



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103906561 A

(43) 申请公布日 2014. 07. 02

(21) 申请号 201380002483. 2

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2013. 06. 07

B01D 69/12 (2006. 01)

(30) 优先权数据

B01D 61/02 (2006. 01)

10-2012-0061812 2012. 06. 08 KR

B01D 71/56 (2006. 01)

10-2013-0065379 2013. 06. 07 KR

B01D 71/82 (2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2014. 01. 28

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/KR2013/005052 2013. 06. 07

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/183969 KO 2013. 12. 12

(71) 申请人 LG 化学株式会社

地址 韩国首尔

申请人 高丽大学校产学协力团

(72) 发明人 李暎周 俞宗成 金宰弘 申程圭

金润景

(74) 专利代理机构 北京鸿元知识产权代理有限公司

11327

代理人 李静 黄丽娟

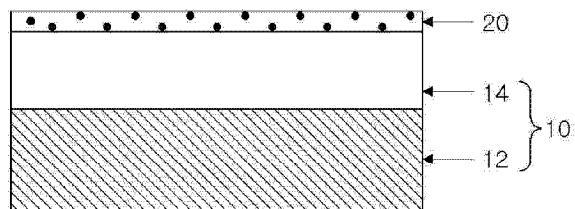
权利要求书1页 说明书9页 附图1页

(54) 发明名称

包含经表面处理过的沸石的高渗透通量反渗透膜及其制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种反渗透膜以及制备该反渗透膜的方法,所述反渗透膜包括:多孔支撑体;和聚酰胺活性层,该聚酰胺活性层在所述多孔支撑体上形成,并包含用含有选自氨基和缩水甘油基中的至少一种官能团的化合物表面处理过的沸石。



1. 一种反渗透膜,包括:

多孔支撑体;和

聚酰胺活性层,该聚酰胺活性层在所述多孔支撑体上形成,并包含用含有选自氨基和缩水甘油基中的至少一种官能团的化合物表面处理过的沸石。

2. 如权利要求1所述的反渗透膜,其中,所述化合物是含有选自氨基和缩水甘油基中的至少一种官能团的硅烷化合物。

3. 如权利要求1所述的反渗透膜,其中,所述经表面处理过的沸石是用含有氨基的化合物表面处理过的沸石,并且该氨基与所述聚酰胺活性层化学键合。

4. 如权利要求1所述的反渗透膜,其中,所述沸石具有 MFI(Zeolite Socony Mobil-five) 型结构、LTA(Zeolite A) 型结构或 FAU(Faujasite) 型结构。

5. 如权利要求1所述的反渗透膜,其中,所述经表面处理过的沸石的最大粒径与最小粒径之间的差值为 10 至 200nm。

6. 如权利要求1所述的反渗透膜,其中,所述经表面处理过的沸石的平均粒径为 50 至 200nm。

7. 一种制备反渗透膜的方法,该方法包括:

形成多孔支撑体;和

通过使多官能胺溶液与多官能酰基卤化合物溶液进行界面聚合而在所述多孔支撑体上形成聚酰胺活性层,所述多官能胺溶液包含用含有选自氨基和缩水甘油基中的至少一种官能团的化合物表面处理过的沸石。

8. 如权利要求7所述的方法,其中,相对于 100wt%的所述多官能胺溶液,所述经表面处理过的沸石的含量为 0.001wt% 至 1wt%。

包含经表面处理过的沸石的高渗透通量反渗透膜及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种包含经表面处理过的沸石的高渗透通量反渗透膜及其制备方法。

背景技术

[0002] 分离膜根据其孔径而分为微滤 (MF) 膜、超滤 (UF) 膜、纳滤 (NF) 膜、反渗透 (RO) 膜等。其中, 反渗透膜 (一种半透膜) 利用对溶解有盐的水溶液从一个方向上施压时会造成溶液与溶质在预定方向上分离的原理, 可以去除微咸水、海水等中的盐, 从而能够用于将大量用于工业、农业、家庭和其它用途的水淡化成盐度相对更低的水。

[0003] 更具体而言, 使用反渗透膜淡化微咸水和海水的方法是指, 当反渗透膜经过溶解有盐或离子等的水溶液时, 在对水溶液施加压力的同时, 通过所述反渗透膜对溶解在该水溶液中的盐或离子等进行过滤, 并使提纯后的水通过该膜的过程。此时, 所施加压力的水平需要大于渗透压的水平。因此, 渗透压随水溶液盐度的增加而变得更高, 结果是, 供水所需施加的压力可能提高, 造成更多的能量消耗。

