

应用研究

# 基于羟醛缩合反应构建电中性中空纤维疏松纳滤分离层及染料去除的研究

汤申艺<sup>1,2</sup>, 武彪<sup>2\*</sup>, 崔振宇<sup>1\*</sup>

(1. 天津工业大学 材料科学与工程学院, 天津 300387; 2. 天津天一爱拓科技有限公司, 天津 300382)

**摘要:**以聚偏氟乙烯(PVDF)/苯乙烯-马来酸酐(SMA)中空纤维超滤膜为基膜,在膜表面依次引入三乙二醇(TEG)、戊二醛(GA)、聚乙烯醇(PVA)3种亲水有机物,基于羟醛缩合反应在膜表面构建了稳定致密的电中性疏松纳滤(LNF)分离层.研究了膜的微结构特征和分离性能.结果表明,随着接枝反应的发生,膜亲水性逐渐提高,表面接近中性.带负电荷的日落黄(SY)和正电荷的结晶紫(CV)染料均可被完全去除,并保持较高的渗透通量[27.8 L/(m<sup>2</sup>·h), 28.9 L/(m<sup>2</sup>·h)].此外,膜还表现出优异的化学稳定性和长期运行稳定性.本工作为制备具有高分离性能的电中性中空纤维纳滤膜提供了一种新的途径.

**关键词:**电中性; 化学交联; 中空纤维膜; 疏松纳滤; 染料脱除

**中图分类号:** TQ028; TB34 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-8924(2024)02-0125-09

**doi:** 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2024.02.016

随着纺织印染行业的快速发展,每年都会产生和排放大量的纺织废水,从中选择性高效分离染料不仅有利于减少对环境 and 人类健康的负面影响,而且对资源回收方面也是至关重要<sup>[1]</sup>.处理纺织废水的方法有多种,如吸附法、生物降解法、化学氧化法等<sup>[1-3]</sup>.但这些方法面临处理成本高的问题.因此,开发一种成本较为低廉的高效处理印染废水的技术迫在眉睫.

近年来,疏松纳滤(LNF)膜在废水脱色方面引起了人们的密切关注.这是因为相比于经界面聚合所制备的商业纳滤膜,LNF膜在0.1 MPa下就可以实现对染料的高效截留,并且拥有更高的渗透通量,

加之成本较为低廉,因此在废水脱色等领域更有优势.因此,如何设计分离层的微结构对制备高性能LNF膜而言显得十分重要.虽然通过相转化法、层层自组装、共沉积、界面聚合、表面接枝以及涂覆等方法均可制备LNF膜<sup>[4-7]</sup>,但各自都具有一定的局限性.例如相转化法所制备的分离层孔径太大,仅能截留分子量在1 000 g/mol以上的较大分子染料;界面聚合法受到支撑层性质及成膜反应物的限制,容易形成致密的交联层,通量和选择性难以调控,且不适用于中空纤维纳滤膜的制备;静电组装和共沉积这两种表面改性方法制备的膜支撑层与分离层之间不是通过化学键相结合,长期运行过程中易发生

收稿日期: 2023-04-30; 修改稿收到日期: 2023-07-26

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(21978213)

第一作者简介: 汤申艺(1998-),女,山东聊城人,硕士生,主要从事膜材料制备及应用研究,\*通讯作者,武彪,E-mail: 15002286822@163.com;崔振宇,E-mail: cuizheyh@163.com

引用本文: 汤申艺,武彪,崔振宇.基于羟醛缩合反应构建电中性中空纤维疏松纳滤分离层及染料去除的研究[J].膜科学与技术,2024,44(2):125-133.

Citation: Tang S Y, Wu B, Cui Z Y. Construction of electroneutral hollow fiber loose nanofiltration separation layer based on aldol condensation reaction and the investigation on dye removal[J]. Membrane Science and Technology(Chinese), 2024, 44(2): 125-133.

剥离.与卷式膜相比,中空纤维膜具有装填密度高、不需要支撑材料等优点<sup>[8]</sup>.然而,目前鲜见有关制备用于脱除染料的外压式 LNF 膜的研究报导.化学交联法已被证明是一种提高分离层致密度的有效方法.课题组前期的研究表明<sup>[9]</sup>,通过热致相分离技术(TIPS)可制备出外表面富含马来酸酐(MA)活性官能团的 PVDF/SMA 中空纤维纳滤基膜.在含有可交联官能团的中空纤维超滤膜外表面通过与不同分子量的有机物逐层交联缩孔来构建分离层,分离层间以及分离层与膜基体之间通过化学键连接,不仅保证了良好的尺寸稳定性,并且可方便地通过调节交联条件来实现对分离层微结构(厚度、荷电性以及孔径等)的调控.

通常,NF 膜表面荷电,其分离机理被认为是尺寸筛分和静电排斥的耦合<sup>[10-11]</sup>.然而在膜运行过程中,由于膜表面浓差极化使得荷电组分浓度显著提高,导致削弱静电作用而使其对染料的截留率降低.因此,开发不受荷电组分浓度影响、可用于染料脱除且性能优异的电中性 LNF 膜具有重要的意义.三乙二醇(TEG)和聚乙烯醇(PVA)分子链上带有反应活性较强的亲水官能团(羟基, —OH)<sup>[12]</sup>,易进行化学修饰,将其分别作为一次接枝物和二次交联物,通过化学接枝和交联不仅可以增强其表面亲水性,还可以调节膜表面的荷电性.在此基础上,利用戊二醛(GA)与 PVA 进行缩醛化反应,可进一步调节膜表面荷电性并显著提高分离层的致密度.因此,本工作在膜表面依次引入 TEG、GA、PVA 3 种亲水有机物,基于羟醛缩合反应在中空纤维超滤膜外表面构建了稳定且致密度适中的电中性 LNF 分离层,研究了逐层交联对膜分离层结构、表面性质和染料脱除性能的影响,并考察了膜的长期运行稳定性.

