

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

B01D 69/12

B01D 71/68 B01D 71/54

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 98120000.1

[43]公开日 2000年6月28日

[11]公开号 CN 1257747A

[22]申请日 1998.12.24 [21]申请号 98120000.1

[71]申请人 中国科学院长春应用化学研究所

地址 130022 吉林省长春市人民大街 159 号

[72]发明人 曹艳霞 郑国栋 徐纪平

[74]专利代理机构 中国科学院长春专利事务所

代理人 曹桂珍

权利要求书 2 页 说明书 5 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 反渗透复合膜内界面表面活性剂吸附改性方法

[57]摘要

本发明属于反渗透复合膜内界面表面活性剂吸附改性方法;该方法由制备多孔支撑层、表面活性剂在多孔支撑层上吸附、形成超薄功能层三个步骤制备反渗透膜,通过表面活性剂内界面吸附提高反渗透复合膜的性能;制得的复合膜截盐率 94%~97%,产水率 $0.55\text{m}^3/\text{m}^2\cdot\text{d}\sim 1.02\text{m}^3/\text{m}^2\cdot\text{d}$;截盐率相对提高率达 10% 以上,产水率相对提高率超过 80%;本发明反应条件温和易控,操作简便安全,无污染,不影响多孔支撑层的机械稳定性。

ISSN 1008-4274

知识产权出版社出版

权利要求书

1. 一种反渗透复合膜内界面表面活性剂吸附改性方法,其特征在
于采用以下步骤形成反渗透复合膜:

1). 不对称多孔支撑层的制备

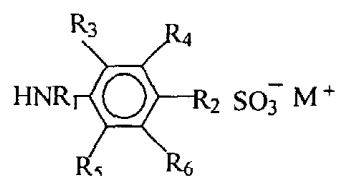
铸膜液由 13.5 % ~ 18 % 的双酚 A 聚砜和 2 % ~ 10 % 的磷酸三
丁酯溶于 N, N - 二甲基甲酰胺组成, 按 Loeb-sourirajan 法在聚
酯无纺布上制备不对称多孔膜;

2). 多孔支撑层上致密吸附层的形成

用不同的表面活性剂配制水溶液, 所采用的表面活性剂有:

(1) 非离子型表面活性剂: Tween 系列

(2) 具有下列结构的两性离子型表面活性剂:



这里: $R_1 = H, CH_3, C_2H_5, C_3H_7, (C_6H_5-R_7)_m, R_7 = H, O, SO_2,$

$CO, CH_2, m=0 \sim 3$

$R_2 = CH_3, C_2H_5, C_3H_7, H_n (n=0, 1)$

$R_3, R_4, R_5, R_6 = H, CH_3$

$M = Na, K$

用 Tween 配制 0.005 ~ 0.2ml/l 的水溶液, 用上述结构的两性离
子型表面活性剂配制 0.005 ~ 5g/l 的水溶液, 处理液的温度为 10 ~

40 °C，使多孔支撑层的致密表皮层平整的浸于该处理液 1 ~ 24 小时，用大量的纯净水淋洗处理后的多孔支撑层，当用两性离子型表面活性剂时洗至淋洗液的电导率 $<10\mu\text{s}/\text{cm}$ ；

3). 超薄功能层的形成

超薄功能层在处理后的致密表皮层上形成，超薄功能层的复合液分为 A 液：2 % ~ 2.5 间苯二胺水溶液； B 液：0.1% ~ 0.25% 酰氯的正己烷溶液，其中，二酰氯与三酰氯的比例为 2 : 3 ~ 3 : 2； C 液：0.1% ~ 0.5% 的聚乙烯醇水溶液；将多孔支撑层浸 A 液 3 ~ 6 分钟，晾干，浸 B 液 0.5 ~ 1.5 分钟，再浸 C 液 0.5 ~ 1.5 分钟，最后于 97 ± 5 °C 下后处理 5 ~ 10 分钟；

2. 如权利要求所述的反渗透复合膜内界面表面活性剂吸附改性方法，其特征在于所述的非离子表面活性剂 Tween 系列为 Tween-20, Tween-60, Tween-80；

3. 如权利要求所述的反渗透复合膜内界面表面活性剂吸附改性方法，其特征在于两性离子型表面活性剂 $R_1=\text{H}, \text{CH}_3$ ；

4. 如权利要求所述的反渗透复合膜内界面表面活性剂吸附改性方法，其特征在于两性离子型表面活性剂 $R_2=\text{CH}_3, \text{Hn}$, $n=0, 1$ 。

