

有机-无机复合膜的制备与应用进展

杨钧淇, 黄肖容*

(华南理工大学化学与化工学院, 广东 广州 510640)

摘要: 简要介绍了有机-无机复合膜常用的制备方法, 并综述了其在工业领域的应用, 最后对有机-无机复合膜在海水淡化领域中的市场前景进行了展望。

关键词: 有机-无机复合膜; 制备; 膜技术; 分离

中图分类号: TQ028.8

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2017)03-0050-03

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2017.03.012

Progress in preparation and application of organic-inorganic composite membrane

YANG Jun-qi, HUANG Xiao-rong*

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

Abstract: The preparation methods of organic-inorganic composite membrane are briefly introduced. The industrial applications of organic-inorganic membrane are also reviewed. The market prospect of organic-inorganic composite membrane in sea water desalination is forecasted as well.

Key words: organic-inorganic composite; membrane; preparation; membrane technology; separation

膜分离技术由于有着去除效果好、高效且节能、可重复利用等诸多优势, 已经工业化应用于渗透气、含油^[1]和工业废水处理、苦咸水软化^[2]、食品加工等领域, 是改善当前水资源紧张和人类用水增加矛盾的关键高新技术。根据膜材料分类, 合成膜主要有无机膜、有机膜和有机-无机复合膜。无机膜主要有陶瓷膜和金属膜等, 其特点是具有较强的机械强度、较好的抗腐蚀性能和热稳定性, 但无机膜材料较脆、生产成本较高, 限制了它在工业领域的应用。有机膜主要是有机高分子材料, 因而具有较好的制膜性能和较低的生产成本, 但有机材料成膜强度较低、热稳定性差等缺点阻碍了它的规模化应用。有机-无机复合膜材料由于具备了无机膜和有机膜两者的优点, 具有优良的分离特性和物化稳定性, 因而成为当前膜技术领域新型膜材料研究的热点, 其应用领域不断扩大, 广泛应用于化工、食品、水加工、医药、环境保护、生物技术、能源工程等领域, 并发挥了巨大的作用。

本文中简要介绍了几种常用的有机-无机复合膜制备方法, 以及复合膜在不同领域的应用, 并对未来复合膜的研究发展方向进行了展望。

1 有机-无机复合膜的制备方法

常见的无机材料主要有二氧化硅、氧化锆、氧化铝等, 有机材料大多是一些有机高分子聚合物, 根据

与水的亲和力分为亲水性和疏水性, 亲水性有机材料主要有醋酸纤维素、聚丙烯酸等, 疏水性有机材料有聚偏氟乙烯、聚醚砜、聚砜等。一般用于制备有机-无机复合膜的技术主要有溶胶-凝胶法、相转化法、浸涂法、共混法、自由基接枝聚合、等离子体接枝聚合、自组合法^[3]、界面聚合法, 其中工业上常用的是溶胶-凝胶法、相转化法、浸涂法、界面聚合法。

1.1 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶法是一种温和的材料制备方法, 以无机盐或金属醇盐作为前驱体, 通过液相将原料混合均匀, 经过水解、缩合等反应过程得到稳定透明的胶体, 然后与有机相混合均匀, 经过凝胶化作用成膜。溶胶-凝胶法可以使得化学反应在温和条件下进行, 并且无机添加剂的加入可以增强有机材料的耐化学性和热稳定性^[4]。

朱丽静等^[5]采用该法在双向拉伸聚丙烯(BOPP)薄膜上负载壳聚糖/二氧化硅(CS/SiO₂)有机-无机复合膜, 发现当CS溶液体积分数为50%时, 复合薄膜的O₂阻隔性比BOPP薄膜提高了38倍。Yu等^[6]以正硅酸乙酯(TEOS)作为前驱体制备SiO₂溶胶, 之后加入到以N,N-二甲基甲酰胺(DMF)为溶剂的18%聚偏氟乙烯(PVDF)中, 研究制备中空纤维超滤膜, 实验发现, 当TEOS的质量分数为3%时, 制备的中空纤维超滤膜通量和抗污性

能最好。

1.2 相转化法

相转化法是制备非对称性有机-无机复合膜的重要方法,其中浸入沉淀是目前最常用的方法^[7]。浸入沉淀法是将铸膜液均匀且薄地涂敷在支撑体上,然后浸没在含有某种特定非溶剂的凝固浴中,铸膜液中的溶剂与凝固浴中的非溶剂接触后,有机高分子聚合物在相界面处迅速析出,形成一层极薄且完整的致密皮层,在致密层下面形成多孔的过渡层,通过对铸膜液组分、凝固浴温度等因素的控制,可以调节膜孔的大小,进而应用于不同的工业领域。

