



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 108927020 B

(45) 授权公告日 2020.11.10

(21) 申请号 201810833482.7

(22) 申请日 2018.07.26

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 108927020 A

(43) 申请公布日 2018.12.04

(73) 专利权人 中国科学院青岛生物能源与过程
研究所

地址 266101 山东省青岛市崂山区松岭路
189号

(72) 发明人 谭明 张杨 焦成丽 江河清
包艳 孙小寒

(74) 专利代理机构 沈阳科苑专利商标代理有限
公司 21002

代理人 李颖

(51) Int. Cl.

B01D 71/80 (2006.01)

B01D 69/12 (2006.01)

B01D 67/00 (2006.01)

B01D 61/46 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 102794116 A, 2012.11.28

CN 103007791 A, 2013.04.03

CN 104028120 A, 2014.09.10

CN 106540667 A, 2017.03.29

WO 2012102944 A1, 2012.08.02

CN 103990392 A, 2014.08.20

审查员 孙瑞娟

权利要求书1页 说明书6页 附图5页

(54) 发明名称

一种含有介孔聚合物的纤维素基复合电纳
滤膜及其制备方法

(57) 摘要

本发明涉及电纳滤膜,具体的说是一种含有介孔聚合物的纤维素基复合电纳滤膜及其制备方法。包括多孔基底以及生长在基底表面的分离层;所述分离层由含有介孔聚合物的胺类单体与酰氯类化合物界面聚合制备得到。本发明通过在界面聚合水相中加入介孔聚合物,然后进行界面聚合,使介孔聚合物均匀分散在聚酰胺分离皮层与多孔基底之间,制备的电纳滤膜不仅膜面电阻小,极限电流密度高,一/多价离子选择性高,而且制备方法简单,易于实现工业化。

1. 一种含有介孔聚合物的纤维素基复合电纳滤膜,其特征在于:包括多孔基底以及生长在基底表面的分离层;所述分离层由含有介孔聚合物的胺类单体水溶液与酰氯类化合物界面聚合制备得到;

所述介孔聚合物为在水热条件下利用高分子前驱体和非离子表面活性剂的有机-有机自组装制得;其中,高分子前驱体为甲醛与被1-5个R取代的苯酚或乌洛托品与被1-5个R取代的苯酚,其中,R为氨基、羧基或磺酸基;非离子表面活性剂为聚氧乙烯类表面活性剂或两嵌段、三嵌段聚氧乙烯-聚氧丙烯嵌段共聚物。

2. 按权利要求1所述的含有介孔聚合物的纤维素基复合电纳滤膜,其特征在于:所述含有介孔聚合物的胺类单体水溶液中介孔聚合物添加比例为0.05-10wt%,且介孔聚合物孔径为1-10nm。

3. 按权利要求1所述的含有介孔聚合物的纤维素基复合电纳滤膜,其特征在于:所述胺类单体选自多氨基基团的胺类化合物中的一种或几种;所述酰氯类化合物选自多酰氯基团的酰氯类化合物中的一种或几种。

4. 按权利要求1所述的含有介孔聚合物的纤维素基复合电纳滤膜,其特征在于:所述多孔基底为将纤维素基膜材料经相转化法制备的多孔膜。

5. 一种权利要求1所述的含有介孔聚合物的纤维素基复合电纳滤膜的制备方法,其特征在于:纤维素基膜材料采用相转化法制备多孔基底;将含介孔聚合物的胺类单体水溶液涂敷于多孔基底表面、干燥,再于其上涂覆酰氯单体油相溶液实现界面聚合,即得到含有介孔聚合物的纤维素基复合电纳滤膜。

6. 按权利要求5所述的含有介孔聚合物的纤维素基复合电纳滤膜的制备方法,其特征在于:将所述多孔基底表面涂覆含有介孔聚合物的胺类单体水溶液,保持3-60分钟,晾干,然后再于其上涂覆一层酰氯单体油相溶液,保持10秒-60分钟,清洗,再于20-80℃烘箱中干燥,即得到含有介孔聚合物的纤维素基复合电纳滤膜。

7. 按权利要求5或6所述的含有介孔聚合物的纤维素基复合电纳滤膜的制备方法,其特征在于:所述含介孔聚合物的胺类单体水溶液中介孔聚合物添加比例为0.05-10wt%,胺类单体浓度为0.25-5wt%;所述酰氯单体油相溶液为酰氯单体与有机溶剂混合,其中酰氯单体质量浓度为0.05-2.5%。

