

DOI: 10.11949/j.issn.0438-1157.20180242

## 氧化石墨烯/碱式硫酸铝掺杂聚醚砜/聚酰胺复合纳滤膜的制备及其性能

许中煌<sup>1</sup>, 雷萍萍<sup>1</sup>, 洪昱斌<sup>3</sup>, 丁马太<sup>1</sup>, 何旭敏<sup>2</sup>, 蓝伟光<sup>1,3</sup><sup>1</sup>厦门大学材料学院, 福建 厦门 361005; <sup>2</sup>厦门大学化学化工学院, 福建 厦门 361005;<sup>3</sup>三达膜科技(厦门)有限公司, 福建 厦门 361022)

**摘要:** 先由氧化石墨烯(GO)、硫酸铝和尿素通过水热法制得氧化石墨烯/碱式硫酸铝(GO-BAS)复合物, 继与哌嗪(PIP)溶液共混作为水相; 均苯三甲酰氯(TMC)溶于正己烷作为有机相; 采用界面聚合法使两相单体在聚醚砜(PES)基膜表面形成聚酰胺(PA)功能层, 制得氧化石墨烯/碱式硫酸铝复合物掺杂的聚醚砜/聚酰胺(PES-PA-GO-BAS)复合纳滤平板膜, 并在较低的工作压力(0.3 MPa)下对其进行性能研究。其对无机盐溶液的截留率依次为:  $\text{Na}_2\text{SO}_4(91.08\%) > \text{MgSO}_4(83.42\%) > \text{MgCl}_2(68.97\%) > \text{NaCl}(17.62\%)$ ; 纯水通量可达  $24.19 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ , 较之聚酰胺纳滤膜提高了近 60%, 且具备良好的稳定性和耐碱性。

**关键词:** 氧化石墨烯; 纳滤; 膜; 纳米粒子; 碱式硫酸铝

中图分类号: TQ 028.8

文献标志码: A

文章编号: 0438—1157 (2018) 09—4066—09

## Preparation and performance of graphene oxide/basic aluminum sulfate doped polyethersulfone/polyamide composite nanofiltration membrane

XU Zhonghuang<sup>1</sup>, LEI Pingping<sup>1</sup>, HONG Yubin<sup>3</sup>, DING Matai<sup>1</sup>, HE Xumin<sup>2</sup>, LAN Weiguang<sup>1,3</sup><sup>1</sup>College of Materials, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China; <sup>2</sup>College of Chemistry and Chemical Engineering,Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China; <sup>3</sup>Suntar Membrane Technology (Xiamen) Co., Ltd.,

Xiamen 361022, Fujian, China)

**Abstract:** Graphene oxide/basic aluminum sulfate (GO-BAS) composites were prepared *via* hydrothermal method using graphene oxide (GO), aluminum sulfate and urea as raw materials. The composites were blended with piperazine (PIP) solution as the water phase, trimesoyl chloride (TMC) was desolved in the hexane solution as the organic phase. The GO-BAS doped polyethersulfone/polyamide (PES-PA-GO-BAS) composite nanofiltration membrane was synthesized by interfacial polymerization method which forms a polyamide functional layer on the polyethersulfone (PES) ultrafiltration substrate membrane. It's performance was studied at a lower working pressure(0.3 MPa). The inorganic salt solutions rejection of the composite membrane as follows:  $\text{Na}_2\text{SO}_4(91.08\%) > \text{MgSO}_4(83.42\%) > \text{MgCl}_2(68.97\%) > \text{NaCl}(17.62\%)$ , and the pure water flux up to  $24.19 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ , which is improving nearly 60% than the polyamide membrane. The nanofiltration membrane has a good alkali resistance and operation stability.

**Key words:** graphene oxide; nanofiltration; membrane; nanoparticles; basic aluminum sulfate

2018-03-08 收到初稿, 2018-05-28 收到修改稿。

联系人: 何旭敏, 蓝伟光。第一作者: 许中煌(1994—), 男, 硕士研究生。

Received date: 2018-03-08.

Corresponding author: Prof. HE Xumin, hejin@xmu.edu.cn; Prof. LAN Weiguang, lanwg@sinomem.com

## 引言

纳滤(NF)是介于超滤与反渗透之间的新型膜分离技术<sup>[1-2]</sup>。纳滤膜孔径通常为1~10 nm,同时带有电荷,荷电纳滤膜可通过静电作用吸附或排斥溶液中与膜表面电荷相反或相同的离子达到过滤作用<sup>[3-5]</sup>。纳滤膜的制备方法包括相转化法<sup>[6]</sup>、共混法<sup>[7]</sup>和复合法<sup>[8-9]</sup>,其中,复合法中的界面聚合法<sup>[10-11]</sup>最为广泛有效。

传统界面聚合制备的纳滤膜通量较小,许多研究者一直致力于提高纳滤膜的通量,如通过膜表面改性、添加小分子有机物或纳米粒子等方法。氧化石墨烯(GO)是石墨烯的一种衍生物,系由碳原子以 $sp^2$ 杂化轨道紧密排列而形成六角型蜂巢状晶体结构的二维材料<sup>[12-13]</sup>。与石墨烯不同的是,其表面存在着大量的包括羟基、羧基和环氧基在内的含氧官能团<sup>[14-15]</sup>。正是由于这些官能团的存在,使得其比石墨烯表现出更为良好的亲水和生物防污性能,同时也提供更多的反应位点,使得其在复合膜制备和应用领域更受青睐<sup>[16-19]</sup>。Hu等<sup>[20]</sup>选择TMC和聚多巴胺作为交联剂作用于聚砜基膜上,制得GO复合薄膜。结果表明,所制备的GO薄膜具有较高的水通量( $80\sim 276\text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$ ,  $1\text{ bar}=10^5\text{ Pa}$ ),是多数纳滤膜的4~10倍,其对于有机染料的截留率较高,但对一价及二价盐的截留率相对较低。Wang等<sup>[21]</sup>通过原位生成的方法在GO表面生长 $\text{TiO}_2$ 纳米粒子,然后通过界面聚合法制备GO复合纳滤膜,使得其抗污染能力大大提高。Huang等<sup>[22]</sup>将带正电的 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 纳米链插层进入GO层间。研究表明,加入纳米链通道的GO膜有较大的网络通道,使得相比于之前的GO膜,在截留率不受影响的同时渗透率提升近10倍。

