

面向染料废水处理的高通量疏松型复合纳滤膜的制备试验

刘鹏¹, 观姗姗², 谷亚新¹, 刘运学¹

(1. 沈阳建筑大学材料科学与工程学院, 辽宁 沈阳 110168; 2. 青岛科技大学高分子科学与工程学院, 山东 青岛 266042)

摘要 目的 研发一种高通量疏松型复合纳滤膜, 解决染料废水直接排放带来的环境污染问题。方法 采用聚砜(PSf)超滤膜作为基膜, 通过优化界面聚合的工艺条件制备出一种新型高通量疏松型复合纳滤膜, 分别探讨单体质量分数、水相浸渍时间、界面反应时间、热处理时间、热处理温度等对复合纳滤膜性能的影响, 分析新型高通量疏松型复合纳滤膜对染料废水处理效果。结果 界面聚合过程中单体质量分数对该新型复合纳滤膜性能有显著影响, 而水相浸渍时间对膜分离性能影响较小。随着热处理时间和热处理温度的增加, 纳滤膜的水通量明显降低, 截留率先升高后略有下降。其最佳制备工艺是吡啶(PIP)质量分数为1.5%, 均苯三甲酰氯(TMC)质量分数为0.15%, 浸泡时间1.5 min, 反应时间45 s, 热处理时间4 min, 热处理温度50℃。结论 该复合纳滤膜具有良好的耐压稳定性、非常高的水通量和优异的染料处理效果。

关键词 纳滤膜; 染料废水; 高通量; 疏松型

中图分类号 TU991.2 文献标志码 A

Preparation of High Flux Loose Type Composite Nanofiltration Membrane for Dye Wastewater Treatment

LIU Peng¹, GUAN Shanshan², GU Yaxin¹, LIU Yunxue¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Shenyang Jianzhu University, Shenyang, China, 110168; 2. School of Polymer Science and Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao, China, 266042)

Abstract: In order to solve the environmental pollution caused by the direct discharge of dye wastewater, preparation of a high flux loose type composite nanofiltration (NF) membrane was developed. In this paper, polysulfone (PSF) ultrafiltration membrane was used as the support

收稿日期: 2020-03-08

基金项目: 国家自然科学基金项目(51903133); 辽宁省科技厅自然科学基金项目(2020-BS-158)

作者简介: 刘鹏(1987—), 男, 博士, 主要从事功能高分子膜材料方面研究。

membrane, and a new type of composite NF membrane was prepared by optimizing the process conditions of interfacial polymerization. The effects of monomer concentration, aqueous immersion time, interface reaction time, heat treatment time and heat treatment temperature on the performance of composite NF membrane were discussed. Its treatment effect on dye wastewater was analyzed. The results show that the monomer concentration has a significant effect on the performance of composite NF membrane, while the immersion time of aqueous phase has little effect on the membrane separation performance. With the increase of heat treatment time and temperature, the water flux of NF membrane decreased obviously, and the retention increased first and then decreased slightly. The best preparation process is: 1.5 wt% PIP, 0.15 wt% TMC, soaking time 1.5 min, reaction time 45 seconds, heat treatment time 4 min, heat treatment temperature 50 °C. The new composite NF membrane exhibits good pressure stability, high water flux and excellent dye treatment effect.

Key words: nanofiltration membrane; dyewastewater; high flux; loose type

染料工业废水对人类身体健康和社会安全产生了极大的威胁, 废水处理及循环利用已成为可持续发展的必由之路^[1-2]。但传统染料废水分离技术存在水通量低、脱盐率过高、无法充分分离染料和无机盐等问题, 导致整个染料废水处理效率低、生产成本低。纳滤膜技术是介于超滤和反渗透之间的一种新型膜分离技术, 具有操作压力低、分离效率高、维护成本低等优点^[3-4]。纳滤技术已广泛应用于软化水和海水淡化、纺织废水处理和食品工业^[5-7]。笔者采用聚砜(PSf)超滤膜作为基膜, 通过优化界面聚合的工艺条件开发出一种高通量疏松型复合纳滤膜, 通过改变单体质量分数、水相浸渍时间、界面反应时间、热处理时间、热处理温度等工艺条件, 分析制备工艺与复合纳滤膜性能之间的变化规律。新型的高通量疏松型复合纳滤膜具有较高的水通量和优异的染料处理效果, 具有非常好的应用前景。