[0004] 因此, 为了使含有大量盐的微咸水、海水等脱盐, 反渗透膜需要具有即使在相对较低压力下也能使大量的水通过的性能, 即高渗透通量性能, 以及具有除盐能力。

[0005] 韩国专利登记号 0477590 (2000 年 10 月 5 日) 涉及“一种制备高通量反渗透膜的方法”, 公开了一种制备高通量反渗透膜的方法, 该方法的特征在于: 在支撑层上涂布至少一层多官能胺的水溶液并去除过量的溶液后, 使其中溶解有例如多官能酰卤等胺反应性化合物以及氧膦基烷基氯 (phosphinyl alkyl chloride) 的有机溶剂与所述支撑层接触, 通过在该支撑层表面上发生的界面聚合而形成膜, 将所述膜用碱性水溶液洗涤, 从而制得反渗透膜。在上述现有技术中, 将氧膦基烷基氯在进行形成聚酰胺活性层的界面聚合时加入, 并可以使氧膦基烷基氯参与界面聚合并用于密集地形成精细且具有高度流动性和完整性的表面结构。然而, 尽管该现有技术具有提高渗透通量的优点, 但存在着可能无法使脱盐率保持在预定水平且其偏差可能较为明显的不足。

[0006] 同时, 韩国专利公开公布号 1996-0013437 (1996 年 5 月 22 日) 涉及“一种制备具有抗菌性的反渗透组件外壳的方法”, 公开了一种具有改善的除菌能力和优异的抗菌性的反渗透组件外壳, 该反渗透组件外壳通过将组件部件与组件外壳进行结合而制得, 所述组件部件通过以螺旋缠绕的方式缠绕复合半透膜而形成, 该复合半透膜包括堆叠在非织造聚酯织物上的多孔支撑体, 以及通过使多官能胺溶液与多官能卤化物溶液在所述多孔支撑体的表面上进行界面聚合而制得的活性层 (交联聚酰胺超薄膜); 所述组件外壳通过将聚丙烯树脂和沸石与其中吸收有银和铜的化合物进行混合而制得。然而, 上述反渗透组件外壳是通过将以螺旋缠绕方式缠绕复合半透膜所制得的组件部件与包含沸石的组件外壳进行结合而形成的, 提供该反渗透组件外壳仅用于改善抗菌性。因此, 该反渗透组件外壳与聚酰胺活性层的渗透通量和脱盐率无关。此外, 上述反渗透组件外壳的结构较为复杂, 从而使其在多种领域中的应用受到了限制。

[0007] 因此,本发明的申请人经过反复研究而提供了本发明,以改善反渗透膜的渗透通量和脱盐率。

发明内容

[0008] 技术问题

[0009] 本发明的一方面提供一种制备具有改善的渗透通量和脱盐率的反渗透膜的方法,以及采用该方法形成的反渗透膜。

[0010] 技术方案

[0011] 根据本发明的一方面,提供一种反渗透膜,包括:多孔支撑体;和聚酰胺活性层,该聚酰胺活性层在所述多孔支撑体上形成,并包含用含有选自氨基和缩水甘油基中的至少一种官能团的化合物表面处理过的沸石。

[0012] 所述化合物可以是含有选自氨基和缩水甘油基中的至少一种官能团的硅烷化合物。

[0013] 所述经表面处理过的沸石可以用含有氨基的化合物表面处理过的沸石,并且该氨基与所述聚酰胺活性层可以化学键合。

[0014] 所述沸石可以具有MFI(Zeolite Socony Mobil-five)型结构、LTA(Zeolite A)型结构或FAU(Faujasite)型结构。

[0015] 所述经表面处理过的沸石的最大粒径与最小粒径之间的差值可以为10至200nm。

[0016] 所述经表面处理过的沸石的平均粒径可以为50至200nm。

[0017] 根据本发明的另一方面,提供一种制备反渗透膜的方法,该方法包括:形成多孔支撑体;和通过使包含经表面处理过的沸石的多官能胺溶液与多官能酰基卤化合物溶液进行界面聚合,在所述多孔支撑体上形成聚酰胺活性层。

[0018] 相对于100wt%的所述多官能胺溶液,所述经表面处理过的沸石的含量为0.001wt%至1wt%。

[0019] 有益效果

[0020] 根据本发明,由于聚酰胺活性层包含用含有选自氨基和缩水甘油基中至少一种官能团的化合物表面处理过的沸石,因此可以制备出渗透通量得到改善,同时脱盐率保持在预定水平或高于预定水平的反渗透膜。

