

# 界面聚合法制备低压中空纤维纳滤复合膜

张 梁, 王 涛, 姚冬雪, 关 悦, 孟建强\*

(天津工业大学, 省部共建分离膜与膜过程国家重点实验室, 材料科学与工程学院, 天津 300387)

**摘要:** 现有中空纤维纳滤膜在实际应用中能耗较高. 采用干湿法纺丝技术制备聚砜(PSf)中空纤维超滤膜作为基膜, 分别选用哌嗪(PIP)和均苯三甲酰氯(TMC)为水相单体和有机相单体, 通过界面聚合工艺的优化, 成功制备了低压中空纤维纳滤膜. 用扫描电子显微镜和原子力显微镜对膜表面形貌进行表征, 用傅里叶变换红外光谱仪和X射线光电子能谱仪分析膜表面的化学结构和元素组成, 测试了复合膜的表面水接触角、Zeta 电位、截留分子量和孔径分布, 研究了单体浓度、界面聚合反应时间以及测试压力对复合膜性能的影响并确定了最佳的工艺条件. 结果表明, 优化的低压中空纤维纳滤膜具有低交联度的聚酰胺功能层, 在 0.2 MPa 的测试压力下, 纯水通量达到  $(16.0 \pm 0.4) \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ , 对质量浓度为 1 g/L 的盐溶液的截留率为  $\text{Na}_2\text{SO}_4 (94.2\% \pm 0.9\%) > \text{MgSO}_4 (92.2\% \pm 0.9\%) > \text{MgCl}_2 (51.0\% \pm 0.5\%) > \text{NaCl} (9.5\% \pm 0.3\%)$ , 表现出优异的  $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{NaCl}$  选择性.

**关键词:** 界面聚合; 纳滤; 中空纤维膜; 低压; 薄层复合膜

**中图分类号:** TQ028; TB324 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-8924(2024)02-0080-09

**doi:** 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2024.02.010

纳滤技术是一种可以截留或筛分水中的小分子染料、多价盐离子或天然有机物同时拥有较高水通量的膜分离技术<sup>[1]</sup>. 目前, 纳滤技术已被广泛应用于海水淡化<sup>[2]</sup>、工艺处理<sup>[3]</sup>、染料脱盐<sup>[4]</sup>、硬水软化<sup>[5]</sup>等领域. 按膜材料的构型, 纳滤膜主要有平板(卷式)和中空纤维 2 种<sup>[6]</sup>. 与平板膜相比, 中空纤维膜具有自支撑结构、比表面积大、组件的装填密度高的特点, 因而具有空间占用小、膜组件运输和更换成本低等优势<sup>[7-8]</sup>. 因此, 中空纤维纳滤膜在近年来受到越来越多的关注.

界面聚合法是制备中空纤维纳滤膜的常用方法之一<sup>[9]</sup>, 这是因为界面聚合法具有操作简单、反应条件温和、时间成本低等优点<sup>[10]</sup>. Zhou 等<sup>[11]</sup>将聚醚砜

(PES)中空纤维膜作为基膜, 分别以哌嗪(PIP)和均苯三甲酰氯(TMC)作为水相单体和有机相单体, 通过界面聚合法制备了中空纤维纳滤膜, 可以有效去除水溶液中含氧阴离子和三价铁离子, 该膜在 0.6 MPa 的测试压力下纯水通量为  $31.2 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ . 近年来对于界面聚合法制备中空纤维纳滤膜的研究集中在其性能的优化方面. Shi 等<sup>[12]</sup>分别以 PIP 和 TMC 为水相单体和有机相单体, 通过界面聚合法制备了中空纤维复合纳滤膜, 并通过将聚对苯二甲酰胺(PPTA)/PSf 共混颗粒引入 PIP 水相的方法将其嵌入聚酰胺(PA)层中, 以提高膜的水通量. 结果表明, 共混颗粒的引入有效提高了膜的亲水性、负电性和水通量, 经过优化的纳滤膜在 0.7 MPa

收稿日期: 2023-05-17; 修改稿收到日期: 2023-06-12

基金项目: 国家自然科学基金(22075206)

第一作者简介: 张 梁(1996-), 男, 河南开封人, 硕士研究生, 研究方向为中空纤维纳滤膜制备及性能研究. \* 通讯作者:  
E-mail: jianqiang.meng@hotmail.com; jianqiang.meng@tiangong.edu.cn

引用本文: 张 梁, 王 涛, 姚冬雪, 等. 界面聚合法制备低压中空纤维纳滤复合膜[J]. 膜科学与技术, 2024, 44(2): 80-88.

Citation: Zhang L, Wang T, Yao D X, et al. Preparation of low-pressure hollow fiber nanofiltration composite membranes via interfacial polymerization[J]. Membrane Science and Technology(Chinese), 2024, 44(2): 80-88.

下保持了对  $\text{MgSO}_4$  98.1%的截留率,水通量达到  $54.6 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{MPa})$ . 史乐等<sup>[13]</sup>以新型高哌嗪(HPIP)为水相单体、TMC 为有机相单体,以 PVC 中空纤维膜作为基膜,通过界面聚合法制备了具有高  $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{NaCl}$  选择性的中空纤维纳滤膜,该膜对  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  和  $\text{NaCl}$  的截留率分别为 98.0%和 14.2%,同时对  $\text{NaCl}$  水溶液的渗透通量为  $39.7 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ .

传统纳滤过程的操作压力通常达到 0.6 MPa 甚至更高,较高的工作压力导致其存在能耗高、膜使用寿命短等问题<sup>[14]</sup>. 制备大通量纳滤膜,在 0.2 MPa 的低压下实现纳滤过程,拥有良好的发展前景;然而,目前关于低压中空纤维纳滤膜的报道还非常少见. 笔者首先通过干湿法纺丝技术制备了 PSf 中空纤维超滤膜. 然后,以其为基膜,PIP 和 TMC 分别为水相单体和有机相单体,通过界面聚合法制备了聚砜/聚酰胺(PSf/PA)低压中空纤维纳滤膜,并考察了单体浓度、界面聚合反应时间和测试压力对其性能的影响. 通过界面聚合工艺的优化,得到了低交联度的 PA 层,成功制备了同时具有较高通量和优异的  $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{NaCl}$  选择性的低压中空纤维纳滤膜,为低压中空纤维纳滤膜的制备提供了新的思路.