碱式硫酸铝(BAS)因其良好的亲水及吸附性能在水处理领域广泛应用<sup>[23-25]</sup>。本文先通过水热法制备GO-BAS复合物,继由GO或GO-BAS复合物分别与哌嗪(PIP)溶液共混作为水相溶液;均苯三甲酰氯(TMC)溶于正己烷作为有机相;令水/有机两相单体在聚醚砜(PES)基膜表面发生界面聚合反应,形成聚酰胺(PA)复合层,制得氧化石墨烯或氧化石墨烯/碱式硫酸铝复合物掺杂的聚醚砜-聚酰胺(PES-PA-GO或PES-PA-GO-BAS)复合纳滤膜,研究GO及GO-BAS的分别加入对于纳滤膜形貌、低压工作状态下纯水通量和对无机盐溶液分离性能的影响。

## 1 实验材料和方法

### 1.1 材料

聚醚砜超滤基膜(PES,  $M_w=50000$ ); 鳞片石墨( $50\text{ }\mu\text{m}$ ), 青岛青岛天盛达石墨有限公司; 无水哌嗪(PIP)、正己烷, 国药集团化学试剂有限公司; 均苯三甲酰氯(TMC); 无水乙醇, 汕头市达濠精细化学品有限公司; 高锰酸钾、浓硫酸、浓磷酸、尿素、过氧化氢、硫酸铝、氯化钠、氯化镁、硫酸钠、硫酸镁、氢氧化钠, 西陇化工股份有限公司。

### 1.2 分析测试仪器

平板膜性能测试装置[自制, 三达膜科技(厦门)有限公司]; 热场发射扫描电子显微镜(SU-70, 日本株式会社日立高新技术那珂事业所); X射线衍射分析仪(D8-A25, 德国布鲁克公司); 原子力显微镜(Multimode8, 美国维易科精密仪器有限公司); 同步热分析仪(STA 449 F3 Jupiter, 德国耐驰公司); 全反射红外光谱仪[Nicolet™ iS™ 10, 赛默飞世尔科技(中国)有限公司]; 视频光学接触角测量仪(DSA, 德国克吕氏有限公司); 电导率仪(DDS-307A, 上海仪电科学仪器股份有限公司)。

### 1.3 GO和GO-BAS复合物的制备

GO由改进的Hummers法<sup>[26]</sup>制备: 在烧杯中加入3 g鳞片石墨, 在磁力搅拌下缓慢加入360 ml浓硫酸和40 ml浓磷酸, 再分批次缓慢加入18 g高锰酸钾; 烧杯移至 $50^\circ\text{C}$ 油浴中, 搅拌12 h。取出烧杯, 自然冷却至室温。反应液缓慢浇在400 ml(含18 ml 30%  $\text{H}_2\text{O}_2$ )稀双氧水的冰块上, 溶液变成亮黄色。溶液用 $0.05\text{ }\mu\text{m}$ 的管式陶瓷膜进行错流过滤, 洗涤除杂; 当滤液pH为6~7时移出, 超声1 h后用4000转离心机离心15 min。所得上层离心液即为GO溶液, 配制成浓度为 $2\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

GO-BAS复合物由水热法制备<sup>[27]</sup>: 配制浓度为 $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液。在三只试管中分别加入0.5、1和1.5 ml该溶液, 再都先后加入0.2 g尿素及2.5 ml  $\text{GO}(2\text{ g}\cdot\text{L}^{-1})$ 溶液, 混匀, 超声30 min, 室温静置24 h之后, 三组混合液于 $80^\circ\text{C}$ 水浴中密封加热2 h, 使BAS负载于GO; 过滤去除较大粒子, 制得三组不同浓度的GO-BAS溶液, 分别标记为GO-BAS-1、GO-BAS-2和GO-BAS-3。

### 1.4 掺杂复合纳滤膜的制备

本实验所用PES超滤基膜面积为 $12.57\text{ cm}^2$ (在膜组件中的有效工作面积为 $9.08\text{ cm}^2$ )。基膜先依次在乙醇和去离子水中各浸泡30 min, 去除膜表面杂

质。2.5 ml 的 GO、GO-BAS-1、GO-BAS-2 和 GO-BAS-3 溶液分别与质量分数 1.5%PIP 共混，一起超声分散，配成均匀的水相溶液。1.5 g·L<sup>-1</sup> 的 TMC 溶解在正己烷中，配成有机相溶液。随后，将已预处理的 PES 基膜完全浸入水相溶液中，10 min 后取出，放置阴凉处 30 min 沥干膜表残留水分。继浸入有机相中 1 min，令 PIP 与 TMC 在 PES 膜表发生界面聚合，形成 PA 复合层。最后移至 70℃ 鼓风干燥箱中热处理 20 min，取出备用。其中，PES、PES-PA 分别为聚醚砜超滤膜、聚酰胺纳滤膜，PES-PA-GO、PES-PA-GO-BAS-1、PES-PA-GO-BAS-2 和 PES-PA-GO-BAS-3 是分别添加 GO、GO-BAS-1、GO-BAS-2 和 GO-BAS-3 的 PES-PA 复合纳滤膜。

### 1.5 膜性能测试

由三达膜科技(厦门)有限公司自制的纳滤平板膜测试装置结构如图 1 所示，为错流过滤装置。纳滤膜装入膜组件后，先在 0.6 MPa 压力下预压 10 min，使膜片性能稳定。继分别在 0.1~0.6 MPa 六组不同工作压力之下各保持 5 min，测定复合纳滤膜在不同压力下的纯水通量。纯水通量  $J$  的计算公式为

$$J = \frac{V}{At} \quad (1)$$

式中， $J$  为纯水通量，L·m<sup>-2</sup>·h<sup>-1</sup>； $V$  为过滤液体积，L； $A$  为膜片有效面积，m<sup>2</sup>； $t$  为测试时间，h。

