doi:10.11918/j.issn.0367-6234.2015.08.002

聚乙烯醇修饰准对称无机膜的正向渗透效能

钟溢健,张金娜,王秀蘅,任南琪

(哈尔滨工业大学 城市水资源与环境国家重点实验室,市政环境工程学院,150090 哈尔滨)

摘 要: 为进一步提高准对称结构无机薄膜(QSTFI膜)的正向渗透(forward osmosis,FO)效能,利用聚乙烯醇(PVA)对其进行亲水性修饰,研究了不同PVA质量分数对膜的水通量及比盐通量的影响.膜表征结果表明:经过PVA修饰的膜表面负电荷增多,有利于膜对Na^+的截留;此外修饰膜表面的亲水性提高有利于获得更高的水通量.通过FO实验确定PVA最佳质量分数为0.5 %.当提取液(DS)为2.0 mol·L^{-1} NaCl、原液(FS)为去离子水时,修饰膜水通量为67.08 L·m^{-2}·h^{-1},比同条件下QSTFI膜水通量高12%;而比盐通量为0.15 g·L^{-1},比QSTFI膜低16.7%.

关键词: 正向渗透膜;聚乙烯醇修饰;亲水性;水通量;盐通量

中图分类号: TQ 028.3 **文献标志码**: A **文章编号**: 0367-6234(2015)08-0007-05

Polyvinyl alcohol modified quasi-symmetric thin film inorganic membrane for enhanced forward osmosis performance

ZHONG Yijian, ZHANG Jinna, WANG Xiuheng, REN Nanqi

(State Key Laboratory of Urban Water Resource and Environment, School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, 150090 Harbin, China)

Abstract: To further promote the FO performance of QSTFI membrane, polyvinyl alcohol (PVA) modified QSTFI membrane (PVA-QSTFI) has been developed. The characterization results indicated that the incorporation of a small amount of PVA onto the QSTFI membrane has significant influence on the surface hydrophilicity, pore structure, surface charge and thus FO performance. An optimum PVA loading rate of 0.5% was chosen based on the water flux and specific salt flux experiments. Using the 2.0 mol·L^{-1} NaCl as DS, deionized water as FS, the modified membrane offered a 67.08 L·m^{-2}·h^{-1} water flux at 25 ℃, was 12% higher than that of QSTFI membrane. Meanwhile, a specific salt flux of 0.15 g·L^{-1} was obtained, which is 16.7% lower than QSTFI membrane.

Keywords: forward osmosis membrane; PVA modification; hydrophilicity; water flux; salt flux

作为一种无需外加压力驱动的膜分离技术,正向渗透(forward osmosis, FO)被认为是获得净水的又一新途径.在FO过程中,水分子在溶液渗透压差的驱动下透过选择性半透膜[1].与常见外加压力驱动的膜过程相比具有能耗低[2]、膜污染轻[3]和水回收率高[4]的优势.国外正在开展将FO技术用于废水处理[5-6]、海水脱盐[7]和食品加工[8]等领域的研究.限制FO技术在实际工程应用的一个瓶颈是缺少高水通量的膜材料.研究中使用的FO膜多数为具有非对称结构的有机聚合物膜,而在有机聚合物膜的多孔支撑层内发生的内浓差极化现象,是导致FO实际水通量远低于理论水通量的根本原因[9].为此,本课题组利用不锈钢网作为骨架,通过微界面溶胶-凝胶法制备SiO_2活性层,开发出没有独立支撑层的准对称无机膜(QSTFI膜),该膜比常规两层结构有机聚合物FO膜具有更高水通量和阻盐能力[10].QSTFI膜从材料结构的角度提高了其FO效能.但一个材料的性能由其结构特征和化学特征两方面共同决定,膜表面的亲水性同样是影响其性能的重要因素[11].有研究指出膜表面亲水性高有利于降低水分子的过膜阻力,从而有利于获得高水通

收稿日期: 2014-09-10.

基金项目: 国家自然科学基金(51378143;51208142);城市水资源与水环境国家重点实验室(哈尔滨工业大学)自主课题(2014DX06);黑龙江省自然科学基金面上项目(E201154).