1 试验

1.1 主要试剂

聚砜(PSf), 购买于苏威集团; N-N-二甲基乙酰胺(DMAc), 购自于山东友硕化工科技有限公司; 牛血清白蛋白(BSA), 上海金穗生物科技有限公司生产; 哌嗪(PIP), 来源于中国医药集团股份有限公司; 均苯三甲酰氯(TMC), 购

自青岛三力化工有限公司; 氯化锂(LiCl)、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、正己烷、刚果红、托马斯亮蓝、龙胆紫均为实验室常备药品。

1.2 聚砜超滤膜的制备

采用干-湿相转化法制备平板聚砜超滤膜^[8]。首先将聚砜按照一定质量分数溶于N,N-二甲基乙酰胺, 在室温下充分搅拌制得均质铸膜液, 将搅拌好的铸膜液静止10 h以上, 使溶解更充分。然后将静止后的铸膜液脱泡, 再均匀地涂覆在无纺布上。随后将涂覆好的无纺布立刻放进恒温水浴中, 进行分相成膜。再用去离子水反复冲洗制得超滤膜, 从而达到去除膜中残留物的目的。最后将超滤膜浸泡在去离子水中待用。

1.3 复合纳滤膜的制备

采用界面聚合法制备疏松型复合纳滤膜^[9]。首先室温下将一定量的PIP单体溶于去离子水中配置一定质量分数的水相溶液, 然后将TMC单体和添加剂溶于正己烷中制备一定质量分数的有机相溶液。将制备好的超滤膜作为基膜, 擦干膜表面后浸渍于水相溶液中一定时间, 然后放入有机溶液中进行界面聚合反应一段时间, 再将新生的复合纳滤膜放入设定温度的烘箱中一定时间, 最后将制备的复合纳滤膜保存在去离子水中。

1.4 复合纳滤膜性能评价指标

在测试压力0.6 MPa下采用自制的纳

滤膜性能装置,测定取 10 mL 去离子水的时间,复合纳滤膜的水通量为

$$F = \frac{Q}{S \times t} \quad (1)$$

式中: F 为复合纳滤膜纯水通量, $L/(m^2 \cdot h)$; Q 为渗透量, L ; S 为有效膜面积, m^2 ; t 为时间, h 。

复合纳滤膜的截留率为

$$R = \left(1 - \frac{C_2}{C_1}\right) \times 100. \quad (2)$$

式中: R 为复合纳滤膜的截留率, %; C_1 为进料液的质量浓度, g/L ; C_2 为渗透液的质量浓度, g/L 。

2 结果与分析

2.1 不同 TMC 单体质量分数对复合纳滤膜性能的影响

改变有机相中 TMC 质量分数分别制备 4 组不同的复合纳滤膜。图 1 为 TMC 单体质量分数对复合纳滤膜性能的影响。

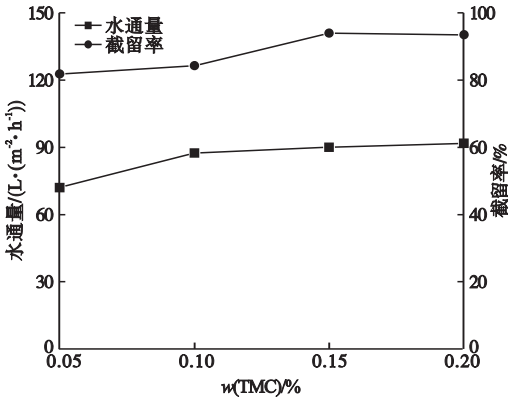


图 1 TMC 质量分数对复合纳滤膜性能的影响

Fig. 1 Effect of TMC concentration on the performance of composite NF membranes

从图 1 可以看出,随着 TMC 单体质量分数从 0.05% 增加到 0.15%,复合纳滤膜对刚果红染料的截留率有较大地增加,但当 TMC 质量分数超过 0.15% 时,膜的水通量和截留率都没有出现明显改变,变化幅度很小。由于随着有机相中 TMC 质量分数的增加,与水相 PIP 单体在界面发生反应几率增

