研究报告

有机溶剂反渗透膜的制备及性能研究

杨 倩，彭 宇，王恩琳，孙宇琪，王 冰，高学理*，苏保卫*

（中国海洋大学 化学化工学院 海洋化学理论与工程技术教育部重点实验室，青岛 266100）

摘要： 精馏等基于相变的有机溶剂分离纯化过程能耗约占总分离能耗的 80%，亟待开发一种绿色、高效的有机溶剂分离技术。有机溶剂反渗透（OSRO）技术是一种面向有机溶剂体系分离的无相变低能耗新兴膜分离技术，应用前景广阔，但目前 OSRO 膜通量极低。以自制的交联聚酰亚胺膜为基膜，利用界面聚合法，通过在水相单体溶液中添加 1-甲基咪唑制备了具有良好分离性能的 OSRO 膜。最优条件下制备的 OSRO 膜 $TFC_{1\text{-}MI}$-0.3 在 3.0 MPa 下，对三种纯溶剂（甲醇、乙腈和乙醇）的渗透通量分别为 28.9、15.8 和 4.6 kg/(m^2·h)；对质量分数 5%甲基叔丁基醚（分子量 88）/甲醇溶液中的甲基叔丁基醚和质量分数为 5%正己烷（分子量 86）/甲醇溶液中的正己烷的截留率均约 92%，透过液中的甲醇质量分数均达到 99.5%，可以实现具有共沸特性的二元有机溶剂混合体系的分离；且透过液的质量渗透通量分别达到 19.4 和20.1 kg/(m^2·h)，与不添加 1-甲基咪唑的基准膜相比，在保持选择性相当的同时其渗透性能约提升 1 倍。该最优膜在乙醇溶液中的切割分子量约为 121。该膜浸泡在烃类、醇类、酯类、酮类等不同的有机溶剂中 30 天后，对 NaCl 的截留率变化幅度均小于 2%，具有很好的应用前景。

关键词： 有机溶剂反渗透膜；界面聚合；有机溶剂；1-甲基咪唑

中图分类号： TQ028.8 **文献标志码：** A **文章编号：** 1007-8924(2025)04-0001-14

doi： 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2025.04.001

工业化学品分离主要针对各种有机液体，特别是低分子量的各种有机化学品（分子量＜200，以下均同）。这类工业化学品分离的碳排放量和能耗大，超过了全球碳排放总量和总能耗的 10%[1]。目前，有机溶剂的分离提纯主要通过蒸发和蒸馏等基于相变的高能耗生产工艺实现。据统计，化工生产中精馏等相变过程的能耗约占总分离能耗的 80%[2]。且有机溶剂挥发性强，导致大量挥发性有机物排放，直接加剧了碳排放与环境污染问题。为实现碳达峰、碳中和目标和应对日益严峻的能源和环境压力，开发绿色、高效且低能耗的有机溶剂分离技术已成为化工领域转型升级的迫切需求。

目前用于有机液体分离的膜技术主要包括有机溶剂纳滤（OSN）、渗透汽化（PV）和有机溶剂反渗透（OSRO）膜技术。OSN 膜孔径较大，主要用于分离分子量范围为 200～1 000 的溶质，对分子量小于 200 的溶质截留率较低；PV 和 OSRO 则主要用于分离分子量小于 200 的溶质，或用于分离分子尺寸有细微差别（1～3 Å，1 Å=10^{-10} m）的体系，如难分离的液体共沸物或同分异构体。PV 和 OSRO 的区别在于，PV 过程有相变，能耗较高。而 OSRO 分离是一种无相变过程，不需要额外施加能量使溶剂

收稿日期：2025-02-18；修改稿收到日期：2025-05-03

基金项目：国家自然科学基金项目（22078310）

第一作者简介：杨 倩（2000-），女，山东菏泽人，硕士研究生，研究方向为有机溶剂反渗透膜分离技术. * 通讯作者，高学理，E-mail：gxl_ouc@126.com；苏保卫，E-mail：subaowei@ouc.edu.cn

引用本文：杨 倩，彭 宇，王恩琳，等. 有机溶剂反渗透膜的制备及性能研究[J]. 膜科学与技术，2025，45(4)：1-14.

Citation：Yang Q，Peng Y，Wang E L，*et al*. Preparation and properties of organic solvent reverse osmosis membrane[J]. Membrane Science and Technology(Chinese)，2025，45(4)：1-14.

沸腾和冷凝。理论上，在达到相同分离目标的条件下，OSRO 的能耗大约仅为 PV 的 1/100～1/10[3]。而且，OSRO 分离过程在室温下进行，可用于对热敏性物质的分离。因此，对OSRO膜技术进行深入研究具有重要的实际应用价值。

作为 OSRO 技术的核心，OSRO 膜经历了一个长期的发展过程。1964 年，Sourirajan[4] 制备出一种醋酸纤维素(CA)膜用来分离二元有机溶剂混合物，如二甲苯/乙醇、二甲苯/正庚烷、正庚烷/乙醇，这是 OSRO 膜的雏形。然而，由于缺乏合适的耐溶剂膜材料，在随后的几十年里 OSRO 膜的发展几乎停滞不前，直到近几年才有了较快的发展。界面聚合法是目前制膜最常用的方法之一，最初由 Cadotte[5] 提出，用于制备薄膜复合(TFC)反渗透(RO)膜。界面聚合法制备的复合膜分离层较薄且缺陷较少，具有截留率高、通量大和结构稳定等优点，因此，界面聚合法广泛应用于 RO 膜、纳滤(NF)膜和 OSN 膜的制备，但直到 2020 年，界面聚合法才开始用于 TFC OSRO 膜的研制[6]。

目前，TFC OSRO 膜多采用间苯二胺(MPD)和均苯三甲酰氯(TMC)分别为水相单体和有机相单体，通过界面聚合反应生成聚酰胺(PA)层。日本神户大学 Matsuyama 教授团队在此方面开展了较多的研究工作。2020 年该团队[6] 以具有良好耐溶剂性能的聚酮超滤膜为基膜，通过界面聚合法成功制备出性能优良的 OSRO 膜。该膜对 NaCl 截留率在 97%以上，水渗透率为 5 L/(m²·h·MPa)；且在 3.0 MPa下对甲苯、戊烷、己烷和庚烷的甲醇溶液(溶质质量分数均为 10%)的溶质/溶剂分离因子分别达到 8.4、11.1、14.9 和 38.0，甲醇通量约为 5 L/(m²·h)，渗透率约为 1.7 L/(m²·h·MPa)。随后，该团队通过各种方法改性聚酮基 OSRO 膜以提高其分离性能，包括两步热处理[7]、改变界面聚合单体[8-9]、温度辅助界面聚合[10]、引入碳纳米管中间层[11]和 MPD 改性聚酮基膜[12]等。最近，该团队[13] 通过在以交联聚酰亚胺为基膜的 TFC OSRO 膜分离层表面涂覆 Fe^{3+}/单宁酸(TA)层增强膜表面极性，制备出一种高性能的 OSRO 膜，用于分离极性/非极性混合物，对甲醇/正己烷混合溶液的分离因子高达 218，甲醇渗透率约为 1.2 L/(m²·h·MPa)。除 Matsuyama 教授团队外，其他团队在界面聚合法制备 OSRO 膜方面也开展了一些研究，如华东理工大学许振良教授团队[14] 直接改性传统 RO 膜，并结合无机麦饭石颗粒和有机聚合物金刚烷结构，成功制备出一种用于从有机溶剂中分离金属离子的薄膜纳米复合(TFN)OSRO 膜，对乙醇的渗透率约 2 L/(m²·h·MPa)。除了界面聚合法之外，其他制膜方法，如涂覆法[15-18] 也用于制备 OSRO 膜。但是，目前，OSRO 膜的渗透选择性仍较低，这是困扰OSRO膜发展的关键问题。

在界面聚合的水相单体溶液中引入添加剂是一种广泛应用的提高复合膜渗透选择性的方法。添加剂包括表面活性剂[19-20]、纳米材料[21]、共溶剂[22-24]和共反应物[25]等。水相添加剂能够有效调控界面聚合过程，进而调控分离层的性质，该方法简单，易操作，在 NF、RO 和 OSN 膜等制备过程中广泛应用，但在OSRO膜制备中应用较少。

1-甲基咪唑(1-MI)是一种五元杂环化合物，具有优异的配位能力和化学稳定性。1-MI 中的氮原子上有孤对电子，可以与酰氯基团发生亲电加成反应，生成咪唑盐，并且其产物可以进一步水解生成羧基。天津大学王志教授团队[26-27] 利用 1-MI 这一特性，将其用于 NF 和 RO 膜的研制，显著提高了膜的亲水性和水渗透性能，这对提升 OSRO 膜的渗透选择性有很好的启发。因此，针对目前 OSRO 膜渗透率低这一问题，本研究将 1-MI 应用于 OSRO 膜的制备，通过调控界面聚合过程制备出具有良好渗透性能的 OSRO 膜。

1 实验材料和方法

1.1 实验试剂及材料

商品聚酰亚胺(商品名称：Lenzing P84)，购自奥地利 HP Polymer GMbH 公司；间苯二胺(MPD)、均苯三甲酰氯(TMC)、1-甲基咪唑(1-MI)、*N*,*N*-二甲基甲酰胺(DMF)、正己烷(*n*-hexane)、乙腈(ACN)、苯甲酸(BA，分子量 122)、苯甲醛(Bd，分子量 106)、肉桂酸(CNA，分子量 148)、对硝基苯胺(*p*-NA，分子量 138)、2-氨基二苯甲酮(2-AP，分子量 197)和甲基叔丁基醚(MTBE，分子量 88)，购自麦克林生化有限公司；甲醇(MeOH)、乙醇(EtOH)、异丙醇(IPA)、丙酮(acetone)、1,6-己二胺(HDA)、乙酸乙酯(EtAc)、聚乙二醇(PEG)和氯化钠(NaCl)，购自国药试剂有限公司；苏丹橙 G(SOG，分子量 214)，购自阿拉丁生化科技股份有限公司；超纯水由实验室自制。