# 1 实验部分

## 1.1 实验材料及仪器

材料:PSf,美国 Solvay S. A 公司;聚乙烯吡咯烷酮(PVP),分析纯,无锡市亚泰联合化工有限公司; $N,N$ -二甲基乙酰胺(DMAC)、正己烷、三乙胺、硫酸钠、硫酸镁、氯化钠、氯化镁、甘油,分析纯,天津科密欧化学试剂有限公司;PIP、TMC、聚乙二醇(PEG)200、PEG400、PEG600,分析纯,阿拉丁试剂有限公司.

仪器:干湿法纺丝机,实验室自制;膜性能测试装置,实验室自制;FE30 电导率仪,上海梅特勒-托利多仪器有限公司;TOC-L CPH/CPN 总有机碳分析仪,日本岛津公司.

## 1.2 实验过程

### 1.2.1 聚砜(PSf)基膜的制备

采用实验室自制的纺丝机制备了 PSf 中空纤维超滤膜(纺丝参数见表 1),其具体制备过程如下:

在纺丝液罐中依次加入 DMAc、充分烘干的 PSf 颗粒和 PVP 粉末,在  $50\text{ }^\circ\text{C}$  条件下搅拌 12 h 使其充分溶解得到澄清的铸膜液,随后静置 12 h 脱泡. 使用实验室自制的纺丝机制备中空纤维膜,将收集的中空纤维膜置于冰水中浸泡 2 h,然后用大量去离子水浸泡 12 h 以去除膜中残留溶剂,最后保存于去离子水中备用.

表 1 PSf 基膜的纺丝参数

Table 1 Spinning conditions for PSf hollow fiber substrates

纺丝条件	参数
铸膜液流速/ $(\text{mL} \cdot \text{min}^{-1})$	3
气隙距离/cm	0.5
铸膜液温度/ $^\circ\text{C}$	50
凝固浴成分	水
凝固浴温度/ $^\circ\text{C}$	40
喷头头尺寸/mm	外径/内径(1.7/1.0)
卷绕速度/ $(\text{m} \cdot \text{min}^{-1})$	14.4

### 1.2.2 聚砜/聚酰胺(PSf/PA)中空纤维复合膜的制备

在制备好的 PSf 基膜表面进行界面聚合. 具体操作步骤如下:分别配置水相溶液和有机相溶液,水相单体为 PIP,溶剂为去离子水,添加剂为三乙胺;有机相单体为 TMC,溶剂为正己烷. 用实验室设计的连续涂覆设备制备 PSf/PA-HF 膜<sup>[15]</sup>. 制备过程如图 1 所示,将制得的中空纤维膜命名为 PSf/PA-HF 膜,PSf/PA-HF 膜的具体制备参数如表 2 所示.

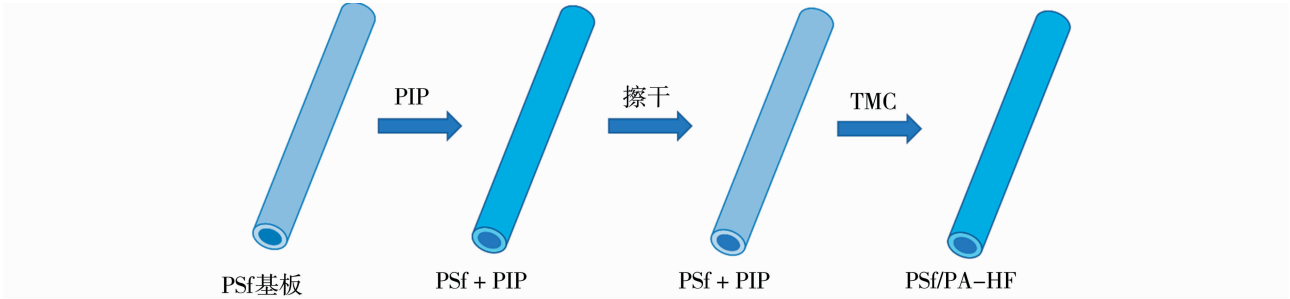


图 1 PSf/PA-HF 膜制备工艺示意图

Fig. 1 Schematic diagram of preparation process of PSf/PA-HF membranes

表 2 PSf/PA-HF 膜的制膜参数

Table 2 Process parameters of PSf/PA-HF membranes

膜样品	PIP 质量 分数/%	TMC 质量 分数/%	反应时 间/s
PSf/PA-I	2	0.05	15
PSf/PA-II	2	0.15	15
PSf/PA-III	2	0.25	15
PSf/PA-IV	1	0.15	15
PSf/PA-V	3	0.15	15

1.3 测试与表征

1.3.1 膜表面的物理化学性质表征

用美国 Thermofisher 科技公司的 Nicolet iS50 型傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 仪分析膜的化学结构;用日本日立公司的 Regulus 8100 型冷场发射扫描电子显微镜 (SEM) 观察复合膜表面及断面的形貌;用美国布鲁克公司型号为 Icon 原子力显微镜 (AFM) 的轻敲模式来测试膜表面的粗糙度;用奥地利安东帕公司型号为 SURPASS-3 固体表面 Zeta 电位仪来测试不同 pH 值下膜的表面 Zeta 电位;用德国 KRUSS 公司的 DSA 30S 型接触角测试仪测试膜表面在室温下与 1 μL 水滴的接触角;采用 Thermofisher 公司的 K-alpha 型 X 射线光电子能谱 (XPS) 仪对膜样品进行表征. 根据元素含量分析的结果计算 PA 层的交联度, 计算公式如式(1)和(2)<sup>[16]</sup>:

$$|a+b|=1 \tag{1}$$

$$\frac{O}{N}=\frac{3a+4b}{3a+2b} \tag{2}$$

公式(1)和(2)中,  $a, b$  分别代表 PA 层中交联结构和非交联结构在整个 PA 层中的占比,  $O$  代表膜表面氧元素的原子含量占比,  $N$  代表膜表面氮元素的原子含量占比.

