

PVDF/SiC 疏/亲水 Janus 复合膜的制备及其膜蒸馏处理酸性废水性能

菅珂婕^{1,2}, 方民锋^{1,2,3*}, 吴鑫^{1,2}, 李隽^{1,2}, 孙怡然^{1,2},
饶品华^{1,2}, 李光辉^{1,2}

1. 上海工程技术大学 化学化工学院 环境与资源创新中心, 上海 201620;
2. 上海工程技术大学 石油和化工行业碳化硅陶瓷膜重点实验室, 上海 201620;
3. 浙江膜通汇海科技发展有限公司, 湖州 313000

摘要: 着眼于采用直接接触式膜蒸馏(DCMD)技术对酸性废水进行处理和资源再利用, 针对传统蒸馏膜机械稳定性不高、通量低等问题, 使用刮涂法和非溶剂致相分离(NIPS)法在亲水碳化硅(SiC)微滤膜表面构建疏水聚偏氟乙烯(PVDF)多孔薄层, 制备得到具有不对称润湿性的 PVDF/SiC 疏/亲水双层 Janus 复合膜, 用于 DCMD 性能研究. 使用 *N,N*-二甲基乙酰胺(DMAC)为溶剂, 水-乙醇体系为非溶剂凝固浴, 探究了制膜过程中 PVDF 铸膜液浓度、凝固浴成分、凝固浴温度等因素对 PVDF 层表面形貌和浸润性的影响, 研究了复合膜在 DCMD 浓缩稀硫酸和处理模拟酸性矿山废水中的性能. 结果表明, 铸膜液中质量分数 10% PVDF 和纯乙醇凝固浴为最佳制膜条件, 所得复合膜水接触角达 140°, 分离层孔隙率为 45%, 平均孔径为 0.6 μm , 并且 PVDF 层与 SiC 基体结合力强. 复合膜在 DCMD 浓缩质量分数 10%(107 g/L)稀硫酸溶液和处理模拟酸性矿山废水实验中水的膜通量均达 10 L/($\text{m}^2 \cdot \text{h}$)以上, 对非水组分截留率近 100%, 并具有长期运行稳定性, 表现出 DCMD 处理酸性废水的应用潜力.

关键词: Janus 复合膜; 碳化硅微滤膜; 聚偏氟乙烯; 非溶剂致相分离; 直接接触式膜蒸馏; 酸性废水

中图分类号: TQ028.3; TQ09; X703.1 文献标志码: A

文章编号: 1007-8924(2024)04-0157-13

doi: 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2024.04.018

我国每年有大量来自于化工、冶金、矿山等工业的酸性废水^[1-3]. 该类废水的直接排放会腐蚀工业管道, 排入水体会影响渔业生产并伤害农作物, 直接

危害人类健康^[4-5]. 一般以中和法、萃取法、离子树脂交换法等处理酸性废水, 实现其达标排放或者资源化利用的目的^[6-8]. 但传统的酸性废水的处理

收稿日期: 2023-10-08; 修改稿收到日期: 2024-03-22

基金项目: 国家自然科学基金青年项目(22306025); 上海市地方院校能力建设项目(21010501400); 上海市“科技创新行动计划”启明星项目(扬帆专项)(23YF1415400)

第一作者简介: 菅珂婕(1998-), 女, 河南省商丘人, 硕士研究生, 研究方向为膜材料和膜分离技术. * 通讯作者, E-mail: fmf@sues.edu.cn

引用本文: 菅珂婕, 方民锋, 吴鑫, 等. PVDF/SiC 疏/亲水 Janus 复合膜的制备及其膜蒸馏处理酸性废水性能 [J]. 膜科学与技术, 2024, 44(4): 157-169.

Citation: Jian K J, Fang M F, Wu X, *et al.* Preparation of PVDF/SiC hydrophobic/hydrophilic Janus composite membrane and its performance in the treatment of acidic wastewater by membrane distillation[J]. Membrane Science and Technology(Chinese), 2024, 44(4): 157-169.

方法存在回收率低、能耗高以及处理过程中需添加其他化学物质而造成二次污染的问题。

膜分离技术具有能耗低、操作方便以及选择分离性能特点,应用于人类生产生活各个领域。膜蒸馏(MD)技术是膜分离和热蒸馏技术的结合,依靠疏水多孔膜两侧蒸汽分压差为驱动力,选择性分离挥发组分。MD 具有比传统蒸馏更低的温度,以及比压力驱动膜更低的工作压力和更高的分离效率^[9]。MD 的核心是膜^[10]。常见的 MD 膜是疏水有机膜,如聚四氟乙烯(PTFE)膜,具有较高的疏水性但制备加工难^[11];聚偏氟乙烯(PVDF)膜因其易加工而被广泛研究^[12]。一般 MD 膜为均质膜,为了提高传质通量,应尽量减小膜厚度,但厚度减小会造成机械强度不够高。为解决这一问题,一般都使用基体支撑来提高膜的机械强度,同时降低传热速率以保持 MD 膜两侧的热驱动力,即以复合膜的形式使用。然而,普通有机支撑体在使用中容易发生收缩现象^[13]。相比于有机材料,无机陶瓷膜机械强度更高,寿命更长^[14-16],更适合作为支撑体。陶瓷膜本身经疏水改性后也已用于 MD 研究^[17-18]。近年来,基于亲水性陶瓷膜基体和疏水性有机皮层的 Janus 双层复合膜因能显著提高传质通量吸引了较多的关注。在构建不对称润湿性 Janus 复合膜的过程中,也需要考虑膜材料包括基体的耐酸腐蚀能力,因为在 MD 处理酸性废水过程中往往也会涉及到挥发性酸的分离回收^[19]。针对 Janus MD 膜基底的选择, SiC 多孔陶瓷以其优异的亲水性、耐酸碱性和热稳定性吸引了研究者的目光。

本研究使用 SiC 微孔陶瓷膜作为基体, PVDF 溶于 N,N-二甲基乙酰胺(DMAc)作为铸膜液,结合刮涂法和非溶剂致相分离(NIPS)法,在亲水 SiC 膜表面构建了 PVDF 多孔薄层,制备了具有不对称润湿性的 PVDF/SiC 疏/亲水双层 Janus 复合膜;通过改变铸膜液中 PVDF 浓度、凝固浴成分和温度,优化了制膜条件,评价了膜在 DCMD 中浓缩稀硫酸和处理模拟酸性矿山废水的性能,并与商品 MD 膜进行了对比。

1 实验部分

1.1 实验原材料

SiC 平板微滤膜(6 cm × 6 cm,厚 6 mm,平均孔径 0.5 μm,孔隙率 40%,山东赛利科膜科技有限公司);PVDF((C₂H₂F₂)_n,相对分子质量 50 0000,

东莞市展阳高分子材料有限公司);DMAc(C₄H₉NO,质量分数 ≥ 99.0%,AR)、浓硫酸(H₂SO₄,质量分数 95%~98%,AR)、无水乙醇(EtOH,质量分数 ≥ 99.7%,AR)、正丁醇(C₄H₁₀O,质量分数 ≥ 99.5%,AR)、盐酸(HCl,质量分数 36%~38%,AR)、氨水(NH₃·H₂O,质量分数 > 10%,AR),均购自上海泰坦科技股份有限公司;二水合氯化钡(BaCl₂·2H₂O,质量分数 99.5%,AR,上海麦克林生化科技股份有限公司);甲基红指示剂(C₁₅H₁₅N₃O₂,纯度 0.05%,上海耐澄生物科技有限公司);蒸馏水(屈臣氏,电导率 < 2 μS/cm);七水硫酸亚铁(FeSO₄·7H₂O,AR)与氯化钠(NaCl,AR)购自国药集团化学试剂有限公司;五水硫酸铜(CuSO₄·5H₂O,质量分数 ≥ 99.0%,AR,江苏永华精细化学品有限公司)。PTFE 膜由 Membrane Solutions 公司提供(膜孔径 0.45 μm,厚度 160~190 μm,泡点 0.086~0.090 MPa)。

