



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105080358 B

(45)授权公告日 2017.11.07

(21)申请号 201410168500.6

(22)申请日 2014.04.24

(65)同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 105080358 A

(43)申请公布日 2015.11.25

(73)专利权人 中国石油化工股份有限公司  
地址 100728 北京市朝阳区朝阳门北大街  
22号  
专利权人 中国石油化工股份有限公司北京  
化工研究院

(72)发明人 潘国元 刘轶群 严昊 张扬  
郭敏

(74)专利代理机构 北京思创毕升专利事务所  
11218

代理人 周媛

(51)Int.Cl.

*B01D 71/02*(2006.01)

*B01D 69/12*(2006.01)

*B01D 67/00*(2006.01)

*G02F 1/44*(2006.01)

(56)对比文件

CN 102089068 A,2011.06.08,

CN 102500244 A,2012.06.20,

CN 103143271 A,2013.06.12,

US 5501798 A,1996.03.26,

Yalei Zhang et al.Effect of modified  
attapulgitite addition on the performance  
of a PVDF ultrafiltration membrane.  
《Desalination》.2014,第344卷

审查员 徐汝隆

权利要求书2页 说明书7页

(54)发明名称

一种含有机改性的凹凸棒土的反渗透复合膜及制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种含有机改性的凹凸棒土的反渗透复合膜及制备方法。是由包括以下步骤方法制备的:(1)将多孔支撑层与含有两个或两个以上反应性氨基化合物的水相溶液接触;(2)经过水相浸润后的多孔支撑层除去多余的水相溶液;(3)经过步骤(2)处理后的多孔支撑层与含有两个或两个以上酰氯基的酰氯化合物和经过提纯、有机改性的凹凸棒土的有机相溶液接触制得复合膜;(4)干燥、热处理、水洗后制得所述反渗透复合膜。过程简单,反应条件温和,同时,凹凸棒土的纳米级多孔道的独特性质又可以提升复合膜的分离性能,使得反渗透复合膜的截盐率保持相当,而通量却得到大幅度提升,大大的降低了反渗透复合膜的应用运行成本。

1. 一种含有机改性的凹凸棒土的聚酰胺反渗透复合膜,其特征在于:

所述的反渗透复合膜中含有长径比小于等于20的凹凸棒土,凹凸棒土具有针状、棒状或纤维状结构,并具有中空的纳米级孔道,凹凸棒土的棒晶直径为10nm~20nm,凹凸棒土经过有机改性。

2. 如权利要求1所述的含有机改性的凹凸棒土的聚酰胺反渗透复合膜,其特征在于:所述反渗透复合膜是由包括以下步骤的方法制备的:

(1) 将多孔支撑层与含有两个或两个以上反应性氨基化合物的水相溶液接触;

(2) 除去经过水相浸润后的多孔支撑层表面多余的水相溶液;

(3) 经过步骤(2)处理后的多孔支撑层与含有两个或两个以上酰氯基的酰氯化合物和经过提纯、有机改性的凹凸棒土的有机相溶液接触制得复合膜;

(4) 干燥、热处理后制得所述反渗透复合膜;

所述的多孔支撑层是聚砜多孔支撑层、聚醚砜多孔支撑层、磺化聚醚砜多孔支撑层、聚丙烯多孔支撑层中的一种;

所述水相溶液中的两个或两个以上反应性氨基化合物为芳香族、脂肪族、脂环族的多官能胺、多元醇胺中的一种或几种;

所述有机相溶液中的两个或两个以上酰氯基的酰氯化合物为芳香族、脂肪族、脂环族的多官能酰氯化合物的一种或几种;

所述有机相溶液的有机溶剂为正己烷、环己烷、三氟三氯乙烷、正庚烷、正辛烷、甲苯、乙苯、ISOPAR溶剂油中的一种或几种;

所述水相溶液中的两个或两个以上反应性氨基化合物的浓度为1~60g/L;