在 0.3 MPa 的工作压力下分别测定对 2 g·L<sup>-1</sup> 的硫酸钠、硫酸镁、氯化钠和氯化镁溶液的分选性能。盐截留率的计算公式为

$$R = \left(1 - \frac{C_2}{C_1}\right) \times 100\% \quad (2)$$

式中， $R$  为盐截留率，%； $C_1$ 、 $C_2$  分别为原料液和渗透液的浓度，g·L<sup>-1</sup>。浓度通过测量溶液电导

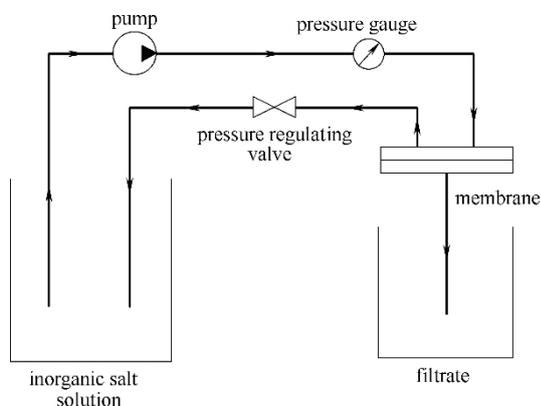


图 1 平板膜性能测试装置

Fig.1 Schematic diagram of flat membrane test unit

率  $K$  换算而得。

### 1.6 膜稳定性研究

为了验证 PES-PA-GO-BAS 复合纳滤膜使用过程中的稳定性，选择对 PES-PA-GO-BAS-1 复合纳滤膜进行稳定性测试实验：

(1) 以 2 g·L<sup>-1</sup> MgSO<sub>4</sub> 盐溶液作为实验溶液，膜片于 0.6 MPa 稳压 15 min 后，将压力降为 0.3 MPa 的低压状态继续稳定 15 min，每隔 30 min 测量一次，测量时间为 12 h；

(2) 将膜片浸泡于 pH=12 的 NaOH 溶液当中，浸泡时间 7 d 后取出，放入去离子水中浸泡 1 h，随后取出重复上述步骤(1)。

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 GO 和 GO-BAS 复合物表征

2.1.1 热重分析 在空气气氛下，以 10℃·min<sup>-1</sup> 的升温速率在室温至 800℃ 范围内测得 GO 和 GO-BAS-2 粉末样品的 TG 曲线如图 2 所示。GO 的热损失过程含表面吸附水的脱除、GO 的分解和深度分解三个阶段，存在两个明显的失重台阶；而 GO-BAS-2 粉末样品的 TG 曲线有了明显的变化：第一阶段自室温到 110℃，为物理吸附水的脱除，失重 14%；第二阶段自 110℃ 到 710℃，为 GO 的分解，失重 58%；第三阶段在 710℃ 之后，为 BAS 的分解。TG 曲线表明，与 GO 分解过程中明显的失重台阶不同，GO-BAS 复合物的分解较为缓慢，且分解速率变化较小，表现出更高的热稳定性。根据吸-放热变化温度分析，GO-BAS-2 复合物中 GO 和 BAS 的含量分别约为 72% 和 28%。

2.1.2 X 射线衍射分析 在 2θ 为 5°~70° 角度范围内以 0.02° 的步宽对粉末样品进行扫描。将 GO 样品

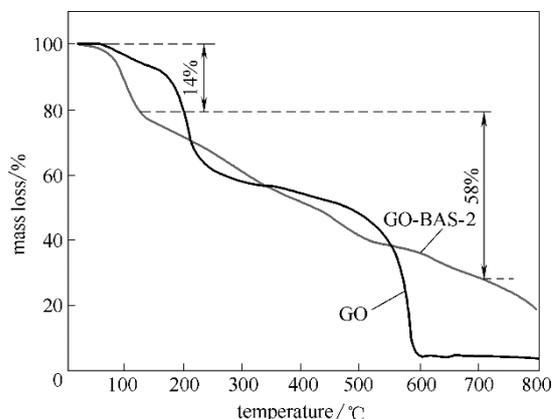


图 2 GO 和 GO-BAS-2 粉末样品的 TGA 曲线

Fig.2 TG patterns of GO and GO-BAS-2

轻粘于玻璃片上，鳞片石墨用压片法制样进行测试分析，X射线衍射分析图见图3。GO样品的XRD特征峰位于 $2\theta=10.34^\circ$ 处，符合其典型的特征峰<sup>[28-29]</sup>；而GO-BAS-2样品在 $2\theta=23.31^\circ$ 附近呈较宽的特征峰，在 $2\theta=10.34^\circ$ 附近特征峰明显减弱，表明BAS的引入改变了GO原有的堆叠结构，呈无定形态<sup>[27]</sup>。

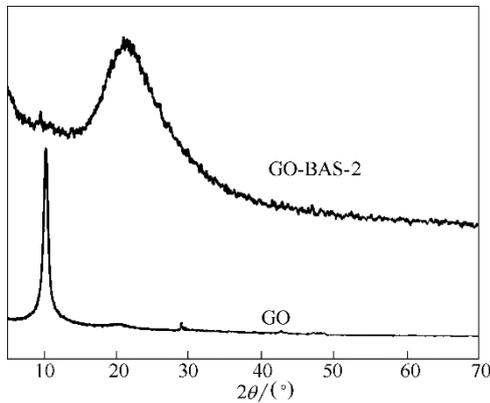


图3 GO和GO-BAS-2粉末样品的XRD谱图  
Fig.3 XRD patterns of GO and GO-BAS-2

2.1.3 扫描电镜分析 粉末样品黏附在导电胶上，用洗耳球吹去黏附不牢的粉末样品，随后喷金处理，于一定放大倍数下进行对比观察，工作电压为20 kV，GO和GO-BAS粉末样品的扫描电镜图见图4。图4(a)显示了多层GO分散排布层之间形成了多孔结构；图4(b)说明了GO表面光滑，薄如蝉翼的片

