

木质膜的制备、改性及其膜过滤应用进展

孙怡然¹, 马肖雨¹, 于 飞², 马 杰^{1,3}

(1. 同济大学 环境功能材料研究中心, 上海 200092)

(2. 上海海洋大学海洋生态与环境学院, 上海 201306)

(3. 上海污染控制与生态安全研究院, 上海 200092)

摘 要: 木材独特的三维多孔结构可有效截留水中的多数杂质, 并且资源丰富、价格低廉, 是一种理想的膜过滤材料; 对天然木材进行改性可进一步提高其过滤效率、拓宽应用范围。上述特性使木质膜在同类材料中具有明显的竞争优势, 因此受到了膜过滤领域的广泛关注。然而目前尚未有关于木质膜的制备和应用的系统综述。从木材的结构出发, 对木材的输水结构和化学组分进行详细介绍, 并着重分析木材的结构组分特性与其膜过滤性能的关系, 之后分类总结木质膜的制备与改性方法(脱木素、金属粒子修饰、醚化/酯化、碳化), 并从除菌、重金属离子吸附与有机污染物去除 3 个方面总结了木质膜在膜分离领域的应用, 最后对木质膜在膜过滤领域的应用前景进行分析和展望。

关键词: 木质膜; 制备; 改性; 过滤; 分离

中图分类号: X703 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2023)01-0054-10

引用格式: 孙怡然, 马肖雨, 于飞, 等. 木质膜的制备、改性及其膜过滤应用进展[J]. 中国材料进展, 2023, 42(1): 54-63.

SUN Y R, MA X Y, YU F, *et al.* Preparation and Modification of Wood Membrane and Its Application Progress in Membrane Filtration[J]. Materials China, 2023, 42(1): 54-63.

Preparation and Modification of Wood Membrane and Its Application Progress in Membrane Filtration

SUN Yiran¹, MA Xiaoyu¹, YU Fei², MA Jie^{1,3}

(1. Research Center for Environmental Functional Materials, Tongji University, Shanghai 200092, China)

(2. College of Marine Ecology and Environment, Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China)

(3. Shanghai Institute of Pollution Control and Ecological Security, Shanghai 200092, China)

Abstract: Wood has unique three-dimensional porous structure that allows it to effectively reject most impurities in water. Coupled with its low cost and extensive sources, wood has been an ideal membrane filtration material. Moreover, modification of natural wood can greatly improve its filtration efficiency. The above properties endowed wood with obvious competitive advantages among similar materials, and attracted wide attention in membrane filtration field. However, no literature has systematically reviewed the preparation methods of wood membranes and their application progress in membrane filtration. Therefore, based on the structure of wood, this article introduced the water transport structure and chemical composition of wood, and analyzed the relationship between the structure characteristics of wood and its membrane filtration performance. The four modification methods of wood membrane, namely delignification treatment, metal nanoparticles decoration, etherification/esterification modification and carbonization modification were summarized. The application of wood membrane, i. e., bacteria removal, adsorption of heavy metals, and removal of organic pollutants, in membrane separation was introduced. Finally, the prospect of wood membrane in the field of membrane filtration was analyzed.

Key words: wood membrane; preparation; modification; filtration; separation

收稿日期: 2021-03-31 修回日期: 2021-04-26

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21777118)

第一作者: 孙怡然, 女, 1993 年生, 博士研究生

通讯作者: 马 杰, 男, 1981 年生, 教授, 博士生导师,

Email: jma@tongji.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202103039

1 前 言

膜分离技术在近年来发展迅速, 被誉为 21 世纪的水处理技术。与传统水处理技术相比, 膜分离操作简单、能耗低、无需化学试剂^[1-3], 对胶体、微生物、新兴污染物等均能有效截留^[4], 且出水质量高, 因此成为

了国内外研究的热点,在工业实践中也应用广泛。在应用膜技术进行水处理时,截留在膜表面的杂质会造成膜通量下降和膜污染等问题,部分膜污染物无法通过反冲洗化学方法清除,需要经常更换滤膜以保持水处理能力,提高了水处理的成本^[5,6],因而极大地阻碍了膜过滤技术的进一步推广^[7]。因此,寻找价格低廉、不易发生膜污染的膜材料,对降低滤膜成本和促进膜分离技术在水处理领域的应用具有重要意义。木材在自然界广泛存在,其独特的孔道结构可有效截留水中多种污染物^[8],以木材为基质的木质膜材料由于成本低廉,近年来受到了学者们的广泛关注。

木材具有独特的三维多孔结构,当水流通过导管或管胞细胞壁上的纹孔时,细菌等大分子污染物将会被截留,木质膜中的官能团也可与重金属等小分子污染物结合,达到高效去除水体污染物的目的。同时,硬木中的导管网络复杂,软木中的水流也只能从一个管胞流向另一个管胞,这样的水输运特性可使过滤时水中的污染物与细胞壁上的官能团充分结合,提高过滤效率。此外,对木质膜进行改性可进一步提高木质膜的过滤性能,对

细菌、重金属和小分子有机物等均能高效去除,展示了它在水处理领域应用的广阔前景。

本文从木材的结构组分出发,对木材的输水结构和化学组分进行详细分析,对木材的结构组分特性与膜过滤性能的关系进行探讨,并对木质膜的制备与改性方法进行总结。此外,对木质膜在过滤方面的应用进行介绍,为木质膜在水处理领域的规模化、大型化应用研究提供理论参考。

2 木材的结构组分及特性

2.1 木材的结构组分

木材分为硬木和软木2种,2种木材的主要结构相同^[9]。如图1a所示,木材最外部的结构为树皮,属于树干外围的保护结构^[10]。韧皮部用于输导养分,且具有支持、贮藏等功能^[11]。形成层是位于木质部和韧皮部中间的一种分生组织,不断产生新的木质部和韧皮部^[12]。木质部包括边材和心材,内部的心材是由老化的边材转化而成,起支持作用,边材是输导水分和无机盐的结构^[13]。

