



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109922873 B

(45) 授权公告日 2021. 11. 02

(21) 申请号 201780066922.4	(73) 专利权人 格雷迪安特公司
(22) 申请日 2017.10.18	地址 美国马萨诸塞州
(65) 同一申请的已公布的文献号 申请公布号 CN 109922873 A	(72) 发明人 普拉卡什·戈文丹 钟若骏
(43) 申请公布日 2019.06.21	(74) 专利代理机构 北京安信方达知识产权代理有限公司 11262
(30) 优先权数据 62/410,170 2016.10.19 US	代理人 牟静芳 郑霞
(85) PCT国际申请进入国家阶段日 2019.04.26	(51) Int.Cl. B01D 61/02 (2006.01) B01D 69/10 (2006.01) B01D 69/12 (2006.01)
(86) PCT国际申请的申请数据 PCT/US2017/057186 2017.10.18	(56) 对比文件 US 2008149561 A1, 2008.06.26
(87) PCT国际申请的公布数据 W02018/075637 EN 2018.04.26	审查员 李秀帆

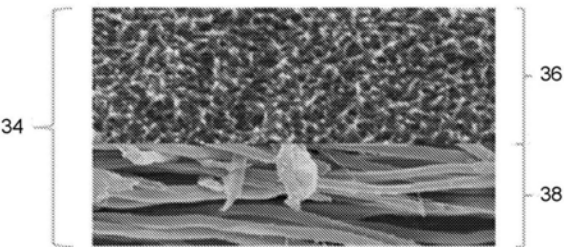
权利要求书2页 说明书11页 附图4页

(54) 发明名称

渗透膜

(57) 摘要

披露了一种渗透膜,所述渗透膜包含活性层和复合支撑层。所述活性层选择性地允许水分子穿过,但滤除至少一些溶解的离子。所述复合支撑层包括粘结到所述活性层的侧面,并且包含静电纺丝纤维子层和转相子层。



1. 一种渗透膜,所述渗透膜包含:
活性层,所述活性层选择性地允许水分子穿过,但滤除至少一些溶解的离子;以及
复合支撑层,所述复合支撑层包括粘结到所述活性层的侧面,其中,所述复合支撑层包含:

- a) 静电纺丝纤维子层;以及
b) 转相子层,所述转相子层粘结到所述活性层,其中所述静电纺丝纤维子层具有低于所述转相子层的结构参数S的结构参数S,其中所述结构参数S被限定如下:

$$S = \frac{t \cdot \tau}{\varepsilon},$$

其中t是层的厚度, τ 是层的弯曲度,并且 ε 是层的孔隙度。

2. 如权利要求1所述的渗透膜,所述渗透膜进一步包含:非织造织物层,所述非织造织物层粘结到所述复合支撑层,其中,所述复合支撑层位于所述活性层与所述非织造织物层之间。

3. 如权利要求1所述的渗透膜,其中,所述转相子层按体积计具有40%-80%的孔隙度。

4. 如权利要求1所述的渗透膜,其中,所述转相子层按体积计具有40%-50%的孔隙度。

5. 如权利要求1所述的渗透膜,其中,所述静电纺丝纤维子层按体积计具有至少80%的孔隙度,其中,所述静电纺丝纤维子层的所述孔隙度大于所述转相子层的所述孔隙度。

6. 如权利要求1所述的渗透膜,其中,所述转相子层提供大于所述静电纺丝纤维子层的机械强度的机械强度。

7. 如权利要求1所述的渗透膜,其中,所述转相子层具有10-50 μ m的厚度。

8. 如权利要求1所述的渗透膜,其中,所述转相子层具有不大于所述整个渗透膜的厚度的60%的厚度。

9. 如权利要求1所述的渗透膜,其中,所述静电纺丝纤维子层具有30-50 μ m的厚度。

10. 如权利要求1所述的渗透膜,其中,所述活性层具有50-200nm的厚度。

11. 如权利要求1所述的渗透膜,其中,所述静电纺丝纤维子层包含选自以下的组合物:聚砜、聚醚砜、聚酰胺和聚酰亚胺。

12. 如权利要求1所述的渗透膜,其中,所述转相子层包含选自以下的组合物:聚砜、聚醚砜、聚酰胺和聚酰亚胺。

13. 如权利要求1所述的渗透膜,其中,所述静电纺丝纤维子层和所述转相子层包含相同的组合物。

14. 如权利要求1所述的渗透膜,其中,所述复合支撑层具有小于1mm的结构参数S。

15. 如权利要求1所述的渗透膜,其中,所述复合支撑层具有在0.3mm至0.5mm的范围内的结构参数S。

16. 如权利要求1所述的渗透膜,其中,所述转相子层位于所述活性层与所述静电纺丝纤维子层之间。

17. 如权利要求1所述的渗透膜,其中,所述活性层包含聚酰胺。

18. 一种用于制造渗透膜的方法,所述方法包括:

电纺出静电纺丝纤维子层;

在所述静电纺丝纤维子层上浇铸转相子层以形成复合支撑层,其中所述静电纺丝纤维

子层具有低于所述转相子层的结构参数S的结构参数S,其中所述结构参数S被限定如下:

$$S = \frac{t \cdot \tau}{\varepsilon},$$

其中t是层的厚度,τ是层的弯曲度,并且ε是层的孔隙度;并且

在所述转相子层上形成活性层,其中,所述活性层选择性地允许水分子穿过但滤除至少一些溶解的离子。

19. 如权利要求18所述的方法,其中,通过将聚合物溶液浇铸在所述静电纺丝纤维子层的顶部上、并且然后将所得的产物浸入非溶剂的液体中以沉淀析出所述聚合物,形成所述转相子层。

20. 一种用于进行反渗透的方法,所述方法包含:

利用反渗透膜,所述反渗透膜包含:

- a) 活性层,所述活性层选择性地允许水分子穿过但滤除至少一些溶解的离子;
- b) 复合支撑层,所述复合支撑层包括粘结到所述活性层的粘结侧和与所述粘结侧相反的出料侧,其中,所述复合支撑层包含:
 - i) 静电纺丝纤维子层,所述静电纺丝纤维子层粘结到所述活性层;以及
 - ii) 转相子层,其中所述静电纺丝纤维子层具有低于所述转相子层的结构参数S的结构参数S,以及其中所述结构参数S被限定如下:

$$S = \frac{t \cdot \tau}{\varepsilon},$$

其中t是层的厚度,τ是层的弯曲度,并且ε是层的孔隙度;

使包含水和溶解的离子的进料液体在第一压力下流动穿过所述活性层的与所述活性层的粘结到所述复合支撑层的所述侧面相反的进料侧;

使出料液体在低于所述第一压力的第二压力下沿着所述复合支撑层的与所述复合支撑层的所述粘结侧相反的出料侧流动;并且

使用所述活性层来保留来自所述进料液体的所述溶解的离子中的至少一些作为渗余物,同时使纯化水作为渗透物穿过所述活性层并穿过所述复合支撑层以进入所述出料液体中。

21. 如权利要求20所述的方法,其中,所述进料液体对所述活性层施加至少0.5MPa的压力。

22. 如权利要求20所述的方法,其中,所述进料液体进一步包含以下中的至少一者:聚合物、蛋白质、病毒和细菌。

23. 如权利要求22所述的方法,其中,所述进料液体包含以下所述溶解的离子中的至少一者:钠离子、钙离子、镁离子、氯离子、溴离子、锶离子、钡离子、碳酸根离子、碳酸氢根离子、硫酸根离子、硫酸氢根离子、和溶解的二氧化硅离子。

