

研究报告

聚偏氟乙烯双疏膜的制备及其膜蒸馏性能

董钊狄, 李雪娜, 丁齐超, 肖通虎*

(宁波大学 材料科学与化学工程学院, 宁波 315211)

摘要: 膜蒸馏处理含表面活性剂等复杂料液时, 常规疏水膜存在易被润湿和污染的问题. 目前, 多层嵌入型表面结构的双疏膜受到广泛关注. 本研究提出了一种新的无多层嵌入表面的聚偏氟乙烯(PVDF)双疏膜. 首先, 采用复合相转化法制备了 PVDF 和聚苯乙烯-马来酸酐(SMA)共混基膜, 再经低表面能的全氟癸基三乙氧基硅烷(17-FAS)改性制备出双疏膜. 该膜上、下表面面对水和乙二醇接触角分别为 135.9°、147.3°和 112.2°、123.5°. 在含表面活性剂和有机污染物的盐水料液中表现出高于 0.4 MPa 的优异液体穿透压力(LEP). 采用直接接触式膜蒸馏处理含盐含表面活性剂十二烷基硫酸钠(SDS)及有机污染物黄腐酸(FA)或腐殖酸(HA)的复杂料液, 结果表明, PVDF 双疏膜的水通量达 36 kg/(m²·h), 盐截留率达 99.9%, 表现出优异的抗润湿和耐污染性能.

关键词: 聚偏氟乙烯双疏膜; 直接接触式膜蒸馏; 抗润湿; 耐污染; 表面活性剂

中图分类号: TQ028.8 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-8924(2024)05-0001-11

doi: 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2024.05.001

为了解决日益突出的水资源短缺和污染问题, 开发新的水处理技术具有重要意义^[1-2]. 膜蒸馏(MD)作为一种新兴的膜技术, 在海水淡化、废水处理等领域展现出广泛的应用前景. MD 是一种利用热驱动的脱盐技术, 其原理是用疏水性微孔膜隔离高温侧料液与低温侧渗透液, 由于表面张力的存在, 热侧的液态料液不能直接通过疏水膜孔进入另一侧, 但热侧易挥发组分, 比如水, 在膜孔界面汽化为蒸汽, 在膜两侧蒸汽压差的推动下通过疏水膜孔后在冷侧与冷的液体接触被冷凝、或抽真空或经吹扫气带走. MD 具有操作温度和压力温和、水回收率高、理论上可完全截留非挥发性组分等显著优势^[3-4], 然而 MD 尚未大规模工业化, 其中主要原因是传统疏水膜的膜孔润湿和污染问题.

MD 膜易被低表面能液体润湿, 膜孔润湿是 MD 特有的失效机制, 也是处理含有盐、两亲性分子(如表面活性剂)和其他低表面张力液体时遇到的最常见挑战^[5-8], 这些成分会改变疏水膜的表面能, 显著降低液体穿透压力(LEP), 使得料液直接以液体而非蒸汽形态渗透穿透膜, 导致膜的盐截留率下降^[9-10]. 此外, 膜污染是 MD 膜面临的另一个挑战, 这是因为膜表面与污染物(如油和疏水有机物)之间存在相互作用, 从而引起膜孔堵塞和水通量显著降低^[11]. 由于工业含盐废水通常成分复杂, 膜孔润湿和膜污染可能同时发生, 并表现出协同效应, 导致 MD 操作失败^[12]. 因此, 开发具有强抗润湿性和耐污染性能的新型 MD 膜是必要的. 近年来, 双疏膜材料(同时具有疏水性和疏油性)概念出现在膜蒸馏

收稿日期: 2024-04-17; 修改稿收到日期: 2024-05-29

基金项目: 浙江省自然科学基金项目(LY20B060002)

第一作者简介: 董钊狄(1998-), 男, 浙江宁波人, 硕士, 从事膜蒸馏膜制备. * 通讯作者, E-mail: xiaotonghu@nbu.edu.cn

引用本文: 董钊狄, 李雪娜, 丁齐超, 等. 聚偏氟乙烯双疏膜的制备及其膜蒸馏性能[J]. 膜科学与技术, 2024, 44(5): 1-11.

Citation: Dong K D, Li X N, Ding Q C, *et al.* Preparation and properties of polyvinylidene fluoride amphiphobic membrane for membrane distillation[J]. Membrane Science and Technology(Chinese), 2024, 44(5): 1-11.

应用中,并在解决膜蒸馏的膜孔润湿和膜污染方面展现出巨大的潜力。为了保持膜孔不被低表面能物质润湿,双疏表面对于高和低表面张力液体(前者如水,后者如乙二醇)的接触角通常均大于 90° ^[13-14]。目前,这种双疏膜主要是通过对膜的表面进行设计,制备成微/纳米多层嵌入型粗糙表面结构,之后再氟化赋予该膜表面低表面能^[15-18]。比如 Alftessi 等^[19]报道了用 PVDF-HFP,将 FAS-17 氟化后的球形 SiNPs 附着在中空纤维膜上对其进行双疏表面改性,改性后膜对水的接触角为 167° 、对红棕榈油的接触角达到 157° ,该膜在直接接触膜蒸馏过程的水通量达到 $35.1 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 且截留率接近 100%。Li 等^[10]报道了将含有 FS、FAS 和纳米二氧化硅的水性涂层溶液喷涂到含有氨基的 PVDF 膜上,通过静电吸附作用制备了双疏 FS/FAS/Si 膜,该膜对 MD 工艺中含有表面活性剂、油类污染物或亲水有机污染物的料液也表现出高截留、优异的抗润湿和耐污染特性。然而,这类膜制造方法通常需要首先制备微/纳米多层嵌入型粗糙表面结构,该制备过程较为复杂,且该表面结构存在稳定性较差和导致水通量较低的问题^[20-23]。目前,表面不需微/纳米多层嵌入型粗糙表面结构的双疏膜报道较少。

不同于文献报道的微/纳米多层嵌入型粗糙表面结构的双疏膜,本研究旨在通过一种简便的方法,制备表面无微/纳米多层嵌入型粗糙表面结构的新型双疏膜。首先将适量聚苯乙烯-马来酸酐(SMA)与 PVDF 共混配制铸膜液制膜,在膜内引入可反应的酞基基团,再依序通过浸泡 3-氨丙基三乙氧基硅烷(APTES)、均苯三甲酰氯(TMC)、1H,1H,2H,2H-全氟癸基三乙氧基硅烷(17-FAS)溶液,将低表面能的 17-FAS 接到膜表面降低其表面能,得到 PVDF 双疏膜。进一步对双疏膜进行结构及特性表征,最后用含有表面活性剂十二烷基硫酸钠(SDS)和有机污染物的混合溶液作为料液,对 PVDF 双疏膜进行直接接触式膜蒸馏(DCMD)性能研究,以考察双疏膜在处理含表面活性剂和有机污染物溶液时的抗润湿及耐污染性能。

1 实验部分

1.1 实验材料与试剂

PVDF,三爱富新材料有限公司;SMA,华雯 700($M_w = 120\ 000 \text{ g/mol}$),嘉兴华雯化工有限公司; ϵ -己内酰胺(CPL),氯化钠(NaCl,化学纯)、异