加,有利于提高聚酰胺活性层的交联度,从而提高膜截留率^[10]。当 TMC 达到一定质量分数时,界面聚合反应逐渐结束,活性层结构变化减弱,从而使复合纳滤膜的性能没有明显变化^[11]。当 TMC 质量分数为 0.15% 时,复合纳滤膜的分离性能最好。因此,TMC 质量分数 0.15% 为最佳选择。

2.2 不同 PIP 单体质量分数对复合纳滤膜性能的影响

将 PIP 单体分别溶于去离子水中制备质量分数为 0.5%、1.0%、1.5% 和 2.5% 的水相溶液,保持其他条件不变制备复合纳滤膜。图 2 为复合纳滤膜性能随 PIP 单体质量分数增加变化情况。从图 2 可知,随着 PIP 质量分数从 0.5% 逐渐增加到 2.5%,膜水通量持续增加,染料截留率先升高后明显降低。出现这种现象的原因是因为随着 PIP 质量分数的增加,界面聚合反应速率加快,有利于形成较高交联度聚酰胺活性层,导致膜截留率明显提高,然而当 PIP 质量分数超过 1.5% 时,过量的 PIP 单体在有机相中会迅速与酰氯基团发生反应,导致 TMC 单体在形成致密的聚酰胺活性层之前已被过快消耗,从而使膜截留效果变差^[12]。当 PIP 质量分数为 1.5% 时,复合纳滤膜分离性能最好。因此,选择 1.5% 作为 PIP 水相单体的最佳质量分数。

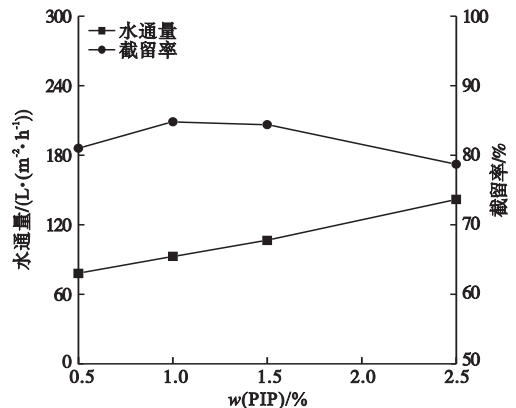


图 2 PIP 质量分数对复合纳滤膜性能的影响

Fig. 2 Effect of PIP concentration on the performance of composite NF membranes

2.3 水相浸泡时间改变对复合纳滤膜性能的影响

在不改变其他制备条件的情况下,通过将水相浸泡时间分别设置在 0.5 min、1.0 min、1.5 min 和 2.0 min 制备了 4 组不同的复合纳滤膜。图 3 为水相浸泡时间对复合纳滤膜性能的影响。

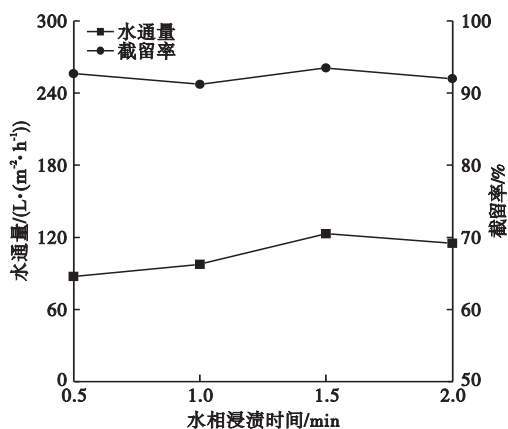


图 3 水相浸泡时间改变对复合纳滤膜性能的影响

Fig. 3 Effect of immersion time on the separation performance of composite NF membranes

从图 3 可以看出,纳滤膜的水通量随浸泡时间从 0.5 min 增加到 1.5 min 呈轻微增长趋势,当浸泡时间超过 1.5 min 时变化不大,而截留率随浸泡时间的增加无明显变化。这些现象表明,在水相中浸泡 0.5 ~ 1.5 min 的时间足以形成均匀的聚酰胺活性层。当在水相中浸泡超过 1.5 min 时,浸泡时间对膜分离性能没有显著影响。因此,选择 1.5 min 作为最佳浸泡时间。

