



凝固浴及双疏改性对聚偏氟乙烯膜结构及膜蒸馏性能的影响

丁齐超¹, 董钊狄¹, 肖通虎^{1*}, 杨杏^{2*}

1. 宁波大学材料科学与化学工程学院, 宁波 315211

2. 鲁汶大学化工系, 鲁汶 B-3001

*通讯作者, E-mail: xiaotonghu@nbu.edu.cn; xing.yang@kuleuven.be

收稿日期: 2024-08-16; 接受日期: 2024-09-26; 网络版发表日期: 2024-11-04

浙江省自然科学基金(编号: LY20B060002)和比利时Flanders (FWO) Odysseus Grant (编号: G0F7621N)资助项目

摘要 膜蒸馏(MD)技术在高盐废水处理领域前景广泛. 如何获得高性能的MD膜是研究的热点. 本文采用复合相分离法(NTIPS)制备了聚偏氟乙烯(PVDF)基膜, 探究了不同凝固浴(乙醇、甘油及其混合溶液)对基膜结构和MD性能的影响; 进一步考察了基膜通过全氟癸基三乙氧基硅烷实现双疏改性后, 其MD的渗透通量、盐截留率, 以及抗湿润、耐污染性. 结果表明, 改变凝固浴可对基膜结构进行调控, 实现从指状孔向海绵状孔的转变; 双疏改性后, PVDF双疏膜在处理同时含盐、含表面活性剂、含油或腐殖酸的复杂料液时, 具有优越的抗湿润性能和优良的耐污染性. 本研究对于复合相分离过程如何调控PVDF膜孔结构以及膜的双疏改性提供了一种切实可行的思路.

关键词 聚偏氟乙烯双疏膜, 凝固浴, 复合相分离法, 膜蒸馏, 结构调控

1 引言

随着石油化工、煤化工、发电、印染、造纸、钢铁、海水淡化等领域的大力发展, 高盐废水日益增多, 传统处理技术效率低、成本高, 难以满足要求. 如何解决这一问题成为研究者的关注热点^[1-5]. 膜蒸馏(membrane distillation, MD)是一种利用热驱动的脱盐技术, 是传统蒸馏过程和膜技术的结合, 具有可利用废热等廉价能源、操作温度低、截留率高、设备简单、操作压力低等显著优势, 在高盐废水处理领域前景广泛, 是一种极具发展潜力的膜分离技术^[6-10].

MD过程采用的膜通常是疏水性的多孔膜. 聚偏氟乙烯(poly(vinylidene fluoride), PVDF)是一种半结晶性聚合物, 具有较强的疏水性, 且物化性能稳定、耐酸、耐碱、耐热, 是一种常用的MD疏水膜材料^[11-15]. 膜的结构及性能在MD分离过程中起着至关重要的作用, 很大程度上决定了MD过程的成败及效率. 相对于指状孔结构的膜, 海绵状孔结构的膜的抗水压及机械性更好. 虽然MD过程的推动力是温差对应的蒸汽压差, 在较低水力压力下即可操作, 但考虑到在实际应用时, 工业规模的MD组件中的料液需要克服的流体阻力, 实际运行仍具有一定的水力压力, 且长期运行

引用格式: Ding Q, Dong K, Xiao T, Yang X. Effect of coagulation bath and amphiphobic modification on the structure and membrane distillation properties of polyvinylidene fluoride membrane. *Sci Sin Chim*, 2024, 54: 2290–2299, doi: 10.1360/SSC-2024-0182

过程中可能存在水力压力波动, 因此如何避免指状孔结构不耐压带来的膜损伤甚至被破坏等不良影响仍非常重要. 因此如何调控膜结构, 使膜结构中的指状孔消失的相关研究具有现实意义. 膜结构与成膜方法密切相关. 目前常采用的成膜方法主要有非溶剂致相分离(non-solvent induced phase separation, NIPS)法和热致相分离(thermally induced phase separation, TIPS)法^[13]. NIPS法可形成具有薄的表皮分离层的非对称膜结构, 但需要调控的工艺参数众多、膜的表面有效孔隙率较低; TIPS法可制备出高孔隙率、强度好的膜结构, 但稀释剂的选择受限且能耗高^[14]. NIPS法制备PVDF疏水膜, 改变凝胶浴组成是一种较为简便的调控膜结构的方法. 不同的凝固浴(非溶剂)与溶剂间双向扩散速率不同, 会影响相分离速率及分相路径, 从而改变膜的最终结构. 例如, 李硕等^[15]采用NIPS法, 以水/*N*-甲基吡咯烷酮混合溶液为凝固浴制备PVDF膜, 发现随着凝固浴中*N*-甲基吡咯烷酮含量的增加, 逐渐形成相互连通的膜表面结构等. 对于TIPS法制备PVDF疏水膜, PVDF与稀释剂之间的相容性是决定相分离过程和膜形态结构的关键因素, 相应地, 调节膜的结构, 主要是通过筛选合适的稀释剂来实现^[16]. 我们在之前的研究中发现采用己内酰胺作为溶剂(稀释剂)的复合相分离法(combined NIPS and TIPS, NTIPS, 即NIPS结合TIPS的方法), 可充分发挥NIPS和TIPS各自的优点, 制备出可应用于MD的高渗透通量及高截盐率的PVDF膜^[14,17,18]. 但使用上述NTIPS法制备PVDF膜的相关文献中得到的膜, 靠近上表面的截面均为指状孔结构, 难以获得高机械强度的整体海绵状孔结构. 本文针对NTIPS法的特点, 将NIPS法中通过改变凝固浴的方法, 应用于调控NTIPS过程, 制备出不同的膜结构.

此外, 随着MD应用研究的深入, 研究者发现实际高盐废水来源及成分复杂, 往往含有表面活性剂和有机污染物. 常规疏水膜在MD过程中表面易被润湿及污染, 从而导致MD过程失败. 相对疏水膜, 双疏膜在处理此类废水时不易被润湿且耐污染性更强. Pan等^[19]将合成的Ag/SiO₂纳米复合材料通过共价键接枝在PVDF膜表面, 使膜的耐污染性显著提升. Zhang等^[20]在PVDF表面将TiO₂@PDA@Cu复合纳米颗粒通过化学键和低表面能的氟烷基硅烷接枝, 成功地实现了双疏膜的制备, 在MD测试中表现出优异的抗湿润

和耐污染性. 因此在调控膜结构的同时, 对膜进行双疏改性具有重要意义.