附图说明

[0021] 图1为示出了根据本发明的实施方案的包括聚酰胺活性层的反渗透膜的视图,所述聚酰胺活性层包含经表面处理过的沸石;

[0022] 图2显示了使用扫描电子显微镜(SEM)观察按照本发明的制备例5制备的经表面处理过的沸石(IV)而获得的图像。

[0023] [参考数字的说明]

[0024] 10:多孔支撑体

[0025] 12:非织造织物

[0026] 14:聚合物材料层

[0027] 20:聚酰胺活性层

具体实施方式

[0028] 下文中,将参照附图详细地描述本发明的实施方案。然而,本发明可以以许多不同的形式来实施,而不应解释为局限于本文中所阐述的实施方案。更确切地说,提供这些实施方案将使得本公开内容全面和完整,并将本发明的范围充分地传达给本领域的技术人员。在附图中,可能为清楚起见而对元件的形状和尺寸进行放大,并且在整个说明书中,将用相同的编号来表示相同或相似的元件。

[0029] 图 1 示出了根据本发明的实施方案的反渗透膜。如图 1 中所示,根据本发明的实施方案的反渗透膜可以包括多孔支撑体 10 和聚酰胺活性层 20,所述聚酰胺活性层 20 在所述多孔支撑体 10 上形成,并包含用含有选自氨基和缩水甘油基中的至少一种官能团的化合物表面处理过的沸石。

[0030] 所述多孔支撑体 10 可以是在非织造织物 12 上形成聚合物材料层 14,用于所述非织造织物的材料可以是,例如聚酯、聚碳酸酯、微小多孔聚丙烯、聚苯醚、聚偏二氟乙烯等,但并不局限于此。

[0031] 用于所述聚合物材料层的聚合物材料可以是选自例如聚砜、聚醚砜、聚环氧乙烷、聚酰亚胺、聚酰胺、聚醚酰亚胺、聚醚醚酮、聚丙烯腈、聚甲基丙烯酸甲酯、聚乙烯、聚丙烯、聚甲基戊烯、聚甲基氯化物 (poly methyl chloride) 和聚偏二氟乙烯中的一种。

[0032] 所述多孔支撑体 10 的厚度可以为 100 至 200 μm 、120 至 170 μm 或 140 至 150 μm 。选择上述厚度的原因在于,当多孔支撑体 10 的厚度低于 100 μm 时,该多孔支撑体 10 可能无法承受在运作水处理反渗透膜时所施加的压力而造成反渗透膜损坏;而当多孔支撑体 10 的厚度大于 200 μm 时,可能使表面粗糙度增加,并可能扩充排水过程中排放水的通路,从而导致膜性能的下降。

[0033] 另外,所述多孔支撑体 10 具有微小多孔结构。可以将任何材料用作多孔支撑体 10 而没有特别限制,只要该材料具有足以使水透过的孔径并可以用作形成聚酰胺活性层的支撑体即可。所述多孔支撑体 10 的孔径可以为 1 至 500nm, 或者优选为 10 至 70nm。当多孔支撑体 10 的孔径在上述数值范围之外时,聚酰胺活性层 20 会渗入多孔支撑体 10 的孔中,导致难以形成平滑的层或造成渗透通量的下降。此时,所述孔径是指开口的尺寸。

[0034] 同时,所述聚酰胺活性层 20 在所述多孔支撑体 10 上形成,并用于去除盐。在本发明中,聚酰胺活性层 20 包含经表面处理过的沸石。

[0035] 在这种情况下,所述沸石可以是天然沸石或合成沸石。然而,考虑到沸石的粒径及其粒子形状的均一性,所用沸石优选为合成沸石。另外,可以采用本领域中普遍已知的方法作为合成沸石的方法而没有特别限制。所述沸石可以采用热液合成法来合成。

[0036] 同时,所述沸石的基本单元为 TO_4 ,在这种情况下,对于“T”没有限制,但可以为选自硅 (Si)、铝和钛中的至少一种。

[0037] 同时,在本发明中,用含有选自氨基和缩水甘油基中至少一种官能团的化合物对所述沸石进行表面处理,从而进行使用。

[0038] 由于用含有选自氨基和缩水甘油基中至少一种官能团的化合物表面处理过的沸石在水溶液中具有较高的分散性,因此在使用以上述官能团表面处理过的沸石时,沸石粒子可以均匀地包含在聚酰胺活性层 20 中。

[0039] 同时,所述氨基可以是取代或未取代的氨基,例如可以是未取代的氨基、氨基烷基、烷基氨基,氨基亚烷基或亚烷基氨基。另外,所述缩水甘油基可以是取代或未取代的缩水甘油基。