8. 按权利要求7所述的含有介孔聚合物的纤维素基复合电纳滤膜的制备方法,其特征在于:所述胺类单体选自多氨基基团的胺类化合物中的一种或几种;所述酰氯类化合物选自多酰氯基团的酰氯类化合物中的一种或几种。

一种含有介孔聚合物的纤维素基复合电纳滤膜及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及电纳滤膜,具体的说是一种含有介孔聚合物的纤维素基复合电纳滤膜及其制备方法。

背景技术

[0002] 电渗析是一种基于离子交换膜的分离技术,阴阳离子在电场作用下通过阴阳离子交换膜到达不同腔室,从而用于分离溶液中带电荷和不带电荷组分。由于电渗析过程是常压操作,膜污染较小,因此电渗析在苦咸水处理、海水淡化、高盐废水处理以及化学品生产中具有广泛的应用。

[0003] 近年来,海水综合利用,污水处理与资源化等都要求离子交换膜具有选择性分离一/多价离子的性能。普通阴/阳离子交换膜是允许所有的阴/阳离子通过膜,而不允许阳/阴离子通过膜;一/多价选择性离子交换膜是相对于多价离子,一价离子优先通过。提高一/多价离子交换膜的选择性主要有两类方法。一类是转换膜本体的功能基团、共混掺杂另外一种聚合物或者掺杂一定量的络合剂提高膜本体对单价离子的亲和力;另一类是增加膜表面的交联度,在膜表面形成致密层或者在膜表面引入相反电荷层并与不同价态离子产生静电作用差从而分离一/多价离子。如,含有磺酸基团的阳离子交换膜表面引入一层带强正电荷季铵基团的改性材料,单价阳离子与改性层之间的静电排斥力较小,大部分仍可以透过膜,而多价阳离子与改性层之间的静电排斥作用较大,未能通过膜;在普通离子交换膜表面层层自组装多层阴阳离子聚电解质,由于膜的致密度增大,从而具有单价离子选择性。

[0004] 申请号201710804418.1专利文献中报道电纳滤膜的制备方法,在多孔膜表面采用界面聚合法制备了聚酰胺分离层。但是由于该电纳滤膜本质上属于纳滤膜,分离层中离子传输基团有限,所以膜面电阻较大;而且多孔基底与聚酰胺分离层之间缺乏作用力,造成聚酰胺分离层容易脱落,膜的寿命有限。因此需要一种性能优越的复合电纳滤膜。

发明内容

[0005] 有鉴于此,本发明的目的在于提供含有介孔聚合物的纤维素基复合电纳滤膜及其制备方法。

[0006] 为实现上述目的,本发明采用技术方案为:

[0007] 一种含有介孔聚合物的纤维素基复合电纳滤膜,包括多孔基底以及生长在基底表面的分离层;所述分离层由含有介孔聚合物的胺类单体与酰氯类化合物界面聚合制备得到。

[0008] 所述含有介孔聚合物的胺类单体中介孔聚合物添加比例为0.05-10wt%,且介孔聚合物孔径约为1-10nm;介孔聚合物为面心立方、体心立方、二维六方等孔结构。

[0009] 所述介孔聚合物为带有-NH₂、-SO₃H或-COOH促进离子传递功能基团的聚合物;

[0010] 所述胺类单体选自多氨基基团的胺类化合物中的一种或几种;优选1,3-苯二胺、1,4-苯二胺、哌嗪、乙二胺、丙二胺、己二胺、二乙烯三胺或四乙烯五胺;

[0011] 所述酰氯类化合物选自多酰氯基团的酰氯类化合物中的一种或几种;优选1,3,5-苯三酰氯,油相溶剂为正庚烷、正己烷、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、四氯甲烷和甲苯中的一种或几种。

[0012] 所述介孔聚合物为在水热条件下利用高分子前驱体和非离子表面活性剂的有机-有机自组装;其中,高分子前驱体为甲醛或乌洛托品与被1-5个R取代的苯酚,即甲醛与被1-5个R取代的苯酚或乌洛托品与被1-5个R取代的苯酚,其中,R为氨基、羧基或磺酸基;所述被1-5个R取代的苯酚优选为氨基苯酚、羟基苯甲酸或羟基苯磺酸;