徐志康等^[8]采用浸入沉淀相转化法制备中空纤维复合纳滤膜,通过控制聚合物、造孔剂、交联剂和有机溶剂的组分的不同,发现选用聚丙烯腈、聚乙烯吡咯烷酮和对二氯苄质量比为20:5:5与二甲亚砜混合,在70℃搅拌脱泡形成均匀的铸膜液与在60℃下8 g/L的聚甲基丙烯酸二甲氨基乙酯芯液,通过浸入相沉淀法得到聚丙烯腈中空纤维纳滤膜,在0.3 MPa压力下,对1 g/L的NaCl和1 g/L的MgSO₄水溶液截留率可达39%和99%,通量为25 L/(m²·h)。

1.3 浸涂法

浸涂法采用微滤或者超滤膜为基膜,将其浸入一定组分的铸膜液中,然后经过热处理使铸膜液均匀涂覆在基膜表面,形成稳定的涂覆层,涂覆层厚度一般在1 μm左右。由于浸涂法形成的涂覆层相对致密,选择性好,涂覆而成的复合膜一般用于反渗透、气体分离、渗透气化等领域。

Jana等^[9]将陶瓷支撑体浸入到聚醋酸乙烯酯形成的铸膜液中,通过浸涂法在支撑体上制备出聚醋酸乙烯酯-陶瓷复合膜,用于(滤过)鸡蛋清溶菌酶纯化时,在pH为7的条件下,鸡蛋清溶菌酶纯化率高达98%。Xiangli等^[10]采用同样的方法制备出聚二甲基硅氧烷-陶瓷复合膜,通过在不同实验条件下的制备,发现在60℃下当聚二甲基硅氧烷质量分数为7.4%,交联剂质量分数为10.6%,浸涂时间为60 s时,在乙醇/水的渗透气化实验中,最大流量可达12.95 kg/(m²·h)。

1.4 界面聚合法

界面聚合是利用2种反应活性很高的单体通过在2个互不相溶的溶剂相界面处发生聚合反应,从而在多孔支撑体表面形成很薄的皮层。所用单体一般含有双官能团或三官能团,其中能溶于水相的有间苯二胺、哌嗪等二胺类、聚乙烯醇、双酚等;能溶于

有机相的单体有二酰氯、三酰氯等。由于界面聚合需要通过已形成的薄膜的传质提供反应物,因此形成的皮层的厚度一般小于50 nm。一般来说,界面聚合法主要用于纳滤膜、气体分离膜、渗透气化的制备等。

Chu等^[11-12]通过对苯二甲酰氯与哌嗪和聚乙烯醇的混合相界面聚合制备聚乙烯醇/聚酰胺复合膜,对陶瓷管支撑的聚醚砜(PES)进行亲水改进,有效降低了膜污染。Wang等^[13]在聚砜(PSF)支撑层上负载一层TiO₂溶胶,之后用水相单体哌嗪和有机相单体均苯三甲酰氯在不同条件下制备复合纳滤膜,发现TiO₂的加入使得纳滤膜截盐率有所下降,但通量变为原来的3倍,在最佳条件下Na₂SO₄的截盐率为96.94%,水通量为12.84 L/(m²·h)。

2 有机-无机复合膜的应用

有机-无机复合膜由于其优异的性能在气体分离、渗透气化、含油污水处理、食品与生物产业发酵液纯化等领域得到应用,并取得了可喜的进展。

2.1 气体分离

目前气体分离膜大多为有机或无机材料单一组成的膜。通常来说,有机膜对气体渗透选择性较好,但缺点是渗透率较低;而无机膜则相反。有机-无机复合膜的研究与发展有望改进这一现状,所以用于气体分离的复合膜研究成为当前膜科学领域的一个热点。有学者通过在Al₂O₃膜表面沉积SiO₂粒子,然后沉积有机聚合物,制得的复合膜与有机聚合物致密膜相比,在气体选择性相应提高的同时,气体渗透性并未随之降低,只是在不同的制备条件下略有下降或者是提高。Quinn等^[14]通过氟化物与有机聚合物混合成溶液,然后在多孔支撑体上涂膜,这样形成的渗透膜与未掺杂氟化物的膜相比,CO₂的渗透性大大增加。

