

IL/GO/PVP/PVDF 改性膜 处理重金属离子的研究

房平¹, 杜明山^{1*}, 李岩², 姬伟², 王琪¹, 崔舒榕¹

(1. 西安工程大学城市规划与市政工程学院, 陕西 西安 710048;

2. 长庆油田分公司油气工艺研究所, 陕西 西安 710055)

摘要:将离子液体(IL)1-乙基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐([EMIM]PF₆)、氧化石墨烯(GO)、聚乙烯吡咯烷酮K30(PVP)、聚偏氟乙烯(PVDF)、二甲基甲酰胺(DMF)共混制备IL/GO/PVP/PVDF改性超滤膜。以IL/GO复合添加剂为变量,测试了膜对Cd²⁺、Pb²⁺、Hg²⁺3种重金属离子的截留率和抗污染率,并探究了离子浓度和pH对膜截留性能的影响。结果表明,IL/GO的添加降低了超滤膜接触角,有效提高了膜表面的亲水性。当IL/GO复合添加剂质量分数为4%/0.6%时膜的综合性能最佳,对Cd²⁺、Pb²⁺、Hg²⁺的截留率可达96.31%、97.72%、96.47%,受污染后通量恢复率为79.24%、85.70%、82.28%。

关键词:离子液体;氧化石墨烯;聚偏氟乙烯;重金属离子;截留性能

中图分类号:TQ051.893;X703

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2022)03-0154-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.03.031

IL/GO/PVP/PVDF modified membrane for treatment of heavy metal ions

FANG Ping¹, DU Ming-Shan^{1*}, LI Yan², JI Wei², WANG Qi¹, CUI Shu-Rong¹

(1. School of Urban Planning and Municipal Engineering, Xi'an Polytechnic University, Xi'an 710048, China;

2. Oil and Gas Technology Research Institute, PetroChina Changqing Oilfield Company, Xi'an 710055, China)

Abstract: IL/GO/PVP/PVDF modified ultrafiltration membrane is obtained by blending ionic liquid (IL) 1-ethyl-3-methyl imipene hexafluorophosphate ([EMIM] PF₆), graphene oxide (GO), polyvinylpyrrolidone K30 (PVP), polyvinylidene fluoride (PVDF) and dimethylformamide (DMF). With IL/GO compound additive as a variable, the membrane's rejection rate and anti-fouling rate to Cd²⁺, Pb²⁺ and Hg²⁺ are tested, and the influence of ion concentration and pH on the rejection performance of membrane is explored. The results identify that the addition of IL/GO reduces the contact angle of the ultrafiltration membrane and effectively improves the hydrophilicity of the membrane surface. When the content of IL/GO composite additive is 4%/0.6%, the overall performance of the membrane is the best, by which the rejection rates of Cd²⁺, Pb²⁺ and Hg²⁺ can reach 96.31%, 97.72% and 96.47%, respectively and the flux recovery rates after pollution are 79.24%, 85.70% and 82.28%, respectively.

Key words: ionic liquids; graphene oxide; polyvinylidene fluoride; heavy metal ion; retention performance

随着工业的发展,排入河流等水体中的重金属离子废水越来越多,自然水体中重金属离子超标造成重金属离子污染^[1-3]。膜分离处理重金属离子技术具有高效、低成本等优点,PVDF膜成膜性能高^[4],但其本身具有疏水性^[5],使其容易在含污染物的分离过程中受到污染^[6-8]。污染是由膜表面和污染物(如蛋白质、微生物、腐殖物质等)之间的相互作用引起的,这会导致颗粒积聚,同时覆盖表面并堵塞膜孔^[6,9-11]。

氧化石墨烯是石墨烯的主要衍生物之一^[12],GO表面含有大量的羟基、羧基、环氧基等含氧官能团,可改善膜的亲水性,进而提高膜的抗污染性能^[13-15]。离子液体1-乙基-3-甲基咪唑六氟磷酸