本文拟探索乙醇、甘油及其混合溶液等凝固浴对复合相分离法(NTIPS)制备PVDF基膜过程中不同膜结构形成的规律, 以获得海绵状孔结构的基膜, 进一步研究基膜双疏改性后得到的PVDF双疏膜在处理同时含盐、含表面活性剂、含油或腐殖酸的复杂料液时的MD渗透通量、盐截留率, 以及抗湿润、耐污染性.

2 实验部分

2.1 实验原料

聚偏氟乙烯(PVDF, 型号: 1015)购自Solvay公司. 己内酰胺(ϵ -caprolactam, CPL)、无水乙醇(ethanol)、异丙醇、氯化钠(sodium chloride, NaCl)、十二烷基硫酸钠(sodium dodecyl sulfate, SDS)、甘油(glycerin)购自国药集团化学试剂有限公司. 聚乙烯醇(polyvinyl alcohol, PVA, 型号: 1788, 聚合度: 1700, 醇解度: 88%)、疏水二氧化硅纳米颗粒(hydrophobic silica nanoparticles, 疏水SiO₂ NPs, 7~40 nm)、3-氨基丙基三乙氧基硅烷(3-aminopropyltriethoxysilane, APTES)、腐殖酸(humic acid, HA), 购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司. 正己烷、均苯三甲酰氯(trimesoyl chloride, TMC, 98%)、十六烷基三甲基溴化铵(cetyltrimethylammonium bromide, CTAB)购自上海麦克林生化科技有限公司. 以上化学试剂均为分析纯. 全氟癸基三乙氧基硅烷(1*H*,1*H*,2*H*,2*H*-perfluorodecyltriethoxysilane, 17-FAS, 97%, CF₃(CF₂)₇(CH₂)₂Si(OC₂H₅)₃)购自中国上氟科技有限公司. 尼龙66纱布(120目)为膜支撑材料.

2.2 实验方法

2.2.1 PVDF基膜的制备

采用NTIPS法制备PVDF基膜^[17]. 将一定含量的PVDF、PVA、疏水SiO₂纳米颗粒和稀释剂CPL混合在一起, 在150℃下搅拌溶解, 形成均匀的铸膜液. 脱除气泡后, 于150℃下用自动刮膜机将铸膜液刮于尼龙66纱布上形成一定厚度的薄膜. 将上述初生态膜迅速浸入20℃凝固浴中, 待初生态膜完全固化后, 取出在纯水中浸泡去除残留的稀释剂CPL或凝固浴组分, 得到厚度为200 μ m ($\pm$ 5 μ m)的PVDF基膜, 最后经冷冻干燥后备用. 铸膜液的配比和凝固浴组成如表1所示.

表 1 制备PVDF基膜的铸膜液及凝固浴组成

Table 1 Composition of the casting solutions and coagulation baths of the PVDF pristine membranes

PVDF 基膜 编号	对应的 双疏膜 编号	PVDF铸膜液组成				凝固浴组成
		均相聚合物溶液		共混的疏水SiO ₂ 纳米颗粒		
		聚合物(PVDF+PVA) 总浓度 (wt%)	稀释剂(CPL) 浓度 (wt%)	PVA与PVDF 质量比	聚合物溶液与疏水SiO ₂ 纳米 颗粒的质量比	
M1	—					1:0
M2	—					2:1
M3	F-M3	15	85	1:14	100:2	1:1
M4	F-M4					1:2
M5	—					0:1

2.2.2 PVDF双疏膜的制备

PVDF双疏膜的制备如下. 首先, 将PVDF基膜在1 vol% APTES正己烷混合液中于室温振荡浸泡2 h, 将膜取出迅速浸泡在室温0.5 wt% TMC正己烷溶液中1 h, 再将膜取出迅速浸泡在45℃的2 vol% 17-FAS正己烷溶液中24 h, 将低表面能17-FAS接枝到复合膜上. 最后取出膜, 在烘箱中70℃下烘干, 得到PVDF双疏膜. 根据我们的前期改性研究及改性前后的化学结构表征^[17]可知, 采用上述化学改性方法及步骤, 低表面能的全氟癸基三乙氧基硅烷(17-FAS)被成功接枝到PVDF基膜上.

2.3 膜结构表征与测试仪器

通过扫描电子显微镜(SEM, S-4800, 日本Hitachi公司)对膜的截面和表面微观形貌特征进行观察. 通过接触角测试仪(DSA100, 德国Kruss公司)对膜表面进行接触角测试, 设定液滴体积为3 μL, 在膜表面不同位置处测定5次求均值.

2.4 孔隙率与平均孔径

孔隙率(ε)为膜孔体积占膜总体积的百分比. 将干膜裁剪成一定大小, 称量干膜质量 m_d , 将其在异丙醇中浸泡24 h后再次称量湿膜质量 m_w . 根据式(1)计算有尼龙纱布支撑的PVDF膜的孔隙率^[17,18]:

$$\varepsilon = \frac{m_w - m_d}{\rho_i A \left(L - \frac{\rho_{areal}}{\rho_{PA}} \right)} \quad (1)$$

m_w 是湿膜质量(kg), m_d 是干膜质量(kg), ρ_i 是异丙醇密度, A 是有效膜面积, L 是总厚度, ρ_{areal} 为尼龙66纱布的

面密度, 而 ρ_{PA} 是尼龙66的密度.

采用滤速法计算膜的平均孔径(r_m), 计算公式采用Guerout-Elford-Ferry方程^[21], 即式(2):

$$r_m = \sqrt{\frac{(2.9 - 1.75\varepsilon) \times 8\eta h Q}{\varepsilon \times A \times \Delta P}} \quad (2)$$

h 为被测膜样品的厚度(m), η 为透过液的黏度(Pa s), 为膜的孔隙率, Q 为纯水通量($\text{m}^3 \text{s}^{-1}$), A 为膜有效面积(m^2), ΔP 为跨膜压差(Pa).

