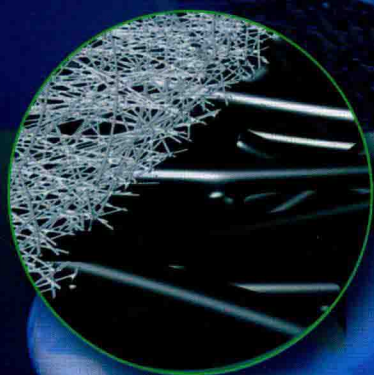


HIGHLY PERMEABLE NANOFIBROUS MEMBRANES
FOR WATER PURIFICATION

高效纳米纤维 水净化膜

马洪洋 著



化学工业出版社

HIGHLY PERMEABLE NANOFIBROUS MEMBRANES
FOR WATER PURIFICATION

高效纳米纤维 水净化膜

马洪洋 著



化学工业出版社

· 北京 ·

《高效纳米纤维水净化膜》首先介绍了膜科学与技术的发展历程,接着以静电纺纳米纤维为主体,研究其独特的宏观-微观特性对于水净化膜的净化效率的贡献。与超细多糖纳米纤维相结合,制备出微滤、超滤、纳滤、反渗透、正渗透、蒸馏膜等一系列纳米纤维复合膜,并应用于水净化的各个领域,为读者深入了解纳米纤维的特性与水净化效率的构效关系提供理论线索和实验支持,为未来水净化膜的研究和产业化指明了新的发展方向。

本书适合从事相关工作的高校与研究所的科学工作者以及大专院校的学生,也可供相关公司的研发人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

高效纳米纤维水净化膜/马洪洋著. —北京:化学工业出版社, 2019. 1

ISBN 978-7-122-33255-4

I. ①高… II. ①马… III. ①纳米材料-复合纤维-应用-水处理-研究 IV. ①TB383②TQ342③TU991.2

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2018) 第 249176 号

责任编辑:刘 丹

装帧设计:王晓宇

责任校对:宋 夏

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印 装:三河市延风印装有限公司

710mm×1000mm 1/16 印张10¼ 字数158千字 2019年5月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888

售后服务:010-64518899

网 址:<http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:68.00 元

版权所有 违者必究

众所周知，纳米纤维是纳米尺寸的新型高分子材料，被广泛用于科学技术的各个领域，是未来材料科学的主要研究和发展对象之一。纳米纤维是一类具有迷人性质的材料，一方面纳米纤维具有微米甚至毫米以上的长度，表现出材料的宏观性质；另一方面纳米纤维具有亚微米甚至纳米尺寸的直径，表现出材料的微观性质，因此，纳米纤维同时具有高分子材料的宏观性质与微观性质。静电纺纳米纤维正是纳米纤维材料的典型代表，其独特的性质给材料科学与技术领域带来新的机遇与挑战。作为纳米纤维的另一个代表就是超细多糖纳米纤维，该纤维不仅具有纳米尺寸效应，更具有表面多功能化的特点，弥补了静电纺纳米纤维的不足；与静电纺纳米纤维有机结合，创造出具有全新的结构和性质的纳米纤维复合材料，其典型的应用就是用于污水净化与海水淡化的各种水净化膜。

本书是笔者在美国 Stony Brook University 化学系，在 Benjamin S. Hsiao 与 Benjamin Chu 两位教授的课题组多年研究的成果总结与升华；也包括回国后在国家自然科学基金等资助下的若干研究成果。这些研究成果发表在 *Biomacromolecules*, *Journal of Materials Chemistry*, *ACS Macro Letters*, *Journal of Membrane Science* 等相关国际期刊上。书中的插图和表格分别来自于作者的研究数据和结果模拟，并提供了相关的参考文献。

全书共分为 5 章，从膜的起源讲到膜的种类，进而以静电纺纳米纤维作为主体，研究其独特的宏观-微观特性对于水净化膜的净化效率的贡献。与超细多糖纳米纤维相结合，制备出微滤、超滤、纳滤、反渗透、正渗透、蒸馏膜等一系列纳米纤维复合膜，并应用于水净化的各个领域，为读者深入了解纳米纤维的特性与水净化效率的构效关系提供理论线索和实验支持，为未来水净化膜的研究和产业化指明了新的发展方向。

感谢中国国家自然科学基金（51673011）、北京化工大学有机无机复合材料国家重点实验室（oil-201503004）和中央高校基本科研业务费（buctrc201501）的财政支持。衷心感谢 Stony Brook University 的 Benjamin S. Hsiao 和 Benjamin Chu 两位教授的合作以及相关基金的支持。感谢笔者课题组的诸位研究生的帮助，感谢所有为本书出版做出贡献

