



染料/无机盐高效选择分离性含纳米空腔纳滤膜的制备

夏文,黄亦涵,秘一芳

(浙江理工大学先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室,杭州 310018)

摘要:为提高纳滤膜的水渗透通量、染料/无机盐选择分离性和抗污染能力,合成了氨基修饰的 β -环糊精(Amino-functionalized β -cyclodextrins, NCD),通过界面聚合法制备印染废水处理用NCD掺杂的纳滤膜(NCD nanofiltration membranes, NCDM);分析NCD的化学结构,表征NCDM的化学组成、表面形貌和膜表面亲水性,并对NCDM的分离性能、稳定性和抗污染进行表征。结果表明:NCD成功修饰上氨基基团;与 β -环糊精相比,NCD具有更强的界面聚合能力。当NCD的质量分数为0.7%时,制备的纳滤膜性能最佳,水渗透通量为 $10.6 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar})$;与 β -环糊精制备的纳滤膜相比,NCDM水渗透通量提升1.3倍;与哌嗪类聚酰胺纳滤膜相比,水渗透通量提升1.8倍。NCDM对染料甲基蓝(MYB)和氯化钠(NaCl)的截留率为99.9%和7.9%,具有良好的染料和NaCl的分离能力。NCDM对MYB和NaCl的选择分离因子可达440。此外,NCDM-3具有良好的性能稳定性和抗污染能力。NCDM-3对MYB/NaCl的混合溶液进行24 h连续分离,其水渗透通量稳定在约 $9.8 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar})$,对MYB和NaCl的截留率分别为99.8%和11.0%。在以0.1 g/L的牛血清白蛋白溶液为污染源的抗污染实验中,NCDM-3的通量恢复率高达95.5%。该研究工作为制备高渗透性以及高染料/无机盐选择性的纳滤膜提供了一种有效方法。

关键词:纳滤膜;氨基修饰的环糊精;界面聚合;染料/无机盐的分离;抗污染

中图分类号: TQ028.8

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851 (2025) 03-0146-11

引文格式:夏文,黄亦涵,秘一芳. 染料/无机盐高效选择分离性含纳米空腔纳滤膜的制备[J]. 浙江理工大学学报(自然科学),2025,53(2):146-156.

Reference Format: XIA Wen, HUANG Yihan, MI Yifang. Preparation of nanofiltration membranes with nanocavity for efficient separation selectivity of dye/inorganic salt [J]. Journal of Zhejiang Sci-Tech University, 2025, 53(2): 146-156.

Preparation of nanofiltration membranes with nanocavity for efficient separation selectivity of dye/inorganic salt

XIA Wen, HUANG Yihan, MI Yifang

(Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology,
Ministry of Education, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: To improve the water permeation flux, dye/inorganic salt separation selectivity, and anti-fouling performance of nanofiltration membranes, amino-functionalized β -cyclodextrins (NCDs) were synthesized, and nanofiltration membranes (NCDMs) for the treatment of printing and dyeing wastewater were prepared via interfacial polymerization. The chemical structures of NCDs were fully analyzed; the chemical compositions, surface morphologies, surface hydrophilicity, separation performance, stability and anti-fouling performance of NCDMs were characterized. The results showed that NCDs were successfully modified on amino groups. Compared with β -cyclodextrins, NCDs had better interfacial polymerization ability. When the mass fraction of NCDs was 0.7%, the water permeation flux was $10.6 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar})$, which was 1.3 times and 1.8 times higher than that of nanofiltration membranes prepared by β -cyclodextrins and piperazine polyamides, respectively. Meanwhile, NCDMs had a rejection

收稿日期: 2024-04-16 网络出版日期: 2024-07-22

基金项目: 浙江省自然科学基金项目(LY22B060011)

作者简介: 夏文(1997—),男,安徽宣城人,硕士研究生,主要从事纳滤膜方面的研究。

通信作者: 秘一芳, E-mail: myf@zstu.edu.cn

rate of 99.9% and 7.9% for methylene blue (MYB) and sodium chloride (NaCl) respectively, indicating good separation ability for dyes and NaCl. The selective separation factors of NCDMs for MYB and NaCl could reach 440. In addition, NCDM-3 showed good stability and anti-fouling ability. The MYB/NaCl mixture was separated continuously by NCDM-3 for 24 h, the water permeation flux of NCDM-3 maintained at 9.8 L/(m² · h · bar) and its rejection rate to dye and NaCl was 99.8% and 11.0%, respectively. In the anti-fouling experiment with 0.1 g/L bovine serum albumin solution as the pollution source, the flux recovery rate of NCDM-3 was as high as 95.5%. This study provides a facile method to prepare nanofiltration membranes with high permeability and dye/inorganic salt selectivity.

Key words: nanofiltration membrane; amino functionalized β -cyclodextrin; interfacial polymerization; dye/inorganic salt separation; anti-fouling

0 引言

随着全球城市化和工业化的快速发展,环境污染和水资源短缺问题日益严重。全球每年排放的废水约为 3500 亿立方米^[1],其中印染废水约占工业废水的 20%^[2]。印染废水体量大、色度高且含盐量高,未经处理直接排放会对生态环境和人类健康造成严重威胁。因此,开发高效的纺织废水处理技术显得尤为重要。

纳滤作为一种新型高效环保的膜分离技术,广泛应用于饮用水净化、污水处理、食品及医药等领域^[3-5]。纳滤膜法处理是一种有效、可持续的印染废水处理办法,例如:Li 等^[6]制备了一种层层组装的聚乙烯亚胺纳滤膜,该膜对刚果红染料的截留率达到 96%,而对 NaCl 盐的截留率仅为 3%。Liu 等^[7]开发了一种基于链霉素的纳滤膜,可有效截留直接红 23,并透过 98%的 NaCl 盐。与其他印染废水处理办法相比,纳滤膜不仅实现了印染废水的有效处理,最大限度地减少了该行业废水对环境的影响,而且实现印染废水中一些染料和化学品回收和再利用,降低了印染行业成本和对原材料的需求。

聚酰胺纳滤膜是目前商品化纳滤膜的主流产品^[8]。聚酰胺聚合物链容易紧密堆积,所制备的纳滤膜水通量不佳,引入多孔纳米粒子可显著提高纳滤膜的水通量、溶质的选择分离性和抗污染能力,实现纳滤膜性能的大幅度提升^[9-11]。具有高比表面积和高孔隙率的金属-有机骨架^[12]、共价有机框架^[13]和多孔有机笼^[14]等纳米材料,已通过界面聚合、层层组装和原位生长法等方法用于制备性能优异的纳滤膜。然而上述粒子制备条件较复杂,在其制备过程中须使用有机溶剂而且成本较高,因此其在纳滤膜的应用受到限制。

β -环糊精(β -cyclodextrins, β -CD)是一种具有空腔结构的大分子环状单体,分子中含有亲水性羟

基基团^[15-17],并具有良好的生物相容性。 β -CD 具有丰富的羟基和 β -CD 的空腔结构,因而可用于提高纳滤膜的亲水性,提高膜的水通量^[18]。由于 β -CD 在水中溶解度较低,羟基的反应活性较差,导致 β -CD 易于团聚且在纳滤膜中负载量不高,难以充分发挥 β -CD 的纳米空腔结构在提升纳滤膜性能方面的优势。

本文制备了一种氨基修饰的 β -CD (Amino-functionalized β -cyclodextrins, NCD),并与哌嗪(Piperazine, PIP)共同作为水相单体,通过界面聚合法制备水通量高、溶质选择分离性佳和抗污染能力好的 NCD 掺杂的纳滤膜(NCD nanofiltration membranes, NCDM),用于印染废水的处理,实现染料和无机盐的有效分离;测定 NCD 的化学结构,对 NCDM 的化学组成、表面形貌、亲水性进行了表征;并以甲基蓝(Methyl blue, MYB)和 NaCl 的混合溶液为分离对象,探究 NCDM 对 MYB 和 NaCl 的分离情况,评估 NCDM 印染废水处理能力。本文设计了一种含有纳米空腔的纳滤膜用以实现染料和无机盐的高效分离,有望实现印染废水的有效处理。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