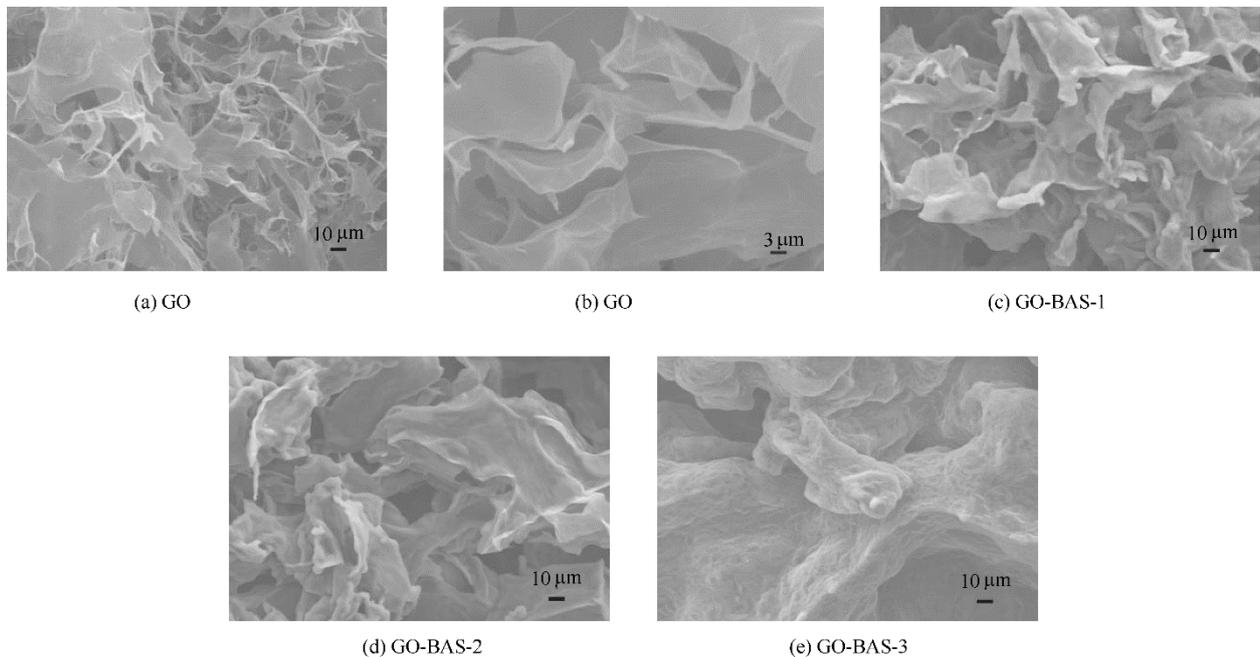


图4 GO和GO-BAS粉末样品的SEM图  
Fig.4 SEM image of GO and GO-BAS

状形貌；图4(c)、(d)和(e)显示了由于GO-BAS的引入，虽不影响GO原有的片层结构，但其厚度有了明显的增加，表面褶皱更加明显，证明了GO-BAS复合物结合均匀、良好。

2.2 复合纳滤膜表征分析

2.2.1 红外分析 裁剪合适尺寸的膜片，经烘干后在 $500\sim 4000\text{ cm}^{-1}$ 范围内测得各膜片的全反射傅里叶变换红外光谱(ATR-FTIR)如图5所示。由图5可知，与PES超滤基膜和PES-PA纳滤膜相比，复合纳滤膜由于一定量GO或GO-BAS的掺杂，在 $3380\text{ cm}^{-1}$ 处出现了明显的羟基( $\text{—OH}$ )特征峰，尤以PES-PA-GO最为明显；在 $1618\text{ cm}^{-1}$ 处出现酰胺

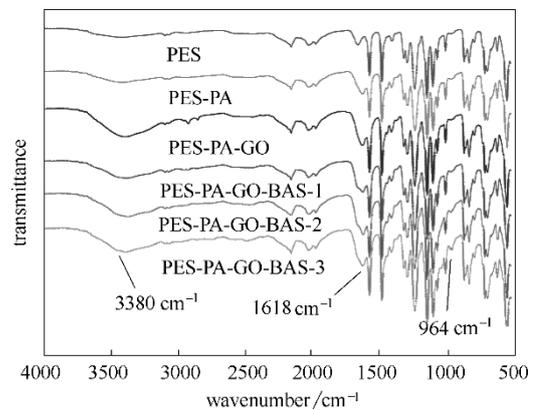


图5 各膜片全反射红外谱图  
Fig.5 ATR-FTIR spectra of each membrane

(—CONH—)特征峰,表明氨基与酰氯基已成功在 PES 超滤基膜表面发生界面聚合反应<sup>[30]</sup>;在 964  $\text{cm}^{-1}$  处 S—O 特征峰略有增强<sup>[31-32]</sup>。以上特征峰的变化表明,在 PES 基膜表面已通过界面聚合反应形成 PA 复合层,GO 和 GO-BAS 的掺杂对提高膜片表面的亲水性起着重要作用。

**2.2.2 接触角分析** 采用 DSA 型视频光学接触角测量仪对膜片接触角进行测量分析,测量方式为座滴法。裁剪合适尺寸的膜片,将其用双面胶粘在载玻片上,继而将载玻片放入测试台,选取去离子水作为测试液体,每次注射 4  $\mu\text{l}$  于膜片样品表面后测量样品的接触角,每片样品重复测量 5 次,取平均

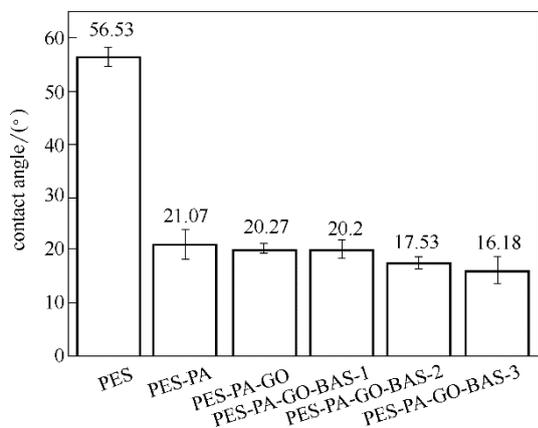


图 6 各膜片接触角

Fig.6 Contact angle of each membrane

值记录,结果作图见图 6。由图 6 可知,PES 超滤基膜接触角较大;通过界面聚合反应在其表面形成 PA 复合层后,接触角明显减小;掺杂 GO 或 GO-BAS 复合物之后,膜片的接触角同样较小,这是由于 GO 所带的大量含氧官能团以及 BAS 纳米粒子进一步提高了基膜膜的亲水性。

