

PVDF/PSA 管式复合纳滤膜的制备与耐酸碱的研究

刘恩华^{1*}, 李世鹏¹, 李士伟¹, 杨利娟²

(1. 天津工业大学 中空纤维膜材料与膜过程省部共建国家重点实验室, 天津 300387;

2. 天津海普尔膜科技有限公司, 天津 300304)

摘要: 以 PVDF 管式超滤膜为基膜, 以无水哌嗪(PIP)为水相单体、苯-1,3,5-三磺酰氯(TSC)为有机相单体, 通过界面聚合制备 PSA 复合管式纳滤膜 I 和 II, 研究了添加剂的浓度、水相后吹风时间、有机相反应时间等对分离膜性能的影响, 通过 FTIR、XPS、SEM 对 PSA 纳滤膜进行了表征。结果表明, 制备的 PSA 纳滤膜 I 和 II 在 25 °C、0.4 MPa 下对 2 000 mg/L 的 MgSO_4 水溶液的截留率为 95% 和 76%, 通量分别为 27 和 28 $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$; 其耐酸碱性能从 pH = 3~11 上升为 pH = 0~14, 且在不同浓度的酸碱溶液中浸泡 22 d, 纳滤膜性能依然稳定。

关键词: 聚磺酰胺; 管式纳滤膜; 界面聚合; 耐酸碱

中图分类号: TQ028.8 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-8924(2022)05-0048-10

doi: 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2022.05.007

21 世纪科技经济的快速发展与腾飞, 环境污染问题也日渐突显, 尤为严重的是与人们生活息息相关的水污染^[1]。膜分离技术因其具有分离浓缩纯化精制的功效, 被广泛的应用于环境保护和水资源再生中^[2]。纳滤膜的发展是在超滤膜和反渗透膜的基础上进行的, 是一种新型的压力驱动分离膜, 可以将相对分子质量为 200~1 000 的物料进行有效脱除^[3]。相比其他膜组件, 管式膜组件的优势更加明显, 对于料液的适应性更强, 操作压力的范围更广, 易清洗和更换^[4]。

当前纳滤膜的普遍的生产材料还局限于醋酸纤维素(CA)和聚酰胺(PA)等不具备耐酸碱特性的聚合物, 聚磺酰胺(PSA)材料结构中含低极性的 S=O 键与苯基单元共轭, 使它们具有优良的耐有机溶剂性、耐高温性、耐酸碱性能、耐氧化性等优点, 是优良的纳滤膜原材料^[5-6]。Liu 等^[7]采用 IP 技术使 1,3,

6-萘三磺酰氯与哌嗪反应制备耐酸性纳滤复合膜, 该膜用于回收金属工业产生的酸性废水, 具有良好的选择性和长期稳定性。Hoseinpour 等^[8]通过二胺与苯-1,3 二磺酰氯(BDSC)和/或均苯三甲酰氯(TMC)在 PES 支撑膜上的界面聚合合成了耐酸膜, 该 PSA 膜在高温酸中表现出非常好的稳定性。

由于国内外报道的聚磺酰胺纳滤膜大多以萘-1,3,6 三磺酰氯(NTSC)和苯-1,3 二磺酰氯(BDSC)为主, 且在管式膜组件中应用很少。本文研究了聚磺酰胺纳滤膜在管式膜组件中的应用, 以 PVDF 管式超滤膜为基膜, 以无水哌嗪(PIP)为水相单体、以苯-1,3,5-三磺酰氯(TSC)为有机相单体, 通过界面聚合制备 PSA 复合管式纳滤膜的研究工作, 考察了制备工艺条件对复合纳滤膜性能的影响, 并对 PVDF/PSA 管式纳滤膜进行表征与耐酸碱性能测试。

收稿日期: 2021-12-16; 修改稿收到日期: 2022-05-13

基金项目: 天津市科技计划项目(16PTGCCX00070)

第一作者简介: 刘恩华(1973-), 男, 天津市人, 副研究员, 硕士生导师, 从事管式膜的制备与应用。* 通讯作者, E-mail: 450221508@qq.com

引用本文: 刘恩华, 李世鹏, 李士伟, 等. PVDF/PSA 管式复合纳滤膜的制备与耐酸碱的研究[J]. 膜科学与技术, 2022, 42(5): 48-57.

Citation: Liu E H, Li S P, Li S W, et al. Preparation and acid and alkali resistance of PVDF/PSA tubular composite nano-filtration [J]. Membrane Science and Technology(Chinese), 2022, 42(5): 48-57.

1 实验部分

1.1 材料和仪器

PVDF 管式超滤膜[通量 816 L/(m² · h),卵清蛋白截留率 73. 2%和通量 175. 2 L/(m² · h)]、PA 管式纳滤膜,天津海普尔膜科技有限公司;无水哌嗪(PIP),天津光复化学试剂有限公司;苯-1,3,5-三磺酰氯(TSC),湖北云镁科技有限公司;十二烷基硫酸钠(SDS)、乙二醇甲醚(EGME)、无水硫酸镁(MgSO₄)、氢氧化钠(NaOH)、丙三醇(C₃H₈O₃),天津科密欧化学试剂有限公司;4-二甲氨基吡啶(DMAP)、硫酸(H₂SO₄),阿拉丁试剂有限公司;DDS-11A 电导率仪,上海雷磁仪器厂;PHS-3C pH 计,上海仪电分析仪器有限公司;Nicolet iS50 傅里叶变换红外光谱仪,赛默飞世尔科技有限公司;NEXSA X 射线光电子能谱仪,美国 Thermo Fisher 公司;Gemini SEM 500 场发射扫描电镜,英国卡尔公司;FLS-11B 吹风机(风速为 10 m/s),日本佛兰仕公司;HHB 11-420 电热恒温培养箱,天津市中环实验电炉有限公司;管式纳滤膜分离性能评价装置自制(见图 1)。

1.2 PVDF/PSA 管式纳滤膜的制备

界面聚合法(IP)是工业生产中常用的制备纳滤膜的方法,该方法根据 Morgan 界面聚合原理,将反应物在两个互不相溶的界面上完成聚合。由于管式膜组件内径大,需要有无纺布支撑在基膜上。因此,本实验采用自然浸泡的方法进行界面聚合,通过长

时间的浸泡使得水相扩散完全,用吹风机吹去膜表面和无纺布中残留的溶液,然后浸入有机相中进行界面聚合,具体操作如下:

在纯水中加入适量的 PIP、SDS 和 DMAP 超声溶解制得水相;取一定量正己烷试剂,先加入 TSC,然后添加适量助溶剂 EGME 溶解制得有机相。将直径 8 mm、长度 31 cm 的 PVDF 管式超滤膜用纯水洗净,用吹风机吹去残留超滤膜表面水珠,然后将 PVDF 管式超滤膜缓慢放入水相中至完全浸没,一段时间后取出管式超滤膜,用吹风机给管式超滤膜进行适当时间吹风,然后将管式超滤膜缓慢垂直放入有机相溶液中,反应适当时间取出,放入纯水中备用。PSA 分离层结构如图 2 所示。

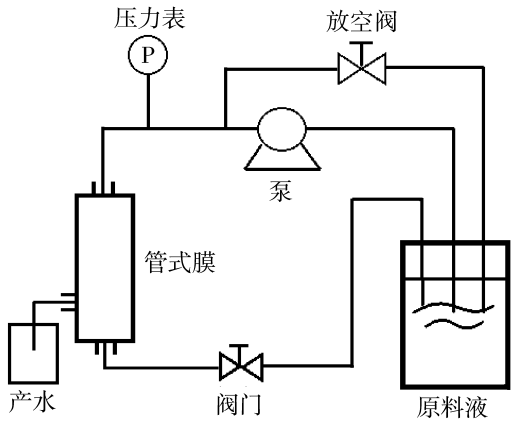


图 1 管式纳滤膜分离性能评价装置
Fig. 1 Separation performance evaluation device for tubular nanofiltration membrane

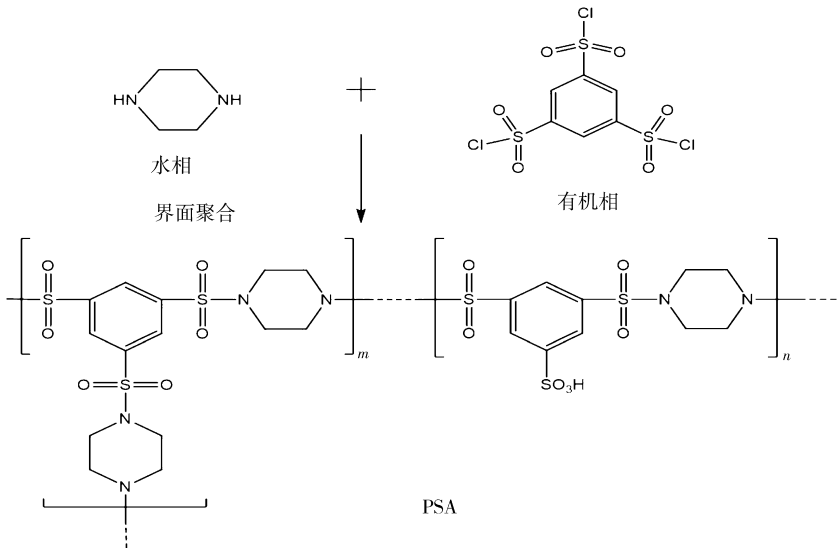


图 2 PSA 纳滤膜的合成流程
Fig. 2 Synthesis process of PSA nanofiltration membrane

1.3 测试与分析

1.3.1 膜的截留率与通量测试

在室温, 0.4 MPa 的运行压力下, 用制备的 PSA 管式纳滤膜对质量浓度为 2 000 mg/L 的 MgSO_4 溶液进行分离, 并测试记录一定时间内透过管式纳滤膜的液体的体积. 由式(1)计算得膜通量.

$$F = \frac{V}{At} \quad (1)$$

式中: F 为膜通量, $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$; V 为透过液体的体积, L ; A 为管式膜组件的膜面积, m^2 ; t 为透过的时间, h .

测量透过液与原液的电导率, 由式(2)计算得膜截留率^[9].

$$R = (1 - \frac{C_p}{C_f}) \times 100\% \quad (2)$$

式中: R 为截留率, %; C_p 为透过液的电导率, $\mu\text{S}/\text{cm}$; C_f 为原液的电导率, $\mu\text{S}/\text{cm}$.

1.3.2 傅里叶变换红外光谱(FTIR)分析

将 PVDF/PSA 管式纳滤膜在低温下进行真空干燥处理后备用, 剪除无纺布支撑层, 用 Nicolet iS50 型号的红外光谱仪进行测试分析^[10].

1.3.3 X 射线光电子能谱仪(XPS)测试

通过美国 NEXSA 型号的 X 射线光电子能谱仪分析管式纳滤膜, 在小于 $5 \times 10^{-7} \text{ Pa}$ 的真空度下, 将参数设置为 15 kV 高压和 400 W 的功率, 分析管式膜 5 nm 下的元素组成^[11].

1.3.4 PSA 管式纳滤膜表面与断面形貌测试

利用英国 Gemini SEM-500 型号的热场发射扫描显微镜对 PSA 管式纳滤膜的表面与断面进行测试, 具体制样的过程见参考文献^[12].

1.3.5 静态酸碱浸泡测试

分别配制质量分数 0.4% 的 NaOH 溶液、质量分数 4% 的 NaOH 溶液、质量分数 4.9% 的 H_2SO_4 溶液、质量分数 10% 的 H_2SO_4 溶液倒入塑料管中, 将 PSA 管式纳滤膜 I、PSA 管式纳滤膜 II、PA 管式纳滤膜浸泡至 4 种酸碱溶液中, 每隔一段时间取出, 以 2 000 mg/L 的 MgSO_4 溶液测试管式纳滤膜的通量与截留率, 共浸泡 22 d^[13].

2 结果与讨论

2.1 水相中单体与添加剂对 PSA 纳滤膜的性能影响

在界面聚合反应中, 两相单体的活性与浓度起着决定性的因素, 由于有机相中的 TSC 的活性较

低, 所以水相单体选择活性较大的哌嗪参与反应^[14]. 图 3 为哌嗪的浓度与 PSA 纳滤膜的性能关系图, 从图 3 中可以看出, PIP 的质量分数由 0.6% 增加至 1.2% 时, PSA 纳滤膜的通量先降低, 在质量分数 0.9% 后基本保持稳定; 对 MgSO_4 的截留率先缓慢升高, 达到 88.12% 的峰值后逐渐下降, 此时 PIP 的质量分数为 0.9%. 这是因为 PIP 的浓度较低时, 复合反应生成的分离层较疏松, 因此截留率较低而通量较高. 随着哌嗪的增加, 分离层的复合变得致密, 使得截留更高而水通量降低. 当哌嗪浓度继续增加时, 增加了磺酰氯基团的反应, 使得分离层中剩余的磺酰氯基团减少, 纳滤膜表面的负电荷密度降低, 带负电的分离膜与离子的吸引排斥作用减弱, 截留率随之下降, 但通量基本不变^[15]. 因此在制备 PSA 纳滤膜时水相中 PIP 质量分数最佳选择为 0.9%.

