

热致相分离法高性能聚偏氟乙烯中空纤维膜先进制备技术及应用

唐元晖¹, 林亚凯², 王晓琳¹

(1. 清华大学化学工程系膜材料与工程北京市重点实验室, 北京 100084; 2. 北京赛诺膜技术有限公司, 北京 100083)

[摘要] 膜分离技术已经成为国际上市政污水和工业废水处理的核心理念。十年来清华大学化学工程系在先进膜材料制备及应用技术研究上开展了大量工作, 以膜材料配方设计、膜材料先进制造、膜组件设计与应用为主线, 突破多个技术难题和瓶颈, 实现了热致相分离(TIPS)法高性能聚偏氟乙烯(PVDF)中空纤维膜的工业化。首先, 基于对TIPS法成膜过程的热力学及动力学研究, 制备出具有大通量、高强度、亲水性好的PVDF微孔膜; 接着, 有机结合材料加工和单元操作, 形成PVDF中空纤维膜先进制造技术; 最后针对不同的工业环境和市政要求, 开发出不同规格的高性能膜组件。研究成果表明TIPS法突破了传统非溶剂致相转化法的限制, 可以作为市政污水和工业废水处理的首选膜材料制备技术。

[关键词] 热致相分离; 聚偏氟乙烯; 水处理; 膜制备

[中图分类号] TQ028 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1009-1742(2014)12-0024-11

1 前言

随着当前世界经济的迅速发展, 未来20年全球对水的需求量将从当前的 4.5×10^{12} t增长至 7×10^{12} t, 届时将有60%的城市人口面临水资源短缺。目前中国已经位列13个严重缺水的国家之一, 661个城市中有三分之一的城市缺水^[1]。水资源短缺和水环境污染已成为制约我国国民经济可持续发展和生活水平不断提高的重要因素。将污水收集处理后资源化是缓解缺水状况的最有效最经济的途径^[2]。以膜作为分离过程核心组件的膜分离技术在海水淡化, 工业废水、生活污水处理等水处理领域具有广泛应用, 其中包括微滤(MF)、超滤(UF)、纳滤(NF)、反渗透(RO)、电渗析(ED)^[3,4]。

自1960年Loeb和Sourirajan通过相转化法制备了第一张商业用醋酸纤维素反渗透膜以来^[5,6], 膜

分离技术经历了一个历时50年的快速发展时期, 在商业应用和科学研究等领域取得了一系列里程碑式的成就^[7,8]。Lux研究中心指出, 国际膜市场将从2009年的15亿美金增长到2020年的28亿美金, 主要包括MF、UF、NF、RO四类膜产品, 其中MF、UF的增长速度最快, 份额约占整个膜组件市场的一半^[9,10]。

自20世纪90年代, 日本旭化成(Asahi)公司提出热致相分离(TIPS)法制备聚偏氟乙烯(PVDF)膜的相关国际专利以来, PVDF在膜领域逐渐受到广泛关注^[11], 目前处于世界主导地位的膜生产厂商均采用PVDF生产超微滤膜。自1961年美国Pennwalt公司最先推出、1965年实现工业化以来, 凭借优异的理化性能, PVDF已经被广泛应用在化工、电子电气、建筑、军工等领域, 成为氟树脂中仅次于聚四氟乙烯的第二大品种^[12,13]。商业化PVDF材料大多是

[收稿日期] 2014-10-08

[基金项目] 技术研究发展计划资助项目(863计划)(2012AA03A604); 清华大学自主科研计划(20121088039)

[作者简介] 唐元晖, 1986年出生, 女, 甘肃兰州市人, 博士后, 从事相转化法膜制备的研究工作; E-mail: xl-wang@tsinghua.edu.cn

通过悬浮聚合或乳液聚合偏氟乙烯单体得到的,具有重复—CH₂—CF₂—单元结构^[13],CH₂和CF₂基团在碳链两侧的不同空间排布造就了PVDF的独特性能。PVDF是一种半结晶型聚合物,玻璃化温度-40℃,熔点约170℃,热分解温度在316℃以上,具有优异的机械性能、抗紫外线和耐老化性能,对波长200~400 nm的紫外线辐照稳定,其薄膜置于室外10~20年也不变脆龟裂。同时化学稳定性良好,不会被酸、卤素和强氧化剂所腐蚀,在100℃的高温硝酸、硫酸和盐酸中,性能基本不变。

PVDF膜的研发可以追溯到20世纪80年代,源于当时对纤维素膜制备所开展大量的基础研究,研究者在膜制备上已经积累了一定的经验^[14]。能够用于制备PVDF超微滤膜的方法主要有相转化法、烧结法和拉伸法,其中相转化法凭着其过程简单及成本较低,已经成为目前国内外超微滤膜制造厂商主要采用的方法,包括溶剂蒸发法、水蒸气吸入法、浸没沉淀(IP)法以及TIPS法^[15],IP法和TIPS法是目前最常用的PVDF超微滤膜制备方法。

TIPS法是美国Akzona公司的Castro在20世纪70年代末提出的一种高分子材料微孔膜制备方法,其过程是将聚合物和高沸点的稀释剂制备成高温均相溶液,浇铸成型(平板状或中空纤维状)后再以一定的速度冷却或淬冷溶液,使之发生相分离后固化,用常见且对环境较为友好的试剂萃取出分散在膜前体中的稀释剂,最终获得具有微孔结构的膜材

料^[16]。按照稀释剂与PVDF相互作用的不同,PVDF-稀释剂体系在降温后可能经历液-液(L-L)相分离或者固-液(S-L)相分离后再发生PVDF结晶固化,并可以分别称为TIPS-(S-L)过程和TIPS(L-L)过程^[17,18]。与IP法相比,TIPS在制备微孔膜方面有以下优点:a.易于通过选择合适的稀释剂或改变制膜工艺控制膜结构(孔径大小和孔隙率);b.由于相分离过程仅由温度参数控制,所得膜的缺陷较少;c.过程可控性强,制备过程易连续化;d.制备相同材质的微孔膜,比IP法得到的微孔膜相比机械强度更高。此外,TIPS过程还同时具有共混、热催化等特点,能够与制膜同步实现对膜材料基体或表面的改性,这也有助于提高微孔膜抗污染能力。

尽管PVDF膜制备始于20世纪80年代,但是直到近年来研究者们才针对TIPS法PVDF成膜过程开展了大量的研究工作^[19-23]。以“TIPS”为关键词在Web of Science上检索从1970年到2013年的文章和专利可知:文献总量在2000以后有显著的增长,意味着TIPS相关研究方向确实成为了膜科学领域的研究热点。TIPS法PVDF膜制备的关键问题在于稀释剂的选择,稀释剂对成膜过程和得到的膜结构和性能(机械性能、分离性能)都有决定性的影响。表1简要总结了自TIPS法PVDF膜制备提出到2008年以来,在稀释剂的选择方面开展的主要研究。

