

SPSF 共混 Tröger's base 超滤膜制备及抗污染性能

张晨¹, 殷久龙¹, 唐海^{1*}, 黄荣璐¹, 张泽¹, 李南文² (1.安徽工程大学生物与化学工程学院, 安徽 芜湖 241000; 2.中国科学院山西煤化所, 山西 太原 030001)

摘要: 以 Tröger base(TB)和磺化度为 20 %的磺化聚砜(PSF)为共混材料,N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)为溶剂,乙二醇单甲醚(EGM)为致孔剂,去离子水为凝固浴,采用非溶剂致相分离法(NIPS)制备了一种新型的 SPSF/TB 共混超滤膜,考察了共混比对膜结构、水接触角、孔隙率、水通量、BSA 截留率和抗污染性能的影响.结果表明,共混之后原有的中性胺及磺酸反应生成了相应的铵盐及磺酸根,表面接触角得以降低,亲水性增强,水通量增加,显著改善了膜的抗污染能力;此外,SPSF/TB 膜结构上变成了梯度海绵孔结构,特别是较大共混比时因有机高分子盐的形成,聚合物交联呈现了独特的网状结构.与纯 TB 膜相比,SPSF/TB³⁻¹⁵膜水通量 J_{wc} 达到 274.92~343.21L/(m²·h)(操作压力为 0.1MPa),通量恢复率值(FRR)达到 61.11%~67.45%,分别提升了 42.88%~78.37%和 67.4%~84.8%.在最优条件下,SPSF/TB⁵对废水中的乳化油截留率可达到 98.52%以上,循环 3 次后水通量和 FRR 分别趋于 199.1L/(m²·h)和 61.6%.

关键词: Tröger 碱; 磺化聚砜; 超滤膜; 共混膜; 含油废水

中图分类号: X703 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2020)03-1097-09

Investigation of preparation and antifouling property of SPSF and Tröger's base blending ultrafiltration membrane. ZHANG Chen¹, YIN Jiu-long¹, TANG Hai^{1*}, HUANG Rong-lu¹, ZHANG Ze¹, LI Nan-wen² (1.School of Biochemical Engineering, Anhui Polytechnic University, Wuhu 241000, China; 2.Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Science, Taiyuan 030001, China). *China Environmental Science*, 2020,40(3): 1097~1105

Abstract: Tröger's base (TB) and sulfonated polysulfone (SPSF) with sulfonation degree of 20% as blending materials were used to prepare a novel SPSF/TB blending ultrafiltration membranes by non-solvent induced phase separation process (NIPS), N-methyl-2-pyrrolidone (NMP), ethylene glycol monomethyl ether (EGM) and deionized water were worked as solvent, pore-forming agent and coagulation bath, respectively. The effects of blending ratio on membrane structure, water contact angle, porosity, pure water flux, BSA rejection rate and antifouling property were investigated. The results showed that the surface contact angle of blending membrane was reduced, the hydrophilicity was enhanced, the pure water flux was increased, and the hydrophilicity and the antifouling ability of the blending membranes were significantly improved with the increase of SPSF mass ratio since the original neutral amines and sulphonic acid has been changed into corresponding ammonium salts and sulphonates after blending. It was further revealed that the morphology and structure of SPSF/TB blending membrane were completely changed into a gradient sponge pore structure with the increase of SPSF mass ratio. Especially, the polymer crosslinked showed a unique network structure due to the formation of organic polymer salts at a larger blending ratio. The pure water flux (J_{wc}) and the pure flux recovery rate (FRR) of SPSF/TB³⁻¹⁵ reached 274.92~343.21L/(m²·h) (operating pressure of 0.1MPa) and 61.11%~67.45%, respectively, increased by 42.88%~78.37% and 67.4%~84.8% compared with pure TB membrane. The oil-bearing wastewater rejection of SPSF/TB⁵ reached more than 98.52%, the water flux and the FRR reached 199.1L/(m²·h), and 61.6% after 3 cycles, respectively under the optimum conditions.

Key words: Tröger's Base; sulfonated polysulphone; ultrafiltration membrane; blending membrane; oil-bearing wastewater

有机膜自身表面能低和疏水性强,直接用于含油废水处理时存在膜易被污染、膜通量衰减、截留率下降,存在膜使用寿命降低和运行成本高等问题^[1-3],因此膜材料改性已经成为目前的研究热点,其中将不同聚合材料采用机械物理方法共混,以改进原聚合物的性能,形成具有特殊性能的共混体系是其中的一个重要方向.在商品膜聚偏氟乙烯(PVDF)和聚醚砜(PES)方面,采用共混改善膜材料的性能展

开了大量的研究(PFSA/PVDF^[4-5]、PAN/PVDF^[6]、PVDF/CA^[7]、PVDF-HFP/PTFE^[8]和氧化石墨烯/PVDF^[9]、SPSF/PES^[10-12]、PES 与杂萘联苯共聚醚砜^[13]和 PVDF/EVOH^[14]等),通过对共混体系的相容

收稿日期: 2019-08-06

基金项目: 国家重点实验室开放课题(PCRRF17016);安徽省重点研究与开发计划面上攻关项目(201904a07020083)

* 责任作者, 教授, tanghai@ahpu.edu.cn

性、凝固浴、添加剂及其对膜性能的影响发现共混膜既保留了原有 PVDF 基膜材料的特性,又通过共混有效地调节了膜的亲疏水性、膜微孔结构和性能.

聚砜类膜具有优良的耐热性、耐紫外、抗氧化及良好的机械强度,然而其强疏水性导致分离膜在实际应用受限.为此在芳环通过磺化反应引入亲水的磺酸基制备了磺化聚砜(PSF),提高了亲水性,改善了其通量与抗污染性能^[15],但是仍存在相转化后膜平均孔径小,水通量小等问题.基于此将 PSF 与 PES^[11]等材料共混,发现共混膜的结构和性能得以显著改善.基于 PES 制备的共混膜,发现 PES/PSF 因混合部分兼容,导致热力学不稳定和瞬时分层,获得的膜具有指状结构,而 PES/PSF 混合系统完全可以混合,因 PES 和 PSF 聚合物之间的特异性相互作用,导致热力学稳定性和延迟分层,从而得到的膜具有海绵状不对称梯度结构,特别是 PSF 与亲水性磺酸基团的表面分离行为通过相互扩散的过程促进了亲水性 PSF 链向共混膜表面进行迁移以此增强了 PES/PSF 共混膜的亲水性,最终使 PES/PSF 共混膜具有较高的水渗透性和更好的抗污染能力^[16].

