

文章编号 :1007 - 649X(2001)04 - 0034 - 04

纳滤技术及高分子纳滤膜的制备

刘金盾,高爱环,万亚珍,方文骥

(郑州大学化学工程学院 河南 郑州 450002)

摘 要 : 纳滤技术是一种介于超滤与反渗透之间的新型分离技术 , 其优点在于不仅能截留分子量为数百的有机分子 , 而且对不同价态的离子其截留能力也不同 . 介绍了纳滤膜的传质模型(空间电荷模型、固定电荷模型和杂化模型等) , 比较了高分子纳滤膜各种制备方法的优缺点 , 重点介绍了界面聚合法制备高分子复合纳滤膜的过程、界面聚合所用材料、膜性能影响因素及该方法的特点 , 最后提出纳滤技术研究将朝着新型纳滤膜开发、集成工艺开发和过程优化等方向发展 .

关键词 : 纳滤 ; 纳滤膜 ; 制备

中图分类号 : TQ 028.8 文献标识码 : A

0 引言

纳滤是近 20 年来发展起来的一种新型膜分离技术 . 同超滤和反渗透一样 , 纳滤也是以压差为推动力的分离过程 , 图 1 显示了几种以压差为推动力的膜分离过程的分离性能^[1].

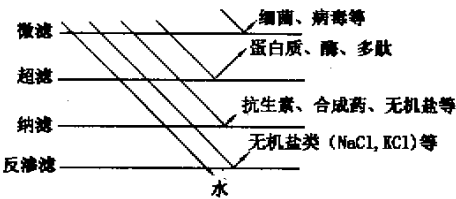


图 1 膜分离性能示意图

Fig.1 Schematic illustration of the separation performance of membranes

从图 1 可以看出 , 纳滤介于超滤与反渗透之间 , 它能截留透过超滤膜的一部分分子量较小的有机物 , 透析反渗透所能截留的无机盐 . 因此纳滤的特性主要体现在两个方面^[2] : ①截留水溶液中的分子量为数百的有机分子 ; ②受膜与离子间 Donnan 效应的影响 , 纳滤膜对不同价态的离子截留能力不同 .

与反渗透相比 , 若达到同样的渗透通量 , 纳滤工艺所需的压差要低 0.5 ~ 3 MPa , 因此纳滤又被称为“ 低压反渗透 ”或“ 疏松反渗透 ”.

纳滤膜具有纳米级的孔径 , 且多带电荷 . 这些特性拓宽了纳滤过程的特殊应用领域 . 具体来讲 , 纳滤技术的主要应用范围有 : ①不同分子量的有机物质的分离 , 如葡萄酒脱醇、多肽的浓缩与纯化等 ; ②有机物与小分子无机物的分离 , 如染料脱色、饮用水的净化、乳清的浓缩脱盐等 ; ③一价盐类与二价及多价盐类的分离 , 如生产与生活用水的软化等 ; ④盐与其对应酸的分离 .

纳滤是近年来国际上分离技术领域研究的热点 . 美国、日本等国的企业界和科研机构对纳滤膜的开发十分重视 , 已针对不同的应用领域相继开发了不同的纳滤膜品种 , 并已实现商品化 . 我国从 20 世纪 90 年代才开始研究纳滤 , 在实验室中相继开发了 CA - CTA 纳滤膜、S - PES 涂层纳滤膜和芳香聚酰胺复合纳滤膜 , 对纳滤膜分离性能和机理等方面进行了实验研究 , 取得了一批初步的结果 . 与国外相比 , 我国纳滤技术整体上只能说是刚刚开始 . 膜的研制、膜组件技术及应用的开发等都处于起步阶段 . 目前尚无商品化的纳滤膜^[2].

