

CA/PEI辅助ZIF-L粒子原位生长制备 高性能染料脱盐膜

蔡达健¹, 郑晨晨¹, 李士洋¹, 涂龙斗¹, 薛立新^{1,2*}

(1. 浙江工业大学 化工学院, 膜分离与水科学技术中心, 杭州 310014;

2. 温州大学 化学与材料工程学院, 温州 325035)

摘要: 膜分离法因其具有高效、节能的优点,在处理印染废水实现资源回收方面具有较大的潜力. 通过在聚砜(PSf)超滤膜上涂覆的聚乙烯亚胺(PEI)和儿茶酚(CA)的交联网络中原位生长锌咪唑框架微晶叶(ZIF-L)来构建高性能染料脱盐复合膜,并系统地研究了制备条件对膜表面结构及其染料/盐分离性能的影响. 插入在交联网络中的ZIF-L粒子紧密堆叠,增加了复合膜的表面粗糙度和选择性水通道,大大提升了膜的溶液渗透性. 优化制备条件后所得到的CA/PEI(ZIF-L)复合膜,其溶液渗透系数可达到 $1100.0\text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{MPa})$,是CA/PEI复合膜的10.4倍,对刚果红(CR)、甲基蓝(MB)和直接黑38(DB-38)截留率分别为99.12%、98.92%和99.35%,而对 Na_2SO_4 的截留率仅为1.35%,在染料/盐混合溶液中表现出良好的分离性能以及稳定性.

关键词: ZIF-L; 原位生长; 染料/盐分离; 复合膜

中图分类号: TQ028.4 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-8924(2025)01-0078-14

doi: 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2025.01.009

随着全球人口的增长和工业化步伐的加快,水资源短缺与污染问题越发严峻^[1]. 纺织和印染行业所排放的废水占全球工业废水总排放量的20%,是造成水体污染的主要原因之一^[2]. 这种废水成分复杂,通常含有大量的染料、洗涤剂、悬浮固体和无机盐,其中的染料具有很强的生物毒性,大量无机盐排放到水体中会造成水中生物渗透压的失衡,对生态环境与人类生命健康安全构成严重威胁^[3-6]. 因此,寻找一种能够高效处理印染废水并实现染料和无机盐有效分离,实现高附加值染料与无机盐的回收具

有极其重要的现实意义.

膜分离技术因其具有高效率、低能耗以及优异分离能力等特点而被视为处理工业废水的有效手段之一^[7]. 膜分离技术主要包括超滤、纳滤、反渗透等. 其中,超滤与纳滤技术常被运用到对印染废水的处理当中^[8]. 然而,传统的纳滤膜由于具有较为致密的分离层,能够同时去除大部分染料与二价无机盐,但表现出较低的渗透性能. 超滤技术与纳滤相比虽然具有更高的渗透性,但其对染料和无机盐的截留性能较差^[9-10],并不能对废水进行有效处理. 显然,

收稿日期: 2024-06-07; 修改稿收到日期: 2024-10-10

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(NSFC-21975222)

第一作者简介: 蔡达健(1998-),男,广东中山人,硕士生,研究方向为膜水处理技术. * 通讯作者, E-mail: xuelx@zjut.edu.cn

引用本文: 蔡达健,郑晨晨,李士洋,等. CA/PEI辅助ZIF-L粒子原位生长制备高性能染料脱盐膜[J]. 膜科学与技术, 2025,45(1):78-91.

Citation: Cai D J, Zheng C C, Li S Y, *et al.* Dye desalinating mebranes containing in situ grown ZIF-L particles from cross linked coating networks of catechol and polyethyleneimine[J]. Membrane Science and Technology (Chinese), 2025,45(1):78-91.

两种传统的膜分离技术并不能在保持较高渗透性能下实现染料和无机盐选择性分离. 因此, Vander Bruggen 等^[11]提出了一种孔径介于超滤膜与纳滤膜之间的疏松纳滤膜. 疏松纳滤膜由于其具有合适的孔径范围,能够在更高的通量下实现染料与无机盐的选择性分离.

然而,对于疏松纳滤膜而言,其渗透性与选择性之间的权衡仍制约着疏松纳滤膜的发展. 因此,研究人员通过优化制备工艺^[12]、使用新型单体^[13-16]、掺入二维材料与金属有机框架材料(MOFs)^[17]等方式对膜进行改性. 类沸石咪唑金属有机框架(ZIFs)作为众多 MOFs 材料中的一种,由于其具有高比表面积以及可调节孔径等特点,已在膜材料改性中被广泛运用,其较高的孔隙率也为水分子的透过提供了额外的传输通道^[18-19]. Sharma 等^[20]将 ZIF-67 掺入 PVDF 聚合物中,通过非溶剂诱导相分离(NIPS)制备出了 ZIF-67@PVDF 混合基质膜, ZIF-67 的加入促进了溶剂与非溶剂的交换速率,膜表面形成了更多的孔隙结构,当 ZIF-67 的掺杂量为 0.15% (质量分数)时,其展现出最优异的染料截留能力与抗污染性能. Gao 等^[21]使用单宁酸(TA)对 ZIF-8 进行刻蚀,将其加入到聚乙烯亚胺(PEI)与三羧酸(TMA)的交联网络中,制备出的膜在染料/盐混合溶液中保持良好的稳定性并具有优异的抗污染性能. Yu 等^[22]通过非溶剂致相转化同步生长 ZIF-8 粒子的方法,将 ZIFs 粒子镶嵌在多孔聚砜(PSf)基膜的孔道内,制备出的混合基质膜具有极佳的渗透性能 $[2\ 500.0\text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{MPa})]$,对于刚果红(CR)的截留率达到 99%. Zhu 等^[23]通过真空辅助方法制备出堆叠结构排列的并具有良好透水性与染料截留性能的 ZIF-L@MXene 复合膜.

上述研究表明,ZIFs 材料的引入能够提升膜性能,打破“Trade-off”效应. 然而,还存在一些因素制约着 ZIFs 改性膜的推广与应用. 首先,ZIFs 粒子具有一定的疏水性,在水中的分散性较差,在掺杂时容易导致分布不均匀以及团聚的问题. 其次是纳米填料与基质之间界面的相容性差,两者之间较弱的结合力也导致了 ZIFs 粒子在水中不稳定,容易脱落等问题^[24].

为解决上述问题,在本工作中,使用儿茶酚(CA)与 PEI 构建的共价交联亲水网络辅助 ZIF-L 粒子生长的策略,在为 ZIF-L 粒子提供生长位点的同时,通过 $\text{Zn}(\text{II})$ 离子与交联聚合物网络的 N 和 O

原子的配位作用,改善 ZIF-L 粒子与基底之间的界面相容性,提升 ZIFs 基复合膜在水中的稳定性,并优化制备条件,探究了所制备复合膜的粗糙度、亲水性、稳定性、抗污染性能以及分离性能.

1 实验部分

1.1 实验材料与仪器

聚砜超滤膜(截留分子量 100 000),杭州水处理中心提供;儿茶酚,浓盐酸,三羟甲基氨基甲烷(Tris),刚果红(CR, $M_w = 697$, 电性-2),直接黑 38(DB-38, $M_w = 761$, 电性-2),甲基蓝(MB, $M_w = 800$, 电性-3),甲基橙(MO, $M_w = 327$, 电性-1),亚甲基蓝(MeB, $M_w = 320$, 电性+1),阿拉丁生化科技股份有限公司;聚乙烯亚胺($M_w = 10\ 000$),聚乙二醇($M_w = 20\ 000, 35\ 000, 70\ 000, 100\ 000, 150\ 000$),上海迈瑞尔化学技术有限公司;无水硫酸钠,无水甲醇,六水合硝酸锌,国药集团化学试剂有限公司;二甲咪唑(2-MIM),上海麦克林生化科技股份有限公司.

1.2 复合膜制备方法

首先将 Tris 用体积分数为 20% 的甲醇水溶液溶解,并用 0.1 mol/L 的 HCl 调节 Tris-HCl 缓冲溶液的 pH 至 8.5,再将一定质量的 CA、PEI 与 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 加入到 50 mL 的缓冲液中配制前驱体溶液. 将前驱体溶液倒入用聚四氟乙烯板框和玻璃板固定的 PSf 膜上沉积 1 h,再加入 50 mL 缓冲溶液溶解的 2-MIM 溶液,沉积 11 h. 沉积完成后,倒掉板框内所有溶液,并将膜用去离子水清洗 3 遍,以去除膜表面结合力弱的粒子. 随后将膜放入 60 °C 的烘箱热处理 0.5 h,CA/PEI(ZIF-L)膜的制备流程如图 1 所示. CA/PEI 膜是由仅含 CA 与 PEI 的前驱体溶液沉积得到,而 ZIF-L 膜是由含有 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的前驱体溶液和 2-MIM 溶液共沉积得到,各复合膜相关的制备参数如表 1 所示.

