



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 115090130 B

(45) 授权公告日 2023.04.25

(21) 申请号 202111070647.8

(22) 申请日 2021.09.13

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 115090130 A

(43) 申请公布日 2022.09.23

(73) 专利权人 浙江美易膜科技有限公司
地址 311404 浙江省杭州市富阳区新登镇
共和村三板桥

(72) 发明人 韦江 陈楚龙

(74) 专利代理机构 北京智乾知识产权代理事务
所(普通合伙) 11552
专利代理师 刘莹莹

(51) Int. Cl.

B01D 69/12 (2006.01)

B01D 69/02 (2006.01)

B01D 71/56 (2006.01)

B01D 71/02 (2006.01)

B01D 61/02 (2006.01)

B01D 67/00 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 103223300 A, 2013.07.31

CN 104324619 A, 2015.02.04

CN 105080367 A, 2015.11.25

CN 106823843 A, 2017.06.13

CN 108515751 A, 2018.09.11

CN 111437736 A, 2020.07.24

CN 112023731 A, 2020.12.04

JP S5730553 A, 1982.02.18

US 6129980 A, 2000.10.10

钟璟.以嵌段共聚物调控中间层的SiO₂复合膜的制备和表征.化工新型材料.2010,第38卷(第38期),99-102.

顾永建.Pd修饰的选择分离氢的负载型PI-SiO₂杂化膜的制备及应用.催化学报.2006,(第3期),250-254.

Long Chen.Graphene oxide based membrane intercalated by nanoparticles for high performance nanofiltration application.Chemical Engineering Journal.2018,第347卷12-18.

审查员 汤瑜凤

权利要求书2页 说明书11页 附图2页

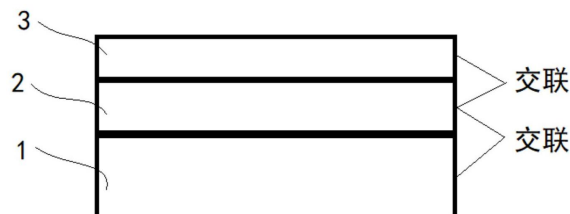
(54) 发明名称

含硅胶纳米颗粒中间层的纳滤膜及其制备方法

(57) 摘要

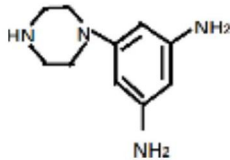
本发明提供一种含硅胶纳米颗粒中间层的纳滤膜,由多孔基膜、硅胶纳米颗粒中间层和聚酰胺分离层组成;所述聚酰胺分离层由新型多元胺和多元酰氯界面聚合反应形成;所述新型多元胺为5-哌嗪基-1,3-苯二胺、4-哌嗪基-1,3-苯二胺、2-哌嗪基-1,3-苯二胺中的一种或几种混合物。本发明采用与现有技术完全不同的技术路线,引入多孔的硅胶纳米颗粒中间层,从而降低聚酰胺分离层的厚度,达到提高复合膜的水通量。解决了现有技术中聚酰胺纳滤膜在低pH条件下截留不佳、通量低和复合膜稳定性不佳的技术

问题。



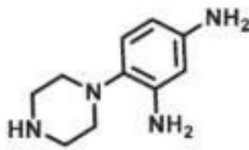
1. 含硅胶纳米颗粒中间层的纳滤膜,其特征在于,由多孔基膜、硅胶纳米颗粒中间层和聚酰胺分离层组成;所述聚酰胺分离层由新型多元胺和多元酰氯界面聚合反应形成;所述新型多元胺为5-哌嗪基-1,3-苯二胺、4-哌嗪基-1,3-苯二胺、2-哌嗪基-1,3-苯二胺中的一种或几种混合物;其中,硅胶纳米颗粒中间层与多孔基膜之间、聚酰胺分离层与硅胶纳米颗粒中间层之间通过交联反应形成共价键连接。

2. 根据权利要求1所述的含硅胶纳米颗粒中间层的纳滤膜,其特征在于,所述5-哌嗪基-1,3-苯二胺的化学结构如下结构式I所示:



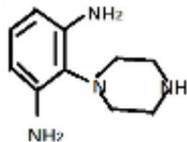
结构式 I ,

所述4-哌嗪基-1,3-苯二胺的化学结构如下结构式II所示:



结构式 II ,

所述2-哌嗪基-1,3-苯二胺的化学结构如下结构式III所示:



结构式 III。

3. 根据权利要求1所述的含硅胶纳米颗粒中间层的纳滤膜,其特征在于,所述硅胶纳米颗粒由化学式为 $x\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ 的无机硅胶纳米颗粒组成,纳米颗粒的直径为10-100nm。

4. 根据权利要求3所述的含硅胶纳米颗粒中间层的纳滤膜,其特征在于,所述硅胶纳米颗粒经过了表面氨基化改性,带有氨基官能团,并与基膜之间通过交联反应以化学共价键连接。

5. 根据权利要求1所述的含硅胶纳米颗粒中间层的纳滤膜,其特征在于,所述多孔基膜为有机超滤膜,膜材料选自聚砜、聚醚砜、磺化聚砜、磺化聚醚砜、聚氯乙烯、聚丙烯腈、聚酰亚胺、聚醚酰亚胺、聚偏氟乙烯、纤维素中的一种或几种。

6. 含硅胶纳米颗粒中间层的纳滤膜的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

(1) 将质量浓度为0.1wt%~5.0wt%的改性硅胶纳米颗粒分散到聚合物铸膜液中,制得聚合物和硅胶纳米颗粒共混基膜;

(2) 将质量浓度为0.1wt%~8.0wt%的改性硅胶纳米颗粒分散到水溶液中,然后将改性硅胶纳米颗粒水溶液涂覆在步骤(1)所得的基膜表面;

(3) 将步骤(2)所得表面涂覆有改性硅胶纳米颗粒的基膜浸入浓度为0.1wt%~1.0wt%的多醛溶液中5~60分钟,改性硅胶纳米颗粒与多醛发生交联反应,形成稳定的硅胶纳米颗粒中间层,同时基膜中的改性硅胶纳米颗粒也和多醛发生交联反应,使得基膜和中间层以共价键相连;

