

## 离子热法合成 CHA 型分子筛膜及其脱盐应用

张慧智, 甘 来, 刘 妮, 黄欣悦, 胡 娜, 陈祥树

(江西师范大学先进材料研究院, 分子筛膜材料国家地方联合工程实验室, 江西师范大学化学化工学院, 南昌 330022)

**摘 要:** 通过合成较高骨架硅铝比的 CHA 型分子筛膜可实现提高膜层稳定性和分离性能。采用咪唑类离子液体合成出纯相的 CHA 型分子筛膜, 离子液体不仅作为新型结构导向剂, 还提高晶体骨架 Si/Al 比, 同时离子液体回收使用 3 次后仍能合成出高结晶度 CHA 型晶体。在最佳合成条件下, 通过含溴化 1-丁基-3-甲基咪唑([Bmim]Br)的合成溶胶中在莫来石管状支撑体上获得连续的 CHA 型分子筛膜层, 该膜在 75 °C、3.5% (质量分数)氯化钠溶液中渗透水通量为 6.3 kg/(m<sup>2</sup>·h), 截留率高达 100%。考察了操作温度和料液浓度对膜渗透汽化脱盐性能影响。当操作温度升高至 90 °C 时, 膜水通量急剧提高到 10.3 kg/(m<sup>2</sup>·h), 甚至在 10%高浓度氯化钠溶液中以及在 3.5%氯化钠溶液中连续测试 3.5 d, 膜均表现出优异的脱盐性能。

**关键词:** CHA 型分子筛膜; 离子液体; 脱盐; 渗透汽化; 水热稳定

中图分类号: TQ028.8 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)05-1375-10

网络出版时间: 2022-03-31



## Ionothermal Synthesis of CHA-Type Zeolite Membrane for Desalination

ZHANG Huizhi, GAN Lai, LIU Ni, HUANG Xinyue, HU Na, CHEN Xiangshu

(Institute of Advanced Materials, State-Province Joint Engineering Laboratory of Zeolite Membrane Materials, College of Chemistry and Chemical Engineering, Jiangxi Normal University, Nanchang 330022, China)

**Abstract:** Zeolite chabazite (CHA) membranes with a higher Si/Al mole ratio in the zeolite framework were prepared to improve their stability and separation performance. Pure zeolite CHA membranes were synthesized with imidazolium-based ionic liquids (ILs) as a structure-directing agent, which could improve the Si/Al ratio in the framework. ILs could be used repetitively at least 3 times for the synthesis of high-crystallinity zeolites. Under the optimized synthetic conditions, a continued zeolite CHA membrane obtained from an initial gel containing 1-butyl-3-methylimidazolium bromide ([Bmim]Br) on the mullite tubular supports has a high water flux of 6.3 kg/(m<sup>2</sup>·h) with a high ion rejection (100%) for pervaporation (PV) separation of 3.5% (in mass fraction) NaCl aqueous solution at 75 °C. The effects of temperature and feed concentration on the desalination performance of ILs-CHA membranes were also investigated. The water flux increases to 10.3 kg/(m<sup>2</sup>·h), and their salt rejections are 100% when the operating PV temperature increases at 90 °C. Zeolite CHA membranes prepared have the superior separation performance even for desalination of 10% NaCl aqueous solution. Furthermore, the ILs-CHA zeolite membrane has a stable separation performance with a stable water flux as well as a high salt rejection in 3.5% NaCl aqueous solution at 75 °C for 3.5 d.

**Keywords:** chabazite-type zeolite membranes; ionic liquids; desalination; pervaporation; hydrothermal stability

随着水资源短缺日益突出, 海水淡化、微咸水淡化以及含盐废水处理得到人们广泛的重视<sup>[1]</sup>。现有报道海水或工业废水脱盐处理技术主要为多级闪蒸(MSF)<sup>[2]</sup>、低温多效蒸馏<sup>[3]</sup>和膜分离技术<sup>[4-6]</sup>。

蒸馏等热技术所需能耗高, 而膜分离技术以其设备简单、分离效果高、操作方便、能耗低等优点被认为是海水淡化或废水脱盐方面最有效的技术之一。目前工业上的脱盐膜材料主要为有机膜, 但该膜在

收稿日期: 2021-07-23。 修订日期: 2021-09-24。

基金项目: 国家自然科学基金(21868013, 21868012, 21968009)。

第一作者: 张慧智(1994—), 女, 硕士研究生。

通信作者: 胡 娜(1984—), 女, 博士, 高级实验师;

陈祥树(1966—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2021-07-23. Revised date: 2021-09-24.

First author: ZHANG Huizhi (1994—), female, Master candidate.

E-mail: zhzh15717030682@126.com

Correspondent author: HU Na (1984—), female, Ph.D., Senior Experimentalist;  
CHEN Xiangshu (1966—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: huna@jxnu.edu.cn; cxs66cn@jxnu.edu.cn

分离中不可避免地会出现不易清洗和再生、溶胀和污染问题等现象,使其不能应用于含有机溶剂或较高温度的含盐废水处理中<sup>[7-8]</sup>。因此,开发高稳定性、高效率且耐高温的分离膜材料是亟待解决的关键问题。

分子筛膜不仅具有无机膜良好的机械性能、水热和化学稳定性,还具有分子筛特性,即均匀的孔径、可调的表面性质<sup>[9-11]</sup>,其中一些分子筛的孔径(0.3~1.0 nm)介于水分子(0.27 nm)和盐离子(0.5~1.0 nm)之间,这样可通过孔道结构筛分及表面电荷效应实现海水、微咸水或工业含盐废水的脱盐<sup>[4,11]</sup>。那么开发出这类小孔径分子筛膜材料来替代有机膜材料是实际工业脱盐应用中高脱盐能力兼有高盐离子截留率的有效途径。Khajavi 等<sup>[12]</sup>报道了在  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  支撑体上合成出小孔径的方钠石(Sodalite, SOD)分子筛膜(0.27 nm),将膜应用在 200 °C、海水渗透汽化脱盐中,结果发现尽管离子截留率高达 99.99%,但水通量仅为 3.5 kg/(m<sup>2</sup>·h);Drobek 等<sup>[13]</sup>研究了 Silicalite-1 膜用于渗透汽化海水淡化,而疏水的 Silicalite-1 分子筛导致了较低的水通量[5.0 kg/(m<sup>2</sup>·h)]。Wang 等<sup>[11]</sup>采用大孔氧化铝作为支撑体选择亲水性最强的 NaA 型分子筛膜作为渗透汽化脱盐材料,膜水通量和截留率显著提高。渗透汽化分子筛膜脱盐技术在国内起步较晚,相关研究报道并不多见。

CHA 型分子筛具有三维的八元环孔道,平均孔径 0.38 nm,且骨架密度相对较低(15.1 T/1 000 Å<sup>3</sup>),骨架硅铝比在 2~∞范围可调<sup>[14-17]</sup>。研究者在含镧或铈的合成溶胶中合成出低硅 [ $n(\text{Si})/n(\text{Al}) < 5$ ] 的 CHA 型分子筛膜,该膜的亲水性与 NaA 型分子筛膜相媲美,在醇水分离中表现出优异的分离性能,被认为是渗透汽化脱水的理想材料之一<sup>[16-18]</sup>。然而,骨架中的富铝含量更易产生分子筛晶体缺陷,膜层在复杂分离体系(如含酸)稳定性较差<sup>[19]</sup>。适当提高骨架硅铝比、减少晶间缺陷、提高成膜质量,使得透水的 CHA 型分子筛膜拓展在海水淡化或复杂含盐废水脱盐工业化应用中去。通常,利用有机模板剂作为结构导向剂可获得高硅的 CHA 型(即 SZZ-13)分子筛膜<sup>[20-21]</sup>,但使用传统的季铵盐类有机模板剂(如 N,N,N-三甲基-1-金刚烷氢氧化铵)不仅价格昂贵,合成时间长,还造成膜层硅铝比太高 [ $n(\text{Si})/n(\text{Al}) > 5$ ] 使得其亲水性降低<sup>[22]</sup>。因此,寻求绿色、经济的结构导向剂取代传统季铵盐类有机模板剂来合成硅铝比适中的 CHA 型分子筛膜是非常必要