**2.2.3 扫描电镜分析** 采用 SU70 型 SEM 于 5 kV 下对膜片表面形貌和表面元素分布进行分析表征,PES 超滤基膜、PES-PA 纳滤膜、PES-PA-GO、PES-PA-GO-BAS-1、PES-PA-GO-BAS-2、PES-PA-GO-BAS-3 复合纳滤膜的膜表面 SEM 图见图 7。由图可知,PES 基膜表面较为光滑,孔洞结构隐约可见;而所制备的纳滤膜均在 PES 基膜表面通过界面聚合形成了一层新聚酰胺致密功能层;且该功能层表面均无裂痕、脱落等破损,表明界面聚合均匀完整。由于界面聚合过程中交联结构的形成,复合纳滤膜表面更加粗糙紧实。即使和 PES-PA 纳滤膜相比,PES-PA-GO 膜表面粒状凸起也更为密集;掺杂 GO-BAS 后的 PES-PA-GO-BAS-1、PES-PA-GO-BAS-2 和 PES-PA-GO-BAS-3 复合纳滤膜表面,则出现类似于树枝状的凸起和堆积,且凸起尺寸和堆积密度逐渐增大,极大地提高了膜片表面粗糙度,增加了膜片的比表面积,进而提高了水分子的通过效率。

