

ZIF-8-NH₂/有机硅杂化膜的制备及渗透汽化脱盐性能研究

朱春晖¹, 徐荣¹, 任秀秀¹, 左士祥¹, 龚耿浩², 钟璟¹

(1. 常州大学 石油化工学院, 江苏省绿色催化材料与技术重点实验室, 常州 2131642; 2. 天津工业大学 材料科学与工程学院, 分离膜与膜过程国家重点实验室, 天津 300387)

摘要: 石油和天然气开采、电厂脱硫及海水淡化等工业活动会产生大量的高含盐废水, 有效处理这些高盐废水是实现液体零排放的关键。本研究以多孔 α -Al₂O₃ 陶瓷膜为支撑体, 将氨基功能化的沸石咪唑酯骨架结构材料(ZIF-8-NH₂)填充到 1,2-二(三乙氧基硅基)乙烷(BTESE)中, 制得 ZIF-8-NH₂/有机硅杂化膜, 将其应用于高浓度盐水渗透汽化脱盐, 并系统考察了 ZIF-8-NH₂ 含量、进料温度与浓度等因素对其脱盐性能的影响。实验结果表明, 与 BTESE 膜及 ZIF-8/BTESE 杂化膜相比, 氨基功能化的 ZIF-8-NH₂/BTESE 杂化膜的水渗透率和盐截留率均有所提高。在连续 50 h 渗透汽化脱盐测试中, ZIF-8-NH₂/BTESE 杂化膜表现出优异的结构稳定性, NaCl 表观截留率始终保持在 99.95% 以上, 水渗透率保持在 $6.3 \times 10^{-11} \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ 以上。此外, NaCl 截留率几乎不受进料温度和进料浓度的影响, 在高盐废水处理领域表现出良好的应用前景。

关键词: 膜; 有机硅; 脱盐; 渗透汽化

中图分类号: TQ028 文献标识码: A

Fabrication of ZIF-8-NH₂/Organosilica Hybrid Membranes for Pervaporation Desalination

ZHU Chunhui¹, XU Rong¹, REN Xiuxiu¹, ZUO Shixiang¹, GONG Genghao², ZHONG Jing¹

(1. Jiangsu Key Laboratory of Advanced Catalytic Materials and Technology, School of Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China; 2. State Key Laboratory of Separation Membranes and Membrane Processes, School of Material Science and Engineering, Tiangong University, Tianjin 300387, China)

Abstract: Industrial activities such as oil and gas drilling, power plant desulfurization and seawater desalination produce large amounts of high-salinity waste water. The effective treatment of the high-salinity waste water is the key to achieve zero liquid discharge. In the present study, ZIF-8-NH₂/organosilica hybrid membranes were fabricated *via* the incorporation of ZIF-8-NH₂ nanoparticles into BTESE-derived organosilica networks, using porous α -Al₂O₃ membranes as the supports. The as-prepared ZIF-8-NH₂/BTESE hybrid membranes were applied to the desalination of high-salinity waste water by pervaporation. The effects of ZIF-8-NH₂ content, feed temperature and feed concentration on desalination performances were systematically investigated. Compared with BTESE and ZIF-8/BTESE membranes, the amine-functionalized ZIF-8-NH₂/BTESE hybrid membranes showed a simultaneous improvement in water per-

收稿日期: 2020-01-06; 收到修改稿日期: 2020-03-16

基金项目: 国家自然科学基金(21406018); 江苏省高校自然科学研究重大项目(18KJA530001); 江苏省绿色催化材料与技术重点实验室项目(BM2012110)

National Natural Science Foundation of China (21406018); Natural Science Foundation of the Jiangsu Higher Education Institutions of China (18KJA530001); Jiangsu Key Laboratory of Advanced Catalytic Materials and Technology (BM2012110).

作者简介: 朱春晖(1995-), 男, 硕士研究生. E-mail: cczuzhuchunhui@163.com

ZHU Chunhui(1995-), male, Master candidate. E-mail: cczuzhuchunhui@163.com

通讯作者: 徐荣, 副教授. E-mail: xurong@cczu.edu.cn; 钟璟, 教授. E-mail: zjwyz@cczu.edu.cn

XU Rong, associate professor. E-mail: xurong@cczu.edu.cn; ZHONG Jing, professor. E-mail: zjwyz@cczu.edu.cn

meance and salt rejection. In addition, the ZIF-8-NH₂/BTESE hybrid membrane exhibited a high structural stability during the continuous pervaporation test up to 50 h, always delivering very high NaCl rejections of >99.95% and water permeances of >6.3×10⁻¹¹ m³/(m²·s·Pa). Moreover, the NaCl rejection of the membrane was almost constant regardless of feed temperature and feed concentration, showing great promise as a highly efficient membrane for the application in the desalination of high-salinity water.

Key words: membrane; organosilica; desalination; pervaporation

有效处理石油和天然气开采、电厂脱硫及海水淡化等工业活动中产生的大量高含盐废水是实现液体零排放的关键^[1-2]。目前脱盐技术主要分热法与膜法两大类,基于膜法的反渗透(RO)技术是海水淡化最主要的方法。然而,随着进料盐浓度的提高,RO脱盐过程的能耗会显著增加,从而限制其在高盐废水处理领域的应用。渗透汽化(PV)是以液体组分在膜两侧蒸气压差为推动力,利用液体中各组分在膜内溶解和扩散性能的差异实现选择性分离的一种膜技术^[3]。近年来,利用PV技术脱盐受到研究者的广泛关注^[4]。相对于RO脱盐,PV过程对进水水质要求较低,减少了进料液繁琐的预处理程序,并且其能耗随进料盐浓度的增加而波动不大^[5]。目前,研究者在高性能PV脱盐膜的研发方面已开展了很多工作,不同类型的膜材料被应用于PV脱盐,例如聚乙烯醇(PVA)、沸石(Silicalite和ZSM-5)及金属有机骨架(MOFs)等^[6-9]。这些膜在PV脱盐过程中对NaCl的截留率均大于99%,但膜的水渗透率或稳定性仍不能完全满足实际应用的要求。