1.2 PVDF/SiC 复合膜制备

采用刮涂法结合 NIPS 法制备 PVDF/SiC 疏/亲水复合膜。具体步骤如下(图 1):称取一定量的 PVDF 粉末在室温下溶解于 DMAc 中,磁力搅拌 8 h 至溶液呈澄清状后,水浴 60 °C 下加热 30 min 以进行消泡处理,分别配制 PVDF 质量分数为 5%、10%和 15%的铸膜液。再使用简易铸膜器(100、150、250 μm 3 个厚度)将铸膜液均匀涂覆在 SiC 微滤膜基体上,空气中放置 30 s,然后浸没于一定成分的非溶剂凝固浴 2 h 后取出,再浸泡于蒸馏水中 2 h 取出,最后在 70 °C 下干燥。

改变铸膜液中 PVDF 浓度和凝固浴成分,复合膜的制备条件及命名如表 1 所示。

表 1 PVDF/SiC 疏/亲水复合膜的制备参数及命名

Table 1 Preparation parameters and nomenclature of the PVDF/SiC hydrophobic/ hydrophilic composite membranes

复合膜	PVDF 质量 分数/%	凝固浴成分 (V _{H₂O} : V _{EtOH})	凝固浴 温度/°C
M ₅	5	0 : 100	20
M ₁₀	10	0 : 100	20
M ₁₅	15	0 : 100	20
M ₁₀₀₋₀	10	100 : 0	20
M ₇₅₋₂₅	10	75 : 25	20
M ₅₀₋₅₀	10	50 : 50	20
M ₂₅₋₇₅	10	25 : 75	20
M ₍₄₀₎	10	100 : 0	40
M ₍₆₀₎	10	100 : 0	60

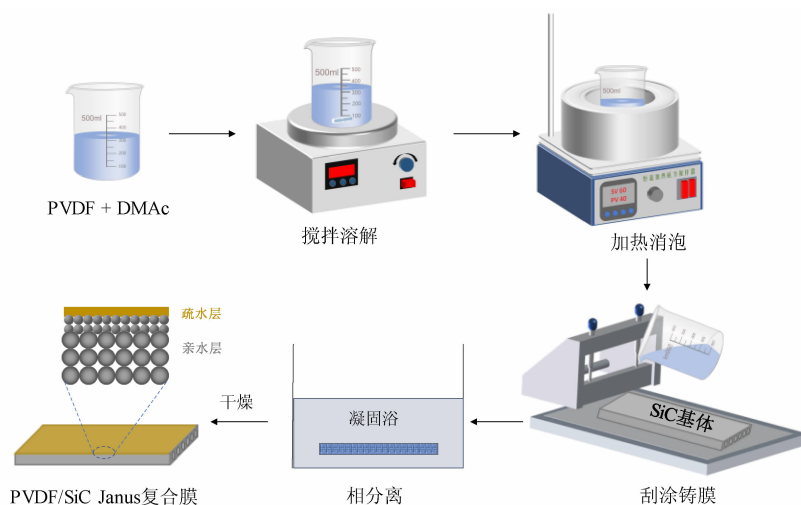


图1 PVDF/SiC 复合膜制备过程示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the PVDF/SiC composite membrane preparation process

1.3 PVDF/SiC 复合膜表征

使用接触角分析仪(SDC-200S, 东莞市晟鼎精密仪器有限公司)评估复合膜的浸润性,使用悬滴法观察计算水滴在膜表面的接触角(WCA). 每个样选取5个点进行分析,取平均值.

使用扫描电子显微镜(SEM, SU8010, 日本日立公司)观察复合膜的表面及截面形貌;在观察之前,先对膜样品喷金. 使用三维激光显微镜(VK-X3000, 日本基恩士公司)分析表面形貌和粗糙度.

采用压汞仪(PoreMaster 60, 美国安东帕康塔公司)和全自动比表面积分析仪(BET, ASAP 2460, 美国 Micromeritics 公司)对复合膜进行孔径分析.

采用重量法测量膜的孔隙率:使用金刚石线切割机(STX-202AQ, 沈阳科晶自动化设备有限公司)将复合膜上表面有机层和少许基体沿表面平行切割,将切割块下表面用砂纸打磨尽量去除基体;将其清洗干净并干燥,称量干膜质量 w_0 (g);将其在正丁醇溶液中浸泡 24 h,之后使用擦镜纸将湿膜表面溶液拭去,称量湿膜质量 w_1 (g). 利用公式(1)计算 PVDF 涂层的孔隙率:

$$\epsilon = \frac{w_1 - w_0}{\rho A \delta_m} \times 100\% \quad (1)$$

式中: ρ 为常温下正丁醇密度, 0.810 g/cm^3 ; A 为膜面积, m^2 ; δ_m 为膜厚度, m . 实验结果取 5 次平行实验的平均值.

1.4 PVDF/SiC 复合膜性能测试

1.4.1 复合膜的透水压力(LEP)

LEP 测量一般有水滴滴过法和电导率变化法

2 种方法^[20]. 本研究使用水滴透过法测试制备的复合膜 LEP 值. 将复合膜置于死端过滤装置, PVDF 膜面朝向渗透侧, 上游使用蒸馏水并按照 0.01 MPa/min 速率逐渐加压, 记第一滴液滴通过膜层滴落时的压力为 LEP. 实验进行 5 次, 结果取平均值.

1.4.2 复合膜的稳定性

利用高速流体磨损实验测试涂层的机械稳定性:在烧杯中配制质量分数 4% SiC 粉体-水悬浮液,将复合膜垂直浸入并贴壁放置,使 PVDF 涂层朝向杯心,以 500 r/min 速率搅拌 24 h. 然后清洗并干燥复合膜,测量其表面 WCA 变化. 利用热酸溶液浸泡实验测试复合膜耐酸性:将复合膜浸泡在由盐酸和硫酸组成(质量分数分别为 5% 和 15%、10% 和 6%)的 2 种混合酸中,加热至 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 保持 5 h,取出冲洗并干燥,测量表面 WCA,并与处理前对比. 使用划格法^[21]评价有机膜层与陶瓷基体之间的结合力,同时采用加压气体反冲与水反冲检验两者的结合力.

1.4.3 复合膜的水蒸气透过率

使用水蒸气透过率测试仪(W3/010, 中国济南兰光公司)测试复合膜的水蒸气透过率,验证复合膜在 MD 中应用可行性.

1.4.4 DCMD 实验

使用自行搭建的 PTFE 材质的 DCMD 装置(图 2)评价复合膜的 MD 性能. 该装置由 2 个循环管路组成:进料侧的进料液温度控制为 $40 \sim 70 \text{ }^\circ\text{C}$, 进料液体积固定为 2 L, 循环流量为 500 mL/min ; 冷凝侧的冷凝液为蒸馏水, 温度控制在 $(15 \pm 2) \text{ }^\circ\text{C}$, 体积为 500 mL, 循环流量为 450 mL/min .

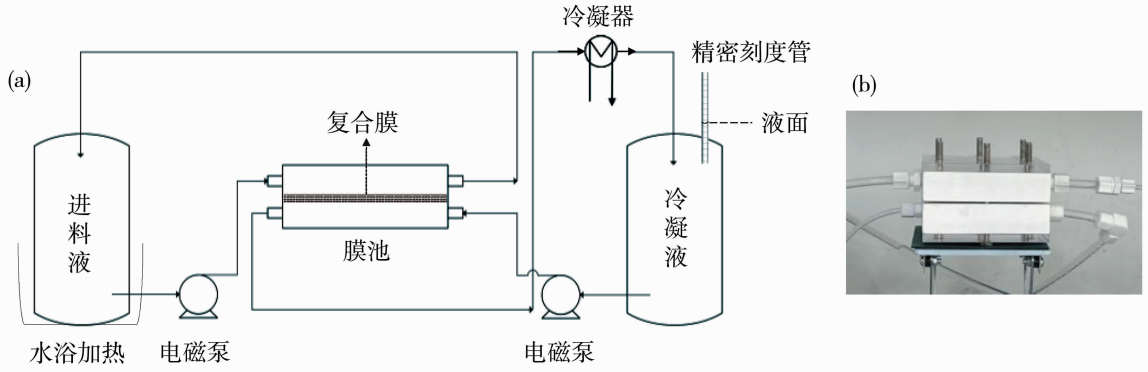


图 2 (a)自制 DCMD 装置示意图及(b)膜池外观图

Fig. 2 (a) Schematic diagram of the self-made DCMD device and (b) appearance of the membrane cell

膜通量按公式(2)计算:

$$J_w = \frac{V_{t+1} - V_t}{A \cdot t} \quad (2)$$

式中: J_w 为膜通量, $L/(m^2 \cdot h)$; A 为有效膜面积, $0.002 m^2$; $(V_{t+1} - V_t)$ 为时间 t 和 $t+1$ 的渗透体积之差, L ; t 为水渗透时间, h .

