

氧化石墨烯与纳米 TiO₂ 改性 PVDF 膜的性能研究

叶挺进¹, 李冬梅², 刘 贝³, 江 鹏²

(1. 佛山市水业集团有限公司, 广东 佛山 528000; 2. 广东工业大学 土木与交通工程学院, 广东 广州 510006; 3. 佛山市环境保护投资有限公司, 广东 佛山 528000)

摘要: 自制氧化石墨烯(GO)与纳米 TiO₂ 复合改性 PVDF 中空纤维超滤膜(简称 GO-TiO₂ 改性 PVDF 膜),测定其表面功能特性,考察其对微污染物腐殖酸(HA)的截留特性与抗污染性能。结果表明:GO-TiO₂ 改性 PVDF 膜的静态水接触角下降为 $38.6^\circ \pm 1.2^\circ$ (原膜为 $80.6^\circ \pm 1.8^\circ$),表面亲水性能得到很大改善。改性后膜表面富含大量的-COOH、-OH 等亲水性基团,亲水性表面为 GO-聚酰胺-TiO₂ 复合结构。GO-TiO₂ 改性 PVDF 膜的通量衰减率得到显著改善,其通量总衰减率下降到 35.6% (改性前总衰减率为 51.2%);改性膜不可逆衰减率大幅下降,约为原膜的 1/4。改性膜抗污染性能明显改善,其对 HA 的静态吸附量由改性前的 295.0 mg/m² 下降到 158.6 mg/m²。水力反冲洗能使 GO-TiO₂ 改性 PVDF 膜的通量恢复率达到 94%,而原膜只有 69%。GO-TiO₂ 改性 PVDF 膜的截留性能得到显著提升,其对 HA 的截留率从 81.0% 上升到 90.1%,过滤周期延长了约 2.5 倍。

关键词: 改性 PVDF 膜; 氧化石墨烯; 纳米 TiO₂; 亲水性; 截留性能; 抗污染性能
中图分类号: TU991 **文献标识码:** C **文章编号:** 1000-4602(2018)17-0039-05

Surface Functional Properties and Interception Behaviors of Graphene Oxide - Nano-TiO₂ Modified PVDF Hollow Fiber Membrane

YE Ting-jin¹, LI Dong-mei², LIU Bei³, JIANG Peng²

(1. Foshan Water Group Co. Ltd., Foshan 528000, China; 2. School of Civil and Transportation Engineering, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China; 3. Foshan Environmental Protection Investment Co. Ltd., Foshan 528000, China)

Abstract: PVDF hollow fiber membrane modified by graphene oxide (GO) and nano-TiO₂ (GO-TiO₂ modified PVDF membrane) was synthesized and its surface functional properties were investigated. Meanwhile, the interception behaviors to humic acid (HA) and the antifouling characteristics were explored. The contact angle of the GO-TiO₂ modified PVDF membrane decreased from $80.6^\circ \pm 1.8^\circ$ to $38.6^\circ \pm 1.2^\circ$. The hydrophilicity of the modified membrane improved significantly. The surface of the modified membrane had a GO-polyamide-TiO₂ composite structure and was packed with hydrophilic polar groups (carboxyl and hydroxyl). The flux decay rate of the modified membrane decreased remarkably from 51.2% to 35.6%. The irreversible decay rate of the modified membrane dropped dramatically by 75% approximately. The antifouling properties of the modified membrane improved substantially. The

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51108094、51378129); 广东省自然科学基金资助项目(2017A030313321); 广东省普通高校特色创新类项目(2016KTSCX035)

static adsorption of HA by the modified membrane was 158.6 mg/m^2 , comparing to the original 295.0 mg/m^2 . The hydraulic backwashing could restore 94% of the flux rate, which was much higher than that of the original PVDF membrane (69%). The separation and interception behaviors of the GO-TiO₂ modified membrane were enhanced considerably. The interception rate of HA increased from 81.0% to 90.1%. The filtration cycle was extended by 2.5 times.

