

聚砜超滤膜的制备及其去除腐植酸的实验研究

文欢欢¹, 任防振¹, 施文健², 王精志¹, 刘剑青¹

(上海理工大学 环境与建筑学院, 上海 200093)

摘要: 采用相转化法, 分别用氯化锂(LiCl), 纳米二氧化硅, 甲基丙烯酸甲酯, 甘油, 聚乙烯吡咯烷酮(PVP)为添加剂, 以N,N-二甲基乙酰胺为溶剂制备了聚砜超滤膜。通过水通量, 膜接触角, 扫描电镜图来评价添加剂对膜结构性能的影响。结果表明: 加入纳米二氧化硅和氯化锂添加剂, 改善了膜的结构形态, 提高了膜的性能, 孔径和孔隙率都有所增大, 纳米二氧化硅很大程度地提高了膜的水通量和亲水性, 氯化锂提高了膜对腐植酸的截留率。

关键词: 相转化; 聚砜; 超滤膜; 添加剂; 腐植酸; 水处理

中图分类号: X824 文献标识码: A 文章编号: 1672-643X(2013)05-0181-04

Preparation of polysulfone ultrafiltration membrane and its experiment on humic acid removing

WEN Huanhuan¹, REN Fangzhen¹, SHI Wenjian², WANG Jingzhi¹, LIU Jianqing¹

(School of Environment & Architecture, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

Abstract: The paper prepared polysulfone ultrafiltration membranes via phase-inversion method by using LiCl, nano-silica, methyl methacrylate, glycerol, polyvinylpyrrolidone as additive reagent and N,N-dimethyl acetamide as solvent. The effects of the additive reagent on the membrane performance were evaluated by water flux, contact angle, scanning electron microscopy (SEM). The results indicated that the addition of nano-silica and LiCl improves the structure and morphology of membrane, and also improves the performance of membrane. At the same time the pore size and porosity are increased. Nano-silica greatly increases the water flux and hydrophilicity of membrane, LiCl improves the rejection coefficient of membrane to humic acid.

Key words: phase-inversion; polysulfone; ultrafiltration membrane; additive reagent; humic acid; water treatment

自1974年Rook^[1]和Bellar^[2]分别从自来水中检测出三氯甲烷以来, 人们对消毒副产物(DBPs)主要是氯化消毒副产物的研究也越来越多。氯化消毒副产物是氯消毒剂与水中天然有机物反应生成的化合物。水中天然有机物包括腐植酸、富里酸、藻类及其代谢产物、蛋白质、氨基酸、碱基等, 其中腐植酸和富里酸是最主要的有机物, 约占水中可溶性有机物的50%以上, 它们大多含有芳香类或酚类结构单元, 国内外研究认为腐植酸是饮用水消毒副产物的主要前驱物^[3-5]。因此, 去除腐植酸是有效的控制水中氯代消毒副产物的方法。

膜分离技术^[6]是近年发展迅速、应用广泛的高新技术。该技术具有分离效率高、无相变、高效节能、工艺过程简单、污染小等优点, 因而在化工、电子、医药、纺织、生物工程、环境治理、冶金等方面得

到了广泛的应用^[7-9]。超滤膜需要较低的操作压力和良好的去除浊度、颗粒和微生物的效果, 是替代饮用水常规处理的最佳选择之一。用超滤膜技术去除腐植酸也成了近年来研究热点^[10-12]。

本实验以5种添加剂采用相转化法制备了聚砜超滤膜。溶剂采用N,N-二甲基乙酰胺, 非溶剂采用水, 根据相转化成膜机理, 当铸膜液浸入水(非溶剂)中, 溶剂和非溶剂的交换速度快, 能够是聚合物在非溶剂中瞬间分层, 通过相转化形成多孔膜, 并且有较大的通量^[13]。

1 膜制备及表征方法

1.1 超滤膜的制备

分别称取一定量的聚砜(在真空干燥箱70℃条件下干燥24h)加入到溶剂N,N-二甲基乙酰胺中

收稿日期: 2013-05-08; 修回日期: 2013-05-28

作者简介: 文欢欢(1989-), 男, 河南开封人, 硕士研究生, 从事环境功能材料的研制及应用研究。

通讯作者: 施文健(1957-), 男, 上海人, 教授, 从事环境功能材料的研制及其在水处理中的应用研究。

去,然后再分别加入5种不同的添加剂,在40℃条件下加热溶解,直至铸膜液均匀透明,然后在30℃恒温条件下静置24 h以上,用刮刀将铸膜液匀速刮在洁净干燥的钢板上,静置大约20 s后平稳放入水中,超滤膜就制好了,在取用样品之前一直放在水中保存。