由邻联甲苯胺与二甲氧基甲烷进行缩聚反应得到阶梯状化合物 Tröger base(TB)聚合物,因其主链中重复单元具有 V 型刚性结构导致分子链的扭曲结构,阻碍了高分子链的堆积,能自具微孔,特别是 TB 重复单元中含有的叔胺结构赋予了聚合物改性位点,能提高其抗污染性能.以 TB 为基础的微孔聚酰胺亚胺作为聚合物前驱体,可以制备优异的气体分离性能碳分子筛(CMS)膜^[17];研究发现对 TB 叔氨基季铵化,TB 膜的抗污染性能和亲水性可以显著提高,获得高通量、抗污染超滤膜,通过 3 次膜污染试验显示出比商用 PAN,PES,PSF 和 PVDF 膜更高的水/BSA 通量和抗污染率^[18].

本研究将高磺化度的 PSF 与 TB 聚合物进行共混溶解,采用非溶剂致相分离法制备 PSF/TB 共混超滤膜,考察不同共混比对 PSF/TB 共混膜的平面、断面、孔径孔隙率、结构形态,膜表面亲水性、纯水通量,BSA 截留率和抗污染性能的影响,以期有效改善 PSF/TB 共混膜的结构和性能,并探索该共混膜最佳共混比以及在乳化油废水处理中的潜在

优势.

1 材料与方法

1.1 实验试剂与仪器

邻联甲苯胺($C_{14}H_{16}N_2$,98.0%)、三氟乙酸(TFA,99.0%)、N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP,>99.0%)和乙二醇单甲醚(EGM,99.0%)购买自上海阿拉丁生化有限公司;二甲氧基甲烷($C_3H_8O_2$,98.0%)购买自阿法埃莎化学有限公司;一水合氨($NH_3 \cdot H_2O$,99.0%)、三氯甲烷($CHCl_3$,>99.0%)和甲醇(CH_3OH ,99.7%)购买自国药集团;牛血清蛋白(BSA,分子量 67kDa)购买自天津正江;磺化聚砜原料购自天津硯津.

台式涂膜机(HLK GM3125D,苏州圣垦自动化科技有限公司),压膜机(ZYIA,苏州圣垦自动化科技有限公司),双光束紫外可见分光光度计(TU-1901,北京普析通用仪器有限公司),数显恒温多头磁力搅拌器(HJ-6A,金坛市杰瑞尔电器有限公司),真空干燥箱(DZF-6050,金坛市杰瑞尔电器有限公司),扫描电子显微镜(S-4800,日本日立有限公司),接触角测量仪(OSA60,德国劳达贸易有限公司),马尔文激光粒度仪(MS-2000,英国马尔文仪器有限公司),COD 消解仪(5B-1FV8,北京连华永兴科技发展有限公司).

1.2 材料的制备

表 1 不同铸膜液的配比

Table 1 Proportion of different casting membrane solutions

名称	聚合物质量(g)	
	TB	SPSF
TB	1.5	0
SPSF/TB ³	1.455	0.045
SPSF/TB ⁵	1.425	0.075
SPSF/TB ⁷	1.395	0.105
SPSF/TB ¹⁰	1.35	0.15
SPSF/TB ¹⁵	1.275	0.225

通过将邻联甲苯胺与二甲氧基甲烷进行缩聚反应,生成阶梯状高分子聚合物 TB^[19](图 1),通过相转换法制得 PSF/TB 共混超滤膜.即取一定质量的 TB、SPSF,7.0g NMP 和 1.5g EGM 置于锥形瓶中(表 1),加入转子,塞紧瓶盖(瓶口用保鲜膜包裹)进行磁力搅拌 12h,配制成均一、稳定的铸膜液,待溶解完全放入真空干燥箱在 60℃下脱泡 1.0h.调节刮膜装置

上的千分尺以准确控制刮刀与玻璃板之间的距离(100 μ m),然后将铸膜液均匀地倒在刮刀附近,匀速滑动刮刀使铸膜液在玻璃板上铺展,在空气中静置 10s 进行预蒸发后,迅速将玻璃板浸入室温(25 $\pm$ 2) $^{\circ}$ C 的水中转化成膜,随后膜自行从玻璃板上剥离.将制得的膜用去离子水清洗或浸泡彻底去除残留的有机溶剂,然后将膜放置于另一盆蒸馏水中浸泡 24.0h.每种超滤膜至少制备 3 个平行样.

1.3 混合膜的测定和表征

1.3.1 接触角 用接触角测定仪在一张膜上随机测试 5 个点,取平均值.

1.3.2 BSA 吸附性 能用少量形状规则的电影片在缓冲液(PBS, pH=7.4)中浸泡 3.0h,再用 10mL 0.5g/L BSA 溶液继续浸泡 3.0h,取出后再用缓冲溶液冲洗膜表面稀释到 50mL,用 UV-vis 检测冲洗前后 BSA 浓度(278nm),根据式(1)计算膜片吸附率 Q .

$$Q = \frac{C_1V_1 - C_2V_2}{A} \quad (1)$$

式中: C_1 和 C_2 分别为原和冲洗后 BSA 浓度,mg/L; A 为膜的有效面积,cm 2 ; $V_1=10$ mL, $V_2=50$ mL.

1.3.3 膜结构 将制备好的膜冷冻干燥后,在液氮中淬断,断面经过喷金后,使用 SEM 观察膜断面形貌;再用 image J 分析 SEM 照片获得膜表面孔隙率和孔径分布.

1.3.4 孔隙率 将膜浸泡在蒸馏水中 24h(室温),取出用滤纸滤掉多余的水,称其质量 w_1 ,在 60 $^{\circ}$ C 的真空干燥箱中干燥 24h 后称其质量 w_2 ,根据式(2)计算:

$$\varepsilon = \frac{w_1 - w_2}{V\rho_w} \quad (2)$$

式中: w_1 是湿膜重量,g; w_2 是干膜重量,g; ρ_w 是水密度,1.0g/cm 3 ; V 是膜体积(厚度 $\times$ 膜面积),m 3 .

