

基于纤维素纳米晶体界面聚合制备 抗有机污染的高通量复合纳滤膜

丰桂珍*, 张火梅, 陈 俊, 莫凯琳, 崔志成

(华东交通大学 土木建筑学院, 南昌 330013)

摘要: 为改善传统聚酰胺纳滤膜的渗透分离和抗污染性能, 将亲水性纤维素纳米晶体 (CNCs) 通过界面聚合反应引入纳滤膜聚酰胺层, 制备了抗污染的纤维素纳米晶体复合纳滤膜 (TFN-25 膜). 利用扫描电镜、Zeta 电位等手段对 TFN-25 膜进行表征, 并研究 CNCs 对纳滤膜表面形貌、结构、渗透分离和抗污染性能的影响. 结果表明, TFN-25 膜表面形成了球状结构, 粗糙度增大, 亲水性和电负性增强; 在 0.4 MPa 的操作压力下, TFN-25 膜的纯水通量为 37.73 L/(m² · h), Na₂SO₄ 截留率为 96.67%; 在 21 h 脱盐实验中保持良好的稳定性; TFN-25 膜对腐殖酸、牛血清蛋白和海藻酸钠的通量恢复率分别为 97.80%、85.05% 和 91.45%, 抗污染性能有所提升.

关键词: 纤维素纳米晶体; 界面聚合; 复合纳滤膜; 抗污染

中图分类号: TQ028.5 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-8924(2025)01-0020-11

doi: 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2025.01.003

纳滤(NF)因其操作压力小、能耗低等优点成为饮用水深度处理^[1-2]、苦咸水净化^[3-4]、工业废水回用^[5-6]和海水淡化^[7-8]等水处理领域最有潜力的膜工艺之一^[9],但在实际使用过程中纳滤膜仍面临抗污染性能较差等问题,制约了其进一步的发展.造成膜污染的成分包括有机物、无机盐、微生物和胶体颗粒等.其中有机物的吸附、沉积和膜孔堵塞是形成膜污染的重要原因^[10-11],使膜的渗透分离性能降低,使用寿命缩短.由于有机污染与膜表面粗糙度、亲疏水性、膜面电荷性密切相关.因此向聚酰胺层中引入纳米材料调控其结构性质,成为纳滤膜抗污染性能优化提升的研究热点.

近年来,纤维素纳米晶体 (CNCs) 作为环境友好、可再生、无毒且可生物降解的新型一维纳米材料,凭借其制备工艺简便、比表面积大、高机械稳定性、出色的亲水性以及防污性能,在膜性能调控方面展现出了巨大的潜力^[12-13].Huang 等^[14]将制备的 CNCs 掺入 PIP 水溶液通过界面聚合反应成功制备了改性膜,与未添加 CNCs 的膜相比,改性膜表面粗糙度更大、亲水性更强且电负性增强.Bai 等^[15]通过界面聚合反应将 CNCs 掺入聚酰胺层中,随着 CNCs 的引入,膜表面形成球形结构,亲水性增强.将 CNCs 嵌入聚酰胺层能精准改善复合纳滤膜表面形貌和物化性质,有效提升纳滤膜的抗污染性能.

收稿日期: 2024-08-13; 修改稿收到日期: 2024-11-23

基金项目: 国家自然科学基金项目(51868019)

第一作者简介: 丰桂珍(1977-),女,山东潍坊人,博士,副教授,研究方向为水处理理论与技术.* 通讯作者, E-mail: 1491914560@qq.com

引用本文: 丰桂珍,张火梅,陈 俊,等.基于纤维素纳米晶体界面聚合制备抗有机污染的高通量复合纳滤膜[J].膜科学与技术,2025,45(1):20-29,39.

Citation: Feng G Z, Zhang H M, Chen J, *et al.* Preparation of high-flux composite nanofiltration membranes based on interfacial polymerization of cellulose nanocrystals for resistance to organic contamination[J]. Membrane Science and Technology(Chinese), 2025, 45(1): 20-29, 39.

本研究采用界面聚合将 CNCs 嵌入聚酰胺活性层,制备高性能纳米复合薄膜 (TFN 膜). 通过 SEM、AFM、接触角和 Zeta 电位等探究 CNCs 对纳滤膜表面形貌的影响,观察膜表面的微观结构变化;采用 FTIR 和 XPS 等检测膜的化学组分,分析 CNCs 与聚酰胺活性层之间的基团相互作用机制;采用测定 TFN 膜的纯水通量及对无机盐和特征污染物的截留率评价膜的分离和稳定性;利用牛血清蛋白 (BSA)、海藻酸钠 (SA) 和腐殖酸 (HA) 评估 TFN 膜的抗污染性能. 旨在制备 CNCs 改性纳滤膜,提高纳滤膜渗透通量缓解膜污染,为延长纳滤膜使用寿命提供新思路.

1 实验部分

1.1 材料和试剂

聚砜超滤膜 (PSf, 50 000) 由中科瑞阳膜技术有限公司提供. 哌嗪 (PIP), 均苯三甲酰氯 (TMC), 正己烷; 硫酸钠 (Na_2SO_4), 硫酸镁 (MgSO_4), 氯化镁 (MgCl_2), 氯化钙 (CaCl_2), 氯化钠 (NaCl); BSA, HA 和 SA; 相对分子质量为 200、400、600、800、1 000 的聚乙二醇 (PEG); 碘 (I_2); 氯化钡 (BaCl_2) 均购自上海麦克林生化有限公司. 纤维素纳米晶体悬浮液 [$(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$] 购自浙江金加浩绿色纳米材料股份

有限公司.

1.2 纳滤膜的制备

本研究以截留分子量为 50 000 的聚砜 (PSf) 超滤膜作为基膜. 使用前将基膜浸泡在去离子水中 24 h, 去除膜表面杂质和残留的防腐液.

复合膜 (TFC 膜) 制备过程: 首先分别配制质量分数为 1% 的 PIP 水溶液和 0.03% 的 TMC 有机相溶液, 利用超声使其充分溶解, 将预处理后的基膜裁剪成适合尺寸, 固定在聚四氟乙烯平板框架上; 然后在基膜表面加入 PIP 水溶液并浸泡 2 min, 利用气刀去除膜表面多余的水相溶液, 并保持膜面的平整与干燥; 随后加入 TMC 溶液浸泡 1 min, 水相与有机相单体在膜表面迅速发生聚合反应, 形成致密的聚酰胺活性层; 最后将反应后的膜置于 60 °C 的烘箱中, 干燥 5 min, 进一步提高复合膜的化学交联度与稳定性. 将制备好的 TFC 膜保存在去离子水中, 以备后续的特征与性能测试.

CNCs 复合纳滤膜的制备: 与上述 TFC 膜的制备过程相似, 但在水相溶液中加入不同浓度的 CNCs 悬浮液 (见表 1), 其中以 CNCs 质量分数为 0.025% 制备的纳滤膜 (TFN-25 膜) 为主要研究对象进行深入的分析与讨论.