表1 TIPS法PVDF膜制备中针对稀释剂选择开展的主要研究

Table 1 A brief study history of diluent selection for membrane preparation of PVDF via TIPS

时间	主要作者	研究机构	稀释剂体系	主要结果
1985	Hiatt等 ^[24,25]	Akzona公司	环己酮、 γ -丁内酯、碳酸丙烯酯、二乙二醇乙醚乙酸酯(CABA)	膜微观结构呈现球粒堆积状,仅CABA作为稀释剂时,球粒结构与叶片簇结构可能同时存在
1987	Josefiak等 ^[26,27]	AKZONV公司	主稀释剂:三乙酸甘油酯(GTA)、二乙酸甘油酯、2-(2-丁氧基-乙氧基)-乙酸乙酯 第二稀释剂:蓖麻油、己二酸二辛酯	非溶剂的加入对成孔非常重要,在非溶剂存在的情况下降温,体系经历TIPS(L-L)过程。膜结构呈现蜂窝状,且蜂窝孔之间有细小通道连接
1990	Lloyd等 ^[20]	美国德克萨斯州立大学	稀释剂:邻苯二甲酸二丁酯(DBP)	膜结构呈现球粒堆积结构
1991 2000	Doi等 ^[11,28]	日本旭化成公司	稀释剂:DBP 添加剂:SiO ₂ 纳米粒子	添加疏水SiO ₂ 纳米粒子,成膜后用NaOH将SiO ₂ 纳米粒子溶解,得到具有三维网络结构的微孔膜
1996	Beck等 ^[29]	Memtec公司	二甘醇和GTA混合物	将聚合物溶液挤出后以60 m/min速率拉伸,拉伸因子为10.3;从电子显微镜照片上明显可以看到膜结构呈现拉伸的孔
2005	Smith等 ^[30]	3M公司	稀释剂:GTA	单纯使用稀释剂GTA呈现出松散的球粒堆积结构,添加成核剂可显著降低球晶尺寸,增加拉伸工艺可形成三位网络结构

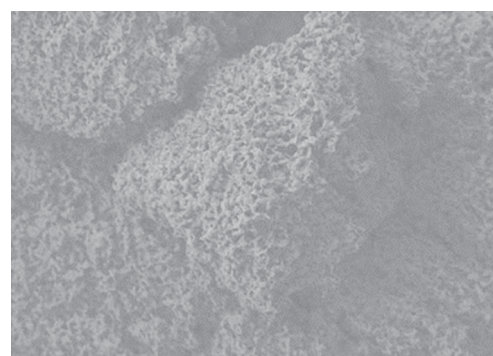
续表

时间	主要作者	研究机构	稀释剂体系	主要结果
2006	陈翠仙等 ^[31,32]	清华大学	稀释剂:丙二醇碳酸酯(PC)	膜结构显示球粒堆积结构
2006	吕晓龙等 ^[33,34]	天津工业大学	稀释剂:DBP 添加剂:CaCO ₃ 纳米粒子 主稀释剂:DBP	添加CaCO ₃ 为成核剂,膜结构显示球粒堆积结构
2007	徐又一等 ^[35,36]	浙江大学	第二稀释剂:邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯(DEHP)	当DBP在稀释剂中浓度超过30%,膜断面显示在膜的内外侧有一定厚度的球粒结构,并且随着DBP浓度的提高,球粒结构的比例进一步提高
2007	Cha等 ^[37]	Myongji大学,韩国	稀释剂:γ-丁内酯	添加PVDF的溶剂到冷却浴中可以抑制PVDF中空纤维膜的外表面致密皮层,所制备的中空纤维膜具有较大的平均孔径和多孔的外表面
2008	Matsuyama等 ^[38]		主稀释剂:GTA 辅稀释剂:甘油	膜断面呈现的球粒结构呈现随着非溶剂的增加而减少的趋势,且膜的孔隙率增加,从而有效提高了膜的水通量

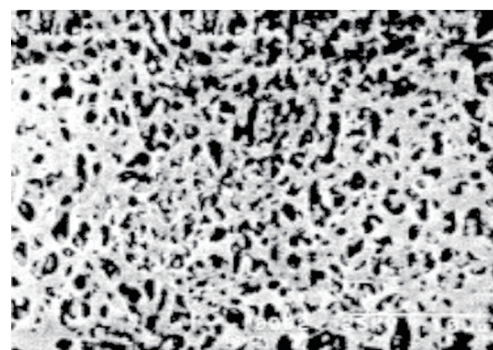
从表1所列的PVDF膜制备的研究可知,由于大多数醇类溶剂极性较强,在高温下也不能溶解PVDF,所以目前可以作稀释剂的只有酯类和砜类的一些溶剂,但文献中报道的诸如DBP、GTA以及PC等溶剂与PVDF形成的溶液体系,降温后都只能经历TIPS(S-L)相分离过程而后固化得到如图1(a)所示的球粒堆积结构,遗憾的是,这种膜的通透性和机械性能都不能令人满意。为了解决这个问题,有研究者试图在上述经历TIPS(S-L)相分离过程的体系添加甘油、DEHP等PVDF的非溶剂来调控成膜过程,提高膜的通透性和机械强度,但大多数实验结果并不能令人满意^[39-41]。除此之外,以日本旭化成公司为代表的研究者也试图将SiO₂、CaCO₃、TiO₂等纳米粒子添加入之前只能发生TIPS(S-L)过程的体系,其中以旭化成公司得到的三维网络互穿结构最为理想,见图1(b)^[42-44]。近年来TIPS法在材料制备领域的应用更加广泛。有人试图将TIPS和NIPS结合起来制备具备高强度、高截留率的微孔膜,也有一些研究者采用TIPS法制备具备特殊性能的微孔膜、多分散微球和支架等^[45,46]。

综上所述,PVDF-稀释剂体系降温后只能经历TIPS(S-L)过程得到具有球粒堆积结构的微孔膜,所以自2003年起清华大学化学工程系在此方向开展了大量工作,以期能通过TIPS(L-L)相分离过程制备PVDF微孔膜。以膜材料配方设计、膜材料先进制造、膜组件设计与应用为主线,首先针对膜材料基本物性,从理论发展、计算机模拟、实验等多方面出发深入研究了TIPS(L-L)相分离过程的热力学和动力学影响因素,从而制备出具有大通量、高强度、亲水性好的PVDF微孔膜;进而有效结合材料加工

和单元操作,形成PVDF中空纤维膜先进制造技术;最后针对不同的工业环境和市政要求,开发出不同规格的高性能膜组件并实现了广泛应用。十年来在此方向共发表论文和专利等50多篇,占此方向论文和专利总数的6%,处于世界上研究团体的前列。下文将逐一介绍在PVDF膜制备、中空纤维膜先进制造以及膜组件设计与应用的相关研究。