1 纳滤膜传质机理

纳滤与超滤和反渗透一样属于以压差为推动力的膜分离过程 , 但它们的传质机理是不一样的 . 一般认为 , 超滤膜由于孔径较大 , 其传质机理主要是筛分 , 而反渗透膜通常属于无孔致密膜 , 其传质

收稿日期 2001 - 06 - 15 ; 修订日期 2001 - 08 - 20

基金项目 河南省高校杰出科研人才创新工程资助项目(2001KYCX006)

作者简介 刘金盾 (1963 -) , 男 , 河南省滑县人 , 郑州大学教授 , 博士 , 主要从事膜传质与膜分离方面的研究 .
万方数据

属于溶解-扩散机理,纳滤膜则处于两者之间,且大部分为荷电膜,其传质机理依照分离对象的不同,主要有以下两种类型。

当纳滤膜分离非电解质溶液时,其传质机理与反渗透类似,传质模型主要有空间位阻-孔道模型、溶解-扩散模型等^[2]。前一模型假设膜具有均一的细孔结构,并忽略空壁效应。根据膜的孔结构参数与溶质大小,就可运用细孔模型计算出膜参数,从而得知膜的截留率与膜透过体积流速的关系。溶解-扩散模型假定溶质和溶剂溶解在无孔均质的膜表面层内,然后各自在浓度或压力造成的化学位的作用下透过膜。膜的通量和截留率分别为

$$J_w = A(\Delta P - \Delta\pi); \quad (1)$$

$$R = \frac{C_w - C_p}{C_w}, \quad (2)$$

式中 ΔP , $\Delta\pi$ 分别为膜两侧操作压差和渗透压差; C_w , C_p 分别为原料侧和透过侧溶质的浓度。

当纳滤膜分离电解质溶液时,其传质受膜面与电解质电荷作用的影响很大,代表性的传质模型有空间电荷模型、固定电荷模型和杂化模型等^[3]。空间电荷模型(SC模型)是表征膜对电解质及离子的截留性能的理想模型。模型假设膜由孔径均一而且其壁面上电荷均匀分布的微孔组成。该模型的基本方程有描述体积透过通量的 Navier-Stokes 方程、描述离子传递的 Nernst-Planck 方程及描述离子浓度和电位关系的 Poisson-Boltzmann 方程等。固定电荷模型(TMS模型)是由 Teorell Meyer 和 Sievers 共同提出的。模型假设膜是均质无孔的,膜中固定电荷的分布是均匀的,不考虑孔径等结构参数,认为离子浓度和电势能在传质方向具有一定的梯度。该模型其实是 SC 模型的简化形式。杂化模型认为膜质相同且无孔,但离子在极细微的膜孔隙中的扩散和对流传递过程中会受到立体阻碍作用的影响。模型建立在 Nernst-Planck 扩展方程上,用于表征两组分和三组分的电解质溶液的传递现象。

2 高分子纳滤膜的制备方法^[2,4,5,6,7]

根据膜材料的不同,可将合成膜分为液态膜和固态膜,而固态膜又包括无机膜和有机的分子膜。无机膜包括金属膜、陶瓷膜、玻璃膜等。这些膜可用于温度较高的操作过程,并有较好的耐生物降解性、耐溶剂性和较宽的 pH 值适用范围,是重要的膜种类。但无机膜的制备困难,价格太高,

近年来发展较慢,目前商品化的无机膜较少。而高分子膜的材料来源广,制备方法相对比较简单,近年来发展很快,在国外,已有许多商品化的高分子纳滤膜。总体来讲,高分子纳滤膜的制备主要有如下方法。

2.1 L-S 相转换法

L-S 相转换法又称浸没沉淀法,该方法由 Loeb 和 Sourirajan 首先使用。其原理是将均相制膜液中的溶剂挥发,使制膜液由液相转化为固相。具体过程为:将高分子材料溶于溶剂中,并加入添加剂,配成铸膜液。将制膜液通过流涎法制成平板型或圆管型膜,或通过纺丝制成中空纤维膜。待膜的溶剂部分挥发后,将其浸入膜相高分子的非溶剂中(最常用的是水),通过水与溶剂间的交换,使液相的膜在水中凝胶固化。

采用这种方法制膜操作简单、易行,但选取合适的膜材料至关重要,传统的高分子膜的材料较难直接制得小孔径的膜。

2.2 转化法

转化法分为超滤膜转化法和反渗透膜转化法。纳滤膜的表层较超滤膜致密,故可调节制膜工艺条件制得较小孔径的超滤膜,然后对该膜进行热处理、荷电化处理等使膜表层致密化,得到具有纳米级表层孔的纳滤膜。另一方面,纳滤膜的表层较反渗透膜疏松,可以在充分研究反渗透膜制备工艺条件的基础上,调整合适的有利于膜表层疏松的工艺条件,如铸膜液中添加剂的选择、各成分的比例及浓度等,使表层疏松化而制得纳滤膜。