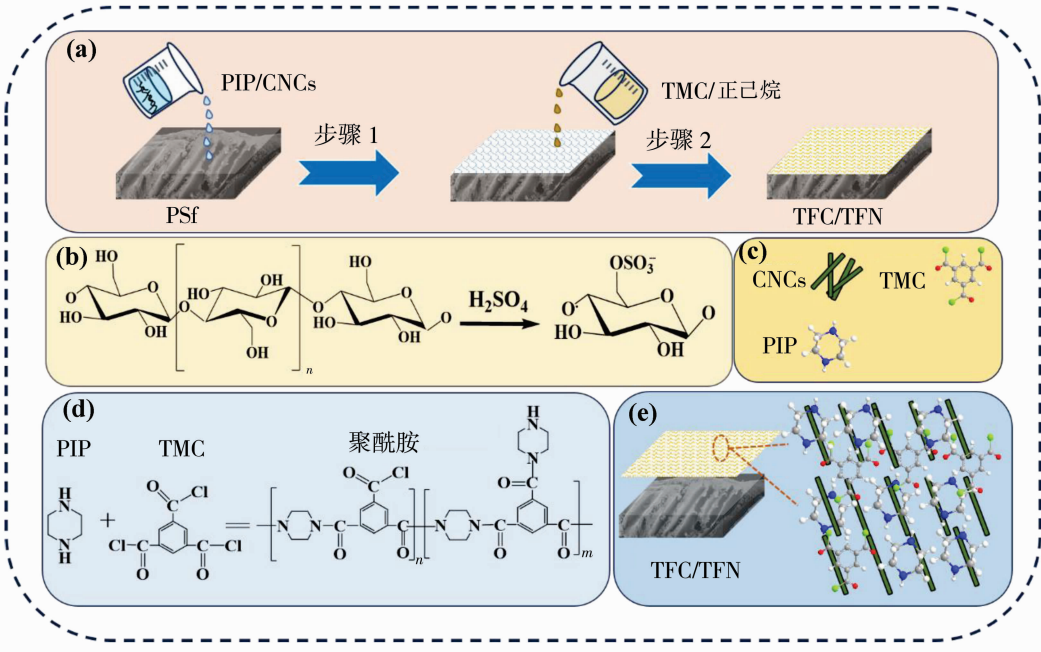


图 1 TFC/TFN 制备流程和机理

Fig. 1 TFC/TFN preparation process and mechanism

表 1 制备 TFN 膜 CNCs 的负载量和命名

Table 1 Loadings and nomenclature of prepared TFN membrane CNCs

膜编号	PIP 质量 分数/%	TMC 质量 分数/%	CNCs 质量 分数/%
TFC	1	0.03	0
TFN-10	1	0.03	0.01
TFN-20	1	0.03	0.02
TFN-25	1	0.03	0.025
TFN-30	1	0.03	0.03
TFN-40	1	0.03	0.04

1.3 纳滤膜的表征

利用傅里叶变换红外光谱 (ATR-FTIR, Thermo Nicolet iS20, 美国 Thermo 公司) 分析膜表面的官能团; 用 X 射线光电子能谱仪 (XPS, Scientific K-Alpha, 美国 Thermo 公司) 检测膜表面的化学成分; 扫描电镜 (SEM, GeminiSEM 300, 德国 ZEISS 公司) 显示 NF 膜的表面形貌; 采用原子力显微镜 (AFM, Dimension Icon, 德国 Bruker 公司) 评估 NF 膜的表面粗糙度; 全自动接触角测量仪 (OCA15EC, 德国 DataPhysics 公司) 和 Zeta 电位测试仪 (SurPASS 3, 奥地利 Anton Paar 公司) 分别表征 NF 膜的表面亲疏水性和表面荷电性; 用电感耦合等离子谱仪 (Varian, 720-ES) 测定溶液元素浓度; 总有机碳分析仪 (TOC-L CPN, 日本 Shimadzu 公司) 检测溶液中的 TOC; 纳滤膜截留不同相对分子质量的 PEG, 通过式 (1) 计算膜的斯托克斯半径。

$$r = 16.73 \times 10^{-12} \times M^{0.557} \quad (1)$$

式中: r 为斯托克斯半径, m; M 为截留分子量。

1.4 渗透分离性能评价

采用小型错流平板纳滤装置评估纳滤膜的渗透性能, 在温度为 25 °C、0.4 MPa 的压力下预压 2 h, 待稳定后测试所制备膜的纯水通量。根据式 (2) 计算纳滤膜的纯水通量。

$$J = \frac{V}{A \times \Delta t} \quad (2)$$

式中: J 为纯水通量, L/(m² · h); V 为渗透液的体积, L; A 为有效膜面积, m²; Δt 为过滤测试时间, h。

在 25 °C、0.4 MPa 条件下, 用质量浓度 1 g/L 的盐 (Na₂SO₄、MgSO₄、MgCl₂、CaCl₂ 和 NaCl) 溶液进行纳滤膜脱盐性能测试。纳滤膜的截留率可由式 (3) 计算。

$$R = (1 - \frac{C_p}{C_f}) \times 100\% \quad (3)$$

式中: R 为膜的截留率, %; C_p 为渗透液的浓度, g/L; C_f 为进料液的浓度, g/L。

1.5 运行稳定性评估

以质量浓度为 1 g/L 的 Na₂SO₄ 溶液作为进料溶液, 评估纳滤膜性能的稳定性。为模拟实际运行过程中物理清洗对纳滤膜运行稳定性的影响, 运行稳定性实验分 3 个阶段进行。第一阶段运行时长设定为 8 h, 运行结束后对膜表面进行物理清洗; 第二阶段运行时长为 7 h, 运行结束后再次对膜表面进行物理清洗操作; 第三阶段运行时长为 6 h。在整个运行期间, 每隔 30 min 评估出水中盐的浓度和渗透通量。