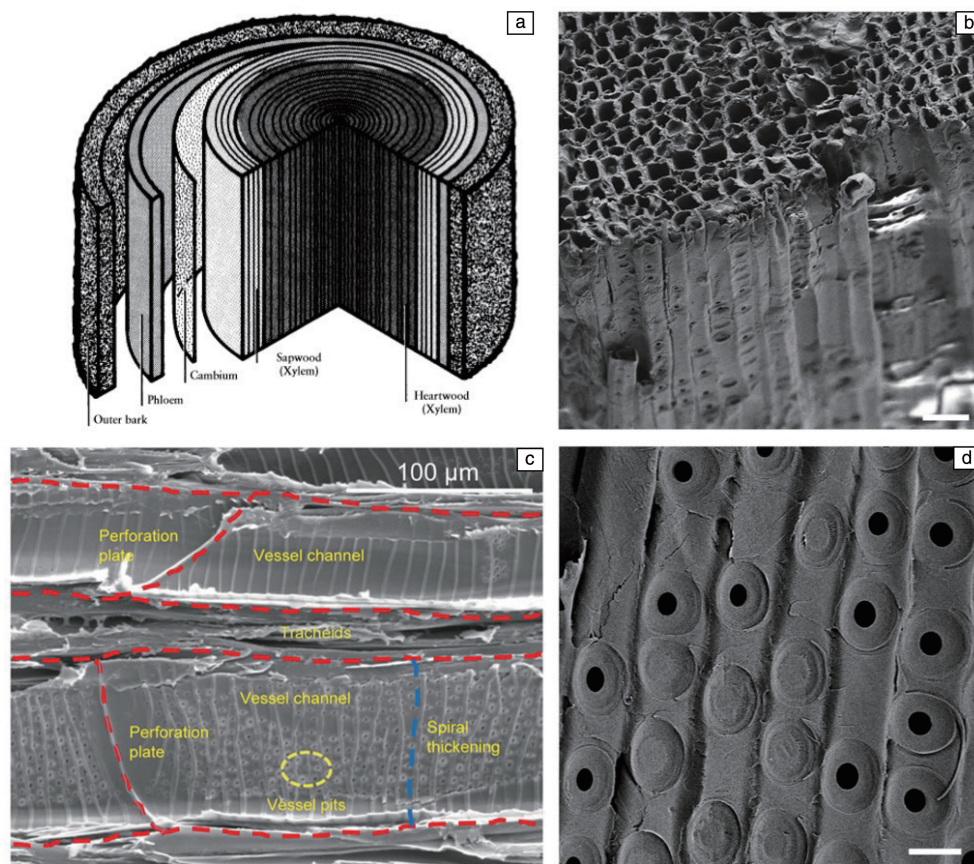


图1 木材结构:(a)树干结构示意图^[10], (b)导管SEM照片^[3], (c, d)管胞SEM照片^[19]

Fig. 1 Structural of wood: (a) wood structure illustration^[10], (b) SEM image of vessels^[3], (c, d) SEM images of tracheid^[19]

硬木的木质部由导管、管胞(部分)、木纤维、木薄壁组织细胞以及木射线组成。虽然管胞也可以输送水和无机盐,但是导管是木质部主要的输送通道。如图 1b 所示,导管由一串管状死细胞组成^[3],直径一般为几百毫米,长度在几毫米到几米之间^[14]。导管细胞尖端壁通过穿孔板连接起来,穿孔板上的孔允许导管通道传输水和无机盐,从而形成了导管通道^[15, 16]。在导管细胞成熟的过程中,细胞壁上会形成许多纹孔和不同形式的次生加厚分生组织。

软木中不含有导管,所以依靠管胞输导水分^[17]。如图 1c 和 1d 所示^[18, 19],管胞与导管类似,管胞的细胞壁内也有纹孔和次生加厚分生组织。管胞是单个的死细胞,管胞的细胞端部并不相互连接,也不存在穿孔板,无法形成长且弯曲的通道。

树干细胞的细胞壁中有 3 种重要的成分:纤维素、半纤维素、木质素,它们通过共价键和非共价键紧密结合^[20]。纤维素是自然界中含量最多的一种多糖,不溶于水 and 一般有机溶剂。如图 2a 所示,纤维素是由葡萄糖单元聚合组成的一条线性链^[21],这种聚合物由 β -1,4 糖苷键连接 D-葡萄糖基形成^[22]。这些线性链通过范德

华力、分子间和分子内氢键连接在一起形成了基元纤维,基元纤维进一步聚集形成微纤维^[23]。有些纤维可以保持高度有序的结构,称作结晶状纤维素,其余则是无序状态^[24]。

与纤维素不同,半纤维素是一种结构复杂的聚合物,由 β -1,4-或 β -1,3-糖苷键连接多种糖亚基组成,结构多样^[25, 26]。多数半纤维素易被水解,可以通过碱性水溶液从细胞壁中提取^[26]。半纤维素主链很短,具有由不同糖单元组成的支链。与纤维素相比,半纤维素具有较低的分子量,并且不会形成聚集体^[20]。

木质素是由苯丙素类前驱体合成的一种酚类聚合物,具有无定形的复杂结构,不溶于水。如图 2b 所示,木质素主要由对香豆醇、松柏醇和芥子醇这 3 种单体组成^[10],这些单体通过醚键和 C—C 键连接起来^[27]。硬木木质素主要由松柏醇和芥子醇形成,软木木质素则主要由松柏醇形成^[20]。木质素是重要的结构支持材料,高含量的木质素使木质部可以支撑整棵树木的重量。木质素往往和纤维素、半纤维素紧密连接,形成复合体^[28],因此目前不能分离得到结构保持不变的木质素,木质素在植物中的天然结构仍然无法得知^[29]。

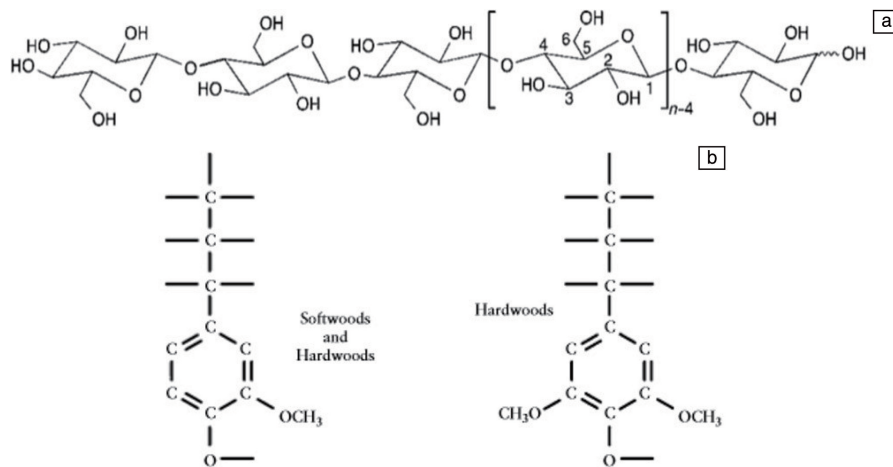


图 2 纤维素分子结构(a)^[21]; 木质素构造基础(b)^[10]

