

复合纳滤膜结构优化研究进展

李文豪^{1,2}, 欧阳果仔^{1,2}, 李海柯^{1,2}, 李浪^{1,2}, 黄万抚^{1,2}

(1. 江西理工大学 赣州市赣江流域水质安全保障技术创新中心, 江西 赣州 341000)

(2. 江西理工大学 赣州市流域污染模拟与控制重点实验室, 江西 赣州 341000)

摘要: 薄层复合纳滤膜因具有成本低、分离效果良好等特点被广泛关注, 现如今对于复合纳滤膜的研究主要侧重于对其性能的改性及优化, 如表面接枝、构建中间层、共混基质等。但由于在复杂的水处理环境中复合纳滤膜应用效果并不理想, 因此在制备复合纳滤膜时, 不仅要提高其膜通量和截留率, 还应注重其机械强度、抗腐蚀性能以及抗污染能力的优化和改进。分别从基膜优化、中间层构建以及分离层优化 3 个角度来总结分析近些年国内外专家学者对复合纳滤膜的研究成果, 从而为复合纳滤膜在实际工程中的应用提供一些参考。

关键词: 薄层复合纳滤膜; 改性; 基膜; 中间层; 分离层

中图分类号: TQ028.8; TQ051.8⁺93 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2022)08-0661-08

引用格式: 李文豪, 欧阳果仔, 李海柯, 等. 复合纳滤膜结构优化研究进展[J]. 中国材料进展, 2022, 41(8): 661-668.

LI W H, OUYANG G Z, LI H K, *et al.* Research Progress on Structure Optimization of Composite Nanofiltration Membrane[J]. Materials China, 2022, 41(8): 661-668.

Research Progress on Structure Optimization of Composite Nanofiltration Membrane

LI Wenhao^{1,2}, OUYANG Guozi^{1,2}, LI Haikē^{1,2},
LI Lang^{1,2}, HUANG Wanfu^{1,2}

(1. Ganzhou Innovation Center for Water Quality Security Technology at Ganjiang River Basin, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, China)

(2. Ganzhou Key Laboratory of Watershed Pollution Simulation and Control, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, China)

Abstract: With the advantages of low cost and good separation effect, the thin-film composite nanofiltration membranes are widely concerned. Nowadays, the research on composite nanofiltration membrane mainly focuses on the modification and optimization of its performance, such as surface grafting, construction of intermediate layer, blending matrix and so on. However, due to the complex water treatment environment, the effect of composite nanofiltration membrane in practical application is not ideal. Therefore, when preparing composite nanofiltration membrane, not only the membrane flux and rejection rate should be improved, but also the optimization and improvement of its mechanical strength, corrosion resistance and anti-pollution ability should be paid to attention. Hence, this paper summarizes and analyzes the research results of composite nanofiltration membrane by experts and scholars at home and abroad in recent years from three aspects: optimization of basal membrane, construction of intermediate layer and optimization of separation layer, which may provide certain reference for the application of composite nanofiltration membrane in practical engineering.

Key words: thin-film composite nanofiltration membrane; modification; basal membrane; intermediate layer; separating layer

收稿日期: 2021-04-20 修回日期: 2021-07-22

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51864017, 41662004)

第一作者: 李文豪, 男, 1997 年生, 硕士研究生

通讯作者: 黄万抚, 男, 1962 年生, 教授, 硕士生导师,

Email: Sim2008@sina.com

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202104027

1 前言

随着人类社会经济的发展, 水资源短缺和水污染严重等问题阻碍了自然生态的可持续性发展^[1-3], 而传统的水处理工艺会消耗大量碳源, 同时释放 CO₂ 到大气中, 因此迫切需要一种先进技术来经济地、可持续地生产洁

净水。纳滤技术凭借其操作简单、截留效率高、无相变、成本低等特点逐渐脱颖而出^[4]。然而纳滤技术在实际应用中仍存在诸多问题,例如,膜污染严重、耐有机溶剂性能差、机械强度低、不耐高温等,导致其处理效果大大下降,因此未来纳滤膜研究在确保纳滤膜通量和截留率的同时,还应注重对其化学稳定性的优化。

通常纳滤膜可以分为整体非对称(integrally skinned asymmetric, ISA)纳滤膜和薄层复合(thin film composite, TFC)纳滤膜,ISA纳滤膜是由同一种材料直接经过相转化等方式制备的,其普遍存在结构单一、通量小、抗污染性能差等问题;而大部分TFC纳滤膜由基膜、中间层、分离层组成,拥有更大的改性空间,可从基膜、中间层、分离层3个方面进行改性,在提高通量和截留率的同时,还能赋予其良好的耐温性、机械强度、抗污染能力等优点。因此本文从TFC纳滤膜制备与改性的角度出发,对其基膜、中间层、分离层的优化方法进行归纳总结,以期对纳滤膜在实际应用中存在的问题提供可行的解决方案。