1.2　有机溶剂反渗透膜的制备

聚酰亚胺(PI)基膜的制备方法参照文献[28],将质量分数为 18%的 P84 颗粒与质量分数 1%的 PEG-400 溶于 DMF 中,搅拌至完全溶解,静置离心后,使用刮膜机均匀刮涂到无纺布上,在空气中静置蒸发10 s后置于 25 ℃凝胶浴中相转化成膜,10 min后取出保存在去离子水中备用。刮膜过程控制室内温度在(25±2) ℃,相对湿度在(50±5) %。在界面聚合前,将 PI 基膜浸入 60 ℃质量分数 10%的 HDA/IPA 交联剂中交联 30 min,交联后的膜浸泡在去离子水中。

TFC OSRO 膜的制备:首先,将交联 PI 基膜用去离子水冲洗干净,平整地贴在有机玻璃板框上。待膜表面晾干后将水相单体溶液(质量分数 2% MPD)快速倒在膜上,1 min 后倒掉溶液并用滚轴除去表面残留溶液,在空气中晾干 1 min;然后,将有机相单体溶液(质量分数 0.15% TMC/正己烷)缓慢均匀地倒在膜表面上,停留 30 s,完成界面聚合反应;最后,将膜放入 60 ℃烘箱中热处理 10 min,得到基准 TFC OSRO 膜。含有水相添加剂的 OSRO 膜制备方法与基准膜相同,只是水相单体溶液中还含有不同浓度的 1-MI。将制备的含有 1-MI 的 OSRO 膜记为 $TFC_{1\text{-}MI}$-x,其中 x 表示水相单体溶液中 1-MI 的质量分数(%),如 $TFC_{1\text{-}MI}$-0.3 表示 1-MI质量分数为0.3%时制备的 TFC OSRO 膜,$TFC_{1\text{-}MI}$-0 即基准 TFC OSRO 膜。将制备好的 OSRO 膜浸泡在去离子水中至少 4 h,以用于后续性能测试。

1.3　有机溶剂反渗透膜的表征

使用 X 射线光电子能谱(XPS,美国 Themofisher Nexsa)检测膜表面的化学结构及元素含量信息;使用扫描电子显微镜(SEM,Regulus8230,日本 Hitach 公司)表征膜表面形貌;使用原子力显微镜(AFM,Agilent 5400,美国 Agilent 公司)表征膜表面的粗糙度;使用接触角测量仪(CA,DSA100,德国克吕士公司)表征膜表面的亲疏水性及对有机溶剂的亲和性。

1.4　有机溶剂反渗透膜的分离性能测试

采用实验室自制的错流过滤装置测试 OSRO 膜的 RO 性能,进料液为 2 000 mg/kg 的 NaCl 水溶液,有效过滤膜面积为 28.26 cm^2。在测试过程中,保持进料液温度稳定在 25 ℃,操作压力为 1.5 MPa,每次测试前,将 OSRO 膜在 1.7 MPa 下运行至少 30 min,使膜的渗透率达到稳定。膜的渗透率与截留率分别由式(1)和式(2)计算得出。其中,NaCl 水溶液的浓度通过电导率仪测定电导率得到。

$$P=\frac{\Delta m}{\rho\times A\times\Delta t\times\Delta p} \tag{1}$$

$$R=(1-\frac{C_p}{C_f})\times 100\% \tag{2}$$

式中:P 为水渗透率,L/(m^2 · h · MPa);Δm 为一定时间透过液的质量,kg;ρ 为透过液的密度,kg/L;Δt 为测试时间,h;Δp 为跨膜压差,MPa;A 为膜有效过滤面积,m^2;R 表示截留率,%;C_p 和 C_f 分别表示透过液和进料液中溶质的浓度,mg/kg。

另外,使用各种小分子溶质/乙醇溶液(溶质浓度固定,约为 100 mg/kg)和二元有机溶剂混合溶液(其中分子量略高的溶剂定为溶质,其质量分数固定,约为 5%)评价 OSRO 膜在有机溶剂体系中的分离性能。测试过程中,保持进料液温度稳定在 28 ℃,操作压力为 3.0 MPa,每次测试前对膜进行至少 30 min的预压处理。膜的溶剂质量渗透通量与溶质截留率分别由式(3)和式(2)计算得出。其中小分子溶质/乙醇体系的透过液与进料液组成通过紫外分光光度仪测量溶液吸光度得出,二元有机溶剂混合溶液的透过液与进料液组成通过气相色谱仪分析得出。

$$J_m=\frac{\Delta m}{A\times\Delta t} \tag{3}$$

式中:J_m 为溶剂质量渗透通量,kg/(m^2 · h);其他符号说明详见式(1)。注:本文在水溶液测试体系中采用渗透率表示膜的渗透性,单位为 L/(m^2 · h · MPa);在有机溶剂测试体系中采用渗透通量表示膜的渗透性,单位为 kg/(m^2 · h)。

2　结果与讨论

2.1　OSRO 膜的表征

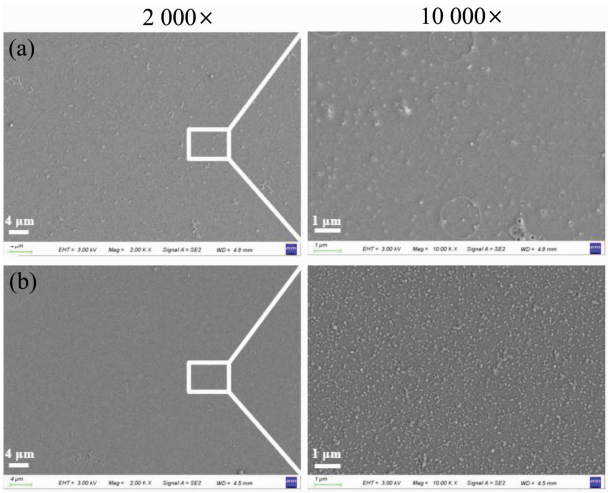
2.1.1　改性前后 OSRO 膜形貌变化

通过 SEM 对 $TFC_{1\text{-}MI}$-0 膜和 $TFC_{1\text{-}MI}$-0.3 膜表面形貌进行表征,结果如图 1 所示。

图 1 分别显示了 $TFC_{1\text{-}MI}$-0 膜和 $TFC_{1\text{-}MI}$-0.3 膜在 2 000 倍和 10 000 倍的放大倍数下的表面形貌,由图可以看出两种膜表面均比较致密、无缺陷,且均为“结节”结构,而不是传统 RO 膜的典型“脊谷”结构。这是因为传统 RO 膜使用聚砜为基膜[29-30],与之相比,本研究使用的交联 PI 基膜的亲

水性增强[31]，因此，PI 基膜与 MPD 分子之间存在较强的氢键相互作用，降低了 MPD 分子的扩散速度[32]，从而限制了初始聚酰胺簇的大小[31]，并产生“结节”结构，这与 Livingston 等[31]在相似条件下制备的 OSN 膜的 SEM 表面形貌基本一致。与 $TFC_{1\text{-}MI}$-0 膜相比，$TFC_{1\text{-}MI}$-0.3 膜表面“结节”结构更小且更密集。这是因为，随着 1-MI 的加入，在 IP 反应过程中除了 MPD 与 TMC 之间的反应外，还存在 1-MI 与 TMC 的反应[26]。由于 MPD 与 1-MI 的共同扩散作用以及两个反应具有不同的反应热效应[33]，所以反应界面的不稳定性增强，促进更多的 MPD 分子扩散到有机相中，提高了反应区 MPD 的浓度[27]，最终形成疏密程度更均匀的小“结节”结构，如图 1(b)所示。这些“结节”能够有效增大过滤面积，提高膜的渗透性能。

通过 AFM 考察了 1-MI 对 OSRO 膜表面粗糙度的影响，结果如图 2 和表 1 所示。可以看出，$TFC_{1\text{-}MI}$-0 膜和 $TFC_{1\text{-}MI}$-0.3 膜的粗糙度均较低。$TFC_{1\text{-}MI}$-0 膜的表面粗糙度为(7.6±0.9) nm，与使用聚砜为基膜的RO膜[29-30]相比，粗糙度低很多。$TFC_{1\text{-}MI}$-0.3 膜相较于 $TFC_{1\text{-}MI}$-0 膜粗糙度略有下降，为(6.1±0.4) nm。此外，在相同投影面积下，与 $TFC_{1\text{-}MI}$-0 膜相比，$TFC_{1\text{-}MI}$-0.3 膜表面积更大，可以提供更大的过滤面积，有利于膜渗透性能的提升。



(a) $TMC_{1\text{-}MI}$-0 膜；(b) $TMC_{1\text{-}MI}$-0.3 膜

图 1 OSRO 膜表面 SEM 图像

Fig. 1 Surface SEM images of OSRO membranes

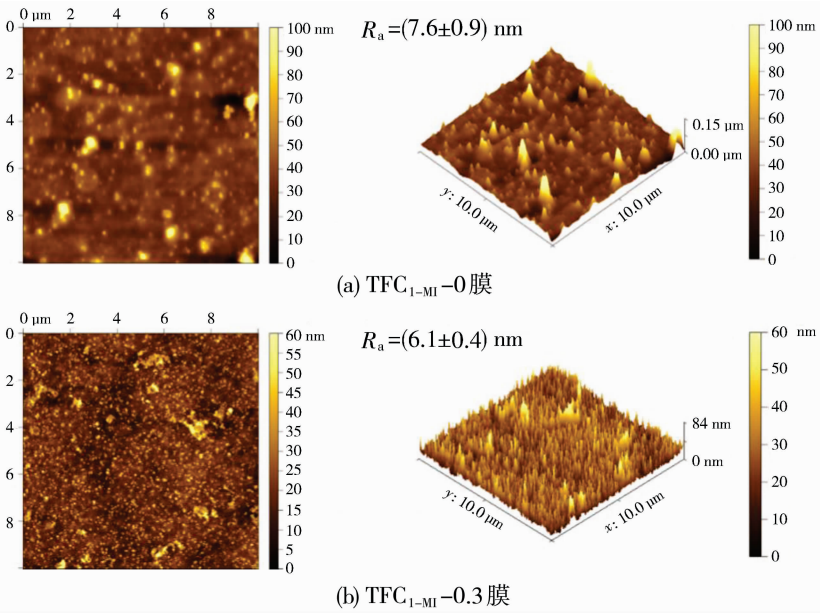


图 2 OSRO 膜的 AFM 图像

Fig. 2 AFM images of OSRO membranes

表 1 OSRO 膜 AFM 图像相关参数

Table 1 Roughness and normalized area of OSRO membranes

膜	粗糙度/nm	表面积/m^2	投影面积/m^2	相对面积
$TFC_{1\text{-}MI}$-0	7.6	101.32	100.59	1.007
$TFC_{1\text{-}MI}$-0.3	6.1	102.86	100.59	1.023

