

# 构建高性能复合正渗透膜及其在果汁浓缩中的应用

安晓婵<sup>1,3</sup>, 张翔宇<sup>1</sup>, 周宗尧<sup>1,3</sup>, 胡云霞<sup>2\*</sup>

1. 中国科学院 烟台海岸带研究所 中国科学院海岸带环境过程与生态修复重点实验室, 烟台 264003;
2. 天津工业大学 分离膜与膜过程国家重点实验室, 天津 300387;
3. 中国科学院大学, 北京 100049)

**摘要:** 传统果汁浓缩技术存在营养损失大和口感差, 以及设备管理成本高等缺点. 近年来, 正渗透技术因其可以弥补传统浓缩技术的缺陷, 受到越来越多的关注. 但浓缩过程中由于缺乏高性能的正渗透膜, 大大限制了其应用推广. 通过在聚砜支撑层背面构建碳纳米管(CNT)抗污染层, 在支撑层表面界面聚合制备高性能聚酰胺复合正渗透膜, 并应用于果汁浓缩. 通过扫描电子显微镜的表征、支撑层盐扩散系数及 TFC 膜的水通量和反向盐通量的测定等方法, 考察了 CNT 层对 TFC 膜结构及性能的影响. 随后考察在实际果汁浓缩时 TFC 膜的通量衰减和恢复情况. 结果表明, 当抽滤 CNT 分散液的体积为 20 mL 时, TFC 膜性能最佳, 浓缩果汁时膜通量显著优于未含 CNT 的对照膜. 运行 4 200 min 进行果汁浓缩时, 膜通量衰减率和恢复率均明显优于对照膜.

**关键词:** 正渗透; 高性能; 碳纳米管; 薄层复合膜; 果汁浓缩

**中图分类号:** TQ028.8; TB43 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-8924(2018)04-0099-08

**doi:** 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2018.04.016

浓缩果汁可以增加果汁的保质期, 便于贮存和运输, 降低果汁生产成本<sup>[1-2]</sup>. 而果汁浓缩过程中如何保持稳定的果汁品质同时降低能耗成为生产关键. 目前常用果汁浓缩技术包括多级蒸发<sup>[3]</sup>、冷冻浓缩<sup>[4]</sup>等技术, 但其能耗大, 设备和操作成本较高, 制约了其工业化应用. 近年来, 膜分离技术, 如反渗透(RO)、纳滤等, 因其能耗低、运行过程简单和操作条件温和等优点被广泛应用于果汁浓缩领域<sup>[5-7]</sup>. 但是采用 RO 或纳滤技术浓缩果汁时, 由于受高渗透压的限制, 很难获得高浓缩倍数的产品<sup>[2]</sup>. 正渗透(Forward osmosis, FO), 是指以选择性分离膜两侧的渗透压差为驱动力, 使溶液中的水分子能自发地从原料液一侧通过选择性分离膜向浓度高的汲取液一侧传递的过程<sup>[8]</sup>. 与传统压力驱动膜过程相比, 只

要提供具备合适渗透压的汲取液就可以快速分离或浓缩相关产品<sup>[9]</sup>. 目前已有较多文献报道正渗透应用于浓缩橙汁、菠萝汁和葡萄汁等<sup>[10-11]</sup>. 然而这些正渗透浓缩果汁过程中膜污染现象十分严重, 这是由于目前 FO 中所使用的薄层复合(TFC)膜的不对称结构所导致<sup>[12]</sup>. 果汁富含果胶、明胶、蛋白、纤维素等大分子物质<sup>[13]</sup>, 在浓缩过程中极易进入到 TFC 膜的大孔支撑层, 并在内部累积, 最终导致严重的膜污染和内浓差极化(ICP), 造成浓缩效率降低. 因此如何制备抗污染高性能聚酰胺正渗透膜, 成为 FO 技术应用于果汁浓缩的关键.

近年来构建双层 TFC 膜成为提高正渗透膜抗污染的有效途径. Duong 等<sup>[14]</sup>通过在 TFC 膜背面组装 Nexar 共聚物层构建新型双层 TFC 膜, 能够有

收稿日期: 2018-02-28; 修改稿收到日期: 2018-03-20

基金项目: 国家自然科学基金委(21476249, 51708408); 烟台市重大研发计划(2015ZH063); 天津市重大平台项目(17PTSYJC00060); 山东省重点研发计划(2016ZDJS04B03)

第一作者简介: 安晓婵(1987-), 女, 河北省邢台市人, 博士生, 研究方向为新型正渗透膜. \*通讯作者, E-mail: yunxiahu@yic.ac.cn

效抵抗油水分离过程中的膜污染现象. Hu 等<sup>[15]</sup>在 TFC 膜背面构建致密石墨烯层,从而获得可以有效抵抗牛血清白蛋白、腐殖酸和海藻酸钠等有机物污染的双层 TFC 膜. 但是这些双层膜的纯水通量相较原始膜均呈现显著下降趋势. 因此如何在改善膜抗污染性能的同时保证膜的高通量,成为正渗透抗污染复合膜的研究热点. 本研究在传统 TFC 膜聚砜 (PSf) 支撑层的底部大孔一侧抽滤碳纳米管 (CNT) 抗污染层 (图 1),通过有效调控 CNT 层厚度,实现在不增加过多传质阻力的同时,显著降低支撑层底部的大孔孔径,进而有效阻止果汁中果胶、明胶等大分子进入正渗透膜内部,减缓膜污染,提高浓缩效率.

