

新型耐酸复合纳滤膜的制备与性能

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2023.04.006

谢 洵¹ 陈宪宏²
高泽平¹

1. 湖南工业大学
材料与先进制造学院
湖南 株洲 412007
2. 湖南工业大学
包装与材料工程学院
湖南 株洲 412007

摘 要: 为解决传统纳滤膜耐酸性较差的问题,以多孔聚砜超滤膜为基膜,以三亚乙基四胺、对苯二甲酸(TPA)与1,3,6-茶三磺酰氯为原料,采用界面聚合法制备一种新型复合纳滤膜,并对膜的形貌、亲水性、表面电荷、分离性能和耐酸性等进行了研究。研究表明,TPA的加入使膜的亲水性、电负性和耐酸性都有所提高;当TPA的添加质量分数为0.15%时,所制备的复合纳滤膜性能最好,其纯水通量可达17.0 L/(m²·h),对MgSO₄的截留率可达91.3%。浸泡于质量分数为3%的HCl和20%的H₂SO₄溶液30 d后,该膜呈现出较好的稳定性能。本复合纳滤膜对工业酸性废水处理具有潜在的应用价值。

关键词: 对苯二甲酸;界面聚合;复合纳滤膜;耐酸性

中图分类号: TQ051.8⁺93

文献标志码: A

文章编号: 1674-7100(2023)04-0051-08

引文格式: 谢 洵,陈宪宏,高泽平.新型耐酸复合纳滤膜的制备与性能[J].包装学报,2023,15(4):51-58.

1 研究背景

工业酸性废水不仅会对环境造成严重威胁,而且危害人类健康。近些年,纳滤(nanofiltration, NF)法处理工业酸性废水引起了国内外众多科研工作者的关注。NF法是一种性能优异的压力驱动分离工艺^[1],与传统中和法^[2]和硫化物沉淀法^[3]等相比,具有以下两个优点:不产生化学反应,无污染;能同步分离和回收金属和酸^[4-5]。NF法的核心是纳滤膜,其孔径介于超滤膜和微滤膜之间,约为0.5~2.0 nm,对多价离子和相对分子质量为200~1000的有机物具有很好的截留作用^[6]。复合纳滤膜由超薄的分离层和

多孔支撑层(基膜)组成,其中分离层决定膜的分离性能^[6]。目前,市面上的纳滤膜基本上采用聚酰胺膜,然而酰胺键在酸性条件下易水解^[7],导致膜性能下降甚至失效。因此,研制具有优异耐酸性和分离性能的新型膜材料已刻不容缓。

迄今为止,已有研究人员在耐酸纳滤膜方面做了一些研究工作。H. M. Park等^[8]通过线性乙二胺、甲苯二异氰酸酯和均苯三甲酰氯在聚砜支撑层上进行界面聚合,制备了聚酰胺/聚脲复合纳滤膜。研究表明,将此复合纳滤膜浸泡于质量分数为15%的H₂SO₄溶液中83 d后,MgSO₄截留率为98.0%。B. Khla等^[9]报道了一种新型的多胺基纳滤膜,选择聚

收稿日期:2023-01-15

基金项目:湖南省自然科学基金资助项目(2022JJ50004);湖南省教育厅科学研究基金资助项目(20A149)

作者简介:谢 洵(1999-),男,湖南岳阳人,湖南工业大学硕士生,主要研究方向为聚合物基复合纳滤膜,
E-mail:1938919901@qq.com

通信作者:陈宪宏(1966-),男,湖南汨罗人,湖南工业大学教授,博士生导师,主要从事聚合物基复合材料与功能材料研究,E-mail:xianhongchen@hnu.edu.cn

乙烯亚胺作为水相单体，与聚砜支撑层上的三聚氯氰进行界面聚合。研究表明，该膜在质量分数为20%的H₂SO₄溶液中浸泡30 d后，MgCl₂截留率达86.4%，显示出优异的耐酸性。Cao Y.等^[10]采用3-氨基苯磺酰胺和均苯三甲酰氯的多步界面聚合反应制备具有强耐酸性的聚磺酰胺（polysulfonamide, PSA）纳滤膜。酸浸试验结果表明，PSA膜具有优异的耐酸性和长期稳定性。此外，还有研究发现对苯二甲酸（terephthalic acid, TPA）作为添加剂具有调节膜表面活性层结构的作用，能够增强复合纳滤膜的分离性能和结构稳定性^[11-12]。

本研究将TPA作为添加剂加入到三亚乙基四胺（triethylenetetramine, TETA）水溶液中，然后与溶于正己烷中的1,3,6-萘三磺酰氯（naphthalene-1,3,6-trisulfonylchloride, NTSC）进行界面聚合反应，制备具有优异分离性能的新型耐酸纳滤膜。研究不同浓度TPA对复合纳滤膜的表面化学结构、亲水性、电负性和分离性能的影响。此外，为了评估复合纳滤膜的酸稳定性能，将膜浸泡于HCl和H₂SO₄溶液中30 d，进一步研究其表面形貌、化学结构和分离性能。