(a) 稀释剂为DBP得到的球粒堆积结构



(b) 旭化成公司制备的三维网络互穿结构

图1 不同PVDF膜断面结构^[14,30]Fig. 1 Different cross-section morphologies of membranes^[14,30]

2 热致相分离法PVDF膜制备

2.1 成膜过程的热力学研究

对于TIPS法而言,选择一种合适的稀释剂是实现微孔膜制备以及热力学或动力学研究的基础。由于PVDF的极性较高,所以不适合采用溶度参数来衡量它与稀释剂之间的相互作用。课题组在2006年通过大量实验研究发现介电常数(ϵ)是反映范德华作用能和Hamaker常数的重要参数之一,物理意义直观且容易获得。从PVDF-稀释剂间介电常数差异对膜结构的影响研究可知,稀释剂与高聚物介电常数相接近的体系,PVDF的分子间引力作

用与斥力作用相均衡,易于发生L-L相分离,即TIPS(L-L)过程,在淬冷条件下可形成近似双连续的结构;而反之对于介电常数差异性较大的体系,PVDF的分子间作用以引力为主导,则容易发生TIPS(S-L)过程,形成球粒堆积结构的微孔膜。以此为基础,在20多种酯类、酮类的有机溶剂中,找到第一个能与PVDF形成的体系降温后发生TIPS(L-L)过程的稀释剂二苯甲酮(DPK),并通过热台-显微镜绘制了PVDF-DPK体系相图,如图2(a)所示,初步解决了通过TIPS法制备PVDF膜缺少合适单一稀释剂的问题,并制备出具有双连续贯通孔结构的膜试样^[47-50]。

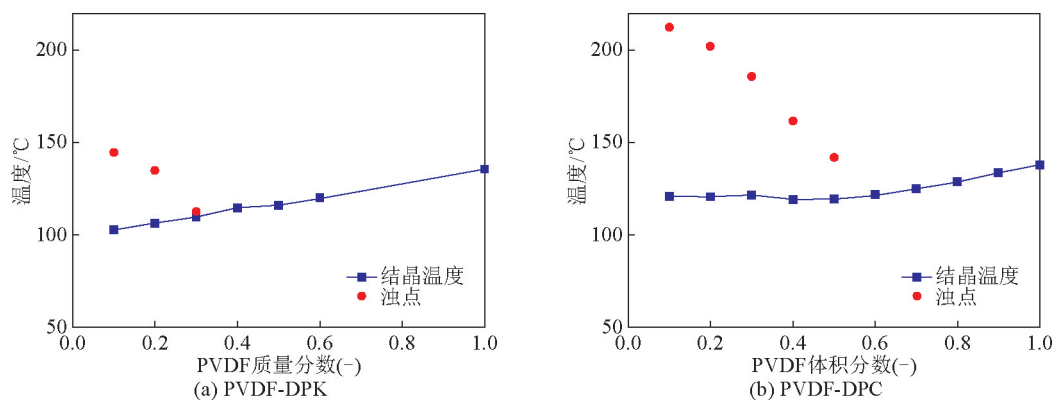


图2 不同体系的相图^[50,51]

Fig. 2 Phase diagrams of different systems^[50,51]

而PVDF-DPK体系的L-L相分离区较窄(偏晶点小于30 wt%,质量分数),在TIPS制膜技术通常采用的聚合物浓度范围内(30~40 wt%),所制备的微孔膜断面呈块状紧密堆积结构,膜的水通量较低。为了扩大PVDF-稀释剂的L-L相分离区,则需要选择与PVDF的相互作用弱于DPK的稀释剂。如果将稀释剂的选择范围限定为以两个对称苯环为基本骨架的类似于DPK的稀释剂,分别是碳酸二苯酯(DPC)和二苯甲烷(DPM),其分子结构式如图3所示:DPK分子极性主要是由羰基氧原子吸电子能力

强于碳原子所引起;而DPC的羰基两边的氧原子将电子云偶极向碳原子方向拉回,因此DPC与DPK相比,羰基上的电子云会靠近碳原子从而分子极性更低;而DPM由于对称苯环之间的次甲基极性弱于羰基,因此DPM分子极性弱于DPK和DPC。实验发现,PVDF-DPC体系有明显L-L相分离现象,且L-L相分离区较宽,实现了在较高聚合物浓度(大于30 wt%)下获得双连续膜孔结构,PVDF-DPC体系相图如图2(b)所示^[51]。

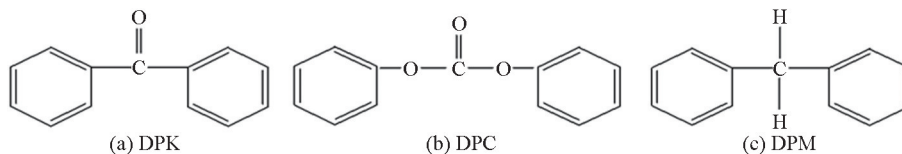


图3 稀释剂的分子结构式^[51]

Fig. 3 Molecular structures of diluents^[51]

然而纵观 TIPS 法制备 PVDF 微孔膜的研究历程,可以清楚地发现,理想的单一稀释剂的选择是非常困难的,所以需要探寻能够扩大 L-L 相分离区的其他方法。通过研究发现,在 PVDF-DPK 体系加入一定量的非溶剂 1,2-丙二醇(PG)与 DPK 组成混合稀释剂,可以扩大体系的液-液相分离区,如图 4 所示,在聚合物高于 30 wt% 的浓度下依然可获得双连续结构^[52]。与此同时,课题组还建立了一个基于耗散粒子动力学(DPD)模拟方法的用于研究聚合物-稀释剂体系热致相分离成膜过程的方法^[53,54]。通过研究发现,在原本降温后经历 TIPS(S-L)过程的聚合物-稀释剂体系中添加第二稀释剂将会减弱聚合物与稀释剂混合物之间的相互作用,从而使得体系降温后能够经历 TIPS(L-L)过程,使得膜断面结构从球粒推挤向双连续方向转变;同时,在选择辅稀释剂的过程中应该同时考虑稀释剂分子结构以及溶度参数等,应该选择与聚合物相容性差但同时与主稀释剂相容性好的辅稀释剂。

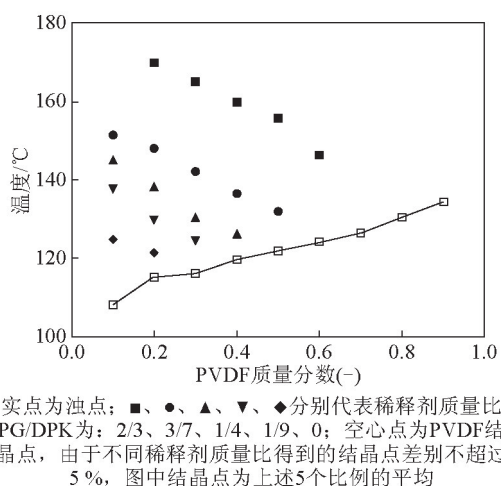


图 4 PVDF-二元稀释剂(DPK/PG)体系相图^[52]
Fig. 4 Phase diagram of the PVDF-binary diluent (DPK/PG) system^[52]