作者简介: 钟溢健(1982—),男,博士研究生;
王秀蘅(1973—),女,教授,博士生导师.
任南琪(1959—),男,博士生导师,中国工程院院士.

通信作者: 王秀蘅,xiuheng@ hit.edu.cn.

量[6].QSTFI 膜对水的接触角为67.71°[10],属于亲水表面,但仍有提高亲水性的空间.

构建一个亲水膜表面需使其负载亲水性基团(如羟基和氨基等)[12].聚乙烯醇(PVA)是一种无毒的有机聚合物,因其结构单元中富含羟基且自身具有良好的成膜特性广泛用作亲水修饰试剂[13-14].本文通过浸涂法利用 PVA 对 QSTFI 膜进行修饰,研究修饰膜的结构、表面官能团、表面亲水性及表面荷电特征的变化,并考察修饰膜的 FO 效能,讨论膜材料结构及化学特征对其性能的影响.

1 实　验

1.1 实验试剂与仪器

实验用的所有化学药剂均为分析纯级别(天津市科密欧化学试剂有限公司).使用的水均为去离子水,由美国密理博公司的 Milli-Q Intergral 水纯化系统制备.膜的红外光谱检测使用傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪测得(IR Prestige-21,日本岛津,波长范围4 000~400 cm^{-1}).膜微观形貌在配备能量色散光谱(EDS)的扫描电子显微镜(SEM,Quanta 200FEG,美国 FEI)下观察.膜表面电势的微尺度分布利用原子力显微镜(BioScope Catal., Veeco)测定,测量区域 2 μm×2 μm.对水的接触角使用接触角测定仪(JYSP-360,北京金盛鑫公司)测得.

采用配备涡轮高真空泵的 ASAP 2020 (美国 Global Spec 公司)对膜样品进行蒸汽气孔测量,利用水蒸汽作为可凝性气体、氮气作为透过气体[15-16].200 ℃作为干燥温度,40 ℃作为测量温度.计算开尔文直径(Kelvin diameter)的开尔文公式为:

$$d_K = \frac{2\gamma V_m}{R_g T \ln\left(\frac{p}{p_0}\right)}.$$

式中:d_K 为孔的开尔文直径;γ 为表面张力(40 ℃取 695.6 $N\cdot m^{-1}$);V_m 为摩尔体积(1.8×10^{-5} $m^3\cdot mol^{-1}$);R_g 为理想气体常数(8.314 $J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$);$T$ 为测试温度(313 K);p_0 为饱和蒸汽压力;p 为实际蒸汽压力.膜材料的平均孔直径是在氮气透过率为 50%时测定的孔直径[17].

1.2 PVA 修饰膜的制备

以 316L 不锈钢网为基底,利用硝酸催化正硅酸乙酯(TEOS)在乙醇中的水解制备得到 QSTFI 膜[10].

90 ℃去离子水配置 PVA 溶液.交联剂溶液是用乙酸溶液(体积分数 10 %)、甲醇溶液(体积分数 10%)、硫酸溶液(体积分数 10%)以 3∶2∶1 的体积比与 GA(GA 与 PVA 单体的摩尔比为1∶10)混合配得.将不同质量分数的 400 mL PVA 溶液与交联剂溶液混合,得到质量分数为 0.1%~1.5% 的 PVA 修饰液.将 QSTFI 膜置于修饰液中,置于 50 ℃恒温水浴摇床内以转速 150 r/min 反应 30 min.此后,将修饰膜取出放入 50 ℃恒温干燥箱 12 h.烘干后用去离子水冲洗修饰膜,并在恒温干燥箱内以 50 ℃烘干 5 h.使用不同质量分数 PVA 修饰液修饰的膜用 Px 表示(其中 x 表示 PVA 在修饰液中的质量分数).

1.3 FO 测试装置与方法

使用自制的 FO 测试系统进行实验[18].原液(FS,去离子水)和提取液(DS,不同浓度 NaCl 溶液)通过蠕动泵(BT100-1Z,保定兰格)以260 $mL\cdot min^{-1}$ 的流速进行循环,温度由电控恒温仪控制在 25 ℃.每组实验持续 30 min,结束后取 FS 中的水样使用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-AES, Optima 5300DV, Perkin Elmer)测定 Na^+ 质量浓度.

