

介孔 SiO₂ 孔道结构对聚酰胺 反渗透复合膜性能的影响

刘兆峰¹ 何 灿¹ 朱桂茹² 刘淑琴³ 王海增²

(1.北京低碳清洁能源研究所,北京 102211;2.中国海洋大学化学化工学院,青岛 266100;
3.中国矿业大学(北京)化学与环境工程学院,北京 100083)

摘 要 在界面聚合过程中,通过添加改进水热方法制备的球形介孔 SiO₂ 纳米材料,制备了改性的聚酰胺反渗透复合膜。使用扫描电镜、X 射线衍射和氮气吸附-脱附等手段对制备的介孔 SiO₂ 纳米材料进行表征;采用反渗透膜评价装置、原子力显微镜、扫描电镜(SEM)和静态接触角仪器等手段对复合膜的性能和结构进行测试和表征;并对比了相同粒径大小的实心 SiO₂ 和介孔 SiO₂ 对膜渗透性能的影响。结果证明:成功合成了一种具有孔径分布均匀、粒径均一、比表面积较大、分散性较好的介孔 SiO₂ 纳米球形颗粒;SEM 表征结果证实纳米材料在膜表面分布均匀,膜表面亲水性能提高,粗糙度变大;膜性能测试结果证实了介孔 SiO₂ 的添加使得膜在维持较高截留率的前提下,具有更高的水通量;同时,通过对比相同尺寸的实心 SiO₂ 作为添加材料,证实了介孔 SiO₂ 的孔道结构更有利于水分子的传输。当介孔 SiO₂ 添加质量为 0.06% 时,水通量由 23L/(m²·h)提高至 39L/(m²·h),对氯化钠的截留仍然维持在 98% 以上。

关键词 介孔孔道,反渗透复合膜,SiO₂

Influence of mesoporous silica pore structure on the property of PA reverse osmosis composite membrane

Liu Zhaofeng¹ He Can¹ Zhu Guiru² Liu Shuqin³ Wang Haizeng²

(1.National Institute of Clean-and-Low-Carbon Energy,Beijing 102211;2.College of Chemistry and Chemical Engineering,Ocean University of China,Qingdao 266100;3.School of Chemical & Environmental Engineering,China University of Mining & Technology (Beijing),Beijing 100083)

Abstract A modified polyamide reverse osmosis composite membrane was prepared by doping spherical mesoporous silica nanoparticles which were synthesized by modified hydrothermal method.The silica nanoparticles were characterized by SEM,XRD and N₂-adsorption and desorption.The properties and structures of the membranes were tested and characterized by reverse osmosis membrane evaluation device,AFM,SEM and static contact angle instrument.Effects of porous and nonporous silica nanoparticles with same particle size on the membrane permeability and selectivity were also compared.The results demonstrated the successful synthesis of the mesoporous silica nanoparticles with uniformed pore size distribution,uniformed particle size,large specific surface area,good dispersion and sphere structure.The SEM photographs confirmed that the nano-materials were uniformly distributed on the surface of the membrane and the membrane hydrophilicity was improved with larger surface roughness.Furthermore,the membrane with mesoporous silica had higher water flux than the one with solid silica of the same size,which implied that the mesoporous silica with pore structure was more conducive to the transport of water molecules.When the content of mesoporous silica was 0.06wt%,the water flux increased from 23L/(m²·h) to 39L/(m²·h),while the rejection of sodium chloride remained above 98%.

Key words mesoporous pore structure,reverse osmosis composite membrane,SiO₂

全球水资源的短缺已经成为人们日益关注的问题,为了缓解水资源的短缺、确保饮用水质量的安全,水循环利用和海水淡化方面的技术得到了广泛

关注^[1-2]。反渗透作为其中最为成熟、应用最为广泛的技术之一,逐渐从海水淡化领域向工业水处理、生活污水处理等领域渗透,该技术应用范围的扩大,对

膜的性能提出了更高的要求^[3-5]。

将无机纳米颗粒引入聚酰胺复合物中,制备的改性聚酰胺纳米薄层复合膜在提高膜分离性能以及抗污染性能方面有很好的应用前景^[3]。2007 年,Jeong 等^[6]报道了一种纳米复合膜的制备技术,将自制的沸石纳米颗粒掺杂在聚酰胺反渗透复合膜的活性层中,使膜的表面性质和水通量均得到了很好地改善,但是实验中采用的沸石为微孔材料,孔径过小,难以实现纳米颗粒本身水通道的构建,对水通量的贡献有限。