(4) 将步骤(3)所得的含有硅胶纳米颗粒中间层的基膜与浓度为0.1wt%~10wt%的新型多元胺溶液接触,接触时间为5s~6min,使新型多元胺吸附在硅胶纳米颗粒中间层表面

及微孔结构中；

(5) 去除步骤(4)膜表面多余的新型多元胺溶液,然后与浓度为0.03wt%~3wt%的多元酰氯溶液接触5s~6min,通过界面聚合反应形成聚酰胺复合层；

(6) 将步骤(5)所得产物经40~100℃热处理,即得复合膜；

其中,所述新型多元胺为5-哌嗪基-1,3-苯二胺、4-哌嗪基-1,3-苯二胺、2-哌嗪基-1,3-苯二胺中的一种或几种混合物。

7. 根据权利要求6所述的含硅胶纳米颗粒中间层的纳滤膜的制备方法,其特征在于,所述改性硅胶纳米颗粒为表面进行氨基化改性的硅胶纳米颗粒,所述硅胶纳米颗粒带有氨基官能团。

8. 根据权利要求6所述的含硅胶纳米颗粒中间层的纳滤膜的制备方法,其特征在于,所述步骤(1)中,通过非溶剂相转化原理制得聚合物和硅胶纳米颗粒共混基膜;所述步骤(3)中,所述多醛溶液为乙二醛、戊二醛或两者混合物的酸性水溶液。

9. 根据权利要求6所述的含硅胶纳米颗粒中间层的纳滤膜的制备方法,其特征在于,所述多元酰氯溶液为含有至少两个反应性酰氯基官能团的酰氯化合物溶解于含有4至12个碳原子的脂肪烃、环脂烃、芳香烃中的一种或几种混合物中得到的多官能团酰氯化合物溶液；

所述多官能团酰氯化合物溶液为丁三酰氯、丁二酰氯、戊三酰氯、戊二酰氯、己三酰氯、己二酰氯、环丙烷三酰氯、环丁烷二酰氯、环丁烷四酰氯、环戊烷二酰氯、环戊烷三酰氯、环戊烷四酰氯、环己烷二酰氯、环己烷三酰氯、环己烷三甲酰氯、环己烷四酰氯、四氢呋喃二酰氯、四氢呋喃四酰氯、对苯二甲酰氯、间苯二甲酰氯、邻苯二甲酰氯、联苯二甲酰氯、苯二磺酰氯、均苯三甲酰氯中的一种或几种化合物的溶液。

10. 根据权利要求1至4任一所述的含硅胶纳米颗粒中间层的纳滤膜在水处理和物料分离中的应用,其特征在于,所述含硅胶纳米颗粒中间层的纳滤膜对二价盐的截留大于96%,对一价盐的截留小于25%,水通量大于10LMH/bar。

含硅胶纳米颗粒中间层的纳滤膜及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于复合膜材料技术领域,具体涉及含硅胶纳米颗粒中间层的纳滤膜及其制备方法。

背景技术

[0002] 膜分离技术是一项新型高效分离技术,具有在常温下操作,营养成分损失少、设备简单、操作方便、无相变、不产生化学变化、选择性强、分离效率高和节省能源等优点。按照膜孔径的大小,膜分离技术可以进一步细分为微滤、超滤、纳滤、反渗透技术等。

[0003] 复合法是目前最广泛也是最有效的制备反渗透膜和纳滤膜的方法,该方法是在多孔基膜上复合一层或多层具有纳米孔径的超薄功能层(即通常的两层结构),现有反渗透膜和纳滤膜复合膜的制备一般通过多元胺和多元酰氯进行界面聚合反应形成约100-200纳米厚的聚酰胺功能层(即分离层)。目前技术的聚酰胺功能层(分离层)与基膜之间没有化学键连接,因此分离层与基膜之间结合力不佳,影响复合膜的整体稳定性,并且耐化学性及抗污染性有待提高。

[0004] 界面聚合反应形成的纳滤膜一般表面带有负电荷,纳滤膜截留盐离子的原理是通过荷电效应实现的,盐离子与膜所带电荷的静电相互作用阻碍多价离子的渗透,这是纳滤膜在较低压力下仍具有较高脱盐性能的重要原因。由于二价和高价离子的电荷量多于单价离子,因此一般来说纳滤膜对二价和高价盐的截留高于一价盐。但是现有产品对两者的选择性不够理想,也就是说,对一价盐的截留太高,不能把二价盐和一价盐进行有效分离。而纳滤膜的实际应用如浓盐水资源化和零排放需要将二价盐和一价盐进行有效分离,或者在物料分离过程中,需要将物料和盐类分开,这就对现有技术和产品提出了更高要求。

[0005] 近年来人们已经认识到提高纳滤膜选择性的重要性并且提出了各种技术路线。如中国专利申请CN111437732A公开了一种高选择性高通量纳滤膜的制备方法,具体公开了一种水相体系添加烷基酸即可调控制备高选择性高通量纳滤膜的方法。该发明通过在含有多元胺的水相配方溶液中添加一种或多种烷基酸调控水相pH,再与有机相单体芳香族多元酰氯溶液之间进行界面反应,在多孔支撑层上生成聚酰胺超薄分离层。所得的复合纳滤膜能够保持高硫酸根截留率的同时,大幅度降低氯离子的截留率,同时有效提升水通量。该专利申请实施例的数据表明硫酸根截留率约为99%,氯离子截留率为30-50%。这种纳滤膜二价盐和一价盐的选择性虽然比通常的聚酰胺纳滤膜有所提高,但是对一价盐的截留仍然太高,文中记载对一价盐的截留率最低仍有30.5%。

[0006] 另一中国专利申请CN108636119A公开了一种高选择性耐压复合纳滤膜及制备方法,具体公开了制备方法为:(1)清洗聚合物超滤膜;(2)将亲水性有机高分子水溶液倒入步骤(1)获得的膜的上表面,浸润,去除残余液体;(3)将多元胺水溶液倒入步骤(2)获得膜的上表面,浸润,去除残余液体;(4)将多元酰氯溶液,倒入步骤(3)获得的膜的上表面,浸润,去除残余液体;(5)冲洗步骤(4)获得的膜的上表面;(6)交替重复步骤(3)-(5);用甘油水溶液浸泡;(8)热处理得到高选择性耐压复合纳滤膜。实现一价、二价离子的选择性分离。该专

