

# Fabrication of the Modified Polyethersulfone Nanocomposite Membrane for the Humic Acid Separation

Zimiao Hu<sup>1</sup>, Jian Huang<sup>1\*</sup>, Shigang Tang<sup>1</sup>, Shouchen Han<sup>2</sup>

<sup>1</sup>School of Chemistry and Chemical Engineering, Lishui University, Lishui Zhejiang

<sup>2</sup>Zhejiang ChiHe Technology Co., Ltd., Lishui Zhejiang

Email: 3020282257@qq.com, \*huangjianzhy@126.com, 15024650155@qq.com, 4851732@qq.com

Received: Jun. 29<sup>th</sup>, 2017; accepted: Jul. 16<sup>th</sup>, 2017; published: Jul. 19<sup>th</sup>, 2017

## Abstract

Polyvinylpyrrolidone (PVP) was modified on the surface of mesoporous silica (MS) to prepare MS-PVP nanoparticles, and then added to polyethersulfone. PES/MS-PVP composite membranes were fabricated by phase inversion. The surface and cross-sectional morphology of the composite films were observed by field emission scanning electron microscopy (SEM), and the separation performance of the composite films was investigated. Then the membrane surfaces were charge modified to enhance the separation performance for the (Humic Acid, HA); the results showed that the separation of HA was 96%, which could be used for the treatment of drinking water.

## Keywords

Nanocomposite Membrane, Humic Acid, Charge Modification, Separation

# 改性聚醚砜复合膜的制备及对腐殖酸去除性能研究

胡滋苗<sup>1</sup>, 黄健<sup>1\*</sup>, 唐世刚<sup>1</sup>, 韩守臣<sup>2</sup>

<sup>1</sup>丽水学院化学化工系, 浙江 丽水

<sup>2</sup>浙江池河科技有限公司, 浙江 丽水

Email: 3020282257@qq.com, \*huangjianzhy@126.com, 15024650155@qq.com, 4851732@qq.com

收稿日期: 2017年6月29日; 录用日期: 2017年7月16日; 发布日期: 2017年7月19日

\*通讯作者。

## 摘要

将聚乙烯吡咯烷酮(PVP)修饰在介孔二氧化硅(MS)表面,制成MS-PVP纳米粒子,然后将其加入到聚醚砜中,利用相转化制备出PES/MS-PVP复合膜。利用场发射扫描电镜观察了复合膜的表面和断面形貌,并对复合膜的分离性能进行了测试。将复合膜表面进行荷电改性后,用于天然水体中腐殖酸(Humic Acid, HA)的分离,结果表明,荷电改性复合膜对HA的截留率达96%,可用于饮用水的深度处理。

## 关键词

复合膜, 腐殖酸, 荷电改性, 分离

Copyright © 2017 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

水资源短缺是全球性问题,基于膜分离技术的水处理工艺越来越受到关注。相比于反渗透技术,纳滤具有明显的优势,如更低的操作压力,更高的水通量且投资占地较小[1]-[8]。在过去几十年来,膜分离技术广泛应用于污水处理,然而,膜污染是限制其进一步发展的瓶颈。

近几年来,科研工作者针对膜污染问题做了大量研究,一般来说,膜表面亲水性越高,膜的抗污染能力越强[9] [10] [11] [12] [13]。与亲水性纳米粒子或聚合物共混对于提高膜污染是行之有效的办法。本研究将聚乙烯吡咯烷酮(PVP)负载至介孔二氧化硅表面,制备出MS-PVP纳米粒子,并将其加入到PES中采用相转化法制备出一系列聚醚砜复合膜,并对其表面进行荷电改性以用于天然有机污染物的分离。采用扫描电镜(SEM)、傅立叶红外(FT-IR),透射电镜(TEM)以及热失重分析仪(TGA)对所制得的纳滤膜性能进行了表征。

## 2. 实验部分

### 2.1. 实验材料及方法

聚醚砜(PES, Ultrason E6020P,  $M_n = 52,000$  g/mol)购自德BASF公司, N,N-二甲基甲酰胺(DMAC), 氨水, ( $\gamma$ -MPS), 1-vinylpyrrolidone(VP), 偶氮二异丁腈(AIBN), 无水乙醇, 异丙醇和 NaCl 购自 Sigma-Aldrich Co.

