

纳米 Cu-SiO₂ 复合粒子改性聚醚砜超滤膜的制备及分离性能研究

喻文娟¹ 金亚铃² 胡滋苗² 黄健²

(1.深圳市环境工程科学技术中心有限公司,深圳 518000;2.丽水学院生态学院,丽水 323000)

摘要 将纳米 Cu 负载至介孔二氧化硅(mSiO₂)表面制得 mSiO₂-Cu 抗菌材料,利用相转化法制备出聚醚砜(PES)/mSiO₂-Cu 抗污染复合膜,研究了 mSiO₂-Cu 含量对 PES 超滤膜结构、抗污染及分离性能的影响。结果表明,当 mSiO₂-Cu 质量分数为 2% 时,PES/mSiO₂-Cu 复合膜的纯水通量可达 185L/(m²·h),是 PES 基膜的 1.9 倍,该复合膜对蛋白具有良好的抗污染性能。将 PES/mSiO₂-Cu 复合膜应用于河水处理,结果表明 PES/mSiO₂-Cu 复合膜具有良好的总有机碳去除率和稳定性。

关键词 抗污染,纳米 Cu 介孔二氧化硅,复合膜

Research on fabrication and separation performance of polyethersulfone ultrafiltration membrane incorporated by mCu-SiO₂ nanocomposite

Yu Wenjuan¹ Jin Yaling² Hu Zimiao² Huang Jian²

(1.Shenzhen Environmental Engineering Technology Center Co.,Ltd.,Shenzhen 518000;

2.College of Ecology,Lishui University,Lishui 323000)

Abstract Antifouling performance is one of the most important issues in polymer membrane surface engineering,fabrication of anti-fouling membrane for the development of membrane separation technology is of great important.The copper nanoparticles were immobilized on the mesoporous silica surface to prepare mSiO₂-Cu nanocomposites and the polyethersulfone nanocomposite membrane was fabricated by incorporating the mSiO₂-Cu nanoparticles.The influence of particles on the membrane structure,antifouling and separation performances were evaluated.The results indicated that the pure water flux of membrane with 2% of mSiO₂-Cu can reach 185L/(m²·h),which was 1.9 times that of PES basement membrane.The composite membrane had good antifouling property to the protein.When applied to the actual river water treatment,the results showed that PES/mSiO₂-Cu membrane had good TOC removal rate and stability.

Key words antifouling,copper nanoparticles mSiO₂,nanocomposite membrane

近年来,膜技术在废水处理及回用方面得到广泛应用,是实现废水再生利用的有效途径^[1-3]。然而,在膜分离过程中,由于微生物繁殖能力强,料液中存活的微生物在适宜的营养环境和稳定条件下可在膜表面形成生物膜,从而造成严重的膜污染,限制了膜技术的推广应用。因此,降低膜污染,特别是提高滤膜的抗生物污染性能尤为重要^[4-6]。

聚醚砜(PES)具有良好的耐热性、化学稳定性和较好的加工性能,是一种十分重要的膜材料。

然而,其疏水性强,在用于水介质过滤过程中易形成膜污染而造成膜通量下降。为了保证分离过程顺利进行,需要提高操作压力并对膜进行反冲洗或者化学清洗,从而增加了运行成本,缩短了膜的使用寿命^[7-10]。

Cu 离子具有稳定的物理化学性能,并且是一种具有广谱性和不易产生耐药性的抗菌材料。Liu 等^[11]将纳米 Cu 原位固定在反渗透膜表面,可杀死膜表面 90% 左右的细菌。Hoek 等通过相转化法将

基金项目:浙江省基础公益研究计划项目(LGF18B060001);丽水市公益性技术应用研究计划项目(2017GYX24);浙江省大学生科技创新活动计划(2017R431005)

作者简介:喻文娟(1982-),女,硕士,工程师,主要从事水污染控制及环境影响评价研究。

纳米 Cu 加入到聚砜超滤膜中,研究了纳米粒子的尺寸及含量对复合膜分离性能和抗菌性能的影响。结果表明,Cu 和 Ag 能大幅提高复合膜的抗菌性能^[12]。然而,直接将纳米 Cu 负载至膜表面或膜内部容易造成 Cu 离子的流失和纳米粒子的团聚。

本研究将纳米 Cu 负载至介孔二氧化硅(mSiO₂)表面,将其作为添加剂制备了具有抗菌性能的 PES 超滤膜,以提高纳米粒子的分散性。研究了 mSiO₂-Cu 添加量对 PES 膜结构、表面化学组成、纯水通量以及对生活污水处理效果的影响。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

