



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 115282794 B

(45) 授权公告日 2024.08.30

(21) 申请号 202210998654.2

B01D 69/12 (2006.01)

(22) 申请日 2022.08.19

B01D 67/00 (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 115282794 A

C02F 1/44 (2006.01)

C02F 103/08 (2006.01)

(43) 申请公布日 2022.11.04

(73) 专利权人 沃顿科技股份有限公司

地址 550000 贵州省贵阳市贵阳国家高新技术
产业开发区黎阳大道1518号

(72) 发明人 曾焕 陈心笛

(74) 专利代理机构 贵州派腾知识产权代理有限公司 52114

专利代理师 谷庆红

(56) 对比文件

CN 114432900 A, 2022.05.06

倪春军. 离子液体接枝聚醚砜的制备及其应用研究.《中国优秀硕士学位论文全文数据库工程科技I辑》. 2022, 第B016-10页.

审查员 龚智慧

(51) Int. Cl.

B01D 71/68 (2006.01)

B01D 71/56 (2006.01)

权利要求书2页 说明书6页

(54) 发明名称

一种耐污染海水淡化反渗透膜及其制备方法

(57) 摘要

本发明属于多孔薄膜材料制备技术领域,具体涉及一种耐污染海水淡化反渗透膜及其制备方法;所述耐污染海水淡化反渗透膜的制备方法包括以下步骤:制备混合聚合物溶液作为铸膜液,使所述铸膜液在增强材料上固化形成基膜;接着依次与包含多元胺的水相溶液、包含多元酰氯的油相溶液接触以形成功能层;经后处理、干燥后得到反渗透复合膜。然后,将以上反渗透复合膜经过含有羟基的氨基酸、催化剂(EDC)和缩合促进剂(HOBt)的离子液体溶液浸泡一段时间后,热烘,清洗并晾干后得到表面接枝氨基酸的反渗透复合膜。该膜用于海水淡化过滤实验时性能优异,且膜片表面由于亲水性改性而更耐污染。

1. 一种耐污染海水淡化反渗透膜的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 制备铸膜液:制备混合聚合物溶液作为铸膜液,所述混合聚合物包括聚砜类聚合物和添加剂聚合物;

所述聚砜类聚合物为双酚A型聚砜、聚芳砜和聚醚砜中的一种;所述添加剂聚合物为聚乙二醇、聚乙烯吡咯烷酮中的一种;

(2) 形成膜表面聚酰胺脱盐层:将步骤(1)得到的铸膜液在增强材料上固化形成基膜,再以含多元胺的水相溶液,与含多元酰氯的油相溶液,通过界面聚合反应在基膜上形成聚酰胺脱盐层,以纯水浸泡后晾干,得到复合膜;

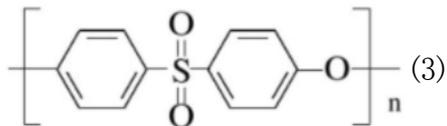
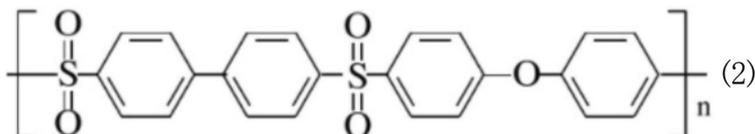
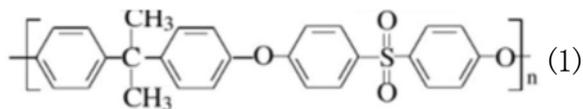
(3) 接枝改性处理:将步骤(2)得到的复合膜经过离子液体溶液浸泡,取出热烘后,用氢氧化钠水溶液清洗膜片表面残留的离子液体溶液,晾干后即得到耐污染海水淡化反渗透膜;

所述的离子液体溶液,还含有含羟基氨基酸、催化剂和缩合促进剂,含羟基氨基酸、催化剂和缩合促进剂的占比为1-10wt.%;0.1-1.0 wt.%;0.1-1.0 wt.%;

