

# 聚醚砜/醋酸纤维素共混膜的制备 及其在膜生物反应器中的应用研究

邱 恒,汪永辉,薛 罡,闵 浩,赵 静,刘亚男,和 金  
(东华大学环境科学与工程学院,上海 201620)

**摘要:**以聚醚砜(PES)和醋酸纤维素(CA)为膜材料,采用 L-S 相转化法制备共混膜。当 PES 质量分数 18%、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)质量分数 12%、CA 质量分数 2.6%、蒸发时间 30 s、凝固浴温度 303 K、凝固时间 1 800 s 时,在 0.2 MPa 压力条件下,所制备的改性膜的纯水通量为 606.70 L/(m<sup>2</sup>·h),高出 PES 膜 1 倍,牛血清蛋白(BSA)截留率变化不大。膜生物反应器(MBR)中 PES/CA 膜出水水质优良,运行中 PES/CA 膜抗污染性能优于 PES 膜。

**关键词:**聚醚砜;醋酸纤维素;共混膜;抗污染性;膜生物反应器

中图分类号:TQ028.8;X703

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2009)09-0057-04

## Preparation of PES/CA blending membrane and its application in membrane bioreactor

QIU Heng, WANG Yong-hui, XUE Gang, MIN Hao, ZHAO Jing, LIU Ya-nan, HE Jin

(School of Environmental Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China)

**Abstract:** The blending membrane is prepared by use of L-S phase inversion method with polyethersulfone (PES) and cellulose acetate (CA) as membrane materials. The experimental results show that with 18% of PES concentration, 12% of polyvinylpyrrolidone concentration, 2.6% of CA concentration, 30 s of evaporation time, 303 K of coagulation bath temperature, 1 800 s of clotting time, and 0.2 MPa of pressure the pure water flux of modified membrane can reach 606.70 L/m<sup>2</sup>·h, which two times the unmodified one, but with little changes in BSA rejection rate. The effluent treated by PES/CA membrane is good in water quality, and the anti-pollution performance of PES/CA membrane is also better than PES membrane.

**Key words:** polyethersulfone; cellulose acetate; blending membrane; anti-pollution performance; membrane bio-reactor

高成本及膜污染制约了膜分离技术的大规模应用<sup>[1]</sup>,现有单一制膜材料已经不能满足需求,选用适当的聚合物共混体系,制备出兼有每种聚合物特性的共混膜<sup>[2-9]</sup>是拓宽膜应用范围的有效方法。聚醚砜(PES)是一种优良的膜材料,近年来广泛应用于污水处理、反渗透等方面<sup>[10]</sup>,但是 PES 亲水性能和抗污染性能差,在膜生物反应器(MBR)中运行时易被污染。而醋酸纤维素(CA)为常用的亲水性膜材料,抗污染性能好,两者共混可以提高聚醚砜膜的亲水性能、透过性能、分离性能和抗污染性能。笔者在 PES/DMAc 体系中加入 CA 对 PES 膜进行共混改性,采用 L-S 相转化法制膜<sup>[11-12]</sup>,探讨聚醚砜/醋酸纤维素共混膜的最佳制备工艺条件,并研究其在 MBR 中的抗污染性能。

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料

聚乙烯吡咯烷酮(PVP K30,相对分子质量 44 000~54 000)、N,N-二甲基乙酰胺(DMAc)、醋酸纤维素(CA),均为化学纯。牛血清蛋白(BSA),相对分子质量 67 000,BR 级。聚醚砜(PES),RADEL A-100,工业级,苏威公司。

### 1.2 膜的制备方法和性能表征

将高分子材料按一定配比溶于 N,N-二甲基乙酰胺(DMAc)中,加入添加剂 PVP,配成不同浓度的铸膜液,置于磨口广口瓶中(与空气隔绝)于摇床中加热(60℃)溶解,直至制膜液均匀透明,于烘箱中(70℃)静置 24 h 以上脱泡待用,然后用 L-S 相转化