Fig. 2 Molecular structure of cellulose(a)^[21]; building blocks of lignin (b)^[10]

2.2 木材的特性

得益于木质部独特的输运水分和无机盐的特性,木材具有应用于膜过滤领域的潜质。此外,不规则的导管通道长而曲折,通道内表面存在纹孔和次生加厚分生组织,这些特性增加了水流通过导管时的停留时间,曲折的通道也增加了导管通道内壁的表面积,增大了污染物与表面官能团反应的机率,上述特性有助于提高木质膜的过滤效率^[30]。如图 3 所示,相比于硬木,软木中水分和无机盐的输运主要依靠纹孔在管胞间的传输,其输运效率远低于导管^[17, 19]。木材对杂质

的物理截留主要依靠导管和管胞细胞上的纹孔膜,纹孔膜上有纳米级别的小孔,允许水流和部分较小的杂质^[31](如病毒等)通过,而较大的杂质(如细菌等)则会被截留下来^[19]。

部分学者认为,硬木的导管网络输导水分的效率高,在过滤时可以更快速高效地净化水质^[32]。但也有学者认为,硬木中木质部占整个树干的比例较小,且硬木的导管通道比管胞的单个细胞长,只有木质膜的厚度大于单个导管通道的长度,才可达到过滤效果,因此,软木更适用于过滤^[19]。

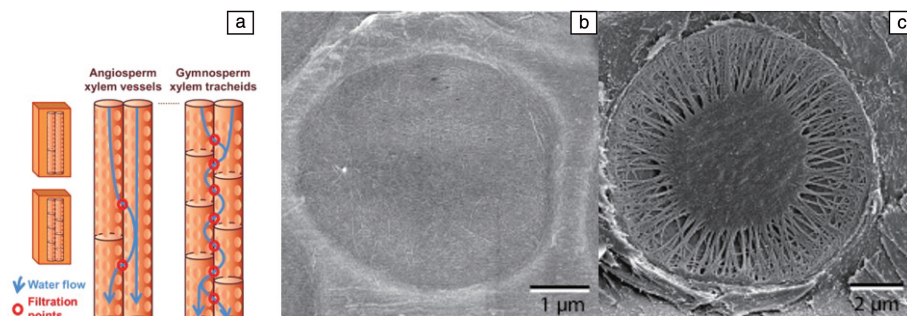


图 3 导管和管胞水流运输方式对比图(a)^[19]；微纤维沉积的被子植物纹孔膜 SEM 照片(b)^[17]；裸子植物纹孔膜 SEM 照片(c)^[17]

Fig. 3 Contrast diagram of water transportation in vessels and tracheid (a)^[19]；SEM image of angiosperm pit membranes with a uniform deposition of microfibrils (b)^[17] and gymnosperm pit membranes(c)^[17]

纤维素、半纤维素、木质素在不同种类植物中的组成和含量都不同，但是它们都含有大量的羰基、羟基和醛基等官能团，当木质膜对水进行过滤时，这些官能团可与水中的部分杂质结合，达到截留污染物的效果。木质膜的改性主要是对纤维素、半纤维素、木质素这 3 种组分进行处理，如脱木素是去除木质膜中的木质素和部分半纤维素，醚化/酯化反应则是促使纤维素等与其他有机物的反应以增加木质膜中部分官能团的含量，金属纳米粒子的修饰也需要使纳米粒子与纤维素结合。

3 木质膜的制备及修饰改性

木材优异的孔道结构使其在光电、建筑、水处理等领域均具有较大的应用潜力，因此引发了研究者的广泛关注。但天然木质膜通常无法满足实际工业需求，对木质膜进行改性处理可以大大提升其应用效能，拓展其应用领域。目前木质膜的改性方法主要可分为脱木素处理、金属粒子修饰、醚化/酯化和碳化 4 类。

3.1 脱木素处理

脱木素处理是木材改性的常用手段，进行脱木素处理可以增加木质膜的孔隙率，提高木质膜的水处理效率。脱木素处理包括无机溶液处理、氧气脱木素法等多种处理工艺。

脱木素处理增加孔隙率的机理是通过破坏纳米纤维之间的木质素以提供纳米通道，这些通道可大大提高水分运输的效率。Jia 等^[33]将木质膜浸泡在 pH 为 4.6 的

NaClO₂ 溶液中煮沸至木质膜变为白色，用乙醇水溶液冲洗 3 次去除残余化学物质后进行冷冻干燥处理。经过脱木素处理的木质膜在保留微通道的同时增加了纳米通道，沿通道方向的运输速度大约是垂直通道方向的 5 倍，适合应用于无泵微流体领域。Hou 等^[34]将木片煮沸 12 h 后使用高温蒸馏水冲洗 3 次去除残留物，然后浸没在煮沸的漂白溶液中使其变为白色，最后经过冷冻干燥保存其多孔结构，制备出具有极高孔隙率(90%)的新型木质膜。该新型木质膜的多孔结构和各向异性使其具有良好的水通量、低热导率(0.04 W · m⁻¹ · K⁻¹)和优异的拉伸性能(18 MPa)，是膜蒸馏基材的理想选择。

去除木质素和部分半纤维素也可以增加木材的弹性，使之成为具有良好结构稳定性的超柔性材料。Song 等^[35]将浸泡在 NaOH 和 Na₂SO₃ 混合溶液中的木片经真空处理和沸水多次浸泡后，在空气中干燥得到柔性木质膜。如图 4 所示，改性后的木质膜具有超柔韧性^[35]，相比天然木质膜，其拉伸强度提高了 7 倍，在 1000 次弯曲后仍能保持结构稳定。同时，柔性木质膜保留了木材的多孔结构、生物降解性和生物相容性。HEK293 细胞可在柔性木质膜表面高效粘附和增殖，展示了其作为高效生物降解材料在组织工程、临床应用方面的潜力。

3.2 金属粒子修饰

将木质膜作为金属纳米颗粒(nano particles, NPs)的载体具有独特的优势。金属纳米颗粒因为范德华力的作用极易出现团聚^[36]，而木材的三维多孔结构能够为金属



图 4 经 NaOH 和 Na₂SO₃ 处理得到的柔性木质膜^[35]

Fig. 4 NaOH/Na₂SO₃-treated flexible wood membrane^[35]