### 2.2. Silica-PVP 复合粒子的制备和表征

介孔二氧化硅的制备参考文献中报道的方法[14]。所制得的介孔二氧化硅的比表面积为  $868.9$   $m^2/g$ , 介孔大小为  $2.2$  nm。为制备  $SiO_2$ -PVP 纳米粒子(MS-PVP),  $\gamma$ -MPS 和 VP 分别用作交联剂和反应单体[15]。首先,介孔二氧化硅在搅拌状态下加入到含有 NaOH 的乙醇溶液中以形成 MS-OH。然后,MS-OH 纳米粒子分散在含有乙醇、氨水和  $\gamma$ -MPS 的溶液中,于  $70^\circ C$  反应  $24$  h 以形成 MS- $\gamma$ -MPS 纳米粒子。为制备 PVP- $SiO_2$  复合粒子,MS- $\gamma$ -MPS 分散到乙醇溶液中,然后 VP 和 AIBN ( $0.5$  wt% of VP) 加入到此溶液中,在回流状态下于  $70^\circ C$  反应  $3$  h 以完成聚合过程。冷却之后,离心,用异丙醇清洗数遍以去除多余的 PVP。

最后，溶液在空气中干燥以获得复合粒子，简称 MS-PVP。

### 2.3. 复合膜制备和表征

#### 2.3.1. 膜制备过程

以无纺布为支撑层，采用相转化法制备复合膜。铸膜液的组成见表 1。不同含量的 MS-PVP 纳米粒子在搅拌状态下加入到 DMAC 中，然后加入 PES，60℃ 下搅拌加热 24 h 直到完全溶解。铸膜液在 60℃ 下加热脱泡然后利用自动刮膜设备涂布在无纺布上。

膜的荷电改性过程为[16]：用 0.1 mol/L 的 NaOH 配置 2 mol/L 三溴丙烷酸钠溶液，用 0.45 μm 的滤膜除去溶液中的杂质，将复合膜在该溶液中浸泡 48 h 后，取出，用 0.1 mol/L 的 NaOH 溶液过滤冲洗，然后再用纯水清洗，制得荷电改性膜，记为 PES/MS-PVP-48。

#### 2.3.2. 复合膜的表征

膜的表面和断面形貌由场发射扫描电镜观察(FESEM, HITACHI-4800)。取一小片膜放入液氮中脆断，然后膜表面和断面均喷上一层纳米金。膜的分选性能测试在错流装置中进行，膜的有效过滤面积为 20.1 cm<sup>2</sup>。在测试之前，所有的膜在 1.0 MPa 下用纯水预压 1 h 以获取稳定流量，随后在 0.6 MPa 下测试通量。

$$J_{w1} = \frac{V}{A\Delta t} \quad (2)$$

$$R = 1 - \frac{C_p}{C_f} \quad (3)$$

其中， $V$  是透过液体积(L)， $A$  是膜的有效过滤面积(m<sup>2</sup>)， $\Delta t$  是过滤时间(h)， $C_f$  和  $C_p$  分别是进液和透过液的浓度。料液和透过液中盐的含量由电导率测定(Multi 340i, German)。整个试验在 25℃ ± 1℃ 中进行，所有的水通量和截留率实验重复三次，最终取平均值。

