制备方法,具体步骤如下:

[0060] (1) 配置水相溶液:将赖氨酸单体(其结构式如附图2a所示)加入纯水中充分搅拌溶解,配置成浓度为0.25% (w/v) 赖氨酸水溶液,随后向溶液中加入0.05% (w/v) 的氯化镁无机盐,并用三乙胺将溶液pH值调整为13.2;

[0061] (2) 配置有机相溶液:向环己烷有机溶剂中加入0.15% (w/v) 的均苯三甲酰氯,充分搅拌溶解并避光保存;

[0062] (3) 以磺化聚醚砜超滤基膜作为多孔支撑膜,将其固定在10×10cm的膜制备板框中,首先将水相赖氨酸溶液倾倒在磺化聚醚砜基膜表面并浸润3分钟,随后倒掉水相溶液,并用压缩空气或氮气吹脱磺化聚醚砜基膜表面的残留液滴,用无尘纸吸干膜表面明水;

[0063] (4) 将均苯三甲酰氯的环己烷溶液倾倒在磺化聚醚砜基膜表面,进行反应80秒,待反应结束之后用环己烷溶剂冲洗膜表面以除去未反应的酰氯单体;

[0064] (5) 在20℃温度下对膜进行干燥处理15分钟,最后用0.5% (w/v) 乙醇溶液充分润洗热处理后的膜,即可得到赖氨酸型聚酰胺复合纳滤膜产品。

#### [0065] 实施例3

[0066] 一种具有高无机盐透过及有机物截留的高通量抗污染复合纳滤膜的制备方法,具体步骤如下:

[0067] (1) 配置水相溶液:将赖氨酸单体(其结构式如附图2a所示)加入纯水中充分搅拌溶解,配置成浓度为1.5% (w/v) 赖氨酸水溶液,随后向溶液中加入0.01% (w/v) 的氯化锆无机盐,并用三乙醇胺将溶液pH值调整为12.8;

[0068] (2) 配置有机相溶液:向正辛烷有机溶剂中加入0.025% (w/v) 的均苯三甲酰氯,充分搅拌溶解并避光保存;

[0069] (3) 以聚偏氟乙烯超滤基膜作为多孔支撑膜,将其固定在10×10cm的膜制备板框中,首先将水相赖氨酸溶液倾倒在聚偏氟乙烯基膜表面并浸润5分钟,随后倒掉水相溶液,

并用压缩空气或氮气吹脱聚偏氟乙烯基膜表面的残留液滴,用无尘纸吸干膜表面明水;

[0070] (4) 将均苯三甲酰氯的正辛烷溶液倾倒在聚偏氟乙烯基膜表面,进行反应90秒,待反应结束之后用正辛烷溶剂冲洗膜表面以除去未反应的酰氯单体;

[0071] (5) 在45℃温度下对膜进行热处理干燥5分钟,最后用纯水充分润洗热处理后的膜,即可得到赖氨酸型聚酰胺复合纳滤膜产品。

[0072] 实施例4

[0073] 一种具有高无机盐透过及有机物截留的高通量抗污染复合纳滤膜的制备方法,具体步骤如下:

[0074] (1) 配置水相溶液:将赖氨酸单体(其结构式如附图2a所示)加入纯水中充分搅拌溶解,配置成浓度为2% (w/v) 赖氨酸水溶液,随后向溶液中加入0.03% (w/v) 的硫酸锌无机盐,并用三乙胺将溶液pH值调整为13.1;

[0075] (2) 配置有机相溶液:向甲苯和环己烷混合有机溶剂中加入0.075% (w/v) 的均苯三甲酰氯,充分搅拌溶解并避光保存;

[0076] (3) 以聚丙烯腈超滤基膜作为多孔支撑膜,将其固定在10×10cm的膜制备板框中,首先将水相赖氨酸溶液倾倒在聚丙烯腈基膜表面并浸润1分钟,随后倒掉水相溶液,并用压缩空气或氮气吹脱聚丙烯腈基膜表面的残留液滴,用无尘纸吸干膜表面明水;

[0077] (4) 将均苯三甲酰氯的混合有机溶液倾倒在聚丙烯腈基膜表面,进行反应15秒,待反应结束之后用甲苯和环己烷混合有机溶剂冲洗膜表面以除去未反应的酰氯单体;