## 1 实验部分

### 1.1 实验材料

材料:PVDF( $M_w = 1.2 \times 10^6$  g/mol),内蒙古三爱富万豪氟化工有限公司;SMA( $M_w = 1.4 \times 10^5$  g/mol, MA 比例 20%),嘉兴华雯化工有限公司;三乙酸甘油酯(GTA)、三乙二醇(TEG)、不同分子量聚乙二醇(PEG,  $M_w = 2\ 000$ 、 $4\ 000$ 、 $6\ 000$ 、 $8\ 000$ 、 $10\ 000$ 、 $20\ 000$  g/mol)和聚氧化乙烯(PEO,  $M_w = 40\ 000$ 、 $70\ 000$ 、 $100\ 000$ 、 $200\ 000$  g/mol),天津光复精细化工研究所;日落黄(SY),结晶紫(CV),甲基橙(MO),亚甲基蓝(MB),上海阿拉丁试剂有限公

司;硫酸( $H_2SO_4$ ),分析纯,国药集团化学试剂有限公司;戊二醛(GA)、三乙胺、聚乙烯醇(PVA,  $M_w = 85\ 000$  g/mol),上海上海麦克林生化科技有限公司;去离子水,实验室自制.

仪器:中空纤维膜纺丝机(自制);衰减全反射傅里叶变换红外光谱(FTIR, Nicolet iS50, 美国赛默飞世儿科技有限公司);膜分离性能测试装置(自制);冷场发射扫描电子显微镜(FE-SEM, Regulus 8100, 日本 Hitachi 公司);接触角测定仪(JYSP-180, 德国);Zeta 电位测试仪(SurPASS, 澳大利亚 Anton Paar);紫外分光光度计(UV 9200);总有机碳分析仪(TOC, ASI-5000A, Shimazu, 日本).

### 1.2 PVDF/SMA 中空纤维纳滤基膜的制备

采用文献中提及的热致相分离技术制备 PVDF/SMA 中空纤维膜<sup>[8]</sup>.首先将 PVDF(质量分数 20%),SMA(质量分数 4%),稀释剂 GTA(质量分数 76%)加入到釜中,在 160 °C 下混合搅拌 1 h 得到均匀铸膜液,然后以 80 °C 的 TEG 为芯液,铸膜液和芯液的计量泵流量分别为 40 L/min 和 23.5 L/min,经螺杆挤出、凝固浴冷却和卷绕收集得到 PVDF/SMA 中空纤维纳滤基膜,经乙醇萃取去除稀释剂.所制备的中空纤维膜记为 K0.

### 1.3 中空纤维疏松纳滤膜的制备

中空纤维 LNF 膜的制备流程如图 1 所示.首先将 K0 膜截取一定长度,两端用树脂封端,在 60 °C 下浸入含有 0.25% 三乙胺催化剂的 TEG 中,反应 4 h 后取出,清洗干净后保存在去离子水中,该膜记为 K1.

配制质量分数 6% 的 GA 溶液(pH=2~3),然后将 K1 浸没在含有 GA 水溶液中 4 h 以完成羟醛缩合反应,取出膜并冲洗干净,此膜记为 K2.将 K2 浸入质量分数为 4% 的 PVA 水溶液(pH=2~3)中,60 °C 下反应 4 h 后取出,并用去离子水清洗干净后保存,记为 K3.

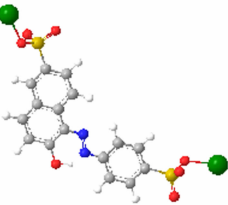
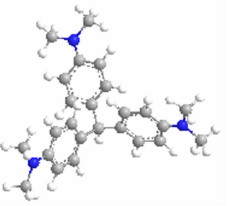
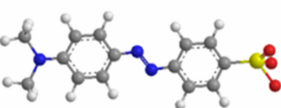
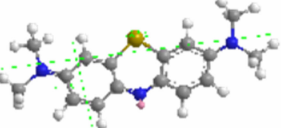
最后,将 K3 膜浸入含有 GA(质量分数 4%, pH=2~3)的水溶液中进行缩醛化反应,在 60 °C 下反应 2 h 后取出膜并用去离子水冲洗保存,将其命名为 K4.

### 1.4 膜表征与性能测试

#### 1.4.1 傅里叶变换红外光谱测试(FTIR)

利用傅里叶变换红外光谱法(FTIR, Nicolet iS50, 美国)测试在 400~4 000  $cm^{-1}$  的光谱范围内中空纤维膜外表面官能团的变化,样品在测试前需烘干处理.

表 1 实验中使用的染料参数<sup>[9-11]</sup>  
Table 1 Parameters of the dyes used in the experiments<sup>[9-11]</sup>

染料	分子结构	分子量/(g·mol <sup>-1</sup> )	直径/nm	荷电数	最大吸收波长/nm
SY		452	1.45	-2	482
CV		407	1.41	+1	584
MO		327	1.20	-1	463
MB		319	1.18	+1	662

