

小孔径聚酰胺卷式超滤膜制备及分离性能

陈文杰¹, 李忠华¹, 陈董根², 许以农², 常 娜³, 刘 鹏^{2*}, 王海涛^{1*}

(1. 天津工业大学 环境科学与工程学院, 天津 300387; 2. 浙江津膜环境科技有限公司, 绍兴 312000;
3. 天津工业大学 化学工程与技术学院, 天津 300387)

摘要: 实现分子和离子的分离是当前膜技术领域的热点. 超滤膜技术在有机物与无机盐分离领域具有广泛应用, 但两者的选择性分离能力存在局限. 开发能够分离小分子有机物与无机盐的超滤膜制备技术, 是当前的重要需求. 本研究提出了一种通过界面聚合法制备小孔径聚酰胺卷式超滤膜, 可实现染料有机小分子与无机盐离子的高效分离. 通过对“低浓度”下的聚酰胺薄膜合成条件进行优化, 制备出了具有微小孔径的聚酰胺卷式超滤膜. 该超滤膜的截留分子量为750, 对刚果红(CR)的截留率为95%, 对硫酸钠(Na_2SO_4)的截留率低至10%, 对CR/ Na_2SO_4 的分离度最高为9.4. 所提出的界面聚合法制备小孔径聚酰胺卷式超滤膜工艺简单, 易于工业推广.

关键词: 卷式超滤膜; 印染废水; 聚酰胺; 界面聚合; Na_2SO_4 资源化

中图分类号: TQ051.893 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-8924(2024)05-0164-09

doi: 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2024.05.020

传统分离技术, 如吸附、蒸馏、冷凝、分馏、净化等, 需要消耗大量的能源, 操作复杂且投入资金多, 而膜分离技术分离效率高、经济效益好、不良影响小^[1]. 目前膜分离技术涵盖微滤、超滤^[2-3]、纳滤^[4-6]以及反渗透^[7]等多种方法. 经过多年的发展, 膜分离技术已在液体分离、气体分离、油水分离以及膜催化等多个领域得到广泛应用.

在水处理工程中, 超滤主要功能包括分离和富集生物大分子、分离混合溶液中的各种成分以及溶剂的回收等^[8]. 一般情况下, 超滤膜的结构根据形式不同可分为平板式、卷式、管式、中空纤维式^[3]. 其中, 卷式超滤膜常用于印染废水的回用^[9-11]. 染盐分离对印染废水回用非常重要. 虽然当前的卷式超滤膜对大分子有机物/无机盐具有一定的分离选择

性, 但对像染料一样的小分子有机物/无机盐的分离性能一般. 除此之外, 国内外关于提高卷式超滤膜对小分子有机物截留率的研究及应用鲜有报道. 目前只有少数几个膜产品公司掌握了分离小分子有机物/无机盐的卷式超滤膜制备技术, 如中科瑞阳的NF8和美易的LCRNF.

本研究针对现有卷式超滤膜对小分子有机物截留效果不理想的问题, 利用间苯二胺(MPD)和均苯三甲酰氯(TMC)之间的界面聚合(IP)反应在膜表面形成聚酰胺(PA)层, 提高膜对小分子有机物的截留率. 研究反应时间、MPD浓度、TMC浓度和热固化温度对IP反应的影响, 对PA层的合成条件进行优化. 采用衰减全反射-傅里叶变换红外光谱分析膜表面的化学成分; 采用扫描电镜考察膜表面的形

收稿日期: 2024-04-10; 修改稿收到日期: 2024-06-28

基金项目: 国家重点研发计划(2023YFC3206400); 山东省重点研发计划(2022CXGC020416)

第一作者简介: 陈文杰(1999-), 男, 山西晋城人, 硕士生, 研究方向为卷式超滤膜印染废水处理. * 通讯作者, 刘 鹏, E-mail: liup@jinmo.com.cn; 王海涛, E-mail: wanghaitao@tiangong.edu.cn

引用本文: 陈文杰, 李忠华, 陈董根, 等. 小孔径聚酰胺卷式超滤膜制备及分离性能[J]. 膜科学与技术, 2024, 44(5): 164-171.

Citation: Chen W J, Li Z H, Chen D G, et al. Preparation and separation performance of small aperture polyamide spiral ultrafiltration membrane[J]. Membrane Science and Technology(Chinese), 2024, 44(5): 164-171.

貌;采用接触角仪研究了膜表面的界面特性;采用错流过滤系统测试小孔径卷式超滤膜的分离性能.

1 实验部分

1.1 实验材料

采用聚酯织物(平均孔径约 19.1 nm)自制的聚砜(PSf)超滤膜作为支撑层,MPD(质量分数 99.5%)购自麦克林试剂公司,TMC(质量分数 99%)购自北京百灵威科技有限公司,正己烷(质量分数 98%)、刚果红(CR)购自罗恩试剂公司,硫酸钠(Na₂SO₄)购自上海展云化工有限公司.