1.3 膜性能表征

使用场发射扫描电子显微镜(SU8010,日本)在 10 kV 的电压下对所制备的膜表面与断面形貌结构进行表征;使用傅里叶红外光谱仪(Nicolet iS500,美国)对膜表面化学组成进行表征;复合膜的粗糙度及 3D 形貌通过原子力显微镜(Bruker,德国)表征得到,扫描范围为 $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$;使用 X 射线衍射仪(x' Pertpro,荷兰)对复合膜表面的晶体进行表征;膜表面的亲水性通过水接触角测试仪(OCA-

15EC,德国)测量;使用总有机碳分析仪(TOC-L,日本)测量 PEG 的含量;使用电动固体表面分析仪(Anton Paar Surpass 3,澳大利亚)测量膜样品在 pH=7 时的 Zeta 电位。

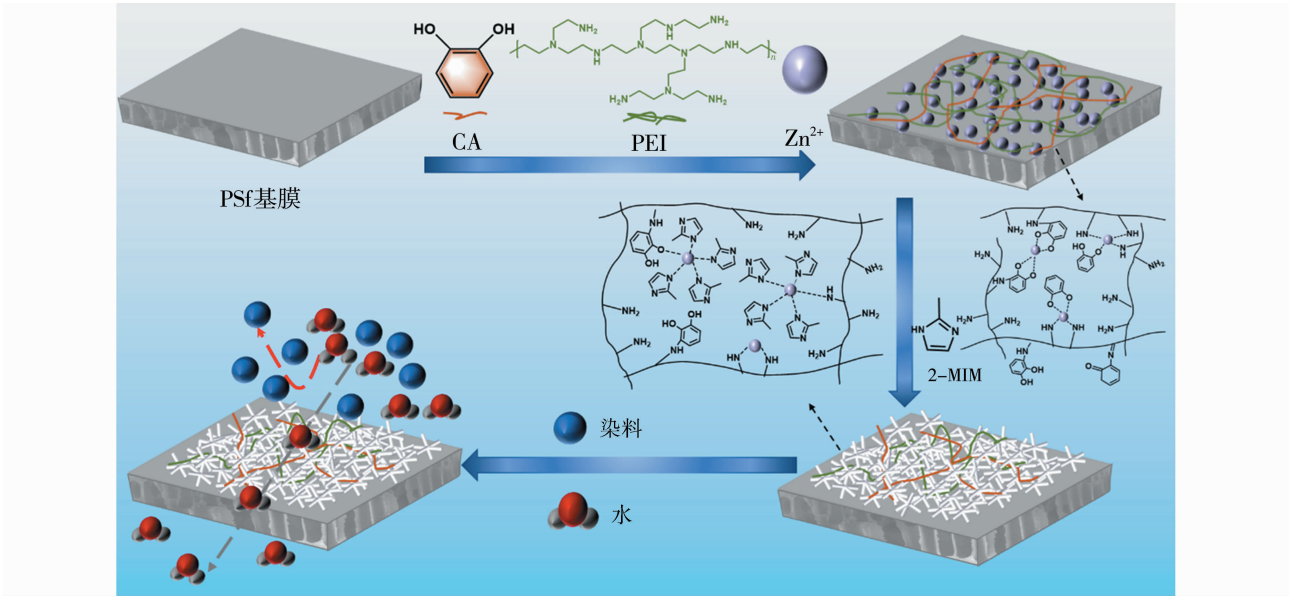


图 1 CA/PEI(ZIF-L)膜的制备流程
Fig. 1 Schematic of the preparation of CA/PEI(ZIF-L) membrane
表 1 复合膜制备参数

膜样品	缓冲溶液 A			缓冲溶液 B
	CA	PEI	Zn(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O	2-MIM
PSf	0	0	0	0
CA/PEI	0.1	0.1	0	0
ZIF-L	0	0	0.475	1.97
CA/PEI(ZIF-L)	0.1	0.1	0.475	1.97

1.4 膜分离性能测试

使用错流过滤系统对复合膜的渗透性能与截留性能进行测试,其有效膜面积为 19.645 cm²,使用去离子水在 0.25 MPa 下对复合膜预压 0.5 h 后,再使用质量浓度为 0.1 g/L 的染料溶液或 1 g/L 的 Na₂SO₄ 溶液进行测试,测试压力为 0.2 MPa,错流流速为 40 L/h.

复合膜的渗透系数按式(1)进行计算:

$$P=\frac{V}{A\cdot\Delta t\cdot\Delta p}$$
 (1)

式中:V 为渗透水体积,L;A 为有效膜面积,m²;Δt 为渗透时间,h;P 为渗透系数,L/(m²·h·MPa);Δp 为有效跨膜压力,MPa.

复合膜的截留率按式(2)进行计算:

$$R=(1-\frac{C_p}{C_f})\times100\%$$
 (2)

式中:R 为截留率,%;C_p 为滤出液中滤物浓度;C_f

为母液中滤物的浓度.

复合膜对于染料/盐混合溶液的分离性能采用保留分离因子表示:

$$S=\frac{R_{dye}}{R_{salt}}$$
 (3)

式中:S 为保留分离因子;R_{dye} 为膜对染料的截留率;R_{salt} 为膜对无机盐的截留率.

1.5 长期稳定性实验

长期稳定性是评价膜性能的重要参数之一,复合膜的长期稳定性使用错流过滤装置进行.以 CR (0.1 g/L)和 Na₂SO₄ (1 g/L)的染料盐混合液作为进料液,在操作压力为 0.2 MPa 下进行 12 h 的膜稳定性实验.

1.6 染料/盐混合溶液分离性能

在 0.2 MPa 的操作压力下,使用染料/盐混合溶液探究不同盐浓度(混合溶液中 CR 浓度为 0.1 g/L,Na₂SO₄ 浓度分别为 1、5、10、15 g/L)与染料

浓度(混合溶液中 Na_2SO_4 浓度为 1 g/L,染料浓度分别为 0.1、0.2、0.3、0.4、0.5 g/L)对复合膜性能影响。

1.7 抗污染实验

探究复合纳滤膜的抗污染性能,使用染料循环法进行抗污染测试. 首先使用去离子水将膜在 0.25 MPa 操作压力下预压 0.5 h 后,开始进行纯水通量的测试,以 15 min 为单位时长,记录 60 min 内纯水通量的变化,将此时的纯水通量记为 F_0 . 将待测溶液换成 0.1 g/L 的 CR 或 MB 溶液,以 15 min 为单位时长,记录 60 min 内通量的变化,记为 F_t . 再用体积分数为 20% 的乙醇水溶液清洗 30 min. 随后再以去离子水作为进料液进行测试,并记录此时的纯水通量为 F_f ,计数方式及操作与上述操作相同. 使用通量恢复率(FRR)、总污染比(R_t)、可逆污染比(R_r)、不可逆污染比(R_{ir})来评价膜的抗污染性能,相关计算方式如式(4)~式(7)所示:

$$FRR = \frac{F_f}{F_0} \times 100\% \quad (4)$$

$$R_t = (1 - \frac{F_f}{F_0}) \times 100\% \quad (5)$$

$$R_r = (\frac{F_r - F_f}{F_0}) \times 100\% \quad (6)$$

$$R_{ir} = R_t - R_r \quad (7)$$

1.8 截留分子量(MWCO)与孔径测试

选择不同相对分子质量的 PEG($M_w = 20\ 000$ 、35 000、70 000、100 000、150 000)作为截留物质,在操作压力为 0.2 MPa,进料液浓度为 0.1 g/L 的条件下,对膜进行测试,将收集到的进料液、渗透液使用 TOC-L 进行测定,并通过式(2)计算截留率. 复合膜的 MWCO 定义是截留率为 90% 时对应的相对

分子质量,其 Stokes 半径(R_p)可以通过式(8)进行计算,其孔径概率密度分布可按照式(9)进行计算.

$$R_p = 16.73 \times 10^{-12} \times M_w^{0.557} \quad (8)$$

$$\frac{dR(r_p)}{dr_p} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}r_p \ln\sigma_p} \exp\left[-\frac{(\ln r_p - \ln \mu_p)^2}{2(\ln\sigma_p)^2}\right] \quad (9)$$

式中: r_p 和 μ_p 分别为 Stokes 半径和平均孔径, nm; σ_p 为几何标准差.

2 结果与讨论

2.1 复合膜表面形貌的分析

图 2 为 PSf 膜与各改性复合膜的表面与断面形貌. 从图 2(a₁)、2(a₂)可以看出,PSf 基底膜表面较为平整,具有非常明显且排列不规则的微小孔隙结构. 当引入 CA 与 PEI 在膜表面进行共价交联沉积后,PSf 膜表面原本的孔隙结构消失,被生成的 CA/PEI 共价交联层所覆盖,膜表面更加致密,其层厚约为 0.45 μm [图 2(b₁)、2(b₂)]. 当直接使用 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 与 2-MIM 共沉积原位生长时,膜表面生长出杂乱排列的十字交叉剑刃状三维 ZIF-L 粒子,粒子之间十分松散且无序地堆叠,膜表面 ZIF 层存在许多缺陷,ZIF-L 粒子层厚约为 2.5 μm [图 2(c₁)、2(c₂)]. 当将 CA 与 PEI 引入到 ZIF-L 的原位生长过程后,粒子的形貌发生了明显的变化,粒子从粗壮的十字交叉剑刃状变成细长的十字针状[图 2(d₁)、2(d₂)]. CA 与 PEI 等亲水性物质引入,为 ZIF-L 粒子的生长提供了位点,使得粒子与粒子之间堆叠更为紧密. 分离层厚度从原本的 2.5 μm 变至 25.6 μm ,分离层厚度的增加以及粒子间更紧密的堆积减少了膜的缺陷,从而提升了 CA/PEI(ZIF-L)膜对于染料的截留性能.

