

高性能醋酸纤维素正渗透膜的制备

刘子文, 黄肖容, 张汉泉

(华南理工大学化学与化工学院, 广州 510640)

摘要 以醋酸纤维素(CA)为正渗透膜成膜材料,以亲水性聚醚砜膜作为支撑材料,利用相转化法制备正渗透膜,考察了正渗透膜制备过程中的影响因素,包括铸膜液中聚合物的浓度、热处理温度、热处理时间及涂膜次数对正渗透膜性能(膜通量和截盐率)的影响。结果表明,当聚合物质量分数为 3.57%,热处理温度为 60 °C,热处理时间为 20 min,涂膜次数为 1 次时,所制备的正渗透膜的膜通量为 14.8 L/(m²·h),截盐率在 99.97% 以上。

关键词 正渗透膜 醋酸纤维素 相转化

中图分类号: TQ95

文献标识码: A

Preparation of High Performance Cellulose Acetate Forward Osmosis Membrane

LIU Ziwen, HUANG Xiaorong, ZHANG Hanquan

(School of Chemistry and Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640)

Abstract Make the preparation of forward osmosis membrane in the method of phase inversion and the film-forming material is cellulose acetate, the supporting material is the hydrophilic polyether sulfone membrane. Investigate the effect factors on the properties of forward osmosis membrane in the process of osmosis membrane preparation, such as the concentration of the polymer, the temperature of heat treatment, the time of heat treatment and the number of coating. The results show that the water flux and NaCl rejection of the experiment of forward osmosis are 14.8 L/(m²·h) and 99.97% when the conditions of the experiment are as follows, the mass fraction of the polymer is 3.57% and the temperature of heat treatment is 60 °C and the time of heat treatment is 20 min and the number of coating is one.

Key words forward osmosis membrane, cellulose acetate, phase inversion

0 引言

目前海水淡化处理的方法主要有热法和膜法,由于膜法水处理能耗小且不会污染环境,在水处理中得到越来越广泛的应用。压力驱动膜过程需要较高的额外压力,膜易被污染,并且存在高浓度盐水的排放问题,因此其发展受到制约^[1]。与传统的压力驱动膜相比^[2],正渗透(FO)过程作为新型的膜法水处理技术具有较低的膜污染、低能耗和无高浓度的盐水产生等优点,这使得其在海水淡化^[3]和发电^[4-6]等领域有很好的发展前景。

正渗透膜不仅要有良好的活性层结构,同时也要具有良好的支撑层结构^[7]。早期的正渗透过程所使用的正渗透膜主要是以商品化的反渗透膜和纳滤膜代替^[8-11]。但正渗透过程的特殊性使得这些膜在正渗透过程中的膜通量都较小^[12]。如何制备出高性能的醋酸纤维素正渗透膜成为正渗透研究的热点。理想的 FO 膜应该具有以下特点^[13]:(1)具有致密的活性层,对溶质有较高截留率;(2)膜的活性层具备较好的亲水性,能达到较高的水通量和降低膜污染;(3)膜的支撑层尽可能薄,并且孔隙率尽可能大,以便能减小内浓差

极化;(4)具备较高的机械强度,达到较高的膜强度,延长膜寿命;(5)具备一定的耐酸、碱、盐等腐蚀的能力,以便可以在较宽的 pH 值限度和各类不同构成的溶液条件下正常运行。

本实验以醋酸纤维素(CA)为成膜材料,聚醚砜膜为支撑材料来制备正渗透膜,研究了聚合物浓度、热处理温度、热处理时间、涂膜次数对正渗透膜性能的影响,以达到优化制备正渗透膜条件来制备性能优良的正渗透膜的目的。