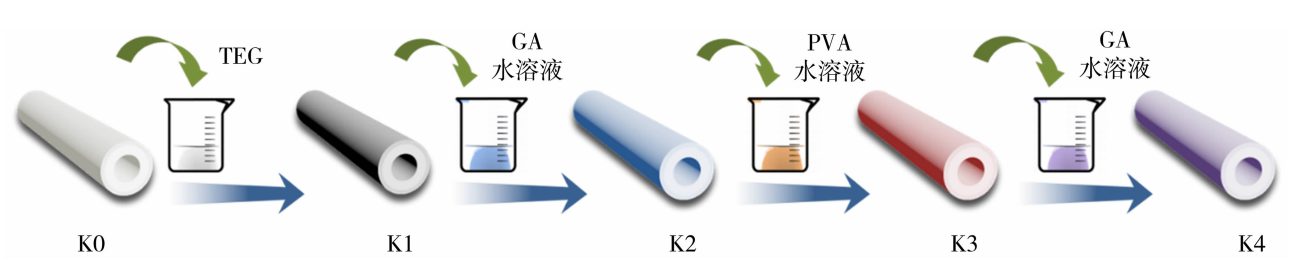


图 1 中空纤维 LNF 膜的制备流程图  
Fig. 1 Depiction of the fabrication process of the hollow fiber LNF membrane

1.4.2 冷场发射扫描电镜测试(SEM)

使用场发射扫描电子显微镜(FE-SEM, Hitachi S8100)来表征中空纤维膜的表面和横截面形态. 通过将真空干燥后的中空纤维膜在液氮中淬断来制备横截面测试样品. 所有待测样品在用金溅射后进行测试.

1.4.3 接触角测试(WCA)

膜的亲水性用接触角测量仪(OCA20, Data-physics, 德国)来测定. 将干燥的样品置于接触角样品台上, 将 1  $\mu$ L 去离子水滴在中空纤维膜外表面, 由仪器自带的在线监控系统记录初始接触角的数值, 每一个样品选取 4 个不同位置的接触角的平均值作为测试结果.

1.4.4 表面 Zeta 电位测试

利用 Zeta 电位仪(Sur PASS)测试膜表面的荷电性. 以 KCl 溶液(0.001 mol/L)为电解液背景, 使用 0.1 mol/L 的 NaOH 和 HCl 调节 pH 值(pH=3~10), 每个样品测量 4 次取平均值.

1.5 膜的渗透选择性测试

1.5.1 膜的渗透性测试

使用实验室自行设计的测试设备, 通过“外压式”和错流过滤操作模式来评估膜的渗透性能<sup>[11]</sup>. 首先在 0.15 MPa 下预压 30 min, 待通量稳定后, 将压力调整为 0.1 MPa, 每 10 min 记录一次透过液的体积. 每个样品测试 3 次, 计算出平均值. 膜的渗透通量按公式(1)计算:

$$J = \frac{V}{A \times \Delta t} \quad (1)$$

式中:  $J$  为 0.1 MPa 下膜的渗透通量,  $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ;  $V$  为  $\Delta t$  时间内膜的纯水渗透体积,  $\text{L}$ ;  $A$  为膜测试通量的有效面积,  $\text{m}^2$ ;  $\Delta t$  为测试时间,  $\text{h}$ .

### 1.5.2 膜的分离性能测试

通过对 0.1 g/L 的染料的截留测试来评估 LNF 膜的分离性能. 按照公式(2)计算膜的截留率:

$$R = (1 - \frac{c_p}{c_f}) \times 100\% \quad (2)$$

式中:  $R$  为染料的截留率, %;  $c_p$  为渗透液的溶质质量浓度,  $\text{g/L}$ ;  $c_f$  为原液的溶质质量浓度,  $\text{g/L}$ .

### 1.5.3 膜的切割分子量(MWCO)和孔径分布测试

在 0.1 MPa 的操作压力下, 通过截留 1 g/L 的中性物质 PEG ( $M_w = 2\ 000, 4\ 000, 6\ 000, 8\ 000, 10\ 000, 20\ 000\ \text{g/mol}$ ) 和 PEO ( $M_w = 40\ 000, 70\ 000, 100\ 000, 200\ 000\ \text{g/mol}$ ) 来获得中空纤维膜的切割分子量(MWCO, Da), 膜的 MWCO 定义为溶质截留为 90% 时对应的溶质分子量.

采用日本 Shimadzu 公司的总有机碳分析仪(TOC)测定进料原液和渗透液中 PEG 和 PEO 的浓度. 按照上述公式(2)计算膜对不同分子量 PEG 或 PEO 的截留率. 根据公式(3)建立溶质分子量( $M_w, \text{g/mol}$ )与溶质斯托克斯( $d_s, \text{nm}$ )半径之间的关系计算<sup>[8]</sup>:

$$d_s = 33.46 \times 10^{-3} \times M_w^{0.557} \quad (3)$$

式中:  $M_w$  为 PEG 的分子量,  $\text{g/mol}$ .

基于膜对 PEG 的截留率和斯托克斯直径之间的正态对数关系, 计算膜的平均有效孔径和孔径分布. 按照概率密度函数公式(4)可获得孔径分布曲线<sup>[10-11]</sup>.

$$\frac{dR(d_p)}{dd_p} = \frac{1}{d_p \ln \sigma_p \sqrt{2\pi}} \exp \left[ -\frac{(\ln d_p - \ln \mu_p)^2}{2(\ln \sigma_p)^2} \right] \quad (4)$$

式中:  $p$  是膜平均有效孔径, 定义为中性溶质截留率为 50% 时对应的斯托克斯直径;  $\sigma_p$  是几何标准偏差, 定义为中性溶质截留率  $R = 84.13\%$  时的溶质直径与  $R = 50\%$  时的比值.

### 1.5.4 膜稳定性测试

使用 0.1 g/L 的日落黄和结晶紫溶液, 对所制备的膜进行了 16 h 的连续过滤实验来反映膜的长期运行稳定性. 每隔 1 h 记录一次溶质的截留率和渗透通量.