1.3.2 膜的渗透性能与分离性能表征

使用实验室自制的错流过滤装置对膜的纯水通量和盐截留率进行测试, 装置的最大运行压力为 0.9 MPa, 最大流速为 1.7 L/min. 测试时采用的膜组件中膜丝根数为 5 根, 膜总面积为  $1.57 \times 10^{-3} \text{ m}^2$ , 测试条件为 25 °C, 开始测试前使用纯水预压 30 min, 除纯水通量测试以外, 其他操作中运行压力和错流速度保持不变. 渗透通量  $[J, \text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})]$  定义为公式(3):

$$J=\frac{V}{At} \tag{3}$$

式中:  $V$  表示液体的渗透量(L);  $A$  表示膜的有效面积( $\text{m}^2$ );  $t$  表示渗透时间(h).

膜的盐截留率通过公式(4)计算.

$$R=(1-\frac{C_p}{C_f}) \times 100\% \tag{4}$$

式中:  $R$  表示溶质的截留率(%);  $C_f$  表示原液质量浓度(g/L);  $C_p$  表示透过液质量浓度(g/L).

1.3.3 膜截留分子量及孔径分布表征

如果膜对被截留物质的截留率等于 90%, 则该被截留物质的分子量即为膜的截留分子量 ( $MW_{CO}$ ). 采用质量浓度为 1 g/L, 分子量不同的 PEG 溶液 (200、400、600 Da) 和甘油溶液 (92 Da), 在 25 °C 和 0.2 MPa 的测试条件下, 测试膜的  $MW_{CO}$ , 溶质截留率根据公式(4)计算. 孔径可根据公式(5)计算, 膜的孔径分布曲线根据公式(6)计算<sup>[17]</sup>.

$$r_p=16.73 \times 10^{-12} \times MW_{CO}^{0.577} \tag{5}$$

$$\frac{dR(r_p)}{dr_p}=\frac{1}{r_p \ln \sigma_p \sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(\ln r_p - \ln \mu_p)^2}{2(\ln \sigma_p)^2}\right] \tag{6}$$

公式(5)和(6)中,  $r_p$  (nm) 代表溶质的 Stokes 半径; 将  $R=50\%$  时的  $r_p$  视为平均有效孔径  $\mu_p$  (nm);  $\sigma_p$  代表几何标准偏差, 定义为当  $R=84.13\%$  时和  $R=50\%$  时  $r_p$  的比值.

2 结果与讨论

2.1 纳滤膜性能优化

首先对制备的 PSf 基膜进行水渗透性能测试, 测试结果表明, PSf 基膜在 0.2 MPa 的压力下具有  $(154.3 \pm 3.9) \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$  的纯水通量. 为了得到低交联度的 PA 层, 从而制备低压纳滤膜, 摒弃了传统哌嗪聚酰胺膜制备过程中常用的表面活性剂以及热处理步骤, 同时选用了相对较低的 TMC 浓度, 然后对 PSf/PA-HF 膜的渗透性能和分离性能进行测试, 结果如图 2 所示. 从图 2(a) 和 2(b) 中可以看出, 随着 TMC 或 PIP 浓度的增加, PSf/PA-HF 膜的水通量逐渐降低; 当 TMC 质量分数为 0.05% 时, PSf/PA-HF 膜的水通量达到  $(29.1 \pm 0.8) \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ , 但对  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  的截留率较低, 仅为  $73.8\% \pm 0.7\%$ , 随着 TMC 浓度的增加, PSf/PA-HF 膜的盐截留率上升, 在 TMC 质量分数达到 0.15% 后, 盐截留率不再上升; 随着 PIP 浓度的增加, PSf/PA-HF 膜的盐截留率先从  $88.4\% \pm 0.9\%$  上升至  $94.2\% \pm 0.9\%$ , 在 PIP 质量分数达到 2% 后, 盐截留率不再上升. 单体浓度的提高有助于形成更厚、更致密的 PA 层, 从

而导致水通量的降低和盐截留率的升高. 但当单体达到一定浓度后,继续提高单体浓度,盐截留率不再升高,其主要原因是盐截留率取决于水通量与盐通量的比值<sup>[18]</sup>,而水通量的持续降低使盐截留率很难有所提高. 界面聚合反应时间对 PSf/PA-HF 膜的性能也有一定影响,如图 2(c)所示,反应时间为 15 s 时, PSf/PA-HF 膜对 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 的截留率达到 94.2%±0.9%;反应时间超过 15 s 后,反应时间的增加对复合膜的性能不再产生影响,这种现象体现了界面聚合反应的自限性. 综上,当 PIP 的质量分数为 2%、TMC 的

质量分数为 0.15%、反应时间为 15 s 时,制得的 PSf/PA-II 为综合性能最佳的 PSf/PA-HF 膜.

选择 PSf/PA-II 来考察操作压力对膜性能的影响,测试结果如图 2(d)所示. 随着操作压力从 0.1 MPa 提高至 0.5 MPa,纯水通量从 (8.1±0.2) L/(m<sup>2</sup>·h) 提高至 (41.8±2.4) L/(m<sup>2</sup>·h),对 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 截留率从 86.0%±0.8% 提高至 96.9%±1.0%. 导致这种现象的原因是:随着操作压力的提高,水分子跨膜传输速率相应提高,而由于 Donnan 效应和筛分效应的存在,盐离子跨膜传输速率则较为稳定.