所述的含羟基氨基酸为酪氨酸、丝氨酸、苏氨酸中的至少一种;所述的催化剂为1-乙基-3(3-二甲基丙胺)碳二亚胺;所述的缩合促进剂为1-羟基苯并三唑;

所述的离子液体为[AMIM]Ac、[AMIM]BF₄、[BMIM]Ac、[BMIM]BF₄、[BMIM]PF₆中的至少一种。

2. 如权利要求1所述的一种耐污染海水淡化反渗透膜的制备方法,其特征在于,以铸膜液的重量计,所述聚砜类聚合物的浓度为15-25%;所述的双酚A型聚砜、聚芳砜、聚醚砜分别具有由以下通式(1)-(3)表示的结构单元:



其中,n为单个分子链中的结构单元数,其值在5-50之间。

3. 如权利要求1所述的一种耐污染海水淡化反渗透膜的制备方法,其特征在于,所述的聚乙二醇和聚乙烯吡咯烷酮的分子量在2000-20000之间;以铸膜液的重量计,其浓度为1-10%。

4. 如权利要求1所述的一种耐污染海水淡化反渗透膜的制备方法,其特征在于,所述的水相溶液是以胺类化合物为水相单体,具体为间苯二胺、对苯二胺、乙二胺、哌嗪中的一种或几种;以水相溶液的重量计,所述胺类化合物的浓度为3-5wt.%。

5. 如权利要求1所述的一种耐污染海水淡化反渗透膜的制备方法,其特征在于,所述的油相溶液,是以多元酰氯为油相单体,具体为均苯三甲酰氯、对苯二甲酰氯、草酰氯中的一种或几种;以油相溶液的重量计,所述油相单体的浓度为0.10-0.50%。

6. 如权利要求1所述的一种耐污染海水淡化反渗透膜的制备方法,其特征在于,所述步骤(3)中的离子液体溶液浸泡,浸泡时间为5-60min;所述的热烘,是在60-80℃温度下采用热风烘干5-60min。

7. 如权利要求1-6任一项所述的一种耐污染海水淡化反渗透膜的制备方法所制备得到的耐污染海水淡化反渗透膜。

一种耐污染海水淡化反渗透膜及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于多孔薄膜材料制备技术领域,具体涉及一种耐污染海水淡化反渗透膜及其制备方法。

背景技术

[0002] 海水作为占全球水资源约97%的水资源,如能通过海水的淡化被加以利用,无疑对解决当今世界日益复杂和深入的水资源短缺问题具有重要意义。海水淡化技术最初大量应用于中东地区一些能源富裕而水资源较为短缺的国家并非偶然,因为对于高盐度海水的淡化过程常常需要如:电渗析海水淡化耗电、反渗透过滤需高压运行、热膜耦合海水淡化技术需要高热消耗等的大量能源投入。我国的海水淡化技术起步于60年代末的“全国海水淡化会战”,反渗透过滤应用于海水淡化的研究亦肇始于此,然而由于之前应用市场较小,此后海水反渗透(SWRO)技术在我国发展缓慢。由于90年代后,随着RO膜的性能不断提高,以及高压泵升级换代而使得能源回收率得以不断提高,海水反渗透(SWRO)淡化技术逐渐在众多海水淡化技术中确立起优势。

[0003] 海水反渗透(SWRO)技术在应用中常见有几大技术问题,如:第一、前述海水反渗透膜在高压运行时所需的能源高消耗;第二、海水反渗透膜在处理海水复杂水质时所常引发的膜片易污染;第三、海水反渗透膜在脱硼方面具有高要求,而提高膜片脱硼性能对反渗透膜而言通常较为不易。最新的关于海水反渗透膜方面研究进展的综述文献如Journal of Membrane Science 629 (2021) 119292,介绍了截至目前在海水反渗透膜的性能和应用方面的系列研究和报道。而最新的对于海水反渗透膜的性能提升研究内容,依旧较为集中地体现在对以上三个方面的膜片性能研究上。

