

聚乙烯亚胺改性聚酰胺反渗透膜的 CO₂/N₂ 分离性能

陈方正¹, 崔万祥¹, 庄林家¹, 赵可君¹, 王晋嘉¹, 黄 海², 俞三传^{2*}

(1. 浙江浙能燃气股份有限公司, 杭州 310008; 2. 浙江理工大学 化学与化工学院, 杭州 310018)

摘要: 传统二氧化碳(CO₂)分离膜受“Trade-off”效应制约难以实现渗透性及分离选择性的同步提升, 本文将聚乙烯亚胺(PEI)胺基载体分子通过静电作用负载于商业化聚酰胺(PA)复合反渗透膜表面, 制备具有促进 CO₂ 传递功能的 PEI-PA 复合膜材料, 并系统探究了膜制备与分离工艺对 PEI-PA 复合膜 CO₂/N₂ 分离性能的影响规律. 膜制备研究表明, 复合膜的 CO₂ 渗透性能在一定范围内随 PEI 分子浓度提升而增大, 且 PEI 改性层中胺基在 pH 中性环境中具有理想的 CO₂ 转运活性, 在最佳改性条件下(改性溶液中 PEI 质量分数 2.0%、分子量 1 800 g/mol、pH 值 7), 复合膜 CO₂ 渗透性和 CO₂/N₂ 分离选择性可达 96.9 GPU 和 90.0, 较改性前分别提升 37.8% 和 22.4%. 分离实验表明, 复合膜 CO₂ 渗透速率在一定范围内随压力升高而增大, 过高压力下 CO₂ 渗透速率趋近饱和且低于 N₂ 提升幅度, 导致 CO₂ 渗透速率和气体分离选择性衰减; 而气体温度与流速升高将显著提高 N₂ 渗透速率, 导致气体分离选择性下降. 研究结果验证了将反渗透水处理膜转化为 CO₂ 气体分离膜的可行性, 为工业化放大实践提供了可靠依据.

关键词: 二氧化碳; 促进传递; 聚乙烯亚胺; 膜分离

中图分类号: TQ051.893 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-8924(2024)04-0130-10

doi: 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2024.04.015

二氧化碳(CO₂)等温室气体排放是导致全球气候变化问题的主要原因之一. 我国作为能源使用大国, 近年来 CO₂ 排放量已超过 100×10^8 t/a^[1-2], 随着国家明确提出在 2030 年实现“碳达峰”和 2060 年“碳中和”目标, 发展高效分离技术进行 CO₂ 分离与纯化, 实现碳资源回收再利用, 缓解环境污染压力, 对于促进经济社会的高质量发展具有重大意义.

工业上常用 CO₂ 分离技术主要包括吸收法、吸

附法、低温分馏法以及膜分离法^[3-5]. 其中吸收法应用最为广泛, 但其使用的化学吸收剂会造成环境污染和设备腐蚀难题; 吸附法通过控制温度和压力的变化达到分离目的, 但温度和压力的反复升降会额外消耗能量, 且对设备要求严格; 低温分馏法利用混合气体中不同组分之间沸点的差异进行精馏以实现气体分离, 但此法需要大型设备, 运行操作和维护成本较高, 一般较少使用; 膜分离法作为一种新兴的

收稿日期: 2024-02-03; 修改稿收到日期: 2024-04-03

基金项目: 浙江省“领雁计划”研发项目(2022C03048)

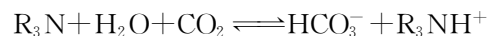
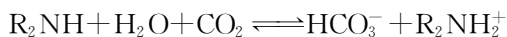
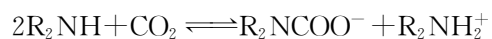
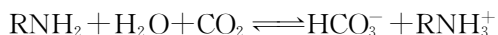
第一作者简介: 陈方正(1974-), 男, 浙江嵊州人, 高级工程师, 主要从事生物质燃气领域技术研究. * 通讯作者, E-mail: yuschn@163.com

引用本文: 陈方正, 崔万祥, 庄林家, 等. 聚乙烯亚胺改性聚酰胺反渗透膜的 CO₂/N₂ 分离性能[J]. 膜科学与技术, 2024, 44(4): 130-139.

Citation: Chen F Z, Cui W X, Zhuang L J, et al. Study on CO₂/N₂ separation performance of polyethyleneimine-modified polyamide thin-film composite reverse osmosis membrane[J]. Membrane Science and Technology (Chinese), 2024, 44(4): 130-139.

CO₂ 分离技术,分离过程无需使用化学试剂、不涉及相变过程、设备简单结构紧凑,兼具环境友好、能耗低、操作简单等优点,已成为 CO₂ 分离领域的研究热点。目前用于 CO₂ 分离的膜材料主要包括无机膜、有机高分子膜、有机-无机共混膜 3 种^[6]。其中无机膜因生产成本较高,暂时无法大规模应用;有机-无机共混膜因其两相相容性问题,导致制造生产上的均一性难以保证;有机高分子膜由于合成技术成熟,生产成本较低,易于大规模应用,是目前应用研究最广泛的膜材料。传统高分子膜的 CO₂ 分离过程主要基于“孔径筛分”原理,膜渗透性和分离选择性通常存在此消彼长的关系(“trade-off”效应)。为突破该效应限制,近年来发展的促进传递膜通过在膜表面引入特定载体与 CO₂ 进行特异性可逆结合,可以显著提高 CO₂ 分子透过分离膜的传质效率,因此兼具高渗透性和高选择性的特性,已成为当前气体分离膜的主要研究方向之一。

国外对于膜的促进传递现象研究较早,1967 年 Ward 等^[7]研究了碳酸氢铯水溶液处理的醋酸纤维素膜的促进传递特性,通过构建 HCO₃⁻/CO₃²⁻ 的载体体系,成功制备了 CO₂/O₂ 分离选择性高达 1 500 的 CO₂ 分离膜。目前,挪威科技大学 Hägg 课题组^[8-9]、美国俄亥俄州立大学 Winston Ho 课题组^[10]、以及国内天津大学王志等课题组^[11]在 CO₂ 载体促进传递膜领域展开了大量研究,主要利用胺基类化合物中胺基的弱碱性与 CO₂ 的弱酸性两者之间的可逆反应来实现 CO₂ 的高效传递,其反应机理如下:



其中多胺基聚合物因其胺基含量高、分子量大、不易流失的优势,被广泛用于促进传递膜材料研究。聚乙烯亚胺(PEI)是一种相对廉价易得的多胺基聚合物,可以作为理想的 CO₂ 载体用于膜表面强化改性,全芳香聚酰胺复合反渗透膜材料是一种成熟的商品化致密薄膜,具有一定的气体分离能力,而且膜表面存在羧基使膜表面荷负电性,能与荷正电性的多胺基聚合物载体分子产生静电相互作用,从而增强载体在膜表面的负载稳定性。

因而,本研究拟以商业化聚酰胺(PA)复合反渗

透膜为基膜,通过简单的表面物理涂覆 PEI 进行胺基化改性,构建具有 CO₂ 促进传递功能皮层的 PEI-PA 复合膜,研制渗透性和分离选择性俱佳的 CO₂ 气体分离膜材料,以期新型、低成本 CO₂ 分离材料的开发和应用提供理论指导。

1 实验部分

1.1 实验材料

本实验采用商品化聚乙烯亚胺(PEI)作为改性载体分子,其分子量(M_w)依次为 600、1 800、10 000 和 70 000 g/mol,分别记为 PEI600、PEI1800、PEI10000、PEI70000。所使用聚酰胺(PA)复合膜为超低压反渗透膜,分离功能层为全芳香聚酰胺材料,反渗透膜 NaCl 截留率 $\geq 98\%$ (500 mg/L, 25 °C \pm 1 °C, pH=7),水渗透系数为 64.3 L/(m² · h · MPa)。实验中其它试剂包括盐酸(HCl)、氢氧化钠(NaOH)、氯化钾(KCl)、氯化钠(NaCl)等均为分析纯。实验所使用气体为纯度 $\geq 99.9\%$ 的高纯氮气(N₂)和二氧化碳(CO₂)。

1.2 PEI-PA 复合膜制备

PEI-PA 复合膜制备流程为:(1)将商品化 PA 膜浸泡于 30 °C 温水中过夜,随后用去离子水洗净膜表面残余化合物,待用;(2)分别配置不同分子量、不同浓度的 PEI 改性溶液,并以 HCl/NaOH 调控改性溶液 pH 值(依次调控为 2, 7, 12);(3)取 30 g 改性溶液涂覆到 PA 膜分离层表面(膜片尺寸 10 cm \times 8 cm),静置 10 h 后倾倒多余改性溶液,最终制得 PEI-PA 复合膜并将其放入去离子水中泡洗 12 h 过夜待测。具体操作流程如图 1 所示。

1.3 PEI-PA 复合膜表征

1.3.1 物化性质表征

采用美国 Nicolet Avatar370 型傅里叶变换衰减全反射红外光谱仪(ATR)对膜表面特征官能团进行表征;采用奥地利 Anton Paar SurPASS 固体膜表面 Zeta 电位分析仪对膜表面荷电状态进行表征;采用 JC2000C 型静态接触角分析仪对膜表面亲疏水性进行表征。

1.3.2 气体渗透性能评价

将 PEI-PA 复合膜裁剪至合适大小(有效面积 24 cm²)并装入膜池中进行气体渗透性测试(测试装置图见图 2)。由于 N₂ 为惰性气体,与 CO₂ 的相互作用较小,二者存在对彼此渗透行为的影响较小,因此单一气体测试结果可以作为混合气体渗透性能的

参考,本研究采用进料气为 CO₂ 或 N₂ 单一气体并采用错流模式. 通过调节膜池的进气口阀门(图 2 阀门 5,6)和出气口阀门(图 2 阀门 10),调控进气压力(0.2~0.6 MPa)和气体流速(20~80 mL/min);通过调控膜池的外部水浴温度改变膜池中气体温度(20℃~80℃). 在膜制备条件优化过程中,膜性能测试条件统一采用进气压力 0.5 MPa,气体流速 20 mL/min,气体温度 20℃. 采集膜性能数据前,膜

池在设定运行条件下稳定 30 min 并每隔 30 min 测试一次,鉴于 N₂ 气速较小,为提高测量精准性,本研究采用小量程(0~5 mL)皂膜流量计测试 N₂ 速率,通过放大皂膜移动速率降低主观视觉误差,并采用录制视频方式,对皂膜移动过程进行连续拍摄,如以皂膜移动 1 mL 体积量程为基准,通过摄像设备记录的时间差来确定氮气流速,每组数据重复读取 5 次取其平均值作为最后结果.

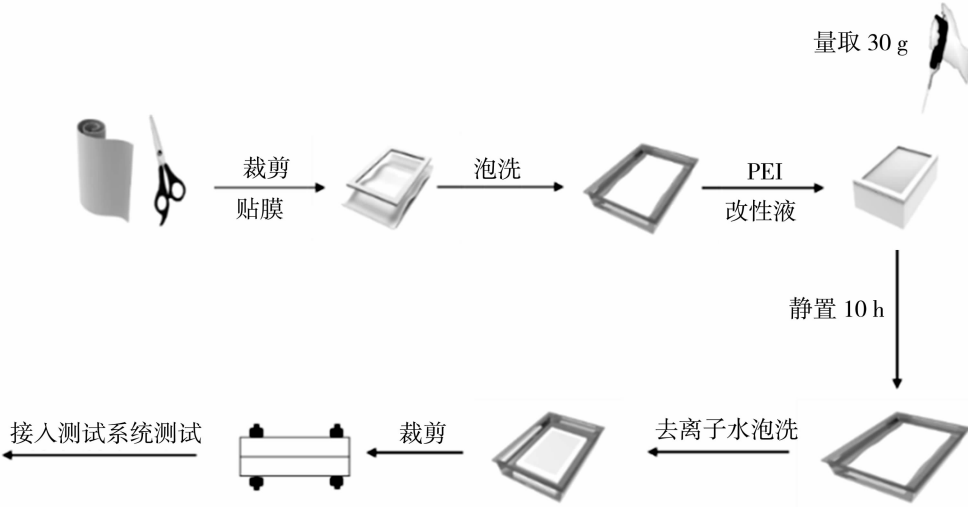
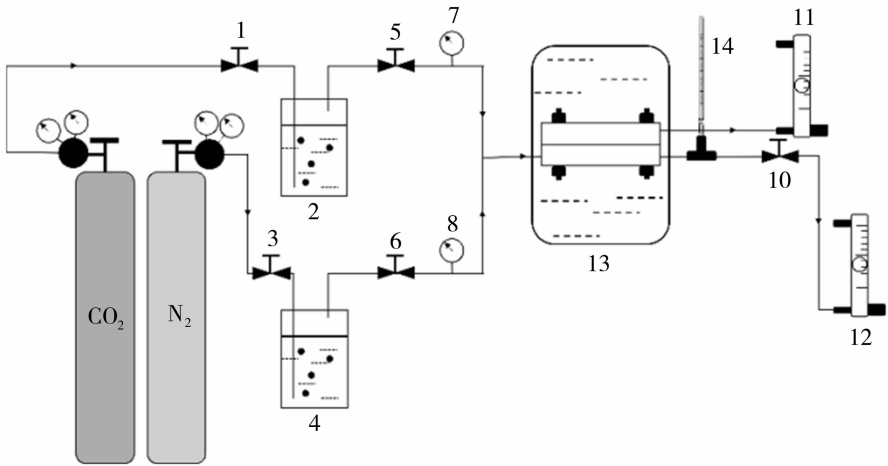