收稿日期:2009-05-13

基金项目:教育部新世纪优秀人才计划(NECT-07-0175);教育部科学技术研究重点项目(107046);上海市基础研究重点项目(08JC1400500);教育部博士点基金新教师项目(200802551001)

作者简介:邱恒(1987-),女,硕士生;薛罡(1971-),男,博士生,副教授,主要研究方向水处理工程与技术,通讯联系人,021-67792538, xuegang@dhu.edu.cn。

法制膜,蒸发一定时间后,浸入含 2% (质量分数) DMAc 的凝固浴中,待膜自动脱离后,用蒸馏水浸泡 24 h 后测试膜性能。

用杯型超滤器,在室温条件下测定膜的纯水通量和对 0.1% 左右的牛血清白蛋白的截留率,操作压力为 0.2 MPa;干膜在液氮中冷冻,断裂后在表面镀金,用日本 JSM-56 00LV 型扫描电子显微镜测试;用 NDJ-1 型旋转黏度计测定制膜液的黏度;用 JJC-1 型润湿角测定仪测量膜的接触角。

### 1.3 正交方案设计

分别选用 PES 浓度、PVP 浓度、蒸发时间、凝固浴温度、凝固时间五大影响因素,针对不同因素制定不同水平,设计制备聚醚砜膜的正交实验表,如表 1 所示。

表 1 正交实验设计表

水平	因素				
	w(PES)/%	w(PVP)/%	$t_e/s$	$T_g/K$	$t_g/s$
I	14	8	30	298	600
II	18	12	60	303	1200
III	20	14	90	308	1800
IV	22	16	120	313	2400

## 2 结果与讨论

### 2.1 共混膜制备基础方案的确定

正交实验结果见表 2。综合考虑膜通量及截留率性能,可得聚醚砜膜制备时各因素的影响显著

表 2 正交实验计算结果分析表

因素	w(PES)/%	w(PVP)/%	$t_e/s$	$T_g/K$	$t_g/s$
膜通量/ $L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$					
$K_1$	182.16	149.82	178.14	179.93	160.52
$K_2$	176.76	185.94	170.05	193.41	177.45
$K_3$	118.26	185.18	170.81	148.03	188.79
$K_4$	133.81	170.05	171.74	169.62	164.22
R	63.90	36.12	8.09	45.38	28.27
截留率/%					
$K_1$	78.36	83.97	86.31	83.41	85.31
$K_2$	86.32	85.17	83.52	84.04	86.35
$K_3$	88.66	84.50	83.40	86.96	83.68
$K_4$	87.12	86.72	86.04	85.96	86.02
R	10.30	2.75	2.64	3.55	2.67

次序为:对纯水通量来说,PES 浓度 > 凝固浴温度 > PVP 浓度 > 凝固时间 > 蒸发时间;对 BSA 截留率来说,PES 含量 > 凝固浴温度 > PVP 浓度 > 蒸发时间 > 凝固时间。

综合考虑膜的纯水通量和 BSA 截留率,在各个因素的不同水平下膜的 BSA 截留率变化幅度不大,因此选取各因素水平是以膜纯水通量为主要参考依据,保证膜在较大截留率条件下达到最大水通量,最终确定共混膜制备基础方案为:PES 质量分数 18%、PVP 质量分数 12%、蒸发时间 30 s、凝固浴温度 303 K、凝固时间 1 800 s,得到膜纯水通量为 278.4  $L/(m^2 \cdot h)$ 、截留率为 87.5%。

### 2.2 CA 质量分数对膜接触角的影响

一般来说,接触角值越小,膜表面张力越大,亲水性也越强。不同条件下改性后的膜的接触角的测量结果见表 3。添加 CA 后膜接触角都有所降低,而且均小于 90°,都已经达到润湿的限度,而且润湿程度较理想,比改性前的润湿程度有所提高,说明加入 CA 后改善了膜的亲水性能,能够增强膜的抗污染能力。加入的 CA 越多,接触角越小,膜亲水性越强,但是 CA 含量过多时制膜液的黏度增大,成膜性能下降,且膜表面的皮层会显示出纤维素不光滑的特性,影响膜通量,在过滤过程中增大膜阻力。据此得出 CA 的最佳质量分数为 1.7% ~ 4.5%。