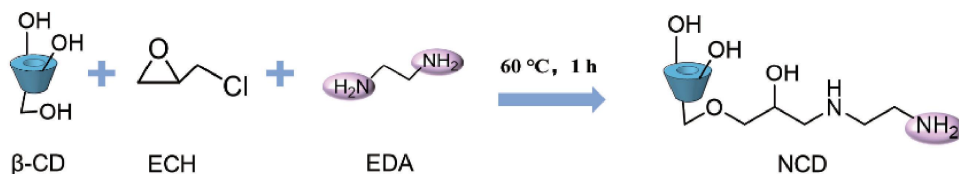
材料:PIP、 β -CD、乙二胺(EDA)、环氧氯丙烷(ECH)、硫酸钠(Na₂SO₄)、硫酸镁(MgSO₄)、NaCl、氯化镁(MgCl₂)、氢氧化钠(NaOH)、盐酸(HCl)、MYB、甲基橙(MO)、刚果红(CR)、中性红(NR)、正己烷、牛血清白蛋白(BSA)和聚乙二醇(PEG)均购于阿拉丁试剂中国(上海)有限公司,TMC 和透析袋购于百灵威有限公司,聚醚砜超滤膜(PES)购于中科瑞阳膜技术有限公司,去离子水为实验室自制。无特别说明所用试剂均为分析纯。

仪器:衰减全反射傅里叶红外光谱仪(ATR-FTIR,美国热电公司);X 射线光电子能谱仪(XPS,

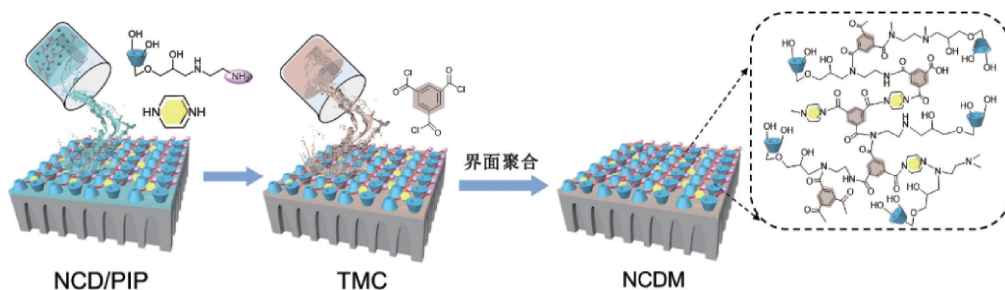
英国赛默飞公司);NMR 核磁共振谱仪(瑞士布鲁克公司);扫描电镜(SEM,德国蔡司仪器公司);原子力显微镜(AFM,韩国 PSIA 公司);视频接触角张力仪(德国 Kruss 公司);UV-2600 紫外-可见光吸收光谱仪(日本岛津);总有机碳分析仪(日本岛津);FE30 型数显电导率仪(上海雷磁仪器有限公司);纳滤膜评价装置(实验室自制)。

1.2 NCD 的制备

NCD 的制备过程如图 1(a)所示,具体过程如下:将 5.0 g β -CD 和 2.6 g NaOH 溶解于 30 mL 去离子水中,并加入 5.0 g EDA。所得溶液在 60 °C 下搅拌 15 min 后,逐滴加入 3.45 mL ECH,然后在 60 °C 下反应 1 h;待溶液冷却至室温,用质量分数 10% 的 HCl 溶液调节反应溶液 pH 值至中性;然后使用截留分子量为 1000 Da 的透析袋透析 72 h。通过冷冻干燥所得透析液得到固体 NCD。



(a)NCD



(b)NCDM

图 1 NCD 和 NCDM 纳滤膜的制备流程示意图

1.4 NCDM 纳滤膜性能测试

在 25 °C、0.6 MPa 条件下,采用错流纳滤膜评价装置测试 NCDM 纳滤膜的分离性能。膜的水渗透通量 J 和溶质截留率 R 分别通过式(1)—(2)计算:

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

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

其中: V 为透过液体积, L; A 为有效测试膜面积, m^2 ; P 为操作压力, bar; t 为收集透过液体积 V 所用的时间, h; C_f 、 C_p 分别为进料液和透过液中的溶质的质量浓度, g/L。无机盐溶液(Na_2SO_4 、 $MgSO_4$ 、 $MgCl_2$ 和 $NaCl$)通过 FE30 型数显电导率仪测定溶质质量浓度;染料溶液(MYB、MO、CR 和 NR)通过

1.3 NCDM 纳滤膜的制备

采用界面聚合法制备 NCDM 纳滤膜,制备流程如图 1(b)所示,具体如下:分别将质量分数为 0.30%、0.50% 和 0.70% 的 NCD 溶解于质量分数为 0.05% PIP 水溶液中,作为界面聚合水相溶液;将 PES 超滤膜表面浸入水相溶液 2 min 后,去除多余溶液,再将 PES 超滤膜表面浸入含有质量分数为 0.10% TMC 的正己烷溶液中,聚合 1 min 后,移除正己烷溶液,将膜置于 50 °C 下烘干 10 min,得到 NCDM 纳滤膜。根据 NCD 的质量分数,将所得到的纳滤膜分别命名为 NCDM-1、NCDM-2 和 NCDM-3。在其他条件相同时,用水相溶液为 PIP 水溶液(质量分数为 0.05%)制备的纳滤膜命名为 TFCM;用 β -CD(质量分数为 0.70%)和 PIP(质量分数为 0.05%)的混合水溶液制备的纳滤膜命名为 β CDM, TFCM 和 β CDM,用做实验对照组。

UV-2600 紫外-可见光吸收光谱测定染料质量浓度。

纳滤膜对染料和无机盐的选择分离因子 $\alpha_{salt/dye}$ 通过式(3)计算:

$$\alpha_{salt/dye} = \frac{100 - R_{salt}}{100 - R_{dye}} \quad (3)$$

其中: R_{dye} 和 R_{salt} 分别是膜对染料和无机盐的截留率。

1.5 NCDM 纳滤膜抗污染性能的评价

选择 BSA 为污染物模型探究 NCDM 纳滤膜的抗污染能力。在 25 °C、0.6 MPa 条件下,以去离子水为进料液测试 NCDM 纳滤膜的初始水渗透通量 J_0 ,测试时间 5 h;以 0.1 g/L 的 BSA 水溶液为进料液对 NCDM 纳滤膜进行污染,记录 NCDM 纳滤膜的水渗透通量在 5 h 内的变化情况。污染结束后,用去离子水清洗 NCDM 纳滤膜表面 2 h,并记录清洗结束后的

水渗透通量 J_c 。渗透通量恢复率 F_R 通过式(4)计算:

$$F_R/\% = \frac{J_c}{J_0} \times 100 \quad (4)$$

1.6 纳滤膜截留分子量和孔径分布的计算

通过分离不同分子量 PEG 溶液来计算膜的截留分子量和孔径分布。PEG 进料液质量浓度为 0.5 g/L, PEG 分子量分别为 200、600、400 Da 和 800 Da。采用总有机碳分析仪来测量进料液和透过液中 PEG 的质量浓度。PEG 截留率为 90.00% 时, 对应 PEG 的分子量定义为纳滤膜的截留分子量(MWCO)。PEG 截留率为 50.00% 时, 对应 PEG 的斯托克半径定义为膜的有效孔半径(μ_p)。几何标准偏差(δ_p)为截留率为 84.13% 时的 PEG 的斯托克半径与截留率为 50.00% 时 PEG 的斯托克半径之比。膜孔半径概率密度函数可以通过式(5)计算:

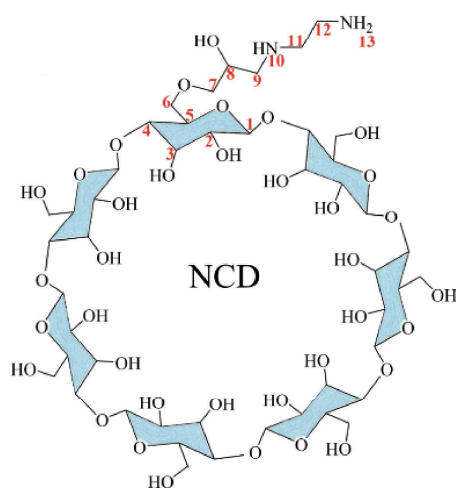
$$\frac{dR(r_p)}{dr_p} = \frac{1}{r_p \ln \sigma_p \sqrt{2\pi}} \exp \left[-\frac{(\ln r_p - \ln \mu_p)^2}{2(\ln \sigma_p)^2} \right] \quad (5)$$