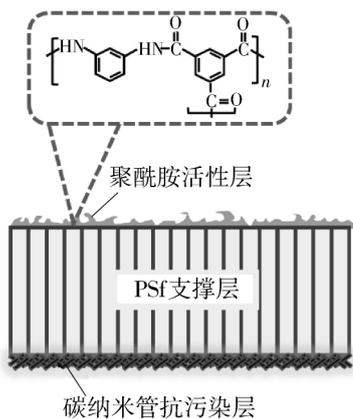


图 1 高性能聚酰胺复合正渗透膜结构示意图

Fig. 1 Schematic of high performance TFC polyamide FO membrane

## 1 实验部分

### 1.1 原料及仪器

聚砜 (PSf, Udel P-3500), 苏威集团有限公司; N-甲基-2-吡咯烷酮 (NMP)、间苯二胺 (MPD, 99%)、均苯三甲基酰氯 (TMC, 98%), 均为分析纯; ACROS ORGANICS, 多壁碳纳米管 (CNT, 质量分数 > 95%), 中国科学院成都有机化学有限公司;

无水乙醇、乙酸、正己烷、氯化钠, 均为分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; 山梨酸钾 (质量分数 98%), 宁波王龙科技股份有限公司; 苹果汁 (100%), 大湖 (天津) 新鲜食品果汁有限公司.

JY 92-II DN 超声波细胞粉碎机、DC0510 恒温水浴锅, 宁波新芝生物科技股份有限公司; S-4800 冷场发射扫描电镜 SEM, 日本日立公司; ADS300 接触角测量仪, 德国 Dataphysics 有限公司; CON2700 电导率仪, Eutech 优特 (美国); WT3000-1FA 齿轮泵, 保定兰格恒流泵有限公司; ME204 电子天平, 梅特勒-托利多 (上海) 有限公司.

### 1.2 高性能 TFC 聚酰胺 FO 膜的制备

**PSf 支撑层的制备.** 配制 12% (质量分数, 下同) PSf/NMP 铸膜液, 静置脱泡. 随后调节刮刀间隙为 150 μm, 将铸膜液倾倒在干净的玻璃板上, 刮膜, 并将膜片置于室温下的去离子水凝固浴中, 10 min 后取出, 保存在 4 °C 去离子水中待用.

**CNT 分散液的制备.** 将 5 mg CNT 粉末和 10 mL 无水乙酸混合后, 超声分散 0.5 h, (功率 350 W). 随后加入 10 mg 聚 4-乙炔基吡啶-β-二甲硅氧烷 (S4VP), 继续超声分散 2 h, (功率 100 W), 超声完毕后冷却至室温, 用乙醇稀释 50 倍后继续超声 1 h (功率 200 W) 得到均一的 CNT 分散液.

**CNT 抗污染层的制备.** 将 PSf 支撑层置于真空抽滤装置, 底部大孔层朝上, 抽滤不同体积的 CNT 分散液, 得到含有 CNT 抗污染层的基膜, 根据抽滤 CNT 分散液的体积对支撑层进行标记, 见表 1.

**界面聚合.** 将 PSf 支撑层的致密表面浸泡于 3.4% MPD 水溶液中 2 min, 随后用橡胶辊将表面多余的 MPD 液滴去除, 再将基膜浸泡于 0.15% TMC 的正己烷溶液中, 反应 1 min, 并将得到的膜片在 95 °C 的去离子水中进行热交联 2 min, 将制得的 TFC FO 膜放置于 4 °C 去离子水中保存, 并根据基膜类型的不同对 TFC 膜样品进行编号, 见表 1.

表 1 不同含量 CNT 的支撑层及对应 TFC 膜的样品编号

Table 1 The sample of support membranes and corresponding TFC membranes with different volumes carbon nanotubes suspension

抽滤 CNT 分散液体积/mL	0	10	20	30	40
支撑层	S-CNT0	S-CNT10	S-CNT20	S-CNT30	S-CNT40
TFC 膜	TFC-CNT0	TFC-CNT10	TFC-CNT20	TFC-CNT30	TFC-CNT40

### 1.3 膜性能表征及测试

采用 SEM 对膜的表面形貌进行表征. 采用接触角测量仪来测定膜表面的接触角. 采用实验室自制扩散池装置(图 2)表征基膜的盐扩散系数, 其中扩散池一侧为 1 mol/L 氯化钠溶液, 另一侧为纯水, 通过电导率仪检测纯水侧电导上升情况计算支撑层的盐扩散系数( $k$ ).

### 1.4 正渗透性能测试及果汁浓缩

水通量的测试、膜片 ABS 值的测试<sup>[16]</sup> 及果汁浓缩实验均采用实验室自制正渗透装置(图 3).