表 3 不同 CA 质量分数下膜的接触角

编号	w(PES)/%	w(CA)/%	w(PVP)/%	接触角 $\theta/(^\circ)$
1	18	0	12	68.0
2	18	0.9	12	63.5
3	18	1.7	12	56.5
4	18	2.6	12	57.5
5	18	4.5	12	58.5
6	18	7.7	12	50.5

### 2.3 CA 质量分数对膜性能的影响

当 CA 质量分数大于 6% 时,PES 与 CA 相容性变差,膜性能差。故在其他条件与 PES 膜相同时下,考察质量分数小于 6% 的 CA 对 PES/CA 共混膜的纯水通量和截留率的影响,结果如图 1 所示。CA 质量分数为 1.7% 时纯水通量达到最大值 (657.66  $L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$ ),但此时截留率仅为 58.2%,与共混改性前相差较大,达不到膜分离的需求。当 CA 质量分数为 2.6% 时,纯水通量为 610.98  $L/(m^2 \cdot h)$ ,明显高于相同制膜条件下未加入 CA 的 PES 膜的纯水通

量,其截留率为 80.3%,略有下降。

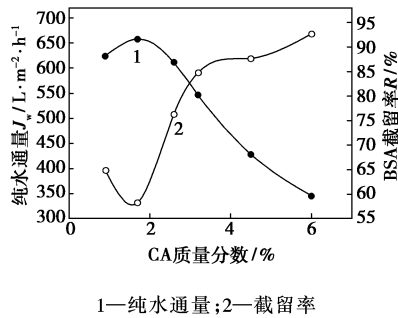


图 1 CA 含量对 PES/CA 膜纯水通量及截留率的影响

不同 CA 质量分数时 PES/CA 膜结构的电镜照片如图 2 所示,随着 CA 含量的增加,膜孔由指状结构向海绵状结构变化,海绵状孔逐渐增多,孔径先增大后减小,所以膜纯水通量先增大后减小,截留率先减小后增大。

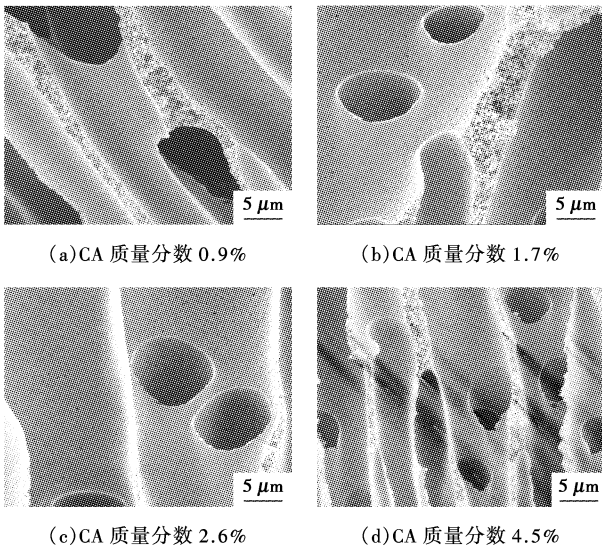


图 2 不同 CA 含量下的电镜照片

分析原因如下,当 CA 质量分数小于 1.7% 时,CA 与 PES 均有较大的相畴,导致膜孔疏松,孔径增大,所以随着 CA 含量的增加,膜纯水通量逐渐增大,截留率逐渐减小。但当 CA 质量分数大于 1.7% 时,随着 CA 含量的增加,膜纯水通量逐渐减小,BSA 截留率逐渐增大。可能是因为 CA 含量超过一定值后,CA 中的一OH 与 PVP 的络合作用逐渐体现,有利于三维聚合物网络的形成,膜的致密性提高,导致膜的孔径下降,因而膜纯水通量减小,截留率增大。