Key words: modified PVDF membrane; graphene oxide; nano-TiO₂; hydrophilicity; interception behavior; antifouling performance

聚偏氟乙烯中空纤维超滤膜(PVDF膜)由于其较高的机械强度、良好的化学稳定性和抗老化性能等特点,是人们最喜欢使用的一种膜材料^[1]。但是,PVDF膜因其表面较强的疏水性导致表面易遭受污染,截留污染物后的膜通量在较短时间内下降明显,使用寿命显著缩短,因而限制了其大面积推广和应用。

对PVDF膜表面进行亲水性涂覆改性,其抗污染性能与截留性能可以得到有效改善^[1-3]。但已有改性膜普遍存在以下问题:采用接枝改性工艺进行膜表面改性,过程复杂,而且不易控制;采用物理涂覆的方式进行表面改性,涂覆在其表面的改性剂容易脱落;采用界面聚合对膜表面进行改性,膜表面的亲水性能改善程度仍显不足。笔者对基于界面聚合、以氧化石墨烯(GO)及纳米TiO₂为改性剂的自制复合改性PVDF膜(简称GO-TiO₂改性PVDF膜)进行表面功能特性的测定,研究其亲水性、通量衰减率、抗污染性能以及对微污染物腐殖酸(HA)的分离截留性能,以期对膜改性技术应用于微污染水质净化提供一种新思路。

1 材料与方法

1.1 试验材料及设备

主要试验材料:PVDF中空纤维超滤膜组件,膜面积为 0.200 m^2 ,膜丝数为212根,长度为15 cm,最大孔径为 $0.01 \mu\text{m}$,膜丝内径为 0.8 mm 、外径为 1 mm ;氧化石墨烯GO,厚度为 $0.8 \sim 1.2 \text{ nm}$,纯度为99%;盐酸(HCl),分析纯;钛酸丁酯(TBOT),分析纯;间苯二胺(MPD),分析纯;十六烷基三甲基溴化铵(CTAB),分析纯;正己烷,分析纯;均苯三甲酰氯(TMC),分析纯;无水乙醇,分析纯;腐殖酸(HA),分析纯,黄腐酸FA>90%。

主要试验设备:干燥箱(KLG-9020A),紫外分光光度计(UV759),超声波清洗器(KQ-300VDF),六联试验搅拌机(ZR4-6),接触角测定仪(HARKE

-SPCA),红外光谱仪(Nicolet6700),扫描电子显微镜(JEM-2100)。

1.2 GO-TiO₂改性PVDF膜的制备

首先将PVDF原膜组件浸入1 g/L的CTAB水溶液中,浸泡时长为10 min;活化处理原膜表面,然后将处理后原膜组件浸入GO和TiO₂的分散液中,在0.04 MPa的抽滤压力下进行抽滤吸附;待GO-TiO₂共混液抽吸完毕后,继续抽吸5 min,然后取出原膜组件,置于干燥箱(温度调至60℃)中,持续烘干30 min后再浸泡在MPD水溶液中;浸泡结束后,使用蠕动泵对膜丝表面进行抽吸,将表面多余水分抽吸干净后的膜组件放入TMC油相(TMC油相是一种溶胶正己烷)溶液中浸泡,膜表面发生界面聚合反应;将经过界面聚合反应后的膜组件置于干燥箱(温度调至60℃)中,持续烘干30 min后取出,即成功制备出GO-TiO₂改性PVDF膜。

1.3 GO-TiO₂改性PVDF膜的性能表征

1.3.1 表面性能

主要对改性膜的元素含量、形貌特征、静态水接触角与官能团进行表征。首先配制不同浓度(30%、50%、70%、100%)的无水乙醇,将GO-TiO₂改性PVDF膜丝依次经过上述浓度梯度(各浸泡30 min)后干燥(干燥温度为60℃),然后用扫描电镜(SEM)、能谱分析仪、表面接触角测试仪与傅里叶红外光谱仪对干燥后的改性膜进行性能表征。

1.3.2 纯水通量与通量衰减率

通过蠕动泵为膜运行提供过膜压力,抽吸压力为0.08 MPa,当膜运行稳定后测试其纯水通量 J ;然后,用浓度为100 mg/L的HA溶液替换纯水,在蠕动泵的抽吸作用下,让HA溶液持续通过改性膜,测试截留10 h后膜的通量;用清水对GO-TiO₂改性膜进行反清洗(压力和时间分别为0.04 MPa和15 min),反清洗过程结束时测试GO-TiO₂改性膜的纯水通量。改性膜的可逆衰减率、不可逆衰减率以