1.3.5 膜通量 根据式(3)计算膜通量:

$$J_{wv} = \frac{m}{\rho A \Delta t} \quad (3)$$

式中: m 是透过液质量,g; A 是有效膜面积,m 2 ; ρ 是透过液密度,1.0g/cm 3 ; Δt 是透过时间,h.

1.3.6 截留率 采用死端过滤装置在 0.1MPa 下测定膜纯水通量之后,用 0.5g/L BSA 溶液替换纯水在 0.1MPa 下过滤 60min,测试过滤液和原液的吸光度,根据式(4)计算膜截留率.

$$R(\%) = \left(1 - \frac{C_p}{C_f}\right) \times 100\% \quad (4)$$

式中: C_f 是 BSA 原溶液的浓度,mg/L; C_p 是 BSA 溶液经过渗透后的浓度,mg/L.

1.3.7 抗污染性能 用 0.5g/L BSA 原料液运行 1h 后,更换原料液为蒸馏水,对膜进行低压高速冲洗 10min;测膜的水通量(J_{wc} ,方法同上),重复 3 次循环;根据式(5)计算通量恢复率(FRR) $^{[20]}$.

$$FRR(\%) = \frac{J_{wc}}{J_{wv}} \times 100\% \quad (5)$$

1.3.8 含油废水处理通量和截留率 测定方法与 BSA 一致;用 COD 消解仪和马尔文衍射粒度分布测定原水和出水 COD 浓度以及油珠粒径分布(利用 COD 标准曲线转化成含油废水浓度计算截留率).

1.3.9 数据处理与分析 使用 excel 进行数据处理并用 origin 软件进行绘图分析.

2 结果与讨论

2.1 共混膜的表征

2.1.1 共混膜亲水性 研究表明共混膜的物化性能与共混体系中聚合物的相容性及其比例密切相关,也决定成膜后的结构和性能 $^{[21-22]}$.图 1 和图 2(a)分别为不同共混比的 SPSF/TB 共混膜和纯 TB 膜接触角照片和接触角值.由图 2(a)看出,随着 SPSF 含量的增加,共混膜接触角总体呈现下降趋势,TB 膜接触角为(100.3 $\pm$ 4.07) $^{\circ}$,而 SPSF/TB 5 、SPSF/TB 10 和 SPSF/TB 15 共混膜接触角分别为(77.08 $\pm$ 3.05) $^{\circ}$ 、(71.49 $\pm$ 5.46) $^{\circ}$ 和(64.93 $\pm$ 5.89) $^{\circ}$,相比 TB 膜分别降低了 22.4~35.3%.由于静态水接触角可反映膜表面亲疏水性质,并间接反映膜表面化学组成,该结果证实了 TB 聚合物和 SPSF 复合后因磺酸基-SO $_3$ H 与 TB 聚合物碱环上 N 因正负电荷互相吸引产生的离子键结合成盐,结构上由原来的中性胺及磺酸变成了相应的铵盐及磺酸根(图 3),从而导致共混膜亲水性得以显著提高.进一步从共混膜对 BSA 吸附性能方面来分析,结果见图 2(b),与 TB 原料对 BSA 的吸附容量(173.53 μ g/cm 2)相比,接入 SPSF 的 SPSF/TB 5 、SPSF/TB 10 和 SPSF/TB 15 共混膜对 BSA 的吸附性能均较低(83.24~117.55 μ g/cm 2),这是因为膜表面亲水性的磺酸根、铵盐和磺酸基可以吸附大量的水分子形成水化层 $^{[23]}$,这种水化层可阻碍 BSA 与膜表面的接触,进而抑制 BSA 在膜表面的吸附,从而使 BSA 吸附量下降.



