

聚乙二醇对准对称结构无机薄膜结构的影响及正向渗透性能研究*

韩佳^a 邹亚超^a 吴子焱^b 王秀衡^a 尤世界^a 任南琪^a

(1. 哈尔滨工业大学城市水资源与水环境国家重点实验室 黑龙江 哈尔滨 150090;

2. 哈尔滨工业大学深圳研究生院 广东 深圳 518055)

摘要 正向渗透(FO)是一种全新的水处理膜技术。课题组在先前研究中使用微界面溶胶凝胶法制备了一种全新的准对称结构无机薄膜(QSTFI膜),与传统的有机FO膜相比具有更大的优势。为了进一步优化QSTFI膜的制备方法提高FO性能,本研究考察了聚乙二醇(PEG400)作为干燥控制剂在膜制备过程中的作用及其对膜结构与FO性能的影响。采用红外光谱、热重分析、扫描电镜等手段对干凝胶和膜的结构、组成与形态进行表征。结果表明,PEG400能使凝胶结构均匀化,热稳定性提高;但为了降低干燥应力避免膜开裂,在温度为300~450℃范围内应严格控制升温速率。在PEG400:TEOS=0.125~0.5(P:T值,摩尔比)的范围内,QSTFI膜的水通量随着P:T值的增大而增大,比盐通量(盐通量与水通量的比值)均小于0.2g/L。

关键词 溶胶凝胶;PEG400;无机膜;正渗透

正向渗透(Forward Osmosis, FO)作为一种全新的膜分离技术引起了人们的广泛关注,正在成为研究热点。正向渗透也称为渗透,是一种自然界广泛存在的物理现象。FO的外加压力 $\Delta P=0$,水分子在溶液渗透压差的推动作用下透过选择性半透膜从水化学势高的区域(低渗透压侧,原液)自发地传递到水化学势低的区域(高渗透压侧,提取液),结果是提取液侧的水位升高,直到膜两侧的液位压差与膜两侧的渗透压差相等($\Delta P=\Delta\pi$)为止。FO的驱动力是溶液自身渗透压而非外加压力,这使得FO具有RO无法比拟的独特优势[1],如低能耗、轻度膜污染、产水率高、应用范围广等。FO的这些特点使其在废水处理(如重金属去除、污泥脱水、有机物去除等)、海水和苦咸水淡化及能源回收[2]中表现出巨大的技术与成本优势。有关FO的研究目前尚处于起步和探索阶段,限制FO水通量和盐截留效率的关键因素主要集中在FO膜的性质和结构。

目前,文献报道的FO膜均由相反转法、薄膜复合法或化学改性法[1]制得,最具有代表性的FO膜是由HTI公司生产的三醋酸纤维酯(CTA)膜。这些有机聚合物膜由一层很薄的致密皮层(活性层)和一层较厚的多孔支撑层($\sim 50\mu\text{m}$)构成,其中活性层能够截留离子的同时允许水分子透过,支撑层为活性层提供机械支撑。但这种非对称结构膜会使支撑层内发生溶质积累进而导致严重的浓差极化,此外还有机械强度较低、化学稳定性差等缺陷。为了解决这些问题,本课题组[3]首次用正硅酸乙酯(TEOS)为前驱体,以薄层不锈钢网为支撑基体,使用“微界面溶胶凝胶法”制备了具有准对称结构的无机薄膜(Quasi-symmetry thin-film inorganic membrane, QSTFI-FO膜)。由于结构和组成的改进,该膜在FO测试中获得了比传统有机膜更高的水通量和更低反向盐通量。

研究表明,在以TEOS为基础的溶胶体系中加入适量有机添加剂有助于改善溶胶凝胶的结构和性能[4],并且形成无机膜的形貌受干燥控制化学添加剂的影响十分显著[5]。这些添加剂在使凝胶颗粒的尺寸和凝胶网络间隙趋于均匀化的同时,增加了凝胶骨架的强度,使之能够更好地抵抗毛细管力的作用,从而避免干燥过程中由于应力不均匀而引起的收缩和开裂[6]。Hench

* 基金项目:城市水资源与水环境国家重点实验室资助项目(2014DX06);国家自然科学基金项目(51378143)