**2.2.4 原子力显微镜分析** PES-PA 纳滤膜、PES-

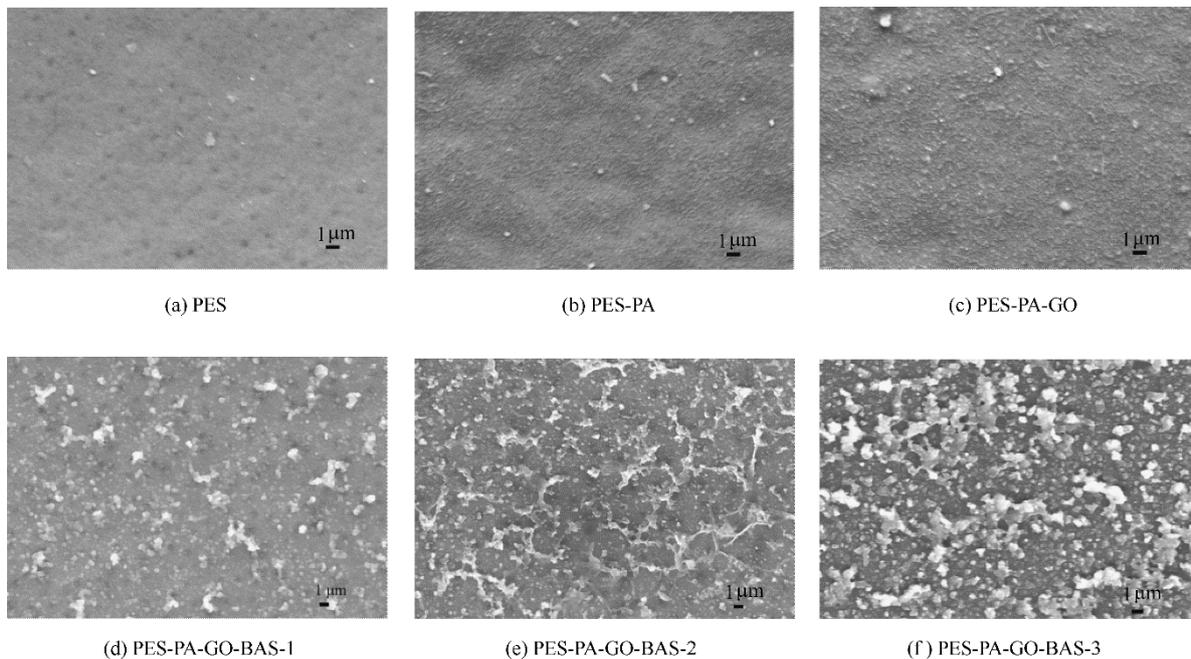


图 7 各膜片扫描电镜图

Fig.7 SEM image of each membrane

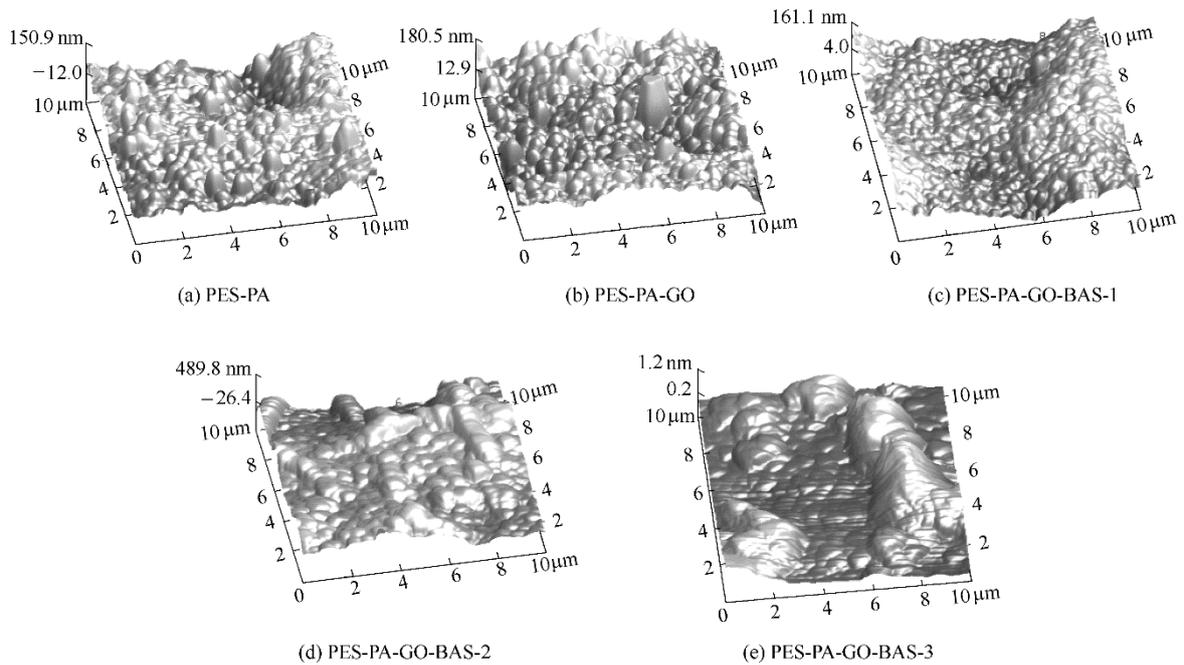


图8 各膜片原子力显微镜表面形貌

Fig.8 AFM surface morphologies of each membrane

PA-GO、PES-PA-GO-BAS-1、PES-PA-GO-BAS-2 和 PES-PA-GO-BAS-3 复合纳滤膜样品的原子力显微镜表面三维观察及粗糙度分析结果见图 8。由图 8 可知，由于 GO 和 GO-BAS 的掺杂，膜表面凸起状增多，且分布更加密集，粗糙度增大。其中，随着 GO-BAS 添加量的增加，复合纳滤膜表面逐渐由针状凸起转变为块状凸起，粗糙度逐渐增大。

### 2.3 膜性能研究

**2.3.1 纯水通量测试** PES-PA 纳滤膜、PES-PA-GO、PES-PA-GO-BAS-1、PES-PA-GO-BAS-2 和 PES-PA-GO-BAS-3 复合纳滤膜在不同工作压力下测得的纯水通量如图 9 所示。在 0.3 MPa 工作压力下，PA 膜的纯水通量为  $15.20 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ ；在掺杂 GO 或 GO-BAS 复合物之后，PES-PA-GO、PES-PA-GO-BAS-1、PES-PA-GO-BAS-2 和 PES-PA-GO-BAS-3 复合纳滤膜的纯水通量依次为 20.35、24.19、23.00 和  $29.74 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ ，分别提高了 33.88%、59.14%、51.32% 和 95.66%。这是由于 GO 和 GO-BAS 的掺杂不仅提高了膜表面的粗糙度，增加了膜的比表面积，从而提高了水的渗透性能，而且掺杂物也会影响界面聚合反应的进行与结合，更有利于水分子的通过。而由于复合物的添加容易出现堆积现象，在较低工作压力 0.1~0.3 MPa 状态下影响了水分子的渗透，故而 PES-PA-GO-BAS-1 复合纳滤

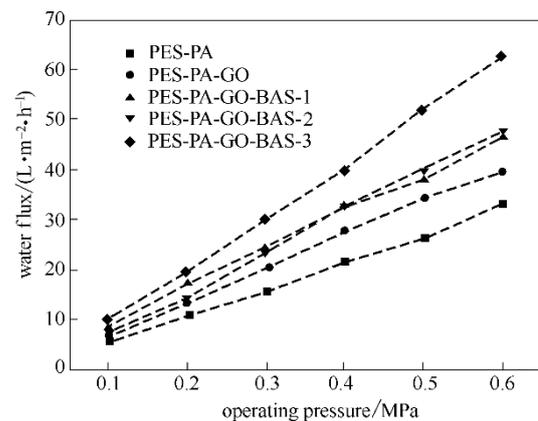


图9 不同压力下各膜片的纯水通量

Fig.9 Pure water flux of each membrane under different pressures

膜的纯水通量略低于 PES-PA-GO-BAS-2 复合纳滤膜，而 PES-PA-GO-BAS-3 纳滤膜则由于出现更多的堆积现象扩大了水分子的流经通道，使得通量一直较大。

**2.3.2 无机盐截留性能测试** PES-PA 纳滤膜、PES-PA-GO、PES-PA-GO-BAS-1、PES-PA-GO-BAS-2 和 PES-PA-GO-BAS-3 复合纳滤膜在 0.3 MPa 的工作压力下分别测得对  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{MgSO}_4$ 、 $\text{MgCl}_2$ 、 $\text{NaCl}$  溶液的截留率如图 10 所示。结合纯水通量数据也表明该系列复合纳滤膜存在明显的 trade-off 效应<sup>[33]</sup>。

其中,对 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液的截留效果均为最优, PES-PA 膜和 PES-PA-GO 膜可达 93% 以上, 而 PES-PA-GO-BAS-1 膜和 PES-PA-GO-BAS-2 膜也仍保持 90% 以上。各膜片对四种盐的截留次序依次为 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> > MgSO<sub>4</sub> > MgCl<sub>2</sub> > NaCl, 符合荷负电纳滤膜的截留特性, 且 GO-BAS 复合物的掺杂对复合纳滤膜的荷电性质影响不大。其中, PES-PA-GO-BAS-1 复合纳滤膜的截留性能为: Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(91.08%) > MgSO<sub>4</sub>(83.42%) > MgCl<sub>2</sub>(68.97%) > NaCl(17.62%)。

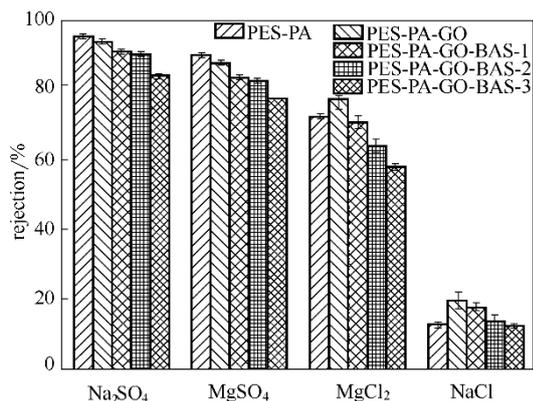


图 10 0.3 MPa 时各膜片对不同无机盐溶液的截留率  
Fig.10 Different inorganic salt rejection of each membrane under 0.3 MPa

通过纯水通量及无机盐溶液截留的测试对比可知, 复合纳滤膜在保持截留性能稳定的同时能够有效地提高纯水通量。同时, 复合纳滤膜在较低的工作压力 (0.3 MPa) 时仍能保持正常运行, 将有效地减小能源使用及损耗。