丙醇(IPA,分析纯)、SDS(分析纯),国药集团试剂有限公司;APTES(质量分数 99%),乙二醇、腐殖酸(HA),分析纯,上海阿拉丁公司;TMC(质量分数 98%)、正己烷(质量分数 99%)、黄腐酸(FA,分析纯),麦克林公司;17-FAS,质量分数 98%,上氟科技有限公司;尼龙 66 支撑网(PA),筛孔尺寸 $125 \mu\text{m}$,厚 $120 \mu\text{m}$ 。

1.2 PVDF 基膜制备

采用复合相分离法(NTIPS,非溶剂致相分离结合热致相分离法)^[24]制备 PVDF 基膜。首先将高分子 PVDF、SMA 和稀释剂 CPL 混合后在 150°C 条件下搅拌至完全溶解成均质澄清的铸膜液,静置脱泡后,在预热至 150°C 的玻璃板上铺上热定型好的尼龙 66 支撑网并固定,将铸膜液倒在自动刮膜机的支撑网上刮膜,再置于 20°C 去离子水浴凝胶成膜,更换新鲜去离子水浸泡以充分除去膜中残留的 CPL。最后,将膜冷冻干燥得到 PVDF 基膜,膜厚为 $165 \pm 5 \mu\text{m}$ 。制备 PVDF 基膜对应的铸膜液组成如表 1 所示。

表 1 不同 PVDF 基膜对应的铸膜液组成

Table 1 Composition of casting solutions for various PVDF pristine membranes

膜编号	PVDF+SMA 质量分数/%	CPL 质量 分数/%	SMA 与 PVDF 质量比
J-1	15.0	85.0	1 : 29
J-2(S-2)	15.0	85.0	1 : 19
J-3	15.0	85.0	1 : 14
J-4	15.0	85.0	1 : 9
S-1	13.0	87.0	1 : 19
S-2(J-2)	15.0	85.0	1 : 19
S-3	18.0	82.0	1 : 19
S-4	21.0	79.0	1 : 19

1.3 PVDF 双疏膜的制备

PVDF 双疏膜的制备如下:将 PVDF 基膜在体积分数 1% APTES 正己烷溶液中,于室温搅拌下浸泡 2 h。后将膜取出,转移到含质量分数 0.5% TMC 的正己烷溶液中室温浸泡 1 h。然后将膜转移到含有体积分数 2% 17-FAS 的正己烷溶液中,在 45°C 下浸泡 24 h。最后将膜取出晾干,完成氟化改性过程。最终得到的 PVDF 双疏膜分别命名为 FJ-1、FJ-2、FJ-3、FJ-4、FS-1、FS-2、FS-3、FS-4,分别对应于表 1 中所列的基膜 J-1、J-2、J-3、J-4、S-1、S-2、S-3、S-4。

1.4 PVDF 双疏膜性能表征与测试方法

1.4.1 傅立叶红外光谱仪分析表征

使用傅立叶红外光谱仪(Nicolet 6700,美国 Thermo Fisher Scientific 公司)采用衰减全反射(ATR)模式分析改性膜表层.以此获得膜表面的成分以及化学官能团.

1.4.2 膜形貌结构表征

用扫描电子显微镜(S-4800,日本 Hitachi 公司)观察膜的表面和断面形貌.裁剪适当长宽的干膜样品,将其浸入在液氮中轻折使其断裂以保留原始结构,通过导电胶将样品固定在样品台上,将膜样品喷金后通过扫描电镜观察膜样品的表面和断面结构.

1.4.3 接触角的测量

采用接触角(CA)测量仪(DSA100,德国 Kruss 公司)测定膜上、下表面的接触角.将膜样品裁剪至适当大小固定在载玻片并放置在样品台上,设定接触角仪液滴体积为 $3 \mu\text{L}$,测定接触角大小并拍照记录,每组膜测定 5 个数据求平均值以减小误差.

1.4.4 液体穿透压力测试

采用自制的测试装置,按文献[25]所述的逐步升压法测定了膜在不同溶液中的 LEP.进料侧为待测试溶液,渗透侧为去离子水,在逐步升压过程中,通过电导率仪(DDSJ-308A,上海雷磁电导率仪厂)在线连续监测渗透侧液体的电导率变化,以获得膜孔润湿发生对应的 LEP 值^[26-27].

1.4.5 孔隙率和平均孔径测试

孔隙率(ϵ)的定义为膜孔体积占膜总体积的百分数.将干膜裁剪成一定大小称其质量 m_d 并记录,将其在异丙醇中浸泡 24 h 后称其质量 m_w 并记录.对于有支撑网的膜,根据式(1)计算孔隙率^[24]:

$$\epsilon = \frac{m_w - m_d}{\rho_i A (L - \frac{\rho_{\text{areal}}}{\rho_{\text{PA}}})} \quad (1)$$

式中: m_w 是湿膜质量,kg; m_d 是干膜质量,kg; ρ_i 是异丙醇的密度,kg/m³;A 是有效膜面积,m²;L 是总厚度,m; ρ_{areal} 为支撑网的面密度,kg/m²; ρ_{PA} 是尼龙 66 密度,kg/m³.

膜的平均孔径采用滤速法测量,双疏膜首先浸泡在乙醇中充分润湿,再用去离子水置换乙醇,之后,用滤杯测量其纯水通量^[24],用 Guerout-Elford-Ferry 方程^[27]计算平均孔径(r_m):

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

式中: h 为被测膜样品的厚度,m; η 为透过液的黏度,Pa·s; Q 为纯水通量,m³/s; Δp 为操作压差,Pa.

1.4.6 直接接触式膜蒸馏性能测试

采用 DCMD 测试评估膜的水通量和盐截留率,DCMD 装置详见本课题组之前的报道^[24].装置总体可分为 3 个部分,分别是进料系统、平板膜组件、渗透液系统.膜有效面积为 $10 \times 10^{-4} \text{ m}^2$,进料侧和渗透液侧均以 110 L/h 的流量将两侧的溶液循环逆流通过平板膜组件.保持进料侧和渗透侧的温度分别稳定在 70 °C 和 17 °C,同时渗透侧分别通过电导率仪和电子天平(EK-2000i,A&D 股份有限公司)在线记录渗透侧液体的电导率变化及质量变化数据.

在 DCMD 实验中,所用的表面活性剂为阴离子表面活性剂 SDS、有机污染物为 HA 或 FA.以含质量分数为 3.5% 的氯化钠、2 mmol/L SDS、300 mg/L HA 或 1 mmol/L FA 的溶液作为料液,探究 PVDF 双疏膜在 DCMD 过程的渗透截留性能、抗润湿及耐污染性能.通过式(3)、式(4)计算膜的水通量和溶质截留率:

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

式中: J 是膜蒸馏水通量,kg/(m²·h); ΔW 是在预定时间间隔 t (h) 内透过膜的渗透液的质量,kg;A 是有效膜面积,m².

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

式中: R 是截留率,%; C_f 是料液侧初始盐质量浓度,g/L; C_p 是透过膜的渗透液的盐质量浓度,g/L.