及通量总衰减率的计算公式如下:

$$R_r = \frac{J_{w2} - J_t}{J_{w1}} \times 100\% \quad (1)$$

$$R_{ir} = R_T - R_r \quad (2)$$

$$R_T = \frac{J_{w1} - J_t}{J_{w1}} \times 100\% \quad (3)$$

式中: R_r 为可逆衰减率,%; R_{ir} 为不可逆衰减率,%; R_T 为通量总衰减率,%; J_t 为膜截留 HA 溶液的过水通量, $L/(m^2 \cdot h)$; J_{w1} 和 J_{w2} 分别为初始纯水通量和反清洗后纯水通量, $L/(m^2 \cdot h)$ 。

1.3.3 对 HA 溶液的静态吸附量

改性膜对有机物的静态吸附量越高,则膜遭受污染越容易^[4]。取出一段制备好的 GO-TiO₂ 改性 PVDF 膜丝(有效膜面积为 10 cm²),两端用细绳扎住封闭,然后置于 10 mg/L 的 HA 溶液中浸泡 24 h。根据浸泡前后溶液中 HA 浓度的变化,可得出改性膜表面对 HA 的静态吸附量。

1.3.4 膜通量、HA 截留率及抗污染性能

截留率常用于表征膜截留溶液中污染物的能力。GO-TiO₂ 改性膜的抗污染性能,可通过测定改性膜组件截留 HA 过程中膜通量随过滤时间的变化来体现。首先,配制 10 mg/L 的 HA 溶液,采用蠕动泵进行抽吸(压力为 0.08 MPa),使 HA 溶液在压力作用下通过改性膜。截留过滤 30 min 时,开始对滤后水进行取样,测定 HA 的残留浓度,计算得到 HA 截留率 η 。然后,提高 HA 浓度至 100 mg/L,同样的抽吸条件下,在改性膜组件截留过滤 HA 过程中,测定 GO-TiO₂ 改性膜的过水通量随过滤时间(0~600 min)的变化。对改性膜进行水力反清洗(压力和时间分别为 0.04 MPa 和 15 min),过滤 300 min,测试时间为 0~300 min。如此重复“过滤-反清洗”5 次,测试 GO-TiO₂ 改性膜组件截留 HA 过程中膜通量随时间的变化。

2 结果与讨论

2.1 GO-TiO₂ 改性 PVDF 膜的表面特性表征

2.1.1 静态水接触角

膜的抗污染性能与表面亲水性能有着紧密的关系^[5]。亲水性越好的膜,其表面的静态水接触角也越小。GO-TiO₂ 改性膜表面的静态水接触角为 $38.6^\circ \pm 1.2^\circ$,较原膜的接触角($80.6^\circ \pm 1.8^\circ$)约下降了 50%。可见,改性膜表面的亲水性能显著改善,也能间接反映改性膜表面的抗污染性能显著增

强。

2.1.2 表面化学官能团与振动吸收峰特征

GO、PVDF 原膜、GO-TiO₂ 改性 PVDF 膜的红外光谱曲线见图 1。

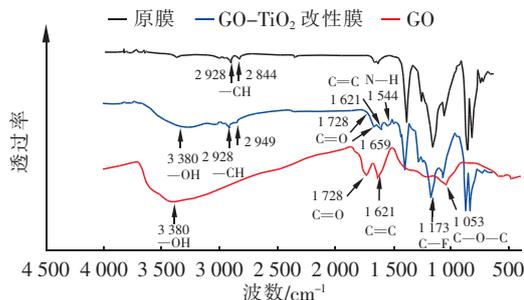


图 1 GO、PVDF 原膜、GO-TiO₂ 改性 PVDF 膜的红外光谱

Fig. 1 FTIR of GO, original PVDF membrane and GO-TiO₂ modified PVDF membrane

GO-TiO₂ 改性 PVDF 膜的亲水性能和抗污染性能得到显著增强。从图 1 可以看出,原膜表面有效附着了纳米改性剂 GO 与 TiO₂ 的极性亲水性基团,如-CH、-OH、C=O、C-O-C 等。振动吸收峰 2 949 和 2 928 cm⁻¹ 对应碳氢基团(-CH);伸缩振动吸收峰 3 380 cm⁻¹ 对应羟基基团(-OH);振动吸收峰 1 621、1 728、1 053 与 1 173 cm⁻¹ 分别对应 GO 碳碳双键(C=C)、羰基基团(C=O)、环氧键(C-O-C)以及 PVDF 材料中的碳氟键(C-F)。上述结果均与相关文献报道吻合^[6-8]。