其中: r_p 是膜的孔半径。

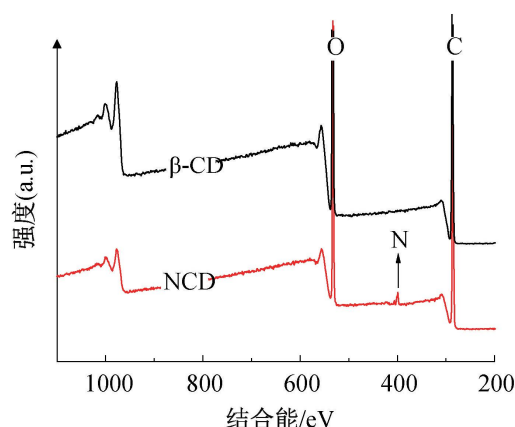
2 结果与讨论

2.1 NCD 的表征

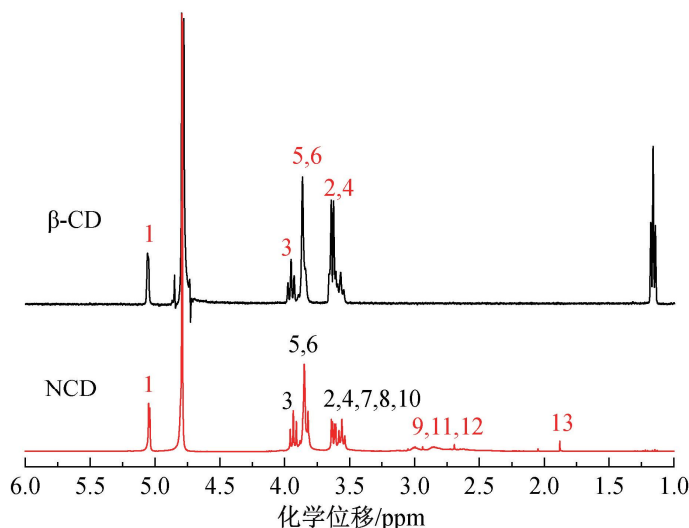
通过亲核取代反应和开环反应^[19], 将 EDA 通过 ECH 接枝到 β -CD 上, 制备得到氨基修饰的 NCD, NCD 的化学结构式如图 2(a) 所示。通过 XPS 对 NCD 和 β -CD 的化学组成进行表征, 结果如图 2(b) 所示。在 β -CD 的 XPS 光谱中可以观察到 C 和 O 元素的特征峰, 而在 NCD 的 XPS 光谱中除 C 和 O 元素的特征峰外还可观察到属于 N 元素的特征峰。进一步通过核磁氢谱对 NCD 和 β -CD 的化学结构进行表征, 结果见图 2(c)。与 β -CD 相比, NCD 的核磁氢谱图在 3.6~3.7 ppm (H-7, 8, 10)、2.5~3.0 ppm (H-9, 11, 12) 和 1.8 ppm (H-13) 处出现了新的特征峰, 这是 ECH 中的亚甲基、ECH 与 EDA 反应形成 N 连接的亚甲基和氨基的特征峰^[20]。上述结果表明, 通过 β -CD、ECH 和 EDA 的化学反应, 成功制备氨基修饰的 NCD。



(a) NCD 化学结构式



(b) β -CD 和 NCD 的 XPS 谱图

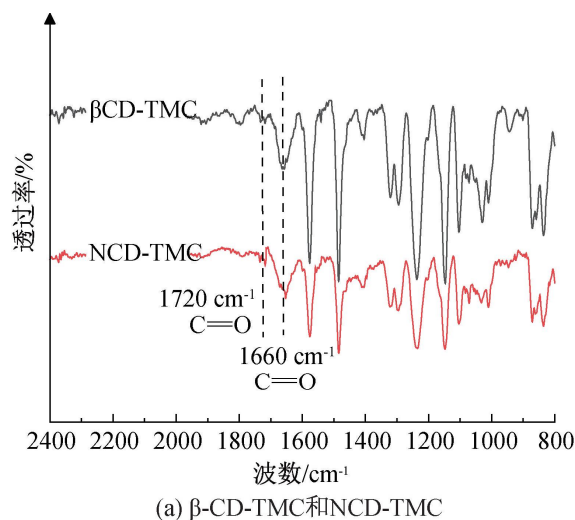


(c) β -CD 和 NCD 的核磁氢谱图

图 2 NCD 的化学结构式、XPS 以及核磁氢谱图

2.2 NCDM 纳滤膜化学结构的分析

通过 ATR-FTIR 表征了 β -CD 和 NCD 分别与 TMC 反应得到聚合物 β -CD-TMC 和 NCD-TMC 的化学结构,结果如图 3(a)所示。图 3(a)显示:在 1660 、 1720 cm^{-1} 处分别观察到聚酰胺和聚酯特征峰,表明 NCD 和 β -CD 分别与 TMC 界面缩聚形成聚酰胺和聚酯聚合物,值得注意的是,由于 β -CD 反应活性较低,需要更长的聚合时间(5 min)才能够得到聚合物。以 TFCM 和 β CDM 作为对照,通过 ATR-FTIR 进一步分析了 NCDM 的化学组成,结果如图 3(b)所示。由图 3(b)可知:在所表征的样品中均在 1660 cm^{-1} 处观察到聚酰胺的特征峰,然而



在 β CDM 的红外谱图中未观察到 1720 cm^{-1} 处的聚酯特征峰,这可能是因为单体 β -CD 上的羟基反应活性差,导致与 TMC 的反应程度较低,因此在红外谱图上未观察到聚酯的特征峰。这些结果也进一步证明氨基修饰的 NCD 具有更强的界面聚合反应能力。PES 超滤膜在 1660 cm^{-1} 处也有一个 $\text{C}=\text{O}$ 的吸收峰,该峰可能是相转化法制备 PES 超滤膜时使用的添加剂(如聚乙烯吡咯烷酮)引起的^[21],该峰和酰胺的 $\text{C}=\text{O}$ 特征峰重叠;在 NCDM 和 β CDM 的 ATR-FTIR 谱图中, 1035 cm^{-1} 处观察到 β -CD 中 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 官能团的特征吸收峰^[22],说明 NCD 和 β -CD 的成功引入。

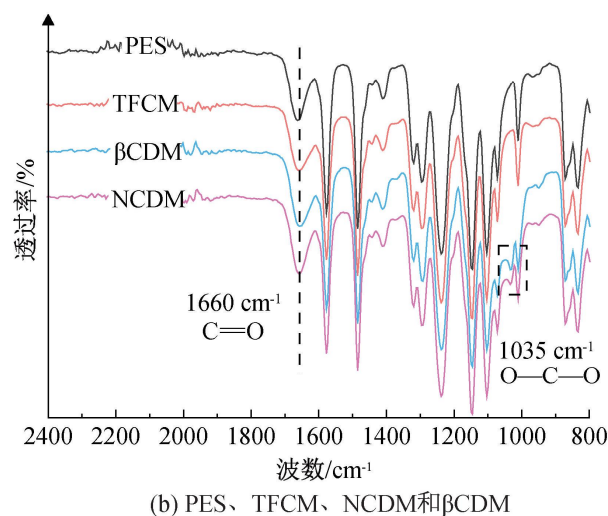


图3 β -CD-TMC、NCD-TMC、PES、TFCM、NCDM 和 β CDM 的 ATR-FTIR 谱图

2.3 NCDM 纳滤膜表面形貌的分析

图 4 为 TFCM、NCDM-(1-3) 和 β CDM 的表面 SEM 形貌。TFCM 表面呈现典型的结节状形貌特征(见图 4(a)),这是 PIP 与 TMC 反应形成聚酰胺的典型形貌^[23]。NCD 加入后,NCDM 膜表面可以观察到一些突起结构,并且随着 NCD 质量分数的提高,突起结构数量增加(见图 4(b)—(d))。PIP 分子有高的界面聚合反应活性;NCD 由于较大的分子尺寸,所以 NCD 界面聚合反应活性要低于 PIP 分子。在 PIP 水溶液中加入 NCD 时,NCD/PIP 与 TMC 的扩散系数差异增大,引起界面聚合反应区域内单体浓度涨落幅度增大,这种扩散引起的界面不稳定导致了膜表面凸起结构的产生^[24]。NCD 和 β -CD 的质量分数均为 0.7% 时,所制备的膜为 NCDM-3 和 β CDM(见图 4(d)—(e))。图 4(d)—(e)显示:NCDM-3 表面相对光滑,突起结构较小且分布均匀;而 β CDM 表面粗糙,突起结构较大,可以看到一些大颗粒, β CDM 形成较大的突起可能是由于 β -CD 的羟基与 TMC 反应活性较低,形成的界面聚合初生层较为疏松,使得 PIP 和 β -CD 仍能继续