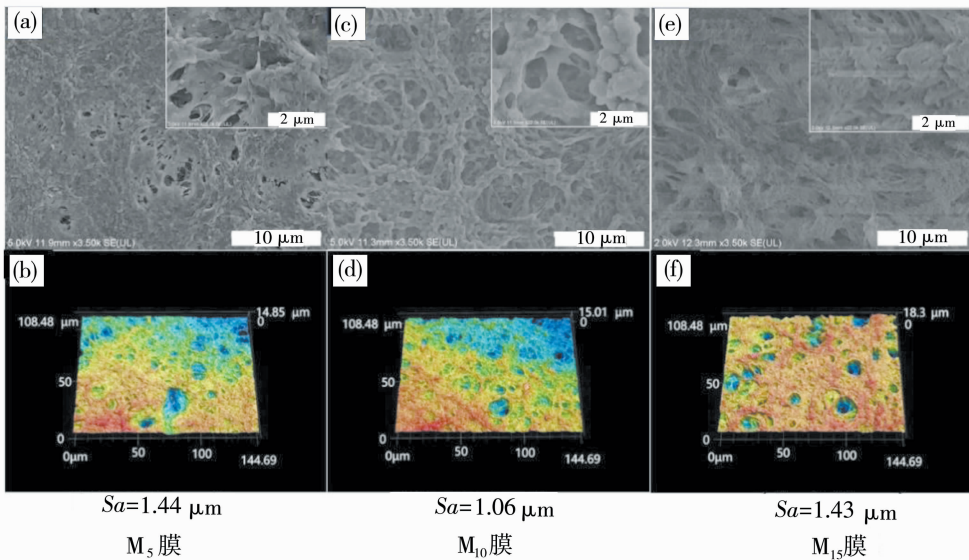
进料液中金属离子和 SO_4^{2-} 离子浓度(测 S 含量)通过电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES, 美国赛默飞世尔科技公司)测量. 冷凝液的电导率和 pH 值分别利用电导率仪(SevenDirect SD30, 瑞士梅特勒托利多公司)和 pH 计(FE28-Standard, 瑞士梅特勒托利多公司)连续监测, 同时计算运行前后金属离子及 SO_4^{2-} 离子的变化情况.

2 结果与讨论

2.1 制备条件对 PVDF/SiC 复合膜的影响

2.1.1 PVDF 浓度对涂层形貌及疏水性影响

为了确定铸膜液中最佳的 PVDF 浓度, 使用了 3 种 PVDF 质量分数的铸膜液(5%, 10%, 15%) 在 $20^\circ C$ 乙醇为凝固浴时制备得到复合膜. 从 SEM 图 [图 3(a)、3(c)、3(e)] 能够观察到, 复合膜表面显示出相互连接的半结晶聚合物小球及纤维状结构. 这是因为乙醇作为非溶剂, 减慢了溶剂-非溶剂交换速率, 从而存在不均匀的溶剂-非溶剂交换, 在溶剂-聚合物的解混过程中导致局部 PVDF 浓度增加, 从而最终造成相互连接的半结晶结构. 随着铸膜



上: SEM 图; 下: 激光显微镜图

PVDF 质量分数: (a), (b): 5%; (c), (d): 10%; (e), (f): 15%

图 3 由不同 PVDF 质量分数铸膜液制备的复合膜表面形貌图

Fig. 3 Surface morphology of composite membranes prepared with different PVDF concentrations

液浓度的增加,复合膜表面膜孔数量减少,这可能是由于铸膜液黏度的增加降低了 PVDF 的结晶速率,相转化阶段产生相对致密皮层,降低孔隙率^[22]. 由质量分数 10% 铸膜液制备的复合膜表面没有明显缺陷,相对平滑,表面粗糙度(*Sa*)最小[图 3(d)],孔道适中;低铸膜液浓度时,膜表面存在大孔缺陷[图 3(a)和 3(b)];而高铸膜液浓度时,表面致密[图 3(e)与 3(f)].

同时,对 3 种复合膜的 PVDF 涂层疏水性进行了对比. 图 4 显示了 WCA 随水滴与涂层接触时间的变化趋势. 由于 PVDF 固有的疏水性,其表面疏水性随铸膜液浓度增加而增大^[23]. 3 种复合膜表面的 WCA 随水滴接触时间延长都呈现不同程度的下降,其中 5% 铸膜液制备的 PVDF 层 WCA 随时间下降最快,在 300 min 内降至 44° 左右,失去抗润湿性,这是因为其表面存在大孔缺陷;质量分数 10% 和 15% 铸膜液制备的 PVDF 层 WCA 也有所下降,这可能是因为复合膜的粗糙表面造成接触角的滞后现象.

因此,基于表面形貌和 WCA 随时间变化结果,以及考虑到高浓度高黏度铸膜液不利于成膜,选取质量分数 10% PVDF 作为后续实验的铸膜液.

2.1.2 凝固浴对 PVDF 涂层形貌及疏水性影响

为了得到具有强疏水表面的复合膜,通过改变凝固浴成分和温度,探究其对复合膜的 WCA 以及形貌的影响. 图 5 为不同凝固浴成分和温度下,由质量分数 10% PVDF 的铸膜液制备的复合膜疏水表面 WCA. 在相同温度下,随着凝固浴中乙醇含量的增加,WCA 增大,膜表面的抗润湿性增强;但在乙醇含量较高时,WCA 增大的幅度不明显.

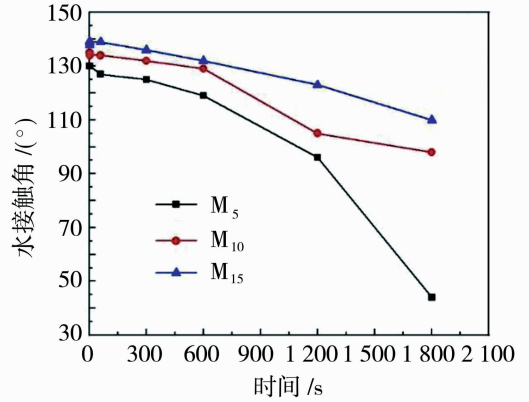


图 4 由不同 PVDF 质量分数的铸膜液制备的复合膜表面 WCA 随接触时间的变化

Fig. 4 The change of surface WCA over time for the composite membranes prepared with different PVDF concentrations