在 PES/CA 膜与 PES/膜截留率相差不大的前提下,尽量满足膜纯水通量达到最大值,故选择 CA 质量分数 2.6% 为最佳改性膜的制备条件,制得的

PES/CA 膜纯水通量为  $606.7 \text{ L/m}^2 \cdot \text{h}$ ,BSA 截留率为 81.8%。

### 2.4 PES/CA 膜在 MBR 中稳定性分析

将 PES/CA 膜置于 MBR 中浸泡 48 h,取出后用清水浸泡 24 h,再测定膜性能。结果表明纯水通量  $J_w$  在浸泡前后分别为  $606.7, 596.26 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ,降低 1.72%;BSA 截留率在浸泡前后分别为 81.8%、80.6%,降低 1.47%,说明 PES/CA 膜在 MBR 中有较好的稳定性,耐微生物侵蚀效果好,改善了纯 CA 膜在污水中长期使用过程中易被细菌所沾污并被分解的缺陷。

### 2.5 共混膜抗污染性能研究

在室温、操作压力 0.20 MPa 条件下,在 MBR 中分别用 PES 膜和 PES/CA 膜连续过滤活性污泥 28 h 后,分别用扫描电镜观察 PES 膜和 PES/CA 膜表面的污染情况及断面的堵塞情况(见图 3)。由于长期运行膜污染严重,从两种膜表面中几乎都看不到膜表面膜孔的存在,膜孔基本已被污染物堵塞,膜表面粘附的污泥形成了一层致密的沉积层,沉积层凹凸不平,将膜孔覆盖,这些可能是渗透水挟入的有机固体物质和悬浮物。而 PES 膜表面比 PES/CA 膜表面污染严重,未改性膜的沉积层表面堆积的颗粒比改性膜多,这是由于改性膜表面的疏水性变弱,使一些蛋白质物质很难沉积在膜表面。从断面可看出 2 种膜的污染差别较大,PES 膜的污染层比改性膜的厚,PES 膜孔隙堵塞情况比 PES/CA 膜严重,改性膜孔内的网络空隙较大,而未改性膜内部的网络空隙较小,PES 膜比 PES/CA 膜污染严重。这说明 PES/CA 膜的抗污染性能优于 PES 膜。

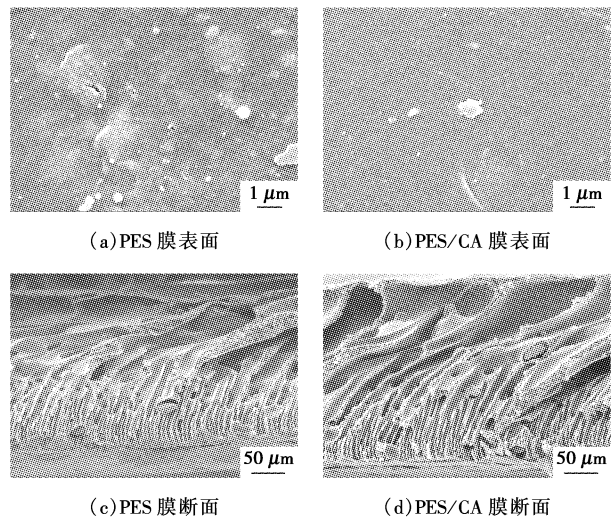


图 3 改性前后污染膜的表面和断面

## 2.6 膜对污水水质处理效果分析

将 PES 膜和 PES/CA 膜用于实验用膜生物反应器中处理印染废水, MBR 的主要技术参数为: 污泥质量浓度 (MLSS) 6 000 ~ 10 000 mg/L, 水力停留时间为 8 ~ 10 h。进水、PES 膜和 PES/CA 膜的 MBR 出水检测结果如表 4 所示。可见 MBR 的出水效果理想, PES 膜和 PES/CA 膜出水水质均达到《城市污水再生利用城市杂用水水质》(GB/T 18920—2002) 标准。改性前后膜对印染废水的处理效果相差不大, 但 PES 膜处理效果稍好。PES/CA 膜截留率虽略有下降, 但亲水性能和渗透通量增大, 且抗污染性能增强。