24. 如权利要求20所述的方法,其中,所述进料液体具有至少50,000百万分率的溶解离子浓度。

25. 如权利要求20所述的方法,其中,所述进料液体和所述出料液体分别沿所述活性层和沿所述复合支撑层在相反的方向上流动。

渗透膜

背景技术

[0001] 膜分离是一种从流中选择性地去除一种或多种组分并允许剩余的组分经由筛分和/或吸附扩散机制通过选择性阻隔件的方法。由于要去除的组分针对不同应用而有所不同,因此已经使用了不同的膜设计。膜的类型常常基于膜的孔径进行分类,如图1所示。

[0002] 对于反渗透(RO),膜的“孔”实际上是水分子必须扩散通过的聚合物链之间的间隔。RO膜通常用于去除溶解的离子,例如,钠、钙、镁、氯化物、溴化物等。RO方法通常需要高操作压力(例如,大于0.5MPa),因为必须克服进料的渗透压以产生具有降低的盐度的纯化水。产水率(J)是所施加的液压的函数,如以下方程式所示:

$$[0003] \quad J = A(\Delta P - \Delta \pi), \quad (1)$$

[0004] 其中A是膜的纯水渗透常数; ΔP 是液压梯度(限定为膜的进料/渗余物侧与渗透物侧之间的压力差);并且 $\Delta \pi$ 是渗透压梯度(限定为膜的活性层的进料/渗余物侧与膜的活性层的渗透物侧之间的渗透压差)。RO膜被设计成使得它可以应对所施加的液压而不会破裂或经历足以引起活性层中的机械缺陷的应变。

[0005] 现有技术的RO膜10具有薄膜复合结构,如图2所示。由聚酰胺制成的顶部薄膜层12是水中溶解的盐的主要选择性阻隔件,并且所述顶部薄膜层大约为200-nm厚。由于顶部层12较薄,因此它由约为50- μm 厚的聚砜多孔膜层14支撑。100- μm 厚的聚酯非织造支撑织物16用作基底层,以便为膜提供更大的机械强度。

[0006] RO方法被认为是最节能的脱盐方法。然而,已发现RO方法不适于对盐浓度约50,000百万分率(ppm)或更高的进料溶液进行脱盐。这种不适合的主要原因在于适当回收纯化水所需的液压可能损害膜。

发明内容

[0007] 本文描述了用于渗透法的方法和设备,其中所述设备和所述方法的不同实施例可包括下面描述的元素、特征结构和步骤中的一些或全部。

[0008] 渗透膜包含活性层和复合支撑层。所述活性层选择性地允许水分子穿过,但滤除至少一些溶解的离子。所述复合支撑层包括粘结到所述活性层的侧面,并且包含静电纺丝纤维子层和转相子层。

[0009] 所述渗透膜可以通过以下制造:电纺出静电纺丝纤维子层;在所述静电纺丝纤维子层上浇铸转相子层;并且在所述转相子层上形成活性层,其中,所述活性层选择性地允许水分子穿过但滤除至少一些溶解的离子。

[0010] 所述膜可用于通过以下执行反渗透:使包含水和溶解的离子的进料液体在第一压力下流动穿过所述活性层的与所述活性层的粘结到所述复合支撑层的所述侧面相反的进料侧;使出料液体在低于所述第一压力的第二压力下沿着所述复合支撑层的与所述复合支撑层的所述粘结侧相反的出料侧流动;并且使用所述活性层来保留来自所述进料液体的所述溶解的离子中的至少一些作为渗余物,同时使纯化水作为渗透物穿过所述活性层并穿过所述复合支撑层以进入所述出料液体中。

[0011] 本文描述的膜可以具有低结构参数和高机械强度,以使CFRO方法可行。膜可以在具有足够的机械强度与在支撑层中表现出低的内部浓差极化之间实现良好的平衡。静电纺丝(ES)膜是高孔隙度的(例如,具有大于90%的孔隙度);并且孔结构是高度互连的,由此产生低结构参数,所述低结构参数降低了内部浓差极化。转相(PI)膜更致密(孔隙度为约50%-70%),但与所述ES膜相比,所述转相膜具有更好的机械性能。因此,通过具有ES-PI复合物,可以微调每层的厚度,这样使得可以获得优化的支撑层。

[0012] 如本文所述,逆流反渗透(CFRO)可经由使用本文所述的膜结构克服上述液压限制。在常规的RO方法中,方程式1中的 $\Delta \pi$ 等于进料溶液的渗透压,因为渗透物是纯化水;并且纯化水的渗透压为零。在CFRO中,将盐水流(出料)引入到渗透物侧以降低跨膜的渗透压梯度($\Delta \pi$),这样使得所需的跨膜压力(ΔP)可以降低至不损害膜的水平,同时仍然产生正通量(J)。替代性地,在相同的 ΔP 下,可以产生更多的纯化水。

附图说明

[0013] 图1显示了不同膜分离方法的孔径范围。

[0014] 图2示出了典型的RO膜的薄膜复合结构。

[0015] 图3绘制了跨典型的RO膜的实施例的溶解离子的浓度分布图,从而证明了严重的内部浓差极化。

[0016] 图4是本披露内容的逆流反渗透(CFRO)膜的实施例的示意图。

[0017] 图5是复合扫描电子显微镜(SEM)图像,所述图像显示了包含渗透膜的复合支撑层的静电纺丝纤维子层和转相子层的物理形态。复合支撑层具有低结构参数S,但在机械上是稳固的。

[0018] 图6是包括本披露内容的膜的逆流反渗透(CFRO)系统的示意图。

[0019] 图7是包括串联安排的多个膜组件的CFRO系统的示意图。

[0020] 图8是多级膜系统的示意图。

[0021] 在附图中,类似的参考字符是指全部不同视图中的相同或相似的部分;并且撇号用于区分共享相同附图标记的相同或相似的项目的多个实例。附图不一定按比例绘制;相反,重点放在示出以下所论述的范例中的具体原理上。对于包括文本(文字、参考字符和/或数字)的任何附图,无文本的附图的替代性版本应当被理解为本披露内容的一部分;并且可用无这类文本的正式替换附图替代。

具体实施方式

[0022] 一个或多个本发明的不同方面的前述以及其他的特征和优点将通过以下对一个或多个本发明的更宽泛界限内的不同概念和特定实施例的更具体的描述而变得明显。由于主题不受限于任何具体的实现方式,以上引入并在以下更详细地论述的主题的不同方面可以众多方式中的任一种来实现。主要出于说明性目的,提供了特定实现方式和应用的实例。

[0023] 除非本文另外限定、使用或表征,否则本文使用的术语(包括技术术语和科学术语)应当被解释为具有与其在相关领域的背景下被公认的的意义相一致的意义,并且不应当以理想化或过度正式的意义进行解释,除非本文清楚地这样限定。例如,如果提及具体的组合物,那么所述组合物可以是基本上(尽管不是完全)纯的,因为可能出现实际的和不完美

美的现实状况；例如，可能存在至少微量的杂质（例如，小于1%或2%）可被理解为是在本说明书的范围内的。同样，如果提及了具体的形状，那么所述形状旨在包括理想形状的（例如，由于制造公差所造成的）不完美变型。本文表达的百分比或浓度可以根据重量或体积。除非另外说明，以下描述的方法、程序和现象可在环境压力（例如，约50-120kPa——例如，约90-110kPa）和温度（例如，-20℃至50℃——例如，约10℃-35℃）下发生。

[0024] 尽管术语第一、第二、第三等可在本文用于描述不同元素，但是这些元素不限于这些术语。这些术语只是用于将一个元素与另一个元素区分开来。因此，以下所论述的第一元素可在不脱离示例性实施例的传授内容的情况下被称为第二元素。