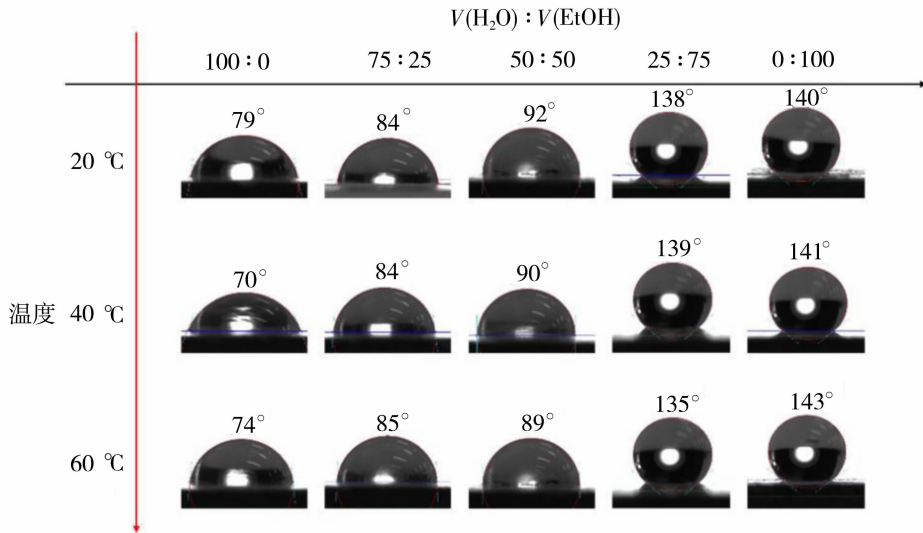


图 5 不同凝固浴成分及温度下制备的复合膜的 WCA 图

Fig. 5 WCA diagrams of composite membranes prepared in different coagulation baths

对在 20 °C 下不同凝固浴中制备的复合膜表面粗糙度(表 2)进行分析后发现,膜表面粗糙度与其 WCA 值变化呈正相关性. 结合图 6 的 SEM 图,可推断膜表面粗糙度增加的原因. 随着乙醇含量的增

加,PVDF 相分离过程中固-液相分占据主导地位,发生延时相诱导膜表面 PVDF 产生大小不一且连接不太紧密的球晶粒子和连接纤维结构,膜表面从光滑[图6(c)]逐渐转变为球晶结构连接起的纤

表 2 在不同凝固浴中制备的复合膜表面粗糙度
 Table 2 Surface roughness of the composite membranes prepared in different coagulation baths

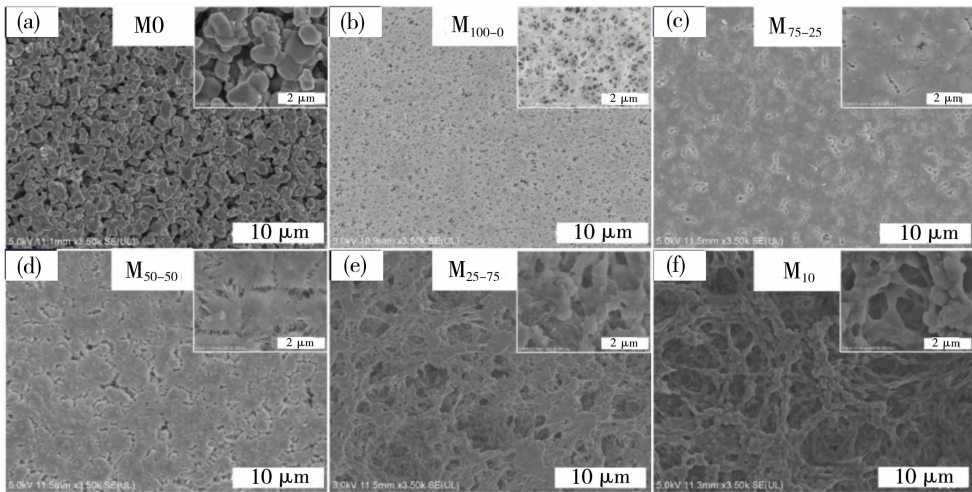
复合膜	凝固浴成分($V_{H_2O} : V_{EtOH}$)	表面粗糙度/nm
M_{100-0}	100 : 0	362
M_{75-25}	75 : 25	385
M_{50-50}	50 : 50	526
M_{25-75}	25 : 75	609
M_{10}	0 : 100	1 062

注:铸膜条件 10 % PVDF, 20 °C.

维结构[图 6(f)],增加了膜表面的粗糙程度,从而增强膜的疏水性.当凝固浴中水的含量较高时,复合膜表面光滑, WCA 低于 90°;当乙醇体积分数为 100%时,所得到的复合膜表面具有最大的 WCA,抗润湿性最强.

凝固浴温度对膜表面形貌的影响多取决于相转化过程中的分相类型,随着温度的升高,溶剂快速析出,此时成膜过程为液-液分相主导的瞬时分相^[24],形成具有致密表层的非对称结构膜,如图 7(b)所示.当凝固浴温度继续升高时,膜孔变大,但孔的数量会变少,如图 7(c).一般随着温度升高, PVDF 膜的 WCA 会增加^[25].本实验观察到,凝固浴温度对 WCA 的影响在不同凝固浴成分时并不相同,温度升高 WCA 并不一味增加,有时反而减小(图 5);而在具有最大 WCA 对应的凝固浴成分时(100% EtOH),升高温度改变 WCA 的幅度也有限(3°)从方便性考虑,复合膜制备凝固浴温度设为 20 °C.

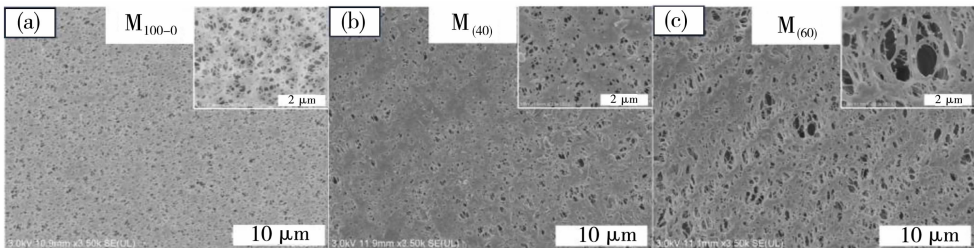
因此,使用 10% PVDF 铸膜液、纯乙醇为凝固浴、温度为 20°C 条件下制备的 PVDF/SiC 复合膜 M_{10} 用于后续 DCMD 性能研究.



(b)~(f) $V_{H_2O} : V_{EtOH}$ 分别为(b)100 : 0;(c)75 : 25;(d)50 : 50;(e)25 : 75;(f)0 : 100

图 6 膜表面 SEM 图:(a)SiC 基底(M_0);(b)~(f)不同凝固浴中制备的复合膜(10%铸膜液,20 °C)

Fig. 6 Surface SEM images of (a) the SiC support (M_0) and (b)–(f) the composite membranes prepared in different coagulation baths (10% PVDF, 20 °C)



(a) 20 °C; (b) 40 °C; (c) 60 °C

图 7 不同凝固浴温度下(10%铸膜液,水为凝固浴)制备的复合膜表面 SEM 图

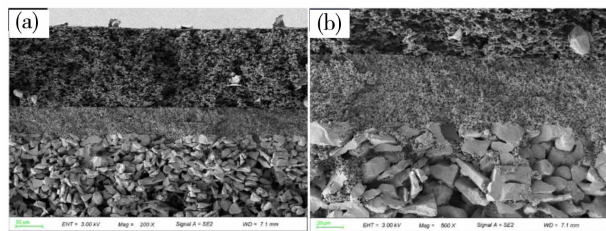
Fig. 7 SEM images of the composite membrane surface prepared at different coagulation bath temperatures (10% PVDF, water as the coagulation bath)

2.2 PVDF/SiC 复合膜用于 MD 可行性分析

选用具有高疏水表面且表面无缺陷的复合膜 M_{10} 进行 MD 应用的可行性分析. 利用压汞仪测得复合膜 PVDF 分离层平均孔径为 $0.6 \mu\text{m}$, BET 测试显示存在一定数量的介孔. 复合膜水蒸气透过率 (WVTR) 达到 $3\ 795 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$, 与 SiC 基体 (WVTR = $3\ 837 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$) 相比, 轻微下降, 说明 PVDF 多孔疏水层对水蒸气的传质阻力很低. LEP 是评价多孔膜 MD 性能的一个重要指标, M_{10} 的 LEP 为 0.12 MPa , 确保了其在 MD 应用中的抗润湿性. 此外, M_{10} 复合膜经过磨损测试以及热酸浸泡后仍保持 45% 的孔隙率和 136° 的 WCA, 显示了其较强的机械稳定性、热和化学稳定性. 所有这些表明, 复合膜 M_{10} 适合用于 MD.