1.6 抗污染性能评价

分别配制 10 mg/L 的 HA、BSA 和 SA 为进料溶液, 在 25 °C、0.4 MPa 的条件下过滤溶液 7 h。首先将制备的纳滤膜在纯水中预压 2 h 达到稳定的水通量, 初始纯水通量为 J_0 。然后将膜过滤含污染物的溶液 7 h, 每隔 15 min 记录 1 次渗透通量 J_s 。最后用去离子水对膜进行洗涤, 测定清洗后膜的纯水通量 J_w 。通过计算 NF 膜的通量衰减率 (FDR)、通量恢复率 (FRR)、可逆通量衰减率 (F_r) 和不可逆通量衰减率 (F_{ir}), 评估纳滤膜的抗污染性能。

$$FDR = \frac{J_0 - J_s}{J_0} \times 100\% \quad (4)$$

$$FRR = \frac{J_w}{J_0} \times 100\% \quad (5)$$

$$F_r = \frac{J_w - J_s}{J_w} \times 100\% \quad (6)$$

$$F_{ir} = \frac{J_0 - J_w}{J_0} \times 100\% \quad (7)$$

2 结果与讨论

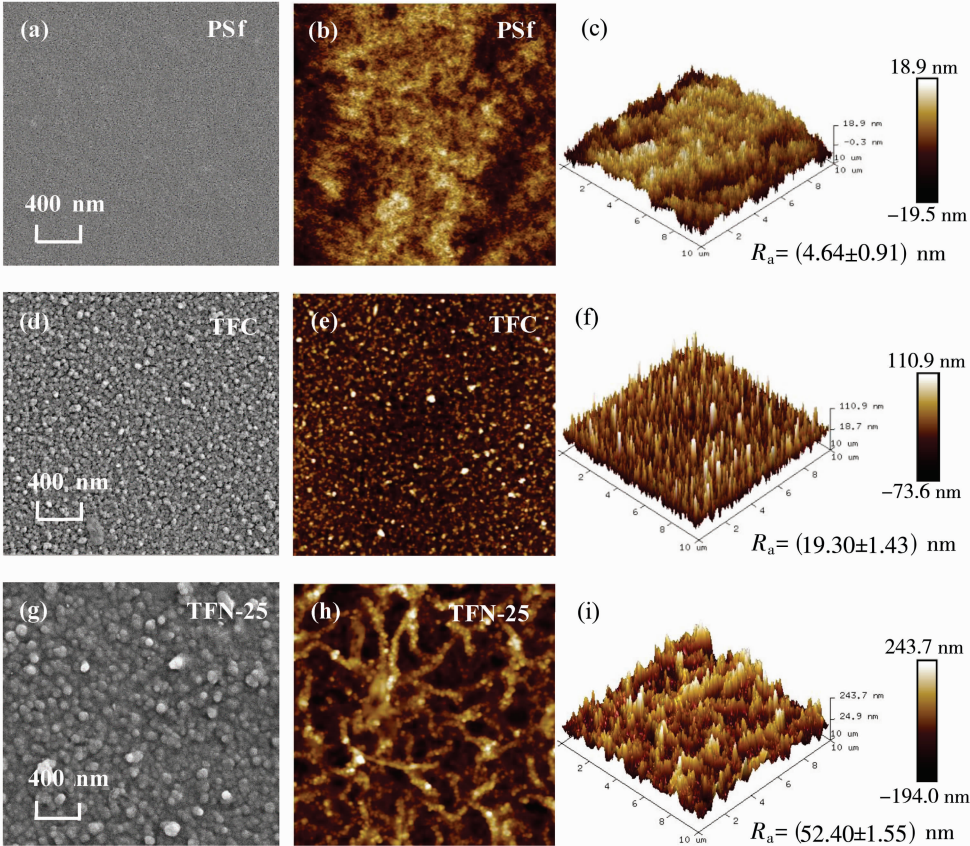
2.1 纳滤膜表面形貌

通过扫描电镜 (SEM) 对 CNCs 掺入聚酰胺层纳滤膜表面进行表征, 结果如图 2 所示。PSf 基膜表面平滑, 而 TFC 膜表面出现纳滤膜典型的结节状结构。由于 PIP 与 TMC 在界面聚合反应过程中, 分子快速交联产生大量的热量。快速的交联和热量释放导致界面聚合反应不稳定, 使得聚酰胺层在形成过程中出现褶皱膨出形成粗糙的凸起^[16]。相较于 TFC 膜, TFN-25 膜有更明显的颗粒状和凸起, 甚至出现了球状结构, 该结构提供了更多的水分子传输通道, 有利于提升 TFN 膜的纯水通量^[15]。这归因于

CNCs 携带了大量的羟基 (O—H) 基团,这些基团容易与其他基团形成氢键,通过氢键作用影响 PIP 向有机相的扩散速率,使其表面形貌发生较为明显的改变^[17].

通过原子力显微镜 (AFM) 对膜表面的粗糙度进行分析. 与 TFC 膜相比,TFN-25 膜的粗糙度由 19.30 nm 增加至 52.40 nm. CNCs 为棒状结构[图

1(c)],在膜表面的分布并非完全均匀会造成膜表面的凹凸起伏. 同时 CNCs 嵌入聚酰胺层时引入了更多的 O—H 基团,基团间的相互作用力增强,膜表面的结构变得相对松散. TFN-25 膜表面的峰谷起伏波动较大,与 SEM 的表征结果相吻合. 粗糙度的增加意味着膜与水接触的有效面积增大,有助于提升膜的渗透性能^[18].



表面 SEM:(a) PSf, (d) TFC, (g) TFN-25;粗糙度 AFM:(b) (c) PSf, (e) (f) TFC, (h) (i) TFN-25

图 2 膜的表面 SEM 及粗糙度 AFM

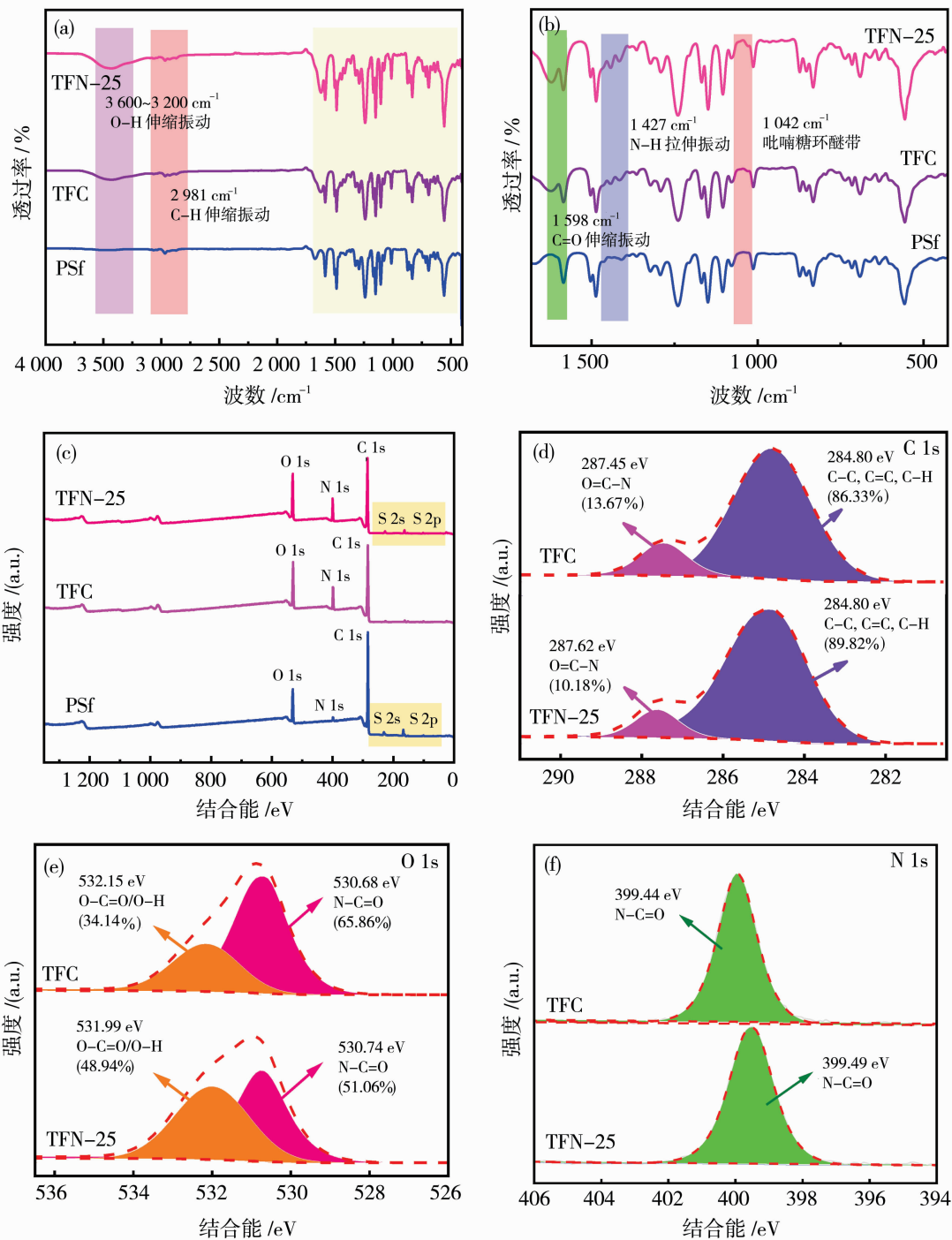
Fig. 2 Surface morphology SEM and roughness AFM of membranes

