

# 正渗透应急水袋膜材料制备

李春霞<sup>1</sup>, 赵宝龙<sup>2</sup>, 宋健峰<sup>2</sup>, 李雪梅<sup>2</sup>, 何涛<sup>2</sup>

1. 上海交通大学医学院, 上海 200025

2. 中国科学院上海高等研究院, 上海 201210

**摘要** 应急水袋是一种可以就地从不可饮用的水源中及时、有效得到饮用水的生命救援工具。本文研究了三醋酸纤维素(CTA)正渗透膜材料的制备,以及用于制备应急水袋的研究进展,并对水袋的汲水功能和重金属离子截留效果进行测试。结果表明,以0.5 mol/L NaCl为驱动液和去离子水作进料液的测试条件下,膜水通量达到8.77 L/(m<sup>2</sup>·h),驱动溶质反向扩散比 $J_s/J_w$ 约为0.56 g/L。以一定浓度葡萄糖为汲取液时,经5 h处理水袋可得到约180 g水,可满足人体维持生命所需的饮水量。选取Pb、Cr、Hg、As 4种典型的水体污染重金属为评价元素,渗透结果表明,该膜对半径尺寸在100 pm以上的粒子具有比较理想的截留性能,达到95%以上,Pb(II),Cr(III),Hg(II)3种重金属的处理效果能达到《GB5749—2006生活饮用水卫生标准》的要求,但是对于As(III)这种水合半径小于65 pm的离子其截留率较低,因此,膜材料皮层的致密性还需要进一步提高。

**关键词** 应急水袋;正渗透;汲水量;CTA膜;重金属截留

**中图分类号** TQ028,X703.1

**文献标志码** A

**doi** 10.3981/j.issn.1000-7857.2015.14.007

## Cellulose triacetate forward osmosis membrane for emergency water-bag

LI Chunxia<sup>1</sup>, ZHAO Baolong<sup>2</sup>, SONG Jianfeng<sup>2</sup>, LI Xuemei<sup>2</sup>, HE Tao<sup>2</sup>

1. School of Medicine, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200025, China

2. Shanghai Advanced Research Institute, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201210, China

**Abstract** The emergency water-bag is a gadget for supplying drinking water under emergent situations. The preparation and the performance of the cellulose triacetate (CTA) forward osmosis (FO) membrane and the research progress of the emergency water-bag made of the CTA membrane are studied in this paper. The water flux and the rejection performance of the heavy metal ions of the emergency water-bag are tested in the homemade water. With this CTA membrane, a FO water flux of 8.77 L/(m<sup>2</sup>·h) and  $J_s/J_w$  of 0.56 g/L are obtained under a standard test condition using 0.5 mol/L NaCl as the draw solution and the deionized water as the feed. The water-bag containing the glucose solution can draw 180 g water in the water-bag from the surface water sample and this water processing capacity can meet the water demand to sustain life. The rejection rate of the heavy metal with the hydrated ion radius larger than 100 pm can reach 95%, and the concentration of Pb(II), Cr(III), and Hg(II) in the water-bag is found to be lower than the *National drinking water standard (GB5749—2006)*. The As(III) concentration in the produced water is higher than the standard, because the radius of the hydrated As(III) is less than 65 pm. Further improvement in the FO membrane dense layer is required to remove micro-particles at a high rate.

**Keywords** emergency water-bag; forward osmosis; water flux; cellulose triacetate membrane; heavy metal rejection

正渗透(forward osmosis, FO)是一项无需附加能源而自发进行的耐污染、低能耗的分离技术<sup>[1-3]</sup>。FO技术在海水(苦咸水)淡化<sup>[4]</sup>、页岩气废水处理<sup>[5,6]</sup>、污水处理<sup>[7,8]</sup>、浓缩垃圾渗滤

液<sup>[9]</sup>、便携式饮用水发生设备<sup>[10]</sup>、食品浓缩<sup>[11,12]</sup>、药物控制释放<sup>[13,14]</sup>、血浆处理<sup>[15]</sup>、农业灌溉<sup>[16,17]</sup>等领域有广泛的应用前景。

以正渗透技术为基础开发的应急水袋等便携式饮用水

收稿日期:2015-05-03;修回日期:2015-05-27

作者简介:李春霞,讲师,研究方向为高性能膜制备及应用技术,电子信箱:lichunxia\_8601@hotmail.com;何涛(通信作者),研究员,研究方向为高性能膜制备及应用技术,电子信箱:het@sari.ac.cn

引用格式:李春霞,赵宝龙,宋健峰,等.正渗透应急水袋膜材料制备[J].科技导报,2015,33(14):41-45.

