

# 含氧化石墨烯混合基质反渗透复合膜的制备及性能研究

芦 瑛<sup>1</sup>, 赵海洋<sup>1</sup>, 张 林<sup>1</sup>, 侯立安<sup>1,2</sup>

(1. 浙江大学化学工程与生物工程学系, 杭州 310027; 2. 第二炮兵后勤科学技术研究所, 北京 100011)

**[摘要]** 以间苯二胺(MPD)为水相单体、均苯三甲酰氯(TMC)为油相单体, 氧化石墨烯(GO)作为水相添加剂, 采用界面聚合法, 制备了GO-PA(聚酰胺)/PSF(聚砜)混合基质反渗透复合膜。采用扫描电子显微镜表征了膜形貌, 考察了该膜对氯化钠的截留性能及耐氯性。结果表明, 聚酰胺反渗透膜填充氧化石墨烯后, 其分离性能优于聚酰胺膜, 且具有较好的耐氯性。随着氧化石墨烯含量的增加, 膜的通量增大, 当添加量为0.005%时, 膜具有最大通量, 为63 L/(m<sup>2</sup>·h)。

**[关键词]** 氧化石墨烯; 聚酰胺; 混合基质膜; 反渗透; 耐氯性

**[中图分类号]** TQ028 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1009-1742(2014)07-0084-05

## 1 前言

随着水安全问题日趋严重, 反渗透技术在水处理领域的应用越来越广泛, 从海水淡化逐渐扩展到废水处理等领域, 与此同时, 对反渗透膜也提出了更高的要求。聚酰胺(PA)膜具有脱盐率高、通量大、操作压力低等优点, 但存在不耐游离氯、抗结垢和抗污染能力差等缺点, 使其在水处理领域中的拓展应用受到了限制。

石墨烯作为一种由碳原子构成的单层片状结构的纳米材料, 具有诸多优异特性, 已被广泛应用于超轻材料、电子设备等领域。目前, 石墨烯在水处理领域的应用逐渐成为关注的热点。与传统的反渗透膜相比, 石墨烯膜极薄的厚度, 有利于增大水通量, 良好的机械性能可减小操作压力。

2012年, Wang等<sup>[1]</sup>利用相转化法将聚偏氟乙烯(PVDF)和氧化石墨烯(GO)溶解在2-甲基甲酰胺(DMAc)中, 制得了有机无机混合基质超滤膜并考察了其机械性能、渗透性质及抗污染性。2013年,

Nair等<sup>[2]</sup>利用氧化石墨烯制备了一种亚微米厚度的膜, 各种液体和气体完全不能透过, 而水蒸气却可以畅通无阻的透过。Hu等利用氧化石墨烯和均苯三甲酰氯(TMC)自主装, 制备了一种新型分离膜并考察了其对盐溶液和染料的分性能<sup>[3]</sup>。Han等<sup>[4]</sup>利用过滤法制备了超薄的石墨烯纳滤膜, 考察了其对盐溶液和染料的分性能, 并首次提出了二维纳米材料分离过程的截留机理。David等<sup>[5]</sup>对亚纳米孔的石墨烯膜进行了分子模拟, 结果表明相对于聚酰胺反渗透膜, 其水通量可提高2~3个数量级。Zhao等<sup>[6]</sup>将异氰酸化的石墨烯加入聚砜中, 利用相转化的方法制备了超滤膜, 考察了膜的分离性能和抗污染性能, 其抗污染性能显著提高。

基于氧化石墨烯良好的水传递促进作用、亲水性和电荷效应, 本文采用界面聚合法, 将氧化石墨烯添加到界面聚合水相中, 制备GO-PA/PSF混合基质反渗透复合膜, 研究该混合基质膜对氯化钠溶液的分性能, 并考察其耐氯性能和耐污染性能。