的。近年来,离子液体(ILs)已被广泛应用于分子筛的合成,它们不仅是绿色溶剂,而且在分子筛合成中起着结构导向作用,如 MOR<sup>[23]</sup>, Y<sup>[24]</sup>, ZSM-5<sup>[23]</sup> 和 ZSM-22<sup>[25]</sup> 等分子筛。

基于此,本工作采用咪唑类离子液体来合成 CHA 型分子筛膜,离子液体进入骨架中起着结构导向的作用,提高膜层骨架硅铝比,还可以回收利用,同时调控咪唑类离子液体种类和加入量对晶体生长的影响,详细考察了不同操作参数(如操作温度、不同浓度盐水溶液和操作时间)对制备膜的脱盐性能影响,对膜应用于海水淡化或复杂含盐废水脱盐应用提供了基础。

## 1 实验

### 1.1 原材料

莫来石管状支撑体,日本 Nikkato 公司,平均孔径为 1.3 μm,长度 100 mm,外径 12 mm;氢氧化铝[Al(OH)<sub>3</sub>],纯度 ≥ 99% (质量分数,下同),购于日本 Wako 公司;硅溶胶(SiO<sub>2</sub>, TM-40),纯度 40%,购于 Sigma-Aldrich 公司;氯化 1-乙基-3-甲基咪唑([Emim]Cl, 纯度 99%)、溴化 1-乙基-3-甲基咪唑([Emim]Br, 纯度 99%)、氯化 1-丁基-3-甲基咪唑([Bmim]Cl, 纯度 99%)、溴化 1-丁基-3-甲基咪唑([Bmim]Br, 纯度 99%),购于阿拉丁试剂有限公司;氢氧化钠(NaOH, 纯度 96%);氢氧化钾(KOH, 纯度 85%),购于天津福晨试剂有限公司;实验用水为双重去离子水,电阻为 18 MΩ。

### 1.2 CHA 型分子筛膜的合成

晶种化支撑体:管状莫来石支撑体用去离子水超声清洗 3 次,100 °C 烘箱中干燥 12 h 备用。将 5 g 自制分子筛<sup>[17]</sup>溶解于 15 g 去离子水中形成凝胶,在磁力搅拌器上以 500 r/min 的转速连续搅拌 30 min,用手指沾取一定量的晶种凝胶在支撑体外表面上来回涂擦约 1 min,重复 2 次,最后放入 80 °C 烘箱中干燥 1 h,用棉签去除支撑体表面局部堆积过多的晶种以备用。

分别将氢氧化铝、氢氧化钾和离子液体加热溶解在一定量的水中,冷却至室温后缓慢滴加硅溶胶形成均匀溶胶。使得溶胶组成摩尔比为  $1n(\text{SiO}_2):0.19n(\text{Al}_2\text{O}_3):0.4n(\text{Na}_2\text{O}):(0-0.2)n(X):100n(\text{H}_2\text{O})$ ,  $X$  分别为[Bmim]Br、[Emim]Br、[Bmim]Cl 和[Emim]Cl。初始溶胶在室温剧烈搅拌 6 h,老化后溶胶装入聚四氟乙烯内衬的反应釜中,同时将晶种化的支撑体浸入溶胶中,150 °C 水热晶化 20 h。晶化结束后将反

应釜冷却至室温,取出膜后用去离子水清洗至中性,最后放入 80 ℃烘箱中干燥 12 h。膜脱除离子液体可将其在 500 ℃空气气氛中焙烧 10 h 完成。

### 1.3 样品表征

采用 X 射线衍射仪(XRD, Ultima IV, 日本 Rigaku 公司, Cu K<sub>α</sub> 为源, 40 kV, 20 mA)、电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES, iCAP 6300, 美国 PE 公司)和 Fourier 变换红外光谱仪(FT-IR, Spectrum one, 美国 Nicolet 公司, KBr 压片法)分析样品的结构和表面分析。采用场发射扫描电子显微镜(SEM, SU8020, 日本 Hitachi 公司)表征样品的微观形貌,以及能量分散 X 射线分析(EDX, 德国 Bruker Quantax 200)分析样品的元素含量。使用高温热重-差热同步分析仪(Diamond TG/DTA, 25~800 ℃, 升温速率为 10 ℃/min, 美国 PE 公司)在氮气氛围中升温至 800 ℃, 升温速率为 10 ℃/min。

### 1.4 脱盐性能评价

分子筛膜的脱盐性能通过实验室自建的渗透汽化(PV)测试装置<sup>[8,17]</sup>来评价。膜的有效面积约为  $2.5 \times 10^{-3} \text{ m}^2$ , 渗透汽化过程中抽真空, 渗透侧压力约为 100 Pa。膜的 PV 脱盐性能由渗透通量(或称为水通量,  $J$ ,  $\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ )和盐截留率( $r$ )来评价。水通量  $J$  为单位时间  $t(\text{h})$  内透过单位膜面积  $A(\text{m}^2)$  的渗透物质量  $m(\text{kg})$ :

$$J = \frac{m}{At} \quad (1)$$

在间隔固定时间内对进料液和渗透液进行采样分析其盐浓度, 利用式(2)可计算出膜的盐截留率  $r$ :

$$r = \left( \frac{C_{\text{feed}} - C_{\text{permeate}}}{C_{\text{feed}}} \right) \times 100\% \quad (2)$$

式中:  $C_{\text{feed}}$ 、 $C_{\text{permeate}}$  分别为进料液和渗透液中盐的浓度,  $\text{mg/L}$ , 通常由电导率仪(FiveEasy FE32-Standard, 瑞士梅特勒-托利多公司)测定计算而得。

## 2 结果与讨论

### 2.1 ILs-CHA 型分子筛膜结构分析

采用[Bmim]Br 离子液体作为结构导向剂, 其他条件保持不变时, 考察合成液中离子液体用量对合成分子筛膜的影响。图 1 为不同添加[Bmim]Br 离子液体量合成分子筛膜的 XRD 谱。从图 1 可见, 当合成溶胶中未加入离子液体时, 在  $2\theta=10.8^\circ$  出现小的衍射峰, 归属于 MER 型晶相<sup>[15]</sup>, 说明不加入离子液体的合成溶胶易产生 MER 型分子筛的杂晶; 随着  $n(\text{ILs})/n(\text{SiO}_2)$  的增加, MER 型分子筛特征峰逐