1 实验

1.1 实验仪器及药品

电导率仪,雷磁 DDS-11C;FA1604 电子分析天平;HH-4 数显恒温水浴锅;78-1 磁力加热搅拌器;JB90-D 型强力电动搅拌器。

醋酸纤维素,分析纯;丙酮,分析纯;甲醇,分析纯;1,4-二氧六环,分析纯;乳酸,分析纯;氯化钠,分析纯。

1.2 正渗透膜的制备

将经过真空干燥的 CA 加入到一定体积比的 1,4-二氧六环、丙酮、甲醇、乳酸的混合液中,在室温下搅拌溶解,静置 12 h 以上使其完全消泡。将聚醚砜膜浸泡在铸膜液中 30 s

后用镊子提起,让溶剂挥发 30 s,浸渍提拉法制成一定厚度的膜,浸入室温下的去离子水中使其发生相转化,得到非对称的正渗透膜,凝胶 4 h 以上,再在不同温度的水浴中热处理一定时间,用去离子水洗净后放入到 1%亚硫酸氢钠溶液中保存备用。

1.3 膜性能测试

正渗透膜的膜通量 J ($L/(m^2 \cdot h)$) 可以通过测量正渗透运行过程中原料液质量的变化用式(1)计算得到:

$$J = \Delta W / (\rho \cdot S \cdot t) \quad (1)$$

式中: ΔW 为原料液质量的减少量, g; ρ 为水的密度, $1 \text{ g}/\text{cm}^3$; S 为膜的有效面积, 18 cm^2 ; t 为运行时间, min;

截盐率可通过式(2)计算得到:

$$R = 1 - C_p / C_i \quad (2)$$

式中: C_p 为透过液中盐的质量浓度, mg/L; C_i 为初始原料液中盐的质量浓度, mg/L; C_p 、 C_i 可以通过电导率仪来测量计算得到。

实验中原料液均采用去离子水,汲取液为质量分数 3.5% 的氯化钠溶液。

2 结果与讨论

在膜材料确定的前提下,膜的性能取决于膜的结构,而膜的结构又受制备条件(工艺参数)的影响。本研究采用相转化法制备了醋酸纤维素正渗透膜,从铸膜液浓度、热处理温度、热处理时间、涂膜次数等方面考察了其对膜结构和性能的影响。膜形态结构如图 1 所示。

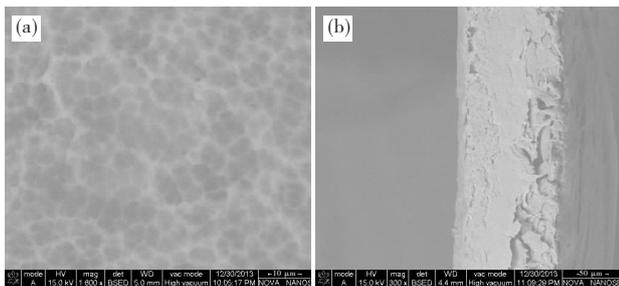


图 1 醋酸纤维素正渗透膜表面(a)和截面(b)的 SEM 图
Fig. 1 SEM figure of surface(a) and section (b) of cellulose acetate forward osmosis membrane

选取了 $V(\text{丙酮}) : V(1,4\text{-二氧六环}) : V(\text{甲醇}) : V(\text{乳酸}) = 3.33 : 7.95 : 1.24 : 1$ 的混合液,醋酸纤维素与乳酸的质量体积比(克:毫升)为 $1 : 2$, 60°C 热处理 20 min,以甲醇为 8.2 mL 为例制备的醋酸纤维素正渗透膜的表面和截面结构图如图 1 所示。从图 1 中可以清楚地看到,膜表面致密光滑,该膜由很薄的活性层和多孔的聚醚砜支撑层构成,膜结构均匀致密,聚醚砜膜正好嵌入其中。

2.1 聚合物浓度的影响

用相转化法制备的聚合物非对称膜,其表层具有 3 类孔:聚合物网络孔、聚合物胶束聚集体孔以及液(溶剂相)-液(非溶剂相)相分离孔^[14]。聚合物浓度会影响膜中孔的结构。本实验选取了 $V(1,4\text{-二氧六环}) : V(\text{丙酮}) : V(\text{甲醇}) :$

