

文章编号:1671-6833(2009)04-0065-04

均匀设计法优化制备染料脱盐纳滤膜

张浩勤¹, 乔欢欢¹, 张景亚¹, 刘金盾¹, 杨 蕾²

(1. 郑州大学 化工与能源学院, 河南 郑州 450001; 2. 郑州市环境保护监测中心, 河南 郑州 450001)

摘 要:以聚醚砜超滤膜为支撑膜,通过界面聚合方法制备出一种对染料具有良好脱盐性能的纳滤膜.实验以二甲酚橙/NaCl/水混合体系中的NaCl与二甲酚橙分离为研究对象,采用均匀设计方法安排实验,用SPSS软件处理数据得出了回归方程,然后通过对回归方程计算与进一步实验得出:当聚环氧氯丙烷胺与2,5-二氨基苯磺酸在无机相中质量分数分别为0.68%与0.4%,均苯三甲酰氯在有机相中的质量分数为0.4%,界面聚合时间为2.5 min时,膜对NaCl与二甲酚橙的分离因子可达到16.在优化条件下,实验考察了膜对二甲酚橙与4种无机盐的分离效果,结果表明膜对染料中的无机盐具有良好的脱除效果.

关键词:纳滤膜;界面聚合;染料脱盐;均匀设计

中图分类号:TQ 028.8 **文献标识码:**A

0 引言

目前国内染料行业生产的染料产品含有大量盐份,导致市场上高纯染料主要依赖进口.所以,粗制染料提纯具有重要的意义^[1].采用纳滤膜进行染料提纯的报道较多,但大多数纳滤膜对一价盐的脱除率在50%左右,对二价盐的脱除率很低^[2-5].为了实现染料与无机盐的有效分离,一种特殊的纳滤膜——荷电镶嵌膜有良好的应用前景^[6].荷电镶嵌膜含有一系列规则排列的阴离子和阳离子交换基团,可同时传递阳离子和阴离子,十分有利于电解质的传递,作者曾在此领域进行了较多的研究工作^[7].笔者采用聚环氧氯丙烷胺为界面聚合反应单体,通过界面聚合方法制备出对染料具有良好脱盐性能的纳滤膜;并考察了二甲酚橙(XO)与四种无机盐的分离效果,以期为未来的工业染料提纯提供有价值的基础数据.

1 实验部分

1.1 试剂、实验装置与仪器

聚醚砜基膜,安得膜分离技术工程有限公司;聚环氧氯丙烷胺,自制^[8];2,5-二氨基苯磺酸,Fluka;均苯三甲酰氯,ACROS;二甲酚橙(XO),正

己烷,无机盐均为分析纯.

电子分析天平,AB204-N,梅特勒-托利多仪器有限公司;酸度计,pH211A,计意大利哈纳公司;紫外/可见分光光度计,UV-2450,日本岛津公司;真空干燥箱,DZF-1型,上海跃进医疗器械厂;齿轮泵,VG1000,德国.

1.2 界面聚合制膜原理和工艺

将聚醚砜平板基膜固定在界面聚合装置中,注入含有一定浓度的聚环氧氯丙烷胺、2,5-二氨基苯磺酸以及酸接收剂 Na_2CO_3 的混合水溶液,静置30 min后将无机相溶液倒出,放置一段时间再注入含有一定浓度均苯三甲酰氯的正己烷溶液,反应一定时间后,将其倒出.膜晾干后在烘箱中热处理并在膜性能表征仪上进行表征.膜性能表征装置参见文献[7].膜性能表征装置如图1所示.

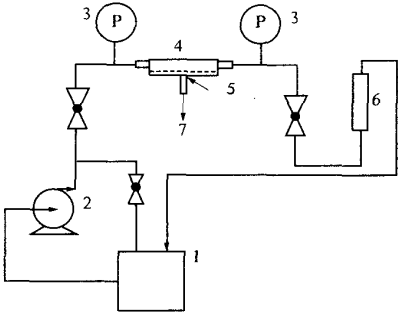
聚环氧氯丙烷胺的合成参考文献[8]的方法制得.实验采用的聚环氧氯丙烷胺是一种易溶于水的荷正电聚合物,聚环氧氯丙烷胺中含有阴离子交换基团季铵基团,可以作为荷正电剂使用.2,5-二氨基苯磺酸与聚环氧氯丙烷胺和均苯三甲酰氯之间发生界面聚合反应,在基膜支撑体表面形成聚酰胺高分子超薄层,该超薄层带有阴离子

收稿日期:2009-03-31;修订日期:2009-07-21

基金项目:国家自然科学基金资助项目(20676125);国家“863”科技计划项目(2008AA062330).