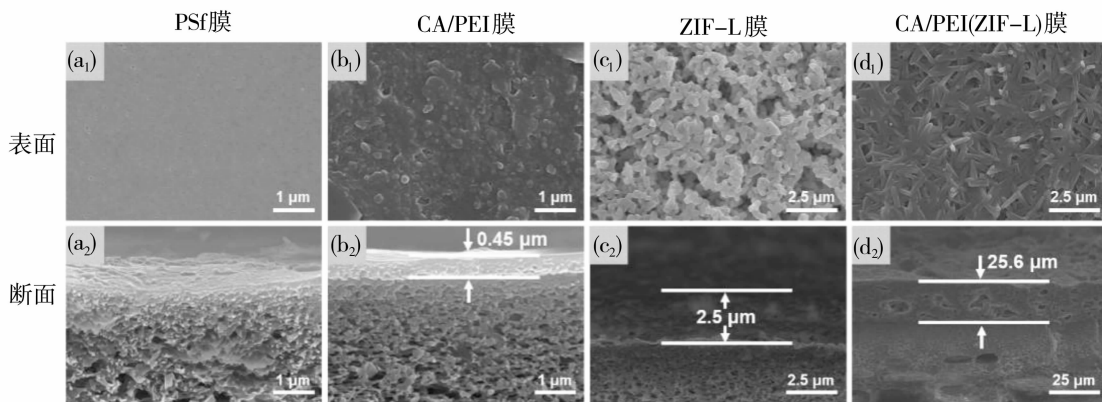


图 2 膜表面及断面形貌

Fig. 2 Surface and cross-sectional SEM images of membranes

2.2 膜表面结构分析

如图 3 所示,CA/PEI 膜与 CA/PEI(ZIF-L)膜在 $3\,000\sim3\,500\text{ cm}^{-1}$ 处出现 1 个较大的宽峰,这是 PEI 上的 $-\text{NH}-$ 与 $-\text{NH}_2$ 拉伸振动. $1\,582\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰是 CA 中苯环骨架的振动吸收,在 CA/PEI 膜上可以观察到在 $1\,660\text{ cm}^{-1}$ 出现 1 个 PSf 膜与 ZIF-L 膜均没有出现的吸收峰,这是 $\text{C}=\text{N}$ 的拉伸振动吸收峰,是由于 CA 与 PEI 发生了迈克尔加成与席夫碱反应所致,证明 CA 与 PEI 交联聚合物成功引入到膜表面. 同时可以观察到该峰在 CA/PEI(ZIF-L)膜中比 CA/PEI 膜中强度小,这可能是由于生成的 ZIF-L 粒子表面包裹了少量的 CA/PEI 聚合物. 在波数 420 cm^{-1} 处是 $\text{Zn}-\text{N}$ 键的伸缩振动峰, $1\,430\text{ cm}^{-1}$ 为咪唑环的拉伸振动峰, $1\,180$, $1\,146$, 996 cm^{-1} 为 $\text{C}-\text{N}$ 的振动吸收峰,可以证明 ZIF-L 粒子被成功地引入到膜内^[25-26].

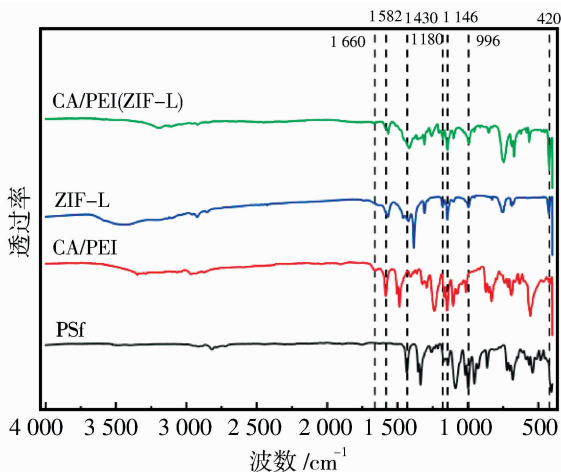


图 3 复合膜的 FTIR 谱图

Fig. 3 FTIR spectra of membranes

为了进一步证明 ZIF-L 粒子成功生长在膜表面,对各复合膜进行了 XRD 测试. 如图 4 所示,由于 CA/PEI 膜表面并没有 ZIF-L 粒子,因此检测不到

相应的 ZIF-L 粒子特征峰. ZIF-L 膜与 CA-PEI/ZIF-L 膜表面的 (200) 、 (020) 、 (220) 、 (312) 、 (023) 、 (420) 和 (314) 峰与文献^[25-26]中 ZIF-L 的标准峰匹配一致,表明 ZIF-L 粒子成功生长在膜表面上.

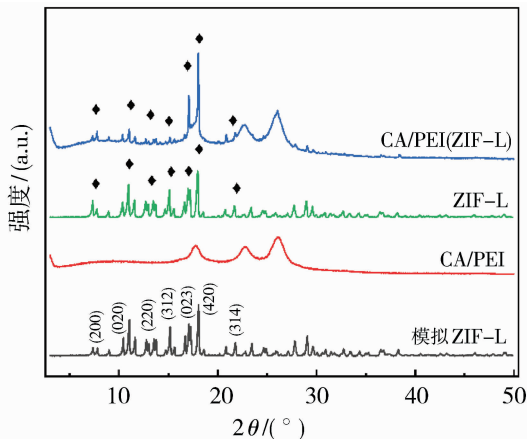


图 4 ZIF-L 粒子与各复合膜 XRD 谱图

Fig. 4 The XRD spectra of ZIF-L particle and membranes

2.3 复合膜粗糙度及亲水性

从图 5(a)可以看到,由于 PSf 膜的表面比较光滑,其表面粗糙度最小, R_a (算术平均粗糙度) 值为 5.18 nm . 当引入 CA 与 PEI 在 PSf 膜上沉积后,由于膜表面比较平整^[图 2(b₁)、2(b₂)],因此,其粗糙度变化并不明显^[图 5(b)],但其水接触角与 PSf 膜相比出现了明显的下降,从 78° 变为 35° (图 6),这是由于 CA 与 PEI 的共价交联物中含有大量未被交联的氨基可以与 H_2O 形成分子间氢键,提升其亲水性. 通过在 PSf 膜表面直接引入原位生长的 ZIF-L 粒子后,膜的表面粗糙度增加,其 R_a 值增加到 127 nm ,其水接触角为 28° (图 6). ZIF-L 粒子的引入显著提高了膜的表面亲水性. 当引入 CA 与 PEI 辅助 ZIF-L 粒子原位生长后,CA/PEI(ZIF-L)膜

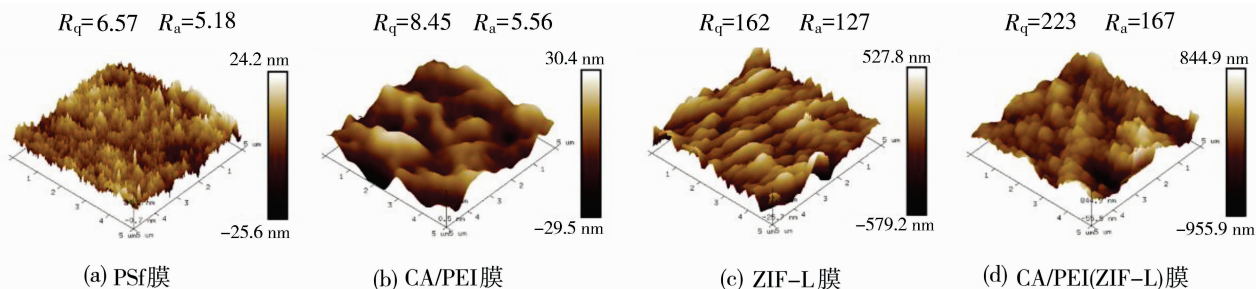


图 5 复合膜表面的 AFM 图像

Fig. 5 AFM images of top surface of membranes

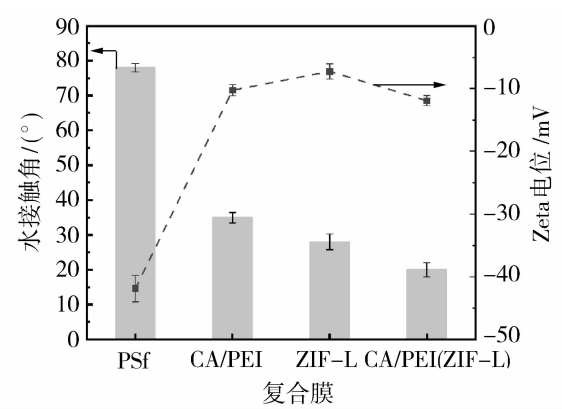


图 6 复合膜的静态水接触角与 Zeta 电位
Fig. 6 Water contact angle and Zeta potential of composite membrane

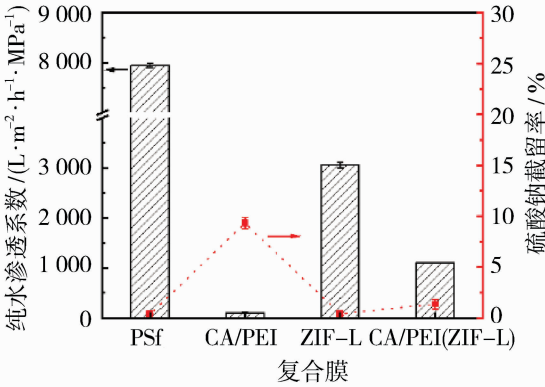
粗糙度进一步得到提升,其 R_a 值为 167 nm. 对于 CA/PEI(ZIF-L)膜而言,由于 CA 与 PEI 的共价交联为 ZIF-L 的生长提供了生长位点,促进了 ZIF-L 粒子在膜表面的生长,其更粗糙的膜表面与更多的纯水渗透通道赋予了 CA/PEI(ZIF-L)膜良好的亲水性,因此,其水接触角最低,只有 20° . 同时,由于

ZIF-L 粒子表面包裹了少量的 CA/PEI 共价交联物,导致 CA/PEI(ZIF-L)膜的表面 Zeta 电位略微下降.