纳米颗粒提供大量的结合位点,可有效分散金属纳米颗粒,有利于金属纳米颗粒高降解、除菌等性能的发挥。

浸泡是最简单的修饰金属纳米颗粒的方法,如图 5a 所示, Hai 等^[37]将木质膜浸泡在 Au NPs 溶液中 2 h 后干燥,得到 Au NPs/木质膜。木质膜中 Au NPs 作为一种识别元素结合 Hg^{2+} ,用于基于 Hg^{2+} 触发亚甲基蓝(methylene blue, MB)还原辅助信号放大的比色检测系统。此系统对 Hg^{2+} 的检测限为 35 pm,显著优于其他方法(10 nm),适用于低 Hg^{2+} 环境中低 Hg^{2+} 的监测。

此外,在木质膜中原位合成金属纳米颗粒也是一种常用的木质膜修饰方法。如图 5b 所示, Chen 等^[30]将硬木木质膜浸没在 PdCl_2 溶液中,在 80 °C 下加热 12 h,即可得到 Pd NPs 修饰的木质膜。该法利用木质素将 Pd(II) 原位还原为 Pd NPs, Pd NPs 与纤维素和半纤维素的羟基紧密结合,实现了对 Pd NPs 的均匀分散和固定,过滤后纳米颗粒损失率小于 1.0%(质量分数)。不同于天然木质膜, Pd 修饰后的木质膜可以对有机物小分子 MB 进行降解,降解效率达 99.8%。除了利用木材本身的基因原位还原合成纳米颗粒外,也可以采用化学试剂使金属离子原位还原。如图 5c 所示, Che 等^[38]将木片浸没在柠檬

酸钠和硝酸银物质的量之比为 1:1 的混合溶液中,在 80 °C 下加热 10 h 后,置于去离子水中超声冲洗 30 min 得到 Ag NPs/木质膜,其中柠檬酸钠作为还原剂在木质膜中原位合成 Ag NPs。得益于 Ag 的杀菌性能, Ag NPs/木质膜在过滤中的除菌效率大大提高。

除单一金属纳米颗粒外,金属有机框架等也可用于修饰木质膜。如图 5d 所示, Guo 等^[39]将木质膜浸没在对苯二甲酸、乙酸、N,N-二甲基甲酰胺、 ZrCl_4 的混合溶液中,之后置于 120 °C 条件下水热 24 h,清洗后得到铈金属有机骨架修饰的木质膜(UiO-66/木质膜)。该法解决了金属有机框架粉末难以回收的问题^[40], UiO-66 MOFs 通过静电作用与极性官能团结合从而吸附有机染料。在膜通量为 $1000 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 时,三层木质膜过滤器对普萘洛尔、罗丹明 6G 等有机物的去除率保持在 96% 以上。如图 5e 所示, Liu 等^[41]将木片置于浸在 CuFeSe_2 NPs 氯仿溶液中真空处理,使得木材表面变黑。木质膜中 CuFeSe_2 NPs 可以在全光谱范围内吸收太阳能,配以木质膜的低导热性、高亲水性以及三维多孔结构,是极好的太阳能蒸汽吸收材料,可达到 99% 的光吸收率和 86.2%(太阳辐照强度 $5 \text{ kW} \cdot \text{m}^{-2}$ 下)的蒸汽发电率。

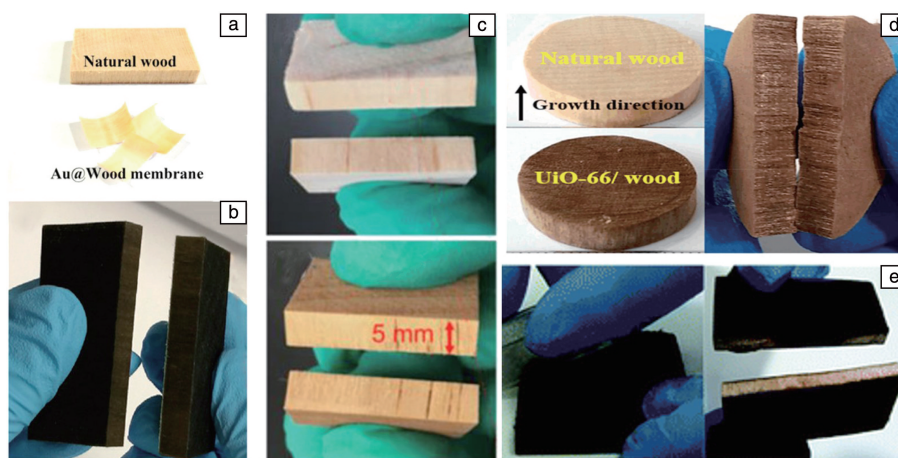


图 5 纳米颗粒(nano particles, NPs)修饰处理后的木质膜: (a) Au NPs 修饰^[37], (b) Pd NPs 修饰^[30], (c) Ag NPs 修饰^[38], (d) Zr MOFs 修饰^[39], (e) CuFeSe_2 NPs 修饰^[41]

Fig. 5 NPs Modified wood membrane: (a) decorated with Au NPs^[37], (b) decorate with Pd NPs^[30], (c) decorate with Ag NPs^[38], (d) decorate with Zr MOFs^[39], (e) decorate with CuFeSe_2 NPs^[41]

3.3 醚化/酯化改性

木质膜的醚化/酯化改性是指通过木材与化学物质的醚化反应或酯化反应改变木材中化学物质(纤维素、半纤维素、木质素)的结构,进而改变木质膜的性能。醚化改性的目的是将阳离子结合到纤维素主链上,使得改性后的木质膜带正电,有利于离子的选择性传输。Chen 等^[42]将木材浸泡在 NaOH 溶液中,在高压下真空处理达到对

木材进行碱处理的目的是,然后将液体阳离子醚化剂 3-氯-2-羟丙基三甲基氯化铵(CHPTACD)滴入木材溶液中,经去离子水冲洗得到季铵化木质膜。进一步的机械压制促使木质膜致密化以保证其高离子导电性。季铵化后的木质膜对 KCl 的导电性为本体膜的 90 倍,是理想的纳米流体材料。不同于机械压制, Wu 等^[43]则在进行醚化处理使用环氧树脂填充木质膜中较大的孔隙,得到高离子