[0013] 非离子表面活性剂为聚氧乙烯类表面活性剂或两嵌段、三嵌段聚氧乙烯-聚氧丙烯嵌段共聚物;优选为如Pluronic F127,P123,F108。

[0014] 进一步说,所述介孔聚合物经有机-有机自组装,然后利用煅烧或者酸洗、溶剂萃取等方法除去非离子表面活性剂。

[0015] 再进一步说,所述介孔聚合物水热条件下高分子前驱体和非离子表面活性剂的有机-有机自组装,反应温度为50-200℃,反应时间为2-48h,然后50-100℃真空干燥,而后去除表面活性剂得到氨基、羧基或磺酸基功能化的介孔聚合物。所述干燥粉体去除表面活性剂的办法为:惰性气氛下200-400℃煅烧2-8小时,升温速率为1-3℃/min;加入乙醇,40-90℃索氏回流萃取;加入20-60%的硫酸,加热到60-95度,持续5-36h;加入盐酸和乙醇,盐酸浓度为0.5-2M,40-100℃索氏回流萃取。

[0016] 所述多孔基底为将纤维素基膜材料经相转化法制备的多孔膜。

[0017] 进一步的说,所述纤维素基膜材料优选为醋酸纤维素、硝酸纤维素和纤维素中的一种或几种。所述醋酸纤维素和/或硝酸纤维素铸膜液中,醋酸纤维素和/或硝酸纤维素的浓度为5-30wt%,优选为10-20wt%;溶剂为N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、四氢呋喃、丙酮、1,4-二氧六环中的一种或几种;凝胶浴为去离子水、甲醇、乙醇中的一种或几种。

[0018] 所述纤维素铸膜液中,纤维素的浓度为5-15wt%,溶剂为N-甲基氧化吗啉,凝胶浴为去离子水、甘油、甲醇、乙醇中的一种或几种。

[0019] 所述经相转化过程为保持空气温度和湿度分别为15-30℃和30-70%,将铸膜液倒在玻璃板上,通过刮膜机刮膜,刮刀移动速度为10-/min,刮刀距离玻璃板的厚度为30-500um,刮完后将初生膜浸入凝胶浴中,浸泡24h以后换水即得到纤维素基多孔基底。

[0020] 一种含有介孔聚合物的纤维素基复合电纳滤膜的制备方法,采用相转化法采用纤维素基膜材料制备的多孔基底;将含介孔聚合物的胺类单体水溶液涂敷于多孔基底表面、干燥,再于其上涂覆酰氯单体油相溶液实现界面聚合,即得到含有介孔聚合物的纤维素基复合电纳滤膜。

[0021] 进一步的说,将所述多孔基底表面涂覆含有介孔聚合物的胺类单体水溶液,保持3-60分钟,晾干,然后再于其上涂覆一层酰氯单体油相溶液,保持10秒-60分钟,清洗,在于20-80℃烘箱中干燥,即得到含有介孔聚合物的纤维素基复合电纳滤膜。

[0022] 所述含介孔聚合物的胺类单体水溶液中介孔聚合物添加比例为0.05-10wt%,胺类单体浓度为0.25-5wt%;所述酰氯单体油相溶液为酰氯单体与有机溶剂混合,其中酰氯单体质量浓度为0.05-2.5%。

[0023] 所述有机溶剂为己烷、庚烷或环己烷。

[0024] 所述制备获得含有介孔聚合物的新型聚酰胺电纳滤膜,实现在在电渗析过程中

一/多价离子的分离。

[0025] 本发明所具有的优点：

[0026] 本发明电纳滤膜具有较好的一/多价离子选择性，其含有介孔聚合物能够提供离子的传递通道。本发明电纳滤膜的基底为多孔基底是相转化法采用纤维素基膜材料制备的多孔膜。纤维素基膜材料中的羟基与胺类单体之间的氢键作用可以保证聚酰胺分离层不容易脱落。

[0027] 本发明介孔聚合物均匀分散在聚酰胺分离皮层与多孔基底之间，介孔聚合物能够提供离子的传递通道。制备的电纳滤膜不仅膜面电阻小，极限电流密度高，一/多价离子选择性高，而且制备方法简单，易于实现工业化。

附图说明

[0028] 图1为本发明实施例提供的分离一二价阳离子的电渗析装置的结构示意图。

[0029] 图2为本发明实施例提供的分离一二价阴离子的电渗析装置的结构示意图。

[0030] 图3为本发明实施例提供的分离一二价阴离子的选择性电渗析装置的结构示意图。

[0031] 图4为本发明实施例提供的分离一二价阳离子的选择性电渗析装置的结构示意图。

[0032] 图5为本发明实施例提供的氨基介孔聚合物的TEM图片。

[0033] 图6为本发明实施例提供的羧基介孔聚合物的TEM图片。

[0034] 图7为电纳滤分离 $\text{Na}^+/\text{Mg}^{2+}$ 的实验结果图，其中，电纳滤淡化室 Na^+ 和 Mg^{2+} 浓度(a)实验开始，(b)实验结束时的色谱图。