图1 TB 及 SPSF/TB 共混膜接触角照片

Fig.1 Contact angle picture of TB and SPSF/TB blending membranes

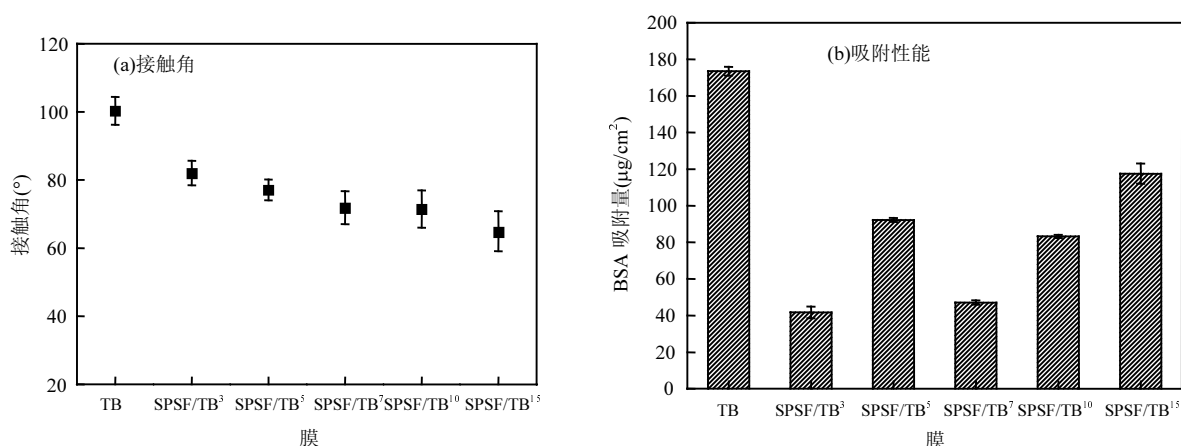


图2 TB 及 SPSF/TB 共混膜的接触角及对 BSA 的吸附性能

Fig.2 Contact angle and BSA adsorption of TB and SPSF/TB blending membranes

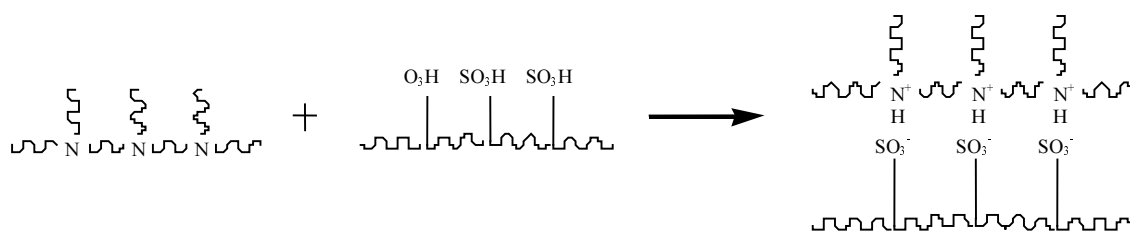


图3 SPSF/TB 共混反应示意

Fig.3 Schematic diagram of SPSF/TB blending reaction

2.1.2 共混膜的结构特征 如图 4 所示,SPSF 含量对膜结构影响较为明显,纯 TB 膜的表面相对比较平整致密,而 SPSF/TB 共混膜表面有大量的微孔形成,随着 SPSF 在铸膜液中的质量分数的增加,微孔孔径呈逐渐增大的趋势.进一步用浸泡法测得 TB 膜和 SPSF/TB 共混膜的孔隙率结果见图 5(a),较 TB 膜相比,孔隙率随着 SPSF 的增大孔隙率也随之增大,相比 TB 膜的 43.85%,SPSF/TB^{3~15} 达到 60.44%~82.88%;再通过 image J 软件对膜表面 SEM 图分析获得膜表面孔隙率 $P_s(\%)$ 和平均表面孔径

$r_s(\text{nm})$,结果见图 5(b).随着 SPSF 在铸膜液中的质量比不断增大,孔隙率和平均表面孔径且随着 SPSF 的增大孔隙率也随之增大,较 TB 膜相比(3.41%/13.5nm),SPSF/TB^{3~15} 达到 6.72%~13.48%/26.49nm~67.10nm,测试的变化趋势与 SEM 观察结果一致.在超滤膜成膜过程中,最先形成的是致密皮层^[24].当共混度增加,强亲水性的磺酸基、铵盐及磺酸根含量变高,增加了聚合物本体的亲水性,降低了铸膜液与非溶剂之间的化学势差,皮层发生相分离时需要更高的非溶剂浓度,聚合物的贫相核的密度增大,膜

表面的孔数量及孔密度也随之增大,同时也会增加 孔径及孔隙率^[25].