PES(工业级,相对分子质量 52000),德国巴斯夫;N,N-二甲基乙酰胺(DMAC),化学纯,上海金山经纬化工有限公司;聚乙二醇(相对分子质量 400,分析纯),上海国药集团;牛血清白蛋白(BSA),生物纯,美国 Sigma 公司。

膜错流测试装置(定制);场发射扫描电镜(SEM,JSM-6300F 型),日本电子株式会社;透射电子显微镜(TEM,H7650 型),日本日立公司。

1.2 mSiO₂ 的制备

mSiO₂ 的制备方法参照文献[13]。制备过程如下:将 2.1mL NaOH 溶液(2mol/L)加入到 288mL 蒸馏水中,然后将 0.6g 溴化十六烷三甲基铵(CTAB)加入到该溶液中,在 80℃ 搅拌成澄清的溶液。然后将 3mL 正硅酸四乙酯(TEOS)逐滴加入澄清的溶液中,并于 80℃ 搅拌加热反应 2h,此时会看到溶液逐渐地变成乳白色,2h 后将乳白色溶液离心、洗涤、干燥。将干燥所得粉末加入到 2mL 浓盐酸与 150mL 无水乙醇的混合溶液中,于 78℃ 回流 12h,然后冷却至室温,将所得溶液离心、干燥。再重复上述回流过程以完全除去模板 CTAB。

1.3 mSiO₂ 负载纳米 Cu 粒子的制备

纳米 mSiO₂-Cu 的制备方法参照文献[14]。具体制备过程如下:将 25mmol mSiO₂ 加入到 100mL H₂O 中搅拌均匀,然后加入 11.16mmol CuCl₂,继续搅拌,接着加入 11.74mmol NH₃·H₂O 作为催化剂,整个反应在搅拌状态下持续 6h,之后将所得悬浊液过滤、清洗、离心,常温干燥即获得 mSiO₂-Cu 纳米粒子。

1.4 PES/mSiO₂-Cu 复合膜的制备

采用相转化的方法制备 PES/mSiO₂-Cu 复合膜。制备过程如下:将一定质量干燥的 mSiO₂-Cu

颗粒加入 DMAC 溶剂中,充分搅拌使其分散均匀,之后加入一定质量的聚乙二醇-400(PEG-400)作为致孔剂,搅拌均匀。称取一定质量 PES 加入到上述溶液中,在 60℃ 加热条件下搅拌,使聚合物充分溶解。之后将溶解完全的高分子铸膜液放入 60℃ 烘箱中静置 24h 脱泡,待其冷却后取适量铸膜液用刮刀在洁净干燥的平板玻璃上刮膜,之后迅速将其浸入纯水凝胶液中;当膜固化后将其放入浸泡液中浸泡 24h,充分去除有机溶剂和致孔剂。表 1 为 PES/mSiO₂-Cu 复合膜铸膜液的组成。

表 1 PES/mSiO₂-Cu 复合膜铸膜液组成

膜	w(PES)/ %	w(PEG-400)/ %	w(DMAC)/ %	w(mSiO ₂ -Cu)/ %
M0	18	10	72	0
M1	18	10	71	1
M2	18	10	70	2
M3	18	10	68	4

1.5 PES/mSiO₂-Cu 复合膜的表征

采用错流过滤装置进行膜通量和截留率测定,除特别说明,测试温度均为(25±1)℃。膜通量通过式(1)计算:

$$F = \frac{Q}{A \times t} \quad (1)$$

式中,F 为膜通量,L/(m²·h);Q 为渗透液体积,L;A 为膜的有效面积,m²;t 为渗透时间,h。

截留率按式(2)计算:

$$R = (1 - \frac{C_p}{C_f}) \times 100\% \quad (2)$$

式中,R 为截留率,%;C_f,C_p 分别为原液和渗透液的浓度,mol/L。

用相对分子质量不同的蛋白分子测定膜的截留相对分子质量,通过分光光度计测定蛋白质溶液吸光度并计算其浓度。

2 结果与讨论

2.1 mSiO₂-Cu 纳米粒子的表征

图 1 为 mSiO₂-Cu 纳米粒子的 TEM 图。由图可知,所制纳米粒子粒径分布均匀,直径大约为 100nm。由图 1(b)可以看出,在 mSiO₂ 表面均匀分布着粒径 10nm 左右的纳米 Cu 颗粒。结果表明,所制备的 mSiO₂-Cu 纳米粒子尺寸均一,且 Cu 粒子能均匀地分布在 mSiO₂ 表面,增大接触面积,有利于提高复合粒子的抗生物污染性能。