所述有机相溶液中的两个或两个以上酰氯基的酰氯化合物的浓度为0.5~5g/L;

所述有机相溶液中凹凸棒土的含量为0.01~0.4g/L。

3. 一种如权利要求1或2所述的含有机改性的凹凸棒土的聚酰胺反渗透复合膜的制备方法,其特征在于所述方法包括:

(1) 将多孔支撑层与含有两个或两个以上反应性氨基化合物的水相溶液接触;

(2) 经过水相浸润后的多孔支撑层除去多余的水相溶液;

(3) 经过步骤(2)处理后的多孔支撑层与含有两个或两个以上酰氯基的酰氯化合物和经过提纯、有机改性的凹凸棒土的有机相溶液接触制得复合膜;

(4) 干燥、热处理后制得所述反渗透复合膜;

所述的多孔支撑层是聚砜多孔支撑层、聚醚砜多孔支撑层、磺化聚醚砜多孔支撑层、聚丙烯多孔支撑层中的一种;

所述水相溶液中的两个或两个以上反应性氨基化合物为芳香族、脂肪族、脂环族的多官能胺、多元醇胺中的一种或几种;

所述有机相溶液中的两个或两个以上酰氯基的酰氯化合物为芳香族、脂肪族、脂环族的多官能酰氯化合物的一种或几种;

所述有机相溶液的有机溶剂为正己烷、环己烷、三氟三氯乙烷、正庚烷、正辛烷、甲苯、乙苯、ISOPAR溶剂油中的一种或几种混合物;

所述水相溶液中的两个或两个以上反应性氨基化合物的浓度为1~60g/L;

所述有机相溶液中的两个或两个以上酰氯基的酰氯化合物的浓度为0.5~5g/L;

所述有机相溶液中凹凸棒土的含量为0.01~0.4g/L。

4. 如权利要求3所述的制备方法,其特征在于:

所述接触时间为5~300秒;

所述的热处理温度为30~120℃,热处理时间为1~10分钟。

5. 如权利要求3所述的制备方法,其特征在于:

所述芳香族多官能胺为间苯二胺、邻苯二胺、对苯二胺、1,3,5-三氨基苯、1,2,4-三氨基苯、3,5-二氨基苯甲酸、2,4-二氨基甲苯、2,4-二氨基苯甲醚、阿米酚、苯二甲基二胺中的至少一种;

所述脂肪族多官能胺为乙二胺、丙二胺、丁二胺、戊二胺、三(2-氨乙基)胺、二乙烯三胺中的至少一种;

所述脂环族多官能胺为1,2-二氨基环己烷、1,4-二氨基环己烷、哌嗪、1,3-双哌啶基丙烷、4-氨基甲基哌嗪中的至少一种;

所述多元醇胺为乙醇胺、二乙醇胺、己二醇胺、二甘醇胺中的至少一种。

6. 如权利要求3所述的制备方法,其特征在于:

所述芳香族多官能酰氯化合物为对苯二甲酰氯、间苯二甲酰氯、邻苯二甲酰氯、联苯二甲酰氯、苯二磺酰氯、均苯三甲酰氯中的至少一种;

所述脂肪族多官能酰氯化合物为丁三酰氯、丁二酰氯、戊三酰氯、戊二酰氯、己三酰氯、己二酰氯、癸二酰氯、癸三酰氯中的至少一种;

所述脂环族多官能酰氯化合物为环丙烷三酰氯、环丁烷二酰氯、环丁烷四酰氯、环戊烷二酰氯、环戊烷三酰氯、环戊烷四酰氯、环己烷二酰氯、环己烷三酰氯、环己烷四酰氯、四氢呋喃二酰氯、四氢呋喃四酰氯中的至少一种。

7. 如权利要求3所述的制备方法,其特征在于:

所述的水相溶液中含有0~5g/L的表面活性剂和0~10g/L的酸吸收剂;