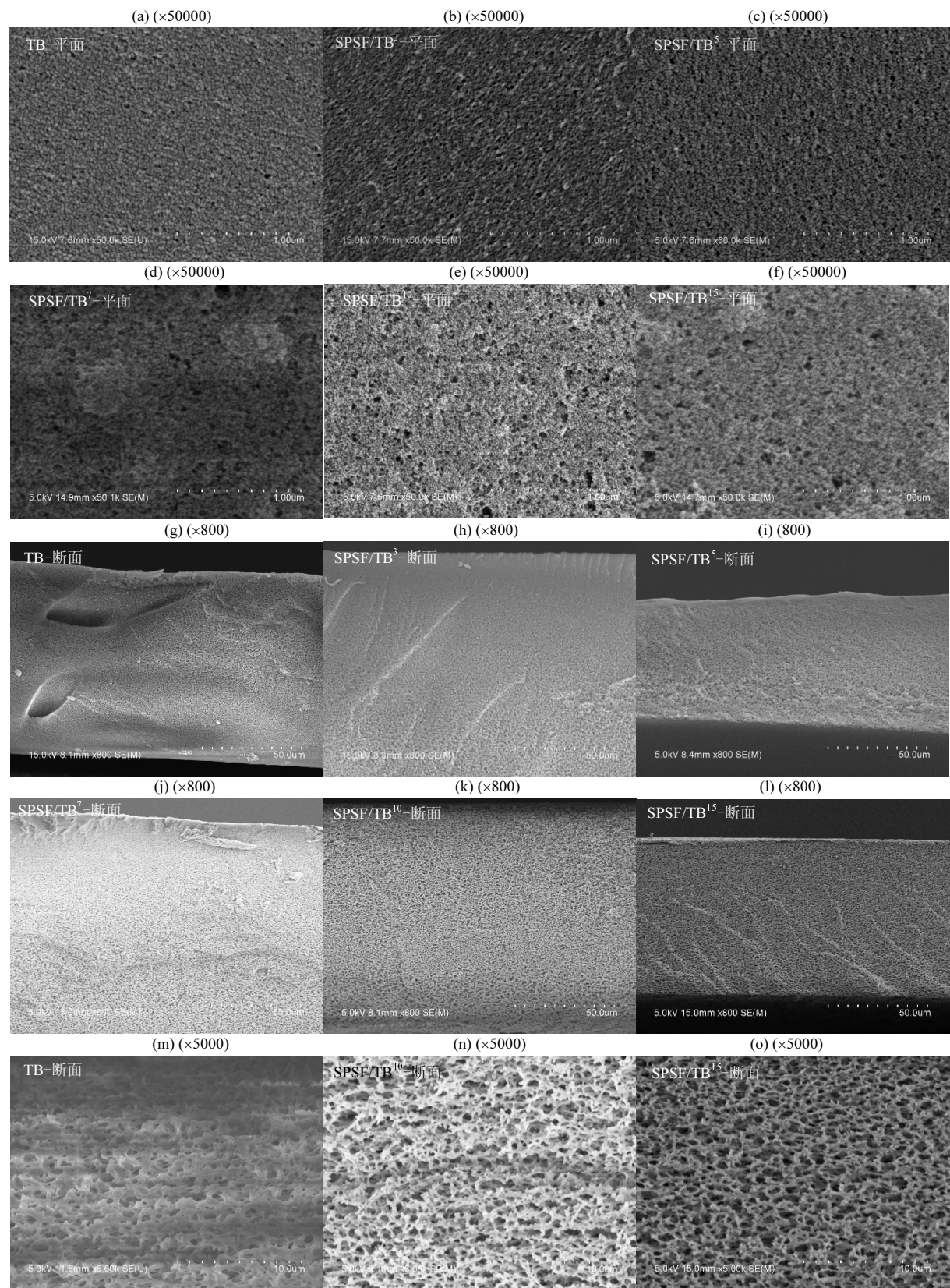


图 4 TB 及 SPSF/TB 共混膜的平面及断面 SEM 图

Fig.4 Surficial and sectional SEM images of TB and SPSF/TB blending membranes

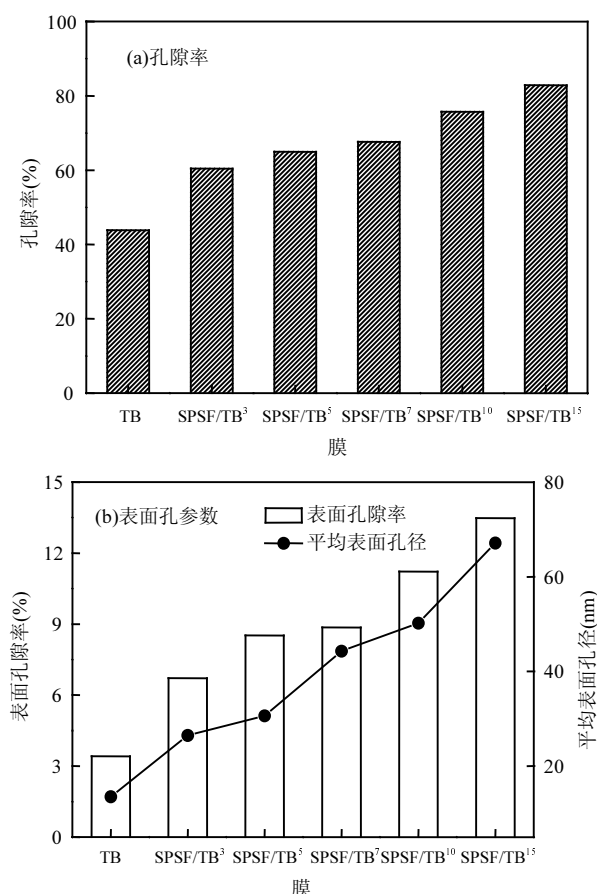


图5 TB及SPSF/TB共混膜的孔隙率及表面孔参数
Fig.5 Porosity and Surface pore parameters of TB and SPSF/TB blending membranes

在断面方面,所有的膜断面都展示出不对称的多孔结构,纯TB膜存在着指状孔向海绵孔过渡的趋势,在相转化过程中,接触凝固浴的瞬间固化成致密的海绵状结构,部分小孔不断长大形成大空腔,而SPSF/TB共混膜完全变成梯度海绵网络孔结构,且随着SPSF的增多断面海绵孔更加密集,特别是SPSF/TB¹⁰⁻¹⁵因有机高分子盐的形成,导致聚合物交联,呈现独特的网状结构.研究表明溶剂与非溶剂的相互传质速度对膜的结构有很大的影响,成膜过程和膜结构主要是由体系的动力学传质控制^[26].TB聚合物在凝固浴中沉淀过程因高分子链之间相互作用较大,溶剂在水浴中的扩散受到限制,形成了致密膜^[27];而SPSF和TB聚合物相容性好,交换成盐后,铸膜液的亲水性更强,有更多的非溶剂进入铸膜液,从而延迟了相转化过程中溶剂与非溶剂之间的传质速度,导致铸膜液在相转化过程中发生延时分相,使膜的支撑层结构易向海绵状孔转化^[10, 16]同时少量的水逐渐浸入聚合物后,分散于铸膜液中形成大

量微孔,削弱了TB聚合物高分子链之间的相互作用,各自出现团聚,铸膜液瞬间固化,微孔来不及长大即被固定,提高了SPSF/TB共混膜多孔性^[28-30].

2.2 共混膜水通量和截留率

孔径大小与亲水性直接影响超滤膜的水通量和截留率.如图6所示,膜性能的变化与膜结构的变化一致,随着SPSF质量比的增高,膜的水通量呈上升趋势,SPSF/TB³⁻¹⁵水通量 J_{WC} 从274.92L/(m²·h)增到343.21L/(m²·h)(操作压力为0.1MPa),与纯TB膜相比(192.41L/(m²·h)),提升了42.88%~78.37%,这是因为当SPSF含量增加,由于膜表面SPSF的扩散进凝固浴,膜表面孔呈现增大的趋势.膜孔径增大,同时磺酸基的接入提高了超滤膜表面的亲水性,膜水通量得以显著增加.从SPSF/TB共混膜对BSA的截留率的变化曲线来看,均对BSA保持了较高的截留率,整体变化幅度不大,TB膜为77.03%,而SPSF/TB共混膜先增加后略有减小,处于68.24%~87.52%之间.进一步分析,当SPSF/TB³到SPSF/TB⁵,BSA的截留率增大,从79.67%增加到87.52%;当SPSF/TB⁵到SPSF/TB¹⁵,BSA的截留率随着SPSF/TB共混比的增大,从87.52%降低到68.24%.超滤膜的截留率很大程度上受表面孔径大小和膜表面电荷对污染物的吸引或排斥的静电作用所影响^[31],当SPSF/TB³到SPSF/TB⁵时,亲水性对膜截留率的影响占主导地位,SPSF/TB³和SPSF/TB⁵中都含有较强的亲水性基团,当蛋白质水溶液通过超滤膜时,疏水性的蛋白质分子受到亲水性磺酸基的静电排斥作用被阻挡在膜孔之外,蛋白质分子通过超滤膜的阻力大大增加,从而使截留率上升.当共混比继续增大时,共混膜膜表面孔径和表面孔密度增大明显,导致蛋白质分子在过滤过程中穿透共混膜,影响了BSA的截留效果,从而导致截留率有所减小^[32].