献的同仁们。

由于笔者学识有限，所撰写的内容亦是膜科学与技术发展的前沿问题，因此，书中的疏漏与不妥之处在所难免，敬请广大读者批评指正，笔者衷心感谢。

马洪洋

2018年10月

扫描每章首页二维码，可查看原为彩色的图片，黑白图片未提供。

1.1 膜科学与技术的发展

历程 / 002

1.1.1 膜的历史 / 002

1.1.2 微滤膜 / 004

1.1.3 超滤膜 / 005

1.1.4 反渗透膜(纳滤/反 渗透) / 006

1.1.5 正渗透膜 / 010

1.1.6 蒸馏膜 / 011

1.2 膜科学与技术发展的瓶颈 问题 / 012

2.1 静电纺纳米纤维科学与技术的发展 状况 / 015

2.1.1 静电纺纳米技术的发展 简史 / 018

2.1.2 单喷头静电纺丝技术 / 018

2.1.3 静电吹丝技术 / 019

2.1.4 双喷射静电纺丝 / 020

2.1.5 多喷射静电纺丝 / 022

2.1.6 电纺技术当前商业状况 / 023

2.2 静电纺纳米纤维膜的 结构特点 / 024

2.2.1 孔隙率 / 025

2.2.2 孔径大小 / 028

2.2.3 比表面积 / 030

2.2.4 孔隙几何形状 / 031

2.2.5 机械性能 / 033

2.2.6 材料 / 035

第 1 章 绪论

001

第 2 章 静电纺纳米纤维 科学与技术

015

第3章

静电纺纳米纤维 过滤层

038

第4章

静电纺纳米纤维 支持层

075

第5章

结论和展望

119

参考文献

121

3.1 微滤膜的过滤层 / 041

3.1.1 筛分效应 / 043

3.1.2 吸附作用 / 046

3.2 超细多糖纳米纤维 / 055

3.2.1 超细多糖纳米纤维 的制备 / 056

3.2.2 超细多糖纳米纤维 的性质 / 061

3.2.3 超细多糖纳米纤维 的应用 / 063

3.3 蒸馏膜 / 069

4.1 超滤膜 / 075

4.1.1 聚乙烯醇超滤膜 / 078

4.1.2 再生纤维素/甲壳素 超滤膜 / 083

4.1.3 超细纤维素/甲壳素纳米 纤维超滤膜 / 092

4.2 纳滤膜 / 102

4.3 反渗透膜 / 111

4.4 其他膜 / 116

第 1 章 绪论



中国古代认为世界是由五大元素构成的：金、木、水、火、土。从现代的观点来看，火代表能量；而金、木、土、水则代表物质世界。其中，金可以认为代表无机金属物质；土代表无机非金属物质；木代表有机高分子物质；而水则被单独列出，并与其他几大类物质并列，作为物质世界的主要组成成分，可见其重要性。

我们所生活的地球上，其表面的 71% 为海洋（水）所覆盖，剩下的 29% 为陆地，所以地球又被称作“蓝色的星球”。在地球全部水资源中，海水占到 97%，其余的 3% 左右为淡水资源，也是生命的发源地和赖以生存的介质，包括冰川、沼泽、地下水等，真正可饮用的淡水仅为 0.01%，如图 1.1 所示。