2.1.2 改性前后 OSRO 膜表面化学性质变化

通过 ATR-FTIR 表征基膜、$TFC_{1\text{-}MI}$-0 膜和 $TFC_{1\text{-}MI}$-0.3 膜的表面化学结构，结果如图 3 所示。PI 基膜、交联 PI 基膜、$TFC_{1\text{-}MI}$-0 膜和 $TFC_{1\text{-}MI}$-0.3膜在 1 778 cm^{-1}、1 725 cm^{-1}、1 366 cm^{-1}和 720

cm^{-1}处均出现较明显的酰亚胺环特征峰[34],分别对应聚酰亚胺中的不对称 C═O 伸缩振动、对称 C═O 伸缩振动、C—N—C 伸缩振动和酰亚胺环面外弯曲振动。与 PI 基膜相比,交联 PI 基膜在 3 300 cm^{-1}、1 655 cm^{-1}和 1 540 cm^{-1}处出现了明显的聚酰胺特征峰[35],分别对应聚酰胺中的 N—H 伸缩振动、C═O 伸缩振动和 N—H 弯曲振动,这表明成功通过交联反应将聚酰亚胺结构转变为聚酰胺结构。此外,$TFC_{1\text{-}MI}$-0 膜和 $TFC_{1\text{-}MI}$-0.3 膜同样在 3 300 cm^{-1}、1 655 cm^{-1}和 1 540 cm^{-1}处有明显的聚酰胺特征峰,这表明通过界面聚合在交联 PI 基膜表面形成的结构仍为聚酰胺结构,证明了聚酰胺膜的成功制备。

通过 XPS 对 OSRO 膜表面化学基团进行表征,结果如图 4 所示。从 O 1s 的谱图可以看出,$TFC_{1\text{-}MI}$-0 膜和 $TFC_{1\text{-}MI}$-0.3 膜在 531.4 eV 和 532.7 eV 处有两个峰,分别对应—C═O 与—OH 基团。与 $TFC_{1\text{-}MI}$-0 膜相比,$TFC_{1\text{-}MI}$-0.3 膜的—OH基团含量增加了 1.6%。这是因为 1-MI 参与界面聚合反应,与 TMC 反应生成咪唑盐,而咪唑盐遇水易水解成相应的羧酸[36]。因此,1-MI的加入能够提高膜表面羧基含量,这在文献中已经得到证明[26-27,37]。由于—OH 基团的唯一来源是—COOH基团,—C═O 基团的来源是—CONH—与—COOH 基团,因此,以 1-羧基含量与羰基含量之比表示酰氯基团参与界面聚合的程度(简称酰氯参与度),间接反映交联度。计算得到改性膜与基准膜的酰氯参与度分别为 54.0%和 57.3%,表明改性膜的交联度略微降低,但二者相差不大。

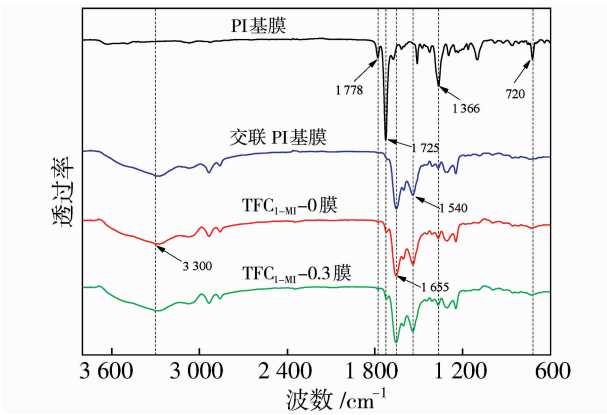


图 3　基膜、$TFC_{1\text{-}MI}$-0 膜和 $TFC_{1\text{-}MI}$-0.3 膜的红外谱图

Fig. 3　ATR-FTIR spectra of substrate, $TFC_{1\text{-}MI}$-0 membrane and $TFC_{1\text{-}MI}$-0.3 membrane

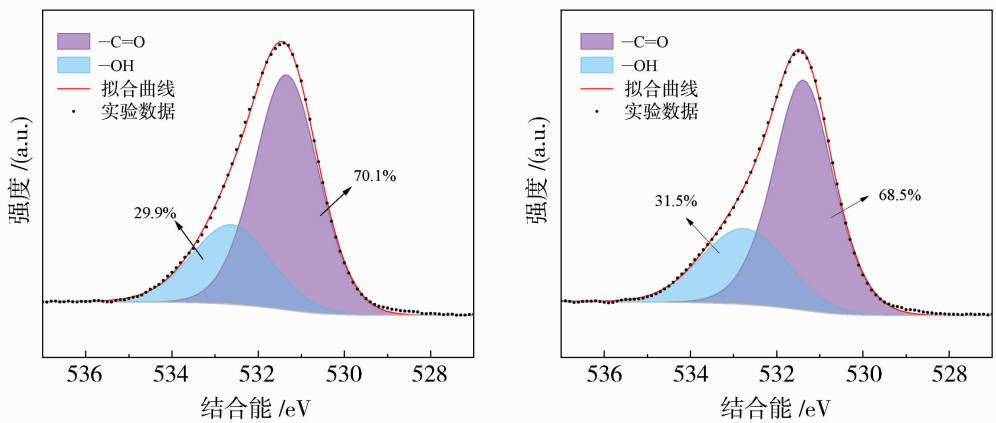


图 4　OSRO 膜的 XPS O 1s 谱图

Fig. 4　XPS O 1s spectra of OSRO membranes

$TFC_{1\text{-}MI}$-0 膜和 $TFC_{1\text{-}MI}$-0.3 膜的水接触角与乙醇接触角如图 5 所示。两种膜的水接触角均低于 70°,表现出良好的亲水性。此外,$TFC_{1\text{-}MI}$-0 膜和 $TFC_{1\text{-}MI}$-0.3 膜的乙醇接触角分别为 12.7°和 11.2°,说明两种膜对醇类溶剂具有优良的亲和性。值得注意的是,$TFC_{1\text{-}MI}$-0.3 膜的接触角明显低于 $TFC_{1\text{-}MI}$-0 膜的接触角,表明 1-MI 的加入使膜表面的润湿性得到改善。研究表明,膜表面润湿性主要由表面化学组成和粗糙度决定[38]。一般来讲,粗糙度的增加能在一定程度上提高亲水表面的润湿性[38],但是,从 AFM 结果得知,$TFC_{1\text{-}MI}$-0.3 膜的粗糙度比 $TFC_{1\text{-}MI}$-0 膜略低,不可能导致改性膜亲水性增加。因此,亲水性增强的主要原因应该是膜表面化学组成的变化,即膜表面羧酸基团增多,这已从前述 XPS 的结果得到证实。此外,膜表面形貌对膜的润湿性也有一定影响[39]。从 SEM 结果来看,

$TFC_{1\text{-}MI}$-0.3 膜表面有更多的小“结节”结构，这也可能是膜表面润湿性增强的一个原因。

1-MI 参与界面聚合反应以及后续水解反应的示意图如图 6 所示。由于 1-MI 中的一个 N 原子上含有孤对电子，使得 1-MI 容易与亲电试剂发生反应。而 TMC 是一种亲电试剂，可以与 1-MI 发生亲电加成反应，生成咪唑盐[27]。由于咪唑环的吸电子作用，咪唑盐中羰基碳原子的电子密度较低[36]，易发生亲核取代反应，因此咪唑盐很容易水解生成羧基。

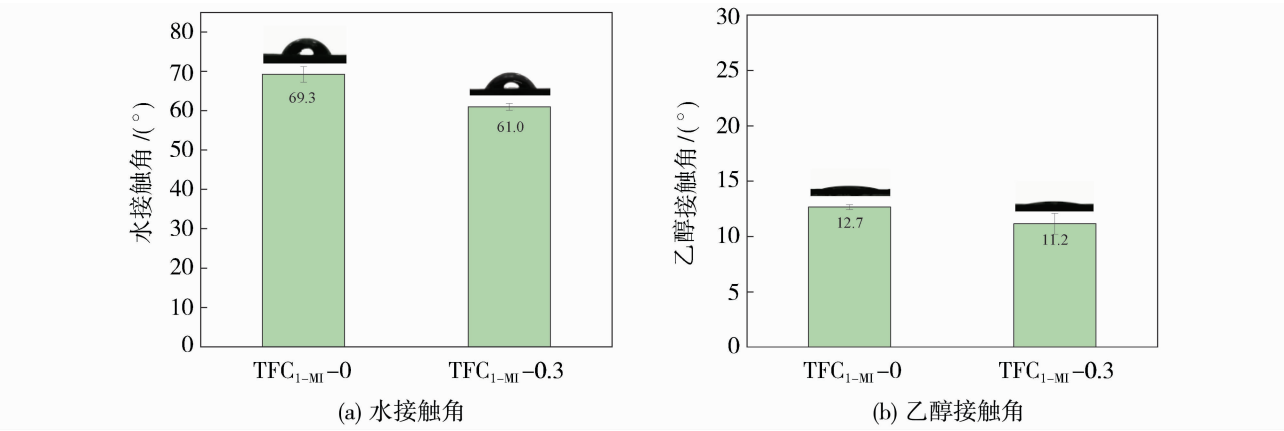


图 5 $TFC_{1\text{-}MI}$-0 膜和 $TFC_{1\text{-}MI}$-0.3 膜的接触角

Fig. 5 Contact angle of $TFC_{1\text{-}MI}$-0 and $TFC_{1\text{-}MI}$-0.3 membranes