[0004] 本发明基于对以上三个方面的海水反渗透膜研究热点和难点内容的思考,采用了对反渗透膜片的表面亲水性接枝改造,得以实现在制备一款海水淡化反渗透膜片的基础上,提升其膜片耐污染性。并且,本发明采用的技术手段保证了改性后的膜片在通量、脱盐和脱硼等性能方面,与改性前的膜片性能几乎不变。

发明内容

[0005] 本发明为解决上述问题,提供了一种耐污染海水淡化反渗透膜及其制备方法。

[0006] 具体是通过以下技术方案来实现的:

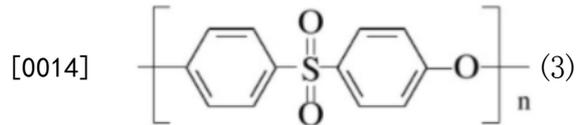
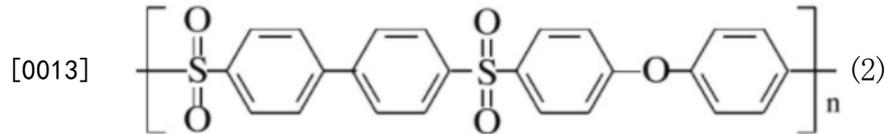
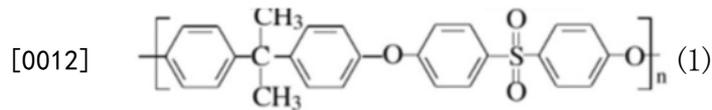
[0007] 1、一种耐污染海水淡化反渗透膜的制备方法,包括以下步骤:

[0008] (1)制备铸膜液:制备混合聚合物溶液作为铸膜液,在常温纯水浴(25℃)中经相转化固化于增强材料表面,再经过常温纯水浴(25℃)以及热水浴(60-70℃)洗涤后,得到支撑层;

[0009] 进一步,所述混合聚合物包括聚砜类聚合物和添加剂聚合物;

[0010] 进一步,所述聚砜类聚合物为双酚A型聚砜、聚芳砜和聚醚砜中的一种;所述添加剂聚合物为聚乙二醇、聚乙烯吡咯烷酮中的一种;

[0011] 所述双酚A型聚砜、聚芳砜、聚醚砜分别具有由以下通式(1)至(3)表示的结构单元:



[0015] 其中,n为单个分子链中的结构单元数,其值在5-50之间。以所述铸膜液的重量计,所述聚砜类聚合物的浓度为15-25%。

[0016] 所述聚乙二醇、聚乙烯吡咯烷酮的分子量在2000-20000之间。以所述铸膜液的重量计,其浓度为1-10%。

[0017] 进一步,所述混合聚合物铸膜液所用的溶剂为N,N-二甲基甲酰胺(DMF),N,N-二甲基乙酰胺(DMAc)中的至少一种。

[0018] (2)形成膜表面聚酰胺脱盐层:将步骤(1)得到的含无纺布、支撑层的基膜浸入含多元胺的水相溶液中,处理5-300s,取出,除去表面水滴,再浸入含多元酰氯的油相溶液中,处理5-300s,形成膜表面聚酰胺脱盐层,纯水浸泡该制得的膜片后晾干,得到复合膜;

[0019] 进一步,所述的水相溶液是以胺类化合物为水相单体,具体为间苯二胺、对苯二胺、乙二胺、哌嗪中的一种或几种;以水相溶液的重量计,所述胺类化合物的浓度为3-5wt.%;所述水相溶液中还含有浓度为4wt.%的樟脑磺酸、2wt.%的三乙胺。