2.3 膜抗污染特性

膜通量恢复率(FRR)是表征膜抗污染性能的重要指标.一般认为通量恢复率越高,膜的抗污染性能越强^[33].图7(a)为不同共混膜经BSA溶液污染后的FRR,纯TB膜的FRR为36.49%,而经共混SPSF/TBFRR值明显提高,SPSF/TB³⁻¹⁵共混膜FRR达到61.11%~67.45%,相比提高了67.4%~66.5%.推测可能的原因为SPSF/TB混合膜表面亲水官能团可以伸展入溶液当中,更易吸附水分子,在膜表面形成水

化层,可以减小 BSA 分子与 SPSF/TB 膜的疏水性作用,进而不利于 BSA 分子在膜表面的沉积,阻止了膜表面与污染物质的接触从而提高膜的抗污染性能^[12].为了研究共混膜在动态过滤污染过程中的抗污染性能,进行了 3 周期运行.由图 7(b)所示,TB 膜的 BSA 通量和水通量都有了明显的衰减.在污染运行初期,TB 和 SPSF/TB³⁻¹⁵ 获得的通量分别从 201.5L/(m²·h),319.63~385.63L/(m²·h) 急剧下降到 67.2, 151.2~198.17L/(m²·h),TB 膜的水通量仅达到清洁膜纯水通量的 33.34%,并且 BSA 通量也下降了 54.01%.而相比于 SPSF/TB 共混膜来说,3 个周期的运行之后,共混膜的水通量和 BSA 通量仅仅达到清洁膜纯水通量的 42.3%~57.2%和 34.31%~54.91%,共混膜的 BSA 水溶液通量均低于纯水通量,这是由于 BSA 属于大分子蛋白质,其水溶液流动性较差,当其通过膜时动力学阻力更大,所以导致其通量均低于纯水通量,同时滤饼堵塞,蛋白质大分子覆盖在超滤膜表面,亦阻止了 BSA 分子的通过^[34].

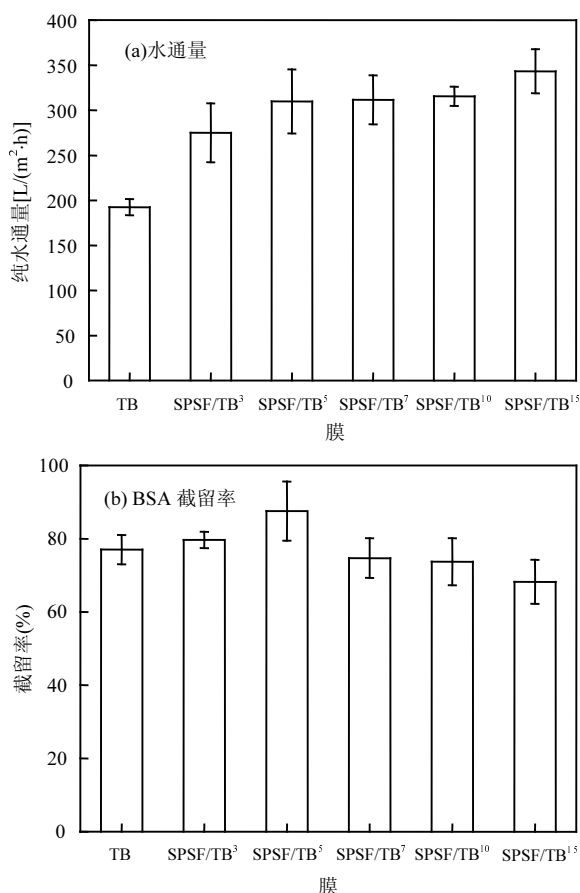


图 6 TB 及 SPSF/TB 共混膜的水通量和 BSA 截留率
Fig.6 Water flux and BSA rejection rate of TB and SPSF/TB blending membranes

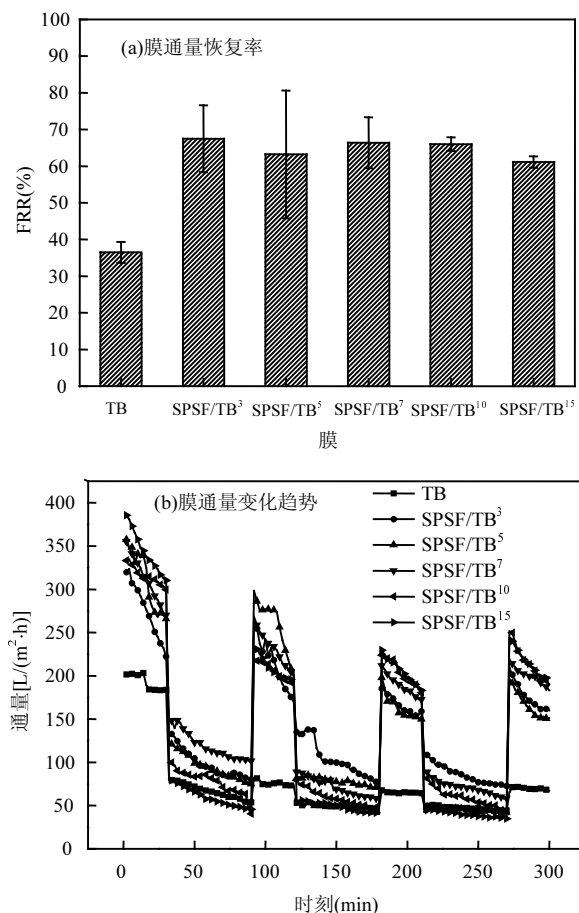


图 7 TB 及 SPSF/TB 共混膜的膜通量恢复率和膜通量变化趋势

Fig.7 Membrane flux recovery rate and flux change trend of TB and SPSF/TB blending membranes

2.4 含油废水的处理

为探索 SPSF/TB 共混膜在水处理中的潜在应用,研究了乳化油废水分离过程中 TB 和 SPSF/TB 共混膜的过滤性能.由图 8(a)可知,共混膜具有比 TB 原膜更加优良的乳化油截留性能,滤过液水质清澈透明,肉眼几乎观察不到乳化油滴的存在.采用 COD 消解法测量计算的乳化油滴截留率,SPSF/TB^{5,15} 分别为 98.52%和 95.16%以上.从循环前后的油珠粒径测试分析可以看出:共混膜对乳化油的截留效果好,大部分溶解在水中的乳化油都被去除.共混膜的平均孔径为 33nm,而乳化油大部分的油径为 120um,远远大于共混膜的孔径,故处理效果显著.由图 8(b)可知,共混膜在处理含油废水时具有更好的通量恢复率,并且经过含油废水 3 次污染,水通量变化不大,趋于 199.1L/(m²·h),FRR 达到 61.4%.