2.2 成膜过程的动力学研究

虽然确定热力学相图是研究成膜过程的基础,但由于实际 TIPS 过程进行的非常快,很难达到理想的平衡态,因此只有将热力学相图与相分离动力学研究相结合,才能够对制膜工艺参数的选择和最后膜结构的调控起到预测作用。

研究初期,笔者等通过实验摸索了 PVDF 浓度、冷却速率、蒸发时间等因素对 TIPS(L-L)成膜过程的影响。发现随着 PVDF 浓度的增大,微孔膜断面结构由双连续结构逐渐过度到蜂窝状结构,最后达到块状紧密堆积结构,在此过程中膜孔径和孔隙率减小,拉伸强度增大。另外,当聚合物浓度低于相图中的偏晶点时,形成的膜孔径随冷却速率的增大而减小;当聚合物浓度高于偏晶点时,形成的球粒的尺寸随着冷却速率的增大而减小;最后,随着蒸发时间的增加,膜断面中靠近外表面的结构逐渐变得致密,甚至产生皮层结构,而内表面变化不大,拉伸强度略有增加。

PVDF 链段固化后可以得到至少四种明确的晶型: α 、 β 、 γ 、和 δ , 其中 α 晶型最常见。结晶度受诸如聚合物分子量、分子量分布、聚合方法、热历史以及冷却速率等多种因素影响,通常在 30%~70%。通过实验研究发现在 TIPS 过程中,聚合物链段与稀释剂组分之间的相互作用对于膜形成有非常重要的影响,即 PVDF 的结晶对最后形成的膜结构有决定性作用。所以研究组对 PVDF 结晶对 L-L 相分离的影响进行了深入的研究。首先,通过实验证明在 TIPS 过程中, PVDF 结晶对于结晶结构和稀释剂液滴共存的两相影响显著。随后研究了纳米粒子对 PVDF 结晶性能的作用,将四种纳米粒子(包括蒙脱土(MMT)、 SiO_2 、 CaCO_3 和聚四氟乙烯(PTFE))以一定浓度添加到 PVDF-DPK 体系中,通过实验研究表明当纳米粒子浓度低于 1.0 wt% 时,纳米粒子能够起到促进成核和加速球晶生长的作用,且这种促进能力按照 $\text{SiO}_2 > \text{CaCO}_3 > \text{PTFE} > \text{MMT}$ 的顺序递减,当引入量高于 5.0 wt% 时, PVDF 结晶会受到一定阻碍。MMT 与 PVDF 分子之间的相互作用较强,更适宜成膜,但是由于纳米颗粒 MMT 表面与 PVDF 分子链之间相互作用有限,所以纳米颗粒完全有可能在 PVDF 结晶过程中受排挤,尤其在 TIPS 过程中,由于溶剂的存在,分子链运动较容易,发生 S-L 相分离时, PVDF 结晶过程中可能将纳米颗粒夹杂在球晶或者片晶之间,使得在最终的膜结构中表现出球晶或片晶的松散堆积,无法实现对膜机械性能的明显提升。所以通过引入聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA),使 MMT 可以较好与 PVDF 相结合,在 PVDF 结晶时,由于 PMMA 与 PVDF 以及 MMT 都有较好的相

互作用,因此PVDF片晶可以紧密的联系起来。从而可以得到由于PVDF晶型从 α 型到 β 型的转变而形成的PVDF超分子结构,见图5^[55-57]。

3 PVDF中空纤维膜的先进制备

一般来讲,膜分离过程的传质速率较小,所以为了满足实际工业过程处理大量物料的需要,发展了中空纤维膜。与其他分离膜相比,中空纤维膜具有比表面积大、装填密度高、放大容易以及自支撑等优点。在TIPS(L-L)成膜过程热力学和动力学研究的基础上,化工系将材料加工与单元操作有机结合,自主开发了集纺丝和稀释剂回收于一体的连续可控PVDF中空纤维膜制备的一体化装置,包括物料混合、熔融纺丝、膜丝后处理、溶剂回收四大部分,如图6所示:将PVDF、稀释剂等(粉末)按一定的比例投加到加料器,通过双螺杆将物料混合均匀并

加热剪切形成均相聚合物溶液。

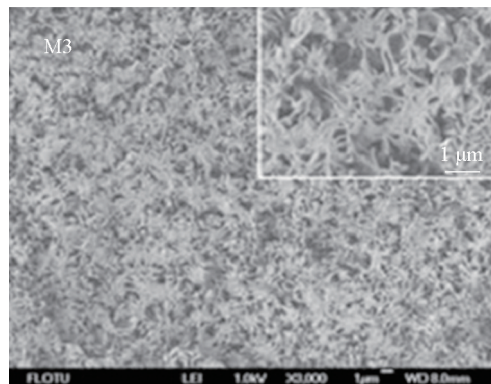


图5 PVDF/MMT/PMMA/DPK体系的微孔膜断面结构

Fig. 5 A cross section of the mixture derived from PVDF/MMT/PMMA/DPK system

注: PVDF/MMT/PMMA/DPK体系组成为29.4/0.3//0.3/70(质量比)