盐是由阴阳离子通过电荷作用组成,与聚合物共混常常会得到性能优异的复合材料^[16]。尤其是与PVDF共混,离子液体的阴阳离子与PVDF分子链间有很强的电荷库仑力作用,对PVDF结晶行为影响显著,从而制备得到PVDF的极性相^[17],当IL质量分数为4%时对PVDF成膜影响效果最佳^[18]。

笔者选用GO和IL为添加剂、PVP为致孔剂,制备PVDF共混膜,考察膜对重金属离子通量和截留率等性能的影响,探究了膜对重金属离子的去除作用。

1 实验部分

1.1 实验材料及设备

聚偏氟乙烯(PVDF),FR904;N,N-二甲基甲酰胺

收稿日期:2021-11-18;修回日期:2022-01-02

基金项目:陕西省重点研发计划项目(2021-NY188)

作者简介:房平(1975-),男,博士,副教授,研究方向为水处理膜材料与技术,469493@qq.com;杜明山(1998-),男,硕士研究生,研究方向为水处理膜材料与技术,通讯联系人,1159736613@qq.com。

胺(DMF),分析纯;聚乙烯吡咯烷酮K30(PVP),分析纯;1-乙基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐([EMIM]PF₆),优级纯;石墨粉,分析纯;十二烷基硫酸钠(C₁₂H₂₅SO₄Na,SDS),分析纯;三氯甲烷(CHCl₃),分析纯;双硫脲(C₁₃H₁₂N₄S),分析纯;纯水由实验室自制。

水浴恒温摇床(SHY-100);紫外分光光度计(UV757CRT);恒温鼓风干燥箱(DZF-620);高压平板膜小试机(FiowMem0021-HP)。

1.2 实验方法

1.2.1 PVDF膜制备

采用非溶剂致相分离法(NIPS)制备PVDF共混膜。依次将一定量的PVP、PVDF、IL、GO溶于DMF当中,超声分散后油浴加热,用四面刮膜器将铸膜液均匀地流延在玻璃板上,静置30s后放入凝胶浴中进行相转化,后将固化的膜从玻璃板上剥落分离,保存在去离子水中。

按照上述方法配制铸膜液并制备10组PVDF超滤膜,分别为PVP/PVDF膜(M0)、GO/IL/PVP/PVDF膜(IL的质量分数为4%,GO的质量分数从0.1%提升到0.8%,编号从C1到C8)。

1.2.2 金属离子废液配置

常温条件下,准确称取16.4 mmol的十二烷基硫酸钠(SDS)溶于1 L水中静置12 h充分溶解,再分别称取100 mg的Cd²⁺、Pb²⁺、Hg²⁺加入SDS溶液中,分别配置SDS(16.4 mmol/L,2倍CMC浓度)/Cd²⁺(100 mg/L)、SDS(16.4 mmol/L)/Pb²⁺(100 mg/L)、SDS(16.4 mmol/L)/Hg²⁺(100 mg/L)3种料液。将上述混合均匀的料液注入料液槽,在操作压力为1.5×10⁵ Pa、流速为0.48 m/s的条件下,用IL/GO/PVP/PVDF共混膜分别处理以上料液,待机器运行20 min后,收集截留液体50 mL备用。称取10 mg双硫脲溶于100 mL三氯甲烷中,配制三氯甲烷和双硫脲混合液待用。

2 结果分析

2.1 接触角分析

纯水接触角可以说明有机膜表面的亲水性,接触角越小,则亲水性越强。在60 s测试结束时膜C1~C8纯水接触角分别为54.6、53.2、52.2、49.1、48.8、45.2、56.7、59.0°。PVDF为疏水材料,纯膜接触角为72.6°,GO的加入降低了膜表面的纯水接触角,随着GO质量分数的增加,膜表面纯水接触角呈先下降后上升的趋势,当GO质量分数为0.6%时膜