2.2 渗透气化

当前用于渗透气化的膜材料主要为有机膜,但也有前人试验用有机-无机复合膜代替有机膜以改进渗透气化性能。例如1988年以来,有人通过在聚二甲基硅氧烷(PDMS)膜中掺杂沸石制备复合膜,在渗透气化分离水/醇时,复合膜的选择性增加,膜的溶胀性降低。Vankelecom等^[15-16]发现,在分离小分子醇和H₂O时,沸石的孔洞为醇提供了一个快速扩散的通道,而由于沸石的疏水性,水几乎被这些孔阻隔;而对于大分子醇,由于沸石孔洞的限制,大分子醇扩散较慢。

Chandak 等^[17]采用相似的方法在 PDMS 中掺杂沸石,发现如 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 的极性溶剂在复合膜中的溶解系数比在纯 PDMS 中大,而非极性溶剂 1,1,1-三氯乙烷和三氯乙烯的溶解系数变化不明显。Zhu 等^[18]将陶瓷复合膜用作一个渗透气化膜反应器,由于膜能移除醇和酸酯化反应生成的水分,从而促使酯化反应的正向进行,得到较高的产率。Kai 等^[19]通过用等离子体处理过的多孔玻璃将丙烯酸甲酯引入其中,使其在多孔玻璃的孔表面接枝聚合,将制备的复合膜用于氯仿和正己烷的渗透气化过程,表现出对氯仿较高的选择性。

2.3 含油废水处理

现代化工业消耗油品日益增多,陆地上开采的原油已经满足不了人类的需要,科学家将目光转向海洋地壳中储存丰富的原油。正因如此,近年来海洋原油污染事故时有发生,处理原油污染的油水分离技术日益引起环保主义者和科学家的关注。

Wang 等^[20]将多巴胺与硅烷偶联剂 KH560 一步法沉积到 PVDF 超滤/微滤膜,得到了优良性能的油水分离膜。Yuliwati 等^[21]在 PVDF 铸膜液中分别添加 LiCl、纳米 TiO_2 作为造孔剂和亲水改性剂,制备了具有较好亲水性能的有机-无机复合超滤膜。在 TiO_2 的质量分数为 1.95% 时,复合超滤膜的孔隙率和亲水性达到最佳,最佳条件下,复合膜处理含油废水的通量为 $82.5 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,截油率为 98.83%。

2.4 食品与生物产业发酵液纯化

发酵食品在我国有着悠久的历史,是中华饮食文化的一种重要载体。然而,相对于以往使用的商业陶瓷膜,发酵食品在浓缩、纯化、提取等生产过程中存在浊度去除率低、生产成本高等问题,Li 等^[22]采用 19 通道陶瓷载体制备低成本多通道有机-无机复合微滤膜为支撑层,以聚偏氟乙烯/醋酸纤维素为分离层。与传统陶瓷膜技术相比,复合膜的纯水通量从 $200 \text{ L}/\text{m}^2$ 增加到 $2000 \text{ L}/\text{m}^2$,聚乙烯氧化物 ($M_w = 1000000$) 的保留率比平均孔径为 50 nm 的陶瓷膜高很多,浊度的去除率高达 99%。

此外,有机-无机复合膜应用于去除废水中重金属离子^[23]、白酒产业中的提纯浓缩^[24]等领域都有着显著的优势。

3 展望

由于现代社会高速发展的需求,水环境污染和人类用水增加造成了全球淡水资源的紧缺,时下淡水资源的供给与需求已成为一对不可调和的矛盾,

成为制约人类社会发展的主要限制因素之一。近几年,科学家将目光转向了海洋,由于以前应用于海水淡化的技术,如蒸馏法、海水冻结法、电渗析法等传统技术成本较高,所以应用领域与规模一直较小。目前全球有 100 多个科研机构在研究海水淡化,海水淡化技术已经成为全球水处理科学家的研究热点。

有机-无机复合膜由于其设备简单、容易操作、淡化成本低、可循环利用等优点有望在海水淡化领域取得较大进展与突破。作为一类具有高效节能、经济环保等优势的新型复合分离材料,有机-无机复合膜未来在海水淡化及其他工业领域有着可观的市场前景与巨大的发展潜力。