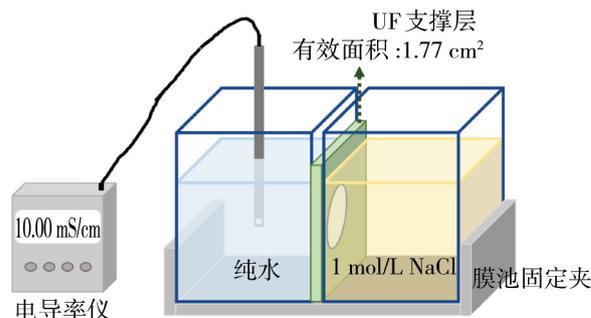


图 2 盐扩散池示意图

Fig. 2 Schematic lab-scale salt-diffusion cell for UF support membrane

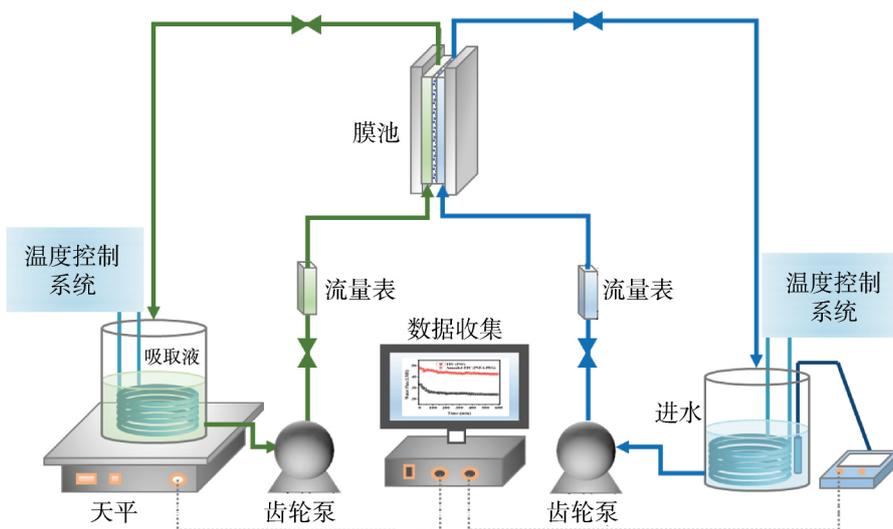


图 3 正渗透装置示意图

Fig. 3 Schematic cross-flow FO set-up

将 TFC FO 膜置于膜池中, 系统以 PRO 模式运行, 即正渗透膜的聚酰胺活性选择层面对汲取液, 多孔支撑层朝向进水料液. 实验中汲取液与原料液的温度均为  $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$ , 同时调节两侧齿轮泵, 使两侧水流速度均保持在  $0.5\text{ L/min}$ , 膜面流速  $10.42\text{ mm/s}$ . 避免对膜片产生水利剪切作用. 其中汲取液置于电子天平上, 通过电脑记录天平读数变化计算水通量. 实验所用的汲取液均为  $2\text{ mol/L}$  山梨酸钾溶液, 所以 TFC FO 膜盐反渗量  $J_s$  即为山梨酸钾的反渗量, 使用分光光度计在波长为  $255\text{ nm}$  下测试其吸光度值, 从而计算最终山梨酸钾的反渗量<sup>[17]</sup>.

TFC FO 膜水通量  $J_w$  用式(1)计算.

$$J_w = \frac{\Delta W}{\rho_w \cdot S \cdot \Delta T} \quad (1)$$

式中,  $J_w$  为 TFC FO 膜水通量,  $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ;  $\Delta W$  为汲取液一侧增加的质量,  $\text{g}$ ;  $\rho_w$  为测试条件下水的密

度, 一般取  $0.997\text{ kg/m}^3$  ( $25^\circ\text{C}$ );  $S$  为 FO 装置的有效膜面积,  $\text{cm}^2$ ;  $\Delta T$  为收集单位质量液体所需的时间,  $\text{h}$ .

ABS 测试<sup>[16]</sup> 过程中采用去离子水为进水料液, NaCl 的水溶液为汲取液, 并逐渐增加汲取液一侧浓度, 提升其渗透压. 收集 4 个阶段的水通量及盐通量数据, 根据式(2)和式(3)列出 4 个阶段的 8 个方程, 并对方程进行拟合计算, 求解 ABS 值.

$$J_w = A \left\{ \frac{\pi_D \exp\left(-\frac{J_w S}{D}\right) - \pi_F \exp\left(-\frac{J_w}{k}\right)}{1 + \frac{B}{J_w} \left[ \exp\left(\frac{J_w}{k}\right) - \exp\left(-\frac{J_w S}{D}\right) \right]} \right\} \quad (2)$$

$$J_s = B \left\{ \frac{C_D \exp\left(-\frac{J_w S}{D}\right) - C_F \exp\left(\frac{J_w}{k}\right)}{1 + \frac{B}{J_w} \left[ \exp\left(\frac{J_w}{k}\right) - \exp\left(-\frac{J_w S}{D}\right) \right]} \right\} \quad (3)$$

式中,  $A$  为纯水渗透系数,  $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{MPa})$ ;  $B$  为

盐渗透系数,  $L/(m^2 \cdot h)$ ;  $S$  为结构参数,  $\mu m$ ;  $J_w$  为 FO 膜的渗透通量,  $L/(m^2 \cdot h)$ ;  $J_s$  为 FO 膜的反向盐通量,  $g/(m^2 \cdot h)$ ;  $C_D$  为汲取液一侧浓度,  $mol/L$ ;  $C_F$  为进水一侧浓度,  $mol/L$ ;  $k$  为传质系数;  $D$  为汲取液的扩散系数;  $\pi_D$  为汲取液一侧渗透压,  $MPa$ ;  $\pi_F$  为进水液一侧渗透压,  $MPa$ .