2.5 膜的分离性能研究

采用自制的测试装置探究不同膜的渗透通量、截留率及耐污染性. 直接接触式膜蒸馏(direct contact membrane distillation, DCMD)装置示意图如图1所示. 膜的有效面积为 $10 \times 10^{-4} \text{m}^2$, 进料侧和渗透侧流量均为 110L h^{-1} , 两侧流体以逆流方式流过平板膜组件. 在进料侧, 利用恒温加热器加热料液, 以保证进料侧膜组件入口的料液温度恒定在70℃. 渗透侧利用循环冷却器制冷, 使渗透侧膜组件入口的液体温度保持在16℃, 并且在渗透槽连接有电子天平和电导率仪, 可以在线连续自动记录质量和电导率数据的变化.

2.5.1 测试溶液的制备

使用去离子水分别配置3.5 wt% NaCl溶液; NaCl (35g L^{-1}), HA (300mg L^{-1})和SDS (2mmol L^{-1})混合溶液; NaCl (35g L^{-1}), HA (300mg L^{-1})和CTAB (2mmol L^{-1})混合溶液. 将大豆油和表面活性剂CTAB按照1:1的比例称重并将其溶解在含有 5g L^{-1} NaCl溶液中, 超声处理20 min, 并搅拌9 h, 得到油浓度为 1g L^{-1} 的稳定的含盐含表面活性剂的含油乳液. 以3.5

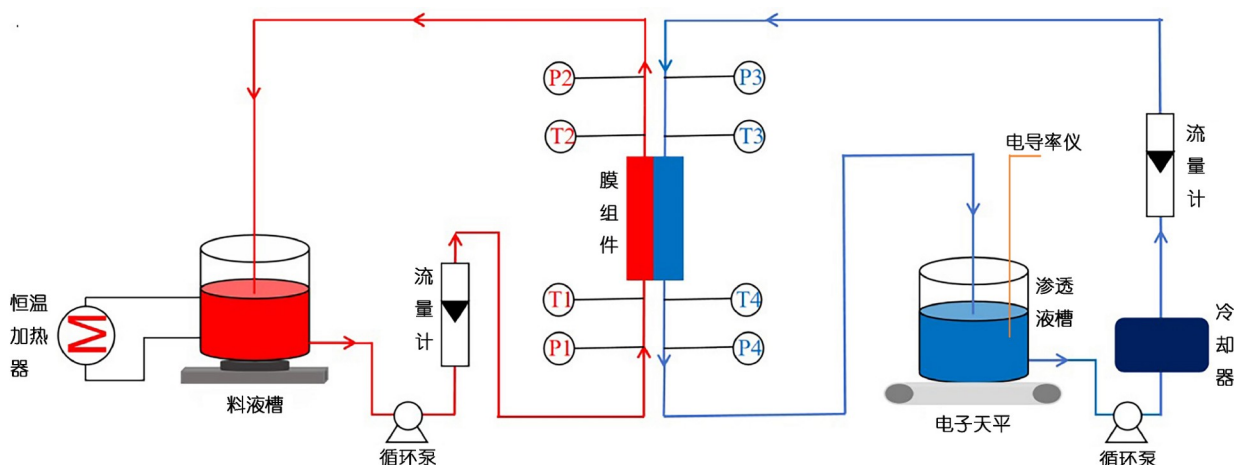


图 1 (网络版彩图)直接接触式膜蒸馏(DCMD)实验装置示意图

Figure 1 (Color online) Schematic diagram for direct contact membrane distillation (DCMD) experimental setup.

wt% NaCl水溶液考察不同PVDF基膜的DCMD性能, 以 2 mmol L^{-1} SDS和3.5 wt% NaCl混合溶液来评测改性膜的DCMD及抗润湿性能. 为了进一步探究膜的耐污染性, 选用的进料液除含NaCl外, 还含有表面活性剂(SDS或CTAB)和腐殖酸(HA)或含油乳液在内的污染物. 采用膜的渗透通量和盐截留率评估膜的DCMD性能.

2.5.2 膜的渗透通量和截留率的测定

膜的渗透通量和截留率采用式(3)和(4)计算:

$$J = \frac{\Delta W}{A \cdot t} \quad (3)$$

J 是膜的渗透通量($\text{kg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$); ΔW 是在时间间隔 t (h)收集的渗透液质量(kg), A 是膜的有效面积(m^2).

$$R = \frac{C_f - C_p}{C_f} \times 100\% \quad (4)$$

其中, R 是截留率(%); C_f 是料液起始盐浓度(g L^{-1}); C_p 是透过膜的渗透液中盐的浓度(g L^{-1}).

3 结果与讨论

3.1 凝固浴对PVDF基膜结构及膜蒸馏性能影响

3.1.1 凝固浴对PVDF基膜结构的影响

本文的NTIPS成膜过程, 同时包含TIPS和NIPS过程. 其中, 对NIPS分相过程而言, 不同的凝固浴(非溶

剂)具有不同的高分子沉淀能力和黏度, 会影响溶剂与非溶剂之间双向扩散速率, 进一步影响相分离速率及过程路径, 对最终形成的膜结构产生重要影响. 己内酰胺(CPL)是一种可用于复合相分离法制备PVDF膜的水溶性稀释剂, 能在水中快速溶解, 在乙醇和甘油中也具有良好的溶解性能. 我们之前对以水为凝固浴的复合相分离法成膜进行了较系统的研究^[17,18], 本文以乙醇、甘油及其不同比例的混合溶液作为凝固浴, 考察了凝固浴的改变对PVDF基膜孔结构的影响. 不同凝固浴制备的PVDF基膜, 其截面电镜(SEM)结构如图2所示. 需要说明的是, 为了对膜截面SEM制样的便捷, 此处用不含尼龙纱布支撑层的PVDF基膜进行SEM表征, 而DCMD测试的基膜均含尼龙纱布支撑层, 根据本课题组之前的研究, 相分离机理及膜孔截面是指状孔还是海绵状孔结构不会受支撑层影响.