渐减弱, 直至  $n(\text{ILs})/n(\text{SiO}_2)$  为 0.10 时完全消失; 同时, 对应晶胞参数和晶胞体积增大, 这是由于 [Bmim]Br 离子液体进入分子筛晶胞中, 随其加入量的增加进入骨架量也随之增加; 然而, 与不添加离子液体合成膜相比较, 加入离子液体后合成的膜层晶面间距稍有降低, 但不随离子液体加入量的增加发生明显变化。 $n(\text{ILs})/n(\text{SiO}_2)=0.10$  和  $n(\text{ILs})/n(\text{SiO}_2)=0.16$  的 XRD 衍射峰仅为 CHA 型分子筛和莫来石特征峰, 而结晶度也没有明显变化, 这些说明了离子液体的加入有助于纯相 CHA 型分子筛的合成。对应的 SEM 照片(如图 2 所示)也证实了以上的结论。当不加入离子液体时, 支撑体表面杂乱地堆积着一些晶体颗粒, 即片状的 CHA 型分子筛混合着明显柱状的 MER 型晶体, 膜厚约为 12  $\mu\text{m}$  但不连续, 存在明显缺陷; 随离子液体用量增加, 片状晶体变为块状晶体, 紧紧聚集在一起, 且完全覆盖在支撑体表面, 同时连续、致密的膜层也逐渐清晰, 但厚度从 8  $\mu\text{m}$  增加至 10  $\mu\text{m}$ , 变化不太明显。考虑成本的原因, 选择  $n(\text{ILs})/n(\text{SiO}_2)=0.10$  作为合成纯相且连续的 CHA 膜较为适宜; 同时通过 EDX 测试发现, 该膜层的 Si/Al 比为 2.5, 这稍高于常规  $\text{Na}^+$  或  $\text{K}^+$  体系中合成膜的骨架硅铝比<sup>[15-18]</sup>。

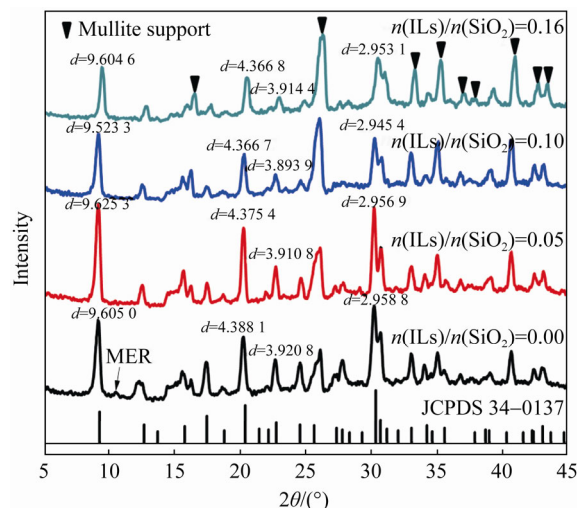


图 1 CHA 型分子筛标准峰和不同[Bmim]Br 离子液体加入量合成膜的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of standard zeolite CHA and zeolite membranes synthesized using various mass fraction of ionic liquids (ILs)

图 3 为不同咪唑类离子液体合成的分子筛膜 XRD 谱。从图 3 可见, 加入[Bmim]Br、[Emim]Br、[Bmim]Cl 和 [Emim]Cl 这 4 种 ILs 合成的分子筛膜 XRD 谱所有出峰位置均与标准 CHA 型分子筛(CHA

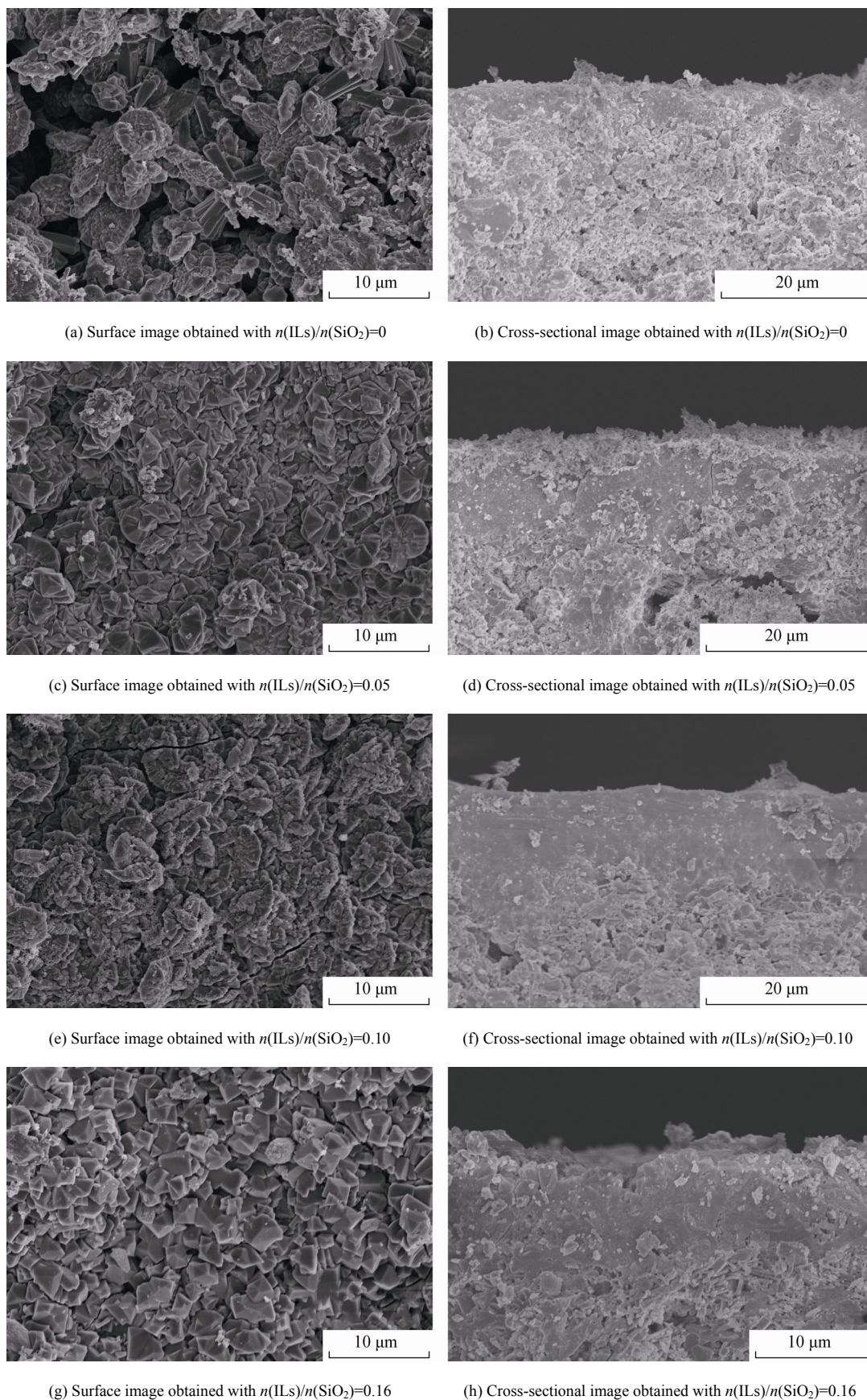


图 2 不同[Bmim]Br 离子液体加入量合成膜的 SEM 照片

Fig. 2 SEM images of zeolite membranes synthesized with various mole fraction of ILs

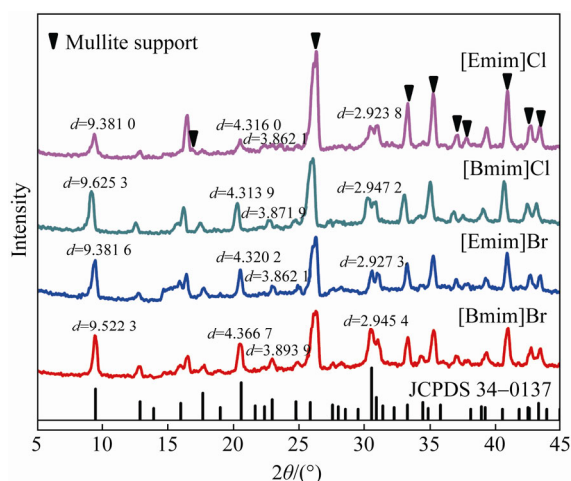


图 3 CHA 型分子筛标准峰和不同咪唑类离子液体种类合成膜的 XRD 谱

Fig. 3 XRD patterns of standard zeolite CHA and zeolite membranes synthesized using various ILs types