[0078] (5) 在60℃温度下对膜进行热处理干燥2分钟,最后用0.1% (w/v) 乙醇溶液充分润洗热处理后的膜,即可得到赖氨酸型聚酰胺复合纳滤膜产品。

[0079] 实施例5

[0080] 一种具有高无机盐透过及有机物截留的高通量抗污染复合纳滤膜的制备方法,具体步骤如下:

[0081] (1) 配置水相溶液:将赖氨酸单体(其结构式如附图2a所示)加入纯水中充分搅拌溶解,配置成浓度为0.75% (w/v) 赖氨酸水溶液,随后向溶液中加入0.04% (w/v) 的氯化锌与氯化钙混合无机盐(物质的量比为1:1),并用三乙胺将溶液pH值调整为13.0;

[0082] (2) 配置有机相溶液:向正庚烷有机溶剂中加入0.05% (w/v) 的均苯三甲酰氯,充分搅拌溶解并避光保存;

[0083] (3) 以聚砜超滤基膜作为多孔支撑膜,将其固定在10×10cm的膜制备板框中,首先将水相赖氨酸溶液倾倒在聚砜基膜表面并浸润4分钟,随后倒掉水相溶液,并用压缩空气或氮气吹脱聚砜基膜表面的残留液滴,用无尘纸吸干膜表面明水;

[0084] (4) 将均苯三甲酰氯的正庚烷溶液倾倒在聚砜基膜表面,进行反应30秒,待反应结束之后用纯正庚烷有机溶剂冲洗膜表面以除去未反应的酰氯单体;

[0085] (5) 在25℃温度下对膜进行热处理干燥10分钟,最后用0.35% (w/v) 乙醇溶液充分润洗热处理后的膜,即可得到赖氨酸型聚酰胺复合纳滤膜产品。

[0086] 实施例6

[0087] 一种具有高无机盐透过及有机物截留的高通量抗污染复合纳滤膜的制备方法,具体步骤如下:

[0088] (1) 配置水相溶液:将赖氨酸单体(其结构式如附图2a所示)加入纯水中充分搅拌

溶解，配置成浓度为1% (w/v) 赖氨酸水溶液，随后向溶液中加入0.025% (w/v) 的硫酸镁无机盐，并用四甲基乙二胺将溶液pH值调整为13.2；

[0089] (2) 配置有机相溶液：向正己烷有机溶剂中加入0.18% (w/v) 的均苯三甲酰氯，充分搅拌溶解并避光保存；

[0090] (3) 以聚醚砜超滤基膜作为多孔支撑膜，将其固定在10×10cm的膜制备板框中，首先将水相赖氨酸溶液倾倒在聚醚砜基膜表面并浸润2分钟，随后倒掉水相溶液，并用压缩空气或氮气吹脱聚醚砜基膜表面的残留液滴，用无尘纸吸干膜表面明水；

[0091] (4) 将均苯三甲酰氯的正己烷溶液倾倒在聚醚砜基膜表面，进行反应45秒，待反应结束之后用正己烷溶剂冲洗膜表面以除去未反应的酰氯单体；

[0092] (5) 在15℃温度下对膜进行热处理干燥20分钟，用0.2% (w/v) 乙醇溶液充分润洗上述膜，即可得到赖氨酸型聚酰胺复合纳滤膜产品。

[0093] 实施例7

[0094] 一种具有高无机盐透过及有机物截留的高通量抗污染复合纳滤膜的制备方法，具体步骤如下：

[0095] (1) 配置水相溶液：将赖氨酸单体(其结构式如附图2a所示)加入纯水中充分搅拌溶解，配置成浓度为0.5% (w/v) 赖氨酸水溶液，随后向溶液中加入0.035% (w/v) 的氯化钙与氯化镁混合无机盐，并用吡啶将溶液pH值调整为12.9；

[0096] (2) 配置有机相溶液：向正己烷有机溶剂中加入0.2% (w/v) 的均苯三甲酰氯，充分搅拌溶解并避光保存；

[0097] (3) 以磺化聚醚砜超滤基膜作为多孔支撑膜，将其固定在10×10cm的膜制备板框中，首先将水相赖氨酸溶液倾倒在磺化聚醚砜基膜表面并浸润2.5分钟，随后倒掉水相溶液，并用压缩空气或氮气吹脱磺化聚醚砜基膜表面的残留液滴，用无尘纸吸干膜表面明水；