1.2 膜材料制备

通过 MPD 和 TMC 之间的界面聚合反应,制备了一系列的小孔径聚酰胺卷式超滤膜(表 1).首

先配制质量分数为 0.1%的 MPD 水相溶液,然后配制质量分数为 0.005%的 TMC/正己烷油相溶液.用气枪吹干 PSf 支撑层,将水相溶液倾倒在 PSf 支撑层上与膜表面接触 30 s,接着倾倒多余的水相溶液,用气枪吹干.随后将油相溶液与膜表面分别接触 10~120 s,倾倒多余的油相溶液.在 80 ℃的烘箱中热固化处理 5 min,将制备出的膜片存放在去离子水中.确定反应时间后,在其他条件不变的情况下,改变 MPD 的质量分数分别为 0.03%、0.05%、0.1%、0.2%.确定出 MPD 最优的质量分数后,改变 TMC 的质量分数分别为 0.005%、0.01%、0.02%.考虑到热固化处理对膜表面结构的影响,增加了 3 组对照实验,改变热处理温度分别为 60、70、80 ℃.

表 1 小孔径聚酰胺卷式超滤膜命名和制备方法

Table 1 Naming and preparation methods of small aperture polyamide spiral ultrafiltration membrane

膜编号	反应时间/s	MPD 质量分数/%	TMC 质量分数/%	热处理温度/℃
M1	10	0.1	0.005	80
M2	30	0.1	0.005	80
M3	60	0.1	0.005	80
M4	120	0.1	0.005	80
M5	60	0.03	0.005	80
M6	60	0.05	0.005	80
M7	60	0.2	0.005	80
M8	60	0.05	0.01	80
M9	60	0.05	0.02	80
M10	60	0.05	0.01	60
M11	60	0.05	0.01	70

注:M1~M4 为优化反应时间;M3,M5,M6,M7 为优化 MPD 浓度;M6,M8,M9 为优化 TMC 浓度;M8,M10,M11 为优化热处理温度.

1.3 膜性能测试

采用错流过滤装置测试膜的纯水通量,运行压力为 0.4 MPa,测试温度为(25±1) ℃.按照式(1)计算膜的纯水通量.

$$F=\frac{Q}{At} \tag{1}$$

式中: F 为纯水通量,L/(m²·h); Q 为纯水透过量,L; A 为膜面积,m²; t 为测试时间,h.

采用错流过滤装置测试 CR 的截留率,进水 CR 质量浓度为 100 mg/L,运行压力为 0.4 MPa,测试温度为(25±1) ℃,按照式(2)计算膜对 CR 的截留率.

$$R_{CR}=(1-\frac{C_1}{C_2})\times 100\% \tag{2}$$

式中: R_{CR} 为 CR 截留率,%; C_1 为透过液 CR 质量浓

度,mg/L; C_2 为进料液 CR 质量浓度,mg/L.

采用错流过滤装置测试 Na₂SO₄ 的截留率,进水 Na₂SO₄ 质量浓度为 2 000 mg/L,运行压力为 0.4 MPa,测试温度为(25±1) ℃,按照式(3)计算膜对 Na₂SO₄ 的截留率.

$$R_s=(1-\frac{C_3}{C_4})\times 100\% \tag{3}$$

式中: R_s 为 Na₂SO₄ 截留率,%; C_3 为透过液 Na₂SO₄ 质量浓度,mg/L; C_4 为进料液 Na₂SO₄ 质量浓度,mg/L.

按照式(4)计算膜对 CR/Na₂SO₄ 的分离度.

$$N=\frac{R_{CR}}{R_s} \tag{4}$$

式中: N 为 CR/Na₂SO₄ 的分离度.

为了估算膜的截留分子量,分别选择了相对分

子质量为 200、400、600、1 000 的聚乙二醇(PEG)作为水溶液中的溶质. 采用错流过滤装置测试 PEG 的截留率,进水 PEG 质量浓度为 100 mg/L,运行压力为 0.4 MPa,测试温度为 $(25\pm1)^\circ\text{C}$,按照式(5)计算膜对 PEG 的截留率.当截留率为 90%时,PEG 的相对分子质量即为膜的截留分子量.

$$R=(1-\frac{C_5}{C_6})\times 100\% \quad (5)$$

式中: R 为 PEG 截留率,%; C_5 为透过液 PEG 质量浓度,mg/L; C_6 为进料液 PEG 质量浓度,mg/L.

1.4 膜表征

1.4.1 红外光谱分析

利用衰减全反射-傅里叶变换红外光谱仪(ver-tex8003,德国布鲁克公司)对膜表面的基团结构进行解析.红外波数设置为 $500\sim4\,000\text{ cm}^{-1}$.在测试前要用酒精擦拭样品台.

1.4.2 水接触角表征

采用 DSA30S 型全自动接触角测量仪测量膜的水接触角大小.将样品进行烘干,随后制成大小合适的样品贴在载玻片上,在膜表面滴加 $1\text{ }\mu\text{L}$ 的去离子水,使用 5 点拟合法测定膜表面的水接触角,每个样品测定 4 次,取平均值.

1.4.3 扫描电镜(SEM)表征

采用场发射扫描电子显微镜(Regulus 8220,日本日立公司)揭示膜的表面形貌结构.将加速电压控制在 10 kV.将待测的膜片提前烘干,然后制成大小适合的样品用导电胶粘于样品台上.测试前需进行喷金,其目的是增强样品的导电性.喷金仪器是 Blate SCD005 型真空离子溅射仪,持续喷金 90 s 左右.喷金结束后对样品进行再烘干.