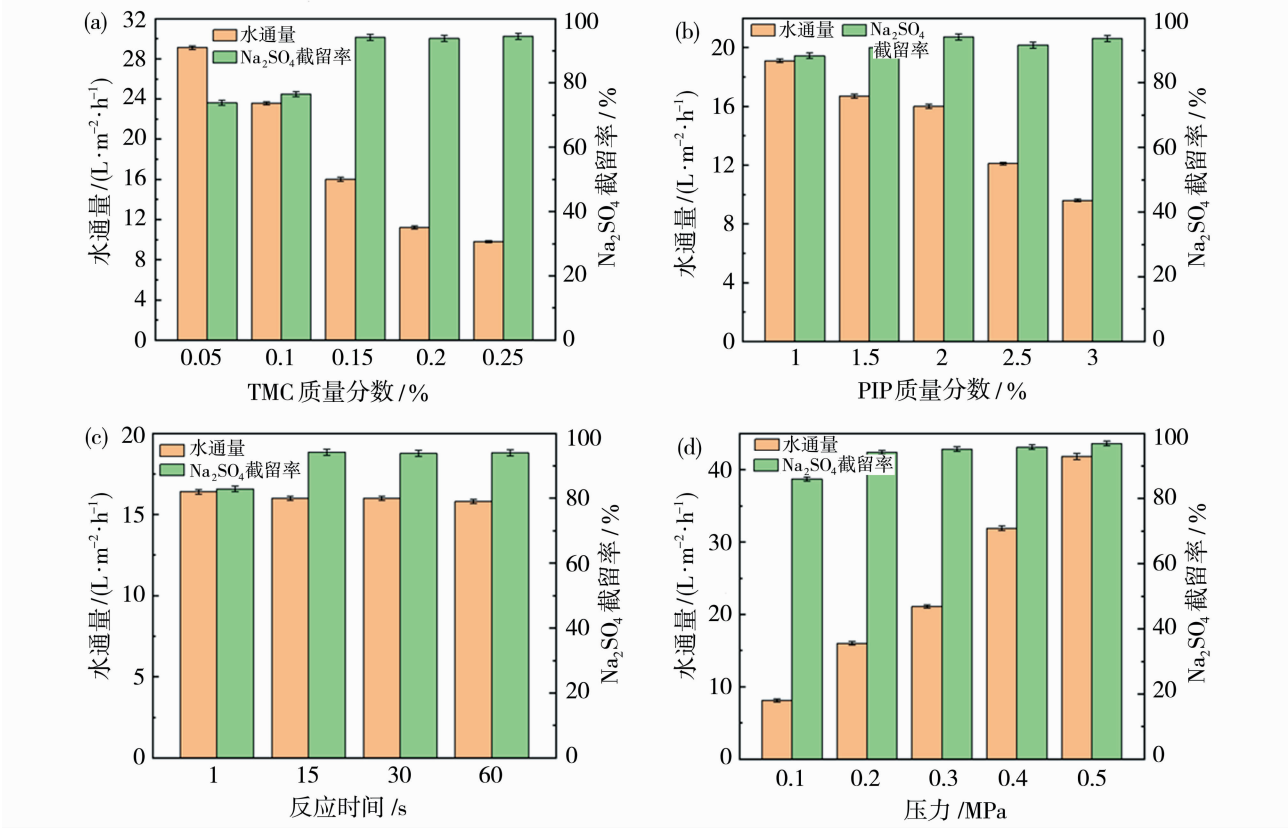


图 2 (a)TMC 质量分数、(b)PIP 质量分数、(c)界面聚合反应时间以及 (d)测试压力对膜性能的影响

Fig. 2 Effect of (a) TMC content, (b) PIP content and (c) reaction time of IP, and (d) testing pressure on pure water flux and salt rejection of PSf/PA-HF membranes

2.2 复合膜表面化学结构及化学成分分析

用 FTIR 表征 PSf/PA-I 作为 PSf/PA-HF 膜的表面化学组成. 图 3 为 PSf 基膜和 PSf/PA-HF 膜的 FTIR 图, PSf/PA-HF 膜的谱线在 1 668 cm<sup>-1</sup> 处出现了明显的吸收峰, 对应的是官能团 C=O 的伸缩振动峰<sup>[19]</sup>, 而 PSf 基膜的谱线中, 在相同位置没有出现吸收峰, 这表明 PSf/PA-HF 膜表面生成了 PA 层.

PSf 基膜和 PSf/PA-HF 膜表面的 XPS 测试结

果如图 4 和表 3 所示. 通过图 4 和表 3 的数据可以看出, 与 PSf 基膜相比, PSf/PA-HF 膜出现了 N 的特征峰, 且检测到的 S 含量极低, 说明了 PSf/PA-HF 膜的表面存在 PA 层. 此外, 在 PSf 基膜中检测到了原子分数为 0.51% 的 N, 这些微量 N 可能来自于制备 PSf 基膜时作为致孔剂加入铸膜液中的 PVP. 根据膜表面 O 和 N 的含量比可以计算 PA 的交联度, 如表 3 所示, PSf/PA-HF 膜的交联度整体处于很低的水平, 这主要是因为 在制备过

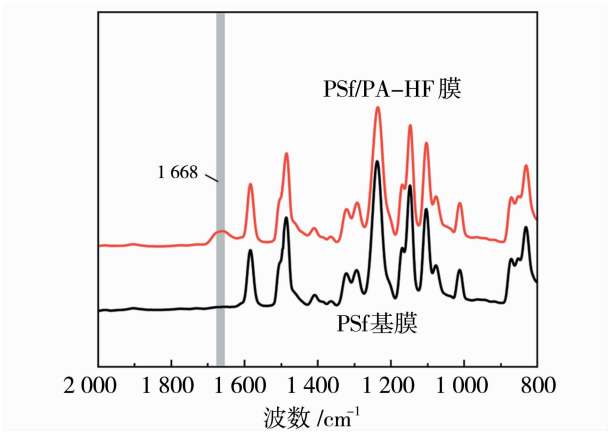


图 3 PSf 基膜及 PSf/PA-HF 膜的 ATR-FTIR 图谱  
Fig. 3 ATR-FTIR spectra of PSf substrate membrane and PSf/PA-HF membranes

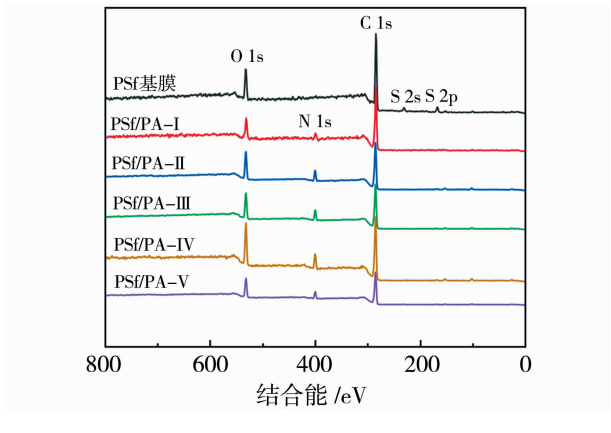


图 4 PSf 基膜和 PSf/PA-HF 膜的 XPS 谱图  
Fig. 4 XPS spectra of PSf substrate membrane and PSf/PA-HF membranes