2.2 膜的表面化学结构和组成

利用 ATR-FTIR 对 PSf 基膜、TFC 膜和 TFN-25 膜的表面官能团表征分析,结果如图 3(a)、3(b) 所示. 相较于 PSf 基膜, TFC 膜和 TFN-25 膜在 1 598 和 1 427 cm^{-1} 处出现了新的特征峰, 1 598 cm^{-1} 处的特征峰代表 —CO—NH— 官能团中的 C=O 键伸缩振动, 而 1 427 cm^{-1} 处的特征峰为 N—H 的伸缩振动, 证明通过界面聚合反应在 PSf 基膜表面形成了聚酰胺活性层^[19]. 同时 TFC 膜和 TFN-25 膜在 3 200~3 600 cm^{-1} 范围内均观察到了 O—H 伸缩振动的特征峰, 由于在界面聚合过程中部分酰氯单体未完全参与反应形成羧基

(—COOH) 官能团. 值得注意的是, TFN-25 膜的 O—H 拉伸振动特征峰更为显著, 与其 CNCs 携带的亲水基团有关, 且 TFN-25 膜在 1 042 cm^{-1} 处呈现独特的特征峰, 该峰对应于纤维素的吡喃糖环醚带^[20], 说明通过界面聚合反应成功将 CNCs 嵌入聚酰胺活性层中.

通过 XPS 分析 CNCs 掺入聚酰胺层对膜表面化学元素组成的影响, 结果如图 3(c) 所示. TFC 膜和 TFN-25 膜均有 C、N 和 O 元素信号为聚酰胺纳滤膜的典型特征峰. 与 TFC 膜相比, TFN-25 膜中出现微弱的 S 元素信号, 这归因于 CNCs 由硫酸水解制备而成使其携带了微量的硫酸酰基团



(a) (b) ATR-FTIR; (c) 总谱图; (d) C 1s、(e) O 1s、(f) N 1s 精细谱图

图 3 膜的 ATR-FTIR 表征及 XPS 分析

Fig. 3 ATR-FTIR and XPS of membranes

[图 1(b)],进一步证实了 CNCs 成功掺入聚酰胺层中. C 1s 谱图[图 3(d)]中可拟合出两个峰分别对应于 O=C-N 和 C-C、C=C、C-H 基团^[21];而在 O 1s 谱图[图 3(e)]中则解析出 O-C=O/O-H 和 N-C=O 两个峰. 对比 TFC 膜和 TFN-25 膜,

可以看出 TFN-25 膜的 O=C-N 含量相对较低,而 O-C=O/O-H 含量则明显较高. 这一差异主要源于两膜交联度不同(表 2),TFN-25 膜的交联度低于 TFC 膜,其在结构上相对较为松散. 故 TFN-25 膜中有机相单体更容易以均苯三甲酸的形

式从聚酰胺膜中脱离出来使得酰胺键含量降低,而 $-COOH$ 含量相应上升^[22-23]. 此外 CNCs 本身携带了大量的 $O-H$ 基团是 TFN-25 膜中 $O-C=O/O-H$ 含量升高的重要原因.

表 2 纳滤膜表面的元素含量和交联度

Table 2 Elemental content and cross-linking degree on the surface of nanofiltration membranes					
膜编号	C/%	N/%	O/%	O/N	DNC/%
TFC	72.18	11.52	16.29	1.41	49.20
TFN-25	70.84	11.17	17.99	1.61	29.91

2.3 膜表面的亲疏水性和 Zeta 电位

纳滤膜表面接触角测定结果如图 4(a)所示. 从图 4(a)中可以看出,TFC 膜的接触角相较于 PSf 基膜有所减小,这归因于 PIP 与 TMC 的缩聚反应中部分未参与反应的 TMC 会水解成亲水性的 $O-H$ 基团,这些基团的存在提升了膜表面的亲水性. 随着 CNCs 负载量的增加,TFN 膜的亲水性呈逐渐增强的趋势. 特别地,TFN-25 膜的接触角仅为 37.4° ,明显低于 TFC 膜的 51.1° . CNCs 作为亲水性材料对膜表面的亲水性有显著的提升作用. 根据 AFM 表征(图 2)可知,CNCs 的加入会增大膜表面的粗糙度,膜表面粗糙度的提升意味着进水与膜的接触面

积增大,当水滴落在膜表面时,由于表面张力的作用水滴更容易湿润膜表面导致接触角的减小^[24]. 同时 CNCs 在掺入水相中还会对 PIP 与 TMC 的界面聚合反应产生抑制作用,膜表面有更多的 TMC 单体得以保留并发生水解形成羧酸离子,进一步增强了膜的亲水性. TFN 膜接触角的减小意味着膜表面亲水性的提高,有利于在膜表面形成一层水化层,有效阻挡污染物与膜表面直接接触,降低膜污染的风险.