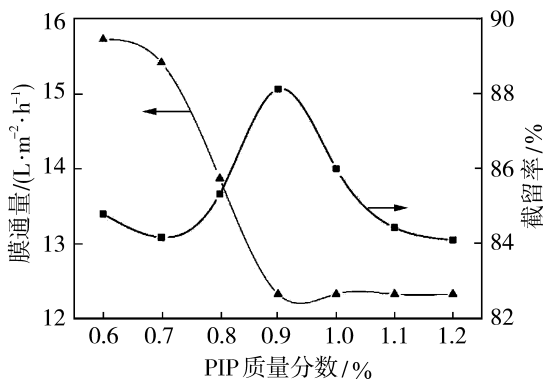


图 3 PIP 浓度对 PSA 纳滤膜的性能影响

Fig. 3 Effect of PIP concentration on performance of PSA nanofiltration membrane

TSC 的活性较低, 在水相中添加一种阴离子表面活性剂 SDS, 可以有效的改善 PIP 在超滤膜上的均匀分布, 在界面聚合时, 有利于 PIP 和 TSC 向水相、有机相的界面扩散, 促进界面聚合反应的进行^[16]. 图 4 是 SDS 添加的浓度与纳滤膜性能的关系图, 由图 4 可以看出, 随着水相中 SDS 浓度的增加, PSA 纳滤膜的通量先快后慢的减小, 对 MgSO_4 的截留率先升高后缓慢下降, 在质量分数 0.010% 时最大, 达到 90.04%. 这主要是由于 SDS 的加入, 减小了超滤基膜的表面能, 哌嗪得以均匀的分布, 并且增加了哌嗪在有机相中的扩散系数, 使得复合层更加均匀致密, 从而提高了截留率而降低了通量. 当 SDS 进一步增加时, 扩散系数进一步增大, 更多的哌嗪使得聚合反应难以形成网络大分子, 纳滤膜致

密性降低,使得截留率开始降低^[17]. 因此在制备 PSA 纳滤膜时水相中 SDS 质量分数为 0.01% 时效果最佳.

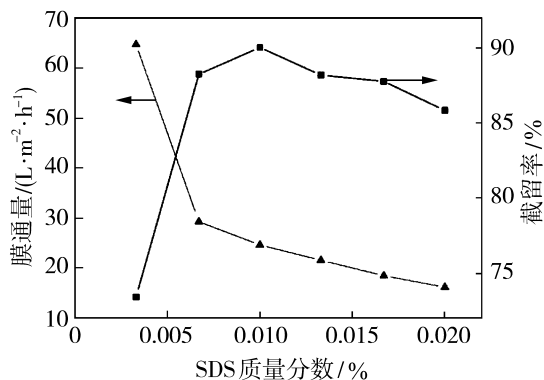


图4 SDS 浓度对 PSA 纳滤膜的性能影响

Fig. 4 Influence of SDS concentration on performance of PSA nanofiltration membrane

DMAP 是酰化反应的超级催化剂^[18]. 图 5 为 DMAP 添加量与纳滤膜性能的关系,由图 5 可以看出,在无 DMAP 加入时,PSA 纳滤膜截留率与通量都较低. 当加入 DMAP 后,其供电子二甲氨基与吡啶的共振激活了氮原子反应,对界面聚合进行高效能催化,产生了均匀致密的 PSA 纳滤膜,保护了超滤膜的结构,使得通量与截留率都有提高. 当 DMAP 的用量过高时,会影响分离层的致密性,降低了 PSA 纳滤膜的截留率,增加了通量. 因此在制备 PSA 纳滤膜时水相中 DMAP 质量分数最好选择为 0.0133%.

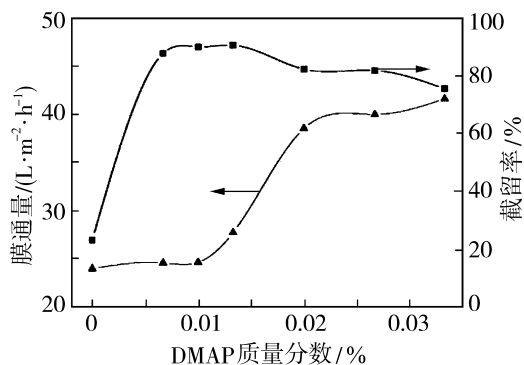


图5 DMAP 浓度对 PSA 纳滤膜的性能影响

Fig. 5 Influence of DMAP concentration on the performance of PSA nanofiltration membrane

2.2 有机相中单体与添加剂对 PSA 纳滤膜的性能影响

图 6 为 TSC 浓度对纳滤膜性能的关系,由图 6 可以看出,随着有机相中 TSC 浓度的增加,PSA 纳

滤膜的通量先缓慢升高后快速下降,在 TSC 质量分数 0.14% 时降为 10.78 L/(m²·h),对 MgSO₄ 的截留率先升高后降低,在 TSC 质量分数 0.08% 时达到最高为 88.13%. 这主要是 TSC 的反应活性较低,在低浓度下形成的 PSA 复合层疏松,导致了高通量低截留^[19]. 提高 TSC 的浓度后,交联反应形成了较致密的分离膜层,提高了截留率并将低了通量. 随着 TSC 浓度的进一步增加,开始较快地形成分离膜层,阻止了 TSC 与 PIP 进一步完成反应,形成的 PSA 膜较疏松,截留率降低. 因此在制备 PSA 纳滤膜时有机相中 TSC 质量分数最好选择为 0.08%.