[7, 8] 等采用甲酰胺作为干燥控制剂, 通过减小凝胶空隙间的毛细管力制备出无裂纹的干硅胶。Adachi [9] 等采用 N, N - 二甲基甲酰胺作为干燥控制剂也制备出无裂纹的干凝胶。崔双科 [10] 等证明了干燥控制剂 PEG300 能够增强 SiO₂ 膜的稳定热性, 改善孔结构的分布。

聚乙二醇 (PEG400) 是乙二醇经分子间脱水缩合而形成的高聚体物, 分子量 380 ~ 420, 具有易溶于水、挥发性低、热稳定性好等特点。本文在先前研究的基础上, 采用微界面溶胶凝胶法, 以 TEOS 为前驱体薄层不锈钢网为支撑集体合成 QSTFI 膜, 并重点考察干燥控制剂 PEG400 对膜结构与 FO 性能的影响。

1 实验

1.1 试剂与仪器

本研究使用的化学试剂主要包括: TEOS (天津渤天化工厂), HNO₃ (含量 65% ~ 68%, 天津大沽化工有限公司), PEG400 (分子量 380 ~ 420, 天津渤天化工厂), NaOH (天津大沽化工有限公司), 无水乙醇 (天津大沽化工有限公司)。以上化学试剂皆为分析纯。

本研究使用的仪器主要包括: 恒温水浴箱 (HWC-51S 型, 天津市东康科技有限公司), 磁力搅拌器 (HJ-6A 型, 深圳博大精科技实业有限公司), 真空干燥箱 (DZF-6030 型, 上海和呈仪器制造有限公司), 马弗炉 (SRJX-4-9D 型, 上海岛韩实业有限公司), 超声波清洗机 (BILON-650Y 型, 上海比郎仪器有限公司)。

1.2 实验方法

溶胶制备: 按照 TEOS: 乙醇: H₂O: HNO₃ = 1: 6.4: 3.8: 0.085 的摩尔比例进行制备。具体来说, 将 TEOS 和无水乙醇充分混合, 然后缓慢加入 HNO₃ 溶液至固定 pH 值, 滴加完后将混合物在 70℃ 条件下恒温回流搅拌 2.5 h。待混合物冷却后加入不同剂量的干燥控制剂 PEG400, 继续搅拌 15 min, 室温条件下陈化 24 h 制得溶胶。

基于“微界面溶胶凝胶法”的 QSTFI 膜制备: 采用浸渍法将陈化后的溶胶浸涂于预处理好的不锈钢网上, 在 100℃ 的干燥箱中干燥 2 h 得到凝胶膜, 最后在 550℃ 下烧结 3 h, 热处理结束后自然冷却至室温, 涂膜、干燥和锻烧过程重复多次以修补可能出现的缺陷。

1.3 分析与测试方法

热重 (TG-DTG) 表征: 干凝胶采用 NETZSCH-STA449C 型热重分析仪在 N₂ 气氛中进行分析, 升温速率为 10℃ · min⁻¹, 测量温度范围为 30 ~ 700℃。扫描电子显微镜 (SEM) 观察: 采用 JEOL-6700F 型 SEM 观测无机膜的形貌, 膜样品经过喷金后, 放入样品室内进行观察。红外光谱 (FT-IR) 分析: 采用傅里叶红外光谱仪 (Spectrum One, PerkinElmer, U. S.) 定性分析溶胶和无机膜表面的有机官能团种类和组成, 将样品与固体溴化钾混合压片, 固定波长扫描。QSTFI 膜的 FO 性能测试: 采用自制的 FO 反应装置测试在线监测 QSTFI 膜的水通量 (JV), 并且采用电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP-OES) 定量测定进料液一侧的 Na⁺ 浓度, 进而确定反向盐通量 (JS) 和比盐通量 (JS/JV) [3]。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱分析

从图 1A 可以看出, 对于干凝胶表面, 在 1096 cm⁻¹ 处存在 Si-O-Si 的反对称伸缩振动, 1670 cm⁻¹ 和 3000 ~ 3900 cm⁻¹ 区域的吸收峰由 -OH 引起, 在 2650 cm⁻¹ 处存在 Si-OC₂H₅ 及 -CH₃ 的伸缩振动。四个样品中各官能团的峰值随着 PEG400 加入量的增加而减小, 这可能是因为 PEG400 抑制了溶胶的水解缩聚反应, 致使中间产物的数量减少 [11]。如图 1B 所示, 由 -OH 引起的振动峰值较干凝胶有所降低, 这与部分 -OH 在加热过程中的分解过程有关。干凝胶