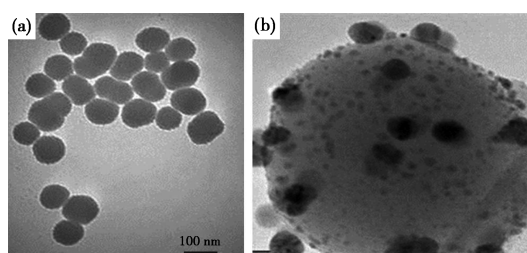


图 1 mSiO₂-Cu 纳米粒子的 TEM 图
[(a)低倍 TEM 图;(b)高倍 TEM 图]

2.2 PES/mSiO₂-Cu 复合膜的表征

图 2 是含有 mSiO₂-Cu 的铸膜液。由图 2 可知,加入 mSiO₂-Cu 后铸膜液颜色变为绿色,且纳米粒子在铸膜液中分散良好。图 3 是不同 mSiO₂-Cu 含量的 PES 超滤膜的表面和断面 SEM 图。由图 3 (a)可以看出,PES 基膜表面光滑,没有任何纳米粒子。随着铸膜液中 mSiO₂-Cu 含量的增加,越来越多的颗粒出现在膜表面,当 mSiO₂-Cu 在铸膜液中含量较低时,纳米粒子在膜表面的分散性非常好;当 mSiO₂-Cu 含量进一步增加时,纳米粒子的分散性依然较好。实验结果表明,将 Cu 离子负载在粒径为 100nm 左右的 SiO₂ 球体表面,能有效地提高 Ag 离子在膜中的分散性。Cu 离子的分散性越高,复合膜的抗菌性能越好。由膜的断面结构[图 3(b)]可以看出,复合膜为典型的非对称结构,由致密表皮层和多孔亚层组成。说明 mSiO₂-Cu 并未明显改变膜的断面结构。



图 2 含有 mSiO₂-Cu 的铸膜液

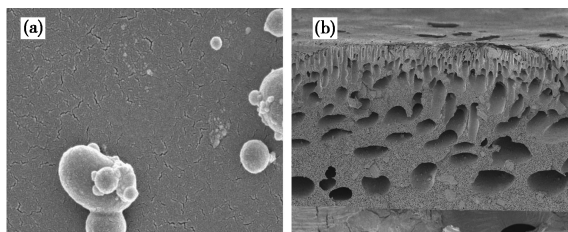


图 3 PES/mSiO₂-Cu 复合膜的表面和断面 SEM 图
[(a)表面结构;(b)断面结构]

图 4 为 PES/mSiO₂-Cu 复合膜的表面能谱图。由图 4 可知,Cu 离子成功负载至膜表面,表明在转化过程中,Cu 纳米粒子聚集至超滤膜表面,从而

保证了超滤膜的抗菌性能。

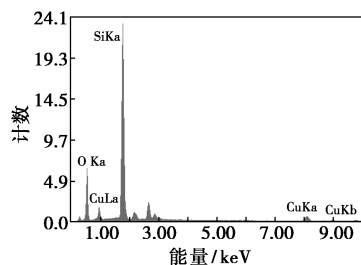


图 4 PES/mSiO₂-Cu 复合膜的表面能谱图

2.3 膜接触角、孔隙率及膜表面孔径

亲水性的膜表面与水容易形成氢键,膜表面的水具有有序状态。当疏水性物质接近亲水性膜表面时,必须破坏水的有序状态,这个过程需要能量,不易进行,从而使膜表面不易被污染。而当污染物质接近疏水性膜表面时,由于其表面的水无氢键作用,疏水膜表面的脱水是一个熵值增大的自发过程,容易进行,从而容易造成膜表面的污染。如表 2 所示,纯 PES 超滤膜具有最大接触角 68.1°,疏水性最强;而含有 1%,2%和 4% mSiO₂-Cu 的复合膜,其接触角分别为 61.8°,56.6°和 57.1°。由此可知,随着 mSiO₂-Cu 的加入,PES 膜的亲水性提高。原因是 mSiO₂-Cu 表面具有大量的亲水性—SiOH 基团,提高了膜的亲水性。然而,当 mSiO₂-Cu 质量分数增加至 4%时,膜的亲水性反而下降。