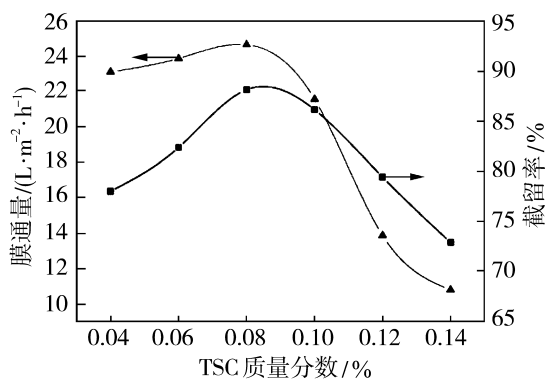


图6 TSC 浓度对 PSA 纳滤膜的性能影响

Fig. 6 Influence of TSC concentration on the performance of PSA nanofiltration membrane

正己烷有机溶剂对 TSC 的溶解性较小,TSC 无法在有机相中均匀分散,从而影响界面聚合反应. EGME 是具有良好的稳定性的有机溶剂,可以作为增溶剂添加在有机相中加速 TSC 的溶解,并不影响单体本身的性质. 图 7 是 EGME 添加量与纳滤膜性能的关系图,由图 7 可以看出,随着有机相中 EGME 浓度的增加,PSA 纳滤膜对 MgSO₄ 的截留率先快速上升后基本保持不变,在质量分数 1% 时达到最高为 92.93%,通量总体呈下降趋势. 这主要是 EGME 对 TSC 的增溶作用,使其更加充分的与 PIP 完成反应,形成逐渐致密的 PSA 纳滤膜,提高了截留率,降低了通量. 因此在制备 PSA 纳滤膜时有机相中 EGME 质量分数为 1% 是最佳选择.

2.3 吹风时间与反应时间对 PSA 纳滤膜的性能影响

由图 8 可知,随着水相后吹风时间的延长,PSA 纳滤膜的通量先减小后增加,对 MgSO₄ 的截留率先升高后降低,在 40 s 时,表现出 88.13% 截留率,26.19 L/(m²·h) 的通量. 这主要是在较短的吹风

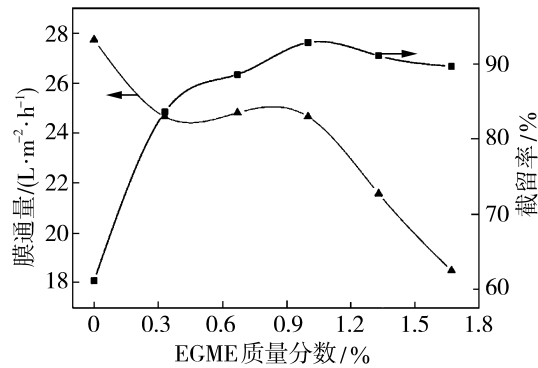


图 7 EGME 浓度对 PSA 纳滤膜的性能影响
Fig. 7 Effect of EGME concentration on the performance of PSA nanofiltration membrane

时间下,基膜表面因吹风时间不足,残留部分水珠,在界面反应时形成缺陷,纳滤膜通量高、截留率低。吹风时间适当延长,残留水珠消失,基膜表面的水相分布均匀,可以形成完整的纳滤分离膜^[20]。当吹风时间继续增大,会导致基膜表面水相不能均匀分布覆盖膜表面,界面聚合时无法在基膜表面形成完整均匀的分离层,致使复合膜通量增大而截留率降低。因此在生产流程中水相后吹风时间 40 s 是最佳选择。

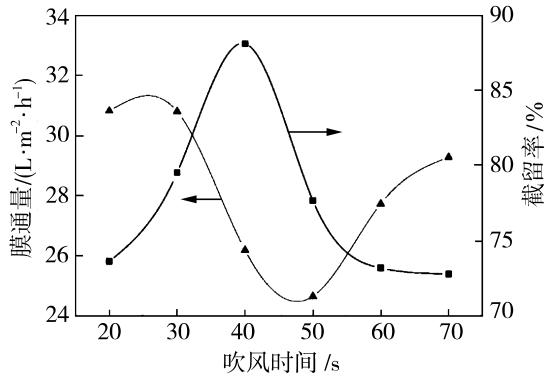


图 8 水相后吹风时间对 PSA 纳滤膜的性能影响
Fig. 8 Influence of water phase post blowing time on the performance of PSA nanofiltration membrane

磺酰化反应中的 TSC 单体活性较低,即使在有催化剂的条件下也需要几分钟时间方可反应完全。由图 9 得,随着有机相反应时间的延长,PSA 纳滤膜对 MgSO₄ 溶液的截留率逐渐升高,通量逐

渐下降,且在 5 min 时开始稳定,6 min 时截留率达到最高 93.5%。因为磺酰化反应中的 TSC 单体活性较低,水相单体哌嗪与 TSC 单体反应速度较慢,在短时间内,不能形成完整致密的分离层,导致纳滤膜截留率低而通量较高。当反应时间延长后,哌嗪与 TSC 可以有充足的时间完成磺酰化反应,形成完整致密的分离层,制备的纳滤膜截留率提高,通量减小。随着反应时间进一步增加,形成的完整致密的分离层阻断单体的扩散接近,界面聚合完成,延长反应时间膜性能基本不变。因此在制备 PSA 纳滤膜时选择有机相的最佳反应时间为 6 min。

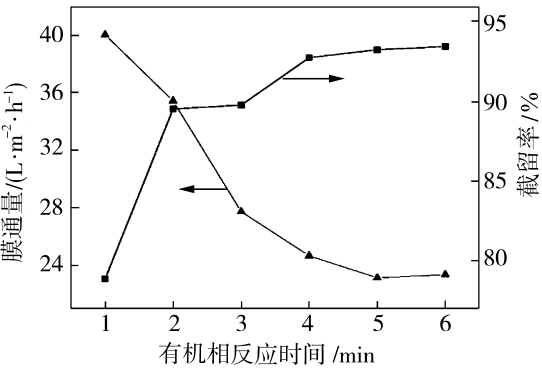


图 9 有机相反应时间对 PSA 纳滤膜的性能影响
Fig. 9 Effect of organic reaction time on the performance of PSA nanofiltration membrane

2.4 PSA 管式纳滤膜 I 与 II 的性能

通过上述实验对 TSC+PIP 界面聚合的工艺优化,在质量分数 0.9% PIP、0.01% SDS、0.013 3% DMAP 的水相和 0.08% TSC、1.0% EGME 有机相的条件下,水相浸泡时间 6 min、水相后吹风 40 s,有机相反应时间 6 min 制备两种 PSA 管式纳滤膜。PSA 管式纳滤膜 I 的支撑层为 PET 无纺布, PET 无纺布具有优良的亲水性,有较好的耐酸性性能,不耐强碱; PSA 管式纳滤膜 II 支撑层为 PE+PP 无纺布, PE+PP 无纺布亲水性弱,但具有优异的耐强酸强碱的性能,但是,由于两者无纺布亲水性的不同导致 PSA 纳滤膜表面分离层分布不均,使得截留率有较大的差异。表 1 为这两种复合纳滤膜性能。