## 2 结果与讨论

### 2.1 CNT 含量对支撑层底部表面形貌的影响

CNT 含量会影响 TFC 膜的底部 CNT 层的致密程度, 从而对膜表面的抗污染效果产生影响. 采用扫描电镜 (SEM) 对抽滤有不同体积的 CNT 分散液的 PSf 支撑层进行表面形貌观察, 结果如图 4 所示.

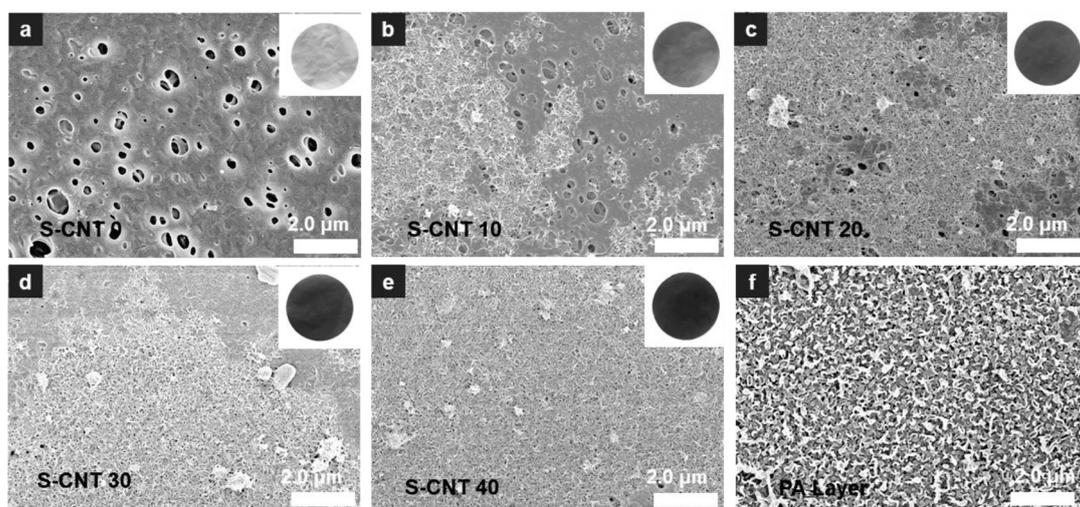


图 4 不同 CNT 含量的 PSf 支撑层表面形貌 (a)~(e) 和 TFC 膜聚酰胺活性层表面形貌 (f)

Fig. 4 SEM surface morphologies of the S-CNT membranes after the deposition of various amount carbon nanotubes onto the back surfaces of the PSf support (a)~(e) and polyamide layers of TFC membranes (f)

### 2.2 CNT 含量对支撑层性能的影响

CNT 相较 PSf 基膜更为疏水, 因此可以通过表征基膜的亲水性变化, 观察 CNT 层的覆盖程度. 如图 5(a) 所示, 随着抽滤 CNT 分散液体积从 0 mL 增加至 30 mL, 膜表面的接触角也从 S-CNT0 的  $93.5^\circ \pm 2.7^\circ$  逐渐增加到 S-CNT30 的  $126.1^\circ \pm 2.3^\circ$ , 随后趋于稳定, 这也说明 PSf 膜表面覆盖的 CNT 越来越多, 直至完全覆盖, 趋于饱和.

盐的扩散能力是衡量 TFC 支撑层性能的一个重要参数, 较大的盐扩散参数意味着盐离子可以从支撑层膜孔内快速传输, 有利于降低盐离子在膜孔内的累积, 从而更有利于减缓 TFC 膜的 ICP, 因此表征了不同支撑层的盐扩散系数, 如图 5(b). 随着抽滤 CNT 分散液体积从 0 mL 增加至 20 mL, 支撑

层未抽滤 CNT 分散液的支撑层 S-CNT0 呈现出微米级别大孔结构 [图 4(a)], 这些大孔使得进水中的大分子污染物极易进入到膜孔内部, 堵塞膜孔, 发生严重的膜污染, 造成生产效率降低. 随着抽滤 CNT 分散液体积的增加, 膜表面的颜色从浅灰逐渐加深至黑色, 同时 SEM 显示膜表面堆积的 CNT 逐渐覆盖住膜表面的大孔, 最终形成致密的 CNT 层. 其中 S-CNT10 中还有较多未被覆盖的大孔, 而在 S-CNT20 中膜表面大孔已极少出现, 在 S-CNT30 和 S-CNT40 中已观察不到 PSf 的大孔, 只能观察到致密的 CNT 层. 随后在 PSf 支撑层未抽滤 CNT 的一侧进行界面聚合, 生成的聚酰胺活性层均呈现典型的“峰谷”结构 [图 4(f)].