2.3.3 膜稳定性研究 运行时间对 PES-PA-GO-BAS-1 复合纳滤膜性能的影响见图 11。由图 11 可

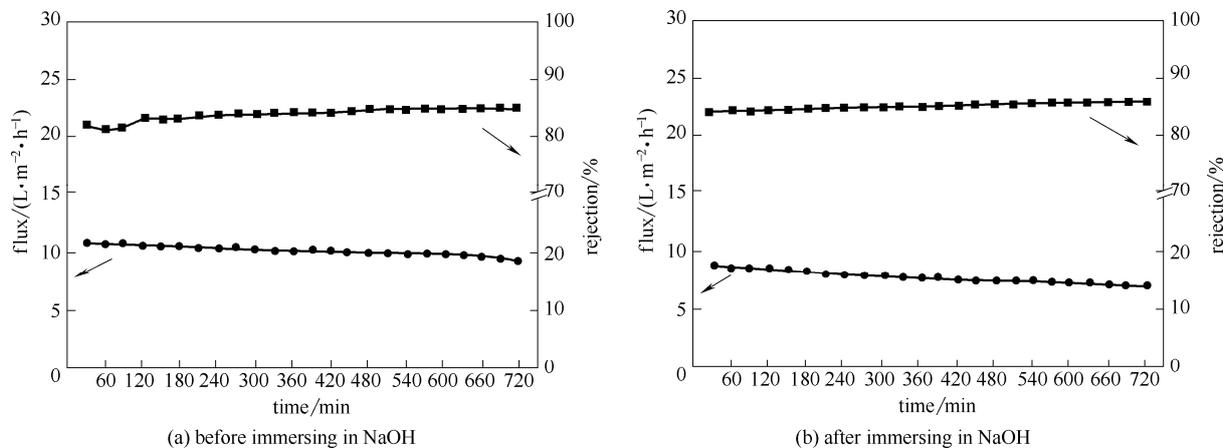


图 11 0.3 MPa 时运行时间对 PES-PA-GO-BAS-1 膜性能的影响

Fig.11 Operating time on performances of PES-PA-GO-BAS-1 membranes under 0.3 MPa

知, PES-PA-GO-BAS-1 复合纳滤膜在 12 h 的运行过程中, 截留率呈稳中略升的趋势, 8 h 达 84% 以上; 盐溶液通量呈稳中略降的趋势, 8 h 后低于 10 L·m<sup>-2</sup>·h<sup>-1</sup>。而经过 NaOH 溶液浸泡后的膜片性能仍与之前相近, 截留率略高于处理之前的膜片截留率, 盐溶液通量略低于处理之前的膜片通量, 这表明 PES-PA-GO-BAS 复合纳滤膜具备良好的耐碱性和运行稳定性。

### 3 结 论

(1) XRD、热重和扫描电镜分析结果表明, 氧化石墨烯(GO)可在保持原有片状形貌的情况下和碱式硫酸铝(BAS)成功复合, 形成 GO-BAS 复合物。

(2) 红外谱图分析、接触角分析、扫描电镜和原子力显微镜分析结果表明, 以哌嗪(PIP)和 GO 或 GO-BAS 的混合物为水相, 均苯三甲酰氯(TMC)正己烷溶液为有机相, 通过在聚醚砜(PES)基膜表面上的界面聚合制备复合纳滤膜时, 基膜表面成功地形成了聚酰胺(PA)功能层, 膜表面粗糙度增大。

(3) 在 0.3 MPa 的工作压力下, 掺杂 GO-BAS 复合物的 PES-PA-GO-BAS-1 复合膜的纯水通量可达 24.19 L·m<sup>-2</sup>·h<sup>-1</sup>, 对无机盐溶液的截留率依次为: Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(91.08%) > MgSO<sub>4</sub>(83.42%) > MgCl<sub>2</sub>(68.97%) > NaCl(17.62%)。与聚酰胺纳滤膜相比, 该膜在保持截留性能的同时, 将纯水通量高效地提高了近 60%。同时, PES-PA-GO-BAS-1 复合纳滤膜具备良好的耐碱性和稳定性。

## 符号说明

- $A$  ——膜片有效面积,  $\text{m}^2$   
 $C_1$  ——原料液的浓度,  $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$   
 $C_2$  ——渗透液的浓度,  $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$   
 $J$  ——通量,  $\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$   
 $K$  ——电导率,  $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$   
 $R$  ——截留率, %  
 $t$  ——测试时间, h  
 $V$  ——渗透液体积, L