[0020] 进一步,所述的油相溶液,是以多元酰氯为油相单体,具体为均苯三甲酰氯、对苯二甲酰氯、草酰氯中的一种或几种;以油相溶液的重量计,所述油相单体的浓度为0.10-0.50%。

[0021] 进一步,所述油相溶液的溶剂为二氯甲烷、氯仿、二氯乙烷、正己烷、乙基环己烷、环氧丙烷、间二甲苯等中的一种或几种。

[0022] 进一步,在本发明的制备方法中,将混合聚合物溶液作为铸膜液涂覆在增强材料上,优选地,所述增强材料为无纺布,例如PP无纺布、PET无纺布、PA无纺布。

[0023] 进一步,对于涂覆方法没有特别限定,可以使用纳滤膜制备领域中通常使用的涂覆方法,例如流延法、浸涂法、刮涂法、旋转涂覆法等,更优选为刮涂法。涂覆在无纺布上之后接着浸在凝固浴中,凝固成膜。

[0024] (3)接枝改性处理:将步骤(2)得到的复合膜经过离子液体溶液浸泡5-60min,取出,在60-80℃条件下采用热风烘干5-60min,用氢氧化钠含量为1wt.%的氢氧化钠水溶液清洗膜片表面残留的离子液体溶液,晾干后即得到耐污染海水淡化反渗透膜。

[0025] 进一步,所述的离子液体溶液,还含有含羟基氨基酸、催化剂和缩合促进剂,含羟基氨基酸、催化剂和缩合促进剂的占比为1-10wt.%;0.1-1.0 wt.%;0.1-1.0 wt.%。

[0026] 进一步,所述的含羟基氨基酸为酪氨酸、丝氨酸、苏氨酸中的至少一种;所述的催

化剂为1-乙基-3(3-二甲基丙胺)碳二亚胺(EDC);所述的缩合促进剂为1-羟基苯并三唑(HOBt)。

[0027] 进一步,所述的离子液体为[AMIM]Ac、[AMIM]BF₄、[BMIM]Ac、[BMIM]BF₄、[BMIM]PF₆中的至少一种。

[0028] 综上所述,本发明的有益效果在于:本发明基于对现有技术中三个方面的海水反渗透膜研究热点和难点内容的思考,采用了对反渗透膜片的表面亲水性接枝改造,在膜表面接枝了带羟基的氨基酸,经改性后的反渗透复合膜表面亲水性增加,得以实现在制备一款海水淡化反渗透膜片的基础上,提升其膜片耐污染性。并且,本发明采用的技术手段保证了改性后的膜片在通量、脱盐和脱硼等性能方面,与改性前的膜片性能几乎不变,该膜用于海水淡化过滤实验时性能优异、脱硼率亦较好,且膜片表面由于亲水性改性而更耐污染。

[0029] 通常来讲,为了改进反渗透膜的耐污染性能,多是通过改进膜片的亲水性、降低膜表面粗糙度或在膜表面接枝抗菌基团或物质以实现的。本发明为了提升膜片在海水过滤运行时的抗污染性,在膜表面接枝了带羟基的氨基酸,主要是为了提升膜片的亲水性。另外,我们在考虑到表面接枝基团在影响海水反渗透膜的其他主要性能时,为了保证改性前后膜片整体性能的稳定,进行了以下的对接枝基团选择的衡量。首先,这样做的时候,是考虑到膜片表面的亲水性改性能够减少引起膜片通量降低的因素,否则在膜表面引入某些整体疏水的抗菌基团或物质时将导致膜片在高压运行时的通量更低;其次,膜表面接枝的氨基酸带有羟基,这部分羟基与硼酸之间会形成氢键作用以至形成膜片对硼酸脱除作用的增强,在膜片过滤海水中的硼酸时可以保证膜片对硼的截留效率不因膜表面接枝基团而降低。