型分子筛标准峰 JCPDS 34-0137)和莫来石支撑体的特征衍射峰一一吻合,这表明这 4 种离子液体都能合成纯相的 CHA 型分子筛,没有其他杂晶产生;同种烷基侧链咪唑类离子液体合成膜的晶格参数值非常接近,且烷基侧链长的数值稍高于烷基侧短的,这可能因为丁基侧链咪唑类离子液体大于乙基侧链的。同时,通过在  $2\theta=9.4^\circ$ 、 $20.4^\circ$ 、 $22.8^\circ$ 、 $30.4^\circ$  和  $30.7^\circ$  处强的衍射峰强度对比发现,4 种 ILs 合成膜的相对结晶度高低顺序为  $[\text{Bmim}]\text{Br} \approx [\text{Bmim}]\text{Cl} > [\text{Emim}]\text{Br} > [\text{Emim}]\text{Cl}$ 。由此说明了咪唑类离子液体的烷基侧链越长越有利于 CHA 型分子筛晶体形成,这可能是由于离子液体的烷基侧链越长对其阴离子的静电吸引减弱<sup>[26-27]</sup>,游离阳离子易与硅铝前驱体相互作用力而组装形成结构单元,从而促进目标分子筛的形成。特别是  $[\text{Bmim}]\text{Br}$  在高压和热处理前后没有发生构象和结构的变化,具有强稳定性<sup>[28]</sup>,结构导向作用更加明显;此外,还发现溴盐离子液体比氯盐离子液体有利于形成结晶度更高的分子筛,可能是由于阴离子  $\text{Cl}^-$  和  $\text{Br}^-$  的半径不同引起的。

## 2.2 离子液体的作用

为了进一步探究离子液体在分子筛晶体生长过程中发挥的作用,模拟合成膜的条件得到同伴分子筛粉料(C\_XY, X 为咪唑类首字母, Y 为卤素离子首字母),并对其进行了系列表征分析。图 4 不同咪唑类离子液体合成分子筛热处理前后的 TG-DTG 曲线。由图 4 可见,4 种咪唑类离子液体合成的分子筛热处理前在小于  $250^\circ\text{C}$  和  $250\sim 700^\circ\text{C}$  2 段温度

范围内发生质量损失。温度低于  $250^\circ\text{C}$  发生质量损失较多即为分子筛孔道中结合水的脱除,其质量损失非常接近(约 15.1%), $250\sim 700^\circ\text{C}$  则为样品中离子液体的脱除,质量损失都较少,可能是因为初始合成液中加入离子液体的量(离子液体加入量 2.94 g/总量 100 g)不多,特别是侧链为丁基的咪唑类离子液体合成的样品几乎没有质量损失。以  $[\text{Bmim}]\text{Br}$  (C\_BB)为例,质量损失最少(0.28%),则每克 CHA 粉末样品中存在  $7.64 \times 10^{18}$  个  $[\text{Bmim}]\text{Br}$ ,使得相应的骨架  $n(\text{Si})/n(\text{Al})$  最低<sup>[23]</sup>,这与 ICP 数据结果相吻合。ICP 测得  $n(\text{Si})/n(\text{Al})$  大小为: C\_BB (2.6) =  $[\text{Emim}]\text{Br}$  (C\_EB) (2.6) <  $[\text{Bmim}]\text{Cl}$  (C\_BC) (2.7) <  $[\text{Emim}]\text{Cl}$  (C\_EC) (2.8);而相应的样品在热处理前均仅在小于  $250^\circ\text{C}$  区间内发生明显质量损失,质量损失维持 14.3% 左右。这些结果证实了 4 种咪唑类离子液体存在于分子筛中,说明了离子液体起着结构导向的作用。只是进入分子筛骨架中的含量非常少,特别是烷基侧链偏长的咪唑类离子液体。

图 5 为不同咪唑类离子液体合成分子筛的 FTIR 谱。从图 5 可见,  $1168$ 、 $1580\text{ cm}^{-1}$  和  $3081\text{ cm}^{-1}$  没有明显吸收峰,说明样品中均不存在咪唑环上的  $\text{C}=\text{N}$ 、 $\text{C}-\text{N}$  和  $\text{C}-\text{H}$  伸缩振动峰。通过对比分子筛热处理前后谱图发现,在  $2700\sim 3000\text{ cm}^{-1}$  区间中热处理前样品在  $2937$ 、 $2873\text{ cm}^{-1}$  产生吸收峰,这归属于脂肪族上的  $\text{C}-\text{H}$  弯曲振动吸收谱带<sup>[23, 29]</sup>,同时其峰高低顺序为  $\text{C}_{\text{EC}} > \text{C}_{\text{EB}} > \text{C}_{\text{BB}} > \text{C}_{\text{BC}}$ ,表明咪唑类离子液体乙基侧链的高于丁基侧链的。结合上述图 4 的 TG 结果,可进一步推测出烷基侧链越短越容易进入分子筛骨架中。此外,4 种样品在热处理后只剩下  $520$ 、 $640\text{ cm}^{-1}$  和  $770\text{ cm}^{-1}$  具有 CHA 结构的吸收峰<sup>[23, 29]</sup>,所有离子液体阳离子的吸收峰均基本消失。由此可见,离子液体存在于 CHA 型分子筛中,部分取代无机阳离子(如  $\text{K}^+$ )来平衡分子筛骨架结构中的负电荷,而在热处理后可去除离子液体结构导向剂。这一现象也发生在 NaY 型分子筛离子热法合成中<sup>[30]</sup>。

结构导向剂回收循环使用是作为降低生产成本的一个重要指标。加入的咪唑类离子液体与硅铝碱液静置可分层,水热晶化后可通过倾析法分离、旋蒸回收离子液体,此离子液体再作为原料循环使用来合成分子筛晶体。图 6 为  $[\text{Bmim}]\text{Br}$  回收重复 3 次合成分子筛的情况。相对结晶度<sup>[31]</sup>是以新鲜  $[\text{Bmim}]\text{Br}$  合成 CHA 型分子筛 XRD 特征峰中 3 个