表 1 PSA 管式纳滤膜的性能

Table 1 Performance of tubular PSA nanofiltration membrane

纳滤膜	支撑层无纺布材料	通量/(L·m ⁻² ·h ⁻¹)	截留率/%
PSA 管式纳滤膜 I	聚对苯二甲酸乙二酯(PET)	23~27	90~95
PSA 管式纳滤膜 II	聚乙烯(PE)+聚丙烯(PP)	24~28	76~80

2.5 管式膜红外光谱分析

图 10 为 PSA 管式纳滤膜 I、II 的红外光谱图,波数在 $400 \sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$ 的范围. 在 $1\,659$ 和 $1\,040\text{ cm}^{-1}$ 处的两个特征吸收峰,主要来自于磺酰胺基中的 $\text{S}=\text{O}$ 键振动峰,而磺酰胺基中的 $\text{S}-\text{N}$ 键的特征峰表现在图谱中的 $1\,274\text{ cm}^{-1}$ 处^[21]. 在 $1\,166\text{ cm}^{-1}$ 处的较强吸收峰则代表了 $\text{C}-\text{S}$ 键与 $\text{C}-\text{F}$ 键的伸缩振动峰. 另外在 875 与 839 cm^{-1} 处的强吸收峰则位于苯环间位双取代的双吸收带上,证明膜表面存在磺酰胺结构的 TSC^[22].

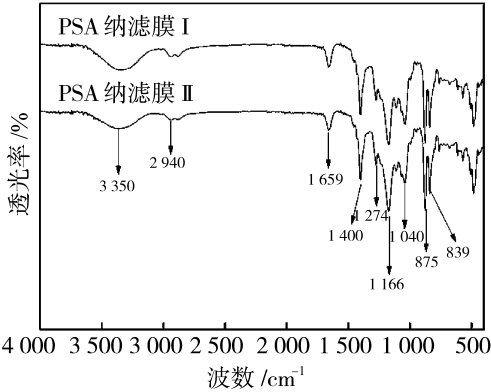


图 10 PSA 管式纳滤膜 FTIR 图分析

Fig. 10 FTIR diagram analysis of tubular PSA nanofiltration membrane

2.6 管式膜 X 射线能谱分析

X 射线能谱通过对膜表面 10nm 左右的深度进行探测分析,可以对膜表面的元素成分与化学组成实现定性分析与半定量分析^[23]. 从图 11 管式膜的 XPS 图谱可以看出,管式 PVDF 超滤基膜出现了 4 个特征峰,分别代表了结合能 $688.1\text{ eV}-\text{F}(1s)$ 、 $532.0\text{ eV}-\text{O}(1s)$ 、 $400.1\text{ eV}-\text{N}(1s)$ 、 $286.1\text{ eV}-\text{C}(1s)$;PSA 管式纳滤膜 I、II 也有 4 个特征峰,分别为结合能 $533.1\text{ eV}-\text{O}(1s)$ 、 $400.1\text{ eV}-\text{N}(1s)$ 、 $286.1\text{ eV}-\text{C}(1s)$ 、 $169.1\text{ eV}-\text{S}(2p)$. 由于在纳滤膜中检测出了 S 元素而没有 F 元素,并且 N 元素的峰值也较超滤膜有所提高,这证明了 PSA 复合层的成功制备,并完全覆盖了基膜,形成完整复合分离层. 由表 2 可以看出,PSA 纳滤膜 II 的 S 和 N 的含量低于 PSA 纳滤膜 I,与图 12 相呼应,说明 PSA 纳滤膜 II 的交联度低.

表 2 PSA 管式纳滤膜活性层的表面原子组成

Table 2 Surface atomic composition of the active layer of PSA tubular nanofiltration membrane

纳滤膜	质量分数/%			
	C	N	O	S
PSA 纳滤膜 I	65.1	7.21	20.25	7.44
PSA 纳滤膜 II	67.02	6.98	19.82	6.18

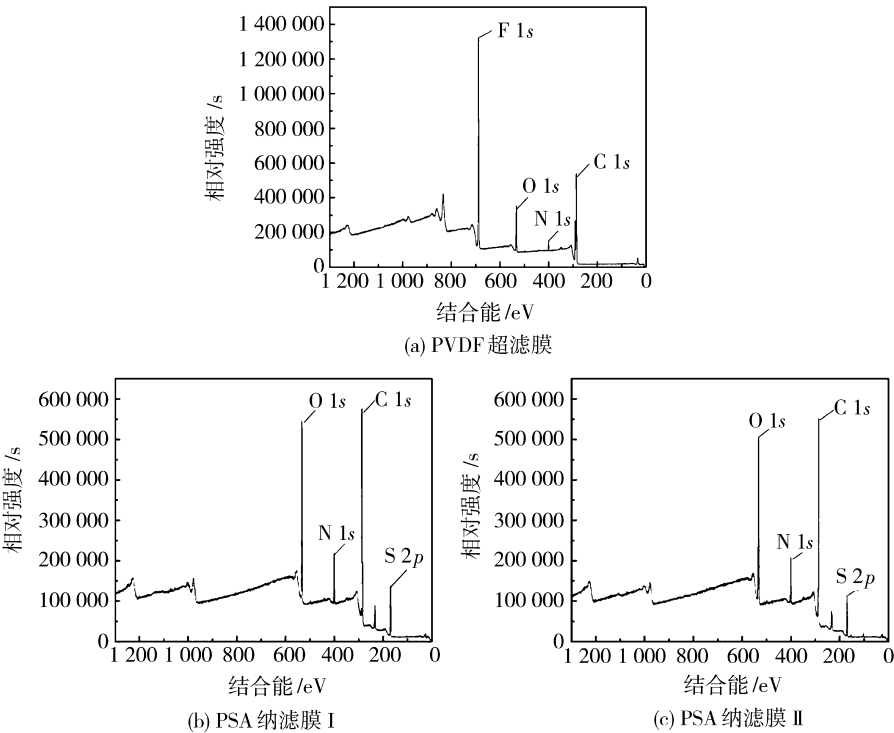


图 11 膜的 XPS 图谱

Fig. 11 XPS chromatogram of membranes

高分辨率 XPS 扫描 $S(2p)$ 元素可以得到 PSA 纳滤膜表面的该元素的谱图,进行分峰拟合处理后得图 12,可对膜表面的化学结构信息进行定性与定量分析.聚磺酰胺的分离层中存在着 S 元素的 3 种

化学键,分别为 S—N 键、S—O 键与 S=O 键,由图 12 可得,PSA 纳滤膜 II 中 S—N 键的谱峰面积小于 PSA 纳滤膜 I, S—N 键代表了磺酰胺基团的含量,这表明 PSA 纳滤膜 II 的交联度较小.