2 结果与讨论

2.1 PVDF 基膜双疏改性过程红外表征

图 1 为用 ATR 模式的 FTIR 表征得到的 PVDF 基膜经双疏改性各步骤后的膜上表面红外光谱图.图 1(b) 为图 1(a) 波数位于 2 000~1 500 cm⁻¹ 的局部放大图.在图 1 中,将第一步至第三步改性后的膜分别命名为 FM-APTES、FM-TMC 和 FM-FAS.

从图 1(b) 中,对比经第一步 APTES 改性后的膜 FM-APTES 与 PVDF/SMA 共混基膜的红外光

谱,可以看出,改性后对应于基膜位于 1780 cm^{-1} 处的酸酐基团吸收峰消失,而在 1543 和 1642 cm^{-1} 出现了酰胺基团($-\text{CONH}-$)的特征吸收峰,这是 APTES 的 $-\text{NH}_2$ 与基膜中 SMA 的酸酐基团反应的结果^[10,28]. 经第二步 TMC 改性后的膜 FM-TMC 与第一步 APTES 改性后的膜 FM-APTES 相比,在 1720 cm^{-1} 处出现了新的较强吸收峰,这归属于 TMC 的酰氯基团反应后的苯甲酰基中的 $\text{C}=\text{O}$ 键伸缩振动峰^[29],表明 TMC 已成功与膜 FM-APTES 反应. 从图 1(a) 中可以看出,经过第三步 17-FAS 改性后的膜 FM-FAS 在 1150 和 1205

cm^{-1} 处出现了强吸收特征峰,这归属于 CF_2 和 CF_3 对称伸缩振动,同时,在 1110 cm^{-1} 出现了较强的吸收特征峰,这是由 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 的伸缩振动引起的,这 3 个红外吸收特征峰的出现,表明 17-FAS 成功接枝到膜上,与文献^[10]、^[30]结果一致.

此外,从图 1(a) 还可以看出, PVDF/SMA 共混基膜在 763 和 1072 cm^{-1} 出现了特征峰,这归属于 PVDF 的 α 相晶相,在 842 cm^{-1} 出现了特征峰,这归属于 PVDF 的 β 相晶相,两种晶相共存,表明基膜制备成型过程发生了 NTIPS 的相分离机理,与本课题组之前的研究结果一致^[26].

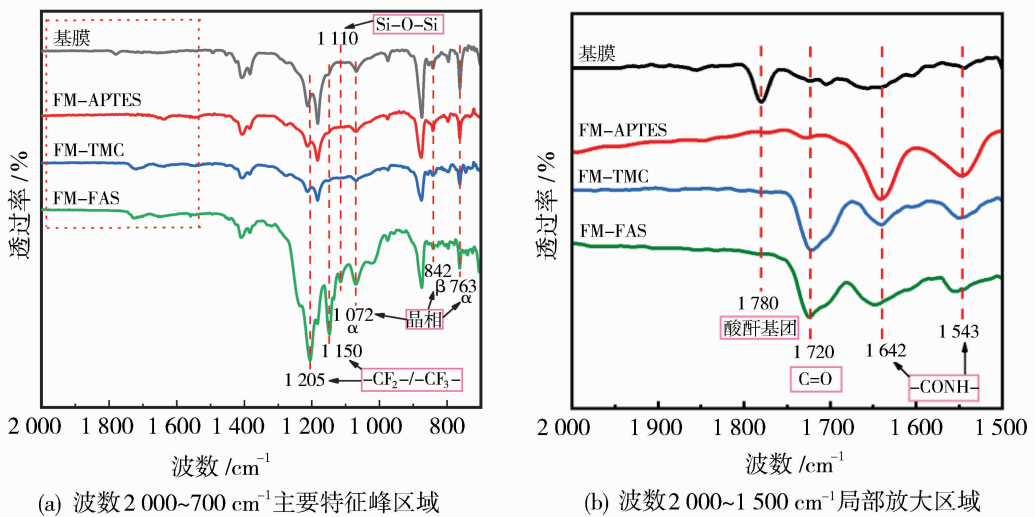


图 1 基膜双疏改性各步骤的 ATR-FTIR 光谱

Fig. 1 ATR-FTIR spectra of each step of amphiphobic modification of pristine membranes

2.2 典型的 PVDF 双疏膜形态结构

图 2(a)、2(b)、2(c) 分别为典型的 PVDF 基膜 J-2 和 PVDF 双疏膜 FJ-2 的上、下表面和断面的电镜图,从图 2(a) 可以看出,氟化后基膜 J-2 上表面孔径变小,对比图 2(a)、2(b) 可以看出,双疏膜 FJ-2 的上表面较为平整,下表面相对粗糙. 从图 2(c) 可以看出, PVDF 基膜和双疏膜的断面是典型的 NTIPS 法制备的膜孔结构,靠近上表面的断面为指状孔其下面是双连续网络孔结构^[24]. 图 2(c) 中所标示的为嵌在双疏膜中的支撑网纤维.

2.3 改性对膜表面接触角的影响

表面接触角常用于量化膜表面对液体的润湿性. 本研究采用水来表征膜表面的亲疏水性,采用文献报道中较为常用的乙二醇来表征膜的亲疏油性^[10,31-35]. 测定了基膜 J-2 及其氟化改性后的膜 FJ-2 的水和乙二醇的接触角,从而判断改性后的膜

FJ-2 是否具有双疏性^[36],结果如图 3 所示.

图 3(a) 是膜改性前后水接触角的变化,通过对比图 2(a) 及 2(b),可以看到相同倍率的基膜 J-2 下表面相较于上表面更加粗糙,因此改性前膜上下表面疏水性差异较大^[11]. 从图 3(a) 可以看出,改性后膜的上表面的水接触角从 96.1° 增加到 135.9° ,下表面的水接触角从 125.7° 增加到 147.3° . 氟化改性后,膜表面能降低,疏水性显著提高,上表面水接触角增大了约 40° ,下表面水接触角增加了约 22° . 图 3(b) 是膜改性前后乙二醇接触角的变化,膜的上表面的乙二醇接触角从 53° 增加到 112.2° ,下表面的乙二醇接触角从 32.4° 增加到 123.5° ,膜的上表面和下表面的乙二醇接触角都有极大幅度增加,而乙二醇接触角的变化说明膜表面的润湿性已经从亲油性(接触角小于 90°) 表面转变为疏油性表面(接触角大于 90°). 因此,膜 FJ-2 同时表现出疏水性和