本研究采用改性的水热法合成出球形介孔 SiO₂ 纳米材料,并将其应用在聚酰胺反渗透复合膜的改性过程中,目的在于利用其良好的亲水性来提高复合膜的亲水性。与此同时,利用介孔 SiO₂ 本身的介孔孔道可以实现水分子的高效传输,在保持较好截留率的前提下有效地提高膜的水通量。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

十六烷基三甲基溴化铵、氢氧化钠、乙醇、正硅酸四乙酯、十二烷基硫酸钠(SLS)、正己烷,国药集团化学试剂有限公司;均苯三甲酰氯(TMC),TCI 公司;间苯二胺(MPD),阿拉丁试剂有限公司;聚砜基膜,杭州水处理中心;去离子水,自制。

电导率仪(DDS-307A 型),上海雷磁公司;低温恒温槽(SDC-6 型),宁波新芝生物科技股份有限公司;冷场发射扫描电子显微镜(SEM,S-4800 型),日本日立公司;采用 X-射线衍射仪(XRD,D8 Advance 型),德国布鲁克公司;全自动比表面积仪(ASAP 2020 型),美国 Micromeritics 公司;反渗透膜评价装置,自制。

1.2 实验方法

1.2.1 介孔 SiO₂ 的制备

本实验通过改性的水热法来合成单分散介孔 SiO₂ 纳米颗粒,步骤如下:将 86.4mL 水、0.2g 十六烷基三甲基溴化铵、0.7mL 氢氧化钠(1mol/L)溶液和 9.6mL 乙醇混合后,在 80℃ 下搅拌 2h,至溶解完全并呈现透明状。控制搅拌转速为 400r/min,并于 3min 内滴加 1.15mL 正硅酸四乙酯,继续保持剧烈搅拌 2h。停止搅拌,待溶液冷却后将悬浊液置于高速离心机中,设置转速为 12000r/min,离心 20min,倾倒入上清液得到沉淀。并进行“乙醇洗涤-超声-离心-倾倒入上清液”3 次,将得到的白色产物转移至马弗炉中,650℃ 下煅烧 5.5h 除去表面活性剂,研磨后

得到最终产物。

1.2.2 薄层复合膜(thin film composite, TFC 膜)的制备

以聚砜超滤膜作为基膜,通过界面聚合法制备反渗透复合膜。首先,将聚砜底膜用去离子水彻底清洗,除去储存聚砜商品膜时残留的药剂(如亚硫酸氢钠等),浸泡在去离子水中备用。然后,将 2% (wt,质量分数,下同)MPD 和 0.15% SLS 溶解在去离子水中制备水相溶液,超声 10min 至固体粉末完全溶解,备用,将 0.1% TMC 溶解在正己烷溶液中,超声 10min 备用。其次,将聚砜膜用界面聚合夹子固定,聚砜皮层面朝上,倒入水相使水相与聚砜作用 2min,倒出多余的水相溶液,在空气中静置至表面无水渍。随后,缓慢倒入有机相溶液,控制界面聚合作用 1min 后,倾倒入多余的正己烷溶液,在空气中静置 2min 后置于 80℃ 烘箱中热处理 5min。最后,将热处理好的膜置于去离子水中 24h,期间更换去离子水 3 次,以除去未反应的单体和多余的溶剂,最后将膜浸泡于去离子水中备用。

1.2.3 纳米薄层复合膜(thin film nanocomposite, TFN 膜)的制备

本实验通过原位聚合法,将纳米材料添加到聚酰胺复合膜中。首先将不同量的介孔 SiO₂ 纳米颗粒添加在正己烷溶液中,超声破碎 10min,使纳米颗粒均匀分散。其中 TMC 浓度为 0.1%,纳米材料的添加量分别为 0.02%、0.04%、0.06%、0.08% 和 0.1%,最后通过界面聚合法得到反渗透复合膜。

1.3 反渗透复合膜分离性能的评价

使用实验室自制的反渗透膜测试系统(图 1)测试膜的分离性能,本实验均采用 2000×10^{-6} 的氯化钠溶液作为原料液评价膜的截留性能和渗透性能。并根据公式(1)计算膜的水通量。