[0025] 为了便于描述，可在本文使用空间相对术语（诸如“之上”、“之下”、“左”、“右”、“之前”、“之后”等等）以用于描述一个元素与另一个元素的关系，如在附图中所示出的。应当理解，空间相对术语以及所示出的配置旨在涵盖使用或操作中的设备的除了本文所描述以及在附图中所描绘的取向之外的不同取向。例如，如果将附图中的设备翻过来，那么描述为在其他元素或特征结构“之下”或“下方”的元素然后将定向为在其他元素或特征结构“之上”。因此，示例性术语“之上”可涵盖之上和之下二者的取向。设备可以其他方式定向（例如，旋转90度或处于其他取向）并且本文使用的空间相对描述符相应地得以解释。

[0026] 更进一步地，在本披露内容中，当一个元素被称为在另一个元素“上”、“连接到”另一个元素、“耦接到”另一个元素、与另一个元素“接触”等，所述元素可直接在另一个元素上、连接到另一个元素、耦接到另一个元素或与另一个元素接触，或者可存在中介元素，除非另外说明。

[0027] 本文使用的术语是出于描述具体实施例的目的，并且不旨在成为示例性实施例的限制。如本文所使用的，单数形式（诸如“一个(a)”和“一个(an)”）旨在同样包括复数形式，除非上下文以其他方式表明。此外，术语“包括(includes)”、“包括(including)”、“包含(comprises)”和“包含(comprising)”指定所述的元素或步骤的存在，但不排除存在或添加一个或多个其他元素或步骤。

[0028] 现有技术的RO膜设计无法与CFRO方法很好地协作。活性层12的厚支撑层（聚砜和聚酯）14、16对于机械完整性是有益的，但是它们引起严重的内部浓差极化，如图3所示。进料流和出料流的体积浓度被分别绘制为 C_1 和 C_5 ；然而，由于浓差极化，实际的渗透压梯度介于 C_2 与 C_3 之间，所述梯度大于 C_1 与 C_5 之间的梯度。浓差极化出现在材料在膜10的界面处选择性地被滤除或穿过时。如果浓差极化发生在膜10的外部（例如， C_1 至 C_2 ），那么所述浓差极化被称为外部浓差极化；如果浓差极化发生在膜10内（例如， C_4 至 C_3 ），那么所述浓差极化被称为内部浓差极化。

[0029] 内部浓差极化的程度部分地由一个或多个支撑层12、14的结构参数S控制，所述结构参数被限定如下：

$$[0030] \quad S = \frac{\pi \tau}{\epsilon} \quad , \quad (2)$$

[0031] 并且 C_3 可以被表示如下：

$$[0032] \quad C_3 = C_4 \exp\left(-\frac{JS}{D}\right) = C_5 \exp(-Jk) \exp\left(-\frac{JS}{D}\right), \quad (3)$$

[0033] 其中 t 是支撑层的厚度； τ 是支撑层的弯曲度； ϵ 是支撑层的孔隙度； D 是盐的扩散系

数;并且k是由出料侧上的流动条件确定的传质系数。S值越大,浓差极化越严重——即, C_3 值越低。现有技术的RO膜具有大约3-5mm的S值;然而,CFRO膜的适当的S值可以有利地小于1mm,并且在具体实施例中,介于0.3-0.5mm之间。

[0034] S值可以通过一系列膜表征实验来计算。测量纯水渗透性A和滤盐率参数R;并且确立传质系数k,以便计算溶质渗透系数B。进行溶质扩散实验;并且先前计算的膜参数A和B被用于根据扩散试验的结果计算支撑层对溶质扩散的阻力的参数K。然后估算扩散系数D;并且最后,D和K用于计算S值。

[0035] 通过向膜供应加压的去离子水流并测量所得的纯水反渗透跨膜通量 J_w^{RO} ,在纯水渗透性实验中测量纯水渗透常数A。在这些条件下,方程式(1)简化为 $J_w^{RO} = A(\Delta P)$,这可以很容易地针对A求解。纯水渗透性实验的适合条件的一个实例是跨膜压力为27.6巴、进料温度为25℃、以及沿膜10的表面的横流速度为21.4cm/s。较低的压力可用于无法承受27.6巴的压力的膜10。

[0036] 通过向膜供应加压的盐水流并测量进料流与渗透物流之间的盐度差,在滤盐实验中测量滤盐率参数R。滤盐实验的适合条件的实例是跨膜压力为27.6巴、进料温度为25℃、沿膜10的表面的横流速度为21.4cm/s、以及进料溶液由去离子水中的浓度为50mM的NaCl组成。较低的压力可用于无法承受27.6的压力的膜10。可以根据本领域已知的任何适合的方法测量进料(在图3的取向中从膜10的左侧进入)流的盐度和渗透物(在图3的取向中向膜10的右侧离开)流的盐度。例如,用于测量溶解的盐的浓度的方法包括电感耦合等离子体(ICP)光谱学(例如,,电感耦合等离子体光发射光谱学)。作为一个非限制性实例,可以使用Optima 8300电感耦合等离子体光发射光谱学(ICP-OES)。根据滤盐实验的结果,使用下面的方程式(4)计算R,其中 c_p 表示渗透物的盐度;并且 c_b 表示进料的盐度。

$$[0037] \quad R = 1 - c_p / c_b \quad (4)$$

[0038] 传质系数k是根据膜的几何形状和进料流体的性能确立的。k是根据以下方程式计算的:

$$[0039] \quad k = \frac{ShD}{d_h} \quad , \text{其中} \quad (5)$$

$$[0040] \quad Sh = 1.85 \left(\frac{Re Sc d_h}{L} \right)^{.33} \quad \text{针对层流条件,并且} \quad (6)$$

$$[0041] \quad Sh = 0.04 Re^{0.75} Sc^{0.33}; \text{针对湍流条件,并且其中} \quad (7)$$

$$[0042] \quad Re = \frac{\rho V d_h}{\mu}; \text{并且} \quad (8)$$

$$[0043] \quad Sc = \frac{\mu}{\rho D} \quad (9)$$

[0044] 在上面的方程式组中,Sh表示舍伍德数、D表示出料溶质的扩散常数(下面进一步详细地解释); d_h 表示进料通道的水压直径;L表示通道的长度;Re表示进料流体的雷诺数; ρ 表示其密度;V表示其横流速度; μ 表示其动态粘度;并且Sc表示施密特数。

[0045] 溶质渗透系数B是使用下面的方程式(10)、通过纯水渗透性实验、通过R、k和纯水反渗透跨膜通量 J_w^{RO} 来计算的。

$$[0046] \quad B = J_w^{RO} \left(\frac{1-R}{R} \right) \exp \left(-\frac{J_w^{RO}}{k} \right) \quad (10)$$

[0047] 膜支撑层对溶质扩散的阻力K是通过先前表征的A值和B值、以及来自正向渗透实验的通量结果确定的。在正向渗透实验中,将含盐出料溶液供应到膜10的渗透物侧(在图3所示的取向中,供应到膜10的右侧);将去离子水供应到膜10的渗余物侧(在图3所示的取向中,供应到膜10的左侧);并且测量跨膜通量 J_w 。膜10被定向成使得支撑层16面向出料溶液并且在没有网状间隔件的情况下操作。正向渗透实验的适合条件的实例是出料溶液包含去离子水中的浓度为1.0M的NaCl、沿着膜10的表面的横流速度为21.4cm/s、以及进料和出料溶液温度为25℃。渗透压与去离子水中的NaCl浓度之间的关系得到了良好的表征。可以根据本领域已知的任何适合的方法测量进料流和渗透物流的盐度。例如,用于测量溶解的盐的浓度的方法包括电感耦合等离子体(ICP)光谱学[例如,电感耦合等离子体光发射光谱学(ICP-OES)]。作为一个非限制性实例,可以使用Optima 8300 ICP-OES。使用通量 J_w 、出料溶液的体积渗透压 $\pi_{D,b}$ 、以及进料侧上的膜表面处的渗透压 $\pi_{F,m}$ (对于去离子水,等于0)——上述项测量自正向渗透实验——以及先前确定的A参数和B参数,可以通过以下方程式计算K:

$$[0048] \quad K = \left(\frac{1}{J_w} \right) \ln \frac{B + A\pi_{D,b}}{B + J_w + A\pi_{F,m}} \quad (11)$$