## 3. 结果与分析

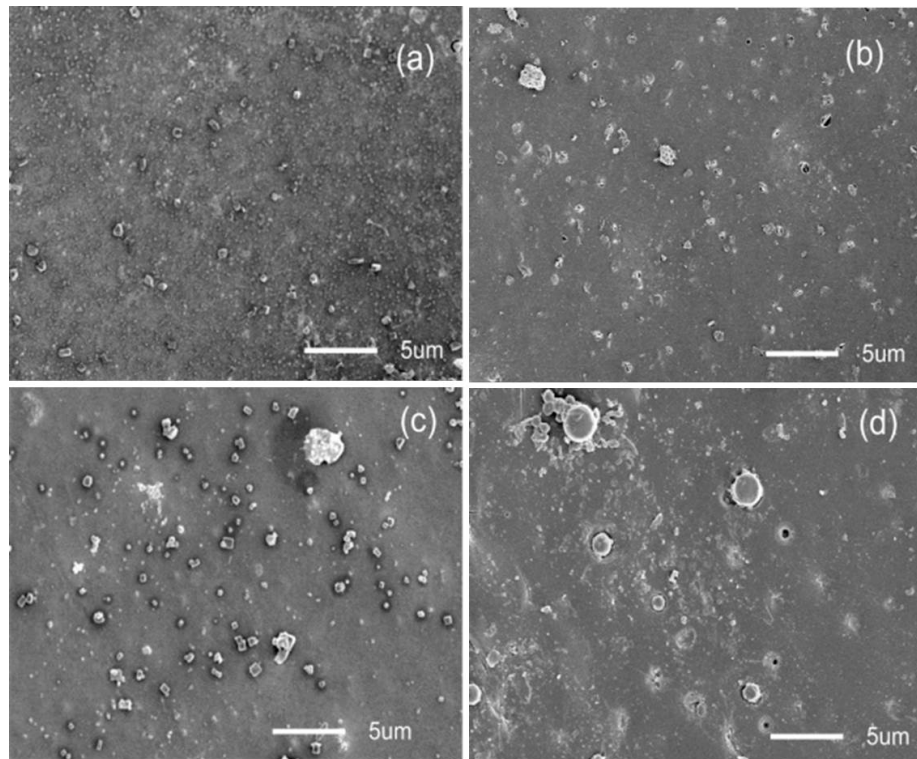
### 3.1. 膜的表面和断面形貌

含有不同含量 MS-PVP 纳米粒子的复合膜表面和断面形貌观察结果见图 1。当纳米粒子在膜中的含量低于 5% 时，MS-PVP 粒子在膜表面分布均匀，然而，当其含量为 5% 时，由图 1(d) 可知，纳米粒子在膜表面发生了较严重的团聚现象。由此可知，纳米粒子含量低于 5% 时，MS-PVP 与 PES 之间具有良好的兼容性。图 2 为含有不同纳米粒子的 PES 膜断面形貌，由图可知，MS-PVP 在 M3 中分布均匀，由图 2(b) 可知，指状孔中未发现明显团聚的纳米粒子。然而，当 MS-PVP 含量进一步提高时，M5 中出现严重的纳米粒子团聚现象，由此可知，MS-PVP 在膜中的最佳含量为 3%。

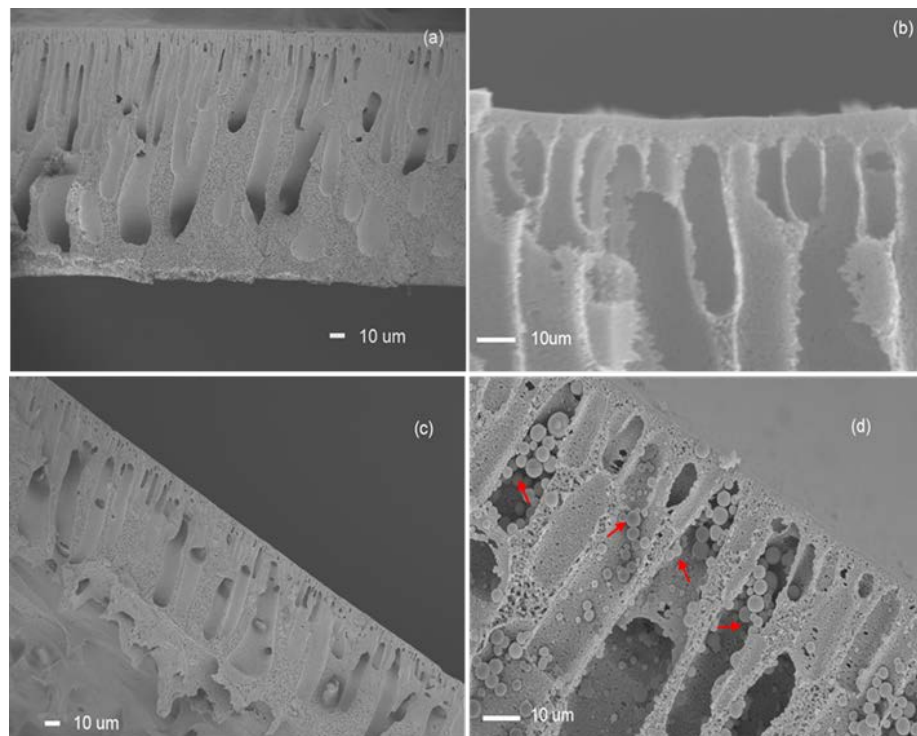
**Table 1.** The composition of the cast solution