1.4.4 膜表面 Zeta 电位表征

采用固体界面 Zeta 电位分析仪来评估膜表面的电荷性能.测量不同 pH 下的膜表面流动电位,并记录 pH 电位曲线,以便确定样品的等电点(IEP).

1.5 抗污染性和稳定性实验

用盐(Na_2SO_4 , 2.0 g/L)和染料(CR, 0.1 g/L)的混合溶液在室温和 0.4 MPa 条件下研究了小孔径聚酰胺卷式超滤膜的污染行为.初始纯水通量实验进行时间为 60 min,每 15 min 记录 1 次平均水通量 $J_{w,1}$.然后,将混合溶液再过滤 60 min,记录渗透通量的平均值 J_p .然后用去离子水冲洗被污染的膜 60 min.在相同的条件下,再次测量清洗后的纯水通量 $J_{w,2}$.对每个膜的上述防污性能的方案重复 2 个

循环.采用通量回收率(FRR)和总污染比(R_t)表示抗污染性能.

$$FRR=\frac{J_{w,2}}{J_{w,1}}\times 100\% \quad (6)$$

$$R_t=(1-\frac{J_p}{J_{w,1}})\times 100\% \quad (7)$$

不可逆污染(R_{ir})与分子的吸附或沉积密切相关,可以用式(8)来表达.

$$R_{ir}=R_t-R_r \quad (8)$$

在同样的操作条件下制备盐(Na_2SO_4 , 2.0 g/L)和染料(CR, 0.1 g/L)的混合溶液,用于测试小孔径聚酰胺卷式超滤膜在染料/盐分离中长期运行的稳定性.

2 结果与讨论

2.1 小孔径聚酰胺卷式超滤膜性能

2.1.1 反应时间对超滤膜性能的影响

对界面聚合的反应时间进行优化.图 1 是不同反应时间的小孔径聚酰胺卷式超滤膜的截留率和水通量情况.反应时间分别为 10、30、60 及 120 s.随着反应时间的增加,通量和截留率呈现对数型变化趋势.不难发现,当反应时间小于 60 s 时,膜对刚果红的截留率随着时间的减少而降低;当反应时间大于 60 s 时,膜的通量和截留性能趋于稳定.这是因为界面聚合反应具有自限制特性.单体浓度和初始聚酰胺层的形成都会限制新生聚酰胺层的形成^[12].因此,为了避免实验误差,在后续实验中的反应时间控制在 60 s.

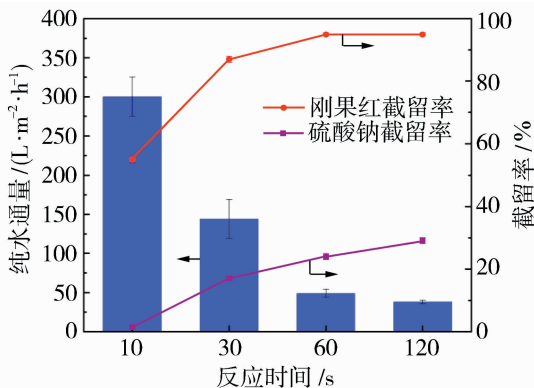


图 1 不同反应时间的小孔径聚酰胺卷式超滤膜的截留率和水通量

Fig. 1 Rejection rate and water flux of small aperture polyamide spiral ultrafiltration membrane with different reaction time

2.1.2 MPD 浓度对超滤膜性能的影响

图2是不同MPD浓度的小孔径聚酰胺卷式超滤膜的截留率和水通量情况. MPD质量分数分别为0.03%、0.05%、0.1%及0.2%. 随着MPD浓度的降低,小孔径聚酰胺卷式超滤膜对硫酸钠的截留率下降,通量上升. 通量上升可能是因为膜表面残余的酰氯基团水解生成亲水性的羧基,提高了膜表面的亲水性^[13]. 当MPD质量分数从0.2%降到0.05%时,小孔径聚酰胺卷式超滤膜具有高的CR截留率(约94%),而对 Na_2SO_4 的截留率低至10%. MPD质量分数从0.05%降到0.03%时,小孔径聚酰胺卷式超滤膜对CR的截留率下降. 这可能是因为膜表面的缺陷过多,导致聚酰胺层无法有效地截留CR,使其截留率下降. 因此当MPD质量分数为0.05%时,小孔径聚酰胺卷式超滤膜对CR/ Na_2SO_4 的分离度最高为9.4.

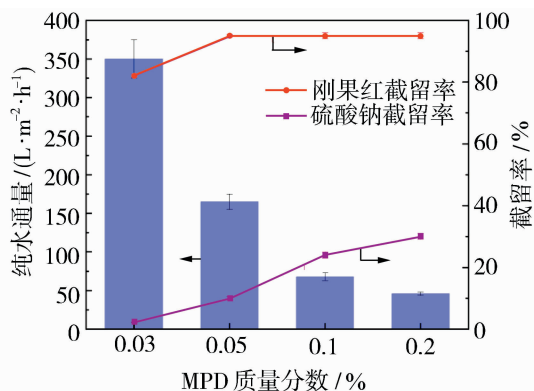


图2 不同MPD浓度的小孔径聚酰胺卷式超滤膜的截留率和水通量

Fig. 2 Rejection rate and water flux of small aperture polyamide spiral ultrafiltration membrane with different MPD concentration