的亲水性最佳,为45.2°。改性前后膜纯水接触角见图1。

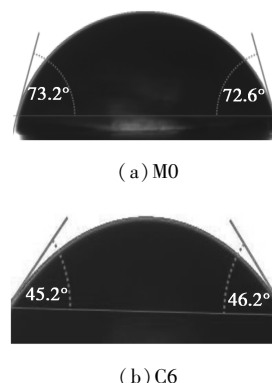
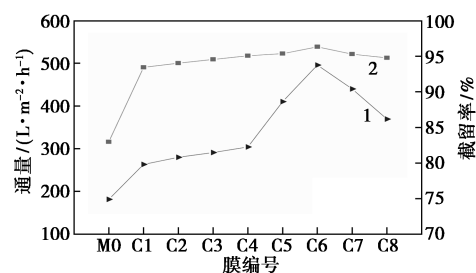


图1 改性前后膜纯水接触角

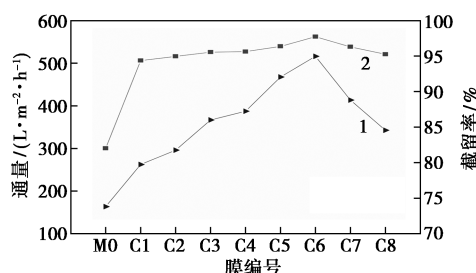
由于GO表面含有大量含氧亲水基团接枝到PVDF膜表面^[19],过多GO在铸膜液体系中容易发生团聚,使得膜表面亲水性下降。而GO中的C—O—C与IL发生反应,同时IL会吸附在GO表面,氧化石墨烯的环氧基与[PF₆]⁻阴离子发生开环反应,[PF₆]⁻阴离子中的F⁻与氧化石墨烯中环氧基的C—形成C—F,剩余部分与C—O相连。所以离子液体与GO紧密相连,阻碍了GO团聚,使得GO更均匀地分散在膜表面,提高了膜的亲水性能。

2.2 重金属离子的分离效果

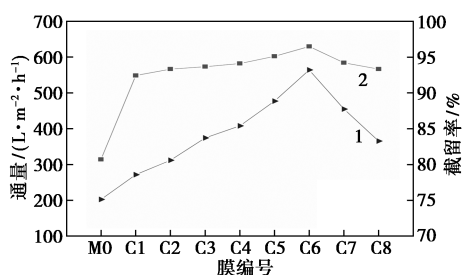
随着GO质量分数的增加,IL/GO/PVP/PVDF共混膜中Cd²⁺、Pb²⁺和Hg²⁺溶液的通量和截留率呈先升后降的趋势,见图2。在IL/GO质量分数为(4.0%/0.6%)时膜的综合性能达到最佳,相比M0膜的通量有显著提高。离子液体可以与氧化石墨烯



(a) Cd²⁺通量与截留率



(b) Pb²⁺通量与截留率



(c) Hg^{2+} 通量与截留率

1—通量;2—截留率

图 2 M0 膜和改性膜通量与截留率变化图

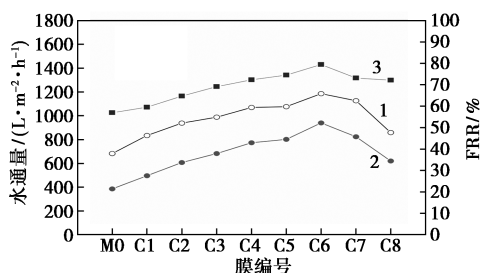
形成 $\pi-\pi$ 稳定结构,使氧化石墨烯在 PVDF 中分散的更为均匀,2 种添加剂的协同作用在膜分离过程中减少流失和团聚现象,提升改性膜的截留性能。

当 IL/GO 复合添加剂质量分数为 (4.0%/0.6%) 时,对处理 3 种重金属离子废水效果最好,相比纯膜提高了 13.36%、15.7%、14.8%,此时水通量分别为 497.73、516.17、563.09 $L/(m^2 \cdot h)$,相比 M0 膜的通量 182.77、165.42、201.25 $L/(m^2 \cdot h)$ 均有明显的提高。这是由于加入阴离子表面活性剂 SDS,增大了重金属离子有效半径,所以 M0 膜和改性膜截留率均较高;GO 表面含有的大量 $-OH$ 、 $-COOH$ 等亲水性基团附着在复合膜表面,增加了复合膜的亲水性,IL/GO 复合添加剂能够增强 β 结晶相强度,改变成膜过程中溶剂与非溶剂之间的传质交换速率,增加膜的孔隙率,而氧化石墨烯的含氧官能团会与金属离子螯合,且 Pb^{2+} 与羧基官能团之间有相对强的络合能力, Pb^{2+} 更容易为氧原子中的唯一一对电子提供空轨道^[20]。