## 2 结果与讨论

### 2.1 膜表面化学组成

为探究膜外表面的化学交联反应, 对中空纤维膜进行 ATR-FTIR 光谱分析, 如图 2 所示. 在 K0 膜表面可观察到 MA 基团 ( $1\ 780\ \text{cm}^{-1}$  和  $1\ 850\ \text{cm}^{-1}$ ) 的特征峰<sup>[10]</sup>. 这是由于在 TIPS 过程中, 经乙醇萃取析出的 SMA 沉积在中空纤维膜的外表面. 经 TEG 一次接枝后, 从 K1 膜上观察到 MA 特征峰消失, 在  $1\ 097\ \text{cm}^{-1}$  (醚键峰,  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ )、 $1\ 730\ \text{cm}^{-1}$  (酯基特征峰,  $-\text{COO}$ ) 和  $3\ 400\ \text{cm}^{-1}$  (TEG 上未参与反应的一OH) 处<sup>[13-14]</sup> 出现新的特征峰. 这不仅证实了 TEG 成功接枝在膜外表面, 而且表明膜表面仍存在一定量未反应的一OH, 可为后续提供反应位点. K2 在  $3\ 400\ \text{cm}^{-1}$  处的特征峰减弱, 并在  $1\ 710\ \text{cm}^{-1}$  处出现新的特征峰, 这是由于 GA 作为交联剂不仅消耗了部分一OH, 而且引入了醛基 ( $-\text{CHO}$ )<sup>[9]</sup>. 与 K2 相比, K3 膜表面在  $3\ 400\ \text{cm}^{-1}$  处的特征峰显著增强, 在  $1\ 710\ \text{cm}^{-1}$  处的特征峰消

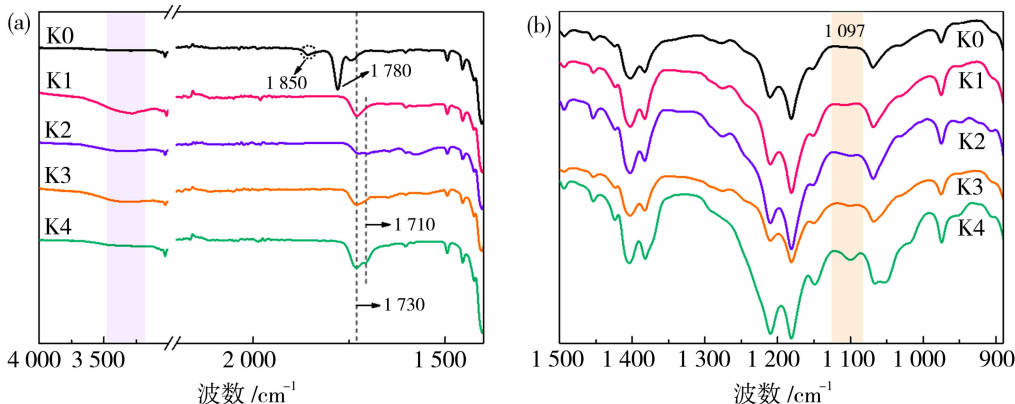


图 2 膜的外表面红外光谱

Fig. 2 FTIR spectra of outer surface for the membranes

失,这表明 PVA 的成功交联. 经 GA 缩醛化后,从 K4 膜表面不仅观察到—OH 特征峰消失,并且出现了一CHO特征峰. 除此之外,对比 K1、K2、K3 和 K4 可以发现,在  $1\,097\text{ cm}^{-1}$  处的 C—O—C 峰依次增强,这些结果均证明羟醛缩合反应的发生.

2.2 膜形貌结构

图 3 和图 4 为膜的表面和截面形貌. 可以发现, K0 表面存在一些小孔. 经过 TEG 一次接枝后,膜表面较为致密. 通过对比可以发现,随着化学反应的依次发生,膜表面的微孔消失且变得更加平整致密. 这是因为小分子 TEG 和大分子 PVA 填充膜孔所致. 膜内部结构无明显变化,只有上表面皮层厚度发生变化. 由于整个反应都是形成化学键相连,因此可得到一层与基膜通过化学键连接的分离层,且可稳定存在于膜表面. SMA 在 K0 的表面沉积层厚度较薄,仅 81 nm. 随着接枝反应的发生,膜的分离层厚度也呈现出逐步增加的趋势(K1, K2, K3, K4 分离

层厚度分别为 186, 223, 339, 385 nm). MWCO 以及孔径分布模拟结果表明(图 5 和图 6),与 K0(MWCO 约为 65 758 Da)相比,由于小分子 TEG 有效填充了孔径,分子链紧密堆砌,使 K1 的 MWCO 有很大程度上降低(4 675 Da). 经 PVA 二次交联后, K3 (1 733 Da) 的 MWCO 进一步减小,孔径分布变窄且平均有效孔径显著降低(约为 0.96 nm),这证明通过二次化学交联可以有效地减小分离层的孔径. K4 的 MWCO 约为 1 332 Da,对应的平均有效孔径约为 0.83 nm,这是由于小分子量 GA 更容易进入分离层中完成缩醛化所致.

