

壳聚糖反渗透膜的研制

陈兴凡, 张庆元

(上海师范大学 生命与环境科学学院, 上海奉贤 201418)

摘要: 介绍用二缩三乙二醇作改性剂的壳聚糖反渗透膜制造工艺, 并在自制反渗透装置上进行膜性能指标测定. 结果表明低压、高透水量及高脱盐率的壳聚糖反渗透膜具有较大的开发及应用价值.

关键词: 壳聚糖; 半透膜; 反渗透法

中图分类号: O629.9 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-5137(2002)02-0061-11

0 引言

自然界中, 甲壳素广泛存在于虾、蟹、乌贼、昆虫及细胞壁内, 它是仅次于纤维素的第二大再生资源. 纤维素和甲壳素都是含有 β -1,4糖苷键的链状高分子化合物, 结构式区别在于它们的单糖六元环的 C₂位置的取代基不同, 纤维素是羟基, 而甲壳素是乙酰胺基, 甲壳素脱去乙酰基后就成为可溶性的壳聚糖. 这是至今为止发现的唯一的阳离子多糖, 与纤维素性能差别在于其有抑菌性^[1], 而纤维素不能抑菌, 易受细菌侵蚀. 由于甲壳素这种天然原料制成的分离膜具有无过敏性、无毒性, 所以它优于合成膜, 已引起人们广泛重视.

反渗透法(reverse osmosis)简称 RO, 可用于分离分子量100以下的离子^[2]. 优质反渗透膜, 其透水量高, 水质好, 耐用且能耗低. 自然界存在的海带含碘量是海水的一千倍, 就是神秘细胞膜的典型示例^[3]. 甲壳类动物外壳中都含有甲壳素, 人们已利用它进行仿生制造出人造皮肤^[4]. 由此可见, 它可以制成半透膜, 这种膜来自生物, 无毒, 能抗菌, 若将它用于反渗透法制纯水所需能耗也低, 这可以从甲壳素及其衍生物分子结构分析看出, 它们都是矩阵规则排列的聚合物, 与水分子形成氢键能力强, 当盐水接触膜表面时, 进入膜内的水分子能由第一个氢键位置断裂而转移到另一位置形成另一个氢键, 水分子通过一连串的形成氢键而不断在膜内移位, 直到离开膜, 使净水源源不断从膜中流出, 而杂质分子都被堵在膜外, 并且它对碱土金属离子脱除能力强^[5], 这样制出净水质量好, 所需的反渗透压也低. 由于甲壳素是刚性的难溶物质, 不易制膜, 而用它的可溶性衍生物——壳聚糖制膜比较容易.

本文采用自制的反渗透装置及改性壳聚糖膜试制纯水, 并对透水量、脱盐率等性能进行了测试, 证明了改性壳聚糖膜制作工艺条件的可行性.

收稿日期: 2001-01-12

基金项目: 上海市高校科技发展基金(98D16)

作者简介: 陈兴凡(1963-), 男, 上海师范大学生命与环境科学学院讲师; 张庆元(1941-), 上海师范大学生命与环境科学学院副教授.

1 实验部分

1.1 材料与装置

1.1.1 材料

壳聚糖(自制,脱乙酰度80%,粘均分子量 1.0×10^5);二缩三乙二醇 CP(上海化学试剂公司);丙酮(CP,上海溶剂厂);聚丙烯腈无纺布(市售).

1.1.2 装置

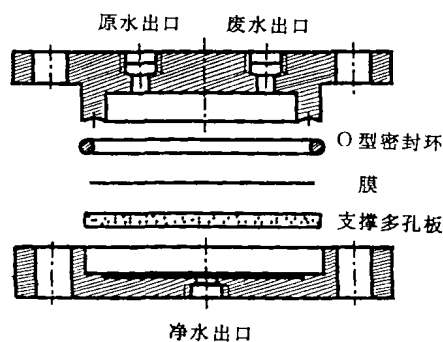


图1 自制的反渗透法制纯水装置

增压水泵采用美国制的膜泵,型号为 CDP6800;最大压力125psi(0.87MPa).

1.2 实验方法

1.2.1 制膜工艺

溶解2g壳聚糖于2%醋酸的丙酮水溶液中(丙酮:水=4:6),加1g二缩三乙二醇后,定容至100mL,摇匀,脱气;在洁净的玻璃板上倒入铸膜液,并用玻棒平膜.将膜在室温通风条件下干燥,待失去流动性为止;再将膜浸入278K的稀碱凝固液中1h,再转入丙酮内,待膜从玻璃板上分离下来,洗净.把膜浸入358K热水中20min,最后将膜湿态保存.使用时用聚丙烯腈无纺布作为膜的支撑体,装入反渗透装置中.

1.2.2 反渗透装置的安装

将反渗透装置按流程图连接,用作反渗透膜性能测试,如图2.

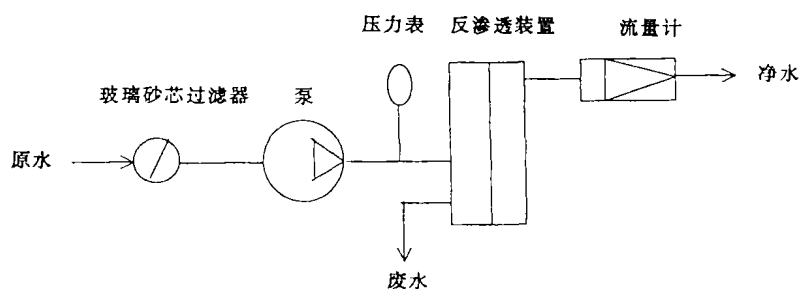


图2 反渗透装置流程图

2 结果和讨论

2.1 改性剂的选用

为了增加壳聚糖膜抗张强度,提高膜的柔性和塑性,减少脆性,防止膜裂开,可以使用的改性剂

很多,例如戊二醛、丙二醇、二甲基二异氰酸酯(TPI)等,目前使用最多的是戊二醛^[6].我们选择了二缩三乙二醇,它能使壳聚糖分子呈网状结构,提高膜强度,剩余未反应的改性剂会溶于水被除去.