**[收稿日期]** 2014-05-11

**[基金项目]** 国家自然科学基金资助项目(51238006); 高等学校博士学科点专项科研基金项目(20130101110064)

**[作者简介]** 张 林, 1972年出生, 男, 安徽当涂县人, 教授, 研究方向为膜科学与技术; E-mail: linzhang@zju.edu.cn

## 2 实验方法

### 2.1 GO-PA/PSF膜的制备

采用界面聚合的方法制备 GO-PA/PSF 混合基质反渗透复合膜。常温下,将 TMC 单体溶于正己烷,配制成一定浓度的有机相溶液;将间苯二胺(MPD)单体溶于超纯水,配制成一定浓度的水相溶液,并将一定比例的 GO 分散于 MPD 水溶液中;将平铺有聚砜(PSF)超滤底膜的玻璃板浸没于 MPD 水相溶液中,5 min 后取出,去除支撑膜表面过量的水相,再将其浸入 TMC 有机相反应一定时间,通过界面聚合反应在聚砜支撑膜表面形成一致密分离层,初生态复合膜在 60 °C 下热处理 20 min,最后用去离子水反复清洗以除去未反应的单体和溶剂,从而得到所需要的反渗透复合膜。

表1 不同GO浓度添加水相实验

Table 1 Experiment of different GO concentrations adding into aqueous phase

样品	1	2	3	4
水相	MPD	MPD+ 0.01 % GO	MPD+ 0.025 % GO	MPD+ 0.05 % GO
油相	TMC	TMC	TMC	TMC

### 2.2 GO-PA/PSF膜的表征

采用扫描电子显微镜(SEM, Ultra 55, CarlzeisD, 德国)表征膜表面和断面的形貌与结构。

### 2.3 GO-PA/PSF膜分离性能测试

将复合膜试样用大量去离子水洗净后装入膜性能评价装置,以 2 000 mg/L 的氯化钠水溶液作为原料液,在 25 °C, 1.6 MPa 条件下测定膜的分离性

能,采用式(1)计算膜的渗透通量。

$$J = \frac{V}{S \times t} \quad (1)$$

式(1)中, $t$ 为测试时间,h; $S$ 为膜的有效面积, $m^2$ ; $V$ 为透过液的体积,L。

由式(2)计算膜的截留率

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

式(2)中, $R$ 为溶质截留率,%; $C_f$ 为处理前水中盐的质量浓度,mg/L; $C_p$ 为处理后透过液中盐的质量浓度,mg/L。

### 2.4 GO-PA/PSF膜耐氯性能测试

本实验采用静态浸泡法考察聚酰胺反渗透复合膜的耐氯性:将所制备的膜样品裁成符合装置大小的小片,同时浸入活性氯浓度为 300 ppm(1 ppm=10<sup>-6</sup>)的次氯酸钠溶液中,在摇床内使膜与活性氯充分接触。每隔一段时间取出 6 张膜样品平行测试其分离性能。

## 3 结果与讨论

### 3.1 GO-PA/PSF膜表面与断面形貌

氧化石墨烯-聚酰胺反渗透膜的表面形貌如图 1 所示。纯聚酰胺膜表面呈现树叶状,并分布着许多紧密、均一的小突起。加入氧化石墨烯之后,膜表面形貌并无明显变化。图 2 为纯聚酰胺和氧化石墨烯-聚酰胺复合膜的断面形貌图。氧化石墨烯-聚酰胺的致密层的厚度大约在 160 nm,与纯聚酰胺膜的致密层厚度相近。上述结果表明,氧化石墨烯的添加并未改变膜的形貌和结构<sup>[7]</sup>。