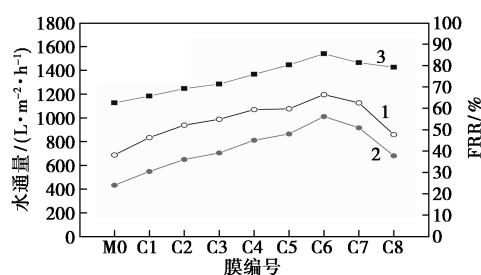
2.3 改性膜抗污染分析

膜截留过 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 和 Hg^{2+} 的通量恢复率如图 3 所示。

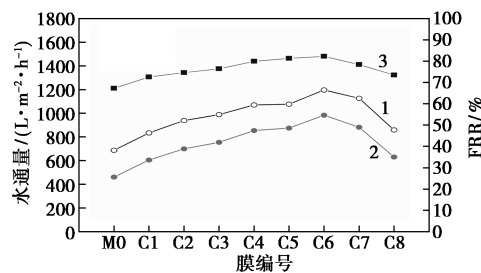
由图 3 中可以看出,改性膜相比 M0 抗污染性均有提升,当受到 Cd^{2+} 污染后,M0 通量恢复率为 56.98%,C6 膜通量恢复率达到最大,为 79.24%,相比 M0 提高了 22.26%;当受到 Pb^{2+} 污染后,M0 通量恢复率为 62.57%,C6 膜通量恢复率达到最大,为



(a) Cd^{2+} 通量与恢复率



(b) Pb^{2+} 通量与恢复率



(c) Hg^{2+} 通量与恢复率

1—污染前通量 J_w ;2—污染后通量 J_0 ;3—通量恢复率 FRR

图 3 M0 膜和改性膜截留过 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 和 Hg^{2+} 的通量与恢复率

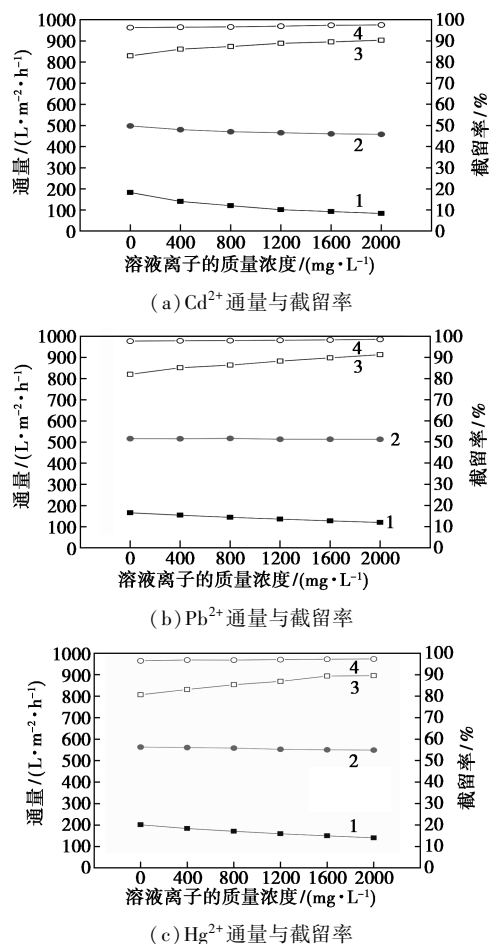
85.70%,相比 M0 提高了 23.13%;当受到 Hg^{2+} 污染后,M0 通量恢复率为 67.12%,C6 膜通量恢复率达到最大,为 82.28%,相比 M0 提高了 15.16%。相比另外 2 种重金属离子,改性膜对 Pb^{2+} 的抗污染性最强,加入 IL 和 GO 提高了膜的抗污染性能。