中的大部分有机基团都在热处理过程中被去除,无机膜表面只剩下 O-Si-O 网络结构。由此可见,虽然 PEG400 的加入对形成凝胶结构影响,但是在制备 QSTFI 膜时,溶胶经过高温处理,表面官能团的种类以及数量的差别并不大。因此,所制备的 QSTFI 膜表面官能团的种类和数量并不受 PEG400 加入量的影响。

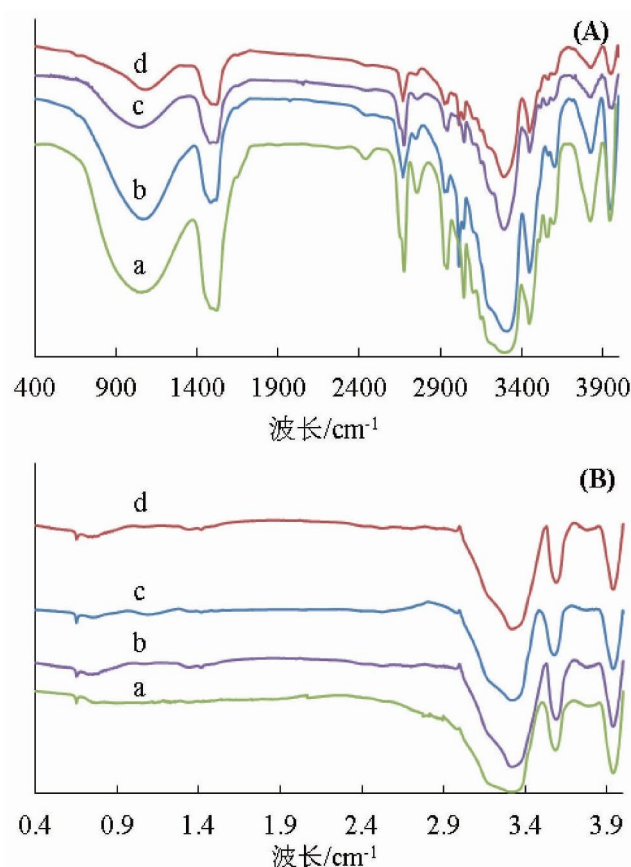


图1 (A) 干凝胶、(B) 无机膜的红外谱图分析 P: T =0.125 (a), 0.25 (b), 0.375 (c), 0.5 (d)

2.2 凝胶的热重分析

从图2可以看出,DTG曲线上温度在140℃左右的失重峰是凝胶表面的吸附水以及乙醇蒸发引起的,在190℃左右有一个较小的失重峰,这可能由凝胶中的结合水脱去造成;当温度达到400℃左右时,样品失重速率加快,失重率在40%~55%,主要是由于PEG400和TEOS中的有机官能团分解造成的。而继续升高温度至超过550℃以后,失重率基本维持恒定,说明凝胶中的水分以及有机物全部挥发,QSTFI膜具有良好的热稳定性。对比图2A~2D可以发现,在400℃时,干凝胶失重率随着PEG400加入量的增加而增大,四个样品在300℃~450℃的温度范围内失重率均很高。因此,在制备QSTFI膜的过程中,在此温度范围应当适当降低升温速率,以防止无机膜的开裂。

2.3 QSTFI膜形貌表征

图3给出了不同PEG与TEOS摩尔比条件下制备的QSTFI膜表面的SEM图像,可以看出随着PEG400与TEOS摩尔比的增大,QSTFI膜表面开裂程度趋于弱化,构成凝胶网络的质点和网络间隙大小更趋于均匀。这是因为在酸催化条件下,TEOS的水解属于亲电反应,在反应过程中,H⁺的作用是将TEOS中的-OR质子化[12]。而在溶胶转变为凝胶的过程中,PEG400与水解中间体之间存在着氢键的作用,就使得水解中间体Si(OR)_{4-n}(OH)_n和产物Si_xO_y