层的扩散系数  $k$  也逐渐增加, 从 S-CNT0 时的  $1.26 \text{ mmol}/(L \cdot \text{min})$  增加到 S-CNT20 时的  $1.86 \text{ mmol}/(L \cdot \text{min})$ . 随后增加抽滤 CNT 分散液体积,  $k$  值又逐渐降低, 在 S-CNT40 时仅为  $1.08 \text{ mmol}/(L \cdot \text{min})$ . 扩散系数  $k$  的增加, 说明适量的 CNT 层并未增加传质阻力, 反而促进了盐的扩散, 这可能是因为 CNT 层较为致密时, CNT 层两侧产生了渗透压差, 更有利于小分子的传输. 但随着抽滤 CNT 分散液体积继续增加, 扩散系数  $k$  呈降低趋势, 这是因为 CNT 层过于致密后, 大大增加了传质阻力, 从而降低了盐的扩散. 因此, 抽滤 CNT 分散液 20 mL 的 S-CNT20 基膜表现出更好的盐扩散能力, 应用于 TFC 膜中, 有望在提高抗污染的同时降低 TFC 膜的 ICP 效应.

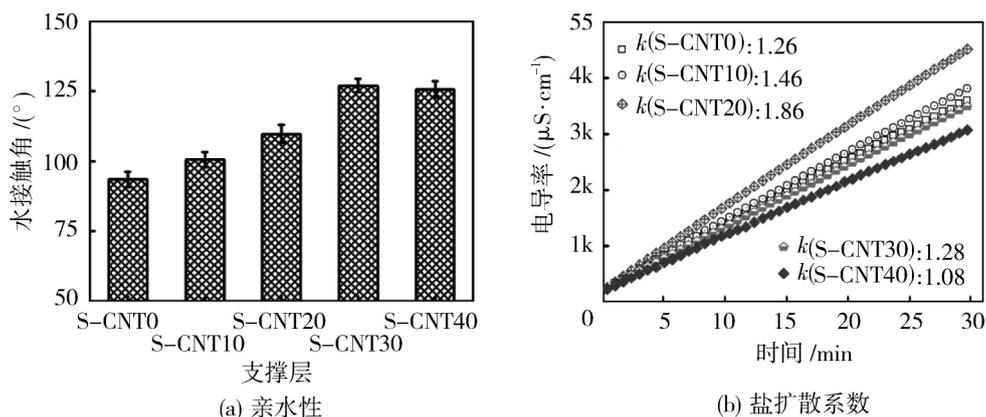


图 5 不同 CNT 含量的聚砜支撑层亲水性及盐扩散能力表征

Fig. 5 The water contact angles and salt diffusion coefficients of S-CNT supports with various amount CNTs

### 2.3 CNT 含量对 TFC 膜性能的影响

随后对不同基膜进行界面聚合制备 TFC 膜, 并对制备的不同 TFC 膜进行正渗透性能测试, 结果如图 6 所示. 以 2 mol/L 山梨酸钾溶液为汲取液, 首先采用纯水作为进水, 分别在 PRO 模式和 FO 模式 (聚酰胺活性层朝向进水一侧) 下进行水通量测试 [图 6(a)]. 其中 TFC-CNT0、TFC-CNT10、TFC-CNT20 和 TFC-CNT30 膜的水通量变化不大, 其 PRO 模式下水通量在 42.58~46.81 L/(m<sup>2</sup>·h), FO 模式下水通量在 19.75~23.84 L/(m<sup>2</sup>·h). 而 TFC-CNT40 膜的水通量在 PRO 和 FO 模式下分别为 38.50 L/(m<sup>2</sup>·h) 和 17.54 L/(m<sup>2</sup>·h), 相较其他膜有明显下降趋势. 这说明 TFC-CNT40 的 CNT 抗污染层过厚, 因此产生较大的传质阻力, 造成了 TFC 膜通量下降.

由于果汁富含各种矿物质、蛋白、纤维素等物质, 成分复杂, 会对正渗透过程的水通量产生较大影

响. 因此采用苹果汁作为进水, 测试不同 TFC 膜在实际果汁浓缩中的通量变化. 结果如图 6 所示, 果汁浓缩通量远远小于纯水通量. 这是因为果汁具有一定的渗透压, 进而使得 FO 的有效渗透压差驱动力降低. 随着 CNT 含量的增加, TFC 膜的通量先增加后降低, 与支撑层纯水通量的变化趋势结论相符, 在 TFC-CNT20 膜进行果汁浓缩时达到最大通量 (7.61±0.64) L/(m<sup>2</sup>·h), 远高于文献[18]中采用正渗透浓缩苹果汁的通量 [1.90 L/(m<sup>2</sup>·h)]. 综上, TFC-CNT20 具有较好的浓缩通量, 适合正渗透浓缩果汁过程.

