

新型季铵化壳聚糖/聚丙烯腈(PAN)复合纳滤膜的制备及其截留性能研究

黄瑞华, 陈国华, 王娟

(中国海洋大学化学化工学院, 山东青岛 266003)

摘要:以聚丙烯腈超滤膜为支撑底膜, 2-羟丙基三甲基氯化铵壳聚糖水溶液为表面活性层的铸膜液, 以丙三醇缩水甘油醚为交联剂, 制备了季铵化壳聚糖/PAN 荷正电复合纳滤膜, 并确定了最佳的制膜条件。该复合膜很明显由两层组成, 上层是较薄且致密的壳聚糖季铵盐表层, 下层是非对称的多孔聚丙烯腈支撑层。复合膜的纯水渗透系数为 $16.6 \text{ L}/(\text{h}\cdot\text{m}^2\cdot\text{MPa})$, 对不同类型的无机盐呈现不同的截留规律。该膜对钙、镁高价阳离子有很高截留率, 可望用于脱钙和镁及水的软化。

关键词: 2-羟丙基三甲基氯化铵壳聚糖; 荷正电复合纳滤膜; 聚丙烯腈; 制备

中图分类号: TQ325.8

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2006)S1-0204-05

Study on preparation and rejection performance of a novel kind of quaternary ammonium salt of chitosan/polyacrylonitrile composite nanofiltration membrane

HUANG Rui-hua, CHEN Guo-hua, WANG Juan

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266003, China)

Abstract: A new kind of positively charged quaternary ammonium salt of chitosan/polyacrylonitrile composite nanofiltration membrane was prepared by casting the solution of quaternary ammonium salt of chitosan onto a PAN UF membrane, crosslinked with the acetone solution of glycerine glycidyl ether. And the optimal preparation conditions of the membrane were also obtained. The membrane has two layers, with the thin and compact surface active layer containing quaternary ammonium salt and the bottom layer with unsymmetrical and spongy structure. The permeability of water of the composite membrane was $16.6 \text{ L}/(\text{h}\cdot\text{m}^2\cdot\text{MPa})$, and it has different rejection rules against different inorganic salts. With its high rejection of Ca^{2+} and Mg^{2+} , the membrane can be used in the removal of Ca^{2+} , Mg^{2+} and the softening of water.

Key words: 2-hydroxypropyltrimethyl ammonium chloride chitosan; positively charged composite nanofiltration membrane; polyacrylonitrile; preparation

复合膜是当前发展最快、研究最多的膜, 一般指在多孔支撑层(基膜)表面复合一层很薄的致密的、有特殊功能的活性膜层^[1-5]。甲壳素脱乙酰产物壳聚糖具有很好的亲水性、成膜性和生物相容性, 已用于制备反渗透膜、纳滤膜、超滤膜、渗透汽化膜等各种膜。壳聚糖分子中有活性羟基和氨基, 可进行各种改性形成许多壳聚糖衍生物^[6-13]。利用壳聚糖水溶性衍生物作纳滤膜活性层材料研究比较少见^[14], 笔者以水溶性的壳聚糖季铵盐作为膜表面活性层膜材料, 以聚丙烯腈超滤膜为支撑膜, 丙三醇缩水甘油醚为交联剂, 研制了一种新型荷正电复合纳滤膜, 研究了多因素如铸膜液浓度、交联剂浓度等对膜制备的影响, 并且对复合膜的性能进行了测试。

1 实验部分

1.1 主要试剂及仪器

壳聚糖, 脱乙酰度为 90%, 青岛海汇生物制品

有限公司; 2-羟丙基三甲基氯化铵壳聚糖, 采用文献^[15]改进方法制备; NaCl、KCl、MgCl₂、CaCl₂、BaCl₂、Na₂SO₄, 均为分析纯; 聚丙烯腈超滤膜, 截留分子量 10 000 g/mol, 国家海洋局杭州水处理技术开发中心提供。

Avatar 360 型红外光谱仪; HH-4 型数显恒温水浴锅, 国华电器有限公司; PMI 型膜性能评价仪, 国家海洋局杭州水处理技术开发中心; DDS-11A 电导仪, 上海雷磁分析仪器厂; JMS-840 型电镜扫描仪。