[0049] 可以使用由下面的方程式(12)和(13)提供的估算来计算出料溶质的扩散系数D。在这些方程式中,C表示去离子水中的NaCl的摩尔浓度。

[0050] 对于介于0M与0.5M之间的NaCl浓度,

$$[0051] \quad D = -6.73 \times 10^{-8} C^5 + 9.84 \times 10^{-8} C^4 - 5.40 \times 10^{-8} C^3 + 1.39 \times 10^{-8} C^2$$

$$[0052] \quad -1.88 \times 10^{-9} C + 1.71 \times 10^{-9} \quad (12)$$

[0053] 对于大于0.5M的NaCl浓度,

$$[0054] \quad D = 6.67 \times 10^{-12} C^2 + 1.33 \times 10^{-10} C + 1.71 \times 10^{-9} \quad (13)$$

[0055] 当已经确定了K和D时,可以最终使用以下方程式来计算结构参数S:

$$[0056] \quad S = KD \quad (14)$$

[0057] 正向渗透(FO)膜可以具有低至0.05mm的S值,但是对于CFRO方法来说,那样被认为太低,因为具有这种低S值的支撑层是非常薄且高孔隙度的,这样的组合产生了具有不良机械性能的膜。FO膜被设计成具有低S值并且仅需承受1-2巴的压力。在CFRO方法中所需的适度液压下,太薄或孔隙度太高的支撑层可能会失效。

[0058] 渗透膜:

[0059] RO膜的常规支撑层是用转相技术制造的,并且该方法产生了通常具有40%-70%的孔隙度和高弯曲度的层。本文描述(并且在图4中示出)的膜支撑层34是转相子层36和静电纺丝纤维子层38的复合物。静电纺丝纤维子层38通常具有80%-90%的孔隙度和低弯曲度。可以根据本领域已知的任何适合的方法测量静电纺丝纤维子层38的孔隙度。例如,用于测量孔隙度的方法包括重量测定法,其中将静电纺丝纤维子层38的密度与其构成材料的密度进行比较。在此方法中,求静电纺丝纤维子层38的密度与其构成材料的密度之间的差值,并且将该差值除以构成材料的密度以确定孔隙度。当使用此方法评估复合膜时,使用此法分别确定每个子层36和38的孔隙度。使用支撑层的复合结构34,可以使转相子层36更薄,从而降低膜10的S值。

[0060] 本披露内容的膜10可具有与图2所示的结构相似的薄膜复合结构;然而,聚酯非织造层16被静电纺丝纤维子层36消除或替代。支撑层是转相子层36和静电纺丝纤维子层38的复合物或仅仅是转相聚砜38。活性层12仍然可以由聚酰胺制成。

[0061] 为了制造这种复合膜10,首先制成30-50- μm 厚的静电纺丝纤维子层38。可以用测微器或扫描电子显微镜验证子层厚度的测量结果。静电纺丝纤维子层38可以由聚砜、聚醚砜、尼龙或具有强机械性能的其他聚合物形成。在形成静电纺丝纤维子层38之后,通过以下执行转相过程:将聚合物溶液浇铸在静电纺丝纤维子层38的顶部上,并且然后将所得的产物浸入诸如水等的非溶剂溶液中以沉淀析出聚合物,从而在静电纺丝纤维子层38上形成具有10-30 μm 厚度的转相子层36,如图5所示。用于转相的聚合物可以有利地与用于静电纺丝纤维子层38的聚合物相同。最后,经由界面聚合,在转相子层36的顶部上形成小于200-nm厚的活性层12。活性层12可以由聚酰胺(酰氯与二胺之间聚合的结果)制成。

[0062] 为了在S参数与机械强度之间进行优化,可以调节转相子层36和静电纺丝纤维子层38的厚度。如果仅转相子层36就足够强并且具有足够低的S值,则可以完全消除静电纺丝纤维子层38;然而,这种构型的膜在操作中可能不利地表现出高的内部浓差极化。替代性地,如果膜的机械强度太低,则可以使用较厚的静电纺丝纤维子层以在对S值产生较低影响的情况下增加膜的强度,如与增厚转相子层相比较的。

[0063] 本文描述的膜可以制成螺旋缠绕或板框组件,其中支撑层34面向出料侧并且活性层12面向进料侧。在进料侧上施加液压,并且纯水从进料侧渗透通过膜10以到达出料侧。

[0064] 用于制造支撑层34的材料可以是聚砜或聚醚砜。也可以使用具有高机械强度的其他聚合物[例如,聚酰胺(来自德国埃森的赢创工业公司(Evonik Industries)的TROGAMID T聚酰胺)、聚酰亚胺等]。聚砜和聚醚砜的转相方法是成熟的并且可以容易地被商业化。

[0065] CFRO方法:

[0066] 在图6中示出了可以使用本文描述的膜10的实施例的单个逆流渗透系统。所述系统包含渗透膜10,所述渗透膜具有第一(渗余物)侧18和第二(渗透物)侧20。流入的进料流22(例如,经由进料导管中的泵)被输送穿过第一侧18,并且流入的出料流24被输送穿过第二侧20。例如,当跨膜压力梯度大于渗透压梯度时——即,当第一侧18上的液压与第二侧20上的液压之间的差值大于第一侧18上的渗透压与第二侧20上的渗透压之间的差值时,此系统可以用于执行反渗透。当上述条件得到满足时,水可以在渗透膜10的第一侧18与第二侧20之间输送,以从流入的进料流22产生进料产物流26,并从流入的出料流24产生出料产物流28。

[0067] 进料流22可以沿着第一流动路径流动穿过渗透膜10的第一侧18,所述第一流动路径基本上是笔直的、U形的、螺旋形的、或者具有膜组件设计领域中已知的任何其他形状。第一流动路径不必是单个流动路径。它可以分成两个或更多个平行流动路径,然后重新连结成单个流动路径。例如,膜组件30可以含有直接流体连接到膜组件30内的多个流动路径的入口集管、以及直接流体连接到相同流动路径的出口集管,这样使得进入入口集管的进料流22被分成多个流动路径,然后在离开膜组件30之前重新连结成单个流动路径。

[0068] 出料流24可以沿着第二流动路径流动穿过渗透膜10的第二侧20,所述第二流动路径基本上是笔直的、U形的、螺旋形的、或者具有膜组件设计领域中已知的任何其他形状。第二流动路径不必是单个流动路径。出料流24可以分成两个或更多个平行流动路径,并且然

后重新连结成单个流动路径。例如,膜组件30可以含有直接流体连接到膜组件30内的多个流动路径的入口集管、以及直接流体连接到相同流动路径的出口集管,这样使得进入入口集管的出料流24被分成多个流动路径,并且然后在离开膜组件30之前重新连结成单个流动路径。