2.3 共混法

该方法是将两种或多种高聚物在溶剂中进行共混溶解,形成多组分体系。通过不同高分子聚合物间相容性的影响来合理调节铸膜液中各组分的相容性差异,从而制备出具有纳米级表层孔径的合金纳滤膜。共混法不仅综合了原有材料本身的性能,而且可以克服原有材料的缺陷,呈现原有单一材料所没有的优异性能。

2.4 荷电化法

直接使用荷电高分子材料,运用 L-S 相转换法可制备带电荷的纳滤膜。或者使用荷电试剂对高分子超滤膜表面层进行处理使之孔径变小并带电,也可制得荷电纳滤膜。通过荷电化法制得的膜,其耐压密性、耐腐蚀性及抗污染性都得到了提高,另外利用膜带电荷与电解质间的 Donnan 离子效应使得膜可分离不同价态的离子。

2.5 复合法

复合法是目前应用最广、也是最有效的制备纳滤膜的方法.该方法是在微孔基膜上,复合一层具有纳米级孔径的超薄表层.基膜作为支撑层,而决定膜特点和分离性能的是复合层,即超薄表层.复合膜的优点是可以选取不同的材料制取基膜和复合层,使它们的性能分别达到最优化.

2.5.1 基膜的制备

对复合膜而言,基膜起着支撑作用,要求其具有相当的孔密度、孔径和孔径分布,并有良好的耐压密性和物化稳定性.基膜的制备多使用 L-S 相转换法,常用的材料有聚砜、聚醚砜等,溶剂有 N-甲基吡咯烷酮(NMP)、二甲亚砜(DMSO)、二甲基甲酰胺(DMF)等.

2.5.2 超薄表层的制备及复合

在使用复合膜进行分离操作时,阻力主要集中在超薄表层,为了减小膜的传质阻力,应在保证分离要求的前提下尽可能减小超薄表层的厚度.目前,在基膜上复合一个超薄表层的方法主要有浸涂、喷涂、旋转涂敷、界面聚合、原位聚合、等离子聚合和接枝等.本文重点介绍界面聚合法.

1970 年, Cadotte 第一次使用界面聚合法合成膜.此后,界面聚合法便以其操作简单和容易控制等优点越来越受到关注.目前界面聚合法已成为世界上最有效的制取纳滤膜的方法,也是工业化纳滤膜生产所采用的经典方法.已商业化的纳滤膜主要有 NF 系列、NTR 系列、UTC 系列、ATF 系列、MPT 系列、MPF 系列及 A-15 系列膜等.

该方法是利用 P. W. Morgan 的界面聚合原理,使带有双官能团或三官能团的反应物在互不相容的两相界面处聚合成膜,如图 2 所示.

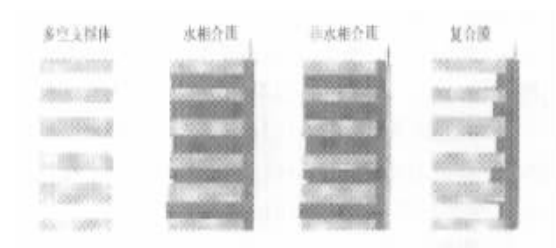


图 2 界面聚合法制备纳滤膜示意图

Fig.2 Schemaic drawing for preparation of the thin film composite membranes by interfacial polymerization

利用界面聚合法制取超薄表层的过程为:将支撑体(基膜)浸入含有活泼单体或预聚物(通常是二胺)的水溶液中,然后将此膜取出排除过量溶液,随之浸入含有另一种活泼单体(如二酰氯)的

有机相(使用的有机溶剂可为 NMP、正十二烷等)中.由于这两种单体分别存在于互不相溶的两相中,故其反应只能在两种溶液的相界面上进行,反应的速率很快,很短的时间内就可有多孔支撑体上形成一致密的聚合物薄层.另外,在聚合反应的初期,常有多种不同聚合度的中间产物生成,因此为了得到较高分子量的膜,使膜有较好的性能,常在聚合成膜后,再对膜进行后处理,如热处理、离子辐射等,使反应进一步进行.