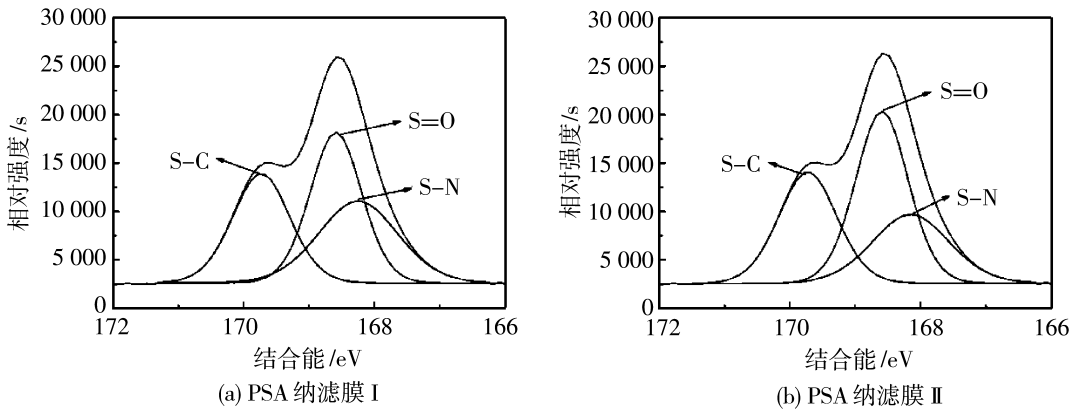


图 12 PSA 管式纳滤膜 $S(2p)$ 高分辨率 XPS 谱图

Fig. 12 High resolution XPS spectra of tubular PSA nanofiltration membrane $S(2p)$

2.7 管式膜表面与断面结构分析

图 13 为 PVDF 管式超滤膜与 PSA 纳滤膜的表面和断面电镜图.从图 13(a)可以明显看出

PVDF 超滤膜表面分布着均匀蜂窝状的孔,而经过界面聚合后,在图 13(b)与 13(c)中蜂窝状孔消失,表面覆盖着致密聚磺酰胺的分离层,存在形状不一的突起结节,且图 13(c)的突起结节更加密集.对比图 13(d)、13(e)、13(f)可以看出,PVDF 超滤膜的断面为指状孔结构,而纳滤膜的断面在指状孔上方则覆盖着功能层^[24].这表明通过界面聚合的方法成功地在 PVDF 管式超滤膜生成了 PSA 纳滤膜,且因为 PSA 管式纳滤膜 II 原材料所使用的支撑无纺布亲水性较差,导致表面分离层不均匀,突起结节较多,由以上测试可以看出无纺布对管式膜影响很大,可以通过更换不同种类的无纺布来提升管式纳滤膜的各项性能.

2.8 管式膜静态酸碱浸泡分析

为比较 PSA 纳滤膜的耐酸碱性,在同等实验条件下与商品化聚酰胺(PA)管式复合纳滤膜进行对比,实验结果如图 14 所示.由图 14 可以看出,PA 纳滤膜在不同浓度酸碱溶液浸泡下,截留率由 97.6% 迅速下降至 0%,通量大幅度提高,在 4% NaOH 溶液中仅 1 d 就完全丧失分离性能.在酸性浸泡液中,PSA 纳滤膜 I 和 II,通量和截留率基本保持稳定,膜性能变化不大.在碱性浸泡液中,随着浸泡时间的延长,PSA 纳滤膜 I 膜通量增加,膜截留率逐渐减小,尤其是在 4% NaOH 溶液中浸泡 7 d 后,膜性能基本完全丧失,这主要是由于纳滤膜 I 的支撑层为 PET 无纺布,在碱性条件下,PET

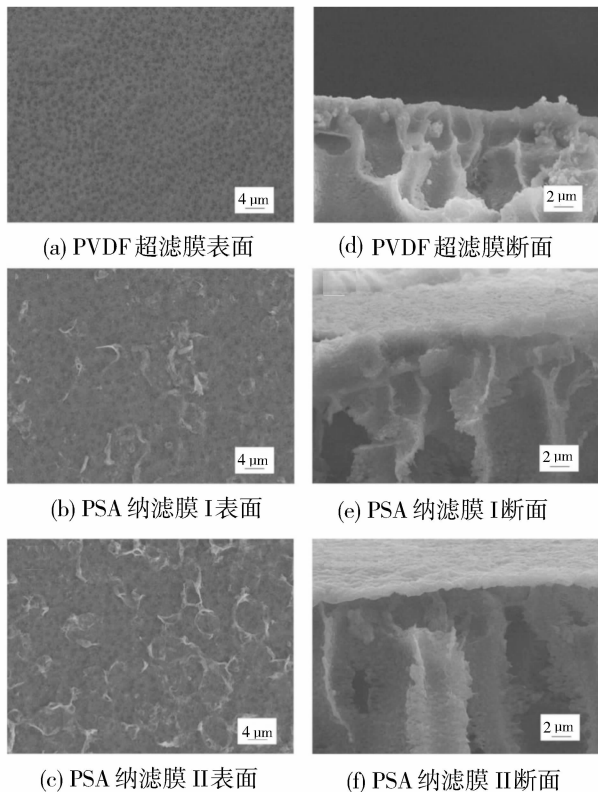


图 13 管式超滤膜(自制)与纳滤膜的表面和断面图

Fig. 13 Surface and section of tubular ultrafiltration membrane and nanofiltration membrane

材料降解,从而影响膜的结构性能,造成分离性能劣化;随着浸泡时间延长,PSA 纳滤膜Ⅱ膜性能变化不大,保持稳定,主要由于纳滤膜Ⅱ支撑层为 PE+PP 无纺布耐碱性能好,在碱性条件下性能没

有变化,同时 PSA 复合层耐碱性能优异,在碱性条件下性能基本不变. 经以上数据与分析可得,PSA 纳滤膜Ⅱ的耐酸碱性能最佳,可在强酸强碱的环境下稳定运行.

