



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114307678 A

(43) 申请公布日 2022.04.12

(21) 申请号 202210144196.6

(22) 申请日 2022.02.17

(71) 申请人 天津工业大学

地址 300387 天津市西青区宾水西道399号

(72) 发明人 王晓磊 王齐 张冰 薛亚娴

余姜涛 张环 魏俊富 赵孔银

(51) Int. Cl.

B01D 67/00 (2006.01)

B01D 69/12 (2006.01)

B01D 69/10 (2006.01)

B01D 71/56 (2006.01)

B01D 61/00 (2006.01)

权利要求书2页 说明书4页

(54) 发明名称

一种基于两性离子调控的复合纳滤膜的制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种基于两性离子调控的复合纳滤膜的制备方法,属于膜分离技术领域,解决的是纳滤膜通量较低及多价/单价无机盐分离选择性不高的问题。所述的复合纳滤膜的制备方法包括:首先制备支撑膜,然后在支撑膜上沉积两性离子化合物和多酚类化合物,再进行二元胺与多元酰氯的界面聚合反应,最后热处理。利用多酚类化合物的仿贻贝粘附作用促使两性离子化合物在支撑膜表面稳定存在,利用两性离子化合物的强亲水性和电荷作用提升纳滤膜的通量和分离选择性。所得复合纳滤膜在染料去除、无机盐截留、多价/单价无机盐分离、抗生素提纯、饮用水净化、内分泌干扰物去除等方面具有广阔地应用前景。

1. 一种基于两性离子调控的复合纳滤膜的制备方法,其特征是包括以下步骤:

a) 将制备支撑膜的高分子聚合物溶于有机溶剂中,添加致孔剂,配制铸膜液,通过相转化法制备超滤/微滤支撑膜,有机溶剂为N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基吡咯烷酮、N-乙基吡咯烷酮中的一种或两种以上,致孔剂为聚乙二醇、聚乙烯吡咯烷酮、氯化锂中的一种;

b) 将多酚类化合物、两性离子化合物、氧化剂和多胺类化合物溶于Tris缓冲溶液中,调节溶液pH值在7.5~12之间,配成沉积液;

c) 将步骤a) 所得的支撑膜浸泡在步骤b) 所得的沉积液中1~24h,沉积液温度保持在20~80℃,沉积结束后将支撑膜取出,置于去离子水中超声清洗10min;

d) 将步骤c) 所得的支撑膜固定在聚四氟乙烯框架中,倒入二元胺水溶液,静置1~20min后将多余的溶液倒出,将膜在室温静置干燥5~60min,再倒入多元酰氯的正己烷溶液,静置0.5~20min后用正己烷溶液冲洗膜表面,得到初生膜;

e) 将步骤d) 所得的初生膜在40~80℃烘箱中干燥10~60min。

2. 根据权利要求1所述一种基于两性离子调控的复合纳滤膜的制备方法,其特征在于:所述步骤a) 中,高分子聚合物为聚砜、聚醚砜、聚醚醚酮、磺化聚醚砜、聚偏氟乙烯、聚丙烯腈、水解聚丙烯腈、聚丙烯中的一种或两种以上,铸膜液中高分子聚合物的质量百分比为5%~20%。

3. 根据权利要求1所述一种基于两性离子调控的复合纳滤膜的制备方法,其特征在于:所述步骤a) 中,支撑膜的厚度为100~1000μm,支撑膜的平均孔径为8~50nm。

4. 根据权利要求1所述一种基于两性离子调控的复合纳滤膜的制备方法,其特征在于:所述步骤b) 中,多酚类化合物为咖啡酸、邻苯二酚、盐酸多巴胺、3,4-二羟基苯甲酸、2,3-二羟基苯甲酸、3,4-二羟基苯丙氨酸中的一种或两种以上。

5. 根据权利要求1所述一种基于两性离子调控的复合纳滤膜的制备方法,其特征在于:所述步骤b) 中,两性离子化合物为4-正己基苯甲酰氨基-丙基-二甲基氨磺基甜菜碱、2-(甲基丙烯酰氧基)乙基-2-(三甲基氨基)乙基磷酸酯、甲基丙烯酰乙基磺基甜菜碱、2,4-二氨基苯磺酸、2,5-二氨基苯磺酸、3,5-二氨基苯磺酸中的一种或两种以上。