[0069] 第一流动路径和第二流动路径可以逆流构型在沿着膜10的基本上相反的方向上引导进料流22和出料流24的流动。在具体实施例中,尽管第一流动路径的方向和第二流动路径的方向在沿着膜10的每一点处基本相反,但是在膜组件30的设计中的实际考虑可能排除这一点。例如,螺旋缠绕的膜组件30可以包含中心进入的进料流22,所述进料流从中心管的进料区段分布到一个或多个膜包封件。中心进入的进料流22可以U形流动路径流动穿过一个或多个膜包封件的第一侧18,以离开并进入中心管的排出区段中。第二(出料)流24可以从螺旋缠绕的膜组件30的一个侧向端部分布到一个或多个膜包封件的第二侧20,从而以笔直的路径流动穿过第二侧20,并且离开并进入相反的侧向端部上的出口集管中。对于本领域技术人员来说,如上所述,当中心管的进料区段的入口被定位成邻近侧向出口集管并且中心管的排出区段的出口被定位成邻近侧向入口集管时,螺旋缠绕的膜组件30仍被认为处于逆流构型中。尽管逆流反渗透组件具有逆流构型是有利的,但是使用横流构型可以获得许多益处,尤其是在多个膜10串联安排的情况下。

[0070] 在另外的实施例中,如图7所示的膜系统32可包含多个膜10和/或多个串联安排的膜组件30。串联连接到第一膜组件30'的另外的膜组件30''可包含另外的进料流和另外的出料流可分别流动穿过其的第一(渗余物)侧18''和第二(渗透物)侧20''。在此构型中,进料产物流26'被引导到另外的膜10''的渗余物侧18''的入口,以形成另外的流入的进料流22''。另外的出料产物流28''被从另外的膜组件30''的第二(渗透物)侧20''的出口引导到膜组件30'的第二(渗透物)侧20',以形成流入的出料流24'。另外的泵和/或压缩机可以定位在串联安排的膜组件30之间,以使进料流和出料流循环。这些另外的泵和/或压缩机可以供应另外的液压以补偿膜10内损失的压力或者用于增加通量的目的。

[0071] 膜组件设计可以具有本领域已知的任何构型,所述构型允许进料流和出料流的流动。例如,逆流反渗透组件30可以具有螺旋缠绕的构型、平板构型或中空纤维膜构型。以上列举并非旨在进行限制。替代性地,膜组件30可以包含并联安排的多个膜10。

[0072] 图6所示的膜组件30可以连接到相似的系統以形成多级膜系统32,如图8所示。多级膜系统32包含第一渗透膜组件30',所述第一渗透膜组件具有由第一膜10'分开的第一(渗余物)侧18'和第二(渗透物)侧20''。膜系统32还包含第二渗透膜组件30'',所述第二渗透膜组件具有第一(渗余物)侧18''和第二(渗透物)侧20''。流入的进料流22'被输送穿过第一膜10'的第一侧18',并且第一流入的出料流24'被输送穿过第一膜10'的第二侧20'。例如当跨膜压力梯度大于渗透压梯度时,第一膜10'可以用于执行反渗透。也就是说,当第一侧18'上的液压与第二侧20'上的液压之间的差值大于第一侧18'上的渗透压与第二侧20'上的渗透压之间的差值时。当上述条件得到满足时,水可以从第一侧18'扩散通过第一膜10',以到达第二侧20',从而从第一流入的进料流22'产生第一进料产物流26',并且从第一流入的出料流24'产生中间流28'/22''。

[0073] 中间流28'/22''被输送到包含第二渗透膜10''的第二膜组件30''。中间流28'/22''被输送穿过第二膜10''的第一(渗余物)侧18'',并且第二流入的出料流24''被输送穿过第二膜

10"的第二(渗透物)侧20"。例如,当跨膜压力梯度大于渗透压梯度时——即,当第一侧18"上的液压与第二侧20"上的液压之间的差值大于第一侧18"上的渗透压与第二侧20"上的渗透压之间的差值时,第二膜10"可以用于执行反渗透。当上述条件得到满足时,水可以从第一侧18"扩散通过第二膜10",以到达第二侧20",从而从中间流28'/22"产生第二进料产物流26",并且从第二流入的出料流24"产生第二出料产物28"。第二进料产物流26"可以输送到第一膜10'的第二侧20',以形成第一流入的出料流24'。

[0074] 当在第一渗透膜和第二渗透膜中执行反渗透时,中间流28'/22"可以比第一流入的进料流22'更稀释,并且第二出料产物流28"可以进而比中间流28'/22"更稀释。如果第二出料产物流28"足够稀释,则可以使用常规的反渗透方法对其进行脱盐。可以通过常规的反渗透方法产生纯化的渗透物流和浓缩的渗余物流。当图8所示的系统与常规的反渗透系统耦接时,来自常规的反渗透系统的浓缩的渗余物流(未示出)可以被输送到第二膜10"的第二侧20",以形成第二流入的出料流24";并且来自反渗透系统的纯化的渗透物流(未示出)可以作为最终产物从膜系统32中去除。

[0075] 替代性地,另外的逆流反渗透膜组件30可以与包含第二膜10"的组件30"串联连接到包含第一膜10'的组件30'相同的方式串联连接到包含第二膜10"的组件30",从而当在其中执行反渗透方法时,允许相继更稀释的出料产物流28的产生。当另外的膜组件30连接在包含膜10"的组件30"的下游时,第二出料产物流28"被输送到第一另外的膜10的第一侧18。可在其中执行渗透方法以产生另外的进料产物流26,所述另外的进料产物流可被输送回包含膜10"的组件30",以形成第二流入的出料流24"。

[0076] 其他方法:

[0077] 本文描述的膜10还可以有利地用于包含出料流和/或液压的其他渗透方法中。这些方法包括但不限于正向渗透、压力辅助正向渗透、反渗透和压力延迟渗透。

[0078] 正向渗透通常被限定为一种渗透方法,在所述渗透方法中,进料流被引导到渗透膜的一侧,并且出料流被引导到渗透膜的相反侧,其中出料流的渗透压大于进料流的渗透压,并且两个流在大约相同的液压下进料到渗透膜。因为出料流包括溶质,所以内部浓差极化可能在正向渗透方法中形成。因此,由于本文描述的膜对内部浓差极化的阻力,因此本文描述的膜可以比其他膜更有利地用于正向渗透方法和正向渗透法。

[0079] 压力辅助正向渗透通常被限定为一种渗透方法,在所述渗透方法中,进料流被引导到渗透膜的一侧,而出料流被引导到渗透膜的相反侧,其中出料流的渗透压大于进料流的渗透压,并且其中进料流的液压大于出料流的液压。在压力辅助正向渗透方法中,另外的液压用于增加通过膜的通量。因为出料流含有溶质,所以内部浓差极化可能在压力辅助正向渗透方法中形成。因此,由于本文描述的膜对内部浓差极化的阻力,因此本文描述的膜可以比其他膜更有利地用于压力辅助正向渗透方法和压力辅助正向渗透法。因为在比供应出料流的液压更大的液压下供应进料流,所以膜承受了液压差的力。因此,由于本文描述的膜的高机械强度,因此本文描述的膜可以比其他膜更有利地用于压力辅助正向渗透方法和压力辅助正向渗透法。

[0080] 反渗透通常被限定为一种渗透方法,在所述渗透方法中,进料流被引导到渗透膜的一侧,并且在所述渗透方法中,跨膜的液压梯度大于跨膜的渗透压梯度。反渗透典型地在没有出料流的情况下进行操作,因此膜的相反侧上的流体典型地仅由渗透物组成。因为相

较于膜的相反侧上的流体,以更大的液压供应进料流,所以膜承受了液压差的力。因此,由于本文描述的膜的高机械强度,因此本文描述的膜可以比其他膜更有利地用于反渗透方法和反渗透法。