扩散至油相与 TMC 发生反应^[25]。NCD 带有氨基官能团,能够与 TMC 快速反应,形成较为致密的界面聚合初生层,抑制单体的持续扩散,从而形成的突起结构尺寸较小。与 NCD 相比, β -CD 的溶解性较差, β -CD 发生粒子团聚可能形成较大的颗粒。

通过 AFM 对 TFCM、NCDM-3 和 β CDM 的表面粗糙度进行表征,结果如图 5 所示。图 5 表明:TFCM 表面的均方根粗糙度(R_q)为 5.28 nm ,NCD 的引入导致 NCDM 表面产生一些凸起结构,粗糙度增加, R_q 增加到 7.62 nm ; β CDM 具有最大的粗糙度, R_q 值为 8.45 nm ,这是因为 β -CD 的溶解性以及其反应性较差,易发生粒子团聚并形成较大的颗粒。AFM 的表征结果与 SEM 观察到膜表面形貌变化趋势相一致。

2.4 NCDM 纳滤膜表面亲水性的分析

本文进一步通过接触角测试对 NCDM 的表面亲水性进行表征,结果如图 6 所示。由图 6 可知:TFCM 的接触角为 38.8° , β -CD 的引入使得 β CDM 的接触角降低至 33.6° ,这主要是由于 β -CD 富含羟基基团,可以提高 β CDM 的亲水性;NCDM 具有更

小的接触角,说明与 TFCM 和 β CDM 相比,NCDM 具有更好的亲水性,这是由于 NCD 的亲水性优于

β -CD;NCDM 的接触角在 $29.6^{\circ}\sim 28.6^{\circ}$ 范围内,受 NCD 质量分数的影响较小。

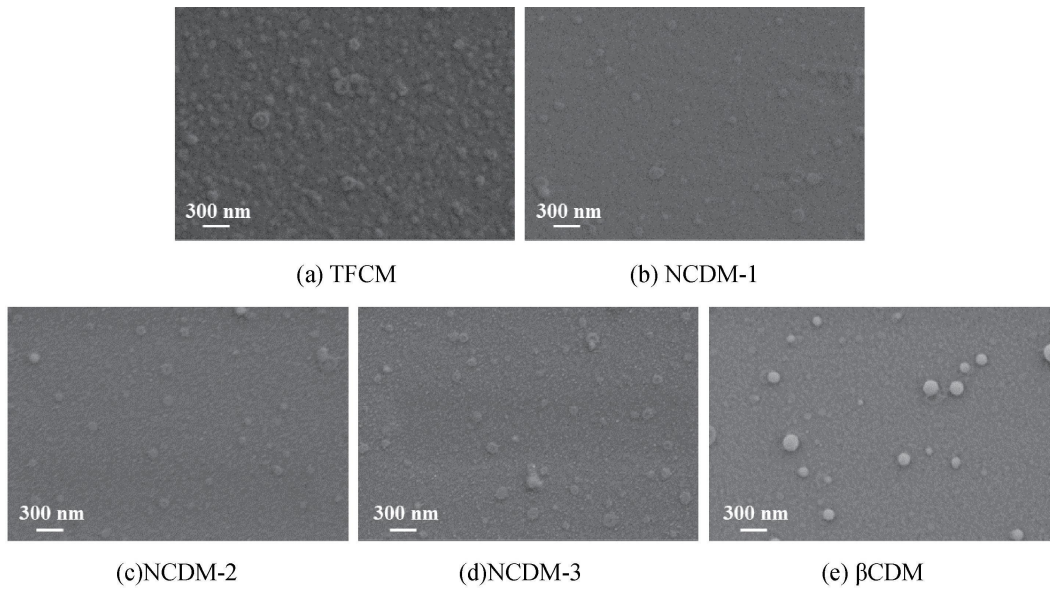


图 4 TFCM、NCDM-(1-3)和 β CDM 表面 SEM 形貌

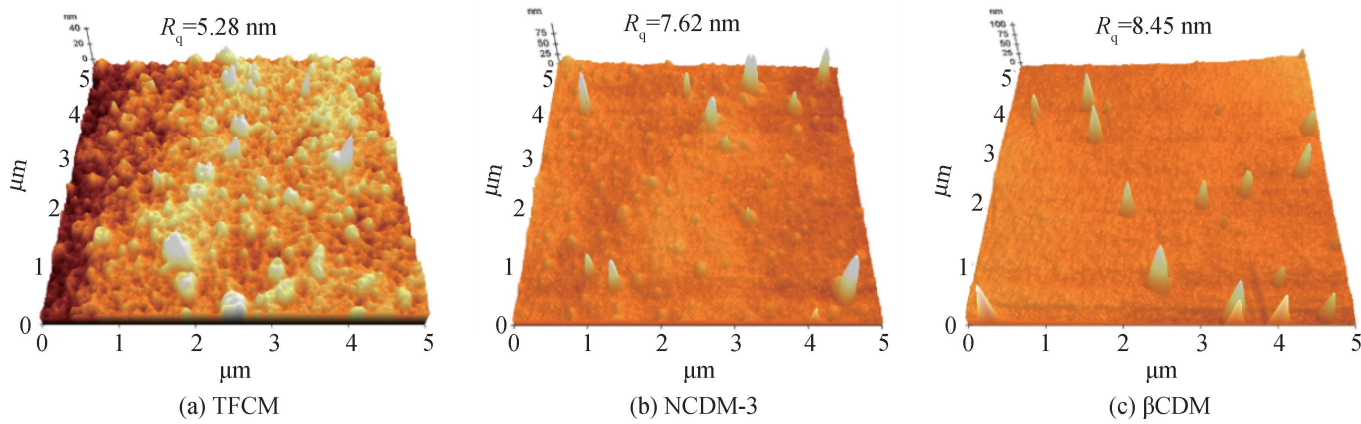


图 5 TFCM、NCDM-3 和 β CDM 表面 AFM 图

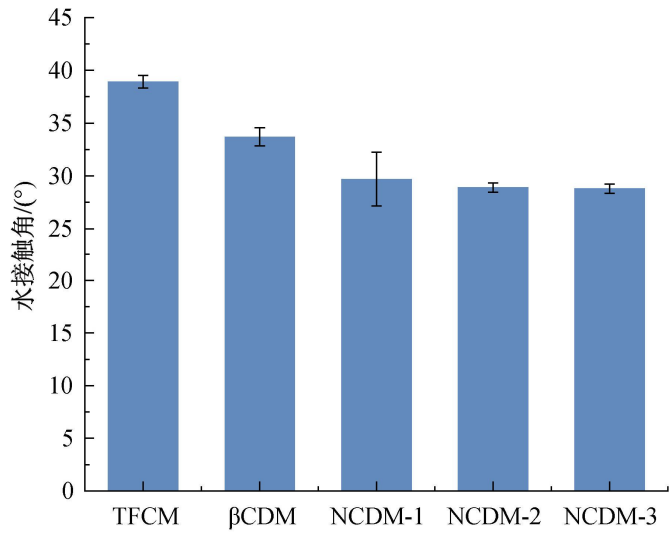


图 6 TFCM、 β CDM 和 NCDM-(1-3)的接触角

2.5 纳滤膜截留分子量和孔径分布分析

NCDM-3 和 β CDM 的 MWCO 和孔径分布如图 7 所示。图 7 显示: NCDM-3 和 β CDM 的 MWCO 分别为 234 Da 和 364 Da,且 NCDM-3 具有更小的膜平均孔径和更窄的孔径分布,这是由于 NCD 带有高反应活性的氨基基团,可以充分参与界