因此, 对 TFC-CNT20 和原始 TFC-CNT0 膜进行正渗透膜性能参数 (水渗透系数  $A$ , 盐渗透系数  $B$ , 膜结构参数  $S$ ) 表征 [16], 结果如表 2 所示. 其中 TFC-CNT20 的膜结构参数相较原始 TFC-CNT0 只增加了 21 μm, 说明构建的 CNT 抗污染层并未对膜的结构参数产生较大的影响. 同时在增加 CNT

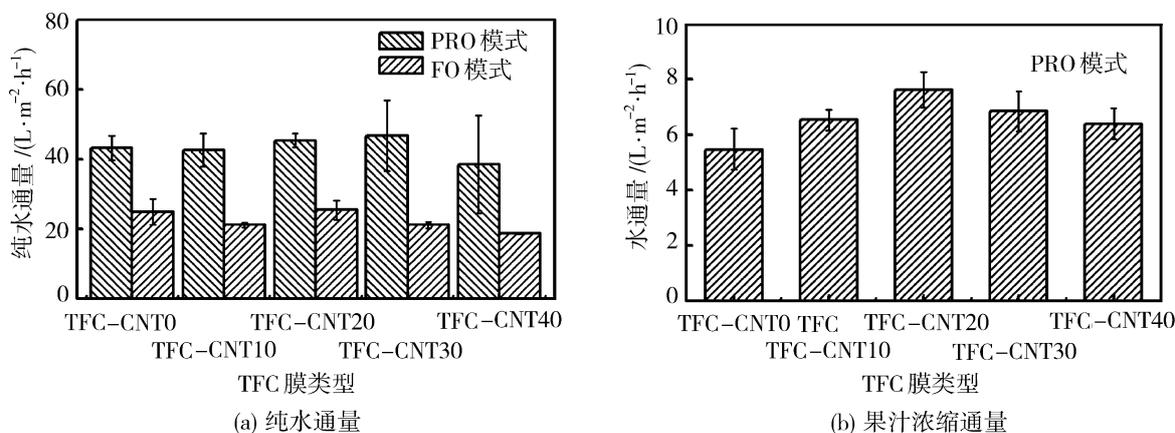


图 6 不同 CNT 含量的 TFC 膜纯水通量和果汁浓缩通量

Fig. 6 Fluxes of pure water and apple juice by TFC membranes with various amount CNTs

表2 TFC-CNT0和TFC-CNT20的正渗透膜性能参数

Table 2 FO parameters of TFC-CNT0 and TFC-CNT20

样品	$A/(L \cdot m^2 \cdot h^{-1} \cdot MPa^{-1})$	$B/(L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1})$	$S/\mu m$
TFC-CNT0	$14.0 \pm 2.6$	$0.09 \pm 0.06$	$267 \pm 49$
TFC-CNT20	$11.7 \pm 2.3$	$0.06 \pm 0.03$	$288 \pm 38$

抗污染层后, TFC-CNT20膜的水渗透系数A和盐渗透系数B均有所下降, 这说明CNT抗污染层会增加部分传质阻力, 造成水及盐的渗透系数有所下降. TFC-CNT20膜性能参数也基本与文献[19-20]持平.

2.4 高性能聚酰胺正渗透膜在果汁浓缩中的应用

将复合聚酰胺正渗透膜TFC-CNT20和TFC-CNT0应用于长期果汁浓缩过程(图7), 实验运行4200min, 将苹果汁从10°Brix浓缩至13°Brix. 由于正渗透过程中汲取液会不断稀释, 所以TFC-CNT20和TFC-CNT0膜的通量均呈现下降趋势. 其中TFC-CNT20膜的通量从7.38 L/(m<sup>2</sup>·h)衰减至2.25 L/(m<sup>2</sup>·h), TFC-CNT0膜的通量从7.13 L/(m<sup>2</sup>·h)衰减至2.08 L/(m<sup>2</sup>·h). TFC-CNT20膜的通量相对较高, 其单位时间汲取水量应该更高, 汲取液的稀释程度也更高, 其衰减幅度理论上应该更大<sup>[21]</sup>, 但结果显示CNT20膜的衰减幅度为64.1%, 相较TFC-CNT0膜的70.9%反而更小(图8). 这是因为果汁浓缩过程中TFC-CNT0的膜污染更为严重, 造成了通量大幅衰减, 难以维持较高的通量, 而TFC-CNT20膜由于CNT抗污染层的存在, 可以减缓膜污染, 最终通量降幅相对较小<sup>[12]</sup>.

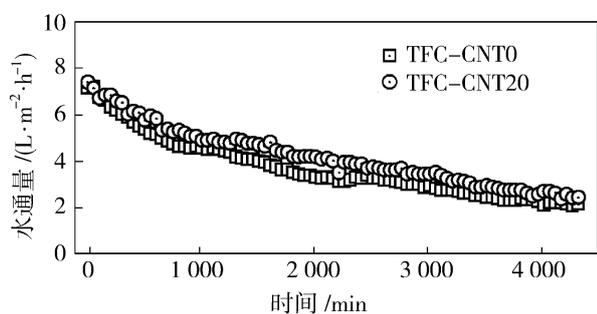


图7 TFC-CNT0和TFC-CNT20

在长期果汁浓缩过程中的水通量变化趋势

Fig. 7 Long-term water fluxes of TFC-CNT0 and TFC-CNT20 membranes during juice concentration

为保证山梨酸钾汲取液的安全性, 测试了山梨酸钾盐通量, TFC-CNT0和TFC-CNT20膜的山梨酸钾反向盐通量分别为0.77 g/(m<sup>2</sup>·h)和0.80 g/(m<sup>2</sup>·h). 同时在4200min果汁浓缩完成后山梨酸

钾最终反向累积量均在0.1 g/L以下, 远低于国标中山梨酸钾含量限值(2.0 g/L, GB 2760—2011), 说明山梨酸钾溶液作为汲取液符合国家食品安全标准.