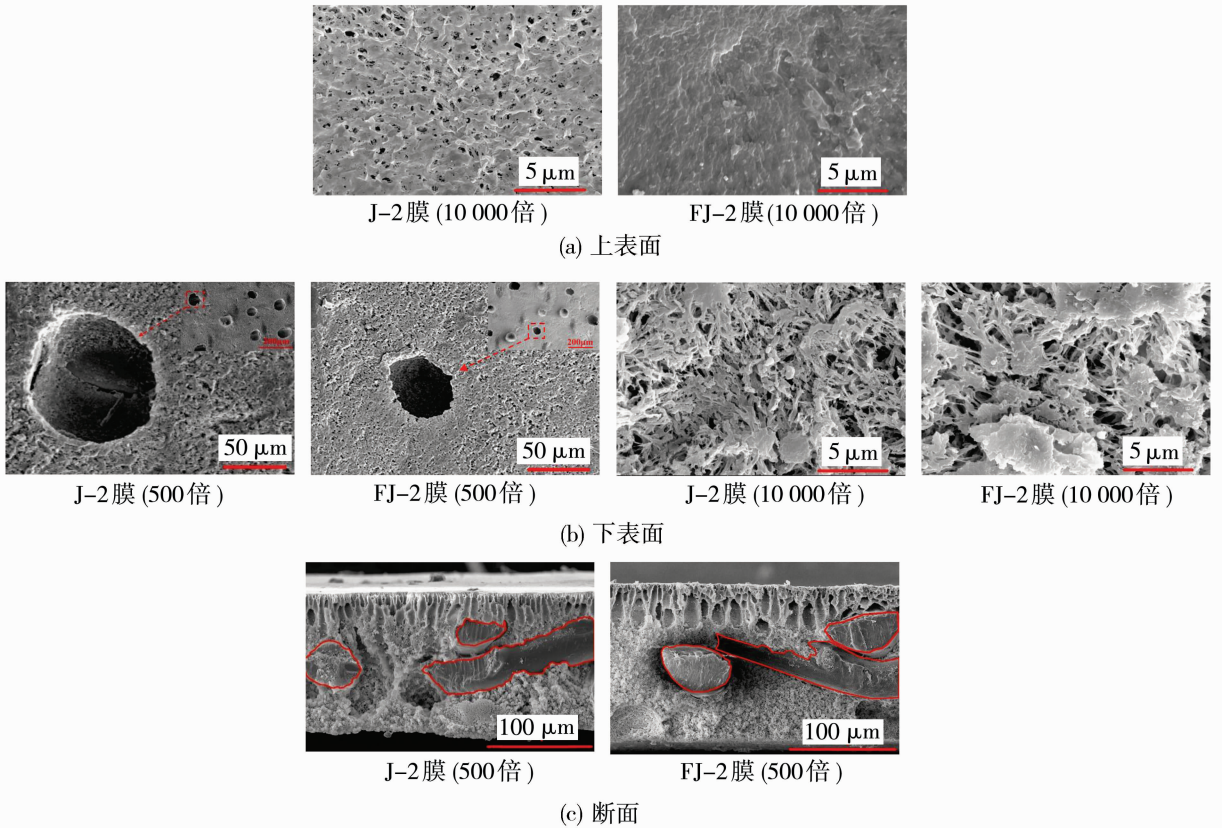


图 2 基膜和双硫膜表面和断面的电镜图

Fig. 2 SEM of the surface and cross section of pristine membrane and amphiphobic membrane

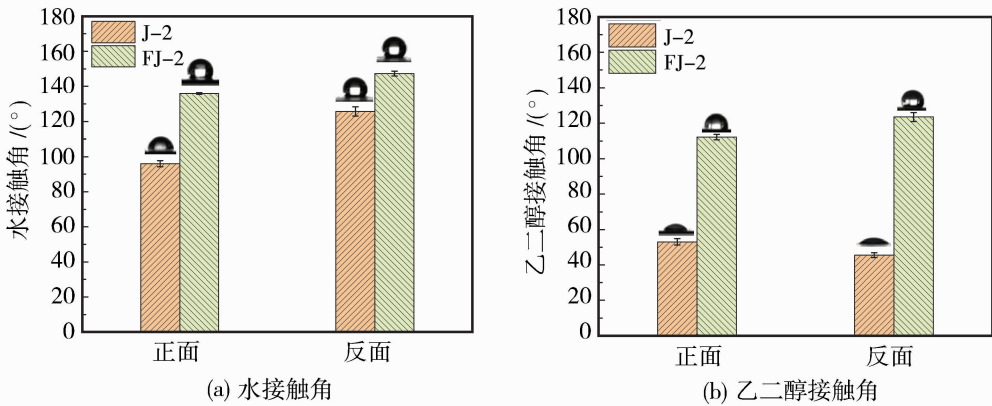


图 3 膜改性前后水和乙二醇接触角

Fig. 3 WCA and ethanediol CA before and after membrane modification

疏油性,即双硫特性^[37].

2.4 双硫膜对不同料液的抗润湿性能

通常,料液中若含有一定量的表面活性剂,将使溶液表面张力显著下降,进而极大影响膜的抗润湿性能. *LEP* 是表征膜孔润湿的重要参数. 为了确保 MD 在波动的压力和温度下正常运行, Eykens 等^[38] 建议在没有表面活性剂的情况下,膜的纯水

LEP 至少 0.25 MPa. 当溶液中表面活性剂存在时,会加快膜表面润湿,液体更容易进入膜孔, *LEP* 会显著下降. Khan 等^[8] 制备的双硫膜 *LEP* 约 0.27 MPa, Lu 等^[11] 制备的双硫膜 *LEP* 在 0.25 MPa, 两者都具备较好的抗润湿性能. 本实验对含有表面活性剂的不同料液进行了 PVDF 双硫膜 FJ-2 的 *LEP* 性能测试,考察了其抗润湿性能,结果如表 2 所示.

表 2 双疏膜 FJ-2 的特性

Table 2 Properties of amphiphobic membrane FJ-2

膜编号	平均孔径/nm	孔隙率/%	LEP/MPa			
			3.5% NaCl	NaCl+SDS ^(a)	NaCl+SDS+FA ^(b)	NaCl+SDS+HA ^(c)
FJ-2	42.3±1.1	75.3±1.8	> 0.5	0.4±0.02	0.4±0.02	0.4±0.02

注:(a)含质量分数 3.5% NaCl 和 2 mmol/L SDS 的溶液;(b)含质量分数 3.5% NaCl、2 mmol/L SDS、1 mmol/L FA 的溶液;(c)含质量分数 3.5% NaCl、2 mmol/L SDS、300 mg/L HA 的溶液。

从表 2 可以看出,本研究制备的双疏膜在含 2 mmol/L 表面活性剂 SDS 的条件下,仍可以保持高达 0.4 MPa 的 LEP,表明双疏膜 FJ-2 具有优越的抗润湿性能。这主要得益于双疏膜的小孔径及氟化改性后获得的低表面能。根据 Laplace-Yang 方程^[13,39]可知,通过降低膜表面能及孔径可以获得高的 LEP。

2.5 双疏膜的 DCMD 性能研究

2.5.1 高分子总浓度对水通量和截留率的影响

图 4 显示了不同料液条件下,高分子总质量分数从 13% 增大到 21% 对双疏膜(FS-1, FS-2, FS-3, FS-4)的水通量和盐截留率的影响。由图 4 可知,当 SMA 与 PVDF 质量比保持 1:19 不变,高分子总质量分数从 13% 增加到 21% 时,对于含有 2 mmol/L 表面活性剂 SDS 和 3.5% NaCl 溶液的料液,双疏膜的水通量从 41.8 kg/(m²·h) 下降至 25.5 kg/(m²·h),而截留率从 99.50% 增加到 99.98%,这主要是由于随着高分子总浓度的增大,膜的孔径及孔隙率逐渐减小,导致双疏膜的水通量降低。双疏膜 FS-1 的截留率略低(99.50%),这可能是由于低的高分子浓度 13% 导致膜制备成型过程中可能存在的局部缺陷造成的。因此,综合考虑膜的水通量及截留率,优选高分子总质量分数 15% 的双疏膜 FS-2(即 FJ-2)进行后续实验。