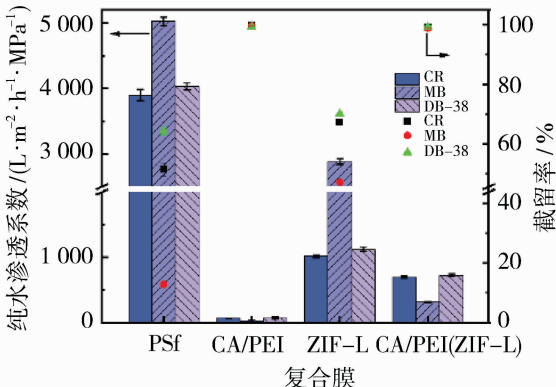
2.4 复合膜的分离性能

2.4.1 渗透性能及截留性能

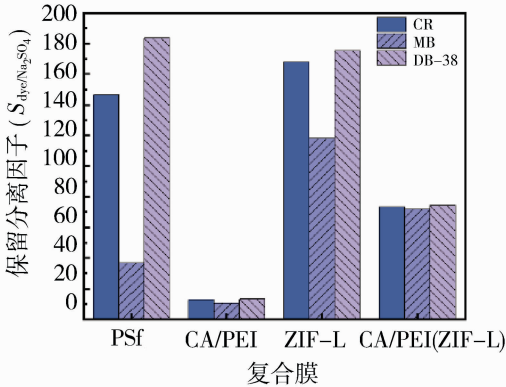
用于印染废水处理的膜应具备高通量、高染料截留、低盐截留的特点,如图 7 所示,各改性复合膜较于 PSf 膜纯水渗透系数均有下降,对于 Na_2SO_4 的截留率均保持在 10% 以下. 对于 3 种染料的透水性及截留率如图 7(b)所示,PSf 膜对于 CR、MB、DB-38 3 种染料的截留率分别为 51.36%、12.85% 和 64.27%,渗透系数分别为 $3\,900.0$ 、 $5\,028.0$ 和 $4\,032.0\text{ L}/(\text{m}^2\cdot\text{h}\cdot\text{MPa})$. 对于 CA/PEI 膜而言,正如图 2(b₁)所示,膜表面被致密的交联层所覆盖,膜表面几乎看不到明显的孔道,所以染料与水分子在通过膜表面时阻力增加,因此 CA/PEI 膜对于 3 种染料的截留率明显提高(CR 为 99.86%、MB 为 99.73%、DB-38 为 99.31%),透水性能降低[CR 为 $66.0\text{ L}/(\text{m}^2\cdot\text{h}\cdot\text{MPa})$ 、MB 为 $32.0\text{ L}/(\text{m}^2\cdot\text{h}\cdot\text{MPa})$ 、



(a) 纯水渗透系数与 Na_2SO_4 截留率



(b) 染料分离性能



(c) 保留分离因子

图 7 复合膜的分离性能

Fig. 7 Separation performance of composite membranes

DB-38 为 73.0 L/(m² · h · MPa)], 而对于 ZIF-L 膜与 CA/PEI(ZIF-L)膜而言,其表面分别由 ZIF-L 粒子和 CA/PEI 所改性的 ZIF-L 堆积所形成,粒子与粒子之间的堆叠所产生的空隙可以让水分子轻松穿透而染料分子不易通过.但由于 ZIF-L 膜的表面的粒子层较薄且堆积的不够紧密,并且膜表面粒子与基底结合力较弱,在错流测试过程中可能会因为部分粒子脱落造成膜表面功能层的缺陷,因此其对于 CR、MB、DB-38 3 种染料的截留率分别为 67.26%、47.20%、70.20%. CA 与 PEI 中丰富活性胺基的引入,为 ZIF-L 粒子的生长提供了结合位点,CA 与 PEI 构建的交联网络能够将原位生长的 ZIF-L 粒子牢牢锚定在表面,因此 CA/PEI(ZIF-L)膜的厚度增加,粒子堆积得更加紧密,其对于染料的截留率也有了提升(CR 为 99.12%、MB 为 98.92%、DB-38 为 99.35%). 同时,还计算了各膜在单一进料溶液下的理想保留分离因子,结果如图 7(c)所示,PSf 膜与 ZIF-L 膜对于 3 种染料的分离因子虽然比 CA/PEI 膜 和 CA/PEI(ZIF-L)膜的分离因子要高,但这是在牺牲染料截留率的前提下实现的.而 CA/PEI 膜与 CA/PEI(ZIF-L)膜对于染料能够保持较高的截留率,以刚果红为例,CA/PEI 膜的分离因子为 12.83,而 CA/PEI(ZIF-L)膜的分离因子为 73.50,是 CA/PEI 膜 5.7 倍,体现了 CA/PEI(ZIF-L)膜出色的染料脱盐性能.

2.4.2 CA/PEI 质量分数比对 CA/PEI(ZIF-L)复合膜性能影响

表 2 为各复合膜的制备参数. 如图 8(a)所示,当沉积液中 PEI 的比例升高,CA 与 PEI 之间质量

分数比从 1 : 1 变化到 1 : 3 时,复合膜的纯水渗透系数从 1 100.0 L/(m² · h · MPa)下降至 817.5 L/(m² · h · MPa),对于 3 种染料的截留率呈现出先下降后上升的趋势,以刚果红为例,其截留率从 98.36%下降至 97.69%再上升至 99.59%,这可能是因为随着 PEI 在溶液中比例提升至 1 : 2 时,PEI 对 Zn(Ⅱ)的螯合作用以及 CA 与 PEI 的共价反应的共同作用抑制了 Zn(Ⅱ)与 2-MIM 的配位反应,膜表面粒子开始减少,ZIF-L 粒子为主体所构建的分离层出现缺陷[图 9(b₁)],ZIF-L 粒子所提供的水分子传输通道数量大幅度减少,导致截留率和渗透系数的下降. 当 PEI 在体系中比例进一步提高,膜表面粒子几乎消失,膜表面逐渐被致密的共价交联层所覆盖,导致其对于染料的截留率上升. 当沉积液中 CA 与 PEI 之间的质量分数比从 1 : 1 变化到 3 : 1 时,其纯水渗透系数骤降至 179.8 L/(m² · h · MPa),刚果红的渗透系数降至 152.7 L/(m² · h · MPa). 从图 9(d₁)与图 9(e₁)中可以看到,粒子从原本的十字形变成片层状再变成球形. CA 在沉积液体系中比例的提高,增强了其与 PEI 之间的共价交联反应,复合膜开始变得致密.

表 2 复合膜的制备参数

membrane				质量分数/%
膜编号	CA	PEI	Zn(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O	2-MIM
M114	0.1	0.1	0.475	1.97
M124	0.1	0.2	0.475	1.97
M134	0.1	0.3	0.475	1.97
M214	0.2	0.1	0.475	1.97
M314	0.3	0.1	0.475	1.97

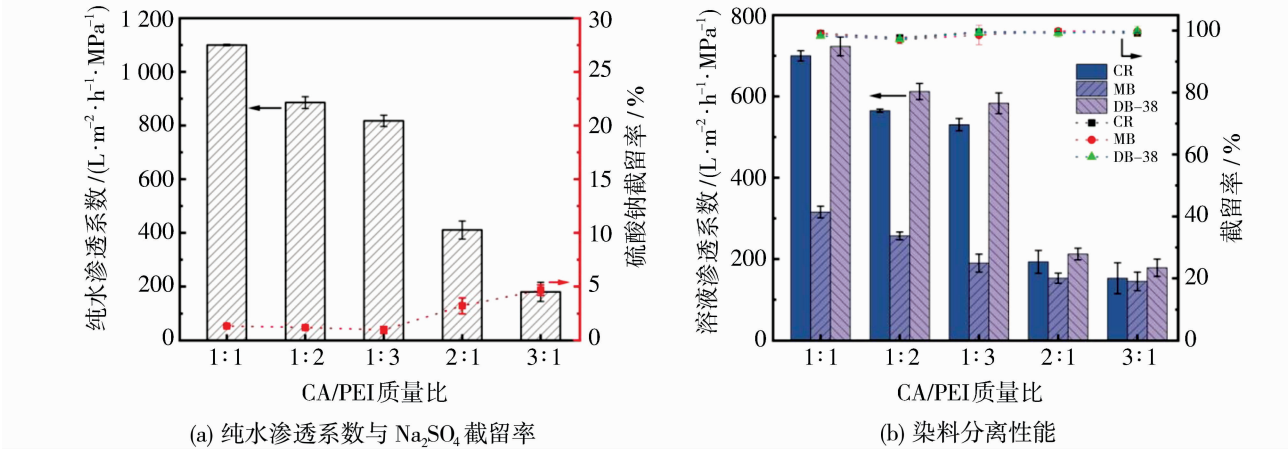


图 8 CA/PEI 质量比对膜性能的影响
Fig. 8 Effects of CA/PEI mass ratios on membrane properties