**表 1.** 铸膜液组成

膜简称	PES (wt %)	PVP (wt %)	DMF (wt %)	MS-PVP (wt %)
M0	18	4	78	0
M-0.5	18	4	77.5	0.5
M-1	18	4	77	1
M-3	18	4	75	3
M-5	18	0	73	5



**Figure 1.** The membrane surface morphology of (a) M-0.5, (b) M-1, (c) M-3, (d) M-5  
**图 1.** 膜表面形貌图(a) M-0.5, (b) M-1, (c) M-3, (d) M-5



**Figure 2.** The membrane cross-sectional morphology of (a) M-3 low magnification, (b) M-3 high magnification, (c) M-5 low magnification, (d) M-5 high magnification  
**图 2.** 膜断面形貌图(a) M3 低倍, (b) M3 高倍, (c) M5 低倍, (d) M5 高倍

### 3.2. 膜的分离性能

膜的分离性能见图 3，含 3%MS-PVP 的 PES/MS-PVP 复合膜纯水通量达到 25 L/m<sup>2</sup>h，是 PES 基膜的 1.5 倍。当纳米粒子的含量增加至 5%时，NaCl 截留率大幅下降。其原因是由于纳米粒子与 PES 聚合物之间兼容性太差，从而导致复合膜的截留率下降[17][18][19]。一般来说膜的通量取决于膜表面孔径大小和膜的亲水性，水通量的大幅增加同时保持良好 NaCl 截留率，说明 MS-PVP 能提高膜的亲水性，并且纳米粒子与聚合物之间兼容性良好[20][21]。

### 3.3. 改性膜对腐殖酸 HA 的分离性能

#### 膜的亲水性、荷电性对过滤性能的影响

天然水体中含有大量的腐殖酸等有机污染物，必须将其有效去除以进行回用。本实验多制备的复合膜表面孔径较小，可用于对小分子有机污染物的去除。在进行过滤之前，所有料液的 pH 值均用 HCl 或 NaOH 调至 pH 值为 7.5，以模拟天然水体的环境。图 4 和图 5 显示了在操作压力为 0.2 MPa 下，改性膜和未改性膜过滤 1 mg/L HA 水样时，膜的标准化通量的变化情况和对 HA 的初始截留率。由图 4 可知，PES 和 PES/MS-PVP 复合膜对 HA 的截留率较低，均为 72%，复合膜表面荷电改性后，膜对 HA 的截留率提高 95%。其原因可能是，荷电改性膜与 PES、PES/MS-PVP 具有相同的截留分子量和相近的膜孔径，而膜表面的和电量不尽相同，截留率的提升很大程度上归因于膜表面荷电量的增加。由于 HA 溶液在 pH 大于 4.7 的时候呈现明显的电负性，在同种电荷相互排斥的作用下，能够截留原本可以通过的荷负电小分子量有机物，从而提高截留率。