$V(\text{乳酸}) = 7.95 : 3.33 : 1.24 : 1$ 的混合溶液,在混合液中分别加入与乳酸的质量体积比为 $1 : 3.3$ 、 $1 : 2.2$ 、 $1 : 2$ 、 $1 : 1.65$ 、 $1 : 1.32$ 的醋酸纤维素进行研究。其他实验条件是:凝胶浴温度为室温,热处理温度为 60°C ,热处理时间为 10 min。实验结果如图 2 所示。

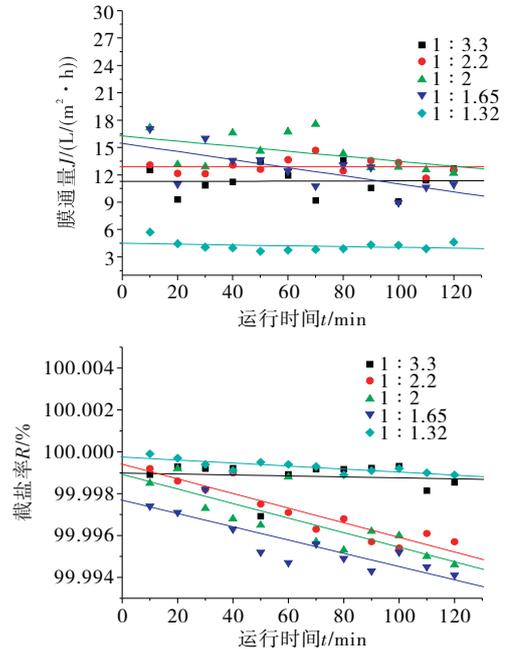


图 2 不同浓度 CA 对正渗透膜膜通量和截盐率的影响
Fig. 2 The effect of different CA concentration on the water flux and NaCl rejection of forward osmosis membrane

从图 2 中可以看出,随 CA 聚合物浓度的增加,膜通量先增加后减小,而截盐率先减小后增加。这可能是由于当固含量 CA 很低($1 : 3.3$ 、 $1 : 2.2$)时,很难在聚醚砜膜表面形成一层完整的正渗透膜,而单纯的聚醚砜膜进行正渗透实验时通量很低,当 CA 量($1 : 2$)达到能够形成一层完整致密的正渗透膜时,再提高 CA 量会使铸膜液中高分子链的密度增加,高分子链更容易聚集所形成的表层聚合物网络孔及胶束聚集体孔的数目增加,液-液相分离孔数目减少^[15],导致膜的选择性即对盐的截留率提高,而膜的渗透性即膜通量下降。从图 2 中大致可以看出,当 $m(\text{CA}) : V(\text{乳酸}) = 1 : 2$ 时具有较高的膜通量和相对较好的截盐率,考虑取此值,此时聚合物的质量分数为 3.57%。

2.2 涂膜次数的影响

本实验研究了醋酸纤维素与乳酸的质量体积比为 $1 : 2$ 的铸膜液涂覆聚醚砜基膜 1 次和 2 次对正渗透膜性能的影响。其他实验条件是:体积比为 $V(1,4\text{-二氧六环}) : V(\text{丙酮}) : V(\text{甲醇}) : V(\text{乳酸}) = 7.95 : 3.33 : 1.24 : 1$ 的混合溶液,凝胶浴温度为室温,热处理温度为 60°C ,热处理时间为 10 min。实验结果如图 3 所示。

从图 3 中可以看出,随着涂膜次数的增加,膜通量降低,截盐率显著升高。这可能是因为随着涂膜次数的增加,膜厚度的增加使得水分子穿过膜的时间延长,膜通量下降,而且涂膜次数的增加导致了聚醚砜基膜上 CA 固含量的提高,使