2.1.3 TMC 浓度对超滤膜性能的影响

为了有更多残余的酰氯基团水解生成亲水性的羧基,进而提高膜通量,故提高TMC的浓度进行了一组实验. 图3是不同TMC浓度的小孔径聚酰胺卷式超滤膜的截留率和水通量情况. TMC质量分数分别为0.005%、0.01%及0.02%. 结果发现,提高TMC的浓度并没有提高小孔径聚酰胺卷式超滤膜的通量,反而降低了膜的通量,但提高了对硫酸钠的截留率. 造成这一现象的原因,可能是提高TMC的浓度,导致在反应区存在更多的TMC单体,有利于界面聚合反应的发生,加快了反应速率,使聚酰胺层变得更加致密. 导致通量的下降和对硫酸钠截留

率的上升. 综上所述,提高TMC的浓度在本体系中无法改善膜表面的亲水性,提高膜的通量.

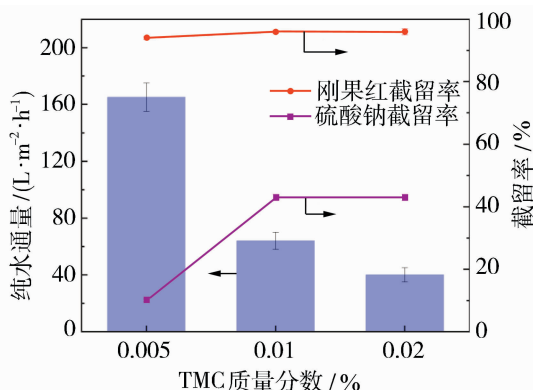


图3 不同TMC浓度的小孔径聚酰胺卷式超滤膜的截留率和水通量

Fig. 3 Rejection rate and water flux of small aperture polyamide spiral ultrafiltration membrane with different TMC concentration

2.1.4 热处理温度对超滤膜性能的影响

实验研究了热固化温度对膜截留率和水通量的影响. 热固化温度分别为60、70及80℃. 图4是不同热固化温度的小孔径聚酰胺卷式超滤膜的截留率和水通量情况. 热固化处理的核心作用在于加速膜表面水和有机溶剂的蒸发,并促进聚合反应的完成^[14]. 结果显示,随着热固化温度的下降,膜对CR的截留率和 Na_2SO_4 的截留率均有所下降,而通量则有轻微上升. 因此,通过降低热固化温度,不仅会降低对CR的截留率,还会降低对 Na_2SO_4 的截留率,不利于膜对CR和 Na_2SO_4 的分离. 上述研究表明,降低热固化温度能够改善膜表面形貌,降低膜对溶质的截留率,并带来通量轻微的上升^[14].

2.1.5 总体分析

综上,对聚酰胺层的合成条件进行了优化. 分别优化了合成时间、MPD浓度、TMC浓度和热固化温度4种条件,共进行了11种膜配方实验,图5是11种小孔径聚酰胺卷式超滤膜对CR和 Na_2SO_4 的截留率和水通量的汇总. 从图5可以看出,膜M3和M6对CR的截留率能够达到95%左右,其中膜M3对 Na_2SO_4 的截留率低至23%左右,膜M6对 Na_2SO_4 的截留率低至10%左右. 相较于其他配方的膜,M3和M6对CR和 Na_2SO_4 的分离性能更好. 所以在11种膜配方中选择M3和M6膜进行下一步表征测试,得到小孔径聚酰胺卷式超滤膜表面的界面特性及微观结构,分析小孔径聚酰胺卷式超

滤膜的通量和截留性能的机理。

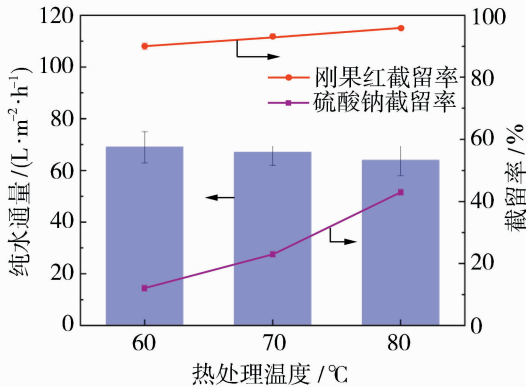


图 4 不同热处理温度的小孔径聚酰胺卷式超滤膜的截留率和水通量

Fig. 4 Rejection rate and water flux of small aperture polyamide spiral ultrafiltration membrane with different heat treatment temperature

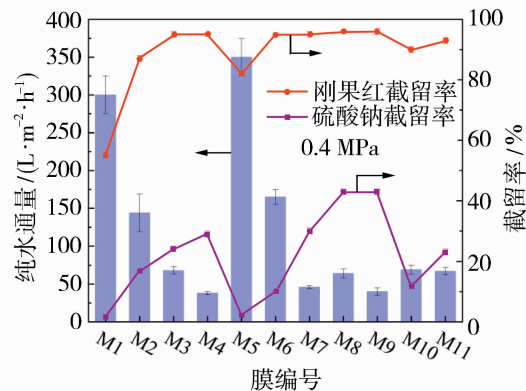


图 5 小孔径聚酰胺卷式超滤膜的截留率和水通量汇总

Fig. 5 Summary of rejection and water flux of small aperture polyamide spiral ultrafiltration membrane