图 4(b)为 CNCs 引入聚酰胺层对膜表面 Zeta 电位的影响. 由图 4(b)可知,随着 pH 的提高,TFC 膜和 TFN-25 膜负电性增强. 在相同 pH 值下,TFN-25 膜的 Zeta 电位相较于 TFC 膜更小,即负电性更强. 这归因于 CNCs 本身携带了电负性较强的硫酸酯基团^[25][图 1(b)],这些基团的存在使得 TFN-25 膜表面具有更多的负电荷. CNCs 的引入还抑制了 PIP 与 TMC 之间的缩聚反应导致膜表面有更多的 TMC 单体发生水解形成羧酸离子,羧酸离子同样以负电形式存在,为膜表面提供了更为丰富的负电荷. 因此 TFN-25 膜表面的负电荷密度相较于 TFC 膜更高,故 TFN-25 膜与特征污染物之间产生了更强的静电斥力,有效地阻止污染物靠近并吸附在膜表面,从而显著缓解膜污染问题.

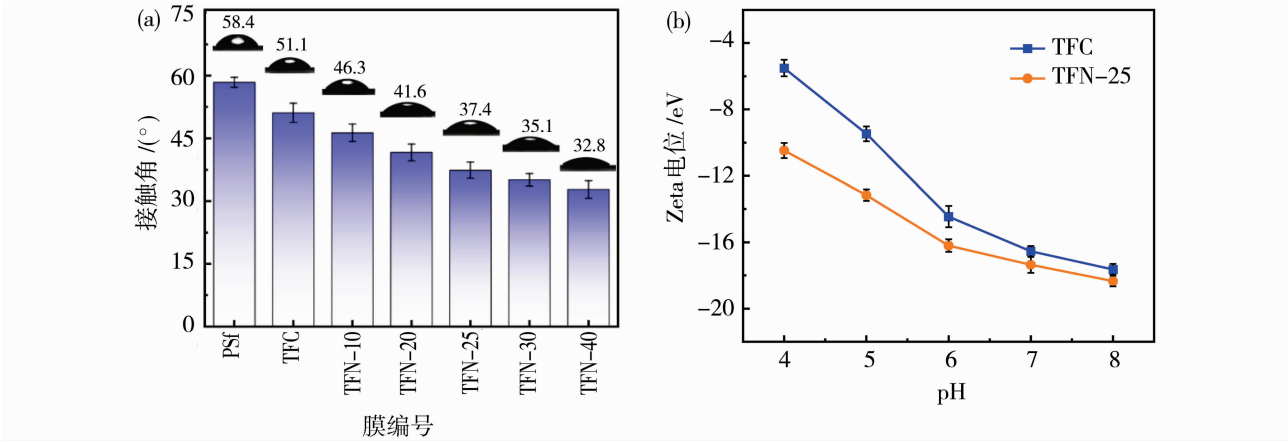


图 4 TFC 膜和 TFN-25 膜的接触角(a)及 Zeta 电位(b)
Fig. 4 Contact angle (a) and Zeta potential (b) of TFC and TFN-25 membranes

2.4 膜的孔径大小

CNCs 改性纳滤膜截留分子量测定结果如图 5 所示. TFC 膜的截留分子量为 281,而 TFN-25 膜的截留分子量则为 377. 通过式(1)进一步的计算,TFN-25 膜的孔径为 0.45 nm,明显高于 TFC 膜孔径的 0.39 nm,证明 CNCs 嵌入酰胺层会导致纳滤膜孔径增大. 由于 CNCs 水相溶液中,CNCs 的部分

$O-H$ 基团会与 PIP 的胺基发生反应键结,CNCs 的 $O-H$ 基团与 TMC 的酰氯基之间形成了一种竞争关系,减缓了 PIP 胺基与 TMC 酰氯基的反应速率,形成的聚酰胺层结构更为疏松. 此外 CNCs 本身的粒径范围在 $1\sim20\text{ nm}$,这一尺寸特性也有效地增大了纳滤膜的孔径,有利于水分子更顺畅地通过膜层.

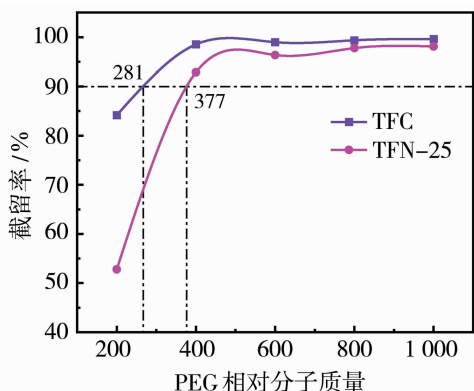


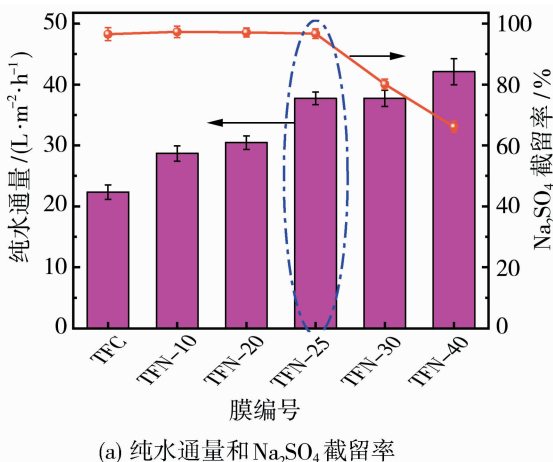
图 5 TFC 膜和 TFN-25 膜的截留分子量
Fig. 5 Molecular weight cutoff of TFC and TFN-25 membranes

2.5 纳滤膜的渗透分离性能

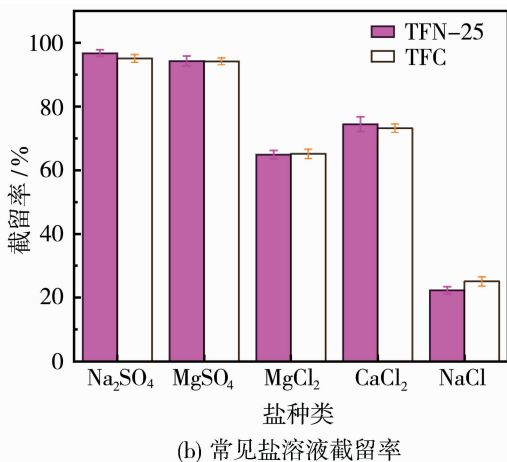
对 TFC 膜及不同 CNCs 负载量的复合纳滤膜进行纯水通量和硫酸钠截留率评估,结果如图 6(a) 所示. 随着 CNCs 质量分数增加到 0.02%, 纯水通量由 22.33 L/(m² · h) 提升至 30.46 L/(m² · h), 对 Na₂SO₄ 的截留率也略有提高, 均高于 95%. 这归因于 CNCs 负载量的增大, 不仅增强了膜表面的亲水性[图 4(a)], 还提高了聚酰胺层的完整性和电负性[图 4(b)], 从而优化了膜的渗透分离性能. 特别地, 当 CNCs 质量分数为 0.025% 时, 纯水通量是 TFC 膜的 1.69 倍, 而对 Na₂SO₄ 截留率依然保持在 96.67% 的较高水平. 结果表明, CNCs 嵌入聚酰胺

层能有效缓解“Trade-off”效应, 在该条件下制备的 TFN 膜渗透分离性能较好. 然而当 CNCs 浓度继续增加时, 虽然水通量出现了大幅度上升, 但 Na₂SO₄ 的截留率却有所下降, 可能是 CNCs 浓度过高导致了团聚现象, 进而在聚酰胺层中形成了缺陷, 降低了膜对盐的截留能力.