[0040] 特别是,在使用以氨基表面处理过的沸石的情况下,可以使沸石表面中的氨基参与形成聚酰胺活性层 20 的界面聚合。也就是说,沸石表面中的这些氨基可以与多官能酰基卤化合物反应而与聚酰胺活性层 20 形成化学键合。结果是,可以使聚酰胺活性层 20 与沸石之间的粘合获得进一步增强,沸石不会在聚酰胺活性层 20 中产生缺陷,并且沸石可以均匀地包含在聚酰胺活性层 20 中。

[0041] 同时,在本发明中,所述沸石的表面处理是指在选自氨基和缩水甘油基中的至少一种官能团与沸石表面中的官能团之间形成键合,例如氢键、离子键或共价键。

[0042] 并且,经表面处理过的沸石可以用含有选自氨基和缩水甘油基中至少一种官能团的硅烷化合物进行过表面处理的材料。硅烷化合物的优点在于其对人体无害。另外,在用硅烷化合物对沸石进行表面处理的情况下,在硅烷化合物与沸石表面中的官能团之间可以形成稳定的键合。

[0043] 所述含有选自氨基和缩水甘油基中至少一种官能团的硅烷化合物可以是伯胺硅烷化合物、仲胺硅烷化合物和 / 或叔胺硅烷化合物。对于所述硅烷化合物没有限制,但可以为选自例如 3-氨基丙基三乙氧基硅烷、3-氨基丙基三甲氧基硅烷、4-氨基丁基三乙氧基硅烷和环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷中的至少一种。

[0044] 同时,根据连接构成沸石的单元的方法,可以将沸石的结构分为 MFI (Zeolite Socony Mobil-five) 型结构、LTA (Zeolite A) 型结构或 FAU (Faujasite) 型结构。在使用 MFI 型结构的沸石作为所述沸石的情况下,可以容易地制得具有均一尺寸的精细沸石粒子。

[0045] 同时,所述经表面处理过的沸石可以具有微孔,其半径在约 $1.5 \text{ \AA}$ 至 $3.5 \text{ \AA}$ 的范围内。当经表面处理过的沸石具有满足该数值范围的微孔时,这些微孔的尺寸小于 Na^+ (水合离子的半径为 $4.2 \text{ \AA}$) 和 Cl^- (水合离子的半径为 $3.9 \text{ \AA}$) 离子的尺寸,使得 Na^+ 和 Cl^- 的去除效率可以获得提高。另外,所述沸石可以具有规整的微孔。

[0046] 同时,所述经表面处理过的沸石的平均粒径可以为 50 到 200nm。或者,经表面处理过的沸石的平均粒径可以为 70 到 160nm。当沸石的平均粒径小于 50nm 时,可能难以均匀地合成该沸石。另外,当沸石的平均粒径大于 200nm 时,沸石中可能产生表面缺陷。

[0047] 所述经表面处理过的沸石的最大粒径与最小粒径之间的差值可以为 10 至 200nm。另外,经表面处理过的沸石的最大粒径与最小粒径之间的差值可以为 20 至 120nm 或 100 至 150nm。即使在所述差值满足上述数值范围的情况下,仍可以使脱盐率保持等于或在误差范围内大于预定值,同时可以使渗透通量性能得到改善。

[0048] 同时,根据本发明的实施方案的聚酰胺活性层 20 可以通过使包含上述经表面处理过的沸石的多官能胺溶液与多官能酰基卤化合物溶液进行界面聚合来形成。在本发明中,由于沸石表面中存在亲水性官能团如氨基和 / 或缩水甘油基,因此可以使沸石在多官能胺溶液中顺利地分散,并且这些亲水性官能团与多官能酰基卤化合物发生反应,从而使得沸石粒子均匀地分布在聚酰胺活性层 20 中。

[0049] 同时,在本发明中,所述聚酰胺活性层 20 的厚度可以为约几百纳米,例如可以为

150 至 200nm。并且,聚酰胺活性层 20 的虚拟孔 (virtual pore) 的直径可以为 1 至 10 Å、2 至 5 Å 或 2 至 3 Å。

[0050] 接下来,将描述制备根据本发明的实施方案的反渗透膜的方法。所述制备根据本发明的实施方案的反渗透膜的方法可以包括:形成多孔支撑体;和通过使包含沸石的多官能胺溶液与多官能酰基卤化合物溶液进行界面聚合,在所述多孔支撑体上形成聚酰胺活性层,所述沸石用含有选自氨基和缩水甘油基中至少一种官能团的化合物进行过表面处理。