1.2 表征方法

1.2.1 膜通量 膜通量表示一定压力下单位时间内通过单位膜面积的溶液体积流量。将制备的膜置于自制的杯式超滤装置中,在室温下用去离子水(或溶液)在一定的压力下预压30 min,然后再测定一定时间内通过膜的水(或溶液)的体积,按下式计算膜的水通量:

$$J = V/(At) \quad (1)$$

式中: J 为膜的水通量, $L/(m^2 \cdot h)$; V 为透过液体的体积, m^3 ; A 为膜的有效面积, m^2 ; t 为透过时间, h 。

1.2.2 截留率 R 膜的截留率是膜性能表征的另一个重要指标,它表示膜对某种溶质的截留能力。其定义为:

$$R = (1 - c_p/c_f) \times 100\% \quad (2)$$

式中: R 为膜的截留率,%; c_f 为溶液的质量分数,%; c_p 为渗透液的质量分数,%。

1.2.3 膜接触角 接触角是指在气、液、固三相交点处所作的气-液界面的切线穿过液体与固-液交界线之间的夹角 θ ,是润湿程度的量度,膜的水接触角是衡量膜亲水性的重要标志。

1.2.4 SEM 扫描电子显微镜是用于形象表征膜的简单而有效的仪器。它能够针对表层、横断面得到清晰简洁的图像。可根据照片大致的确定孔隙率和孔径分布。

2 实验设备、材料及装置流程

2.1 实验设备及材料

表1 主要设备一览表

设备名称	型号	生产厂家
真空干燥箱	DZF-6020	巩义市予化仪器有限责任公司
恒温加热磁力搅拌器	DF-101S	上海羌强仪器设备公司
紫外可见分光光度计	T6 新世纪	北京普析通用有限责任公司
杯式超滤器		上海膜兴科技有限公司
接触角测定仪	HARKE-SPCA	北京哈科试验仪器厂
扫描电镜	S4800	日本电气株式会社

表2 实验材料一览表

名称	纯度	生产厂家
聚乙烯吡咯烷酮	分析纯	上海国药化学试剂有限公司
氯化锂(一水)	分析纯	上海国药化学试剂有限公司
丙三醇(甘油)	分析纯	上海国药化学试剂有限公司
甲基丙烯酸甲酯	分析纯	上海国药化学试剂有限公司
N,N-二甲基乙酰胺	分析纯	上海国药化学试剂有限公司
纳米二氧化硅	30 nm	北京德科岛金科技有限公司
聚矾	工业级	巴斯夫公司
腐植酸		上海巨枫化学科技有限公司

2.2 实验装置流程

实验装置流程详见图1。

3 结果与讨论

3.1 不同添加剂对膜的纯水通量的影响

在0.1 MPa压力下,聚矾含量(质量)为18%,5种不同添加剂的超滤膜的水通量见图2。

从图2可以看出,不同添加剂的膜的水通量有所不同。以纳米SiO₂为添加剂的超滤膜的水通量明显要比其他的几个超滤膜要高。邹高辉^[14]等用聚乙二醇作为添加剂制备了聚矾超滤膜,并考查了不同质量浓度的聚乙二醇对膜的水通量的影响。结果显示,膜在0.05 MPa压力下的水通量随着聚乙二醇含量的增加而增大。无添加剂时,膜的水通量为11 L/(m²·h),当添加剂聚乙二醇的浓度为15%时,膜的水通量为38 L/(m²·h)。这说明不同的添加剂对膜的结构和性能都有所影响,纳米SiO₂的加入改变了超滤膜的水通量,使超滤膜的水通量有增加的趋势,直接影响了膜的孔径和孔隙率,从而影响膜的性能。

3.2 不同添加剂对膜接触角的影响

水接触角是衡量膜材料亲水性的重要指标,接触角越小,膜的亲水性越好。实验采用HARKE-SPCA接触角测定仪测量接触角,在室温下用微量注射器将去离子水滴于材料表面,静止2 min,快速测量并且记录,重复测量3次,取平均值。测得的结果见图3。从图3可以看出,不同的添加剂的膜的接触角也有所不同,与其他几种膜相比较,以纳米二氧化硅为添加剂的超滤膜的接触角最小,这说明添加剂对膜的亲水性也有一定的影响,其中纳米二氧化硅对膜的亲水性有较大的改善。