所述表面活性剂为十二烷基硫酸钠、十二烷基苯磺酸钠、十二烷基三甲基溴化铵、月桂酸磺酸钠、曲拉通-100、N-甲基吡咯烷酮中的至少一种;

酸吸收剂为三乙胺、碳酸钠、碳酸氢钠、磷酸氢那、磷酸钠、氢氧化钠、氢氧化钾中的至少一种。

8. 如权利要求3所述的制备方法,其特征在于:

步骤(3)中的有机改性为季铵盐改性。

## 一种含有机改性的凹凸棒土的反渗透复合膜及制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及膜技术领域,更进一步说,涉及一种含有机改性的凹凸棒土的反渗透复合膜及制备方法。

### 背景技术

[0002] 近年来,随着全球水资源短缺日益严重、水污染日益加重,反渗透技术在海水淡化和水回用领域得到了更广泛的应用和重视。反渗透的核心技术是反渗透膜的制造技术,不对称反渗透膜和反渗透复合膜是目前已商业化应用的两类高性能反渗透膜。其中,反渗透复合膜可以使每层通过优化达到最佳性能,超薄功能层可以优化到理想的选择透过性,支撑层可以达到最佳的强度和耐压密性。另外,反渗透复合膜可以使难以形成不对称膜的材料形成超薄膜,如由于溶剂限制,或是交联型聚合物,都可以通过就地聚合或界面聚合而成复合膜。因此,反渗透复合膜已成为目前反渗透膜领域的主流产品。

[0003] 反渗透复合膜的性能主要包括水通量和截留率。为了降低反渗透复合膜的设备投资和运行能耗,提高其效率,膜业界一直致力于在保证截留率的同时通过各种方法提高反渗透膜的水通量。如专利US4643829通过制备或合成新的功能单体来进一步提高反渗透复合膜的性能。专利US4872984、US6245234和CN101381125通过在多元胺的水溶液中加入相转移剂也能达到提高复合膜的水通量。专利US6337018和CN1195576通过在多官能酰基卤化物有机相溶液中加入添加剂可不同程度地提高复合膜的水通量。专利US4812270、US4983291和US7598296通过不同的物理化学后处理技术也可以提高膜的水通量。目前,通过在基膜上制备致密超薄功能层时添加助剂或在复合膜制造后进行适当的处理,透水性和截留率均不能达到理想的水平。

[0004] 近年来,随着纳米技术的发展,在复合膜中添加多孔纳米粒子的研究成为提高反渗透复合膜通量的热点。如中国专利CN101791522A在合成聚酰胺膜的单体溶液中添加碳纳米管,通过浸渍法制备含碳纳米管的杂化反渗透复合膜,制备出的反渗透膜的通量大幅度增加,但截留率相对降低。中国专利CN101940883A将硅烷偶联剂、纳米沸石分子筛与甲苯混合,制备得到表面经过改性的纳米沸石分子筛;然后,将经过改性的纳米沸石分子筛分散到多元胺水溶液和/或多元酰氯溶液中,得到溶液A和和/B;最后,将溶液A和B进行界面聚合反应制得含改性纳米沸石分子筛的反渗透复合膜。美国专利US8177978B2通过间含间苯二胺的水相溶液和均苯三甲酰氯的有机相溶液界面聚合,其中水相溶液和有机相溶液至少之一包含纳米粒子,制备出高渗透RO膜。以上所述报道制得的聚酰胺复合膜的通量均有提升,但综合性能不理想。因此,选用合适的多孔纳米材料,将其多孔道结构与反渗透复合膜相结合制备出综合性能优异的反渗透复合膜就显得十分重要。

[0005] 除上述多孔纳米粒子外,凹凸棒土也为多孔结构的纳米粒子,其主要成分是坡缕石(凹凸棒石),是一种具链层状结构的含水富镁硅酸盐粘土矿物。其骨架结构呈三维立体状,由硅氧四面体和镁铝八面体通过共用顶点相互连接而成,具有众多平行于棒晶(针状、微棒状或纤维状单晶体)方向排列的管状纳米级孔道,孔道贯穿整个结构,从截面上看孔道