[0051] 所述多孔支撑体的形成可以采用例如在非织造织物上形成聚合物材料层的方法来进行。在这种情况下,所述聚合物材料层的形成可以采用本领域中普遍已知的方法来进行,例如浇铸法、涂布法、浸渍法等。所述非织造织物的材料、聚合物材料层的聚合物材料、多孔支撑体的厚度以及多孔支撑体的孔径与上述记载相同,因此,将省略对于它们的说明。

[0052] 同时,所述聚酰胺活性层的形成可以包括,例如:将包含经表面处理过的沸石的多官能胺溶液与多孔支撑体接触;以及将多官能酰基卤化合物溶液与所述多官能胺溶液接触。此时,可以使多官能胺化合物和多官能酰基卤化合物进行界面聚合而形成聚酰胺活性层。

[0053] 在这种情况下,对于所述多官能胺溶液没有限制,但可以为包含例如间苯二胺、对苯二胺、1,3,6-苯三胺、4-氯-1,3-苯二胺、6-氯-1,3-苯二胺或 3-氯-1,4-苯二胺或者其混合物的溶液。在上述多官能胺溶液中,其溶剂可以是水。

[0054] 同时,相对于所述多官能胺溶液的总重量,所述经表面处理过的沸石的含量可以为 0.001wt% 至 1wt%。另外,相对于多官能胺溶液的总重量,经表面处理过的沸石的含量可以为 0.01wt% 至 0.1wt%。当经表面处理过的沸石相对于 100wt% 多官能胺溶液的含量大于 1wt% 时,可能无法有效进行沸石的分散而在反渗透膜的活性层中产生缺陷,从而使脱盐率降低。另一方面,当经表面处理过的沸石相对于 100wt% 多官能胺溶液的含量小于 0.001wt% 时,沸石的含量不足以有效起到改善性能的作用,结果是,沸石含量低于 0.001wt% 的反渗透膜与不包含沸石的反渗透膜可能没有差别。

[0055] 可以通过将选自多官能酰基卤、多官能磺酰基卤和多官能异氰酸酯中的至少一种反应试剂溶解在有机溶剂中来制备所述多官能酰基卤化合物溶液。在本发明中可用的多官能酰基卤可以是选自均苯三甲酰氯 (TMC)、间苯二甲酰氯 (IPC) 和对苯二甲酰氯 (TPC) 中的至少一种。

[0056] 对于所述有机溶剂没有限制,但可以是卤代烃如氟利昂,或脂族烃溶剂如含有 8 至 12 个碳原子的正烷烃等。可以使用不与水混合的疏水性液体作为所述有机溶剂。作为具体实例,可以使用例如己烷、环己烷或庚烷的有机溶剂,还可以使用含有 8 至 12 个碳原子的烷烃、Isol-C (Exxon. 生产)、Isol-G (Exxon. 生产) 产品等的混合物。

[0057] 同时,对于接触的方法没有特别限制,但可以采用本领域中普遍已知的溶液接触方法来进行,例如浸渍法、涂布法、喷雾法等。

[0058] 另外,必要时,本发明的制备方法在所述多官能胺溶液的接触和/或多官能酰基卤溶液的接触之后,还可以包括去除过量的溶液。进一步地,必要时,在所述去除过量的溶液之后还可以包括干燥步骤。

[0059] 另外,本发明的制备方法在形成聚酰胺活性层之后还可以包括清洗步骤和/或干燥步骤,在这种情况下,在所述清洗步骤中使用的洗液可以是水。对于进行清洗步骤所需

的时间没有特别限制,但进行该步骤所需的时间可以为等于或多于 12 小时且等于或少于 1 天。另外,对于所述干燥步骤没有特别限制,但可以进行 1 小时或少于 1 小时。

[0060] 下文中,将通过实施例对本发明进行详细的描述。

[0061] 制备例 1- 多孔支撑体的制备

[0062] 将 18wt% 的聚砜固体加入 N, N- 二甲基甲酰胺 (下文称作“DMF”) 溶液中,并在 80 至 85℃ 的温度下溶解 12 小时以上,制得均匀的聚砜液相。将如上所制的聚砜以 45 至 50 μm 的厚度浇铸在由聚酯材料形成且厚度为 95 至 100 μm 的非织造织物上,然后在水中浸渍。由此制得包含聚砜层的多孔支撑体。