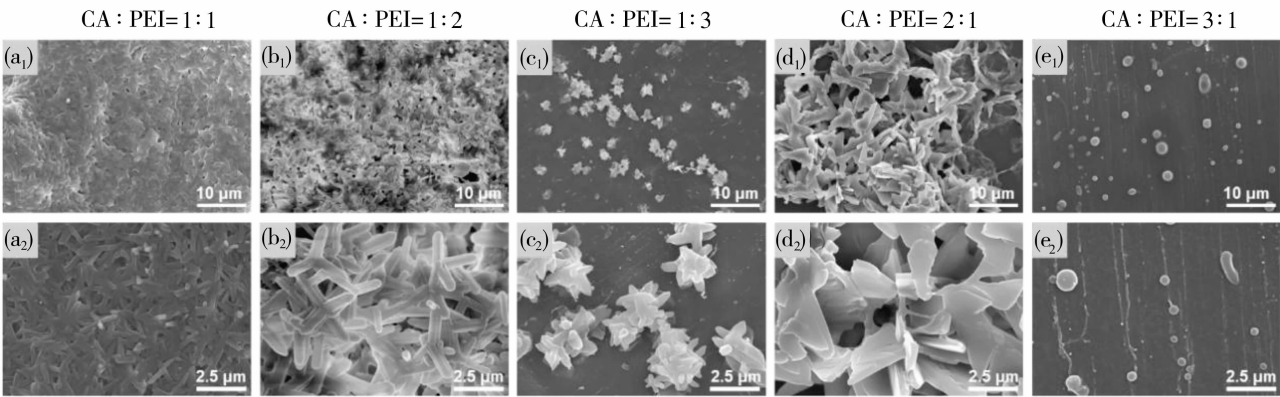


图 9 不同 CA 与 PEI 质量比复合膜表面 SEM 图

Fig. 9 Surface of membrane with different CA/PEI mass ratio

2.4.3 CA/PEI 含量对 CA/PEI(ZIF-L)膜性能的影响

在 2.4.2 的探究中,发现当 CA 与 PEI 质量分数比为 1 : 1 时复合膜具有最佳性能,因此本节中将 CA 与 PEI 的质量分数比固定为 1 : 1,探究不同 CA/PEI 质量分数对膜性能的影响,各复合膜制备参数如表 3 所示.从图 10(a)中可以看到,CA/PEI (ZIF-L)膜的纯水渗透系数随着 CA-PEI 在体系中的质量分数增加从 1 100.0 L/(m² · h · MPa)减小至 259.6 L/(m² · h · MPa),其对于 Na₂SO₄ 的截留率从 1.35%增长至 9.1%.当进料液为染料时,膜对于 CR、MB、DB-38 3 种染料的截留率均保持在 98%以上,但是透水性有较大的差异,其渗透性能随着 CA 与 PEI 的质量分数的增加呈现递减的趋势.这主要归因于 CA/PEI 含量上升后,其丰富的游离氨基与锌离子络合降低了膜表面 ZIF 粒子的含量,并且 CA 与 PEI 交联所形成的交联层更为致密,导

致膜表面的水透过阻力增加.

表 3 复合膜的制备参数

Table 3 The preparation parameters of composite membrane

膜编号	CA	PEI	Zn(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O	2-MIM
M114	0.1	0.1	0.475	1.97
M224	0.2	0.2	0.475	1.97
M334	0.3	0.3	0.475	1.97
M444	0.4	0.4	0.475	1.97
M554	0.5	0.5	0.475	1.97

2.4.4 Zn(NO₃)₂ · 6H₂O 浓度对 CA/PEI(ZIF-L)膜性能的影响

在上述探究中,发现当 CA 与 PEI 质量分数均为 0.1%时效果最佳.基于上述的浓度,在本节中保持 Zn²⁺ 浓度与咪唑浓度的摩尔比为 1 : 15,改变 Zn²⁺ 的浓度探究其对膜性能的影响,具体各物质浓度如表 4 所示.从图 12 中可以看出,随着 Zn²⁺ 浓度

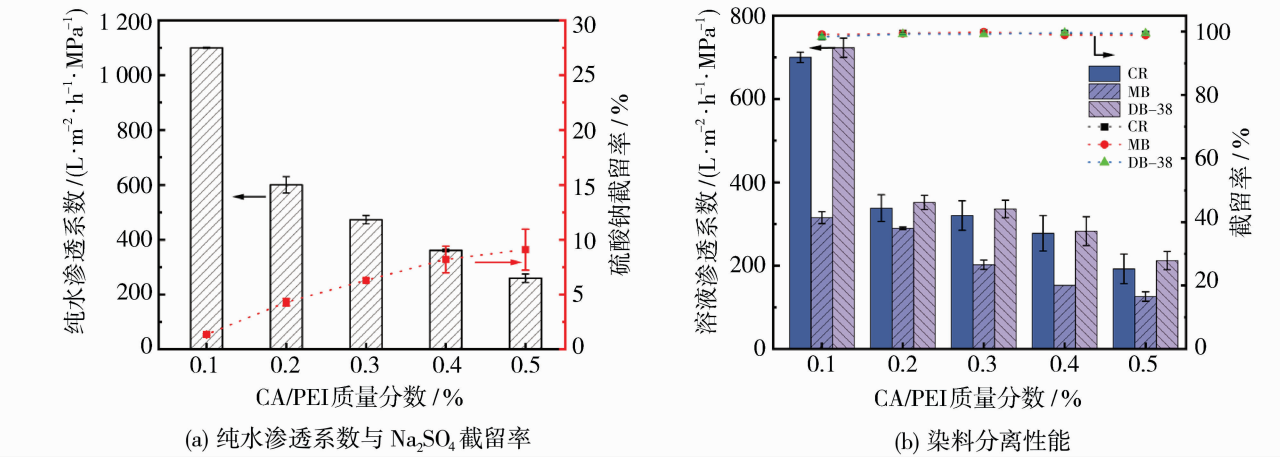


图 10 不同 CA/PEI 含量对膜性能的影响

Fig. 10 Effects of different CA/PEI contents on membrane properties

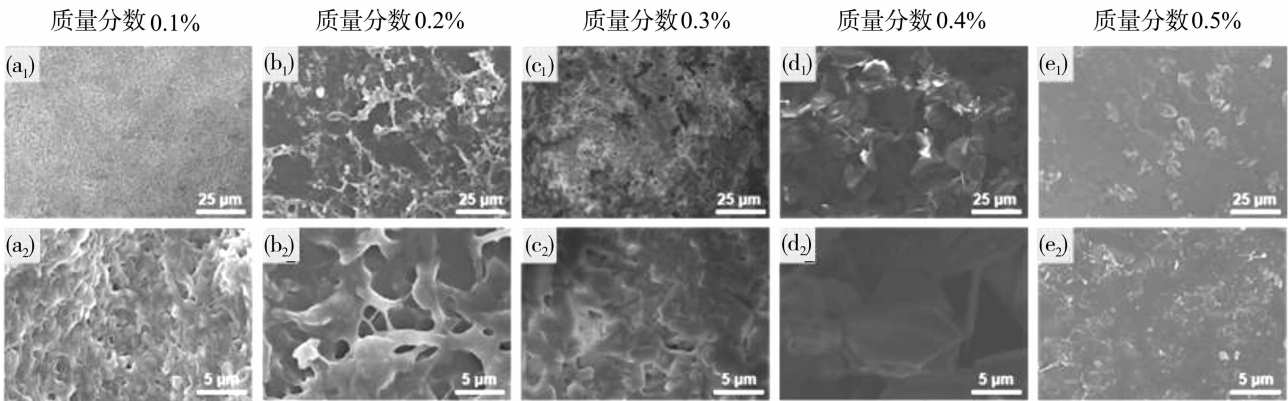


图 11 不同 CA/PEI 含量复合膜表面 SEM 图

Fig. 11 SEM images of composite membrane surface with different CA/ PEI contents

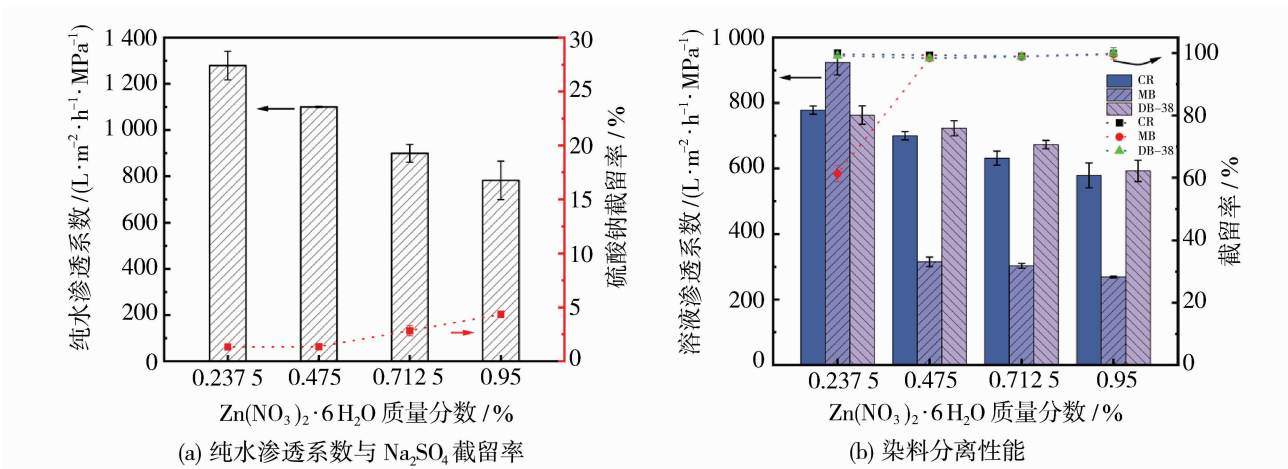


图 12 不同 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 浓度对膜性能的影响

Fig. 12 Effects of different $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ concentration on membrane properties