通过自动数据采集系统记录在固定时间内 FS 的体积变化,由下式计算 FO 水通量($L\cdot m^{-2}\cdot h^{-1}$):

$$J_V = \frac{\Delta V}{A_m \Delta t}. \tag{1}$$

式中:A_m 为正向渗透膜的有效过水面积,7.065 × 10^{-4} m^2;ΔV 为正向渗透过水实验前后原液的体积变化,L;Δt 为正向渗透实验过水时间,0.5 h.

FO 盐通量 J_S($g\cdot m^{-2}\cdot h^{-1}$)通过测定固定时间内 FS 中增加的 Na^+ 质量浓度换算成 NaCl 增加量,由下式计算:

$$J_S = \frac{V_{FS}\rho_S}{A_m \Delta t}. \tag{2}$$

式中:V_{FS} 为原液的体积,L;ρ_S 为原液过水实验后 Na^+ 的质量浓度,$mg\cdot L^{-1}$.

比盐通量是盐通量与水通量的比值,即

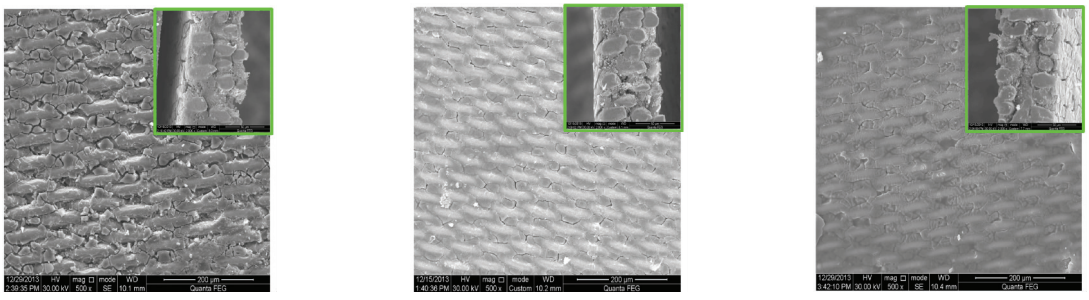
$$\frac{J_S}{J_V} = \frac{\frac{V_{FS}\rho_S}{A_m \Delta t}}{\frac{\Delta V}{A_m \Delta t}} = \frac{V_{FS}\rho_S}{\Delta V}. \tag{3}$$

2 结果与讨论

2.1 PVA 修饰对膜结构的影响

未经 PVA 修饰的 QSTFI 膜表面(图 1(a))呈现出沟壑状纹路,这是不锈钢网基底的基本轮廓;膜厚度为 45 μm,是基底材料的自身厚度.QSTFI 膜的截面反应出基底材料与 SiO_2 层没有明显的相分界面,正是这种相互融合的准对称单层结构使得 QSTFI 膜避免了内浓差极化现象的发生,从而具有比其他有机聚合物 FO 膜更高的水通量[10].修饰膜表面覆盖了 PVA 层粗糙度减小,PVA 质量分数越高膜表面越光滑(图 1(b),(c));膜孔平均直径也从低质量分数(0~0.5%)时的 1.1 nm 减小至高质量分数(1.0%,1.5%)时的 0.8 nm.但修饰前

后膜厚度保持在 45 μm 且保留了准对称单层结构，说明 PVA 修饰层非常薄.



(a) QSTFI　　(b) P0.5　　(c) P1.5

右上角插图为对应膜样品的截面

图 1　PVA 修饰前后膜的 SEM 图片

2.2　PVA 修饰对水通量的影响

由图 2 可以看出，PVA 质量分数为 0.1%、0.3%和 0.5%时水通量依次为 62.01，63.97 和67.08 $L\cdot m^{-2}\cdot h^{-1}$，均高于 QSTFI 膜的59.91 $L\cdot m^{-2}\cdot h^{-1}$；当 PVA 质量分数为 1.0%和 1.5%时，水通量则低于 QSTFI 膜，分别为 54.23 和 53.10 $L\cdot m^{-2}\cdot h^{-1}$.