有机膜层与陶瓷基体之间的界面结合力是评价有机/无机复合膜稳定性的重要指标之一. 从 PVDF/SiC 复合膜的截面 SEM 图 (图 8) 中发现, PVDF 层与碳化硅基体结合紧密. 采用划格法测试其结合力, 图 9 为任选 3 处膜表面经划格和胶带粘连剥落前后的外观图对比. 对比 PVDF 层在切口处的膜层剥落情况发现, PVDF 层在切口的相交处存

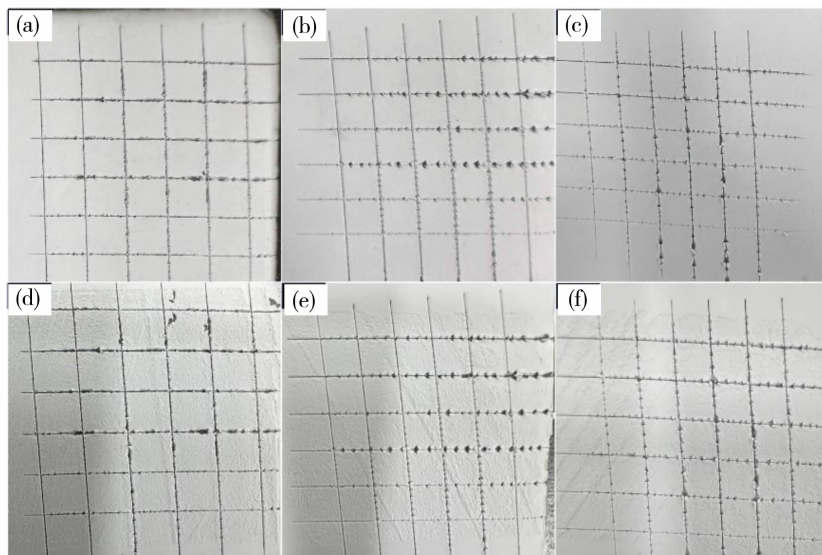
在微量的脱落 [图 9(d)~9(f)], 但其划格内的实际破损率不超过 5% , 按标准达到 ISO 1 级^[21]. 这说明了 PVDF 层对陶瓷基底较强的结合力. 这种结合力, 可能来源于铸膜液涂覆后在多孔陶瓷基底的轻微内渗而造成的相转化后 PVDF 固相和基底孔道形成的“互锁”效应. 利用气体反冲以及水反冲验证 PVDF 层与基底结合力, 发现在不同压力下除了密封圈压痕, 复合膜表面无破损或鼓包状态 (图 10); 同时, 复合膜在经水反冲干燥后仍能恢复原状 [图 10(j)]. 这验证了 PVDF 层与 SiC 基体间的较强结合力, 保证了该复合膜在 MD 应用中的稳定性.



(a) 放大 200 倍; (b) 放大 500 倍

图 8 M_{10} 复合膜截面不同放大倍数的 SEM 图

Fig. 8 SEM images of the M_{10} composite membrane cross-section at different magnifications



(a)~(c)剥落前; (d)~(f)剥落后

图 9 划格法剥落测试前后 M_{10} 复合膜的表面外观

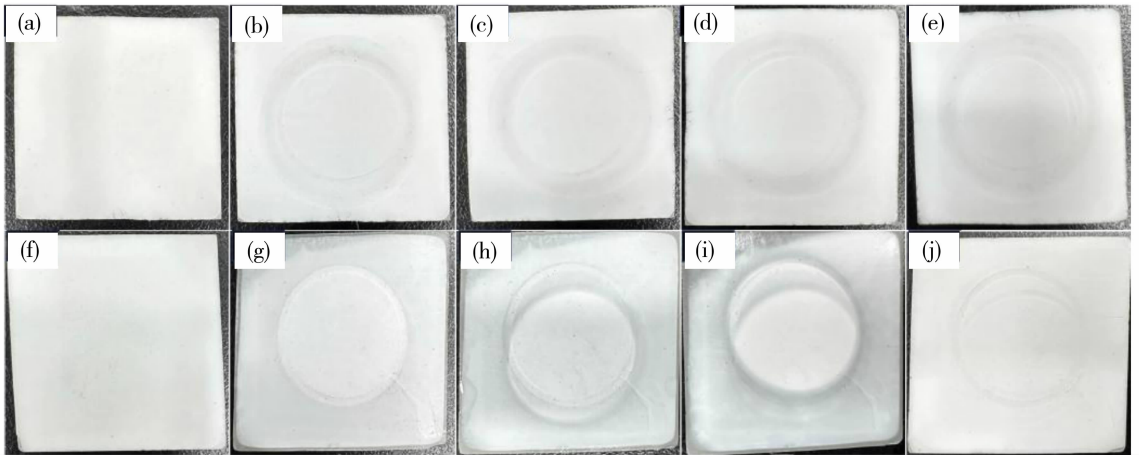
Fig. 9 The appearance of the M_{10} composite membrane surfaces before and after peeling by cross-cut test

2.3 PVDF/SiC 复合膜的 DCMD 性能

2.3.1 复合膜用于 DCMD 中浓缩稀硫酸

酸性矿山废水中富含的硫化矿物氧化是造成高硫酸根以及强酸性污染的直接源头. 首先选用经自来水稀释后的质量分数 10% (107 g/L) H_2SO_4 溶

液作为模拟的酸性废水用于复合膜 M_{10} 的 DCMD 实验. 进料温度设为 $40\sim 70^\circ\text{C}$, 冷凝侧设为 $(15 \pm 2)^\circ\text{C}$. 通过计算浓缩过程中膜通量, 并检测浓缩前后冷凝液水质 (电导率和 pH 值) 变化, 评价 PVDF/SiC 复合膜在 DCMD 中浓缩稀硫酸的性能, 探讨复



(a)与(f)为处理前；(b)~(e)压力分别为 0.1、0.2、0.3、0.4 MPa；(g)~(i)压力分别为 0.1、0.2、0.3 MPa；(j)为(i)干燥后
图 10 M_{10} 复合膜经不同压力气体反冲(上)与水反冲(下)10 min 前后膜表面外观

Fig. 10 The surface appearance of the M_{10} composite membrane before and after backwashing with gas (top) or water (bottom) for 10 min at different pressures

合膜涂层厚度和进料液温度的影响。

2.3.1.1 PVDF 涂层厚度的影响

采用 3 种 PVDF 厚度 [(78 ± 4) 、 (138 ± 3) 、 (223 ± 1) μm] 的复合膜在 70°C 进行 DCMD 浓缩稀硫酸实验, 结果[图 11(a)]显示, 冷凝液电导率都

有轻微上升, 但均维持在极低水平 ($< 10 \mu\text{S}/\text{cm}$). 经空白实验验证, 冷凝液中轻微的离子析出可能是由于管道和 SiC 基体不洁引起的, 且影响程度极低, 远低于自来水的电导率 ($125 \sim 1250 \mu\text{S}/\text{cm}$); 且电导率的上升与膜厚度变化无明显的相关性. 图 11(b)