[0030] 本发明所用的催化剂1-乙基-3(3-二甲基丙胺)碳二亚胺(EDC)和缩合促进剂1-羟基苯并三唑(HOBt)作为接枝反应催化剂。在离子溶液中促进氨基酸的胺基与反渗透膜表面聚酰胺的羧基接枝反应,而热烘干条件下,反应则更快进行。离子液体作为一种清洁试剂,可替代水/有机溶剂作为一种高效率的反应溶剂。由于缩合促进剂(HOBt)水溶性不高,且反渗透膜片的表面接枝反应无法使用有机溶剂作为反应试剂,所以此处使用离子液体作为反应试剂。

[0031] 本发明制备的耐污染海水淡化反渗透膜,因其表面接枝亲水性氨基酸基团,所以在长期运行过程中的膜表面胶体污染和表面结垢程度较一般的海水淡化反渗透膜而言更低。其在高盐浓度水溶液过滤的长期运行过程中,相比一般的海水淡化反渗透膜而言,水通量能维持在一个较为稳定的水平,即通量衰减较小。一般的海水淡化反渗透在模拟海水的高盐浓度水溶液中运行超过2000h后,脱盐基本不变,水通量降低百分比大于18%;而本发明的耐污染海水淡化反渗透膜,在模拟海水的高盐浓度水溶液中运行超过2000h后,脱盐基本不变,水通量降低百分比小于8%。这对于高压条件运行下的海水膜过滤而言,具有十分显著的节能效应,可见本发明的技术应用前景广阔。

具体实施方式

[0032] 下面对本发明的具体实施方式作进一步详细的说明,但本发明并不局限于这些实施方式,任何在本实施例基本精神上的改进或代替,仍属于本发明权利要求所要求保护的范畴。需要说明的是,实施例中采用的试剂和原料除非特别说明,皆为商购可得的产品。

[0033] 一、实施例与对比例

[0034] 实施例1

[0035] 1、一种耐污染海水淡化反渗透膜的制备方法,包括以下步骤:

[0036] (1) 制备铸膜液:将18wt.%的聚砜以及5wt.%的PVP-K30混合溶解于120℃温度条件下,搅拌溶解在N,N-二甲基甲酰胺(DMF)中,制得混合聚合物溶液;

[0037] (2) 形成膜表面聚酰胺脱盐层:将步骤(1)得到的混合聚合物溶液作为铸膜液,在常温纯水浴(25℃)中经相转化固化于无纺布表面,再经过常温纯水浴(25℃)以及热水浴(60-70℃)洗涤后,得到支撑层;再将以上含无纺布、支撑层的聚砜基膜浸入含5wt.%间苯二胺的水相溶液中,水相溶液中还含有浓度为4wt.%的樟脑磺酸、2wt.%的三乙胺,处理20s,取出;除去表面水滴,再浸入含0.3wt.%均苯三甲酰氯的乙基环己烷溶液中,处理20s;形成膜表面聚酰胺脱盐层,纯水浸泡该制得的膜片后晾干

[0038] (3) 接枝改性处理:将以上反渗透复合膜经过含有5wt.%丝氨酸、0.1wt.%催化剂(EDC)和0.1wt.%缩合促进剂(HOBt)的离子液体[BMIM]BF₄溶液中浸泡5mins,在60-80℃条件下热风烘干10mins;然后,用低浓度的氢氧化钠(氢氧化钠含量为1wt.%)水溶液清洗膜片残留离子液体溶液,清洗干净后晾干,后得到耐污染海水淡化反渗透膜I。

[0039] 实施例2

[0040] 与实施例1的制备方法相同,区别在于,第一步PVP-K30的含量从5wt.%改为8wt.%.其他制备步骤和条件完全相同,此不赘述。得到耐污染海水淡化反渗透膜II。

[0041] 实施例3

[0042] 与实施例1的制备方法相同,区别在于,第三步所用离子液体改为[BMIM]PF₆。其他制备步骤和条件完全相同,此不赘述。得到耐污染海水淡化反渗透膜III。