2.3 膜表面 Zeta 和亲水性

图 7 为膜表面 Zeta 电位与 pH 值之间的关系. 可以看到, K0 表面整体呈现负电势,电势随 pH 值的升高而下降,这主要是由于膜表面酸酐的水解导致<sup>[13]</sup>. 与 K0 相比, K1 表面的等电位点(IEP)从 3.89 升高到 4.56,膜表面电势上升幅度很大,这主

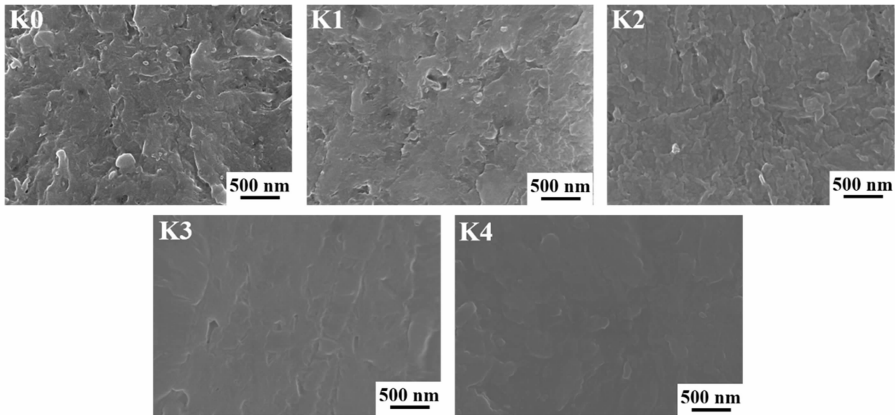


图 3 膜的外表面 SEM 图像

Fig. 3 SEM images of the outer surface of the membranes

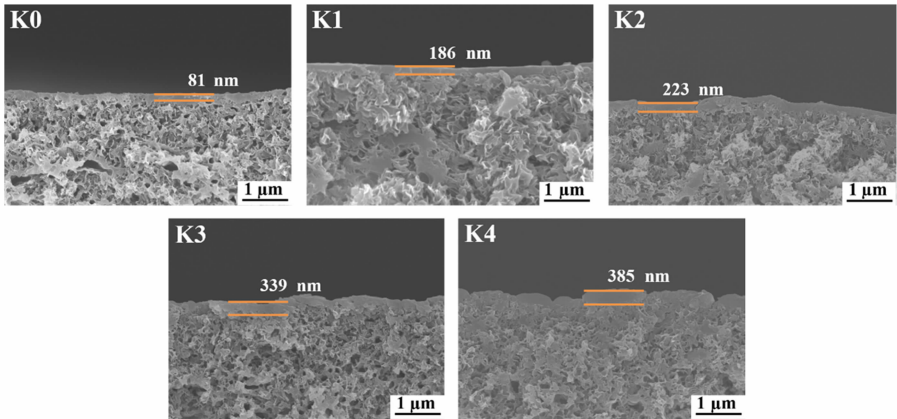


图 4 膜的横截面 SEM 图像

Fig. 4 SEM images of the cross-section of the membranes



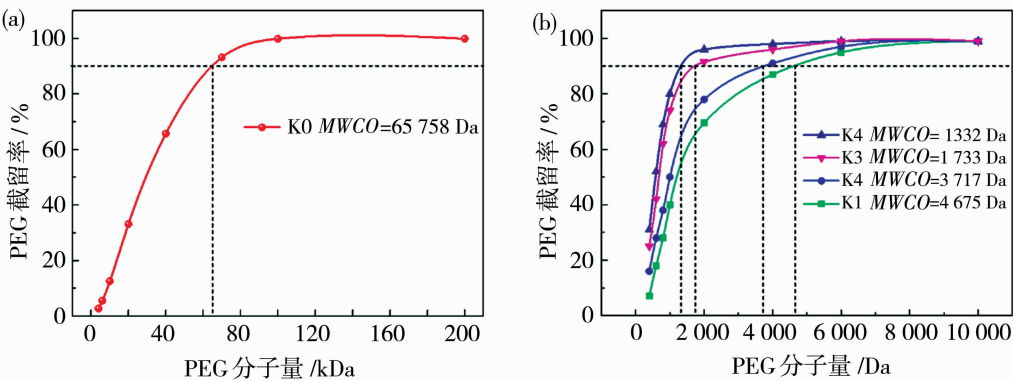


图 5 膜的切割分子量  
Fig. 5 The MWCO of the membranes

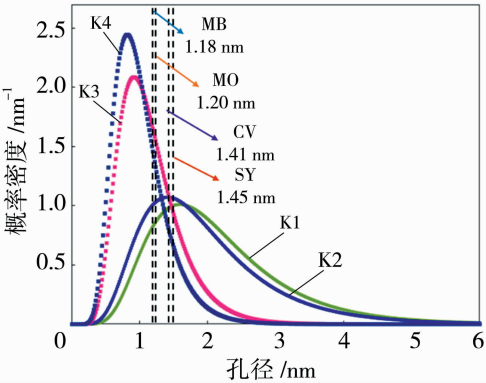


图 6 膜的孔径分布  
Fig. 6 The pore size distribution of the membranes

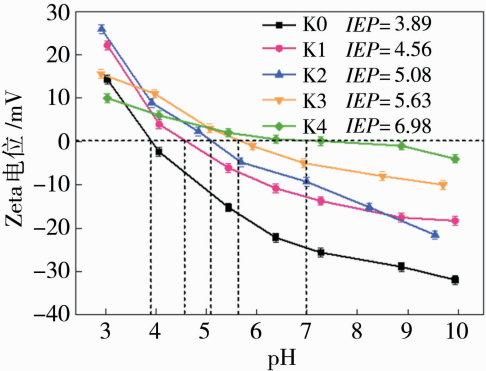


图 7 膜表面 Zeta 电位  
Fig. 7 The zeta potential of the outer surface of the membranes

要是因为 TEG 与膜表面的 SMA 发生反应,不仅消耗了酸酐基团,还引入了不带电荷的  $-OH$ <sup>[14]</sup>. 经 PVA 二次交联后,膜表面电势也有一定程度的提高,K3 膜的  $IEP$  为 5.63. 值得注意的是 K4 的表面电势在 pH 值为 6.25~7.33 的区间内基本上是 0 mV( $IEP$  为 6.98),可以视为电中性,这归因于随着接枝反应的发生,膜表面引入大量不带电荷的

$-OH$ 、 $-CHO$  所致. 膜表面 Zeta 电位的变化也间接地证明了膜表面官能团的变化.