2 实验部分

2.1 原料与仪器

聚砜超滤支撑膜（polysulfone, PSF），截留分子量约为50 000，由湖南澳维科技有限公司提供；1,3,6-萘三磺酰氯，自制；TETA、TPA、正己烷、氯化钠、硫酸镁、聚乙二醇（polyethylene glycol, PEG）、盐酸等试剂均为分析纯，由阿拉丁试剂（中国）有限公司提供；浓硫酸（质量分数为98%），由株洲市星空化玻公司提供。

衰减全反射-傅里叶红外光谱仪（attenuated total reflection fourier transformed infrared spectroscopy, ATR-FTIR），Nicolet iS50，美国Thermo Fisher公司；X射线光电子能谱仪（X-ray photoelectron spectroscopy, XPS），Scientific K-Alpha，美国Thermo Fisher公司；扫描电子显微镜（scanning electron microscopy, SEM），Sigma 300，德国Car Zeiss公司；Zeta电位分析仪，SurPASS，奥地利Anton Paar公司；接触角测量仪，SDC-100，中国东莞晟鼎精密仪器有限公司；电导率仪，Ultrameter-III，美国MYRONL公司；错流过滤装置，自制，有效膜面积为24.5 m²。

2.2 复合纳滤膜的制备

耐酸复合纳滤膜的制备过程如图1所示。首先，将TPA加入到TETA水溶液中混合均匀，PSF基膜在混合液中浸渍15 s后，取出，空气中自然干燥膜表面；然后，用溶解在正己烷中的NTSC（质量分数为0.015%）浸渍膜表面，于80 °C烘箱中反应10 min；最后，将膜从烘箱取出，置于离子水中储存。所制备的复合纳滤膜样品采用TPA含量命名，TPA添加质量分数为0%，0.05%，0.10%，0.15%，0.20%和0.25%的膜分别以T0、T1、T2、T3、T4和T5表示。

2.3 膜分离性能测试

测试前，配置质量浓度为2 g/L的盐溶液。将所制备的复合纳滤膜在25 °C下0.5 MPa预压30 min后进行测试。膜的渗透通量（*J*）和无机盐截留率（*R*）计算公式如下^[11]：

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

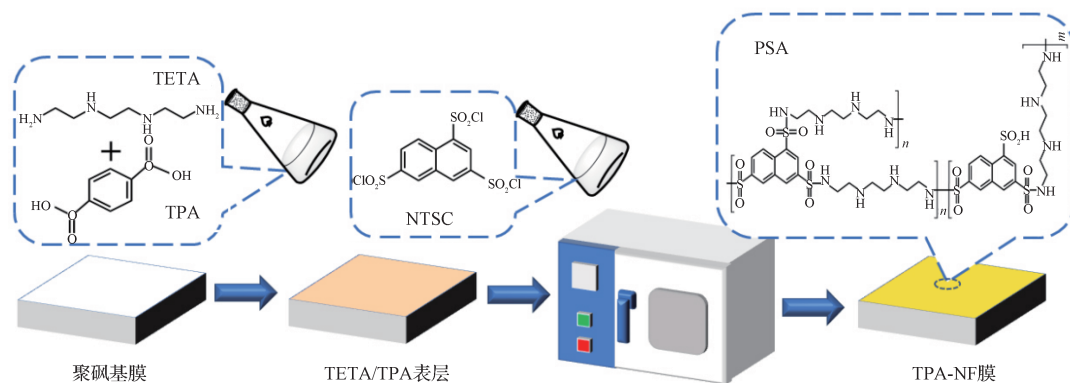


图1 复合纳滤膜的制备过程
Fig. 1 Preparation process of composite nanofiltration membranes

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

式中: V 为渗透体积, L ; A 为有效膜面积, m^2 ; t 为过滤时间, h ; C_p 和 C_f 分别为渗透液和进料液中溶质的浓度。

配制质量浓度为 0.2 g/L 的 PEG 溶液。对膜渗透不同相对分子质量的 PEG 溶液, 得到复合纳滤膜的截留分子量 (molecular weight cutoff, MWCO)。膜对 PEG 截留率为 90% 所对应的相对分子质量即为复合纳滤膜的截留分子量。根据 Stokes 半径与截留分子量的关系, 复合纳滤膜孔径可按式 (3) 计算得到^[11]。