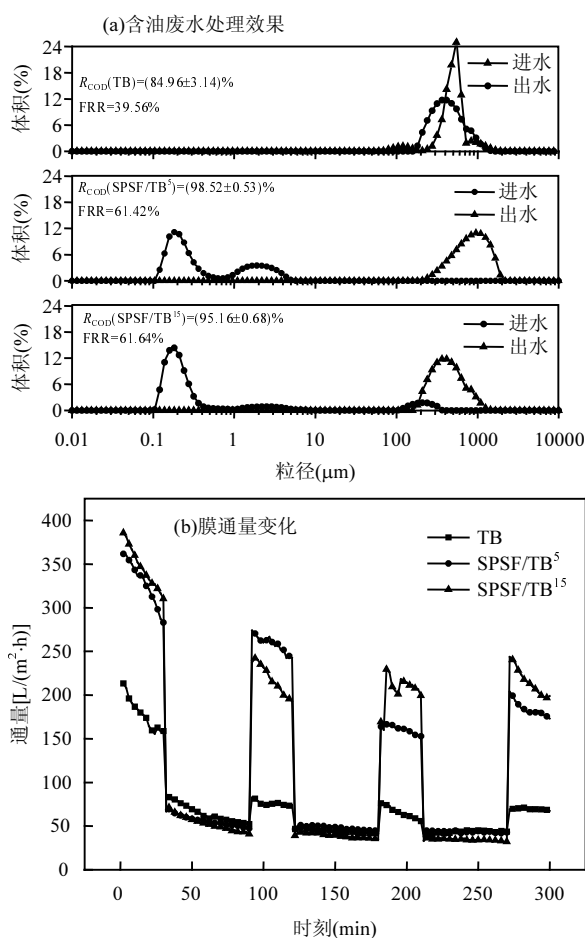


图8 TB和SPSF/TB共混膜含油废水处理效果及膜通量变化
Fig.8 Treatment effect of oily wastewater and Flux change of TB and SPSF/TB blending membrane

3 结论

3.1 以TB和磺化度为20%的SPSF为共混材料,采用非溶剂致相分离法制备SPSF/TB共混膜。

3.2 TB聚合物和SPSF复合后,由于磺酸基-SO₃H与TB碱聚合物的环上N因正负电荷互相吸引产生的离子键结合成盐,结构上由原来的中性胺及磺酸变成了相应的铵盐及磺酸根,随SPSF的质量比的增加,表面接触角降低,显著改善了TB膜的亲水性能。

3.3 共混膜形态结构变得更加致密,SPSF/TB共混膜完全变成海绵孔,且随着SPSF的增多断面海绵孔更加密集,其中SPSF/TB¹⁰⁻¹⁵因有机高分子盐形成,导致聚合物交联,呈现独特的网状结构;随着SPSF含量增加,膜孔隙率逐渐增加,水通量呈现大幅度增加的趋势。与纯TB膜相比,SPSF/TB³⁻¹⁵水通量 J_{WC} 达到274.92~343.21 L/(m²·h)。SPSF含量的增加对BSA截留率的影响不大,保持在68.24%~87.52%之

间。在SPSF/TB的最优条件下(SPSF/TB⁵:0.075g/1.425g),FRR达到61.11%~67.45%,分别提升了42.88%~78.37%和67.4%~84.8%,显著改善了TB膜的抗污染能力。

3.4 SPSF/TB共混膜对乳化油具有较高的截留率和通量恢复率,经过含油废水3次污染,水通量变化不大,趋于199.1 L/(m²·h),截留率和FRR分别达到98.52%和61.4%。

参考文献:

- [1] Ahmad N A, Leo C P, Ahmad A L, et al. Membranes with great hydrophobicity: A review on preparation and characterization [J]. Separation & Purification Methods, 2015,44(2):109-134.
- [2] 苗瑞吴,公政,王磊,等.超滤膜材料对SiO₂-有机物膜污染行为的影响[J]. 中国环境科学, 2019,39(4):1511-1515.
Gong Z, Wang L, Wang P, et al. The effect of ultrafiltration membrane materials on the combined fouling behavior of SiO₂-organic coexist foulants [J]. China Environmental Science, 2019,39(4):1511-1515.
- [3] Kang G, Cao Y. Application and modification of poly(vinylidene fluoride) (PVDF) membranes-A review [J]. Journal of Membrane Science, 2014,463:145-165.
- [4] Lang W Z, Xu Z, Yang H, et al. Preparation and characterization of PVDF-PFSA blend hollow fiber UF membrane [J]. Journal of Membrane Science, 2007,288(1):123-131.
- [5] Liu T Y, Lin W C, Huang L Y, et al. Surface characteristics and hemocompatibility of PAN/PVDF blend membranes [J]. Polymers for Advanced Technologies, 2005,16(5):413-419.
- [6] Wang Z, Lu Y W, Wang S M. Study on the preparation and characteristics of PVDF/CA blend ultrafiltration membrane [J]. Membrane Science & Technology, 2002,22(6):4-8.
- [7] Wang X, Changfa X, Hailiang L, et al. A study on fabrication of PVDF-HFP/PTFE blend membranes with controllable and bicontinuous structure for highly effective water-in-oil emulsion separation [J]. Rsc Advances, 2018,8(49):27754-27762.
- [8] 孙漓青,钱英.聚偏氟乙烯/磺化聚砜共混相容性及超滤膜研究[J]. 膜科学与技术, 2001,21(2):1-5.
Sun L Q, Qian Y, Liu S X, et al. Study of polyvinylidene difluoride sulfonate polysulphone co-blend ultrafiltration membrane [J]. Membrane Science and Technology, 2001,21(2):1-5.
- [9] 李继定,薛娟琴,王森,等.氧化石墨烯/聚偏氟乙烯杂化超滤膜处理乳化含油废水的研究[J]. 膜科学与技术, 2017,37(5):28-35.
Xue J Q, Wang S, Li J D, et al. Treatment of emulsified oily wastewater using graphene oxide/polyvinylidene fluoride hybridized ultrafiltration membrane [J]. Membrane Science and Technology, 2017,37(5):28-35.
- [10] 步肖曼,张守海,薛仁东,等.聚醚砜与杂联苯共聚醚砜共混超滤膜的制备[J]. 膜科学与技术, 2018,38(6):60-66.
Bu X M, Zhang S H, Xue R D, et al. Preparation of poly(ether sulfone)/copoly (phthalazinone biphenyl ether sulfone)blend ultrafiltration membranes [J]. Membrane Science and Technology,