PVA 经化学反应(图 3)后，在 QSTFI 膜形成修饰层.由于 PVA 结构单元中含有羟基，在 FTIR 谱图(图 4) 3 600 cm^{-1}处 P1.5 膜的羟基峰比 QSTFI 膜强[10].由于羟基属亲水基团，PVA 质量分数提高修饰膜表面亲水性也增强(图 5).而提高膜表面亲水性可降低水分子的过膜阻力从而获得高水通量[6]，因此，在PVA质量分数为0～0.5%内水通量呈上升趋势.当 PVA 质量分数为1.0%及1.5%时，PVA 对膜表面的亲水性增强作用已经基本达到饱和(图 5)，且膜孔平均直径减小，水分子通过膜时受到的阻力增加，导致 P1.0 和 P1.5 膜的水通量比 QSTFI 膜低.

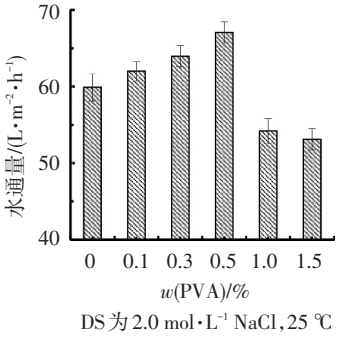


图 2　PVA 质量分数对膜水通量的影响

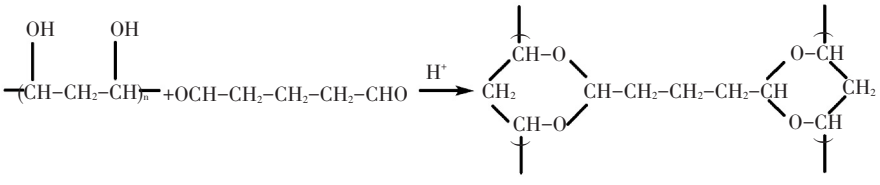


图 3 PVA 与 GA 反应示意

2.3　PVA 修饰对盐通量的影响

PVA 质量分数在 0.1%～0.5%内，盐通量由 QSTFI 膜的 10.8 $g\cdot m^{-2}\cdot h^{-1}$ 持续下降到 P0.5 膜的 10 $g\cdot m^{-2}\cdot h^{-1}$.而 PVA 质量分数为 1.0%和 1.5%时，盐通量基本持平在 7.5 $g\cdot m^{-2}\cdot h^{-1}$(图 6).虽然水合 Na^+直径(0.72 nm[19])小于 PVA 修饰膜的孔平均直径，但修饰膜的盐通量均低于 QSTFI 膜，说明 PVA 修饰膜的阻盐能力提高.

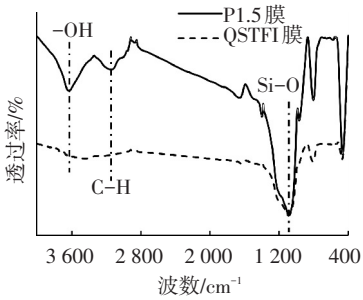


图 4　QSTFI 膜及 P1.5 膜的 FTIR 谱

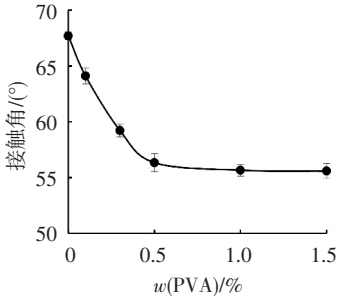


图 5　不同 PVA 质量分数修饰膜对水接触角的影响(25 ℃)

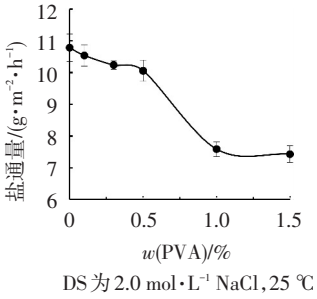


图 6　不同 PVA 质量分数对盐通量的影响

利用 AFM 研究在 2 μm×2 μm 面积内 QSTFI 膜及修饰膜的微尺度表面电势分布(图 7)，得到膜样品的表面电势均为负值，说明所有膜样品均携带负电荷.随着 PVA 质量分数提高，膜的表面电势分布范围逐渐向更负方向移动，说明提高 PVA 质量分数可增加膜表面携带的负电荷.