2 基膜的优化

对于TFC纳滤膜来说,通常认为基膜主要起支撑作用,但一些研究表明,基膜的材料、孔径、化学稳定性等会对TFC纳滤膜性能产生一定影响。

从基膜材料的角度来看,不同材料的亲水性有着很大的差异,在亲水性较强的基膜上进行界面聚合时,膜表面的亲水基团羟基会与水相中的氨基结合,产生氢键,导致水相与有机相无法充分地交联,使膜分离效果下降^[5]。Misdan等^[6]比较了以聚砜(polysulfone, PSF)、聚醚砜(polyethersulfone, PES)、聚醚酰亚胺(polyetherimide, PEI)3种不同材料为基膜的纳滤膜的性能,发现以疏水性最强的PSF为基膜的TFC纳滤膜虽然牺牲了少量通量,但其对 Na_2SO_4 分离效果最佳。Zhang等^[7]研究了分别以无机陶瓷管、聚碳酸酯(polycarbonate, PC)和聚丙烯腈(polyacrylonitrile, PAN)为基膜的氧化石墨烯(graphene oxide, GO)纳滤膜的性能。结果表明,GO/陶瓷膜具有良好的机械稳定性,但由于其致密的孔结构导致其通量较小;GO/PC膜因其基膜具有圆形直通孔结构而表现出超高的通量,但其机械稳定性较差;而PAN基膜由于其非对称的指状孔结构和光滑的表面,使GO/PAN膜拥有良好的渗透性能,并且其表面水解产生的含氧官能团能与GO层中的羟基、羧基和环氧基团形成氢键,增加膜的界面附着力,使膜能够长期稳定地运行。综上所述,在选择基膜材料时,应当从多方面考虑,才能使TFC纳滤膜性能达到最佳状态。

从基膜孔径的角度来看,由于在界面聚合过程中,一小部分水相会向基膜中渗透,导致水相与有机相无法充分交联,因此基膜孔径会在一定程度上影响最终形成的聚酰胺(polyamide, PA)分离层,同时也会在一定程度上影响TFC纳滤膜的通量。Mohammad等^[8]研究发现在孔径较大的基膜上制备的反渗透膜表面具有更多的“叶状”褶皱,而在孔径较小的基膜上制备的反渗透膜表面呈结节状。Zhu等^[9]通过在PES基膜中添加不同量的聚苯胺(polyaniline, PANI)制备出了不同孔径大小的PES/PANI超滤膜,发现在孔径较大的基膜上制备的TFC纳滤膜的分离层更薄、交联程度更高,表面更易形成褶皱结构。由此可以看出,以膜孔径较大的超滤膜为基膜会使制备的TFC纳滤膜的分离层具有更多的褶皱结构,从而增大了过滤液与膜表面的接触面积,提升了通量。

从基膜化学稳定性的角度来看,将一些耐酸碱、耐高温、耐有机溶剂的超滤膜作为基膜可以使TFC纳滤膜的性能得到提高。Zhao等^[10]发现聚酞嗪醚砜酮(polyphthalazine ether sulfone ketone, PPESK)具有稳定的机械强度和良好的热稳定性,并通过相转化法制备了PPESK/ TiO_2 复合膜,结果表明,该复合膜在高温(80℃)下仍具有高的染料截留率和水通量。该项研究为高温冷凝水的回收提供了潜在的指导意义。Xia等^[11]首次将哌嗪(piperazine, PIP)与间苯二胺在管状陶瓷超滤膜上进行界面聚合,制备出了陶瓷纳滤膜,结果表明,该纳滤膜有着良好的甲醇通量($11 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$),这得益于其陶瓷基膜的耐溶剂性使间苯二胺保持活性,从而增大了该纳滤膜的甲醇通量。这种独特的有机-无机复合纳滤膜可能会对工业中有机溶剂纳滤膜的应用起到指导意义。Liu等^[12]将聚酰亚胺(cross-linked polyimide, CLPI)基膜在异丙醇溶液中交联24 h,然后利用氮气加压辅助的方式将GO层覆盖到交联过的CLPI基膜上,最终制成GO/CLPI耐有机溶剂纳滤膜,通过对基膜交联可使其能够在各种溶剂中保持稳定,最终使GO/CLPI纳滤膜对溶剂的亲合力大大提升,在极性溶剂中仍然保持稳定的性能。因此,对于基膜化学性能改性是至关重要的,可优化最终形成的TFC纳滤膜性能,为TFC纳滤膜在复杂的水处理环境中应用提供保障。

3 中间层的优化

最新研究表明,在基膜和分离层之间构建中间层可以有效地改善分离层结构,从而提升膜性能^[13]。传统的纳滤膜是由底层基膜和分离层组成,但由于基膜与分离层之间存在紧密粘连的一部分,而这部分区域对膜的渗透性起阻碍作用,因此纳滤膜的有效过滤面积远小于实

际膜面积,导致膜的水通量大大下降。因此,通过在基膜和分离层之间添加一层疏松多孔的薄层,可解决这个问题。在基于界面聚合技术制备的复合纳滤膜中,中间层可以抑制 PA 向基膜中扩散,对 PA 骨架起到限制作用,从而使 PA 层更薄更规整^[14]。