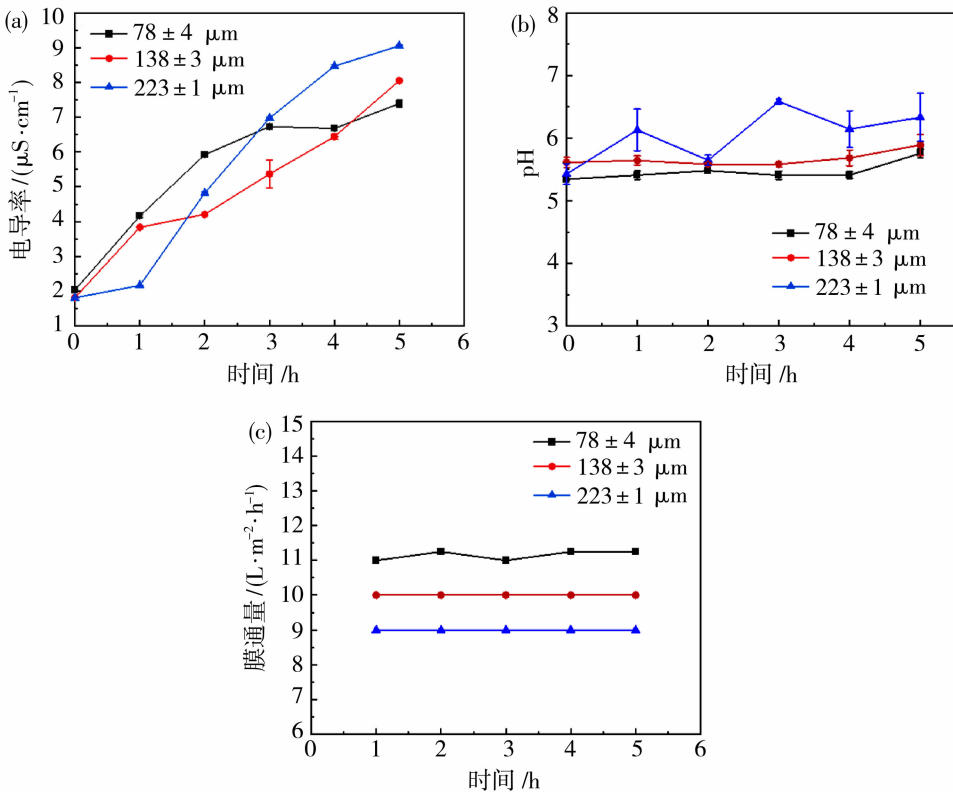


图 11 PVDF 层厚度对 DCMD 浓缩硫酸性能的影响(a)冷凝液电导率, (b)pH 值以及(c)膜通量随时间变化

Fig. 11 Effect of PVDF layer thickness on the DCMD performance while concentrating dilute H_2SO_4

(a) permeate conductivity, (b) pH, and (c) permeation flux

显示了冷凝液 pH 值的变化,都在 5.5~6.5 范围,可能是受到空气中 CO₂ 影响,进料液中 H⁺ 的跨膜传递不明显.随着 PVDF 厚度的减小,膜通量从 9 L/(m²·h) 升高至 11 L/(m²·h)[图 11(c)],但对于 PVDF 层厚度不同的复合膜,5 h 内膜通量均保持稳定. PVDF 层厚度的减小可有效降低水蒸气的传递阻力,从而增加膜通量^[26].运行 5 h 后,对于 3

种膜,进料液中 H₂SO₄ 的质量浓度从 107 g/L 分别浓缩至 112、113、114 g/L.

2.3.1.2 进料液温度的影响

选用 PVDF 层厚度为 80 μm 左右的复合膜 M₁₀,在不同进料液温度下(40、50、60 和 70 °C)进行 DCMD 浓缩稀硫酸实验,测试冷凝液电导率、pH 值以及膜通量变化,结果如图 12 所示.

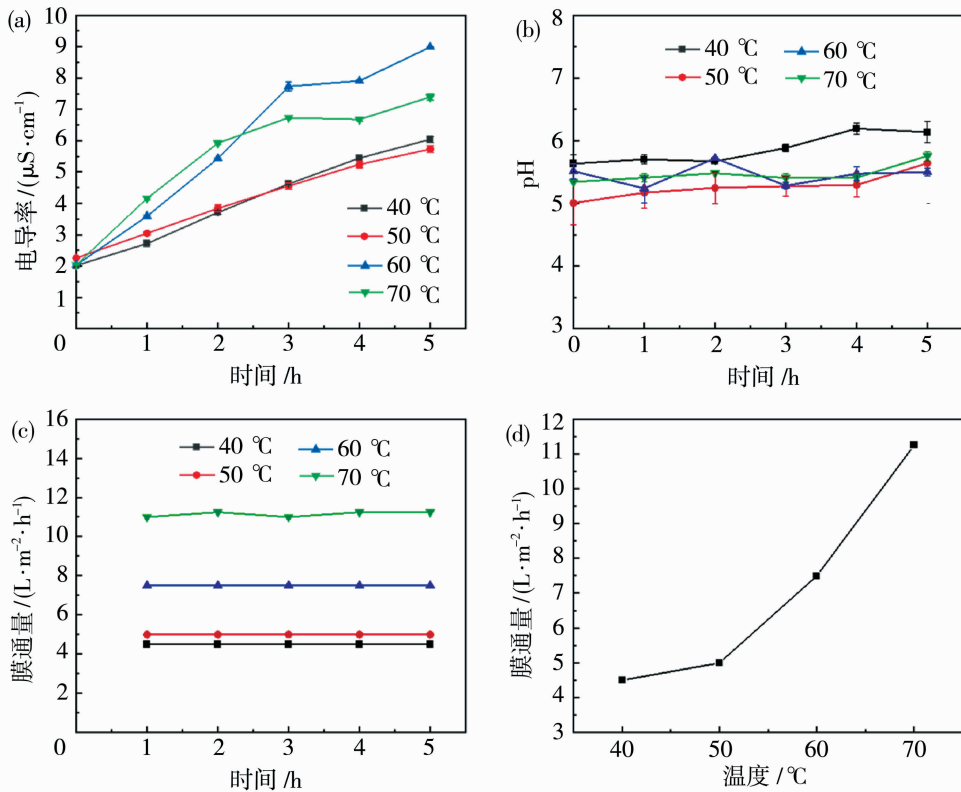


图 12 进料液温度对 DCMD 浓缩稀硫酸性能的影响:(a)冷凝液电导率,(b)pH 值以及 (c)膜通量随时间变化;(d)膜通量随温度变化

Fig. 12 The effect of feed liquid temperature on the performance of DCMD for the concentration of dilute H₂SO₄: changes over time of (a) condensate conductivity, (b) pH, and (c) permeation flux; (d)the change in permeation flux with temperature

可以发现,膜通量随着进料液温度升高而逐渐升高,从 40 °C 的 4.5 L/(m²·h) 升高到 70 °C 的 11 L/(m²·h)[图 12(c)].这主要是因为随着料液温度增加,膜两侧的温差变大,造成蒸汽压差变大,从而驱动膜通量增大^[27].同时,进料测温度的升高导致膜表面水黏度下降,扩散性增强,有利于减弱温差极化.在 40~70 °C 范围内,冷凝液电导率和 pH 值显示复合膜性能稳定[图 12(a)、12(b)].随温度的升高,料液中 H₂SO₄ 的质量浓度在运行后从 107 g/L 分别浓缩至 109、110、111、114 g/L.因此,

在膜材料可承受的温度范围内,提高进料液温度能显著提高膜通量[图 12(d)]以及进料液的浓缩倍数.

2.3.2 复合膜用于 DCMD 处理模拟矿山废水

模拟酸性矿山废水由 107 g/L H₂SO₄ 溶液及少量 CuSO₄、FeSO₄ 和 NaCl 组成,其中 Cu²⁺、Fe²⁺、Na⁺ 质量浓度分别为 150、850 和 50 mg/L.进料液温度设为 70 °C,冷凝温度设为(15±2) °C,并采用 PVDF 层厚度为 150 μm 左右的复合膜 M₁₀.

DCMD 运行前后模拟矿山废水 pH 值、电导率

和离子浓度对比如表 3 所示. 运行 5 h 后, 进料液电导率有所增加, 同时 pH 有所降低; 另外, 回收水金属离子浓度均在 ICP-OES 检测限以下, 水质达到了国家标准中水中污染物排放限值^[28-29]. 这验证了 M₁₀ 在 DCMD 处理模拟酸性矿山废水中的可靠性. 复合膜同时还与一款商品 PTFE 膜进行了对比. 在处理相同组成的模拟酸性矿山废水中, 膜通量计算结果表明, M₁₀ 的膜通量保持在 13~15 L/(m²·h), 而商品 PTFE 膜仅仅达到 5~7 L/(m²·h).