发生装置,可以将不能饮用的水源在无需任何附加能源的情况下实现细菌、病毒、悬浮物、金属离子、有毒有害物质的去除,处理为符合卫生标准的饮用水。在自然灾害发生后,自来水系统遭到严重破坏,应急水袋可以发挥其快速、及时、有效就地得到安全饮用水的作用,保障受灾人员和工作人员的饮水安全,为后续的有效救援争取更多的时间。此外,应急水袋还可用于军队作战时的饮水补充装备,HTI(Hydration Technologies Inc)公司将其开发的正渗透膜<sup>[18]</sup>用于应急水袋的研制,开发出X-Pack、Sea-Pack、Life-Pack等系列产品,供给军队野外作战和饮用水缺乏地区的生命救援及航天工业水循环利用,走在世界正渗透技术研究和应用的前列。因此,应急水袋的开发不仅可以作为科技强军的良好应用,在自然灾害时期、探险、科考、航空航天等关乎国计民生的众多领域都可以起到保障生命安全和促进行业发展的重要作用。

目前,美国、日本、新加坡等研发的正渗透膜性能较好,国内的正渗透膜研究多为无支撑膜,而用于应急水袋的膜必须具有一定的强度,因此,通过借助无纺布支撑使膜材料满足强度要求,达到制备水袋的可操作性。其中,无纺布与高分子料液的相容性是关键问题。本课题组在大量前期研究工作的基础上,选择合适的高分子料液组成,通过控制刮膜工艺得到水通量和盐反向扩散比达到较理想水平的无纺布支撑三醋酸纤维素正渗透膜,并且将该正渗透膜用于应急水袋的研制和性能评价。

## 1 材料与方 法

### 1.1 原料

三醋酸纤维素(CTA)高分子由无锡化工研究院提供。1,4-二氧六环、丙酮、乳酸和甲醇、甘油、氯化钠、葡萄糖购自

Sigma-Aldrich。1000 mg/L Pb、Cr、Hg、As 标准品购自阿拉丁试剂(上海)有限公司。无纺布支撑材料采购自上海极天经贸有限公司。去离子水为实验室自制(电导率<8 ms/cm)。

### 1.2 膜材料的制备

将干燥的CTA按照质量分数14%加入到1,4-二氧六环、丙酮、乳酸和甲醇的混合溶剂中,溶剂中各组分的质量分数按以上所述顺序分别为55%、20%、3%和8%。在30℃条件下搅拌溶解形成均相料液,脱泡。使用刮刀将料液刮在无纺布支撑材料上形成初生态膜,在室温环境中静置约5 s后,放入(25±1)℃的水浴中至起膜。然后用去离子水中清洗膜片,最后在去离子水中浸泡24 h后备用。将膜置于50%的甘油水溶液中浸泡24 h后取出晾干,测试保湿前后膜材料的正渗透性能。

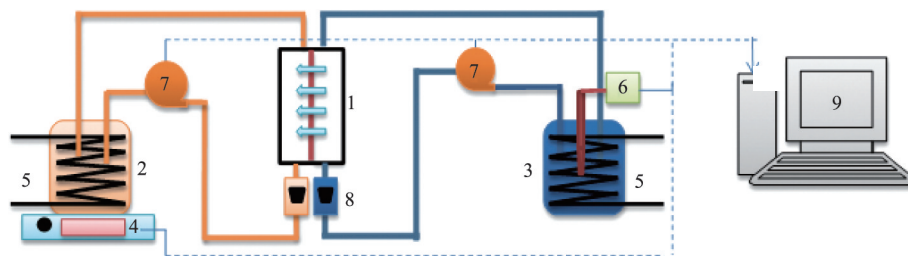
### 1.3 膜材料表征

将界面聚合(TFC)膜样品在液氮中淬断,真空条件下冷冻干燥12 h,喷金备用。采用场发射扫描电镜(FESEM HITACHI S-4800)观察膜材料的表面和截面形貌。

采用奥地利Anton Paar公司的SurPass表面电位分析仪测试膜材料的表面Zeta电位。将膜片置于30℃条件下干燥30 min,然后将样品切割为1 cm×2 cm的膜片固定于测试装置上,以1 mmol/L的KCl作电解液,用0.1 mol/L的HCl和0.1 mol/L的NaOH调节pH值,测试pH值在4~9范围内的膜表面电位,工作液pH值变换时对装置进行清洗。