3.1 改性无机纳米颗粒作中间层

利用改性过的无机纳米颗粒作中间层一方面可以对分离层起到限制作用,使分离层更加规整,另一方面改性后的无机纳米颗粒有着良好的亲水性,可以提高 TFC 纳滤膜的通量。Yang 等^[15]将经过纳米级胺改性的沸石咪唑酸盐骨架-8(mZIF-8)在界面聚合前添加到基膜上充当中间层,制成了超光滑(平均表面粗糙度为 13.7 nm)和超薄(平均厚度约为 33 nm)的分离层,最终通过实验发现,该膜对罗丹明 B(479 Da)的截留率为 99.1%,并且乙醇渗透性提高了 46%。由此可以看出,添加纳米颗粒在一定程度上会影响 PA 层的结构,从而改善膜性能。王祯宜^[16]利用聚多巴胺(polydopamine, PDA)包裹可牺牲的纳米颗粒 ZIF-8,将其沉淀在碳纳米管多孔膜上,使 PA 分离层沿着衬底的几何轮廓形成,然后采用温和的手

法将纳米颗粒去除,从而形成褶皱分离层,提高了膜通量。故利用改性的无机纳米颗粒做中间层可提升整体膜性能,并且该方法操作简便、成本低,在实际应用中有很大的前景。

3.2 有机框架作中间层

金属有机骨架是具有高孔隙率和高比表面积 of 无机-有机杂化固体化合物^[17],由于其具有柔性结构、可调节的化学成分和高比表面积等特点而受到了广泛应用。将其作为中间层时,可以有效地控制水相在界面聚合过程中的扩散,使最终形成的分离层薄而致密,对膜通量和截留率起着积极作用。如图 1 所示,Chen 等^[18]在交联后的 PI 基膜上通过原位生长的方法构建了 HKUST-1 中间层,然后在中间层上进行界面聚合制备出了 TFC 纳滤膜,该 TFC 纳滤膜甲醇渗透通量高达 $9.59 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$,同时对带负电的考马斯亮蓝 G250 染料($858.05 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$)的截留率为 98.8%。通过在有机溶剂纳滤膜中引入中间层这一概念,在不减少截留率的同时对通量有了明显的提升,因此以金属有机骨架作为中间层在一定程度上可以改善有机溶剂纳滤膜通量低的问题。

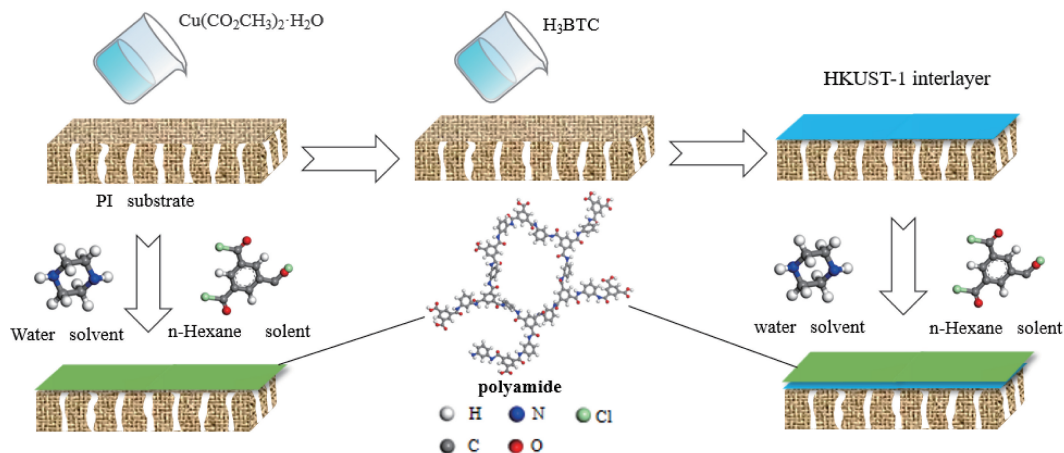
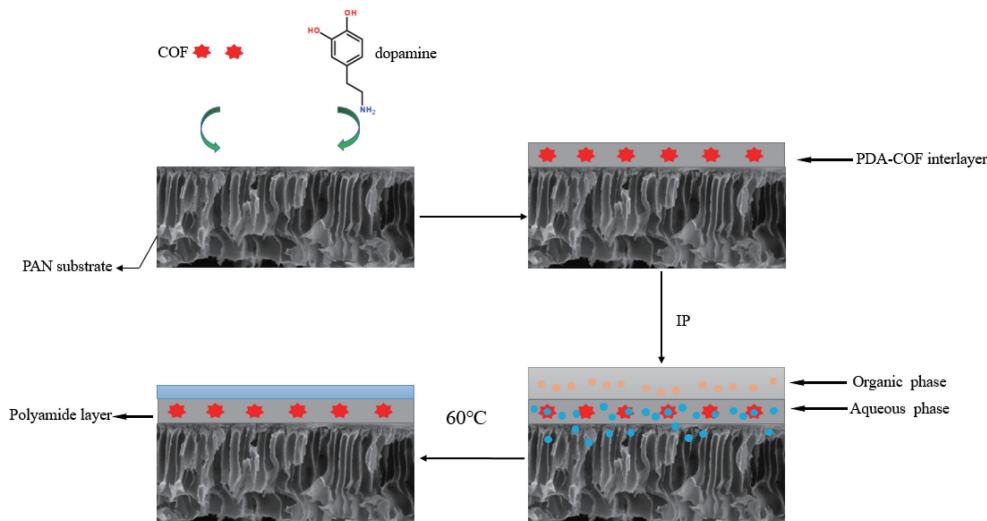