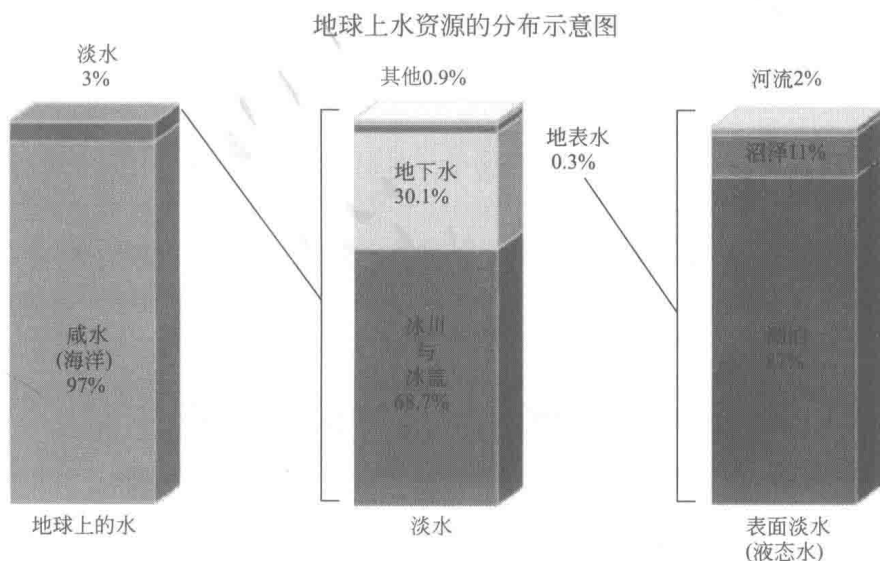


图 1.1 地球上水资源分布示意图

现代研究表明，生命世界的重要组成单元为细胞，包括动物、植



高效纳米纤维水净化膜

物、人类的细胞，细胞内的水分含量为 85%~90%，细胞水分中的 95% 以上为自由水。各种有机体的水分含量为 60%~97%，而人体组织中水分的含量则高达 65% 以上。

为了保证机体正常运转，我们成人每天水分摄入量约为 2000~2500mL，约为体重的 4%；每天从食物中摄取的水分约为 700~1000mL。此外，人类为保持清洁卫生，需要用水洗涤蔬菜、洗衣服、洗澡等。据统计，人类正常生活每天耗水量约为 10L。

可见，人类的生存和发展离不开水。那么，一旦水源被污染甚至被切断，会导致怎样的恶果呢？

全球约有 40% 的人口（3billion）生活在淡水资源缺乏的地区，其中以中国、印度、非洲水资源最为缺乏，南美洲和澳大利亚的水资源也较为缺乏。中华人民共和国水利部曾有统计，全国 669 座城市中，有 400 多座供水不足，有 110 座严重缺水；而全国有 45.6% 的城市水质很差，有 50%~60% 的缺水是由水体污染引起的。

人类每天因饮水生病而死亡的人数约为 4500 人，自 1992 年到 2002 年以来，每年的死亡人数为 230 万~500 万；预计到 2020 年，世界总人口数可达 75 亿，而世界上因与水污染有关而死亡的总人数将上升到 1.35 亿。即使保守估计，死亡人数也将在 7600 万，其中大部分是儿童。也就是说，全球 100 人中每秒钟就有 1~2 个人、或者说约有 1%~2% 的人口因水源问题而失去宝贵的生命。

中国的淡水资源占全球的 6%，仅次于巴西、俄罗斯、加拿大，居第 4 位；然而，人均水占有量为世界平均水平的 1/4、美国的 1/5，在世界上为 121 位，是世界上 13 个人均水资源最贫乏的国家之一。严重缺水的地区主要为西北和华北地区。

看了这些关于水资源的统计数字，淡水资源的重要性以及淡水污染的严重后果不言而喻。因此，淡水资源缺乏是 21 世纪世界可持续发展所面临的最严峻挑战，解决淡水资源匮乏的问题也是对人类的生存和发展所提出的最基本要求。



1.1 膜科学与技术的发展历程

1.1.1 膜的历史

膜是一类在驱动力的作用下使不同物质分离的工具。驱动力通常为

压力,也可以是热、光、化学刺激等;分离的机理有多种,主要基于被分离物质的几何、物理、化学性质。就水净化膜而言,分离通常是基于尺寸和表面性质(疏水相互作用、静电相互作用、络合相互作用等)。通常,水净化膜依据孔径尺寸分为微滤、超滤、纳滤、反渗透膜,所针对的分离对象也是从大到小变化,如图 1.2 所示。

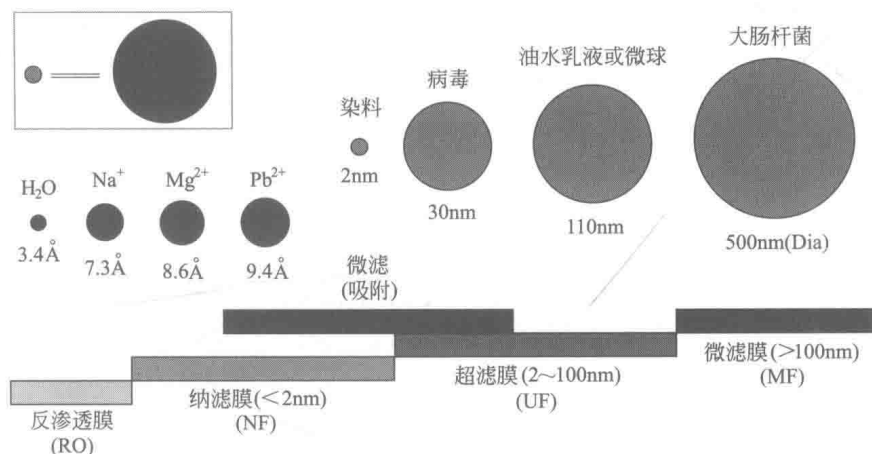


图 1.2 水净化膜的种类和分离对象 ($1\text{\AA}=0.1\text{nm}$)