1.2 膜的制备

将一定量经精制的 2-羟丙基三甲基氯化铵壳聚糖溶于水, 配成一定浓度的铸膜液, 吸取一定量的铸膜液在聚丙烯腈基膜流延, 将该膜置于一定温度下干燥数小时, 将干燥后的膜浸泡在放有一定浓度丙三醇缩水甘油醚的容器中, 加入一定量的高氯酸, 调节 pH, 密闭, 一定温度下水浴锅中反应一定时间, 取出后在 50℃ 烘箱中热处理数分钟, 经去离子水洗

漆,放在去离子水中浸泡 24 h 以上。膜的截留性能测试条件为:操作压力为 0.4 MPa,流量为 30 L/h,料液为 1 000 mg/L $MgCl_2$ 溶液。

1.3 截留率和通量的计算

利用膜评价仪测试膜的透水率和截留率,膜的有效透过面积为 19.6 cm^2 ,料液流速为 30 L/h。在测试之前,对膜预压 30 min,使膜的渗透性能稳定。然后测定膜的通量(F)和对无机盐或有机物的截留率(R)。其中无机盐浓度,通过电导率与盐浓度标准曲线来表征。根据 $F = V/(A \cdot t)$ 计算膜的通量,根据 $R = C_p/C_m$ 计算无机盐的截留率,其中 F 为通量, V 为透过液的体积, A 为膜的有效面积, t 为料液透过膜所经历的时间, R 为截盐率, C_p 为透过液的浓度, C_m 为料液的浓度。

2 结果与讨论

2.1 制备条件对膜的影响

2.1.1 交联剂浓度的影响

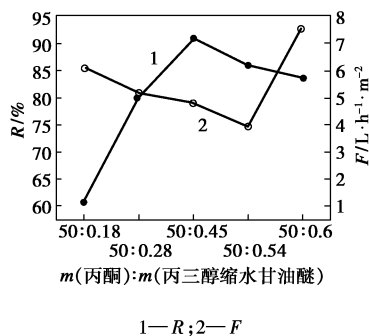


图 1 交联剂浓度对 $MgCl_2$ 截留率和通量的影响

图 1 为不同浓度的丙三醇缩水甘油醚对膜性能的影响。随着交联剂浓度的增大,对 $MgCl_2$ 溶液(1 000 mg/L)的截留率先上升后逐渐下降;当丙酮

(上接第 203 页)

其去除有机物与氨氮能力明显降低。EBCT 在 20 min 以上时,生物活性炭对有机物去除受 EBCT 的影响较小,当 EBCT 低于 20 min 时,生物活性炭对有机物的去除能力明显下降;但 EBCT 对生物活性炭去除氨氮的影响较小。生物活性炭采用底部曝气与顶部曝气方式对有机物和氨氮的去除影响不大,但两种曝气方式下生物活性炭的去除率均稍高于无曝气时生物活性炭的去除率。

参考文献

[1] 顾夏声. 废水生物处理数学模型[M]. 北京:清华大学出版社,

与丙三醇缩水甘油醚的质量比为 50:0.45 时,盐截留率达到了最大;而通量先逐渐下降后上升。当丙酮与丙三醇缩水甘油醚的质量比为 50:0.54 时,通量降到最低。这是因为随着交联剂浓度的增大,与聚合物接触机会就越多,交联反应进行越充分,导致膜表面趋于致密化,导致通量有所下降,而对盐截留率上升。综合通量和截留率考虑,交联介质丙酮与丙三醇缩水甘油醚的质量比为 50:0.45 为最佳。

2.1.2 交联时间的影响

图 2 是交联时间对 $MgCl_2$ 溶液通量和截留率的影响。可见随着交联时间的延长,对 $MgCl_2$ 的截留率上升;当交联时间达 21 h 40 min 时,盐截留率达到了最大,随后下降。通量先逐渐下降后上升,当交联时间超过 24 h 40 min,通量出现了再次降低。这是因为随着交联时间的延长,交联度增大,膜的通量减少,而截留率上升,但是随交联时间的延长,交联反应向相反方向进行,导致交联程度很快减弱,从而使通量上升,截留率下降。但是关于通量出现了再次降低的原因,尚需进一步研究确认。

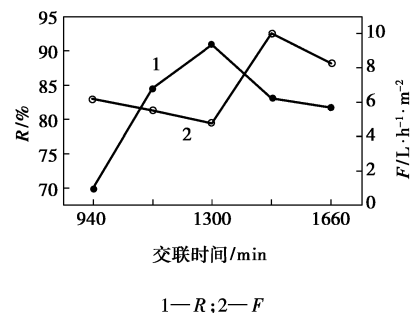


图 2 交联时间对 $MgCl_2$ 截留率和通量的影响

2.1.3 干燥时间的影响

流延后膜在 50°C 下进行不同时间的干燥,其他

1993.