[0081] 压力延迟渗透通常被限定为一种渗透方法,在所述渗透方法中,进料流被引导到渗透膜的一侧,并且出料流被引导到渗透膜的相反侧,其中出料流的渗透压大于进料流的渗透压,并且其中出料流的液压大于进料流的液压,但未大得多到使得液压梯度大于渗透压梯度。水从进料侧通过膜到出料侧的渗透生成可用于驱动涡轮机的液压。因为出料流含有溶质,所以内部浓差极化可能在正向渗透方法中形成。因此,由于本文描述的膜对内部浓差极化的阻力,因此本文描述的膜可以比其他膜更有利地用于正向渗透方法和正向渗透法。因为相较于进料流,以更大的液压供应出料流,所以膜承受了液压差的力。因此,由于本文描述的膜的高机械强度,因此本文描述的膜可以比其他膜更有利地用于压力延迟渗透方法和压力延迟渗透法。

[0082] 符合本传授内容的另外的实例在以下编号的条款中进行陈述:

[0083] 1.一种渗透膜,所述渗透膜包含:

[0084] 活性层,所述活性层选择性地允许水分子穿过,但滤除至少一些溶解的离子;以及

[0085] 复合支撑层,所述复合支撑层包括粘结到所述活性层的侧面,其中,所述复合支撑层包含:

[0086] a) 静电纺丝纤维子层;以及

[0087] b) 转相子层。

[0088] 2.如条款1所述的渗透膜,所述渗透膜进一步包含:非织造织物层,所述非织造织物层粘结到所述复合支撑层,其中,所述复合支撑层位于所述活性层与所述非织造织物层之间。

[0089] 3.如条款1所述的渗透膜,其中,所述转相子层按体积计具有40%-80%的孔隙度。

[0090] 4.如条款1所述的渗透膜,其中,所述转相子层按体积计具有40%-50%的孔隙度。

[0091] 5.如条款1-4中任一项所述的渗透膜,其中,所述静电纺丝纤维子层按体积计具有至少80%的孔隙度,其中,所述静电纺丝纤维子层的所述孔隙度大体上大于所述转相子层的所述孔隙度。

[0092] 6.如条款1-5中任一项所述的渗透膜,其中,所述静电纺丝纤维子层具有大体上低于所述转相子层的结构参数S的结构参数S。

[0093] 7.如条款1-6中任一项所述的渗透膜,其中,所述转相子层提供大体上大于所述静电纺丝纤维子层的机械强度的机械强度。

[0094] 8.如条款1-7中任一项所述的渗透膜,其中,所述转相子层具有10-50 μm 的厚度。

[0095] 9.如条款1-8中任一项所述的渗透膜,其中,所述转相子层具有不大于所述整个渗透膜的厚度的60%的厚度。

[0096] 10.如条款1-8中任一项所述的渗透膜,其中,所述静电纺丝纤维子层具有30-50 μm 的厚度。

[0097] 11.如条款1-10中任一项所述的渗透膜,其中,所述活性层具有50-200nm的厚度。

[0098] 12.如条款1-11中任一项所述的渗透膜,其中,所述静电纺丝纤维子层包含选自以下的组合物:聚砜、聚醚砜、聚酰胺和聚酰亚胺。

[0099] 13.如条款1-12中任一项所述的渗透膜,其中,所述转相子层包含选自以下的组合物:聚砜、聚醚砜、聚酰胺和聚酰亚胺。

[0100] 14.如条款1-13中任一项所述的渗透膜,其中,所述静电纺丝纤维子层和所述转相子层包含所述相同的组合物。

[0101] 15.如条款1-14中任一项所述的渗透膜,其中,所述复合支撑层具有小于1mm的结构参数S。

[0102] 16.如条款1-14中任一项所述的渗透膜,其中,所述复合支撑层具有在0.3mm至0.5mm的范围内的结构参数S。

[0103] 17.如条款1-16中任一项所述的渗透膜,其中,所述转相子层位于所述活性层与所述静电纺丝纤维子层之间。

[0104] 18.如条款1-17中任一项所述的渗透膜,其中,所述活性层包含聚酰胺。

[0105] 19.一种用于制造渗透膜的方法,所述方法包括:

[0106] 电纺出静电纺丝纤维子层;

[0107] 在所述静电纺丝纤维子层上浇铸转相子层;以及

[0108] 在所述转相子层上形成活性层,其中,所述活性层选择性地允许水分子穿过但滤除至少一些溶解的离子。

[0109] 20.如条款19所述的方法,其中,通过将聚合物溶液浇铸在所述静电纺丝纤维子层的顶部上、并且然后将所述聚合物溶液浸入所述聚合物在其中是非溶剂的液体中以沉淀析出所述聚合物,浇铸所述转相子层。

[0110] 21.如条款19或20所述的方法,其中,所述静电纺丝纤维子层和所述转相子层形成复合支撑层,并且其中,所述渗透膜通过权利要求1-18中任一项进行表征。

[0111] 22.一种用于进行反渗透的方法,所述方法包含:

[0112] 利用反渗透膜,所述反渗透膜包含:

[0113] a) 活性层;

[0114] b) 复合支撑层,所述复合支撑层包括粘结到所述活性层的粘结侧和与所述粘结侧相反的出料侧,其中,所述复合支撑层包含:

[0115] i) 静电纺丝纤维子层;以及

[0116] ii) 转相子层;

[0117] 使包含水和溶解的离子的进料液体在第一压力下流动穿过所述活性层的与所述活性层的粘结到所述复合支撑层的所述侧面相反的进料侧;

[0118] 使出料液体在低于所述第一压力的第二压力下沿着所述复合支撑层的与所述复合支撑层的所述粘结侧相反的出料侧流动;以及

[0119] 使用所述活性层来保留来自所述进料液体的所述溶解的离子中的至少一些作为渗余物,同时使纯化水作为渗透物穿过所述活性层并穿过所述复合支撑层以进入所述出料液体中。

[0120] 23.如条款22所述的方法,其中,所述进料液体对所述活性层施加至少0.5MPa的压力。

[0121] 24.如条款22或23所述的方法,其中,所述进料液体进一步包含以下中的至少一者:其他化学物、聚合物、蛋白质、病毒和细菌。

[0122] 25. 如条款24所述的方法, 其中, 所述进料液体包含以下所述溶解的离子中的至少一者: 钠离子、钙离子、镁离子、氯离子、溴离子、锶离子、钡离子、碳酸根离子、碳酸氢根离子、和硫酸根离子、硫酸氢根离子、和溶解的二氧化硅离子。