表 4 膜过滤出水水质

项目	BOD <sub>5</sub> 质量浓度/	浊度/	NH <sub>3</sub> -N 质量浓度/	色度/
	mg·L <sup>-1</sup>	NTU	mg·L <sup>-1</sup>	倍
进水	54.4	138.2	15.62	80
PES 膜出水	8.34	3.8	7.78	6
PES/CA 膜出水	9.29	4.2	8.57	10

## 3 结语

PES/CA 共混膜的最佳制备条件为 PES 质量分数 18%、PVP 质量分数 12%、CA 质量分数 2.6%、蒸发时间 30 s、凝固浴温度 303 K、凝固时间 1 800 s, 制得的膜纯水通量为 606.7 L/m<sup>2</sup>·h, 高出 PES 膜近 1 倍, BSA 截留率为 81.8%, 略有下降。PES/CA 膜亲

水性提高, 抗污染性能更优, 在 MBR 中运行时处理印染废水的出水达到 GB/T 18920—2002 标准。

## 参考文献

- [1] Coker S, Sehn P. Four years field experience with fouling resistant reverse osmosis membranes [J]. *Desalination*, 2000, 132(1/2): 211 - 215.
- [2] 宋来洲, 孟春江. 聚醚砜-聚丙烯腈共混膜的研究 [J]. *膜科学与技术*, 2005, 25(2): 34 - 37.
- [3] 朱艳青, 刘金盾, 张浩勤, 等. PSF/PES 共混基膜的制备与优化 [J]. *河南化工*, 2007, 24(3): 16 - 19.
- [4] 罗川南, 杨勇. 聚砜/聚醚砜相容性对合金膜结构和性能的影响 [J]. *化学研究*, 2002, 13(4): 30 - 33.
- [5] 续曙光, 胡晓松, 刘忠洲. 聚丙烯腈/醋酸纤维素共混超滤膜的研制与改性 [J]. *膜科学与技术*, 2002, 22(2): 10 - 12.
- [6] 李系蕴, 张振家, 乔向利. PVC/PES 相容性及对共混超滤膜性能的影响 [J]. *环境科学与技术*, 2006, 29(7): 28 - 30.
- [7] 崔龙哲, 吴桂萍, 徐又一. PES/SPES 共混平板复合膜的制备及性能表征 [J]. *中南民族大学学报*, 2006, 25(2): 12 - 14, 18.
- [8] 郑化, 杜予民, 周金平, 等. 纤维素/甲壳素共混膜的结构表征与抗凝血性能 [J]. *高分子学报*, 2002, 25(4): 525 - 529.
- [9] 胡丽伟, 夏延致, 逢奉建. 以纳米 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为添加剂 CA/PAN 共混超滤膜的制备 [J]. *化工新型材料*, 2008, 36(5): 55 - 56, 78.
- [10] 任彦荣, 李志强. 磺化聚醚砜的研究及其应用进展 [J]. *化学推进剂及高分子材料*, 2005, 3(2): 23 - 27.
- [11] Mosqueda-Jimenez D B, Narbaita R M, Matsuura T. Influence of processing conditions on the properties of ultrafiltration membranes [J]. *J Membr Sci*, 2004, 231(1/2): 209 - 224.
- [12] Choi Jae-Hyun, Jegal Jonggeon, Kim Woo-Nyon. Fabrication and characterization of multi-walled carbon nanotubes/polymer blend membranes [J]. *J Membr Sci*, 2006, 284(1/2): 406 - 415. ■

## 《现代化工》入选中国科学引文数据库核心期刊

《现代化工》创刊于 1980 年, 为中国化工信息中心主办的综合性化工技术类期刊。经过近 30 年的发展, 《现代化工》已经在化工领域有了很大的影响, 一直入编《中文核心期刊要目总览》。今年, 《现代化工》入编《2009—2010 年中国科学引文数据库核心期刊》。目前, 《现代化工》既是中文核心期刊也是科学引文数据库核心期刊。读者和相关单位可登陆中科院中国科学文献服务系统 (<http://sdb.csdl.ac.cn/>), 点左下角“中国科学数据库来源期刊”查证。

——《现代化工》编辑部