这是因为 IL 与 GO 发生开环反应,使氧化石墨烯不易发生团聚,并且 GO 表面含有大量的 $-OH$ 、 $-COOH$ 等含氧亲水基团,增加了非溶剂向膜内传质速率,亲水性共聚物与 PVDF 之间的相互作用增强,指状孔增多且变宽变长,海绵孔减少,提高了膜表面亲水性和水通量,且分离过程中在膜表面形成水合层,能够阻挡重金属离子与膜直接接触,不易堆积在膜表面,容易清洗,故膜的抗污染性能得到提升,通量恢复率逐渐上升。当 GO 质量分数超过 0.6% 时,膜的通量恢复率开始下降,此时 IL 与 GO 相互作用力增大,导致铸膜液黏度增大,降低了溶剂与非溶剂的传质速率,形成一部分无效孔结构,孔道连通性下降。而太多的 GO 易于在膜孔中附聚和堵塞,造成一定的膜污染。

2.4 离子浓度对膜截留性能影响

不同离子浓度的 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 和 Hg^{2+} 对膜通量和截留性能的影响如图 4 所示。由图 4 可知,不同离子质量浓度的重金属离子溶液对改性膜的截留率都有提升,当离子质量浓度为 2000 mg/L 时,对 3 种金属离子的截留率分别为 97.57%、98.56%、97.34%,

变化幅度为 1.26%、0.84%、0.87%，受离子质量浓度影响较小。M0 的变化幅度为 7.39%、9.26%、8.89%，受离子质量浓度影响较大。

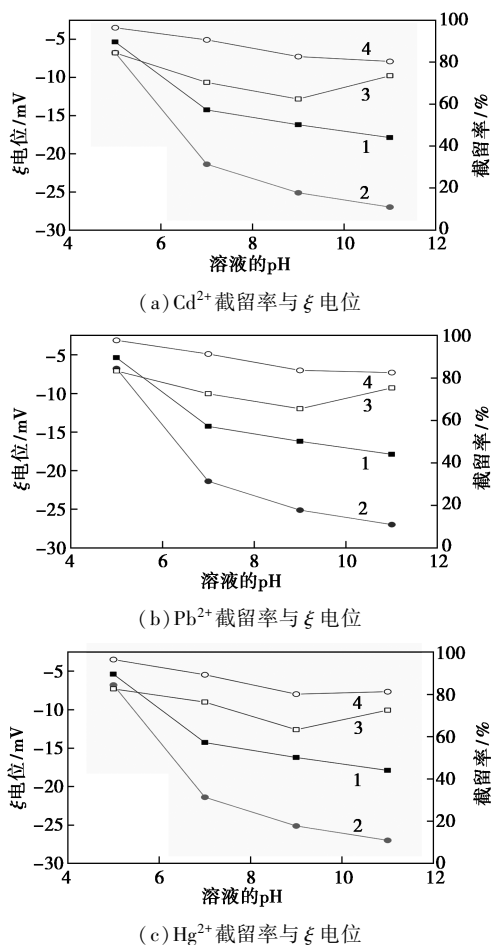


1—M0 通量;2—C6 通量;3—M0 截留率;4—C6 截留率
图 4 不同离子质量浓度的重金属离子溶液对膜通量和截留性能的影响

通过控制添加 NaCl 的量来调剂溶液的离子强度,探究改性膜对不同重金属离子的截留变化率。当质量浓度提高至 200 mg/L 时,改性膜对 3 种重金属离子仍有很好的截留率,从 200 mg/L 增加至 2 000 mg/L 时,截留率上升,但是通量有所下降,这是由于当膜孔中离子增多,产生电黏性效应,使溶液黏度增加,从而增大溶液的过膜阻力,减少通量,而 NaCl 离子和金属离子聚集在一侧,使得该侧渗透压较高,从而产生浓差极化现象,提升截留率。但离子液体电荷间的排斥作用使其能够抵抗该效应,故改性膜受离子浓度影响较小,在用于高盐浓度样品时有较大优势。

2.5 不同 pH 对膜截留性能的影响

不同 pH 的 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 和 Hg^{2+} 溶液对膜截留性能的影响如图 5 所示。