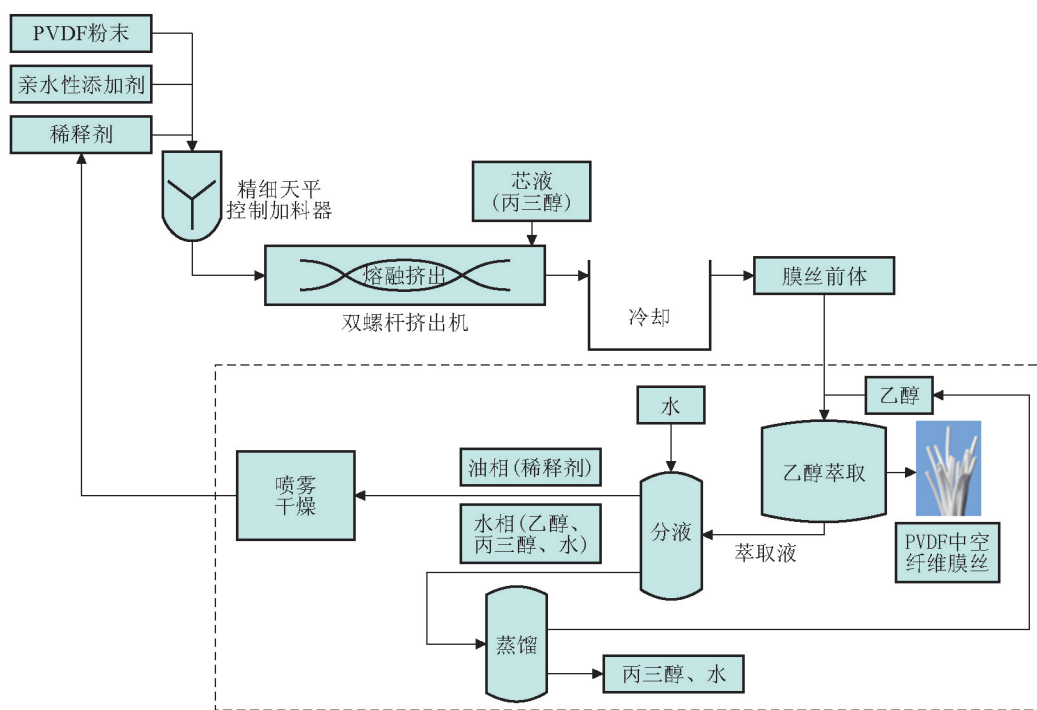


图6 PVDF中空纤维膜连续制备的流程图

Fig. 6 A schematic of the advanced production system for PVDF hollow fiber membrane via TIPS process

铸膜液(包括聚合物溶液和芯液)由喷丝头挤出,通过一段空气间隙后浸入冷却水浴中,诱导发生相分离并固化成型。将固化成型的膜丝卷绕在收卷装置后,取下膜丝后采用乙醇萃取中空纤维中的稀释剂,得到PVDF中空纤维膜丝。向萃取液中加水,静置分液,水相经蒸馏得到的乙醇作为萃取

剂循环使用,油相稀释剂经喷雾干燥再循环利用。

此连续性工艺稳定可控性强,单根膜丝的制备时间只需要几分钟,且所制得的膜丝一致性达到99.9%。通过自主开发的索氏萃取-降温结晶-萃取剂精馏纯化循环回收的绿色工艺(见图6虚线框内),可将稀释剂与萃取剂(乙醇)完全回收再利用,

稀释剂和萃取剂回收率达到99%，实现了溶剂近“零”排放，这不仅达到了节能减排，环境友好的目的，同时也大大节约了生产成本，使获得的高性能PVDF中空纤维膜极具成本优势。

图7是在扫描电子显微镜(SEM)下观察到制得的中空纤维膜丝的轮廓、断面、外表面和内表面的构造。仔细观察三张不同部位的断面图7(b)、(c)和(d)，可发现整个断面呈现明显的非对称结构：靠近外表面的孔小于靠近内表面的孔，表层无明显皮层结构。表2总结了PVDF中空纤维膜产品的特性。

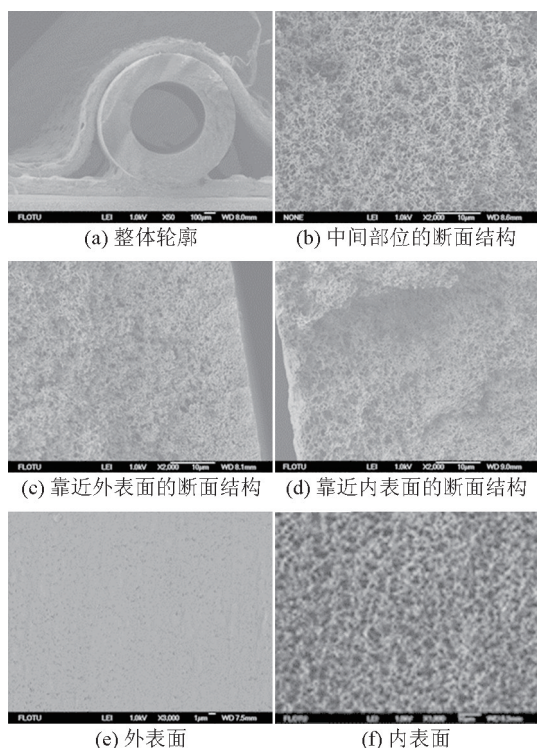


图7 TIPS法PVDF中空纤维膜的结构

Fig. 7 SEM photographs of PVDF hollow fiber membrane prepared via TIPS process

表2 TIPS法PVDF中空纤维微孔膜系列产品基本性能

Table 2 Specifications of PVDF hollow fiber membrane products by TIPS method

膜丝类型	HF2600	HF1800	HF1300	HF1000
内/外径之比/mm	1.4/2.6	1.2/1.8	0.7/1.3	0.5/1.0
平均孔径/mm	0.1	0.1	0.1	0.1
拉伸强度 /MPa	>6.0	>6.0	>6.0	>6.0
断裂伸长率/%	>150 %	>140 %	>120 %	>100 %
纯水通量 L/(m ² ·h·100 kPa)	>1 000	>1 000	>1 000	>1 000
化学耐药性 (ppm NaClO)	5 000	5 000	5 000	5 000
清洗 pH值	1~13	1~13	1~13	1~13

注: 1 ppm=10⁻⁶

4 PVDF中空纤维膜组件设计及应用

2009年,清华大学化学工程系将这一具有自主知识产权的PVDF中空纤维膜制备工艺成功转化给了北京赛诺膜技术有限公司,实现了TIPS法PVDF中空纤维膜丝规模化生产。在此基础上,利用独创的密封胶配方及双层封端浇注技术,面向不同的应用领域,设计并开发了不同的系列化膜组件产品,包括压力式组件、浸没式组件、MBR组件。MBR膜组件及集成装备,可广泛应用于不同工业污水废水的处理回用等水处理领域,并取得了良好的应用效果。

4.1 PVDF膜组件在钢铁工业的应用

PVDF压力式组件具有大通量、高强度和耐药性强等特点,因此在处理高浊度污水中展现出突出优势,已经在多个工业项目上得到应用,如采用UF-RO集成系统处理唐山国丰钢铁有限公司的二级出水和钢铁废水混合液,工程日处理量达25 000 m³/d^[58]。