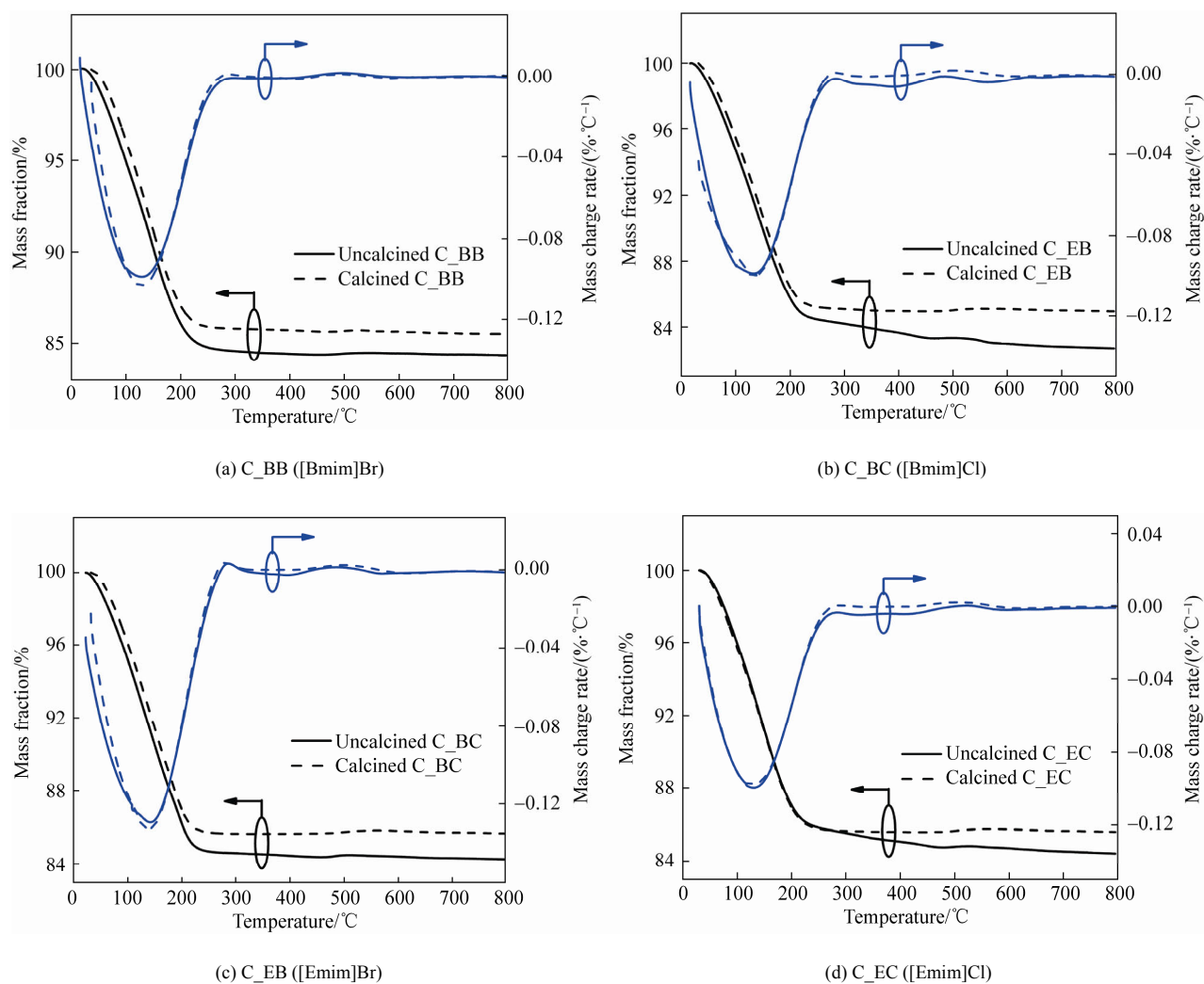


图 4 不同咪唑类离子液体合成分子筛热处理前后的 TG-DTG 曲线

Fig. 4 TG-DTG curves of the as-synthesized samples obtained using various imidazolium-based ionic liquids before and after calcination

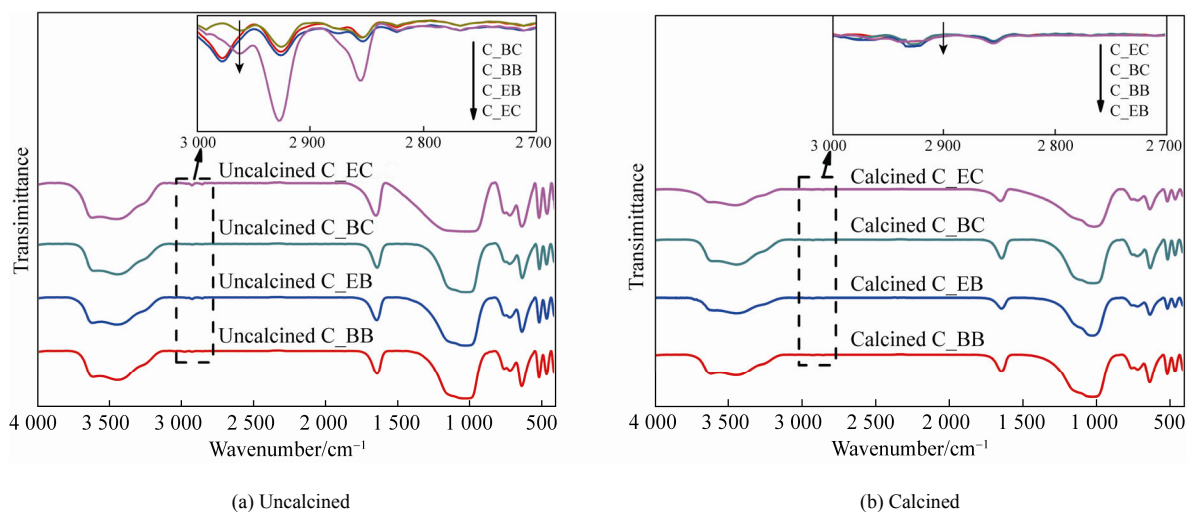


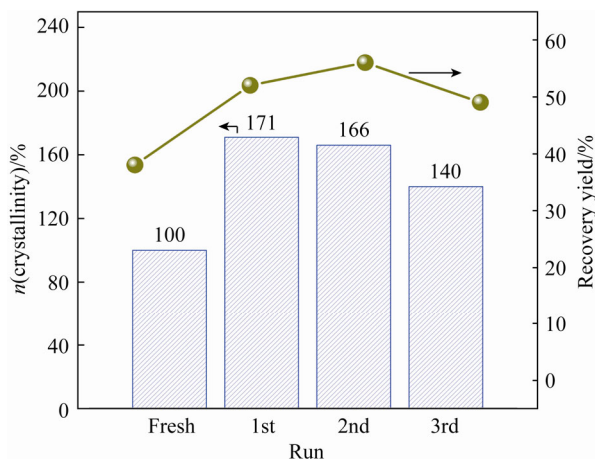
图 5 不同咪唑类离子液体合成分子筛的 FTIR 谱

Fig. 5 FTIR spectroscopy of the uncalcined and calcined samples obtained using various imidazolium-based ionic liquids

主要峰强之和 $[I_F(9.4^\circ)$ 、 $I_F(20.4^\circ)$ 、 $I_F(22.8^\circ)]$ 作为标准,  $[Bmim]Br$  回收后合成分子筛在此相应 3 处峰强值 $[I_R(9.4^\circ)$ 、 $I_R(20.4^\circ)$ 、 $I_R(22.8^\circ)]$ 和与之相比计算获得, 即:

$$n(\text{crystallinity}) = \frac{I_R(9.4^\circ) + I_R(20.4^\circ) + I_R(22.8^\circ)}{I_F(9.4^\circ) + I_F(20.4^\circ) + I_F(22.8^\circ)} \times 100\% \quad (3)$$

从图 6 可见,  $[Bmim]Br$  在回收循环使用合成的分子筛均为纯的 CHA 型分子筛(如图 6 所示), 且保持较高的结晶度; 每次回收循环收率约为 50%, 可能是因为在每次合成过程中离子液体进入骨架中存在正常损耗现象。因此,  $[Bmim]Br$  离子液体在合成 CHA 型分子筛过程中具有良好的稳定性和回收效果。



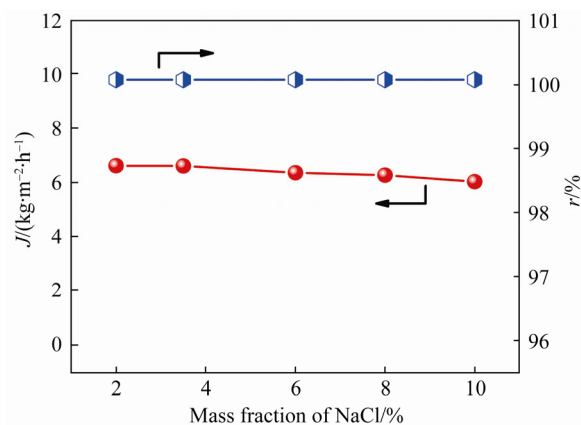
$n(\text{crystallinity})$  is relative crystallinity.