桥联有机硅是一种性能优异的新型功能材料,一般以桥联倍半硅氧烷(R'O)₃Si-R-Si(OR')₃为硅源前体,通过水解缩聚而成^[10]。与传统的无机二氧化硅材料相比,桥联有机硅中有机基团(R)的引入使其水热稳定性显著提高。Castricum等^[11]首次以1,2-二(三乙氧基硅基)乙烷(BTESE)和甲基三乙氧基硅烷(MTES)为硅源前体,通过共聚制备了微孔桥联有机硅膜,在丁醇渗透汽化脱水中表现出优异的水热稳定性。随后,BTESE有机硅膜的应用被进一步拓展到气体分离和RO脱盐^[12-13]。BTESE膜在RO过程中表现出优异的耐氯性和水热稳定性,但有机硅网络中桥联基团(-CH₂-CH₂-)的疏水性造成该膜的水渗透率较低^[14]。

ZIF-8是由咪唑配体(2-甲基咪唑)与Zn²⁺配位而成的具有沸石类晶体拓扑结构(SOD)的金属有机骨架(MOF)材料。由于Zn²⁺与咪唑配体上的氮原子具有极强的亲合力,ZIF-8是为数不多的在水环境中具有优异稳定性的MOF材料,在水处理领域具有良好的

应用前景^[15-17]。此外,ZIF-8的窗口尺寸约为0.34 nm,介于水分子(~0.27 nm)与水合盐离子(>0.66 nm)的尺寸之间,理论上利用筛分效应可以实现极高的盐截留率。因此,在BTESE网络中引入ZIF-8纳米颗粒有望实现膜网络结构的精细调控,但是ZIF-8材料本身的亲水性不高,不利于水分子在其孔道内快速传输。

为了进一步提高ZIF-8对水分子的亲合力,本研究采用混合配体的方式合成氨基功能化的ZIF-8-NH₂材料,通过溶胶-凝胶法将其引入到BTESE硅网络中,制备出ZIF-8-NH₂/BTESE杂化膜。并将杂化膜应用于高浓度盐水渗透汽化脱盐,系统考察ZIF-8-NH₂含量和一系列操作变量对膜分离性能的影响,探讨水分子和水合盐离子在杂化网络中的传递行为,为新型高盐废水处理膜的开发提供参考。

1 实验方法

1.1 试剂与仪器

多孔α-Al₂O₃陶瓷片式支撑体(直径28 mm,孔隙率40%,平均孔径1 μm,瑜利电子陶瓷);无水乙醇(99.8%,国药集团);无水甲醇(99.5%,国药集团);正硅酸乙酯(98.5%,凌峰化学试剂);正丁醇锆(80%,阿拉丁);盐酸(HCl,分析纯,国药集团);1,2-二(三乙氧基硅基)乙烷(BTESE,96%,阿拉丁);2-甲基咪唑(98%,阿拉丁);2-氨基苯并咪唑(97%,阿拉丁);六水合硝酸锌(98%,国药集团)。

采用傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, Nicolet iS50)表征材料的化学结构;采用X射线衍射仪(XRD, Rigaku D/max 2500 PC)表征材料晶型结构;采用场发射扫描电子显微镜(FE-SEM, Zeiss SUPRA 55)观察膜表面和断面形貌以及ZIF-8-NH₂晶体形貌;采用比表面及孔径分析仪(ASAP 2020)对ZIF-8、ZIF-8-NH₂、BTESE和ZNB-0.5样品进行氮气吸附-脱附表征,使用BET方法计算样品比表面积,使用HK方法计算样品孔径分布;采用水接触角仪(CA,

JC2000D1)考察膜表面亲/疏水性;采用离子色谱(Metrohm, Eco IC)分析原料液和渗透液的离子浓度。

1.2 ZIF-8、ZIF-8-NH₂ 和 BTESE 溶胶的制备

将 2.975 g 的六水合硝酸锌和 6.568 g 的 2-甲基咪唑溶解于 200 mL 甲醇中,室温下搅拌反应 1.5 h 后取出离心处理,所得产物用无水甲醇洗涤三次,最后在 100 °C 下真空干燥 24 h,即可得到 ZIF-8。

将咪唑配体改为 6.240 g 的 2-甲基咪唑与 0.532 g 的 2-氨基苯并咪唑,其他条件不变,按上述方法即可制得 ZIF-8-NH₂。

取一定量的 BTESE 溶解于无水乙醇中,然后加入一定量的盐酸/水溶液,各物质摩尔比为 $n(\text{BTESE}) : n(\text{H}_2\text{O}) : n(\text{HCl}) = 1 : 60 : 0.2$,并保持 BTESE 的质量分数为 5%,在 40 °C 下搅拌反应 2 h 得到 BTESE 溶胶。BTESE 溶胶在 60 °C 下真空干燥 3 h 得到干凝胶,然后研磨成粉末备用。

1.3 BTESE、ZIF-8/BTESE 和 ZIF-8-NH₂/BTESE 膜的制备

在制膜之前,将一定量的 ZIF-8-NH₂ 晶体加入 BTESE 溶胶中,超声 30 min 制得 ZIF-8-NH₂/BTESE 溶胶,并将其在 60 °C 下真空干燥并研磨成粉末备用。