图 1 具有 HKUST-1 夹层的薄层复合纳滤膜的制备过程^[18]

Fig. 1 Preparation process of thin film composite nanofiltration membrane with HKUST-1 interlayer^[18]

共价有机骨架(covalent organic framework, COF)因其具有高孔隙率和强共价键连接的有机骨架而受到广泛关注^[19],绝大多数 COF 表现出有序的蜂窝网络状,这些网络具有高度可调的孔和分层结构^[20],因此将其作为中间层时,可以通过孔径排斥提高截留率。此外,COF 良好的水稳定性和高吸附容量以及高阶结构等特点,为胺类单体提供了较大的存储空间,进而提高了 TFC 纳滤膜的亲水性。如图 2 所示,Wu 等^[21]将 PDA 和 COF 在 PAN 基膜上共沉积,得到 PDA-COF 杂化中间层,以控制 TFC 纳滤膜的界面聚合,并在 PDA-COF 杂化中间层上生成了厚度仅为 11 nm 的致密 PA 层。制备的 TFC 纳滤膜的水通量高达

$20.77 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$,是具有类似溶质截留性能的商用纳滤膜的 3 倍,这是因为该纳滤膜表面残留的胺基增大了其亲水性,同时在 COF 中间层限制下形成了超薄分离层,减少了膜通道对水的阻力。Wang 等^[22]将 TpPa-1 COFs 沉积在 PES 基膜上作为中间层,使界面聚合形成的 PA 层厚度从 200 降低到 120 nm,相比于未改性的 PA/PES 纳滤膜,最终形成的 PA/TpPa-1/PES 纳滤膜在增加通量的同时,对 Na_2SO_4 截留率保持在 90% 以上。这一现象与文献^[21]中的实验结果一致,说明将 COF 作为中间层可以实现分离层的减薄,但是目前对 COF 作为中间层的研究并不多,这可能是由于 COF 材料的制备工艺较为复杂,不利

图 2 PA/PDA-COF/PAN 纳滤膜的制备过程^[21]Fig. 2 Preparation process of the PA/PDA-COF/PAN nanofiltration membranes^[21]

于实际应用, 因此需要研究者们去探索一种简单便捷的工艺来制备 COF 材料。

4 分离层的优化

分离层是通过界面聚合^[23]、涂敷^[24]、接枝^[25]等方法形成的一层致密疏松的薄膜。研究者认为分离层是阻碍复合纳滤膜对水传输的主要因素^[26], 因此对于分离层的优化是较为主流的研究方向。

4.1 新单体的应用

采用界面聚合技术来制备纳滤膜分离层时, PIP 和均苯三甲酰氯 (trimesoyl chloride, TMC) 是较为常用的组合试剂, 但是研究者发现水相与有机相的化学性质会影响分离层的厚度、孔径、接触角、粗糙度、聚合物链移动能力等特性, 因此, 通过改变界面聚合过程中的两相类型成为优化复合纳滤膜的主要途径之一^[27]。Yuan 等^[28]将醛与间苯二酚合成为间苯二酚[4]芳烃大环 (图 3), 以其为水相与 TMC 发生界面聚合反应形成各种基于间苯二酚[4]芳烃的膜, 最终测得该膜最佳纯水通量为 $26.2 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$, 同时还保持了 95.6% 的 Na_2SO_4 截留率, 并且对于染料也有很强的排斥率, 这是由于间苯二酚[4]芳烃具有大环空腔结构, 在与 TMC 反应后形成相互连通的孔和通道, 为溶剂传输提供了更多途径, 因此膜通量得到了提高。Zhang 等^[29]将具有酸酐基团的新型酰氯单体偏苯三酸酐 (trimellitic anhydride chloride, TAC) 与 TMC 混合作为有机相单体, 和作为水相的 PIP 在 PSF 超滤膜上进行界面聚合反应, 由于 TAC 中的酸酐基团与 PIP 的反应活性低于 TMC 中的酰氯基团与 PIP 的反应活性, 导致反应初期 PA 层较为松散, 使 PIP 单体

可以穿过薄膜与 TMC 和 TAC 继续反应, 因此获得闭口蜂窝状的 PA 层, 增加了表面粗糙度; 此外, TAC 中的酸酐基团与 PIP 中的氨基反应后生成了稳定的羧酸侧基, 这些额外的羧酸可以增加 PA 层的亲水性和负电荷密度, 使最终 TFC 纳滤膜性能大大提升。Ormanci-acar 等^[30]将 TMC 作为有机相, 使用二磺酸二胺共聚单体和二钠-3-3'-二磺酰-4-4'-二氯二苯砜 (S-DADPS)/哌啶 (PIP) 混合物作为水相在 PSF 超滤膜支撑层上制备了 TFC 纳滤膜。由于 S-DADPS 自身的耐温性和亲水性使得最终 TFC 纳滤膜性能得到优化, 并通过实验发现 TFC 80 膜 (水相和有机相的质量分数分别为 80% 和 20%) 显示出较强的膜性能, 有较高的通量 ($11.2 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$) 和较高的 MgSO_4 截留率 ($(95.8 \pm 0.3)\%$)。表 1 中汇集了近些年研究人员采用新型单体所制备出来的纳滤膜的各项参数, 从中可以看出, 两相单体的性质对分离层的性能有着很大的影响。总的来看, 通过成熟的工艺去合成新单体来充当整体或部分水相或有机相是优化分离层较为普遍的方法。