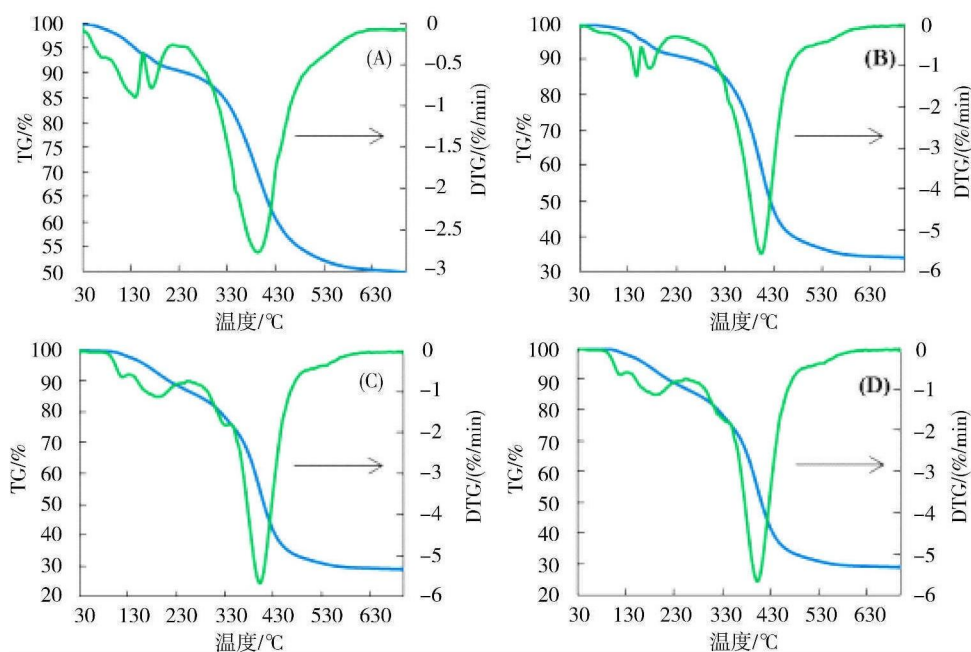


图2 干凝胶的TG-DTG图 P: T=0.125 (A), 0.25 (B), 0.375 (C), 0.5 (D)

(OH)₂ 的化学活性受到抑制,从而降低了溶胶水解和缩聚反应的速率。此外,PEG400 与乙醇结构极为相似,二者具有较强的亲合作用,PEG400 的加入降低了反应体系中乙醇与水的水化作用,保证了在其它反应物配比不变时,自由水含量随着 PEG400 加入量的增加而增多,从而减少了反应物之间的接触几率,促进粒子间相互交联形成均一的网状结构,增强了凝胶骨架强度,使之能够更好的抵抗由干燥应力引起的龟裂现象 [13]。Hench 等 [8] 研究表明,膜表面的裂纹是由于在热处理过程中凝胶微孔中毛细管力的产生造成的,且毛细管力是孔径和液体蒸发速率的函数 [14]。PEG400 具有低挥发性,在热处理过程中能够减少膜表面各种溶剂不均匀挥发的现象,进而使得毛细管力的不均一性降低,干燥应力差值减小,保持了 QSTFI 膜硅氧网络框架结构的完整性 [6, 11]。

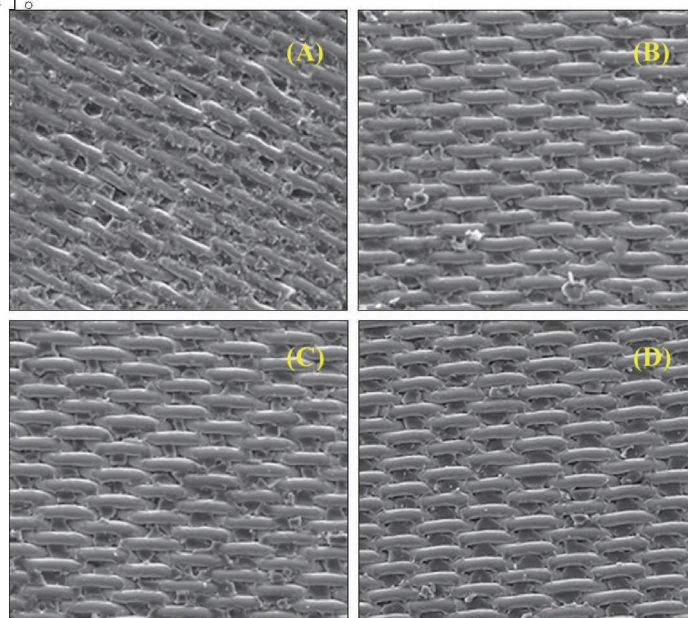


图3 无机膜的SEM图像 P: T =0.125 (A), 0.25 (B), 0.375 (C), 0.5 (D)