呈大小相等(约 $0.38\text{nm}\times 0.63\text{nm}$ )蜂窝状,因而具分子筛的作用。

[0006] 凹凸棒土因比表面积大,且表面含有极性的羟基,很难以分散的独立棒状晶体状态存在,而是形成一定形式的晶体聚集体,这就构成了凹凸棒土粉体的显微结构。其显微结构具有棒晶、晶束、聚集体三个不同的层次。棒晶是凹凸棒土的基本结构单元,直径为 $0.01\mu\text{m}$ 数量级,长度可达 $0.1\sim 1\mu\text{m}$ ;晶束是由棒晶紧密平行聚集而成;聚集体由晶束(包括棒晶)间相互聚集堆砌而形成,粒径通常为 $0.01\sim 0.1\mu\text{m}$ 数量级。在实际应用中,凹凸棒土的棒晶若团聚成晶束或聚集体,则自身的纳米结构优势得不到发挥。因此,在实际应用中,尤其用于有机聚合物时必须对其进行有机改性。

[0007] 凹凸棒土的有机改性方法有多种,其中季铵盐离子交换法是一种被经常采用的方法。季铵盐阳离子主要通过离子交换吸附与凹凸棒土发生作用,生成凹凸棒土-有机表面活性剂复合体,大分子量有机基团取代了原有的无机阳离子;凹凸棒土颗粒表面也因各种活性中心的存在而吸附一部分有机物;同时晶格内外的部分结晶水和吸附水被有机物取代,从而改善了凹凸棒石的疏水性,也增强了其与有机物的亲和力。凹凸棒石因具有很大比表面积,其作为吸附剂的应用研究受到广泛的重视,但目前尚未发现将其应用于膜的制备领域。

## 发明内容

[0008] 为解决现有技术中出现的问题,本发明提供了一种含有机改性的凹凸棒土的反渗透复合膜及其制备方法。本发明通过在界面聚合过程中引入经提纯和有机改性的凹凸棒土,从而提高反渗透复合膜的分离性能。

[0009] 本发明的目的之一是提供一种含有机改性的凹凸棒土的反渗透复合膜。

[0010] 所述的反渗透复合膜中含有长径比小于等于20的凹凸棒土,凹凸棒土具有针状、棒状或纤维状结构,并具有中空的纳米级孔道,凹凸棒土棒晶直径为 $10\text{nm}\sim 20\text{nm}$ ,凹凸棒土经过有机改性,可较好的分散在有机相溶液中。

[0011] 本发明在反渗透复合膜中引入经有机改性的凹凸棒土纳米粒子,将经有机改性的凹凸棒土直接加入有机相溶液中,只需经较短时间超声处理即可在有机相溶液中较好的分散。凹凸棒土存在于反渗透复合膜功能层的表层,更容易发挥出其纳米效应,所制备的反渗透复合膜截盐率与未引入凹凸棒土的相当,而水通量却得到大幅度提升。

[0012] 本发明的目的之二是提供一种含有机改性的凹凸棒土的反渗透复合膜的制备方法。

[0013] 包括以下步骤:

[0014] (1) 将多孔支撑层与含有两个或两个以上反应性氨基化合物的水相溶液接触;

[0015] (2) 除去经过水相浸润后的多孔支撑层表面多余的水相溶液;

[0016] (3) 经过步骤(2)处理后的多孔支撑层与含有两个或两个以上酰氯基的酰氯化合物和经过提纯、有机改性的凹凸棒土的有机相溶液接触制得复合膜;

[0017] (4) 干燥、热处理后制得所述反渗透复合膜;

[0018] 所述的多孔支撑层是聚砜多孔支撑层、聚醚砜多孔支撑层、磺化聚醚砜多孔支撑层、聚丙烯多孔支撑层中的一种;