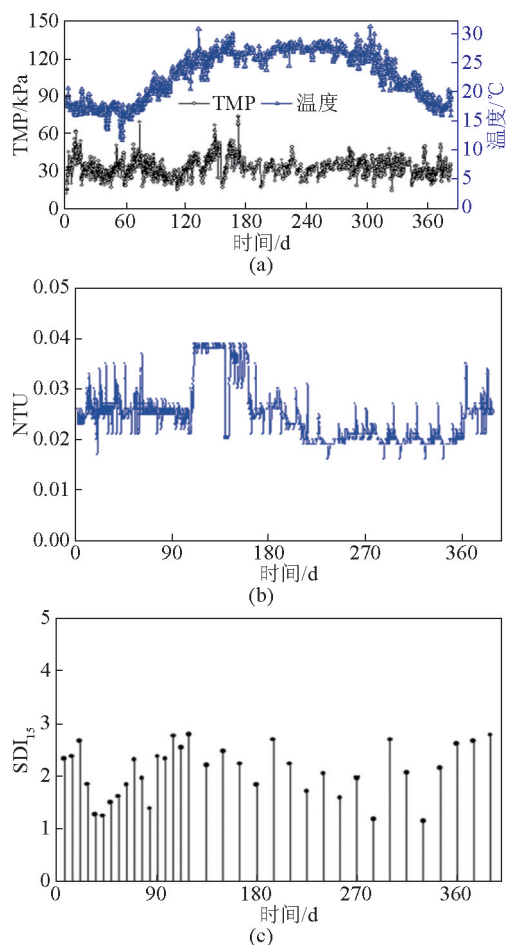


图8 压力式膜组件的运行性能

Fig. 8 Performance of the pressurized modules

RO膜过程中采用的是PROC10组件(源于日本东/海德能)和BW30-365FR组件(源于陶氏化学)。图8为该集成系统中MF膜组件的多种性能,包括长期运行过程中水温和跨膜压差(TMP)的变化曲线,以及实验期间MF出水浊度(NTU)和SDI₁₅(污染指数)的变化情况。由图8可知,在连续13个月的实验中,尽管进水水温波动较大,MF膜组件仍然表现出良好的运行稳定性:在操作通量恒定为60 L/(m²·h⁻¹)条件下,TMP的变化范围主要为25~35 kPa,出水浊度小于0.05 NTU,而且主要在0.2~0.4 NTU范围内波动;SDI₁₅的值均小于3,平均值为2.09,满足RO长期运行要求。以该MF出水为RO进水时,RO膜组件可以长期稳定运行,大规模实验的结果显示其清洗周期超过6个月。本实验结果表明在MF-RO集成大规模处理主要含二级出水的污水的过程中,即使进水水质复杂且存在波动,但基于新型PVDF中空纤维微滤膜的MF系统可以长期稳定运行,并提供质量稳定可靠的出水,保证后续RO系统的稳定操作。这种引入基于热法(TIPS)的超滤系统作为反渗透的预处理(双膜法)能够确保反渗透过程的稳定运行,处理钢铁企业生产废水效果明显,能够为企业生产提供优质的水源并保证了

低耗能,同时可以大大减少新水消耗和外排水量,实现了增钢节水的目标,优化了周边地区环境质量,能够取得良好的经济效益和社会效益。

4.2 PVDF膜组件在电子工业的应用

MBR组件的设计基于先进的膜系统设计理念,膜丝独立分布能够有效降低污泥沉积,使得气、水分布均匀,从而实现突出的膜丝擦洗效果,将组件、膜箱、曝气及集水高度集成,占地是常规MBR的2/3。将MBR与RO集合起来进行工业污水回收利用正逐渐受到人们的关注,比如采用MBR-RO集成处理半导体废水并实现回用的相关实用项目^[59]。图9为MBR系统正式运行期间,TMP在多个维护性清洗(MC)周期内的变化情况,以及运行期间出水SDI₁₅指标随时间的变化。结果显示每次维护性清洗均可使TMP下降到初始值,清洗效果的重现性好,说明在控制合适的TMP条件下,膜组件的渗透性能可通过维护性清洗得到有效恢复。MBR出水的SDI₁₅值大多处于1.1~3.5,均小于4,平均值为2.3。这表明,MBR出水作为RO进水可以显著缓解RO膜上的胶体污染,以SDI₁₅值为参考则出水完全满足RO进水要求,有效确保高精度分离单元RO的稳定运行。

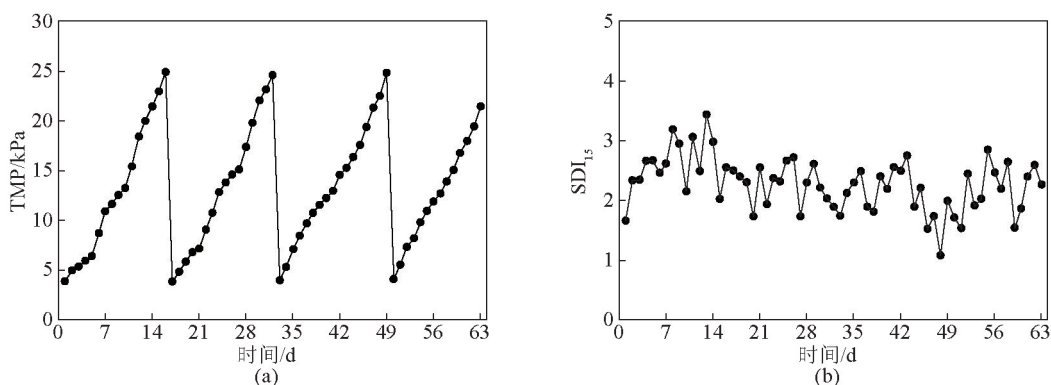


图9 MBR组件的运行性能

Fig. 9 The performance of the MBR components

本文在对国内外TIPS法PVDF超微滤膜制备研究进行总结的同时,回顾了近十年来课题组开展的通过TIPS(L-L)过程制备高性能PVDF中空纤维超微滤膜的一系列理论和实验研究。首先,基于对TIPS法成膜过程的热力学及动力学研究,制备出大流量、高强度的PVDF中空纤维膜并实现了其规模化绿色生产,随后针对不同的处理对象和应用环境,设计并开发出不同规格的PVDF中空纤维膜组件,最后简要介绍了压力式膜组件以及MBR膜组件在不同工业领域的应用情况。本文表明TIPS法

突破了传统相转化法的限制,能够制备出结构完善、性能突出的适用于工业废水处理、污水回用的超微滤膜。

参考文献

- [1] 孙怡文,王晓琳. ALCHE2011年会“膜与膜过程”分会报告概述[J]. 膜科学与技术, 2012, 32(1): 122-125.
- [2] 马东春. 中国缺水问题与污水资源化——以北京市为例[J]. 水利经济, 2006, 24(6): 44-47.
- [3] 王晓琳,杨健,徐南平,等. 我国液体分离膜技术现状及展望[J]. 南京工业大学学报, 2005, 27(5): 104-110.
- [4] 高从堦. 膜技术与饮用水处理[C]// 2010年膜法市政水处理技