表 3 PSf 基膜和 PSf/PA-HF 膜的表面元素组成与含量

Table 3 Surface atomic composition and content of PSf substrate and PSf/PA-HF membranes

膜样品	元素摩尔分数/%				O/N 摩尔比	交联度/%
	C	N	O	S		
PSf	81.63	0.51	15.05	2.82	—	—
PSf/PA-I	73.52	9.15	16.90	0.43	1.874	10.75
PSf/PA-II	75.24	8.95	15.34	0.41	1.714	21.08
PSf/PA-III	73.53	9.52	16.56	0.39	1.739	19.02
PSf/PA-IV	73.55	9.41	16.40	0.63	1.743	18.74
PSf/PA-V	74.89	9.03	15.62	0.46	1.730	19.78

程中摒弃了传统哌嗪聚酰胺膜制备过程中常用的表面活性剂和热处理步骤,且有机相单体浓度相对较低.低交联度的 PA 层其致密程度也相应较低<sup>[20]</sup>,这是 PSf/PA-HF 膜能够实现低压纳滤的关键.

2.3 复合膜的表面形貌分析

采用 SEM 观察了中空纤维膜表面的微观形貌.如图 5 所示,在 PSf 基膜的表面可以观察到密集的孔洞,说明 PSf 基膜的表面是疏松多孔的结构;而 PSf/PA-HF 膜的表面较为致密,这表明 PA 层将基膜的表面覆盖.当 PIP 或 TMC 的浓度较低时,膜表面存在大量枝杈状的凸起,随着单体浓度的提高,这些凸起的底部逐渐被致密平整的 PA 层淹没,凸起数量明显减少且形状变为点状或条状. PA 层形貌变化的主要原因是,在膜表面不同位置,两项单体相互扩散的速率存在差异.

采用 AFM 对 PSf-HF 膜表面的粗糙度进行了表征,结果如图 6 所示.从图 6 可以看出,随着单体浓度的提高,PSf-HF 膜表面的粗糙度逐渐降低,这是因为粗糙度的变化主要与膜表面的凸起数量有

关,表面凸起数量越多则粗糙度越高.

值得注意的是,综合性能最佳的 PSf/PA-II、PSf/PA-III 和 PSf/PA-V 表面凸起均为点状,且都拥有致密的 PA 层.其中,单体浓度更高的 PSf/PA-III 和 PSf/PA-V 其表面粗糙度更低,拥有更小的过滤面积,这是 PSf/PA-III 和 PSf/PA-V 相比于 PSf/PA-II 通量更低而盐截留率并没有提高的主要原因.

2.4 复合膜表面的物理化学性质分析

用接触角测量仪测试了 PSf 基膜和 PSf/PA-HF 膜的水接触角,结果如图 7 所示.与 PSf 基膜相比,PSf/PA-HF 膜表面水接触角明显缩小,这说明 PSf/PA-HF 膜表面可润湿性有明显改善.这主要归因于两个因素,一是 PA 层中含有亲水性胺和羧基,这些亲水性官能团使膜表面的亲水性提高;二是 PSf/PA-HF 拥有更粗糙的表面.

用流动电位法测试了 PSf 基膜和 PSf/PA-HF 膜的 Zeta 电位,结果如图 8 所示. PSf 结构中的一 SO<sub>2</sub> 一 会吸附溶液中的羟基,导致 PSf 表面带负



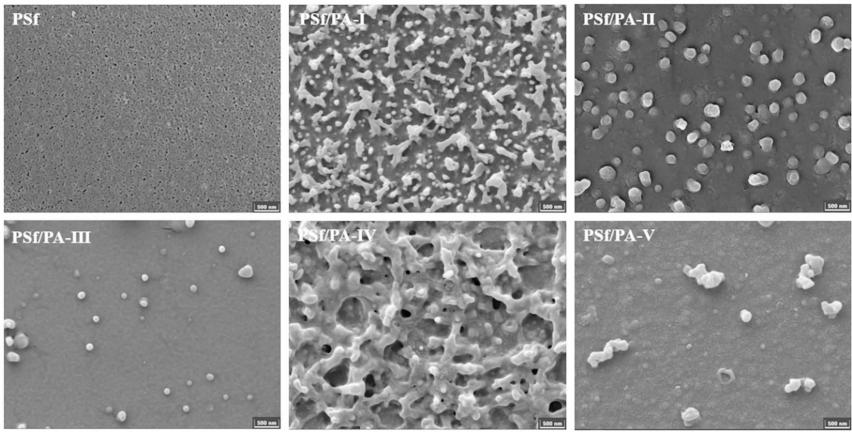


图 5 PSf 基膜和 PSf/PA-HF 膜的表面 SEM 图像

Fig. 5 The surface SEM images of PSf substrate membrane and PSf/PA-HF membranes

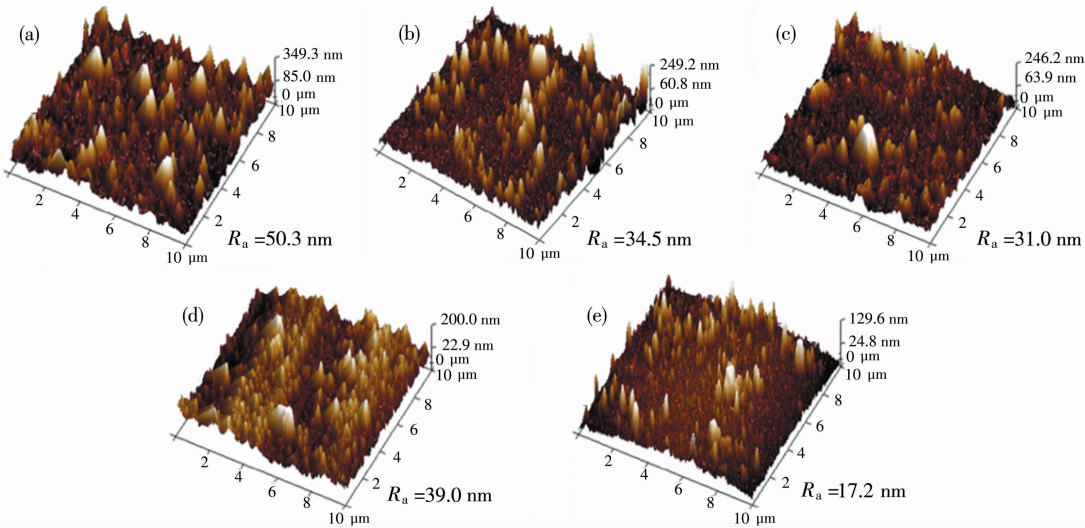


图 6 (a)PSf/PA- I , (b)PSf/PA- II , (c)PSf/PA- III , (d)PSf/PA- IV , (e)PSf/PA- V 的 AFM 图像