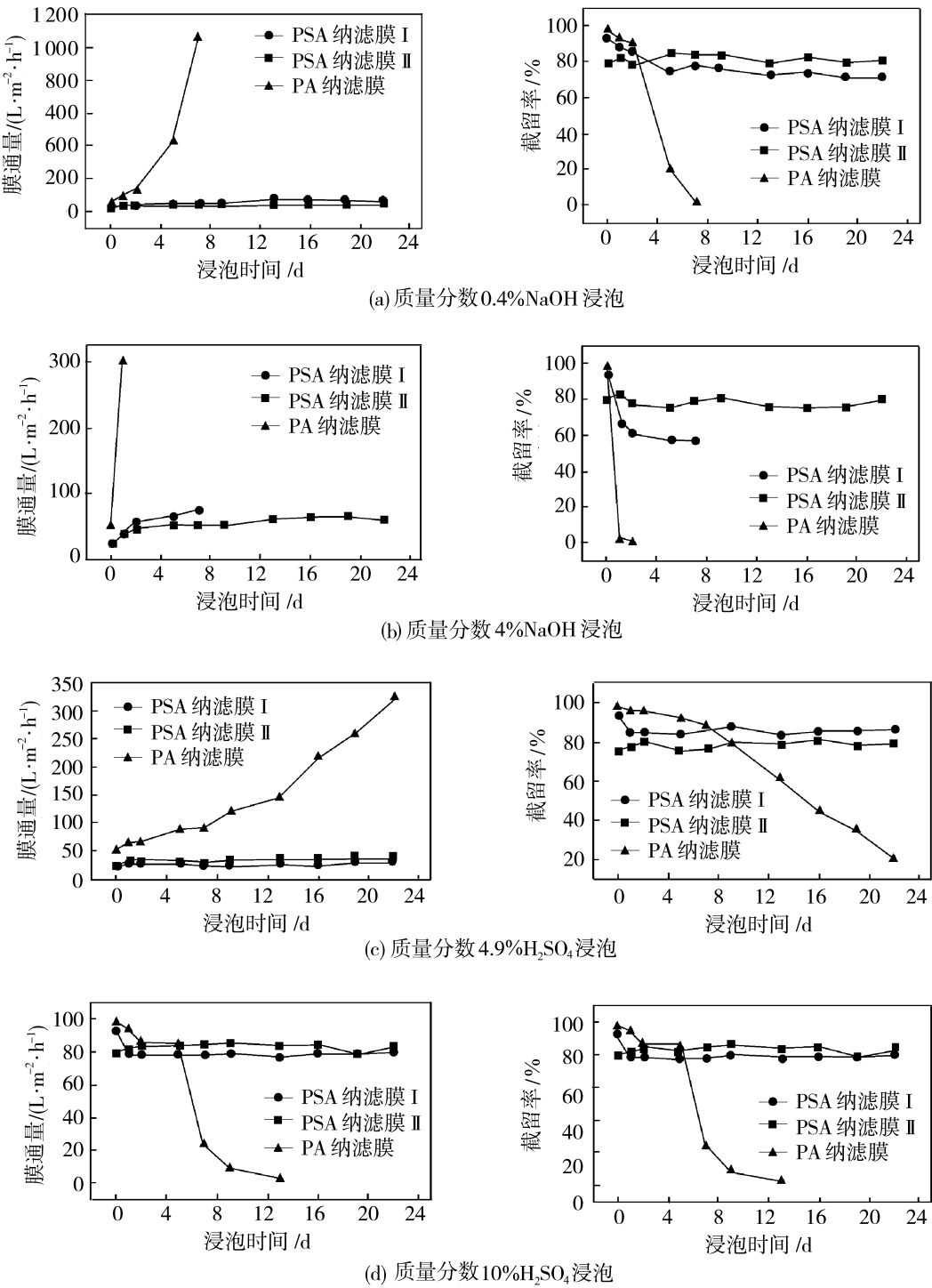


图 14 3 种纳滤膜浸泡在不同浓度酸碱溶液中性能的变化

Fig. 14 Performance changes of three nanofiltration membranes soaked in acid and alkali solutions with different concentrations

3 结论与展望

实验研究表明,分别以 PIP 和 TSC 为水相和有机相单体,通过界面聚合的方法,可以制备性能较好的 PSA 复合管式纳滤膜,在质量分数 0.9% PIP、0.01% SDS、0.0133% DMAP 水相和 0.08% TSC、1.0% EGME 有机相条件下,水相中浸泡 6 min、吹风 40 s,有机相中聚合反应 6 min 条件下,制备的 PSA II 管式纳滤膜,对 MgSO_4 的截留率为 76%,通量达 $27 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。对制备的 PSA 复合纳滤膜 II 耐酸性能测试,结果表明,PSA 纳滤膜 II 可在 $\text{pH}=0\sim 14$ 中使用,性能稳定,有优异的耐酸碱性能。但是,其较低的截留率限制了一些方面的应用,可以通过更换无纺布以及更耐酸的膜材料(比如三嗪环类、磺化聚合物类)以加强在工业生产中的应用。

参考文献:

- [1] Lalia B S, Kochkodan V, Hashaikh R, *et al.* A review on membrane fabrication: Structure, properties and performance relationship[J]. Desalination, 2013, 326: 77—95.
- [2] Mohammad A W, Teow Y H, Ang W L, *et al.* Nanofiltration membranes review: Recent advances and future prospects[J]. Desalination, 2015, 356: 226—254.
- [3] 刘恩华,魏 飞,赵旭臣. 聚砜管式超滤膜的制备及其结构性能研究[J]. 水处理技术, 2014, 40(12): 44—47.
- [4] 王鹤铭,刘恩华,魏 飞. 聚偏氟乙烯—聚酰胺管式复合膜的分离性能研究[J]. 水处理技术, 2021, 47(3): 47—51.
- [5] Soulier J P, Chabert B, Chauchard J, *et al.* Synthesis and properties of some polyamides and polysulfonamides [J]. J Appl Polym Sci, 1974, 18: 2435—2447.
- [6] 白 菊,赖 卫,巩莉丽,等. 耐酸型纳滤膜制备及其应用研究进展[J]. 膜科学与技术, 2022, 42(1): 180—191.
- [7] Liu M, Yao G, Cheng Q, *et al.* Acid stable thin-film composite membrane for nanofiltration prepared from naphthalene-1, 3, 6-trisulfonylchloride (NTSC) and piperazine (PIP) [J]. J Membr Sci, 2012, 415/416: 122—131.
- [8] Hoseinpour H, Peyravi M, Nozad A, *et al.* Static and dynamic assessments of polysulfonamide and poly (amide-sulfonamide) acid-stable membranes[J]. J Taiwan Ins Chem Eng, 2016, 67: 453—466.
- [9] 丁晓惠,刘恩华,魏 飞. PVDF/PA 管式复合纳滤膜的制备及后处理研究[J]. 膜科学与技术, 2019, 39(1): 16—27.
- [10] Lee S J, Lee H H, Seo J A, *et al.* Interfacial polymerization on hydrophobic PVDF UF membranes surface: Membrane wetting through pressurization [J]. Appl Surface Sci, 2015, 356: 1207—1213.
- [11] Lin J Y, Tang C Y, Huang C, *et al.* A comprehensive physico-chemical characterization of superhydrophilic loose nanofiltration membranes [J]. J Membr Sci, 2016, 501: 1—14.
- [12] Wang T, Zhao C W, Li P, *et al.* Effect of non-solvent additives on the morphology and separation performance of poly (*m*-phenylene isophthalamide) (PMIA) hollow fiber nanofiltration membrane [J]. Desalination, 2015, 365: 293—307.
- [13] Tanninen J K, Nystrom M. Separation of ions in acidic conditions using NF[J]. Desalination, 2002, 147(1): 295—299.
- [14] Verissimo S, Peinemann K V, Bordado J. Influence of the diamine structure on the nanofiltration performance, surface morphology and surface charge of the composite polyamide membranes [J]. J Membr Sci, 2005, 279(1): 266—275.
- [15] Fang W X, Shi L, Wang R. Interfacially polymerized composite nanofiltration hollow fiber membranes for low-pressure water softening[J]. J Membr Sci, 2013, 430: 129—139.
- [16] Ji J, Mehta M. Mathematical model for the formation of thin-film composite hollow fiber and tubular membranes by interfacial polymerization[J]. J Membr Sci, 2001, 192(1): 41—54.
- [17] Dickson J M, Chikds R F, Mccarry B E, *et al.* Development of a coating technique for the internal structure of polypropylene microfiltration membranes [J]. J Membr Sci, 1998, 148(1): 25—36.
- [18] 廖联安,郭奇珍. 4-二甲氨基吡啶的合成及其催化的有机反应[J]. 合成化学, 1995(3): 215—221.
- [19] Xiao M, Chen P L, Zhou M, *et al.* Tight ultrafiltration ceramic membrane for separation of dyes and mixed salts (both $\text{NaCl}/\text{Na}_2\text{SO}_4$) in textile wastewater treatment[J]. J Eng, 2017, 56(24): 7070—7079.
- [20] Auddy K, De S, Dasgupta S, *et al.* Flux enhancement in nanofiltration of dye solution using turbulent promoters[J]. Sep Purif Technol, 2004, 40(1): 31—39.
- [21] Nakari O, Pihlajamäki A, Mänttari M, *et al.* Permeability of dilute ionic liquid solutions through a nanofiltration membrane — Effect of ionic liquid concentra-

tion, filtration pressure and temperature[J]. Sep Purif Technol, 2016, 163: 267—274.

[22] Yu S C, Ma M, Liu J Q, *et al.* Study on polyamide thin-film composite nanofiltration membrane by interfacial polymerization of polyvinylamine (PVAm) and isophthaloyl chloride (IPC)[J]. J Membr Sci, 2011, 379(1): 164—173.

[23] Tang Y J, Xu Z L, Xue S M, *et al.* A chlorine-tolerant nanofiltration membrane prepared by the mixed diamine monomers of PIP and BHTTM[J]. J Membr Sci, 2016, 498: 374—384.

[24] Trushinski B J, Dickson J M, Smyth T, *et al.* Poly-sulfonamide thin-film composite reverse osmosis membranes[J]. J Membr Sci, 1998, 143(1): 181—188.

Preparation and acid and alkali resistance of PVDF/PSA tubular composite nanofiltration membrane

LIU Enhua¹, LI Shipeng¹, LI Shiwei¹, YANG Lijuan²

(1. Laboratory of Hollow Fiber Membrane Material and Membrane Process, Tiangong University, Tianjin 300387, China; 2. Tianjin Hipure Membrane Technology Co. Ltd., Tianjin 300304, China)

Abstract: In this paper, PSA composite tubular nanofiltration membranes I and II were prepared by interfacial polymerization using PVDF tubular ultrafiltration membrane as base membrane, anhydrous piperazine (PIP) as aqueous monomer and benzene-1, 3, 5-trisulfonyl chloride (TSC) as organic monomer. The effects of additive concentration, post-water blowing time and organic reaction time on the performance of PSA nanofiltration membrane were studied. The results showed that the retention rates of PSA nanofiltration membranes I and PSA nanofiltration membranes II to 2 000 mg/L MgSO₄ aqueous solution at 25 °C and 0.4 MPa were 95% and 76%, and the fluxes were 27 L/(m² · h) and 28 L/(m² · h), respectively. Its acid and alkali resistance increased from pH = 3 ~ 12 to pH = 0 ~ 14, and the nanofiltration membrane performance remained stable after soaking in different concentrations of acid and alkali solutions for 22 days.

Key words: polysulfonamide; tubular nanofiltration membrane; interfacial polymerization; resistance to acid and alkali

欢迎订阅 2023 年《净水技术》杂志

CN31—1513/TQ ISSN1009—0177

《净水技术》杂志是面向市政给排水、工业水处理和水环境治理等行业,以宏观综述、标准解读、理论研究、应用实践和工程案例为主要报道内容的核心期刊,于每月 25 日出版。为中国科技核心期刊,中国科学评价研究中心核心学术期刊(A),科学引文数据库(SCD),华东地区优秀期刊。

《净水技术》理论与实践结合,以实践为主。常设“大家之言”专家特稿专栏,并设有“净水技术前沿与热点综述”、“水源与饮用水保障”、“污水处理与回用”、“工业水处理”、“城镇给排水工程设计案例专栏”、“城镇水系统全流程水质监测技术专栏”、“供排水企业运行及管理成果专栏”等常规栏目,作者和读者遍布国内各大高校、研究院、设计院、运营单位、工程公司和设备厂商,欢迎广大新老读者通过全国各地邮局(300 元/年,平信寄送)或扫描下方二维码联系《净水技术》编辑部(370 元/年,快递寄送)进行订阅。

邮发代号:4—652 电话:021-66250061 邮箱:wj@jsjs.net.cn 或 shjsjs@vip.126.com

扫码输入“订阅”查看订购信息:

