

改性污泥炭/TiO₂/PVP/PVDF超滤膜的制备及其性能测试

房平¹, 胡张凡^{1*}, 温璐¹, 任鹏², 李岩², 范恩然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院, 陕西 西安 710018)

摘要:采用铁离子改性污泥炭(Fe₃O₄/SAC磁质炭)、二氧化钛(TiO₂)和聚乙烯吡咯烷酮(PVP)为添加剂进行聚偏氟乙烯(PVDF)膜的改性,并对共混膜的各项性能进行测试和表征。结果表明,当TiO₂和Fe₃O₄/SAC磁质炭质量分数分别为0.15%、0.2%时,膜的综合性能最佳。此时,接触角为48.5°,纯水通量为1243.43 L/(m²·h),牛血清蛋白截留率为95.21%。

关键词:聚偏氟乙烯;改性膜;改性污泥炭;二氧化钛;聚乙烯吡咯烷酮

中图分类号:TQ051.893

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2023)05-0106-03

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.05.022

Preparation of modified sludge-based carbon/TiO₂/PVP/PVDF ultrafiltration membrane and test on its performance

FANG Ping¹, HU Zhang-fan^{1*}, WEN Lu¹, REN Peng², LI Yan², FAN En-ran¹

(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 710018, China)

Abstract: The modified sludge-based carbon (Fe₃O₄/SAC magnetic carbon), titanium dioxide (TiO₂) and polyvinylpyrrolidone (PVP) are used as additives to modify polyvinylidene fluoride (PVDF) membrane, and the properties of the blending membrane are tested and characterized. The results show that the modified membrane exhibits the best performance when the mass fractions of TiO₂ and Fe₃O₄/SAC magnetic carbon are 0.15% and 0.2%, respectively. The optimal membrane has a contact angle of 48.5°, a pure water flux of 1243.43 L/(m²·h), and showing a 95.21% of rejection rate to bovine serum protein.

Key words: polyvinylidene fluoride; modified membrane; modified sludge-based carbon; titanium dioxide; polyvinylpyrrolidone

膜分离技术因其操作简单、污染性小等优点成为目前使用最为广泛的废水处理技术。近年来,聚偏氟乙烯(PVDF)膜由于具有力学性能优良、耐高温、化学稳定性好、不易被酸碱腐蚀等优点而受到人们的关注^[1]。由于PVDF膜具有较强的疏水性,在水处理过程中所需的操作压力较大,而且当疏水有机物质接触膜表面时,膜容易吸附有机溶质而被污染。因此,如何对PVDF超滤膜进行亲水化改性是膜制备和改性技术的一个研究热点^[2-6]。庄黎伟等^[7]通过物理吸附将聚乙烯吡咯烷酮(PVP)吸附在PVDF膜表面,使得膜的亲水性得到改善。相关研究表明,TiO₂与PVDF共混能进一步提升膜的亲水性^[8-9]。

随着生活废水的大量排放,在处理市政废水中会产生大量的污泥,这些市政污泥中含有大量的微生物以及氮、磷等营养元素^[10]。当前在污泥的处理

中并没有妥善的处理方式,很多处理方式还容易造成二次污染,因此需要对污泥炭进行处理,制备成活性炭吸附剂^[11]。然而单独对污泥进行炭化后对污染物的选择性强、利用率低、运行成本高,因此对污泥炭进行改性以促进污泥炭形成羟基自由基(OH)具有很高的研究意义。

笔者以TiO₂和Fe₃O₄/SAC磁质炭为添加剂,聚乙烯吡咯烷酮(PVP)为致孔剂制备PVDF共混膜,并对共混膜进行了表征测试。

1 实验部分

1.1 材料与设备

聚偏氟乙烯(PVDF)、二甲基乙酰胺(DMAc)、聚乙烯吡咯烷酮K30(PVP)、粉末活性炭(PAC)、二氧化钛粉末(TiO₂)、泥质污泥炭、牛血清蛋白(BSA)、硫酸亚铁、氯化铁。

收稿日期:2022-06-23;修回日期:2023-03-06

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,主要从事水处理膜材料与技术方面研究,469493@qq.com;胡张凡(2000-),女,硕士研究生,主要从事水处理膜材料与技术方面研究,通讯联系人,1074127824@qq.com。

集热式恒温加热磁力搅拌器,DF-101S型;可见分光光度计,V-1200型;紫外分光光度计,UV757CRT型;电子天平,FA-2004型;功率数控超声波清洗器,KQ-400KDB型;水浴恒温摇床,SHY-100型;场发射扫描电镜,Hitachi-s-470型;高压平板膜小试机,FiowMem0021-HP型;接触角测量仪,DSA-100型;马弗炉,NN-GT556W型;酸度计,PHS-3C型;电热恒温鼓风干燥箱,MHS-1382型;恒温水浴振荡器,DHZ-2102型。

1.2 Fe₃O₄/SAC磁质炭的制备

采用化学共沉淀法制备Fe₃O₄/SAC磁质炭^[12-14]。将一定量Fe₃O₄和FeCl₃溶于去离子水中,加入泥质炭,磁力搅拌30 min,加热至一定温度,快速搅拌下滴加NaOH溶液,至溶液pH在9左右,再把混合物置于100℃水浴4 h。最后冷却至室温,洗涤产物至中性并置于烘箱内(115℃)干燥,即得到Fe₃O₄/SAC磁质炭。

1.3 共混膜的制备

通过浸没沉淀相转化法制备PVDF膜。共制备7张膜,纯PVDF膜记为M0,添加1.5%的TiO₂和0%、0.05%、0.1%、0.15%、0.2%、0.25%、0.3%的Fe₃O₄/SAC磁质炭所得的膜分别记为A3、D1、D2、D3、D4、D5、D6。

共混膜制备方法参考文献[15]。依次将PVP和一定量的改性添加剂溶于DMAc中,将混合液超声处理30 min;再加入一定量的PVDF,油浴加热;用刮膜刀将铸膜液均匀地流延在玻璃板上,静置30 s后放入凝胶浴中进行相转化;将固化的膜从玻璃板上剥落分离,浸泡在去离子水中。

2 结果与讨论

2.1 膜的亲水性

为了探究TiO₂与SAC-Fe₃O₄协同作用下改性PVDF膜的亲水性与截留性的效果,改性膜的纯水接触角如表1所示。

表1 TiO₂/SAC-Fe₃O₄/PVP/PVDF超滤膜纯水接触

膜编号	A3	D1	D2	D3	D4	D5	D6
纯水接触/(°)	62.3	61.9	53.6	52.4	48.5	49.1	56.2

D4膜表面纯水接触角动态变化图如图1所示。

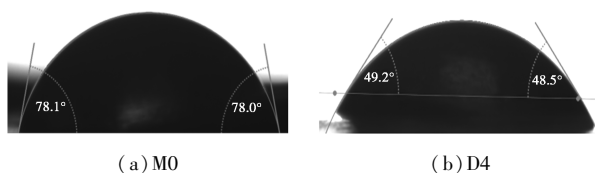


图1 纯PVDF膜和改性膜(D4)的接触角

由表1、图1中可以看出,D4膜的亲水性最佳,为48.5°。这是由于TiO₂在PVDF表面易团聚、分散不均匀等缺点随着SAC-Fe₃O₄质量分数的增加逐渐消失,SAC-Fe₃O₄具有较大的比表面积,使其在与纳米TiO₂粒子协同作用时可以使PVDF结晶度增大,出现α和β晶型,增加了膜的亲水性。但是若继续加入SAC-Fe₃O₄,铸膜液黏度增大,相分离过程阻力增大,过稠的铸膜液会导致添加剂团聚粘附在膜表面,导致亲水性下降。

2.2 膜的形貌和孔结构

通过扫描电镜对添加剂改性PVDF膜的微观结构(表面及截面)进行分析,结果如图2所示。从图2中可以看出,纯PVDF膜孔径较小,分布不均匀。引入TiO₂及SAC-Fe₃O₄磁质炭后,PVDF膜孔数显著增加。由于二氧化钛的亲水性作用,亲水效应断面亚层容易形成大孔结构,极大地提高了成膜过程中溶剂和非溶剂的传递速率,有利于大孔结构形成^[16]。SAC-Fe₃O₄磁质炭可有效分散PVDF,避免团聚现象。从断面图可以看出,加入TiO₂/SAC-Fe₃O₄磁质炭后,指状孔结构更加规整,底部甚至出现海绵状孔。这是由于在SAC-Fe₃O₄磁质炭中存在更多含氧官能团,这种官能团利用磁质炭

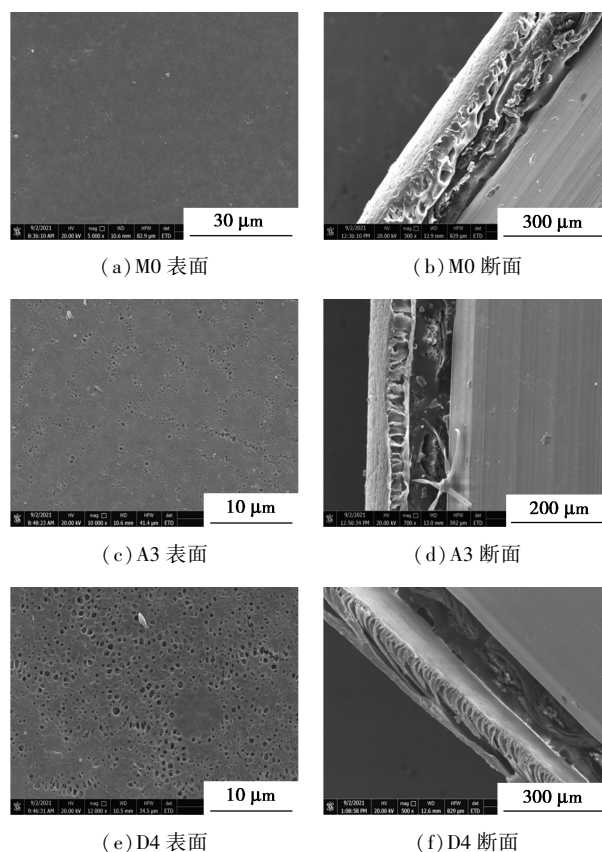


图2 M0、A3、D4膜的SEM图

与二氧化钛之间的协调效应,提高了膜的水通量和截留率。

2.3 膜的纯水通量和截留率

纳米颗粒改性膜最重要的特点是降低改性膜表面的疏水性,改性膜的水通量和截留率变化情况如图 3 所示。由图 3 可知,D4 膜的综合性能效果最好,纯水通量为 $1\ 243.43\ \text{L}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$,BSA 截留率为 95.21%,高于 A3 膜的水通量 $975.97\ \text{L}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ 及 BSA 截留率 85.54%。并且比纯膜的水通量 $866.62\ \text{L}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ 和 BSA 截留率 65.68% 分别增加 43.48% 和 29.53%。说明 TiO_2 与 SAC- Fe_3O_4 对 PVDF 膜的改性降低了膜的疏水性,当 $\text{TiO}_2/\text{SAC-Fe}_3\text{O}_4$ 的添加量超过 0.2% 时,膜的水通量和截留率呈下降趋势,这是由于过多的添加剂会团聚在膜表面不易分散开、堵塞膜孔,从而导致膜水通量降低,截留率下降。

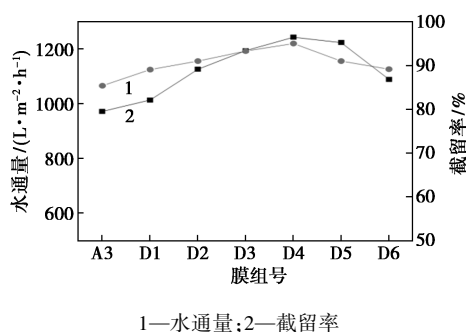


图 3 改性膜的水通量和截留率变化情况

2.4 膜的抗污染性

膜污染前、后的纯水通量和通量恢复率如表 2 所示。从表 2 中可以看出,纯 PVDF 膜的通量恢复率为 53.28%。PVDF 共混膜的通量恢复率明显高于纯膜,D 组膜的通量恢复率是上升的趋势。当 SAC- Fe_3O_4 添加量为 0.2% 时,膜的通量恢复率达到最佳 70.48%,相比纯膜提高了 17.2%。这是因为 $\text{TiO}_2/\text{SAC-Fe}_3\text{O}_4$ 添加剂的加入, TiO_2 与 SAC- Fe_3O_4 发生反应,促进 PVDF 膜分散均匀, TiO_2 表面含有大量的—OH、—COOH 等含氧亲水基团,SAC- Fe_3O_4 磁质炭可以更有效地分散 PVDF,避免团聚现象,增加亲水官能团,而不改变其膜基本结构。从而使得膜表面含有水合层,阻挡污染物直接污染膜。当 SAC- Fe_3O_4 磁质炭质量分数超过 0.2% 时,膜的通量恢复率开始下降,这是由于 TiO_2 与 SAC- Fe_3O_4 磁质炭相互作用力增大, TiO_2 与 SAC- Fe_3O_4 磁质炭颗粒附着在膜表面,导致膜孔堵塞。降低了孔隙率及 PVDF 膜的通量恢复率。

表 2 膜污染前、后的纯水通量和通量恢复率

膜组号	M0	D1	D2	D3
$J_w/(\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1})$	637.71	964.03	1078.29	1295.46
$J_0/(\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1})$	339.77	519.30	689.02	797.54
FRR/%	53.28	53.87	63.90	61.56
膜组号	D4	D5	D6	
$J_w/(\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1})$	1306.87	1102.14	1080.03	
$J_0/(\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1})$	921.08	757.13	633.60	
FRR/%	70.48	68.70	58.67	

注: J_w 为膜初次纯水通量; J_0 为膜污染清洗后的纯水通量;FRR 为通量恢复率。

D 组膜的污染率如表 3 所示。

表 3 膜的污染率

膜组号	M0	D1	D2	D3	D4	D5	D6
Rr/%	41.05	48.23	49.56	52.93	59.08	56.88	56.16
Rir/%	46.72	46.13	36.10	38.44	29.52	31.30	41.33

注:Rr 为可逆污染率;Rir 为不可逆污染率。

由表 3 可知,改性 PVDF 膜的 Rir 均低于纯 PVDF 膜。并且随着 SAC- Fe_3O_4 添加量的增加,Rir 值总体上呈现先减后增的趋势,当 SAC- Fe_3O_4 的质量分数为 0.2% 时,膜的通量衰减最低,Rir 值最小,为 29.52%,相比纯 PVDF 膜的 Rir 值 (46.72%) 降低了 17.93%。因此, TiO_2 和 SAC- Fe_3O_4 添加剂的加入很大程度上增强了膜的抗污染性能,提高了膜的使用寿命。

3 结论

利用化学共沉法成功制备了 SAC- Fe_3O_4 磁质炭,并与 TiO_2 作为改性剂和 PVDF 基质共混,通过浸没沉淀相转化法制备不同质量分数改性剂的膜,并对改性膜进行表征及性能测试,得出结论: $\text{TiO}_2/\text{SAC-Fe}_3\text{O}_4$ 质量分数为 1.5%/0.2% 时,D4 组共混膜接触角为 48.5° ,比纯膜接触角 (78.1°) 降低了 29.6° 。水通量和 BSA 截留率分别为 $1\ 243.43\ \text{L}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ 和 95.21%,比纯膜水通量和 BSA 截留率分别提高了 43.48% 和 29.53%。膜的通量恢复率达到最佳的 70.48%,相比纯膜提高了 17.2%。膜的通量衰减最低,Rir 值为 29.52%,相比纯 PVDF 膜的 Rir 值 (46.72%) 降低了 17.93%。 TiO_2 和 SAC- Fe_3O_4 磁质炭促进了 PVDF 的结晶,通过引入亲水官能团改善了膜的亲水性能,提高了膜的水通量和

(下转第 114 页)

- [2] Wang J W, Liu Y, Zhang X W, *et al.* Facile preparation of hydrocarbon fuel-soluble nano-catalyst and its novel application in catalytic combustion of JP-10[J]. *Catalysis Communications*, 2009, 10(11): 1518-1522.
- [3] Sadeghinezhad E, Mehrali M, Saidur R, *et al.* A comprehensive review on graphene nanofluids: Recent research, development and applications[J]. *Energy Conversion and Management*, 2016, 111: 466-487.
- [4] Choi S U S, Eastman J A. Enhancing thermal conductivity of fluids with nanoparticles[J]. *Asme Fed*, 1995, 231(1): 99-105.
- [5] 徐瑛, 王为旺, 黄云云, 等. 高导热纳米流体的制备与应用研究进展[J]. *功能材料*, 2019, 50(5): 5012-5017.
- [6] Li X F, Zhu D S, Wang X J. Evaluation on dispersion behavior of the aqueous copper nano-suspensions[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2007, 310(2): 456-463.
- [7] Xuan Y M, Li Q. Heat transfer enhancement of nanofluids[J]. *International Journal of Heat and Fluid Transfer*, 2000, 21(1): 58-64.
- [8] Xie H Q, Wang J C, Xi T G, *et al.* Thermal conductivity enhancement of suspensions containing nanosized alumina particles[J]. *Journal Applied Physics*, 2002, 91(7): 4586-4572.
- [9] 周露. 丙二醇基石墨烯纳米流体的制备与热性能研究[D]. 成都: 西南石油大学, 2017.
- [10] Yang L, Du K, Zhang X. Influence factors on thermal conductivity of ammonia-water nanofluids[J]. *Journal of Central South University*, 2012, 19(6): 1622-1628.
- [11] Peng H, Ding G, Hu H. Effect of surfactant additives on nucleate pool boiling heat transfer of refrigerant-based nanofluid[J]. *Experimental Thermal and Fluid Science*, 2011, 35(6): 960-970.
- [12] 江宦明, 夏国栋, 刘冉. γ - Al_2O_3 纳米流体导热系数与稳定性影响因素分析[J]. *工程热物理学报*, 2014, 35(8): 1550-1553.
- [13] Batmunkh M, Tanshen M R, Nine M J, *et al.* Thermal conductivity of TiO_2 nanoparticles based aqueous nanofluids with an addition of a modified silver particle[J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2014, 53: 8445-8451.
- [14] Zhou L P, Wang B X. Experimental research on the thermophysical properties of nanoparticle suspensions using the quasi-steady state method[C] // *Annual Proceedings Chinese Engineering Thermophysics*. Dalian, 2002: 889-892.
- [15] Kole M, Dey T. Investigation of thermal conductivity, viscosity, and electrical conductivity of graphene based nanofluids[J]. *Journal of Applied Physics*, 2013, 113(8): 084307.
- [16] Ranjbarzadeh R A A, Musivand S. Effects of graphene oxide silicon oxide hybrid nanomaterials on rheological behavior of water at various time durations and temperatures: Synthesis, preparation and stability[J]. *Powder Technology*, 2018, 335(4): 375-387.
- [17] Li X F, Zhu D S, Wang X J, *et al.* Thermal conductivity enhancement dependent pH and chemical surfactant for Cu-HaO nanofluids[J]. *Thermochimica Acta*, 2008, 469: 98-103.
- [18] 段远源, 吴兴辉, 龚玮, 等. 十四烷纳米流体导热系数影响因素探究[J]. *热科学与技术*, 2015, 14(6): 431-435.
- [19] 沈向阳, 李国铭, 陈嘉澍, 等. Al_2O_3 /丙二醇纳米流体的稳定性研究及热物性测量[J]. *低温与超导*, 2021, 49(9): 88-94. ■

(上接第 108 页)

截留率。因此, 当 TiO_2 质量分数为 1.5%、 $\text{SAC}-\text{Fe}_3\text{O}_4$ 质量分数为 0.2% 时对 PVDF 膜的改性效果最好。

参考文献

- [1] 魏丽超, 刘振, 周津. 聚偏氟乙烯分离膜亲水改性的研究进展[J]. *化工新型材料*, 2008, 36(10): 7-9.
- [2] 周晓吉, 孙一卓, 刘天澍, 等. 两性离子聚合物功能化改性 PVDF 膜及其性能研究[J]. *膜科学与技术*, 2021, 41(4): 84-92.
- [3] Karimi A, Khataee A, Ghadimi A, *et al.* Ball-milled Cu_2S nanoparticles as an efficient additive for modification of the PVDF ultrafiltration membranes: Application to separation of protein and dyes[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, 9(2): 105115.
- [4] Albdoor A K, Ma Z, Cooper P, *et al.* Air-to-air enthalpy exchangers: Membrane modification, characterisation and performance assessment[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 293: 126157.
- [5] Science-Membrane Science; Recent Findings from Chung Yuan Christian University Has Provided New Information about Membrane Science (A Bio-inert and Thermostable Zwitterionic Copolymer for the Surface Modification of PvdF Membranes) [J]. *Technology News Focus*, 2020.
- [6] 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.
- [7] 庄黎伟, 陈星好, 许振良, 等. PVDF 微滤膜表面改性及沉积 Ag 纳米颗粒研究[J]. *广东化工*, 2018, 45(22): 31-33.
- [8] Moghadam M T, Lesage G, Mohammadi T, *et al.* Improved antifouling properties of TiO_2 /PVDF nanocomposite membranes in UV-coupled ultrafiltration[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2015, 132(21): n/a-n/a.
- [9] Qin A W, Li X, Zhao X Z, *et al.* Engineering a Highly Hydrophilic PVDF Membrane via Binding TiO_2 Nanoparticles and a PVA Layer onto a Membrane Surface[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015, 7: 8427-8436.
- [10] 唐占甫. 采用市政污泥制污泥炭的技术论述[J]. *砖瓦*, 2021, (9): 31-34.
- [11] 曾凡, 王慧雅, 丁克强, 等. 市政污泥的碳资源化利用研究进展[J]. *中国资源综合利用*, 2021, 39(10): 110-117.
- [12] 周万鹏, 马妙莲. 化学沉淀法制备 $\text{CaCO}_3/\text{TiO}_2$ 复合粒子研究[J]. *化工新型材料*, 2020, 48(8): 177-180.
- [13] 胡为祖, 洪勇. 化学共沉淀法制备纳米 Fe_3O_4 材料及其在磁粉检测中的应用[J]. *特种设备安全技术*, 2019, (3): 58-59.
- [14] 王晓瑞, 张娜, 陈若潇, 等. 化学共沉淀法制备纯相 BiFeO_3 粉体[J]. *功能材料*, 2018, (4): 4189-4192.
- [15] 房平, 李向泽仁. 聚丙烯酸/多壁碳纳米管/聚偏氟乙烯共混膜的制备与表征[J]. *化工新型材料*, 2019, 47(11): 83-86, 93.
- [16] Hong Sun, Hua Song, Yan Lu. Preparation and characterization of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ /PVDF polymer composites ultrafiltration membrane[J]. *Applied Mechanics and Materials*, 2012, 253-255 (253-255). ■