### 1.4 正渗透性能

图1是实验室正渗透评价装置示意图。驱动液为0.5 mol/L NaCl溶液,进料液为去离子水。驱动液与进料流向同流入,以减少膜两侧的应力,流速为1.8 L/min。整个装置由恒温水浴保持两侧温度在(25±1)℃。



1—膜组件;2—原料;3—驱动液;4—天平;5—恒温水浴;6—电导率传感器;7—齿轮泵;8—流量计;9—控制检测系统

图1 正渗透评价装置示意

Fig. 1 Schematic diagram of the forward osmosis test setup

膜的渗透水通 $J_w$ (单位为 $L/(m^2 \cdot h)$ )可通过测量驱动溶液侧重量的增加得出:

$$J_w = \frac{\Delta m}{S_m \cdot \Delta t \cdot \rho_w} \quad (1)$$

式中, $\Delta m$ 为在测试时间 $\Delta t$ 内驱动液侧的质量增加,g; $S_m$ 为有

效膜面积, $m^2$ ; $\rho_w$ 为水的密度, $g/L$ 。

正渗透膜的驱动溶质反向扩散量 $J_s(g/(m^2 \cdot h))$ 可通过检测进料液侧浓度和体积变化得出:

$$J_s = \frac{\Delta(\rho_i \cdot V_i)}{S_m \cdot \Delta t} \quad (2)$$

式中,  $\rho_i$  为  $t$  时刻进料液的质量浓度, g/L;  $V_i$  为  $t$  时刻进料液的体积, L;  $\Delta t$  为测试时间, h。

正渗透膜的驱动溶质反向扩散比  $J/J_w$  (g/L) 指通过正渗透膜在驱动侧产生 1 L 纯水时反向透过膜进入进料侧的驱动溶质的质量。用于正渗透过程中表征膜对溶质的截留性能。 $J/J_w$  值越小, 说明膜对溶质的截留率越高。

### 1.5 水袋功能评价

用 CTA 正渗透膜加工得到的应急水袋样品如图 2 所示。



图 2 应急水袋样品

Fig. 2 The emergency water bag

水袋吸水量检测: 将装有 50 mL 质量分数为 30% 葡萄糖汲取液的水袋放置在 5 L 从地表河流采集的河水水样中, 定时记录水袋及内容物的总质量。

水袋重金属离子截留效果检测: 将装有 50 mL 质量分数为 30% 葡萄糖汲取液的水袋放置在 5 L 按表 1 配制的含有重金属离子的去离子水溶液中, 重金属含量依据《GB3838—2002 地表水环境质量标准》中 V 类水配制。5 h 后采用电感耦合等离子体光谱发生仪 (ICP) 检测膜袋内产水中各元素的含量, 并与《GB5749—2006 生活饮用水卫生标准》中对生活用水中各重金属含量的规定进行比较。

表 1 含重金属的进料液配制情况

Table 1 Preparation of the feed solution containing heavy-metal

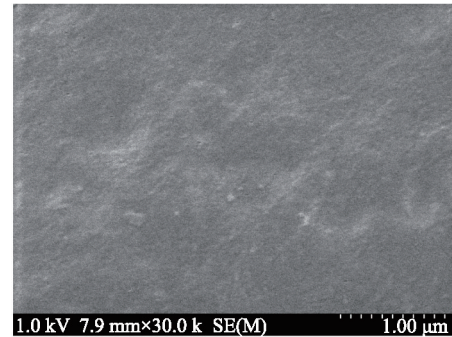
离子	配位数	离子半径/ pm	进料质量浓度/ $10^{-4}(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	地表水质量标 准/ $10^{-4}(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$
Pb(II)	4	98	0.1	0.1
	6	119		
Cr(III)	4	—	0.1	0.1
	6	61.5		
Hg(II)	4	96	0.01	0.001
	6	102		
As(III)	4	—	0.1	0.1
	6	58		