2.4 QSTFI 膜的 FO 性能

对 QSTFI 膜的 FO 性能进行测试, 图 4 给出了不同 PEG400 与 TEOS 配比所制得的 QSTFI 膜水通量 (JV) 以及比盐通量 (JS/JV) 随提取液浓度的变化。在提取液浓度为 $0.50 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaCl}$ 时, 当 P: T 从 0.125 增加到 0.5 时, 水通量由 $17.96 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 增大到 $72.32 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 。随着提取液浓度的升高, 渗透压差逐渐升高, 水通量逐渐增大, 当汲取液浓度增大到 $2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaCl}$ 时, 水通量由 $50.77 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ (P: T=0.125) 增大到 $137.42 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ (P: T=0.5) (图 4A)。也就是说, QSTFI 膜的水通量随着 P: T 的增大而增大 (在 0.125 ~ 0.5 范围内)。这主要是因为 PEG400 干燥控制剂的加入使得凝胶的孔径变大并且趋于均匀 [7, 8], 更有利于水分子的通过。同时, 从图 4B 可以看出, 随着 P: T 比的增大, QSTFI 膜的比盐通量值也随之减小, 说明膜的离子阻隔性也得到改善。这主要是因为, 在正渗透初试阶段, 提取液一侧的水合离子通过 QSTFI 膜孔道进入进料液一侧, 并吸附在孔道表面, 通过 Donnan 效应阻碍了汲取液一侧的溶质水合离子继续通过。表 1 列出了不同 FO 膜材料的水通量、反向盐通量及比盐通量数据。通过与文献中的数据进行对比发现, 在相同的试验条件下, QSTFI 膜具有更高的水通量和更低的反向盐通量, 选择性更高, 更有优势。

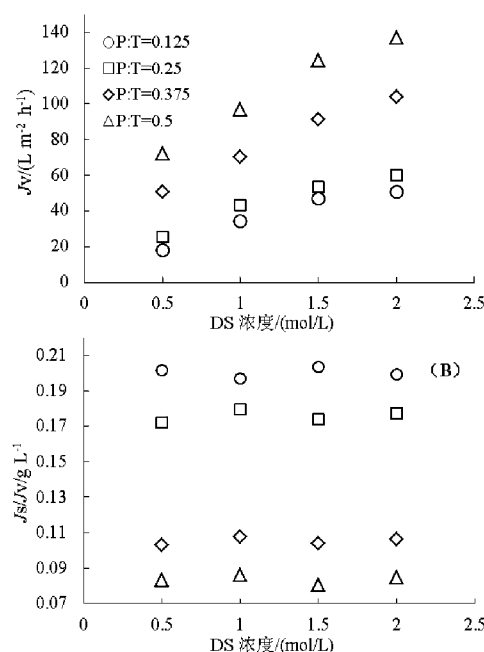


图 4 不同提取液浓度下的 (A) 水通量和 (B) 比盐通量

表 1 不同膜材料正向渗透性能的比较

膜	提取液	JV	JS	JS/JV	参考文献
准对称无机薄膜 (P: T=0.125)	2.0M - NaCl	50.77	3.98	0.20	本研究
准对称无机薄膜 (P: T=0.5)	2.0M - NaCl	136.82	4.56	0.085	本研究
磺化聚(醚酮)复合薄膜	2.0M - NaCl	35.0	7	0.20	15
纤维素酯类醋酸纤维膜	2.0M - NaCl	37.9	11.5	0.32	16
聚(酰胺-酰亚胺)中空纤维反渗透膜(单皮层)	2.0M - NaCl	46.3	7.6	0.16	17
三醋酸纤维酯膜 (HTI 公司)	2.0M - NaCl	12.5	5.8	0.46	18

3 结论

尽管无机膜表面的官能团种类及数量受 PEG400 加入量的影响较小, 但是随着 PEG400 加入

量的增大 (PEG400: TEOS = 0.125: 1 ~ 0.5: 1), 构成凝胶网络的质点和网络间隙大小更加均匀, 无机膜的结构更完整, 热稳定性也有所提高。