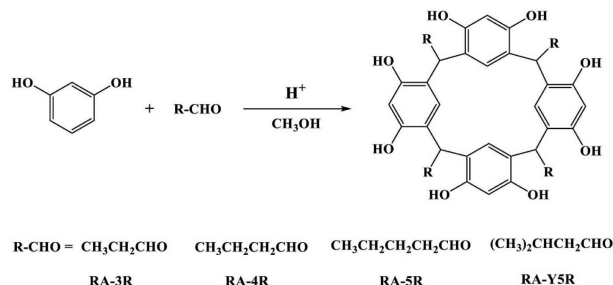
图 3 间苯二酚[4]芳烃 (RA-3R、RA-4R、RA-5R 和 RA-Y5R) 的合成路线^[28]Fig. 3 Synthesis route of resorcin[4]arene macrocycles (RA-3R, RA-4R, RA-5R and RA-Y5R)^[28]

表 1 不同单体制备纳滤膜与反渗透膜的性能对比

Table 1 Performance comparison of nanofiltration membrane and reverse osmosis membrane prepared by different monomers

Aqueous phase	Organic phase	Permeation flux $/(L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1} \cdot bar^{-1})$	Solute	Rejection/%	References
SDA ^a	TMC	10.37	Na ₂ SO ₄	91.1	[31]
β -CD ^b	TMC	34.63	CR ^c	100	[32]
CHD ^d	TA ^e	35.11	Na ₂ SO ₄	96.9	[33]
ME ^f	TMC	53.23	CR	99.6	[34]
BHTM ^g /PIP	TMC	7.91	Na ₂ SO ₄	99.5	[35]
PEI-g-SBMA ^h	TMC	13.2	Orange GII	90.6	[36]
β -CD	TMC	94.3	CR	95.6	[37]
MpMPD ⁱ	TMC ^j	1.8	NaCl	97.8	[38]
MPD ^k	BTEC/IPC ^l	0.79	NaCl	99.7	[39]

注: a 为磺化多巴胺, b 为 β 环糊精, c 为刚果红, d 为环己烷-1,4-二胺 (cyclohexane-1,4-diamine), e 为单宁酸, f 为赤藓糖醇 (1,2,3,4-butanetetrol), g 为 1,2,2-三氟乙基-4,4'-亚甲基二苯胺, h 为聚乙烯亚胺与磺基甜菜碱甲基丙烯酸酯合成的两性单体, i 为 4-吗啉-间苯二胺, j 为均苯三甲酰氯, k 为间苯二胺, l 为间苯二甲酰氯 (IPC) 与 3,3',5,5'-联苯四酰氯有机共聚单体

4.2 掺杂无机纳米颗粒

研究发现在界面聚合过程中, 向水相中添加纳米颗粒可以改变分离层的结构和性能, 从而达到对分离层优化的目的。常用的纳米颗粒可以大致分为两种, 一种是无机纳米材料, 例如二氧化钛 (TiO₂)、二氧化硅 (SiO₂)、纳米银、氧化锌 (ZnO)、石墨烯颗粒等; 另一种是有机纳米材料, 例如金属有机骨架、COF、多孔有机骨架 (porous organic frameworks, POFs) 等, 除此之外还有一个特殊的存在, 就是单质纳米材料——碳纳米管。

嵌有纳米粒子的新型膜被定义为薄层纳米复合 (thin-film nanocomposite, TFN) 膜^[40], 其中将无机纳米材料掺入分离层或中间层是目前较为主流的研究方向, 并且许多研究也证实了这些亲水性的无机纳米材料可以提高纳滤膜的透水性。然而当在聚合物基体中纳米颗粒之间相互作用力强于聚合物分子与纳米颗粒之间相互作用力时, 会发生纳米颗粒团聚现象, 导致其分散不均匀, 从而影响最终 PA 层的分离效果。为了解决这个问题, Nasim 等^[41]利用油酸 (oleic acid, OA) 对 SiO₂ 纳米颗粒进行功能化, 使 SiO₂ 纳米颗粒表面的羟基被替代形成一个有机壳层, OA-SiO₂ 复合纳米颗粒在受到壳层相互排斥力和空间排斥力的作用下降低了团聚效果, 从而使 TFN 膜表现出较高的纯净水通量和 MgSO₄ 截留率。Parvizia 等^[42]利用相同的方法, 用 OA 将 TiO₂ 功能化, 最终获得了高通量的 TFN 膜。由此可以看出, 利用有机物修饰改进无机纳米颗粒可以有效地解决纳米颗粒的团聚现象, 从而使 TFN 膜在实际中得到较为广泛的应用。