图 1 PEI-PA 复合膜制备流程图

Fig. 1 Schematic diagram for the fabrication of PEI-PA composite membrane



1、3、5、6、10 阀门,2、4 鼓泡加湿塔,7、8 压力表,9 测试膜池,11、12 皂泡流量计,13 恒温水浴,14 温度计

图 2 气体渗透分离性能测试装置

Fig. 2 Evaluation device for gas permeation performance

复合膜气体渗透速率计算公式如式(1)所示.

$$R_i = \frac{Q_i}{A \Delta p_i} \tag{1}$$

式中: Q_i 为气体组分 i (CO₂ 或 N₂) 的渗透速率,单位 GPU[1 GPU=10⁻⁶ cm³/(cm²·s·cmHg)]; A

为有效膜面积,单位 cm²; Δp_i 为膜两侧压力差,单位 cmHg(1 cmHg=1.33×10⁻³ MPa); R_i 为气体组分 i 的流量,单位 cm³/s.

复合膜对 CO₂ 和 N₂ 的气体渗透选择性计算公式如式(2)所示.

$$\alpha_{\text{CO}_2/\text{N}_2}^* = \frac{R_{\text{CO}_2}}{R_{\text{N}_2}} \quad (2)$$

式中: $\alpha_{\text{CO}_2/\text{N}_2}^*$ 为复合膜对 CO₂ 和 N₂ 的气体渗透选择性; R_{CO_2} 和 R_{N_2} 分别为膜的 CO₂ 和 N₂ 渗透速率。

2 结果与讨论

2.1 PEI-PA 复合膜制备优化

2.1.1 PEI 浓度

以考察改性溶液中 PEI 载体含量对膜性能的影响为目标,在中性 pH 条件下采用不同浓度 PEI600 对 PA 膜表面进行负载改性。由分离性能测试结果(见图 3)可知,PA 膜表面经 PEI 改性后对 CO₂ 的渗透速率显著增大,而 N₂ 渗透速率变化较小,故而 CO₂/N₂ 选择性提高,如当 PEI 载体质量分数为 2.0 %时,PEI-PA 复合膜 CO₂ 渗透速率较未改性 PA 膜提升 37.8%,CO₂/N₂ 选择性从 69.7 增加到 85.4。从串联阻力模型分析,气体分子跨膜阻力可以分为两部分:1)气态 CO₂ 分子扩散到膜表面阻力和 2)分子在膜基质内传递阻力。引入 PEI 涂层尽管增加了 CO₂ 分子在膜基质内传质路径,但 PEI 分子中胺基可快速结合 CO₂ 分子,显著降低 CO₂ 扩散到膜表面阻力。因此,适当厚度的 PEI 涂层可实现 CO₂ 总传质速率的增大。相应的,当 PEI 质量分数达到 3.0 %时 CO₂ 渗透速率略有下降,这可能是由于过量的 PEI 分子沉积在 PA 膜表面造成传质阻力过大,同时由于膜表面离子强度随胺基含量提升而增加,CO₂ 在膜内的溶解度及其与胺基形成的复合载体的扩散性降低^[12-13]。有研究表明,当载体分

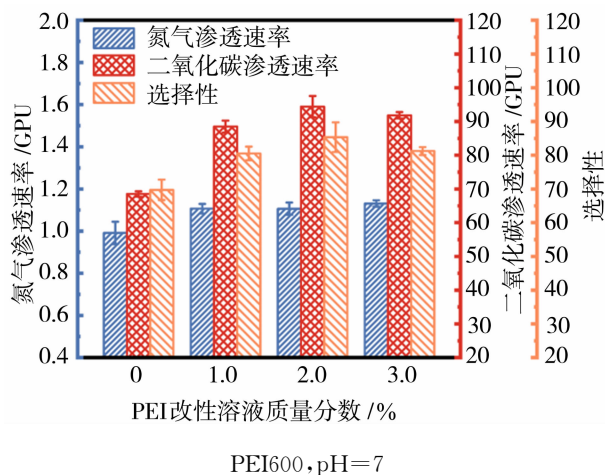


图3 PEI 浓度对 PEI-PA 复合膜性能的影响
Fig. 3 Influence of PEI concentration on the performance of PEI-PA composite membrane

子在膜表面达到理想的单分子层饱和吸附时,可达到最佳 CO₂ 传递效率^[14]。上述结果证明,适量 PEI 分子在 PA 膜表面负载改性后可发挥 CO₂ 促进传递功能,强化复合膜 CO₂ 渗透性与 CO₂/N₂ 分离选择性。

2.1.2 改性溶液 pH 值

图 4 展示了改性溶液不同 pH 值对 PEI-PA 复合膜性能的影响。酸性条件下,膜的 CO₂ 渗透性能较低,这是由于 PEI 分子内胺基的 CO₂ 促进传递过程是基于弱酸碱之间的可逆相互作用^[15],而酸性条件将导致胺基质子化,从而抑制其与 CO₂ 分子结合。碱性条件下,胺基尽管能在膜上游侧高效捕集 CO₂,但二者结合力过强导致其在下流侧难以快速释放 CO₂,制约了 CO₂ 传递速率^[16],因此中性条件下膜具有更高的 CO₂ 渗透性能(较酸性和碱性条件分别提高 20.1 %和 10.8 %)。此外,由于 N₂ 依靠溶解-扩散机制过膜,胺基状态对其传递过程影响较小,酸性和中性条件下 N₂ 渗透速率基本不变,但碱性条件下明显下降(26.0 %),这可能是由于碱性条件下 PA 膜表面羧基离子化程度提高,PEI 的静电吸附位点增多,导致改性层厚度增大进而增加传质阻力。结合 CO₂ 和 N₂ 渗透速率变化趋势可知,碱性条件改性的膜具有更高的分离选择性。但综合考虑 CO₂ 渗透速率和分离选择性,采用 pH 中性的改性溶液可以获得性能更均衡的 CO₂ 气体分离膜材料。