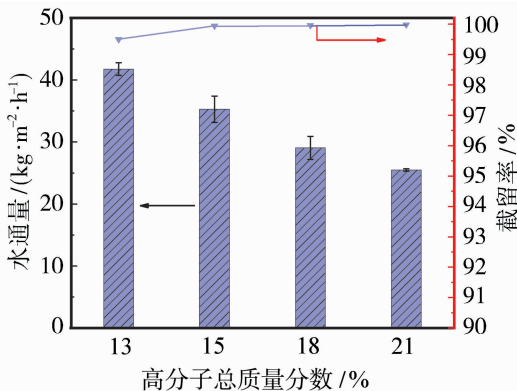


图 4 高分子浓度对膜性能的影响

Fig. 4 Effect of polymer concentration on membrane performance

2.5.2 SMA 与 PVDF 的质量比对水通量和截留率的影响

图 5 显示了不同料液条件下,改变 SMA 与 PVDF 的质量比对双疏膜(FJ-1, FJ-2, FJ-3, FJ-4)的水通量和截留率的影响。由图 5 可知,保持高分子的总质量分数为 15.0% 不变, SMA 与 PVDF 的质量比从 1:29 依次增大至 1:19、1:14 及 1:9,当进料中含有质量分数 3.5% NaCl 和 2 mmol/L SDS 时,双疏膜的水通量从 30.8 kg/(m²·h) 先增大至 1:19 时的 37.2 kg/(m²·h),再降低至 1:14 时的 19.1 kg/(m²·h) 及 1:9 时的 16.7 kg/(m²·h)。当 SMA 与 PVDF 的质量比为 1:29 时,双疏膜 FJ-1 的截留率为 99.78%,当 SMA 质量比增大至 1:19、1:14、1:9 时,截留率均保持在 99.94% 以上,表现出优异的截留性能。综合考虑膜对含表面活性剂料液的水通量和截留性能,优选 SMA 与 PVDF 质量比为 1:19 的双疏膜 FJ-2 作为代表进行进一步的性能研究。

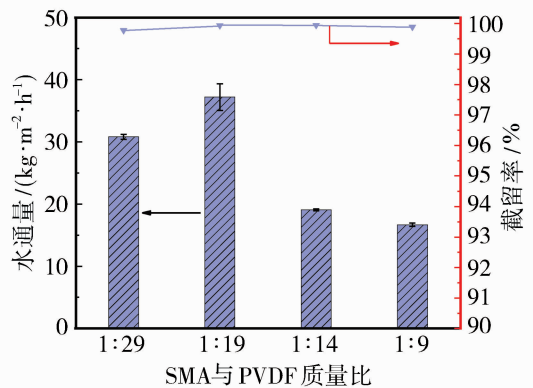


图 5 SMA 和 PVDF 的质量比对水通量和截留率的影响

Fig. 5 Effect of the mass ratio of SMA to PVDF on water flux and rejection of the amphiphobic membranes

2.5.3 SDS 浓度对双疏膜的水通量和截留率的影响

表面活性剂的浓度会影响料液的表面能,进而影响膜的 LEP,以及膜孔是否会被润湿。图 6 为双疏膜 FJ-2 和基膜 J-2 在 DCMD 实验中,膜是否被

润湿的外观图,料液为 1 mmol/L SDS 和质量分数 3.5% NaCl 的混合溶液.从图 6 可以看出,双疏膜 FJ-2 测试 6 h 后,虚线内膜表面与料液接触区域未被润湿,具有优良的抗润湿性能,而同样条件下,没有双疏改性的 PVDF 基膜 J-2,测试不到 1 min,膜表面与料液接触区域呈现半透明,已经被完全润湿.可以看出普通的疏水 PVDF 膜 J-2 在面对含有较低含量的表面活性剂的溶液时,也不能维持 DCMD 过程的正常进行.

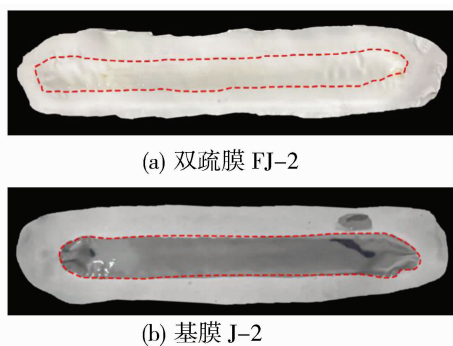


图 6 膜润湿情况

Fig. 6 Membrane wetting condition

图 7 显示了料液中 3 种不同的 SDS 浓度对双疏膜 FJ-2 的 DCMD 性能的影响.从图 7 可知,保持质量分数 3.5% NaCl 浓度不变,当 SDS 的浓度由 1 mmol/L 增大到 2 mmol/L,再增大到 4 mmol/L 时,膜的水通量和截留率变化在实验误差范围内,均保持在水通量 $36.1 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 和截留率 99.97%. 这表明即使处理高浓度的表面活性剂料液,双疏膜 FJ-2 也表现出优良的抗润湿及渗透截留性能.

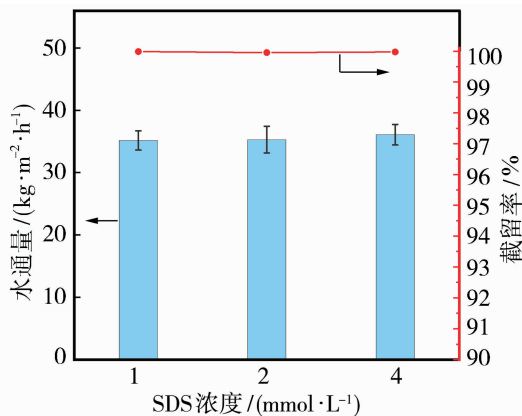


图 7 不同浓度 SDS 对双疏膜 FJ-2 的水通量和截留率

Fig. 7 Effects of different concentrations of SDS on the water flux and rejection rate of the amphiphobic membranes FJ-2