从图2可以看出, 采用不同的凝固浴(乙醇、甘油以及不同比例的混合溶液), 形成的PVDF基膜截面结构不同. 以纯乙醇为凝固浴制备的膜M1, 其截面显示出球晶结构, 这主要是由于凝固介质乙醇是与溶剂CPL亲和性较强(溶解度大)的PVDF非溶剂, 使得凝固成膜过程中, 复合相分离(NTIPS)中的NIPS过程相对TIPS过程仍占主导作用. 在非溶剂致相分离过程发生了固-液相分离, 聚合物富相中的PVDF发生结晶及长大, 导致球晶结构的生成. 由于球晶与球晶之间连接性差, 可能会导致机械强度较弱^[22-24]. 以纯甘油为凝固浴制备的膜M5, 整体截面呈现出海绵孔结构, 指状

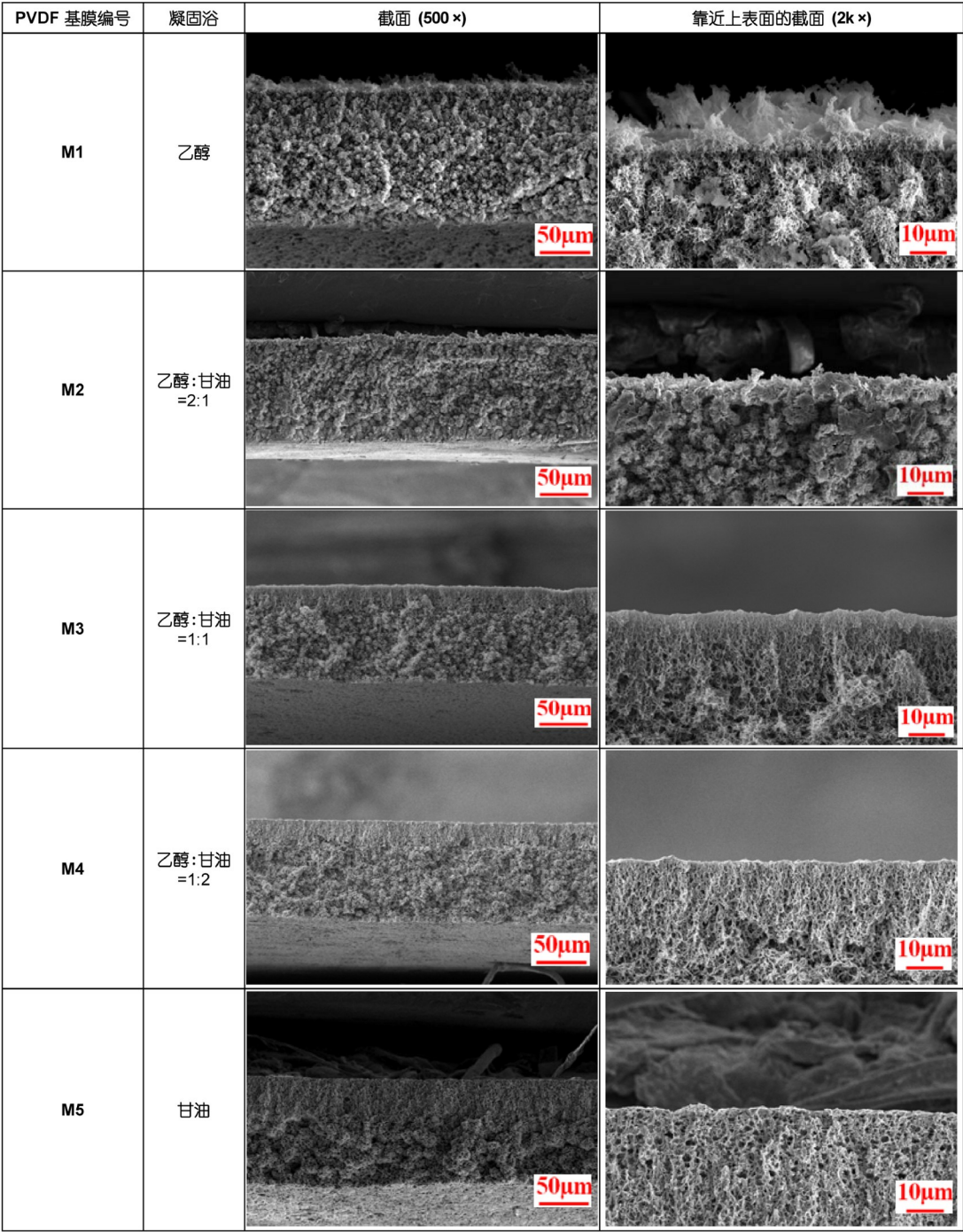


图 2 (网络版彩图)不同凝固浴制备的PVDF基膜截面SEM图
Figure 2 (Color online) SEM images of the cross-section of the PVDF pristine membranes prepared in different coagulation baths.

孔完全消失,也没有球晶结构,这主要是由于相比用纯乙醇作为凝固浴,甘油的黏度远高于乙醇,导致在凝固成膜过程,甘油与CPL的双向扩散传质非常慢,相应

NIPS非常弱,相分离过程主要以TIPS为主导,从而整体截面呈现出典型的由热致相分离形成的海绵状孔结构^[14,17,18].虽然M5获得了理想的海绵孔结构,但由于

膜M5凝固成膜过程较慢且较难脱膜, 为此, 进一步考察了不同比例的乙醇与甘油混合溶液作为凝固浴得到的膜M2、M3和M4. 可以看出, 膜M2、M3和M4的截面均无指状孔结构. 比较M1~M5, 可以看出, 随着凝固浴中乙醇比例的降低, 膜趋向于从球晶结构向海绵状孔结构转变, 与上述纯组分凝固浴相分离机理一致.

3.1.2 凝固浴对PVDF基膜DCMD性能的影响

从图2可知, 不同的凝固浴制备的PVDF基膜结构不同, 这将会进一步影响基膜的DCMD性能. 采用3.5 wt% NaCl水溶液作为进料液, 开展了不同凝固浴制备的PVDF基膜M1~M5的DCMD性能测试, 凝固浴对PVDF基膜DCMD性能的影响结果如图3所示.