CNCs 改性纳滤膜对截盐性能的影响结果如图 6(b) 所示. TFC 膜与 TFN-25 膜对盐的截留率顺序一致, 均为 Na₂SO₄ > MgSO₄ > CaCl₂ > MgCl₂ > NaCl, 完全符合带负电荷纳滤膜对盐离子的截留趋势. 同时 TFN-25 膜对 4 种盐溶液的截留率均高于 TFC 膜, 进一步证明 CNCs 改性的有效性. 两种膜对 Na₂SO₄ 和 MgSO₄ 截留率均高于 90%, 而对 MgCl₂、CaCl₂ 和 NaCl 截留率则相对较低, 说明纳滤膜对二价阴离子的截留性能明显优于单价离子. 纳滤膜对盐溶液的截留主要通过道南效应和尺寸筛分协同作用, 由于 TFN-25 膜和 TFC 膜均带负电, 它们对二价阴离子 SO₄²⁻ 的静电排斥力更大. 此外盐溶液的截留率还与离子的水合半径有关, Mg²⁺、Ca²⁺、Na⁺ 和 Cl⁻ 的水合半径分别为 0.428、0.412、0.358 和 0.332 nm^[26-27]. 除 NaCl 外, TFN-25 膜对其他 4 种盐溶液的截留率均高于 TFC 膜. 尽管 TFN-25 膜的孔径(见图 5)稍大, 但 CNCs 的改性使得其对大部分盐溶液的截留性能得到了显著提升.



(a) 纯水通量和 Na₂SO₄ 截留率



(b) 常见盐溶液截留率

图 6 TFC 膜和 TFN-25 膜的渗透分离性能

Fig. 6 Permeation and separation performance of TFC and TFN-25 membranes

2.6 纳滤膜性能的稳定性

纳滤膜性能的稳定性是衡量其性能的关键指标之一. 为了评估 TFC 膜和 TFN-25 膜的运行稳定性, 分别过滤质量浓度为 1 g/L 的 Na₂SO₄ 溶液, 总

运行时长为 21 h, 结果如图 7 所示. 第一阶段, TFC 膜和 TFN-25 膜的渗透通量均呈现出先下降后趋于稳定的趋势, 而 Na₂SO₄ 的截留率则逐渐上升, 这归因于浓差极化现象的存在导致渗透通量初期降

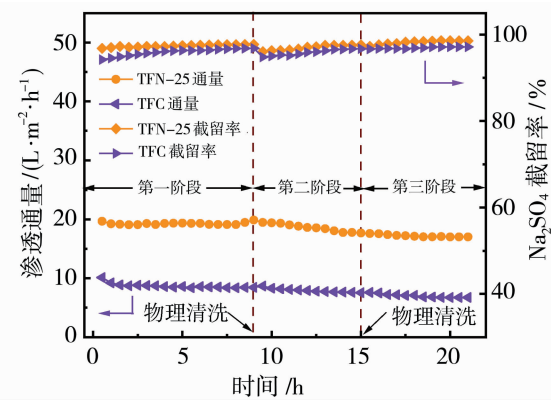


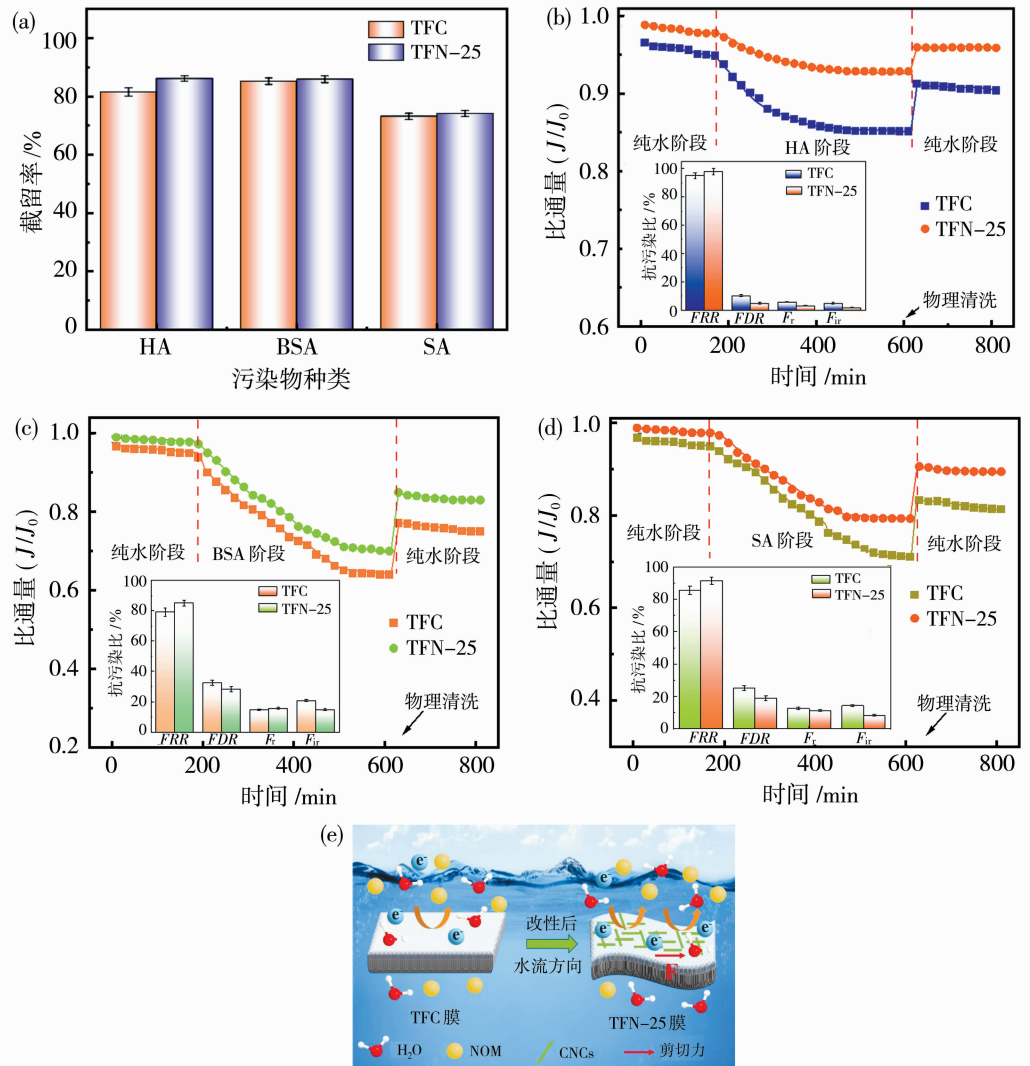
图7 TFC膜和TFN-25膜21 h运行稳定性
Fig. 7 Stability of TFC and TFN-25 membranes
for 21 hours of operation