导电性的木质膜。对这种高离子导电性木质膜串联, 可输出电压高达 9.8 V, 为盐度梯度发电提供了新思路。

对木质膜进行酯化改性是通过柠檬酸与木材细胞壁上的羟基结合, 增加木材中—COOH 官能团的含量, —COOH 能够吸附水体中的杂质, 故可以达到净化水质的目的。如图 6 所示, Vitas 等^[44]分别采用经典的湿化学过程和减少溶剂损耗的“干工艺”对木材进行酯化反应。湿化学过程是将样品一直浸在柠檬酸溶液中, “干工艺”则是在短时间浸泡后放入烤箱烘干。结果表明, 三乙胺催化剂提高了木材中—COOH 的含量, 从而提高了对重金属 Cu^{2+} 的吸附容量, 可用于水源中的重金属吸附。利用碱对木材进行预处理后进行酯化反应可以进一步提高木材中—COOH 基团的含量^[45]。Liu 等^[46]将木质膜在 NaOH 溶液中浸泡 12 h 后, 用负压过滤法对柠檬酸溶液过滤, 最后在柠檬酸溶液中浸泡 4 h 后得到改性木质膜。NaOH 使纤维素 I 型转变为 II 型, 促进了纤维素与柠檬酸的酯化反应, 进一步提高了木质膜中—COOH 的含量, 改性后的木质膜对四环素的去除率达到 96%, 在水处理领域有广阔前景。

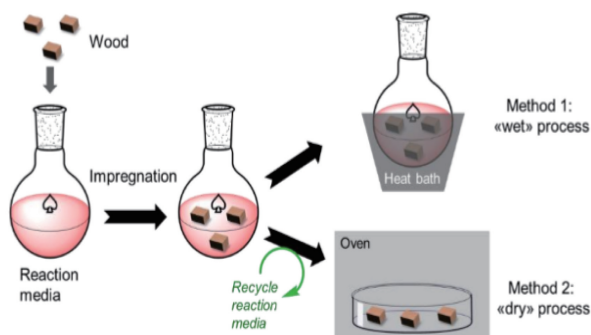


图 6 湿化学过程和“干工艺”酯化反应流程示意图^[44]

Fig. 6 Schematic diagram of esterification process: a wet chemical wet process and a “dry” process^[44]

3.4 碳化改性

对木质膜进行碳化处理后, 仍然可以保持木材的三维多孔结构, 同时碳化后的木材具有优异的导电性与高吸光率, 在电化学、太阳能蒸汽发电等领域具有广阔前景。

碳化后的木材导电性增强, 可用作电池的阳极材料。Huang 等^[47]将木片放置在马弗炉中, 在 260 °C 下预碳化 6 h, 再转移到管式炉中氩气氛围下碳化 6 h, 最后置于 CO_2 气氛中活化 16 h 得到木炭阳极。传统的微生物燃料电池由于在低有机物条件下无法保持其电化学性能, 因此出水质量较差。木质膜阳极产生的电能与传统碳布阳极相同, 但是木材独特的多孔结构对水的过滤作

用可以使得出水的化学需氧量、总磷、总氮达到排放标准, 提高出水质量。Shen 等^[48]将木片置于 260 °C 空气中稳定 8 h 后, 氩气氛围下保持 1000 °C 碳化 2 h, 制备的木炭阳极的多孔结构提供了良好的电子运输通道, 具有远超传统锂离子电池 ($3.5 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{cm}^{-2}$) 的高面积比容量 ($13.6 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{cm}^{-2}$)。

由于碳化后木材呈黑色, 其吸光率也会增强。如图 7a 和 7b 所示, Xue 等^[49]利用常见的酒精灯, 在酒精灯火焰上加热木片 2 min 后浸入冷水中淬火, 使木材表面碳化, 得到具有高吸光率、低热导率、良好亲水性的太阳能蒸汽发生材料。如图 7c 和 7d 所示, Zhu 等^[50]将木材放置于 500 °C 热板上加热 0.5 min, 形成顶部为碳化木材、下层为天然木材的双层结构。沉积的碳纳米颗粒^[49]和微通道^[50]使得碳化后的木材具有高吸光率, 通过入射光在微通道内部的多次反射, 顶层碳化后的木材对光的吸收率可达到 99%, 下层的天然木材由于低导热性可减少散热, 且木材原有的微观结构有利于水分传输, 将其应用于太阳能蒸发装置时其蒸发效率高达 $11 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 。

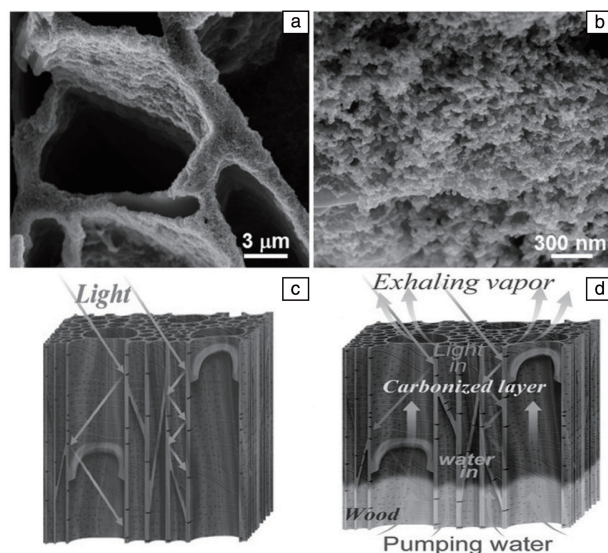


图 7 沉积碳纳米颗粒的 SEM 照片(a, b)^[49]; 木材吸收入射光原理示意图(c)^[50]; 太阳能蒸汽发生示意图(d)^[50]

Fig. 7 SEM images of deposited carbon nanoparticles(a, b)^[49]; schematic diagram of wood absorbing incident light(c)^[50]; schematic diagram of solar steam generation(d)^[50]

4 膜过滤应用

4.1 除菌

天然木质膜通过物理截留可去除水中的细菌。硬木的导管结构长而曲折, 导管网络复杂; 软木中水从一个管胞中纹孔膜上纳米级别的孔流向另一个管胞。这样的结构特性为杂质的过滤提供了良好的物理屏障。如图 8a

和 8b 所示, Boutilier 等^[19]将软木木质部插入聚氯乙烯管末端过滤已经灭活的大肠杆菌溶液时, 99.9% 的细菌被截留, 低倍荧光照片显示细菌主要聚集在管胞的纹孔膜上, 证实了软木管胞中纹孔膜对细菌具有过滤效果。Siwila 等^[51]将红叶连珠、香樟、益母草和沙柳这 4 种非洲本地树种木材(去皮、长度 2.54 cm、直径 2.54 cm)接入管道中, 管道中木材对大肠杆菌的去除率分别为 83.3%, 85.4%, 94.3% 和 57.3%, 在去除率较低的 2 种木材过滤系统中加入颗粒活性炭, 则去除率超过 99.9%。木质膜和活性炭组合装置价格低廉, 依靠重力过滤, 适合贫困地区的饮用水净化。