从图3可以看出, 随着凝固浴中甘油比例的增加, 膜的水通量逐渐增加, 但截留率略有下降. 由乙醇作为凝固浴制备的基膜M1, 其膜通量最低, 为 $45 \text{ kg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$, 而截留率最高, 达到99.9%, 由甘油作为凝固浴制备的基膜M5的膜通量最高, 为 $76 \text{ kg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$, 而截留率略有下降, 但仍达99.7%. 随着凝固浴中甘油比例的增加, 膜的水通量增大, 主要是由于复合相分离法成膜过程中NIPS分相减弱, 相对而言TIPS分相趋于主导, 导致膜的表皮分离层结构趋于疏松多孔, 而不是形成NIPS分相机理对应的较致密表皮分离层结构. 膜M3和M4的水通量分别在 57.8 和 $61 \text{ kg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$, 截留率都在99.9%以上, 综合考虑膜的结构、DCMD性能及前述成膜工艺问题, 优选M3和M4作为PVDF基膜, 进一步考察化学改性后的PVDF双疏膜DCMD性能.

3.2 PVDF双疏膜的形貌结构

图4是典型的双疏膜F-M4的上表面、下表面以及截面SEM结构. 从图4可以看出, 以乙醇与甘油质量比为1:2的凝固浴制备的基膜M4 (平均孔径为 $(130 \pm 3) \text{ nm}$, 孔隙率为 $68\% \pm 1.6\%$)经双疏改性后, 膜的截面结构仍为海绵状孔结构, 上表面可看到膜孔, 下表面可看到嵌入的尼龙纱布网. 与之前以水为凝固浴制备的膜^[17]相比, 膜的表面孔径变大, 而截面靠近上表皮层的指状孔消失.

3.3 PVDF双疏膜的表面接触角

通常接触界面包含液-固和液-气两种界面^[25], 采用表面接触角来表征膜表面对不同液体的润湿特性.

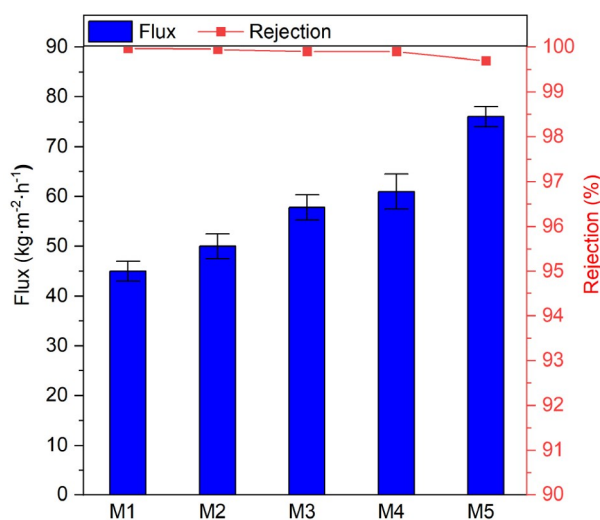


图3 (网络版彩图)凝固浴组成对PVDF基膜的DCMD性能影响

Figure 3 (Color online) Effect of different coagulation baths on the DCMD properties of the PVDF pristine membranes.

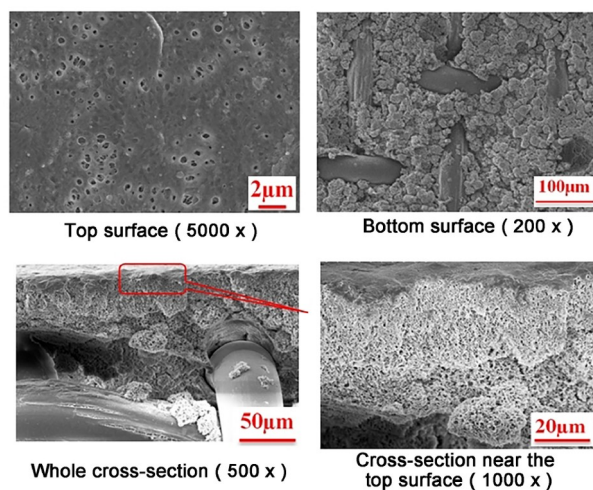


图4 (网络版彩图)双疏膜F-M4的表面及截面结构

Figure 4 (Color online) The surface and cross-section morphologies of the amphiphobic membrane F-M4.

此处用水接触角表征膜表面的亲疏水性, 用文献中常用的乙二醇来表征膜的亲疏油性^[17,20,26~30]. 典型的PVDF双疏膜F-M4表面的水和乙二醇接触角, 如图5所示. 图5a是双疏改性前后, 膜的上表面及下表面的水接触角变化, 可以看出, 双疏改性后, 膜的上表面水接触角从 85.3° 增加到 134.6° , 而下表面由 134.8° 增加到 155° , 表明膜表面转变为超疏水性(接触角大于 150°)^[3,17].