[0019] 所述水相溶液中的两个或两个以上反应性氨基化合物为芳香族、脂肪族、脂环族

的多官能胺、多元醇胺中的一种或几种；

[0020] 可优选：

[0021] 所述芳香族多官能胺为间苯二胺、邻苯二胺、对苯二胺、1,3,5-三氨基苯、1,2,4-三氨基苯、3,5-二氨基苯甲酸、2,4-二氨基甲苯、2,4-二氨基苯甲醚、阿米酚、苯二甲基二胺中的至少一种；所述脂肪族多官能胺为乙二胺、丙二胺、丁二胺、戊二胺、三(2-氨基乙基)胺、二乙烯三胺中的至少一种；所述脂环族多官能胺为1,2-二氨基环己烷、1,4-二氨基环己烷、哌嗪、1,3-双哌啶基丙烷、4-氨基甲基哌嗪中的至少一种；所述多元醇胺为乙醇胺、二乙醇胺、己二醇胺、二甘醇胺中的至少一种。

[0022] 所述有机相溶液中的两个或两个以上酰氯基的酰氯化合物为芳香族、脂肪族、脂环族的多官能酰氯化合物的一种或几种；

[0023] 可优选：

[0024] 所述芳香族多官能酰氯化合物为对苯二甲酰氯、间苯二甲酰氯、邻苯二甲酰氯、联苯二甲酰氯、苯二磺酰氯、均苯三甲酰氯中的至少一种；所述脂肪族多官能酰氯化合物为丁三酰氯、丁二酰氯、戊三酰氯、戊二酰氯、己三酰氯、己二酰氯、癸二酰氯、癸三酰氯中的至少一种；所述脂环族多官能酰氯化合物为环丙烷三酰氯、环丁烷二酰氯、环丁烷四酰氯、环戊烷二酰氯、环戊烷三酰氯、环戊烷四酰氯、环己烷二酰氯、环己烷三酰氯、环己烷四酰氯、四氢呋喃二酰氯、四氢呋喃四酰氯中的至少一种。

[0025] 所述有机相溶液的有机溶剂为正己烷、环己烷、三氟三氯乙烷、正庚烷、正辛烷、甲苯、乙苯、ISOPAR溶剂油中的一种或几种混合物；

[0026] 所述水相溶液中的两个或两个以上反应性氨基化合物的浓度为1~60g/L；

[0027] 所述的水相溶液中还可以含有0~5g/L的表面活性剂和0~10g/L的酸吸收剂；表面活性剂和酸吸收剂可采用本领域内通用的表明活性剂和酸吸收剂，本发明中，可优选：

[0028] 所述的表面活性剂为十二烷基硫酸钠、十二烷基苯磺酸钠、十二烷基三甲基溴化铵、月桂酸磺酸钠、曲拉通-100、N-甲基吡咯烷酮中的至少一种；酸吸收剂为三乙胺、碳酸钠、碳酸氢钠、磷酸氢钠、磷酸钠、氢氧化钠、氢氧化钾中的至少一种。