M₁₀ 膜还与文献中其他 MD 膜在 DCMD 处理酸性废水中的性能进行了比较(表 4). 对比显示, PVDF/SiC 疏/亲水复合膜具有类似的膜通量, 与文献中多款 MD 膜通量表现相当.

表 3 复合膜 M₁₀ 和商品 PTFE 膜用于 DCMD 处理模拟矿山酸性废水前后进料液变化

Table 3 The change of feed during the DCMD treatment of the synthetic mine drainage by the composite membrane M₁₀ and the commercial PTFE membrane

MD 膜	时间/h	pH 值	电导率/(mS·cm ⁻¹)	离子质量浓度/(mg·L ⁻¹)			
				Cu ²⁺	Fe ³⁺	Na ⁺	SO ₄ ²⁻
M ₁₀	0	0.3	406±1	154	851	49	107 000
	5	0.2	441±4	190	873	57	113 000
PTFE	0	0.4	411±1	156	861	45	107 000
	5	0.3	427±1	160	872	61	110 000

表 4 复合膜 M₁₀ 与其他膜 MD 性能对比

Table 4 Comparison of the MD performance between composite membrane M₁₀ and other membranes

MD 膜	平均孔径/μm	跨膜温差/°C	膜通量/(L·m ⁻² ·h ⁻¹)	应用	参考文献
PTFE	0.22	55	24.1	处理电镀废水	[30]
PTFE-PVDF/PET	0.45	40	11.5~13.0	贵金属回收精炼废水	[31]
PVDF	0.2	40	6.2	采矿废水	[32]
PVDF	0.2	35	38.4	酸性岩石排水	[33]
PVDF	0.22	50	5	人体尿液回收营养物质	[34]
F-POD	0.25~0.3	50	5.97	处理油田酸性采出水	[35]
PTFE	0.45	40	36	回收酸性采矿废液	[36]
PTFE	0.2	35	6.82	压力氧化工艺(POX)废水处理	[37]
PVDF/SiC	0.6	55	11~12	浓缩硫酸	本文
PVDF/SiC	0.6	55	13~15	处理模拟酸性废水	本文

表 5 复合膜 M₁₀ 用于 DCMD 处理模拟矿山酸性废水连续运行 24 h 前后进料液与冷凝液水质变化

Table 5 The water quality changes of feed and condensate before and after 24 h continuous operation of DCMD using the composite membrane M₁₀ to treat synthetic mine drainage

	时间/h	电导率/(μS·cm ⁻¹)	离子质量浓度/(mg·L ⁻¹)			
			Cu ²⁺	Fe ³⁺	Na ⁺	SO ₄ ²⁻
进料液	0	408 000	152	855	49	107 000
	24	490 000	213	1 200	65	150 000
冷凝液	0	5.5	0	0	0	0
	24	45	<0.5	<1	<1	<1

2.3.3 复合膜用于 DCMD 长期运行稳定性测试

为验证复合膜的长期运行稳定性, 使用 M₁₀ 进行 24 h 连续运行 DCMD 处理模拟酸性矿山废水, 并检测 24 h 后冷凝液的电导率和离子浓度变化. 结果显示, 在 24 h 的连续运行中, 膜通量稳定在 12 L/(m²·h); 24 h 后冷凝液电导率仅有非常微弱上升(45 μS/cm)(表 5), 而这与空白实验结果一致, 说明这一现象是由复合膜本身或者管道不洁造成的; 冷凝液电导率并未出现大幅度上升, 这说明了复合膜在 DCMD 长期运行中的稳定性. 这种稳定性, 归因于 PVDF 层与 SiC 基体复合后的较强机械稳定性, 使其提高了长期运行的可靠性, 与其他有机蒸馏膜相比, 是具有优势的.

3 结论

通过刮涂法和 NIPS 法在亲水 SiC 微滤膜基体表面构建了 PVDF 疏水薄层,制备得到具有不对称润湿性的 PVDF/SiC 疏/亲水双层 Janus 复合膜;考察了制备条件对 PVDF 疏水层形貌和抗润湿性的影响,得到了最适合 DCMD 应用的疏/亲水复合膜,并探究了该复合膜在 DCMD 浓缩稀硫酸和处理模拟酸性矿山废水中的性能,得到以下结论:

1) 随着铸膜液浓度的增加,黏度逐渐增大,相分离后形成的 PVDF 分离层表面变致密,疏水性得到增强;随着凝固浴中乙醇含量的增加,膜表面抗润湿性增强,而凝固浴温度对浸润性影响不大。

2) 当使用质量分数 10% PVDF 的铸膜液,在 20 °C 下,以乙醇为非溶剂凝固浴制备得到的 M₁₀ 复合膜 WCA 达 140°,其平均孔径为 0.6 μm,孔隙率为 45%,LEP 为 0.12 MPa,水蒸气透过率为 3 795 g/(m² · d),且具有耐磨损和耐热耐酸稳定性,PVDF 层和 SiC 基体结合力强,适合 MD 应用。

3) 在 DCMD 中处理酸性废水时,复合膜的 PVDF 层厚度和进料液温度均对膜通量产生影响。PVDF 涂层厚度的减小以及进料液温度的升高均促进膜通量。与商品 PTFE 膜以及其他文献报道相比,复合膜具有相似甚至更高的膜通量。在连续 24 h 运行后,复合膜仍保持较高的膜通量[12 L/(m² · h)],回收水质较好,稳定性好,表现出其在 DCMD 中处理酸性废水的潜力。

参考文献:

[1] Ballester A, Castro L, Costa M C, *et al.* Design of remediation pilot plants for the treatment of industrial metal-bearing effluents (BIOMETAL DEMO project): Lab tests[J]. *Hydrometallurgy*, 2017, 168: 103–115.

[2] Ji R, Liu T J, Kang L L, *et al.* A review of metallurgical slag for efficient wastewater treatment: Pretreatment, performance and mechanism[J]. *J Clean Prod.* 2022, 380:135076.

[3] 袁加巧, 柏少军, 毕云霄等. 国内外矿山酸性废水治理与综合利用研究进展[J]. *有色金属工程*, 2022, 12(4): 131–139.

[4] Hajhashemi S, Rajabpoor S, Schat H. Acid mine drainage (AMD) endangers pomegranate trees nearby a copper mine [J]. *Sci Total Environ.* 2023, 889: 164269.

[5] Xia S, Song Z, Zhao X, *et al.* Review of the recent advances in the prevention, treatment, and resource recovery of acid mine wastewater discharged in coal mines [J]. *J Water Process*, 2023, 52: 103555.

[6] 杜实之. 矿山酸性废水处理技术的研究进展[J]. *当代化工研究*, 2022,(14): 58–63.

[7] Kesime U, Chrysanthou A, Catulli M, *et al.* A review of acid recovery from acidic mining waste solutions using solvent extraction[J]. *J Chem Technol Biotechnol.* 2018, 93 (12): 3374–3385.

[8] Range B M K, Hawboldt K A. Review: Removal of thiosalt/sulfate from mining effluents by adsorption and ion exchange [J]. *Miner Process Extr Metall Rev.* 2018, 40 (2): 79–86.

[9] Qasim M, Samad I U, Darwish N A, *et al.* Comprehensive review of membrane design and synthesis for membrane distillation [J]. *Desalination*, 2021, 518: 115168.

[10] 唐浩铭, 孙国富, 王卫东等. 膜蒸馏用疏水膜材料的研究进展[J]. *山东化工*, 2021, 50(3): 101–103, 108.

[11] Feng S, Zhong Z, Wang Y, *et al.* Progress and perspectives in PTFE membrane: Preparation, modification, and applications[J]. *J Membr Sci*, 2018, 549: 332–349.

[12] Liu Y, Xiao T, Bao C, *et al.* Performance and fouling study of asymmetric PVDF membrane applied in the concentration of organic fertilizer by direct contact membrane distillation (DCMD) [J]. *Membranes*, 2018, 8 (1): 9.