在无机膜的制备过程中, 干凝胶在 300 ~ 450℃ 内的失重率较高, 在该范围内应严格控制升温速率, 以防无机膜的开裂。

采用 PEG400 作为添加剂所制备的无机膜具有良好的正向渗透性能, 同时在汲取液浓度一定时, 无机膜的性能随着 PEG400 与 TEOS (PEG400: TEOS = 0.125: 1 ~ 0.5: 1) 比值的增加而有所提高。

参 考 文 献

- [1] ZHAO S F, ZOU L D, TANG C Y, et al. Recent developments in forward osmosis: Opportunities and challenges [J], Journal of Membrane Science 2012, 396: 1 - 21.
- [2] FU F J, ZHANG S, SUN S P, et al. POSS - containing delamination - free dual - layer hollow fiber membranes for forward osmosis and osmotic power generation. Journal of Membrane Science [J], 2013, 443: 144 - 155.
- [3] YOU Shijie, TANG C Y, YU Chen, et al. Forward Osmosis with a Novel Thin - Film Inorganic Membrane [J], Environmental Science & Technology, 2013, 47 (15): 8733 - 8742.
- [4] CHAN J B, JONAS J. Effect of various amide additives on the tetramethoxysilane sol - gel Process [J]. Journal of non - crystalline solids, 1990, 126 (1): 79 - 86.
- [5] UCHIDA N, ISHIYAMA N, KATO Z, et al. Chemical effects of DCCA to the sol - gel reaction process [J]. Journal of materials science, 1994, 29 (19): 5188 - 5192.
- [6] ADACHI T, SAKKA S. Sintering of silica gel derived from the alkoxysilane solution containing N, N - dimethylformamide [J]. Journal of Non - Crystalline Solids, 1988, 100 (1): 250 - 253.
- [7] Hench L L, Ulrich D R. Science of ceramic chemical processing [M]. Wiley - Interscience, 1986.
- [8] WALLACE S, HENCH L L, BRINKER C J, et al. Better Ceramics Through Chemistry [C]. Materials Research Society Symposium Proceedings. 1984, 32: 47
- [9] ADACHI T, SAKKA S. Preparation of monolithic silica gel and glass by the sol - gel method using N, N - dimethylformamide [J]. Journal of materials science, 1987, 22 (12): 4407 - 4410.
- [10] 崔双科, 李大川, 韩丹丹, 等. PEG300 对 SiO₂ 薄膜的修饰 [J]. 西安工程大学学报, 2012, 26 (2): 218 - 221.
- [11] 曹绪芝. 新型亲水性聚合物 - 陶瓷渗透汽化复合膜的研究 [D]. 上海: 复旦大学, 2008.
- [12] Brinker C J. Hydrolysis and condensation of silicates: effects on structure [J]. Journal of Non - Crystalline Solids, 1988, 100 (1): 31 - 50.
- [13] 彭桦. Sol - Gel 法制备 SiO₂ 多孔薄膜及 DMF 对其结构的影响. [D] 武汉: 武汉理工大学, 2010
- [14] ZARZYCKI J, PRASSAS M, PHALIPPOU J. Synthesis of glasses from gels: the problem of monolithic gels [J]. Journal of Materials Science, 1982, 17 (11): 3371 - 3379.
- [15] HAN G, CHUNG T S, TORIIDA M, et al. Thin - film composite forward osmosis membranes with novel hydrophilic supports for desalination [J]. Journal of Membrane Science, 2012, 423: 543 - 555
- [16] ZHANG S, ZHANG R W, JEAN Y C. Cellulose esters for forward osmosis: Characterization of water and salt transport properties and free volume [J]. Polymer, 2012, 53 (13): 2664 - 2672.
- [17] FANG W X, WANG R, CHOU S R, et al. Composite forward osmosis hollow fiber membranes: Integration of RO - and NF - like selective layers to enhance membrane properties of anti - scaling and anti - internal concentration polarization [J]. Journal of Membrane Science, 2012, 394: 140 - 150.
- [18] YONG J S, PHILLIP W A, ELIMELECH M. Coupled reverse draw solute permeation and water flux in forward osmosis with neutral draw solutes [J]. Journal of Membrane Science, 2012, 392: 9 - 17.