硅锆(SiO₂-ZrO₂)溶胶由正硅酸乙酯与正丁醇锆水解共聚而得,其详细制备过程参见文献[18]。首先,将两种氧化铝粒子(平均粒径分别 1.0 和 0.2 μm)分别超声分散在硅锆溶胶中,用脱脂棉蘸取后擦涂在陶瓷支撑体上,然后在 550 °C 空气气氛下煅烧 20 min,该擦涂和煅烧过程重复 6 次形成粒子层;然后,将稀释后的硅锆溶胶(0.5wt%)擦涂在粒子层上,在 550 °C 空气气氛下煅烧 20 min,该过程重复 8~10 次形成中间层;最后,将 ZIF-8-NH₂/BTESE 溶胶通过浸渍提拉法涂覆在中间层上,然后在 250 °C 空气气氛下煅烧 20 min 得到 ZIF-8-NH₂/BTESE 杂化膜。根据 ZIF-8-NH₂ 与 BTESE 的质量比(0.2、0.5、0.8 和 1)分别命名为 ZNB- n ($n=0.2、0.5、0.8$ 或 1)。

BTESE 和 ZIF-8/BTESE 膜($w(\text{ZIF-8}) : w(\text{BTESE}) = 0.5 : 1$,命名为 ZB-0.5)的制备过程同上。

1.4 渗透汽化脱盐性能表征

采用自制的渗透汽化装置对膜的脱盐性能进行考察^[19]。实验采用 1wt%~13wt% 的 NaCl 水溶液作为原料液。为减小膜表面浓差极化的影响,采用错流方式进料,进料流速为 90 mL/min。原料侧保持为常压,渗透侧通过抽真空维持负压(<300 Pa),使用液氮冷阱收集渗透液。

描述 PV 和 RO 传质机理的溶液扩散(SD)模型已被广泛接受^[20]。在该模型中,渗透物质溶解到膜

中,然后沿浓度梯度在膜中扩散。根据 SD 模型,PV 的渗透通量通常表示为:

$$J_i = \frac{P_i}{\ell} \cdot (p_{i0} - p_{i1}) \quad (1)$$

式中, ℓ 是膜的厚度; p_{i0} 、 p_{i1} 分别代表组分 i 在膜原料侧和渗透侧表面的分压; P_i 是膜的渗透率,其表达式如下:

$$P_i = D_i \cdot K_i = J_i \cdot \frac{\ell}{(p_{i0} - p_{i1})} \quad (2)$$

式中, D_i 、 K_i 分别代表组分 i 的扩散系数和吸附系数。当 ℓ 未知时,厚度归一化的渗透率 $\frac{P_i}{\ell}$ 可以表达为:

$$\frac{P_i}{\ell} = \frac{D_i \cdot K_i}{\ell} = \frac{J_i}{p_{i0} - p_{i1}} \quad (3)$$

在渗透汽化脱盐过程中,盐离子无法汽化, p_{i0} 可以简化为原料侧水的饱和蒸气压 p_{sat} , p_{i1} 可以简化为渗透侧水的蒸气分压 p_2 。由于渗透侧总压 <300 Pa,相对原料侧水的饱和蒸气压 p_{sat} , p_2 可以合理地假定为 0,所以水渗透率的简化表达式可以表示为:

$$P_w = \frac{J_v}{p_{\text{sat}}} \quad (4)$$

水的体积通量 J_v 的表达式如下:

$$J_v = \frac{V}{S \cdot \Delta t} \quad (5)$$

式中, V 是在一定时间间隔 Δt 内所收集的渗透液的体积, S 是膜的有效面积。原料侧水的饱和蒸气压可由 Antoine 方程计算,其表达式如下^[21]:

$$p_{\text{sat}} = \exp\left(A - \frac{B}{C + T}\right) \quad (6)$$

式中, A 、 B 和 C 为 Antoine 常数, T 为绝对温度。盐离子表观截留率 R_{obs} 的表达式如下:

$$R_{\text{obs}} = \left(1 - \frac{C_p}{C_f}\right) \times 100\% \quad (7)$$

式中, C_p 、 C_f 分别代表渗透液和原料液的离子浓度。

2 结果与讨论

2.1 FT-IR 和 XRD 表征分析

图 1 是 ZIF-8、ZIF-8-NH₂、BTESE 和 ZNB-0.5 样品的 FT-IR 图谱,由图可知,与 ZIF-8 相比,ZIF-8-NH₂ 在 3480、3380 和 920 cm⁻¹ 出现了新的特征峰,其中 3480 和 3380 cm⁻¹ 归属于 -NH₂ 的对称和不对称伸缩振动峰,920 cm⁻¹ 归属于 N-H 的弯曲和

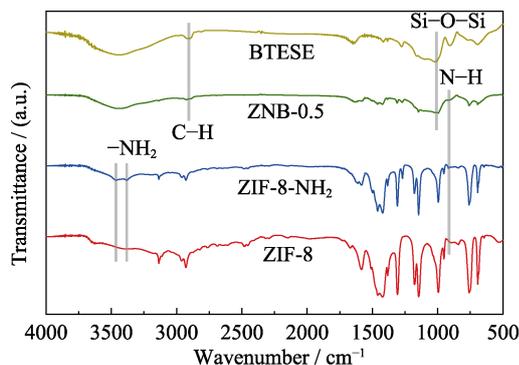


图1 ZIF-8、ZIF-8-NH₂、BTESE 和 ZNB-0.5 样品的 FT-IR 谱图

Fig. 1 FT-IR spectra of samples ZIF-8, ZIF-8-NH₂, BTESE and ZNB-0.5

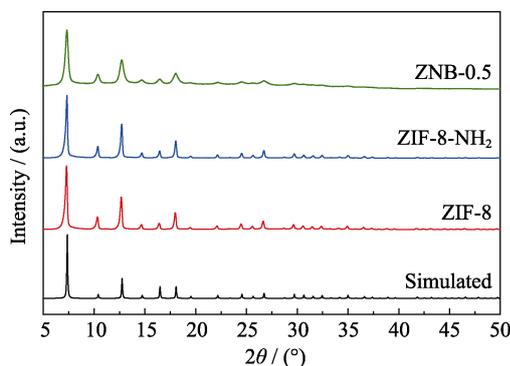


图2 ZIF-8、ZIF-8-NH₂ 和 ZNB-0.5 样品的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of samples ZIF-8, ZIF-8-NH₂ and ZNB-0.5