2.6 双疏膜的耐污染性能研究

2.6.1 有机污染物对双疏膜 DCMD 性能的影响

疏水性 MD 膜处理含蛋白质、腐殖质等天然有机物的料液时,膜表面易于结垢^[40],本研究选取具有代表性的 HA 和水溶性 FA 作为污染物,研究双疏膜在 DCMD 过程的耐污染性能,结果如图 8 所示.图 8 (a)、8(b)分别为料液为含 1 mmol/L FA 和 3.5% NaCl 的溶液及含 300 mg/L HA 和 3.5% NaCl 的溶液时,双疏膜 FJ-2 在 DCMD 过程的水通量、渗透侧电导率和截留率随运行时间的变化曲线,图 8 (c)为料液为含 1 mmol/L FA 和 3.5% NaCl 的溶液时,基膜 J-2 在 DCMD 过程的水通量、渗透侧电导率和截留率随运行时间的变化曲线.从图 8 (a)及 8(b)可以看出双疏膜 FJ-2 经过 24 h 运行,膜的水通量在误差范围内稳定不变,并且渗透侧电导率的升高小于 $5 \mu\text{S}/\text{cm}$,对应截留率达到 99.95% 以上,表现出优异的截留性能.从图 8(c)可以看出,运行 24 h 后,基膜 J-2 水通量下降了 10.7%,渗透侧电导率上升了 $250 \mu\text{S}/\text{cm}$,对应截留率从 99.78% 降到 99.11%,盐截留性能逐渐变差,水通量从 $55.2 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 降到 $50.5 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$.结果表明,双疏膜 FJ-2 的耐污染性能相较于基膜 J-2 显著提升.需要说明的是,相较于基膜 J-2,双疏膜 FJ-2 的初始水通量更低,对比膜改性前后的上表面电镜图 2(a)可知,这主要是由于氟化后膜表面孔径变小,传质阻力变大,导致初始水通量下降.

为了进一步探究上述 DCMD 过程运行 24 h 后,有机污染物对双疏改性前后膜表面的污染状况,通过拍照和扫描电镜 SEM 对双疏膜 FJ-2 和基膜 J-2 测试含 1 mmol/L FA 和 3.5% NaCl 的料液后的膜表面进行了表征,如图 9 所示.图 9(a)、9(c)分别为双疏膜 FJ-2 和基膜 J-2 在 DCMD 测试后的膜上表面(与料液接触侧)的外观图,图 9(b)、9(d)分别为图 9(a)、9(c)对应的电镜图.从图 9(a)、9(b)可以看出,有机污染物 FA 不易在双疏膜 FJ-2 表面附着,双疏膜 FJ-2 表面具有良好的自清洁性,因此在 DCMD 运行过程中,双疏膜 FJ-2 表现出更加稳定的水通量和更加优异的截留率性能.从图 9(c)、9(d)可以看出,有机污染物 FA 在基膜 J-2 表面不断堆积形成污垢,堵塞膜孔,使得膜蒸馏过程的传质阻力增大,导致基膜 J-2 的水通量持续下降,并且由于污垢在膜表面不断堆积,加速了膜孔的润湿,引起渗透侧电导率不断升高,膜的截留率下降.

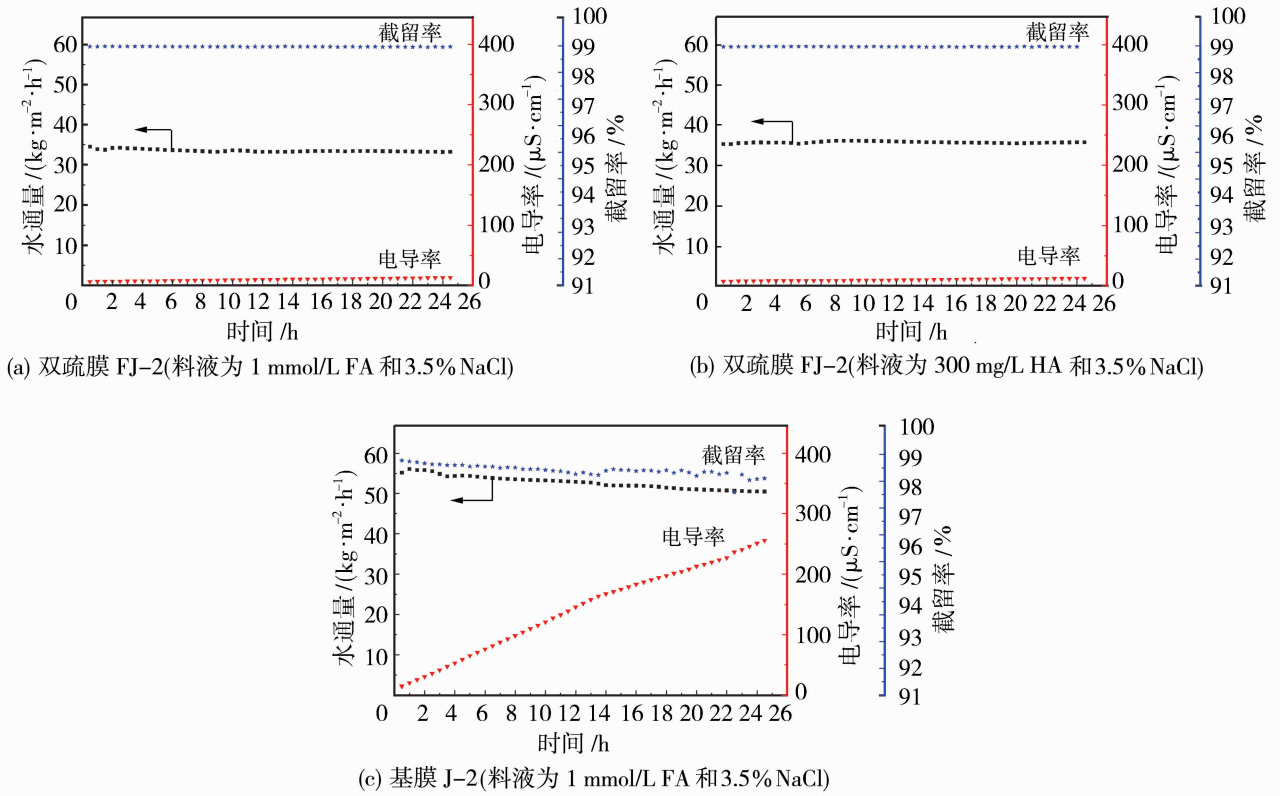


图 8 有机污染物 FA、HA 对膜 DCMD 性能的影响

Fig. 8 Effects of organic pollutants FA and HA on the DCMD properties of membranes

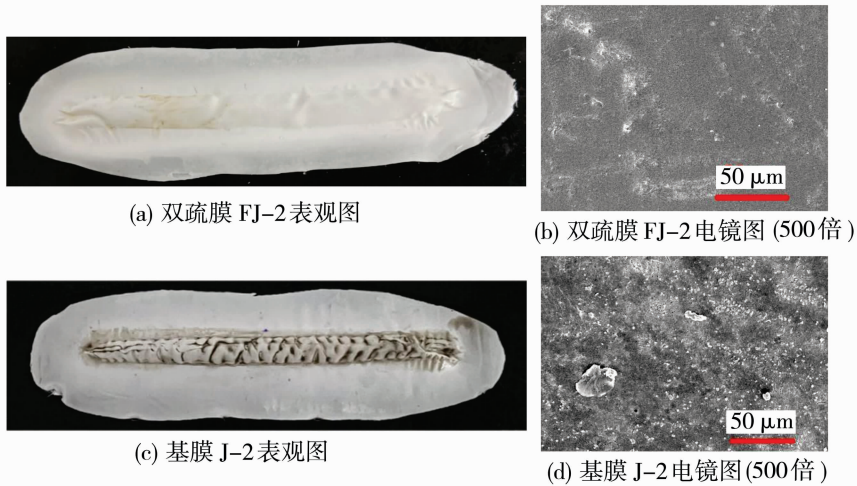


图 9 有机污染物 FA 在 DCMD 测试后表观图和电镜图

Fig. 9 The appearance and SEM of organic pollutant FA after DCMD test

2.6.2 表面活性剂和有机污染物对双硫膜 DCMD 性能的影响

由 2.5.3 和 2.6.1 的实验结果可知,双硫膜对高浓度的表面活性剂 SDS 有极好的抗润湿性能,对高浓度的有机污染物 HA 或 FA 也具有优异的耐污染性能.为了更深入的探究料液同时含有有机污染

物和表面活性剂对双硫膜 DCMD 过程的耐污染性能影响,采用含 NaCl(质量分数 3.5%),HA(质量浓度 300 mg/L)或 FA(1 mmol/L),SDS(2 mmol/L)的 3 组分料液进行研究.