图 5 为复合膜通量随过滤时间的变化情况。由图可见，随着过滤的进行，由于膜污染的发生，PES 膜的通量衰减最快，PES/MS-PVP 相对较慢，表面荷电改性之后的复合膜通量衰减最小。经过 120 h 过滤之后，PES、PES/MS-PVP、PES/MS-PVP-48 复合膜通量衰减量分别为 29.8%、10.6%和 4.9%。发生通量衰减的主要原因是，在过滤过程中 HA 分子在膜表面或膜孔中沉积而造成膜表面污染，另外，膜表面浓差极化也是造成膜通量衰减的因素之一[22]。

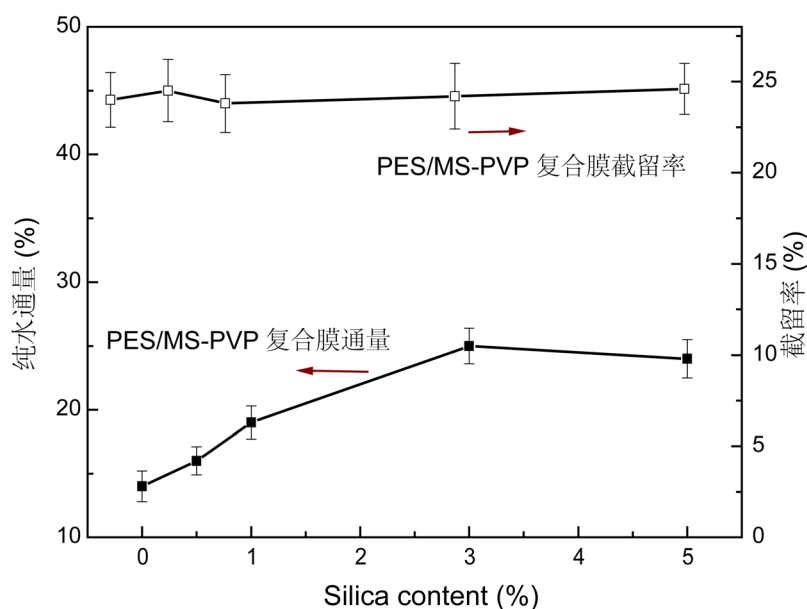


Figure 3. The pure water flux and rejection of NaCl

图 3. 不同复合膜的水通量和 NaCl 截留率

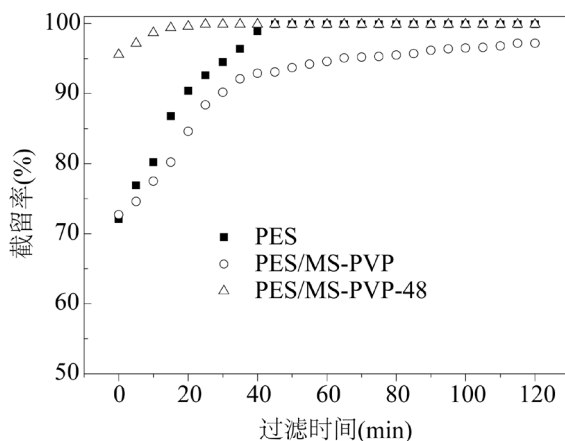


Figure 4. The rejection of membrane for HA

图 4. 膜对 HA 的截留率

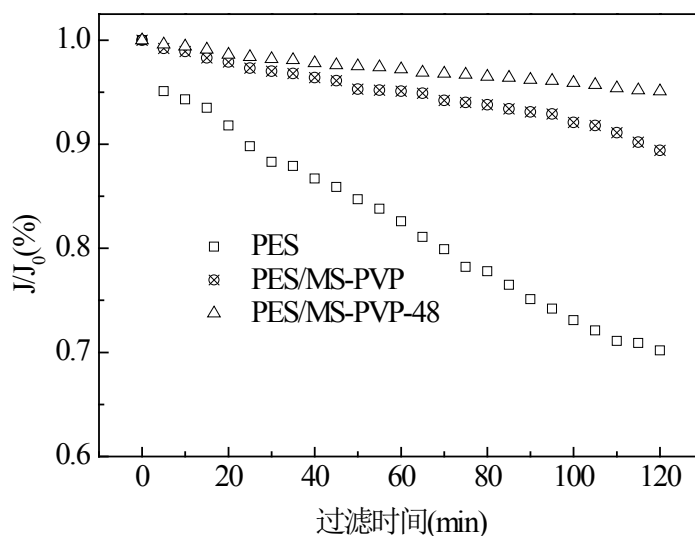


Figure 5. The change of the flux for the modified and unmodified membrane

图 5. 改性膜和非改性膜在过滤 HA 时通量变化情况

#### 4. 小结

1) 将 PVP 固定至介孔二氧化硅表面, 制得 MS-PVP 纳米粒子, 利用相转化法制得含 MS-PVP 纳米粒子的 PES/MS-PVP 复合膜。通过 PVP 修饰之后, 扫描电镜结果显示 MS-PVP 在膜中分散良好, 纳米颗粒与 PES 之间未出现明显空隙。

2) MS-PVP 增加了膜的亲水性, 相比于 PES 基膜, PES/MS-PVP 复合膜的水通量更高。该复合膜对水中腐殖酸的分离性能较好, 当 MS-PVP 在膜中的含量为 3% 时, 表面荷电改性复合膜对 HA 的截留率可达 95%。

#### 致 谢

本研究论文由浙江省大学生科技创新活动计划(2017R431005)、丽水市科技计划资助项目(2015RC23)、浙江省教育厅项目(编号: Y201636938)、遂昌县科技局县校合作项目(2017-HZ11)资助完成, 特此感谢。