由图 1.2 可知,微滤膜的孔径在 100nm 以上,主要分离细菌等大颗粒物质;超滤膜的尺寸范围是 2~100nm,主要针对油水乳液、纳米微球、病毒等颗粒物进行分离;纳滤膜的孔径小于 2nm,主要分离污水中的染料分子、二价及多价金属离子;反渗透膜则为无孔膜,主要用于分离 NaCl 和水,用于苦咸水和海水淡化过程。

人类对于膜的认知和使用,可以追溯到远古时代。当时的人们采用简单的天然织物等进行过滤,可以看作是最初的微滤。1748 年法国哲学家 J. Abbe Nollet 提出渗透作用 (osmosis) 来描述水通过猪膀胱隔膜的现象,被认为是有史以来关于膜研究的第一个记录。1855 年, Fick 用硝酸纤维素制备了人工合成膜。1864 年 Traube 制备出了第一个人造亚铁氰化铜膜。1887 年, van't Hoff 用 Traube 和 Pfeffer 所制备的膜来测定溶液的渗透压,并得出 van't Hoff 方程。同一时期, Maxwell 用选择性半透膜发展了气体动力学理论。

早期的膜基本局限于动物内脏,如猪、牛的膀胱膜、动物(如鱼)内脏的肠衣等,且仅限于实验室研究使用。直到 1907 年, Bechhold 制备出了具有系列孔径的硝酸纤维素膜。其他学者包括 Elford、Zsigmondy、Bachmann、Ferry 改进了 Bechhold 的技术,于 20 世纪 40 年



高效纳米纤维水净化膜

代早期实现了硝酸纤维素膜的商业化。在接下来的 20 年里，这种微孔膜的制备技术被推广到醋酸纤维素膜（见图 1.3）。

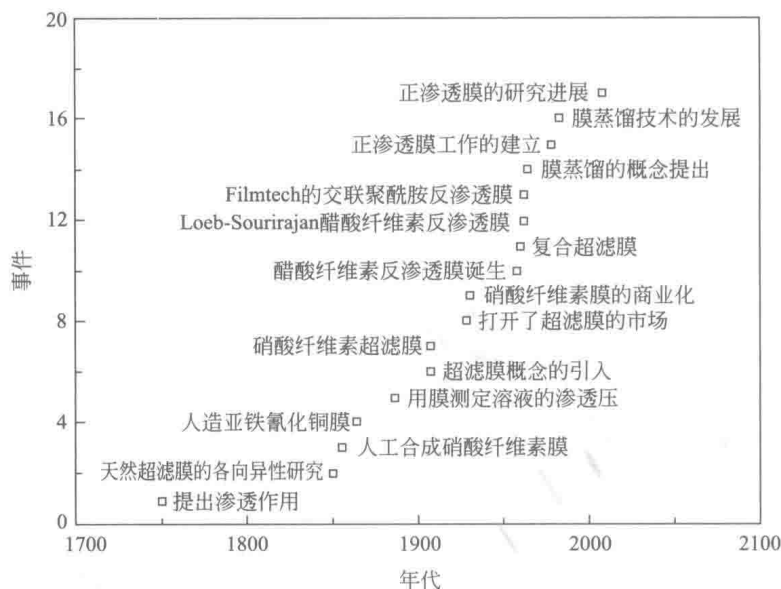


图 1.3 膜发展历史

1.1.2 微滤膜

微滤膜的迅速发展以及商业化源于第二次世界大战末期，德国和欧洲其他地区对于饮用水净化的要求，推动了微滤膜研究和生产的迅速发展。由此形成以美国军方支持研发的 Millipore 公司，它是美国第一个也是目前最大的微滤膜生产商。

当前的微滤膜主要是以聚砜（PSU）、聚醚砜（PES）、聚乙烯（PE）、聚丙烯（PP）、聚丙烯腈（PAN）、聚偏氟乙烯（PVDF）、聚四氟乙烯（PTFE）、硝酸（NC）或醋酸纤维素（CA）等为原料，通过相分离、拉伸等方法制备的多孔膜，其孔径范围在 $0.05 \sim 10 \mu\text{m}$ 的范围内。微滤膜主要用于饮用水的净化，包括对饮用水进行除尘、除菌、除重金属、脱氟、脱色等；也可用于多级过滤过程中的前处理部分。