图 10(a)、10(b)分别为处理同时含表面活性剂和有机污染物的不同料液时,双硫膜 FJ-2 在

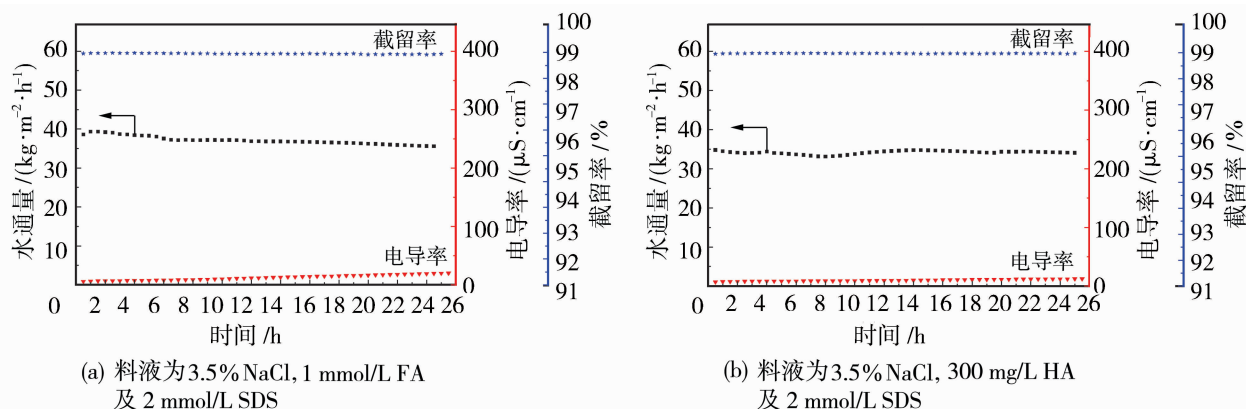


图10 处理同时含表面活性剂和有机污染物料液时双疏膜 FJ-2 的 DCMD 性能

Fig. 10 DCMD performance of amphiphobic membrane FJ-2 in the treatment of feed containing both surfactant and organic pollutant

DCMD 过程的水通量、渗透侧电导率和截留率随运行时间的变化曲线。从图 10 (a)可以看出,运行 24 h 后,双疏膜 FJ-2 的水通量从 $38.6 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 降为 $35.6 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,下降幅度小于 7.8% ,渗透侧电导率的升高小于 $20 \mu\text{S}/\text{cm}$,对应的截留率高于 99.9% 。从图 10(b)可以看出双疏膜 FJ-2 水通量稳定在 $35 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,截留率保持在 99.9% 以上。由此可得出结论,双疏膜在面对含有表面活性剂,有机污染物和盐的复杂料液时,仍能在 24 h 的 MD 运行过程中保持稳定的渗透和截留性能,表现出优越的耐污染性能。

3 结论

采用复合相分离法制备了 PVDF/SMA 共混基膜,在基膜上经低表面能的 17-FAS 改性制备出 PVDF 双疏膜。通过红外表征证明 17-FAS 成功接到膜上。从电镜结构图可以看出氟化后膜表面孔径变小,对比氟化前后膜接触角,膜表面从疏水性转变为疏水疏油双疏特性。通过 LEP 测试含表面活性剂和有机污染物的盐水料液,双疏膜 LEP 达 0.4 MPa 。直接接触式膜蒸馏实验的结果表明,双疏膜 24 h 水通量稳定在 $36 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,截留率达 99.9% 以上,表现出优异的抗润湿、耐污染性能。

参考文献:

[1] 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.
[2] Harrison I J, Green P A, Farrell T A, *et al.* Protected

areas and freshwater provisioning: a global assessment of freshwater provision, threats and management strategies to support human water security[J]. *Aquat Conserv*, 2016, 26: 103–120.

[3] Lawson K W, Lloyd D R. Membrane distillation[J]. *J Membr Sci*, 1997, 124(1): 1–25.
[4] Samadi A, Ni T, Fontananova E, *et al.* Engineering antiwetting hydrophobic surfaces for membrane distillation: A review[J]. *Desalination*, 2023, 563: 116722.
[5] 吕晓龙. 疏水膜的污染、润湿与干燥探讨[J]. *膜科学与技术*, 2020, 40(1): 196–203.
[6] 袁子怡, 樊华, 侯得印, 等. 十二烷基硫酸钠对膜蒸馏过程影响[J]. *化工学报*, 2019, 70(4): 1455–1463.
[7] Chen Y, Tian M, Li X, *et al.* Anti-wetting behavior of negatively charged superhydrophobic PVDF membranes in direct contact membrane distillation of emulsified wastewaters[J]. *J Membr Sci*, 2017, 535: 230–238.
[8] Khan A A, Siyal M I, Kim J O. Fluorinated silica-modified anti-oil-fouling omniphobic F-SiO₂@PES robust membrane for multiple foulants feed in membrane distillation[J]. *Chemosphere*, 2021, 263: 128140.
[9] Kalla S, Piash K S, Sanyal O. Anti-fouling and anti-wetting membranes for membrane distillation[J]. *J Water Process Eng*, 2022, 46: 102634.
[10] Li X, Shan H, Cao M, *et al.* Facile fabrication of omniphobic PVDF composite membrane via a waterborne coating for anti-wetting and anti-fouling membrane distillation[J]. *J Membr Sci*, 2019, 589: 117262.
[11] Lu X, Peng Y, Ge L, *et al.* Amphiphobic PVDF composite membranes for anti-fouling direct contact membrane distillation[J]. *J Membr Sci*, 2016, 505: 61–69.