摆动振动峰^[22]。上述特征峰的出现表明氨基已被成功引入到 ZIF-8 骨架结构中。此外, BTESE 膜样品在 2870~2980、1040、790 cm^{-1} 处出现了分别对应 BTESE 网络中的 C-H、Si-O-Si 和 Si-C 键的伸缩振动峰^[23]。ZNB-0.5 杂化膜中具有上述所有特征峰, 表明 ZIF-8-NH₂ 被成功引入到 BTESE 硅网络中。

图 2 是 ZIF-8、ZIF-8-NH₂ 和 ZNB-0.5 样品的 XRD 图谱, 从图中可以明显看出, ZIF-8、ZIF-8-NH₂ 均具有很高的结晶度, $2\theta=7.5^\circ$ 、 10.5° 、 12.8° 、 14.8° 、 16.6° 、 18.1° 、 24.6° 和 26.6° 处的衍射峰, 与 ZIF-8 标准谱图中的衍射峰位置一致^[24]。以上结果说明配体中加入 2-氨基苯并咪唑对 ZIF-8 的晶体结构没有明显影响。ZNB-0.5 与 ZIF-8-NH₂ 的衍射峰基本一致, 表明 ZIF-8-NH₂ 的晶体结构在 BTESE 网络中没有明显变化。

2.2 氮气吸附-脱附表征分析

图 3(a)为 ZIF-8、ZIF-8-NH₂、BTESE 和 ZNB-0.5 样品的氮气吸附-脱附曲线, 由图可知, 所有样品均显示出 I 型吸附曲线, 这是微孔材料的典型特征。ZIF-8 和 ZIF-8-NH₂ 的比表面积均大于 BTESE, 而

ZNB-0.5 具有最小的比表面积。造成这种现象的原因可能是随着 BTESE 网络中 ZIF-8-NH₂ 纳米颗粒嵌入量的增加, 杂化硅网络结构进一步致密化; 此外, ZIF-8-NH₂ 在 BTESE 网络中被缠绕包裹, 进一步减少了 N₂ 分子在 ZIF-8-NH₂ 腔内的有效吸附, 使 ZNB-0.5 杂化材料表现出最小的比表面积。类似的现象在 Zhang 等^[25] 研究中也发现。与 ZIF-8 相比, ZIF-8-NH₂ 的比表面积和平均孔径均有所减小。这可能是由于混合配体中 2-氨基苯并咪唑的分子尺寸大于 2-甲基咪唑, 其苯环的空间位阻较大, 会占据部分孔道, 使得 ZIF-8 的孔径减小(表 1)。从图 3(b) 中可以看出, ZIF-8 的孔径呈双峰分布。与 BTESE 无定型有机硅网络较宽泛的孔径分布不同, ZIF-8-NH₂ 和 ZNB-0.5 的孔径主要集中在 0.5 nm 左右, 表明引入 ZIF-8-NH₂ 对 BTESE 有机硅网络的孔

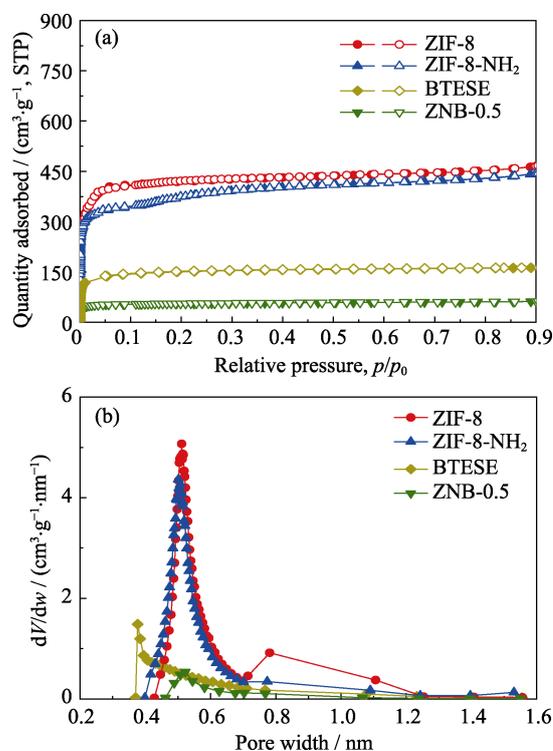
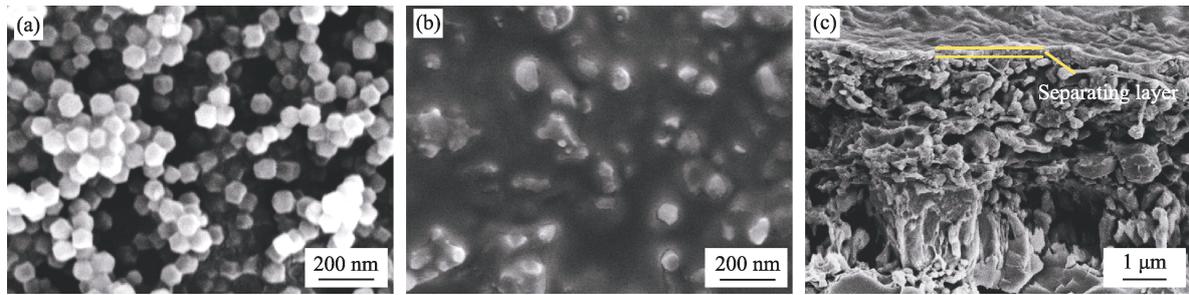