2.4 不同界面反应时间对复合纳滤膜性能的影响

保持 PIP 质量分数为 0.15%,TMC 质量分数为 1.5%,浸泡时间为 1.5 min,通过将界面聚合反应时间分别设置为 15 s、30 s、45 s、60 s 制备出了一系列复合纳滤膜。图 4 为复合纳滤膜随着界面聚合时间不同而变化情况。从图 4 可以发现,随着界面反应时间从 15 s 增加到 60 s,除 60 s 组外,基于 15 s、30 s 和 45 s 界面反应时间制备的复合膜的

水通量数值差别非常小。此外,随着反应时间的延长,膜截留率呈现明显上升趋势。这是由于水相单体和有机相单体在基膜界面处发生连续聚合反应,形成较厚聚酰胺活性层所致。随着反应时间的增加,活性层更加致密,导致对染料和水分子传递的阻力增加,从而出现截留率增加、水通量降低的现象^[13]。当反应时间为 45 s 时,复合纳滤膜的分离性能最佳。因此,选择 45 s 作为最佳界面反应时间。

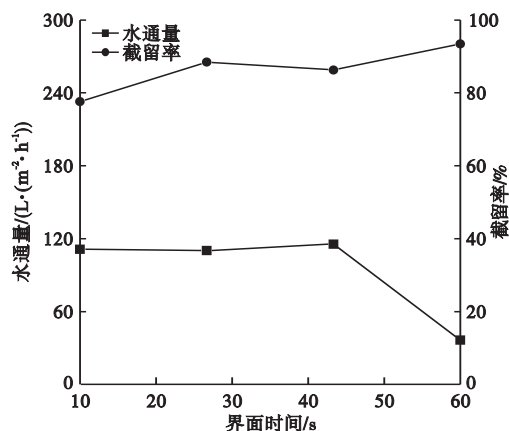


图 4 界面反应时间对复合纳滤膜性能的影响

Fig. 4 Effect of reaction time on the separation performance of composite NF membranes

2.5 热处理时间改变对复合纳滤膜性能的影响

热处理时间分别设置为 0 min、2 min、4 min 和 6 min,其他条件不变,考察了不同热处理时间对复合纳滤膜性能的影响。图 5 为热处理时间对复合纳滤膜的水通量和截留率的影响。从图 5 可以看出,随着热处理时间从 0 min 增加到 4 min,膜水通量明显降低,但当热处理时间超过 4 min 后,复合纳滤膜的性能变化很小。这可能是由于刚开始热处理时,未反应的单体可以进一步反应,使得聚酰胺活性层的交联程度越来越大,阻碍了水分子传递,使膜水通量出现明显下降^[14]。当热处理时间超过 4 min 时,聚酰胺活性层已经非常致密,继续增加热处理时间对活性层结构影响效果较小,因此纳滤膜性能变化不

大。由于纳滤膜在热处理 4 min 性能稳定,因此最佳热处理时间设定为 4 min。

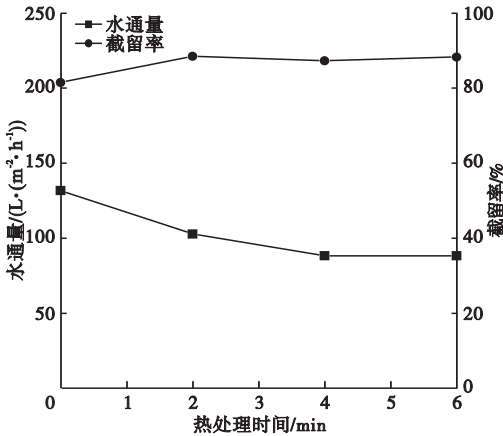


图5 热处理时间对复合纳滤膜性能的影响

Fig. 5 Effect of heat treatment time on the performance of composite NF membranes

2.6 不同热处理温度对复合纳滤膜性能的影响

将 4 组新生复合膜分别在不同温度 25 °C、50 °C、70 °C、90 °C 的烘箱中热处理 4 min。图 6 为不同热处理温度对复合纳滤膜性能的影响情况。