4.3 加入抑制剂

利用界面聚合法来制备 TFC 纳滤膜时, 水相与有机

相反应速率很快, 导致反应无法控制, 形成的 PA 层过厚从而影响水通量, 而研究者发现在水相中添加一些抑制剂就可以减缓反应速率, 得到超薄分离层, 进而增加膜通量, 这种抑制剂的原理是通过在水相中添加共反应物来竞争水相中 PIP 等物质与 TMC 的反应, 因此就起到了抑制反应速率的作用。Yoon 等^[43]将共反应单体联吡啶 (bipyridine, BP) 引入水相中进行界面聚合, 通过改变 BP/PIP 比值, 可以精确调节复合膜的孔径, 并增加了纳滤膜的渗透通量。这是因为引入的多胺与 TMC 之间通过聚合反应制备的表皮层结构为网络结构, 限制了复合膜表面性能。所以, 单官能团添加剂也可以作为抑制剂, 且可更有效地改善纳滤膜的分离性能。羧基单胺^[44]和牛磺酸^[45]分别被引入水相中, 在界面聚合期间和 PIP 竞争与 TMC 反应。实验结果表明, 含亲水官能团的单官能团添加剂不仅可以提高膜的渗透通量, 而且可以提高膜的抗污染性能。然而, 由于羧酸单胺和牛磺酸中伯胺的电子云密度高于 PIP 中的仲胺, 添加剂中伯胺的反应活性高于 PIP 中的仲胺^[46-48], 因此, 在水相中, TMC 分子优先与添加剂反应而不是与初始 PIP 分子发生反应, 这就导致少量添加剂对复合膜表面的结构性能有过多的影响, 无法对分离层进行调控。Shen 等^[49]将乙醇酸 (glycolic acid, GLA) 加入到 PIP 中同时与 TMC 进行反应, 虽然 GLA 仍与 PIP 竞争, 但 PIP 与 TMC 的聚合反应在界面聚合过程中占主导地位, 小分子 GLA 在界面聚合过程中起辅助作用, 因此可以通过改变 GLA 浓度调节 PA 分离层的致密性和孔径, 以适应不同的实际应用。最后通过实验发现, 在 GLA 含量为 1.2% (质量分数)

时, 该纳滤的综合膜性能能达到最佳的状态, 纯水通量为 $28.5 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$, Na_2SO_4 截留率为 96.4%。综上所述, 添加反应活性低于原水相的抑制剂可以精准调控分离层的孔径、通量、截留率等特性, 使 TFN 膜达到最佳处理效果。

4.4 表面改性 with 接枝

多数 PA 膜是通过界面聚合制备而成的, 但是膜表面还残留很多未反应的酰氯键, 因此将亲水性强的物质与未反应的酰氯键结合, 可以提高纳滤膜的水通量、截盐率和防污能力^[50]。He 等^[51]将咪唑离子液体(溴化 1-乙基-3-甲基咪唑, AMIB)倾倒在已经制备好的 PA 复合膜上, 制备出 PIP-TMC-AMIB 改性膜, 如图 4 所示, 经过 AMIB 表面改性过的纳滤膜, 其表面更加粗糙, 增大了纳

滤膜与滤液的接触面积, 从而在一定程度上增加了膜通量, 并且通过实验发现改性膜表现出良好的稳定性和抗菌性, 进一步说明表面改性可以很好地优化膜性能。Peng 等^[52]将 PIP-TMC 膜浸泡在季胺化二氨基乙基哌嗪(quaternized diaminoethylpiperzine, QAEP)溶液中, 使 QAEP 中的氨基与 PIP-TMC 膜表面剩余的酰氯键进行二次界面聚合反应, 其中 QAEP 中的季胺可以赋予纳滤膜高亲水性和强抗菌性等优点, 使最终纳滤膜在不牺牲截留率的同时, 通量提升至 $16 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{bar}^{-1}$ (是未改性 PIP-TMC 膜的 3 倍)。综上所述, 通过表面改性可以改变膜表面结构, 提升膜的亲水性和抗菌性等特点, 使纳滤膜能够适应不同环境, 从而高效稳定地运行。

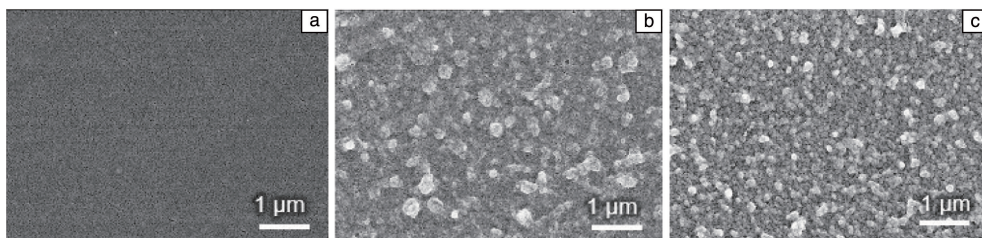


图 4 聚砜基膜(a)、PIP-TMC 薄层复合纳滤膜(b)和 PIP-TMC-AMIB 薄层复合纳滤膜(c)的表面形貌照片^[51]

Fig. 4 Surface morphology images of polysulfone supporting membrane (a), PIP-TMC thin film composite nanofiltration membrane (b) and PIP-TMC-AMIB thin film composite nanofiltration membrane (c)^[51]