图3 ZIF-8、ZIF-8-NH₂、BTESE 和 ZNB-0.5 样品的氮气吸附-脱附曲线(a)及其孔径分布图(b)

Fig. 3 Nitrogen isotherms (a) and pore size distributions (b) of samples ZIF-8, ZIF-8-NH₂, BTESE and ZNB-0.5

表 1 ZIF-8、ZIF-8-NH₂、BTESE 和 ZNB-0.5 样品的微结构
Table 1 Microstructures of samples ZIF-8, ZIF-8-NH₂, BTESE and ZNB-0.5

Sample	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$	d_p/nm
ZIF-8	1275	0.56
ZIF-8-NH ₂	1191	0.53
BTESE	467	0.52
ZNB-0.5	172	0.54

图 4 ZIF-8-NH₂ 晶体(a)、ZNB-0.5 膜表面(b)和断面(c)的 SEM 照片Fig. 4 (a) SEM image of ZIF-8-NH₂ crystals, and (b) top surface and (c) cross section SEM images of ZNB-0.5 membrane

径分布具有明显的调节作用。

2.3 SEM 表征分析

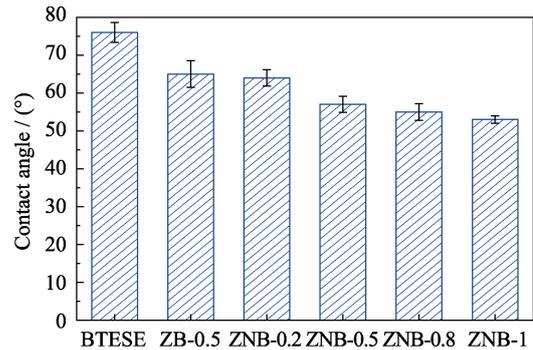
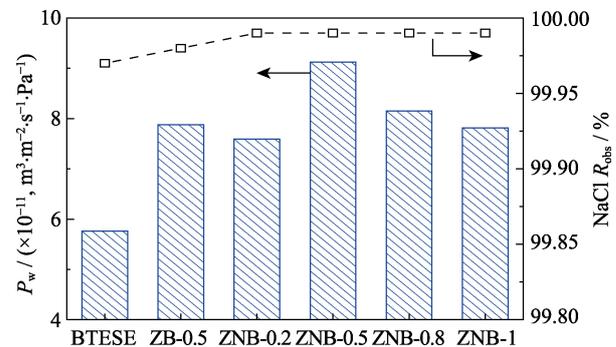
图 4(a)为 ZIF-8-NH₂ 纳米颗粒的 SEM 照片, 由图可见, ZIF-8-NH₂ 颗粒呈规则的十二面体结构, 且尺寸均一, 平均粒径约为 80 nm。图 4(b, c)分别为 ZNB-0.5 膜的表面和断面 SEM 照片, 可以看出, ZIF-8-NH₂ 颗粒被 BTESE 包裹或半包裹, 未观察到明显的粒子团聚现象。此外, 连续、无缺陷的 ZIF-8-NH₂/BTESE 分离层与预先制备好的陶瓷支撑体紧密结合, 膜的分离层厚度约为 200 nm。

2.4 渗透汽化脱盐性能测试

2.4.1 ZIF-8-NH₂ 含量对膜脱盐性能的影响

图 5 是 BTESE、ZIF-8/BTESE 和 ZIF-8-NH₂/BTESE 膜的静态水接触角测试结果。对于 ZIF-8-NH₂/BTESE 膜而言, 随着 ZIF-8-NH₂ 含量的增加, 膜表面的水接触角逐渐减小, 表明膜表面亲水性提高。当 MOF 粒子添加量相同时, ZNB-0.5 膜的水接触角为 57°, 明显小于 ZB-0.5 膜的水接触角(65°), 表明氨基功能化的 ZIF-8-NH₂/BTESE 杂化膜拥有更好的表面亲水性。

为了考察 ZIF-8-NH₂ 含量对渗透汽化脱盐性能的影响, 制备了一系列不同添加量的 ZIF-8-NH₂/BTESE 杂化膜。如图 6 所示, 与 ZB-0.5 膜相比, ZNB-0.5 膜的水渗透率提高了约 16%, 表明 ZIF-8-NH₂ 骨架中引入-NH₂ 成功提高了膜表面及孔道内的亲水性。此外, 当 ZIF-8-NH₂ 与 BTESE 的质量比从 0 增大到 0.5 时, 膜的水渗透率从 5.8×10^{-11} 提高至 $9.1 \times 10^{-11} \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ 。当质量比从 0.5 进一步增大到 1 时, 水渗透率逐渐降低, 盐截留率保持在 99.99% 以上。这主要是因为当 ZIF-8-NH₂ 含量较低时, 引入亲水粒子 ZIF-8-NH₂ 增强了有机硅杂化网络对水分子的亲和力, 并且 ZIF-8-NH₂ 自身规则的孔道可以为水分子提供额外的传输通道, 有利于水分子在膜中的快速传输, 从而提升膜的水渗透率。但是, 随着 ZIF-8-NH₂ 含量进一步增加, 膜的致密性升高, 水在膜中渗透传质阻力逐步增大, 其影

图 5 BTESE、ZIF-8/BTESE 和 ZIF-8-NH₂/BTESE 膜的水接触角Fig. 5 Water contact angles of membranes BTESE, ZIF-8/BTESE and ZIF-8-NH₂/BTESE图 6 ZIF-8 及 ZIF-8-NH₂ 添加量对膜渗透汽化脱盐性能的影响(70 °C, 6.5wt% NaCl)Fig. 6 Effect of ZIF-8 and ZIF-8-NH₂ content on pervaporation desalination performances of the membrane (70 °C, 6.5wt% NaCl)