[0035] 图8电纳滤浓缩室 Na^+ 和 Mg^{2+} 浓度变化图。

[0036] 图9电纳滤置换室 Na^+ 和 Mg^{2+} 浓度变化图。

具体实施方式

[0037] 下面将结合本发明实施例中的附图，对本发明实施例中的技术方案进行更加清晰的描述。显然，所描述的实施例仅仅是一部分实施例，而不是本发明全部的实施例。基于本发明中的实施例，本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其它实施例，都属于本发明保护的范围。

[0038] 本发明提供了一种电纳滤膜，包括多孔基底以及生长在基底表面的分离层，分离层由含有介孔聚合物的胺类单体和酰氯类化合物界面聚合制备得到，介孔聚合物提供了离子的传递通道。

[0039] 多孔基底是相转化法采用纤维素基膜材料制备的多孔膜。

[0040] 所述纤维素基膜材料优选为醋酸纤维素、硝酸纤维素和纤维素中的一种或几种。所述醋酸纤维素和/或硝酸纤维素铸膜液中，醋酸纤维素和/或硝酸纤维素的浓度为5-30wt%，优选为10-20wt%；溶剂为N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、四氢呋喃、丙酮、1,4-二氧六环中的一种或几种；凝胶浴为去离子水、甲醇、乙醇中的一种或几种。

[0041] 所述纤维素铸膜液中，纤维素的浓度为5-15wt%，溶剂为N-甲基氧化吗啉，凝胶浴为去离子水、甘油、甲醇、乙醇中的一种或几种。

[0042] 所述复合电纳滤膜中含有介孔聚合物,介孔聚合物孔径约为1-10nm,且含有-NH₂、-SO₃H、-COOH促进离子传递的功能基团;介孔聚合物为面心立方、体心立方、二维六方等孔结构;介孔聚合物的制备方法为在水热条件下利用高分子前驱体和非离子表面活性剂的有机-有机自组装,然后利用煅烧或者酸洗、溶剂萃取等方法除去非离子表面活性剂。

[0043] 所述胺类单体选自多氨基基团的胺类化合物中的一种或几种,优选1,3-苯二胺、1,4-苯二胺、哌嗪、乙二胺、丙二胺、己二胺、二乙烯三胺、四乙烯五胺,胺类化合物水溶液的浓度为0.5-5%。所述酰氯类化合物选自多酰氯基团的酰氯类化合物中的一种或几种,优选1,3,5-苯三酰氯,油相溶剂为正庚烷、正己烷、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、四氯甲烷和甲苯中的一种或几种。

[0044] 所述含有介孔聚合物的胺类单体中介孔聚合物添加比例为0.05-10wt%,分散方法为超声分散。

[0045] 在本发明中,所述电渗析装置优选为电渗析四隔室系统,图1为本发明实施例提供的电渗析装置的结构示意图,从阳极所在的隔室到阴极所在的隔室依次为阳极室、浓缩室、淡化室和阴极室,所述阳极室和浓缩室之间、淡化室和阴极室之间设置有电纳滤膜,所述淡化室和浓缩室之间设置有阴离子交换膜。在本发明中,采用这种电渗析装置能够对一/多价阳离子进行选择分离。

[0046] 在本发明中,所述电渗析装置优选为电渗析四隔室系统,图2为本发明实施例提供的电渗析装置的结构示意图,从阳极所在的隔室到阴极所在的隔室依次为阳极室、浓缩室、淡化室和阴极室,所述阳极室和浓缩室之间、淡化室和阴极室之间设置有阳离子交换膜,所述淡化室和浓缩室之间设置有电纳滤膜。在本发明中,采用这种电渗析装置能够对一/多价阴离子进行选择分离。

[0047] 在本发明中,所述电渗析装置优选为电渗析五隔室系统,图3为本发明实施例提供的电渗析装置的结构示意图,从阳极所在的隔室到阴极所在的隔室依次为阳极室、浓缩室、置换室、淡化室和阴极室,所述阳极室和浓缩室之间、淡化室和阴极室之间设置有阳离子交换膜,所述淡化室和置换室之间设置有电纳滤膜,所述置换室和淡化室之间设置有阴离子交换膜。在本发明中,采用这种电渗析装置能够对一/多价阴离子进行选择分离。