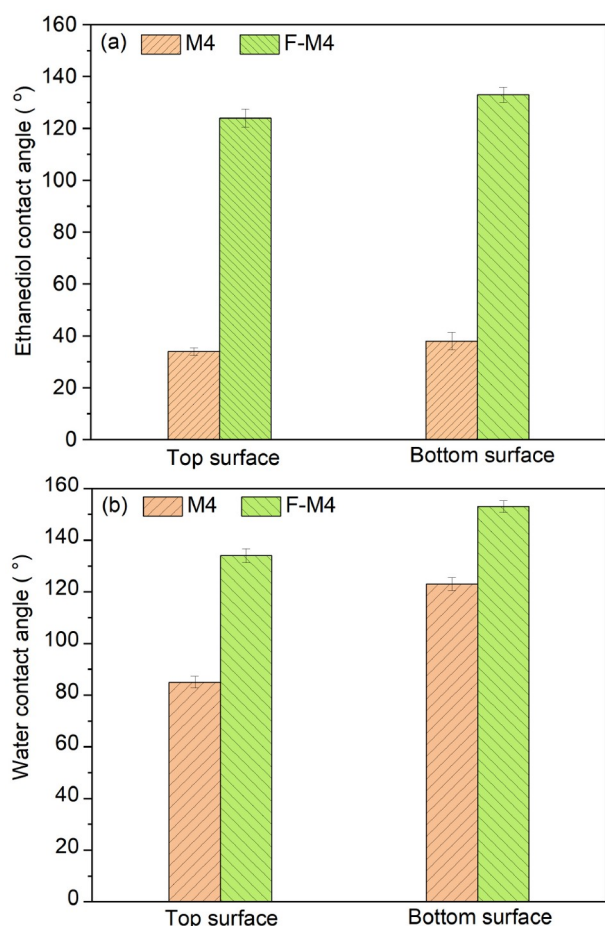


图5 (网络版彩图) PVDF基膜M4及其对应双硫膜F-M4的上、下表面接触角: (a) 水接触角; (b) 乙二醇接触角

Figure 5 (Color online) Contact angle of the top and bottom surface of the PVDF pristine membrane M4 and the amphiphobic membrane F-M4: (a) contact angle of water, (b) contact angle of ethylene glycol.

图5b是双硫改性前后,膜的上表面及下表面的乙二醇接触角变化,改性后,上表面的乙二醇接触角从 33.8° 增加到 124.3° ,下表面乙二醇接触角从 36.1° 增加到 131.6° ,乙二醇上表面和下表面接触角都有极大幅度增加,表明膜表面的润湿性已从亲油性(接触角小于 90°)表面转变为疏油性(接触角大于 90°)表面^[17]。因而,膜F-M4表面既具有疏水性,又具有疏油性,即表现出双疏特性。

3.4 PVDF双硫膜的DCMD性能

基膜M3 (对应凝固浴组成: 乙醇:甘油 = 1:1)和基膜M4 (对应凝固浴组成: 乙醇:甘油 = 1:2)改性前后

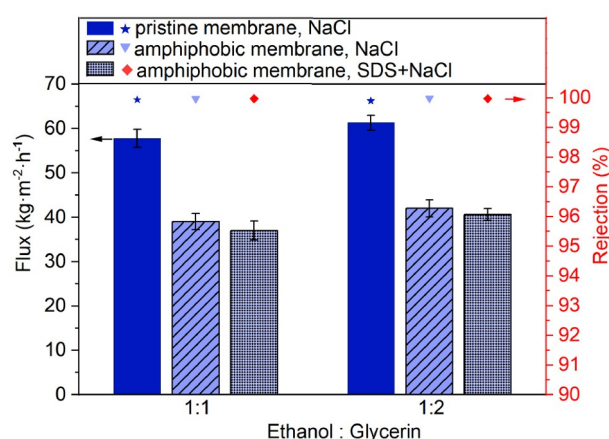


图6 (网络版彩图)不同凝固浴制备的PVDF基膜在双硫改性前后的DCMD性能比较

Figure 6 (Color online) Comparison of DCMD properties before and after amphiphobic modification for the membranes prepared in different coagulation baths.

DCMD性能如图6所示。从M3及M4改性前后的渗透通量和截留率可知,改性后,两个膜处理NaCl料液时的渗透通量均有一定降低,盐截留率基本不变。进一步对比M3及M4改性前后的渗透通量和截留率可知,当凝固浴组成为乙醇与甘油比为1:2时的基膜M4及双硫膜F-M4,其渗透通量均分别略高于乙醇与甘油比为1:1时的基膜M3及双硫膜F-M3,改性后的盐截留率基本保持一致。双硫改性膜F-M3和F-M4在处理 2 mmol L^{-1} SDS和3.5 wt% NaCl料液时,膜的渗透通量分别为 37 和 $40.6 \text{ kg m}^{-2} \text{h}^{-1}$,截留率均达到99.9%。值得注意的是,未经双硫改性的基膜,无论是M3还是M4,在含有 2 mmol L^{-1} 表面活性剂SDS的盐水料液中,都会很快被润湿,无法进行DCMD测试过程,因而图6中没有相应数据。这主要是由于对于一般仅具有疏水性的PVDF膜,在面对具有两亲性的表面活性剂时,表面活性剂极易吸附在膜表面,从而降低膜的疏水性,加速了膜的润湿,导致截留性能显著降低^[31,32]。而双硫改性后的膜F-M3、F-M4均可以进行DCMD测试并表现出优异的抗润湿性能,这体现了经过双硫改性后的膜在DCMD处理含表面活性剂等低表面能的复杂料液时具有的极大优势,在保持高截盐性能的前提下,可以处理更加复杂的同时含低表面能物质及含盐的废水。由于双硫膜F-M4的渗透通量高出膜F-M3渗透通量约8.8%,而截留率均达到99.9%,因此选用双硫膜F-M4进行后续的耐污染性测试。

3.5 PVDF双疏膜的耐污染性

3.5.1 DCMD处理含盐含表面活性剂的含油乳液

对含盐含表面活性剂的含油乳液进行DCMD测试, 结果如图7所示. 从图7可以看出, DCMD中运行10 h后通量基本保持不变(下降<3%), 电导率增加小于 $2 \mu\text{S cm}^{-1}$, 截留率达到99.9%以上. 结果表明, 改性后的PVDF双疏膜对含盐含表面活性剂的含油乳液具有优越的抗湿润性和耐污染性. 大豆油是疏水污染物, 但由于料液同时含有表面活性剂, 会形成水包油的乳化油. 在DCMD过程中, 因PVDF双疏膜具有的疏水疏油特性, 使得膜在处理含盐含表面活性剂的含油乳液时, 低表面张力液体难以吸附聚集在膜表面或膜孔内部^[32], 从而表现出优良的自清洁特性, 最终体现出优越的抗湿润性和耐污染性.