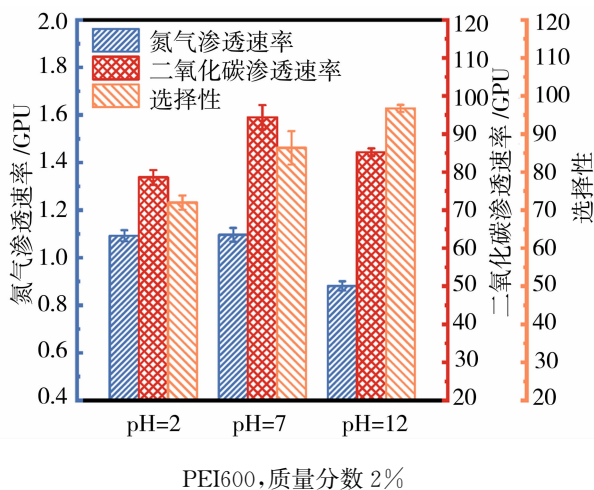
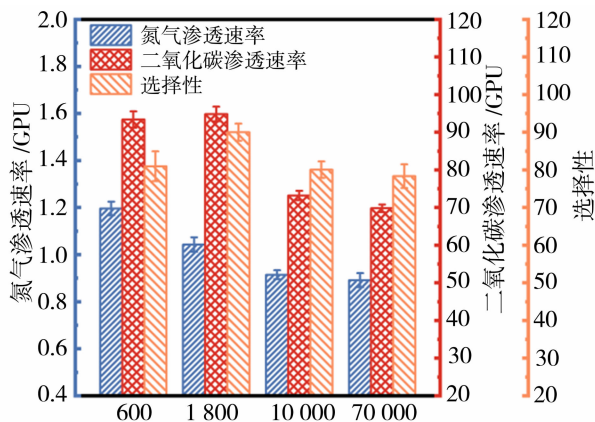


图4 PEI 溶液 pH 值对 PEI-PA 复合膜性能影响
Fig. 4 Influence of the pH of PEI aqueous solution on the performance of PEI-PA composite membrane

2.1.3 PEI 分子量

图 5 考察了不同分子量 PEI 对膜分离性能的

影响. 由结果可知,采用较小分子量 PEI(PEI1800)用于膜改性可获得性能相对较优的分离膜材料. 这是由于大分子量 PEI 结构中具有更多比例的支化结构,高支化度下叔胺占总胺基含量比例增大,而叔胺基团因其不含质子的结构特性,不能直接参与 CO_2 转运过程^[17],其次,支化结构导致部分胺基被裹挟在“内部”不易与 CO_2 接触,造成胺基的总体利用效率下降^[18]. 基于以上研究,本实验最终优化的膜改性条件为 PEI 分子量 1 800 g/mol,改性溶液 PEI 质量分数 2.0 %,改性溶液 pH=7. 后续膜物化性质分析和分离性能评价均采用上述条件制备的 PEI-PA 复合膜材料.



PEI1800, pH=2, 质量分数 2%

图 5 PEI 分子量对 PEI-PA 复合膜性能影响

Fig. 5 Influence of PEI molecular weight on the performance of PEI-PA composite membrane

2.2 PEI-PA 复合膜物化性质分析

2.2.1 红外光谱

采用红外光谱分析不同浓度 PEI 改性后膜表面化学基团变化情况. 如图 6 所示,膜表面在 $1\ 654\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 542\ \text{cm}^{-1}$ 处分别出现酰胺键 $\text{C}=\text{O}$ (酰胺 I 区) 伸缩振动和 $\text{N}-\text{H}$ (酰胺 II 区) 弯曲振动吸收峰, $1\ 610\ \text{cm}^{-1}$ 处出现与氢键缔合的 $\text{C}=\text{O}$ (酰胺 I 区) 伸缩吸收峰^[19-20], 且在波数范围 $500\sim1\ 800\ \text{cm}^{-1}$ 特征指纹区内没有明显吸收峰强变化和偏移, 这说明 PEI 改性过程未对 PA 膜材料本体化学结构产生影响或破坏. 同时, 改性膜在 $2\ 800\sim3\ 600\ \text{cm}^{-1}$ 范围出现新吸收峰, 且随着 PEI 改性浓度提升而增大, 这是由于 $3\ 318\ \text{cm}^{-1}$ 处吸收峰为 PEI 分子上游离 $-\text{NH}$ 的伸缩振动^[21], 而 $2\ 943\ \text{cm}^{-1}$ 和 $2\ 842\ \text{cm}^{-1}$ 处吸收峰为 PEI 分子主链上 $-\text{CH}_2-$ 的伸缩振动^[18].

2.2.2 膜表面 Zeta 电位

采用表面 Zeta 电位仪分析 pH=7 条件下不同 PEI 浓度改性膜表面电位变化情况. 如图 7 所示, 由于 PA 膜表面残留羧基基团, 改性前膜表面电负性较强^[20]. 采用 PEI 改性后引入大量荷正电性的胺基基团, 导致膜表面的电位明显升高^[22], 该结果侧面证明 PEI 载体分子在 PA 膜表面的有效负载. 而当 PEI 质量分数从 2.0 % 增至 3.0 % 后, 膜表面电位变化趋缓, 说明此时 PEI 分子已在 PA 膜表面充分吸附, 该结果与 2.1.1 中膜分离性能变化趋势相符.

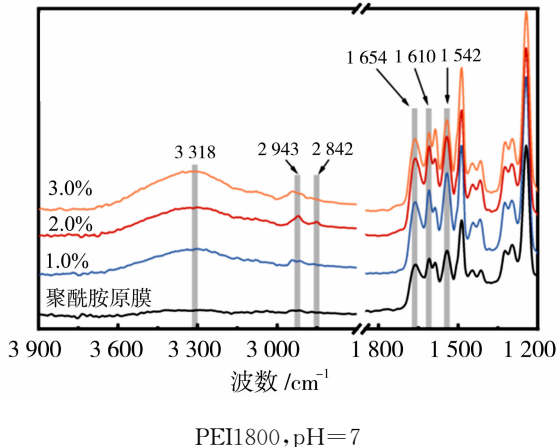


图 6 不同 PEI 浓度制备的 PEI-PA 复合膜表面红外光谱

Fig. 6 Infrared spectra of PEI-PA composite membranes fabricated using different PEI concentrations