微滤膜的结构可以通过拉伸方法或者相分离法制得的多孔单层结构，如 PTFE 膜、PVDF 膜等；也可以是以聚对苯二甲酸乙二酯（PET）无纺布为基材，通过表面热压、涂布、纺丝等方法制备的复合结构，如 PE 膜、PES 膜等，其结构如图 1.4 所示。

通过严格控制工艺条件，可以制得孔径范围为 $0.01 \sim 10 \mu\text{m}$ 的不同

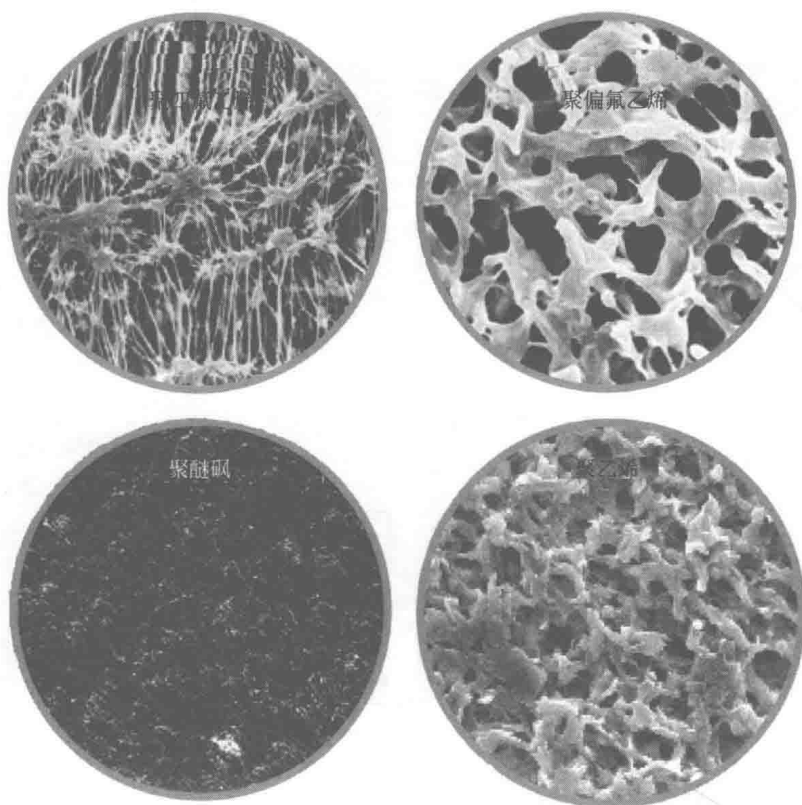


图 1.4 微滤膜结构 SEM 图

微滤膜；而且，通过对材料的选择和表面修饰处理，还可以调控膜的亲水、疏水性质，从而得到不同系列的微滤膜，适用于不同的过滤分离领域。微滤膜的应用压力通常为 $0.1 \sim 10 \text{ psi}$ ，纯水通量可达 5000 LMH/psi [LMH ，即 $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ， $1 \text{ psi} = 6.895 \text{ kPa}$]。

1.1.3 超滤膜

超滤膜的发展则可以追溯到 1845 年，Matteucci 研究了天然超滤膜的各向异性。1906 年 Benchhold 引入了超滤膜的概念，并于 1907 年制备了硝酸纤维素超滤膜。1927 年，Sartorius 的工作打开了超滤膜的市场。之后超滤膜经过了漫长的发展过程，1960 年，由 Lonsdale 制备了复合超滤膜。1962 年，Loeb 和 Surirajan 研究了各向异性的超滤膜，制备了系列孔径的醋酸纤维素超滤膜，并于 1963 年将其推向工业级的生产化。