与原膜比较,GO-TiO₂ 改性膜分别在 1 053 cm⁻¹ 与 3 380 cm⁻¹ 处有吸收振动峰出现,在 1 728 cm⁻¹ 与 1 621 cm⁻¹ 处也出现了较强的振动峰。这表明,原膜表面负载了 GO 改性剂带有的大量极性基团。同时还可以看到,在 1 544 cm⁻¹ 与 1 659 cm⁻¹ 处出现了两个较强的伸缩振动吸收峰,分别对应酰胺 II 中 N-H 键与酰胺 I 中的 C=O 键。这两个峰能直观地证明 GO-TiO₂ 改性膜表面还附着一层聚酰胺涂层^[9,10]。因此,改性膜表面亲水性的改善,还有一部分是由聚酰胺涂层的极性键 N-H 和 C=O 所贡献。改性膜表面由界面聚合反应生成的聚酰胺涂层,能对 GO 和 TiO₂ 在膜表面形成的亲水性改性层起到包裹作用,提高了 GO 和 TiO₂ 在膜表面附着的牢固性,使膜表面具有优异的亲水性能,显著改善了膜表面的抗污染性能(改性 PVDF 膜对 HA 的静态吸附量由改性前的 295.0 mg/m² 下降到 158.6 mg/m²)。

2.1.3 表面形貌特征

通过扫描电镜 (SEM) 对 PVDF 原膜与 GO - TiO₂ 改性膜的形貌特征 (见图 2) 进行观察得到: 原膜表面孔径均匀分布, 有大量的微小突起结构, 相对较平整; 改性膜表面出现了片状, 并有锋利边缘结构, 其上下高低不平, 呈梯形状分布, 层间错落, 引起表面结构复杂, 粗糙程度明显增加。在改性膜表面出现的具有锋利边缘结构的极薄片层是氧化石墨烯 GO 片层^[11], 远离锋利边缘的是由界面聚合反应生成的聚酰胺涂层。GO 片层部分镶嵌在聚酰胺涂层中, 结合牢固, 较难脱落。在 SEM 照片中并没有看到膜表面大量 TiO₂ 颗粒的存在, 可能的原因是, 与 GO 片层比较, TiO₂ 颗粒相对较小, 被 GO 片层和聚酰胺涂层所覆盖。与原膜相比, 除了锐利边缘结构外, 改性膜表面还分布着大量膜孔, 但比原膜的孔径略小。对 HA 溶液的抽滤结果表明, 改性膜对 HA 的截留率为 90.1%, 而原膜的截留率为 81.0%。此外还发现, 在改性过程中, 改性层并没有改变原膜已有的结构, 因为改性膜与原膜的断面形貌结构相似。

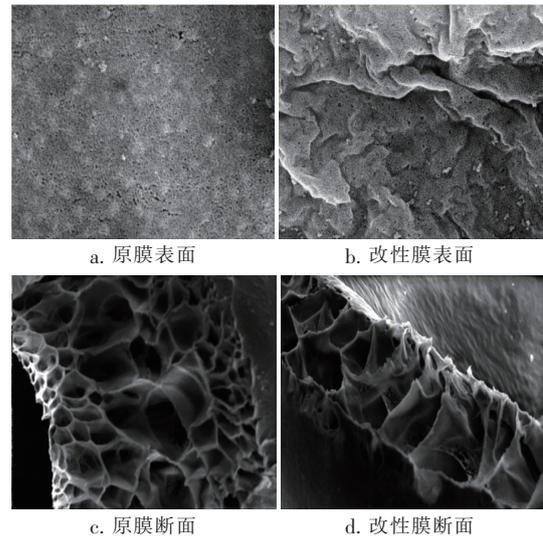


图2 原膜与改性膜的形态结构

Fig. 2 Morphological structures of original membrane and modified membrane

2.2 GO - TiO₂ 改性PVDF 膜的截留特性

2.2.1 膜通量及通量衰减率变化

原膜与改性膜的性能参数比较见表 1。

表 1 原膜与改性膜的性能参数比较

Tab. 1 Comparison of performance parameters between modified membrane and original membrane