[0048] 在本发明中,所述电渗析装置优选为电渗析五隔室系统,图4为本发明实施例提供的电渗析装置的结构示意图,从阳极所在的隔室到阴极所在的隔室依次为阳极室、淡化室、置换室、浓缩室和阴极室,所述阳极室和淡化室之间、浓缩室和阴极室之间设置有阴离子交换膜,所述淡化室和置换室之间设置有阳离子交换膜,所述置换室和浓缩室之间设置有电纳滤膜。在本发明中,采用这种电渗析装置能够对一/多价阳离子进行选择分离。

[0049] 实施例1

[0050] 氨基介孔聚合物的合成

[0051] 配置氨基苯酚、乌洛托品和三嵌段共聚物模板剂F127的水溶液,氨基苯酚:乌洛托品:F127:水的质量比为1635:1050:1172:200000。80℃持续搅拌反应24h,多次水洗以后抽滤,50℃真空干燥12h,然后在Ar气氛中350℃煅烧3小时。煅烧升降温速率为2℃/min。氨基介孔聚合物的透射电镜照片如图5所示。

[0052] 实施例2

[0053] 羧基介孔聚合物的合成

[0054] 羧基化介孔聚合物是以2,4-二羟基苯甲酸、三嵌段共聚物模板剂P123、乌洛托品和乙二胺的水溶液,其中2,4-二羟基苯甲酸的质量浓度为3%,三嵌段共聚物模板剂的质量浓度为4%,乌洛托品的质量浓度为1%,乙二胺的质量浓度为1%,通过水热法制备,反应温度为130℃,反应时间为4小时,经乙醇和水洗涤抽滤,50℃真空干燥12h,然后在Ar气氛中350℃煅烧5小时。所述煅烧升温速率为1℃/min。羧基介孔聚合物的透射电镜照片如图6所示。

[0055] 实施例3

[0056] 醋酸纤维素多孔基底的制备

[0057] 配置醋酸纤维素铸膜液,以N,N-二甲基甲酰胺和丙酮为溶剂,醋酸纤维素的质量分数为12%,N,N-二甲基甲酰胺的质量分数为38%,丙酮的质量分数为50%,搅拌溶解后脱泡。使用小型刮膜机,将一定量的醋酸纤维素铸膜液倒在干净的玻璃板上,调整刮膜速度设置为1m/min,调整刮刀高度为240um,制备得到厚度约为100um的醋酸纤维素多孔基底。

[0058] 实施例4-电纳滤膜的制备

[0059] 在50mL水中添加1g哌嗪,搅拌溶解以后加入0.25g上述实施例获得氨基介孔聚合物,超声分散30min,形成均匀的浆料;配置质量分数为0.1%的苯三酰氯正己烷溶液。将醋酸纤维素多孔基底固定在玻璃板上,玻璃板上方固定一个聚四氟乙烯围栏,然后将上述浆料倒在膜表面,2min以后将浆料倒掉,晾干;然后再倒上一层苯三酰氯正己烷溶液,30s以后倒掉,用正己烷清洗膜表面三次。将膜放入烘箱中60度烘干得到电纳滤膜。

[0060] 实施例5-电纳滤分离实验

[0061] 按上述实施例获得电纳滤膜组装电渗析四隔室装置,如图1所示,从阳极所在的隔室到阴极所在的隔室依次为阳极室、浓缩室、淡化室和阴极室,所述阳极室和浓缩室之间、淡化室和阴极室之间设置有电纳滤膜,所述淡化室和浓缩室之间设置有阴离子交换膜。操作中采用恒定电流0.1A,电流密度为15.625A/m²,阳极室和阴极室的溶液为0.1mol/LNa₂SO₄溶液,浓缩室的溶液为0.459mol/L NaCl溶液,淡化室的溶液为0.459mol/L NaCl和0.052mol/L MgCl₂的混合溶液。电渗析实验之前,先用超纯水运行,确定无泄漏以后采用盐溶液。图7为电纳滤淡化室实验开始和结束时的离子色谱图。由图7可知,实验开始时,淡化室Mg²⁺的浓度为0.052M,试验结束时淡化室没有检测到Mg²⁺的色谱峰,证明Na⁺/Mg²⁺离子得到了很好的分离。