3.3 不同添加剂对膜截留腐植酸的影响

实验分别用制得的五种超滤膜对三种不同质量浓度的腐植酸在0.2 MPa压力下过滤,膜过滤前后溶液的UV₂₅₄变化见图4。

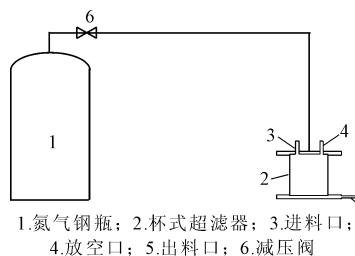


图1 实验装置流程图

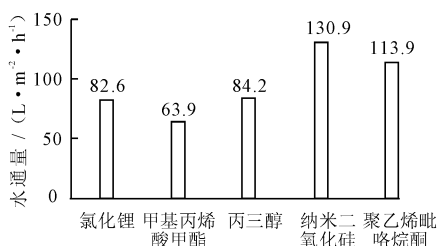


图2 不同添加剂的膜的水通量

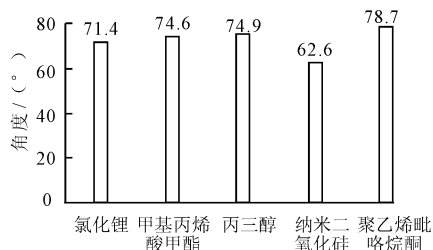


图3 不同添加剂的膜的接触角

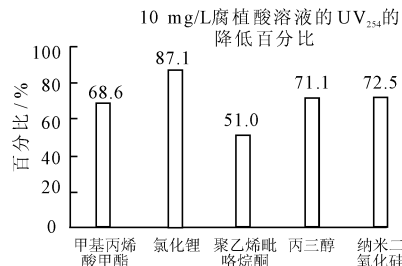
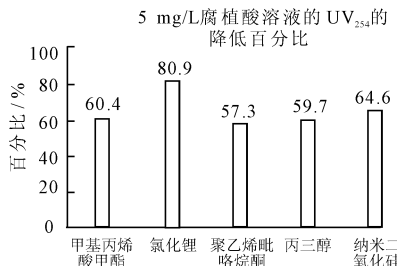
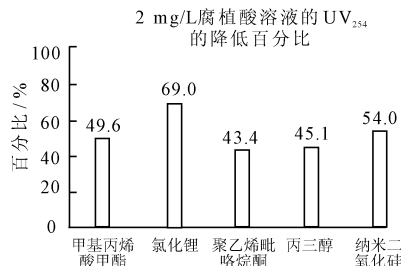


图4 不同质量浓度腐植酸溶液对膜滤出水 UV₂₅₄ 的影响

从图4中可以看出,添加剂不同,膜滤出水的UV₂₅₄降低百分比就不同,对比可以发现以氯化锂为添加剂的膜滤出水的UV₂₅₄降低的最为明显,质量浓度为2、5、10 mg/L的腐植酸溶液的UV₂₅₄分别降低了69.0%、80.9%、87.1%。史慧婷^[15]等考查了质量浓度为1、2、5、10 mg/L的腐植酸对截留相对分子质量50ku的膜通量的影响,并考查了膜滤出水的UV₂₅₄的变换规律。结果显示,质量浓度为2、5、10 mg/L的腐植酸溶液超滤出水的UV₂₅₄分别降低了15%、50%、80%左右。这说明氯化锂的加入改善了超滤膜的性能,提高了膜对腐植酸的截留率。这可能是由于Li⁺对腐植酸分子在水中的形态产生了一定的影响,并且会造成屏蔽作用和静电斥力作用,使得膜截留腐植酸的能力得到了提高。

另外,通过对比可以发现质量浓度相对较高的腐植酸溶液的滤出水的UV₂₅₄降低的幅度较大,这说明质量浓度较高的腐植酸溶液对膜的污染比较严重。在过滤过程中由于腐植酸具有两性特征-COOH和-OH功能团的亲水性和分子中心部分

芳香和脂肪基团的疏水性^[15],在溶液中,腐植酸以胶束结构的疏松聚集体存在,形成胶团或聚合物,表现出胶体粒子的特性,使得膜和腐植酸的相互作用趋势增大,因而导致吸附污染比较严重,膜滤出水的UV₂₅₄也明显降低了,这在一定程度上提高了腐植酸的截留率。

3.4 基膜的形态表征

通过电子扫描显微镜可以观察基膜的形态,如图5、图6所示,所制备的基膜具有不对称机构膜体充满大大小小的孔隙。铸膜液面向空气一边所形成的孔径相对较小;而靠近制模板一边的孔径相对较大。这是由于在刮膜时,靠近空气的一边溶剂蒸发,当铸膜液置入水凝结浴中溶剂与非溶剂很快发生交换,聚砜瞬间分相形成了较大的孔隙^[13]。对比图5和图6发现添加剂为氯化锂的膜的断面为海绵状,孔径较小,而以纳米二氧化硅为添加剂的膜的断面为指状孔,孔径和孔隙率都有所增加。这也和水通量还有腐植酸截留率的实验结果相吻合。