2.2 小孔径聚酰胺卷式超滤膜表征

采用 ATR-FTIR 分析来验证酰胺键的形成, 进而证明 PSf 支撑层上聚酰胺功能层的存在。图 6 是 PSf 支撑层、膜 M3 和 M6 的 ATR-FTIR 光谱。如图 6 所示, 不同于 PSf 支撑层, 膜 M3、M6 在 $1\,606\text{ cm}^{-1}$ 处出现了聚酰胺芳环吸收峰^[15]; 在 $1\,640$ 和 $1\,540\text{ cm}^{-1}$ 处也都出现了新的峰, 分别为酰胺 I 和 II 的特征峰^[16], 表明在膜表面形成了聚酰胺功能层。在 $1\,428\text{ cm}^{-1}$ 处是 $-\text{COOH}$ 的 O-H 变形振动吸收峰^[17], 表明在膜表面存在未反应的酰氯基团并水解产生新的羧酸基团^[18]。

通过测量水接触角来评估膜表面的亲水性。PSf、膜 M3 和 M6 3 种材料的水接触角如图 7 所示。观察结果可知, 相较于 PSf, 膜 M3 和 M6 的水接触

角显著降低。这一变化的原因在于, 界面聚合反应中产生的残余酰氯基团经水解转化为亲水性的羧基, 从而影响了膜表面的亲水性。因此, 小孔径聚酰胺卷式超滤膜显示出一定程度的亲水特性^[13]。进一步分析膜 M3 和 M6 的水接触角数据, 发现 M3 的水接触角大于 M6 的水接触角, 可以推断出, 随着 MPD 浓度的降低, 膜表面的水接触角亦减小, 亲水性增强。这是因为较低的 MPD 浓度导致反应中残余的酰氯基团增多, 进而水解生成的羧基数量增加。

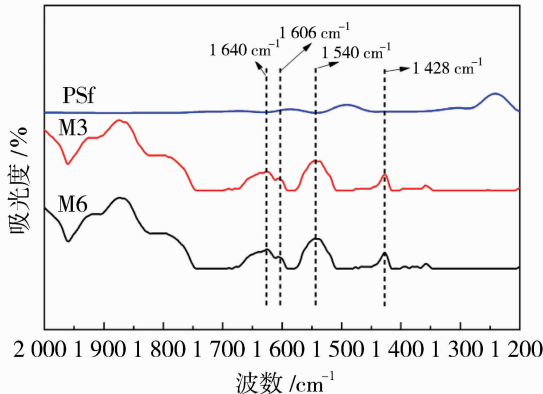


图 6 PSf、膜 M3 和 M6 的 FTIR 图

Fig. 6 The FTIR image of PSf, M3, and M6

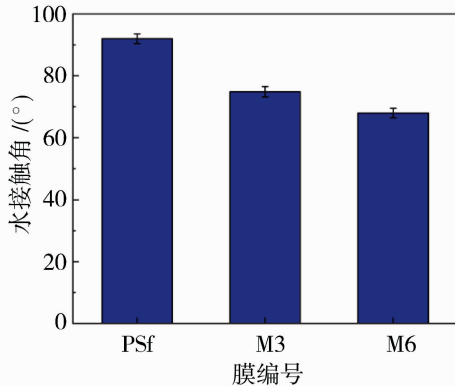


图 7 PSf、膜 M3 和 M6 的水接触角

Fig. 7 Water contact angles of PSf, M3, and M6

利用扫描电镜观察膜表面形貌。图 8(a) 是 PSf 的 SEM 图; 图 8(b) 和 8(c) 分别是膜 M3 和 M6 的 SEM 图。观察图 8(a) 和 8(b), 发现膜表面充满了白色斑块, 表面小孔明显消失, 这说明膜表面 PA 层已形成。观察图 8(b) 和 8(c), 随着 MPD 浓度的降低, 图 8(c) 表面出现了较大的膜孔。其原因可能是 MPD 单体浓度降低, 导致界面聚合的反应速率降低, 聚酰胺层未能完全覆盖底膜, 造成较大膜孔的出现^[19-20]。这种膜孔的存在能够使膜对无机盐的截留率降低^[21-23]。

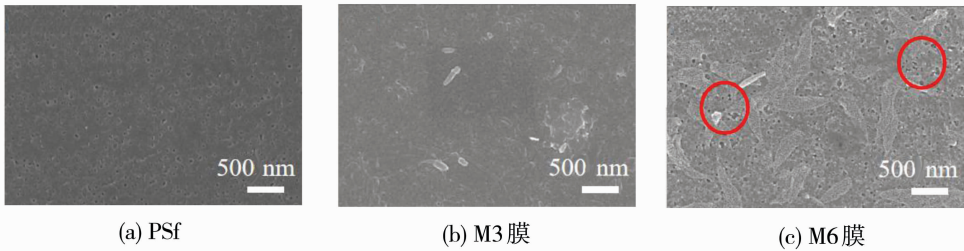


图 8 小孔径聚酰胺卷式超滤膜表面 SEM 图

Fig. 8 SEM images of small aperture polyamide spiral ultrafiltration membrane surface

利用 Zeta 电位分析膜表面的荷电性能. 图 9 是 PSf、膜 M3 和 M6 3 种膜材料的 Zeta 电位. PSf、膜 M3 和 M6 的等电点都小于 7,说明基膜和小孔径聚酰胺卷式超滤膜膜表面都呈电负性,在分离有机物和无机盐的过程中会受到静电排斥效应的影响. 与 PSf 相比,膜 M3 和 M6 的等电点向更高的 pH 值移动,这是因为反应中的氨基容易质子化,从而表现出荷正电的特性,导致膜表面的电位发生偏移. 且膜 M3 的等电点要略高于 M6 的,是因为 M3 的 MPD 浓度高于 M6,M3 的膜表面有相对更多的氨基会发生质子化,使电位发生偏移.