水接触角是评估膜表面亲水性的一个重要参数,如图 8 所示. PVDF/SMA 基膜表面疏水性较强,其初始接触角为  $120^\circ$ . 与 K0 相比,经 TEG 接枝后,K1 表面的亲水性有很大程度的提高,接触角从初始的  $120^\circ$  降低到  $82^\circ$  左右,这可归因于膜表面引入了亲水性  $-OH$  官能团. K2 的接触角略低于 K1,这是因为 K2 膜表面又引入了较亲水的  $-CHO$  官能团,从而亲水性略有提升. K3 的初始接触角下降到了  $61^\circ$ ,这得益于 PVA 中大量的  $-OH$  官能团,其为吸附水分子提供了氢键位点<sup>[15]</sup>. 基于  $-OH$  的消耗和  $-CHO$  的引入,K4 膜的初始接触角提高到  $68^\circ$ . 以上结果表明,通过化学接枝,改善了膜表面的亲水性.

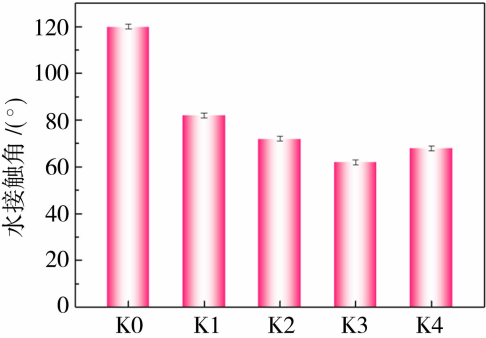


图 8 膜表面接触角  
Fig. 8 The WCA of outer surface of the membranes

2.4 膜的分离性能

采用 2 种荷正电染料(CV、MB)和 2 种荷负电染料(SY、MO)对 K4 膜的分离性能进行评估,如图 9 所示. K4 膜对这 4 种染料的截留顺序为  $R_{SY}(\sim 100\%)>R_{CV}(99.9\%)>R_{MO}(88.2\%)>R_{MB}(83.7\%)$ ,

这与染料的大小顺序一致(如表 1 所示,SY(1.45 nm)>CV(1.41 nm)>MO(1.20 nm)>MB(1.18 nm)). 虽然 4 种染料的分子量都小于 K4 膜的 MWCO,但是具有芳香环结构的染料很容易通过分子间疏水部分的氢键和范德华力作用,在水溶液中发生片状或球状团聚<sup>[16-17]</sup>. 同时,染料分子在水溶液中会形成一个 0.5 nm 的水合层<sup>[18]</sup>,使得其在水溶液中的实际尺寸远大于单个染料分子的尺寸. 此外,从图 6 中可以看出,K4 膜的平均有效孔径明显小于这 4 种染料的分子直径. 为了检验膜对染料的分性能是否受静电作用影响,测定了 4 种染料溶液的 pH 值(SY pH=6.96,CV pH=7.13,MO pH=6.48,MB pH=6.92). 虽然 SY、CV、MO、MB 均带电,但 K4 在该 pH 值范围内表面电势基本为 0 mV,这表明 K4 在对这 4 种染料分离时膜表面均呈电中性. 综上所述,尺寸筛分作用在染料去除过程中贡献很大,而通过二次化学交联实现对孔径填充而产生的缩孔是实现膜对不同荷电性染料高效截留的根本原因.

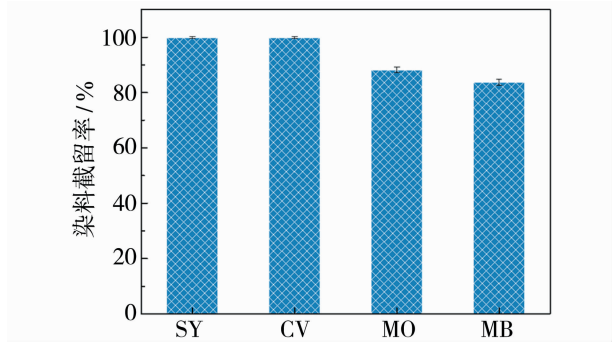
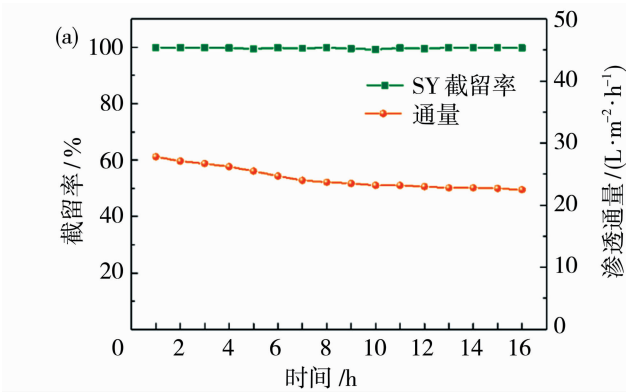


图 9 K4 膜对不同染料的分离性能  
Fig. 9 The separation performance for K4 to different dyes



选择 SY(荷负电)、CV(荷正电)2 种染料来测试染料浓度对渗透分离性能的影响,如图 10 所示. 随着染料浓度的增加,膜的渗透通量逐渐下降(K4 膜的渗透通量随 CV 质量浓度的增加(从 0.1 g/L 增加到 2.0 g/L)仅从 28.9 L/(m<sup>2</sup>·h)降低到 24.9 L/(m<sup>2</sup>·h),随 SY 质量浓度的增加(从 0.1 g/L 增加到 2.0 g/L)也仅从 27.8 L/(m<sup>2</sup>·h)降低到 23.0 L/(m<sup>2</sup>·h)),这可能是由于分离过程中膜染料在表面的沉积有关,形成污染层以及浓差极化增大而导致渗透通量降低<sup>[11]</sup>. 膜对 CV、SY 的截留率并没有下降,始终保持在~100%,这可能是因为膜表面形成的滤饼层对溶质透过有一定阻碍作用<sup>[19]</sup>.