响大于杂化硅网络亲水性的提高, 造成水渗透率出现下降^[26]。另一方面, 膜致密性的提高阻碍了尺寸更大的水合盐离子在膜中的渗透, 使得 NaCl 表观截留率略有提高。

2.4.2 进料温度和浓度对膜脱盐性能的影响

图 7 是进料温度对 ZNB-0.5 膜渗透汽化脱盐性能的影响, 由图可知, 当进料温度从 25 °C 升高到 70 °C 时, 膜的水通量(J)由 1.1 增大到 $9.2 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 。在此过程中, NaCl 表观截留率(R_{obs})基本保持恒定。

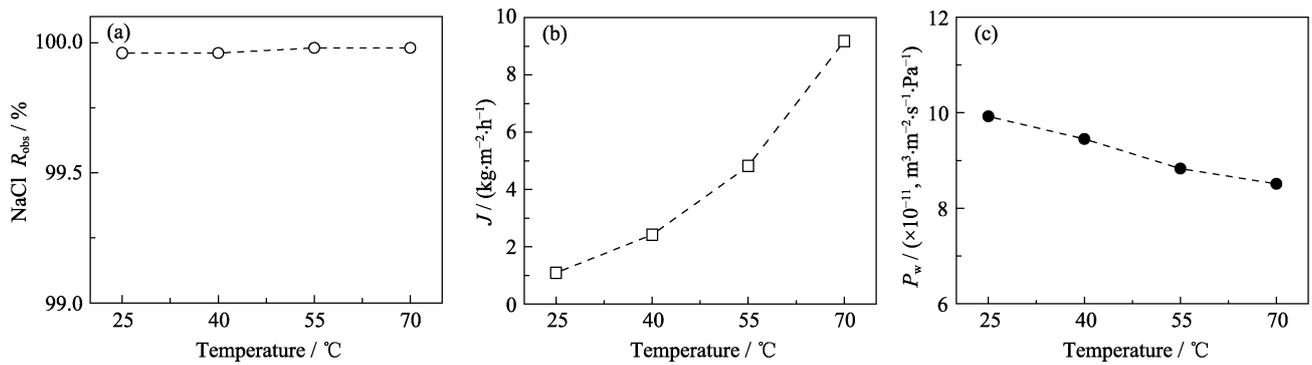


图 7 进料温度对 ZNB-0.5 膜渗透汽化脱盐性能的影响(6.5wt% NaCl)

Fig. 7 Influence of feed temperature on pervaporation desalination performances of the ZNB-0.5 membrane (6.5wt% NaCl)

由公式(1)可知,随着操作温度升高,原料侧饱和蒸气压增大,而渗透侧压力保持恒定。膜两侧蒸气压差 $p_{i0} - p_{i1}$ 增大,使得水分子在膜中渗透的推动力明显增强,从而导致水通量增大。然而,在进料温度升高的过程中,水渗透率(P_w)却呈现下降趋势。根据溶解-扩散模型,水渗透率可表示为扩散系数(D_1)和吸附系数(K_1)的乘积,即公式(3)。随着进料温度升高,扩散系数不断增大,而吸附系数通常会下降,此过程中吸附系数变化的影响大于扩散系数的变化,导致膜的水渗透率随进料温度的升高而逐渐降低。另一方面,ZNB-0.5 膜的盐截留率不随操作温度变化主要归因于其优异的结构稳定性。与高分子膜相比,ZIF-8-NH₂/BTESE 膜热膨胀效应不明显,膜的有效孔径在温度变化过程中基本保持不变,因此表现出稳定的盐截留率。

图 8 是进料浓度对 ZNB-0.5 膜渗透汽化脱盐性能的影响,由图可知,当进料浓度从 1wt% 增大到 13wt% 时,水渗透率从 9.4×10^{-11} 降低到 $8.2 \times 10^{-11} \text{ m}^3/(\text{m}^2\cdot\text{s}\cdot\text{Pa})$,这可归因于以下几个方面:首先,进料侧的水饱和蒸气压随着进料浓度的增大而逐渐下降,导致水分子渗透的推动力降低;其次,随着

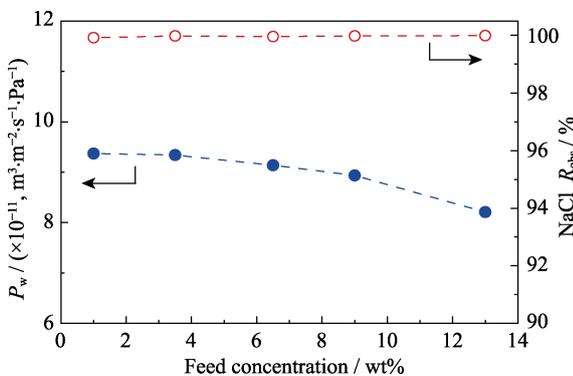


图 8 进料浓度对 ZNB-0.5 膜渗透汽化脱盐性能的影响(70 °C)
Fig. 8 Effect of feed concentration on pervaporation desalination performances of the ZNB-0.5 membrane (70 °C)

进料浓度的增大,膜表面吸附的水合盐离子数量增加,水分子的吸附数量减少,从而降低了水渗透率;此外,该过程中浓差极化现象的加剧也会阻碍水分子在膜中的传输。但在进料浓度变化过程中,膜对 NaCl 的表观截留率几乎保持不变,表明膜的网络结构在高浓度盐水中依然具有优异的稳定性。相比之下,ZSM-5 型分子筛膜应用于高浓度盐水渗透汽化脱盐时,膜结构会发生降解,导致盐截留率急剧下降^[7]。