超滤膜通常为复合膜，分为基材和过滤层两部分结构，其结构如图



1.5 所示。

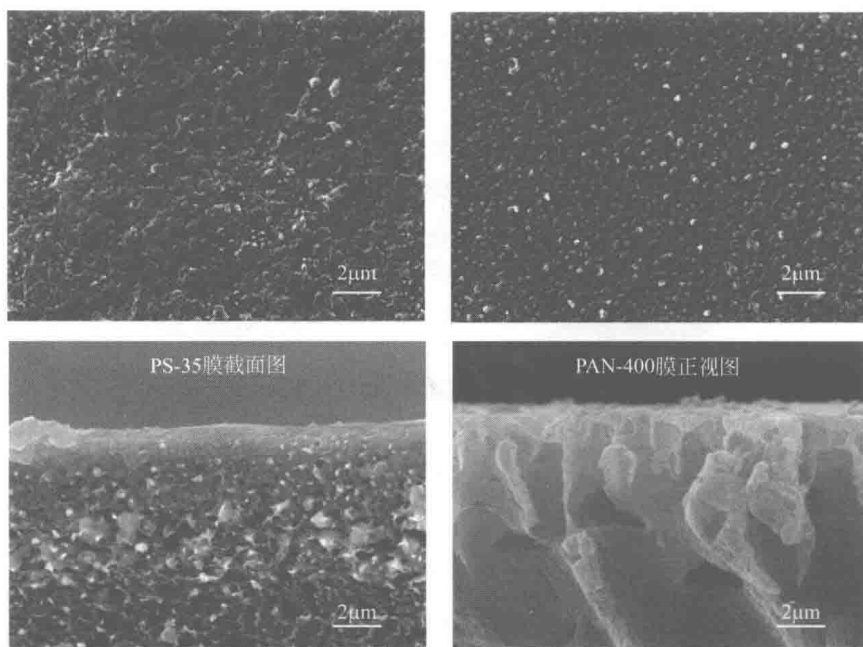


图 1.5 超滤膜结构 SEM 图

基材通常为聚酯（如 PET）或者聚烯烃（如 PE 和 PP）无纺布；上层则为选择过滤层，所用的材料包括 PSU、PES、PAN、PVDF、CA 或再生纤维素（RC）等。超滤膜通常由相反转（Phase Inversion）方法制得，其孔径大小控制在 $2 \sim 100\text{nm}$ 。其应用压力控制在 $10 \sim 50\text{psi}$ ，纯水通量要比微滤膜小 $1 \sim 2$ 个数量级，在 $1 \sim 100\text{LMH/psi}$ 范围内。超滤膜的应用对象主要为蛋白质分离、市政污水、船舶废水、油田废水的净化排放、海水淡化的预处理过程以及食品工业中的分离过程等。

1.1.4 反渗透膜（纳滤/反渗透）

1957 年，由 Reid 和 Breton 发明的第一张醋酸纤维素反渗透（RO）膜诞生，并用于盐水淡化。醋酸纤维素（CA）、二醋酸纤维素（CDA）和三醋酸纤维素（CTA）是由天然纤维素经醋酸酐酯化反应并控制不同的酯化度得到的。1962 年，著名的 Loeb-Sourirajan 醋酸纤维素海水淡化反渗透膜代表着海水淡化领域的研究、发展与其商业化更进了一步。该膜以醋酸纤维和三醋酸纤维混合物为选择过滤层，以聚酯无纺布

为基材，通过相反转方法得到，用于海水淡化过程，可以得到高达99.5%以上的盐的截留率；同时，在1500~2000psi的操作压力下，得到9~19L/(m²·h)的水通量。其结构如图1.6所示。

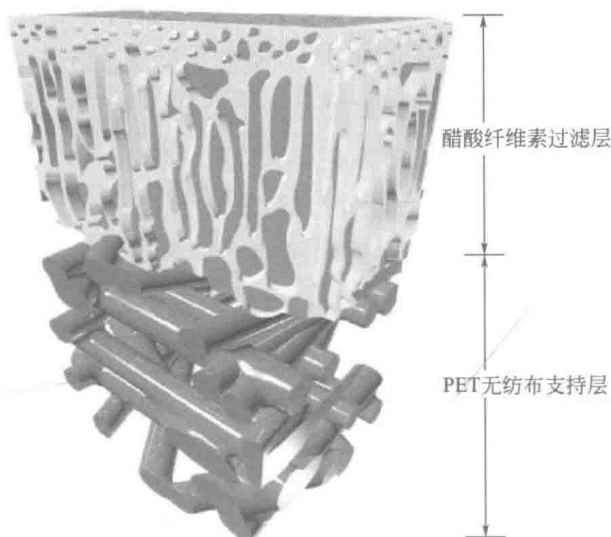


图1.6 醋酸纤维素膜结构示意图

其中，醋酸纤维素层的结构分为致密层和疏松层两个部分：致密层是表层也是选择过滤层，是由溶剂挥发形成的，厚度约为0.1~0.5μm；疏松层则是由溶剂与非溶剂相互扩散过程中，醋酸纤维素的相分离行为形成的不对称的多孔结构，厚度约为50~100μm。致密层是由醋酸纤维素的分子链聚集而成，被称为无孔的过滤层，即使小如水合钠离子（直径0.73nm）和水合氯离子（0.69nm）也无法通过该过滤层，因此可用来截留海水中的NaCl，以达到海水淡化的目的。疏松层则是多孔的结构，起到支撑过滤层的作用；同时，其孔隙率可高达20%~50%，起到减小水的传质阻力、节约过滤消耗的能源、提高过滤效率的作用。膜底部的聚酯（PET无纺布）纤维层为过滤膜提供足够的机械强度，也可以承受过滤压力。