Fig. 6 AFM images of (a) PSf/PA- I , (b) PSf/PA- II , (c) PSf/PA- III , (d) PSf/PA- IV , (e) PSf/PA- V

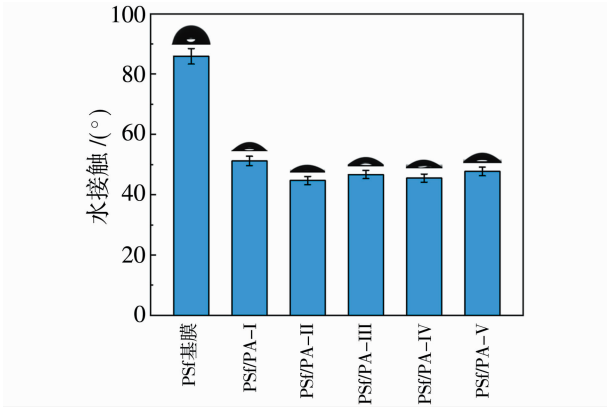


图 7 PSf 基膜和 PSf/PA-HF 膜表面的  
水接触角(接触时间为 20 s)

Fig. 7 Water contact angle of PSf substrate membrane and PSf/PA-HF membranes (contacting time was 20 s)

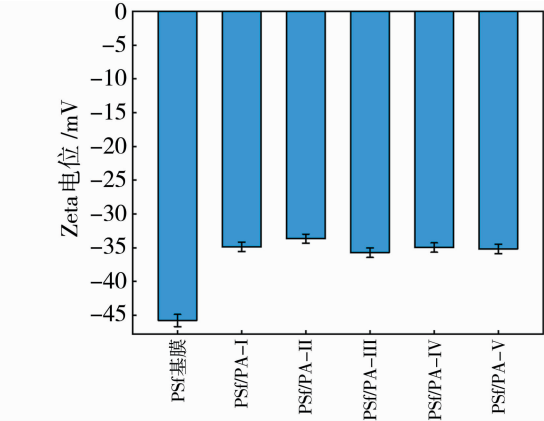


图 8 PSf/PA-HF 膜的表面 Zeta 电位  
(在 pH=7 的条件下测试)

Fig. 8 Surface potential of PSf substrate membrane and PSf/PA-HF membranes (tested at pH=7)

电荷;PSf/PA-HF 膜表面均带负电荷,这些负电荷主要来自于 PA 结构中未反应的酰氯水解生成的羧基。

### 2.5 复合膜的分离性能

为了分析 PSf/PA-HF 膜的分离性能,测试了 PSf/PA-II 对 4 种盐的截留率,结果如图 9 所示。PSf/PA-II 对 4 种盐的截留率分别为  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ( $94.2\% \pm 0.9\%$ ) >  $\text{MgSO}_4$  ( $92.2\% \pm 0.9\%$ ) >  $\text{MgCl}_2$  ( $51.0\% \pm 0.5\%$ ) >  $\text{NaCl}$  ( $9.5\% \pm 0.3\%$ ),出现这种现象的原因可以归结为孔径筛分效应和 Donnan 效应的共同作用。 $\text{MgSO}_4$  是对称盐<sup>[21]</sup>,溶液整体呈电中性,因此,在截留  $\text{MgSO}_4$  时孔径筛分效应占据主导,这从一定程度上减弱了膜表面所带负电荷对  $\text{SO}_4^{2-}$  的排斥效果,因此,PSf/PA-II 对  $\text{MgSO}_4$  的截留率略低于  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 。 $\text{Cl}^-$  的水合半径 ( $0.332\text{ nm}$ ) 小于  $\text{SO}_4^{2-}$  ( $0.379\text{ nm}$ )<sup>[22]</sup>,同时, $\text{Cl}^-$  受到来自负电荷的排斥力小于  $\text{SO}_4^{2-}$ ,因此 PSf/PA-II 对  $\text{NaCl}$  和  $\text{MgCl}_2$  的截留率较低。对  $\text{MgCl}_2$  的截留率大于  $\text{NaCl}$  则主要是受到孔径筛分效应的影响,因为  $\text{Mg}^{2+}$  的水合半径为  $0.428\text{ nm}$ ,要明显大于  $\text{Na}^+$  的  $0.358\text{ nm}$ <sup>[22]</sup>。

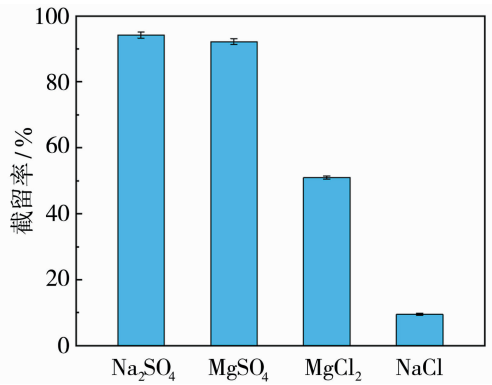


图 9 PSf/PA-HF 膜的分离性能

Fig. 9 Separation performance of PSf/PA-HF membranes

### 2.6 复合膜截留分子量及孔径分布分析

截留分子量和孔径分布是表征膜孔结构的重要参数。图 10(a)和 10(b)分别是 PSf/PA-HF 膜的截留分子量和孔径分布曲线,从图 10 可以看出,综合性能最佳的 PSf/PA-II 截留分子量为  $333\text{ Da}$ ,平均有效孔径为  $0.536\text{ nm}$ ,单体浓度的提高使 PSf/PA-HF 膜获得更低的截留分子量和更窄的孔径分布,这是因为单体浓度提高导致 PA 层致密程度增加。