作者简介:张浩勤(1958-),男,河南省偃师人,郑州大学教授,博士,主要从事膜分离技术研究,E-mail:zhanghaoqin@zzu.edu.cn.

交换基团季铵盐和阳离子交换基团磺酸基团,而具有荷电镶嵌膜的特征.



1-原料液容器;2-泵;3-压力表;
4-膜组件;5-膜;6-流量器;7-渗出液

图1 膜性能表征实验流程

Fig.1 Scheme of the experimental apparatus

1.3 膜性能测试

在 0.4 MPa 下,在膜性能表征仪上测定膜的渗透通量和对不同物质的截留效果.实验所用混合溶液中,无机盐浓度为 $0.01\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$,染料的浓度为 $300\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,对于染料/盐/水混合体系,膜对盐和染料的选择性以分离因子 a 表示:

$$a = \frac{1 - R_A}{1 - R_B} \tag{1}$$

式中: R_A 和 R_B 分别为膜对无机盐和有机染料的截留率.对于混合体系,分离因子 a 值越大,说明过程选择性越高,越容易实现分离.

1.4 实验设计

实验按照均匀设计原理优化制膜条件,所得实验数据用 SPSS 软件进行处理、分析得到定性和定量结果.在优化条件下制备纳滤膜,并考察膜对二甲酚橙(XO)与四种无机盐的分离效果.

2 结果与讨论

2.1 制备条件的优化

依据探索实验的结果,实验选择质量分数为 0.1% 的 Na_2CO_3 作为酸接受剂,热处理温度和时间分别选择 $90\text{ }^\circ\text{C}$ 和 15 min.本次均匀设计实验主要考察聚环氧氯丙烷胺的质量分数 x_1 、2,5-二氨基苯磺酸的质量分数 x_2 、均苯三甲酰氯的质量分数 x_3 、界面聚合时间 x_4 对膜分离性能影响.对上述 4 个因素各取 4 个水平,实验考察 XO/NaCl/水溶液中膜的分离效果, a 为 NaCl 与 XO 的分离因子.均匀设计方案和实验结果如表 1 所示.

表1 均匀设计方案和实验结果

Tab.1 The uniform design scheme

序号	$x_1/\%$	$x_2/\%$	$x_3/\%$	x_4/min	a
1	0.2	0.1	0.4	4	11.92
2	0.2	0.2	0.8	4	13.54
3	0.4	0.3	0.4	3	12.06
4	0.4	0.4	0.8	3	14.45
5	0.6	0.1	0.2	2	11.78
6	0.6	0.2	0.6	2	6.01
7	0.8	0.3	0.2	1	4.72
8	0.8	0.4	0.6	1	3.96

2.2 模型方程和参数估计

用 SPSS 软件对均匀实验设计的数据进行处理,分离因子的回归方程为:

$$a = b_0 + \sum_{i=1}^m b_i x_i + \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^m b_{ij} x_i x_j \tag{2}$$

用逐步回归法(Backward)进行回归分析,所得结果见表 2、表 3.

表 2 方差分析表的方差齐性检验 F 检验结果表明模型回归效果显著.表 3 给出了回归方程的回归系数.

表2 膜性能方差分析

Tab.2 ANOVA for membrane

模型	平方和	自由度	均方	F	显著性
回归	119.70	4	29.93	24.3	0.013
残差	3.70	3	1.23		
总和	123.40	7			

表3 膜性能回归系数分析

Tab.3 Coefficients for membrane

模型	非标准回归系数	标准回归系数	t	显著性
常数	10.22		4.47	0.021
x_2	-22.55	-0.642	-3.58	0.037
$x_1 x_3$	-32.96	-1.097	-7.39	0.005
$x_1 x_4$	5.17	0.263	2.59	0.081
$x_2 x_3$	56.57	1.387	7.38	0.005

表 3 中 t 检验结果表明各系数的显著性水平很高,由非标准回归系数可得出:

$$a = 10.22 - 22.55 x_2 - 32.96 x_1 x_3 + 5.17 x_1 x_4 + 56.57 x_2 x_3 \tag{3}$$

方程(3)表明各因素之间存在交互作用.由表 3 中标准回归系数可知, $x_2 x_3$ 的影响最大; $x_1 x_3$ 的影响排在第二位; x_2 的影响次之; $x_1 x_4$ 的影响较小.