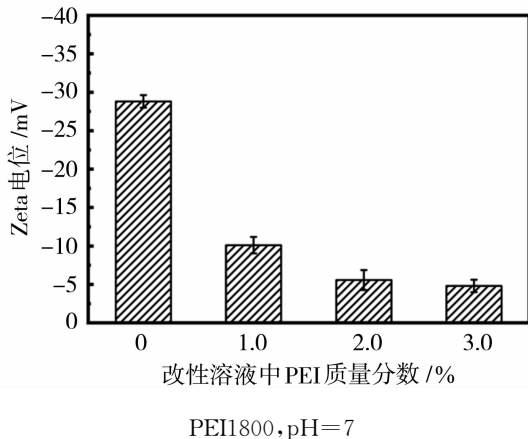


图 7 不同 PEI 浓度制备的 PEI-PA 复合膜表面 Zeta 电位

Fig. 7 Zeta potentials of the PEI-PA composite membranes fabricated using with different PEI concentrations

2.2.3 静态接触角

图 8 接触角的测试结果表明, PEI 改性后膜表面接触角逐渐下降, 亲水性提高, 这归功于胺基与水分子之间良好的亲和性^[23]. 由于水分子在胺基的

CO₂ 促进传递过程中具有重要作用, 亲水性的改善有利于膜材料保持长久的 CO₂ 分离功能^[24]. 此外, 与 Zeta 电位研究结果相似, 高浓度 PEI (质量分数 ≥3.0 %) 改性后膜接触角几乎不变, 说明 PEI 分子已在 PA 膜表面达到充分吸附状态, 而过量 PEI 吸附将导致渗透阻力增大, 反而降低膜分离性能.

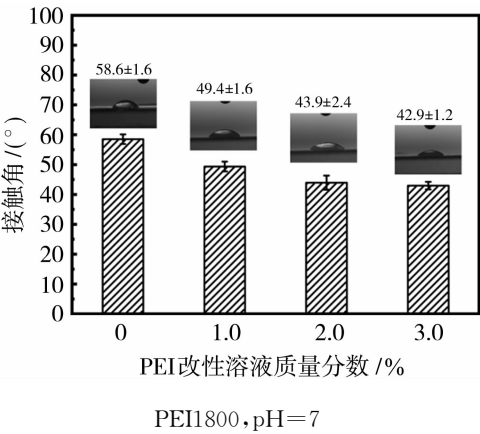


图 8 不同 PEI 浓度制备的 PEI-PA 复合膜表面接触角
Fig. 8 Contact angles of the PEI-PA composite membranes fabricated using different PEI concentrations

2.2.4 膜形貌结构

图 9 为聚酰胺膜改性前[9(a)]和经不同浓度改性溶液处理后[9(b), 9(c), 9(d)]膜表面形貌变化情况. 可以看到, 经过 PEI 负载改性后, 聚酰胺膜仍然保留典型的“峰-谷”特征结构, 在较低的 PEI 浓度下(质量分数 1.0%), 膜形貌和原膜相比没有明显变化; 但随着 PEI 浓度升高, PEI 分子逐渐沉积在峰谷微结构表面, 导致峰谷结构尺寸逐渐变大. 此外, 所有 PEI 改性膜均维持了致密的表面结构, 证明本研究采用的改性处理过程不会破坏聚酰胺膜本体结构完整性, 同时膜表面没有形成明显的 PEI 沉积层, 说明 PEI 改性层具有超薄特征, 不会明显增加气体分子在膜内的渗透阻力.

2.3 不同条件对 PEI-PA 复合膜 CO₂/N₂ 分离性能的影响

2.3.1 运行压力

由图 10 可知, 当运行压力在一定范围内增大时(0.2~0.5 MPa), CO₂ 和 N₂ 的渗透速率均不断提高, 其中 N₂ 渗透速率可提升 71.4%, CO₂ 渗透速率提升 68.6%, 由于 N₂ 渗透速率提升的相对幅度较 CO₂ 高, 膜分离选择性呈逐渐下降趋势(降低 6.9%). 当压力增加至 0.6 MPa 时, CO₂ 渗透速率反而下降. 上述现象是由于 CO₂ 的传递行为主要受

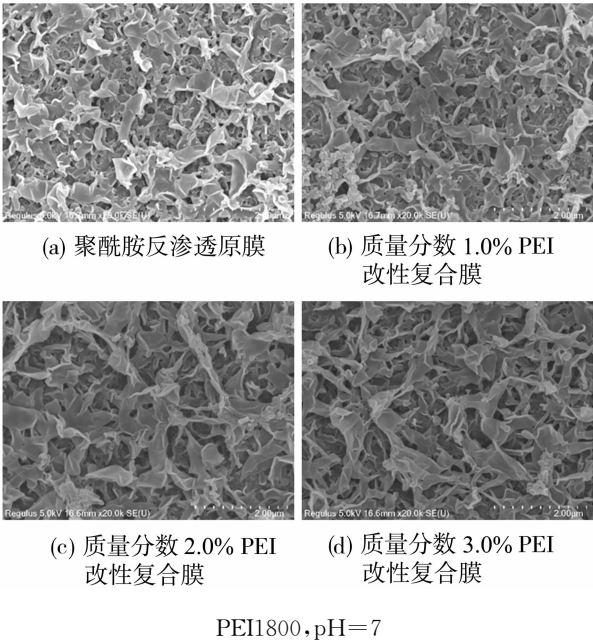


图 9 不同 PEI 浓度制备的 PEI-PA 复合膜表面形貌
Fig. 9 SEM images of top surface of the PEI-PA composite membranes prepared with different PEI concentrations