图 6  $[Bmim]Br$  回收循环合成分子筛样品

Fig. 6 Recycle test of  $[Bmim]Br$  for synthesis of zeolite samples

### 2.3 脱盐评价

以  $n([Bmim]Br)/n(SiO_2)$  比为 0.10 的优化条件制备出 CHA 型分子筛膜用于评价膜的脱盐性能和稳定性。图 7 为在 75 °C 时不同料液浓度氯化钠溶液中合成膜的脱盐性能。当原料液氯化钠溶液的浓度从 2% 增加到 10% 时, 氯化钠截留率均为 100%, 而膜水通量与文献报道<sup>[9,11]</sup>相比较则表现不同的变化趋势, 即低浓度氯化钠溶液(2%, 质量分数)中水通量为 6.7 kg/(m<sup>2</sup>·h), 高浓度氯化钠溶液(10%)中也有 6.1 kg/(m<sup>2</sup>·h), 水通量仅下降 8%, 可能是因为氯化钠浓度的增加, 使得氯化钠与水分子间摩擦力增大, 水活度降低、驱动力减小造成的<sup>[32-33]</sup>。由此表明了该膜的渗透汽化性能不受盐浓度变化的影响, 尤其在高盐体系中也能保持优异的分盐性能, 有望将此膜拓展于海水淡化和高盐工业废水处理领域的应用中。



$r$  is rejection rate;  $J$  is water flux.

图 7 75 °C 时不同料液浓度氯化钠溶液中离子液体合成 CHA 型分子筛膜的脱盐性能

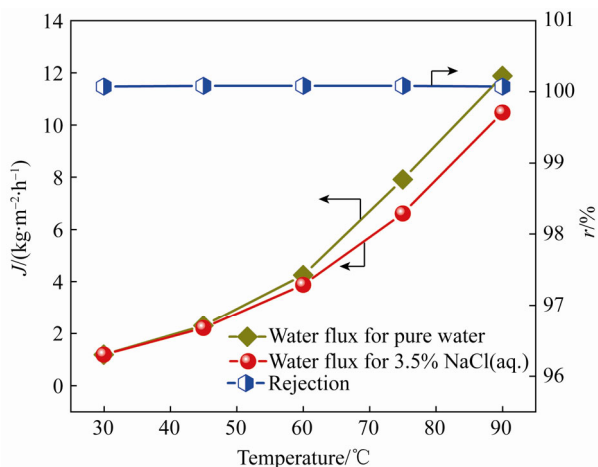
Fig. 7 Pervaporation (PV) desalination performances as a function of mass fraction of NaCl at 75 °C through ILs-CHA zeolite membrane

图 8 为不同 PV 测试温度下在 3.5% 氯化钠溶液和纯水体系中合成膜的脱盐性能。随着待测液中 PV 测试温度的不断增加, 膜在 3.5% 氯化钠溶液和纯水体系中水通量急剧地增加, 氯化钠截留率仍一直保持 100%。这是因为 PV 测试温度的提高还增加了待测液中的饱和水蒸气压, 使得膜原料侧和渗透侧之间压差增大, 增强其传质驱动力, 从而最终大大增加了水通量; 另一方面, 由于测试温度的升高也加快了膜表面水分子的迁移速率, 提高了水分子在膜表面的吸附和膜层中的扩散速率。根据通过 Arrhenius 方程, 获得通量与活化能的关系图如图 8b 所示:

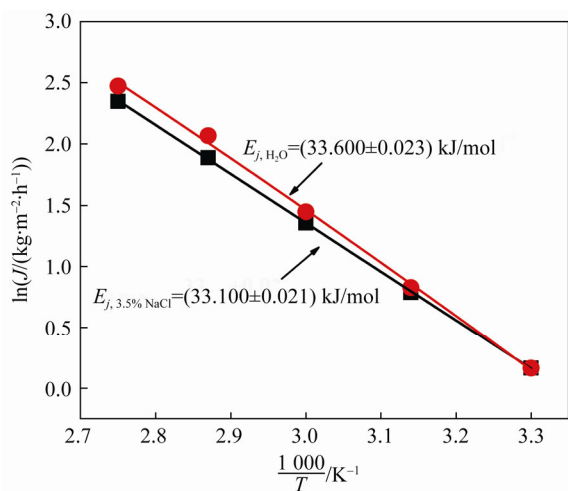
$$J = J_0 \exp\left(-\frac{E_j}{RT}\right) \quad (4)$$

其中:  $J$  为膜的水通量(kg·m<sup>-2</sup>·h<sup>-1</sup>);  $J_0$  为指前因子;  $R$  为气体摩尔常数(J·mol<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>);  $T$  为温度(K);  $E_j$  为表观活化能(kJ·mol<sup>-1</sup>)。从图 8 可见,  $E_j$  与  $\ln J$  呈线性关系, 表明了盐体系中相应的渗透水通量主要取决于扩散作用而非占据引起的吸附作用<sup>[17]</sup>。同时, 当待测液中 PV 测试温度低于 60 °C 时, 膜在 3.5% 氯化钠溶液和纯水体系中水通量比较接近; 当 PV 测试温度继续升高时, 膜在纯水体系中水通量大于在 3.5% 氯化钠溶液中的。这一现象出现的原因是盐溶液体系中水活化能随 PV 测试温度升高而降低, 且其  $E_j = (33.1 \pm 0.021)$  kJ/mol 低于纯水体系的活化能  $(33.6 \pm 0.023)$  kJ/mol; 此外, 纯水中氢氧根离子与水分子之间的静电作用大于盐溶液中钠离子与水分子的, 使得膜在盐溶液中透水速率快于在纯水中的, 这

与文献[9,12]报道的结果相吻合；而当 PV 温度不断升高，纯水中水分子驱动力提高程度大于盐溶液，使得纯水中膜水通量增加量大于在盐溶液中的<sup>[34]</sup>。另外，当 PV 测试温度升高至 90 °C 时，纯水体系中膜水通量高达 12.2 kg/(m<sup>2</sup>·h)，在 3.5% 氯化钠溶液中水通量也有 10.3 kg/(m<sup>2</sup>·h)，充分说明了该膜具有优异的脱盐性能，是海水或工业废水脱盐的理想材料。



(a) PV desalination performances



(b) Arrhenius plots

图 8 在 3.5% 氯化钠溶液和纯水中离子液体合成的 CHA 型分子筛膜脱盐性能随测试温度变化以及 Arrhenius 关系曲线

Fig. 8 PV desalination performances as a function of feed temperature and Arrhenius plots of temperature dependent water permeation flux of ILs-CHA zeolite membrane toward 3.5% NaCl solutions and pure water

为满足实际工业分离脱水的应用要求，考察离子液体合成 CHA 型分子筛膜的长时间水热稳定性，选择了在 75 °C 时、3.5% 氯化钠溶液中进行渗透汽化脱盐性能测试研究。图 9 为膜的渗透汽化性能

能随时间变化图。由图 9 可见，该膜在连续 4 d 进行渗透汽化脱盐性能测试过程中氯化钠截留率没有明显变化，水通量开始从 6.3 kg/(m<sup>2</sup>·h) 稍稍下降至 5.3 kg/(m<sup>2</sup>·h) 直至稳定，这是由于随着 PV 测试时间不断增长，膜表面吸附从带负电 OH<sup>-</sup> 转变为带正电 Na<sup>+</sup>，Na<sup>+</sup> 吸附量随 PV 时间增加逐渐增加，Na<sup>+</sup> 对水分子的静电作用造成膜水通量降低<sup>[12]</sup>。这些结果表明离子液体合成的 CHA 型分子筛膜经过长时间连续运转脱盐测试过程中具有一定的水热稳定性。