得液(溶剂相)-液(非溶剂相)相分离孔数目减少,导致膜通量降低,从而导致截盐率升高。由图 3 可知,在 90 min 的使用时间内,涂膜 1 次的截盐率可达 99.98%,膜通量可达 13.5 L/(m²·h),涂膜 2 次的截盐率虽然高达 99.99%,但膜通量只有 1 次涂膜的 1/4,因此,在聚合物浓度取该比例值时,应选择的涂膜次数是 1 次。

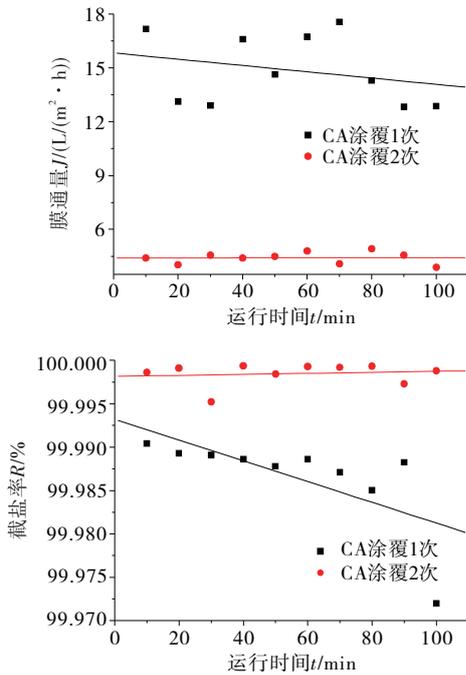


图 3 不同涂膜次数对正渗透膜通量和截盐率的影响
Fig. 3 The effect of different times of coating on the water flux and NaCl rejection of forward osmosis membrane

2.3 热处理温度的影响

Han 等^[6]曾实验观察到未经过热处理的醋酸纤维素正渗透膜在干燥过程中会完全坍塌,而经过热处理的 CA 膜的坍塌程度会明显减轻,说明热处理对 CA 膜的制备有非常重要的影响。本实验研究了未经过热处理以及在 50 °C、60 °C、70 °C、80 °C、100 °C 等不同温度下热处理对膜性能的影响。其他实验条件是:体积比为 V(1,4-二氧六环):V(丙酮):V(甲醇):V(乳酸)=7.95:3.33:1.24:1 的混合溶液,醋酸纤维素与乳酸的质量体积比为 1:2,凝胶浴温度为室温,热处理时间为 10 min,涂膜 1 次。实验结果如图 4 所示。

从图 4 中可以看出,随热处理温度的升高,膜通量减小,截盐率保持升高的趋势。这可能是由于经过热处理后所形成的醋酸纤维素正渗透膜已与聚醚砜基膜牢固地结合在一起,起正渗透作用的是醋酸纤维素膜。随热处理温度的继续升高,膜通量显著下降,截盐率升高。这是因为随着温度的升高,醋酸纤维素中部分结合水获得能量克服氢键而失去,分子动能增加,运动加剧,使得分子链中的极性基团相互吸引,由醋酸纤维素大分子聚集的空隙所形成的聚集孔消失或者转化为更小的网络孔,从而使孔径变小,膜通量降低,截盐率升高。虽然截盐率随热处理温度的升高略有增加,但增加不明显,而膜通量随热处理温度的升高却有明显的降低,60