注: 进料质量浓度按照《GB3838—2002 地表水环境质量标准》V 类水配制; 离子半径及配位数数据参考文献[20]; —, 表示不存在。

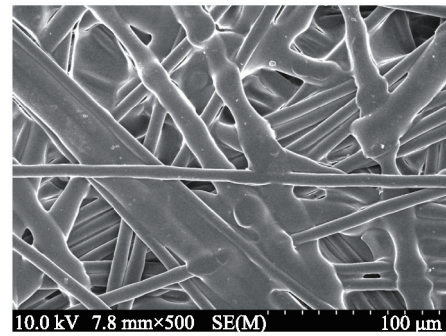
## 2 结果与讨论

### 2.1 膜结构与表面 Zeta 电位表征分析

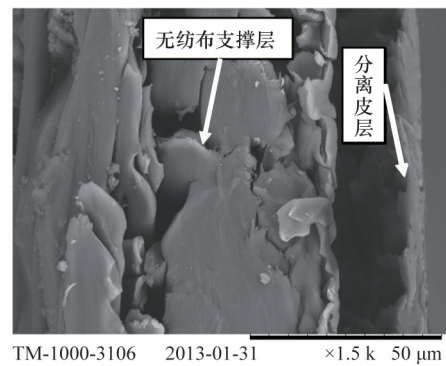
基于正渗透技术水分子自发扩散的特性而设计的应急水袋可将污水在无需任何附加能源的情况下处理为符合标准的饮用水, 其中, 用于制备应急水袋的膜是技术核心, 必须具有高截留率、高通量和一定的可加工性, 实验室制备的 CTA 正渗透膜的上表面、下表面和截面的扫描电镜形貌如图 3 所示。



(a) 膜上表面



(b) 膜下表面



(c) 膜截面

图 3 CTA 正渗透膜的 SEM 形貌 (皮层与无纺布支撑剥离)

Fig. 3 Surface and cross-section morphology of CTA forward osmosis membrane

由图 3 可见, 膜材料上表面为致密分离皮层, 下表面主要是无纺布支撑的纤维结构, 有少量高分子附着于纤维周围, 主要是刮膜时铸膜液渗透的结果。图 3(c) 是将膜上表面的

分离皮层与无纺布支撑层剥离后的截面形貌,可见,皮层厚度约为5~10 μm,支撑无纺布材料镶嵌于高分子层中,高分子与支撑材料结合紧密。CTA膜表面Zeta电位分布情况见图4。测试结果表明,CTA膜表面在电解液中表现为弱负电性,说明CTA膜具有潜在的耐污染性。

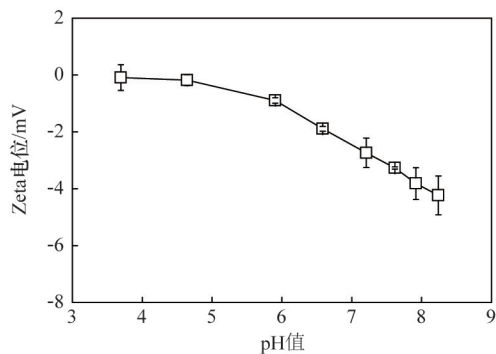


图4 CTA正渗透膜表面Zeta电位分布

Fig. 4 Zeta potential of CTA forward osmosis membrane

### 2.2 正渗透膜性能及保湿处理对正渗透性能的影响

3个批次的CTA膜正渗透性能测试结果如表2所示。测试时间为1 h。结果显示,在1 h的测试时间内,CTA膜的水通量 $J_w$ 平均值为8.77 L/(m<sup>2</sup>·h),驱动溶质反向扩散比 $J/J_w$ 平均值约为0.56 g/L,即得到1 L的产水约有0.56 g的驱动溶质反向扩散到产水中。

表2 CTA膜的正渗透性能

Table 2 FO performance of CTA membranes

膜编号	$J_w$ /(L·(m <sup>2</sup> ·h <sup>-1</sup> ))	$J/J_w$ 比值/(g·L <sup>-1</sup> )
1 <sup>#</sup>	8.75	0.59
2 <sup>#</sup>	8.45	0.52
3 <sup>#</sup>	9.10	0.56
平均值	8.77	0.56

表3为甘油保湿前后CTA膜的水通量和驱动溶质反向扩散比的变化情况。经甘油保湿后,正渗透膜水通量由8.77 L/(m<sup>2</sup>·h)下降至6.96 L/(m<sup>2</sup>·h)。通量下降主要是由于甘油通过氢键作用结合在膜材料中,增大了传质阻力和内浓差极化所导致的。驱动溶质反向扩散比由0.56 g/L上升至0.59 g/L,可能由实验过程固有的波动造成。