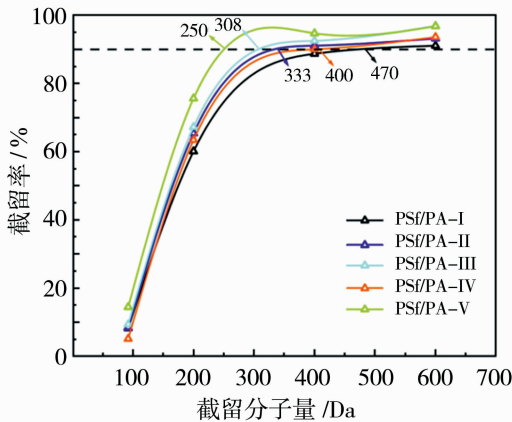
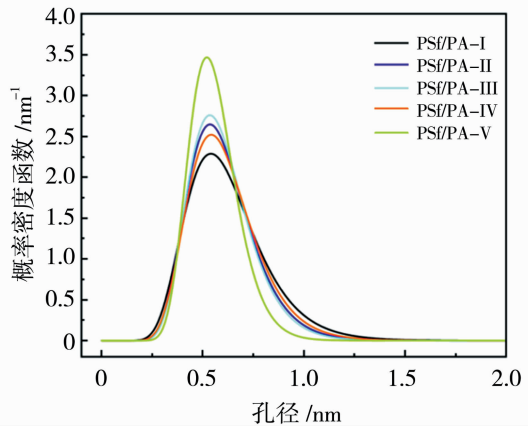


图 10 PSf/PA-HF 膜的(a)截留分子量及(b)孔径分布曲线

Fig. 10 (a) MWCO and (b) the pore size distribution curve of PSf/PA-HF membranes



## 3 结论

本研究针对传统中空纤维纳滤膜能耗较高的问题,摒弃了传统哌嗪聚酰胺膜制备过程中的热处理步骤以及需要添加的表面活性剂,同时选用了相对较低的 TMC 浓度,通过界面聚合法成功制备了低压中空纤维纳滤膜,并探究了界面聚合参数对膜性能的影响,确定了最佳制膜工艺为:水相单体 PIP 的质量分数为  $2\%$ ,有机相单体 TMC 的质量分数为  $0.15\%$ ,界面聚合反应时间为  $15\text{ s}$ 。性能最佳的

PSf/PA-HF 膜在  $0.2\text{ MPa}$  的低压下,纯水通量达到  $(16.0 \pm 0.4)\text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ,对  $1\text{ g/L}$  的  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  溶液和  $\text{NaCl}$  溶液的截留率分别为  $94.2\% \pm 0.9\%$  和  $9.5\% \pm 0.3\%$ ,在保持对  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  较高截留率的同时,表现出优异的  $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{NaCl}$  选择性。

### 参考文献:

- [1] Mohammad A W, Teow Y H, Ang W L, *et al.* Nanofiltration membranes review: Recent advances and future prospects[J]. Desalination, 2015, 356: 226—254.

- [2] Diawara C K. Nanofiltration process efficiency in water desalination[J]. Sep Purif Rev, 2008, 37(3):302—324.
- [3] Mariam T, Nghiem L D. Landfill leachate treatment using hybrid coagulation-nanofiltration processes[J]. Desalination, 2010, 250(2):677—681.
- [4] Yu S C, Gao C J, Su H X, *et al.* Nanofiltration used for desalination and concentration in dye production[J]. Desalination, 2001, 140(1):97—100.
- [5] Abdel-Fatah M A. Nanofiltration systems and applications in wastewater treatment: Review article[J]. Ain Shams Eng J, 2018, 9(4):3077—3092.
- [6] Baker R W. Membrane technology[J]. Encyclopedia Polym Sci Technol, 2002, 9:509—579.
- [7] Wan C F, Yang T S, Lipscomb G G, *et al.* Design and fabrication of hollow fiber membrane modules[J]. J Membr Sci, 2017, 538:96—107.
- [8] Gabelman A, Hwang S T. Hollow fiber membrane contactors[J]. J Membr Sci, 1999, 159(1/2):61—106.
- [9] Urper G M, Sengur-Tasdemir R, Turken T, *et al.* Hollow fiber nanofiltration membranes: A comparative review of interfacial polymerization and phase inversion fabrication methods[J]. Sep Sci Technol, 2017, 52(13):2120—2136.
- [10] Morgan P W. Interfacial polymerization[J]. Encyclopedia Polym Sci Technol, 2002, 8:221—237.
- [11] Zhou B W, Zhang H Z, Xu Z L, *et al.* Interfacial polymerization on PES hollow fiber membranes using mixed diamines for nanofiltration removal of salts containing oxyanions and ferric ions[J]. Desalination, 2016, 394:176—184.
- [12] Shi W Y, Li T F, Li H B, *et al.* An attempt to enhance water flux of hollow fiber polyamide composite nanofiltration membrane by the incorporation of hydrophilic and compatible PPTA/PSF microparticles[J]. Sep Purif Technol, 2022, 280:119821.
- [13] 史 乐, 刘四华, 库景国, 等. 新型分盐纳滤膜的制备与表征[J]. 膜科学与技术, 2021, 41(4):1—7.
- [14] Fang W X, Shi L, Wang R. Interfacially polymerized composite nanofiltration hollow fiber membranes for low-pressure water softening[J]. J Membr Sci, 2013, 430:129—139.
- [15] Cao L, Zhang Y F, Ni L, *et al.* A novel loosely structured nanofiltration membrane bioreactor for wastewater treatment: Process performance and membrane fouling[J]. J Membr Sci, 2022, 644:120128.
- [16] Zhan Z M, Xu Z L, Zhu K K, *et al.* Superior nanofiltration membranes with gradient cross-linked selective layer fabricated via controlled hydrolysis[J]. Journal of Membrane Science, 2020, 604:118067.
- [17] Gao J, Sun S P, Zhu W P, *et al.* Polyethyleneimine (PEI) cross-linked P84 nanofiltration (NF) hollow fiber membranes for  $Pb^{2+}$  removal[J]. J Membr Sci, 2014, 452:300—310.
- [18] Roh I J, Khare V P. Investigation of the specific role of chemical structure on the material and permeation properties of ultrathin aromatic polyamides[J]. J Mater Chem, 2002, 12(8):2334—2338.
- [19] Zhu Q Y, Wu L K, Li L Q, *et al.* Novel insight on the effect of the monomer concentration on the polypiperazine-amide nanofiltration membrane[J]. Ind Eng Chem Res, 2022, 61(17):5843—5852.
- [20] Xu L N, Xu J, Shan B T, *et al.* Novel thin-film composite membranes via manipulating the synergistic interaction of dopamine and *m*-phenylenediamine for highly efficient forward osmosis desalination[J]. J Mater Chem A, 2017, 5(17):7920—7932.
- [21] Saito Y, Hamaguchi H O. Dynamic symmetry lowering of the sulfate ion in aqueous solution probed by polarization-resolved CARS spectroscopy[J]. Chem Phys Lett, 2001, 339(5/6):351—356.
- [22] Nightingale E R Jr. Phenomenological theory of ion solvation. Effective radii of hydrated ions[J]. J Phys Chem, 1959, 63(9):1381—1387.