表 2 不同 mSiO₂-Cu 含量的 PES 膜接触角、孔隙率及孔径

膜编号	w(mSiO ₂ -Cu)/%	接触角/(°)	孔隙率/%	孔径/nm
M0	0	68.1	69.2	12.9
M1	1	61.8	74.8	13.7
M2	2	56.6	75.9	14.6
M3	4	57.1	74.9	12.8

膜的孔隙率是反映膜结构性能的一个重要参数,膜孔的数量越多,孔径越大,膜的孔隙率就越高。从表 2 可以看出,含有 mSiO₂-Cu 的 PES 膜的孔隙率均高于纯 PES 基膜。由图 3(b)可知,mSiO₂-Cu 增加了指数状孔的孔径,改善了膜孔之间的连通性,提高了膜的孔隙率。由 PES 基膜和复合膜的膜表面孔径计算结果(见表 2)可知,mSiO₂-Cu 对膜表面的孔径并没有明显影响,所制复合膜的表面孔径都在 12~15nm 之间。

2.4 膜的分离性能

2.4.1 PES/mSiO₂-Cu 复合膜的纯水通量及 BSA 截留率

图 5 为 mSiO₂-Cu 含量不同时,PES/mSiO₂-Cu

复合膜的纯水通量和对 BSA 的截留率。从图 5 可以看出:在 0.1MPa 的操作压力下,纯 PES 超滤膜的纯水通量仅为 97L/(m²·h);当铸膜液中 mSiO₂-Cu 质量分数为 1% 时,复合膜的纯水通量提高到 141L/(m²·h),BSA 截留率为 99.7%;当 mSiO₂-Cu 在铸膜液中的质量分数增加到 2% 时,复合膜的纯水通量增加到 185L/(m²·h),是纯 PES 膜纯水通量的 1.9 倍,而 BSA 截留率基本不变。纯 PES 铸膜液中,PES 的质量分数达到 18%,所制膜的表皮层比较致密,从而导致其水通量较低。当 mSiO₂-Cu 质量分数增加到 4% 时,复合膜的纯水通量达到最大值,然而其对 BSA 的截留率下降至 90.9%。PES 基膜的膜表面疏水性较强,随着 mSiO₂-Cu 含量的增加,复合膜表面亲水性增加,从而导致纯水通量提高。然而,当 mSiO₂-Cu 质量分数增加到 4% 时,复合膜表面形成缺陷导致截留率下降。因此,mSiO₂-Cu 的质量分数以 2% 为最佳。

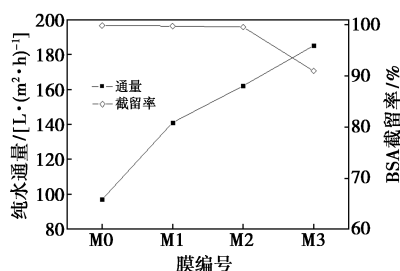


图 5 PES/mSiO₂-Cu 复合膜的分离性能

2.4.2 PES/mSiO₂-Cu 复合膜的抗污染性能

在操作压力为 0.1MPa 条件下,考察了 PES 基膜(M0)及 PES/mSiO₂-Cu 复合膜(M2)对 BSA 溶液(质量浓度 0.1g/L)的标准通量(J/J_0)。由图 6 可知,过滤 40min 后,PES 基膜的纯水通量与初始通量相比下降了 55%,而 PES/mSiO₂-Cu 复合膜仅下降 23%。由此可知,相比于 PES 超滤膜,PES/mSiO₂-Cu 复合膜具有良好的抗蛋白污染性能。对过滤后膜表面的 BSA 吸附量进行测定,结果表明,BSA 在 PES 超滤膜表面的沉积量达到 0.052mg/cm²,