[0062] 实施例6-电纳滤分离实验

[0063] 实验中电渗析设备如图4所示,

[0064] 按上述实施例获得电纳滤膜组装电渗析五隔室装置,如图4所示,从阳极所在的隔室到阴极所在的隔室依次为阳极室、淡化室、置换室、浓缩室和阴极室,所述阳极室和淡化室之间、浓缩室和阴极室之间设置有阴离子交换膜,所述淡化室和置换室之间设置有阳离子交换膜,所述置换室和浓缩室之间设置有电纳滤膜。操作中采用恒定电流0.1A,电流密度为50A/m²,阳极室和阴极室的溶液为0.1mol/LNa₂SO₄溶液,淡化室的溶液为0.01mol/LNa₂SO₄和0.02mol/LMgSO₄混合液,置换室的溶液为0.1mol/LNa₂SO₄溶液,浓缩室的溶液为0.1mol/LNa₂SO₄溶液。电渗析实验之前,先用超纯水运行,确定无泄漏以后采用盐溶液。图8和图9分别为电纳滤浓缩室和置换室中Na⁺和Mg²⁺浓度变化图。由图8可知,在实验初始120min,浓缩室中Na⁺浓度快速增大,Mg²⁺浓度几乎为0;120min以后由于Na⁺浓度较低,Mg²⁺浓