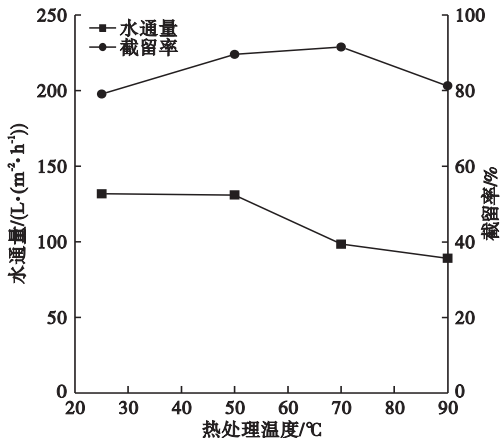


图6 热处理温度对复合纳滤膜性能的影响

Fig. 6 Effect of heat treatment temperature on the performance of composite NF membranes

从图 6 可以看出,随着热处理温度从 25 °C 提高到 70 °C,膜水通量呈现明显下降,而对染料的截留率显著提高。这是因为高温可以促进聚合物链的运动,随着热处理温度从 25 °C 提高到 70 °C,越来越多水性单体扩

散到界面区域参与界面聚合反应,进一步提高了聚酰胺分子的交联度,使纳滤膜的活性层更加致密,从而降低水通量,提高截留率^[15]。但当热处理温度超过 70 °C 时,对染料的截留率略有下降。这可能是由于某些 TMC 单体在固化温度过高时发生水解,导致聚酰胺活性层出现一些缺陷,导致复合膜的截留率降低。当热处理温度为 50 °C 时,复合纳滤膜具有最高的染料截留率和较好的水通量。因此,最佳热处理温度设定为 50 °C。

2.7 试验压力对复合纳滤膜性能的影响

以获得较高水通量和保证截留率作为选择原则,最终将 PIP 质量分数为 1.5%, TMC 质量分数为 0.15%, 浸泡时间 1.5 min, 反应时间 45 s, 50 °C 热处理 4 min 作为最佳制备条件,开发出新型复合纳滤膜。然后在室温下,试验压力分别设定为 0.5 MPa、0.55 MPa、0.6 MPa 和 0.65 MPa, 分别测试不同试验压力条件下复合纳滤膜分离性能的变化情况。图 7 为不同试验压力下复合纳滤膜的性能变化。从图 7 可知,随着试验压力从 0.50 MPa 增加到 0.65 MPa, 复合纳滤膜的水通量明显增加,截留率略有下降。结果表明,在 0.5 ~ 0.65 MPa 的试验压力内,新型复合纳滤膜具有良好的耐压稳定性。

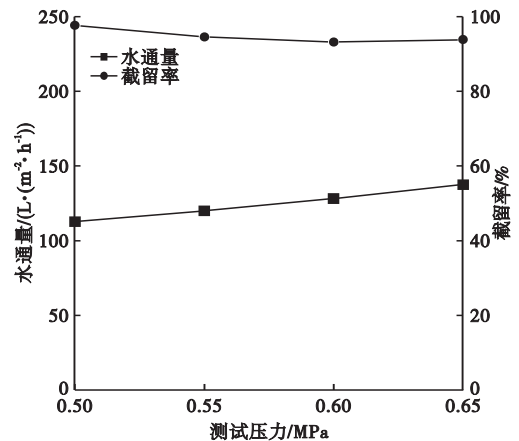


图7 试验压力对复合纳滤膜性能的影响

Fig. 7 Effect of test pressure on the performance of composite NF membrane

2.8 复合纳滤膜对染料分离效果

以刚果红、考马斯亮蓝和龙胆紫为代表的直接染料、阴离子染料和阳离子染料,新型复合纳滤膜对3种具有相同质量分数和制备过程的染料模拟溶液在0.6 MPa压力下的处理效果如图8所示。