[0123] 26. 如条款22-25中任一项所述的方法, 其中, 所述进料液体具有至少50,000百万分率的溶解离子浓度。

[0124] 27. 如条款22-26中任一项所述的方法, 其中, 所述进料液体和所述出料液体分别沿所述活性层和沿所述复合支撑层在相反的方向上流动。

[0125] 28. 如条款22-27中任一项所述的方法, 其中, 所述渗透膜通过权利要求1-18中任一项进行表征。

[0126] 在描述本发明的实施例时, 为了清楚起见, 使用了特定的术语。出于描述的目的, 特定的术语旨在至少包括技术的和功能的等效物, 所述等效物以相似的方式操作从而实现相似的结果。另外, 在本发明的具体实施例包括多个系统元素或方法步骤的一些实例中, 所述元素或步骤可以单个元素或步骤替换。同样, 单个元素或步骤可用达到相同目的的多个元素或步骤来替换。进一步地说, 除非另外说明, 在此为本发明的实施例指定了不同性能的参数或其他值, 那些参数或值可上下调整1/100、1/50、1/20、1/10、1/5、1/3、1/2、2/3、3/4、4/5、9/10、19/20、49/50、99/100等(或向上调整1、2、3、4、5、6、8、10、20、50、100倍等), 或调整其四舍五入的近似值。此外, 尽管已经参考本发明的具体实施例示出并描述了本发明, 但是本领域技术人员将理解, 可在不脱离本发明的范围的情况下, 在其中做出形式和细节方面的不同替换和改变。仍进一步地说, 其他方面、功能和优点也在本发明的范围内; 并且本发明的所有实施例不一定需要实现所有的优点或具有以上所述的所有特性。另外, 本文结合一个实施例所论述的步骤、元素及特征结构同样可结合其他实施例使用。贯穿本文所引用的参考文献(包括参考文本、期刊文章、专利、专利申请书等)的内容均出于所有目的以其全部内容通过援引并入本文; 以及来自这些参考文献和本披露内容的实施例、特征结构、表征和方法的所有适当组合可以包括在本发明的实施例中。仍进一步地说, 在背景技术部分标识的组分和步骤是本披露内容不可或缺的, 并且可与在本发明的范围内在本披露内容的别处描述的组分和步骤结合使用或对其进行代替。在方法权利要求中(或在别处列举方法的情况下), 其中以具体的顺序列举了阶段——在具有或不具有为易于参考而添加的有序前序字符的情况下——所述阶段不应被解释为暂时地受限于它们所列举的顺序, 除非另外说明或被这些术语和措辞所隐含。