低,而截留率逐渐增大.进入第二个阶段后,两种膜

的通量和截留率均出现波动,主要是由于物理清洗后沉积在膜表面的污染物被有效去除使得通量有所恢复,然而清洗后的膜性能并未完全恢复到初始状态,通量和截留率仍存在一定的波动.第三阶段,两种膜的性能基本趋于稳定.总的来说,TFN-25膜在3个阶段处于较为稳定的状态,其渗透通量基本稳定在17.09 L/(m² · h),Na₂SO₄的截留率高达98%.TFN-25膜的稳定性得益于CNCs结构存在着大量的缔合氢键,这些氢键作用强大,赋予了CNCs良好的机械稳定性^[28].

2.7 膜的抗污染性能

纳滤膜对腐殖酸、牛血清蛋白和海藻酸钠3种污染物的截留率如图8(a)所示. TFN-25膜对3种特征污染物的截留率均高于TFC膜,与TFN-25



(a) 3种特征污染物截留率;(b) HA的比通量;(c) BSA的比通量;(d) SA的比通量;(e) 抗污染机理

图8 膜的抗污染性能
Fig. 8 Antifouling performance of membranes

膜表面较强的电负性和粗糙的表面结构有关。尽管 TFN-25 膜在静电排斥方面表现出优势,但其对污染物的截留率提升并不显著,可能与 TFN-25 膜相对较大的孔径有关(见图 5),导致尺寸筛分作用有所降低。

纳滤膜过滤 3 种污染物通量的变化趋势如图 8(b)~8(d)所示。两种膜的比通量在过滤初期均呈现下降趋势,这一变化是由于污染物与膜表面的相互作用,导致有机物沉积在膜表面降低膜通量。从图 8(c)和 8(d)中可以看出,BSA 和 SA 通量下降趋势明显大于 HA,因为 BSA 相对分子质量大,而 SA 容易与钙离子螯合,在膜表面形成厚重的水凝层从而加剧膜孔的堵塞。当通量下降到一定程度后,通量趋于稳定,可能是因为污染物沉积与脱附达到一个相对平衡的状态。同时 TFN-25 膜对 HA、BSA 和 SA 的通量恢复率分别为 97.80%、85.05%和 91.45%均高于 TFC 膜,且 TFN-25 膜的不可逆通量衰减率也均低于 TFC 膜。表明相较于 TFC 膜,TFN-25 膜表现出更优异的抗污染性能,其抗污染机理如图 8(e)所示。

为了有效去除污染物并降低膜污染,降低污染物的吸附和提升膜表面与污染物的排斥力至关重要。在界面聚合过程中嵌入亲水性的 CNCs,提高了膜表面的亲水性,在膜表面形成水化层,有效减少了污染物与膜的直接接触。此外 CNCs 的引入还增强了膜表面的电负性,进一步增强了膜与污染物之间的静电排斥作用,显著抑制了污染物的附着。SEM 图像显示,TFN-25 膜表面呈现球状结构,这种结构能够干扰水流并产生涡流从而创造有利的流体动力学环境,增加局部剪切应力减少污染物的沉积^[29-30]。因此 TFN-25 膜表现出良好的抗污染性能。

3 结论

采用哌嗪作为水相单体,均苯三甲酰氯作为有机相单体,通过界面聚合反应将纤维素纳米晶体嵌入聚酰胺层,成功制备了 TFN 膜。纤维素纳米晶体富含羟基基团和较强的电负性,这些特性显著提升了 TFN 膜的性能。

1) TFN-25 膜的表面形成了独特的球状结构,粗糙度增大、亲水性和电负性增强,并引入了 O-H 基团,精准改善了膜的理化性质。

2) TFN-25 膜的纯水通量为 37.73 L/(m² ·

h),较 TFC 膜提升了 65%。同时,该膜对 Na₂SO₄ 的截留率为 96.67%,也保持在较高水平。在稳定性实验中,TFN-25 膜表现出了良好的稳定性能。

3) TFN-25 膜的抗污染性能较 TFC 膜有显著提升。对于牛血清蛋白、腐殖酸和海藻酸钠 3 种特征污染物,TFN-25 膜的通量恢复率均高于 85%,具有良好的抗污染性能。

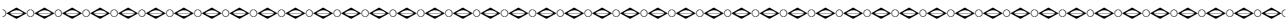
参考文献:

- [1] Li H, Chen Y, Zhang J, *et al.* Pilot study on nanofiltration membrane in advanced treatment of drinking water[J]. *Water Sci Technol Water Sup*, 2020, 20(6): 2043—2053.
- [2] Lebad M S, Ballot A, Vogelsang C, *et al.* Removal of a cyanotoxins mixture by loose nanofiltration membranes applied in drinking water production [J]. *J Water Process Eng*, 2024, 57: 104694.
- [3] Guo X, Liu C, Feng B, *et al.* Evaluation of membrane fouling control for brackish water treatment using a modified polyamide composite nanofiltration membrane [J/OL]. 2023, 13(1):10.3390/membrane13010038.
- [4] Li S, Bai L, Ding J, *et al.* Nanofiltration membranes with salt-responsive ion valves for enhanced separation performance in brackish water treatment: A battle against the limitation of salt concentration[J]. *Environ Sci Technol*, 2023, 57(38): 14452—14463.
- [5] Lee J, Shin Y, Boo C, *et al.* Performance, limitation, and opportunities of acid-resistant nanofiltration membranes for industrial wastewater treatment[J]. *J Membr Sci*, 2023, 666: 121142.
- [6] Premachandra A, O'Brien S, Perna N, *et al.* Treatment of complex multi-sourced industrial wastewater — New opportunities for nanofiltration membranes [J]. *Chem Eng Res Des*, 2021, 168: 499—509.
- [7] Solouki S, Karrabi M, Eftekhari M. Application of a functionalized thin-film composite nanofiltration membrane in water desalination[J]. *J Mol Liq*, 2024, 399: 124399.
- [8] Usman J, Yogarathinam L T, Baig N, *et al.* MXene-enhanced sulfonated TFN nanofiltration membranes for improved desalination performance [J]. *Desalination*, 2024, 581: 117566.
- [9] Kim S M, Hong S, Duy Nguyen B T, *et al.* Effect of additives during interfacial polymerization reaction for fabrication of organic solvent nanofiltration (OSN) membranes[J/OL]. 2021, 13(11): 10.3390/polym