表面接枝是在膜表面引入官能团提高膜亲水性和分离性能的一种方式。事实上, 这种方法主要是通过聚合水溶性单体来提升膜的亲水性和防污染能力^[53]。而促使其聚合的方式众多, 例如化学、光化学引发聚合等。研究发现, 利用两性离子表面接枝可以减小膜表面与蛋白质污染物的静电吸引力, 从而使膜的防污性能大大提高。因此, Deng 等^[54]利用层层自组装的方式将两性离子 PEI 接枝在 PA 复合膜上, 通过抗污染测试发现, 接枝 PEI 后膜的通量恢复率高达 78.2%, 并且通量提高了 11.6%。并且表面接枝不仅可以提高纳滤膜截留率和防污效果, 还可以接枝不同的物质去处理特殊的污水, Zhu 等^[55]为了提高纳滤膜的耐氯性, 通过共价改性的方法将耐氯性能良好的三聚氰胺稳定地接枝到纳滤膜上, 通过一系列表征发现, 三聚氰胺接枝的纳滤膜具有更高的表面粗糙度、更高密度的正电荷、更强的亲水性和更窄的孔径分布, 不仅可以提升纳滤膜的通量和截留率, 还赋予其良好的耐氯性, 使该 TFC 纳滤膜能在氯含量高的废水中稳定运行。因此, 通过表面接枝可以将亲水单体稳定地固定在膜表面, 提高了 TFC 纳滤膜的亲水性, 改善了其防污染能力, 并且还能将亲水单体的耐氯性、耐有机溶剂腐蚀等特点赋予 TFC 纳滤膜, 使 TFC 纳滤膜的应用范围更加广泛。

5 结 语

膜分离技术在我国已经发展 40 余年, 研究者们通过对基膜、分离层的优化以及中间层的构建等方式不断提高复合纳滤膜的性能, 使其应用领域更加广泛, 但是对于复合纳滤膜的研究仍存在问题亟待解决:

(1) 基膜与分离层的关系。尽管本文解释了基膜材料对分离层性能有一定的影响, 但具体机理还有待探索, 需要研究者们构建数学模型来进一步研究。

(2) 中间层的制备方法。中间层的构建为优化纳滤膜分离层开辟了新的道路, 但目前将纳米材料添加至基膜上构建中间层的方法较为单一, 主要是真空抽滤法和共沉淀法, 因此需要更加可控、稳定的方法来提高中间层的质量。

(3) 通量与截留率的权衡。在提高纳滤膜通量的同时势必会导致截留率的下降; 相反, 提高截留率也会导致通量的下降, 这一现象被称为 trade-off 效应。建议从实际出发, 结合成本, 在目标产物符合处理要求的基础上, 使通量达到最佳状态即可。