利的特点是在基膜表面首先涂覆一层亲水性有机高分子物质如聚乙烯醇(PVA)、聚乙烯亚胺(PEI)、聚丙烯酸(PAA)或聚乳酸(PLA),然后多元胺与多元酰氯发生界面聚合反应形成纳滤膜。这些亲水性有机高分子物质都是水溶性的,因此这些物质在实际使用中会被水溶解,从而失去其作用。难以真正实现一价、二价离子的有效分离。

[0007] 另有中国专利申请CN105435653A公开了制备一种对二价离子脱除具有高选择性的复合纳滤膜及其制备方法,具体公开了在聚砜多孔支撑层上依次具有混合交联脱盐层和用于进一步强化离子选择性的荷电接枝功能层;通过采用芳香胺和脂肪胺混合交联,对脱盐层的分子交联结构进行调整,使得交联脱盐层具有独特平滑的粒子堆积结构,优于传统的纳滤膜脱盐层结构;再结合引入荷电接枝功能层,强化了荷电密度和基团在离子选择截留中的作用,使得制备的复合纳滤膜,其对氯化钠的脱盐率低于40%,对氯化镁的脱盐率高于97%,对硫酸镁的脱盐率高于98%,对氯化钙的脱盐率高于93%,其对一价离子和二价离子的脱除比具有明显的优异性,能够有效的将一价二价离子分离开来,提高对二价离子的选择性脱除。该专利的特点首先利用多元胺与多元酰氯发生界面聚合反应形成脱盐层,然后在脱盐层表面引入荷电接枝功能层。通过提高了对二价离子的脱除率来提高一价、二价离子的选择性,但对于一价离子的脱除率仍较高,最低仍达到33.9%。

[0008] 近年有研究提出在基膜和分离层间引入纳米纤维中间层,纳米纤维层相比高分子膜,具备较小的孔径和较高的孔隙率,能使水相单体均匀地存储在中间层中,减缓了单体释放速率,精准地控制聚酰胺层的形成,降低表皮层的交联度。中国专利申请CN112999898A公开了一种能实现一价/二价离子选择性分离的高通量纳滤膜及其制备方法,首先通过非溶剂诱导相转化法制备强亲水、高孔隙率、具备互穿网络孔的聚砜基膜;然后利用溶剂热法制备高长径比的羟基磷灰石(HAP)纳米线,并沉积在聚砜基膜表面;再通过界面缩聚法在PSf/HAP复合膜上表面构建超薄致密聚酰胺层。所制备的纳滤膜对含有二价离子的 Na_2SO_4 、 MgSO_4 溶液的截留率均高于98%,通量分别达到 $177.4\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ 和 $166.8\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ 。对不同浓度的 $\text{NaCl}/\text{Na}_2\text{SO}_4$ 混和溶液的分离因子大于16;通过调整HAP层和PA层厚度,也可实现对 $\text{MgCl}_2/\text{MgSO}_4$ 的高选择性。但该方法制备的纳米纤维中间层和聚砜基膜并没有化学键连接,可预见其稳定性并不理想。另外,虽然该申请记载了其截留率及通量较高,但却没有给出通量和截留的具体测量条件如压力、浓度、温度等,本领域技术人员无法知晓在何种情境下能够达到这样的截留率和通量。

[0009] 中国专利申请CN112755812A公开了一种具有中间层的高通量交联复合纳滤膜及其制备方法,具体公开了该复合纳滤膜包括基膜、形成于基膜上的中间层和形成于中间层上背离基膜一侧的表面活性层。本发明采用孔径较大的微滤膜作为基膜,有利于降低水通过支撑层的阻力;以纤维素纳米晶作为中间层,中间层亲水性较好,孔径小、孔隙率高,具有良好的储存水相单体的能力,中间层的超亲水性促进了水的渗透,实现了高通量复合纳滤膜的制备。本发明的复合纳滤膜水通量高、对二/多价阳离子截留率可达到90%以上。该专利致力于提高膜的水通量,但对一价、二价离子的选择性分离未见明显效果。

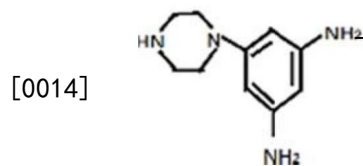
[0010] 此外,在研究复合纳滤膜的离子选择性分离效果时,还需注意到膜的稳定性,包括如何确保膜的耐化学性和抗污染性,上述现有技术均缺乏这方面性能的改善和提高。

发明内容

[0011] 为此,本发明提供含硅胶纳米颗粒中间层的纳滤膜及其制备方法,采用与现有技术完全不同的技术路线,引入多孔的硅胶纳米颗粒中间层,从而降低聚酰胺分离层的厚度,达到提高复合膜的水通量。硅胶纳米颗粒中间层与基膜之间、聚酰胺分离层与硅胶纳米颗粒中间层之间因发生交联反应而形成共价键连接。由于采用了具有3个氨基的新型多元胺,提高了分离层的交联度从而改善了分离层的化学稳定性。解决了现有技术中聚酰胺纳滤膜在低pH条件下截留不佳、通量低和复合膜稳定性不佳的技术问题。

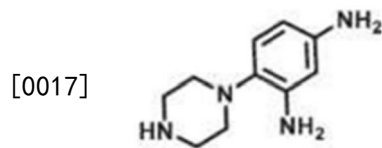
[0012] 本发明提供的一个技术方案为:含硅胶纳米颗粒中间层的纳滤膜,由多孔基膜、硅胶纳米颗粒中间层和聚酰胺分离层组成;所述聚酰胺分离层由新型多元胺和多元酰氯界面聚合反应形成;所述新型多元胺为5-哌嗪基-1,3-苯二胺、4-哌嗪基-1,3-苯二胺、2-哌嗪基-1,3-苯二胺中的一种或几种混合物。

[0013] 优选的,所述5-哌嗪基-1,3-苯二胺的化学结构如下结构式I所示:



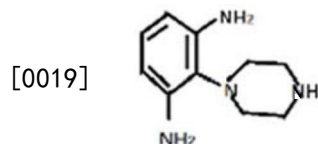
[0015] 结构式 I ,

[0016] 所述4-哌嗪基-1,3-苯二胺的化学结构如下结构式 II 所示:



结构式 II ,

[0018] 所述2-哌嗪基-1,3-苯二胺的化学结构如下结构式 III 所示:



结构式 III。

[0020] 优选的,所述硅胶纳米颗粒由化学式为 $x\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ 的无机硅胶纳米颗粒组成,纳米颗粒的直径为10-100nm。

[0021] 优选的,所述硅胶纳米颗粒经过了表面氨基化改性,带有氨基官能团,并与基膜之间通过交联反应以化学共价键连接。

[0022] 优选的,所述多孔基膜为有机超滤膜,膜材料选自聚砜、聚醚砜、磺化聚砜、磺化聚醚砜、聚氯乙烯、聚丙烯腈、聚酰亚胺、聚醚酰亚胺、聚偏氟乙烯、纤维素中的一种或几种。

[0023] 本发明提供的另一个技术方案为:含硅胶纳米颗粒中间层的纳滤膜的制备方法,包括如下步骤:

[0024] (1) 将质量浓度为0.1wt%~5.0wt%的改性硅胶纳米颗粒分散到聚合物铸膜液中,制得聚合物和硅胶纳米颗粒共混基膜;

[0025] (2) 将质量浓度为0.1wt%~8.0wt%的改性硅胶纳米颗粒分散到水溶液中,然后将改性硅胶纳米颗粒水溶液涂覆在步骤(1)所得的基膜表面;

[0026] (3) 将步骤(2)所得表面涂覆有改性硅胶纳米颗粒的基膜浸入浓度为0.1wt%~

1.0wt%的多醛溶液中5~60分钟,改性硅胶纳米颗粒与多醛发生交联反应,形成稳定的硅胶纳米颗粒中间层,同时基膜中的改性硅胶纳米颗粒也和,多醛发生交联反应,使得基膜和中间层以共价键相连;

[0027] (4)将步骤(3)所得的含有硅胶纳米颗粒中间层的基膜与浓度为0.1wt%~10wt%的新型多元胺溶液接触,接触时间为5s~6min,使新型多元胺吸附在硅胶纳米颗粒中间层表面及微孔结构中;

[0028] (5)去除步骤(4)膜表面多余的新型多元胺溶液,然后与浓度为0.03 wt%~3wt%的多元酰氯溶液接触5s~6min,通过界面聚合反应形成聚酰胺复合层;

[0029] (6)将步骤(5)所得产物经40~100℃热处理,即得复合膜。

[0030] 优选的,所述改性硅胶纳米颗粒为表面进行氨基化改性的硅胶纳米颗粒,所述硅胶纳米颗粒带有氨基官能团。

[0031] 优选的,所述步骤(1)中,通过非溶剂相转化原理制得聚合物和硅胶纳米颗粒共混基膜;所述步骤(3)中,所述多醛溶液为乙二醛、戊二醛或两者混合物的酸性水溶液。

[0032] 优选的,所述多元酰氯溶液为含有至少两个反应性酰氯基官能团的酰氯化合物溶解于含有4至12个碳原子的脂肪烃、环脂烃、芳香烃中的一种或几种混合物中得到的多官能团酰氯化合物溶液;所述多官能团酰氯化合物溶液为脂肪族多官能团酰氯化合物溶液、脂环族多官能团酰氯化合物溶液、芳香族多官能团酰氯化合物溶液的一种或几种混合;其中,脂肪族多官能团酰氯化合物为丁三酰氯、丁二酰氯、戊三酰氯、戊二酰氯、己三酰氯、己二酰氯中的一种或几种;脂环族多官能团酰氯化合物为环丙烷三酰氯、环丁烷二酰氯、环丁烷四酰氯、环戊烷二酰氯、环戊烷三酰氯、环戊烷四酰氯、环己烷二酰氯、环己烷三酰氯、环己烷三甲酰氯、环己烷四酰氯、四氢呋喃二酰氯、四氢呋喃四酰氯中的一种或几种;芳香族多官能团酰氯化合物为对苯二甲酰氯、间苯二甲酰氯、邻苯二甲酰氯、联苯二甲酰氯、苯二磺酰氯、均苯三甲酰氯中的一种或几种。

[0033] 优选的,所述含硅胶纳米颗粒中间层的纳滤膜对二价盐的截留大于96%,对一价盐的截留小于25%,水通量大于10LMH/bar。

[0034] 有益效果:

[0035] 本发明含硅胶纳米颗粒中间层的纳滤膜,增加了硅胶纳米颗粒中间层以及通过新型多元胺与多元酰氯进行界面聚合反应形成聚酰胺分离层。其中,硅胶纳米颗粒中间层与基膜之间、聚酰胺分离层与硅胶纳米颗粒中间层之间因发生交联反应而形成共价键连接,从而形成稳定的三层结构,提高了复合膜的整体稳定性,克服了目前技术复合膜各层之间结合力不佳的问题。本发明引入多孔的硅胶纳米颗粒中间层,达到降低聚酰胺分离层厚度的目的,从而达到提高复合膜的水通量。并且,亲水性的硅胶纳米颗粒中间层有利于多元胺的吸附和聚酰胺分离层的形成。

[0036] 此外,目前商业化纳滤膜一般由二元胺哌嗪与三元酰氯进行界面聚合形成分离层,而商业化反渗透膜则一般由二元胺1,3-苯二胺与三元酰氯进行界面聚合形成分离层;本发明合成新型多元胺是为了结合哌嗪和1,3-苯二胺的各自特点,使得新型多元胺既有哌嗪结构又有1,3-苯二胺结构,利用这种特殊的多元胺与多元酰氯反应控制分离层的交联度及厚度达到最佳的一价盐和二价盐选择性和分离层的化学稳定性。

[0037] 本发明中硅胶纳米颗粒为化学式 $x\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ 的无机硅胶,其主要成分是二氧化

硅,化学性质稳定并且具有开放的多孔结构,适于用作膜材料,为了使得硅胶纳米颗粒具有化学反应活性,首先通过表面修饰得到携带氨基官能团的纳米颗粒。这种氨基化硅胶纳米颗粒可以与多醛分子发生交联反应从而形成性能稳定的硅胶纳米颗粒中间层。