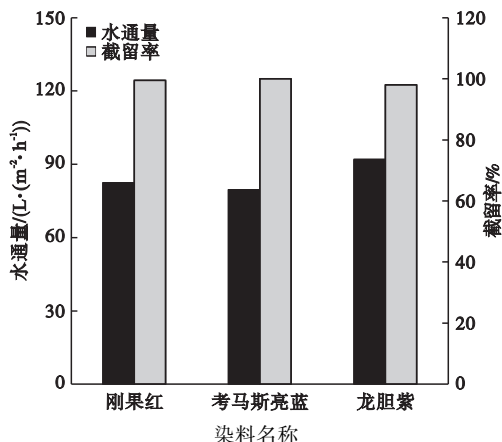
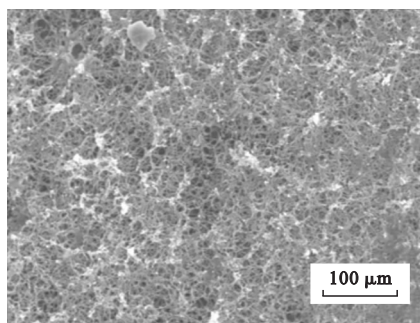
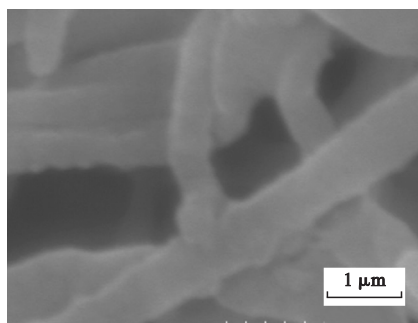


图8 复合纳滤膜对染料废水的处理效果

Fig. 8 Treatment performance of composite NF membrane on dyes wastewater



(a)纳滤膜活性层结构



(b)纳滤膜活性层内部孔隙结构

图9 新型复合纳滤膜场发射SEM扫描电镜照片

Fig. 9 SEM pictures of novel composite NF membrane

3 结论

(1) PIP质量分数为1.5%, TMC质量分数为0.15%, 浸泡时间1.5 min, 反应时间45 s, 50 °C热处理4 min为制备新型高通量疏松型复合纳滤膜的最佳工艺。

(2) PIP和TMC单体质量分数对复合纳滤膜的水通量和截留率有显著影响, 而水相浸泡时间对复合纳滤膜的分离性能影响不大。随着热处理时间或热处理温度的增加,

从图8可以发现, 复合纳滤膜在0.6 MPa压力下处理3种染料废水的水通量均高于85 L/(m²·h)。复合纳滤膜对3种染料模拟废水的截留率均保持在98%以上, 其中对考马斯亮蓝的截留率高达100%。这些现象表明新型复合纳滤膜具有较高的水通量和优异的染料截留率, 展现出非常好的应用前景。

2.9 复合纳滤膜结构表征

图9为复合纳滤膜的场发射扫描电镜照片。从图9的电子显微镜照片可以看出, 新型复合纳滤膜的活性层即具有纵横交叉的交联状网络结构, 而且还具有疏松的孔隙结构。这些纵横交叉的交联状网络结构对染料大分子起到了较好的截留效果, 使得新型复合纳滤膜截留率较高, 而独特的多孔结构有利于减小水分子通过纳滤膜的阻力, 从而赋予复合纳滤膜良好的水通量^[16-20]。

膜水通量明显降低, 截留率呈现先明显升高然后略微降低的趋势。

(3) 新型聚酰胺复合纳滤膜具有良好的耐压稳定性、较高的水通量和优异的染料截留率。

参考文献

[1] 张浩勤, 秦国胜, 张秋楠, 等. 染料脱盐纳滤膜分离性能表征[J]. 郑州大学学报(工学版), 2015, 36(3): 73-76.