1—M0 ξ 电位;2—C6 ξ 电位;3—M0 截留率;4—C6 截留率

图 5 不同 pH 重金属离子溶液对膜截留性能影响

由图 5 可知,改性膜对 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 和 Hg^{2+} 的截留率随着 pH 的升高先下降后上升,在 pH 为 9 时最低,分别为 82.59%、83.56%、80.11%,均比 M0 高, M0 最低截留率为 62.37%、65.48%、63.29%。溶液 pH 主要影响膜表面官能团的带电情况和金属离子的主要存在形式,从而对膜截留性能有显著的影响。当 pH 小于 9 时,截留率随着 pH 的增加逐渐减小,当 pH 较低时改性膜的负电性较弱,几乎不与金属离子接触,随着 pH 的逐渐升高,膜表面的 ξ 电位逐渐下降,负电性增强,对金属阳离子的吸引力增强,大量金属离子聚集在膜表面,而后发生崩解现象,使得金属离子更易穿过膜;当 pH 超过 9 时,截留率开始下降,这是因为此时金属离子主要以含氢氧根金属形式存在,基本不带电,即使膜表面带负电,本身的静电吸引力并不强,使得截留率有一定上升^[21]。

3 结论

(1) 与 M0 相比,当 IL/GO 的最佳质量分数为 4%/0.6% 时,改性膜接触角最高下降到 45.2°,亲水

性提升,可以有效地处理重金属离子溶液,去除率整体在 95% 以上,通量分别达到了 497.73、516.17、563.09 L/(m²·h),相比 M0 得到显著提高。Cd²⁺、Pb²⁺、Hg²⁺ 截留率可达 96.31%、97.72%、96.47%。