Ag NPs 修饰的木质膜对细菌的去除是通过木质膜的孔道进行物理截留, 并通过 Ag NPs 破坏细菌细胞结构。如图 8c~8h 所示, Chen 等^[52]制备的三层 Ag NPs/木质膜在过滤 5 L 河水后, 细菌和真菌的去除率仍可达到 100%, 抑菌圈直径均大于 1 cm, 证明了 Ag NPs 修饰木质膜优秀的过滤和抑菌性能。Che 等^[38]利用软木制备的 Ag NPs/木质膜在过滤 10^9 个 CFU \cdot L⁻¹ 的金黄色葡萄球菌和大肠杆菌后, 平板计数法得到 2 种细菌的去除效率分别达到 0.999994 和 0.999999, 而天然木质膜和用 Ag NPs

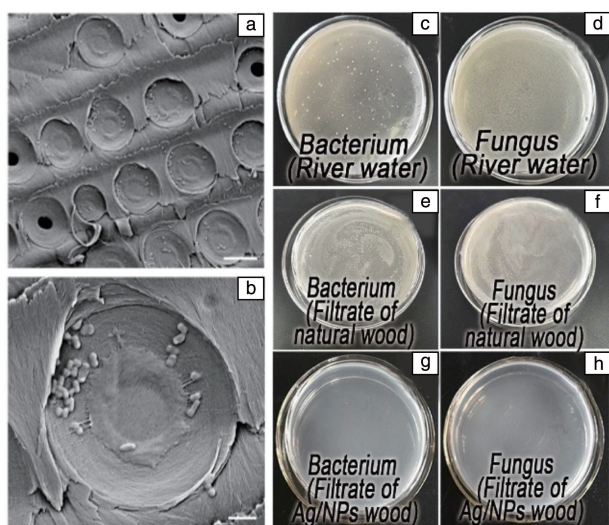


图 8 木质膜的除菌性能: SEM 照片显示过滤后细菌在纹孔膜边缘积聚(a, b)^[19]; 河水中细菌(c)与真菌(d)、经天然木质膜过滤后出水细菌(e)与真菌(f)、经 Ag NPs/木质膜过滤后出水细菌(g)与真菌(h)的培养结果^[52]

Fig. 8 Bacteria inactivation performance of wood based membrane: SEM images showing bacteria accumulated on the margo pit membranes after filtration(a, b)^[19]; the results of culture of bacteria and fungi in river water(c, d), culture of bacteria and fungi in water filtered by natural wood membrane(e, f), culture of bacteria and fungi in water filtered by Ag NPs/wood membrane(g, h)^[52]

修饰的商用滤纸对大肠杆菌的去除率仅达到 0.968377 和 0.99915, 表明了 Ag NPs/木质膜除菌性能的优异性。Ag NPs 修饰木质膜易制备与高效率的特点适合工业领域的大规模开发与利用, 可广泛用于水净化。

4.2 去除重金属离子

木材中包含羰基、酚类等多种官能团, 对重金属有络合作用, 伴随着多种的离子交换效应、表面吸附等机理, 可对重金属进行吸附^[53-55]。此外, 通过与柠檬酸等发生酯化反应, 增加重金属的吸附位点, 是改性木材提高其重金属吸附能力的一种方式。

Vitas 等^[44]制备出琥珀酸改性的木材在低浓度条件下对 Cu²⁺ 的吸附量高达 95%, 对 100 和 200 mg \cdot L⁻¹ 的 Cu²⁺ 溶液可以做到完全去除。Cu²⁺ 浓度为 400 和 500 mg \cdot L⁻¹ 时, Cu²⁺ 的吸附量最高, 为 14 mg \cdot g⁻¹, 优于蒙脱石(3.0 mg \cdot g⁻¹)、夏巴石(5.1 mg \cdot g⁻¹)等多种无机材料。采用乙二醇四乙酸饱和溶液进行解吸实验, 结果表明改性木质膜有良好的可再生性。因此, 与琥珀酸、柠檬酸等材料发生酯化反应的改性木材可用作高效的过滤器去除水源中的重金属。如图 9 所示, Yang 等^[56]在木质膜的纤维素上接枝巯基, 制备得到巯基功能化木质膜, 巯基可与重金属形成配位键, 对水中重金属离子进行高效去除, Cu²⁺ 的初始浓度在 30 mg \cdot L⁻¹ 以下时, 巯基化木质膜对 Cu²⁺ 的吸附效率高于 95%。改性木膜对 Cu²⁺ 的饱和吸附量为 169.49 mg \cdot g⁻¹, 远高于其他多孔材料。由于巯基的非均相修饰, 三层木质膜过滤器(单层厚度 0.5 cm)的水处理效率高于单层厚度为 1.5 cm 的木质膜, 并且在实际应用中便于更换饱和层, 体现了多层叠加设计的优势。

4.3 去除有机污染物

天然木材对以 MB 为代表的有机小分子染料只能进行低效的物理吸附, 而纳米 Pd/Ag 修饰的木质膜对水中的 MB 有良好的去除效果^[3, 57]。当使用木质膜进行过滤时, 水流经木质膜时的复杂通道使金属纳米颗粒与 MB 更紧密地接触, 固定在木质膜的 Pd/Ag 纳米颗粒则高效催化还原溶液中的 MB。当溶液中 MB 浓度小于 40 mg \cdot L⁻¹ 时, Chen 等^[30]制备的 Pd NPs/木质膜对 MB 的去除率高于 99.8%, 且在各种 pH 下对 MB 的降解效率均基本保持不变。Pd NPs/木质膜的水处理效率也远高于其他 Pd 纳米结构。该研究建立了平流扩散模型, 表明锯齿通道比直通通道拥有更大的杂质接触面积和更长的杂质停留时间, 证实了 Pd NPs/木质膜的高降解效率和水处理效率。Che 等^[38]的研究也证实了木质膜结构的优越性, 其制备的 Ag NPs/木质膜对 MB 去除率高达 98.7%。而采用相同方法制备得到的 Ag NPs/滤纸因为更短的水流通道和更大

的空隙,去除率小于 45%。对比天然木膜,Ag NPs/木质膜的流速并没有降低,表明改性并没有破坏木材的三维介孔结构。且出水中 Ag NPs 的含量低于 $100 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的标准,证明了 Ag NPs 在木质膜表面负载的稳定性。

为了解决膜污染问题,Liu 等^[58]利用水热碳化法制备了 $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ /木质膜,如图 10 所示。水热碳化通过

增加介孔的比例提高了木质膜负载锰的含量,添加 TiO_2 可防止水热碳化时木材的收缩, Mn_3O_4 中的 $\text{Mn}(\text{II})$ 和 H_2O_2 反应生成羟基自由基,将有机污染物矿化分解,有效解决了膜污染的问题,过滤 180 min 后膜通量仍然保持在 63% 左右。