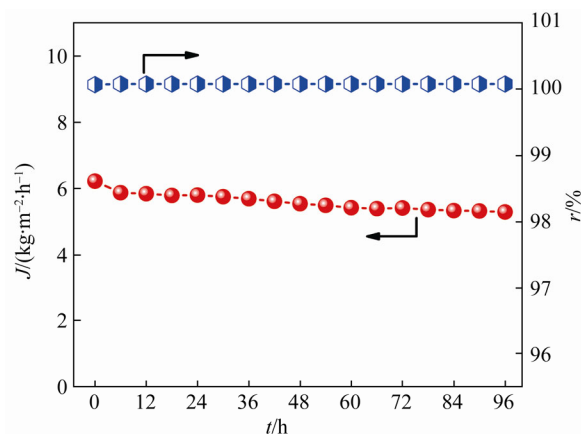


图 9 75 °C 时、3.5% 氯化钠溶液中离子液体合成的 CHA 型分子筛膜渗透汽化脱盐性能稳定性

Fig. 9 Time-course of water flux and ion rejection of ILs-CHA zeolite membrane toward 3.5% NaCl solutions at 75 °C

表 1 列出了近年来文献报道的分子筛膜在盐溶液中的渗透汽化脱盐性能。从表 1 可见，所有的分子筛膜在盐溶液测试体系中均表现出良好的脱盐性能，截留率大于 90%。Zhou 等<sup>[36]</sup>在 3-氨基三乙氧基硅烷修饰后的  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 支撑体上合成出 FAU 型分子筛膜，膜在 PV 测试温度为 75 °C 时渗透通量达到了 3.8 kg/(m<sup>2</sup>·h)，而 PV 测试温度提高至 90 °C 时，该膜通量仅提高至 5.6 kg/(m<sup>2</sup>·h)。Wang 等<sup>[11]</sup>则在大孔  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 支撑体(平均孔径 2~3  $\mu$ m)上合成 NaA 型分子筛膜在 75 °C、3.5% 氯化钠溶液中渗透通量达到了 9.6 kg/(m<sup>2</sup>·h)。CHA 型分子筛膜三维八元环结构、孔径大小(0.38 nm)与 NaA 膜的相似，并随着骨架中硅铝比的增加其分离性能和稳定性能均随之提高。本课题组前期工作<sup>[17]</sup>中研究了不同管状支撑体上无氟离子、无有机模板剂条件下合成低硅[n(Si)/n(Al)≈2]的 CHA 型分子筛膜，该膜在乙醇水溶液中表现出优异的亲水性。在此基础上，本工作利用离子液体作为结构导向剂来合成中硅[n(Si)/n(Al)≈2.5]

表 1 不同类型分子筛膜在盐溶液中的渗透汽化脱盐性能比较  
Table 1 Comparison of PV desalination performance through various zeolite membranes

| Membrane type | Support type                               | PV Performance   |                         |                                                     |        | Reference |
|---------------|--------------------------------------------|------------------|-------------------------|-----------------------------------------------------|--------|-----------|
|               |                                            | Temperature/°C   | w(feed)/%               | $J/(\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1})$ | $r/\%$ |           |
| ZSM-5         | $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$             | 75               | 3.5% NaCl (aq.)         | 5.50                                                | 90.00  | [34]      |
| Silicalite-1  | $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$             | 75               | 3.5% NaCl (aq.)         | 5.00                                                | 96.00  | [34]      |
| SOD           | $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$             | 200              | 3.5% NaCl (aq.)         | 2.70                                                | 99.99  | [12]      |
| ECR-1         | Self-support                               | Room temperature | 3.5% Simulated seawater | 0.75                                                | >99.00 | [35]      |
| FAU           | APTES- $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$      | 75               | 3.5% Seawater           | 3.80                                                | >99.80 | [36]      |
| NaA           | $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$             | 69               | 3.5% Seawater           | 1.90                                                | >99.90 | [9]       |
| NaA           | Macroporous $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ | 75               | 3.5% NaCl (aq.)         | 9.60                                                | >99.90 | [11]      |
|               |                                            | 90               | 3.5% NaCl (aq.)         | 11.00                                               | >99.90 | [11]      |
| CHA           | Mullite                                    | 75               | 3.5% NaCl (aq.)         | 6.30                                                | 100.00 | This work |
|               |                                            | 90               | 3.5% NaCl (aq.)         | 10.30                                               | 100.00 | This work |
|               |                                            | 75               | 10.0% NaCl (aq.)        | 6.10                                                | 100.00 | This work |

w is mass fraction; aq. is aqueous.

的 CHA 型分子筛膜。目前膜在 75 °C、3.5% 氯化钠溶液中水通量达到 6.3 kg/(m<sup>2</sup>·h), 高于在对称支撑体材料上合成的 NaA 型、FAU 型和 ZSM-5 型分子筛膜的通量<sup>[34, 36]</sup>; 而由于选用廉价的管状莫来石支撑体平均孔径为 1.3 μm, 远小于 Wang 等<sup>[11]</sup>使用的大孔  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  支撑体平均孔径, 造成其水通量略低于此 NaA 膜。本工作合成 CHA 型分子筛膜在高的 PV 测试温度和高浓度盐溶液中均表现出优异的脱盐性能, 如当 PV 测试温度为 90 °C 时, 该膜水通量[10.3 kg/(m<sup>2</sup>·h)]与上述大孔支撑体合成的 NaA 膜[11.0 kg/(m<sup>2</sup>·h)]相媲美, 这使其在实际含盐工业废水或海水淡化中具有广阔的应用前景。

### 3 结论

1) 利用咪唑类离子液体作为结构导向剂, 在廉价的管状莫来石支撑体上形成一层连续的 CHA 型分子筛膜, 离子液体用量直接影响膜层晶体生长速率。同时离子液体回收循环使用 3 次仍能重复使用; 相同合成条件下得到分子筛粉料晶体硅铝摩尔比为 2.8, 此数值介于通过传统有机模板剂方式合成的与无有机模板剂、无氟体系下合成的之间。

2) 该膜具有较强亲水性[n(Si):n(Al)=2.5], 在氯化钠溶液中表现出优异的渗透汽化脱盐测试。特别当在 90 °C、3.5% (质量分数)氯化钠溶液时, 膜水通量高达 10.3 kg/(m<sup>2</sup>·h), 氯化钠截留率 100%, 这些使得该膜成为海水淡化或含盐工业废水领域中一种理想的分离膜材料。

#### 参考文献:

[1] CARO J, NOACK M. Zeolite membranes-recent developments and progress[J]. Micropor Mesopor Mater, 2008, 115(3): 215–233.

[2] BORSANI R, REBAGLIATI S. Fundamentals and costing of MSF desalination plants and comparison with other technologies[J]. Desalination, 2005, 182: 29–37.

[3] ZHANG F, XU S, FENG D, et al. A low-temperature multi-effect desalination system powered by the cooling water of a diesel engine[J]. Desalination, 2017, 404: 112–120.

[4] 陈赞, 胡毅, 于海斌. 沸石膜在海水淡化及含盐废水处理中的应用[J]. 工业水处理, 2012, 32(5): 14–17.

CHEN Zan, HU Yi, YU Haibin. Ind Water Treat (in Chinese), 2012, 32(5): 14–17.