[0038] 因此,本发明纳滤膜具有对一价盐、二价盐的高选择性、高通量、高稳定性的优异性能,具有更低的表面粗糙度,从而具有更高的抗污染性。本发明纳滤膜可以广泛用于水处理和物料分离,还适用于生物化工、食品、制药和环保等领域的分离、提纯和浓缩,具有广阔的市场前景。

[0039] 本发明含硅胶纳米颗粒中间层的纳滤膜的制备方法,采用了与现有技术完全不同的技术路线:首先在基膜中利用共混法引入氨基化的硅胶纳米颗粒,然后在基膜表面涂覆一层氨基化硅胶纳米颗粒并且用多醛将纳米颗粒交联形成中间层,多醛同时也会与基膜中的氨基化硅胶纳米颗粒发生交联反应,这就意味着硅胶纳米颗粒中间层与基膜之间有共价键连接;最后利用新型多元胺与多元酰氯发生界面聚合反应形成聚酰胺分离层。本发明引入新型多元胺与多元酰氯进行界面聚合反应,控制聚酰胺分离层的结构以及调控聚酰胺聚合反应程度,最终制备具有特定结构和电荷组成的复合纳滤膜,使得一价盐容易通过而截留二价盐,从而达到优异的选择性。解决了现有技术中聚酰胺纳滤膜在低pH条件下截留不佳、通量低和复合膜稳定性不佳的缺点。本发明方法易于工业化生产,不仅可以制备纳滤膜,还可以制备反渗透膜、超滤膜、正渗透膜,从而覆盖更加广泛的产品范围。

附图说明

[0040] 为了使本发明的内容更容易被清楚的理解,下面根据本发明的具体实施例并结合附图,对本发明作进一步详细的说明。

[0041] 图1为本发明实施例1制备的硅胶纳米颗粒中间层表面形态扫描电镜图;

[0042] 图2为本发明实施例1制备的含硅胶纳米颗粒中间层的纳滤膜断面结构扫描电镜图以及聚酰胺分离层厚度;

[0043] 图3为本发明对比例1制备的纳滤膜(不含硅胶纳米颗粒中间层)断面结构扫描电镜图以及聚酰胺分离层厚度;

[0044] 图4为本发明含硅胶纳米颗粒中间层的纳滤膜的层结构示意图。

[0045] 图中:1-基膜;2-硅胶纳米颗粒中间层;3-分离层。

具体实施方式

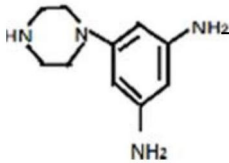
[0046] 为详细说明本发明的技术内容、所实现目的及效果,以下结合实施方式予以说明。

[0047] 本说明书中所采用的试剂,除特殊说明外,均为市售产品。本发明作为对比例所采用的商业化纳滤膜、商业化聚酰胺纳滤膜均不具有本发明技术方案中所述的硅胶纳米颗粒中间层。

[0048] 本发明含硅胶纳米颗粒中间层的纳滤膜,由多孔基膜、硅胶纳米颗粒中间层和聚酰胺分离层组成;所述聚酰胺分离层由新型多元胺和多元酰氯界面聚合反应形成;所述新型多元胺为5-哌嗪基-1,3-苯二胺、4-哌嗪基-1,3-苯二胺、2-哌嗪基-1,3-苯二胺中的一种或几种混合物。本发明的纳滤膜具有稳定的三层结构,硅胶纳米颗粒中间层与基膜之间由共价键连接,聚酰胺分离层与硅胶纳米颗粒中间层也由共价键连接,从而提高了复合膜

的整体稳定性。引入多孔的硅胶纳米颗粒中间层,降低了聚酰胺分离层的厚度,从而达到提高复合膜的水通量。并且,硅胶纳米颗粒中间层具有亲水性,有利于多元胺的吸附和聚酰胺分离层的形成。

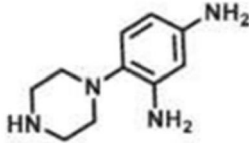
[0049] 其中,5-哌嗪基-1,3-苯二胺的化学结构如下结构式I所示:



[0050]

结构式 I,

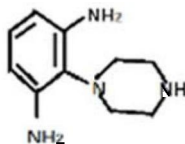
[0051] 4-哌嗪基-1,3-苯二胺的化学结构如下结构式 II 所示:



[0052]

结构式 II,

[0053] 2-哌嗪基-1,3-苯二胺的化学结构如下结构式 III 所示:



[0054]

结构式 III。

[0055] 目前,商业化纳滤膜一般由二元胺哌嗪与三元酰氯进行界面聚合形成分离层,而商业化反渗透膜则一般由二元胺1,3-苯二胺与三元酰氯进行界面聚合形成分离层,在膜的稳定性和抗污染性方面都有待提高。本发明合成新型多元胺5-哌嗪基-1,3-苯二胺、4-哌嗪基-1,3-苯二胺以及2-哌嗪基-1,3-苯二胺,有效结合了哌嗪和1,3-苯二胺的各自特点,使得新型多元胺既有哌嗪结构又有1,3-苯二胺结构,利用这种特殊的多元胺与多元酰氯反应控制分离层的交联度及厚度达到最佳的一价盐和二价盐选择性,与此同时,稳定性得到提升,具有更低的表面粗糙度,更容易抗污染。

[0056] 本发明中硅胶纳米颗粒由化学式为 $x\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ 的无机硅胶纳米颗粒组成,纳米颗粒的直径为10-100nm。其主要成分是二氧化硅,化学性质稳定并且具有开放的多孔结构,适于用作膜材料。

[0057] 本发明将硅胶纳米颗粒经过表面氨基化改性,使其带有氨基官能团,与基膜之间以化学共价键连接。通过表面修饰得到携带氨基官能团的纳米颗粒,使得硅胶纳米颗粒具有化学反应活性;这种氨基化硅胶纳米颗粒可以与多醛分子发生交联反应从而形成性能稳定的硅胶纳米颗粒中间层。

[0058] 本发明纳滤膜对二价盐的截留大于96%,对一价盐的截留小于25%,水通量大于10LMH/bar。可以广泛用于水处理和物料分离,还适用于生物化工、食品、制药和环保等领域的分离、提纯和浓缩,具有广阔的市场前景。

[0059] 本发明含硅胶纳米颗粒中间层的纳滤膜的制备方法,包括如下步骤:

[0060] (1) 将质量浓度为0.1wt%~5.0wt%的改性硅胶纳米颗粒分散到聚合物铸膜液中,通过非溶剂相转化原理制得聚合物和硅胶纳米颗粒共混基膜;

[0061] (2) 将质量浓度为0.1wt%~8.0wt%的改性硅胶纳米颗粒分散到水溶液中,然后将改性硅胶纳米颗粒水溶液涂覆在步骤(1)所得的基膜表面;

[0062] (3) 将步骤(2)所得表面涂覆有改性硅胶纳米颗粒的基膜浸入浓度为0.1wt%~1.0wt%的多醛溶液中5~60分钟,改性硅胶纳米颗粒与多醛发生交联反应,形成稳定的硅胶纳米颗粒中间层,该多醛溶液可以是戊二醛的酸性水溶液;

[0063] (4) 将步骤(3)所得的含有硅胶纳米颗粒中间层的基膜与浓度为0.1wt%~10wt%的新型多元胺溶液接触,接触时间为5s~6min,使新型多元胺吸附在硅胶纳米颗粒中间层表面及微孔结构中;

[0064] (5) 去除步骤(4)膜表面多余的新型多元胺溶液,然后与浓度为0.03 wt%~3wt%的多元酰氯溶液接触5s~6min,通过界面聚合反应形成聚酰胺复合层;

[0065] (6) 将步骤(5)所得产物经40~100℃热处理,即得复合膜。

[0066] 其中,改性硅胶纳米颗粒为表面进行氨基化改性的硅胶纳米颗粒,所述硅胶纳米颗粒带有氨基官能团。

[0067] 本发明方法首先在基膜中利用共混法引入氨基化的硅胶纳米颗粒,然后在基膜表面涂覆一层氨基化硅胶纳米颗粒并且用多醛将纳米颗粒交联形成中间层,多醛同时也会与基膜中的氨基化硅胶纳米颗粒发生交联反应,使得硅胶纳米颗粒中间层与基膜之间、硅胶纳米颗粒中间层与分离层之间均有共价键连接,形成稳定的三层结构,参见图4,基膜1与硅胶纳米颗粒中间层2交联,硅胶纳米颗粒中间层2与分离层3之间交联;最后利用新型多元胺与多元酰氯发生界面聚合反应形成聚酰胺分离层。本发明引入新型多元胺与多元酰氯进行界面聚合反应,控制聚酰胺分离层的结构以及调控聚酰胺聚合反应程度,最终制备具有特定结构和电荷组成的复合纳滤膜,使得一价盐容易通过而截留二价盐,从而达到优异的选择性。

[0068] 本发明中多元酰氯溶液为含有至少两个反应性酰氯基官能团的酰氯化合物溶解于含有4至12个碳原子的脂肪烃、环脂烃、芳香烃中的一种或几种混合物中得到的多官能团酰氯化合物溶液;所述多官能团酰氯化合物溶液为脂肪族多官能团酰氯化合物溶液、脂环族多官能团酰氯化合物溶液、芳香族多官能团酰氯化合物溶液的一种或几种混合;其中,脂肪族多官能团酰氯化合物为丁三酰氯、丁二酰氯、戊三酰氯、戊二酰氯、己三酰氯、己二酰氯中的一种或几种;脂环族多官能团酰氯化合物为环丙烷三酰氯、环丁烷二酰氯、环丁烷四酰氯、环戊烷二酰氯、环戊烷三酰氯、环戊烷四酰氯、环己烷二酰氯、环己烷三酰氯、环己烷三甲酰氯、环己烷四酰氯、四氢呋喃二酰氯、四氢呋喃四酰氯中的一种或几种;芳香族多官能团酰氯化合物为对苯二甲酰氯、间苯二甲酰氯、邻苯二甲酰氯、联苯二甲酰氯、苯二磺酰氯、均苯三甲酰氯中的一种或几种。

[0069] 本发明方法不仅可以制备纳滤膜,还可以制备反渗透膜、超滤膜、正渗透膜,并且易于工业化生产,从而覆盖更加广泛的产品范围。

[0070] 实施例1

[0071] 本实施例提供一种含硅胶纳米颗粒中间层的聚酰胺纳滤膜,其制备方法包括如下步骤:

[0072] (1) 将质量浓度为1.0wt%的氨基化硅胶纳米颗粒(直径为12nm)分散在二甲基甲酰胺和二甲基亚砷以体积75:25配比的混合溶液中,然后与磺化聚醚砜、聚醚砜混合物(重量配比50:50)溶液混合均匀配制成铸膜液;其中,磺化聚醚砜与聚醚砜混合物的质量浓度为18.5wt%,二甲基甲酰胺和二甲基亚砷的质量浓度为80.5wt%;在聚酯无纺布上刮膜后,

随即在15℃的水中进行相转化成膜,得到基膜;

[0073] (2)将质量浓度为4.5wt%的氨基化硅胶纳米颗粒分散到水溶液中,将硅胶纳米颗粒水溶液涂覆在步骤(1)所得的基膜表面;

[0074] (3)将步骤(2)所得表面涂覆硅胶纳米颗粒的基膜浸入浓度为0.5wt%-戊二醛的酸性水溶液(pH5)中25分钟发生交联反应,形成稳定的硅胶纳米颗粒中间层;

[0075] (4)将步骤(3)所得含有硅胶纳米颗粒中间层的基膜与5-哌嗪基-1,3-苯二胺水溶液接触,浓度为2.5wt%,接触时间为4min,使5-哌嗪基-1,3-苯二胺吸附在硅胶纳米颗粒中间层表面及微孔结构中;

[0076] (5)去除步骤(4)膜表面多余的多胺溶液,然后与均苯三甲酰氯的有机相溶液接触1min,均苯三甲酰氯浓度为0.6wt%,通过界面聚合反应形成聚酰胺复合层;

[0077] (6)将步骤(5)所得产物经70℃热处理15分钟即得复合纳滤膜.