QSTFI 膜和修饰膜在使用过程中携带负电荷,吸引 DS 中的 Na^+ 到达膜表面形成双电层.而 DS 中其余的 Na^+ 则在静电斥力的作用下无法靠近膜,从而实现了截留 Na^+.PVA 质量分数增大膜表面携带的负电荷越多,形成的双电层厚度越大,越有利于膜截留 Na^+,所以,在 PVA 质量分数为0.1%~1.0%内盐通量随 PVA 质量分数提高而下降.但在高 PVA 质量分数(1.0%和1.5%)时膜表面已经基本被 PVA 层完全覆盖,膜表面电势分布范围随 PVA 质量分数变化很小(图 7),所以 P1.0 和 P1.5 的盐通量基本稳定.根据式(3)可得到不同 PVA 质量分数修饰膜的比盐通量(图 8).

通过考察 PVA 质量分数对膜水通量及比盐通量的影响,发现 P0.5 膜具有最高的水通量,而比盐通量也明显低于未经修饰的 QSTFI 膜.因此,确定最佳的 PVA 质量分数为 0.5%.

2.4　P0.5 膜的正向渗透效能

确定 PVA 最佳的修饰质量分数为 0.5%后,考察在 DS 为 0.5~2.0 mol·L^{-1} NaCl 条件下 P0.5 膜的水通量变化(图 9).FO 过程中驱动水分子透过膜的根本动力是 DS 与 FS 之间的渗透压差.本研究中 FS 为去离子水,其渗透压为 0,所以,DS 浓度越大标志着 FO 的驱动力越大,导致 P0.5 膜及 QSTFI 膜水通量均随着 DS 浓度提高而增大.而 P0.5 膜的水通量在不同 DS 浓度下均高于 QSTFI 膜.当 DS 为 2.0 mol·L^{-1} NaCl 时,P0.5 膜的水通量为 67.08 L·m^{-2}·h^{-1},比 QSTFI 膜水通量58.00 L·m^{-2}·h^{-1}高 12%.这是因为 P0.5 膜保留了 QSTFI 膜的准对称单层结构,避免了 ICP 发生,膜孔平均直径 1.1 nm 大于水分子直径 0.26 nm[19],且 P0.5 膜亲水性高于 QSTFI 膜,从而降低了水分子的过膜阻力,实现更高的水通量.

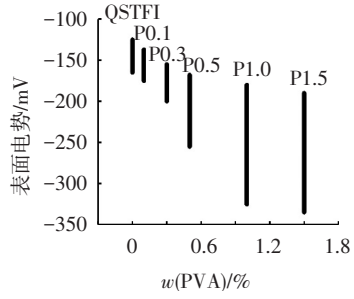


图 7　QSTFI 膜及修饰膜表面电势分布

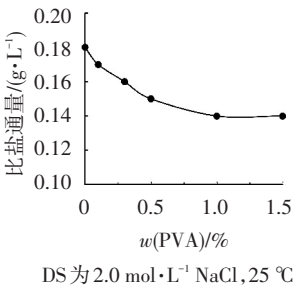


图 8　PVA 质量分数对比盐通量的影响

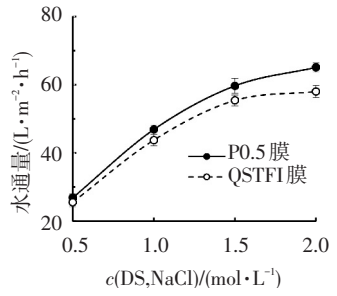


图 9　DS 浓度对 P0.5 膜水通量的影响(25 ℃)

随 DS 浓度增加 P0.5 膜的盐通量增高(图 10),但均低于相同条件下 QSTFI 膜的盐通量.结合图 9 中水通量结果,得到 P0.5 膜比盐通量随 DS 浓度变化(图 11).在选定 DS 浓度范围内,P0.5膜的比盐通量稳定在0.15 g·L^{-1},比 QSTFI 膜的 0.18 g·L^{-1}低 16.7%,说明 P0.5 膜的选择性高于 QSTFI 膜.