属于阴离子染料,膜的电负性会引起静电排斥效应,这就解释了为什么 CR 的截留率高于 90%. 同样也说明了小孔径聚酰胺卷式超滤膜的截留性能受到孔道筛分效应和静电排斥效应的共同影响.

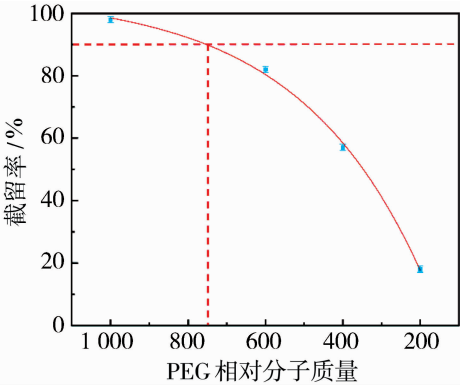


图 10 优化后的小孔径聚酰胺卷式超滤膜对不同相对分子质量的 PEG 的截留率

Fig. 10 The rejection of different molecular weight PEG by the optimized small aperture polyamide spiral ultrafiltration membrane was studied.

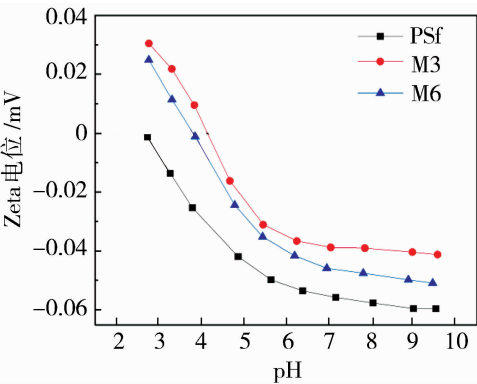


图 9 PSf、膜 M3 和 M6 的 Zeta 电位

Fig. 9 The Zeta potentials of PSf, M3 and M6

2.3 小孔径聚酰胺卷式超滤膜的截留分子量

在之前的研究中,已经对小孔径聚酰胺卷式超滤膜的性能进行了优化,并且通过表征对小孔径聚酰胺卷式超滤膜的通量和截留性能的机理进行了分析. 在此,对优化后的小孔径聚酰胺卷式超滤膜进行实验,得到其截留分子量. 图 10 是优化后的小孔径聚酰胺卷式超滤膜对相对分子质量分别为 200、400、600、1 000 的 PEG 的截留率. 根据图 10 不难发现,截留率为 90 % 时对应的相对分子质量为 750. 说明优化后的小孔径聚酰胺卷式超滤膜的截留分子量约为 750. CR 的相对分子质量为 697,而 CR 染料

2.4 小孔径聚酰胺卷式超滤膜的抗污染性和稳定性

对优化后的小孔径聚酰胺卷式超滤膜的防污性能进行了研究,图 11 是优化后的小孔径聚酰胺卷式超滤膜的两次循环实验通量变化情况. 结果表明,循环实验的通量回收率(FRR)为 76 %;总污染比(R_t)为 27 %;不可逆污染(R_{ir})为 24 %. 说明优化后的小孔径聚酰胺卷式超滤膜具有一定的抗污染性,但仍然有提升的空间.

对优化后的小孔径聚酰胺卷式超滤膜的稳定性进行了研究,图 12 是该膜在 180 min 内通量和截留率变化情况. 发现在 180 min 内膜对 CR 和 Na_2SO_4 的截留率趋于稳定,通量从最开始的 $38 L/(m^2 \cdot h)$ 下降到了 $28 L/(m^2 \cdot h)$. 这说明膜在长时间的运行过程中会导致通量的损失. 这是因为膜的抗污染性一般,提高膜的抗污染性有利于膜长时间的稳定运行.