- [12] Wang Z, Hou D, Lin S. Composite membrane with underwater-oleophobic surface for anti-oil-fouling membrane distillation[J]. *Environ Sci Technol*, 2016, 50(7): 3866–3874.
- [13] Horseman T, Yin Y, Christie K S S, *et al.* Wetting, scaling, and fouling in membrane distillation: State-of-the-art insights on fundamental mechanisms and mitigation strategies[J]. *ACS EST Eng*, 2021, 1(1): 117–140.
- [14] Wang L, Liu J, Zhang R, *et al.* Superhydrophilic fluorinated heterogeneous membranes with boosting antifouling property and high stable permeance for efficient emulsion separation[J]. *J Membr Sci*, 2024, 691: 122253.
- [15] Deng L, Ye H, Li X, *et al.* Self-roughened omniphobic coatings on nanofibrous membrane for membrane distillation[J]. *Sep Purif Technol*, 2018, 206: 14–25.
- [16] Lin S, Nejati S, Boo C, *et al.* Omniphobic membrane for robust membrane distillation[J]. *Environ Sci Technol Lett*, 2014, 1(11): 443–447.
- [17] Lu K J, Chen Y, Chung T S. Design of omniphobic interfaces for membrane distillation - A review[J]. *Water Res*, 2019, 162: 64–77.
- [18] Salimi E. Omniphobic surfaces: state-of-the-art and future perspectives[J]. *J Adhes Sci Technol*, 2019, 33(12): 1369–1379.
- [19] Alftessi S A, Othman M H D, Adam M R, *et al.* Omniphobic surface modification of silica sand ceramic hollow fiber membrane for desalination via direct contact membrane distillation [J]. *Desalination*, 2022, 532: 115705.
- [20] Li X, Qing W, Wu Y, *et al.* Omniphobic nanofibrous membrane with pine-needle-like hierarchical nanostructures; toward enhanced performance for membrane distillation[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11(51): 47963–47971.
- [21] Li B, Tian T, Zhang X, *et al.* Mussels-inspired design a multi-level micro/nano re-entrant structure amphiphobic PVDF membrane with robust anti-fouling for direct contact membrane distillation[J]. *Desalination*, 2023, 565: 116857.
- [22] Prasanna N S, Choudhary N, Singh N, *et al.* Omniphobic membranes in membrane distillation for desalination applications: A mini-review[J]. *Chem Eng J Adv*, 2023, 14: 100486.
- [23] Nambikkattu J, Kaleekkal N J. Fluoroalkylsilane grafted FeOOH nanorods impregnated PVDF-co-HFP membranes with enhanced wetting and fouling resistance for direct contact membrane distillation[J]. *J Environ Chem Eng*, 2023, 11(3): 109624.
- [24] 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.
- [25] Wang P, Teoh M M, Chung T S. Morphological architecture of dual-layer hollow fiber for membrane distillation with higher desalination performance[J]. *Water Res*, 2011, 45(17): 5489–5500.
- [26] 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.
- [27] Liu M, Wei Y M, Xu Z L, *et al.* Preparation and characterization of polyethersulfone microporous membrane via thermally induced phase separation with low critical solution temperature system[J]. *J Membr Sci*, 2013, 437: 169–178.
- [28] Wei W, Cui Y, Li X, *et al.* Reactive particles from in situ silane-polycondensation-induced self-assembly of poly(styrene-alt-maleic anhydride) as toughener for epoxy resins[J]. *J Appl Polym Sci*, 2019, 136(21): 47565.
- [29] Xiao S, Huang R Y M, Feng X. Preparation and properties of trimesoyl chloride crosslinked poly(vinyl alcohol) membranes for pervaporation dehydration of isopropanol[J]. *J Membr Sci*, 2006, 286(1/2): 245–254.
- [30] Ding Q, Dong K, Si X, *et al.* Facile design of amphiphobic PVDF membranes utilizing synergy of pore structure surface fluorination: A demonstration in membrane distillation[J]. *J Membr Sci*, 2024, 701: 122794.
- [31] Ghaleni M M, Balushi A A, Bavarian M, *et al.* Omniphobic hollow fiber membranes for water recovery and desalination[J]. *ACS Appl Polym Mater*, 2020, 2(8): 3034–3038.
- [32] Woo Y C, Kim Y, Yao M, *et al.* Hierarchical composite membranes with robust omniphobic surface using layer-by-layer assembly technique[J]. *Environ Sci Technol*, 2018, 52(4): 2186–2196.

- [33] Zhang W, Hu B, Wang Z, *et al.* Fabrication of amphiphobic PVDF composite membrane with dual-scale hierarchical structure via chemical bonding for robust membrane distillation[J]. *J Membr Sci*, 2021, 622: 119038.
- [34] Eykens L, Sitter D K, Dotremont C, *et al.* Characterization and performance evaluation of commercially available hydrophobic membranes for direct contact membrane distillation[J]. *Desalination*, 2016, 392: 63–73.
- [35] Chamani H, Woloszyn J, Matsuura T, *et al.* Pore wetting in membrane distillation: A comprehensive review[J]. *Prog Mater Sci*, 2021, 122: 100843.
- [36] 陈慧敏, 刘公平, 金万勤. 面向膜蒸馏的全疏膜研究进展[J]. *膜科学与技术*, 2023, 43(1): 1–12.
- [37] Siyal M I, Kim J O. Fluorographite-co-polydimethylsiloxane coated polyvinylidene-fluoride membrane for desalination of highly saline water with humic acid in direct contact membrane distillation[J]. *Environ Res*, 2018, 167: 255–266.
- [38] Eykens L, Sitter D K, Dotremont C, *et al.* How to optimize the membrane properties for membrane distillation: A review[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2016, 55(35): 9333–9343.
- [39] Hou D, Yuan Z, Tang M, *et al.* Effect and mechanism of an anionic surfactant on membrane performance during direct contact membrane distillation[J]. *J Membr Sci*, 2020, 595: 117495.
- [40] Han F, Mao J, Liu S. Preparation of reduced graphene oxide-carbon nanotubes membranes for conductive heating membrane distillation treatment of humic acid[J]. *Sep Purif Technol*, 2022, 302: 122181.

Preparation and properties of polyvinylidene fluoride amphiphobic membrane for membrane distillation

DONG Kedi, LI Xuena, DING Qichao, XIAO Tonghu

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

Abstract: When treating complex liquid solutions containing surfactants using membrane distillation, conventional hydrophobic membranes are prone to wetting and contamination issues. Currently, multilevel re-entrant surface amphiphobic membranes have garnered widespread attention. This paper proposes a novel polyvinylidene fluoride (PVDF) amphiphobic membranes without multilevel re-entrant surface. Initially, PVDF and styrene-maleic anhydride copolymer (SMA) blended pristine membranes were prepared using a composite phase transformation method, followed by grafting of low surface energy perfluorodecyl-triethoxysilane(17-FAS) to produce the amphiphobic membranes. The contact angles of water and ethylene glycol on the top and bottom surfaces of the membrane were measured at 135.9°, 147.3°, 112.2°, and 123.5°, respectively. The membrane exhibited excellent liquid entry pressures (LEP) exceeding 0.4 MPa in saline solutions containing surfactants and organic pollutants. Direct contact membrane distillation was employed to process complex liquid solutions containing salt, the surfactant sodium dodecyl sulfate (SDS), and organic pollutants such as fulvic acid (FA) or humic acid (HA). The results demonstrated that the PVDF amphiphobic membrane achieved a water flux of 36 kg/(m² · h) and a salt rejection rate of 99.9%, exhibiting excellent anti-wetting and anti-fouling properties.

Key words: PVDF amphiphobic membrane; direct contact membrane distillation; anti-wetting; anti-fouling; surfactant