项 目	HA 溶液过水通量/ (L · m ⁻² · h ⁻¹)	纯水通量/ (L · m ⁻² · h ⁻¹)	反洗后纯水通量/ (L · m ⁻² · h ⁻¹)	不可逆衰 减率/%	可逆衰减 率/%	通量总衰 减率/%
改性膜	35.0	54.4	50.5	7.1	28.5	35.6
原膜	27.4	56.2	42.5	24.3	26.9	51.2

与原膜相比, GO - TiO₂ 改性膜的通量总衰减率与不可逆衰减率下降显著, 分别由 51.2%、24.3% 下降到 35.6%、7.1%。可能的原因是: 首先, 改性膜表层的聚酰胺涂层能牢固包裹部分 GO 片层; 其次, 在具有较强亲水性的 GO 片层表面容易形成水化膜, 防止膜表面 GO 片层受到水力冲刷作用时脱落; 另外, TiO₂ 颗粒的粘附性较强^[12], 在 GO 片层与原膜之间的间隙中填充, 使 GO 在膜表面的附着率增强。这种牢固附着, 水力反清洗不会引起改性膜表面亲水性改性层脱落。经过 5 个连续的“过滤 - 水力清洗”周期后, GO - TiO₂ 改性膜的过水通量稳定, 保持在 48 L/(m² · h) 以上, 而原膜的过水通量只能稳定在 36.8 L/(m² · h)。经过 5 个连续的“过滤 - 水力清洗”周期, 改性膜的通量恢复率高达 94%, 而原膜仅为 69%。因此, 改性膜能经受较高的清洗频率, 亲水性纳米涂层仍牢固地附着在膜表面。水力清洗能有效去除改性膜表面截留的污染物, 使其保

持较高的通量恢复率, 改性膜的抗污染性能优异。

2.2.2 改性 PVDF 膜对 HA 的截留效果

PVDF 膜截留 HA 过程中过水通量随过滤时间的变化见图 3。

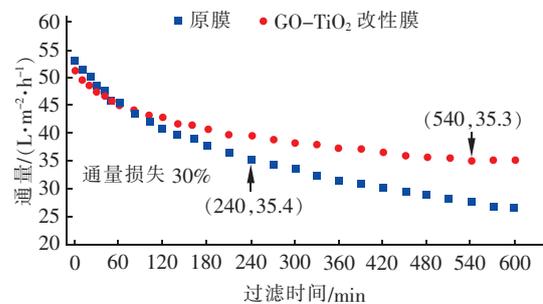


图3 膜截留 HA 过程中过水通量随过滤时间的变化
Fig. 3 Variation of water flux with filtration time in interception process of HA by original membrane and modified membrane

与原膜相比, GO - TiO₂ 改性 PVDF 膜的过滤周期和使用寿命显著延长, 过滤曲线下降趋势较平缓。

当膜通量损失 30% 时,改性膜对 HA 溶液的过滤时间提高到 540 min,原膜则为 240 min,过滤时间延长了约 2.5 倍。

3 结论

① GO - TiO₂ 改性 PVDF 膜表面亲水性能显著提高,静态水接触角约下降至 PVDF 原膜的一半,膜表面富含大量的 -COOH、-OH 等亲水性基团,亲水性表面为 GO - 聚酰胺 - TiO₂ 复合结构。

② GO - TiO₂ 改性 PVDF 膜的通量衰减率与抗污染性能得到显著改善,其通量总衰减率下降到 35.6%,而改性前原膜的通量总衰减率为 51.2%;改性膜表面可逆污染衰减率显著提高,不可逆衰减率下降到 7.1% (而原膜为 24.3%),对 HA 的静态吸附量由改性前的 295.0 mg/m² 下降到改性后的 158.6 mg/m²。