6. 根据权利要求1所述一种基于两性离子调控的复合纳滤膜的制备方法,其特征在于:所述步骤b) 中,氧化剂为过硫酸铵、过硫酸钾中的一种。

7. 根据权利要求1所述一种基于两性离子调控的复合纳滤膜的制备方法,其特征在于:所述步骤b) 中,多胺类化合物为二乙烯三胺、乙二胺、三乙烯四胺、对苯二胺、聚乙烯亚胺中的一种或两种以上。

8. 根据权利要求1所述一种基于两性离子调控的复合纳滤膜的制备方法,其特征在于:所述步骤b) 中,多酚类化合物的质量浓度为1~10g/L,两性离子化合物与多酚类化合物的质量比为20:1~1:10,多酚类化合物、氧化剂和多胺类化合物的摩尔比为1~10:0~1:0~1。

9. 根据权利要求1所述一种基于两性离子调控的复合纳滤膜的制备方法,其特征在于:所述步骤d) 中,二元胺为哌嗪、间苯二胺中的一种,二元胺的质量百分比为0.1~5%;多元酰氯为均苯三甲酰氯、对苯二甲酰氯、间苯二甲酰氯中的一种,多元酰氯的质量百分比为0.05~5%。

10. 根据权利要求1所述的制备方法获得的复合纳滤膜在染料去除、无机盐截留、多价/单价无机盐分离、抗生素提纯、饮用水净化、内分泌干扰物去除中应用。

一种基于两性离子调控的复合纳滤膜的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种基于两性离子调控的复合纳滤膜的制备方法,属于膜分离技术领域。

背景技术

[0002] 纳滤膜是一种介于超滤膜与反渗透膜之间以压力为驱动力的新型分离膜,孔径在1nm左右,截留分子量在200-1000Da之间。由于具有纳米级的孔径和荷电性的表面,纳滤膜利用孔径筛分作用和电荷效应可以使一价离子与高价离子、低分子量有机物与高分子量有机物分离。

[0003] 目前界面聚合法制备复合纳滤膜最为常用,制备工艺比较成熟,但受Trade-off效应的影响,界面聚合法制备的复合纳滤膜在实现高截留率时,水通量一般较低。因此,制备具有高渗透通量和分离选择性的纳滤膜是重要的研究方向之一。

[0004] 两性离子化合物同时具有阴离子基团和阳离子基团,在水溶液中具有很强的水合能力,因此具有两性离子基团的分离膜具有良好的水渗透性和抗污染性能。中国发明专利202110623073.6将制备的两性离子中空纤维纳米粒子加入到哌嗪水相中,通过与均苯三甲酰氯界面聚合制备复合纳滤膜。两性离子中空纳米粒子作为水分子通道提高水渗透通量。中国发明专利201110235694.3以多元胺与两性离子化合物为水相单体,多元酰氯为有机相单体,碱性条件下在聚砜膜表面界面聚合制备含有两性离子的聚酰胺纳滤膜,该纳滤膜具有高水通量的同时,对二价盐离子表现出很高的截留率(90%~98%),对一价盐离子的截留率较低(小于40%)。中国发明专利202010264264.3首先在超滤膜表面进行界面聚合制备聚酰胺分离层,然后通过二次界面聚合的方法接枝带胺基或羟基官能团的功能小分子单体获得两性离子表面,实现聚酰胺膜高通量和耐污染的目的。中国发明专利201910572400.2首先通过三乙醇胺与2-溴乙基磺酸钠反应制备含有多羟基的两性离子,然后将初生态的聚哌嗪酰胺纳滤膜浸泡在两性离子水溶液,待热反应后得到具有极强亲水性、高通量和截留率的纳滤膜。

[0005] 目前,主要通过界面聚合水相溶液中添加两性离子化合物或界面聚合后进行分离层修饰获得两性离子表面。两性离子化合物参与分离层的形成易造成分离层的缺陷,降低复合膜的截留性能;界面聚合后进行两性离子修饰对复合膜渗透通量的提高效果不明显,且改性过程复杂。