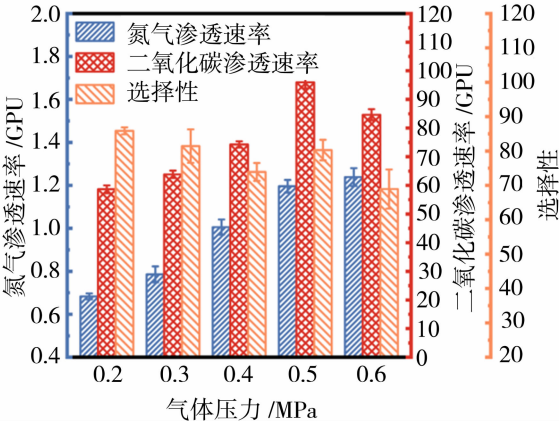


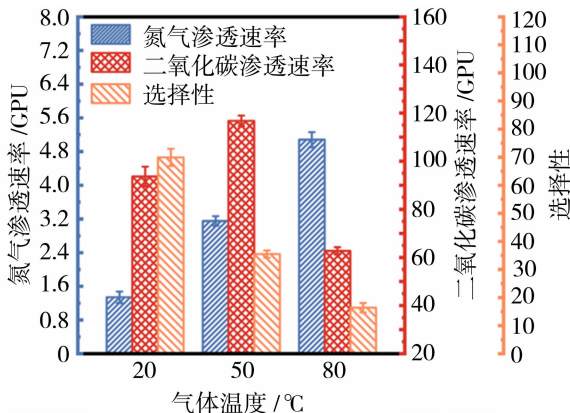
图 10 不同进料压力下 PEI-PA 复合膜的
气体渗透分离性能

Fig. 10 Gas permeation and separation performance of PEI-PA membrane under different feed pressures
到溶解-扩散和促进传递 2 种机制控制^[25-26], 低压下 CO₂ 扩散主要受到气体分子传递至膜表面的速率限制, 随着气压增加, 更多气体分子快速传递至膜表面, 此时促进传递机制在 CO₂ 传递行为中占主要地位. 但由于膜表面氨基载体有限, 在高压下载体运输趋近饱和, 因此促进传递的强化作用达到上限, 此时溶解-扩散机制开始逐渐占据优势地位. 由于溶解-扩散机制控制下 CO₂ 传递速率随压力的提升效率

低于促进传递作用,故每单位压力下的气体渗透通量(即渗透速率)有所下降。

2.3.2 气体温度

温度对膜性能影响如图 11 所示,升温会显著提升 N_2 分子在膜内扩散速率,因此 N_2 渗透速率随温度增大较快(50 °C 与 80 °C 下分别较 20 °C 提升 135.6%和 279.1%)。而高温也有利于强化胺基载体对 CO_2 的转运活性,从 20 °C 到 50 °C 时 CO_2 渗透速率提高 37.6%。但由于 N_2 渗透速率提升更快,分离选择性反而下降。尤其在进一步升温后(80 °C),依靠溶解-扩散机制过膜的 CO_2 分子在膜内溶解度大幅下降,同时载体可能存在高温失活风险, CO_2 渗透速率显著降低,选择性迅速衰减^[27]。上述结果表明,适当提升温度有利于提高 CO_2 传质效率,但对分离选择性有明显抑制作用。综合考虑工业应用时升温的额外能耗和附加设备投入,仅在室温附近适度升温可提升膜性能和效益。



气体压力 0.5 MPa, 气体流速度 40 mL/min

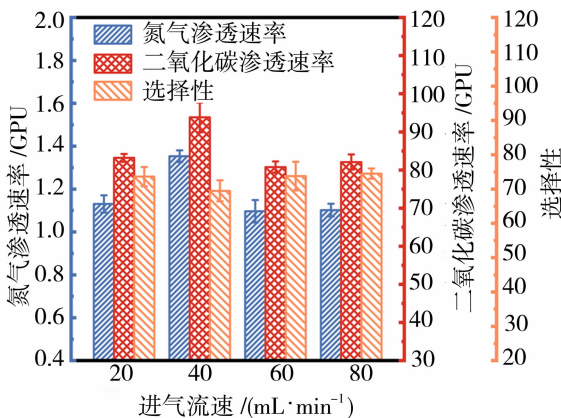
图 11 不同温度下 PEI-PA 复合膜的气体渗透分离性能

Fig. 11 Gas permeation and separation performance of PEI-PA membrane under different feed temperatures

2.3.3 气体流速

图 12 所示,当进料气体流速从 20 mL/min 提升到 40 mL/min, N_2 与 CO_2 的渗透速率分别提升 20.6%与 12.8%, N_2 提升程度略大于 CO_2 , 进一步提升后膜性能趋于稳定。这是由于在低流速下(≤ 40 mL/min), 气体分子在膜表面附近富集形成浓差极化层, 该浓度梯度边界层限制了气体分子向膜表面的迁移速率^[28-30], 因此提高流速可缓解浓差极化现象, 气体渗透速率逐渐提高。同时, 由于气体分子的“溶解-扩散”跨膜过程并非瞬时完成, 流速过高时(≥ 40 mL/min) 气体分子与膜表面有效接触时间缩

短, 限制了分子溶解过程, 导致渗透速率反而下降, 该现象对于仅依靠“溶解-扩散”机制的 N_2 渗透过程尤为明显, 而对有 PEI 促进传递机制强化的 CO_2 渗透过程影响相对较小, 故膜的气体分离选择性增大。当流速进一步提高(≥ 60 mL/min), N_2 和 CO_2 渗透速率基本稳定(存在测量误差), 因此需在一定范围提升流速降低浓差极化, 并尽可能保证气体分子与膜表面充分接触以保证渗透传递过程。



气体压力 0.5 MPa, 温度 50 °C

图 12 不同进气流速下 PEI-PA 复合膜的气体渗透分离性能

Fig. 12 Gas permeation and separation performance of PEI-PA membrane under different feed flow rates

2.3.4 膜分离性能比较

表 1 总结了近几年研究中 CO_2 促进传递膜材料分离性能水平。由表可知, 当前大部分膜材料气体渗透性和分离选择性仍存在比较明显的 Trade-off 效应, 如当膜的 CO_2 渗透速率 ≥ 100 GPU, 则 CO_2/N_2 选择性普遍 ≤ 65 ; 而当膜分离选择性 ≥ 80 后, 其 CO_2 渗透速率急剧下降至 30 GPU 以下。本研究通过传统聚酰胺反渗透膜基础上快速构建超薄 PEI 促进传递层, 所制备复合膜在具备较高 CO_2 渗透性(97 GPU)的同时保持了理想的 CO_2/N_2 选择性(90), 在渗透性和分离选择性两方面取得了较为理想的平衡。

3 结论

采用溶液涂覆法, 以 PEI 材料作为胺基载体分子, 基于静电吸附作用对商业化 PA 反渗透膜进行表面改性, 成功制备具有良好 CO_2/N_2 分离功能的 PEI-PA 复合膜, 实验得到的结论如下:

1) 采用适量浓度的 PEI 水溶液对 PA 膜进行

表 1 CO₂/N₂ 气体分离膜性能比较

Table 1 The comparison of CO₂ separation performance of membranes in recent researches

气体成分 ¹⁾	支撑层/选择层	CO ₂ 渗透速率/GPU	选择性(α)	测试条件(压力/气温) ²⁾	参考文献
CO ₂ /N ₂	PSF/PVAm	15	230	0.12 MPa/25 ℃	[31]
CO ₂ /N ₂	PSF/PVAm	126~140	50~56	0.11 MPa/25 ℃	[32]
CO ₂ /N ₂	PDMS-PSF/PVAm	536	56	0.1 MPa/25 ℃	[33]
CO ₂ /N ₂	PA/PEI	77	63	0.1 MPa/25 ℃	[34]
CO ₂ /N ₂	PDMS-PSF/PVAm	297	46	0.3 MPa/40 ℃	[35]
CO ₂ /N ₂	PSF/CS	12.5	54	0.2 MPa/90 ℃	[36]
CO ₂ /N ₂	PES/CS+TEPA	25	80	0.2 MPa/90 ℃	[36]
CO ₂ /N ₂	PP/CS+TEA	240	63	0.3 MPa/90 ℃	[37]
CO ₂ /N ₂	PSF/PVAm	74	45	0.1 MPa/25 ℃	[38]
CO ₂ /N ₂	PA/PEI	97	90	0.5 MPa/25 ℃	本研究

1) 均为单一气体测试模式;2) 压力与气温均指单一气体测试条件.