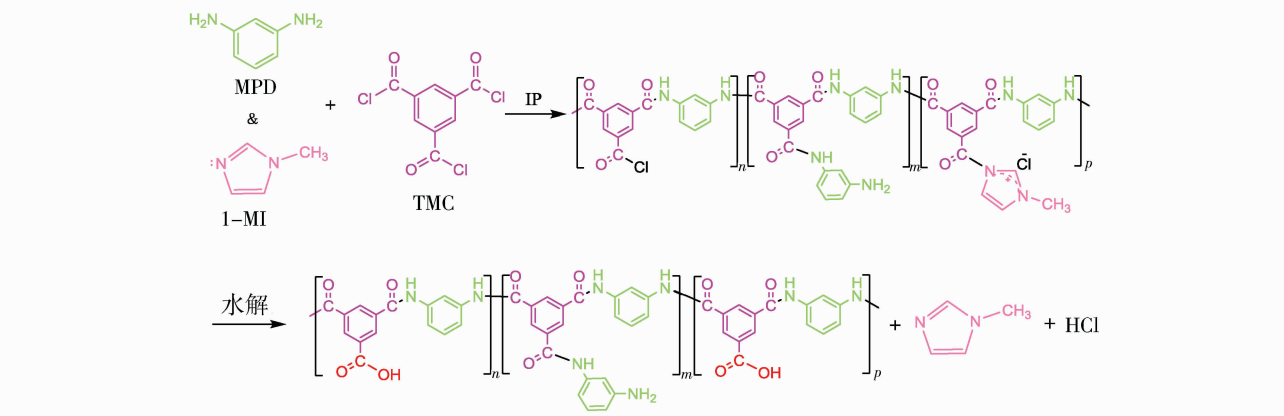


图 6 MPD/1-MI 与 TMC 的界面聚合反应及后续的水解反应示意图

Fig. 6 Schematic process of the interfacial polymerization reaction between MPD/1-MI and TMC, and the subsequent hydrolysis reaction of the formed polyamide polymer

2.2 1-MI 浓度对 OSRO 膜分离性能的影响

固定水相单体 MPD 质量分数为 2.0%，有机相单体 TMC 质量分数为 0.15%，水相浸渍时间为 1 min，有机相浸渍时间为 30 s，热处理条件为 60 ℃下 10 min，探究水相添加剂 1-MI 浓度对 TFC OSRO膜分离性能的影响，结果如图 7 所示。

从图 7 可以看出，没有添加 1-MI 的膜水渗透率为 5.8 L/(m^2 · h · MPa)，这归因于 MPD 与 TMC 的充分反应形成了致密且厚的 PA 分离层[40]，使得 $TFC_{1\text{-}MI}$-0 膜渗透率较低。随着 1-MI 添加量的增加，水的渗透率呈现出逐渐上升的趋势，当添加量为 0.3%时，水渗透率达到了 11.4 L/(m^2 · h · MPa)，相比于基准 $TFC_{1\text{-}MI}$-0 膜的水渗透率约提高了 1 倍，且 NaCl 截留率依然维持在较高水平，为 98.3%(基准膜的截留率为 98.9%)。与基准 $TFC_{1\text{-}MI}$-0 膜相比，$TFC_{1\text{-}MI}$-0.3 膜渗透率能够较大幅度提升的原因可能是前述过滤面积增大和亲水性增强的综合效果，此外，膜的交联程度略低，分离层略疏松，这也是渗透率提升的一个原因。当 1-MI 的添加量进一步增加到 0.4%时，虽然水渗透率继续提升到 12.4 L/(m^2 · h · MPa)，但截留率降低至 97.5%，这是因为更多的 1-MI 和 MPD 竞争与

TMC 反应,使分离层产生缺陷,导致盐截留率较大幅度降低。因此,综合考虑膜的渗透性与选择性,选择 $TFC_{1\text{-}MI}$-0.3 膜用于后续有机溶剂体系的分离性能测试。

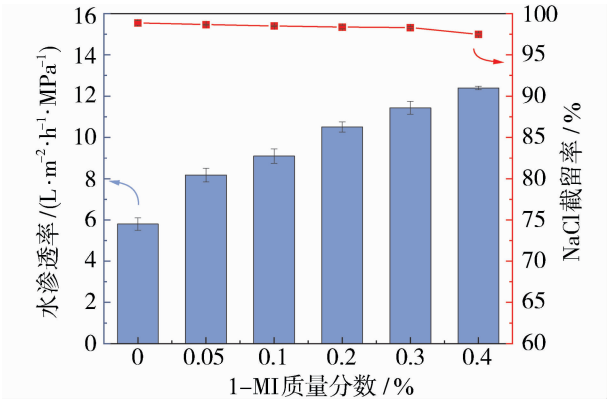


图 7　1-MI 对 OSRO 膜分离性能的影响
(室温 1.5 MPa, 2 000 mg/L NaCl 水溶液)

Fig. 7　Effect of 1-MI concentration on the separation performance of OSRO membrane under room temperature and 1.5 MPa using 2 000 mg/L NaCl aqueous solution as feed

2.3　OSRO 膜的分离性能测试

2.3.1　纯溶剂渗透性能

由图 8 可知,$TFC_{1\text{-}MI}$-0 膜与 $TFC_{1\text{-}MI}$-0.3 膜对各种纯有机溶剂的渗透通量的大小依次为:甲醇>乙腈>乙醇>异丙醇≈正己烷。膜的溶剂渗透率受溶剂黏度、摩尔体积/分子直径和对 PA 层的亲和性等因素的影响[41-43]。溶剂对PA层的亲和性可以由溶剂与膜的 Hansen 溶解度参数(HSP)和溶剂与膜之间的溶解度参数距离(R_a)表示。根据相似相溶原理[44-45],溶解度参数距离越近,亲和力越大。HSP 和 R_a 分别由下式计算[46]:

$$HSP=\sqrt{\delta_d^{\,2}+\delta_p^{\,2}+\delta_h^{\,2}} \tag{4}$$

$$R_a=\sqrt{4(\delta_{d,m}-\delta_{d,s})^2+(\delta_{p,m}-\delta_{p,s})^2+(\delta_{h,m}-\delta_{h,s})^2} \tag{5}$$

式中:δ_d、δ_p、δ_h 分别是 Hansen 溶解度参数的扩散、偶极、氢键部分,下标 m 和 s 分别指膜和溶剂。

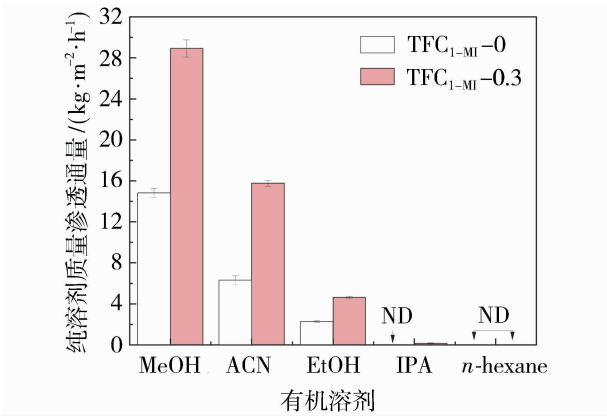


图 8　$TFC_{1\text{-}MI}$-0 膜与 $TFC_{1\text{-}MI}$-0.3 膜的纯溶剂质量渗透通量(3.0 MPa)

Fig. 8　Pure solvent permeability of $TFC_{1\text{-}MI}$-0 membrane and $TFC_{1\text{-}MI}$-0.3 membrane at 3.0 MPa

本实验中使用的五种纯溶剂的分子量、黏度、摩尔体积、分子直径以及溶剂与 PA 层的 HSP 和 R_a 如表 2 所示。

表 2　本实验中使用的纯溶剂与聚酰胺膜的性质[35,13]

Table 2　Properties of the used solvents and the polyamide membrane in this experiment[35,13]

溶剂与膜	分子量	分子直径/nm	摩尔体积/($cm^3 \cdot mol^{-1}$)	黏度/cP	δ_d/$MPa^{1/2}$	δ_p/$MPa^{1/2}$	δ_h/$MPa^{1/2}$	HSP/$MPa^{1/2}$	R_a/$MPa^{1/2}$
MeOH	32	0.51	40.7	0.54	15.1	12.3	22.3	29.6	15.5
ACN	41	0.55	52.6	0.37	15.3	18.0	6.1	24.4	8.3
EtOH	46	0.57	58.5	1.07	15.8	8.8	19.4	26.5	12.7
IPA	60	0.62	76.8	2.04	15.8	6.1	16.4	23.6	11.2
丙酮	58	0.62	75.1	0.32	15.5	10.4	7.0	19.9	5.3
正己烷	86	0.75	131.6	0.29	14.9	0	0	14.9	15.6
EtAc	88	0.67	98.0	0.45	15.8	5.3	7.2	18.1	8.0
聚酰胺	—	—	—	—	18.0	11.9	7.9	23.0	—