发明内容

[0006] 针对现有技术的不足,本发明解决的技术问题是纳滤膜通量较低及多价/单价无机盐分离选择性不高的问题。

[0007] 本发明解决所述纳滤膜通量较低及多价/单价无机盐分离选择性不高问题的技术方案是提供一种基于两性离子调控的复合纳滤膜的制备方法,其特征是包括以下步骤:

[0008] a) 将制备支撑膜的高分子聚合物溶于有机溶剂中,添加致孔剂,配制铸膜液,通过

相转化法制备超滤/微滤支撑膜,有机溶剂为N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基吡咯烷酮、N-乙基吡咯烷酮中的一种或两种以上,致孔剂为聚乙二醇、聚乙烯吡咯烷酮、氯化锂中的一种;

[0009] b) 将多酚类化合物、两性离子化合物、氧化剂和多胺类化合物溶于Tris缓冲溶液中,调节溶液pH值在7.5~12之间,配成沉积液;

[0010] c) 将步骤a) 所得的支撑膜浸泡在步骤b) 所得的沉积液中1~24h,沉积液温度保持在20~80℃,沉积结束后将支撑膜取出,置于去离子水中超声清洗10min;

[0011] d) 将步骤c) 所得的支撑膜固定在聚四氟乙烯框架中,倒入二元胺水溶液,静置1~20min后将多余的溶液倒出,将膜在室温静置干燥5~60min,再倒入多元酰氯的正己烷溶液,静置0.5~20min后用正己烷溶液冲洗膜表面,得到初生膜;

[0012] e) 将步骤d) 所得的初生膜在40~80℃烘箱中干燥10~60min。

[0013] 作为优选,步骤a) 中高分子聚合物为聚砜、聚醚砜、聚醚醚酮、磺化聚醚砜、聚偏氟乙烯、聚丙烯腈、水解聚丙烯腈、聚丙烯中的一种或两种以上,铸膜液中高分子聚合物的质量百分比为5%~20%;支撑膜的厚度为100~1000μm,支撑膜的平均孔径为8~50nm。

[0014] 作为优选,步骤b) 中多酚类化合物为咖啡酸、邻苯二酚、盐酸多巴胺、3,4-二羟基苯甲酸、2,3-二羟基苯甲酸、3,4-二羟基苯丙氨酸中的一种或两种以上;两性离子化合物为4-正己基苯甲酰氨基-丙基-二甲基氨磺基甜菜碱、2-(甲基丙烯酰氧基)乙基-2-(三甲基氨基)乙基磷酸酯、甲基丙烯酰乙基磺基甜菜碱、2,4-二氨基苯磺酸、2,5-二氨基苯磺酸、3,5-二氨基苯磺酸中的一种或两种以上;氧化剂为过硫酸铵、过硫酸钾中的一种;多胺类化合物为二乙烯三胺、乙二胺、三乙烯四胺、对苯二胺、聚乙烯亚胺中的一种或两种以上。

[0015] 作为优选,步骤b) 中多酚类化合物的质量浓度为1~10g/L,两性离子化合物与多酚类化合物的质量比为20:1~1:10,多酚类化合物、氧化剂和多胺类化合物的摩尔比为1~10:0~1:0~1。

[0016] 作为优选,步骤d) 中二元胺为哌嗪、间苯二胺中的一种,二元胺的质量百分比为0.1~5%;多元酰氯为均苯三甲酰氯、对苯二甲酰氯、间苯二甲酰氯中的一种,多元酰氯的质量百分比为0.05~5%。

[0017] 本发明针对纳滤膜通量较低及多价/单价无机盐分离选择性不高的问题,提供了一种基于两性离子调控的复合纳滤膜的制备方法,该方法首先制备支撑膜,然后在支撑膜上沉积两性离子化合物和多酚类化合物,再进行二元胺与多元酰氯的界面聚合反应,最后热处理得到复合纳滤膜。

[0018] 与现有技术相比,本发明具有以下优点:

[0019] 本发明所提供的复合纳滤膜的制备方法,利用多酚类化合物的仿贻贝粘附作用促使两性离子化合物在支撑膜表面稳定存在;利用两性离子化合物的强亲水性,优化界面聚合反应条件和水分子在纳滤膜内的传输通道,从而提升纳滤膜的通量;利用两性离子基团的电荷作用增强对无机盐离子的吸引作用,从而提高纳滤膜的选择性。