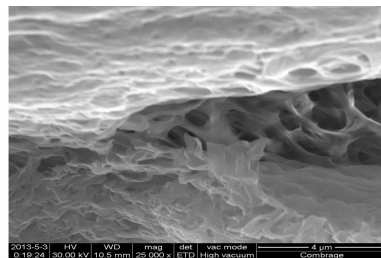
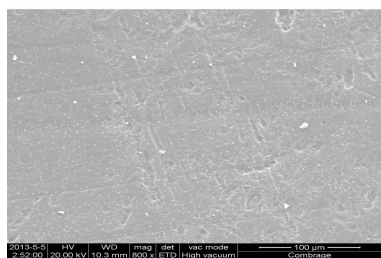


图5 添加剂为氯化锂的膜表面和断面

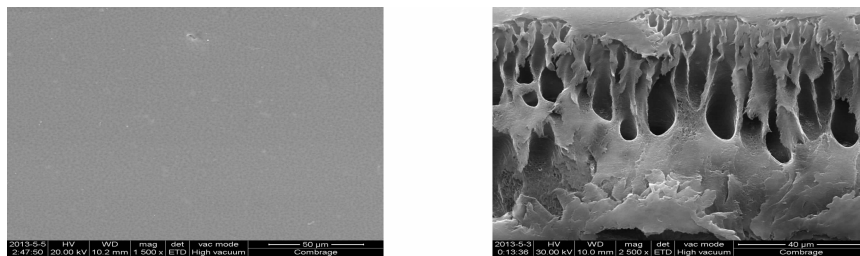


图6 添加剂为纳米二氧化硅的膜的表面和断面

4 结 语

采用相转化法以N,N-二甲基乙酰胺为溶剂制备的聚砜超滤膜,加入纳米二氧化硅和氯化锂添加剂,改善了膜的结构形态,提高了膜的性能,纳米二氧化硅很大程度地提高了膜的水通量和膜的亲水性,氯化锂的加入提高了膜对腐植酸的截留率。进一步的研究主要集中在聚砜浓度、氯化锂的浓度、溶剂蒸发时间等因素对超滤膜去除腐植酸的影响,确定最佳的聚合物以及添加剂的浓度和最合适的溶剂蒸发时间,找出最佳的制膜工艺,为超滤膜去除腐植酸提供了可靠的依据。

参考文献:

[1] Rook J J. Formation of haloforms during chlorination of natural waters[J]. *Water Treat. Exam*, 1974, 23(2): 234 - 246.

[2] Bellar T A. The occurrence of organohalides in chlorinated drinking water[J]. *Journal. AVMWA*, 1974, 66(12): 703 - 708.

[3] White D M, Garland D S, Narr J, et al. Natural organic matter and DBPs formation potential in Alaskan water supplies[J]. *Water Research*, 2003, 37(4): 939 - 947.

[4] 张永吉, 武道吉, 周玲玲, 等. 腐殖酸特性及其对三卤甲烷形成的影响[J]. *中国给水排水*, 2005, 21(1): 14 - 17.

[5] Abdul Ghani I D, Radwan AI - Rasheed, MA Javeed, Haloacetic acids(HAAS) formation in desalination processes from disinfectants[J]. *Desalination*, 2000, 129(3): 261 - 271.

[6] 张杰, 褚良银, 陈文梅. 膜分离技术在废水处理中的应用[J]. *过滤与分离*, 2004, 14(3): 8 - 11.

[7] Karasu K, Yoshikawa S, Kentish S E. A model for cross - flow ultrafiltration of dairy when based on the rheology of compressible cake [J]. *Journal of Membrane Science*, 2009, 341(1/2): 252 - 260.

[8] Zeng Jianxian, Ye Hongqi, Hu Zhouyu. Application of the hybrid complexation - ultrafiltration process for ion removal from aqueous solutions[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 161(2/3): 1491 - 1498.

[9] Charcosset C. Membrane processes in biotechnology: an overview[J]. *Biotechnology Advances*, 2006, 24(5): 482 - 492.

[10] Domany Z, Galambos I, Vatai G, et al. Humic substances removal from drinking water by membrane filtration[J]. *Desalination*, 2002, 145(1 - 3): 333 - 337.

[11] Lowe J, Hossain M M. Application of ultrafiltration membranes for removal of humic acid from drinking water[J]. *Desalination*, 2008, 218(1 - 3): 343 - 354.

[12] Tomaszewska M, Mozia S. Removal of organic matter from water by PAC/UF system[J]. *Water Research*, 2002, 36(16): 4137 - 4143.

[13] 刘金盾, 高爱环, 万亚珍, 等. 聚砜超滤膜的制备及其表征[J]. *郑州大学学报*, 2002, 23(3): 1 - 5.

[14] 邹高辉, 陈寅生. 聚砜超滤膜的制备及结构性能研究[J]. *过滤与分离*, 2007, 17(4): 11 - 14.

[15] 史慧婷, 杨艳玲, 李星, 等. 腐殖酸对超滤膜污染特性的研究[J]. *哈尔滨商业大学学报*, 2010, 26(5): 536 - 540.