## 参考文献 (References)

- [1] Gao, X.L., Wang, H. and Wang, J. (2013) Surface Modified PSF UF Membrane by UV-Assisted Graft Polymerization of Capsaicin Derivative Moiety for Fouling and Bacterial Resistance. *Journal of Membrane Science*, **445**, 146-155. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.05.026>
- [2] Chen, B.L., Li, T. and Crittenden, J. (2013) High Performance Ultrafiltration Membrane Composed of PVDF Blended with Its Derivative Copolymer PVDF-g-PEGMA. *Journal of Membrane Science*, **445**, 66-75. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.05.043>
- [3] Kari, J.V., Nancy, H.L. and Yoram, C. (2013) Biofouling and Cleaning Effectiveness of Surface Nanostructured Reverse Osmosis Membranes. *Journal of Membrane Science*, **446**, 472-481. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.06.064>
- [4] Ratna, F.S., Yang, S.H. and Jaehoon, K. (2013) A New Strategy for Ultralow Biofouling Membranes: Uniform and Ultrathin Hydrophilic Coatings Using Liquid Carbon Dioxide. *Journal of Membrane Science*, **440**, 88-97. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.03.068>
- [5] Nuri, A., Berrin, A. and Nadir, D. (2013) Investigation of Characterization and Biofouling Properties of PES Membrane Containing Selenium and Copper Nanoparticles. *Journal of Membrane Science*, **437**, 216-226. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.02.012>
- [6] Zhang, G.L., Lu, S.F. and Zhang, L. (2013) Novel Polysulfone Hybrid Ultrafiltration Membrane Prepared with TiO<sub>2</sub>-g-HEMA and Its Antifouling Characteristics. *Journal of Membrane Science*, **436**, 163-173. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.02.009>
- [7] Razmjou, A., Mansouri, J. and Chen, V. (2011) The Effects of Mechanical and Chemical Modification of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles on the Surface Chemistry, Structure and Fouling Performance of PES Ultrafiltration Membranes. *Journal of Membrane Science*, **378**, 73-84. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2010.10.019>
- [8] Yan, L., Li, Y.S. and Xiang, C.B. (2005) Preparation of Poly (Vinylidene Fluoride) Ultrafiltration Membrane Modified by Nano-Sized Alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) and Its Antifouling Research. *Polymer*, **46**, 7701-7706. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2005.05.155>
- [9] Huang, J., Zhang, K.S. and Wang, K. (2012) Fabrication of Polyethersulfone-Mesoporous Silica Nanocomposite Ultrafiltration Membranes with Antifouling Properties. *Journal of Membrane Science*, **423-424**, 362-370. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2012.08.029>