[13] Pagliero M, Comite A, Soda O, *et al.* Effect of support on PVDF membranes for distillation process[J]. *J Membr Sci*, 2021, 635: 119528.

[14] Hotza D, Di Luccio M, Wilhelm M, *et al.* Silicon carbide filters and porous membranes: A review of processing, properties, performance and application[J]. *J Membr Sci*, 2020, 610:118193.

[15] Ramlow H, Ferreira R K M, Marangoni C, *et al.* Ceramic membranes applied to membrane distillation: A comprehensive review[J]. *Int J Appl Ceram Technol.* 2019, 16 (6): 2161–2172.

[16] Zou D, Fan Y. State-of-the-art developments in fabricating ceramic membranes with low energy consumption[J]. *Ceram Int*, 2021, 47 (11): 14966–14987.

[17] 王俊伟, 徐鑫. 膜蒸馏用多孔陶瓷膜的疏水改性[J]. *现代技术陶瓷*, 2020, 41(3): 171–185.

- [18] Pagliero M, Bottino A, Comite A, *et al.* Silanization of tubular ceramic membranes for application in membrane distillation [J]. *J Membr Sci*, 2020, 601: 117911.
- [19] Foureaux A F S, Moreira V R, Lebron Y a R, *et al.* Direct contact membrane distillation as an alternative to the conventional methods for value-added compounds recovery from acidic effluents: A review[J]. *Sep Purif Technol*, 2020, 236:116251.
- [20] Xiao T, Wang P, Yang X, *et al.* Fabrication and characterization of novel asymmetric polyvinylidene fluoride (PVDF) membranes by the nonsolvent thermally induced phase separation (NTIPS) method for membrane distillation applications[J]. *J Membr Sci*, 2015, 489: 160—174.
- [21] 国家市场监督管理总局, 中国国家标准化管理委员会. GB/T 9286—2021, 色漆和清漆 划格试验[S]. 北京: 中国标准出版社, 2021.
- [22] Pagliero M, Bottino A, Comite A, *et al.* Novel hydrophobic PVDF membranes prepared by nonsolvent induced phase separation for membrane distillation[J]. *J Membr Sci*, 2020, 596: 117575.
- [23] Venault A, Ballad M R B, Huang Y T, *et al.* Anti-fouling PVDF membrane prepared by VIPS for microalgae harvesting[J]. *Chem Eng Sci*, 2016, 142: 97—111.
- [24] Jung J T, Kim J F, Wang H H, *et al.* Understanding the non-solvent induced phase separation (NIPS) effect during the fabrication of microporous PVDF membranes via thermally induced phase separation (TIPS) [J]. *J Membr Sci*, 2016, 514: 250—263.
- [25] Haponska M, Trojanowska A, Nogalska A, *et al.* PVDF membrane morphology-influence of polymer molecular weight and preparation temperature[J]. *Polymers (Basel)*, 2017, 9 (12): 718.
- [26] Almarzooqi F A, Bilal M R, Arafat H A. Development of PVDF membranes for membrane distillation via vapour induced crystallisation[J]. *Eur Polym J*, 2016, 77: 164—173.
- [27] Zhang J, Ding Q, Xu Q, *et al.* An ultra-robust fabric-embedded PVDF membrane fabricated by NTIPS method and its application for monosodium glutamate concentration in membrane distillation[J]. *J Membr Sci*, 2021, 635: 119448.
- [28] 国家环境保护总局. GB 8978—1996, 污水综合排放标准[S]. 北京: 中国标准出版社, 1996.
- [29] 环境保护部, 国家质量监督检验检疫总局. GB 25467—2010, 铜、镍、钴工业污染物排放标准[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2010.
- [30] Zougrana A, Çakmakci M, Zengin İ H, *et al.* Treatment of metal-plating waste water by modified direct contact membrane distillation[J]. *Chem Pap*, 2016, 70 (9): 1185—1195.
- [31] Chen G, Tan L, Xie M, *et al.* Direct contact membrane distillation of refining waste stream from precious metal recovery: Chemistry of silica and chromium (Ⅲ) in membrane scaling[J]. *J Membr Sci*, 2020, 598: 117803.
- [32] Jimenez Y P, Ulbricht M. Recovery of water from concentration of copper mining effluents using direct contact membrane distillation[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2019, 58 (42): 19599—19610.
- [33] Hull E J, Zodrow K R. Acid rock drainage treatment using membrane distillation: Impacts of chemical-free pretreatment on scale formation, pore wetting, and product water quality[J]. *Environ Sci Technol*, 2017, 51 (20): 11928—11934.
- [34] Afsari M, Jiang J, Phuntsho S, *et al.* Ammonia recovery from source-separated hydrolyzed urine via a dual-membrane distillation in-series process[J]. *Chem Eng J*, 2023, 470: 144215.
- [35] Marques D S, Raynel G, Al-Saeed D, *et al.* Effects of sour oilfield produced water on direct contact membrane distillation systems [J]. *Mater Chem Phys*, 2022, 277: 125593.
- [36] Kesieme U K, Aral H. Application of membrane distillation and solvent extraction for water and acid recovery from acidic mining waste and process solutions [J]. *J Environ Chem Eng*, 2015, 3 (3): 2050—2056.
- [37] Foureaux A F S, Moreira V R, Lebron Y a R, *et al.* A sustainable solution for fresh-water demand in mining sectors: Process water reclamation from POX effluent by membrane distillation[J]. *Sep Purif Technol*, 2021, 256: 117797.

Preparation of PVDF/SiC hydrophobic/hydrophilic Janus composite membrane and its performance in the treatment of acidic wastewater by membrane distillation

JIAN Kejie^{1,2}, FANG Minfeng^{1,2,3}, WU Xin^{1,2},
LI Jun^{1,2}, SUN Yiran^{1,2}, RAO Pinhua^{1,2}, LI Guanghui^{1,2}

(1. Innovation Center for Environment and Resources, College of Chemistry and Chemical Engineering, Shanghai University of Engineering Science, Shanghai 201620, China; 2. Petroleum and Chemical Industry Key Laboratory of Silicon Carbide Ceramic Membrane, Shanghai University of Engineering Science, Shanghai 201620, China; 3. Zhejiang Motonghuihai Technology Development Co., Ltd., Huzhou 313000, China)

Abstract: This article focuses on the treatment and resource reuse of acidic wastewater using direct contact membrane distillation (DCMD) technology. In response to the problems of low mechanical stability and low flux of traditional distillation membranes, a hydrophobic polyvinylidene fluoride (PVDF) porous thin layer was constructed on the surface of hydrophilic silicon carbide (SiC) microfiltration membrane using tape casting and non-solvent induced phase separation (NIPS) methods, and a PVDF/SiC hydrophobic/hydrophilic bilayer Janus composite membrane with asymmetric wettability was prepared for the study of its performance in DCMD. Using *N, N*-dimethylacetamide (DMAc) as the solvent and a water-ethanol system as a non-solvent coagulation bath, the effects of factors during the membrane preparation process such as PVDF casting solution concentration, the coagulation bath composition, and the coagulation bath temperature on the surface morphology and wetting properties of the PVDF layer were investigated. The performance of the composite membrane in concentrating dilute sulfuric acid and treating synthetic mine drainage by DCMD were studied. The results show that the optimal fabrication conditions are 10% PVDF casting solution by weight and pure ethanol as coagulation bath. The resulting composite membrane had a water contact angle of 140°, a separation layer porosity of 45%, an average pore size of 0.6 μm, and a strong adhesion between the PVDF layer and the SiC support. Using the composite membrane in DCMD, the permeation flux of water in the concentration of 10% by weight (107 g/L) dilute sulfuric acid solution and the treatment of synthetic mine drainage both reached above 10 L/(m² · h), and the rejection rate of non-aqueous components both reached nearly 100% as well. It also showed long-term operational stability, demonstrating potential application for treating acidic wastewater by DCMD.

Key words: Janus composite membrane; silicon carbide microfiltration membrane; poly(vinylidene fluoride); non-solvent induced phase separation; direct contact membrane distillation; acidic wastewater