的增加,CA/PEI(ZIF-L)膜的纯水通量呈现逐渐减小的趋势,从 $1\,279.3\,\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{MPa})$ 减小至 $782.0\,\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{MPa})$,其对 Na_2SO_4 的截留率从 1.32% 增加至 4.35% 。膜对于 CR 与 DB-38 两种染料始终保持着出色的截留率,两者的截留率均大于 98% 。从图 13(a₂)~13(d₂)可以看出,随着 Zn^{2+} 浓度的增加,膜表面粒子形貌发生较大的变化,从原来的十字交叉状逐渐变为片层状再转变为致密的球形。膜开始变得致密,因此通量逐渐下降。当 Zn^{2+} 质量分数为 0.2375% 时,复合膜对于 CR、DB-38 以及 MB 的截留率分别为 99.7% 、 99.21% 和 61.33% ,三者的渗透系数为 778.2 、 763.3 以及 $923.8\,\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{MPa})$ 。这可能是因为此时 ZIF-L 粒子堆叠较为疏松,而 MB 分子与 CR、DB-38 相比又相对较小,可以部分穿过 ZIF-L 所形成的分离层,因此造成复合膜对于 MB 的截留率相较于 CR 与 DB-38 更低。

表 4 复合膜的制备参数

Table 4 The preparation parameters of composite

膜编号	membrane				质量分数/%
	CA	PEI	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	2-MIM	
M112	0.1	0.1	0.237 5	0.985	
M114	0.1	0.1	0.475	1.97	
M117	0.1	0.1	0.712 5	2.95	
M119	0.1	0.1	0.95	3.94	

2.4.5 染料/盐分离性能

如图 14(a) 所示,随着体系中盐浓度的增大,CA/PEI(ZIF-L)膜对 CR 的截留率从 98.89% 下降到 97.20% ,对 Na_2SO_4 的截留率从 5.36% 下降至 3.24% ,渗透系数从 $672.6\,\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{MPa})$ 下降到 $587.9\,\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{MPa})$,这是因为染料分子在溶液中容易聚集并以团聚的形式存在,而 Na_2SO_4 的存在,会破坏染料的聚集使得染料分子在溶液中分散的更加均匀,染料分子更容易地渗透到膜的另

一面,导致截留率的下降.随着体系中染料的浓度不断增大[图 14(b)],复合膜的通量逐渐降低至 389.0 L/(m²·h·MPa),膜污染加剧,膜表面所形成的染

料层阻碍了水透过.综上所述,较高的染料截留率和低的无机盐截留率表明所制备的复合膜可运用于染料脱盐中.

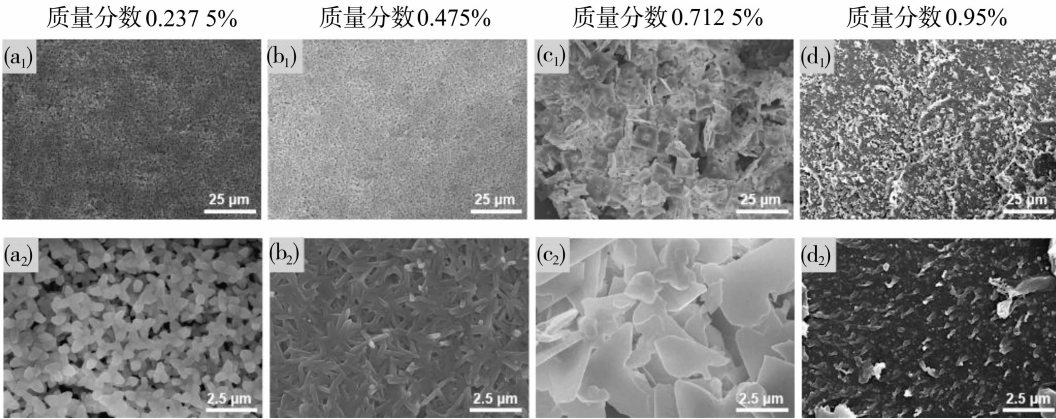


图 13 不同 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 浓度膜表面电镜图

Fig. 13 Surface electron microscopy of film with different $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ concentration

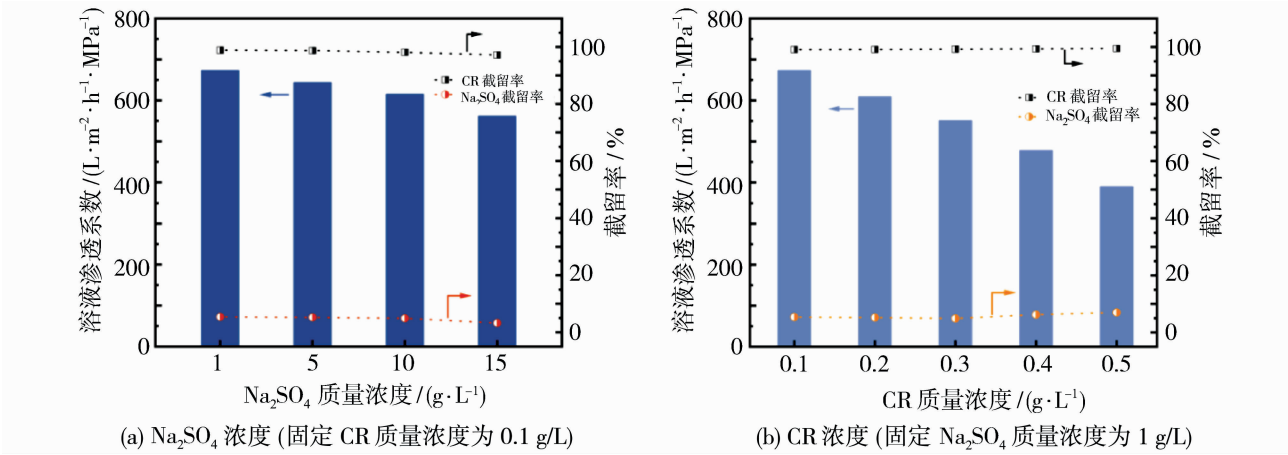


图 14 不同 Na_2SO_4 浓度和 CR 浓度对 CA/PEI(ZIF-L)膜分离性能的影响

Fig. 14 Effects of Na_2SO_4 and CR content on CA/PEI(ZIF-L) filtration performance

2.4.6 运行稳定性测试

为探究复合膜的运行稳定性,使用 CR 与 Na_2SO_4 的混合溶液对 CA/PEI(ZIF-L)膜进行了 12 h 稳定性测试,结果如图 15 所示.在 12 h 的运行过程中,CA/PEI(ZIF-L)膜对 CR 和 Na_2SO_4 的截留率保持稳定,对 CR 的截留率大于 98.17%,对 Na_2SO_4 的截留率均低于 10%,显示其出色的染料/盐分离性能.在开始的 7 h 内,其透水性从 672.6 L/(m²·h·MPa)下降至 556.2 L/(m²·h·MPa)后保持稳定.通量的下降是由于在过滤前期染料吸附在膜表面形成染料滤饼层,堵塞了膜孔.当吸附达到动态平衡后,膜表面所形成的染料滤饼层趋于稳定,因此膜通量逐渐保持稳定.

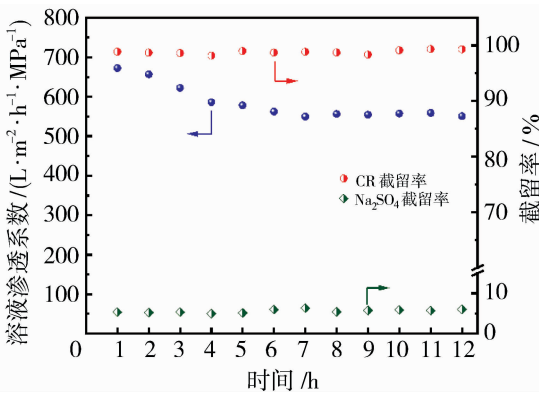


图 15 CA/PEI(ZIF-L)膜在 CR/ Na_2SO_4 混合溶液中的稳定性测试

Fig. 15 Stability test of CA/PEI(ZIF-L) membrane in CR/ Na_2SO_4 mixed solution

2.4.7 复合膜水中稳定性测试

ZIF-L 粒子所构建的分离层结构在水中的稳定性对其分离性能有重要影响. 因此, 将 ZIF-L 膜与 CA/PEI(ZIF-L)膜放入去离子水中浸泡 12 h 后观察膜表面情况, 并使用 0.1 g/L 的 CR 溶液对浸泡后的复合膜进行测试. ZIF-L 膜在经历 12 h 的浸泡后, 可观察到 ZIF-L 粒子从膜表面上脱落[图 16(a₂)], 对于 CA/PEI(ZIF-L)膜而言, 未观察到此情况, 膜表面结构保持完整[图 16(b₂)]. 与未浸泡前相比, ZIF-L 膜的渗透系数从 1 020.0 L/(m² · h · MPa)上升至 2 580.0 L/(m² · h · MPa), CR 的截留率从 67.26% 下降至 55.43% (图 17), 这是由于 ZIF-L 膜经过浸泡后粒子脱落导致其分离层出现缺陷. CA/PEI(ZIF-L)膜浸泡前后的透水性与对 CR 的截留率变化不大, 这是因为 CA 与 PEI 的共价交联结构能够将原位生长的 ZIF-L 粒子锚定在膜表面, 提升了分离层结构的稳定性.