[0063] 制备例 2- 沸石 (I) 的合成

[0064] 将 0.34g 异丙醇铝加入包含 30.6g 氢氧化四丙基铵 (下文称作“TPAOH”) 和 11.7g 去离子水 (下文称作“DIW”) 的混合溶液中并搅拌 1 小时。然后,在向该溶液中加入 17g 原硅酸四乙酯 (下文称作“TEOS”) 并搅拌 3 天后,将搅拌后的混合溶液置于高压釜中,并在 90℃ 下进行水热反应 24 小时。将在室温下冷却高压釜而生成的 MFI 型沸石用离心分离机以 DIW 清洗数遍,然后在 70℃ 下干燥。在 550℃ 下烧制经干燥的沸石 5 小时,制得沸石 (I)。

[0065] 由上述方法制得的沸石 (I) 的平均粒径为 90nm,最小粒径为 80nm,最大粒径为 100nm。这里,为了测量粒径,使用了扫描电子显微镜 (SEM)。

[0066] 制备例 3- 沸石 (II) 的合成

[0067] 将 0.34g 异丙醇铝加入包含 30.6g TPAOH 和 11.7g DIW 的混合溶液中并搅拌 1 小时。然后,在向该溶液中加入 17g TEOS 并搅拌 3 天后,将搅拌后的混合溶液置于高压釜中,并在 90℃ 下进行水热反应 24 小时。将在室温下冷却高压釜而生成的 MFI 型沸石用离心分离机以 DIW 清洗数遍,然后将剩余的无沉淀溶液重新加入高压釜中并在 180℃ 下再次进行水热反应 7 小时。将在室温下冷却高压釜而生成的 MFI 型沸石用离心分离机以 DIW 清洗数遍,然后在 70℃ 下干燥。在 550℃ 下烧制经干燥的沸石 5 小时,制得沸石 (II)。

[0068] 由上述方法制得的沸石 (II) 的平均粒径为 150nm,最小粒径为 80nm,最大粒径为 200nm。这里,为了测量粒径,使用了扫描电子显微镜 (SEM)。

[0069] 制备例 4- 沸石 (III) 的合成

[0070] 将 0.34g 异丙醇铝加入包含 30.6g TPAOH 和 11.7g DIW 的混合溶液中并搅拌 1 小时。然后,在向该溶液中加入 17g TEOS 并搅拌 3 天后,将搅拌后的混合溶液置于高压釜中,并在 90℃ 下进行水热反应 24 小时。将在室温下冷却高压釜而生成的 MFI 型沸石用离心分离机以 DIW 清洗数遍,然后将剩余的无沉淀溶液重新加入高压釜中并在 120℃ 下再次进行水热反应 24 小时。将在室温下冷却高压釜而生成的 MFI 型沸石用离心分离机以 DIW 清洗数遍,然后在 70℃ 下干燥。在 550℃ 下烧制经干燥的沸石 5 小时,制得沸石 (III)。

[0071] 由上述方法制得的沸石 (III) 的平均粒径为 80nm,最小粒径为 50nm,最大粒径为 100nm。这里,为了测量粒径,使用了扫描电子显微镜 (SEM)。

[0072] 制备例 5- 沸石 (IV)

[0073] 将 500ml 的乙醇 (EtOH)、40ml 的 DIW、20ml 的氢氧化铵 (NH₄OH) 混合并搅拌,然后向其中加入 0.5g 按照制备例 2 制备的沸石 (I) 并进行搅拌。在将 5ml 的 3- 氨丙基三乙氧基硅烷加入上述搅拌的混合溶液中并搅拌 30 分钟后,将该搅拌后的溶液密封并放置在 80℃ 的烘箱中 4 小时,然后使用离心分离机从中分离出沸石,由此制得经表面处理过的沸

石 (IV)。

[0074] 使用扫描电子显微镜 (SEM) 观察上述经表面处理过的沸石 (IV) 的结果是,可以证实合成出了如图 2 中所示的具有均一粒径的 MFI 型结构的沸石。

[0075] 制备例 6- 沸石 (V)

[0076] 采用与制备例 5 中所述的相同方法进行表面处理而制得沸石 (V),不同之处在于使用按照制备例 3 制备的沸石 (II) 替代按照制备例 2 制备的沸石 (I)。

[0077] 制备例 7- 沸石 (VI)

[0078] 采用与制备例 5 中所述的相同方法进行表面处理而制得沸石 (VI),不同之处在于使用按照制备例 4 制备的沸石 (III) 替代按照制备例 2 制备的沸石 (I)。

[0079] 制备例 8- 沸石 (VII)