°C 时膜通量降低相比 70 °C 时较少,因此,应选择 60 °C 作为热处理温度以保证较高的膜通量和截盐率。

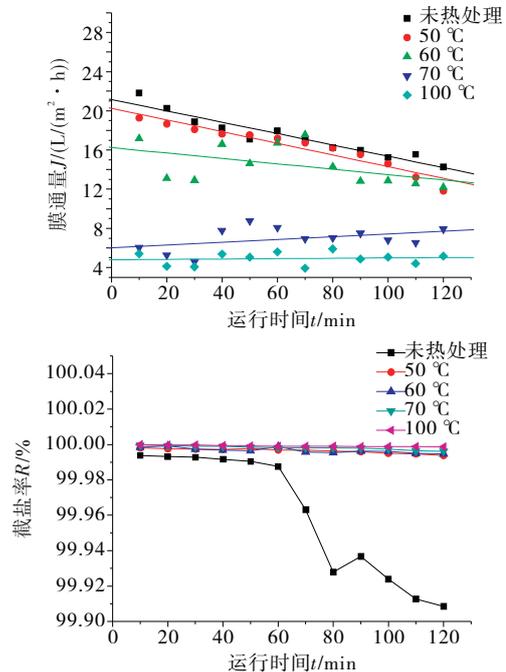


图 4 不同热处理温度对正渗透膜通量和截盐率的影响
Fig. 4 The effect of different temperature of coagulate bath on the water flux and NaCl rejection of forward osmosis membrane

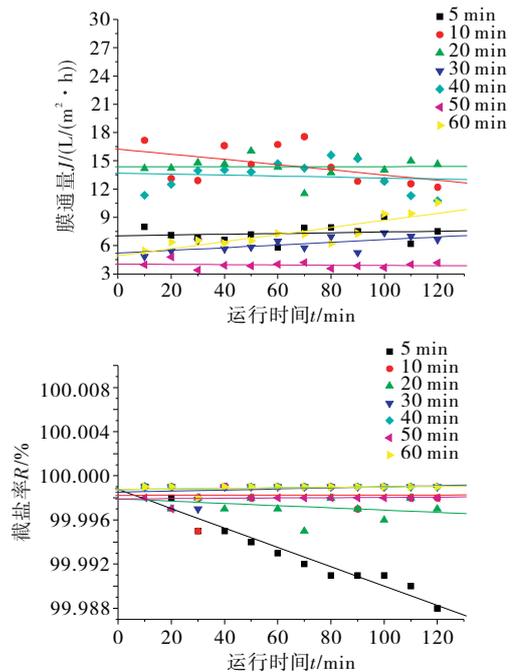


图 5 不同热处理时间对正渗透膜通量和截盐率的影响
Fig. 5 The effect of different heat treatment time on the water flux and NaCl rejection of forward osmosis membrane

2.4 热处理时间的影响

本实验研究了热处理时间(分别为 5 min、10 min、20 min、30 min、40 min、50 min、60 min)对正渗透膜性能的影响。

响。其他实验条件是:V(1,4-二氧六环):V(丙酮):V(甲醇):V(乳酸)=7.95:3.33:1.24:1的混合溶液,醋酸纤维素与乳酸的质量体积比为1:2,凝胶浴温度为室温,热处理温度为60℃,涂膜一次。实验结果如图5所示。

从图5中可以看出,随着热处理时间的延长,膜通量没有表现出很明显的规律,而截盐率有增加的趋势。但当热处理时间延长到一定值时(40 min),膜通量显著下降,这可能是由于热处理时间过长,分子持续激烈运动,使得由醋酸纤维素大分子聚集的空隙所形成的聚集孔消失或者转化为更小的网络孔,从而使孔径变小,膜通量降低。综合考虑能耗和截盐率、通量,选择适宜的热处理时间为10 min和20 min。而随正渗透时间的延长,热处理时间为20 min的正渗透膜通量下降的趋势明显小于热处理时间为10 min的正渗透膜,因此选择20 min作为热处理时间。此时,聚合物质量分数为3.567%,正渗透膜的膜通量为14.8 L/(m²·h),截盐率在99.97%以上。

3 结论

(1)以醋酸纤维素作为成膜材料,聚醚砜膜作为支撑膜,利用相转化法制备的醋酸纤维素正渗透膜在正渗透过程中具有很高的膜通量和截盐率。当采用去离子水作为原料液,质量分数3.5%的粗盐水作为汲取液时,醋酸纤维素正渗透膜的膜通量达14.8 L/(m²·h),截盐率也保持在99.97%以上。

(2)聚合物浓度很低时很难形成完整的一层薄膜,而浓度太高时又会大大降低膜通量。为保证合适的膜通量和截盐率,选择的CA质量分数为3.57%。此时应涂膜1次为宜,当涂膜次数增加时会使得膜通量显著下降。