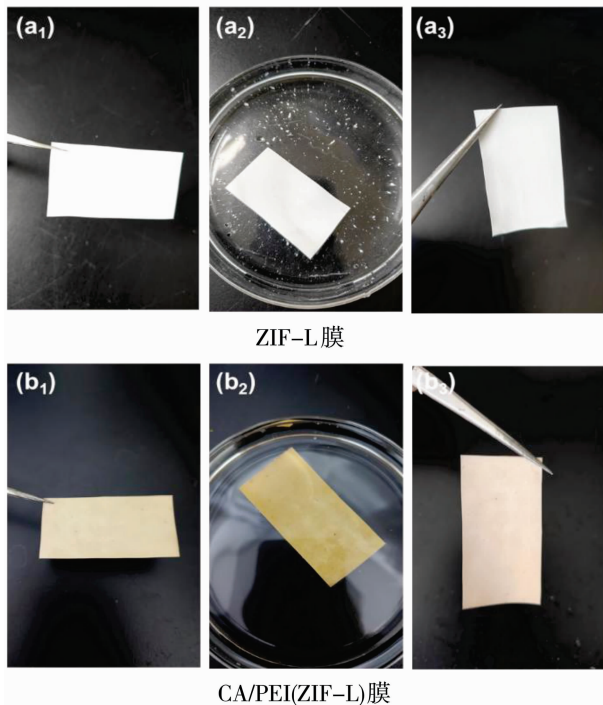


图 16 复合膜在去离子水中浸泡 12 h 图片
Fig. 16 Pictures of composite membranes immersed in deionized water for 12 h

2.4.8 抗污染性能测试

对 CA/PEI(ZIF-L)膜进行了抗污染性能的测试, 结果如图 18 所示. 经过预压后的 CA/PEI(ZIF-L)膜其在进行 60 min 纯水测试中流量保持稳定, 当使用 CR 与 MB 作为污染物进行过滤时, 其流量呈

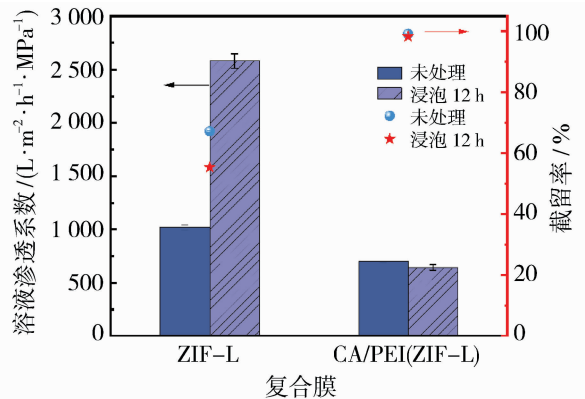


图 17 ZIF-L 膜与 CA/PEI(ZIF-L)膜在去离子水中浸泡前后的分离性能

Fig. 17 The permeance and CR rejection of the ZIF-L membrane and CA/PEI(ZIF-L) membrane after soaking in deionized water

现明显的下降趋势, 这是因为染料吸附在了膜上堵塞了孔道, 在经过 20% 乙醇水溶液的简单清洗后, 其纯水通量得到一定的恢复. 同时, 计算了经历两个循环周期后 CA/PEI(ZIF-L)膜对污染物 CR 与 MB 的防污染性能. 如图 18(b) 所示, CR 与 MB 的流量恢复率(FRR)分别为 72.38% 和 53.37%, 总污垢率(R_t)分别为 47.78% 和 71.34%, 可逆污垢(R_r)值分别为 27.85% 和 46.30%, 不可逆污垢(R_{ir})值分别为 19.93% 和 25.04%. 上述结果表明, CR 与 MB 对于 CA/PEI(ZIF-L)膜均造成了污染, 这可能是因为膜表面粒子增强了对染料的吸附. 同时, 可以观察到 CA/PEI(ZIF-L)膜对于污染物 MB 的不可逆污染更为严重, 这可能是因为 MB 分子比 CR 分子体积更小, MB 分子更容易进入到粒子堆积之间的孔道内, 增加了清洗的难度. 上述结果表明, 复合膜对于 CR 具有更佳的防污染性能.

2.4.9 孔径与截留性能

CA/PEI(ZIF-L)膜的孔径分布和对不同染料的分离性能如图 19 所示, 复合膜孔径为 4.89 nm [图 19(b)], 图 19(c) 所示复合膜对于相对分子质量为 699 以上的染料有较好的分离性能, 其截留率均大于 98.5%, 对于小分子染料 MO 与 MeB 的截留率分别为 13.10% 与 2.35%, 这是因为两种小分子染料在溶液中的缔合半径小于复合膜的孔径. 同时, 可以观察到复合膜对于 MO 的截留率比 MeB 略高, 这是因为 CA/PEI(ZIF-L)膜表面带负电荷, 由于唐南效应导致其对染料 MO 分子排斥效应增加, 唐南效应与筛分效应共同决定膜的分离性能.

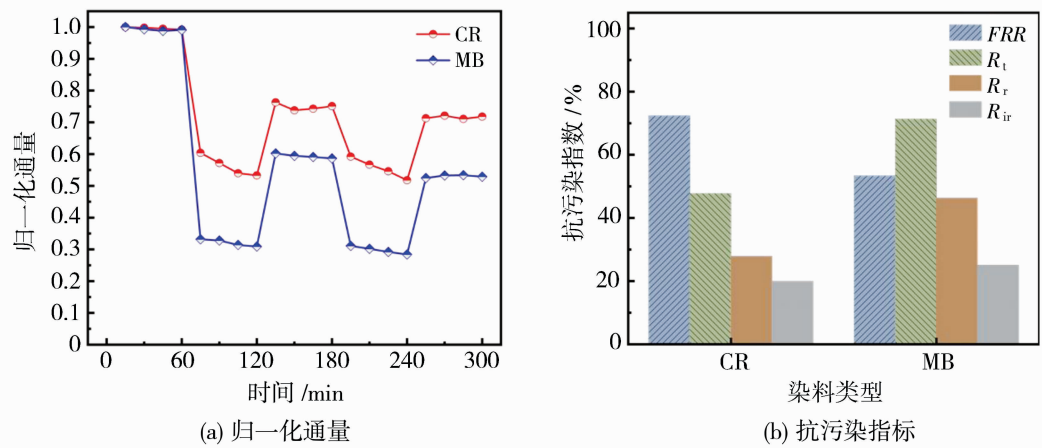


图 18 CA/PEI(ZIF-L)膜抗污染性能
Fig. 18 Antifouling performance of CA/PEI(ZIF-L) membrane

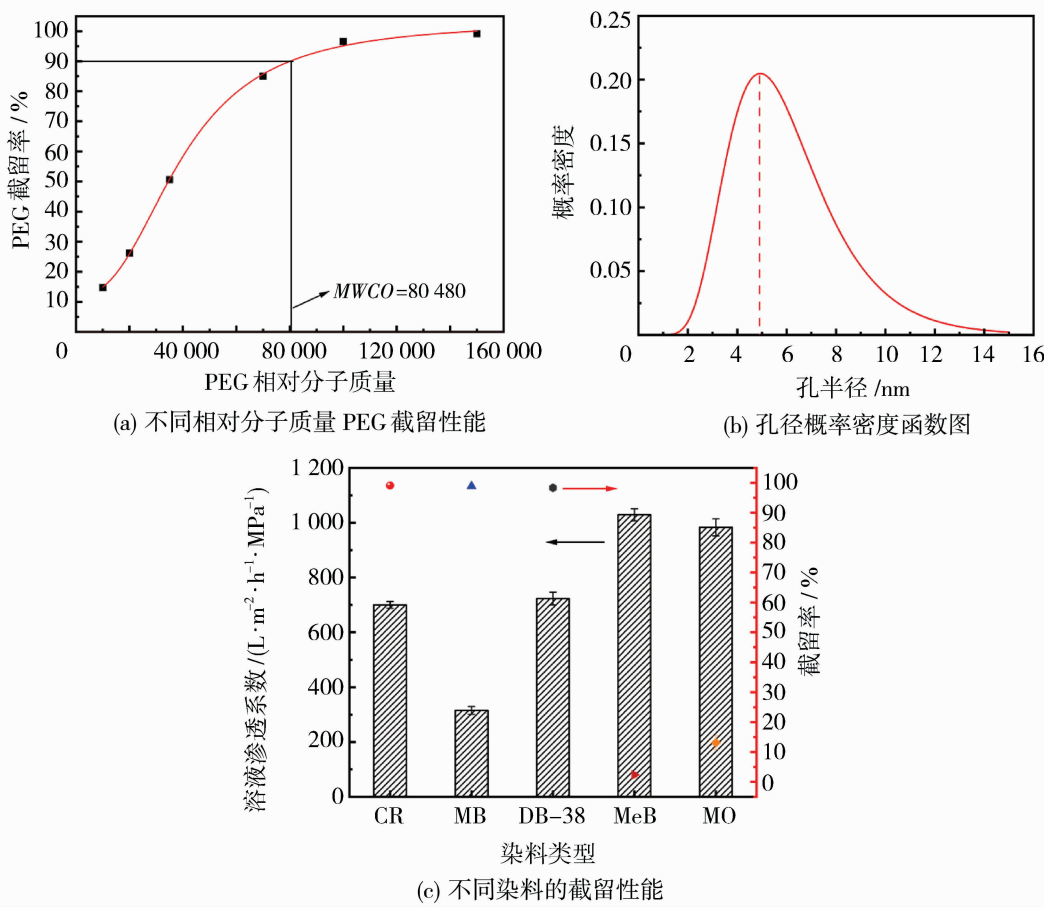


图 19 CA/PEI(ZIF-L)膜分离性能
Fig. 19 Separation performance of CA/PEI(ZIF-L) membrane

3 结论

通过 CA 与 PEI 的共价交联网络辅助 ZIF-L 粒子原位生长的策略,在 PSf 超滤膜上制备出具有较高透水性和染料脱盐性能的 CA/PEI(ZIF-L)复