参考文献

- [1] 蔡钊荣. 油田含油污水处理及回用技术[D]. 青岛:中国海洋大学,2006.
- [2] 王立新,郭颜威,王秀明. 苦咸水淡化处理方法探讨[J]. 安全与环境工程,2006,13(1):66-70.
- [3] 李传峰,邵怀启,钟顺和. 有机无机杂化膜材料的制备技术[J]. 化学进展,2004,16(1):83-89.
- [4] Kim D S, Park H B, Lee Y M, et al. Preparation and characterization of cross-linked PVA/SiO₂ hybrid membranes containing sulfonic acid groups for direct methanol fuel cell applications[J]. J Membr Sci, 2004, 240(1):37-48.
- [5] 朱丽静,王家俊,郭丽,等. 溶胶-凝胶法制备 CS/SiO₂ 有机-无机杂化复合薄膜[J]. 浙江理工大学学报,2010,27(2):203-208.
- [6] Yu Y L, Xu Z L, Shen H M, et al. Preparation and characterization of PVDF-SiO₂ composite hollow fiber UF membrane by sol-gel method[J]. J Membr Sci, 2009, 337(1):257-265.
- [7] Liu F, Hashim N A, Li K, et al. Progress in the production and modification of PVDF membranes[J]. J Membr Sci, 2011, 375(1):1-27.
- [8] 徐志康,胡梦欣,吴青芸. 浸没沉淀相转化/界面交联同步制备中空纤维复合纳滤膜的方法:CN,201210326203.0[P]. 2012-12-26.
- [9] Jana S, Purkait M K. Clay supported polyvinyl acetate coated composite membrane by modified dip-coating method: Application for the purification of lysozyme from chicken egg white[J]. J Membr Sci, 2011, 382(1):243-251.
- [10] Xiangli F J, Wei W, Chen Y W, et al. Optimization of preparation conditions for polydimethylsiloxane (PDMS)/ceramic composite pervaporation membranes using response surface methodology[J]. J Membr Sci, 2008, 311(1):23-33.
- [11] 王枢,褚良银,陈文梅. 有机/无机复合型抗污染油水分离膜研究[J]. 高校化学工程学报,2005,19(1):11-16.
- [12] Chu L Y, Wang S, Chen W M. Surface modification of ceramic-supported polyethersulfone membranes by interfacial polymerization for reduced membrane fouling[J]. Macromol Chem Phys, 2005, 206(19):1934-1940.

主要受层板电荷密度、孔隙结构(孔径、孔容、比表面积等)和官能团等的影响。

1.1 层板电荷密度对 CO₂ 吸附容量的影响

研究表明,层板电荷密度越大,LDH 的 CO₂ 吸附容量越大^[10-14]。LDH 的层板电荷密度主要受层板阳离子种类和摩尔比、层间阴离子种类的影响。姜哲^[10]采用密度泛函理论和分子轨道理论对 M-Al LDH(M = Ca, Mg, Zn)的团簇模型进行了几何优化,测定了 CO₂ 吸附容量,探究了 CO₂ 吸附容量与层板电荷密度的关系,结果表明,层板电荷密度越大,层板羟基活泼性越高,CO₂ 分子与层板上的羟基之间越容易形成氢键,有利于 CO₂ 吸附;层板阳离子不同的 LDH,层板电荷密度不同,Ca-Al LDH 层板电荷密度最大,具有最大的 CO₂ 吸附容量(30℃、1 MPa 纯 CO₂ 环境中 CO₂ 吸附容量为 0.58 mmol/g)。杜以波等^[11]研究发现,Mg-Al LDH 的 Mg/Al 摩尔比由 3 降低到 2 时,晶面原子密度增大,层板电荷密度随之增大。Sharma 等^[12]研究了层板阳离子摩尔比对 Mg-Al LDH CO₂ 吸附容量影响,结果表明,Mg/Al 摩尔比降低,层板电荷密度增大,CO₂ 吸附容量随之增大。LDH 中, M²⁺ 被 M³⁺ 部分取代,导致层板上带有相当数量的正电荷,为平衡层板上的正电荷,层间必须有阴离子,使 LDH 结构保持电中性^[13]。当层间阴离子改变时,为保持结构的电中性,LDH 层板电荷密度随之改变。Reijers 等^[14]研

究了层间阴离子(CO₃²⁻ 和 OH⁻)对 Mg-Al LDH CO₂ 吸附容量的影响,结果表明,层间阴离子不同的 LDH 层板电荷密度不同,Mg-Al-CO₃ LDH 层板电荷密度最大,CO₂ 吸附容量最大(300℃、1 MPa 纯 CO₂ 环境中 CO₂ 吸附容量为 0.5 mmol/g)。