[0020] 本发明获得的复合纳滤膜在染料去除、无机盐截留、多价/单价无机盐分离、抗生素提纯、饮用水净化、内分泌干扰物去除等方面具有广阔地应用前景。

具体实施方式

[0021] 除有定义外,以下实施例中所用的技术术语具有与本发明所属领域技术人员普遍理解的相同含义。以下实施例中所用的实验试剂,如无特殊说明,均为常规生化试剂;所述实验方法,如无特殊说明,均为常规方法。

[0022] 本发明所制备的基于两性离子调控的复合纳滤膜采用错流过滤装置测定其分离渗透性能,即膜的通量和截留率:

[0023] 通量(J)反映膜的渗透性能, $J=V/(A \cdot t)$ 。式中,V为渗透侧的渗透液体积(L);A为膜的有效面积(m^2);t为渗透时间(h)。

[0024] 截留率(R)反映膜的分离性能, $R=(1-C_p/C_f) \times 100\%$ 。式中, C_f 与 C_p 分别为溶质组分在进料液和渗透液中的浓度。

[0025] 下面介绍本发明的具体实施例,但本发明不受实施例的限制。

[0026] 实施例1.

[0027] a) 将聚丙烯腈粉末溶于N,N-二甲基甲酰胺中,添加聚乙二醇,配制聚丙烯腈质量百分比为12%的铸膜液,通过相转化法制备厚度为250 μ m、平均孔径为15nm的平板支撑膜;

[0028] b) 将盐酸多巴胺和甲基丙烯酰乙基磺基甜菜碱溶于Tris缓冲溶液中,盐酸多巴胺的质量浓度为2g/L,甲基丙烯酰乙基磺基甜菜碱与盐酸多巴胺的质量比为15:1,调节溶液pH值在8.5,配成沉积液;

[0029] c) 将步骤a)所得的支撑膜浸泡在步骤b)所得的沉积液中8h,沉积液温度保持在25 $^{\circ}$ C,沉积结束后将支撑膜取出,置于去离子水中超声清洗10min;

[0030] d) 将步骤c)所得的支撑膜固定在聚四氟乙烯框架中,倒入哌嗪质量百分比为0.7%的水溶液,静置5min后将多余的溶液倒出,将膜在室温静置干燥20min,再倒入均苯三甲酰氯质量百分比为0.2%的正己烷溶液,静置2min后用正己烷溶液冲洗膜表面,得到初生膜;

[0031] e) 将步骤d)所得的初生膜在60 $^{\circ}$ C烘箱中干燥20min。

[0032] f) 将步骤e)所得的复合纳滤膜在室温和0.5MPa操作压力下用错流过滤装置测试渗透分离性能,纯水通量为 $75L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$,对1000mg/L Na_2SO_4 、1000mg/L $MgSO_4$ 、1000mg/L $MgCl_2$ 和1000mg/L NaCl的截留率分别为97%、96%、68%和28%。

[0033] 实施例2.

[0034] a) 将聚丙烯腈粉末溶于N,N-二甲基甲酰胺中,添加聚乙二醇,配制聚丙烯腈质量百分比为12%的铸膜液,通过相转化法制备厚度为250 μ m、平均孔径为10nm的平板支撑膜;

[0035] b) 将盐酸多巴胺和2,4-二氨基苯磺酸溶于Tris缓冲溶液中,盐酸多巴胺的质量浓度为2g/L,2,4-二氨基苯磺酸与盐酸多巴胺的质量比为10:1,调节溶液pH值在9,配成沉积液;

[0036] c) 将步骤a)所得的支撑膜浸泡在步骤b)所得的沉积液中12h,沉积液温度保持在25 $^{\circ}$ C,沉积结束后将支撑膜取出,置于去离子水中超声清洗10min;

[0037] d) 将步骤c)所得的支撑膜固定在聚四氟乙烯框架中,倒入哌嗪质量百分比为1%的水溶液,静置5min后将多余的溶液倒出,将膜在室温静置干燥20min,再倒入均苯三甲酰氯质量百分比为0.5%的正己烷溶液,静置2min后用正己烷溶液冲洗膜表面,得到初生膜;

[0038] e) 将步骤d)所得的初生膜在60 $^{\circ}$ C烘箱中干燥20min。

[0039] f) 将步骤e) 所得的复合纳滤膜在室温和0.5MPa操作压力下用错流过滤装置测试渗透分离性能, 纯水通量为 $60\text{L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$, 对 $1000\text{mg/L Na}_2\text{SO}_4$ 、 1000mg/L MgSO_4 、 1000mg/L MgCl_2 和 1000mg/L NaCl 的截留率分别为96%、96%、60%和20%。

[0040] 实施例3.