[0043] 实施例4

[0044] 与实施例1的制备方法相同,区别在于,第三步所用带羟基氨基酸改为酪氨酸。其他制备步骤和条件完全相同,此不赘述。得到耐污染海水淡化反渗透膜IV。

[0045] 对比例1

[0046] (1) 将18wt.%的聚砜以及5wt.%的PVP-K30混合溶解于120℃温度条件下,搅拌溶解在N,N-二甲基甲酰胺(DMF)中,制得混合聚合物溶液。将此混合聚合物溶液作为铸膜液,在先后进过常温纯水浴(25℃)中经相转化固化于无纺布表面、再经过常温纯水浴(25℃)以及热水浴(60-70℃)洗涤后,得到支撑层;

[0047] (2) 将以上含无纺布、支撑层的聚砜基膜浸入含5wt.%间苯二胺的水相溶液中,水相溶液中还含有浓度为4wt.%的樟脑磺酸、2wt.%的三乙胺,处理20s,取出;除去表面水滴,再浸入含0.3wt.%均苯三甲酰氯的乙基环己烷溶液中,处理20s;反应形成膜表面聚酰胺脱盐层,纯水浸泡该制得的膜片后晾干,得到反渗透膜V。

[0048] 对比例2

[0049] 制备方法前两步与对比例1的(1)和(2)相同,但在对比例1的基础上增加以下第三步:

[0050] (3) 将以上反渗透复合膜经过仅仅含有0.1wt.%催化剂(EDC)和0.1wt.%缩合促进剂(HOBt)的离子液体[BMIM]BF₄溶液中浸泡5mins,在60-80℃条件下热风烘干10mins;然后,用低浓度的氢氧化钠(氢氧化钠含量为1wt.%)水溶液清洗膜片残留离子液体溶液,清洗

干净后晾干,后得到反渗透膜VI。

[0051] 二、膜片性能测试

[0052] 2.1 实验材料

[0053] 实施例1-4及对比例1-2的方法制备得到的膜片。

[0054] 2.2 实验方法

[0055] 采用32500ppm浓度的NaCl水溶液,在操作压力为800 psi、溶液温度为25℃、pH值为6.5-7.5的测试条件下,监测膜片在长期运行时的水通量和脱盐率变化情况,结果如表1所示。

[0056] 2.3 实验结果

[0057] 表1膜片长期运行性能测试结果

[0058]

试验组		初始	500h	1000h	1500h	2000h
实施例1	水通量 (L·m ⁻² ·h ⁻¹)	30.40	30.28	30.04	30.12	29.83
	脱盐率 (%)	99.80	99.80	99.78	99.82	99.82
实施例2	水通量 (L·m ⁻² ·h ⁻¹)	25.52	25.50	25.54	25.30	25.13
	脱盐率 (%)	99.93	99.95	99.92	99.92	99.94
实施例3	水通量 (L·m ⁻² ·h ⁻¹)	30.89	30.78	30.42	30.12	30.02
	脱盐率 (%)	99.84	99.85	99.85	99.86	99.90
实施例4	水通量 (L·m ⁻² ·h ⁻¹)	31.52	31.26	30.78	30.12	29.10
	脱盐率 (%)	99.82	99.84	99.84	99.84	99.86
对比例1	水通量 (L·m ⁻² ·h ⁻¹)	30.92	30.42	29.32	27.35	25.20
	脱盐率 (%)	99.85	99.85	99.84	99.86	99.90
对比例2	水通量 (L·m ⁻² ·h ⁻¹)	30.48	29.98	29.00	27.46	25.46
	脱盐率 (%)	99.78	99.78	99.80	99.80	99.85

[0059] 由表1的实验结果可知,相比于对比例1和对比例2中表面未接枝氨基酸的反渗透复合膜,实施例1至实施例4中的依据本发明的方法制备的耐污染海水淡化反渗透膜,在长期运行过程中膜片水通量降低程度更低,即膜表面污堵情况更轻。