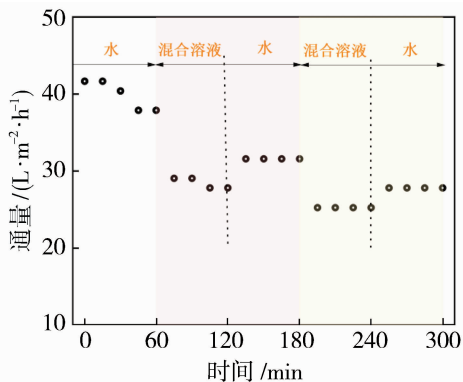


图 11 优化后的小孔径聚酰胺卷式超滤膜的两次循环实验通量变化情况

Fig. 11 The flux changes of the optimized small aperture polyamide spiral ultrafiltration membrane in two cycles of experiments

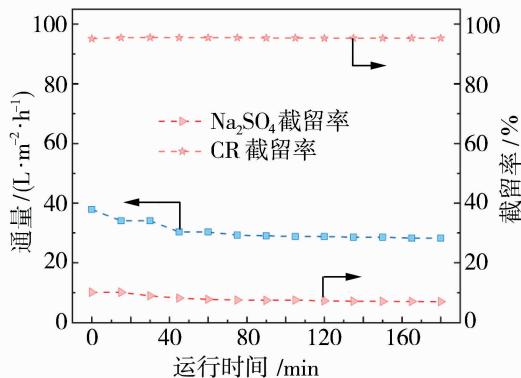


图 12 优化后的小孔径聚酰胺卷式超滤膜在 180 min 内通量和截留率变化情况

Fig. 12 The flux and rejection rate of the optimized small aperture polyamide spiral ultrafiltration membrane changed within 180 min

3 结 论

通过 MPD 与 TMC 之间的界面聚合,成功制备了一种小孔径聚酰胺卷式超滤膜,其具备染料分子与无机盐离子精确分离的优异性能。研究过程中,通过对“低浓度”下的聚酰胺薄膜合成条件进行优化,改善了膜表面形貌,从而降低了对盐的截留率。利用质量分数 0.05% MPD 与 0.005% TMC 反应 60 s,之后在 80℃烘箱中进行热固化,成功制备出一种小孔径聚酰胺卷式超滤膜,在 0.4 MPa 压力下的截留分子量为 750,对 CR 的截留率高达 95%,对 Na₂SO₄ 的截留率则低至 10%,CR/Na₂SO₄ 的分离度达到 9.4。但是膜的抗污染性能一般。提高小孔径聚酰胺卷式超滤膜的抗污染性不仅有助于延长膜的

使用寿命,还有利于小孔径聚酰胺卷式超滤膜在工业上的应用。

参考文献:

- [1] 黄夫照,朱柏华,张晓东. 管式超滤膜组件的改进及应用[J]. 水处理技术, 1990, 16(3):6—11.
- [2] 江心宁,朱玉昕,陶翠翠,等. 改性超滤膜技术在水处理中的应用研究进展[J]. 化学通报, 2023, 86(9):1091—1096.
- [3] Schweitzer P. Handbook of separation techniques for chemical engineers[M]//McGraw-Hill, 1979.
- [4] Ji D W, Xiao C F, An S L, *et al.* Preparation of high-flux PSF/GO loose nanofiltration hollow fiber membranes with dense-loose structure for treating textile wastewater[J]. Chem Eng J, 2019, 363:33—42.
- [5] Huang J H, Cheng X Q, Zhang Y, *et al.* Polyelectrolyte grafted MOFs enable conjugated membranes for molecular separations in dual solvent systems[J]. Cell Rep Phys Sci, 2020, 1(4):100034.
- [6] Gu K, Wang S, Li Y, *et al.* A facile preparation of positively charged composite nanofiltration membrane with high selectivity and permeability[J]. J Membr Sci, 2019, 581:214—223.
- [7] Asadollahi M, Bastani D, Musavi S A. Enhancement of surface properties and performance of reverse osmosis membranes after surface modification: A review[J]. Desalination, 2017, 420(1):330—383.
- [8] 郑领英. 国外膜分离技术在食品工业的应用概况[J]. 膜科学与技术, 1998, 18(3):1—4.
- [9] 李忠华,王海涛,陈董根,等. 高强度浸没式膜过滤的中试优化研究[J]. 膜科学与技术, 2023, 43(5):89—97.
- [10] 王 岩,王奇梁,许以农,等. 电渗析用于印染废水膜浓缩液盐回用工艺研究[J]. 膜科学与技术, 2022, 42(3): 122—128.
- [11] 陈春梅,李秀芬,刘春彦,等. 印染废水污染膜的组合清洗技术研究[J]. 膜科学与技术, 2015, 35(6): 87—92.
- [12] Song X X, Gan B W, Qi S R, *et al.* Intrinsic nanoscale structure of thin film composite polyamide membranes: Connectivity, defects, and structure-property correlation[J]. Environ Sci Technol, 2020, 54(6), 3559—3569.
- [13] Yan F, Chen H, Lyu Y, *et al.* Improving the water permeability and antifouling property of thin-film composite polyamide nanofiltration membrane by modifying the active layer with triethanolamine[J]. J Membr Sci,