溶解度参数距离由小到大的次序为:乙腈<异丙醇<乙醇<甲醇≈正己烷。即乙腈与膜的亲和力最强,异丙醇次之,而甲醇的亲和力几乎最小。通常亲和力越强越容易透过膜。但在四种极性溶剂中,两种膜对甲醇的渗透性能反而最好,分别达到了 14.8 kg/(m^2 · h)和 28.9 kg/(m^2 · h),乙腈质量渗透通量次之,分别为 6.3 kg/(m^2 · h)和 15.8 kg/(m^2 · h),即乙腈的通量仅为甲醇的 50%左右,乙醇的渗透通量又次之,而亲和力较强的异丙醇的渗透通量反而最低。这说明对于极性溶剂,溶剂与膜之

间的亲和力对通量的影响较弱。这四种极性溶剂的通量顺序(甲醇>乙腈>乙醇>异丙醇)与其分子直径(或摩尔体积、分子量)的顺序(由小到大)一致,说明溶剂的分子量/分子直径/摩尔体积对溶剂的通量起了决定性作用。同时,这一顺序与溶剂的黏度顺序基本一致(甲醇除外),说明黏度也是影响其通量的原因之一。

乙腈的分子直径/摩尔体积较小且黏度最低,这些都是乙腈质量渗透通量较高的原因。乙醇的分子直径/摩尔体积和黏度均高于甲醇和乙腈,所以与前两者相比,乙醇的质量渗透通量较低,分别为 2.3 kg/(m^2 · h)和 4.6 kg/(m^2 · h)。异丙醇和乙醇与 PA 层之间的亲和力接近,而异丙醇的黏度是乙醇的近两倍,理论上相当于异丙醇渗透阻力增大一倍,质量渗透通量应该减半,但 $TFC_{1\text{-}MI}$-0 膜与 $TFC_{1\text{-}MI}$-0.3 膜的异丙醇渗透通量均几乎为 0。其原因只能是异丙醇分子直径大,很难透过膜。这表明,所制备的 OSRO 膜的平均孔径应该与异丙醇分子直径(0.62 nm)相当。

对于非极性溶剂正己烷,虽然其黏度在五种溶剂中最低,但其分子直径(0.75 nm)却是所有使用溶剂中最大的,并且显然已经显著大于膜的平均孔径,所以 $TFC_{1\text{-}MI}$-0 膜与 $TFC_{1\text{-}MI}$-0.3 膜对正己烷的渗透性极低,其通量几乎为零。

2.3.2 膜对有机溶剂混合物的分离性能

为考察 $TFC_{1\text{-}MI}$-0 膜和 $TFC_{1\text{-}MI}$-0.3 膜对不同有机溶剂混合物的分离效果,分别以质量分数约为 5%的 MTBE/甲醇、正己烷/甲醇和正己烷/乙醇等二元有机溶剂混合物为进料液,在 3.0 MPa 操作压力下测试其分离性能,结果如图 9 所示。$TFC_{1\text{-}MI}$-0 膜和 $TFC_{1\text{-}MI}$-0.3 膜对混合溶剂均展现出良好的分离性能,两种膜透过液中 MTBE 和正己烷的质量分数均小于 0.5%,甲醇质量分数高达99.5%,见图9(a),远远超出工业级(纯度范围:90%~99%)

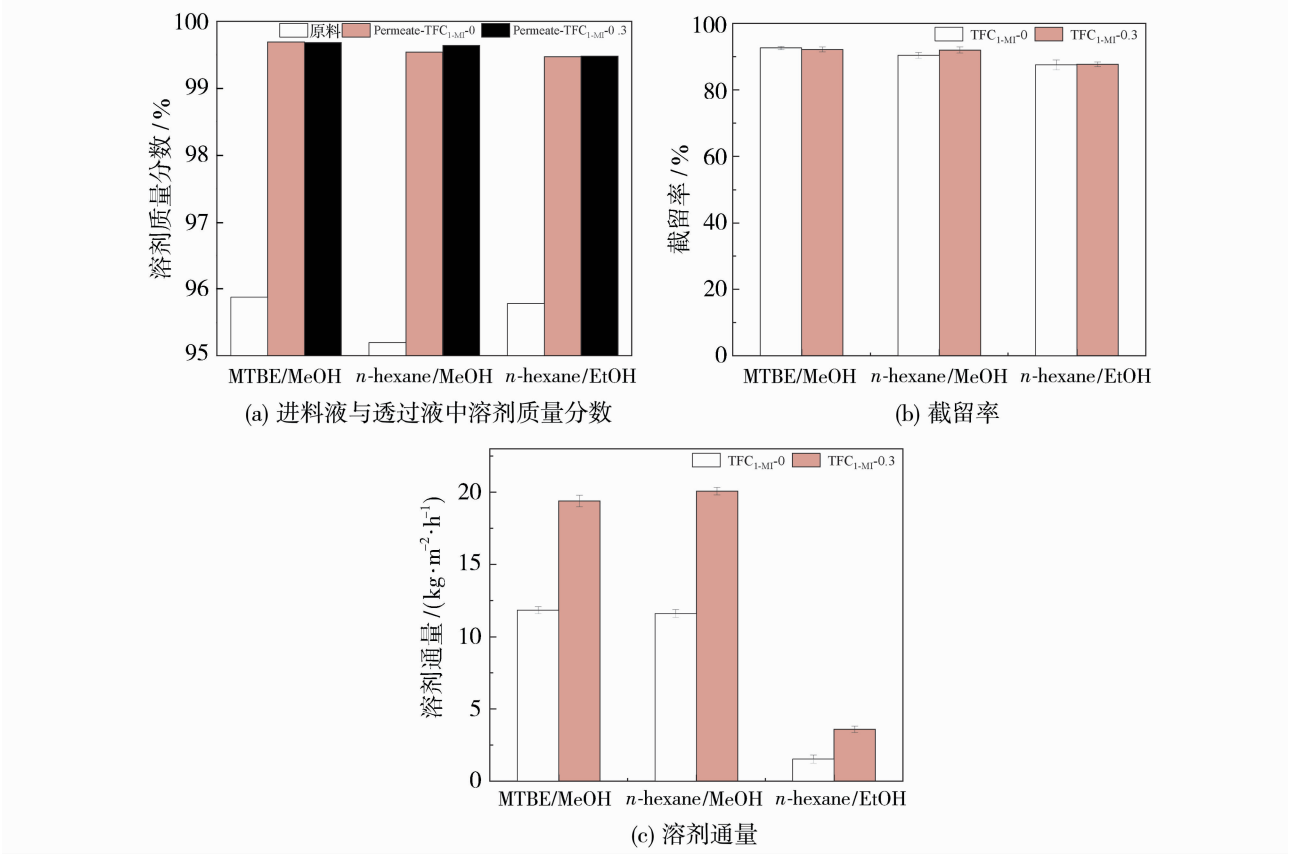


图 9 $TFC_{1\text{-}MI}$-0 膜和 $TFC_{1\text{-}MI}$-0.3 膜对不同有机溶剂混合物的分离性能

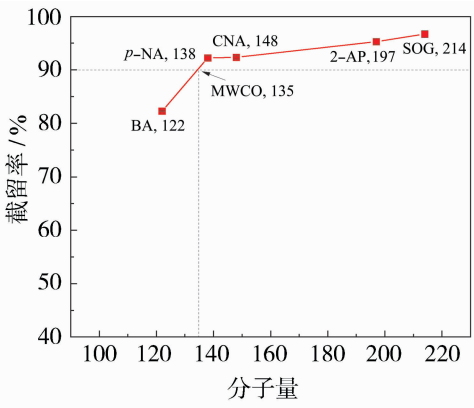
(注:在 28 ℃、3.0MPa 下,以分子量较大的溶剂为溶质)

Fig. 9 Separation performance of the $TFC_{1\text{-}MI}$-0 and $TFC_{1\text{-}MI}$-0.3 membranes for different organic solvent mixtures under 28 ℃ and 3.0 MPa, with solvents having higher molecular weight as solute

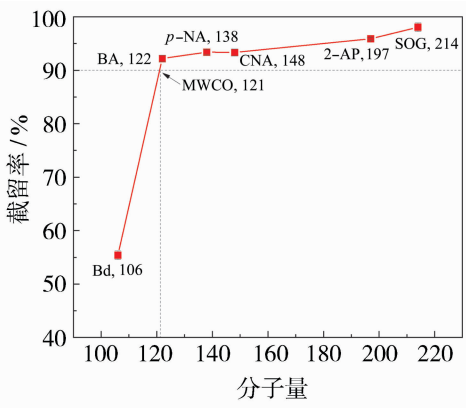
的纯度要求,并且已经达到了化学纯(纯度范围:99%～99.5%)的纯度上限,接近分析纯(纯度范围:≥99.7%)的纯度。这表明,此两种OSRO膜可以非常容易地实现二元有机混合溶剂的分离。值得注意的是,这几种溶剂在常压下均易形成共沸物,难以通过常规的精馏方式分离出高纯度的产品,只能通过萃取精馏等特殊精馏方式分离提纯,操作复杂,且能耗极高。本实验表明,用 OSRO 膜可以很容易地实现具有共沸特性的两种溶剂的分离。这两种膜对甲醇溶液中的 MTBE 和正己烷的截留率均在 90%以上,对乙醇溶液中的正己烷截留率在 87%以上。其中,$TFC_{1\text{-}MI}$-0.3 膜对 MTBE 和正己烷的截留率均约 92%,见图 9(b)。$TFC_{1\text{-}MI}$-0.3 膜的甲醇质量渗透通量为 19.7 kg/(m^2 · h),乙醇质量渗透通量为 3.6 kg/(m^2 · h),均约为 $TFC_{1\text{-}MI}$-0 膜的 2 倍,见图 9(c),这与 OSRO 膜的纯溶剂渗透性能测试结果相吻合。此外,与同样使用 MPD 作为水相单体制备的 OSRO 膜相比较,文献[9]中的 OSRO 膜的甲醇渗透通量约 9.2 kg/(m^2 · h),对 MTBE 截留率为 98.8%;文献[12]中的 OSRO 膜的甲醇渗透通量约为 11.2 kg/(m^2 · h),对 MTBE 截留率为 90%(两篇文献所用的测试条件与本研究相同,即测试压力为 3.0 MPa,MTBE/甲醇溶液中的 MTBE 质量分数为 5%)。可见,本研究制备的 OSRO 膜在渗透性方面有显著优势,且选择性较好。