说明书

反渗透复合膜内界面表面活性剂吸附改性方法

本发明属于反渗透复合膜内界面表面活性剂吸附改性方法。

反渗透膜用于分离水和盐，复合膜亲水性官能团的增加和荷电性的提高均有利于提高分离效率。1987年，Allegrezza在Ultrapure Water (4, 7:53)中报导了一系列具有高通量、良好耐氯性和对一价盐的稀溶液有良好截盐率的磺化聚砜膜，利用了磺酸基是以离子形式存在的强亲水性基团的原理；1996年，Journal of Membrane Science (114:39)报导Ashish Kulkarni用氢氟酸等处理聚酰胺复合膜可以提高其分离性能，因为酸使聚酰胺超薄功能层发生水解，产生的羧基和氨基均为离子形式存在的亲水性基团，复合膜性能提高；但酸处理复合膜改性需要的时间长，过度水解将使复合膜的截盐率大幅度下降，且酸处理使复合膜的机械性能下降，酸的毒性和腐蚀性很大，对设备要求苛刻；磺化聚砜的化学稳定性不如聚砜。

本发明目的是提供一种反渗透复合膜内界面表面活性剂吸附改性方法，本发明方法中复合膜的制备分为多孔支撑层的制备、表面活性剂在多孔支撑层上的吸附、超薄功能层形成三个阶段。

复合膜中超薄功能层和多孔支撑层间的内界面的化学元素组成和荷电性影响复合膜性能；表面活性剂通过官能团在多孔支撑层表皮层上形成致密的选择性定向吸附层；非离子表面活性剂引入亲水性基团改善界面的亲水性以提高与水的相互作用；离子型表面活性剂不但引入了亲水性官能团，而且通过静电排斥作用提高截盐率；

内界面表面活性剂致密吸附层的引入也改变了超薄功能层与多孔支撑层之间的界面结合能。

本发明采用以下步骤形成反渗透复合膜：

1). 不对称多孔支撑层的制备

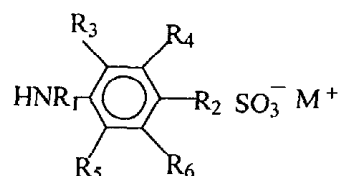
铸膜液由 13.5 % ~ 18 % 的双酚 A 聚砜和 2 % ~ 10 % 的磷酸三丁酯溶于 N，N-二甲基甲酰胺组成，按 Loeb-sourirajan 法在聚酯无纺布上制备不对称多孔膜；

2). 多孔支撑层上致密吸附层的形成

用不同的表面活性剂配制水溶液，所采用的表面活性剂有：

(1) 非离子型表面活性剂：Tween 系列

(2) 具有下列结构的两性离子型表面活性剂：



这里：R₁ = H, CH₃, C₂H₅, C₃H₇, (C₆H₅-R₇)_m, R₇=H、O、SO₂、

CO, CH₂, m=0 ~ 3

R₂ = CH₃, C₂H₅, C₃H₇, H_n (n=0, 1)

R₃、R₄、R₅、R₆ = H, CH₃

M = Na, K

用 Tween 配制 0.005 ~ 0.2ml/l 的水溶液，用上述结构的两性离子型表面活性剂配制 0.005 ~ 5g/l 的水溶液，处理液的温度为 10 ~

40 °C，使多孔支撑层的致密表皮层平整的浸于该处理液 1 ~ 24 小时，用大量的纯净水淋洗处理后的多孔支撑层，当用两性离子型表面活性剂时洗至淋洗液的电导率 $<10\mu\text{s}/\text{cm}$ ；

3). 超薄功能层的形成

超薄功能层在处理后的致密表皮层上形成，超薄功能层的复合液分为 A 液：2 % ~ 2.5 间苯二胺水溶液；B 液：0.1% ~ 0.25% 酰氯的正己烷溶液，其中，二酰氯与三酰氯的比例为 2 : 3 ~ 3 : 2；C 液：0.1% ~ 0.5% 的聚乙烯醇水溶液；将多孔支撑层浸 A 液 3 ~ 6 分钟，晾干，浸 B 液 0.5 ~ 1.5 分钟，再浸 C 液 0.5 ~ 1.5 分钟，最后于 97 ± 5 °C 下后处理 5 ~ 10 分钟；

用本发明方法制备的复合膜性能：截盐率 94 % ~ 97 %，产水率 $0.55\text{m}^3/\text{m}^2.\text{d} \sim 1.02\text{m}^3/\text{m}^2.\text{d}$ ；截盐率相对提高率达 10 % 以上，产水率相对提高率高达 80 % 以上；