根据反应原理分析认为:2,5-二氨基苯磺酸和聚环氧氯丙烷胺上的胺基与均苯三甲酰氯发生酰基化反应是成膜并且引进正、负电荷的基础反

应,相互之间具有明显的交互作用也在预料之中.聚环氧氯丙烷胺和2,5-二氨基苯磺酸同在无机相中,由于2,5-二氨基苯磺酸分子量较小,扩散速度快,与均苯三甲酰氯反应迅速;而聚环氧氯丙烷胺分子量比较大,扩散速度较慢,其分子链上的胺基与TMC反应较慢.在实验所取的界面聚合反应时间内,2,5-二氨基苯磺酸浓度和均苯三甲酰氯浓度乘积的影响最大.如上所述,聚环氧氯丙烷胺与均苯三甲酰氯反应较慢,故聚环氧氯丙烷胺浓度 x_1 和界面聚合时间 x_4 乘积也在一定程度上影响了界面聚合的成膜效果.

2.3 优化条件确定

对式(3)中的 x_1 、 x_2 、 x_3 求偏导并令其等于零,得

-32.96 x_3 + 5.17 x_4 = 0 (4)

-22.55 + 56.57 x_3 = 0 (5)

-32.96 x_1 + 56.57 x_2 = 0 (6)

由式(4)和(5)可以得出: x_3 = 0.40, x_4 = 2.54.

由式(3)可知,实验范围内,界面聚合时间 x_4 越长,膜的分离因子越高.这是因为随界面聚合反应时间的增大,膜选择层的厚度增大,膜孔径变小,膜中荷电容量增加;孔径变小将提高染料的截留率,荷电容量增加会使盐的截留率减小;导致膜的分离因子增大.但膜选择层的厚度增大会使膜的通量减小.所以,界面聚合时间取为2.54 min.由式(6)可得:

x_2 = 32.96 x_1 / 56.57 (7)

式(7)表明 x_1 与 x_2 符合线性关系.所以,安排一组实验进一步优化 x_1 与 x_2 的值,结果见表4.

表4 膜制备优化实验
Tab.4 The optimization experiments of membrane repARATION

x_1 /%	x_2 /%	x_3 /%	x_4 /min	a
0.35	0.2	0.4	2.5	12.37
0.51	0.3	0.4	2.5	8.18
0.68	0.4	0.4	2.5	16.26
0.86	0.5	0.4	2.5	15.73

表4结果表明,聚环氧氯丙烷胺浓度为0.68%,2,5-二氨基苯磺酸为0.4%时,膜对NaCl与二甲酚橙的分离因子较大,分离效果较好.

2.4 实验验证

在优化条件下,进行了3次重复实验,在二甲酚橙/NaCl/水体系中,膜对NaCl的平均截留率为13.26%,对二甲酚橙的平均截留率为94.71%,

分离因子的平均值为16.39,与模型计算值误差不大,说明回归方程可用于所制的膜对该混合体系分离性能的估算.

2.5 膜对二甲酚橙与盐混合体系的分离效果

实验分别考察了膜对二甲酚橙(M = 760.6 g/mol,负电性)和4种无机盐的分离因子及通量 J ($L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$),结果见表5.