表面涂覆改性可制备具有良好 CO₂/N₂ 分离功能的 PEI-PA 复合膜,PEI 分子内胺基能显著强化 CO₂ 在膜内渗透速率,且不影响膜对 N₂ 的低渗透特性.中性 pH 改性条件更有利于胺基保持 CO₂ 运载活性,且低分子量 PEI 更适合作为膜改性分子材料.

2) PEI-PA 复合膜的 CO₂ 渗透速率随运行条件(运行压力,气体温度和流速)均呈现先增大后下降的趋势,而 N₂ 渗透速率可在更广的范围内随压力和温度增大而提高.

3) 综合考虑渗透性和分离选择性,PEI-PA 复合膜最佳制备条件为 PEI 质量分数为 2.0%、PEI 分子量为 1 800 g/mol、改性液 pH 值为 7,最佳运行条件为 0.5 MPa、40 mL/min、20 ℃.

4) 本研究工作加深了对 CO₂ 促进传递膜的分离机理和膜材料结构调控的理论认识,拓宽了 PA 复合膜在 CO₂ 分离领域的应用范围,将为工业化放大奠定理论和实践基础.

参考文献:

[1] 胡道成,王睿,赵瑞,等. 二氧化碳捕集技术及适用场景分析[J]. 发电技术, 2023, 44(4):502—513.

[2] 牟瑛,张贤明,陈欢,等. 我国多年来温室气体排放情况及对策研究[J]. 河南科技, 2021, 40(9):128—130.

[3] Babu D J, He G, Hao J, *et al.* Restricting lattice flexibility in polycrystalline metal-organic framework membranes for carbon capture[J]. *Adv Mater*, 2019, 31(28):1900855.

[4] Ji Y, Zhang M, Guan K, *et al.* High-performance CO₂ capture through polymer-based ultrathin membranes

[J]. *Adv Funct Mater*, 2019, 29(33):1900735.

[5] Song C, Liu Q, Deng S, *et al.* Cryogenic-based CO₂ capture technologies: State-of-the-art developments and current challenges[J]. *Renew Sust Energ Rev*, 2019, 101:265—278.

[6] Kadir Khan F, Goh P S, Ismail A F, *et al.* Recent advances of polymeric membranes in tackling plasticization and aging for practical industrial CO₂/CH₄ applications — A review[J]. *Membranes*, 2022, 12(1):12010071.

[7] Ward W J, Robb W L. Carbon dioxide-oxygen separation: Facilitated transport of carbon dioxide across a liquid film[J]. *Science*, 1967, 156(3781):1481—1484.

[8] He X, Lindbräthen A, Kim T J, *et al.* Pilot testing on fixed-site-carrier membranes for CO₂ capture from flue gas[J]. *Int J Greenh Gas Con*, 2017, 64:323—332.

[9] Deng L, Kim T J, Hägg M B. PVA/PVAm blend FSC membrane for CO₂-capture[J]. *Desalination*, 2006, 199(1/2/3):523—524.

[10] Sun C, Dutta P K, Ho W S W. SO₂ interference on separation performance of amine-containing facilitated transport membranes for CO₂ capture from flue gas[J]. *J Membr Sci*, 2017, 534:33—45.

[11] 许家友. CO₂ 膜分离过程的模拟及优化[D]. 天津: 天津大学, 2019.

[12] Francisco G J, Chakma A, Feng X. Membranes comprising of alkanolamines incorporated into poly(vinyl alcohol) matrix for CO₂/N₂ separation[J]. *J Membr Sci*, 2007, 303(1/2):54—63.

[13] Matsuyama H, Terada A, Nakagawara T, *et al.* Facilitated transport of CO₂ through polyethylenimine/poly(vinyl alcohol) blend membrane[J]. *J Membr Sci*, 1999, 163(2):221—227.