[0098] (4) 将均苯三甲酰氯的正己烷溶液倾倒在磺化聚醚砜基膜表面，进行反应75秒，待反应结束之后用正己烷溶剂冲洗膜表面以除去未反应的酰氯单体；

[0099] (5) 在25℃温度下对反应后膜干燥处理0分钟，用0.25% (w/v) 乙醇溶液充分润洗上述膜，即可得到赖氨酸型聚酰胺复合纳滤膜产品。

[0100] 实施例8

[0101] 一种具有高无机盐透过及有机物截留的高通量抗污染复合纳滤膜的制备方法，具体步骤如下：

[0102] (1) 配置水相溶液：将赖氨酸单体(其结构式如附图2a所示)加入纯水中充分搅拌溶解，配置成浓度为1.5% (w/v) 赖氨酸水溶液，随后向溶液中加入0.01% (w/v) 的氯化钙无机盐，并用三乙醇胺将溶液pH值调整为13.0；

[0103] (2) 配置有机相溶液：向正己烷有机溶剂中加入0.75% (w/v) 的均苯三甲酰氯，充分搅拌溶解并避光保存；

[0104] (3) 以聚醚砜超滤基膜作为多孔支撑膜，将其固定在10×10cm的膜制备板框中，首先将水相赖氨酸溶液倾倒在聚醚砜基膜表面并浸润3分钟，随后倒掉水相溶液，并用压缩空气或氮气吹脱聚醚砜基膜表面的残留液滴，用无尘纸吸干膜表面明水；

[0105] (4) 将均苯三甲酰氯的正己烷溶液倾倒在聚醚砜基膜表面，进行反应60秒，待反应

结束 之后用正己烷溶剂冲洗膜表面以除去未反应的酰氯单体；

[0106] (5) 在30℃温度下对反应后膜干燥处理10分钟，用纯水溶液充分润洗上述膜，即可得到 赖氨酸型聚酰胺复合纳滤膜产品。

[0107] 上述的对实施例的描述是为了便于该技术领域的普通技术人员能理解和应用本发明。熟悉本领域技术的人员显然可以容易地对这些实施例做出各种修改，并把在此说明的一般原理 应用到其他实施例中而不必经过创造性的劳动。因此，本发明不限于这里的实施例，本领域 技术人员根据本发明的揭示，对于本发明做出的改进和修改都应该在本发明的保护范围之内。