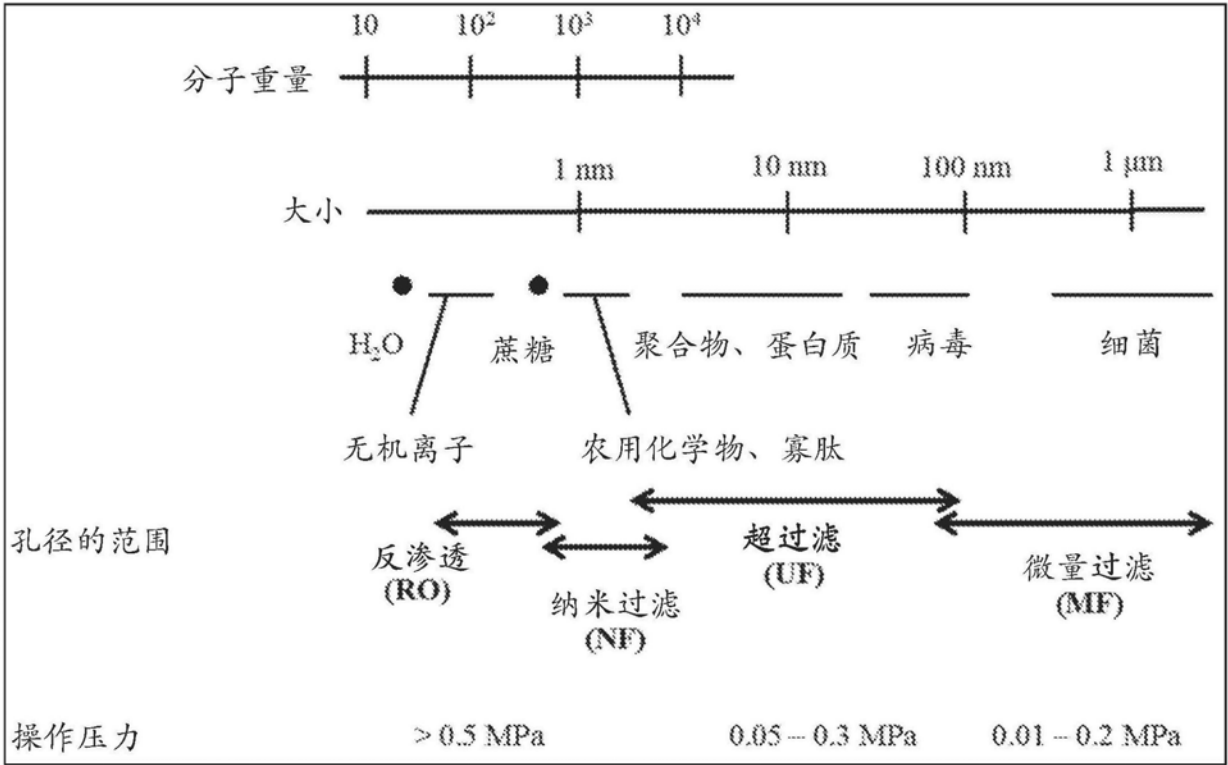


图1

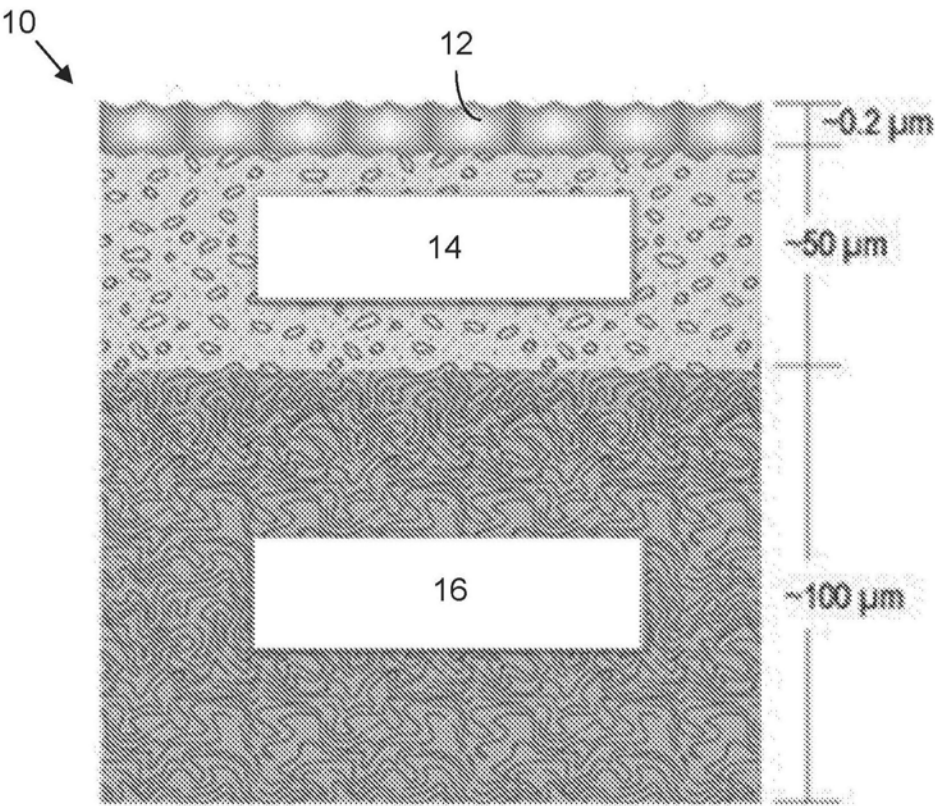


图2

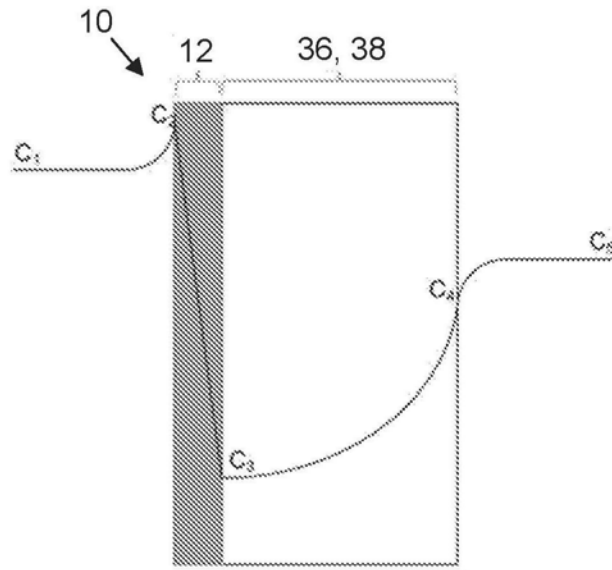


图3

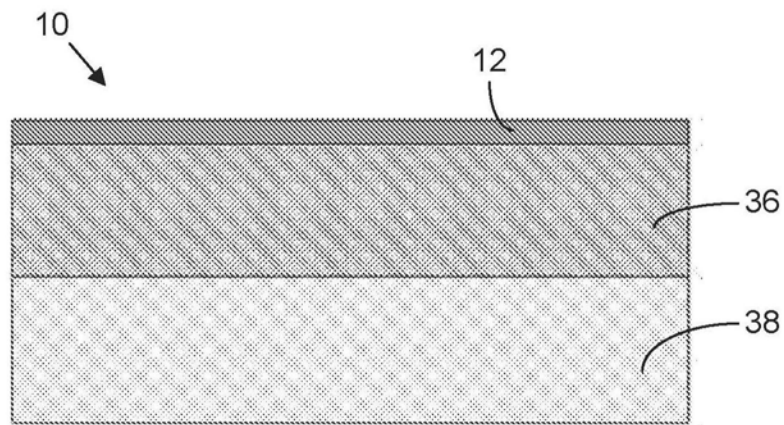


图4

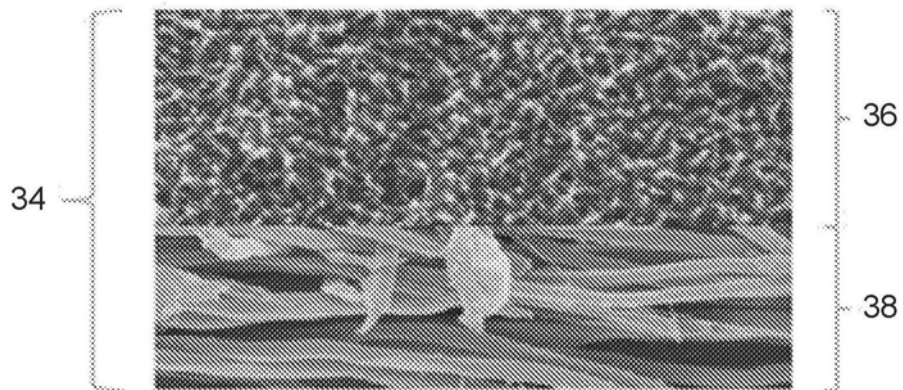


图5

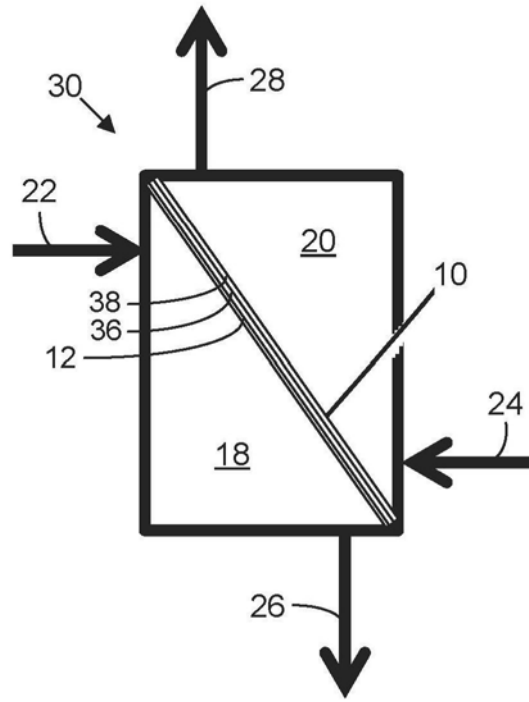


图6

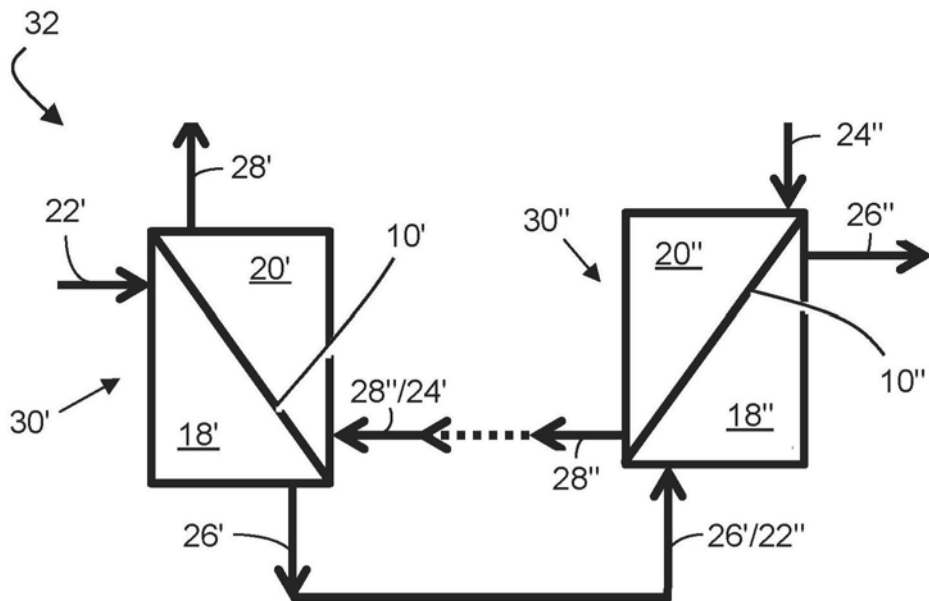


图7

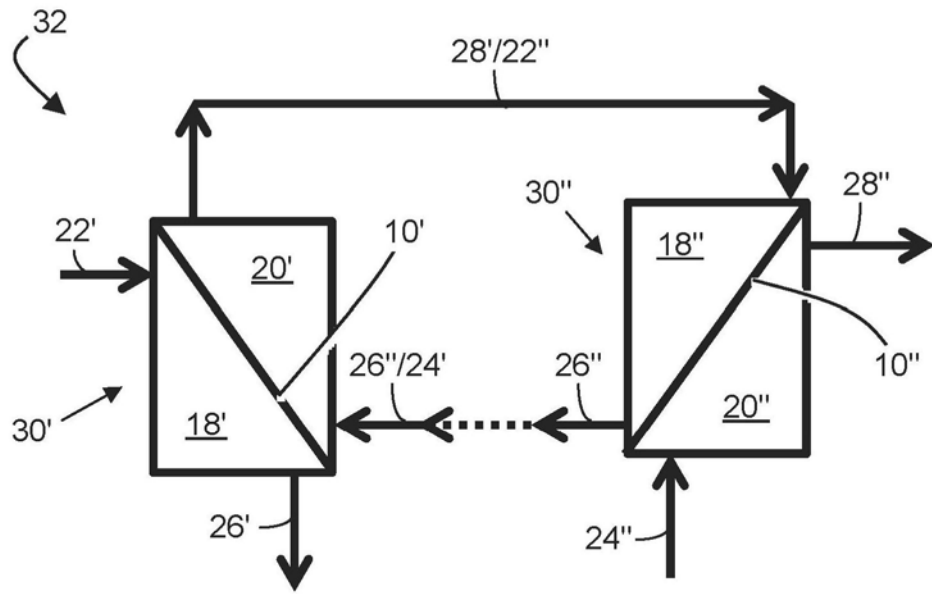


图8