合膜,改善了纯 ZIF-L 粒子膜分离层结构水稳定性差、易脱落等缺点. ZIF-L 粒子提供了更大、更亲水的表面,还为水分子提供了丰富的透过通道. 通过改变制备条件,可以对膜性能进行调控,在优化条件下制备的最佳性能的 CA/PEI(ZIF-L)膜,其纯水通

量达到 $1\,100.0\text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{MPa})$, 对于 CR 截留率为 99.12%, MB 的截留率为 98.92%, DB-38 截留率为 99.35%, Na_2SO_4 的截留率为 1.35%; 在染料/盐混合溶液中, 在 15 g/L 的盐浓度状态下, 依旧保持着 97.20% 的 CR 脱除率, 体现其出色的染料/盐分离性能, 为制备出适用于印染废水处理的高性能的 ZIFs 基染料/盐分离膜具有重要的借鉴意义。

参考文献:

- [1] Sun Z, Zhu X, Tan F, *et al.* Poly(vinyl alcohol)-based highly permeable TFC nanofiltration membranes for selective dye/salt separation[J]. *Desalination*, 2023, 553: 116479.
- [2] Zheng J, Zhao R, Uliana A A, *et al.* Separation of textile wastewater using a highly permeable resveratrol-based loose nanofiltration membrane with excellent anti-fouling performance [J]. *Chem Eng J*, 2022, 434: 134705.
- [3] 郭灵艺, 谢 锐, 巨晓洁, 等. 电中性纳滤膜的制备及其染料脱盐和抗污染性能研究[J]. *膜科学与技术*, 2022, 42(6): 134—143.
- [4] 刘晓伟, 胡梦洋, 陶 然, 等. 聚醚砜/磺化聚砜/磺化聚醚砜共混疏松纳滤膜的制备及其染料/盐选择分离性能[J]. *膜科学与技术*, 2021, 41(4): 65—72.
- [5] Zhu J, Tian M, Hou J, *et al.* Surface zwitterionic functionalized graphene oxide for a novel loose nanofiltration membrane[J]. *J Mater Chem A*, 2016, 4(5): 1980—1990.
- [6] Awad A M, Shaikh S M R, Jalab R, *et al.* Adsorption of organic pollutants by natural and modified clays: A comprehensive review[J]. *Sep Purif Technol*, 2019, 228: 115719.
- [7] Lin J Y, Ye W Y, Xie M, *et al.* Environmental impacts and remediation of dye-containing wastewater[J]. *Nat Rev Earth Environ*, 2023, 4(11): 785—803.
- [8] 胡茂华. 膜技术在印染废水回用中的应用[J]. *低碳世界*, 2019, 9(1): 8—10.
- [9] Wang J, Qin L, Lin J, *et al.* Enzymatic construction of antibacterial ultrathin membranes for dyes removal[J]. *Chem Eng J*, 2017, 323: 56—63.
- [10] Chen L, Li N, Wen Z, *et al.* Graphene oxide based membrane intercalated by nanoparticles for high performance nanofiltration application[J]. *Chem Eng J*, 2018, 347: 12—18.
- [11] Van der Bruggen B, Curcio E, Drioli E. Process intensification in the textile industry: The role of membrane technology[J]. *J Environ Manage*, 2004, 73(3): 267—274.
- [12] Wang J, Zhu J Y, Tsehay M T, *et al.* High flux electroneutral loose nanofiltration membranes based on rapid deposition of polydopamine/polyethyleneimine [J]. *J Mater Chem A*, 2017, 5(28): 14847—14857.
- [13] Su Y, Luo H, Peng H, *et al.* Chlorine-resistant loose nanofiltration membranes based on interface quaternization of hexamethylenetetramine[J]. *J Membr Sci*, 2023, 687: 122078.
- [14] Sun W, Zhang N, Li Q, *et al.* Bioinspired lignin-based loose nanofiltration membrane with excellent acid, fouling, and chlorine resistances toward dye/salt separation[J]. *J Membr Sci*, 2023, 670: 121372.
- [15] Zhao R, Jin P, Zhu J, *et al.* Amino acid-based loose polyamide nanofiltration membrane with ultrahigh water permeance for efficient dye/salt separation[J]. *J Membr Sci*, 2023, 673: 121477.
- [16] Jin P, Chergaoui S, Zheng J, *et al.* Low-pressure highly permeable polyester loose nanofiltration membranes tailored by natural carbohydrates for effective dye/salt fractionation [J]. *J Hazard Mater*, 2022, 421: 126716.
- [17] 魏恋璿. ZIF-8 改性芳香聚酰胺纳滤膜的制备及染料纯化性能[D]. 石家庄: 河北科技大学, 2022.
- [18] Chen B L, Yang Z X, Zhu Y Q, *et al.* Zeolitic imidazolate framework materials: Recent progress in synthesis and applications[J]. *J Mater Chem A*, 2014, 2(40): 16811—16831.
- [19] Liu X G, Shan Y Y, Zhang S T, *et al.* Application of metal organic framework in wastewater treatment[J]. *Green Energy Environ*, 2023, 8(3): 698—721.
- [20] Sharma U, Pandey R, Basu S, *et al.* ZIF-67 blended PVDF membrane for improved Congo red removal and antifouling properties: A correlation establishment between morphological features and ultra-filtration parameters[J]. *Chemosphere*, 2023, 320: 138075.
- [21] Gao C, Zou P, Ji S, *et al.* High-flux loose nanofiltration membrane with anti-dye fouling ability based on TA@ZIF-8 for efficient dye/salt separation[J]. *J Environ Chem Eng*, 2023, 11(5): 110444.
- [22] Yu H, Cai D, Li S, *et al.* Tight UF membranes with ultrahigh water flux prepared by in-situ growing ZIF particles in NIPS process for greatly enhanced dye removal efficiency [J]. *J Membr Sci*, 2023, 666: 121136.
- [23] Zhu X, Lou M, Chen J, *et al.* MXene/ZIF-L co-stac-

king membranes with high water permeation for solute-tailored selectivity[J]. Appl Surf Sci, 2023, 625: 157194.

[24] Hu R, He Y, Huang M, *et al.* Strong adhesion of graphene oxide coating on polymer separation membranes[J]. *Langmuir*, 2018, 34(36): 10569–10579.

[25] Yang L, Wang Z, Zhang J. Highly permeable zeolite

imidazolate framework composite membranes fabricated via a chelation-assisted interfacial reaction[J]. J Mater Chem A, 2017, 5(29): 15342–15355.

[26] Huang C, Zhang H, Zheng K, *et al.* Two-dimensional hydrophilic ZIF-L as a highly selective adsorbent for rapid phosphate removal from wastewater[J]. *Sci Total Environ.* 2021, 785: 147382.

Dye desalinating mebranes containing in situ grown ZIF-L particles from cross linked coating networks of catechol and polyethyleneimine

CAI Dajian¹, ZHENG Chenchen¹, LI Shiyang¹,
TU Longdou¹, XUE Lixin^{1,2}

(1. Membrane Separation and Water Science and Technology Center, School of Chemical Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China; 2. School of Chemistry and Materials Engineering, Wenzhou University, Wenzhou 325035, China)

Abstract: Membrane separation, with its high efficiency and energy-saving advantages, holds significant potential in treating wastewater and recovering resources. In this work, thin film composite (TFC) membranes were constructed by in situ grown of zinc imidazole framework microcrystalline leaves (ZIF-L) in the cross linked coating networks of polyethyleneimine (PEI) and catechol (CA) on polysulfone (PSf) ultrafiltration membranes. The effects of preparation conditions on the TFC membrane surface structures and their dye/salt separation properties were systematically investigated. The closely packed ZIF-L particles in the cross linked polymeric networks inserted selective water channels and increased surface area, and greatly enhanced the water permeability of the TFC membranes. The water permeability coefficient of the CA/PEI (ZIF-L) composite membranes obtained after optimizations reached 1 100.0 L/(m² · h · MPa), which was 10.4 times higher than that of the control CA/PEI composite membrane, with the high retention rates for Congo red (CR), Methyl blue (MB), and Direct Black 38 (DB-38) as 99.12%, 98.92%, and 99.35%, respectively, and the low retention rate of Na₂SO₄ as 1.35%, showing good separation performance as well as stability in treating dye/salt mixed solution.

Key words: ZIF-L; in-situ growth; dye/salt separation; composite membrane

(上接第 77 页)

that when the membranes was made under the conditions of 2% PEG600, steam induction time of 20 min and steam temperature of 50 °C, the pore size of the membranes was about 7.4 μm , the contact angle was 85.1°, and the protein adsorption amount was 22.6 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$, the capillary flow time of the PVDF membranes modified with sodium methylcocoyl taurate (CMT) was 199 s, and the protein adsorption amount reached 75.7 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$, and the test strips had the ability to develop colour.

Key words: PVDF; vapour-induced phase separation method; surface coating modification; lateral flow immunochromatography