$$r = 16.73 \times 10^{-12} \times M_{\text{PEG}}^{0.557} \quad (3)$$

式中: r 为 PEG 的分子半径, m ; M_{PEG} 为 PEG 的截留分子量。

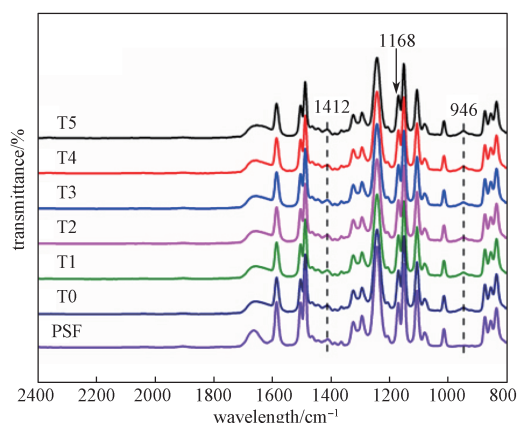
2.4 膜的耐酸性测试

在室温下, 将膜分别浸入质量分数为 3% 的 HCl 溶液和质量分数为 20% 的 H_2SO_4 溶液中 30 d 后, 取出, 并用去离子水彻底清洗, 直至中性。观察膜的化学结构和表面形貌, 测试膜的分离性能。

3 结果与讨论

3.1 膜的表面化学组成

T0~T5 膜的表面化学结构用 ATR-FTIR 进行表征, 表征结果如图 2a 所示。由图 2a 可知, 与 PSF 基膜相比, T1~T5 膜在 1168 cm^{-1} 处的吸收峰有所增强, 归属于磺酰胺键中 $\text{S}=\text{O}$ 的振动峰, 且在 946 cm^{-1} 处出现了新的吸收峰, 归属于磺酰胺中 $\text{S}-\text{N}$ 键的特征吸收峰^[13], 以上表明在 PSF 基膜上成功聚合



a) ATR-FTIR 谱图

了聚磺酰胺活性表层。此外, 在 1412 cm^{-1} 处观察到 $\text{O}-\text{H}$ 的弯曲振动峰, 该峰可能是由未溶解的 TPA 分子和 NTSC 中未反应的磺酰氨基水解所致^[14]。

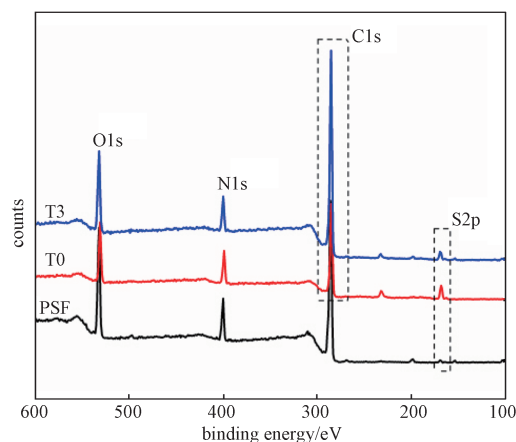
采用 XPS 对膜表面化学组成进行表征, 结果如图 2b 所示。由于 T1~T5 膜的 XPS 谱图相似, 故图 2b 中只显示了 PSF 基膜、T0 膜、T3 膜的 XPS 谱图。由图 2b 可知, 与 PSF 基膜相比, T0 膜和 T3 膜在电子结合能 167.5 eV ($\text{S}2\text{p}$) 处的峰变强, 这证明了复合纳滤膜表面存在磺酰胺官能团^[11]。且 T3 膜的 C 元素含量明显增加, 这是由 TPA 分子中含有丰富的 C 元素所致。

3.2 膜的形貌

测试膜的表面及断面形貌前, 先对膜进行干燥、喷金处理。图 3 为 PSF 基膜、T0 膜和 T3 膜表面和断面的 SEM 图。从膜表面的 SEM 图可以看出, PSF 基膜具有大量的孔隙, 而 T0、T3 膜呈现出光滑平整且致密的表面, 这是界面聚合反应后纳滤膜的典型结构^[7]。此外, 还观察到 T3 膜表面具有不规则结节状结构的隆起物, 这说明 TPA 添加剂的加入使膜表面粗糙度增加、膜比表面积增大, 更有利于接触更多的水分子, 从而有益于提高水的渗透率。从 T0、T3 膜断面的 SEM 图可以看出, 在 PSF 膜上形成了一层 PSA 的分离层, 并且 PSF 多孔支撑层与表面活性层紧密黏附, 这表明成功制备了复合纳滤膜。

3.3 膜表面的亲水性

膜表面的亲水性是影响膜渗透性能的主要因素^[12]。水接触角 (θ) 可表示膜表面的亲水性。水接触角测试前, 膜片需置于 $40 \text{ }^\circ\text{C}$ 烘箱中干燥 48 h 。TPA 含量对复合纳滤膜表面亲水性的影响如图 4 所示。