(3)热处理温度会严重影响膜通量和截盐率,当热处理温度不高时,很难使醋酸纤维素膜牢固地负载在聚醚砜基膜上,而当热处理温度过高时又会使得膜通量显著下降。因此为保证一定的膜通量和截盐率,热处理温度应选择60℃。

(4)热处理时间过长会导致膜通量下降,截盐率基本维持在一个较高水平,故为保证一定的膜通量和截盐率,热处理时间应保证在20 min。

参考文献

- Li Lili. Studies on preparation and performance of cellulose acetate forward osmosis membrane[D]. Qingdao: Ocean University of China, 2012
李丽丽. 醋酸纤维素正渗透膜的制备及其性能研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2012
- Cornelissen E R, Harmsen D, de Korte K F, et al. Membrane fouling and process performance of forward osmosis membranes on activated sludge [J]. J Membrane Sci, 2008, 319(1-2): 158
- McGinnis R L. Osmotic desalination process; USP; B1, 63-91205 [P]. 2002-02-12
- Loeb S. Energy production at the dead sea by pressure-retarded osmosis; Challenge or chimera? [J]. Desalination, 1998, 120(3): 247
- Loeb S, Hassen F V, Shahaf D. Production of energy from concentrated brines by pressure-retarded osmosis. II. Experimental results and projected energy costs [J]. J Membrane Sci, 1976, 1: 249
- Lee K L, Baker R W, Lonsdale H K. Membranes for power generation by pressure-retarded osmosis [J]. J Membrane Sci, 1981, 8(2): 141
- Herron J. Asymmetric forward osmosis membranes; USP, 7445712 [P]. 2008-11-04
- Petrotos K B, Quantick P C, Petropakis H. A study of the direct osmotic concentration of tomato juice in tubular membrane-module configuration; I. The effect of certain basic process parameters on the process performance [J]. J Membrane Sci, 1998, 150(1): 99
- Petrotos K B, Quantick P C, Petropakis H. Direct osmotic concentration of tomato juice in tubular membrane-module configuration. II. The effect of using clarified tomato juice on the process performance [J]. J Membrane Sci, 1999, 160(2): 171
- Wang K Y, Chunga T S, Qin J J. Polybenzimidazole (PBI) nanofiltration hollow fiber membranes applied in forward osmosis process [J]. J Membrane Sci, 2007, 300(1-2): 6
- Jin Keyong, Lin Ke. A brief study of osmosis phenomenon [J]. Bull Sci Techn, 2000, 16(2): 125
金可勇, 林柯. 渗透现象实验研究 [J]. 科技通报, 2000, 16(2): 125
- Loeb S. One hundred and thirty benign and renewable megawatts from the Great Salt Lake? The possibilities of hydroelectric power by pressure-retarded osmosis [J]. Desalination, 2001, 141(1): 85
- Cath T Y, Childress A E, Elimelech M. Forward osmosis: Principles, applications, and recent developments [J]. J Membrane Sci, 2006, 281(1-2): 70
- Sun Benhui. Effect of thermodynamic and kinetic factors on structure and performance of asymmetric membrane formed via L-S phase inversion [J]. Membrane Sci Techn, 2011, 31(1): 1
孙本惠. 热力学及动力学因素对 L-S 相转化法制备非对称膜结构与性能的影响 [J]. 膜科学与技术, 2011, 31(1): 1
- Li Lili, Wang Duo. Preparation and performance of cellulose acetate forward osmosis membrane [J]. J Funct Mater, 2012, 43(5): 595
李丽丽, 王铎. 醋酸纤维素正渗透膜的制备及其性能研究 [J]. 功能材料, 2012, 43(5): 595
- Han M J, Bhattacharyya D. Thermal annealing effect on cellulose acetate reverse osmosis membrane structure [J]. Desalination, 1995, 101(2): 195