## References

- [1] BRUGGEN B V D, MÄNTTÄRI M, NYSTRÖM M. Drawbacks of applying nanofiltration and how to avoid them: a review[J]. Separation & Purification Technology, 2008, **63**(2): 251-263.
- [2] DIJKSTRA H P, KLINK G P, VAN K G. The use of ultra- and nanofiltration techniques in homogeneous catalyst recycling[J]. Cheminform, 2002, **35**(9): 798-810.
- [3] PAUL M, JONS S D. Chemistry and fabrication of polymeric nanofiltration membranes: a review[J]. Polymer, 2016, **103**: 417-456.
- [4] RAUTENBACH A G. Separation potential of nanofiltration membranes[J]. Desalination, 1990, **77**(1/2/3): 73-84.
- [5] OATLEY D L, LLENAS L, PÉREZ R, *et al.* Review of the dielectric properties of nanofiltration membranes and verification of the single oriented layer approximation[J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2012, **10**(173): 1-11.
- [6] LOEB S, SOURIRAJAN S. Sea water demineralization by means of an osmotic membrane[J]. Advances in Chemistry, 1963, **38**(9): 117-132.
- [7] 周金盛, 陈观文. CA/CTA 共混不对称纳滤膜制备过程中的影响因素探讨[J]. 膜科学与技术, 1999, **2**: 22-26.  
 ZHOU J S, CHEN G W. Investigation of the factors influencing the CA/CTA asymmetrical nanofiltration membrane in the process of membrane preparation[J]. Membrane Science and Technology, 1999, **2**: 22-26.
- [8] JEGAL J, OH N W, LEE K H. Preparation and characterization of PVA/SA composite nanofiltration membranes[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2015, **77**(2): 347-354.
- [9] DECHER G, HONG J D. Buildup of ultrathin multilayer films by a self-assembly process (II): Consecutive adsorption of anionic and cationic bipolar amphiphiles and polyelectrolytes on charged surfaces[J]. Macromolecular Symposia, 1991, **46**(1): 321-327.
- [10] 汤蓓蓓, 徐铜文, 武培怡. 界面聚合法制备复合膜[J]. 化学进展, 2007, **19**(9): 1428-1435.  
 TANG B B, XU T W, WU P Y. Preparation of thin film composite membrane by interfacial polymerization method[J]. Progress in Chemistry, 2007, **19**(9): 1428-1435.
- [11] JI J, DICKSON J M, CHILDS A R F, *et al.* Mathematical model for the formation of thin-film composite membranes by interfacial polymerization: porous and dense films[J]. Macromolecules, 2000, **33**(2): 624-633.
- [12] NOVOSELOV K S, FAL'KO V I, COLOMBO L, *et al.* A roadmap for graphene[J]. Nature, 2012, **490**(7419): 192-200.
- [13] KIM H, ABDALA A A, MACOSKO C W. Graphene/polymer nanocomposites[J]. Macromolecules, 2010, **43**(16): 6515-6530.
- [14] LERF A, HE H, RIEDL T, *et al.*  $^{13}\text{C}$  and  $^1\text{H}$  MAS NMR studies of graphite oxide and its chemically modified derivatives[J]. Solid State Ionics, 1997, **2**(101/102/103): 857-862.
- [15] HE H, KLINOWSKI J, FORSTER M, *et al.* A new structural model for graphite oxide[J]. Chemical Physics Letters, 1998, **287**(1/2): 53-56.
- [16] MI B. Materials science. Graphene oxide membranes for ionic and molecular sieving[J]. Science, 2014, **343**(6172): 740-742.
- [17] 王茜, 郭晓燕, 邵怀启, 等. 石墨烯及氧化石墨烯对分离膜改性的方法、效能和作用机理[J]. 化学进展, 2015, **27**(10): 1470-1480.  
 WANG X, GUO X Y, SHAO H Q, *et al.* Methods, performances and mechanisms of separation membrane modified by graphene and graphene oxide[J]. Progress in Chemistry, 2015, **27**(10): 1470-1480.
- [18] BANO S, MAHMOOD A, KIM S J, *et al.* Graphene oxide modified polyamide nanofiltration membrane with improved flux and antifouling properties[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015, **3**(5): 2065-2071.
- [19] XU Z, ZHANG J, SHAN M, *et al.* Organosilane-functionalized graphene oxide for enhanced antifouling and mechanical properties of polyvinylidene fluoride ultrafiltration membranes[J]. Journal of Membrane Science, 2014, **458**(10): 1-13.
- [20] HU M, MI B. Enabling graphene oxide nanosheets as water separation membranes[J]. Environmental Science & Technology, 2013, **47**(8): 3715-3723.
- [21] WANG J, WANG Y, ZHU J, *et al.* Construction of  $\text{TiO}_2$ @graphene oxide incorporated antifouling nanofiltration membrane with elevated filtration performance[J]. Journal of Membrane Science, 2017, **533**: 279-288.
- [22] HUANG H, SONG Z, WEI N, *et al.* Ultrafast viscous water flow through nanostrand-channelled graphene oxide membranes[J]. Nature Communications, 2013, **4**(4): 2979-2987.
- [23] LI X, LIU Y, LIU F, *et al.* Comparison of ferric chloride and aluminum sulfate on phosphorus removal and membrane fouling in MBR treating BAF effluent of municipal wastewater[J]. Journal of Water Reuse & Desalination, 2017, **7**(4): 442-448.
- [24] CHANG J, YUAN L, XIAO E, *et al.* Effect of a low concentration of aluminum sulfate on the treatment performance of a submerged membrane bioreactor[J]. Desalination & Water Treatment, 2011, **29**(1/2/3): 181-186.
- [25] GABELICH C J, YUN T I, COFFEY B M, *et al.* Effects of aluminum sulfate and ferric chloride coagulant residuals on polyamide membrane performance[J]. Desalination, 2002, **150**(1): 15-30.
- [26] MARCANO D C, KOSYKIN D V, BERLIN J M, *et al.* Improved synthesis of graphene oxide[J]. ACS Nano, 2010, **4**(8): 4806-4814.
- [27] CHEN Y, ZHANG Q, CHEN L, *et al.* Basic aluminum sulfate@graphene hydrogel composites: preparation and application for removal of fluoride[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2013, **1**(42): 13101-13110.
- [28] JEONG H K, YUN P L, MEI H J, *et al.* Thermal stability of graphite oxide[J]. Chemical Physics Letters, 2009, **470**(4/5/6): 255-258.
- [29] BLANTON T N, MAJUMDAR D. X-ray diffraction characterization of polymer intercalated graphite oxide[J]. Powder Diffraction, 2012, **27**(2): 104-107.

- [30] 张宇峰, 刘恩华, 吴云, 等. 聚酰胺纳滤中空纤维复合膜的制备及其性能研究[J]. 天津工业大学学报, 2004, **23**(1): 8-10.  
ZHANG Y F, LIU E H, WU Y, *et al.* Preparation of polyamide nanofiltration hollow fiber composite membrane and its performance [J]. Journal of Tianjin Polytechnic University, 2004, **23**(1): 8-10.
- [31] 中本一雄. 无机和配位化合物的红外和拉曼光谱[M]. 黄德如, 汪仁庆, 译. 4 版. 北京: 化学工业出版社, 1991: 247-248.  
NAKAMOTO K. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds[M]. HUANG D R, WANG R Q, trans. 4th ed. Beijing: Chemical Industry Press, 1991: 247-248.
- [32] 木丽云. 犀牛角及其制品的显微镜和红外光谱分析鉴定[J]. 光谱实验室, 2014, **31**(1): 1-6.  
MUL Y. Analysis and identification of rhinoceros horn and its products by optical microscope and infrared spectrometry[J]. Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory, 2014, **31**(1): 1-6.
- [33] KARIDURAGANAVAR M Y, VARGHESE J G, CHOUDHARI S K, *et al.* Organic-inorganic hybrid membranes: solving the trade-off phenomenon between permeation flux and selectivity in pervaporation[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2009, **48**(8): 4002-4013.