影响界面聚合反应的因素有很多,其中主要因素有:①两相溶液中的单体浓度;②界面聚合反应温度;③界面聚合反应时间;④添加剂的种类及浓度等.

界面聚合法的优点是:①反应具有自抑制性.这是由于当两相单体接触并进行反应时,在两相界面间会立即形成一层薄膜,界面处的单体浓度降低,未反应单体则需穿过薄膜互相接触后才能继续进行反应,这就使得反应的速率大大降低.到一定的时间后,反应则会完全受通过该薄膜的扩散控制.一般来说,薄膜的厚度应由反应时间来控制,反应时间在几秒到几十秒之间.②通过改变两种溶液的单体浓度,可以很好地调控选择性膜层的性能.该方法的关键是选择好两相溶液中的浓度配比,控制好反应物在两相中的配方系数和扩散速率,以使膜表面的疏松程度合理化.

界面聚合法制取高分子复合纳滤膜,用于界面聚合的单体中,水相单体有二胺(如间苯二胺、哌嗪等)、聚乙烯醇和双酚等;有机相单体有二酰氯、三酰氯等.依据界面聚合反应所用单体的不同,所制得的纳滤膜主要有:芳香聚酰胺类(如 NF50、NF70)、聚哌嗪酰胺类(如 NF40)、磺化聚醚砜类(如 NTR-7400)及混合型(如 NTR-7250)等.

3 结束语

21 世纪,纳滤技术在化学工业特殊分离上的应用将会得到迅速发展,这就对纳滤膜的选择性、抗腐蚀性和易清洗性的要求也就更高.在今后的一段时间内,纳滤技术的研究将朝着膜性能优化的新型纳滤膜(如用于分离离子的“电纳滤膜”)开发、集成工艺开发和过程优化等方向发展.

纳滤技术的特殊性质使其具有特殊的应用范围,在当前国外研究状况火热、研究成果和工业应用较多的情况下,开展国内纳滤技术的研究已成为发展国内膜技术工业的迫切需要.

参考文献：

[1] 吴麟华. 分离膜中的新成员—纳滤膜及其在制药工业中的应用[J]. 膜科学与技术 ,1997 ,17(5) :11 – 14.

[2] 王 湛. 膜分离技术基础[M]. 北京 :化学工业出版社 2000.

[3] 周金盛 ,陈观文. 纳滤膜技术的研究进展[J]. 膜科学与技术 ,1999 ,19(4) :1 – 10.

[4] RAUTENBACH R. 膜工艺——组件和装置设计基础[M]. 王乐夫 ,译. 北京 :化学工业出版社 ,1999.

[5] MARCEL Mulder. 膜技术基本原理[M]. 李 琳 ,译. 北京 :清华大学出版社 ,1999.

[6] ROBERT J Petersen. Composite osmosis and nanofiltration membranes[J]. Journal of Membrane Science ,1993 83 84 – 91.

[7] JOHANNA Mathea , MARIA Peeters. Characterization of Nanofiltration Membranes [D]. Twente : University of Twente ,1997.

Nanofiltration and Preparation of Polymerized Composite
Nanofiltration Membrane

LIU Jin – dun , GAO Ai – huan , WAN Ya – zhen , FANG Wen – ji

(College of Chemical Engineering , Zhengzhou University ,Zhengzhou 450002 ,China)

Abstract :Nanofiltration is a new separation technique between reverse osmosis and ultrafiltration. The advantage of nanofiltration is that the molecular weight cut – off to organics is about several hundred and that the rejection coefficient to ions of different valence is quite different. It has been widely used in many fields. The mass transfer mechanisms of nanofiltration technology , such as Space – charged Pore Model , TMS Model and Hybrid Model , are described in the paper. The advantages and shortcomings of the preparation methods of the nanofiltration membranes are introduced in detail , especially the interfacial polymerization ,including material , affecting factors and the characteristics. It is pointed out that the directions of future research are process optimization , the development of new nanofiltration membrane and intergation technology.

Key words :nanofiltration ; nanofiltration membrane ; preparation