3.5.2 DCMD处理含盐含表面活性剂的有机污染物料液

DCMD处理同时含盐、含有机污染物和表面活性剂的进料液时, PVDF双疏膜的耐污染性, 如图8所示. 图8a中进料液同时含NaCl、HA和阴离子表面活性剂SDS, 图8b中进料液同时含NaCl、HA和阳离子表面活性剂CTAB. 各组分的浓度分别为NaCl (3.5 wt%), HA (300 mg L^{-1}), SDS (2 mmol L^{-1}), CTAB (2 mmol L^{-1}). 从图8a可以看出, 当进料液同时含3.5 wt% NaCl, 2 mmol L^{-1} SDS和 300 mg L^{-1} HA的条件下, DCMD运行24 h后膜的渗透通量从原来的41.5下降到 $36.9 \text{ kg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$,

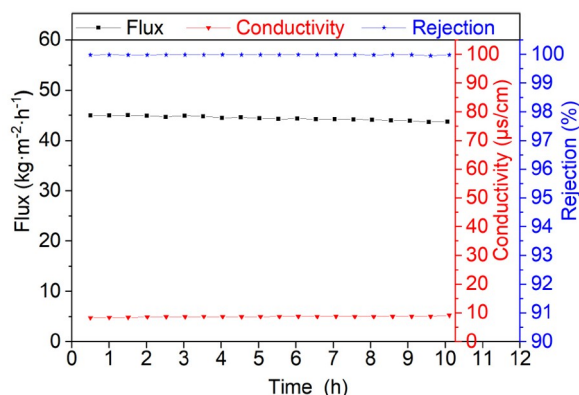


图7 (网络版彩图) PVDF双疏膜F-M4用于DCMD处理含盐含表面活性剂的油水乳液的性能

Figure 7 (Color online) DCMD properties of PVDF amphiphobic membrane F-M4 for treatment of the oil-water emulsion containing salt and surfactant.

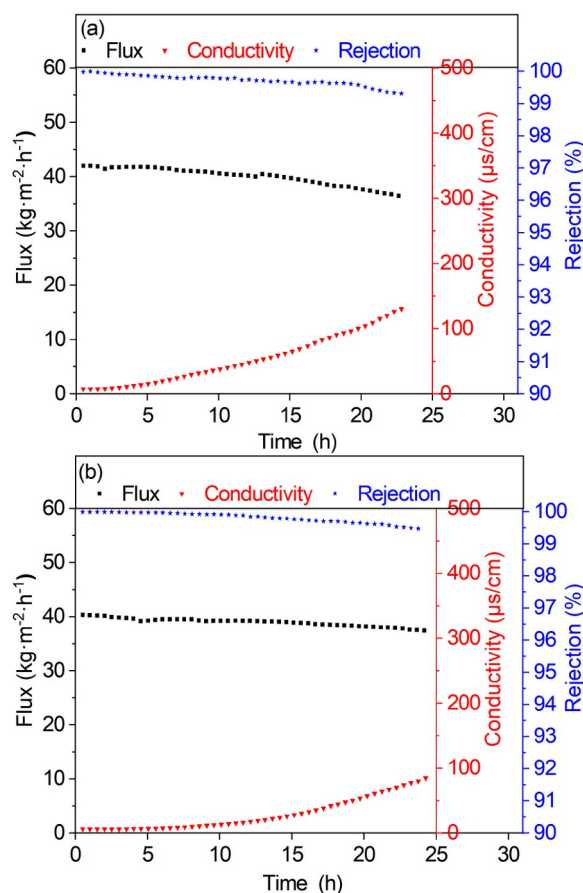


图8 (网络版彩图) PVDF双疏膜F-M4用于DCMD处理含盐含表面活性剂的有机污染物料液的性能: (a) 进料液同时含NaCl、SDS和HA; (b) 进料液同时含NaCl、CTAB和HA

Figure 8 (Color online) DCMD properties of PVDF amphiphobic membrane F-M4 for treatment of the feed containing salt, surfactant and organic pollutant: (a) the feed containing NaCl, SDS, and HA; (b) the feed containing NaCl, CTAB, and HA.

下降11%, 截留率保持在99.3%以上; 当进料液中同时含3.5 wt% NaCl, 2 mmol L^{-1} CTAB和 300 mg L^{-1} HA的条件下, DCMD运行24 h后膜的渗透通量从原来的40.3下降到 $37.5 \text{ kg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$, 下降6.9%, 截留率一直保持在99.5%以上. 由此可见, 在面对复杂的高浓度有机污染物、表面活性剂和24 h长时间运行的条件下, PVDF双疏膜依旧保持较为稳定的渗透通量和优越的截留性能, 表现出良好的耐污染性.

4 结论

本研究采用NTIPS, 通过改变凝固浴制备出了不同结构的PVDF基膜. 结果表明, 当以乙醇为凝固浴时,

截面呈现球晶状结构; 当以甘油作为凝固浴时, 截面形成整体海绵孔结构; 用乙醇和甘油混合液作为凝固浴时, 随着甘油含量的增加, 截面从球晶状结构向海绵孔结构转变. 此外, 对优选的PVDF基膜M4, 通过全氟癸基三乙氧基硅烷接枝改性, 获得了PVDF双疏膜F-M4, 该双疏膜在处理含高浓度的表面活性剂(SDS或CTAB)、盐和污染物(HA或乳化油)的料液时, 表现出优越的盐截留性能、抗湿润和耐污染性, 而未经双疏改性的PVDF基膜很快被含表面活性剂的料液润湿并导致膜蒸馏过程失败. 对含盐含表面活性剂的含油乳液(1 g L^{-1})的DCMD测试结果表明, DCMD运行10 h后

通量下降仅2.8%, 截留率达到99.9%以上, 膜表现出优良的自清洁性和稳定性. 对含盐(NaCl , 3.5 wt%)、腐殖酸(HA, 300 mg L^{-1})、表面活性剂(SDS或CTAB, 2 mmol L^{-1})的料液的DCMD测试结果表明, DCMD运行24 h后膜的渗透通量约为 $37\text{ kg m}^{-2}\text{ h}^{-1}$, 仅下降7%~11%, 截留率均能保持在99.3%以上. 在面对复杂的高浓度有机污染物、表面活性剂和24 h长时间运行的条件下, PVDF双疏膜仍能保持较为稳定的渗透通量和优越的截留性能. 虽然长期稳定性还需进一步进行测试, 但该双疏膜的初步研究结果显示出了其在含油工业废水处理上的巨大潜力.