表3 CTA膜保湿前后正渗透性能

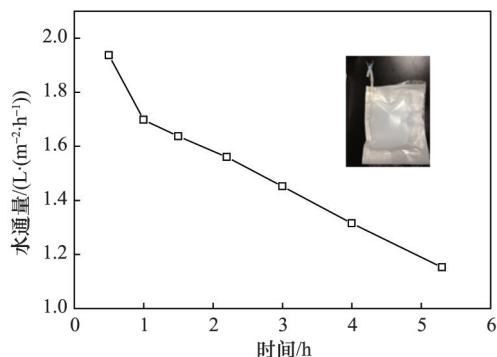
Table 3 FO performance of CTA membranes before and after glycerin treatment

CTA膜	$J_w$ /(L·(m <sup>2</sup> ·h <sup>-1</sup> ))	$J/J_w$ 比值/(g·L <sup>-1</sup> )
保湿前	8.77	0.56
保湿后	6.96	0.59

注:FO测试条件为以0.5 mol/L的NaCl溶液(1 L)为驱动液,去离子水(2 L)为进料液,料液流量1800 mL/min,操作温度25℃,测试时间为1 h。

### 2.3 应急水袋样品的水处理通量和重金属离子截留性能评价分析

图5为实验室制备的应急水袋用于处理地表河水时汲水通量随时间的变化情况。水袋开始工作0.5 h时的汲水通量约1.9 L/(m<sup>2</sup>·h),开始1 h膜袋通量下降非常快,1 h后通量以相对较小的速率稳定下降。这是因为膜袋内的葡萄糖驱动溶液随着水的渗透在不断被稀释,水袋内外的渗透压差不断降低,即渗透驱动力不断减小,因此汲水通量逐渐下降。



水袋有效面积约280 cm<sup>2</sup>

图5 应急水袋汲水通量随时间的变化

Fig. 5 Water flux of water-bag

依据《GB3838—2002地表水环境质量标准》中V类水配制含有重金属的水样,采用ICP检测膜袋内产水中各元素的含量,并与《GB5749—2006生活饮用水卫生标准》中对生活饮用水中各重金属含量的规定进行比较,结果见表4。应急水袋对Pb、Cr、Hg、As 4种重金属的截留率基本上随着相应原子半径的增加而增大,因为CTA膜的微孔尺寸在一定范围内,原子(或离子)半径越小,越容易通过膜孔进入到产水中,所以离子半径越大,水袋对其截留率越高。水袋汲取液中Pb、Cr、Hg 3种重金属离子含量均低于《GB5749—2006生活饮用水卫生标准》的规定值,达到饮用水要求,但是汲取液中As离子的质量浓度为0.02 mg/L,高于生活饮用水的卫生标准中规定的0.01 mg/L。由表4可见,制作水袋所用的膜对半径尺寸在100 pm以上的离子具有比较理想的截留性能,而对于像As(III)和Cr(III)的水合半径小于65 pm的离子截留率较低。因此,膜材料皮层的致密性还需要进一步提高。

表4 应急水袋重金属过滤效果

Table 4 Heavy metal filtering effect of emergency water-bag

离子	进料质量浓度/10 <sup>-4</sup> (g·L <sup>-1</sup> )	生活饮用水卫生标准/10 <sup>-4</sup> (g·L <sup>-1</sup> )	产水质量浓度/10 <sup>-4</sup> (g·L <sup>-1</sup> )	截留率/%
Pb(II)	0.1	0.01	0.01	90
Cr(III)	0.1	0.05	0.03	75
Hg(II)	0.01	0.001	0	100
As(III)	0.1	0.1	0.02	84

注:生活饮用水卫生标准采用《GB5749—2006生活饮用水卫生标准》。

### 3 结论

采用无纺布做为支撑层制备了CTA正渗透膜,得到了膜材料水通量为 $8.77 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ,驱动溶质反向扩散比 $0.56 \text{ g/L}$ 。表面电位分析表明,在中性水环境下膜材料表面接近电中性,耐污染性强。水袋重金属污染水的渗透测试结果表明,该水袋可以有效去除水中重金属离子。进一步提高膜材料的水通量和对离子的截留率将为实现正渗透膜在应急水袋等便携式饮用水装置中的应用奠定基础。