为了验证构建的CNT双层正渗透膜的抗污染性能, 在4200min果汁浓缩过程结束后, 将已经稀释的汲取液重新更换为2 mol/L山梨酸钾溶液, 继续进行果汁浓缩. 结果显示在未进行任何水力清洗的情况下, TFC-CNT20膜具有更高的恢复比率(图8), 可恢复至原通量的53.4%, 而TFC-CNT0膜的通量恢复率仅为原始通量的38.6%. 此结果表明, TFC-CNT20可以有效阻隔大分子污染物进入到膜内部, 减缓膜污染现象的发生, 具有更好的抗污染性能, 相较原始膜(TFC-CNT0)具有更大的应用潜力.

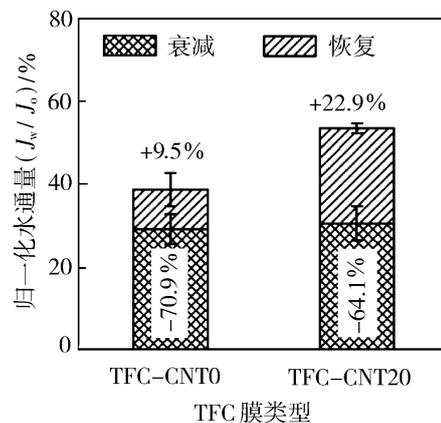


图8 TFC-CNT0和TFC-CNT20的  
通量衰减比率和通量恢复比率

Fig. 8 The water flux decline percentage and recovery percentage of TFC-CNT0 and TFC-CNT20 membranes

3 结论

通过在支撑层背面抽滤CNT抗污染层构建高性能聚酰胺TFC FO膜(TFC-CNT20)可以有效提高TFC膜的抗污染性能. CNT层对膜性能的影响主要取决于其含量, 实验证明, 抽滤20 mL CNT分散液的S-CNT20支撑层能有效增加支撑层的传质性能, 其传质系数k为1.86 mmol/(L·min), 远高

于原始 S-CNT0 支撑层的 1.26 mmol/(L·min)。同时,其对应的 TFC 膜(TFC-CNT20)以 2 mol/L 山梨酸钾为汲取液时,水通量无明显降低,维持在  $(45.39 \pm 1.90)$  L/(m<sup>2</sup>·h),并且 TFC-CNT20 在以实际果汁为进料液时,浓缩通量最高,达到  $(7.61 \pm 0.64)$  L/(m<sup>2</sup>·h)。在 4 200 min 的长期果汁浓缩过程,高性能聚酰胺复合正渗透膜 TFC-CNT20 的通量和稳定性能明显提升。其衰减幅度和恢复比率分别为 64.1% 和 53.4%,明显优于原始 TFC-CNT0 膜(衰减幅度和恢复比率分别为 70.9% 和 38.6%)。因此,具有 CNT 抗污染层的新型正渗透膜既能保持高通量,又能明显提高 TFC 膜的抗污染效果,增加膜的使用寿命,降低成本,可以极大拓展 FO 在食品浓缩行业的应用。