[0078] 本实施例制备的硅胶纳米颗粒中间层表面形态扫描电镜图如图1所示。图中可以观察到纳米颗粒均匀地分布在基膜表面,形成了硅胶纳米颗粒中间层。

[0079] 本实施例复合纳滤膜的断面结构扫描电镜图如图2所示。图中的断面结构可以清楚地观察到聚酰胺分离层,分离层的平均厚度约为30纳米。

[0080] 作为对比,一般商业化纳滤膜的分离层的平均厚度约为100-200纳米,本实施例复合纳滤膜分离层的厚度远远小于商业化纳滤膜的分离层的厚度。

[0081] 将实施例1制得的复合纳滤膜用膜片检测台测试,在操作压力110 psi、温度25℃、pH7.5,浓度为500ppm的NaCl和MgSO₄溶液的测试条件下,这种纳滤膜的性能测量结果如表1所示,水通量为86LMH,MgSO₄截留为98.7%,NaCl截留为21.2%。作为对比,美国陶氏公司生产的纳滤膜NF270的水通量为51LMH,MgSO₄截留为95.1%,NaCl截留为58.6%。由此可见,本实施例制备的纳滤膜的各项指标都好于美国陶氏公司纳滤膜NF270。尤其是对一价盐的截留远远小于NF270,说明本实施例制得的复合纳滤膜是一种对二价盐和一价盐具有高选择性并且高通量的纳滤膜。

[0082] 实施例2

[0083] 本实施例提供一种含硅胶纳米颗粒中间层的聚酰胺纳滤膜,其制备方法除了步骤(4)用2-哌嗪基-1,3-苯二胺取代5-哌嗪基-1,3-苯二胺外,其它均与实施例1相同。

[0084] 本实施例复合纳滤膜的性能测量结果如表1所示:水通量为91LMH, MgSO₄截留为98.8%,NaCl截留为20.1%,说明这是一种对二价盐和一价盐具有高选择性并且高通量的纳滤膜。通过对本实施例制备的纳滤膜断面结构扫描电镜图的分析,聚酰胺分离层厚度约为35纳米。

[0085] 实施例3

[0086] 本实施例提供一种含硅胶纳米颗粒中间层的聚酰胺纳滤膜,其制备方法除了步骤(4)用4-哌嗪基-1,3-苯二胺取代5-哌嗪基-1,3-苯二胺外,其它均与实施例1相同。

[0087] 本实施例复合纳滤膜的性能测量结果如表1所示:水通量为95LMH, MgSO₄截留为98.4%,NaCl截留为20.5%,说明这是一种对二价盐和一价盐具有高选择性并且高通量的纳滤膜,通过对本实施例制备的纳滤膜断面结构扫描电镜图的分析,聚酰胺分离层厚度约为40纳米。

[0088] 实施例4

[0089] 本实施例提供一种含硅胶纳米颗粒中间层的聚酰胺纳滤膜,用4-哌嗪基-1,3-苯二胺和2-哌嗪基-1,3-苯二胺混合物(1:1混合)取代5-哌嗪基-1,3-苯二胺外,其它均与实施例1相同。

[0090] 本实施例复合纳滤膜的性能测量结果如表1所示:水通量为81LMH, $MgSO_4$ 截留为98.5%,NaCl截留为21.5%,说明这是一种对二价盐和一价盐具有高选择性并且高通量的纳滤膜。通过对本实施例制备的纳滤膜断面结构扫描电镜图的分析,聚酰胺分离层厚度约为45纳米。

[0091] 对比例1

[0092] 本对比例的制备方法除了没有实施例1步骤(2)和(3)以外,其它条件与实施例1相同,即本对比例制备的纳滤膜不含硅胶纳米颗粒中间层。

[0093] 本对比例复合纳滤膜的性能测量结果如表1所示:水通量为39LMH, $MgSO_4$ 截留为98.1%,NaCl截留为52.6%,与实施例1的结果相比,本对比例制备的纳滤膜虽然对二价盐 $MgSO_4$ 也有良好的截留,但是对一价盐 NaCl的截留达到50%以上,而实施例1对一价盐NaCl的截留只有 21.2%,说明本对比例1制备的纳滤膜对二价盐和一价盐选择性不好,并且通量也下降很多。图3为本对比例制备的纳滤膜(不含硅胶纳米颗粒中间层)断面结构扫描电镜图,图中显示的聚酰胺分离层厚度约为150纳米,这个厚度与商业化纳滤膜的分离层厚度类似。

[0094] 对比例2

[0095] 本对比例的制备方法除了没有实施例2步骤(2)和(3)以外,其它条件与实施例2相同,即本对比例制备的纳滤膜不含硅胶纳米颗粒中间层。

[0096] 本对比例复合纳滤膜的性能测量结果如表1所示:水通量为46LMH, $MgSO_4$ 截留为98.3%,NaCl截留为56.7%,与实施例2的结果相比,本对比例2制备的纳滤膜虽然对二价盐 $MgSO_4$ 也有良好的截留,但是对一价盐NaCl的截留达到50%以上,而实施例2对一价盐NaCl的截留只有 20.1%,说明本对比例制备的纳滤膜对二价盐和一价盐选择性不好,并且通量也下降很多。通过对本比例制备的纳滤膜(不含硅胶纳米颗粒中间层)断面结构扫描电镜图的分析,聚酰胺分离层厚度约为140纳米,这个厚度与商业化纳滤膜的分离层厚度类似。

[0097] 实施例1-4所制备的含硅胶纳米颗粒中间层的聚酰胺纳滤膜都显示出对二价盐良好的截留,并且对二价盐和一价盐具有高选择性和高通量。而不含硅胶纳米颗粒中间层的对比例1-2所制备的纳滤膜对二价盐和一价盐的选择性不好并且通量较低。表明本发明硅胶纳米颗粒中间层和新型多元胺与多元酰氯界面聚合形成的聚酰胺分离层产生了良好的结果。同时也表明三个新型多元胺单体都可以用于制备性能良好的纳滤膜。进一步表明引入硅胶纳米颗粒中间层可以大大提高纳滤膜的通量同时改善对二价盐和一价盐的选择性,与此同时具有更好的稳定性及抗污染性。

[0098] 表1实施例1-3和对比例1-2所得复合纳滤膜的水通量和截留测试结果

	水通量 LMH	MgSO ₄ 截留	NaCl 截留	聚酰胺分离层厚度 (纳米)
[0099] NF270 陶氏纳滤膜	51	95.1%	58.6%	100-200
实施例 1	86	98.7%	21.2%	30
实施例 2	91	98.8%	20.1%	35
实施例 3	95	98.4%	20.5%	40
实施例 4	81	98.5%	21.5%	45
[0100] 对比例 1	39	98.1%	52.6%	150
对比例 2	46	98.3%	56.7%	140