从静电效应角度分析 P0.5 膜截留 Na^+ 的现象.膜表面的双电层厚如德拜-休克尔公式[20-21]:

$$\kappa = \left(\frac{2F^2 I \times 10^3}{\varepsilon_1 \varepsilon_0 RT}\right)^{\frac{1}{2}}. \qquad (4)$$

式中:F 为法拉第常数,96 485.33 C·mol^{-1};I 为 DS 中离子强度,mol·kg^{-1};ε_0 为真空介电常数,8.85×10^{-12} F·m^{-1};ε_1 为水的介电常数,在 298 K 时取为 78.36 F·m^{-1};R 为摩尔气体常数,8.314 J·mol^{-1}·K^{-1};T 为溶液温度,298 K;κ 为德拜参数,其倒数为德拜长度,即双电层厚度.式(4)说明膜表面与 DS 中 Na^+ 形成的双电层厚度(德拜长度,$1/\kappa$)随着 DS 中 NaCl 溶液离子强度(I)提高而递减.根据式(4)绘制出双电层厚度与 NaCl 浓度间的关系(图 12),发现随着 DS 浓度增大,双电层厚度由0.5 mol·L^{-1}的 0.043 nm 减少至 2.0 mol·L^{-1}的0.021 nm,不利于膜截留 Na^+;同时 DS 浓度提高,Na^+ 扩散至 FS 一侧趋势增强,所以,DS 浓度越高盐通量越大(图 10).

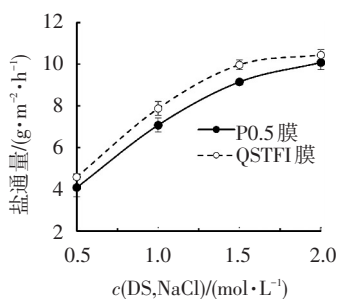


图 10　DS 浓度对 P0.5 膜盐通量的影响(25 ℃)

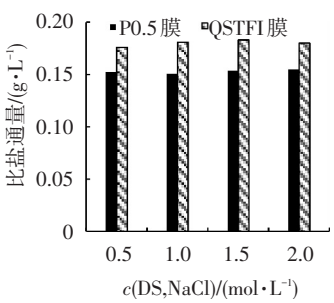


图 11　DS 浓度对 P0.5 膜比盐通量的影响(25 ℃)

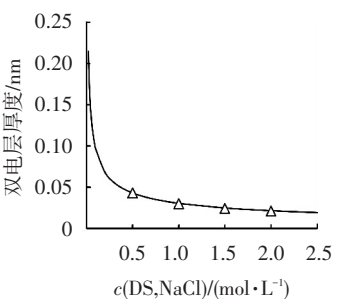


图 12　双电层厚度与 DS 浓度的关系(25 ℃)

3　结　论

1）经 PVA 修饰后，膜保留准对称单层结构，表面亲水性增强.高质量分数 PVA 修饰会导致膜孔平均直径由 1.1 nm 减小至 0.8 nm.

2）综合考虑水通量和比盐通量，确定最佳的 PVA 修饰质量分数为 0.5 %.P0.5 膜水通量在 DS 为 2.0 mol·L^{-1} NaCl 时为 67.08 L·m^{-2}·h^{-1}，比同条件下 QSTFI 膜水通量高 12%.

3）P0.5 膜的比盐通量为 0.15 g·L^{-1}，比 QSTFI 膜低 16.7%，且基本不受 DS 浓度变化的影响，说明其选择性稳定，具有较强的抗冲击能力.

参考文献

[1] CATH T Y，CHILDRESS A E，ELIMELECH M. Forward osmosis：principles，applications，and recent developments [J]. Journal of Membrane Science，2006，281(1/2)：70-87.

[2] MCGINNIS R L，ELIMELECH M. Energy requirements of ammonia-carbon dioxide forward osmosis desalination [J]. Desalination，2007，207(1/2/3)：370-382.