度在电场的作用下缓慢通过电纳滤膜。如图9,置换室中的 Na^+ 浓度迅速降低,被 Mg^{2+} 置换,但是降低到 0.005mol/L 以后基本保持稳定。

[0065] 由上述可见,采用所述电纳滤膜,组装相应的电渗析装置能够对一/多价阳离子进行选择分离。

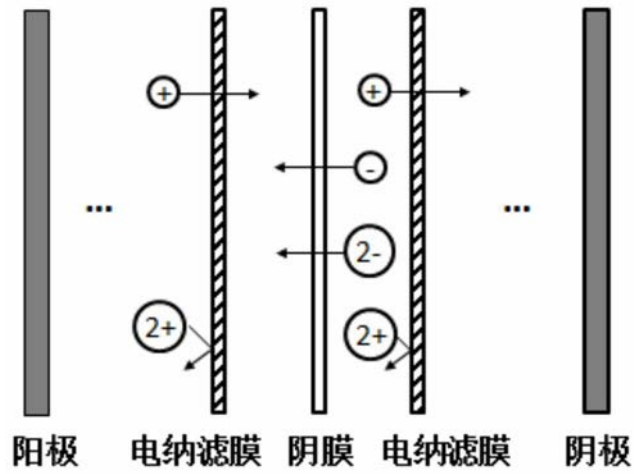


图1

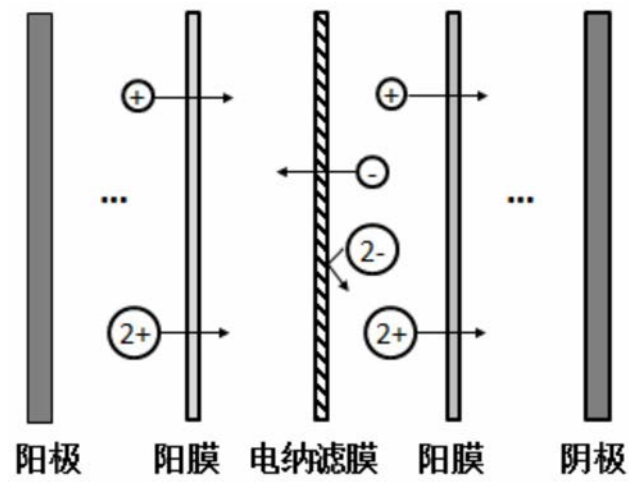


图2

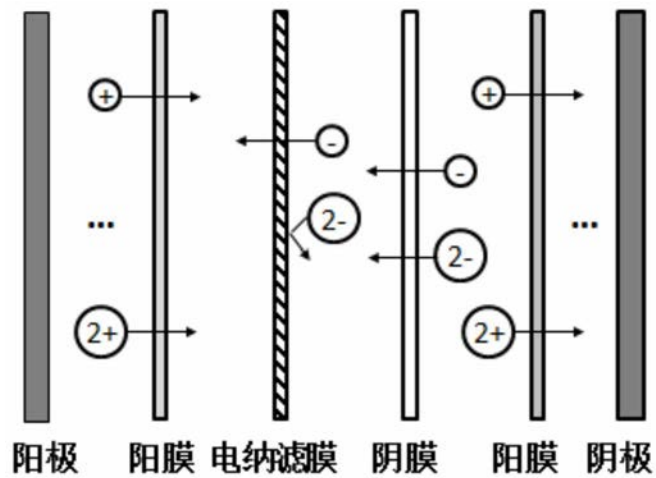


图3