b) XPS 谱图

图 2 ATR-FTIR 和 XPS 谱图

Fig. 2 ATR-FTIR and XPS spectrum

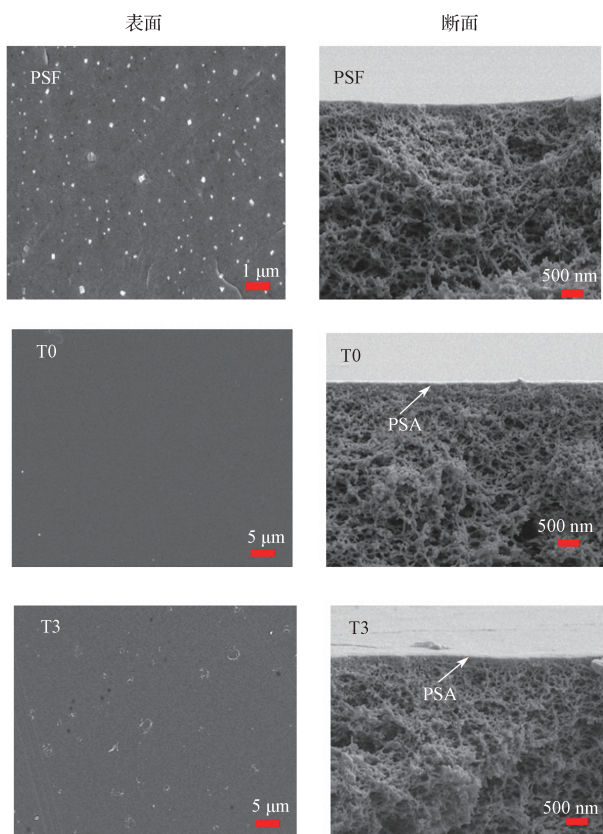


图 3 PSF、T0 和 T3 膜表面及断面的 SEM 图

Fig. 3 SEM images of surface and cross-section of PSF, T0 and T3 membrane

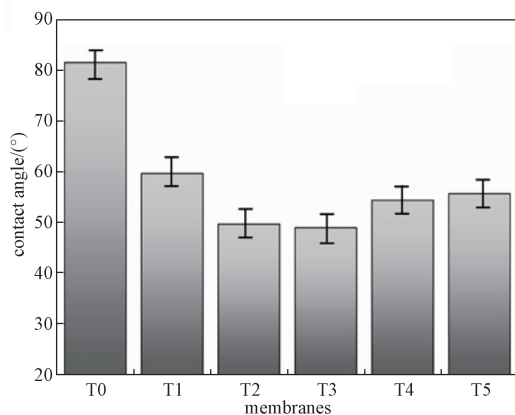


图 4 TPA 含量对亲水性的影响

Fig. 4 The effect of TPA content on hydrophilicity

由图 4 可知, θ 先从 81.6° 迅速减小到 59.7° (T1 膜), 然后缓慢减小, 当 TPA 含量进一步增大时, θ 开始缓慢增大。其中, T3 膜的 θ 最低, 为 49.0° , 表现出最佳亲水性。这是由于 TPA 分子上羧基中羟基与水分子结构相似, 所以膜表面亲水性增加, 但是 TPA 含量过高时, TETA 在有机界面的扩散受到抑制,

交联度降低, 致使 TPA 分子聚集和不均匀分布, 从而导致膜表面亲水性下降^[12]。

3.4 膜表面的 Zeta 电位

纳滤膜处理电解质溶液时, 带电粒子通过纳滤膜主要由静电效应决定。因此, 纳滤膜的表面电荷密度对分离性能起重要作用^[10]。测试膜表面电位时, 电解质溶液是浓度为 0.01 mol/L 的 KCl, 调节溶液 pH 分别用浓度为 0.05 mol/L 的 HCl 和 NaOH。T0~T5 膜的 Zeta 电位测试结果如图 5 所示。图中虚线为零 Zeta 电位下的 pH 值, 即等电点 (isoelectric point, IEP)。

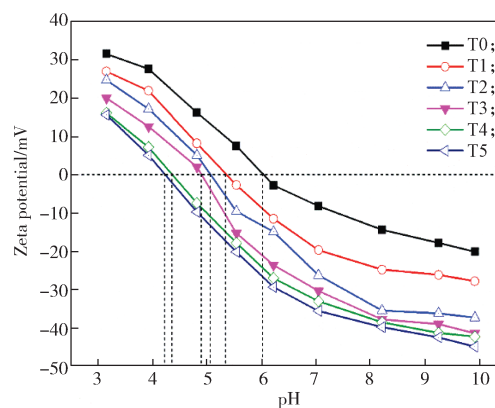


图 5 TPA 含量对 Zeta 电位的影响

Fig. 5 The effect of TPA content on Zeta potential

由图 5 可知, 随着 TPA 含量的增加, IEP 值逐渐降低。T0~T5 膜的 IEP 值分别是 6.03, 5.34, 5.05, 4.91, 4.37 和 4.24。这主要是由 TPA 分子含有丰富的羧基所致。另外, TPA 分子可以抑制 TETA 单体在正己烷中的扩散, 减缓表面活性层网络结构的形成, 导致未反应的酰氯基团更多的水解为羧基^[12]。因此, TPA 的引入明显增加了膜表面的羧基含量, 使膜表面带有更多的负电荷, 进而提高了纳滤膜对阴离子的截留率、亲水性。由图 5 还可得知, 每一种膜的表面电荷均表现出两种性质: 当处于低 pH 值时, 膜表面呈现较强的正电性, 这是由于 TETA 带有胺基, 部分未参与反应的胺基位点会显示较强的正电; 当处于高 pH 值时, 膜表面带有负电荷, 这是由 $-\text{SO}_3\text{H}$ 发生解离所致^[13]。