面聚合反应,而 β -CD 的羟基反应活性较弱,从而形成的纳滤膜更为疏松。

2.6 NCD 质量分数对纳滤膜性能的影响

通过纳滤膜的水渗透通量和对 Na_2SO_4 截留率评估 NCD 质量分数对纳滤膜性能的影响,结果如图 8 所示。图 8 表明: TFCM 的水渗透通量为 $5.7\text{ L}/(\text{m}^2\cdot\text{h}\cdot\text{bar})$,对 Na_2SO_4 的截留率为 96.3%;当 NCD 的质量分数由 0.3% 提高到 0.7% 时,NCDM 水渗透通量逐渐提升至 $10.6\text{ L}/(\text{m}^2\cdot\text{h}\cdot\text{bar})$,对 Na_2SO_4 的截留率为 96.6%。NCDM 水渗透通量的增加是由于亲水性 NCD 使得 NCDM 的亲水性增强(见图 6),这有利于水分子吸附在膜表面,并且具有特殊空腔的 NCD 为水分子快速穿过膜提供了更多的传输途径^[26],NCD 带有氨基基团,能够快速的与 TMC 发生反应,因此 NCDM 对 Na_2SO_4 的截留率略有提升。当 β -CD 的质量分数为 0.7% 时, β CDM 的水渗透通量仅为 $8.0\text{ L}/(\text{m}^2\cdot\text{h}\cdot\text{bar})$ 。NCDM-3 的水渗透通量分别为 TFCM 和 β CDM 的 1.8 和 1.3 倍。

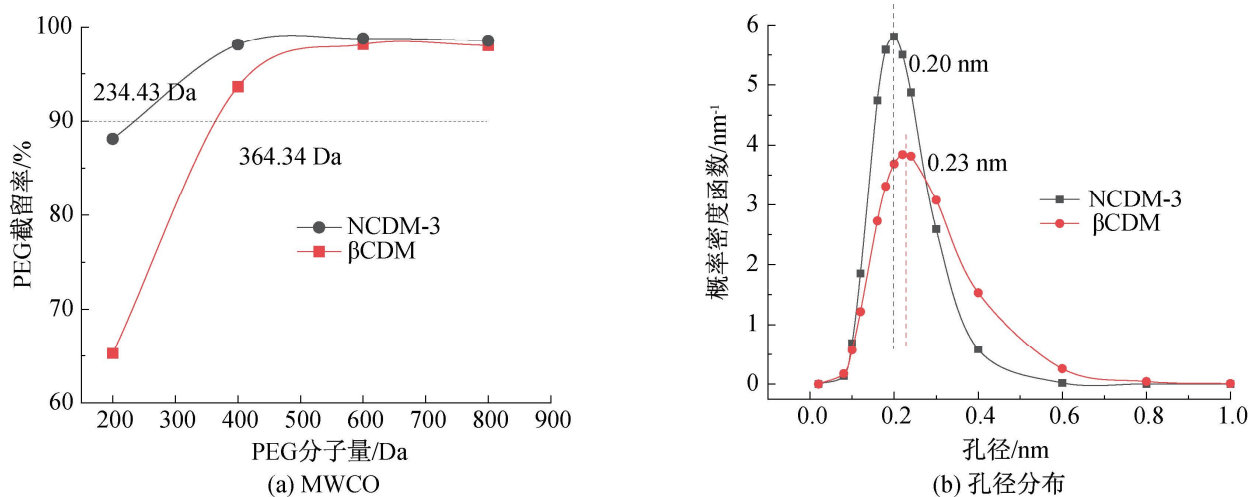


图7 NCDM-3、βCDM的MWCO和孔径分布曲线

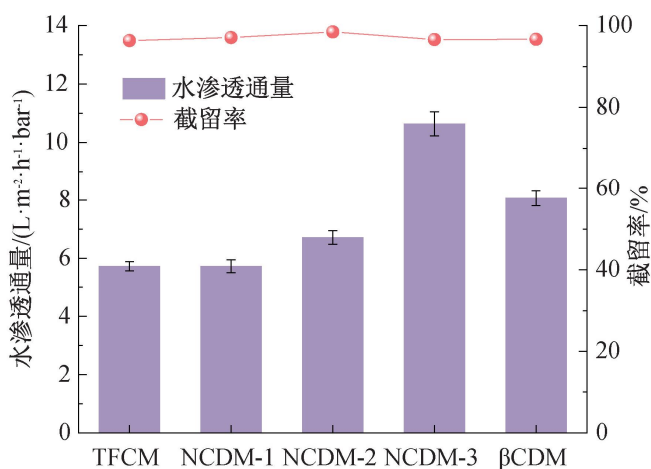


图8 TFCM、βCDM和NCDM-(1-3)的水渗透通量及截留率

βCDM和NCDM-3对 Na_2SO_4 、 MgSO_4 、 MgCl_2 和 NaCl 分离性能的结果如图9所示。图9显示:测试4种盐时,NCDM-3的水渗透通量均明显高于βCDM,进一步证明带有氨基官能团、亲水性更佳NCD更利于提升纳滤膜的性能;NCDM-3和βCDM

对4种无机盐的截留率从高到低依次为 Na_2SO_4 、 MgSO_4 、 MgCl_2 和 NaCl ,具有荷负电纳滤膜的截留特征^[27]。

图10为NCDM-3和βCDM表面Zeta电位的表征结果,NCDM-3和βCDM均为荷负电膜,同时由于氨基修饰的NCD具有更强的界面聚合反应能力,消耗更多的酰氯基团形成更加致密的纳滤膜,因此残留可水解为羧酸的酰氯基团减少,因此NCDM-3的电负性小于βCDM。荷负电纳滤膜表面与 SO_4^{2-} 产生强静电排斥,而 Mg^{2+} 能够屏蔽一部分膜表面负电荷,因此NCDM-3和βCDM对 Na_2SO_4 的截留率高于 MgSO_4 ;同时, Mg^{2+} 的离子半径大于 Cl^- 的离子半径^[28],因此,NCDM-3和βCDM对 MgCl_2 的截留率高于 NaCl ,说明孔径筛分和道南效应共同决定着NCDM-3和βCDM的分离性能^[29]。

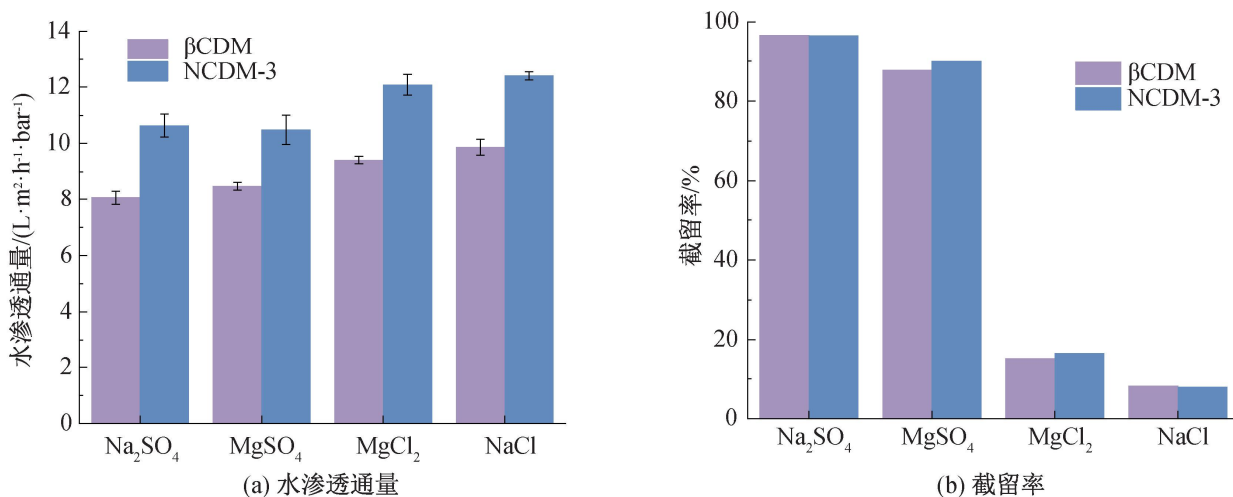


图9 NCDM-3和βCDM对不同无机盐的水渗透通量和截留率

NCDM-3对 NaCl 的截留率仅为7.9%。因此,本文探究了NCDM-3对不同分子量染料的截留率,结果如图11所示。图11显示:所选染料MYB、

CR、NB和MO均为荷负电的染料,分子量依次为799.8、696.6、500.0 Da和327 Da。NCDM-3对MYB、CR、NB和MO的截留率分别为99.9%、