2.3.3　切割分子量

如图 10(a)所示,$TFC_{1\text{-}MI}$-0 膜对乙醇溶液中分子量较大的 SOG(分子量 214)和 2-AP(分子量 197)截留率较高,分别为 96.7%和 95.2%,对分子量居中的 CNA(分子量 148)和 *p*-NA(分子量 138)的截留率为 92.2%,但对分子量较低的 BA(分子量 122)的截留率已降至 82.3%。由此可知,$TFC_{1\text{-}MI}$-0 膜在乙醇溶液中的切割分子量(此处采用国家标准[47-48]中的术语,而非常用术语"截留分子量",MWCO)约为 135,即该膜在乙醇体系中对于分子量大于 135 的分子的截留率超过 90%。如图 10(b)所示,$TFC_{1\text{-}MI}$-0.3 膜对上述物质的截留率趋势与前者几乎一致,但截留率均更高,对 SOG 和 2-AP 截留率分别为 98%和 96%,对 BA 的截留率仍高达 92.3%,而对分子量最小的 Bd(分子量 106)截留率则急剧下降到约 55%。即,$TFC_{1\text{-}MI}$-0.3 膜在乙醇溶液中的切割分子量约为 121。这表明,$TFC_{1\text{-}MI}$-0.3 膜的平均孔径略小于 $TFC_{1\text{-}MI}$-0 膜。



(a) $TFC_{1\text{-}MI}$-0膜



(b) $TFC_{1\text{-}MI}$-0.3膜

图 10　OSRO 膜的切割分子量

Fig. 10　MWCO of OSRO membranes

2.4　OSRO 膜的稳定性能测试

2.4.1　耐压性能测试

在实际应用中,耐压性是评价膜能否稳定运行的一个重要指标,本研究探究了不同操作压力对 $TFC_{1\text{-}}MI$-0 膜和 $TFC_{1\text{-}MI}$-0.3 膜分离性的影响,结果如图 11 所示。当操作压力由 2.5 MPa 逐渐增高到 4.0 MPa,两种膜对 SOG 的截留率基本不变,且其乙醇渗透通量均呈线性增长,$TFC_{1\text{-}MI}$-0 膜的乙醇渗透通量由 1.3 kg/(m^2 · h)逐渐增加到 3.4 kg/(m^2 · h),$TFC_{1\text{-}MI}$-0.3 膜的乙醇渗透通量由 2.8 kg/(m^2 · h)逐渐增加至 6.8 kg/(m^2 · h),说明两种膜在这个压力范围内能够保持稳定,具有良好的耐压性能,但改性膜的通量远大于基准膜。

2.4.2 耐溶剂性能测试

由图 12 可知，常温下，在几种溶剂中浸泡 30 d 后，$TFC_{1\text{-}MI}$-0.3 膜对 NaCl 依然保持较高的截留率，均在 97%以上。其中在正己烷中浸泡的膜截留率几乎无变化，这是因为正己烷是非极性溶剂，与极性聚酰胺膜的亲和力较差，且正己烷分子直径大，很难扩散到膜内部使聚合物膜发生溶胀，因此在浸泡 30 d 后，膜对 NaCl 的截留率几乎没有变化。$TFC_{1\text{-}MI}$-0.3 膜在乙酸乙酯、乙醇、异丙醇、甲醇和丙酮中均发生不同程度的溶胀，其渗透率和截留率的变化可能是因为膜在不同溶剂中的溶胀作用不同[49]。值得注意的是，$TFC_{1\text{-}MI}$-0.3 膜在经过甲醇和丙酮长期浸泡后，其渗透率下降较大，而截留率反而略有提升。这可能是因为甲醇分子量小且黏度低，更容易扩散进入膜中，丙酮与膜之间的 Hansen 溶解度参数距离短(表 2)，亲和力大，也容易扩散进入膜中，使膜发生较大程度的溶胀。并且在高压运行过程中，溶胀后的膜表面“结节”结构被压实[50]，最终使得 $TFC_{1\text{-}MI}$-0.3 膜的截留率升高，渗透率降低。

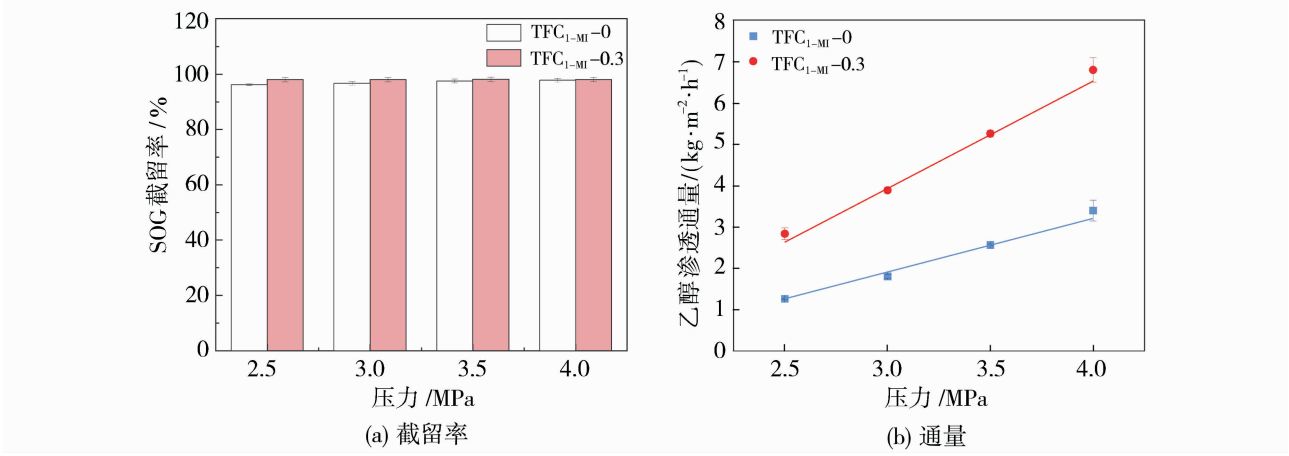


图 11 OSRO 膜的耐压性能(100 mg/kg SOG/乙醇溶液)

Fig. 11 Pressure resistance of OSRO membranes (100 mg/kg SOG/EtOH solution)

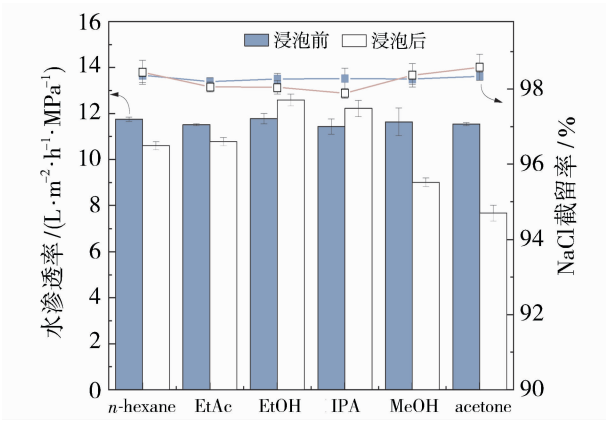


图 12 $TFC_{1\text{-}MI}$-0.3 膜的耐溶剂性能
(分别在室温下不同溶剂中浸泡 30 d，在室温 1.5 MPa 下测试 2 000 mg/L NaCl 水溶液的分离性能)

Fig. 12 Solvent resistance of the $TFC_{1\text{-}MI}$-0.3 membrane after immersion in different solvent for 30 days under room temperature, measuring at 1.5 MPa with 2 000 mg/L NaCl aqueous solution

2.4.3 长期运行稳定性能测试

为探究膜在实际工业应用方面的潜力，以 100 mg/kg 的 SOG/乙醇溶液作为进料液，在 3.0 MPa 下测试 $TFC_{1\text{-}MI}$-0.3 膜的长期运行稳定性能，结果如图 13 所示。在运行的前 8 h，乙醇的渗透通量从 2.6 kg/(m^2 · h)逐步增大到 5.1 kg/(m^2 · h)，这一方面可能是因为在过滤前期 OSRO 膜的孔道在高压下被逐渐打开，降低了乙醇的跨膜阻力，另一方面可能是因为在运行过程中有机溶剂对 OSRO 膜的溶胀作用[51]使膜的结构变得较为疏松，溶剂跨膜阻力减小，最终导致膜的渗透通量增加。运行 8 h 之后，膜的乙醇渗透通量逐渐稳定在 4.9 kg/(m^2 · h)，对 SOG 的截留率维持在 98%以上。经过 52 h 的长期运行后，$TFC_{1\text{-}MI}$-0.3 膜的乙醇渗透通量依然保持在 4.8 kg/(m^2 · h)左右，对 SOG 的截留率保持在 97%以上，说明 $TFC_{1\text{-}MI}$-0.3 膜具有良好的长期运行稳定性。

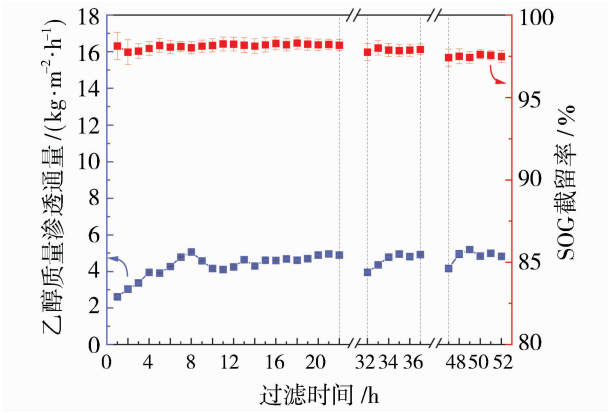


图 13　$TFC_{1\text{-}MI}$-0.3 膜的长期运行稳定性能(3.0 MPa,100 mg/kg 的 SOG/乙醇溶液,断点之间为膜与相同溶液静态接触)