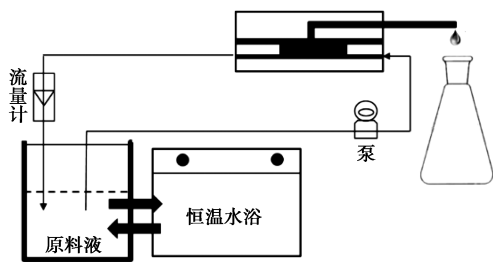


图 1 反渗透膜测试装置示意图

$$J = \frac{V}{A \times \Delta t} \quad (1)$$

式中, J 为所测试膜的水通量, $L/(m^2 \cdot h)$; Δt

为接样时间, h; A 为所测试膜的有效面积, m²。

膜的截留率按式(2)计算。

$$R = (1 - \frac{C_p}{C_f}) \times 100\% \quad (2)$$

式中, R 为截留率, %; C_p 透过液电导率, ms/cm; C_f 为进料液的电导率, ms/cm。

反渗透复合膜的测试方法: 将待测膜置于反渗透评价仪的膜池中, 控制系统温度在 $25 \pm 1^\circ\text{C}$, 启动装置后首先在 1.8 MPa 压力下预压 0.5 h, 待膜处于稳定状态, 将操作压力设定为 1.6 MPa, 然后对渗透液和原料液进行取样测试。测试前后均需用水冲洗膜评价系统, 以除去装置中残留的盐溶液, 防止仪器停用后生锈引起的实验误差。

2 结果与讨论

2.1 介孔 SiO₂ 的表征

2.1.1 SEM 和 XRD 分析

介孔 SiO₂ 的 SEM 图和 XRD 谱图分别见图 2 和图 3。由图 2 可见, 介孔 SiO₂ 粒径大小较为均匀且分散性较好, 颗粒尺寸在 $100 \pm 10\text{nm}$ 范围内。由图 3 可见, 所制 SiO₂ 的最强衍射峰出现在 $2\theta = 2 \sim 3^\circ$ 之间, 对应的衍射晶面为 (100), 证明该合成材料具有有序的六方介孔结构^[7-8]。此外, 在 $2\theta = 3 \sim 5^\circ$ 之间也出现了两个相对较弱的衍射峰, 对应的衍射晶面分别为 (110) 和 (200), 表明该颗粒的六方介孔孔道结构高度有序。

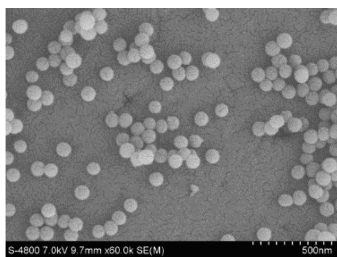


图2 介孔 SiO₂ 纳米材料的 SEM 图

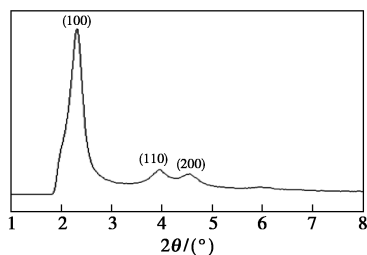


图3 介孔 SiO₂ 纳米材料的 XRD 谱图

2.1.2 氮气吸附-脱附性能分析

为了进一步表征介孔 SiO₂ 的孔道结构, 对其进

行氮气吸附-脱附表征, 结果见图 4。由图 4(a) 可见, 在 p/p_0 值处于较小的范围内 (< 0.2), 氮气的吸附随着分压的增加呈现缓慢增加的趋势, 这是因为氮气在该材料孔表面发生单分子和多分子吸附; 当 $p/p_0 > 0.2$ 时, 氮气的吸附出现一个突跃, 这是因为氮气在纳米材料样品孔道内的毛细凝聚作用, 表明合成的材料孔径分布比较均匀; 当 $p/p_0 > 0.4$ 时, 出现一个较长的平台, 表明氮气在材料的毛细管内吸附达到了饱和; 当 p/p_0 在 0.96 左右出现了一个小的突跃, 这是由于样品颗粒之间的氮气发生凝聚。由上述结果可以看到, 本实验所合成材料的氮气吸附-脱附等温线呈现为典型的 Langmuir IV 型^[7,9], 是典型的介孔材料氮气吸附-脱附特征曲线, 证明了上述方法合成的样品为介孔材料。由图 4(b) 可见, 样品具有较窄的孔径分布范围, 说明该材料的孔径分布比较均匀, 与氮气的吸附-脱附等温线结果相吻合, 由 BJH 方法计算得到平均孔径为 2.56 nm。此外, 由 BET 方法计算得到样品的比表面积高达 $850\text{m}^2/\text{g}$ 。综上所述, 本实验成功合成了一种具有孔径分布均匀、粒径均一、比表面积较大、分散性较好的介孔 SiO₂ 的孔纳米球形颗粒。