98.9%、98.8%和 86.9%;NCDM-3 对染料的截留率随着染料分子尺寸的增大而增大,证明孔径筛分机理在染料截留中的重要作用,高染料截留率和低盐截留率特性使 NCDM-3 能够高效地实现染料/盐分离。

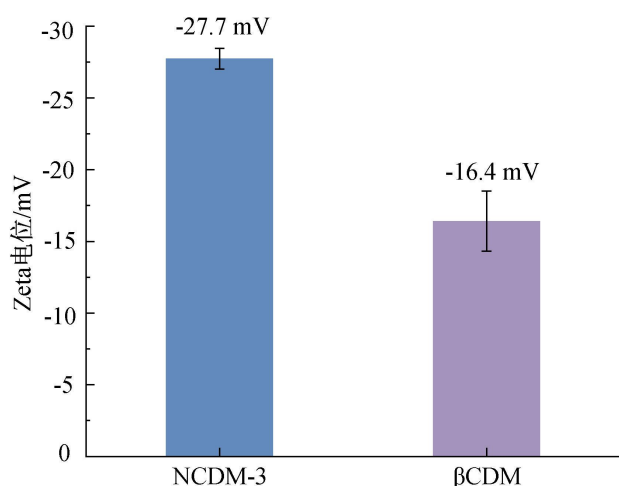


图 10 NCDM-3 和 βCDM 在 pH=7 时膜表面的 Zeta 电位

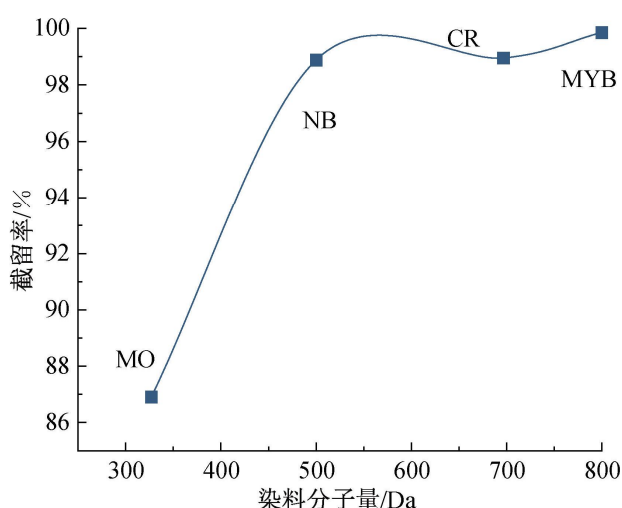
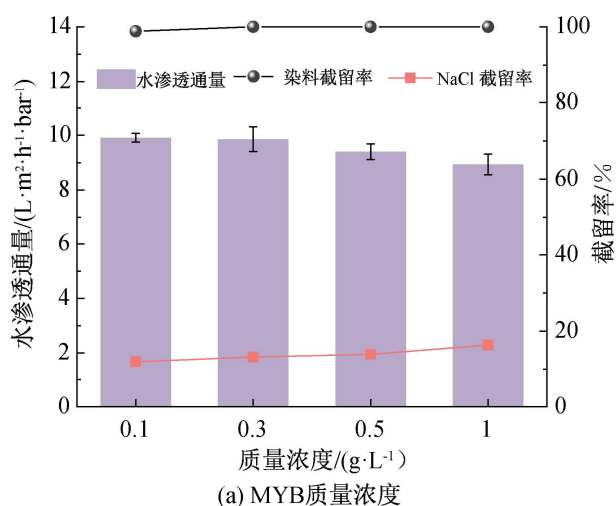
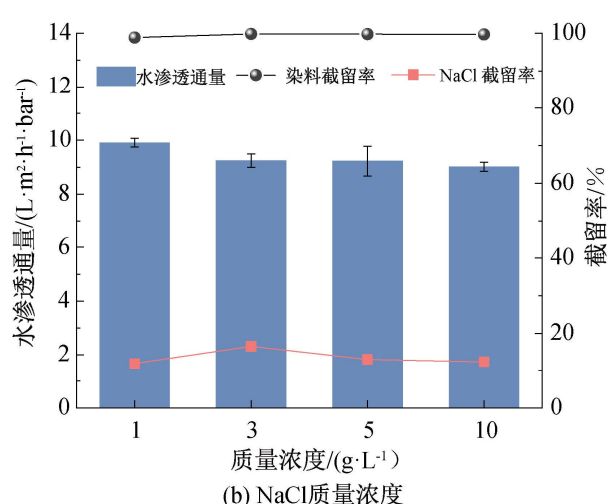


图 11 NCDM-3 对不同分子量染料的截留率



(a) MYB 质量浓度



(b) NaCl 质量浓度

图 12 MYB 和 NaCl 质量浓度对 NCDM-3 分离性能的影响

2.7 NCDM 纳滤膜稳定性和抗污染能力的表征

以 0.1 g/L MYB 和 1.0 g/L NaCl 的混合溶液为进料液,连续 24 h 测试 NCDM-3 的纳滤性能,结

以 MYB 和 NaCl 的混合溶液为进料液,探究 MYB 质量浓度和 NaCl 质量浓度对 NCDM-3 水通量、MYB 和 NaCl 截留率的影响,结果如图 12 所示。图 12(a)显示:当 NaCl 质量浓度为 1.0 g/L,随着 MYB 的质量浓度由 0.1 g/L 提高至 1.0 g/L 时,NCDM-3 的水渗透通量逐渐由 9.9 L/(m²·h·bar)降低至 8.9 L/(m²·h·bar),对 MYB 的截留率稳定在 99.9%,对 NaCl 的截留率由 12.0%略提升至 16.3%。这主要是由于 MYB 质量浓度的增加导致进料液渗透压增大,降低了有效驱动力,从而引起通量的降低^[30]。同时染料浓度的增加也提高了染料的聚集程度,增加了水和 NaCl 的扩散阻力,因此水通量降低而 NaCl 截留率略有提高^[31]。当 MYB 质量浓度为 0.1 g/L,随着 NaCl 质量浓度由 1.0 g/L 提高至 10.0 g/L 时,NCDM-3 的水渗透通量逐渐由 9.9 L/(m²·h·bar)降低至 9.0 L/(m²·h·bar),对 MYB 和 NaCl 的截留率保持稳定(见图 12(b)),通量的降低主要是 NaCl 浓度的提高增加了进料液的渗透压,降低了有效驱动力;同时 NaCl 质量浓度的提高,导致其电荷屏蔽作用增加,膜表面有效电荷降低,但是由于 MYB 分子尺寸较大,因此 NCDM-3 对 MYB 的截留率变化不明显。NCDM-3 分离性能受 MYB 和 NaCl 浓度变化影响较小,仍能保持高水通量、高染料截留率和低 NaCl 截留率,说明 NCDM-3 具有良好的染料和无机盐分离性能(见图 13)。将 NCDM-3 分离性能与文献中报道的其他 NF 膜的盐/染料分离性能做综合比较,结果表 1 所示,NCDM-3 对 NaCl/MYB 的选择性远高于大多数报道 NF 膜,并且 NCDM-3 具有较高的水渗透性能。

果如图 14(a)所示。图 14(a)表明:在连续 24 h 的测试中,NCDM-3 水渗透通量稳定在约 9.8 L/(m²·h·bar),对 MYB 和 NaCl 的截留率分别为约 99.8%