(ZHANG Haoqin, QIN Guosheng, ZHANG

- Qiunan, et al. Separation performance characterization of the NF membrane with dye desalination [J]. Journal of Zhengzhou university(engineering edition), 2015, 36(3): 73-76.)
- [2] 肖亚威,刘崇,邢子鹏.玉米秸秆资源化的生物多孔碳吸附染料废水研究[J].黑龙江大学学报,2020(1):48-55.
(XIAO Yawei, LIU Chong, XING Zipeng, Study on bioporous carbon of cornstalk adsorption dye wastewater recycling [J]. Journal of Heilongjiang engineering college, 2020(1):48-55.)
- [3] OATLEY D L, WALTERS M, AINSCOUGH T J, et al. Nanofiltration membranes and processes: a review of research trends over the past decade [J]. Journal of water process engineering, 2017, 19: 164-171.
- [4] LEFEBVRE X, JOHN P, DAVID P. Nanofiltration theory: an analytic approach for single salts [J]. Journal of physical chemistry B, 2018, 108(43): 16811-16824.
- [5] SANCHES S, FRAGA M C, SILVA N A, et al. Pilot scale nanofiltration treatment of olive mill wastewater: a technical and economical evaluation [J]. Environmental science & pollution research, 2017, 24(4): 3506-3518.
- [6] AREND G D, REZZADORI K, SOARES L S, et al. Performance of nanofiltration process during concentration of strawberry juice [J]. Journal of food science and technology, 2019, 56(4): 2312-2319.
- [7] 任晓晶,赵长伟,张忠国,等.聚酰胺非对称纳滤膜在印染废水深度处理中的应用[J].水处理技术,2012,38(3):67-70.
(REN Xiaojing, ZHAO Changwei, ZHANG Zhongguo, et al. Advanced treatment of dye wastewater by a polyamide asymmetric nanofiltration membrane [J]. Technology of water treatment, 2012, 38(3): 67-70)
- [8] LIU P, ZHANG S, WANG Y, et al. Preparation and characterization of thermally stable copoly (phthalazinone biphenyl ether sulfone) hollow fiber ultrafiltration membranes [J]. Applied surface science, 2015, 335: 189-197.
- [9] ZHANG S, LIU P, CHEN Y, et al. Preparation of thermally stable composite forward osmosis hollow fiber membranes based on copoly (phthalazinone biphenyl ether sulfone) substrates [J]. Chemical engineering science, 2017, 166: 91-100.
- [10] TANNE N, XU R, ZHOU M, et al. Influence of pore size and membrane surface properties on arsenic removal by nanofiltration membranes [J]. Frontiers of environmental science & engineering, 2019, 13(2): 19-26.
- [11] LIU P, YU J. Influence of modifying interfacial polymerization compositions on the performance of composite forward osmosis hollow fiber membranes [J]. Journal of polymer research, 2019, 26(3): 60.
- [12] KIM I C, JEGAL J, LEE K H. Effect of aqueous and organic solutions on the performance of polyamide thin-film-composite nanofiltration membranes [J]. Journal of polymer science part B polymer physics, 2002, 40(19): 2151-2163.
- [13] HAN R, ZHANG S, HU L, et al. Preparation and characterization of thermally stable poly (piperazine amide)/PPBES composite nanofiltration membrane [J]. Journal of membrane science, 2011, 370(1/2): 91-96.
- [14] HU L, ZHANG S, HAN R, et al. Preparation and performance of novel thermally stable polyamide/PPENK composite nanofiltration membranes [J]. Applied surface science, 2012, 258(22): 9047-9053.
- [15] LIU B, WANG S, ZHAO P, et al. High performance polyamide thin-film composite nanofiltration membrane: role of thermal treatment [J]. Applied surface science, 2017, 435: 415-423.
- [16] 吴子康.纳滤膜的制备及其在染料废水处理中的研究进展 [J]. 广东化工, 2019, 46(7): 122-123.
(WU Zikang, Preparation of nanofiltration membrane and its research in dye wastewater treatment [J]. Guangdong chemical industry, 2019, 46(7): 122-123.)
- [17] 柴红,周志军.纳滤膜脱盐浓缩染料的研究 [J]. 高校化学工程学报, 2000, 14(5): 461-464.
(CHAI Hong, ZHOU Zhijun. Nanofiltration membrane for desalination and enrichment of dye [J]. Journal of chemical engineering, 2000, 14(5): 461-464.)
- [18] 陈慧娟,纪晓声,陈霄翔,等.纤维素/壳聚糖共混纳滤膜的制备及其染料脱盐性能研究 [J]. 膜科学与技术, 2018(4): 27-32.
(CHEN Huijuan, JI Xiaosheng, CHEN Xiaoxiang, et al. Preparation of CEL/CS blend nanofiltration membranes for dye desalination [J]. Membrane science and technology, 2018(4): 27-32.)
- [19] SHEN L, LI P, ZHANG T. Green and feasible fabrication of loose nanofiltration membrane with high efficiency for fractionation of dye/NaCl mixture by taking advantage of membrane fouling [J]. Journal of applied polymer science, 2019, 136(18): 47438.
- [20] 王朋辉,李怡恩,张亚涛.氧化石墨烯尺寸调控及其复合膜分离性能研究 [J]. 膜科学与技术, 2019(3): 62-69.
(WANG Penghui, LI Yien, ZHANG Yatao. Study on size regulation of graphene oxide nanosheets and separation performance of composite membranes [J]. Membrane science and technology, 2019(3): 62-69.)