- [2] Hagopian D S, Riley J G. A close look at the bacteriology of nitrification [J]. Aquacult Engin, 1998, 18(4): 223 - 244.
- [3] Groeneweg J, Sellner B, Tappe W. Ammonia oxidation in nitrosomonas at NH_3 concentrations near K_m : effects of pH and temperature [J]. Wat Res, 1994, 28(12): 2561 - 2566.
- [4] Oleszkiewicz J A, Berquist S A. Low temperature nitrogen removal in sequencing batch reactors [J]. Wat Res, 1988, 22(9): 1163 - 1171.
- [5] Painter H A. Nitrification in the treatment of sewage and wastewaters [M]//Prosser J I. Nitrification. Oxford: IRL Press, 1986.
- [6] Huck P M, Zhang S L, Price M L. BOM removal during biological treatment: a first-order model [J]. AWWA, 1994, 86(6): 61 - 71.
- [7] Frederick W. D-DBP rule to set tight standard [J]. AWWA, 1993, 85(11): 22 - 30. ■

操作条件不变,对 $MgCl_2$ 溶液通量和截留率的影响。实验结果如图 3 所示。随着干燥时间的延长, $MgCl_2$ 溶液截留率先降低,3 h 后呈现上升的趋势。然而通量随着干燥时间的延长,先上升后下降,当干燥时间为 3 h 时达到了最大。综合通量和截留率考虑,50℃下干燥 2 h 为宜,可能是由于此时的分子排列比较规则,形成疏密比较均匀的结构。

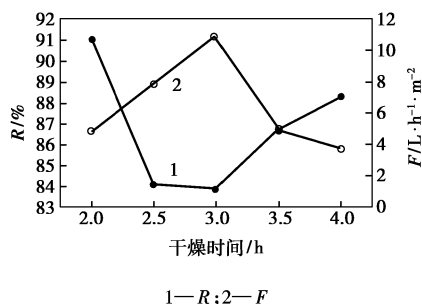


图 3 干燥时间对 $MgCl_2$ 截留率和通量的影响

2.1.4 干燥方式的影响

不同的干燥方式对膜的性能有着很大的影响。60℃进行短时间的干燥以及 20℃下进行较长时间的干燥,都不利于制备性能优良的纳滤膜。50℃下干燥 2 h 制得的膜虽然通量较低,但截留率最高。

2.1.5 铸膜液浓度的影响

由于采用流延成膜,铸膜液的浓度是膜制备的关键影响因素。铸膜液浓度太大或太小,都不能用流延法成膜。实验中考察铸膜液的浓度为 1.5% ~ 3.5% (质量分数)。随着铸膜液浓度的增大, $MgCl_2$ 截留率缓慢上升,通量下降;当铸膜液浓度超过 2.5% (质量分数)时,盐截留率下降,通量上升。综合通量和截留率考虑,最佳铸膜液浓度为 2% (质量分数)。

2.1.6 交联温度的影响

由于交联剂溶剂丙酮的沸点较低,仅考察了交联温度 20 ~ 50℃对膜性能的影响。随着交联温度的上升,盐的截留率整体呈上升的趋势;通量先下降,当交联温度超过 40℃,通量有所上升。温度升高,分子运动加剧,有利于交联反应的进行,导致交联程度的增加,交联结构逐渐紧密,表现在盐截留率升高,透水性下降。最佳交联温度为 50℃。

2.1.7 酸度的影响

由于该交联反应在酸性环境中进行,在交联溶液中加入不同量的 $HClO_4$ 调节 pH。图 4 为 pH 对膜性能的影响。可见随着 $HClO_4$ 增加,pH 的升高,截留率先增大后降低,最后趋于稳定,当 $HClO_4$ 加入量为 0.22

g,调节 pH = 3 左右,盐截留率达到最大值。然而通量先降低随后缓慢上升。起初随着 pH 的升高,交联反应进行充分,交联结构变得紧密,表现在截留率上升,通量下降。但是 pH 过高,反而不利于制备性能满意的纳滤膜。因此需严格控制体系的 pH 为 3 左右。