[0080] 将 500ml 的乙醇 (EtOH)、40ml 的 DIW、20ml 的氢氧化铵 (NH_4OH) 混合并搅拌,然后向其中加入 0.5g 按照制备例 3 制备的沸石 (II) 并进行搅拌。在将 5ml 的氯二甲基十八烷基硅烷加入上述搅拌的混合溶液中并搅拌 30 分钟后,将该搅拌后的溶液密封并放置在 80℃ 的烘箱中 4 小时,然后使用离心分离机从中分离出沸石,由此制得经表面处理过的沸石 (VII)。

[0081] 实施例 1

[0082] 将按照制备例 1 制备的多孔支撑体在包含 2wt% 的间苯二胺 (下文称作 ‘MPD’) 和 0.01wt% 的按照制备例 5 制得的经表面处理过的沸石 (IV) 的水溶液中浸渍 2 分钟。在这种情况下,为了分散沸石 (IV) 的粒子,对其进行 1 小时的超声处理。接下来,使用辊在 25psi 压力下去除多孔支撑体上过量的水溶液,然后将该多孔支撑体在室温下干燥 1 分钟。其后,在将此涂布过的多孔支撑体在包含 0.1wt%/v 的均苯三甲酰氯 (下文称作 “TMC”) 和 ISOL-C 溶剂 (SKC Corp.) 的多官能酰基卤化合物溶液中浸渍 1 分钟后,终止界面聚合并将该支撑体在 60℃ 烘箱中干燥 10 分钟以去除过量的有机溶液。其后,将通过本方法制备的反渗透膜在室温下于 0.2wt% 的碳酸钠水溶液中洗涤 2 小时以上,然后用蒸馏水洗涤。通过上述方法,制得厚度为 180 μm 的反渗透膜。

[0083] 实施例 2

[0084] 除了使用 1wt% 的按照制备例 5 制得的经表面处理过的沸石 (IV) 替代 0.01wt% 的按照制备例 5 制得的经表面处理过的沸石 (IV) 以外,采用与实施例 1 所述的相同方法制备反渗透膜。

[0085] 实施例 3

[0086] 除了使用 0.01wt% 的按照制备例 6 制得的经表面处理过的沸石 (V) 替代 0.01wt% 的按照制备例 5 制得的经表面处理过的沸石 (IV) 以外,采用与实施例 1 所述的相同方法制备反渗透膜。

[0087] 实施例 4

[0088] 除了使用 0.1wt% 的按照制备例 6 制得的经表面处理过的沸石 (V) 替代 0.01wt% 的按照制备例 5 制得的经表面处理过的沸石 (IV) 以外,采用与实施例 1 所述的相同方法制备反渗透膜。

[0089] 实施例 5

[0090] 除了使用 1wt% 的按照制备例 6 制得的经表面处理过的沸石 (V) 替代 0.01wt% 的

按照制备例 5 制得的经表面处理过的沸石 (IV) 以外,采用与实施例 1 所述的相同方法制备反渗透膜。

[0091] 实施例 6

[0092] 除了使用 0.01wt% 的按照制备例 7 制得的经表面处理过的沸石 (VI) 替代 0.01wt% 的按照制备例 5 制得的经表面处理过的沸石 (IV) 以外,采用与实施例 1 所述的相同方法制备反渗透膜。

[0093] 实施例 7

[0094] 除了使用 0.1wt% 的按照制备例 7 制得的经表面处理过的沸石 (VI) 替代 0.01wt% 的按照制备例 5 制得的经表面处理过的沸石 (IV) 以外,采用与实施例 1 所述的相同方法制备反渗透膜。

[0095] 实施例 8

[0096] 除了使用 1wt% 的按照制备例 7 制得的经表面处理过的沸石 (VI) 替代 0.01wt% 的按照制备例 5 制得的经表面处理过的沸石 (IV) 以外,采用与实施例 1 所述的相同方法制备反渗透膜。

[0097] 比较例 1

[0098] 除了不加入沸石以外,采用与实施例 1 所述的相同方法制备反渗透膜。

[0099] 比较例 2

[0100] 除了使用 0.1wt% 的按照制备例 2 制得的经表面处理过的沸石 (I) 替代 0.01wt% 的按照制备例 5 制得的经表面处理过的沸石 (IV) 以外,采用与实施例 1 所述的相同方法制备反渗透膜。

[0101] 比较例 3

[0102] 除了使用 0.1wt% 的按照制备例 4 制得的经表面处理过的沸石 (III) 替代 0.01wt% 的按照制备例 5 制得的经表面处理过的沸石 (IV) 以外,采用与实施例 1 所述的相同方法制备反渗透膜。