表5 二甲酚橙与无机盐的分离效果
Tab.5 the separation effects of salts with XO

项目	水	XO/ NaCl	XO/ MgCl ₂	XO/ Na ₂ SO ₄	XO/ MgSO ₄
$J/(L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1})$	5.35	7.38	6.62	7.62	6.68
分离因子 a		16.39	12.32	14.63	10.76

从表中数据可以得出以下结论:膜对一价无机盐NaCl与染料的分离因子为16;膜对二价无机盐与染料的分离因子也在10以上.膜对含有二价离子盐类与染料的分离因子低于对NaCl与染料的分离因子.这是因为二价无机离子的直径大于一价无机离子,导致膜对二价无机离子的截留率要高于对一价无机离子的截留率,即膜对二价阳离子 Mg^{2+} 的截留率大于对一价阳离子 Na^{+} 的截留率,膜对二价阴离子 SO_4^{2-} 的截留率大于对一价阴离子 Cl^{-} 的截留率.实验结果表明,膜对于低分子量染料脱盐有较好的应用前景.

3 结论

笔者以聚环氧氯丙烷胺、2,5-二氨基苯磺酸和均苯三甲酰氯为反应单体,通过界面聚合方法制备出能够有效传递电解质而截留低分子量染料的纳滤膜.并采用均匀设计方法安排实验,对实验数据回归分析得出优化制膜条件:聚环氧氯丙烷胺0.68%;2,5-二氨基苯磺酸0.4%;均苯三甲酰氯0.4%,界面聚合时间为2.5 min.在优化条件下,实验考察了膜对二甲酚橙与4种无机盐的分离效果,膜对所选染料与4种盐的分离因子可达10以上,说明该膜可望用于粗制染料脱盐.

参考文献:

[1] 姚红娟,丁宁,王晓琳.膜分离技术在染料行业中的应用研究进展[J].现代化工,2003,23(12):15-20.
[2] KOYUNCU I, TOPACIK D, MARK R, et al. Factors influencing flux decline during nanofiltration of solutions containing dyes and salts[J]. Water Research, 2004, 38(2): 432 - 440.
[3] REDDY A V R, MOHAN D J, BUCH P R, et al. De-

- salination and water recovery: control of membrane fouling[J]. *International Journal of Nuclear Desalination*, 2006, 2(1): 103–107.
- [4] MIKULASEK P, KOPECKY V, KUSNIERIK O. Salt removal from process solutions in liquid dye production by nanofiltration [J]. *Desalination*, 2006, 200(1–3): 409–410.
- [5] WU C R, ZHANG S H, LIU C, et al. Preparation, characterization and performance of thermal stable poly (phthalazinone ether amide) Uf membranes[J]. *Journal of Membrane Science*, 2008, 311(1–2): 360–370.
- [6] 张浩勤, 刘金盾, 范国栋. 荷电镶嵌膜研究进展[J]. *华东理工大学学报*, 2003, 29(6): 569–574.
- [7] 张浩勤, 刘金盾, 范国栋, 等. 荷电镶嵌膜的制备与优化[J]. *郑州大学学报:工学版*, 2004, 25(3): 18–21.
- [8] YUE Q Y, GAO B Y, WANG Y. Synthesis of polyamine flocculants and their potential use in treating dye wastewater [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 152(1): 221–227.

Optimization and Preparation of the Nanofiltration Membrane for Dye Desalting by Uniform Design

ZHANG Hao-qin¹, QIAO Huan-huan¹, ZHANG Jing-ya¹, LIU Jin-dun¹, YANG Lei²

(1. School of Chemical and Energy Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China; 2. Zhengzhou Environmental Protection Detection Center, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: A new type high desalting nanofiltration membrane was fabricated by use of interfacial polymerization techniques onto a porous support polyether sulfone (PES) ultrafiltration membrane. The separation factor of membrane for NaCl and xylenol orange (XO) in the XO/NaCl/water system was used as the object of study and the uniform design was applied to the preparation process. The experimental data were treated by SPSS software, and the regression equation was established. And the calculation results of the regression equation agree well with the experimental data. The separation factor can reach 16 at the optimal condition which was obtained by calculation with the regression equation and further experiment as follows: polyamine flocculants 0.68% (wt); 2,5-diaminobenzene sulfonic 0.4% (wt) in inorganic phase; trimesoyl chloride 0.4% (wt) in organic phase; interfacial polymerization (IP) time 2.5 min. Then, the separation factors were investigated for XO with the four salts. The results show that the optimized composite membrane has the good effect for separating XO with salts.

Key words: nanofiltration membrane; interfacial polymerization; dye desalting; uniform design