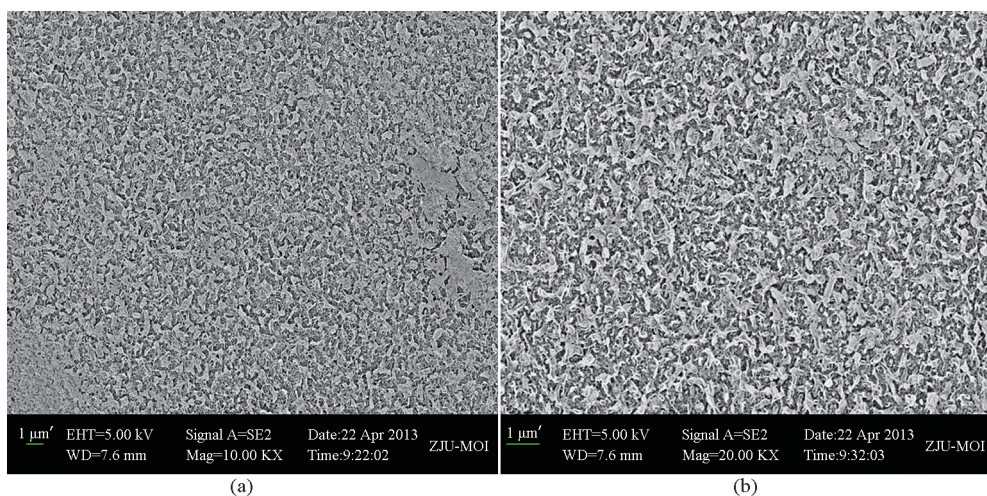


图1 氧化石墨烯-聚酰胺膜表面的扫描电子显微镜图谱

Fig. 1 SEM images of surface morphology of GO-polyamide membranes

注:氧化石墨烯添加量为(a)0.0%, (b)0.001%

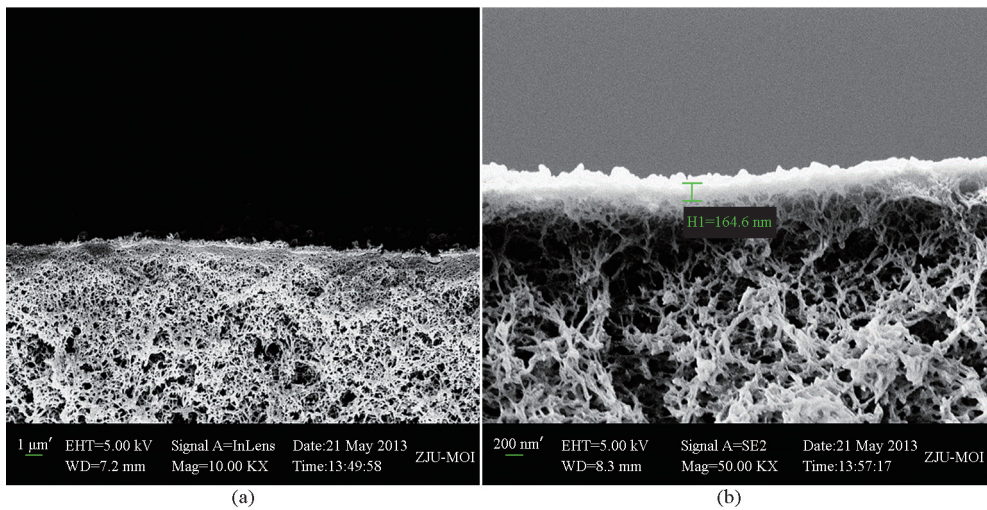


图2 氧化石墨烯-聚酰胺膜截面的扫描电镜图

Fig. 2 SEM images of cross-section morphology of GO-polyamide membranes

注:氧化石墨烯添加量为(a)0.0%, (b)0.001%

### 3.2 GO添加量对GO-PA/PSF膜分离性能的影响

在氧化石墨烯的溶解度范围内,如表2所示,将浓度为0~0.05%的氧化石墨烯添加到水相溶液中。实验发现GO浓度大于0.02%后,出现不同程度的石墨烯团聚现象,从而使石墨烯在膜表面分布

不均,水通量较低。在0.02%的浓度以下,以0.005%为梯度,分别测试了0、0.001%、0.0025%、0.005%、0.01%、0.015%等浓度下的聚酰胺膜的水通量和截留率。

表2 不同GO浓度添加水相团聚现象

Table 2 Experiment of different GO concentrations adding into aqueous phase

	1	2	3	4	5	6	7	8
水相GO浓度	0	0.001%	0.0025%	0.005%	0.01%	0.015%	0.02%	0.025%
结果	-	-	-	-	-	-	+	+

注:-表示无团聚现象;+表示有团聚现象发生

图3显示了氧化石墨烯添加量对GO-PA/PSF混合基质反渗透复合膜分离性能的影响。随着GO浓度的增加,膜的水通量先增大后减小,之后基本保持稳定。而截留率基本不变,保持在98%以上。当GO浓度为0.005%时,反渗透复合膜的纯水通量比纯PA膜增大20%。