- 术研讨会论文集. 上海:2010.
- [5] Loeb S, Sourirajan S. Simulating microscopic hydrodynamic phenomena with dissipative particle dynamics [J]. *Europhysics Letters*, 1992, 45, 15-160.
- [6] Loeb S, Sourirajan S. High flow porous membranes for separating water from saline solutions, US Pat: 3133132, 1964-5-12.
- [7] 高从培. 膜技术与饮用水处理[C]//2010年膜法市政水处理技术研讨会论文集. 上海:2010.
- [8] 王从厚, 吴 鸣. 国外膜工业发展概况 [J]. *膜科学与技术*, 2002, 22(1): 65-72.
- [9] Lonsdale H K. The growth of membrane technology [J]. *Journal of Membrane Science*, 1982, 10, 81-181.
- [10] Lux Research Inc. Membrane industry takes over new markets as it grows to \$2.8 billion[R]. 2011, 10.
- [11] Doi Y, Matsumura H. Polyvinylidene fluoride porous membrane and a method for producing the same [P]. US5022990 A, 1991-6-11.
- [12] Liu F, Hashim N A, Liu Y, et al. Progress in the production and modification of PVDF membranes [J]. *Journal of Membrane Science*, 2011, 375: 1-27.
- [13] Takamura M. Process for polymerizing vinylidene fluoride [P]. US Pat: 3193539. 1965-7-6.
- [14] Munari S, Bottino A, Capannelli G. Casting and performance of polyvinylidene fluoride membranes [J]. *Journal of Membrane Science*, 1983, 16: 181-193.
- [15] Mulder M. Basic Principles of Membrane Technology [M]. *Netherlands: Kluwer Academic Publishers*, 1996.
- [16] Castro A J. Methods for making microporous products [P]. US Patent No: 4247298, 1981-1-27.
- [17] Lloyd D R, Kim S S, Kinzer K E. Microporous membrane formation via thermally induced phase separation. II. Liquid-liquid phase separation [J]. *Journal of Membrane Science*, 1991, 64: 1-11.
- [18] Kim S S, Lloyd D R. Microporous membrane formation via thermally induced phase separation. III. Effect of thermodynamic interactions on the structure of isotactic polypropylene membranes [J]. *Journal of Membrane Science*, 1991, 64: 13-29.
- [19] Hauptschein M, Yoshida H. Porous polyvinylidene fluoride resin film and process for producing the same [P]. US Pat: 6299733 B13133132, 2001-5-12.
- [20] Lloyd D R, Kinzer K E, Tseng H S. Microporous membrane formation via thermally induced phase separation. I. Solid-liquid phase separation [J]. *Journal of Membrane Science*, 1990, 52: 239-261.
- [21] Ma W Z, Chen S J, Zhang J, et al. Membrane formation of poly(vinylidene fluoride)/poly(methyl methacrylate)/diluent via thermally induced phase separation [J]. *Journal of Membrane Science*, 2009, 111: 1235-1245.
- [22] Cui Z Y, Xu Y Y, Zhu L P, et al. Preparation of PVDF/PEO-PPO-PEO blend microporous membranes for lithium ion batteries via thermally induced phase separation process [J]. *Journal of Membrane Science*, 2008, 325: 957-963.
- [23] Rajabzadeh S, Maruyama T, Ohmukai Y, et al. Preparation of PVDF/PMMA blend hollow fiber membrane via thermally induced phase separation (TIPS) method [J]. *Separation and Purification Technology*, 2009, 66: 76-83.
- [24] Hiatt W C, Vitzthum G H, Wagener K B. Microporous membranes via upper critical-temperature phase-separation [J]. *Abstr. Pap. Am. Chem. Soc.* 1984, 187(APR): 35-PMSE.
- [25] Hiatt W C, Vitzthum G H, Wagener K B, et al. Microporous membranes via upper critical-temperature phase-separation [J]. *Acs Symposium Series*, 1985, 269: 229-244.
- [26] Josefiak C, Wechs F. Porous shaped bodies, and method and apparatus for the production thereof [P]. US Pat: 4666607 A, 1987-5-19.
- [27] Josefiak C, Wechs F. Method for the production of porous bodies with adjustable total pore volume, adjustable pore size and adjustable pore walls [P]. US Pat: 4594207 A, 1986-6-10.
- [28] Doi Y, Matsumura H. Porous polyvinylidene fluoride resin film and process for producing same [P]. CN1265048 A, 2000-8-30.
- [29] Beck T W, Lee M B, Grant R D, et al. Method of making polyvinylidene fluoride membrane [P]. US5489406 A, 1996-2-6.
- [30] Smith S D, Shipman G H, Floyd R M, et al. Microporous PVDF films and method of manufacturing [P]. US20050058821, 2005-3-17.
- [31] Su Y, Chen C X. Method for preparing polyvinylidene fluoride flat plate porous film by thermal phase separation process [P]. CN100404114 C, 2008-7-23.
- [32] Su Y, Chen C X, Li J G, et al. PVDF membrane formation via thermally induced phase separation [J]. *J Macromol Sci Part A-Pure Appl Chem*, 2007, 44(1): 99-104.
- [33] Li X F, Lu X L. Morphology of polyvinylidene fluoride and its blend in thermally induced phase separation process [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2006, 101(5): 2944-2952.
- [34] Lu X L, Li X F. Preparation of polyvinylidene fluoride membrane via a thermally induced phase separation using a mixed diluent [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2009, 114 (2): 1213-1219.
- [35] Ji G L, Zhu L P, Zhu B K, et al. Structure formation and characterization of PVDF hollow fiber membrane prepared via TIPS with diluent mixture [J]. *Journal of Membrane Science*, 2008, 319(1-2): 264-270.
- [36] Ji G L, Du C H, Zhu B K, et al. Preparation of porous PVDF membrane via thermally induced phase separation with diluent mixture of DBP and DEHP [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2007, 105(3): 1496-1502.
- [37] Cha B J, Yang J M. Preparation of poly(vinylidene fluoride) hollow fiber membranes for microfiltration using modified TIPS process [J]. *Journal of Membrane Science*, 2007, 291(1-2): 191-198.
- [38] Rajabzadeh S, Maruyama T, Sotani T, et al. Preparation of PVDF hollow fiber membrane from a ternary polymer/solvent/nonsolvent system via thermally induced phase separation (TIPS) method [J]. *Separation and Purification Technology*, 2008, 63(2): 415-423.
- [39] Lu X L, Li X F. Preparation of polyvinylidene fluoride membrane via a thermally induced phase separation using a mixed diluent [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2009, 114 (2): 1213-1219.
- [40] Liu M, Xu Z L, Chen D G, et al. Preparation and characterization of microporous PVDF membrane by thermally induced phase separation from a ternary polymer/solvent/nonsolvent system [J]. *Desalin Water Treat*, 2010, 17 (1-3): 183-192.
- [41] Song Z Y, Xing M H, Zhang J, et al. Determination of phase diagram of a ternary PVDF/gamma-BL/DOP system in TIPS process and its application in preparing hollow fiber membranes for membrane distillation [J]. *Sep Purif Technol*, 2012, 90: 221-230.
- [42] Cui A H, Zhen L, Xiao C F, et al. Effect of micro-sized SiO₂-particle on the performance of PVDF blend membranes via TIPS [J]. *Journal of Membrane Science*, 2010, 360(1-2): 259-264.
- [43] Pan B J, Zhu L, Li X F. Preparation of PVDF/CaCO₃ compos-