3.5 膜的截留分子量及孔径

复合纳滤膜的孔径会影响其分离性能。一般来说, 大孔径的复合纳滤膜具有高通量和低截留率。图 6 是 T0 和 T3 膜对不同相对分子质量 PEG 的截留率

拟合曲线。

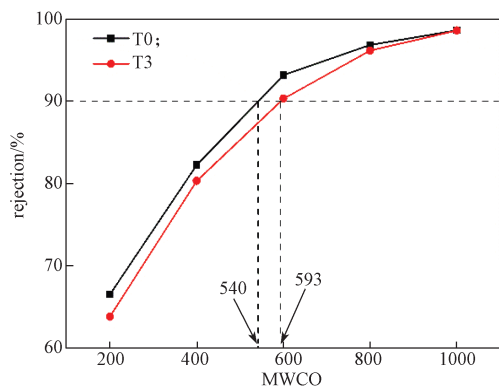


图 6 T0 和 T3 膜的 PEG 截留率

Fig. 6 PEG MWCO of T0 and T3 rejection

由图 6 可知, T0 和 T3 膜的截留分子量分别为 540 和 593, 根据式 (3) 得到相应的平均孔径, 分别约为 0.56, 0.59 nm。T3 膜孔径更大的原因是 TPA 抑制了界面聚合反应, 交联度下降, 形成较疏松的选择层。由此可得, T3 膜对小分子透过率大, 而对大分子具有较好的截留率, 且水通量较好。

3.6 膜的分离性能

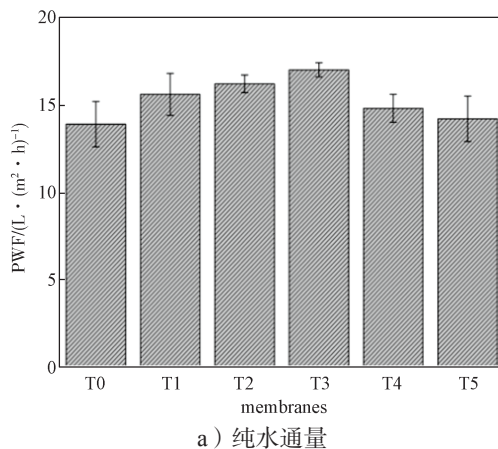
为分析膜的分离性能, 测试不同 TPA 含量的复合纳滤膜的纯水通量 (pure water flux, PWF) 和无机盐截留率, 结果如图 7 所示。

由图 7a 可知, 纯水通量随着 TPA 含量的增加呈现先增加后下降趋势。T3 膜具有最高的 PWF, 为 17.0 L/(m²·h), 是 T0 膜的 1.2 倍。这是由于膜表面亲水性基团的增加, 提高了水分子与膜间的亲和力, 加速了水的扩散传质^[11]。然而 TPA 含量过高会抑制 TETA 和 NTSC 的界面聚合, 导致膜表面选择层交联度的下降, 从而使 PWF 下降。

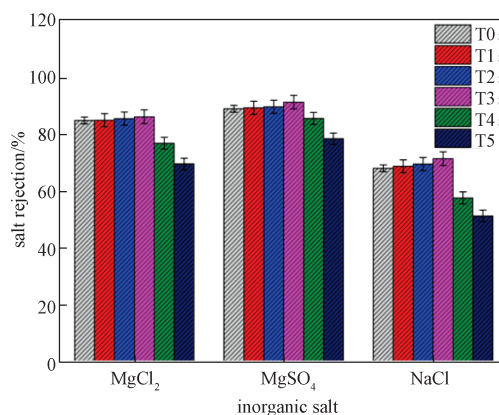
由图 7b 可知, 复合纳滤膜的无机盐截留率由大到小是 MgSO₄、MgCl₂、NaCl, 且对二价盐的截留性能优于单价盐。这可以通过尺寸筛分效应和静电排斥效应来解释^[14]。对于阳离子, Mg²⁺ 的半径比 Na⁺ 大, 更容易被截留; 而对于阴离子, Cl⁻ 比 SO₄²⁻ 电荷少, 静电排斥作用弱, 且 Cl⁻ 的扩散系数更大, 所以 MgCl₂ 的截留率较 MgSO₄ 低。此外, 无机盐截留率随 TPA 含量的增加先上升后下降。其原因是 TPA 的加入增加了膜表面的负电荷, 二价盐因强静电排斥效应而被截留^[14]。然而过多的 TPA 会导致膜表面选择层结构交联度下降, 使膜分离性能下降^[12]。T3 膜的无机盐截留率最好, 其对 MgSO₄、MgCl₂ 和 NaCl