2.4.3 ZIF-8-NH₂/BTESE 杂化膜稳定性测试

为了进一步考察 ZNB-0.5 膜的结构稳定性,对 ZNB-0.5 膜进行了连续 50 h 的渗透汽化脱盐测试(55 °C, 6.5wt% NaCl 水溶液)。图 9 显示了膜的水渗透率和 NaCl 截留率随操作时间的变化关系。在高浓度盐水的连续渗透汽化脱盐过程中,NaCl 表观截留率无明显变化,始终保持在 99.95% 以上,水渗透率下降了约 32%。通过膜检测分析后发现水渗透率的下降主要归因于膜表面污染,在高浓度盐水的连续测试中,不锈钢膜组件内部的铁、铬元素在膜表面发生沉积,使得膜孔部分堵塞,阻碍了

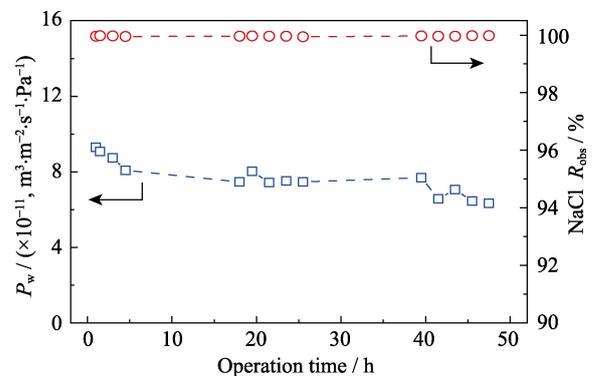
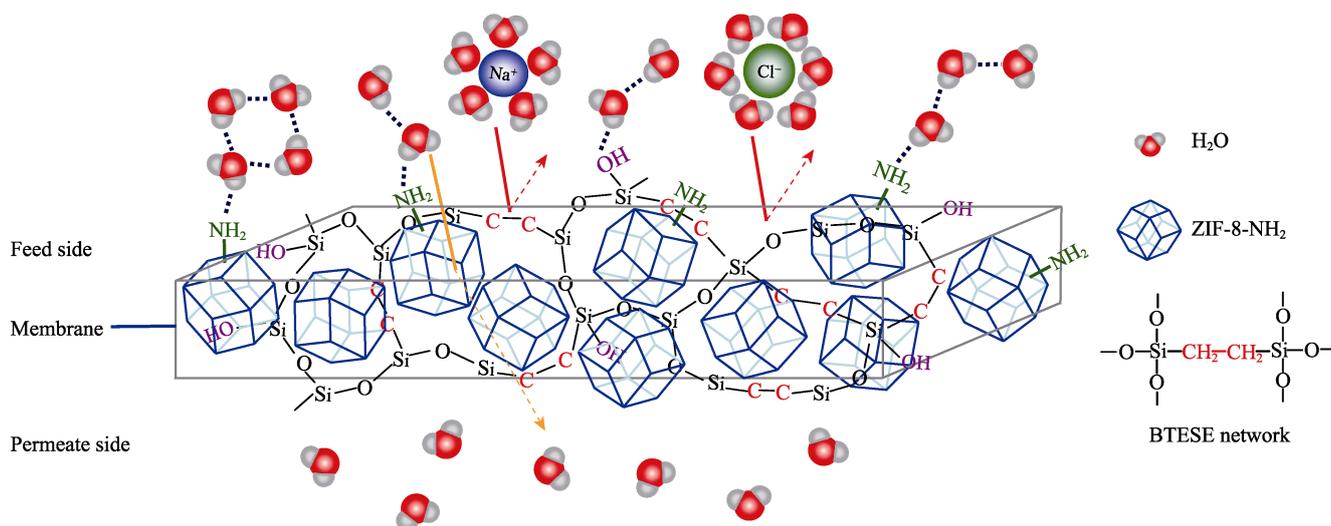


图 9 操作时间对 ZNB-0.5 膜渗透汽化脱盐性能的影响(55 °C, 6.5wt% NaCl)

Fig. 9 Pervaporation performance of the ZNB-0.5 membrane as a function of operating time(55 °C, 6.5wt% NaCl)

图 10 水分子在 ZIF-8-NH₂/BTESE 膜网络中的传输示意图Fig. 10 Schematic drawing of water transport through the ZIF-8-NH₂/BTESE membrane networks

水分子的渗透。

图 10 是 ZIF-8-NH₂/BTESE 杂化膜的传质机理示意图。与 BTESE 无定型硅网络结构不同, ZIF-8-NH₂ 具有规则的孔道结构, 可为水分子传递提供额外的通道, 使得水分子可以在膜网络中快速传输。此外, ZIF-8-NH₂/BTESE 杂化膜网络中存在大量的 -NH₂ 和 -OH 基团, 水分子很容易吸附到这些亲水位点上。然后, 这些吸附的水分子通过氢键吸引更多的水分子^[27], 其作用机理如图 10 所示。亲水基团与水分子之间的强相互作用促进了水分子在网络孔道中的传输, 从而提高了水渗透率。另一方面, 利用 ZIF-8-NH₂ 的尺寸筛分效应, 实现了水合盐离子高效截留。

3 结论

本研究采用混合配体的方式合成了氨基功能化的 ZIF-8-NH₂, 以 BTESE 为硅源前体, 通过溶胶-凝胶法制备出 ZIF-8-NH₂/BTESE 杂化膜, 并应用于高浓度盐水渗透汽化脱盐。实验结果表明, 通过在有机硅网络中引入 ZIF-8-NH₂, 膜的水渗透率和盐截留率均有所提高。随着 ZIF-8-NH₂ 含量的增加, 膜的水渗透率先增加后减小, 盐截留率略有提高。水渗透率随进料温度及进料浓度的升高而减小, 盐截留率则几乎不受进料温度和进料浓度的影响。在 50 h 的连续渗透汽化脱盐过程中, ZIF-8-NH₂/BTESE 杂化膜表现出优异的结构稳定性, NaCl 表观截留率始终保持在 99.95% 以上, 在高盐废水处理领域展现出良好的应用前景。

参考文献:

- [1] SHAFFER D L, ARIAS CHAVEZ L H, BEN-SASSON M, *et al.* Desalination and reuse of high-salinity shale gas produced water: drivers, technologies, and future directions. *Environ. Sci. Technol.*, 2013, **47**(17): 9569–9583.
- [2] PEREZ-GONZALEZ A, URTIAGA A M, IBANEZ R, *et al.* State of the art and review on the treatment technologies of water reverse osmosis concentrates. *Water Res.*, 2012, **46**(2): 267–283.
- [3] XU R, LIN P, ZHANG Q, *et al.* Development of ethylene-bridged organosilica membranes for desalination applications. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2016, **55**(7): 2183–2190.
- [4] WANG Q, LI N, BOLTO B, *et al.* Desalination by pervaporation: a review. *Desalination*, 2016, **387**: 46–60.
- [5] KAMINSKI W, MARSZALEK J, TOMCZAK E. Water desalination by pervaporation – comparison of energy consumption. *Desalination*, 2018, **433**: 89–93.
- [6] CHAUDHRI S G, RAJAI B H, SINGH P S. Preparation of ultra-thin poly (vinyl alcohol) membranes supported on polysulfone hollow fiber and their application for production of pure water from seawater. *Desalination*, 2015, **367**: 272–284.
- [7] DROBEK M, YACOU C, MOTUZAS J, *et al.* Long term pervaporation desalination of tubular MFI zeolite membranes. *J. Membr. Sci.*, 2012, **415–416**: 816–823.
- [8] CAO Z, ZENG S, XU Z, *et al.* Ultrathin ZSM-5 zeolite nanosheet laminated membrane for high-flux desalination of concentrated brines. *Sci. Adv.*, 2018, **4**(11): eaau8634.
- [9] LIANG W, LI L, HOU J, *et al.* Linking defects, hierarchical porosity generation and desalination performance in metal-organic frameworks. *Chem. Sci.*, 2018, **9**(14): 3508–3516.
- [10] HOFFMANN F, CORNELIUS M, MORELL J, *et al.* Silica-based mesoporous organic-inorganic hybrid materials. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, **45**(20): 3216–3251.
- [11] CASTRUCUM H L, SAH A, KREITER R, *et al.* Hydrothermally stable molecular separation membranes from organically linked silica. *J. Mater. Chem.*, 2008, **18**(18): 2150–2158.
- [12] KANEZASHI M, YADA K, YOSHIOKA T, *et al.* Design of silica networks for development of highly permeable hydrogen separa-

- tion membranes with hydrothermal stability. *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131(2)**: 414–415.
- [13] XU R, WANG J, KANEZASHI M, *et al.* Development of robust organosilica membranes for reverse osmosis. *Langmuir*, 2011, **27(23)**: 13996–13999.
- [14] XU R, KANEZASHI M, YOSHIOKA T, *et al.* New insights into the microstructure-separation properties of organosilica membranes with ethane, ethylene, and acetylene bridges. *ACS Appl. Mater. Inter.*, 2014, **6(12)**: 9357–9364.
- [15] PARK K S, NI Z, CÔTÉ A P, *et al.* Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 2006, **103(27)**: 10186–10191.
- [16] DUAN J, PAN Y, PACHECO F, *et al.* High-performance polyamide thin-film-nanocomposite reverse osmosis membranes containing hydrophobic zeolitic imidazolate framework-8. *J. Membr. Sci.*, 2015, **476**: 303–310.
- [17] JAYARAMULU K, DATTA K K, ROSLER C, *et al.* Biomimetic superhydrophobic/superoleophilic highly fluorinated graphene oxide and ZIF-8 composites for oil-water separation. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2016, **55(3)**: 1178–1182.
- [18] ASAEDA M, YANG J, SAKOU Y, *et al.* Porous silica-zirconia (50%) membranes for pervaporation of iso-propyl alcohol (IPA)/water mixtures. *J. Chem. Eng. Jpn.*, 2002, **35**: 365–371.
- [19] XU R, GUO M, WANG J, *et al.* Fabrication of solvent resistant copolyimide membranes for pervaporation recovery of amide solvents. *Chem. Eng. Technol.*, 2018, **41(2)**: 337–344.
- [20] WIJMANS J G, BAKER R W. The solution-diffusion model: a review. *J. Membr. Sci.*, 1995, **107(1)**: 1–21.
- [21] KHAYET M. Membranes and theoretical modeling of membrane distillation: a review. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 2011, **164(1-2)**: 56–88.
- [22] YU S, LI S, HUANG S, *et al.* Covalently bonded zeolitic imidazolate frameworks and polymers with enhanced compatibility in thin film nanocomposite membranes for gas separation. *J. Membr. Sci.*, 2017, **540**: 155–164.
- [23] XU R, KANEZASHI M, YOSHIOKA T, *et al.* Tailoring the affinity of organosilica membranes by introducing polarizable ethylene bridges and aqueous ozone modification. *ACS Appl. Mater. Inter.*, 2013, **5(13)**: 6147–6154.
- [24] VENNA S R, CARREON M A. Highly permeable zeolite imidazolate framework-8 membranes for CO₂/CH₄ separation. *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132(1)**: 76–78.
- [25] ZHANG H, WEN J, SHAO Q, *et al.* Fabrication of La/Y-codoped microporous organosilica membranes for high-performance pervaporation desalination. *J. Membr. Sci.*, 2019, **584**: 353–363.
- [26] XU R, ZOU L, LIN P, *et al.* Pervaporative desulfurization of model gasoline using PDMS/BTESE-derived organosilica hybrid membranes. *Fuel Process. Technol.*, 2016, **154**: 188–196.
- [27] COHEN-TANUGI D, GROSSMAN J C. Water desalination across nanoporous graphene. *Nano Lett.*, 2012, **12(7)**: 3602–3608.