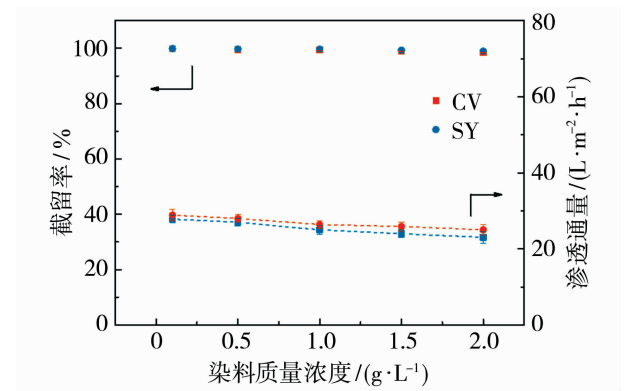


图 10 K4 膜对不同质量浓度染料的分离性能  
Fig. 10 The separation performance of K4 under different dye concentrations

图 11 为膜在长期运行过程中染料分离性能的变化. 可以看出,经过 16 h 的运行,K4 膜在长期过滤过程中截留率依然能够保持在 99% 以上,只是渗透通量略有降低. 这是因为 K4 膜表面足够致密,几乎能够完全截住染料,所以长期运行对截留率影响不大;同时表明膜表面形成的交联网络分离层有很

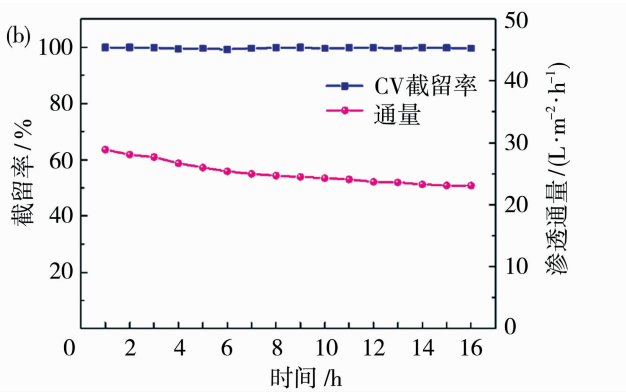


图 11 K4 膜的长期运行稳定性  
Fig. 11 Long-term stability of K4

好的稳定性。但是,在分离过程中,由于染料会沉积在膜表面形成滤饼层,增大了膜的渗透压力,所以通量会略有降低,但是最后通量趋于稳定。

### 3 结 论

采用 TIPS 表面沉积和化学交联的方法在中空纤维膜外表面成功构建出电中性疏松纳滤分离层,诠释了一次接枝、二次交联、缩醛化与表面亲水性、荷电性之间的关系,揭示了以尺寸筛分为主的分离机理。结果表明,制备出的 K4 膜对不同荷电性的染料均有很好的选择性分离效果[SY( $\sim 100\%$ )和 CV( $\sim 100\%$ )],渗透通量分别为  $27.8 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$  和  $28.9 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。此外,该膜还表现出优异的长期运行稳定性。这项作为构建电中性中空纤维疏松纳滤分离层提供了新的思路,对染料的回收应用具有重要的意义。

### 参考文献:

- [1] 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.
- [2] Liu J, Zhuo Z, Xie w, *et al.* Interaction effects of chlorine and phosphorus on thermochemical behaviors of heavy metals during incineration of sulfur-rich textile dyeing sludge[J]. *Chem Eng J*, 2018, 351:897—911.
- [3] Bilińska L, Blus K, Gmurek M, *et al.* Coupling of electrocoagulation and ozonation treatment for textile wastewater reuse[J]. *Chem Eng J*, 2019, 358:992—1001.
- [4] 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, 4:1980—1990.
- [5] Cheng X, Wang Z, Zhang Y, *et al.* Bio-inspired loose nanofiltration membranes with optimized separation performance for antibiotics removals[J]. *J Membr Sci*, 2018, 554:385—394.
- [6] Li Q, Chen G Q, Liu L, *et al.* Spray assisted layer-by-layer assembled one-bilayer polyelectrolyte reverse osmosis membranes[J]. *J Membr Sci*, 2018, 564:501—507.
- [7] Fan L, Ma Y, Su Y, *et al.* Green coating by coordination of tannic acid and iron ions for antioxidant nanofiltration membranes[J]. *RSC Adv*, 2015, 5:107777—107784.
- [8] Bian L, Shen C, Song C, *et al.* Compactness-tailored hollow fiber loose nanofiltration separation layers based on “chemical crosslinking and metal ion coordination” for selective dye separation[J]. *J Membr Sci*, 2021, 620:118948.
- [9] Yang Y, Tian Z, Zhang J, *et al.* Fabrication of hollow fiber loose nanofiltration separation layers based on nucleophilic addition and Schiff base reactions and the investigation on separation performance of low molecular weight dye/salt systems[J]. *J Membr Sci*, 2021, 640:119761.
- [10] Tang S, Jiao Y, Yan F, *et al.* Construction of hollow fiber nanofiltration separation layer with bridging network structure by polymer-anchored co-deposition for high-concentration heavy metal ion removal[J]. *J Membr Sci*, 2022, 661:120864.
- [11] Song C, Tang S, Yue S, *et al.* Design of microstructure for hollow fiber loose nanofiltration separation layer and its compactness-tailoring mechanism[J]. *J Hazard Mater*, 2022, 421:126800.
- [12] Saba A, Alireza A, Vahid V, *et al.* Fabrication and characterization of a novel polyvinyl alcohol-graphene oxide-sodium alginate nanocomposite hydrogel blended PES nanofiltration membrane for improved water purification[J]. *Sep Purif Technol*, 2020, 250:117216.
- [13] Shen C, Bian L, Zhang P, *et al.* Microstructure evolution of bonded water layer and morphology of grafting membrane with different polyethylene glycol length and their influence on permeability and anti-fouling capacity[J]. *J Membr Sci*, 2020, 601:117949.
- [14] Wei Q, Wu C, Zhang J, *et al.* Fabrication of surface microstructure for the ultrafiltration membrane based on “active-passive” synergistic antifouling and its antifouling mechanism of protein[J]. *React Funct Polym*, 2021, 169:105068.
- [15] Tang S, Yang J, Wu B, *et al.* Fabrication of hollow fiber nanofiltration membrane with high permselectivity based on “co-deposition, biomineralization and dual cross-linking” process[J]. *J Membr Sci*, 2023, 670:121388.
- [16] Liu S, Wang Z, Ban M, *et al.* Chelation-assisted in situ self-assembly route to prepare the loose PAN-based nanocomposite membrane for dye desalination[J]. *J Membr Sci*, 2018, 566:168—180.
- [17] Chen P, Ma X, Zhong Z, *et al.* Performance of ceramic nanofiltration membrane for desalination of dye solutions containing NaCl and  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  [J]. *Desalination*, 2017, 404:102—111.