本发明反应条件温和易控，操作简便安全，试剂价廉易得，无污染，对设备无特殊要求；由于仅为表面吸附，对多孔支撑层的物理机械稳定性无影响，同时不影响复合膜的化学稳定性；本发明使反渗透复合膜在简单的配方和工艺条件下获得优良的分选性能，所制备的反渗透复合膜性能已达到较高水平。

本发明提供的实施例如下：

实施例 1：铸膜液双酚 A 聚砜浓度 14 %，磷酸三丁酯浓度 2 %；表面活性剂用 0.01ml/l 的 Tween-80 水溶液，温度 15 °C，处理时间为 12 小时，A 液 2 % 间苯二胺，B 液 0.2 % 酰氯，其中间苯二酰氯：均苯三酰氯 = 3 : 2，C 液 0.3% 聚乙烯醇水溶液，浸 A 液 3 分钟，B

液 1 分钟，C 液 1 分钟，后处理于 $97\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下 6 分钟，所得复合膜性能：截盐率 = 96.6%，产水率 = $0.77\text{m}^3/\text{m}^2\cdot\text{d}$ 。

实施例 2：仅改变 Tween-80 水溶液的浓度为 $0.1\text{ml}/\text{l}$ ，其余条件同 1，所得复合膜性能：截盐率 = 95.0%，产水率 = $0.61\text{m}^3/\text{m}^2\cdot\text{d}$ 。

实施例 3：选用 Tween-60，其浓度为 $0.05\text{ml}/\text{l}$ ，其水溶液的温度为 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，其余条件同 1，所得复合膜性能：截盐率 = 96.0%，产水率 = $0.68\text{m}^3/\text{m}^2\cdot\text{d}$ 。

实施例 4：铸膜液双酚 A 聚砜浓度 13.5%，磷酸三丁酯浓度 2%；表面活性剂用 $0.05\text{ml}/\text{l}$ 的 Tween-20 水溶液，温度 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，处理时间为 12 小时，A 液 2.5% 间苯二胺，B 液 0.2% 酰氯，其中间苯二酰氯：均苯三酰氯 = 1：1，C 液 0.3% 聚乙烯醇水溶液，浸 A 液 3 分钟，B 液 1 分钟，C 液 1 分钟，后处理于 $97\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下 6 分钟，所得复合膜性能：截盐率 = 96.2%，产水率 = $0.50\text{m}^3/\text{m}^2\cdot\text{d}$ 。

实施例 5：表面活性剂为对氨基苯磺酸钠： $R_1 = \text{H}$ ， R_2 不存在， $R_3 = R_4 = R_5 = R_6 = \text{H}$ ，浓度为 $0.01\text{g}/\text{l}$ ，其余条件同 1，所得复合膜性能：截盐率 = 94.2%，产水率 = $0.77\text{m}^3/\text{m}^2\cdot\text{d}$ 。

实施例 6：仅改变对氨基苯磺酸钠的浓度为 $2\text{g}/\text{l}$ ，其余条件同 1，所得复合膜性能：截盐率 = 96.8%，产水率 = $1.02\text{m}^3/\text{m}^2\cdot\text{d}$ 。

实施例 7：仅改变对氨基苯磺酸钠的浓度为 $3.5\text{g}/\text{l}$ ，其余条件同 1，所得复合膜性能：截盐率 = 97.0%，产水率 = $0.77\text{m}^3/\text{m}^2\cdot\text{d}$ 。

实施例 8：铸膜液双酚 A 浓度为 15%，磷酸三丁酯浓度 5%，选用对氨基苯磺酸钾，其浓度为 $0.1\text{g}/\text{l}$ ，水溶液温度为 $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，处理时间 4 小时，浸 A 液 5 分钟，B 液 40 秒，C 液 1.5 分钟，后处理于

98±2 °C下 8 分钟，所得复合膜性能：截盐率= 96.4%，产水率= 0.75m³/m².d。

实施例 9：选用结构为 R₃ = R₅ = CH₃，R₄ = R₆ = H，浓度为 0.1g/l 的二甲基对氨基苯磺酸钠水溶液，其余条件同 1，所得复合膜性能为：截盐率= 95.0%，产水率= 0.65m³/m².d。

实施例 10：选用结构为 R₁ = R₂ = CH₃，R₃ = R₄ = R₅ = R₆ = H，浓度为 1g/l 的两性离子型表面活性剂水溶液，其温度为 40 °C，处理时间 4 小时，所得复合膜性能：截盐率= 96.0%，产水率= 0.75m³/m².d。