氧化石墨烯的添加使得膜的水通量得以提高,其原因可能是由于:a.氧化石墨烯和PA间的间隙起到了水通道的作用,增大了聚酰胺之间的孔道大小;b.氧化石墨烯为片层状结构,水分子可与氧化石墨烯表面的氧原子形成氢键,在氢键作用下水分子发生无摩擦滑流<sup>[8]</sup>,通量增大,但对盐离子的截留影响甚微。

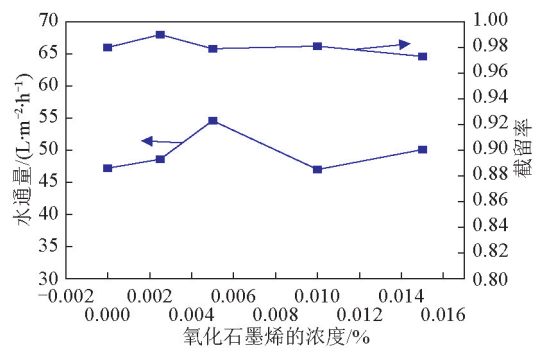


图3 氧化石墨烯添加量对GO水相添加膜分离性能的影响  
Fig. 3 Effect of GOs' loading on separation performance of GO-polyamide membranes

注:在25℃, 2000 ppm NaCl, 1.6 MPa条件下

### 3.3 GO-PA/PSF膜的耐氯性

图4为纯聚酰胺膜和GO-PA/PSF膜采用静态浸泡法测试耐氯性的结果。不同浓度膜的纯水通量均是先下降后上升,截留率略有下降,但均保持在98%左右。对于GO-PA/PSF膜,在次氯酸处理的最初2.5 h内,通量下降比较明显,2.5~12.5 h纯水通量上升。由此看出,GO-PA/PSF膜的耐氯性相比于纯聚酰胺膜的耐氯性能提高很多。在12.5 h的时候,纯聚酰胺膜的通量已达到初始通量的1.8倍,而浓度为0.015%的氧化石墨烯膜的通量是初始通量的1.1倍,通量的变化很小。PA膜接触次氯酸后,(-NHCO-)中的N-H键先氯化后水解,最终N-H键转变成酰胺分解<sup>[9]</sup>。在PA膜中加入GO之后,在一定程度上阻碍了氯原子对(-NHCO-)中的N-H键的进攻,从而增加了聚酰胺膜的耐氯性。

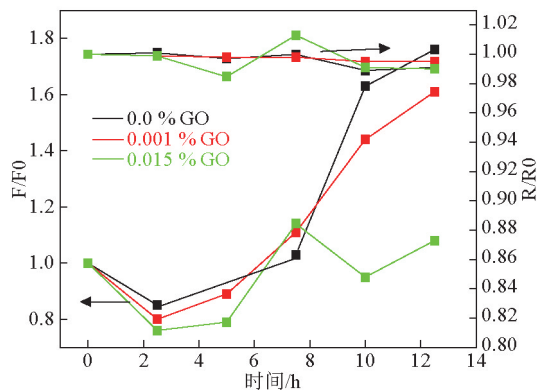


图4 次氯酸钠(300 ppm)处理纯聚酰胺膜和氧化石墨烯-聚酰胺膜通量随时间的变化

Fig. 4 Effect of sodium hypochlorite (300 ppm) treat time on normalized flux for pure polyamide membrane and GO-polyamide membrane

## 4 结语

本文以MPD与TMC为反应单体,加入不同浓度的氧化石墨烯,采用界面聚合法制备具有高水通

量的氧化石墨烯-聚酰胺反渗透复合膜,并对其分离性能进行测试。氧化石墨烯浓度大于0.2%时,石墨烯出现明显的聚集状态,纯水通量和截留率均非常低;在氧化石墨烯浓度小于0.2%时,随着氧化石墨烯浓度的增加,纯水通量呈现先增大后减小的趋势,截留率有略微增大,均在98%左右。当添加的氧化石墨烯量为0.005%时,纯水通量最大,达到63 L/(m<sup>2</sup>·h),比纯聚酰胺膜提高20%。