[0029] 所述有机相溶液中的两个或两个以上酰氯基的酰氯化合物的浓度为0.5~5g/L；

[0030] 所述有机相溶液中凹凸棒土的含量为0.01~0.4g/L。

[0031] 以上方法步骤中的接触时间可优选为5~300秒，热处理温度优选为30~120℃，热处理时间优选为1~10分钟。

[0032] 凹凸棒土经过有机改性可提高其在有机溶液中的分散性。其有机改性包括提纯和有机改性两个步骤。提纯和有机改性可采用现有技术中通用的提纯和有机改性方法。

[0033] 本发明中，凹凸棒土的提纯可优选按以下步骤：

[0034] (1) 将一定量的凹凸棒土放入马弗炉中，在400℃下焙烧30分钟；

[0035] (2) 将上述焙烧好的凹凸棒土放入球磨机中，在500rpm下球磨3h；

[0036] (3) 称取一定量凹凸棒土，加入蒸馏水后使凹凸棒土质量浓度为10%，然后加入一定量的分散剂六偏磷酸钠，机械搅拌30分钟；

[0037] (4) 超声波处理30分钟；

[0038] (5) 然后通过离心机12000r/min进行离心处理；

[0039] (6) 弃去上层液，在80℃烘箱中干燥；

[0040] (7) 将以上提纯好的凹凸棒土放在干燥器中储存以改性备。

[0041] 本发明中,凹凸棒土的有机改性可优选季铵盐改性,但不局限于此,也可以同其它无机填料一样采用塑料加工中常用的偶联剂改性方法进行有机改性处理。

[0042] 凹凸棒土的有机改性方法可优选按以下步骤进行:

[0043] (1) 称取一定量已经提纯的凹凸棒土,加入蒸馏水使其质量浓度达到10%,加入一定量(质量为凹凸棒土质量的20%)的十六烷基三甲基溴化铵;

[0044] (2) 在70℃下,磁力搅拌反应2小时;

[0045] (3) 上述反应液通过离心(12000r/min)处理一定时间后,弃去上层清液;

[0046] (4) 改性后的凹凸棒土放入80℃烘箱烘干,冷却后用研钵研磨备用。

[0047] 本发明可以采用聚砜支撑层通过下述技术方案实现:

[0048] (1) 首先,将多孔的聚砜支撑层与含有两个或两个以上反应性氨基化合物的水相溶液接触,接触时间为5~300秒;

[0049] (2) 用橡胶辊压经过水相浸润后的聚砜多孔支撑层,除去表面多余的水相溶液;

[0050] (3) 然后将经过水相溶液浸润后的聚砜多孔支撑层与含有两个或两个以上酰氯基的酰氯化合物和经过有机改性的凹凸棒土的有机相溶液接触5~300秒,通过界面聚合反应,在多孔支撑层表面生成一层含有凹凸棒土的功能层,制得复合膜;

[0051] (4) 最后将上述膜在空气中自然干燥后,放入30~120℃烘箱中热处理1~10分钟,经过水洗后即制得反渗透复合膜。反渗透复合膜的功能层中含有聚合物和经过有机改性的凹凸棒土。

[0052] 与现有技术相比,本发明采取将多孔支撑层与水相溶液接触,然后再与含有有机改性的凹凸棒土的有机相溶液接触,通过界面聚合将有机改性的凹凸棒土负载到反渗透复合膜功能层中。制备含有有机改性的凹凸棒土的反渗透复合膜的实验过程简单,反应条件温和,同时,凹凸棒土的纳米级多孔道的独特性质又可以提升复合膜的分离性能,使得反渗透复合膜截盐率保持相当,而通量却得到大幅度提升,大大的降低了反渗透复合膜的应用运行成本。

### 具体实施方式

[0053] 下面结合实施例,进一步说明本发明。

[0054] 反渗透膜分离性能评价:

[0055] 脱盐率R定义为:在一定的操作压力条件下,进料液盐浓度( $C_f$ )与渗透液中盐浓度( $C_p$ )之差,再除以进料液盐浓度。

$$[0056] \quad R = \frac{C_f - C_p}{C_f} \times 100\%$$

[0057] 水通量定义为:在一定的操作条件下,单位时间内透过单位膜面积的水的体积,其单位为L/( $m^2 \cdot h$ )。

[0058] 本发明中反渗透膜分离性能采用的操作条件为:进液为2000ppm的氯化钠水溶液,操作压力为224psi,操作温度为25℃,水溶液pH值为6.8。

[0059] 实施例中所用原料均为市售,实施例中所用凹凸棒土的长径比小于等于20、直径10~20nm之间。

[0060] 凹凸棒土的有机改性包括提纯和有机改性两个步骤:

[0061] (1) 凹凸棒土的提纯步骤: 将一定量的凹凸棒土放入马弗炉中, 在400℃下焙烧30分钟; 将上述焙烧好的凹凸棒土放入球磨机中, 在500rpm下球磨3h; 配成质量浓度为10%的凹凸棒土水溶液, 加入质量为凹凸棒土质量的10%的分散剂六偏磷酸钠后机械搅拌30分钟、超声波处理30分钟, 通过离心机12000r/min进行离心处理; 弃去上层液, 在80℃烘箱中干燥。

[0062] (2) 凹凸棒土有机改性的步骤: 配成质量浓度为10%的经过提纯的凹凸棒土水溶液, 加入质量为凹凸棒土质量的20%的十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB); 在70℃下, 磁力搅拌反应2小时; 上述反应液通过离心 (12000r/min) 处理一定时间后, 弃去上层清液; 改性后的凹凸棒土放入80℃烘箱烘干, 冷却后用研钵研磨备用。

[0063] 实施例1

[0064] 聚砜多孔支撑层与浓度为20g/L的间苯二胺水相溶液接触约60秒, 其中间苯二胺水相溶液还含有10g/L的三乙胺 (TEA)、2g/L的十二烷基磺酸钠 (SBS), 用橡胶辊除去经间苯二胺水相溶液浸润后的聚砜支撑膜表面多余溶液。然后将此支撑膜与浓度为1g/L的均苯三甲酰氯的ISOPAR E溶液接触60秒, 其中均苯三甲酰氯有机相溶液中还含有0.01g/L的有机改性的凹凸棒土; 然后将形成的聚酰胺层在空气中晾干, 放在70℃的烘箱中处理3min, 然后在25℃的去离子水中漂洗制得含凹凸棒土的聚酰胺反渗透复合膜, 制备好的反渗透复合膜保存在去离子水中。按前述反渗透复合膜的分离性能测试方法对复合膜的分离性能进行测试, 所得的测试结果列于表1。

[0065] 实施例2

[0066] 除将均苯三甲酰氯有机相溶液中有有机改性的凹凸棒土的含量调整为0.05g/L外, 其它工艺步骤与测试条件均与实施例1相同, 所制备的反渗透复合膜的分离性能测试结果列于表1。

[0067] 实施例3

[0068] 除将均苯三甲酰氯有机相溶液中有有机改性的凹凸棒土的含量调整为0.1g/L外, 其它工艺步骤与测试条件均与实施例1相同, 所制备的反渗透复合膜的分离性能测试结果列于表1。

[0069] 实施例4

[0070] 除将均苯三甲酰氯有机相溶液中有有机改性的凹凸棒土的含量调整为0.2g/L外, 其它工艺步骤与测试条件均与实施例1相同, 所制备的反渗透复合膜的分离性能测试结果列于表1。

[0071] 实施例5

[0072] 除将均苯三甲酰氯有机相溶液中有有机改性的凹凸棒土的含量调整为0.4g/L外, 其它工艺步骤与测试条件均与实施例1相同, 所制备的反渗透复合膜的分离性能测试结果列于表1。

[0073] 对比例1

[0074] 除将均苯三甲酰氯有机相溶液中有有机改性的凹凸棒土的含量调整为0.8g/L外, 其它工艺步骤与测试条件均与实施例1相同, 所制备的反渗透复合膜的分离性能测试结果列于表1。



[0075] 对比例2

[0076] 除将均苯三甲酰氯有机相溶液中的凹凸棒土调整为仅提纯而未经改性的凹凸棒土,且凹凸棒土浓度为0.1g/L外,其它工艺步骤与测试条件均与实施例1相同,所制备的反渗透复合膜的分离性能测试结果列于表1。