- 13111716.
- [10] 王新乐, 刘铭辉, 于海军, 等. 两性离子纳滤膜的制备及抗污染性能研究[J]. 膜科学与技术, 2021, 41(6): 51—59.
- [11] Guo Y, Li T Y, Xiao K, *et al.* Key foulants and their interactive effect in organic fouling of nanofiltration membranes[J]. J Membr Sci, 2020, 610: 118252.
- [12] Yang Y, Chen Z, Zhang J, *et al.* Preparation and applications of the cellulose nanocrystal[J]. Int J Polym Sci, 2019, 2019(1): 1767028.
- [13] Nagarajan K J, Ramanujam N R, Sanjay M R, *et al.* A comprehensive review on cellulose nanocrystals and cellulose nanofibers: pretreatment, preparation, and characterization[J]. Polym Compos, 2021, 42(4): 1588—1630.
- [14] Huang S, Wu M B, Zhu C Y, *et al.* Polyamide nanofiltration membranes incorporated with cellulose nanocrystals for enhanced water flux and chlorine resistance [J]. ACS Sustain Chem Eng, 2019, 7(14): 12315—12322.
- [15] Bai L, Liu Y, 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]. Chem Eng J, 2019, 358: 1519—1528.
- [16] Lai C, Zhu X, Li J, *et al.* pH-regulated interfacially polymerized nanofiltration membranes to achieve high separation of NOM and moderate desalination for purifying ground water [J]. Desalination, 2022, 544: 116148.
- [17] Yu H Y, Yao J M. Reinforcing properties of bacterial polyester with different cellulose nanocrystals via modulating hydrogen bonds [J]. Compos Sci Technol, 2016, 136: 53—60.
- [18] Zhang H, Chen Y, Tang S, *et al.* Regulation of interfacial polymerization process based on reversible enamine reaction for high performance nanofiltration membrane[J]. J Membr Sci, 2022, 664: 121070.
- [19] Wang Y, Yang Z, Liu L, *et al.* Construction of high performance thin-film nanocomposite nanofiltration membrane by incorporation of hydrophobic MOF-derived nanocages [J]. Appl Surf Sci, 2021, 570: 151093.
- [20] Rahimi K Y, Rahbari S M, Ghadami J G A. Thin film nanocomposite nanofiltration membrane incorporated with cellulose nanocrystals with superior anti-organic fouling affinity[J]. Environ Sci: Water Res Technol, 2020, 6(3): 715—723.
- [21] Liu L, Wu W, Jin X, *et al.* Interfacial polymerization on polyethersulfone ultrafiltration membrane to prepare nanofiltration layers for dye separation [J/OL]. 2023, 15(9):10.339/polym15092018.
- [22] Zhu Q Y, Xu Z Y, Fu J H, *et al.* Can the mixed-charged NF membrane directly obtained by the interfacial polymerization of PIP and TMC? [J]. Desalination, 2023, 558: 116623.
- [23] Liu S, Wang Z, Zhao L, *et al.* Tröger's base-regulated interfacial polymerization of polyamide nanofiltration membranes with enhanced performance [J]. J Membr Sci, 2023, 682: 121787.
- [24] Tang S, Chen Y, Zhang H, *et al.* A novel loose nanofiltration membrane with high permeance and anti-fouling performance based on aqueous monomer piperazine-2-carboxylic acid for efficient dye/salt separation[J]. Chem Eng J, 2023, 475: 146111.
- [25] Fang S, Guan K, Mai Z, *et al.* Complexation of cellulose nanocrystals and amine monomer for improved interfacial polymerization of nanofiltration membrane[J]. J Membr Sci, 2023, 687: 122048.
- [26] Abedi F, Dubé M A, Emadzadeh D, *et al.* Improving nanofiltration performance using modified cellulose nanocrystal-based TFN membranes[J]. J Membr Sci, 2023, 670: 121369.
- [27] Adeniyi A, Gonzalez O D, Pochat B C, *et al.* Incorporation of cellulose nanocrystals (CNC) derived from sawdust into polyamide thin-film composite membranes for enhanced water recovery[J]. Alex Eng J, 2020, 59(6): 4201—4210.
- [28] Shang Z, An X, Seta F T, *et al.* Improving dispersion stability of hydrochloric acid hydrolyzed cellulose nanocrystals[J]. Carbohydr Polym, 2019, 222: 115037.
- [29] Li Y, Li J, Zhu D, *et al.* Facile dual-functionalization of NF membranes with excellent chlorine resistance and good antifouling property by in-situ grafting of zwitterions [J]. Sep Purif Technol, 2023, 315: 123660.
- [30] He Y, Miao J, Jiang Z, *et al.* Improving the anti-fouling property and permeate flux of hollow fiber composite nanofiltration membrane using β -cyclodextrin[J]. Sci Rep, 2019, 9(1): 12435.

The surface properties of the foulants were characterized using Zeta potential analysis and contact angle measurement, and interfacial thermodynamic modeling was conducted with the extended Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek (XDLVO) theory to investigate the underlying mechanisms thoroughly. Results indicated that under different pH environments, electrostatic repulsion between foulants and changes in interfacial free energy between the foulants and the membrane were critical factors influencing fouling behavior. These findings provide important theoretical support for understanding membrane fouling phenomena and offer new perspectives and strategies for developing effective fouling control measures.

Key words: ultrafiltration; membrane fouling; sodium alginate; pH; thermodynamic analysis



(上接第 29 页)

Preparation of high-flux composite nanofiltration membranes based on interfacial polymerization of cellulose nanocrystals for resistance to organic contamination

FENG Guizhen, ZHANG Huomei, CHEN Jun, MO Kailin, CUI Zhicheng
(School of Civil Engineering and Architecture, East China Jiaotong University, Nanchang 330013, China)

Abstract: To enhance the permeation separation and antifouling properties of traditional polyamide nanofiltration membranes, hydrophilic cellulose nanocrystals (CNCs) were introduced into the polyamide layer of the nanofiltration membrane through interfacial polymerization, resulting in the preparation of antifouling cellulose nanocrystal composite nanofiltration membranes (TFN-25 membranes). The TFN-25 membranes were characterized using techniques such as scanning electron microscopy (SEM) and Zeta potential measurements. The impact of CNCs on the surface morphology, structure, permeation separation, and antifouling properties of the nanofiltration membranes was investigated. The results demonstrated that the surface of the TFN-25 membrane developed a spherical structure, increased roughness, enhanced hydrophilicity, and a more negative electrical charge. Under an operating pressure of 0.4 MPa, the TFN-25 membrane exhibited a pure water flux of 37.73 L/(m² · h) and a Na₂SO₄ rejection rate of 96.67%. It maintained good stability during a 21 hours desalination test. The flux recovery rates of the TFN-25 membrane for humic acid, bovine serum albumin, and sodium alginate were 97.80%, 85.05%, and 91.45%, respectively, indicating improved antifouling performance.

Key words: cellulose nanocrystals; interfacial polymerization; composite nanofiltration membranes; anti-contamination.

欢迎投稿 欢迎订阅 欢迎刊登广告