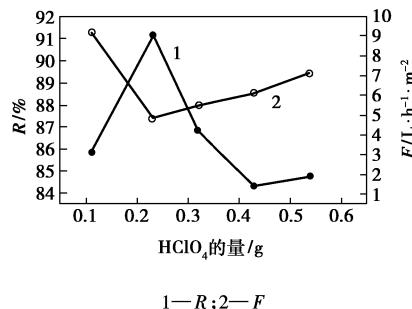


图 4 pH 对 $MgCl_2$ 溶液截留率和通量的影响

2.1.8 热处理的影响

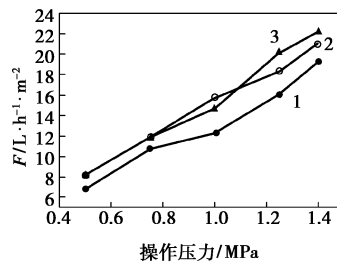
50℃下热处理交联后的膜,随着热处理时间的延长,膜通量下降,截留率上升。这是由于随着热处理时间的延长,膜表面交联密度增大,底膜热收缩增大,底膜的孔径均变小,从而导致膜截留率增大,通量下降。本文采用热处理时间为 20 min。

2.2 膜的性能测试

2.2.1 膜的纯水渗透系数

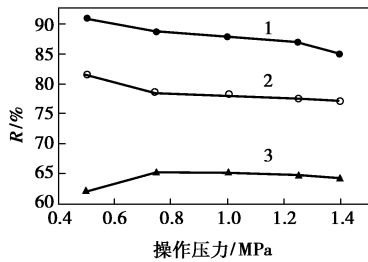
所测试的膜为上述最佳条件下所制备的膜。操作条件为:流速为 30 L/h,温度为 20℃。膜的纯水通量随操作压力的增加而上升,并且相互之间成线性关系。在 0.5 ~ 1.4 MPa,复合膜对纯水通量范围为 10 ~ 25 L/(h·m²)。根 Spiegler-Kedem^[16-17]模型: $J_v = L_p(\Delta P - \sigma \Delta \pi)$,式中 J_v 为溶剂的透过速率; L_p 为溶剂透过系数; ΔP 为膜面之间的压力差,即净压力; $\Delta \pi$ 为渗透压; σ 为膜的反射系数。增加操作压力,使得推动力增加,溶剂的透过速度 J_v 增加,从而表现为通量上升。计算得到纯水透过系数 L_p 为 16.6 L/(h·m²·MPa)。

2.2.2 操作压力与膜性能关系



$MgCl_2$ 质量浓度/ $mg \cdot L^{-1}$: 1—1 000; 2—2 000; 3—3 000

图 5 操作压力对通量的影响

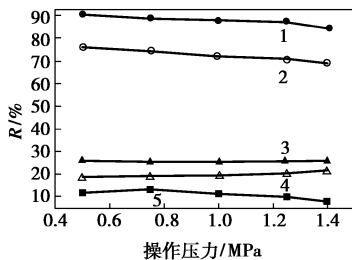


MgCl₂ 质量浓度/mg·L⁻¹: 1—1 000; 2—2 000; 3—3 000

图6 操作压力对截留率的影响

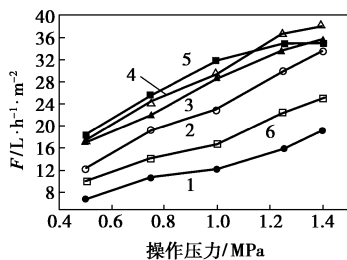
图5、图6分别给出了操作压力对不同浓度料液对截留率和通量的影响。随着压力的增加,料液通量几乎成线性增大;随着料液浓度的增大,通量也呈增大的趋势。截留率受操作压力影响小,在相同的操作条件下,随着料液浓度的增大,膜对无机盐的截留率降低。这可以用Donnan平衡理论解释,即随着料液无机盐浓度的升高,荷电膜对溶液中同电荷离子的静电排斥效应减弱。

2.2.3 无机盐类型与膜性能关系



1—MgCl₂; 2—CaCl₂; 3—MgSO₄; 4—KCl; 5—K₂SO₄

图7 无机盐溶液的截留率随操作压力的变化



1—MgCl₂; 2—CaCl₂; 3—MgSO₄; 4—KCl; 5—K₂SO₄; 6—纯水

图8 无机盐溶液的通量随操作压力的变化

图7、图8分别为该复合膜对不同类型无机盐溶液(质量浓度为1 000 mg/L左右)的截留率和通量随操作压力的变化曲线。可见纳滤膜的截留性能随无机盐的类型不同而呈现差异,随着操作压力的增大,膜截留率受影响较小,而通量几乎随压力线性上升,而且该复合膜具有较大的通量,这是由于具有多个功能团的丙三醇缩水甘油醚充当交联剂,形成

交联网状结构的孔径较大的缘故。膜对无机盐的截留顺序为: MgCl₂ > CaCl₂ > MgSO₄ > KCl > K₂SO₄, 这是静电作用的结果。由于复合膜的表面含有荷正电基团季铵基,对相同阳离子低价阴离子盐的截留率要高于高价阴离子盐;对相同阴离子的高价阳离子盐的截留率要高于低价阳离子盐;对钙、镁高价阳离子有很高截留率,可望用于脱钙和镁及水的软化。

2.3 复合纳滤膜的流动电位^[18]

图9给出了壳聚糖季铵盐/PAN复合纳滤膜的流动电位曲线,可知该复合膜带正电,这是因为该膜的表面活性功能层含有季铵基基团。

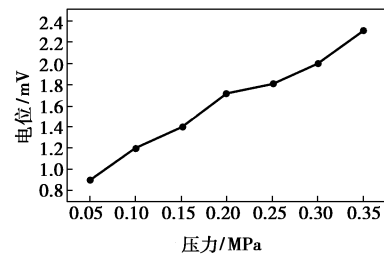


图9 复合纳滤膜的流动电位曲线

2.4 复合纳滤膜结构的表征

图10为壳聚糖季铵盐/PAN复合纳滤膜的断面结构SEM照片,它由两层组成,上层是较薄且致密的季铵化壳聚糖表层,下层是多孔的聚丙烯腈支撑层,并且发现从上到下,多孔层的孔径逐渐增大,具有非对称结构。从复合膜的整体结构来看,由于其表面具有较薄且致密的表面层和非对称的多孔支撑层,从而使得该膜在较低的压力下具有较高的截留率和通量。

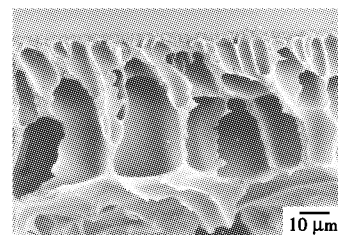


图10 复合纳滤膜的断面结构电镜照片

3 结语

以聚丙烯腈超滤膜为支撑底膜,2-羟丙基三甲基氯化铵壳聚糖水溶液为表面活性层铸膜液,流延成膜后,与丙三醇缩水甘油醚交联,制备了季铵化壳聚糖/聚丙烯腈复合荷正电纳滤膜。最佳制膜条件为:2.0%质量分数的季铵化壳聚糖水溶液,在聚丙烯腈超滤膜上流延,50℃下干燥2 h,交联介质丙酮

与丙三醇缩水甘油醚的质量比为 50:0.45, 调节 pH 为 3 左右, 在 50℃ 水浴交联 21 h 40 min, 50℃ 下热处理 20 min。该复合膜的纯水渗透系数为 16.6 L/(h·m²·MPa), 随着料液浓度的增大, 截留率降低; 对不同类型的无机盐呈现不同的截留规律, 随着操作压力的增大, 膜截留率受影响较小, 而通量几乎随压力线性上升。其对钙、镁高价阳离子有很高截留率, 可望用于脱钙和镁及水的软化。