## Preparation of low-pressure hollow fiber nanofiltration composite membranes via interfacial polymerization

ZHANG Liang, WANG Tao, YAO Dongxue, GUAN Yue, MENG Jianqiang

(State Key Laboratory of Separation Membranes and Membrane Processes, School of Material Science and Engineering, Tiangong University, Tianjin 300387, China)

**Abstract:** In recent years, hollow fiber nanofiltration membranes have received continuous attention due to



high packing density. However, the energy consumption of existing hollow fiber nanofiltration membranes is relatively high in practical applications. In this paper, firstly, polysulfone (PSf) hollow fiber ultrafiltration membrane was prepared via dry-wet spinning technology as the substrate membrane. Piperazine (PIP) and trimesoyl chloride (TMC) were selected as aqueous monomer and organic monomer, respectively. Through the optimization of interfacial polymerization conditions, low-pressure hollow fiber nanofiltration membranes were successfully prepared. The surface morphology of the membrane was characterized by scanning electron microscope and atomic force microscope. The chemical structure and element composition of the membrane surface were analyzed by Fourier transform infrared spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy. Water contact angle and Zeta potential of the membrane surface, molecular weight cut off and pore size distribution of the composite membrane were investigated. The effect of interfacial polymerization monomer concentration, reaction time and testing pressure on the performance of composite membranes were studied and the optimal process conditions were determined. The results show that the optimized low-pressure hollow fiber nanofiltration membrane has a low cross-linking degree polyamide functional layer. Under a test pressure of 0.2 MPa, the pure water flux reaches  $(16.0 \pm 0.4) \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ , and the rejection rates for salt solutions with a concentration of 1 g/L are  $\text{Na}_2\text{SO}_4 (94.2\% \pm 0.9\%) > \text{MgSO}_4 (92.2\% \pm 0.9\%) > \text{MgCl}_2 (51.0\% \pm 0.5\%) > \text{NaCl} (9.5\% \pm 0.3\%)$ , exhibiting excellent  $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{NaCl}$  selectivity.

**Key words:** interfacial polymerization; nanofiltration; hollow fiber membrane; low-pressure; thin film composite membrane

## 王志宁教授团队在膜材料开发及应用方面取得新进展

近期,山东大学环境科学与工程学院王志宁教授课题组在功能膜材料开发及应用方面取得系列新进展.相关成果先后发表于 *Environmental Science & Technology* (2024, 10, 1021/acs.est.3c09320)、*Nano Letters* (2024, 24, 724-732)、*Water Research* (2024, 249, 120945)、*Water Research* (2024, 253, 121329)等国际知名期刊上.

反渗透(RO)、膜蒸馏(MD)等膜法水处理技术已成为解决水资源危机最有效的方法.针对 MD 疏水微孔膜在实际应用中面临的膜污染、膜润湿、膜结垢以及无法有效截留挥发性有机物(VOCs)等瓶颈问题,王志宁教授团队通过创新膜材料、优化膜结构,开发出系列水凝胶 MD 膜.通过光热水凝胶层中 MXene 与  $\text{TA}-\text{Fe}^{3+}$  协同增效,实现界面自加热,解决了温差极化造成的能耗损失,同时赋予膜抗污染、抗润湿、抗结垢特性.构建的超交联海藻酸铝水凝胶复合膜,在保持高渗透通量的同时,实现了对 VOCs 的高效截留(苯酚截留率高达 99.52%).

团队还探究了近海水域不断增加的纳米塑料(NPs)对海水淡化过程中 RO 膜性能的影响.揭示了纳米塑料的表面电位是决定 RO 膜污染倾向的关键因素,并从热力学角度阐明了静电、氢键、疏水相互作用和范德华力对于 RO 膜复合污染形成的影响,为 RO 海水淡化工程中新污染物的防控提供了理论基础.

上述研究工作得到国家自然科学基金区域联合基金、国家重点研发项目课题、山东省重大创新工程、山东省能源研究院企业联合基金等项目的资助.

(山东大学环境科学与工程学院)

## 江南大学成功研发膜材料“织布机”可用于体外呼吸机核心部件

记者近日从江南大学纺织科学与工程学院/针织技术教育部工程研究中心获悉,该中心成功研发出具有自主知识产权的体外呼吸机(ECMO)膜材料编织装备,填补了我国在这一领域的空白.

体外呼吸机的膜材料,直接影响着机器的性能和效果.“目前,国内许多医疗企业都只能生产体外呼吸机耗材包中的穿刺导管和连接导管等辅助耗材,而离心泵、膜肺等核心部件还无法供应,只能依赖于进口.”江南大学纺织科学与工程学院教授马丕波告诉记者.要实现体外呼吸机设备的国产化,人工肺中空纤维交换膜关键材料的研究开发是当下最重要的任务之一.

凭借多年来对纺织材料的深入研究,江南大学纺织科学与工程学院/针织技术教育部工程研究中心蒋高明教授团队与深圳国家高性能医疗器械创新中心郑海荣院士团队合作,攻关“膜材料”这个“卡脖子”关键技术难点,成功研发出国内首台体外呼吸机膜材料编织装备,并已成功编织出满足要求的膜织物材料.也就是说,以后的膜材料可以像布一样被“织”出来.蒋高明表示,这一成果的问世将为我国医疗器械科技水平的提升注入强劲动力,推动我国医疗器械产业向更高端的方向发展.

(新华日报 2024 年 03 月 19 日)