- 2016, 513: 108—116.
- [14] Khorshidi B, Thundat T, Fleck B A, *et al.* Thin film composite polyamide membranes: Parametric study on the influence of synthesis conditions[J]. RSC Adv, 2015, 5(68):54985—54997.
- [15] Peng L, Yao Z, Liu X, *et al.* Tailoring polyamide rejection layer with aqueous carbonate chemistry for enhanced membrane separation: Mechanistic insights, chemistry-structure-property relationship, and environmental implications[J]. Environ Sci Technol, 2019, 53(16):9764—9770.
- [16] Xie W, Geise G M, Freeman B D, *et al.* Polyamide interfacial composite membranes prepared from *m*-phenylene diamine, trimesoyl chloride and a new disulfonated diamine[J]. J Membr Sci, 2012, 403: 152—161.
- [17] Tang C Y, Kwon Y N, Leckie J O. Effect of membrane chemistry and coating layer on physiochemical properties of thin film composite polyamide RO and NF membranes: I. FTIR and XPS characterization of polyamide and coating layer chemistry[J]. Desalination, 2009, 242(1): 149—167.
- [18] Zhu S, Zhao S, Wang Z, *et al.* Improved performance of polyamide thin-film composite nanofiltration membrane by using polyetersulfone/polyaniline membrane as the substrate[J]. J Membr Sci, 2015, 493: 263—274.
- [19] Jin P, Chergaoui S, Zheng J, *et al.* Low-pressure highly permeable polyester loose nanofiltration membranes tailored by natural carbohydrates for effective dye/salt fractionation[J]. J Hazard Mater, 2022, 421(5): 126716.
- [20] Ma X H, Yao Z K, Yang H, *et al.* Nanofoaming of polyamide desalination membranes to tune permeability and selectivity[J]. Environ Sci Technol Lett, 2018, 5(2):123—130.
- [21] Shen L, Hung W S, Zuo J, *et al.* High-performance thin-film composite polyamide membranes developed with green ultrasound—assisted interfacial polymerization[J]. J Membr Sci, 2019, 570/571:112—119.
- [22] Song X, Gan B, Yang Z, *et al.* Confined nanobubbles shape the surface roughness structures of thin film composite polyamide desalination membranes [J]. J Membr Sci, 2019, 582:342—349.
- [23] Ma X, Yang Z, Yao Z, *et al.* Tuning roughness features of thin film composite polyamide membranes for simultaneously enhanced permeability, selectivity and anti-fouling performance[J]. J Colloid Interface Sci, 2019, 540:382—388.

Preparation and separation performance of small aperture polyamide spiral ultrafiltration membrane

CHEN Wengjie¹, LI Zhonghua¹, CHEN Donggen², XU Yinong²,
CHANG Na³, LIU Peng², WANG Haitao¹

(1. School of Environmental Science and Engineering, Tiangong University, Tianjin 300387, China;

2. Zhejiang Jinmo Environmental Technology Co., Ltd., Shaoxing 312000, China;

3. School of Chemical Engineering and Technology, Tiangong University, Tianjin 300387, China)

Abstract: The separation of molecules and ions is a hot topic in the field of membrane technology. Ultrafiltration membrane technology is widely used in the field of separation of organic matter and inorganic salt, but the selective separation ability of the two is limited. It is an important demand to develop ultrafiltration membrane preparation technology that can separate small molecular organic matter and inorganic salt. In this study, a small aperture polyamide roll-type ultrafiltration membrane prepared by interfacial polymerization was proposed to effectively achieve the efficient separation of dye organic small molecules and inorganic salt ions. The small aperture polyamide roll-type ultrafiltration membrane was prepared by optimizing the synthesis conditions of polyamide film at ‘low concentration’. By optimizing the synthesis conditions of polyamide membrane, a polyamide roll-type ultrafiltration membrane with small

(下转第 177 页)

Design and application of “electrolytic + reverse osmosis membrane”
in electroplating wastewater project

ZHAO Lifang , DONG Jian

(Tianjin Chuangyuan Bikai Environmental Engineering Co. , Ltd. , Tianjin 301800, China)

Abstract: The reuse project of an electroplating wastewater in Anshan city, the treatment design scale is 14.6 t/d. After the comprehensive analysis of the water quality and the common process of electroplating wastewater, the treatment process route of “electric flocculation + reverse osmosis membrane” was determined. The process flow, operation parameters, operation effect and processing cost were introduced in detail in this paper. The treated water is higher than the electroplating pollutant discharge standard (GB 21900—2008). The treatment cost saves 1~1.5 million yuan/a, saving water about 5 000 t/a, and has good economic and environmental benefits.

Key words: electroplating wastewater; wastewater reuse; reverse osmosis membrane; electric flocculation

(上接第 163 页)

increases the membrane flux, but also causes the rapid formation of periodic intimal pollution. The pilot test results show that the effluent turbidity of flocculation/ultrafiltration combined process is 0.1 NTU, the turbidity removal rate is 98.8%, the permanganate index removal rate is 14.02%, and the microbial index meets the sanitary standard of drinking water. In addition, the system maintains good performance in long-term operation, and the average membrane water production flux can reach 155 L/(m² · h) at a constant pressure of 0.1 MPa. The application of the combined flocculation/ultrafiltration process in surface water treatment is realized, and the high treatment flux and water quality are guaranteed.

Key words: ceramic ultrafiltration membrane; flocculation; micro-polluted surface water; water production flux

(上接第 171 页)

pore size was prepared. The molecular weight cut-off of the ultrafiltration membrane was 750, the rejection rate of Congo red (CR) was 95%, the rejection rate of sodium sulfate (Na₂SO₄) was as low as 10%, and the highest separation degree of CR/Na₂SO₄ was 9.4. The interfacial polymerization method proposed in this study to prepare small-aperture polyamide roll-type ultrafiltration membrane is simple and easy to promote in industry.

Key words: roll-type ultrafiltration membrane; printing and dyeing wastewater; polyamide; interfacial polymerization; Na₂SO₄ resource utilization