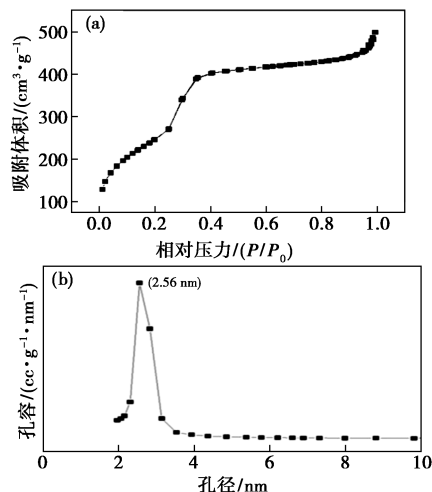


图4 介孔 SiO₂ 的氮气吸附-脱附等温线图(a)及相应的孔径分布曲线图(b)

2.2 聚酰胺反渗透复合膜的表征

2.2.1 SEM 分析

介孔 SiO₂ 添加量对聚酰胺反渗透复合膜形貌的影响见图 5。由图可见, 介孔 SiO₂ 掺杂前后膜表面均呈现出界面聚合复合膜典型的“峰-谷”状结构^[10-11], 并具有纳米尺度的表面粗糙度。添加介孔 SiO₂ 后, 介孔 SiO₂ 颗粒均匀地附着在膜表面, 并且随着其添加量的增加, 单位面积中介孔 SiO₂ 的含

量呈增加趋势。当介孔 SiO_2 添加量增大到一定时,其在膜表面呈现均匀的分布状态,这一结果得益于所添加介孔 SiO_2 纳米材料所呈现的球形形貌以及该材料与聚酰胺层的可相容性;然而当添加量过高 ($>0.08\%$) 时,大量介孔 SiO_2 纳米材料由于较高的比表面能团聚在一起,在膜的表面占据了一定的空间。

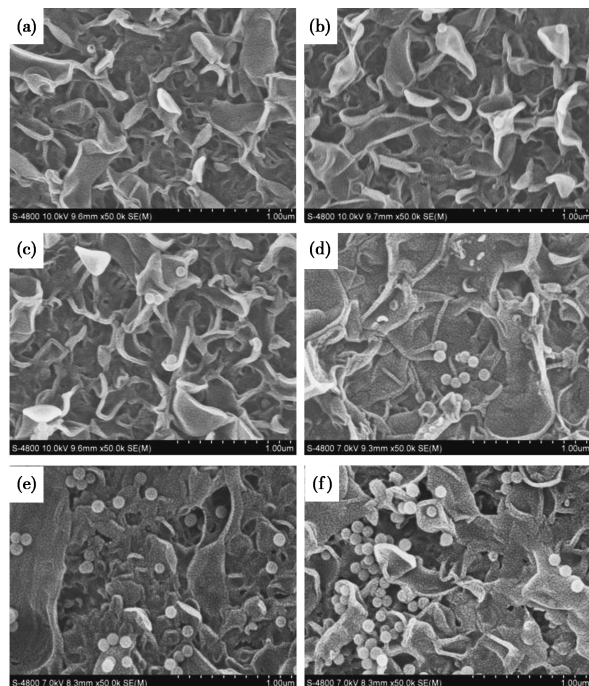


图5 介孔 SiO_2 添加量对聚酰胺反渗透复合膜形貌的影响

[(a) 0; (b) 0.02%; (c) 0.04%; (d) 0.06%; (e) 0.08%; (f) 0.1%]