#### 参考文献:

- [1] Girard B, Fukumoto L R. Membrane processing of fruit juices and beverages: A review [J]. Crit Rev Biotechnol, 2000, 20(2): 109-175.
- [2] Jiao B, Cassano A, Drioli E. Recent advances on membrane processes for the concentration of fruit juices: A review[J]. J Food Eng, 2004, 63(3): 303-324.
- [3] Nindo C I, Powers J R, Tang J. Influence of refractance window evaporation on quality of juices from small fruits [J]. LWT-Food Sci Technol, 2007, 40(6): 1000-1007.
- [4] Sánchez J, Ruiz Y, Ravent S M, et al. Progressive freeze concentration of orange juice in a pilot plant falling film [J]. Innovative Food Sci Emerging Technol, 2010, 11(4): 644-651.
- [5] Rodrigues R B, Menezes H C, Cabral L M C, et al. Evaluation of reverse osmosis and osmotic evaporation to concentrate camu-camu juice (*Myrciaria dubia*) [J]. J Food Eng, 2004, 63(1): 97-102.
- [6] Sheu M J, Wiley R C. Preconcentration of apple juice by reverse osmosis[J]. J Food Sci, 1983, 48(2): 422-429.
- [7] Zhu Z, Guan Q, Koubaa M, et al. Preparation of highly clarified anthocyanin-enriched purple sweet potato juices by membrane filtration and optimization of their sensorial properties[J]. J Food Proc Preservat, 2017, 41(3): e12929.
- [8] 李丽丽, 王 铎. 醋酸纤维素正渗透膜的制备及其性能研究[D]. 青岛:中国海洋大学, 2012.
- [9] 高从塔, 郑根江, 汪 锰, 等. 正渗透-水纯化和脱盐的新途径[J]. 水处理技术, 2008, 34(2): 1-4.
- [10] Herron J R, Beaudry E G, Jochums C E, et al. Osmotic concentration apparatus and method for direct osmosis concentration of fruit juices; US, 5281430[P]. 1994.
- [11] Nayak C A, Valluri S S, Rastogi N K. Effect of high or low molecular weight of components of feed on transmembrane flux during forward osmosis [J]. J Food Eng, 2011, 106(1): 48-52.
- [12] Chung T S, Zhang S, Wang K Y, et al. Forward osmosis processes—Yesterday, today and tomorrow [J]. Desalination 2012, 287:78-81.
- [13] Ilame S A, Singh V S. Application of membrane separation in fruit and vegetable juice processing: A review [J]. Crit Rev Food Sci Nutrition, 2015, 55(7): 964-987.
- [14] Duong P H, Chung T S, Wei S, et al. Highly permeable double-skinned forward osmosis membranes for anti-fouling in the emulsified oil-water separation process [J]. Environ Sci Technol, 2014, 48(8): 4537-4545.
- [15] Hu M, Zheng S, Mi B. Organic fouling of graphene oxide membranes and its implications for membrane fouling control in engineered osmosis[J]. Environ Sci Technol, 2016, 50(2): 685-693.
- [16] Tiraferri A, Yip N Y, Straub A P, et al. A method for the simultaneous determination of transport and structural parameters of forward osmosis membranes [J]. J Membr Sci, 2013, 444:523-538.
- [17] Pylypiw H M, Grether M T. Rapid high-performance liquid chromatography method for the analysis of sodium benzoate and potassium sorbate in foods [J]. J Chromatogr A, 2000, 883(1/2): 299-304.
- [18] Long Q, Qi G, Wang Y. Evaluation of renewable gluconate salts as draw solutes in forward osmosis process [J]. ACS Sustain Chem Eng, 2016, 4(1): 85-93.
- [19] Duong P H, Chisca S, Hong P Y, et al. Hydroxyl functionalized polytriazole-co-polyoxadiazole as substrates for forward osmosis membranes [J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2015, 7(7): 3960-3973.
- [20] Yip N Y, Tiraferri, Phillip W A, et al. High performance thin-film composite forward osmosis membrane [J]. Environ Sci Technol, 2010, 44(10): 3812-3818.
- [21] Cath T, Childress A, Elimelech M. Forward osmosis: Principles, applications, and recent developments[J]. J Membr Sci, 2006, 281(1/2): 70-87.

## Fabrication of high performance thin film composite forward osmosis membranes and its application for juice concentration

AN Xiaochan<sup>1,3</sup>, ZHANG Xiangyu<sup>1</sup>, ZHOU Zongyao<sup>1,3</sup>, HU Yunxia<sup>2</sup>

- (1. CAS Key Laboratory of Coastal Environmental Processes and Ecological Remediation, Yantai Institute of Coastal Zone Research, Chinese Academy of Sciences, Yantai 264003, China;
2. State Key Laboratory of Separation Membranes and Membrane Processes, National Center for International Research on Membrane Science and Technology, School of Materials Science and Engineering, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300387, China;
3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

**Abstract:** The conventional technology for juice concentration often leads to severe nutrition loss and high costs. Recently, forward osmosis (FO) shows great potential for juice concentration. However, the lack of efficient FO membranes is one of the critical challenges for the development of FO technology. Thus, high performance thin film composite (TFC) forward osmosis membrane was fabricated by depositing carbon nanotubes on the back surface of PSf support to shrink the surface pores and synthesizing the polyamide on top surface of the PSf support. The impacts of CNT deposition on the performance of TFC polyamide membranes were investigated, and the results showed that the TFC membrane with CNT (TFC-CNT20) achieved the best performance. After 4 200 min FO operation for juice concentration, the TFC membrane with CNT exhibited a lower flux decline percentage and a higher recovery percentage, compare with control membranes without the CNT.

**Key words:** forward osmosis; high performance; carbon nanotubes; TFC membranes; juice concentration

(上接第 98 页)

**Abstract:** Using the self-made polyimide hollow fiber membranes, influences of released gas flowrate on feed side, feed gas pressure, temperature, composition and fiber packing density on CO<sub>2</sub> removal performance from oil field associated gas were systematically investigated. The experimental results showed that released gas flowrate on feed side has the most significant influence on overall separation performance; feed gas pressure directly determines the treatment capacity but has no obvious effect on the separation performance; increased feed gas temperature leads to better permeation but declined separation performance; increase of CO<sub>2</sub> concentration in feed gas leads to increased permeation flux; 50% fiber packing density has been proven to be the best choice. The permeation and separation performance of polyimide membrane was quite stable during the long duration test of 580 hours. These results have revealed the influence rules of related parameters on this separation process and verified the reliability of polyimide hollow fiber membrane for the separation and recovery of CO<sub>2</sub> from oil field associated gas.

**Key words:** polyimide; carbon dioxide; oil field associated gas; membrane separation