[5] LEE K P, AMOT T C, MATTIA D. A review of reverse osmosis membrane materials for desalination-development to date and future potential[J]. J Membr Sci, 2011, 370(1/2): 1–22.

[6] WANG Y J, RONG H Z, SUN L, et al. Fabrication and evaluation of effective zeolite membranes for water desalination[J]. Desalination, 2021, 504: 114974–114984.

[7] SHI J, WU W, XIA Y, et al. Confined interfacial polymerization of polyamide-graphene oxide composite membranes for water desalination[J]. Desalination, 2018, 441: 77–86.

[8] 刘义, 张慧智, 张家友, 等. 均相溶胶体系合成用于异丙醇脱水的 T 型分子筛膜[J]. 硅酸盐学报, 2020, 48(2): 316–324.

LIU Yi, ZHANG Huizhi, ZHANG Jiayou, et al. J Chin Ceram Soc, 2020, 48(2): 316–324.

[9] CHO C H, OH K Y, KIM S K, et al. Pervaporative seawater desalination using NaA zeolite membrane: Mechanisms of high water flux and high salt rejection[J]. J Membr Sci, 2011, 371: 226–238.

[10] LIU Y, LI Y S, WANG W S. Fabrication of highly b-oriented MFI film with molecular sieving properties by controlled in-plane secondary growth[J]. J Am Chem Soc, 2010, 132: 1768–1769.

[11] WANG L, YANG J H, WANG J Q, et al. Microwave synthesis of NaA zeolite membranes on coarse macroporous  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  tubes for desalination[J]. Micropor Mesopor Mater, 2020, 306: 110360–110371.

[12] KHAJAVI S, JANSEN J C, KAPTEIJN F. Production of ultra pure water by desalination of seawater using a hydroxy sodalite membrane[J]. J Membr Sci, 2010, 356(1/2): 52–57.

[13] DROBEK M, YACOU C, MOTUZAS J, et al. Long term pervaporation desalination of tubular MFI zeolite membranes[J]. J Membr Sci, 2012, 415: 816–823.

[14] IMAI H, HAYASHIDA N, YOKOI T, et al. Direct crystallization of CHA-type zeolite from amorphous aluminosilicate gel by seed-assisted

- method in the absence of organic-structure-directing agents[J]. *Micropor Mesopor Mater*, 2014, 196: 341–348.
- [15] LI X S, KITA H, ZHU H, et al. Influence of the hydrothermal synthetic parameters on the pervaporative separation performances of CHA-type zeolite membranes[J]. *Micropor Mesopor Mater*, 2011, 143(2): 270–276.
- [16] HASEGAWA Y, HOTTA H, SATO K, et al. Preparation of novel chabazite (CHA)-type zeolite layer on porous  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  tube using template-free solution[J]. *J Membr Sci*, 2010, 347: 193–196.
- [17] HU N, LI Y Q, ZHONG S L, et al. Microwave synthesis of zeolite CHA (chabazite) membranes with high pervaporation performance in absence of organic structure directing agents[J]. *Micropor Mesopor Mater*, 2016, 228: 22–29.
- [18] JIANG J, WANG L, PENG L, et al. Preparation and characterization of high performance CHA zeolite membranes from clear solution[J]. *J Membr Sci*, 2017, 527: 51–59.
- [19] NOACK M, MABANDE G T P, CARO J, et al. Influence of Si/Al ratio, pre-treatment and measurement conditions on permeation properties of MFI membranes on metallic and ceramic supports[J]. *Micropor Mesopor Mater*, 2005, 82: 147–157.
- [20] ZHENG Y H, HU N, WANG H M, et al. Preparation of steam-stable high-silica CHA (SSZ-13) membranes for  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  and  $\text{C}_2\text{H}_4/\text{C}_2\text{H}_6$  separation[J]. *J Membr Sci*, 2015, 475: 303–310.
- [21] SONG S C, GAO F, ZHANG Y, et al. Preparation of SSZ-13 membranes with enhanced fluxes using asymmetric alumina supports for  $\text{N}_2/\text{CH}_4$  and  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  separations[J]. *Sep Purif Technol*, 2019, 209: 946–954.
- [22] KOSINOV N, AUFFRET C, BORGHUIS G J, et al. Influence of the Si/Al ratio on the separation properties of SSZ-13 zeolite membranes[J]. *J Membr Sci*, 2015, 484: 140–145.
- [23] MA Z P, XIE J Y, ZHANG J L, et al. Mordenite zeolite with ultrahigh  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  ratio directly synthesized from ionic liquid-assisted dry-gel-conversion[J]. *Micropor Mesopor Mater*, 2016, 224: 17–25.
- [24] ZHU L F, REN L M, ZENG S J, et al. High temperature synthesis of high silica zeolite Y with good crystallinity in the presence of N-methylpyridinium iodide[J]. *Chem Commun*, 2013, 49: 10495–10497.
- [25] WEN H M, ZHOU Y, XIE J Y, et al. Pure-silica ZSM-22 zeolite rapidly synthesized by novel ionic liquid directed dry-gel-conversion[J]. *RSC Adv*, 2014, 91(4): 49647–49654.
- [26] YOSHIMURA Y, SHIGEMI M, TAKAKU M, et al. Stability of the liquid state of imidazolium-based ionic liquids under high pressure at room temperature[J]. *J Phys Chem B*, 2015, 119: 8146–8153.
- [27] TOKUDA H, HAYAMIZU K, ISHII K, et al. Physicochemical properties and structures of room temperature ionic liquids. 2. Variation of alkyl chain length in Imidazolium cation[J]. *J Phys Chem B*, 2005, 109, 6103–6110.
- [28] CHEN F J, FANG G Y, YAN Z P, et al. Cation conformational changes of 1-butyl-3-methylimidazolium halides at high Pressures[J]. *J Phys Chem C*, 2018, 122: 9320–9331.
- [29] QIU H, JIANG J, PENG L, et al. Choline chloride templated CHA zeolite membranes for solvents dehydration with improved acid stability[J]. *Micropor Mesopor Mater*, 2019, 284: 170–176.
- [30] YUAN D H, HE D W, XU S T, et al. Imidazolium-based ionic liquids as novel organic SDA to synthesize high-silica Y zeolite[J]. *Micropor Mesopor Mater*, 2015, 204: 1–7.
- [31] LIU B, ZHENG Y H, HU N, et al. Synthesis of low-silica CHA zeolite chabazite in fluoride media without organic structural directing agents and zeolites[J]. *Micropor Mesopor Mater*, 2014, 196: 270–276.
- [32] YANG J H, LI H Z, XU J, et al. Influences of inorganic salts on the pervaporation properties of zeolite NaA membranes on macroporous supports[J]. *Micropor Mesopor Mater*, 2014, 192: 60–68.
- [33] GUENDOUZI M, DINANE A. Determination of water activities, osmotic and activity coefficients in aqueous solutions using the hygrometric method[J]. *J Chem Thermodyn*, 2000, 32: 297–310.
- [34] LIANG B, ZHAN W, QI G G, et al. High performance graphene oxide/polyacrylonitrile composite pervaporation membranes for desalination applications[J]. *J Mater Chem A*, 2015, 3: 5140–5147.
- [35] ZHANG Y J, CHEN H, HE P Y, et al. Developing silica fume-based self-supported ECR-1 zeolite membrane for seawater desalination[J]. *Mater Lett*, 2019, 236: 538–541.
- [36] ZHOU C, ZHOU J J, HUANG A S. Seeding-free synthesis of zeolite FAU membrane for seawater desalination by pervaporation[J]. *Micropor Mesopor Mater*, 2016, 234: 377–383.