Fig. 13　Long-term operational stability of the $TFC_{1\text{-}MI}$-0.3 membrane under 3.0 MPa with 100 mg/kg SOG/EtOH solution as feed (during the breakpoint section, the membrane is in static contact with the same solution)

3　结论

以交联聚酰亚胺超滤膜为基膜,并在水相单体溶液中添加 1-甲基咪唑调控界面聚合过程,制备了具有良好亲水性和较低粗糙度的 OSRO 膜,并表征了膜的化学性质与形貌,测试了分离性能,结论如下:

1) 水相添加剂 1-甲基咪唑的最佳添加量为质量分数 0.3%,最优条件下制备的 OSRO 膜在 3.0 MPa测试压力下对纯甲醇的渗透通量达 28.9 kg/(m^2 · h),对纯乙醇的渗透通量达 4.6 kg/(m^2 · h);对甲醇溶液中的 MTBE(分子量 88)和正己烷(分子量 86)的截留率均约 92%,透过液中的甲醇浓度达 99.5%(质量分数),达到化学纯的纯度上限,因此可以非常容易地实现具有共沸特性的二元有机混合体系的分离;在乙醇溶液中的 MWCO 为 121;与基准 OSRO 相比,在选择性几乎不变的情况下,其渗透性能约提升了 1 倍。

2) 1-MI 的加入一方面使膜表面形成更多的“结节”结构,进而提高了有效过滤面积;另一方面,增加了膜表面羧酸基团含量,进而提高了膜表面亲水性。

3) 对于极性溶剂,溶剂与 OSRO 膜之间的亲和力对通量的影响较弱。四种极性溶剂的通量顺序(甲醇>乙腈>乙醇>异丙醇)与其分子直径(或摩尔体积、分子量)的顺序(由小到大)一致,即溶剂的分子量/分子直径/摩尔体积对溶剂的通量起了决定性作用。

4) 所制备的最优 OSRO 膜在 3.0 MPa 下经过 52 h 的长期运行稳定性测试后,其乙醇渗透通量从 2.6 kg/(m^2 · h)提高至 4.8 kg/(m^2 · h),对 SOG(分子量 214)的截留率保持在 97%以上;该 OSRO 膜浸泡在烃类、醇类、酯类、酮类等不同的有机溶剂中30 d后,膜对 NaCl 的截留率变化幅度小于 2%,展示了良好的应用前景。

参考文献:

[1] Sholl D S, Lively R P. Seven chemical separations to change the world[J]. Nature, 2016, 532(7600): 435-437.

[2] Lively R P, Sholl D S. From water to organics in membrane separations[J]. Nat Mater, 2017, 16(3): 276-279.

[3] Dong G, Nagasawa H, Yu L, *et al*. Energy-efficient separation of organic liquids using organosilica membranes via a reverse osmosis route[J]. J Membr Sci, 2020, 597: 117758.

[4] Sourirajan S. Separation of hydrocarbon liquids by flow under pressure through porous membranes[J]. Nature, 1964, 203(4952): 1348-1349.

[5] Cadotte J E, King R S, Majerle R J, *et al*. Interfacial synthesis in the preparation of reverse osmosis membranes[J]. Macromol Sci Chem A, 1981, 15(5): 727-755.

[6] Liu C, Takagi R, Shintani T, *et al*. Organic liquid mixture separation using an aliphatic polyketone-supported polyamide organic solvent reverse osmosis (OSRO) membrane[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2020, 12(6): 7586-7594.

[7] Liu C, Takagi R, Saeki D, *et al*. Highly improved organic solvent reverse osmosis (OSRO) membrane for organic liquid mixture separation by simple heat treatment[J]. J Membr Sci, 2021, 618: 118710.

[8] Kushida W, Gonzales R R, Shintani T, *et al*. Organic solvent mixture separation using fluorine-incorporated thin film composite reverse osmosis membrane[J]. J Mater Chem A, 2022, 10(8): 4146-4156.

[9] Zhang A, Guan K, Mai Z, *et al*. Polar pore surface of polyamide membranes enabling efficient solvent mixture separation[J]. Adv Funct Mater, 2025, 35(23): 2422376.

[10] Xu G, Chiao Y H, Fu W, *et al*. Temperature-modulated formation of polyamide layer for enhanced

organic solvent reverse osmosis (OSRO) performance [J]. J Membr Sci, 2023, 682: 121793.

[11] Deng L, Gonzales R R, Fu W, *et al*. Organic solvent separation using carbon nanotube-interlayered thin film composite membrane[J]. Chem Eng J, 2023, 473: 145197.

[12] Guan K, Fang S, Zhou S, *et al*. Thin film composite membrane with improved permeance for reverse osmosis and organic solvent reverse osmosis[J]. J Membr Sci, 2023, 688: 122104.

[13] Fu W, Hu M, Liu J, *et al*. Surface polarity modulation enables high-performance polyamide membranes for separation of polar/non-polar organic solvent mixtures[J]. J Membr Sci, 2024, 704: 122901.

[14] Luo L H, Tong Y H, Jia R, *et al*. Thin-film nanocomposite membrane based on mineral silicate maifanite for organic solvent reverse osmosis[J]. Ind Eng Chem Res, 2023, 62(25): 9863-9875.

[15] Ren Y, Ma H, Kim J, *et al*. Fluorine-rich poly (arylene amine) membranes for the separation of liquid aliphatic compounds[J]. Science, 2025, 387(6730): 208-214.

[16] Abdulhamid M A, Hardian R, Szekely G. Carbon molecular sieve membranes with integrally skinned asymmetric structure for organic solvent nanofiltration (OSN) and organic solvent reverse osmosis (OSRO) [J]. Appl Mater Today, 2022, 28: 101541.

[17] Liu C, Cheng L, Shintani T, *et al*. AF2400/polyketone composite organic solvent reverse osmosis membrane for organic liquid separation[J]. J Membr Sci, 2021, 628: 119270.

[18] Jang H Y, Lively R P. The role of skin layer defects in organic solvent reverse osmosis membranes[J]. J Membr Sci Letters, 2021, 1(1): 100004.

[19] Li M, Li J, Hao T, *et al*. Tailoring the pore size distribution of nanofiltration membranes via surfactants with different alkyl chain lengths: Towards efficient molecular separation[J]. Sep Purif Technol, 2024, 339: 126494.

[20] Ang M B M Y, Tang C L, De Guzman M R, *et al*. Improved performance of thin-film nanofiltration membranes fabricated with the intervention of surfactants having different structures for water treatment[J]. Desalination, 2020, 481: 114352.

[21] Lin W T, Zhu C Y, Zhou D, *et al*. Functionalized g-C_3N_4 nanosheet interlayer enables enhanced separation performance of nanofiltration membranes [J]. Sep Purif Technol, 2023, 324: 124543.

[22] Kamada T, Ohara T, Shintani T, *et al*. Optimizing the preparation of multi-layered polyamide membrane via the addition of a *co*-solvent[J]. J Membr Sci, 2014, 453: 489-497.

[23] Kamada T, Ohara T, Shintani T, *et al*. Controlled surface morphology of polyamide membranes via the addition of co-solvent for improved permeate flux[J]. J Membr Sci, 2014, 467: 303-312.

[24] Gan Q, Peng L E, Guo H, *et al*. Cosolvent-assisted interfacial polymerization toward regulating the morphology and performance of polyamide reverse osmosis membranes: Increased *m*-phenylenediamine solubility or enhanced interfacial vaporization? [J]. Environ Sci Technol, 2022, 56(14): 10308-10316.

[25] Perera D H N, Song Q, Qiblawey H, *et al*. Regulating the aqueous phase monomer balance for flux improvement in polyamide thin film composite membranes[J]. J Membr Sci, 2015, 487: 74-82.

[26] Liu Y, Dong X, Wang M, *et al*. Modulating interfacial polymerization via 1-methylimidazole as reactive additive for nanofiltration membrane with high-performance[J]. Desalination, 2023, 568: 117021.

[27] Liu Y, Yan W, Wang Z, *et al*. 1-methylimidazole as a novel additive for reverse osmosis membrane with high flux-rejection combinations and good stability[J]. J Membr Sci, 2020, 599: 117830.

[28] Li C, Li S, Lyu L, *et al*. High solvent-resistant and integrally crosslinked polyimide-based composite membranes for organic solvent nanofiltration[J]. J Membr Sci, 2018, 564: 10-21.

[29] Yan W, Liu L, Dong C, *et al*. Surface modification of reverse osmosis membrane with tannic acid for improving chlorine resistance[J]. Desalination, 2021, 498: 114639.

[30] Peng Y, Yag J, Qi H, *et al*. 2D COFs interlayer manipulated interfacial polymerization for fabricating high performance reverse osmosis membrane[J]. Sep Purif Technol, 2022, 303: 122198.

[31] Jimenez Solomon M F, Bhole Y, Livingston A G. High flux membranes for organic solvent nanofiltration (OSN) — Interfacial polymerization with solvent activation[J]. J Membr Sci, 2012, 423/424: 371-382.

[32] Chen K, Zhao S, Tian B, *et al*. Hydrophilic-hydrophobic bilayer interlayer for high performance thin-film composite reverse osmosis membranes[J]. J Membr Sci, 2023: 122177.

[33] Fei Z, Jiang C, Li M, *et al*. Imidazole assisted molecular-scale regulation of polyamide for preparing reverse osmosis membrane with enhanced water permeance[J]. J Environ Chem Eng, 2022, 10(4): 108146.

[34] 郑凤王. 基于聚酰亚胺薄膜的综合实验项目设计[J]. 大学化学, 2022, 37(6): 2108037.

[35] Dong Q, Wang E, Liu S, *et al*. Hollow fiber thin-film composite membrane regulated by macrocyclic polyamine molecules for high performance organic solvent nanofiltration[J]. J Membr Sci, 2024, 708: 123036.