[0103] 比较例 4

[0104] 除了使用 0.01wt% 的按照制备例 8 制得的经表面处理过的沸石 (VII) 替代 0.01wt% 的按照制备例 5 制得的经表面处理过的沸石 (IV) 以外,采用与实施例 1 所述的相同方法制备反渗透膜。

[0105] 实验例 1

[0106] 在膜的评估中使用的反渗透膜池装置 (reverse osmosis membrane cell apparatus) 包括平板型渗透池 (flat panel type permeation cell)、高压泵、蓄水器 and 冷却装置。所述平板型渗透池具有交叉流动结构,其有效渗透面积为 140cm²。

[0107] 将已洗涤过的各反渗透膜安放在渗透池上后,使用三次蒸馏水充分进行试运行约 1 小时以稳定评估设备。接着,在用 32,000ppm 的氯化钠 (NaCl) 水溶液替换三次蒸馏水,并进行设备运行约 1 小时直至压力和水透过率达到正常状态之后,测量在 32,000ppm 的氯化钠 (NaCl) 水溶液、4,500ml/min 的流速、800psi 的压力以及 25℃ 温度的条件下经 10 分钟所渗透的水量以计算通量。另外,在上述相同条件下,使用电导计分析渗透前、后的盐浓度以计算脱盐率。

[0108] 对于按照实施例 1 至 8 以及比较例 1 至 4 制得的反渗透膜进行初始脱盐率和初始

渗透通量的测量,其结果示于下表 1 中。

[0109] [表 1]

[0110]

类别	初始脱盐率 (%)	初始渗透通量 (GFD)
实施例 1	98.34	36.61
实施例 2	98.99	42.03
实施例 3	97.83	51.75
实施例 4	97.46	48.81
实施例 5	97.59	42.91
实施例 6	99.70	39.97
实施例 7	98.06	39.13
实施例 8	98.01	40.59
比较例 1	98.14	34.50
比较例 2	97.80	35.77
比较例 3	97.52	36.16
比较例 4	93.97	49.84

[0111] 与比较例相比,在实施例 1、2、6、7 和 8 的情况下,初始脱盐率和初始渗透通量都得到了提高。另外,在使用粒径为 80 至 200nm 的 MFI 型沸石的实施例 3 至 5 的情况下,其脱盐率在约 97.5 至 97.8 的范围内,并保持等于或大于其它实施例的脱盐率,同时渗透通量获得了显著改善。因此,即使在经表面处理过的沸石的最大粒径与最小粒径之间的差值为约 120nm 的情况下,仍可被证实获得了根据本发明的效果。

[0112] 同时,在用氯二甲基十八烷基硅烷对沸石进行表面处理的比较例 4 的情况下,初始脱盐率明显较低,其值在约 93.97% 的范围内,与实施例 1 相比下降约 5%。这是因为在通过界面聚合形成聚酰胺活性层的过程中加入用氯二甲基十八烷基硅烷表面处理过的沸石时,氯二甲基十八烷基硅烷的线性结构可能导致界面中产生缺陷,从而使沸石不能与聚酰胺活性层顺利地进行粘合。

[0113] 尽管已经结合实施方案说明和描述了本发明,但对于本领域的技术人员将显而易见的是,在不背离如所附权利要求限定的本发明的精神和范围的情况下,可以进行各种修改和变化。

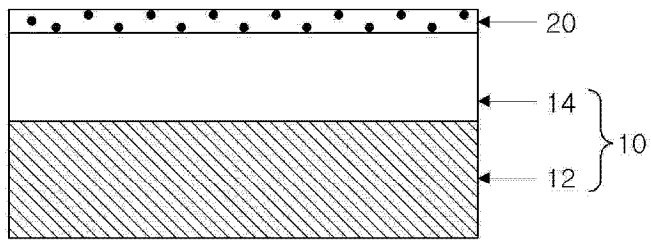


图 1

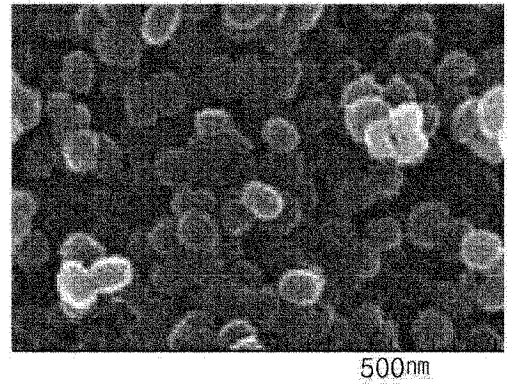


图 2