表1 膜抗张强度与改性剂关系

	改性剂用量(g)					
	0	0.3	0.6	0.8	1	2
抗张强度(kN/m)	3.42	4.07	4.95	6.73	10.93	10.84

壳聚糖单体分子量为161与二缩三乙二醇分子量为153进行比较,两者反应的摩尔比理论值折合重量比为1:0.48,所以在2g壳聚糖溶液中加入二缩三乙二醇0.96g即可.理论计算与实验值基本一致.

2.2 凝固浴工艺对膜性能的影响

凝固浴工艺对非对称壳聚糖反渗透膜的制备影响很大.它的工艺参数与膜表面的致密活性层的质量关系密切,从而决定了膜的脱盐率和透水量.本方法在确定了铸膜液的组成及溶剂和凝固浴种类的前提下,对凝固剂浓度、凝固浴温度及凝固浴处理时间进行讨论.

2.2.1 氢氧化钠凝固浴浓度的选择

选用相同方法制备的膜,分别在不同浓度凝固剂的凝固浴中进行试验.当氢氧化钠浓度高时,晶核数目增长快,沉淀微粒不继续长大,而是疏松地聚集成为无定形沉淀,膜结构不紧密,使脱盐率下降而透水量增加.相反,氢氧化钠浓度低,晶核数目增长慢,使构晶离子按一定的晶格定向排列,易形成晶形沉淀,膜结构致密,使得脱盐率升高,而透水量有所下降.在外压0.4MPa的情况下,测定结果见表2,当碱浓度为4%时,其透水量和脱盐率均较好,故本文选用的碱浓度为4%.

表2 NaOH浓度与膜性能的关系

	NaOH浓度(%)				
	1	2	4	6	8
脱盐率(%)	98.7	98.8	98.5	80	50
透水量(mL/cm ² ·h)	0.33	0.43	0.77	1.70	3.70

2.2.2 氢氧化钠凝固浴温度的选择

选用相同方法制备的膜,分别在不同温度凝固剂的凝固浴中进行处理,并测定膜性能,依据上述同样的条件,测定结果见表3.

表3 凝固浴温度与膜性能关系

	凝固浴温度(K)		
	278	288	308
脱盐率(%)	98	96	50
透水量(mL/cm ² ·h)	0.8	1.2	16

当氢氧化钠凝固浴温度低时,分子链段向晶核扩散速率减慢,使晶核生长速度下降有利于晶核的形成,导致膜结构致密,脱盐率高,而透水量下降;反之,温度高,扩散快,不利于晶核的形成,易形成大孔径的孔,导致膜透水量增加,但脱盐率下降.

2.2.3 氢氧化钠凝固浴处理时间的选择

选用相同方法制备的膜,分别在凝固浴中处理不同时间,结果见表4.

由表4可见,凝固浴处理时间增加,导致膜最外面的致密层增厚,使透水量显著下降.

表 4 凝固浴处理时间与膜性能关系

	处理时间(min)					
	20	30	60	120	240	480
脱盐率(%)	90	92	95	96	96	98
透水量(mL/cm ² ·h)	1.2	1.0	0.8	0.6	0.4	0.4

2.3 恒温热处理对膜性能的影响

当膜材料组成及凝固浴体系确定后,形成膜结构已定,所以膜的分离性能已定,但通过以上步骤制成的膜并不合用;使用前必须经恒温热处理.它的作用是修补活性层中缺陷部位.在333~365K 情况下将膜置于纯水中进行恒温处理一定时间后,依据上述同样条件进行测试,结果见表5.

表 5 热处理温度与膜性能关系

	热处理温度(K)					
	333	343	348	353	358	363
脱盐率(%)	50	66	80	90	98	99
透水量(mL/cm ² ·h)	4.5	4.0	1.8	1.2	0.8	0.8

3 结 论

用2%壳聚糖丙酮水溶液涂膜,在4%NaOH 凝固浴中低温处理1h 制得非对称致密表层半透膜.经358K 恒温处理后用于反渗透装置所需外压低、脱盐率高、透水量大,具有实用价值.

参考文献:

- [1] 盛志坚,侯春林.几丁聚糖抑制细菌生长的实验研究[J].中国修复重建外科杂志,1994,8(2):81.
- [2] 马成良.我国反渗透技术发展浅析[J].膜科学与技术,1998,18(3):62.
- [3] 王学松.膜分离技术及其应用[M].北京:科学出版社,1994.
- [4] KIFUNE K. European Patent Application[P].1986.19:513.
- [5] 蒋挺大.甲壳素与壳聚糖膜材料的研究进展[J].膜科学与技术,1995,15(3):20.
- [6] 翟秀静.壳聚糖制膜研究[J].化学世界,1995,36(6):302.

Study on the Technology of Preparation of Chitosan Reverse-Osmotic Membrane

CHEN Xing-fan, ZHANG Qing-yuan

(College of Life and Environmental Science, Shanghai Teachers University, Shanghai Fengxian 201418)

Abstract: The technology of preparation of neverse-osmotic membrane made of chitosan with triethylene glycol were studied. The characteristics of the membrane has been determined. The neverse-osmotic membrane made of chitosan shows higher flux and high desalination, requires lower pressure and the cost is lower. It has great potential for varies purpose.

Key words: chitosan; reverse-osmotic membrane; reverse osmotic methode