醋酸纤维素反渗透膜具有很高的氯化钠（NaCl）截留率（>99.5%）和较高的水通量；同时，该膜具有优秀的机械强度、耐热性等。其中，一个突出的优点是醋酸纤维素反渗透膜具有优秀的耐氯性能，可以耐受到5mg/L左右的“氯”的腐蚀。这里的“氯”来源于苦咸水（brackish water）和海水（sea water）淡化过程中，用以杀灭微生物的次氯酸钠水溶液，也就是氯来自于海水淡化的前处理过程。然而，醋酸



高效纳米纤维水净化膜

纤维素反渗透膜的最大缺点就是酸碱耐受性差。研究表明，醋酸纤维素海水淡化膜的适用 pH 范围仅为 4~6，否则会导致醋酸纤维素水解，造成 NaCl 截留率降低。

醋酸纤维素反渗透膜以卷式膜和中空纤维膜两种方式于 1963 年走向商品化，并占领海水淡化市场达 10 年之久，主要用于苦咸水、海水及灌溉用水的脱盐。醋酸纤维素膜易于生产且价格低廉，因此，直至今天醋酸纤维素中空纤维膜仍然具有重要的应用价值。

基于交联聚酰胺的复合海水淡化膜发展于 1963 年，以 Filmtech 公司的 FT-30 为代表，并很快走向市场化。该膜的过滤层是由均苯三甲酰氯（TMC）和间苯二胺（MPD）通过酰胺化反应制备的。具体来讲，就是以不对称的超滤膜（如 PSU、PES 超滤膜）作为基材，并用 MPD 的水相溶液来饱和浸润；有机相是 TMC 的正己烷溶液，将其铺展在基材上反应一定的时间，于是，就形成了致密的交联聚酰胺选择过滤层，可用于滤除 NaCl。同时水分子在操作压力下可以自由通过该过滤层。典型的聚酰胺复合反渗透膜的结构如图 1.7 所示。

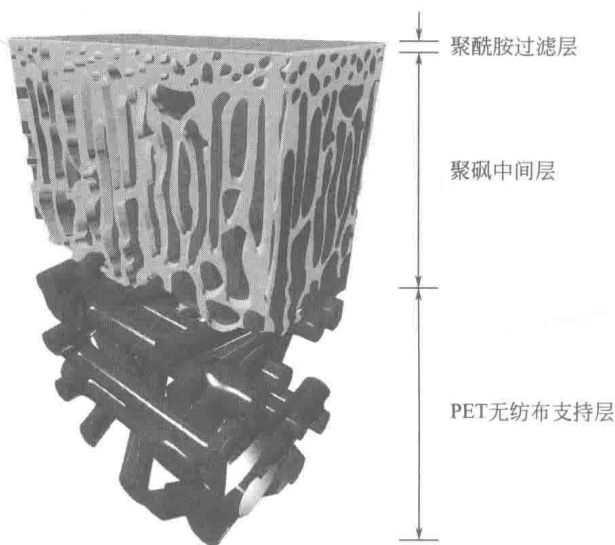


图 1.7 交联聚酰胺复合膜结构示意图

通常聚酰胺复合反渗透膜过滤层的厚度为 8~200nm，常见的厚度为 100nm，可以由单体的浓度、单体的扩散速率和相界面性质来调节。而过滤层的结构也可以通过在水相或有机相中引入添加物来调控，并进而影响到反渗透膜整体的水通量。

聚酰胺复合反渗透膜的支持层通常是由相反转方法制备的超滤或微

滤膜,其孔隙率约为20%~50%,其支持层的厚度为100~200 μm ,孔径大小为10~100nm。众所周知,NaCl水溶液的渗透压随其浓度的变化而变化,比如海水,其氯化钠的浓度约为3.2%,在25 $^{\circ}\text{C}$ 下其渗透压为339psi。为了克服渗透压,海水淡化中反渗透膜通常的操作压力为800psi。因此,实际应用中反渗透膜的机械强度提出了严格的要求。

与醋酸纤维素反渗透膜相比,聚酰胺复合反渗透膜的一大优势就是更高的水通量。比如对FT-30膜而言,在800psi下,过滤35000mg/L的NaCl水溶液,其水通量高达51L/($\text{m}^2 \cdot \text{h}$),而其截留率保持在99.5%。该膜的另一个优点就是很宽的pH应用范围(pH2~12)。然而,与醋酸纤维素反渗透膜相比,聚酰胺复合反渗透膜的一个主要问题就是耐氯性差。其原因是酰胺键氮上的氢会受到游离氯的攻击而被取代,形成N—Cl键,于是发生两个副反应Orton重排和Hoffman降解,从而导致聚酰胺交联结构降解或分子链间氢键的破坏,其结果是降低对NaCl的截留率。