③ 经过 5 次连续的“过滤 - 水力清洗”,原膜的通量恢复率下降明显,而 GO - TiO₂ 改性膜的通量恢复率仍然可以达到 94%。

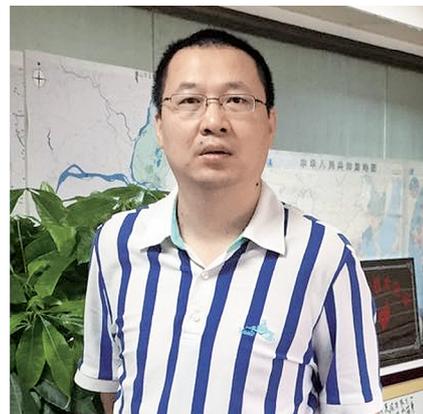
④ GO - TiO₂ 改性 PVDF 膜的分离截留性能得到显著提升,其对 HA 的截留率从 81.0% 上升到 90.1%,过滤周期延长了约 2.5 倍。

参考文献:

- [1] Du J R, Peldszus S, Huck P M, *et al.* Modification of poly(vinylidene fluoride) ultrafiltration membranes with poly(vinyl alcohol) for fouling control in drinking water treatment [J]. *Water Res*, 2009, 43 (18): 4559 - 4568.
- [2] 刘建伟. 聚偏氟乙烯超滤膜亲水改性研究进展 [J]. *工业用水与废水*, 2016, 47 (1): 1 - 4.
Liu Jianwei. Research progress of hydrophilic modification of polyvinylidene fluoride ultrafiltration membrane [J]. *Industrial Water & Wastewater*, 2016, 47 (1): 1 - 4 (in Chinese).
- [3] Sarihan A, Eren E. Novel high performance and fouling resistant PSf/ZnO membranes for water treatment [J]. *Membrane Water Treatment*, 2017, 8 (6): 563 - 574.
- [4] 张冬,董岳,周东菊,等. 基于 XDLVO 理论的超滤膜污染机理研究 [J]. *中国给水排水*, 2016, 32 (21): 66 - 70.
Zhang Dong, Dong Yue, Zhou Dongju, *et al.* Study on fouling behavior of ultrafiltration membrane based on XDLVO theory [J]. *China Water & Wastewater*, 2016, 32 (21): 66 - 70 (in Chinese).
- [5] Subasi Y, Cicek B. Recent advances in hydrophilic mod-

ification of PVDF ultrafiltration membranes—a review: part II [J]. *Membr Technol*, 2017, 11: 5 - 11.

- [6] Wang X, Liu Z, Ye X, *et al.* A facile one-pot method to two kinds of graphene oxide-based hydrogels with broad-spectrum antimicrobial properties [J]. *Chem Eng J*, 2015, 260: 331 - 337.
- [7] Wu J, Tang Q, Sun H, *et al.* Conducting film from graphite oxide nanoplatelets and poly(acrylic acid) by layer-by-layer self-assembly [J]. *Langmuir*, 2008, 24 (9): 4800 - 4805.
- [8] Zaaba N I, Foo K L, Hashim U, *et al.* Synthesis of graphene oxide using modified hummers method: solvent influence [J]. *Procedia Eng*, 2017, 184: 469 - 477.
- [9] Shawky H A, Chae S R, Lin S, *et al.* Synthesis and characterization of a carbon nanotube/polymer nanocomposite membrane for water treatment [J]. *Desalination*, 2011, 272 (1/3): 46 - 50.
- [10] Tarboush B J A, Rana D, Matsuura T, *et al.* Preparation of thin-film-composite polyamide membranes for desalination using novel hydrophilic surface modifying macromolecules [J]. *J Membr Sci*, 2008, 325 (1): 166 - 175.
- [11] Choi W, Choi J, Bang J, *et al.* Layer-by-layer assembly of graphene oxide nanosheets on polyamide membranes for durable reverse-osmosis applications [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2013, 5 (23): 12510 - 12519.
- [12] Tavakolmoghadam M, Mohammadi T, Hemmati M. Preparation and characterization of PVDF/TiO₂ composite ultrafiltration membranes using mixed solvents [J]. *Membrane Water Treatment*, 2016, 7 (5): 377 - 401.



作者简介:叶挺进(1973 -),男,广东湛江人,博士,高级工程师,长期从事水处理技术研究以及分析检测工作,现任佛山市水业集团有限公司总经理助理。

E-mail: 1159661898@qq.com

收稿日期:2018 - 04 - 12