- 2018,38(6):60-66.
- [11] Sajitha C J, Mohan D. Studies on cellulose acetate arboxylate dpolysulfone blend ultrafiltration membranes. III [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010,97(3):976-988.
- [12] 续曙光,李 静,刘忠洲,等.聚砜-磺化聚砜共混超滤膜的研究 [J]. 环境化学, 1993,(6):468-472.
- Xu S G, Li J, Liu Z Z, et al. Study on blend ultrafiltration membrane of the polysulfone and sulfonated polysulfone [J]. Environmental Chemistry, 1993,(6):468-472.
- [13] 张宇峰,王薇梁朝霞.磺化聚砜在聚醚砜膜亲水改性中的制备与表征 [J]. 高分子材料科学与工程, 2016,32(4):153-158.
- Wang W, Liang Z X, Zhang Y F. Preparation and characterization of hydrophilic modification of polyether sulfone membrane by the additive of sulfonated polysulfone [J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2016,32(4):153-158.
- [14] Lei Z, Cui Z, Hu M, et al. Preparation of PES/SPSf blend ultrafiltration membranes with high performance via H₂O-induced gelation phase separation [J]. Journal of Membrane Science, 2017,540: 136-145.
- [15] Li S, Cui Z, Zhang L, et al. The effect of sulfonated polysulfone on the compatibility and structure of polyethersulfone-based blend membranes [J]. Journal of Membrane Science, 2016,513:1-11.
- [16] Jin J, Wang Z, Ren H, et al. Carbon molecular sieve membranes derived from Tröger's base microporous polyimide for gas separation [J]. Chemsuschem, 2018,11(5):148-155.
- [17] Xu Z, Liao J, Tang H, et al. Preparation and antifouling property improvement of Tröger's base polymer ultrafiltration membrane [J]. Journal of Membrane Science, 2018,561:59-68.
- [18] Carta M, Croad M, Jansen J C, et al. Synthesis of cardo-polymers using Tröger's base formation [J]. Polymer Chemistry, 2014,5(18): 5267-5272.
- [19] Zhu L P, Dong H, Wei X, et al. Tethering hydrophilic polymer brushes onto PPESK membranes via surface-initiated atom transfer radical polymerization [J]. Journal of Membrane Science, 2008,320(1):407-415.
- [20] Zeng M, Fang Z, Xu C. Effect of compatibility on the structure of the microporous membrane prepared by selective dissolution of chitosan/synthetic polymer blend membrane [J]. Journal of Membrane Science, 2004,230(1):175-181.
- [21] 赵宝宝,李诗文,付振刚,等.PSF/SPES 共混相容性及其对膜形态结构和性能的影响规律 [J]. 膜科学与技术, 2015,35(5):6-12.
- Zhao B B, Li S W, Fu Z G, et al. The compatibility of PSf and SPES blends and its effects on the structure and performance of blend membrane [J]. Membrane Science and Technology, 2015,35(5):6-12.
- [22] Chenga L, Youngb T, Youa W. Formation of crystalline EVAL membranes by controlled mass transfer process in water-DMSO-EVAL copolymer systems [J]. Journal of Membrane Science, 1998, 145(1):77-90.
- [23] Qin H, Sun C, He C, et al. High efficient protocol for the modification of polyethersulfone membranes with anticoagulant and antifouling properties via in situ cross-linked copolymerization [J]. Journal of Membrane Science, 2014,468:172-183.
- [24] Chen W, Wei M J, Wang Y, et al. Advanced ultrafiltration membranes by leveraging microphase separation in macrophase separation of amphiphilic polysulfone block colymers [J]. Journal of Membrane Science, 2017,525:342-348.
- [25] Sharma N, Purkait M K. Impact of synthesized amino alcohol plasticizer on the morphology and hydrophilicity of polysulfone ultrafiltration membrane [J]. Journal of Membrane Science, 2017, 522:202-215.
- [26] Kim H J, Fouda A E, Jonasson K. In situ study on kinetic behavior during asymmetric membrane formation via phase inversion process using Raman spectroscopy [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2015,75(1):135-141.
- [27] Di S, Jia X, Fu Y, et al. Polysulfone/sulfonated polysulfone alloy membranes with an improved performance in processing mariculture wastewater [J]. Chemical Engineering Journal, 2016,304:882-889.
- [28] Huang, Shuhsien, Hsu, et al. Effect of chemical structures of amines on physicochemical properties of active layers and dehydration of isopropanol through interfacially polymerized thin-film composite membranes [J]. Journal of Membrane Science, 2008,307(1):73-81.
- [29] Wijmans J G, Baaij J P B, Smolders C A. The mechanism of formation of microporous or skinned membranes produced by immersion precipitation [J]. Journal of Membrane Science, 1983, 14(3):263-274.
- [30] Bowen W R, Doneva T A, Yin H B. Polysulfone — sulfonated poly(ether ether) ketone blend membranes: systematic synthesis and characterization [J]. Journal of Membrane Science, 2001,181(2): 253-263.
- [31] Mahendra K, Ulbricht M. Low fouling negatively charged hybrid ultrafiltration membranes for protein separation from sulfonated poly(arylene ether sulfone) block copolymer and functionalized multiwalled carbon nanotubes [J]. Separation & Purification Technology, 2014,127(127):181-191.
- [32] Zhao Y H, Wee, et al. Highly hydrophilic and low-protein-fouling polypropylene membrane prepared by surface modification with sulfobetaine-based zwitterionic polymer through a combined surface polymerization method [J]. Journal of Membrane Science, 2010, 362(1):326-333.
- [33] Chinpa W, Quémener D, Bèche E, et al. Preparation of poly(etherimide) based ultrafiltration membrane with low fouling property by surface modification with poly(ethylene glycol) [J]. Journal of Membrane Science, 2018,365(1):89-97.
- [34] Hao J, McCloskey B D, Sagle A C, et al. Preparation and characterization of crosslinked poly(ethylene glycol) diacrylate hydrogels as fouling-resistant membrane coating materials [J]. Journal of Membrane Science, 2009,330(1):180-188.

作者简介: 张 晨(1995-),男,安徽芜湖人,安徽工程大学硕士研究生,主要研究方向为膜材料制备及污染治理技术。