- [14] Yun H J, Hong H, Lee J, *et al.* Chemical and structural properties of polyethyleneimine film coated on a SiO₂ substrate in different concentrations[J]. *Mater Trans*, 2017, 55(5):801–805.
- [15] Ma C, Wang M, Wang Z, *et al.* Recent progress on thin film composite membranes for CO₂ separation[J]. *J CO₂ Util*, 2020, 42:101296.
- [16] Kim T J, Vrålstad H, Sandru M, *et al.* Separation performance of PVAm composite membrane for CO₂ capture at various Ph levels[J]. *J Membr Sci*, 2013, 428:218–224.
- [17] 赵文瑛, 王丽香, 李振山, 等. 不同胺基 CO₂ 固体吸收剂的热稳定性能[J]. *化工学报*, 2012, 63(10):3304–3309.
- [18] Choi W, Park J, Kim C, *et al.* Structural effects of amine polymers on stability and energy efficiency of adsorbents in post-combustion CO₂ capture[J]. *Chem Eng J*, 2020, 408:127289.
- [19] Tang C Y, Kwon Y N, Leckie J O. Effect of membrane chemistry and coating layer on physiochemical properties of thin film composite polyamide RO and NF membranes: II. Membrane physiochemical properties and their dependence on polyamide and coating layers[J]. *Desalination*, 2009, 242 (1/2/3): 168–182.
- [20] Singh P S, Rao A P, Ray P, *et al.* Techniques for characterization of polyamide thin film composite membranes[J]. *Desalination*, 2011, 282:78–86.
- [21] Liao J, Wang Z, Wang M, *et al.* Adjusting carrier microenvironment in CO₂ separation fixed carrier membrane[J]. *J Membr Sci*, 2016, 511:9–19.
- [22] Cihanoglu A, Altinkaya S A. A facile approach for preparation of positively charged nanofiltration membranes by in-situ crosslinking between polyamide-imide and polyethylenimine[J]. *Sep Purif Technol*, 2018, 207:353–362.
- [23] Xu J, Wang Z, Wang J, *et al.* Positively charged aromatic polyamide reverse osmosis membrane with high anti-fouling property prepared by polyethylenimine grafting[J]. *Desalination*, 2015, 365:398–406.
- [24] Hamouda S B, Nguyen Q T, Langevin D, *et al.* Poly(vinylalcohol)/poly(ethyleneglycol)/poly(ethyleneimine) blend membranes-structure and CO₂ facilitated transport[J]. *C R Chim*, 2010, 13(3):372–379.
- [25] 杨东晓. 分离 CO₂ 固定载体膜传质机理及其膜过程模拟和优化研究[D]. 天津: 天津大学, 2009.
- [26] 张晨昕. 分离 CO₂ 膜传质机理及其过程模拟研究[D]. 天津: 天津大学, 2014.
- [27] Chen T Y, Ho W S W. Effects of pressure and temperature on CO₂ facilitation of amino acid salt-containing membranes for post-combustion carbon capture[J]. *J Membr Sci*, 2024, 689:122166.
- [28] 蒋国梁, 冯献社, 朱葆琳. 气体膜分离过程中浓差极化的影响[J]. *膜科学与技术*, 1989, 9(2):23–28.
- [29] 王 志, 甄寒菲, 王世昌, 等. 膜过程中防治膜污染强化渗透通量技术进展(I)操作策略[J]. *膜科学与技术*, 1999, 19(1):3–7, 13.
- [30] 顾晓亮. 二氧化碳/甲烷混合气的膜分离性能研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2011.
- [31] Sandru M, Haukebo S H, Hägg M B. Composite hollow fiber membranes for CO₂ capture[J]. *J Membr Sci*, 2010, 346(1):172–186.
- [32] Zhao Y, Ho W S W. Steric hindrance effect on amine demonstrated in solid polymer membranes for CO₂ transport[J]. *J Membr Sci*, 2012, 415/416:132–138.
- [33] Xu R, Wang Z, Wang M, *et al.* High nanoparticles loadings mixed matrix membranes via chemical bridging-crosslinking for CO₂ separation[J]. *J Membr Sci*, 2019, 573:455–464.
- [34] Jing S, Zhuan Y, Xue T Z, *et al.* CO₂ separation membranes with high permeability and CO₂/N₂ selectivity prepared by electrostatic self-assembly of polyethylenimine on reverse osmosis membranes[J]. *RSC Adv*, 2017, 7(24):14678–14687.
- [35] He Y, Wang Z, Dong S, *et al.* Polymeric composite membrane fabricated by 2-aminoterephthalic acid chemically cross-linked polyvinylamine for CO₂ separation under high temperature[J]. *J Membr Sci*, 2016, 518:60–71.
- [36] Prasad B, Mandal B. CO₂ separation performance by chitosan/tetraethylenepentamine/poly(ether sulfone) composite membrane[J]. *J Appl Polym Sci*, 2017, 134(34):45206.
- [37] Yu M, Dai Y, Yang K, *et al.* TEA incorporated CS blend composite membrane for high CO₂ separation performance[J]. *RSC Adv*, 2016, 6(32):27016–27019.
- [38] Wang Y, Li L, Zhang X, *et al.* Polyvinylamine/amorphous metakaolin mixed-matrix composite membranes with facilitated transport carriers for highly efficient CO₂/N₂ separation[J]. *J Membr Sci*, 2020, 599:117828.

Study on CO₂/N₂ separation performance of polyethyleneimine-modified polyamide thin-film composite reverse osmosis membrane

CHEN Fangzheng¹, CUI Wanxiang¹, ZHUANG Linjia¹, ZHAO Kejun¹,
WANG Jinjia¹, HUANG Hai², YU Sanchuan²

(1. Zhejiang Zheneng Natural Gas Co., Ltd., Hangzhou 310008, China;
2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Zhejiang Sci-Tech University,
Hangzhou 310018, China)

Abstract: Traditional carbon dioxide (CO₂) separation membranes are subject to the “Trade-off” effect, which makes it difficult to realize the simultaneous improvement of permeability and separation selectivity. In this study, polyethyleneimine (PEI) was selected as amine-based carrier molecules and loaded onto the surface of commercial polyamide (PA) composite reverse osmosis membrane by electrostatic deposition to prepare composite PEI-PA membrane for the facilitated transport of CO₂. The influences of membrane fabrication and separation process conditions on the CO₂/N₂ separation performance of the obtained PEI-PA membrane were systematically investigated. The study of membrane preparation showed that the CO₂ permeability of the composite membrane increased with the concentration of PEI in a certain range. And the amine groups in the PEI modified layer had ideal transport activity of CO₂ at the neutral pH. Under the optimal modification conditions (2.0% mass fraction of PEI with molecular mass of 1 800 g/mol, pH=7), the CO₂ permeability and CO₂/N₂ selectivity of the composite membrane could reach 96.9 GPU and 90.0, which were 37.8% and 22.4% higher than unmodified membranes, respectively. Separation performance test showed that the CO₂ permeation increased with the pressure in a certain range. But it would approach saturation and become lower in growth proportion than N₂, resulting in attenuation of the CO₂ permeation ratio and CO₂/N₂ selectivity. Besides, the increase of gas temperature and flow rate significantly increased N₂ permeation, resulting in selectivity decline. Above results verify the feasibility of transforming reverse osmosis membranes into CO₂ separation membranes, which provides a reliable basis for industrial scale-up practice.

Key words: carbon dioxide; facilitated transport; polyethyleneimine; membrane separation

(上接第 129 页)

expected to break the limitations of a single modification method and better improve the anti-fouling performance of the membrane. In this paper, meglumine was first used to modify the bulk of the polyvinylidene fluoride-trifluoroethylene (PVDF-CTFE) membrane, and then the surface of the modified PVDF-CTFE membrane was modified by small molecule taurine. The results show that compared with the single bulk modified membrane, the water contact angle of the membrane prepared by the bulk-surface coupling modification method is reduced from 91.5° to 41.8°, the hydrophilicity of the membrane surface is greatly improved, and the filtration flux of BSA is significantly improved. Compared with the single surface modified membrane, the pure water flux of the membrane prepared by the bulk-surface coupling modification method increased from 3 394 L/(m² · h · MPa) to 4 743 L/(m² · h · MPa). The bulk-surface coupling modification method enables the two modification methods to produce a synergistic effect, which can effectively improve the pure water flux, hydrophilicity and anti-fouling performance.

Key words: PVDF-CTFE; meglumine; taurine; bulk modification; surface modification