[18] Jiang G, Zhang S, Zhu Y, *et al.* Hydrogel-embedded tight ultrafiltration membrane with superior anti-dye-fouling property for low-pressure driven molecule separation[J]. *J Mater Chem A*, 2018, 6(7):2927–2934.

[19] Bian L, Wei Q, Li J, *et al.* Hollow fiber composite membranes engineered via the combination of “anionic crosslinking and in-situ biomineralization” for dye removal[J]. *Eur Polym J*, 2022, 179:111587.

## Construction of electroneutral hollow fiber loose nanofiltration separation layer based on aldol condensation reaction and the investigation on dye removal

TANG Shen<sup>1,2</sup>, WU Biao<sup>2</sup>, CUI Zhenyu<sup>1</sup>

(1. School of Material Science and Engineering, Tiangong University, Tianjin 300387, China;

2. Tianjin TisunItasca Technology Co., Ltd, Tianjin 300382, China)

**Abstract:** In this work, polyvinylidene fluoride (PVDF)/styrene maleic anhydride (SMA) hollow fiber ultrafiltration membrane was used as a substrate matrix, a robust and compact electroneutral hollow fiber loose nanofiltration (LNF) separation layer was constructed based on the aldol condensation reaction by sequentially introducing three hydrophilic compounds [triethylene glycol (TEG), glutaraldehyde (GA), polyvinyl alcohol (PVA)] on the membrane surface. The microstructural characteristics and separation performance of the membrane were systematically analysed. The acquired results indicated hydrophilicity gradually increased and charge relatively neutral as chemical reaction occurred. Both negatively charged Sunset Yellow (SY) and positively charged Crystal Violet (CV) dyes can be completely removed while maintaining high permeation flux [27.8 L/(m<sup>2</sup> · h), 28.9 L/(m<sup>2</sup> · h)]. In addition, the membrane exhibited excellent chemical stability and long-term operation stability. This work provides a novel method to fabricate electroneutral hollow fiber LNF membrane with high separation performance.

**Key words:** electroneutrality; chemical cross-linking; hollow fiber membrane; loose nanofiltration; dye removal

## 清华大学王海辉/丁力团队最新 Angew——MXene 液晶剪切诱导的分离膜用于单价离子筛分

**【研究简介】**离子选择性膜在各种化学和生理过程中至关重要。单价离子因具有相同的化合价和相似的半径,因此分离它们仍极具挑战。在此,报告了一种具有超有序排列的纳米通道的二维膜,可实现超高单价离子选择性。通过对液晶(LC-MXene)施加剪切力,使得纳米片实现高度有序的堆叠,制备而得液晶 MXene 膜(LCMM)。LCMM 可快速传输 Li<sup>+</sup>, 渗透速率约为 0.35 mol/(m<sup>2</sup> · h),且 Li<sup>+</sup>/Na<sup>+</sup>, Li<sup>+</sup>/K<sup>+</sup>, 和 Li<sup>+</sup>/Rb<sup>+</sup>的选择性分别高达~45,~49,和~59。理论计算表明,在 MXene 纳米通道中,水合锂离子的直径最小,有助于实现最高的迁移率。此外,水合锂离子与 MXene 纳米通道的相互作用最弱,这也有助于锂离子通过有序排列的 MXene 通道来实现超快传输。这项工作从实验和理论的角度证明了 MXene 膜在单价离子分离方面的能力,也为制造高效离子分离膜提供了一种简便且通用的策略。

**【小结】**本文通过对液晶态的 MXene 施加剪切,获得了具有超有序排列通道的 MXene 膜,可实现单价离子的有效筛分。相关研究成果以“*Shearing Liquid-Crystalline MXene into Lamellar Membranes with Super-Aligned Nanochannels for Ion Sieving*”为题发表在 *Angewandte Chemie International Edition* 期刊上,入选了卷首插页,并被遴选为 VIP 文章(TOP5%)。此研究工作的第一作者为清华大学博士生黄灵芝和博士后武浩宇,通讯作者为王海辉教授和丁力助理研究员。此研究得到国家自然科学基金(22138005,22141001,22378226)和北京市科协青年人才托举项目资助。

文献链接: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/anie.202314638>

(清华大学膜中心官网)