#### 参考文献(References)

- [1] Cath T Y, Childress A E, Elimelech M. Forward osmosis: Principles, applications, and recent developments[J]. Journal of Membrane Science, 2006, 281(1/2): 70-87.
- [2] Qin J J, Lay W C L, Kekre K A. Recent developments and future challenges of forward osmosis for desalination: A review[J]. Desalination and Water Treatment, 2012, 39 (1-3): 123-136.
- [3] 李刚, 李雪梅, 柳越, 等. 正渗透原理及浓差极化现象[J]. 化学进展, 2010, 22(5): 812-820.  
Li Gang, Li Xuemei, Liu Yue, et al. Forward osmosis and concentration polarization[J]. Progress in Chemistry, 2010, 22(5): 812-820.
- [4] Valladares L R, Li Z, Sarp S, et al. Forward osmosis niches in seawater desalination and wastewater reuse[J]. Water Research, 2014, 66: 122-139.
- [5] Li X M, Zhao B L, Wang Z W, et al. Water reclamation from shale gas drilling flow-back fluid using a novel forward osmosis-vacuum membrane distillation hybrid system[J]. Water Science and Technology, 2014, 69 (5): 1036-1044.
- [6] Shaffer D L, Werber J R, Jaramillo H, et al. Forward osmosis: Where are we now[J]. Desalination, 2015, 356: 271-284.
- [7] Lutchmiah K, Verliefde A R D, Roest K, et al. Forward osmosis for application in wastewater treatment: A review[J]. Water Research, 2014, 58: 179-197.
- [8] Xue W, Tobino T, Nakajima F, et al. Seawater-driven forward osmosis for enriching nitrogen and phosphorous in treated municipal wastewater: Effect of membrane properties and feed solution chemistry[J]. Water Research, 2015, 69: 120-130.
- [9] Dong Y, Wang Z, Zhu C, et al. A forward osmosis membrane system for the post-treatment of MBR-treated landfill leachate[J]. Journal of Membrane Science, 2014, 471: 192-200.
- [10] Talaie S, Fujii Y, Truffer F, et al. Forward osmosis in a portable device for automatic osmolality adjustment of environmental water samples evaluated by cell-based biosensors[J]. Journal of Membrane Science, 2014, 454: 470-477.
- [11] Petrotos K B, Lazarides H N. Osmotic concentration of liquid foods[J]. Journal of Food Engineering, 2001, 49(2/3): 201-206.
- [12] Sant'Anna V, Marczak L D F, Tessaro I C. Membrane concentration of liquid foods by forward osmosis: Process and quality view[J]. Journal of Food Engineering, 2012, 111(3): 483-489.
- [13] Herrlich S, Spieth S, Messner S, et al. Osmotic micropumps for drug delivery[J]. Advanced Drug Delivery Reviews, 2012, 64(14): 1617-1627.
- [14] Padma priya S R V, Suba V. A review on osmotic drug delivery system [J]. International Journal of Research in Pharmaceutical and Biomedical Sciences, 2013, 4(3): 810-821.
- [15] Talaat K M. Forward osmosis process for dialysis fluid regeneration [M]. Malden: Blackwell Publishing Inc, 2009, 1133-1135.
- [16] Phuntsho S, Shon H K, Hong S, et al. A novel low energy fertilizer driven forward osmosis desalination for direct fertigation: Evaluating the performance of fertilizer draw solutions[J]. Journal of Membrane Science, 2011, 375(1/2): 172-181.
- [17] Shaffer D L, Yip N Y, Gilron J, et al. Seawater desalination for agriculture by integrated forward and reverse osmosis: Improved product water quality for potentially less energy[J]. Journal of Membrane Science, 2012, 415: 1-8.
- [18] Herron J. Asymmetric forward osmosis membranes[P]. 2008: US 7445712.
- [19] Li G, Li X M, He T, et al. Cellulose triacetate forward osmosis membranes: Preparation and characterization[J]. Desalination and Water Treatment, 2013, 51(13-15): 2656-2665.
- [20] Speight J G. Lange's Handbook of Chemistry[M]. New York: McGraw-Hill Professional Publishing, 2004.

(责任编辑 吴晓丽)

·学术动态·



## 中国水利学会第10次会员代表大会召开

2015年6月30日,中国水利学会第10次会员代表大会在北京召开。中国科协党组书记、常务副主席、书记处第一书记尚勇,水利部党组书记、部长陈雷出席会议并讲话。中国水利学会第9届理事会理事长敬正书作工作报告。学会各理事单位、各专业委员会及各省(自治区、直辖市)水利学会的代表200余人出席。

本次大会选举产生了172人组成中国水利学会第10届理事会,选举产生47人组成的第10届理事会常务理事会,选举第12届全国政协提案委员会副主任、水利部原副部长胡一四为第10届理事会理事长,顾浩为常务副理事长,匡尚富等9人当选为副理事长,于琪洋为秘书长。

详见中国科协网<http://www.cast.org.cn/n35081/n35096/n10225918/16491514.html>。