参考文献

- [1] 高从 ■, 鲁学仁, 鲍志国, 等. 聚酰胺反渗透复合膜成膜机理初探[C]//第一届全国膜和膜过程学术报告论文集. 大连, 1991: 43-48.
- [2] 徐平, 高岷. 超低压反渗透“ES10”[C]//第二届全国膜和膜过程学术报告论文集. 西安, 1995: 115-116.
- [3] Musale D A, Kumar A. Effects of surface crosslinking on sieving characterization of chitosan/poly(acrylonitrile) composite nanofiltration membrane[J]. Separation Purification Technology, 2000, 21: 27-38.
- [4] 谭绍早, 陈中豪, 陈震华. 聚丙烯腈滤膜的制备及对造纸废水的截留性能[J]. 中国造纸学报, 2002, 17(2): 63-66.
- [5] Musale D A, Kumar A, Plerizier G. Formation and characterization of polyacrylonitrile/chitosan composite ultrafiltration membranes [J]. J Membrane Science, 1999, 154: 163-173.
- [8] 许晨, 卢灿辉. 壳聚糖季铵化衍生物的吸湿性与保湿性[J]. 应用化学, 1996, 13(5): 93-95.
- [9] 叶筠, 蔡伟民, 沈雄飞. 壳聚糖季铵盐的合成及其对炼油废水的絮凝和灭菌性能[J]. 福州大学学报: 自然科学版, 2000, 28(4): 108-112.
- [10] 张亚静, 朱瑞芬, 李颖. 壳聚糖季铵盐对造纸废水絮凝效果研究[J]. 宁波高等专科学校学报, 2001, 13(5): 43-47.
- [11] 张亚静, 朱瑞芬, 童兴龙. 壳聚糖季铵盐对味精废水絮凝作用[J]. 水处理技术, 2001, 27(5): 281-284.
- [12] 冯玉杰, 金水新, 孙晓君, 等. 壳聚糖季铵盐处理玉米酒精清液的研究[J]. 环境污染与防治, 2002, 24(3): 129-131.
- [13] Jia Zhishen, Shen Dongfeng, Xu Weiliang. Synthesis and antibacterial activity of quaternary ammonium salt of chitosan [J]. Carbohydrate Research, 2001, 333: 1-6.
- [14] Miao Jing, Chen Guohua, Gao Congjie. A novel kind of amphoteric composite nanofiltration membrane prepared from sulfated chitosan [J]. Desalination, 2005, 181: 173-183.
- [15] Loubaki E, Ourevitch M, Sicsic S. Chemical modification of chitosan by glycidyl trimethylammonium chloride characterization of modified chitosan by ¹³C and ¹H-NMR spectroscopy [J]. Eur Polym J, 1991, 27(3): 311-317.
- [16] Song Y J, Sun B H. Study of factors affecting separation performance of nanofiltration membrane [J]. Technology of Water Treatment, 1997, 23(2): 78-82.
- [17] Xu Yazhen, Lebrun R E. Comparison of nanofiltration properties of two membranes using electrolyte and nonelectrolyte solutes [J]. Desalination, 1999, 122: 95-106.
- [18] 莫剑雄, 刘淑敏. 膜的流动电势的有关理论及测量方法[J]. 水处理技术, 1991, 17(3): 153-161. ■

杭州盛大空分科技有限公司

主要产品: 变压吸附制氮机、工业医用制氮机、加碳型氮气纯化装置、干燥机、过滤器等

电 话: 0571-63432081 63432082

传 真: 0571-63431860

http://www.shengdagaoke.com

启东市东盛化工机械厂

主要产品: 高剪切胶体磨、混合输送泵、均子机、乳化设备, 静态混合器, 分体式胶体磨, 快开式双桶过滤器

电 话: 0513-83351692 83322352

传 真: 0513-83322352

http://www.qddsjsx.com

常熟市医药化工设备总厂

主要产品: 钛材换热器、外循环浓缩器、反应釜, 三足式上卸密闭离心机, 三足式上卸直联离心机, 三足式下卸离心机, 三足式吊袋卸料离心机, 螺旋卸料离心机

电 话: 0512-52502788 52500628

传 真: 0512-52502184

http://www.changshuyaoji.com

桐乡市金钟机械有限公司

主要产品: DSH 型混合机, SCH 型混合机, LDH 犁刀式混合机, wz 型双轴混合机, YP 型搅拌造粒机

电 话: 0573-8828282 8828316

传 真: 0573-8828282

http://www.chinajinzhong.com