2.2.2 AFM 分析

TFC 和 TFN 的膜表面粗糙度通过 AFM 表征,结果见表 1,其中 R_q 为膜表面的均方根粗糙度。从表 1 可以看出,随着介孔 SiO_2 添加量的增加, R_q 均呈现增大趋势。这是由于在有机相中添加纳米粒子后,降低了界面聚合的聚合度,使得反聚酰胺层由小的“峰-谷”状结构变为较大的“叶子”状结构,导致膜表面粗糙度增加。而由于介孔结构的影响,相对于实心 SiO_2 引入后制备的复合膜,介孔 SiO_2 掺杂的复合膜表面粗糙度略大。随介孔 SiO_2 添加量的增加,膜表面的粗糙度由 45nm 增至 71nm。介孔 SiO_2 的掺杂一方面使膜表面形成了叶状形貌,增加了膜的表面粗糙度;另一方面表面 SiO_2 的存在也会导致膜的表面平均粗糙度出现增加的现象。高含量的 SiO_2 掺杂会使得其在膜表面出现一定的团聚现象,使得膜表面粗糙度进一步增加。

表 1 不同膜的 R_q 值

	TFC	TFN-0.02	TFN-0.04	TFN-0.06	TFN-0.08
$R_q\text{-SiO}_2/\text{nm}$	47.392	51.828	54.342	64.371	69.936
$R_q\text{-介孔 SiO}_2/\text{nm}$	—	52.174	56.153	65.853	71.249

2.2.3 接触角分析

介孔 SiO_2 添加量对聚酰胺反渗透复合膜接触角的影响见图 6。由图可见,复合膜的接触角随着纳米材料的添加均呈现降低趋势,说明改性后膜均呈现出了更好的亲水性。对于 SiO_2 材料,其表面存在亲水性的羟基, SiO_2 的添加直接提高了膜表面亲水性;另一方面,纳米材料的存在会降低聚酰胺层的聚合度,使得膜表面存在更多的羧基,增加了膜对水的亲和力,从而降低了膜表面的接触角。同时,复合膜表面的粗糙度会影响接触角的变化,一般情况下,膜表面粗糙度越大,水滴与膜表面的接触面积就越大,接触角降低,呈现出更好的亲水性。由 AFM 表征结果可以看到,随着 SiO_2 添加量的增加,膜表面的粗糙度呈增加趋势,这也导致了接触角值的降低。此外,介孔结构的存在使得膜的亲水性更具有优势,一方面是由于表面粗糙度略大;另一方面是介孔材料表面较大的表面能,更有利于水分子的浸润从而穿过膜界面。

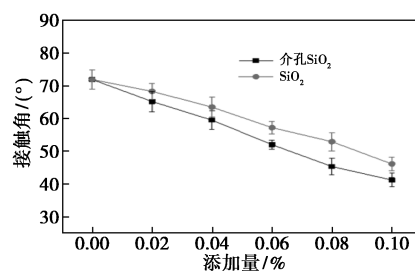


图6 介孔 SiO_2 添加量对聚酰胺反渗透复合膜接触角的影响

2.2.4 水通量分析

为了探究介孔材料中的孔道在反渗过程中对膜水通量的影响,实验中对比了相同尺寸大小的实心 SiO_2 与介孔 SiO_2 对膜性能的影响,水通量和截留率的结果见图 7。由图可见,随着两种 SiO_2 含量的增加,复合膜的水通量均有明显的上升趋势,此外,对比相同含量的两种纳米材料改性后的膜性能,结果表明在不降低膜截留率的情况下,介孔孔道的存在可以使水通量提高 20% 左右。相对于 TFC 膜所呈现的 $23\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 的水通量,实心 SiO_2 掺杂后

改性的 TFN (0.06%) 膜的水通量达到了 31 L/(m²·h),同时对氯化钠的截留率保持在 98% 以上。在聚酰胺层引入 SiO₂ 纳米颗粒后,水通量的大幅度上升主要归因于两个方面:一方面 SiO₂ 颗粒的内外表面均含有大量的羟基,会有效地提高膜的亲水性,降低水分子传输的阻力;另一方面 SiO₂ 的掺杂会影响界面聚合过程,降低膜的交联度,低交联度的聚酰胺层可为水分子的传输提供通道。此外,相对于实心 SiO₂ 作为添加物,相同含量的介孔 SiO₂ 添加时,膜的水通量均优于实心 SiO₂ 改性的反渗透复合膜,在介孔 SiO₂ 添加量为 0.06% 时,膜的水通量达到了 39 L/(m²·h),在保证对氯化钠截留率超过 98% 的前提下,实现了水通量近一倍的增加。这表明介孔的存在对膜水通量的增加更有优势,说明介孔 SiO₂ 本身存在的介孔通道可实现有效水通道的构建,在保证截留率的情况下,能有效地提高膜对水分子的传输效率。然而,当纳米材料的掺杂量过高,例如含量为 0.1% 时,膜的截留率均呈下降趋势,这主要是由于纳米材料本身具有较高的比表面能,在掺杂过程中容易发生聚合,当添加量较高时,纳米材料在膜的表面容易发生堆积。一方面,在团聚的颗粒与颗粒之间会形成相对较大的孔道,降低了对盐离子的截留作用,导致一些水合离子的通过,从而影响膜的截留性能;另一方面,团聚的纳米材料本身会对界面聚合反应带来较大的阻力,影响 MPD 和 TMC 单体之间的聚合,使得界面聚合反应不够完全,形成的 PA 层较为疏松,从而降低了对盐离子的截留作用。因此,为了得到一个更好的通量与截留率的平衡效果,介孔 SiO₂ 的添加应该控制在一个适当的范围内。