的截留率分别为 91.3%、86.1% 和 71.4%。

由以上测试结果可知, T3 膜的截留率、亲水性、分离性能最佳。因此, 后续分析 T3 膜的耐酸性。



a) 纯水通量



b) 无机盐截留率

图 7 TPA 含量对纯水通量和无机盐截留率的影响

Fig. 7 The effect of TPA content on pure water flux and inorganic salt rejection

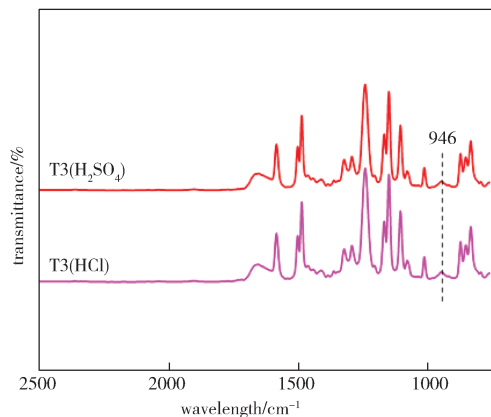
3.7 膜的耐酸性

3.7.1 酸处理对膜的化学结构和形貌的影响

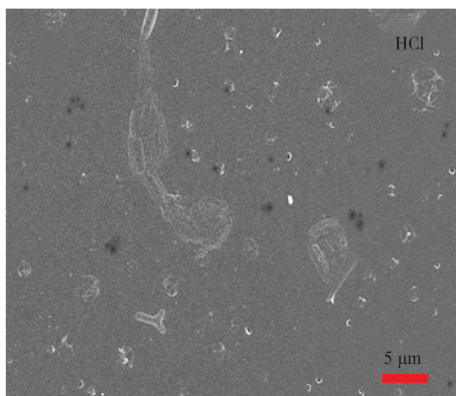
工业废水主要呈酸性。为处理工业酸性废水, 膜需要具备良好的耐酸性。室温下, 分别采用质量分数为 3% 的 HCl 溶液和质量分数为 20% 的 H₂SO₄ 溶液浸泡 T3 膜 30 d。经酸浸泡后 T3 膜的化学结构和形貌如图 8 所示。

由图 8a 可知, 经酸浸泡后 T3 膜在 946 cm⁻¹ 处仍有磺酰胺的 S—N 特征吸收峰, 这表明复合纳滤膜表面的化学结构没有发生明显变化。由图 8b 和 c 可知, 经酸浸泡后 T3 膜表面的不规则结节状结构数量减少, 表面部分隆起且更粗糙, 这可能是由部分聚磺酰胺网络结构的水解产生了大量的聚合物支链所致^[15]。但尚未观察到膜表面出现明显的孔缺陷。以上表明复合

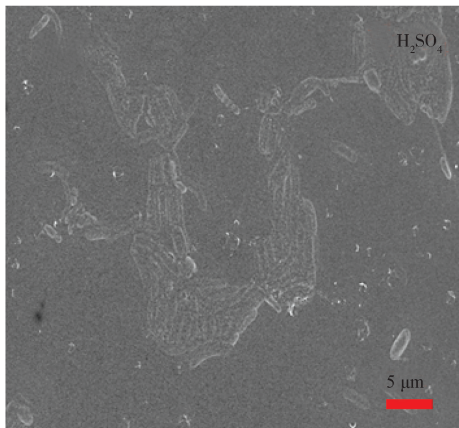
纳滤膜在酸性条件下具有较好的稳定性。



a) FTIR 谱图



b) 经 HCl 溶液处理

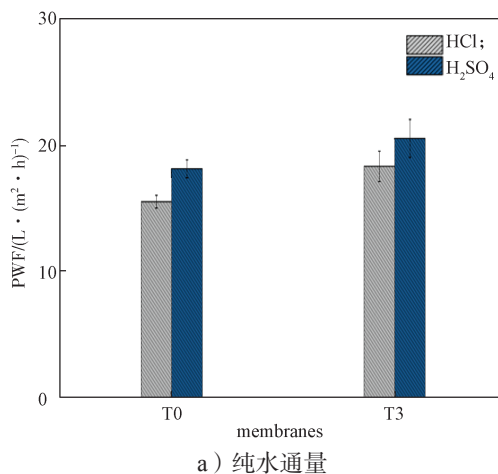


c) 经 H₂SO₄ 溶液处理

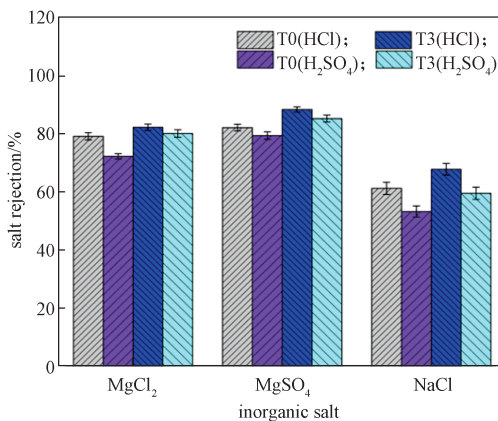
图 8 酸处理后 T3 膜的红外光谱图和表面 SEM 图
Fig. 8 Infrared spectra and surface SEM image of T3 membranes after acid treatment