1.2 孔隙结构对 CO₂ 吸附容量的影响

孔隙结构(孔径、孔容、比表面积等)是影响 LDH CO₂ 吸附容量的关键因素之一。LDH 的孔径越大,CO₂ 越容易进入孔道,有利于 CO₂ 吸附^[15-16],孔容越大,孔间能够容纳的 CO₂ 越多^[10,17];比表面积越大,吸附活性位点越多,CO₂ 吸附容量越大^[18-20]。改变制备时反应溶液的 pH、层间阴离子种类,或将 LDH 支撑在其他材料上可调整 LDH 的孔隙结构。制备 LDH 时反应溶液的 pH 或层间阴离子种类改变时,LDH 层板阳离子摩尔比发生变化,晶体的堆叠方式改变,孔隙结构随之改变。Kloprogge 等^[15]研究发现,改变制备 LDH 时反应溶液的 pH 可以得到孔径不同的 LDH。Wang 等^[16]在不同 pH 条件下制备了 Mg-Al LDH 并用于吸附 CO₂,结果表明,改变反应溶液的 pH,制得的 LDH 层板阳离子摩尔比不同,晶体的堆叠方式改变,平均孔径随之改变;pH > 10 时,平均孔径随着 pH 的增大而增大,在 pH = 12 时,Mg-Al LDH 平均孔径最大,具有最大的 CO₂ 吸附容量(200℃、1 MPa 纯 CO₂ 环境中 CO₂ 吸附容量为 0.83 mmol/g)。张双全等^[17]

(上接第 52 页)

[13] Wang Qiao, Zhang Guangshan, Li Zhanshuang. Preparation and properties of polyamide/titania composite nanofiltration membrane by interfacial polymerization[J]. Desalination, 2014, (352): 38 - 44.

[14] Quinn R, Laciak D V, Pez G P. Polyelectrolyte-salt blend membranes for acid gas separations[J]. J Membr Sci, 1997, 131: 61 - 69.

[15] Vankelecom I F J, Depre D, Beukelaer S D, et al. Influence of zeolites in PDMS membranes: Pervaporation of water/alcohol mixture [J]. J Phys Chem, 1995, 99: 13193 - 13197.

[16] Vankelecom I F J, Dotremont C, Morobe M, et al. Zeolite-filled PDMS membranes (1) Sorption of halogenated hydrocarbons[J]. J Phys Chem B, 1997, 101: 2154 - 2159.

[17] Chandak M V, Lin Y S, Ji W, et al. Sorption and diffusion of VOCs in DAY zeolite and silicalite-filled PDMS membranes[J]. J Membr Sci, 1997, 133: 231 - 243.

[18] Zhu Y, Minet R G, Tsotsis T T. A continuous pervaporation membrane reactor for the study of esterification reactions using a composite polymeric/ceramic membrane[J]. Chem Eng Sci, 1996, 51 (17): 4103 - 4113.

[19] Kai T, Yamaguchi T, Nakao S. Preparation of organic/inorganic composite membranes by plasma-graft filling polymerization technique for organic-inquid separation[J]. Ind Eng Chem Res, 2000, 39: 3284 - 3290.

[20] Wang Z X, Lau C H, Zhang N Q, et al. Mussel-inspired tailoring of membrane wettability for harsh water treatment[J]. Chem A, 2015, 3: 2650 - 2657.

[21] Yuliwati E, Ismail A F. Effect of additives concentration on the surface properties and performance of PVDF ultrafiltration membranes for refinery produced wastewater treatment[J]. Desalination, 2011, 273: 226 - 234.

[22] Li Xingya, Wang Yaqin, Pan Jiefeng, et al. The preparation and application of a low-cost multi-channel tubular inorganic-organic composite microfiltration membrane [J]. Separation and Purification Technology, 2015, 151: 131 - 138.

[23] Zhang Huiqin, Zhong Zhaoxiang, Li Weixing, et al. River water purification via a coagulation-porous ceramic membrane hybrid process [J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2014, 22 (1): 113 - 119.

[24] 朱剑宏,何俊,周骑斌,等. 复合微滤膜在白酒降度除浊、改进品质中的应用研究[J]. 酿酒, 2001, 28(3): 63 - 65. ■