(2) 改性膜对 3 种重金属离子抗污染性均有提升,对 Pb²⁺ 的抗污染性最强,通量恢复率为 85.70%,相比 M0 提升了 23.13%。

(3) 改性膜截留率受溶液中的离子浓度影响较小,仍然保持较高截留率,可在高盐溶液中发挥优势。

(4) pH 影响膜表面电位,当 pH 逐渐升高到 9 前截留率逐渐下降;当 pH 升高到 9 后因为溶液中金属带电中性,截留率有一定上升。

参考文献

- [1] Nguyen X S, 张高科, 廖庆玲. 废水中重金属离子处理方法的研究进展[J]. 山东工业技术, 2017, (12): 53-54.
- [2] Zhang X, Song L, Zeng X, *et al.* Effects of electron donors on the TiO₂ photocatalytic reduction of heavy metal ions under visible light [J]. Energy Procedia, 2012, 17: 422-428.
- [3] Peng G, Tian G. Using electrode electrolytes to enhance electrokinetic removal of heavy metals from electroplating sludge [J]. Chemical Engineering Journal, 2010, 165(2): 388-394.
- [4] 张轩, 宋小三, 王三反, 等. PVDF 膜的应用与污染改性分析[J]. 水处理技术, 2021, 47(8): 8-13.
- [5] 张仁伟, 刘四华, 汤超, 等. PVDF 超疏水微孔膜调控研究[J]. 膜科学与技术, 2020, 40(3): 7-13, 21.
- [6] Cui X, Choo K H. Natural organic matter removal and fouling control in low-pressure membrane filtration for water treatment [J]. Environ Eng Res, 2014, 19: 1-8.
- [7] Teow Y, Ooi B, Ahmad A. Fouling behaviours of PVDF-TiO₂ mixed-matrix membrane applied to humic acid treatment [J]. Water Process, 2017, 15: 89-98.
- [8] Susan L, Ismail S, Ooi B, *et al.* Surface morphology of pvdf membrane and its fouling phenomenon by crude oil emulsion [J]. Water Process, 2017, 15: 55-61.
- [9] Meng F, Chae S R, Drews A, *et al.* Recent advances in membrane bioreactors (MBRs): membrane fouling and membrane material [J]. Water Res, 2009, 43: 1489-1512.
- [10] Goh P, Lau W, Othman M, *et al.* Membrane fouling in desalination and its mitigation strategies [J]. Desalination, 2018, 425: 130-155.
- [11] Arahman N, Satria S, Razi F, *et al.* The effect of Ca and Mg ions on the filtration profile of sodium alginate solution in a Polyethersulfone-2-(methacryloyloxy) ethyl phosphorylcholine membrane [J]. Water, 2018, 10: 1207.
- [12] Park S, Lee K S, Bozoklu, *et al.* Graphene oxide papers modified by divalent ions-enhancing mechanical properties via chemical cross-linking [J]. ACS Nano, 2008, 2(3): 572-578.
- [13] 汪洋. 氧化石墨烯(GO)基金属纳米颗粒与聚偏氟乙烯(PVDF)膜改性研究[D]. 上海: 上海应用技术大学, 2020.
- [14] Saeedi-Jurkuyeh A, Jafari A J, Kalantary R R, *et al.* A novel synthetic thin-film nanocomposite forward osmosis membrane modified by graphene oxide and polyethylene glycol for heavy metals removal from aqueous solutions [J]. Reactive & Functional Polymers, 2020, 146: 1-12.
- [15] 马聪, 黄敬云, 王亮. GO/PVDF 共混超滤膜的制备及其抗生物污染性能研究[J]. 膜科学与技术, 2018, 38(4): 64-69.
- [16] Selvanathan V, Yahya R, Shahiduzzaman M, *et al.* Ionic liquid infused starch-cellulose derivative based quasi-solid dye-sensitized solar cell; Exploiting the rheological properties of natural polymers [J]. Cellulose, 2021, 28: 1-13.
- [17] 李春. 离子液体在高性能聚偏氟乙烯材料中的应用研究[D]. 南昌: 东华理工大学, 2014.
- [18] 房平, 王琪, 张壮, 等. 离子液体/聚偏氟乙烯共混膜的制备及性能研究[J]. 化工新型材料, 2020, 48(12): 52-56.
- [19] Rajasekaran M, Ayappa K Ganapathy. Influence of surface hydrophilicity and hydration on the rotational relaxation of supercooled water on graphene oxide surfaces [J]. Physical chemistry chemical physics: PCCP, 2020, 22(28): 16080-16095.
- [20] Wang S, Li X, Liu Y, *et al.* Nitrogen-containing amino compounds functionalized graphene oxide: Synthesis, characterization and application for the removal of pollutants from wastewater: A review [J]. Journal of Hazardous Materials, 2017, 342: 177-191.
- [21] Fan Q, Yang Y, Hao Y K, *et al.* Preparation of three-dimensional PANI/GO for the separation of Hg(II) from aqueous solution [J]. Journal of Molecular Liquids, 2015, 212: 557-562. ■
- [12] Wang Zhangxin, Hou Deyin, Lin Shihong. Composite membrane with underwater-oleophobic surface for anti-oil-fouling membrane distillation [J]. Environmental Science and Technology, 2016, 50(7): 3866-3874.
- [13] Sun Fei, Li Tingting, Zhang Xiayun, *et al.* In situ growth polydopamine decorated polypropylene melt-blown membrane for highly efficient oil/water separation [J]. Chemosphere, 2020, 254: 126873.
- [14] Jai Prakash Chaudhary, Nilesh Vadodariya, Sanna Kotrapannavar Nataraj, *et al.* Chitosan-based aerogel membrane for robust oil-in-water emulsion separation [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2015, 7(44): 24957.
- [15] Yang Xi, He Yi, Zeng Guangyong, *et al.* Bio-inspired method for preparation of multiwall carbon nanotubes decorated superhydrophilic poly(vinylidene fluoride) membrane for oil/water emulsion separation [J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 321: 245-256.
- [16] Yang Jin, Chen Yu, Jia Xiaohua, *et al.* Wood-based solar interface evaporation device with self-desalting and high antibacterial activity for efficient solar steam generation [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12(41): 47029-47037.
- [17] Gao Minmin, Zhu Liangliang, Peh Connor Kangnuo, *et al.* Solar absorber material and system designs for photothermal water vaporization towards clean water and energy production [J]. Energy & Environmental Science, 2019, 12(3): 841-864. ■

(上接第 153 页)