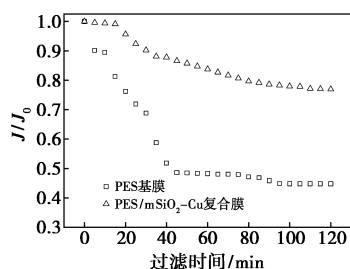


图 6 不同膜对 BSA 的过滤性能

而在 PES/mSiO₂-Cu 复合膜表面的沉积量仅为 0.016mg/cm²,进一步表明 mSiO₂-Cu 能有效提高 PES 超滤膜的抗蛋白吸附能力。

2.4.3 PES/mSiO₂-Cu 复合膜对河水的分离性能

取某河流的原水去除悬浮物后作为进水,研究了 PES/mSiO₂-Cu 复合膜对河水中有机的去除性能(常温、0.1MPa)。每次操作 3h,要用纯水冲洗复合膜。图 7 为膜的渗透通量和总有机碳(TOC)去除率随过滤时间的变化情况。从图 7 可以看出:膜的渗透通量随过滤时间的延长而下降。这是因为随着时间的推移,有机物在膜表面的吸附越来越多,形成滤饼层,导致膜渗透通量降低。对于 PES/mSiO₂-Cu 复合膜而言,过滤时间达 12h 时,复合膜的渗透通量为 68.6L/(m²·h),相比于初始通量下降了 24.6%。对于纯 PES 膜,过滤 12h 时膜通量为 24.6L/(m²·h),与初始通量相比下降了 57.6%。从图 7 可知,PES/mSiO₂-Cu 复合膜对 TOC 的去除率最高,在 12h 的过滤过程中基本保持在 80% 以上,表明 PES/mSiO₂-Cu 复合膜能成功去除水中的有机物。

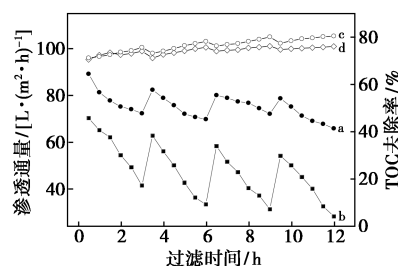


图 7 膜的渗透通量和 TOC 去除率随过滤时间的变化情况

(a: PES/mSiO₂-Cu 复合膜渗透通量; b: PES 基膜渗透通量; c: PES/mSiO₂-Cu 复合膜对 TOC 的去除率; d: PES 基膜对 TOC 的去除率)

2.5 PES/mSiO₂-Cu 复合膜抗菌性能

PES 基膜及 PES/mSiO₂-Cu 复合膜的抗菌性能用圆片扩散法进行表征。图 8 为基膜及复合膜对

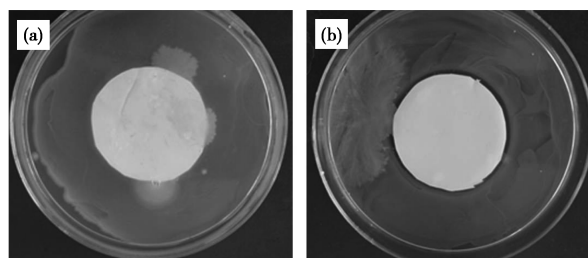


图 8 PES/mSiO₂-Cu 复合膜抑菌环实验结果

[(a) PES 基膜; (b) PES/mSiO₂-Cu 复合膜]

E. Coli 细菌的抗菌性能。由图 8 可看出, PES 基膜表面和周围生长了大量的 *E. Coli* 细菌, 膜周围没有任何的抑菌环出现, 表明 PES 基膜对 *E. Coli* 细菌没有任何的抗菌性能。相比于 PES 基膜, PES/ $m\text{SiO}_2$ -Cu 复合膜周围出现抑菌环。 $m\text{SiO}_2$ -Cu 加入膜中, Cu 离子会扩散到膜周围, 从而杀死膜附近的 *E. Coli* 细菌, 使其不能在膜表面和周围生长^[7]。

3 结论

以 $m\text{SiO}_2$ 为载体, 将 Cu 离子负载其表面, 制备出 $m\text{SiO}_2$ -Cu 抗菌材料, 对 PES 超滤膜进行抗污染修饰。研究了抗菌剂对 PES 超滤膜结构和抗污染性能的影响。结果发现, 适量的无机纳米颗粒会改善膜内孔的连通性, 增加膜表面亲水性, 提高膜的通量和抗蛋白污染的能力。膜中 Cu 离子使 PES/ $m\text{SiO}_2$ -Cu 复合膜具备良好的抗菌和抗生物膜污染性能, 复合膜对 TOC 去除率超过 80%。