参考文献 References

[1] YANG H L, YE S J, ZENG Z T, *et al.* Chemical Engineering Journal

- [J], 2020, 397: 125502.
- [2] WILLET J, KING J, WETSER K, *et al.* Water Resources and Industry[J], 2020, 24: 100131.
- [3] MOOSDORF N, OEHLER T. Earth-Science Reviews[J], 2017, 171: 338–348.
- [4] 陈翠仙. 膜分离[M]. 北京: 化学工业出版社, 2017: 60.
CHEN C X. Membrane Separation[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2017: 60.
- [5] GHOSH A K, HOEK E. Journal of Membrane Science[J], 2009, 336(1): 140–148.
- [6] MISDAN N, LAU W J, ISMAIL A F, *et al.* Desalination[J], 2014, 344: 198–205.
- [7] ZHANG M, SUN J, MAO Y, *et al.* Journal of Membrane Science[J], 2019, 574: 196–204.
- [8] MOHAMMAD E Y, SAJJAD R, VAHID V. Journal of Applied Polymer Science[J], 2016, 134(6): 4444.
- [9] ZHU S, ZHAO S, WANG Z, *et al.* Journal of Membrane Science[J], 2015, 493: 263–274.
- [10] ZHAO S, WANG P, WANG C, *et al.* Desalination[J], 2012, 299: 35–43.
- [11] XIA A L, REN J, MARCUS W, *et al.* Journal of Membrane Science[J], 2018, 563: 857–863.
- [12] LIU M L, WANG J, GUO J L, *et al.* Chemical Engineering Research and Design[J], 2019: 146: 182–189.
- [13] YAO Q, LI S, ZHANG R, *et al.* Separation and Purification Technology[J], 2020, 258: 118027.
- [14] DAI R, LI J, WANG Z. Advances in Colloid and Interface Science[J], 2020, 282: 102204.
- [15] YANG S, LI H, ZHANG X, *et al.* Journal of Membrane Science[J], 2020, 614: 118433.
- [16] 王祯宜. 薄膜复合纳滤膜结构设计及脱盐性能研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2020.
WANG Z Y. Study on Membrane Structure Design and Desalination Performance of Composite Nanofiltration Membrane[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2020.
- [17] ZACHER D, SHEKHAH O, WLL C, *et al.* Chemical Society Reviews[J], 2009, 38(5): 1418–1429.
- [18] CHEN K, LI P, ZHANG H, *et al.* Separation and Purification Technology[J], 2020, 251: 117387.
- [19] JIN Y, HU Y, ZHANG W. Nature Reviews Chemistry[J], 2017, 1(7): 0056.
- [20] BISWAL B P, CHANDRA S, KANDAMBETH S, *et al.* Journal of the American Chemical Society[J], 2013, 135(14): 5328–5331.
- [21] WU M, YUAN J, WU H, *et al.* Journal of Membrane Science[J], 2019, 576: 131–141.
- [22] WANG M, GUO W, JIANG Z, *et al.* Chinese Journal of Chemical Engineering[J], 2020, 28(4): 1039–1045.
- [23] 崔绍波, 卢忠远, 刘德春, 等. 化工进展[J], 2006, 25(1): 47–50.
- CUI S B, LU Z Y, LIU D C, *et al.* Chemical Industry and Engineering Progress[J], 2006, 25(1): 47–50.
- [24] LI H, SHI W, ZHANG H, *et al.* Progress in Organic Coatings[J], 2019, 139: 105456.
- [25] REN L, CHEN J, LU Q, *et al.* Journal of Membrane Science[J], 2020, 617: 118658.
- [26] MOHAMMAD A W, TEOW Y H, ANG W L, *et al.* Desalination[J], 2015, 356: 226–254.
- [27] 田家宇, 常海霖, 高珊珊, 等. 净水技术[J], 2020, 39(10): 86–93.
TIAN J Y, CHANG H L, GAO S S, *et al.* Water Purification Technology[J], 2020, 39(10): 86–93.
- [28] YUAN S, ZHANG G, ZHU J, *et al.* Desalination[J], 2020, 500(4): 114861.
- [29] ZHANG Z, KANG G, YU H, *et al.* Journal of Membrane Science[J], 2018, 570/571: 403–409.
- [30] ORMANCI-ACAR T, TAS C E, KESKIN B, *et al.* Journal of Membrane Science[J], 2020, 608: 118172.
- [31] DING J, WU H, WU P. Journal of Membrane Science[J], 2019, 598: 117658.
- [32] LIU L X, LING YU, BAOLEERHU B, *et al.* Applied Surface Science[J], 2020, 539: 148284.
- [33] HE M, SUN H, SUN H, *et al.* Separation and Purification Technology[J], 2019, 223: 250–259.
- [34] JIN P, ZHU J, YUAN S, *et al.* Chemical Engineering Journal[J], 2020, 406: 126796.
- [35] TANG Y J, XU Z L, XUE S M, *et al.* Journal of Membrane Science[J], 2016, 498: 374–384.
- [36] MA T, SU Y, LI Y, *et al.* Journal of Membrane Science[J], 2016, 503: 101–109.
- [37] XUE J, JIAO Z W, BI R, *et al.* Journal of Membrane Science[J], 2019, 584: 282–289.
- [38] 吴鹏飞. 基于单体设计制备高通量且抗污染的薄层复合聚酰胺膜[D]. 天津: 天津工业大学, 2019.
WU P F. Preparation of High-Throughput and Pollution-Resistant Thin Film Polyamide Membrane Based on Monomer Design[D]. Tianjin: Tianjin Polytechnic University, 2019.
- [39] 赵亚丽. 基于新型单体的反渗透与纳滤膜的制备与性能研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2019.
ZHAO Y L. Study on Preparation and Performance of New Monomer-Based Reverse Osmosis and Nanofiltration Membrane[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2019.
- [40] SINGH P S, ASWAL V K. Journal of Colloid & Interface Science[J], 2008, 326(1): 176–185.
- [41] RAKHSHAN N, PAKIZEH M. Korean Journal of Chemical Engineering[J], 2015, 32(12): 2524–2533.
- [42] PARVIZIAN F, ANSARI F, BANDEHALI S. Chemical Engineering Research and Design[J], 2020, 156: 433–441.
- [43] YOON K, HSIAO B S, CHU B. Journal of Membrane Science[J],

- 2009, 326(2): 484–492.
- [44] MICAH B M Y A, YAN L J, HUANG S H, *et al.* Journal of Membrane Science[J], 2017, 539: 52–64.
- [45] JIN J, LIU D, ZHANG D, *et al.* Journal of Applied Polymer Science[J], 2015, 132(11): 41620.
- [46] TANG B B, ZOU C, WU P, *et al.* Journal of Membrane Science[J], 2010, 365(1/2): 276–285.
- [47] ESTRIDGE C E. Polymers[J], 2018, 141: 12–20.
- [48] HUANG C, SUN X, YUAN H, *et al.* Vibrational Spectroscopy[J], 2019, 106: 102993.
- [49] SHEN K, HUA W, DING S, *et al.* Separation and Purification Technology[J], 2020, 255: 117632.
- [50] EKAMBARAM K, DORAISAMY M. Colloids & Surfaces A: Physicochemical & Engineering Aspects[J], 2017, 525: 49–63.
- [51] HE B, PENG H, CHEN Y, *et al.* Journal of Membrane Science[J], 2020, 608: 118202.
- [52] HUA WEN P, TANG Q, TANG S, *et al.* Journal of Membrane Science[J], 2019, 592: 117386.
- [53] SEMAN M N A, KHAYET M, ALI Z I B, *et al.* Journal of Membrane Science[J], 2010, 355(1/2): 133–141.
- [54] DENG L Y, LI S L, YIWEN Q, *et al.* Journal of Membrane Science[J], 2020, 619: 118564.
- [55] ZHU X, XU D, GAN Z, *et al.* Desalination[J], 2020, 489: 114539.

(编辑 费蒙飞)