3.7.2 酸处理对膜分离性能的影响

为分析酸处理对膜分离性能的影响, 对比经过质量分数为 20% 的 H₂SO₄ 溶液处理后的 T0 和 T3 膜对无机盐的截留率, 结果如图 9 所示。



a) 纯水通量



b) 无机盐截留率

图 9 经酸处理后 T0 和 T3 膜的纯水通量与无机盐截留率
Fig. 9 Pure water flux and inorganic salt rejection of T0 and T3 membranes after acid treatment

由图 9a 可知, T0 膜的 PWF 从 13.9 L/(m²·h) 增加到 18.2 L/(m²·h), 增大了 4.3 L/(m²·h); T3 膜的 PWF 从 17.0 L/(m²·h) 增加到 20.6 L/(m²·h), 增大了 3.6 L/(m²·h)。两种膜的 PWF 均增加是由于膜表面低聚物被酸溶液降解导致膜孔径增大。此外, T3 膜增大的幅度小于 T0 膜是由于 TPA 分子引入后紧密地固定在表面 PSA 活性层中, 提高了复合纳滤膜的结构稳定性。

由图 9b 可知, 经 H₂SO₄ 溶液处理后 T0 和 T3 膜的无机盐截留率均有所下降。T0 膜对 MgSO₄ 的截留率从 88.9% 下降到 79.4%, 下降了 9.5%; T3 膜从 91.3% 下降到 85.2%, 下降了 6.1%。可见, T3 膜的下降幅度更小, 这是由于 TPA 引入后增强了复合纳滤膜表面的结构稳定性。无机盐截留率的下降可以归因于膜表面的低聚物和部分聚磺酰胺结构被酸溶液所降解, 膜表面变得更加疏松, 活性层交联度降

低^[12-15]。商用聚酰胺膜 NF-270 浸泡在质量分数为 20% 的 H_2SO_4 溶液中 26 d 后, 膜性能基本丧失^[16]。相比较而言, 经酸处理后 T3 膜的性能虽有所下降, 但 $MgSO_4$ 截留率仍达到 85%。这表明所制备的复合纳滤膜在酸性废水处理领域具有良好的应用前景。

4 结论

本研究以 TETA、TPA 和 NTSC 为原料, 在聚砜超滤膜上通过界面聚合反应成功制备了一种具有优异分离性能的新型耐酸复合纳滤膜。结果显示, TPA 分子引入后紧密地固定在膜表面选择层结构中, 膜表面的亲水性和电负性增加, 无机盐截留率和耐酸性能增强。当 TPA 的添加质量分数为 0.15% 时, 复合纳滤膜表现出最佳性能, 其 PWF 为 $17.0 L/(m^2 \cdot h)$, 对 $MgSO_4$ 的截留率达到 91.3%。在室温下, 将膜分别用 HCl 和 H_2SO_4 溶液处理 30 d 后, 复合纳滤膜表面并未发生明显变化, 经 H_2SO_4 溶液处理后的 T3 膜 PWF 增加了 $3.6 L/(m^2 \cdot h)$, 对 $MgSO_4$ 的截留率仅降低了 6.1%, 明显优于商用聚酰胺膜 NF-270。可见, 本研究所制备的复合纳滤膜在水脱盐和工业酸性废水处理方面具有极大的应用前景。

参考文献:

- [1] 马 苗. 新型耐酸复合纳滤膜的制备与分离性能研究 [D]. 杭州: 浙江理工大学, 2012.
MA Miao. Study on Preparation and Separation Performance of a New Acid-Resistant Composite Nanofiltration Membrane[D]. Hangzhou: Zhejiang Sci-Tech University, 2012.
- [2] KEFENI K K, MSAGATI T A M, MAMBA B B. Acid Mine Drainage: Prevention, Treatment Options, and Resource Recovery: A Review[J]. Journal of Cleaner Production, 2017, 151: 475-493.
- [3] PENG X J, XIA Z L, KONG L H, et al. UV Light Irradiation Improves the Aggregation and Settling Performance of Metal Sulfide Particles in Strongly Acidic Wastewater[J]. Water Research, 2019, 163: 114860.
- [4] AGBOOLA O, MOKRANI T, SADIKU E R, et al. Characterization of Two Nanofiltration Membranes for the Separation of Ions from Acid Mine Water[J]. Mine Water and the Environment, 2017, 36(3): 401-408.
- [5] MOREIRA V R, LEBRON Y A R, FOUREAUX A F S, et al. Acid and Metal Reclamation from Mining Effluents: Current Practices and Future Perspectives Towards Sustainability[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2021, 9(3): 105169.
- [6] 陈宇昊, 刘家辉, 刘 娟, 等. 新型复合纳滤膜研究进展 [J]. 化工进展, 2021, 40(5): 2665-2675.
CHEN Yuhao, LIU Jiahui, LIU Juan, et al. Research Progress of Novel Composite Nanofiltration Membrane[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2021, 40(5): 2665-2675.
- [7] 白 菊, 赖 卫, 巩莉丽, 等. 耐酸型纳滤膜制备及其应用研究进展 [J]. 膜科学与技术, 2022, 42(1): 180-191.
BAI Ju, LAI Wei, GONG Lili, et al. Research Progress of Acid-Resistant Nanofiltration Membrane Preparation and Application[J]. Membrane Science and Technology, 2022, 42(1): 180-191.
- [8] PARK H M, ISMAEL M, TAKABA H, et al. Acid-Resistant Thin-Film Composite Nanofiltration Membrane Prepared from Polyamide-Polyurea and the Behavior of Density Functional Theory Study[J]. Journal of Membrane Science, 2022, 645: 120175.
- [9] LASISI K H, YAO W H, XUE Q, et al. High Performance Polyamine-Based Acid-Resistant Nanofiltration Membranes Catalyzed with 1, 4-Benzenecarboxylic Acid in Interfacial Cross-Linking Polymerization Process[J]. Journal of Membrane Science, 2021, 640: 119833.
- [10] CAO Y, LUO J Q, CHEN C L, et al. Highly Permeable Acid-Resistant Nanofiltration Membrane Based on a Novel Sulfonamide Aqueous Monomer for Efficient Acidic Wastewater Treatment[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 425: 131791.
- [11] 付维贵, 翟高伟, 刘建超, 等. 紫外接枝和界面聚合法修饰的 PVDF/PSA 耐酸复合纳滤膜的制备及其性能 [J]. 天津工业大学学报, 2021, 40(5): 1-10.
FU Weigui, ZHAI Gaowei, LIU Jianchao, et al. Preparation and Properties of PVDF/PSA Acid-Resistant Composite Nanofiltration Membrane Modified by UV Grafting and Interfacial Polymerization[J]. Journal of Tiangong University, 2021, 40(5): 1-10.
- [12] LASISI K H, ZHANG K S. Polyamine-Based Thin-Film Composite Nanofiltration Membrane Embedded with Catalytic Chemical Additive for Enhanced Separation Performance and Acid Stability[J]. Journal of Membrane Science, 2022, 644: 120155.
- [13] RAVICHANDRAN S A, RAJAN V P, ARAVIND P V, et al. Characterization of Terephthalic Acid Monomer Recycled from Post-Consumer PET Polymer Bottles[J].

- Macromolecular Symposia, 2016, 361(1): 30–33.
- [14] 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.
- [15] WANG H, WEI Z, WANG H Y, et al. An Acid-Stable Positively Charged Polysulfonamide Nanofiltration Membrane Prepared by Interfacial Polymerization of Polyallylamine and 1, 3-Benzenedisulfonyl Chloride for Water Treatment[J]. RSC Advances, 2019, 9(4): 2042–2054.
- [16] TANNINEN J, PLATT S, WEIS A, et al. Long-Term Acid Resistance and Selectivity of NF Membranes in very Acidic Conditions[J]. Journal of Membrane Science, 2004, 240(1/2): 11–18.

(责任编辑: 邓 彬)

Preparation and Performance of a Novel Acid-Resistant Composite Nanofiltration Membrane

XIE Xun¹, CHEN Xianhong², GAO Zeping¹

(1. College of Materials and Advanced Manufacturing, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China ;
2. College of Packaging and Materials, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China)

Abstract: In order to solve the problem of poor acid resistance of traditional nanofiltration membrane, a new type of composite nanofiltration membrane was prepared by interfacial polymerization, with porous polysulfone ultrafiltration membrane as the base membrane, and triethylenetetramine, terephthalic acid(TPA) and naphthalene-1,3,6-trisulfonylchloride as raw materials. The membrane morphology, hydrophilic, surface charge, separation performance and acid resistance were studied. The results showed that the addition of TPA improved the membrane hydrophilicity, electronegativity and acid resistance. When the mass fraction of the TPA was 0.15%, the composite nanofiltration membrane had the best performance, the pure water flux of 17.0 L/(m²·h), and the retention rate of MgSO₄ reached 91.3%. The membrane showed good stability performance after soaking in the solution of 3% HCl and 20% H₂SO₄ by mass for 30 days. This composite nanofiltration membrane has potential applications for acidic wastewater treatment.

Keywords: terephthalic acid; interfacial polymerization; composite nanofiltration membrane; acid resistance property