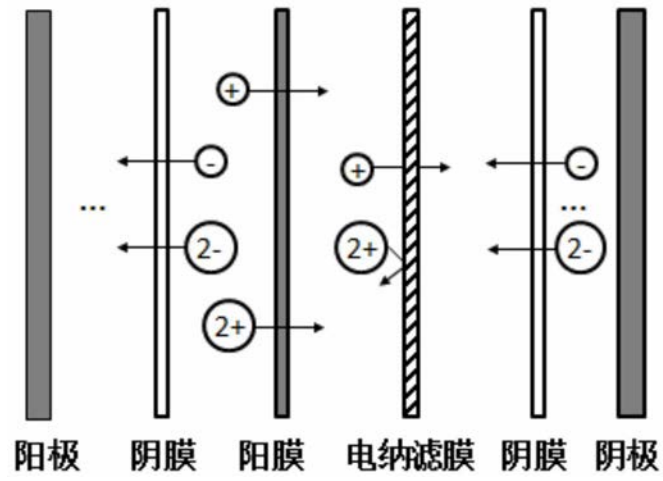


图4

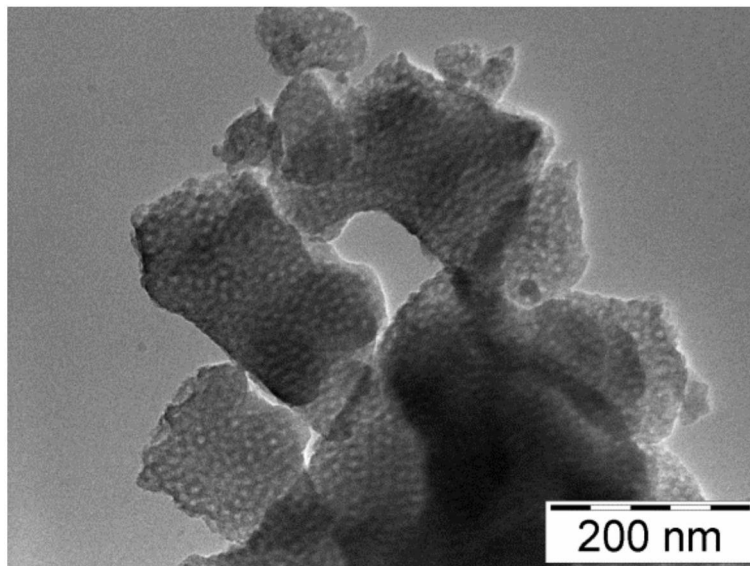


图5

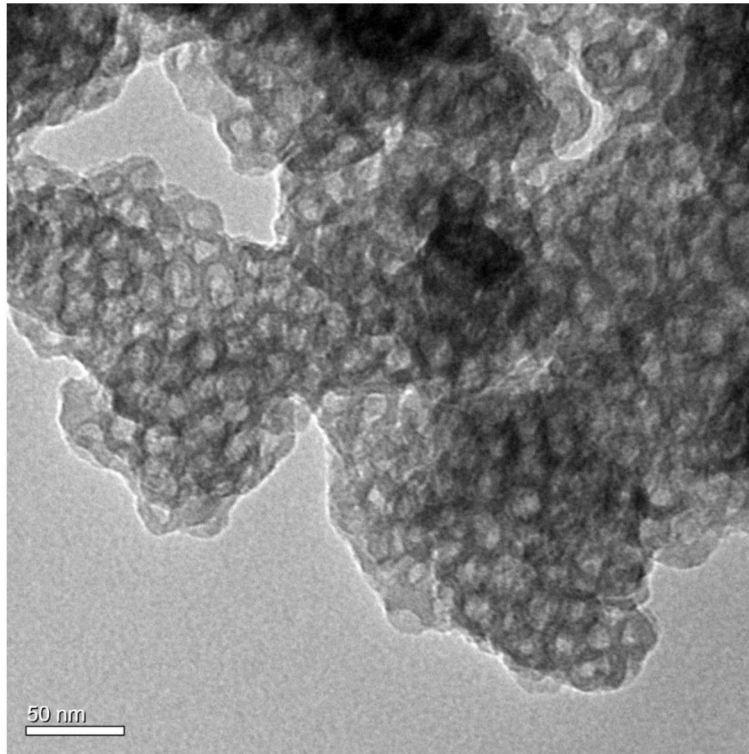


图6

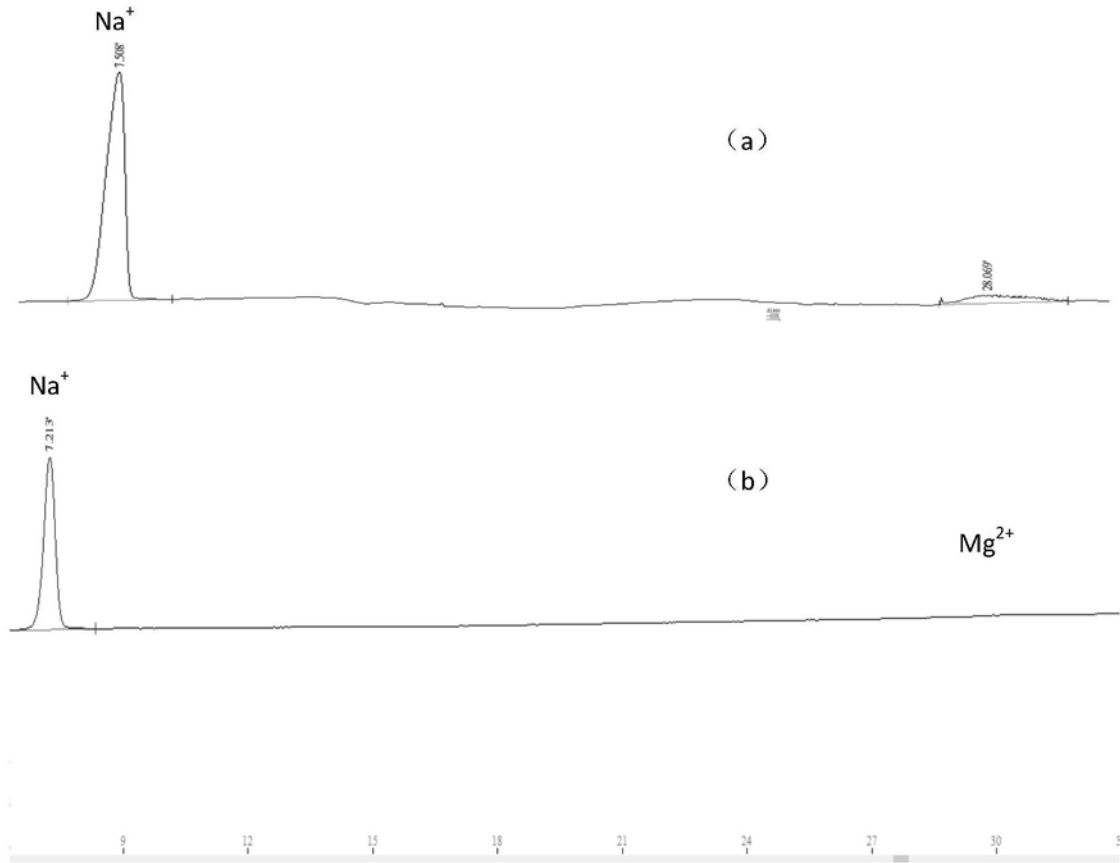


图7

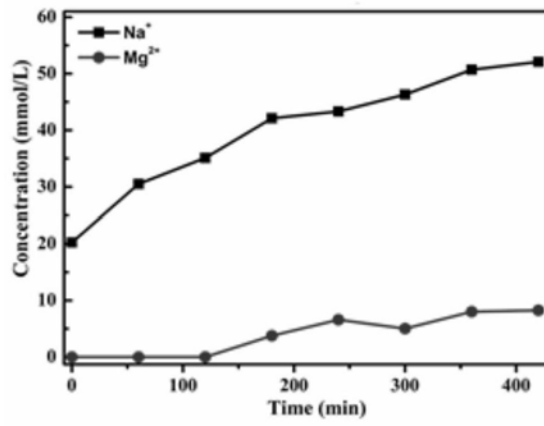


图8

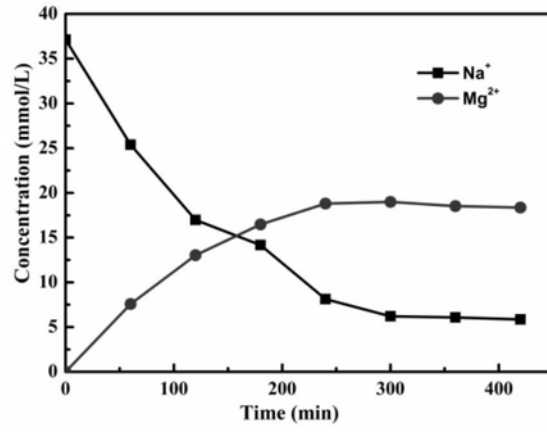


图9