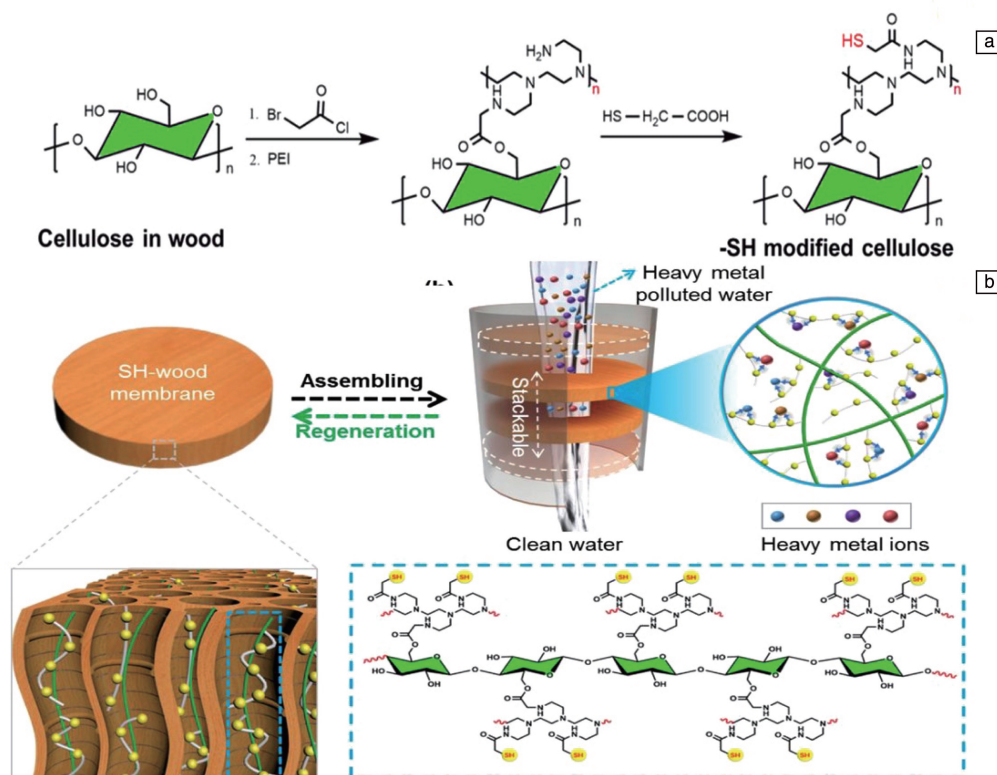


图 9 巯基功能化木质膜制备流程示意图(a), 巯基功能化木质膜去除水溶液中重金属离子示意图(b)^[56]

Fig. 9 Schematic of the synthetic processes of the SH-wood membrane(a), schematic of SH-wood stacks for heavy metal ion removal from aqueous solution(b)^[56]

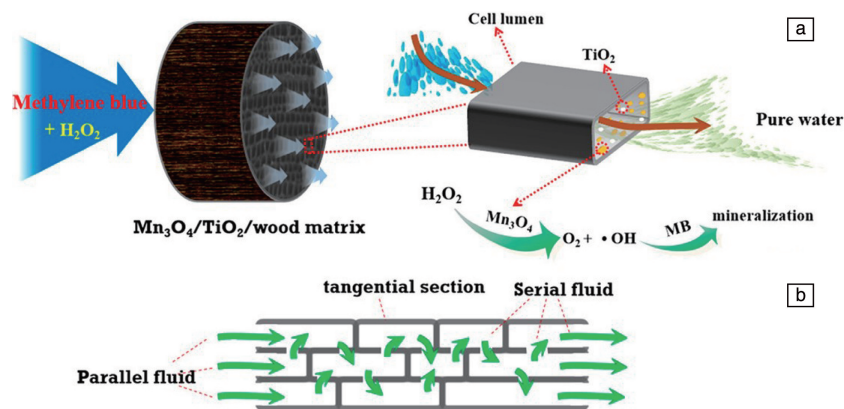


图 10 $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ /木质膜作为平行串联微反应器的催化降解过程示意图^[58]

Fig. 10 Schematic diagram of the catalytic degradation process in $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ /wood membrane as a parallel-series microreactor^[58]

5 结 语

木材资源丰富、价格低廉,其独特的三维多孔结构可有效截留水中的多数杂质,经过改性后,木质膜对细菌、重金属、有机物污染物均具有良好的去除效果,优异的水处理效率表明木质膜具有良好的应用前景。为促进木质膜的推广和应用,可从如下几个方面开展研究:①木质膜制备中,脱木素过程使用大量的碱,易对水体造成污染,开发环保绿色的脱木素的工艺和方法,避免大量有毒有害试剂的使用是其规模化应用的关键;②对木质膜进行功能化,赋予木质膜更多的功能性,如导电性、催化性等,可以进一步拓宽木质膜的应用范围;③目前木质膜的研究集中于单一污染物,缺乏针对复杂水体环境的相关研究,因此开展针对新兴污染物和复合污染物的研究有利于进一步推动木质膜的快速发展。