- [10] Wu, G., Gan, S. and Cui, L. (2008) Preparation and Characterization of PES/TiO<sub>2</sub> Composite Membranes. *Applied Surface Science*, **254**, 7080-7086. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2008.05.221>
- [11] Yang, Y., Zhang, H. and Wang, P. (2007) The Influence of Nano-Sized TiO<sub>2</sub> Fillers on the Morphologies and Properties of PSF UF Membrane. *Journal of Membrane Science*, **288**, 231-238. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2006.11.019>
- [12] Mansourpanah, Y., Madaeni, S.S. and Rahimpour, A. (2009) Formation of Appropriate Sites on Nanofiltration Membrane Surface for Binding TiO<sub>2</sub> Photo-Catalyst: Performance, Characterization, and Fouling-Resistant Capability. *Journal of Membrane Science*, **330**, 297-306. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2009.01.001>
- [13] Rahimpour, A., Madaeni, S.S., Taheri, A.H., *et al.* (2008) Coupling TiO<sub>2</sub> Nanoparticles with UV Irradiation for Modification of Polyethersulfone Ultrafiltration Membranes. *Journal of Membrane Science*, **313**, 158-169. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2007.12.075>
- [14] Irani, M., Keshtkar, A.R. and Mousavian, M.A. (2011) Removal of Cd(II) and Ni(II) from Aqueous Solution by PVA/TEOS/TMPTMS Hybrid Membrane. *Chemical Engineering Journal*, **175**, 251-259. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.09.102>
- [15] Wu, Z.X., Li, Q., Feng, D., *et al.* (2010) Ordered Mesoporous Crystalline- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with Variable Architecture and Porosity from a Single Hard Template. *Journal of the American Chemical Society*, **132**, 12042-12050. <https://doi.org/10.1021/ja104379a>
- [16] Deng, Z., Chen, M., Zhou, S., *et al.* (2006) A Novel Method for the Fabrication of Monodisperse Hollow Silica Spheres. *Langmuir*, **22**, 6403-6407. <https://doi.org/10.1021/la060944n>
- [17] Cheng, X.J., Chen, M., Wu, L.M., *et al.* (2006) Novel and Facile Method for the Preparation of Monodispersed Titania Hollow Spheres. *Langmuir*, **22**, 3858-3863. <https://doi.org/10.1021/la0534221>
- [18] Chen, M., Hu, L., Xu, J., *et al.* (2011) ZnO Hollow Sphere Nanofilm Based High Performance and Low Cost Photodetector. *Small*, **7**, 2449-2453.
- [19] 彭茜, 王平, 殷永泉. 不同 pH 值下腐殖酸反渗透膜污染中的界面相互作用解析[J]. 中国环境科学, 2011, 31(4): 616-621.
- [20] 喻瑶, 许光红, 林洁. 太湖原水中膜污染物质的确定与表征[J]. 中国环境科学, 2012, 32(11): 2067-2074.

- 
- [21] 侯娟, 邵嘉慧, 何义亮. 荷电超滤膜对天然有机物去除及膜污染行为的影响[J]. 环境科学, 2010, 31(6): 1525-1531.
- [22] 丁一, 梁恒国, 刘滔. 天然有机物在超滤过程中的膜污染和膜清洗[J]. 西南给排水, 2004, 26(3): 11-12.

**期刊投稿者将享受如下服务:**

1. 投稿前咨询服务 (QQ、微信、邮箱皆可)
2. 为您匹配最合适的期刊
3. 24 小时以内解答您的所有疑问
4. 友好的在线投稿界面
5. 专业的同行评审
6. 知网检索
7. 全网络覆盖式推广您的研究

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: [hicet@hanspub.org](mailto:hicet@hanspub.org)