采用SEM对复合膜的膜表面与断面形态进行表征,发现氧化石墨烯的添加对表面与断面结构无明显影响。通过对氧化石墨烯-聚酰胺膜的耐氯性的测试发现其具有很好的耐氯性。

## 参考文献

- [1] Wang Z, Yu H, Xia J, et al. Novel GO-blended PVDF ultrafiltration membranes [J]. Desalination, 2012, 299: 50-54.
- [2] Nair R R, Wu H A, Jayaram P N, et al. Unimpeded permeation of water through helium-leak tight graphene-based membranes [J]. Science, 2012, 335(6067): 442-444.
- [3] Hu M, Mi B. Enabling graphene oxide nanosheets as water separation membranes [J]. Environmental Science & Technology, 2013, 47(8): 3715-3723.
- [4] Han Y, Xu Z, Gao C. Ultrathin graphenenanofiltration membrane for water purification [J]. Advanced Functional Materials, 2013, 23(29): 3693-3700.
- [5] David C T, Jeffrey C G. Water desalination across nanoporous Graphene [J]. Nano Lett, 2012, 12: 3602-3608.
- [6] Zhao H, Wu L, Zhou Z, et al. Improving the antifouling property of polysulfone ultrafiltration membrane by incorporation of isocyanate-treated graphene oxide [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2013, 15(23): 9084-9092.
- [7] Huang S H, Hsu C J, Liaw D J, et al. Effect of chemical structures of amines on physicochemical properties of active layers and dehydration of isopropanol through interfacially polymerized thin-film composite membranes [J]. Journal of Membrane Science, 2008, 307(1): 73-81.
- [8] Nair R R, Wu H A, Jayaram P N, et al. Unimpeded permeation of water through helium-leak tight graphene-based membranes [J]. Science, 2012, 335(6067): 442-444.
- [9] Park J, Choi W, Kim S H. Enhancement of chlorine resistance in carbon nanotube based nanocomposite reverse osmosis membranes [J]. Desalination and Water Treatment, 2010, 15: 198-204.

# Preparation and characterization of mixed matrix RO membrane of polyamide and GO

Lu Ying<sup>1</sup>, Zhao Haiyang<sup>1</sup>, Zhang Lin<sup>1</sup>, Hou Li'an<sup>1,2</sup>

(1. Department of Chemical and Biological Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China;

2. Institute for Logistic Science and Technology of the Second Artillery, Beijing 100011, China)

**[Abstract]** Graphene oxide (GO) mixed matrix reverse osmosis (RO) membranes were prepared with metaphenylenediamine (MPD) and trimesoyl chloride (TMC) by interfacial polymerization. The morphology of the membranes was characterized by scanning electron microscopy (SEM). The separation performance and chlorine resistance were also investigated. The results showed that owing to the hydrophilicity of GO, the membranes appeared to be more hydrophilic and had higher pure water fluxes than the bare polyamide RO membrane only with a slight change of rejection. The mixed matrix RO membrane of polyamide and GO showed better chlorine resistance than polyamide RO membrane. When the content of GO added in aqueous phase was 0.005 wt%, the flux of the membrane was maximum, and the flux of the membrane was 63 L/(m<sup>2</sup>·h).

**[Key words]** GO; polyamide; mixed matrix membrane; RO; chlorine resistance

---

(上接 83 页)

-covinyl alcohol) (EVAL) via immersion precipitation and were used to separate the oil/water emulsion. The chemical structure, morphology, mechanical performance and hydrophilicity of PVP/EVAL blend membranes were characterized by FTIR-ATR, scanning electron microscopy, tension test and water contact angle measurement. The effect of PVP content on the separation performance of oil/water emulsion was investigated. The results indicate that PVP content had a distinct effect on the morphology of PVP/EVAL membranes. The tensile strength and elongation at break of PVP/EVAL blend membrane with 10 wt% (the mass percent of PVP in the casting solution) PVP were 1.88 and 1.34 times, respectively, of that of pure EVAL membrane. When the content of PVP increased to 4 wt%, oil/water emulsion flux of PVP/EVAL blend membrane was 1.81 times of that of the pure EVAL membrane. The rejection ratio was 92.2%, slightly higher than the pure EVAL membranes. When the content of PVP increased to 10 wt%, the flux recovery ratio after washing increased from 51% to 77.98%.

**[Key words]** PVP; EVAL; blend membrane; oil/water separation; immersion precipitation