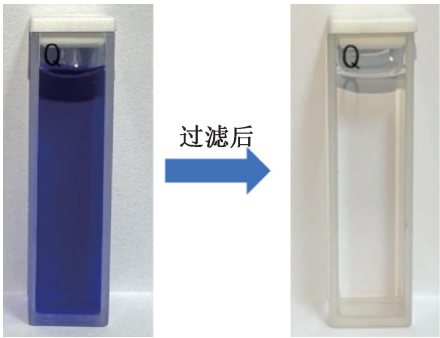


图 13 经 NCDM-3 过滤前后进料液和透过液的光学图片和约 11.0%，说明 NCDM-3 具有良好的应用稳定性。这是由于 NCD 的氨基基团可与 TMC 发生化学反应，NCD 可以通过化学键接在分离层中，因此 NCDM-3 具有良好的稳定性。除稳定性外，良好的

抗污染能力也是纳滤膜应用中应该具有的性质。当进料液为去离子水时，NDCM-3 的水渗透通量在 5 h 内保持稳定。当进料液为 0.1 g/L 的 BSA 溶液并继续测试 5 h 后，NCDM-3 的水渗透通量降低至原来的 87.9%。然后用去离子水清洗 NCDM-3 膜表面 2 h 后，NCDM-3 的水渗透通量提升，恢复至原来的 95.5%（见图 14(b)）。这是由于 NCDM-3 具有良好的亲水性，降低了膜表面与 BSA 分子的疏水相互作用，使得膜表面的 BSA 更容易被清洗掉^[42]。经过上述操作 2 个循环后，最终 NCDM-3 的渗透通量恢复率为 92.1%，证明 NCDM-3 具有良好抗污染能力。

表 1 NCDM-3 以及其他 NF 膜的盐/染料分离性能

膜名称	$J/(L/(m^2 \cdot h \cdot bar))$	$R_{dye}/\%$	$R_{salt}/\%$	$\alpha_{(salt/dye)}$	数据来源
NCDM	9.9	MYB:99.8	NaCl:12.0	440.0	本文
PIP/CNC-TMC	13.0	CR:99.8	NaCl:22.0	340.0	文献[32]
Graphene NF	21.8	MYB:99.2	NaCl:47.8	65.3	文献[33]
TA/GOQDs-1	11.6	CR:99.8	NaCl:17.2	414.0	文献[34]
LNMs	7.2	CR:97.5	NaCl:2.6	39.0	文献[35]
PEI/PDA/PES	7.2	MYB:96.5	Na ₂ SO ₄ :2.2	27.9	文献[36]
ePDA-10	7.8	CR:98.0	NaCl:1.8	49.1	文献[37]
EIP-M30	20.2	CR:99.6	NaCl:6.3	234.3	文献[38]
Co/Ni LDHs/PEI	19.9	MYB:97.9	NaCl:3.0	46.2	文献[39]
PEA-TMC	15.5	MYB:95.4	NaCl:16.4	18.2	文献[40]
NGQDs-CD-MWCNTs-5	6.4	CR:99.0	NaCl:21.0	79.0	文献[41]

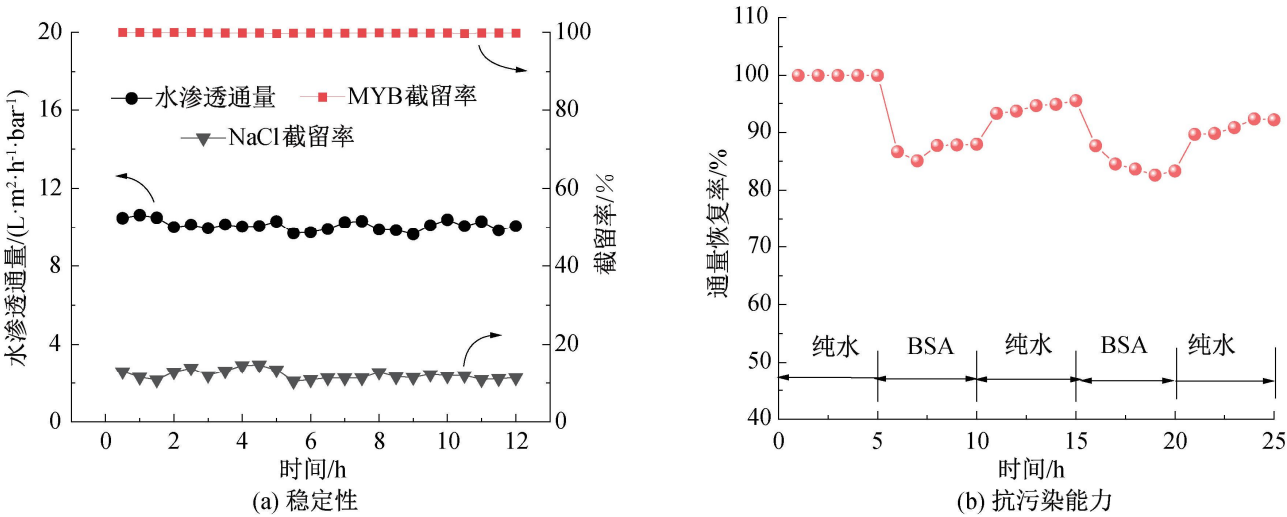


图 14 NCDM-3 纳滤膜稳定性和抗污染性能曲线

3 结 论

本文制备了氨基修饰的 β -CD(NCD)，并与 PIP 共同作为水相单体，通过界面聚合制备 NCDM 纳滤膜。主要结论如下：

- a)氨基修饰的 NCD 与 PIP 共混，通过界面聚合可获得性能最佳的 NCDM。
- b)NCD 的亲水性提高了 NCDM 的亲水性，同

时 NCD 的空腔结构为水分子快速穿过膜提供了更多的传输途径，因此 NCDM 纳滤膜较 TFCM 和 β CDM 具有更高的水渗透通量。当 NCD 质量分数为 0.7% 时，NCDM-3 水渗透通量为 10.6 L/(m²·h·bar)，对 Na₂SO₄ 和 NaCl 分别为 96.6% 和 7.9%，对染料 MYB、CR、NB 和 MO 的截留率分别为 99.9%、98.9%、98.8% 和 86.9%。NCDM-3 具有良好的染料和 NaCl 的分离能力，可用于印染废

水的处理。

c)在分离 MYB 和 NaCl 的混合溶液时,随着 MYB 或者 NaCl 浓度的提高,NCDM-3 的水渗透通量略有下降,从 $9.9 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar})$ 降低至约 $9.0 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar})$,对 MYB 和 NaCl 的截留率保持稳定。MYB 和 NaCl 的选择分离因子可达 440,明显优于一些报道的纳滤膜。

d)以 0.1 g/L MYB 和 1.0 g/L NaCl 的混合溶液为进料液,对 NCDM-3 进行连续 24 h 的分离实验中 NCDM-3 显示出良好的稳定性。另外,以 0.1 g/L 的 BSA 溶液为进料液,对 NCDM-3 进行了抗污染实验,结果表明 NCDM-3 具有良好的抗污染能力。

参考文献:

- [1] Jones E R, Van Vliet M T H, Qadir M, et al. Country-level and gridded estimates of wastewater production, collection, treatment and reuse[J]. *Earth System Science Data*, 2021, 13(2): 237-254.
- [2] Setiawan O, Abdi Z G, Weber M, et al. Employing sulfolane as a green solvent in the fabrication of nanofiltration membranes with excellent dye/salt separation performances for textile wastewater treatment[J]. *Journal of Membrane Science*, 2023, 685: 121942.
- [3] 刘晓阳,陈玉波,白莹,等. 废水处理中纳滤膜化学清洗技术研究现状、挑战与展望[J]. *水处理技术*, 2024, 50(1): 7-12.
- [4] 李清泉,谭惠芬,韩子龙,等. 一种天然聚电解质制备荷正电纳滤膜的研究[J]. *水处理技术*, 2023, 49(2): 30-34.
- [5] 张思齐,马忠宝,任龙飞,等. 聚酰胺纳滤膜对不同电性抗生素的去除及其机理研究[J]. *水处理技术*, 2023, 49(2): 35-39.
- [6] Li Y, Xiong S, Tang X Y, et al. Loose nanofiltration membrane with highly-branched SPEI/PEI assembly for dye/salt textile wastewater treatment[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, 9(6): 106371-106383.
- [7] Liu Y Y, Du J, Wu H W, et al. Antifouling streptomycin-based nanofiltration membrane with high permselectivity for dye/salt separation[J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 297: 121443.
- [8] Gin D L, Noble R D. Designing the next generation of chemical separation membranes[J]. *Science*, 2011, 332(6030): 674-676.
- [9] Ji C H, Zhai Z, Jiang C, et al. Recent advances in high-performance TFC membranes: A review of the functional interlayers [J]. *Desalination*, 2021, 500: 114869.
- [10] Rajakumaran R, Kumar M, Chetty R. Morphological effect of ZnO nanostructures on desalination performance and antibacterial activity of thin-film nanocomposite (TFN) membrane[J]. *Desalination*, 2020, 495: 114673.
- [11] Sui X, Ding H R, Yuan Z W, et al. The roles of metal-organic frameworks in modulating water permeability of graphene oxide-based carbon membranes[J]. *Carbon*, 2019, 148: 277-289.
- [12] Cong S Z, Yuan Y, Wang J X, et al. Highly water-permeable metal-organic framework MOF-303 membranes for desalination [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2021, 143(48): 20055-20058.
- [13] Wang H J, Zhao J S, Li Y, et al. Aqueous two-phase interfacial assembly of COF membranes for water desalination[J]. *Nano-Micro Letters*, 2022, 14(1): 216.
- [14] Li X, Lin W B, Sharma V, et al. Polycage membranes for precise molecular separation and catalysis [J]. *Nature Communications*, 2023, 14(1): 3112.
- [15] 刘丽雪,张少峰,赵长伟,等. β -环糊精为水相单体的复合纳滤膜制备及染料截留性能[J]. *化工学报*, 2020, 71(2): 889-898.
- [16] 王妍,秦振平,刘越,等. 环糊精原位改性 MoS_2 管式陶瓷复合膜的制备及性能[J]. *化工进展*, 2023, 42(10): 5373-5380.
- [17] Feng Y Y, Meng X R, Zhang Z, et al. Dye retention and desalination behavior of MoS_2 doped high-flux β -CD/TDI polyurethane nanofiltration membrane [J]. *Journal of Membrane Science*, 2022, 656(15): 120643-120657.
- [18] Adams F V, Nxumalo E N, Krause R W M, et al. Preparation and characterization of polysulfone/ β -cyclodextrin polyurethane composite nanofiltration membranes[J]. *Journal of membrane science*, 2012, 405: 291-299.
- [19] Gu B X, Wu H H, Sun D, et al. Zwitterionic cyclodextrin membrane with uniform subnanometre pores for high-efficient heavy metal ions removal[J]. *Journal of Membrane Science*, 2023, 688(15): 122123-122134.
- [20] Zhang C, Gao X R, Ren X X, et al. Bacteria-induced colloidal encapsulation for probiotic oral delivery[J]. *ACS nano*, 2023, 17(7): 6886-6898.
- [21] Li F, Meng J Q, Ye J F, et al. Surface modification of PES ultrafiltration membrane by polydopamine coating and poly (ethylene glycol) grafting: Morphology, stability, and anti-fouling[J]. *Desalination*, 2014, 344: 422-430.
- [22] He Y T, Miao J, Jiang Z B, et al. Improving the anti-fouling property and permeate flux of hollow fiber composite nanofiltration membrane using β -cyclodextrin [J]. *Scientific Reports*, 2019, 9(1): 12435.
- [23] Zhu J Y, Hou J W, Yuan S S, et al. MOF-positioned polyamide membranes with a fishnet-like structure for elevated nanofiltration performance[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(27): 16313-16322.
- [24] Ji Y L, Lu H H, Gu B X, et al. Tailoring the asymmetric structure of polyamide reverse osmosis membrane with self-assembled aromatic nanoparticles for high-efficient removal of organic micropollutants[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 416: 129080.
- [25] Xiong S, Zhang D Y, Mei S, et al. Thin film composite membranes containing intrinsic CD cavities in the selective layer[J]. *Journal of Membrane Science*, 2018, 551: 294-304.
- [26] Yao Z K, Guo H, Yang Z, et al. Preparation of nanocavity-contained thin film composite nanofiltration membranes with enhanced permeability and divalent to monovalent ion

- selectivity[J]. *Desalination*, 2018, 445: 115-122.
- [27] Zhang H Z, Xu Z L, Shen Q. High-performance nanofiltration membrane intercalated by FeOOH nanorods for water nanofiltration[J]. *Desalination*, 2021, 498: 114802.
- [28] Boo C, Wang K, Zucker I, et al. High performance nanofiltration membrane for effective removal of perfluoroalkyl substances at high water recovery[J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(13): 7279-7288.
- [29] Sun Y X, Zhao J, Li X Z, et al. Donnan Effect-engineered covalent organic framework membranes toward size-and charge-based precise molecular sieving [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2023, 15(14): 18550-18558.
- [30] Gu K F, Wang K Z, Zhou Y, et al. Ion-promoting-penetration phenomenon in the polyethyleneimine/trimesic acid nanofiltration membrane [J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 257: 117958.
- [31] Egabaiardi G, Yu H B, Li Y, et al. Effect of dye aggregation and salting-out on membrane fouling and control measures during nanofiltration of saline dye wastewater[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2022, 50: 103285.
- [32] Bai L M, Liu Y T, Ding A, et al. Fabrication and characterization of thin-film composite (TFC) nanofiltration membranes incorporated with cellulose nanocrystals (CNCs) for enhanced desalination performance and dye removal[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 358: 1519-1528.
- [33] Han Y, Xu Z, Gao C. Ultrathin graphene nanofiltration membrane for water purification[J]. *Advanced Functional Materials*, 2013, 23(29): 3693-3700.
- [34] Zhang C F, Wei K F, Zhang W H, et al. Graphene oxide quantum dots incorporated into a thin film nanocomposite membrane with high flux and antifouling properties for low-pressure nanofiltration [J]. *ACS applied materials & interfaces*, 2017, 9(12): 11082-11094.
- [35] Li Q, Liao Z P, Fang X F, et al. Tannic acid assisted interfacial polymerization based loose thin-film composite NF membrane for dye/salt separation [J]. *Desalination*, 2020, 479.
- [36] Zhang R N, Su Y L, Zhao X T, et al. A novel positively charged composite nanofiltration membrane prepared by bio-inspired adhesion of polydopamine and surface grafting of poly(ethylene imine)[J]. *Journal of Membrane Science*, 2014, 470(15): 9-17.
- [37] Wang J Q, Pei X Q, Liu G, et al. "Living" electrospray-A controllable polydopamine nano-coating strategy with zero liquid discharge for separation [J]. *Journal of Membrane Science*, 2019, 586: 170-176.
- [38] Kang Y, Jang J, Kim S, et al. PIP/TMC interfacial polymerization with electrospray: novel loose nanofiltration membrane for dye wastewater treatment[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(32): 36148-36158.
- [39] Li P, Wang Z, Yang L B, et al. A novel loose-NF membrane based on the phosphorylation and cross-linking of polyethyleneimine layer on porous PAN UF membranes[J]. *Journal of Membrane Science*, 2018, 555: 56-68.
- [40] Mi Y F, Wang N, Qi Q, et al. A loose polyamide nanofiltration membrane prepared by polyether amine interfacial polymerization for dye desalination[J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 248: 117079.
- [41] Li J, Gong J L, Fang S Y, et al. Low-pressure thin-film composite nanofiltration membranes with enhanced selectivity and antifouling property for effective dye/salt separation[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2023, 641: 197-214.
- [42] Yang X B, Yan L L, Ma J, et al. Bioadhesion-inspired surface engineering constructing robust, hydrophilic membranes for highly-efficient wastewater remediation [J]. *Journal of Membrane Science*, 2019, 591(1): 117353-117362.

(责任编辑:张会巍)