参考文献

- Harrison IJ, Green PA, Farrell TA, Juffe-Bignoli D, Sáenz L, Vörösmarty CJ. *Aquat Conserv*, 2016, 26: 103–120
- Li J, Guo S, Xu Z, Li J, Pan Z, Du Z, Cheng F. *J Membrane Sci*, 2019, 574: 349–357
- Wang W, Du X, Vahabi H, Zhao S, Yin Y, Kota AK, Tong T. *Nat Commun*, 2019, 10: 3220
- Gleick PH. *Water in Crisis: A Guide to the World's Fresh Water Resources*. New York: Oxford University Press, 1993
- Wang H, Liu YF, Peng DM, Wang FD, Lu MX. *Appl Chem Ind*, 2013, 42: 532–534 (in Chinese) [王华, 刘艳飞, 彭东明, 王福东, 鲁曼霞. 应用化工, 2013, 42: 532–534]
- El-Bourawi MS, Ding Z, Ma R, Khayet M. *J Membrane Sci*, 2006, 285: 4–29
- Khayet M, Imdakm AO, Matsuura T. *Int J Heat Mass Transfer*, 2010, 53: 1249–1259
- Hussain A, Janson A, Matar JM, Adham S. *Emergent Mater*, 2022, 5: 347–367
- Alkhudhiri A, Darwish N, Hilal N. *Desalination*, 2012, 287: 2–18
- Curcio E, Drioli E. *Sep Purif Rev*, 2005, 34: 35–86
- Zhang W, Li Y, Liu J, Li B, Wang S. *J Membrane Sci*, 2017, 535: 258–267
- Sukitpaneenit P, Chung TS. *J Membrane Sci*, 2011, 374: 67–82
- Kang G, Cao Y. *J Membrane Sci*, 2014, 463: 145–165
- Xiao T, Wang P, Yang X, Cai X, Lu J. *J Membrane Sci*, 2015, 489: 160–174
- Li S, Wang XY, Wang WZ, Zhang AS, Zhao ZP. *Membrane Sci Technol*, 2019, 39: 9 (in Chinese) [李硕, 王兴娅, 王文治, 张傲率, 赵之平. 膜科学与技术, 2019, 39: 9]
- Tang Y, Lin Y, Ma W, Wang X. *J Membrane Sci*, 2021, 639: 119759
- Ding Q, Dong K, Si X, Xiao T, Yang X. *J Membrane Sci*, 2024, 701: 122794
- Zhang J, Ding Q, Xu Q, Xiao T, Yang X. *J Membrane Sci*, 2021, 635: 119448
- Pan Y, Yu ZX, Shi H, Chen Q, Zeng GY, Di HH, Ren XQ, He Y. *J Chem Technol Biotechnol*, 2016, 92:552–562
- Zhang W, Hu B, Wang Z, Li B. *J Membrane Sci*, 2021, 622: 119038
- Liu M, Wei YM, Xu ZL, Guo RQ, Zhao LB. *J Membrane Sci*, 2013, 437: 169–178
- Lloyd DR, Kinzer KE, Tseng HS. *J Membrane Sci*, 1990, 52: 239–261
- Lloyd DR, Kim SS, Kinzer KE. *J Membrane Sci*, 1991, 64: 1–11
- Ma W, Zhang J, Bruggen BV, Wang X. *J Appl Polym Sci*, 2013, 127: 2715–2723
- Cassie ABD, Baxter S. *Trans Faraday Soc*, 1944, 40: 546
- Li X, Shan H, Cao M, Li B. *J Membrane Sci*, 2019, 589: 117262
- Mohammadi Ghaleni M, Al Balushi A, Bavarian M, Nejati S. *ACS Appl Polym Mater*, 2020, 2: 3034–3038
- Woo YC, Kim Y, Yao M, Tijing LD, Choi JS, Lee S, Kim SH, Shon HK. *Environ Sci Technol*, 2018, 52: 2186–2196

- 29 Eykens L, De Sitter K, Dotremont C, Pinoy L, Van der Bruggen B. *Desalination*, 2016, 392: 63–73
- 30 Chamani H, Woloszyn J, Matsuura T, Rana D, Lan CQ. *Prog Mater Sci*, 2021, 122: 100843
- 31 Rezaei M, Warsinger DM, Lienhard V JH, Duke MC, Matsuura T, Samhaber WM. *Water Res*, 2018, 139: 329–352
- 32 García-Payo MC, Izquierdo-Gil MA, Fernández-Pineda C. *J Colloid Interface Sci*, 2000, 230: 420–431

Effect of coagulation bath and amphiphobic modification on the structure and membrane distillation properties of polyvinylidene fluoride membrane

Qichao Ding¹, Kedi Dong¹, Tonghu Xiao^{1*}, Xing Yang^{2*}

¹ School of Materials Science and Chemical Engineering, Ningbo University, Ningbo 315211, China

² Department of Chemical Engineering, KU Leuven, Leuven B-3001, Belgium

*Corresponding authors (email: xiaotonghu@nbu.edu.cn; xing.yang@kuleuven.be)

Abstract: Membrane distillation (MD) technology has a wide prospect in the field of high salt wastewater treatment. How to obtain high performance MD membranes is the focus of research. In this paper, PVDF pristine membranes were prepared by nonsolvent-thermally induced phase separation (NTIPS). The effects of different coagulation baths (namely, ethanol, glycerol and their mixtures) on the structure and MD properties of PVDF pristine membranes were investigated. The water flux and salt rejection of MD, anti-wetting, and anti-fouling properties of the amphiphobic membrane modified by 1H,1H,2H,2H-perfluorodecyltriethoxysilane were further investigated. The results show that the structure of the pristine membrane can be changed from finger-like to spongy-like pores structure by tuning the coagulation conditions. The PVDF amphiphobic membrane has excellent anti-wetting and anti-fouling properties when treated with simulated feed containing salt, surfactant, oil or humic acid. This study provides a feasible route not only for controlling the pore structure of PVDF membrane via the NTIPS process, but also a viable method for amphiphobic modification method of PVDF membrane.

Keywords: PVDF amphiphobic membrane, coagulation bath, nonsolvent-thermally induced phase separation (NTIPS), membrane distillation, structure control

doi: [10.1360/SSC-2024-0182](https://doi.org/10.1360/SSC-2024-0182)