[0077] 对比例3

[0078] 除均苯三甲酰氯有机相溶液中不含有机改性的凹凸棒土外,其它工艺步骤与测试条件均与实施例1相同,所制备的反渗透复合膜的分离性能测试结果列于表1。

[0079] 实施例6

[0080] 聚醚砜多孔支撑层与浓度为60g/L的邻苯二胺水相溶液接触约5秒,其中邻苯二胺水相溶液还含有10g/L的碳酸钠、5g/L的十二烷基苯磺酸钠,用橡胶辊除去经邻苯二胺水相溶液浸润后的聚醚砜支撑膜表面多余溶液。然后将此支撑膜与浓度为5g/L的间苯二甲酰氯的ISOPAR G溶液接触300秒,其中间苯二甲酰氯有机相溶液中还含有0.05g/L的有机改性的凹凸棒土;然后将形成的聚酰胺层在空气中晾干,放在120℃的烘箱中处理1min,最后在25℃的去离子水中漂洗制得含凹凸棒土的聚酰胺反渗透复合膜,制备好的反渗透复合膜保存在去离子水中。按前述反渗透复合膜的分离性能的测试方法对复合膜的分离性能进行测试,所得的测试结果列于表1。

[0081] 对比例4

[0082] 除间苯二甲酰氯有机相溶液中不含有机改性的凹凸棒土外,其它工艺步骤与测试条件均与实施例6相同,所制备的反渗透复合膜的分离性能测试结果列于表1。

[0083] 实施例7

[0084] 聚砜多孔支撑层与浓度为1g/L的间苯二胺水相溶液接触约300秒,用橡胶辊除去经间苯二胺水相溶液浸润后的聚砜支撑膜表面多余溶液。然后将此支撑膜与浓度为0.5g/L的均苯三甲酰氯的正己烷溶液接触5秒,其中均苯三甲酰氯有机相溶液中还含有0.2g/L的有机改性的凹凸棒土;然后将形成的聚酰胺层在空气中晾干,放在30℃的烘箱中处理10min,然后在25℃的去离子水中漂洗制得含凹凸棒土的聚酰胺反渗透复合膜,制备好的反渗透复合膜保存在去离子水中。按前述反渗透复合膜的分离性能的测试方法对复合膜的性能进行测试,所得的测试结果列于表1。

[0085] 对比例5

[0086] 除均苯三甲酰氯有机相溶液中不含有机改性的凹凸棒土外,其它工艺步骤与测试条件均与实施例7相同,所制备的反渗透复合膜的测试结果列于表1。

[0087] 表1

编号	经提纯未经有机改性的凹凸棒土浓度 (g/L)	有机相中有机改性的凹凸棒土浓度 (g/L)	水通量 (L/m <sup>2</sup> ·h)	截盐率 (%)
实施例 1	-	0.01	38.7	99.15
实施例 2	-	0.05	40.1	99.21
实施例 3	-	0.1	45.8	99.16
[0088] 实施例 4	-	0.2	48.2	99.23
实施例 5	-	0.4	50.1	99.19
对比例 1	-	0.8	52.2	98.68
对比例 2	0.1	-	40.1	98.56
对比例 3	-	-	33.9	99.28
实施例 6	-	0.05	39.8	99.09
对比例 4	-	-	32.6	99.16
[0089] 实施例 7	-	0.2	46.3	99.17
对比例 5	-	-	33.3	99.15

[0090] 从表1的测试结果可以看出,界面聚合制备反渗透复合膜时,向有机相溶液中添加经有机改性的凹凸棒土,反渗透复合膜的截盐率相当,而通量大幅度提高。这是因为经过有机改性的凹凸棒土可在有机相溶液中均匀分散,从而在反渗透复合膜的分离功能层中分散也均匀,制备的复合膜不会产生缺陷,另外,凹凸棒土具有独特的孔道结构。但凹凸棒土的浓度过高(对比例1),虽然水通量有所提高,但截盐率却下降了,所以,经有机改性的凹凸棒土的浓度需控制在0.01-0.4g/L范围内。