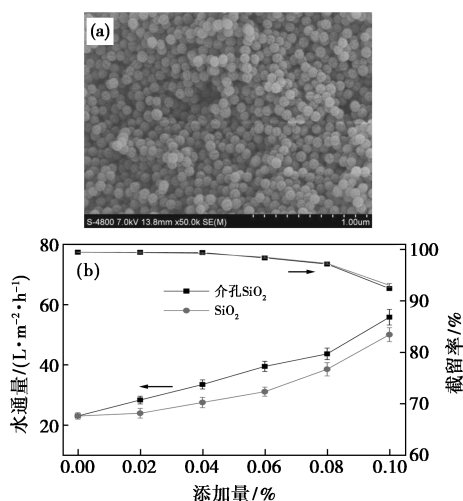


图7 实心 SiO₂ 的扫描电镜图(a)以及 SiO₂ 和介孔 SiO₂ 添加量对反渗透复合膜水通量和截留率的影响(b)

2.2.5 水通量分析

在复合膜的实际应用过程中,稳定性是一个重要的考察参数。本实验对 TFC 膜和 0.06% 介孔 SiO₂ 掺杂后制备的反渗透膜进行了 60h 连续测试,每 4h 取 3 个样品,测量其平均值,结果见图 8。由图可见,介孔 SiO₂ 添加前后,膜在长时间测试过程中未出现通量衰减和截留率的变化,表现出了较好的稳定性。证明了通过纳米材料改性制备的反渗透复合膜性能稳定,具有良好的应用前景。

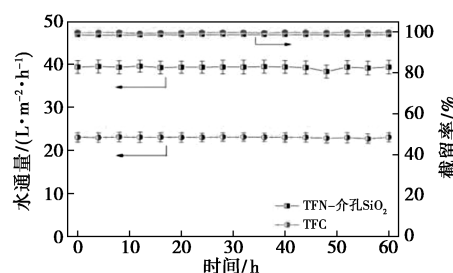


图8 TFC 膜和 0.06% 介孔 SiO₂ 掺杂所制反渗透膜的膜稳定性变化趋势图

3 结论

将制备的球形介孔 SiO₂ 纳米颗粒通过超声分散在有机相溶液中,使用商品化的聚酰胺膜作为基底,将合成的介孔 SiO₂ 作为纳米填料,添加到界面聚合过程中,从而制备出一种 TFN 反渗透复合膜。通过对材料和膜表征以及实验发现,将具有介孔孔道的纳米 SiO₂ 材料掺杂到聚酰胺反渗透复合膜中可以有效提高膜的分离性能,在保证对氯化钠截留率超过 98% 的前提下,实现了水通量近一倍的增加。并通过对比相同尺寸的实心 SiO₂ 和介孔 SiO₂ 对膜分离性能的影响,发现介孔孔道的存在可以使膜通量提高 20% 左右,证实了介孔孔道的存在对膜的水通量起到了积极的作用。

参考文献

- [1] 高从堦,周勇,刘立芬.反渗透海水淡化技术现状和展望[J].海洋技术学报,2016,35(1):1-14.
- [2] 宋跃飞,高学理,苏保卫,等.高回收率反渗透海水淡化工艺的应用研究进展[J].水处理技术,2013,39(3):6-12.
- [3] Otitoju T A, Saari R A, Ahmad A L. Progress in the modification of reverse osmosis (RO) membranes for enhanced performance[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2018.
- [4] Yang Z, Ma X H, Tang C Y. Recent development of novel membranes for desalination[J]. Desalination, 2018, 434, 37-59.

(下转第 49 页)