[3] MI B，ELIMELECH M. Organic fouling of forward osmosis membranes：fouling reversibility and cleaning without chemical reagents [J]. Journal of Membrane Science，2010，348(1/2)：337-345.

[4] ZHAO Shuaiei，ZOU Linda. Effects of working temperature on separation performance，membrane scaling and cleaning in forward osmosis desalination [J]. Desalination，2011，278(1/2/3)：157-164.

[5] ALTRUKI A A，MCDONALD J A，KHAN S J，et al. Removal of trace organic contaminants by the forward osmosis process [J]. Separation and Purification Technology，2013，103：258-266.

[6] ZHONG Peishan，FU Xinzhu，CHUNG T S，et al. Development of thin-film composite forward osmosis hollow fiber membranes using direct sulfonated polyphenylenesulfone (sPPSU) as membrane substrates [J]. Environmental Science & Technology，2013，47(13)：7430-7436.

[7] LINARES R V，LI Z，SARP S，et al. Forward osmosis niches in seawater desalination and wastewater reuse [J]. Water Research，2014，66：122-139.

[8] SANT'ANNA V，MARCZAK L D F，TESSARO I C. Membrane concentration of liquid foods by forward osmosis：process and quality view [J]. Journal of Food Engineering，2012，111(3)：483-489.

[9] ZHOU Zhengzhong，LEE J Y，CHUNG T S. Thin film composite forward-osmosis membranes with enhanced internal osmotic pressure for internal concentration polarization reduction [J]. Chemical Engineering Journal，2014，249：236-245.

[10] YOU Shijie，TANG Chuyang，YU Chen，et al. Forward osmosis with a novel thin-film inorganic membrane [J]. Environmental Science & Technology，2013，47(15)：8733-8742.

[11] WIDJOJO N，CHUNG T S，WEBER M，et al. The role of sulphonated polymer and macrovoid-free structure in the support layer for thin-film composite (TFC) forward osmosis (FO) membranes [J]. Journal of Membrane Science，2011，383(1/2)：214-223.

[12] DRELICH J，CHIBOWSKI E，MENG D D，et al. Hydrophilic and superhydrophilic surfaces and materials [J]. Soft Matter，2011，7(21)：9804-9828.

[13] ZHANG Chunhua，YANG Fenglin，WANG Wenjun，et al. Preparation and characterization of hydrophilic modification of polypropylenenon-woven fabric by dip-coating PVA (polyvinyl alcohol) [J]. Separation and Purification Technology，2008，61(3)：276-286.

[14] WANG Chanchan，YANG Fenglin，LIU Lifen，et al. Hydrophilic and antibacterial properties of polyvinyl alcohol/4-vinylpyridine graft polymer modified polypropylene nonwoven fabric membranes [J]. Journal of Membrane Science，2009，345(1/2)：223-232.

[15] CUPERUS F P，BARGEMAN D，SMOLDERS C A. Characterization of anisotropic UF-membranes：top layer and pore structure [J]. Journal of Membrane Science，1991，61：73-83.

[16] CUPERUS F P，BARGEMAN D，SMOLDERS C A. Permporometry：the determination of the size distribution of active pores in UF membranes [J]. Journal of Membrane Science，1992，71(1/2)：57-67.

[17] TSURU T，HINO T，YOSHIOKA T，et al. Permorometry characterization of microporous ceramic membranes [J]. Journal of Membrane Science，2001，186(2)：257-265.

[18] YOU Shijie，WANG Xiuheng，ZHONG Ming，et al. Temperature as a factor affecting transmembrane water flux in forward osmosis：steady-state modeling and experimental validation [J]. Chemical Engineering Journal，2012，198/199：52-60.

[19] LIN J，MURAD S. A computer simulation study of the separation of aqueous solution using thin zeolite membranes [J]. Molecular Physics，2011，99(14)：1175-1181.

[20] HUNTER R，OTTEWILL R. Zeta potential in colloid science principles and applications [M]. London：Academic Press，1981.

[21] STUMM W，MORGAN J. Aquatic chemistry chemical equilibria and rates in natural waters [M]. New York：Wiley Press，1996.

（编辑　刘　彤）