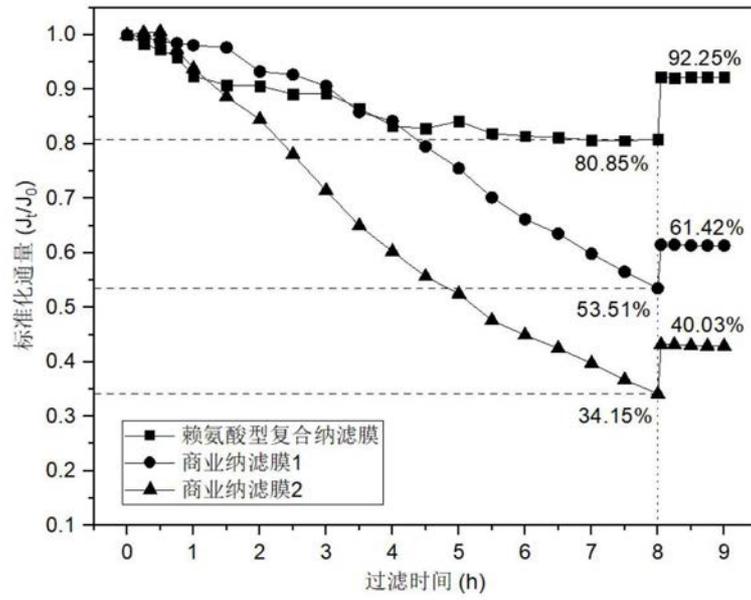


图1

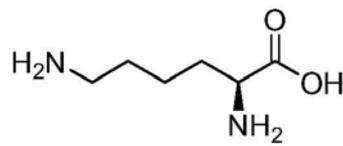


图2a

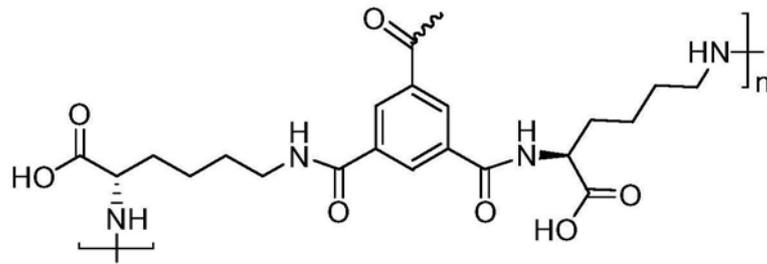


图2b

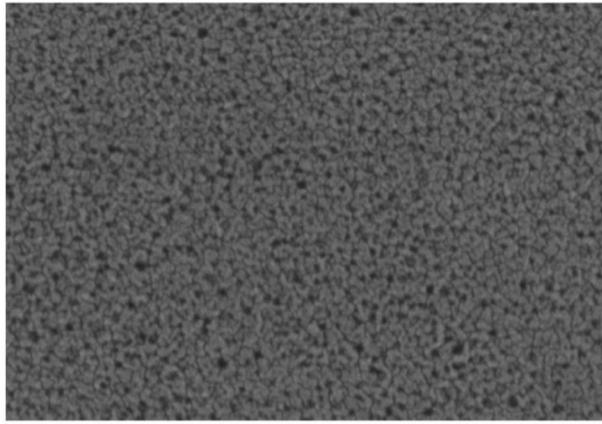


图3a

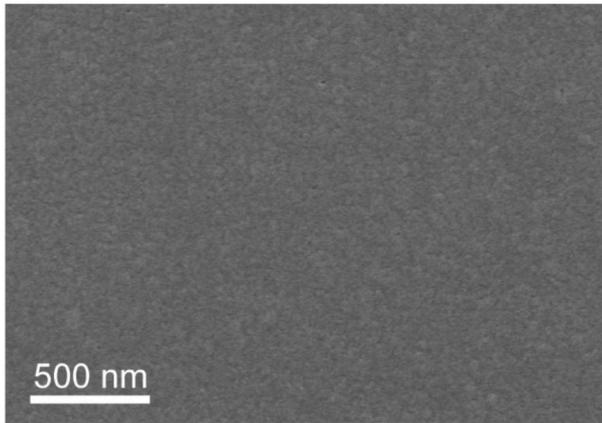


图3b

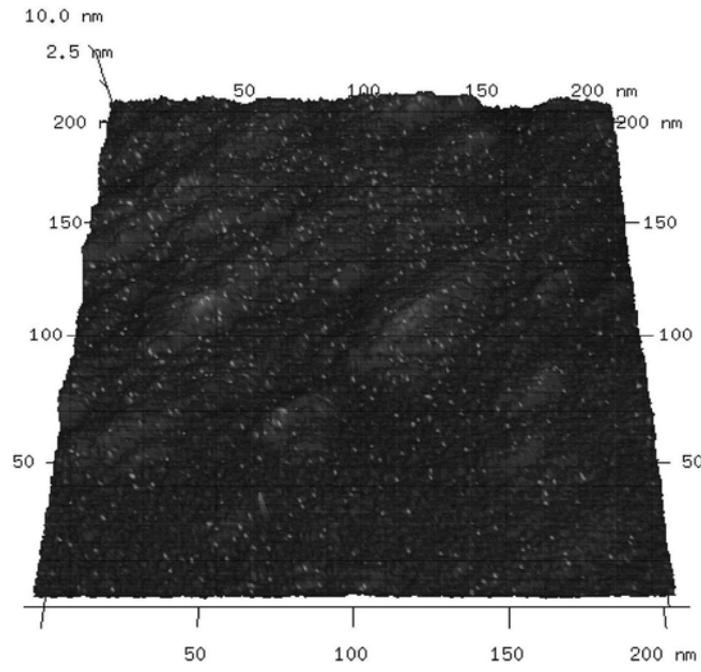


图4