纳滤(NF)是自20世纪70年代到20世纪80年代出现,从20世纪90年代初期开始迅速发展起来的过滤技术,主要用于截留二价及多价金属离子、染料、低分子量(截留分子量在200~1000Da)有机物,可分离同类氨基酸和蛋白质,实现高分子量和低分子量有机物的分离。纳滤膜则可以看作是“疏松的RO膜”,因其孔径小于2nm,无论是醋酸纤维素还是交联聚酰胺均可用作纳滤膜的过滤层。与反渗透膜不同的是,由界面聚合法制备的交联聚酰胺纳滤膜,其二胺单体通常采用脂肪族二胺(如哌嗪、PIP)代替MPD。此外,制备纳滤膜过滤层的材料还包括聚电解质,通过层层自组装的方法制备能够有效截留 MgSO_4 、 Na_2SO_4 、 MgCl_2 等二价盐离子的膜。

纳滤膜的过滤机理介于反渗透膜与超滤膜之间,既有反渗透膜的溶解-扩散效应,又有超滤膜的筛分效应。同时,由于纳滤膜通常带有电荷(负电荷),作为其过滤机理中的独特部分,其分离单价和多价离子的特性可以用Donnan效应来解释,即通过离子与膜所带电荷的静电相互作用,阻挡多价离子而让单价离子自由通过。可以认为,纳滤膜是从超滤膜向反渗透膜过渡的具有微孔结构的带电荷膜,它既可阻挡通过超滤膜的小分子量有机物,又可透过能够被反渗透膜截留的单价无机盐。因而被广泛应用于硬水软化、食品化工、医药环保、冶金等领域的各种浓缩和分离过程。



1.1.5 正渗透膜

正渗透膜的工作建立于 1977 年，初期工作主要是通过建立模型来预测实验结果。该方法所用的膜可以是典型的反渗透膜，比如聚酰胺复合反渗透膜。其特点是以渗透压作为膜过滤的驱动力。通过高浓度的提取液与盐溶液之间的渗透压差，使得纯水自盐溶液一侧渗透到提取液一侧，然后从提取液中回收纯水，如图 1.8 所示。所用的提取液一般为高浓度的氯化铵或者糖的水溶液。正渗透膜的主要研究进展是由 Yale University 的课题组在 2007 年提出的，大量的成果集中于研究提取液的选取和纯水的回收问题。

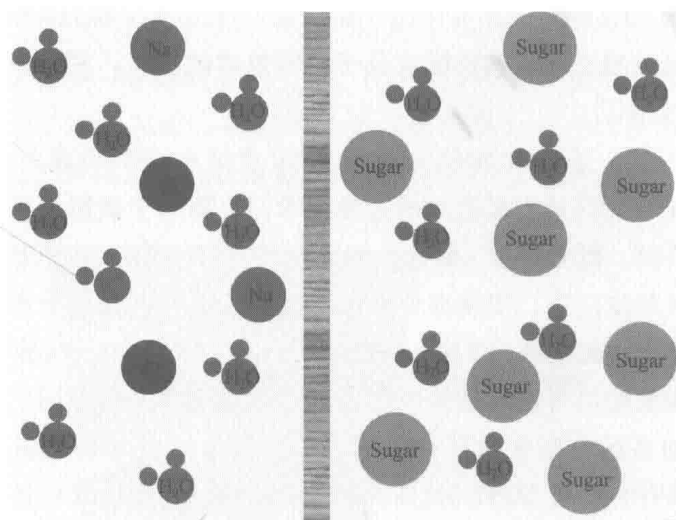


图 1.8 正向渗透过程示意图

正渗透过程相对于反渗透过程的主要优势是低耗能和抗污染。正渗透过程不需要额外的驱动力就可使纯水从盐水侧渗透到提取侧，因此能量消耗最少；同时，正渗透的低压特性有利于减少膜的污染结垢趋势、降低对膜的机械强度的要求。正渗透法所面临的挑战主要是正向渗透涉及膜的外部 and 内部的浓差极化现象。其中，外部极化来自于在 FO 膜的表面形成浓缩的盐层；而内部极化则是由膜的孔隙中的空气所致，这会显著降低膜的渗透通量。而且，与提取液的选择相关的分离效率及纯水的回收等也是正渗透所面临的重要问题。因此，正渗透法用于海水淡化尚未形成规模化生产。