综上,木材作为一种新型的膜材料,在未来降低膜分离成本、提高过滤效率、获得高品质用水的研究中,将显示出广阔的前景。

参考文献 References

- [1] MADAENI S S. *Water Research*[J], 1999, 33(2): 301-308.
- [2] PETER-VARBANETS M, ZURBRUGG C, SWARTZ C, *et al.* *Water Research*[J], 2009, 43(2): 245-265.
- [3] HE S, CHEN C, CHEN G, *et al.* *Chemistry of Materials*[J], 2020, 32(5): 1887-1895.
- [4] HUANG H, YOUNG T A, SCHWAB K J, *et al.* *Journal of Membrane Science*[J], 2012, 409: 1-8.
- [5] TIAN J, ERNST M, CUI F, *et al.* *Water Research*[J], 2013, 47(3): 1218-1228.
- [6] LOO S, FANE A G, KRANTZ W B, *et al.* *Water Research*[J], 2012, 46(10): 3125-3151.
- [7] WANG Z, TU Q, ZHENG S, *et al.* *Nano Letters*[J], 2017, 17(12): 7289-7298.
- [8] SANDBERG D, KUTNAR A, MANTANIS G. *Iforest-Biogeoosciences and Forestry*[J], 2017, 10(6): 895-908.
- [9] JIA C, LI Y, YANG Z, *et al.* *Joule*[J], 2017, 1(3): 588-599.
- [10] SHMULSKY R, JONES P D. *Forest Products and Wood Science*, 6th Edition[M]. Wiley-Blackwell, New Jersey, 2009.
- [11] KRAMER P J, KOZLOWSKI T T. *Physiology of Woody Plants* [M]. New York: Academic Press, 1980.
- [12] CHAFFEY N. *Trees*[J], 1999, 13(3): 138-151.
- [13] NILSSON T, ROWELL R. *Journal of Cultural Heritage*[J], 2012, 13(3): S5-S9.
- [14] SPERRY J S. *International Journal of Plant Sciences*[J], 2003, 164(S3): S115-S127.
- [15] JIN N, KEIJI T, MINORU F, *et al.* *Plant & Cell Physiology*[J], 2000, 41(11): 1267-1271.
- [16] WHITE R A. *Science*[J], 1961, 133(3458): 1073-1074.
- [17] CHOAT B, COBB A R, JANSEN S. *New Phytologist*[J], 2008, 177(3): 608-625.
- [18] TYREE M T, EWERS F W. *New Phytologist*[J], 2006, 119(3): 345-360.
- [19] ZHOU Z, BOUTILIER M S H, LEE J, *et al.* *PLoS One*[J], 2014, 9(2): 0089934.
- [20] PEREZ J, MUNOZ-DORADO J, de la RUBIA T, *et al.* *International Microbiology*[J], 2002, 5(2): 53-63.
- [21] DIETER K, BRIGITTE H, HANS F, *et al.* *Angewandte Chemie International Edition*[J], 2005, 44(22): 3358-3393.
- [22] MOON R J, MARTINI A, NAIRN J, *et al.* *Chemical Society Reviews* [J], 2011, 40(7): 3941-3994.
- [23] ZHU H, JIA Z, CHEN Y, *et al.* *Nano Letters*[J], 2013, 13(7): 3093-3100.
- [24] PIERRE B, JEAN-PAUL A. *Fems Microbiology Reviews*[J], 1994, 13(1): 23-58.
- [25] SELLA KAPU N, TRAJANO H L. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*[J], 2014, 8(6): 857-870.
- [26] ZHOU X, LI W, MABON R, *et al.* *Energy Technology*[J], 2017, 5(1): 52-79.
- [27] NORNGREN M, EDLUND H. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*[J], 2014, 19(5): 409-416.
- [28] ZAKZESKI J, BRUIJNINCX P C A, JONGERIUS A L, *et al.* *Chemical Reviews*[J], 2010, 110(6): 3552-3599.
- [29] PANDEY M P, KIM C S. *Chemical Engineering & Technology*[J], 2011, 34(1): 29-41.
- [30] CHEN F, GONG A S, ZHU M, *et al.* *ACS Nano*[J], 2017, 11(4): 4275-4282.
- [31] CHOAT B, BALL M C, LULY J, *et al.* *Plant Physiology*[J], 2003, 131(1): 41-48.
- [32] VITAS S, BECKMANN P, SKIBINSKI B, *et al.* *Environmental Science Water Research & Technology*[J], 2019, 5(5): 944-955.
- [33] JIA C, JIANG F, HU P, *et al.* *ACS Applied Materials & Interfaces* [J], 2018, 10(8): 7362-7370.
- [34] HOU D, LI T, CHEN X, *et al.* *Science Advances*[J], 2019, 5(8): eaaw3203.
- [35] SONG J, CHEN C, WANG C, *et al.* *ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2017, 9(28): 23520-23527.
- [36] HAKIM L F, PORTMAN J L, CASPER M D, *et al.* *Powder Technology*[J], 2005, 160(3): 149-160.
- [37] HAI J, CHEN F, SU J, *et al.* *Analytical Chemistry*[J], 2018, 90(7): 4909-4915.
- [38] CHE W, XIAO Z, WANG Z, *et al.* *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*[J], 2019, 7(5): 5134-5141.
- [39] GUO R, CAI X, LIU H, *et al.* *Environmental Science & Technology* [J], 2019, 53(5): 2705-2712.
- [40] WANG Q Q, LIU D J, HE X Q. *Acta Physico-Chimica Sinica*[J], 2019, 35(7): 740-748.

- [41] LIU H, CHEN C, WEN H, *et al.* Journal of Materials Chemistry A [J], 2018, 6(39): 18839–18846.
- [42] CHEN G, LI T, CHEN C, *et al.* Advanced Functional Materials[J], 2019, 29: 1902772.
- [43] WU Q Y, WANG C, WANG R, *et al.* Advanced Energy Materials [J], 2019, 10: 1902590.
- [44] VITAS S, KEPLINGER T, REICHHOLF N, *et al.* Journal of Hazardous Materials[J], 2018, 355: 119–127.
- [45] LOW K S, LEE C K, MAK S M. Wood Science and Technology[J], 2004, 38(8): 629–640.
- [46] LIU M, ZHAO Z, YU W. Chemical Engineering Journal[J], 2020, 393: 124748.
- [47] HUANG Z, GONG A, HOU D, *et al.* Environmental Science: Water Research & Technology[J], 2017, 3(5): 940–946.
- [48] SHEN F, LUO W, DAI J, *et al.* Advanced Energy Materials[J], 2016, 6: 1600377.
- [49] XUE G, LIU K, CHEN Q, *et al.* ACS Applied Materials & Interfaces [J], 2017, 9(17): 15052–15057.
- [50] ZHU M, LI Y, CHEN G, *et al.* Advanced Materials[J], 2017, 29 (44): 1704107.
- [51] SIWILA S, BRINK I C. Journal of Water Sanitation and Hygiene for Development[J], 2019, 9(3): 477–491.
- [52] CHEN Q, FEI P, HU Y. Cellulose [J], 2019, 26 (13–14): 8037–8046.
- [53] SUD D, MAHAJAN G, KAUR M P. Bioresource Technology [J], 2008, 99(14): 6017–6027.
- [54] ZHOU Y, ZHANG R, GU X, *et al.* Separation Science and Technology[J], 2015, 50(2): 245–252.
- [55] MCSWEENEY J D, ROWELL R M, MIN S H. Journal of Natural Fibers[J], 2006, 3(1): 43–58.
- [56] YANG Z, LIU H, LI J, *et al.* ACS Applied Materials & Interfaces [J], 2020, 12(13): 15002–15011.
- [57] NIAZ F, KHAN Q, ALI M, *et al.* ACS Omega[J], 2020, 5(10): 4900–4906.
- [58] LIU G, CHEN D, LIU R, *et al.* ACS Sustainable Chemistry & Engineering[J], 2019, 7(7): 6782–6791.

(编辑 张雨明)