- ite hollow fiber membrane via a thermally induced phase separation method [J]. *Polym Compos*, 2013, 34 (7): 1204–1210.
- [44] Shi F M, Ma Y X, Ma J, et al. Preparation and characterization of PVDF/TiO₂ hybrid membranes with ionic liquid modified nano-TiO₂ particle [J]. *Journal of Membrane Science*, 2013, 427: 259–269.
- [45] Yen C, He H Y, Lee L J, et al. Synthesis and characterization of nanoporous polycaprolactone membranes via thermally- and nonsolvent induced phase separations for biomedical device application [J]. *Journal of Membrane Science*, 2009(1~2), 343: 180–188.
- [46] Rajabzadeh S, Maruyama T, Ohmukai Y, Preparation of PVDF/PMMA blend hollow fiber membrane via thermally induced phase separation (TIPS) method [J]. *Separation and Purification Technology*, 2009, 66: 76–83.
- [47] Yang J, Zhao W M, Wang X L. Effect of difference of dielectric constants between polyvinylidene fluoride and diluents, on the morphology of polyvinylidene fluoride membranes prepared by thermally induced phase separation [J]. *Chem J Chin Univ Chin*, 2007, 28: 2413–2417.
- [48] Yang J, Wang X L, Tian F, et al. Diluent selection of PVDF membrane prepared via thermally induced phase separation [J]. *Chem J Chin Univ Chin*, 2008, 29 (9): 1890–1895.
- [49] Yang J, Wang X L, Tian Y, et al. Morphologies and crystalline forms of polyvinylidene fluoride membranes prepared in different diluents by thermally induced phase separation [J]. *J Polym Sci Pt B-Polym Phys* 2010, 48 (23): 2468–2475.
- [50] Yang J, Li D W, Lin Y K, et al. Formation of a bicontinuous structure membrane of polyvinylidene fluoride in diphenyl ketone diluent via thermally induced phase separation [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2008, 110 (1): 341–347.
- [51] Lin Y K, Tang Y H, Ma H Y, et al. Formation of a bicontinuous structure membrane of polyvinylidene fluoride in diphenyl carbonate diluent via thermally induced phase separation [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2009, 114 (3): 1523–1528.
- [52] Tang Y H, Lin Y K, Ma W Z, et al. Preparation of microporous PVDF membrane via tips method using binary diluent of DPK and PG [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2010, 118(6): 3518–3523.
- [53] He Y D, Tang Y H, Wang X L. Dissipative particle dynamics simulation on the membrane formation of polymer – diluent system via thermally induced phase separation [J]. *Journal of Membrane Science*, 2011, 368: 78–85.
- [54] Tang Y H, He Y D, Wang X L. Effect of adding a second diluent on the membrane formation of polymer/diluent system via thermally induced phase separation: Dissipative particle dynamics simulation and its experimental verification [J]. *Journal of Membrane Science*, 2012, 409: 164–172.
- [55] Ma W Z, Zhang J, Van der Bruggen, et al. Formation of an interconnected lamellar structure in PVDF membranes with nanoparticles addition via solid-Liquid thermally induced phase separation [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2013, 127 (4): 3715–3723.
- [56] Ma W Z, Zhou B, Liu T Y, et al. The supramolecular organization of PVDF lamellae formed in diphenyl ketone dilutions via thermally induced phase separation [J]. *Colloid and Polymer Science*, 2013, 291(4): 981–992.
- [57] Ma W Z, Zhang J, Van der Bruggen B, et al. Formation of an interconnected lamellar structure in PVDF membranes with nanoparticles addition via solid-liquid thermally induced phase separation [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2013, 127 (4): 2715–2723.
- [58] Xiao Y, Liu X D, Wang D X, et al. Feasibility of using an innovative PVDF MF membrane prior to RO for reuse of a secondary municipal effluent [J]. *Desalination*, 2013, 311: 16–23.
- [59] Xiao Y, Chen T, Hu Y J, et al. Advanced treatment of semiconductor wastewater by combined MBR – RO technology [J]. *Desalination*, 2013, 311: 16–23.

Preparation of polyvinylidene PVDF membrane via thermally induced phase separation and its application for wastewater treatment

Tang Yuanhui¹, Lin Yakai², Wang Xiaolin¹

(1. Beijing Key Laboratory of Membrane Materials and Engineering, Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 2. Beijing Scinor Membrane Technology Co. Ltd., Beijing 100083, China)

[Abstract] Nowadays membrane technology has been widely employed in the treatment of industrial wastewater and municipal sewage. In the last decade, plenty of work focused on the preparation and industrialization of advanced polyvinylidene fluoride (PVDF) membranes with

excellent performance has been carried out by the Chemical Engineering Department in Tsinghua University, which follows the line of preparation formula design, advanced production and membrane module development. This paper reviewed the history information about these researches. Firstly, PVDF membranes with good performance were prepared via thermally induced phase separation (TIPS) method based on thermodynamic and dynamic researches on the membrane formation process. Secondly, advanced production of PVDF hollow-fiber membrane was achieved by an effective combination of material processing and unit operation. Finally, different modules were designed and fabricated according to the characteristic of PVDF membrane prepared via TIPS method and different application situations. The results show that the PVDF membranes prepared via TIPS method break through the traditional phase separation limitation and exceed performance expectation; as a result TIPS method can be the top option for wastewater treatment.

[Key words] thermally induced phase separation; polyvinylidene fluoride; wastewater treatment; membrane preparation

(上接23页)

Preparation and application of thin film composite reverse osmosis and nanofiltration membranes

Zhang Qifeng^{1,2}, Li Shenghai^{1,2}, Wang Tunyu^{1,2}, Li Lei^{1,2},
Zhang Suobo^{1,2}

(1. ChangChun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China;

2. Key Laboratory of Polymer Ecomaterials, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China)

[Abstract] Reverse osmosis (RO) and nanofiltration (NF) separation are effective technologies, and have been used in many fields such as the desalination of seawater, ultrapure water production, wastewater treatment as well as water softening. Since the inherent chemistry of the monomers employed in the interfacial polymerization is believed to play a major role in determining the properties of the resulting TFC membranes, a deeper insight into the relationship between the properties of the membrane chemistry and the chemistry of functional monomers is necessary. In the present report, series of novel RO as well as NF membranes based on new type of polyacyl chloride monomers have been prepared. We systematically investigated the intrinsic relationship between the physicochemical properties, transport performance as well as anti-fouling properties of the resultant membranes and the chemistry the polyacyl chloride monomers. The result reveal that, as the functionality of the acid chloride monomer increased, the resulting membrane skin layer became more negatively charged, thinner and smoother, and better antifouling ability. All the four membranes exhibited close salt rejection rates. Additionally, a novel positively charged thin film composite NF membrane was prepared utilizing the highly functional 2, 2', 4, 4', 6, '6-biphenyl hexaacyl chloride (BHAC) monomer. This NF membrane exhibits high efficiencies for many NF applications including rejection of divalent cations, removal of basic dyes and selective separation of mixed cations.

[Key words] RO membrane; nanofiltration membrane; biphenyl polyacyl chloride