参考文献

- [1] 权全, 柴儒洪, 肖长发, 等. PMIA 中空纤维膜在 MBR 系统中污染类型和处理城市污水效果研究[J]. 膜科学与技术, 2017, 37(2): 96-103.
- [2] 倪振威, 曹文平. 膜生物反应器(MBR)处理酒精生产废水的试验研究[J]. 工业安全与环保, 2015, 41(5): 24-27.
- [3] Yin Jun, Deng Baolin. Polymer-matrix nanocomposite membranes for water treatment[J]. Journal of Membrane Science, 2015, 479: 256-275.
- [4] Zhao S, Yan W T, Wang Z, et al. Improving permeability and antifouling performance of polyethersulfone ultrafiltration membrane by incorporation of ZnO-DMF dispersion containing nano-ZnO and polyvinylpyrrolidone[J]. Journal of Membrane Science, 2015, 478: 105-116.
- [5] Shen L G, Li L, Chen J R, et al. Effects of molecular weight distribution (Mw) on the performances of the polyethersulfone (PES) ultrafiltration membranes[J]. Journal of Membrane Science, 2015, 490: 220-226.
- [6] Huang L C, Zhao S, Wang Z, et al. In situ immobilization of silver nanoparticles for improving permeability, antifouling and anti-bacterial properties of ultrafiltration membrane[J]. Journal of Membrane Science, 2016, 499: 269-281.
- [7] Ben-Sasson M, Lu X L, Nejati S, et al. In situ surface functionalization of reverse osmosis membranes with biocidal copper nanoparticles[J]. Desalination, 2016, 388: 1-8.
- [8] 邢卫红, 仲兆祥, 景文珩, 等. 基于膜表面与界面作用的膜污染控制方法[J]. 化工学报, 2013, 4(1): 73-181.
- [9] 雷艳雄, 尹月玲, 靳国锋, 等. 纳米 SiO_2 对 PVA 基复合涂膜包装材料成膜透湿性能的影响[J]. 农业工程学报, 2011, 27(10): 359-364.
- [10] 赵斌, 欧阳密, 朱宝库, 等. 荷正电聚氯乙稀/聚乙烯亚胺共混交联超滤膜制备及其染料/盐分离性能[J]. 高校化学工程学报, 2016, 30(6): 1249-1256.
- [11] Liu F, Abed M R M, Li K. Preparation and characterization of poly(vinylidene fluoride) (PVDF) based ultrafiltration membranes using nano gamma- Al_2O_3 [J]. Journal of Membrane Science, 2011, 366(1/2): 97-103.
- [12] Eric M V H, Asim K G, Huang X F, et al. Physical-chemical properties, separation performance, and fouling resistance of mixed-matrix ultrafiltration membranes [J]. Desalination, 2011, 283: 89-99.
- [13] Cai Q, Luo Z S, Pang W Q, et al. Dilute solution routes to various controllable morphologies of MCM-41 silica with a basic medium[J]. Chem Mater, 2001, 13: 258-263.
- [14] Kim Y H, Lee D K, Cha H G, et al. Preparation and characterization of the antibacterial Cu nanoparticle formed on the surface of SiO_2 nanoparticles [J]. J Phys Chem B, 2006, 110: 24923-24928.

收稿日期: 2017-12-11

修稿日期: 2018-04-06

(上接第 117 页)

- [5] Cath T Y, Gormly S, Beaudry E G, et al. Membrane contactor processes for wastewater reclamation in space. I. direct osmotic concentration as pretreatment for reverse osmosis[J]. Journal of Membrane Science, 2005, 257(1): 85-98.
- [6] Cath T Y, Adams V D, Childress A E. Membrane contactor processes for wastewater reclamation in space. II. combined direct osmosis, osmotic distillation, and membrane distillation for treatment of metabolic wastewater[J]. Journal of Membrane Science, 2005, 257(1): 111-119.
- [7] McCutcheon J R, McGinnis R L, Elimelech M. A novel ammonia-carbon dioxide forward (direct) osmosis desalination process[J]. Desalination, 2005, 174(1): 1-11.
- [8] Akther N, Sodiq A, Giwa A. Recent advancements in forward osmosis desalination: a review[J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 281(1): 502-522.
- [9] Yang Q, Lei J, Sun D D, et al. Forward osmosis membranes for water reclamation[J]. Separation & Purification Reviews, 2016, 45(2): 93-107.
- [10] Zhou Zhengzhong, Lee Jimyang. Evaluating the viability of double-skin thin film composite membranes in forward osmosis processes[J]. Journal of Membrane Science, 2016, 502(1): 65-75.
- [11] Matabola K P, Bambo M F, Sikhwihlu K, et al. Chemical grafting of polystyrene sodium sulfonate (PSS) onto polyethersulfone (PES) powder and effect on the characteristics of the resultant ultrafiltration membranes[J]. Materials Today: Proceedings, 2015, 2(7): 3957-3963.

收稿日期: 2017-03-17