[0101] 实施例5

[0102] 本实施例提供含硅胶纳米颗粒中间层的聚酰胺纳滤膜和商业化聚酰胺纳滤膜化学稳定性比较,两种纳滤膜在pH3.0的酸性溶液中运行1个月,然后测量两种纳滤膜通量和截留的变化,见表2。测试条件:操作压力110 psi、温度25℃、pH 7.5,MgSO₄浓度为500ppm。

[0103] 表2本发明所得复合纳滤膜和商业化聚酰胺纳滤膜化学稳定性比较

	水通量 LMH		MgSO ₄ 截留	
	第一天	第 30 天	第一天	第 30 天
[0104] 商业化纳滤膜 NF270	53	79	95.3%	82.2%
本发明纳滤膜	84	87	98.6%	98.3%

[0105] 由表2可见,商业化纳滤膜在pH3.0的酸性溶液中运行1个月后,通量增加了49% $((79-53) \div 53 \times 100\% = 49\%)$,截留降低了13.1% $(95.3\% - 82.2\% = 13.1\%)$,而本发明纳滤膜的通量和截留都基本不变。说明本发明纳滤膜由于较高的交联度表现出良好的化学稳定性,而商业化纳滤膜在pH3.0的酸性条件下分离层结构不稳定导致通量增加截留下降。

[0106] 实施例6

[0107] 本实施例提供含硅胶纳米颗粒中间层的聚酰胺纳滤膜和商业化聚酰胺纳滤膜表面粗糙度比较,表面粗糙度用AFM测量所得。商业化纳滤膜NF270 表面粗糙度为97nm,而本发明纳滤膜表面粗糙度为42nm。说明本发明含硅胶纳米颗粒中间层纳滤膜改善了表面粗糙

度有利于降低膜污染。

[0108] 显然,上述实施例仅仅是为清楚地说明所作的举例,而并非对实施方式的限定。对于所属领域的普通技术人员来说,在上述说明的基础上还可以做出其它不同形式的变化或变动。这里无需也无法对所有的实施方式予以穷举。而由此所引伸出的显而易见的变化或变动仍处于本发明创造的保护范围之内。

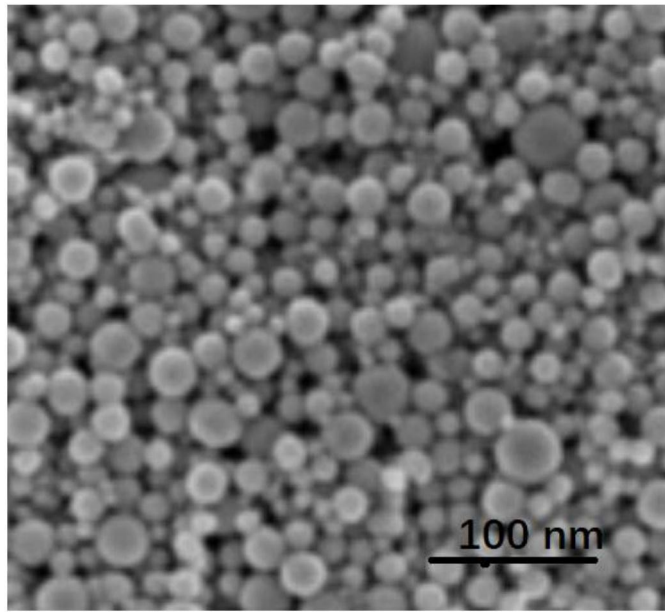


图1

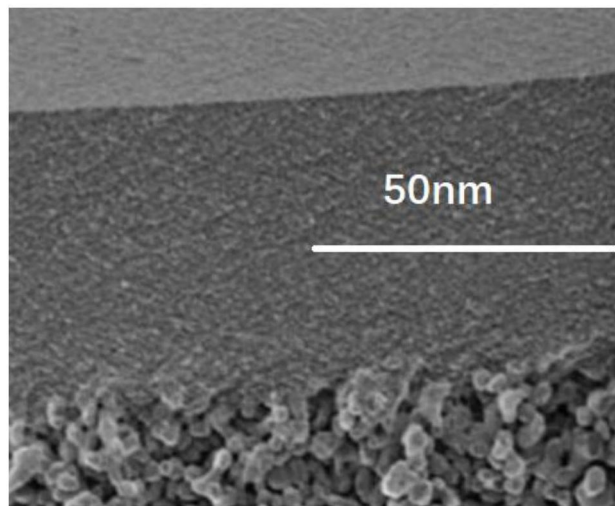


图2

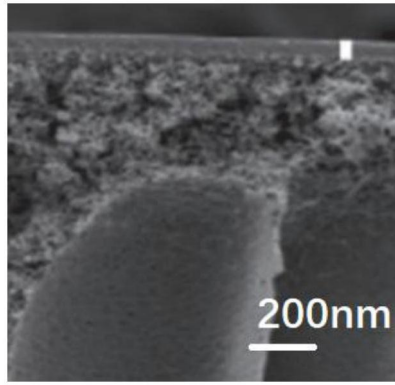


图3

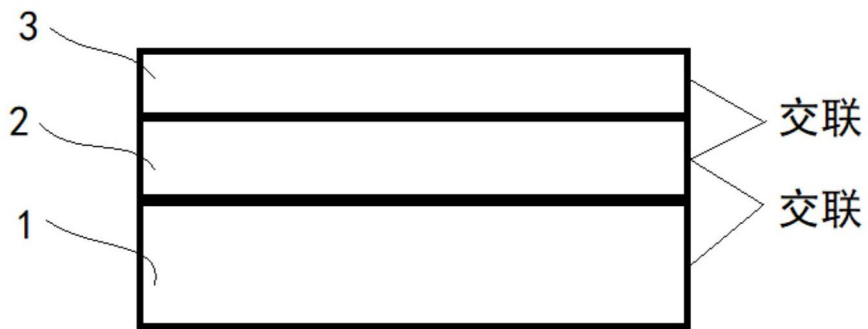


图4