[36] Fife T H. Kinetic and mechanistic effects of ease of carbon-nitrogen bond breaking in amide hydrolysis. The mechanisms of hydrolysis of *N*-acylimidazoles and *N*-acylbenzimidazoles[J]. Acc Chem Res, 1993, 26(6): 325-331.

[37] Wu H, Liu Y, Wang C, *et al*. Reconstructing polyamide with nucleophilic catalyst for enhancing reverse osmosis membrane performance [J]. Desalination, 2022, 537: 115886.

[38] Wenzel R N. Resistance of solid surfaces to wetting by water[J]. Ind Eng Chem Res, 1936, 28(8): 988-994.

[39] Tao J, Song X, Bao B, *et al*. The role of surface wettability on water transport through membranes[J]. Chem Eng Sci, 2020, 219: 115602.

[40] Wei J, Liu X, Qiu C, *et al*. Influence of monomer concentrations on the performance of polyamide-based thin film composite forward osmosis membranes[J]. J Membr Sci, 2011, 381(1): 110-117.

[41] Dugas M P, Zhong S, Park B, *et al*. Influence of solvent affinity on transport through cross-linked copolymer membranes for organic solvent nanofiltration[J]. ACS Appl Polym Mater, 2023, 5(9): 6781-6794.

[42] Buekenhoudt A, Bisignano F, De Luca G, *et al*. Unravelling the solvent flux behaviour of ceramic nanofiltration and ultrafiltration membranes[J]. J Membr Sci, 2013, 439: 36-47.

[43] Machado D R, Hasson D, Semiat R. Effect of solvent properties on permeate flow through nanofiltration membranes. Part Ⅰ: investigation of parameters affecting solvent flux[J]. J Membr Sci, 1999, 163(1): 93-102.

[44] Li Y, Zhu J, Li S, *et al*. Flexible aliphatic-aromatic polyamide thin film composite membrane for highly efficient organic solvent nanofiltration[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2020, 12(28): 31962-31974.

[45] Abbott S. Solubility, similarity, and compatibility: A general-purpose theory for the formulator[J]. Curr Opin Colloid Interface Sci, 2020, 48: 65-76.

[46] Salmani H J, Hardian R, Kalani H, *et al*. Predicting the performance of organic solvent reverse osmosis membranes using artificial neural network and principal component analysis by considering solvent-solvent and solvent-membrane affinities[J]. J Membr Sci, 2023, 687: 122025.

[47] 祝振鑫. 关于推荐使用"切割分子量"一词的建议[J]. 膜科学与技术, 2006, 26: 81-82.

[48] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. GB/T 20103—2006 膜分离技术　术语[S]. 2006.

[49] Yang C, Xu W, Nan Y, *et al*. Novel solvent-resistant nanofiltration membranes using MPD co-crosslinked polyimide for efficient desalination[J]. J Membr Sci, 2020, 616: 118603.

[50] Fu W, Zhang W, Chen H, *et al*. A high-flux organic solvent nanofiltration membrane with binaphthol-based rigid-flexible microporous structures [J]. J Mater Chem A, 2021, 9(11): 7180-7189.

[51] Liu J, Xu Q, Jiang J. A molecular simulation protocol for swelling and organic solvent nanofiltration of polymer membranes[J]. J Membr Sci, 2019, 573: 639-646.

Preparation and properties of organic solvent reverse osmosis membrane

YANG Qian, PENG Yu, WANG Enlin, SUN Yuqi, WANG Bing, GAO Xueli, SU Baowei

(College of Chemistry & Chemical Engineering, Key Laboratory of Marine Chemistry Theory and Technology (Ministry of Education), Ocean University of China, Qingdao 266100, China)

Abstract: The energy consumption of organic solvent separation and purification processes based on phase transition, such as distillation, accounts for about 80% of the total separation energy consumption. There is an urgent need to develop a green and efficient organic solvent separation technology. Organic solvent reverse osmosis (OSRO) technology is an emerging low-energy, phase-change-free membrane separation

technology for the separation of organic solvent systems. However, the current OSRO membranes still suffer from low solvent permeability, which greatly hinders their industrial application. In this work, 1-methylimidazole was used as additive in the aqueous monomer solution to manipulate the interfacial polymerization process on crosslinked polyimide substrate membrane surface so as to construct a kind of OSRO membrane with better permeability to organic solvent. The results showed that for the OSRO membrane $TFC_{1\text{-}MI}$-0.3 prepared under optimal conditions, the pure solvent permeate fluxes were 28.9, 15.8 and 4.6 kg/(m^2 · h) for the three pure solvents (methanol, acetonitrile and ethanol) at 3.0 MPa, respectively. The rejection of MTBE (molecular weight 88) in 5% MTBE/methanol solution and *n*-hexane in 5% *n*-hexane (molecular weight 86)/methanol solution were about 92%. The methanol concentration of the permeates reached 99.5%, which could achieve the separation of binary organic mixed systems with azeotropic characteristics. The methanol mass permeation fluxes of $TFC_{1\text{-}MI}$-0.3 reached 19.4 and 20.1 kg/(m^2 · h), respectively, for the two solutions, which were approximately doubled that of the baseline OSRO membrane without 1-methylimidazole addition during the interfacial polymerization process. The molecular weight cut-off of $TFC_{1\text{-}MI}$-0.3 in ethanol solution was about 121. After immersing $TFC_{1\text{-}MI}$-0.3 in various organic solvents such as hydrocarbons, alcohols, esters and ketones for 30 days, the rejection of the membrane for NaCl varied less than 2%, which demonstrated a good application prospect.

Key words: organic solvent reverse osmosis membrane; interfacial polymerization; organic solvent; 1-methylimidazole

第十二届《膜科学与技术》编委会第二次会议在乌鲁木齐成功召开

2025 年 7 月 31 日，第十二届《膜科学与技术》编委会第二次会议在新疆乌鲁木齐召开。中国膜工业协会理事长、《膜科学与技术》杂志郑根江主编，中国膜工业协会王继文秘书长，《膜科学与技术》高级顾问、原主编尤金德，德蓝水技术股份有限公司曾凡夫子博士，《膜科学与技术》编委、常务理事、通讯编委以及《膜科学与技术》编辑部人员共 55 人出席了会议。

郑根江主编主持了编委会会议，郑主编对大家的到来表示问候，并介绍了出席本次会议的领导和专家。中国膜工业协会王继文秘书长、德蓝水技术股份有限公司曾凡夫子博士分别致辞。

王继文秘书长肯定了《膜科学与技术》在各位编委、常务理事、通讯编委的支持下所取得的成绩，对大家的支持表示感谢。2024 年中国膜产值超过 4 800 亿元，这些成绩的取得离不开在座编委的付出。希望各位编委继续为读者提供最有价值、最前沿的科技成果，认真总结经验、凝聚各方智慧，以更加严谨的态度，为推动膜科学与技术的知识传播和膜产业的发展贡献力量。

德蓝水技术股份有限公司曾凡夫子对《膜科学与技术》编委会在乌鲁木齐召开表示热烈的欢迎，并预祝会议取得圆满成功。

《膜科学与技术》编辑部洪玉梅汇报了第十二届《膜科学与技术》编委会第一次会议至今的主要工作。在此期间，编辑部完成期刊正常的出版发行工作。通报了编委及通讯编委的投、审稿情况，号召编委及通讯编委继续组织稿源。在广大编委、常务理事及通讯编委的组织、参与下，召开了两次大型学术会议，分别为第六届膜科学与技术报告会及第二届膜科学与技术在“双碳”战略中的应用研讨会。会议规模盛大，得到广大业内专家学者的响应，充分展示近年来我国膜科学与技术领域的研发现状和最新进展，推动了膜科学与技术的发展。期刊在网站建设、新媒体运营、数据库建设等方面都有比较显著的进步。特别是微信平台活跃度增强，公众号关注人数、发文次数、阅读量大大增加。其中有多位编委、通讯编委向公众号投稿，极大地丰富了公众号的内容，增强了期刊的社会影响力。

为发展壮大《膜科学与技术》编委会的队伍与实力，根据万印华院长及赵之平教授的推荐，增聘中国科学院赣江研究院林久养研究员及北京理工大学王涛副教授为通讯编委，王继文秘书长为两位新聘通讯编委颁发了聘书，两位学者的加入为编委会带来了活力。

在期刊发展建议的讨论中，与会编委、常务理事、通讯编委，提出了增设专题稿件、出版专刊、开展学术直播、设立交叉学科编委、加强企业文章的发表、建立激励机制、增设年轻编委、提高期刊文章引用率、加强期刊新媒体宣传等建议。许振良副主编提出通讯编委队伍应更加年轻化，可延申至“90 后”；期刊应围绕国家科技重大专项，如新能源、“双碳”、半导体、生物医药等领域设置专题、专刊等。万印华研究员指出期刊的质量反映编委的水平，编委责任重大，应发挥更大的作用；利用新媒体加强宣传，使期刊的学术性与实用性相结合。新疆大学孟洪教授提出，建议期刊与“一带一路”国家的研究人员合作，发表其优秀的科研成果；期刊应有自己的办刊特色，增加有代表性的产业案例、工业应用、专利成果转让文章等。与会人员就期刊今后如何发展出谋划策，讨论热烈，视期刊的发展为己任，并表示会一如既往地支持编辑部工作。

高级顾问、原主编尤金德指出，《膜科学与技术》的编委队伍凝聚力强。编辑部的工作应该不断创新，围绕国家发展的重要战略方向做工作。应该做好公众号的宣传和运营工作。培养年轻一代的编委，发挥他们的力量。

最后，郑根江主编进行了编委会会议总结。他指出，应加强约稿力度，拓展技术领域，加强企业稿件合作，加强与专委会的联系；创新办刊模式，多举办前瞻性的学术会议。《膜科学与技术》的办刊定位应为：科学与技术的风向标；技术进步的推动者；科学资源的交流平台。

本次会议得到了德蓝水技术股份有限公司的大力支持。

《膜科学与技术》编辑部