[0041] a) 将聚醚砜粉末溶于N-甲基吡咯烷酮中, 添加聚乙烯吡咯烷酮, 配制聚醚砜质量百分比为12%的铸膜液, 通过相转化法制备厚度为 $500\mu\text{m}$ 、平均孔径为30nm的平板支撑膜;

[0042] b) 将咖啡酸、甲基丙烯酰乙基磺基甜菜碱、过硫酸铵和乙二胺溶于Tris缓冲溶液中, 咖啡酸的质量浓度为 5g/L , 甲基丙烯酰乙基磺基甜菜碱与咖啡酸的质量比为20:1, 咖啡酸、过硫酸铵和乙二胺的摩尔比为2:1:1, 调节溶液pH值在7.5, 配成沉积液;

[0043] c) 将步骤a) 所得的支撑膜浸泡在步骤b) 所得的沉积液中4h, 沉积液温度保持在 70°C , 沉积结束后将支撑膜取出, 置于去离子水中超声清洗10min;

[0044] d) 将步骤c) 所得的支撑膜固定在聚四氟乙烯框架中, 倒入哌嗪质量百分比为3%的水溶液, 静置3min后将多余的溶液倒出, 将膜在室温静置干燥30min, 再倒入均苯三甲酰氯质量百分比为1%的正己烷溶液, 静置2min后用正己烷溶液冲洗膜表面, 得到初生膜;

[0045] e) 将步骤d) 所得的初生膜在 60°C 烘箱中干燥30min。

[0046] f) 将步骤e) 所得的复合纳滤膜在室温和0.5MPa操作压力下用错流过滤装置测试渗透分离性能, 纯水通量为 $110\text{L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$, 对 $1000\text{mg/L Na}_2\text{SO}_4$ 、 1000mg/L MgSO_4 、 1000mg/L MgCl_2 和 1000mg/L NaCl 的截留率分别为80%、78%、45%和8%。

[0047] 实施例4.

[0048] a) 将聚醚砜粉末溶于N-甲基吡咯烷酮中, 添加聚乙烯吡咯烷酮, 配制聚醚砜质量百分比为15%的铸膜液, 通过相转化法制备厚度为 $300\mu\text{m}$ 、平均孔径为20nm的平板支撑膜;

[0049] b) 将咖啡酸、2,5-二氨基苯磺酸、过硫酸钾和聚乙烯亚胺溶于Tris缓冲溶液中, 咖啡酸的质量浓度为 4g/L , 2,5-二氨基苯磺酸与咖啡酸的质量比为15:1, 咖啡酸、过硫酸钾和聚乙烯亚胺的摩尔比为5:1:1, 调节溶液pH值在8, 配成沉积液;

[0050] c) 将步骤a) 所得的支撑膜浸泡在步骤b) 所得的沉积液中2h, 沉积液温度保持在 65°C , 沉积结束后将支撑膜取出, 置于去离子水中超声清洗10min;

[0051] d) 将步骤c) 所得的支撑膜固定在聚四氟乙烯框架中, 倒入哌嗪质量百分比为5%的水溶液, 静置4min后将多余的溶液倒出, 将膜在室温静置干燥30min, 再倒入均苯三甲酰氯质量百分比为3%的正己烷溶液, 静置2min后用正己烷溶液冲洗膜表面, 得到初生膜;

[0052] e) 将步骤d) 所得的初生膜在 60°C 烘箱中干燥30min。

[0053] f) 将步骤e) 所得的复合纳滤膜在室温和0.5MPa操作压力下用错流过滤装置测试渗透分离性能, 纯水通量为 $94\text{L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$, 对 $1000\text{mg/L Na}_2\text{SO}_4$ 、 1000mg/L MgSO_4 、 1000mg/L MgCl_2 和 1000mg/L NaCl 的截留率分别为88%、87%、59%和10%。