

麦芽糖醇基聚酯复合纳滤膜的制备及性能

张全合¹, 刘大朋^{1,2}, 洪耀良^{1,2,3*}

(1. 苏州科技大学 环境科学与工程学院, 苏州 215009; 2. 江苏省分离净化材料与技术工程研究中心, 苏州 215009; 3. 江苏省水处理技术与材料协同创新中心, 苏州 215009)

摘要: 疏松纳滤膜具有良好的染料/盐选择分离性, 有望满足纺织废水处理中对染料/盐混合物分离的迫切需要。本文以具有丰富羟基的麦芽糖醇(Maltitol)为新型水相单体, 通过与均苯三甲酰氯(TMC)在聚醚砜(PES)超滤膜表面界面聚合(IP), 制备了具有高染料/盐选择性和高透水通量的 Maltitol/TMC 疏松纳滤膜, 用于染料/盐组分的高效分离。通过调节麦芽糖醇的浓度对膜的性能进行优化, 优化后的膜纯水通量达 $800.1 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{MPa})$, 对刚果红(CR)、直接红 23(DR 23)和铬黑 T(EBT)的截留率分别为 99.3%、95.1%和 97.2%, 对 Na_2SO_4 和 NaCl 截留率分别仅为 10.3%和 4.4%。优化膜对 3 种染料的通量恢复率(FRR)均在 90%左右, 同时对染料/盐混合溶液具有良好的运行稳定性。这些结果表明, 该新型麦芽糖醇基纳滤膜在纺织废水处理中具有良好的应用前景。

关键词: 疏松纳滤膜; 界面聚合; 麦芽糖醇; 染料/盐分离

中图分类号: TQ028.8 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-8924(2024)03-0133-10

doi: 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2024.03.016

纺织废水排放占全球工业废水排放总量的 20%^[1], 是造成水污染主要原因之一。在纺织品生产过程中, 湿织物加工过程会产生大量污染物, 其中特别涉及染色过程。它排放的废水中含有大量的染色染料、盐类以及其他有机化合物等污染物^[2-3]。这些溶质可以被分离和回收, 从而降低成本和对原材料的需求, 并最大限度地减少纺织废水对环境的影响。采用纳滤技术对高盐度纺织废水进行分离处理是一种很有前景的资源回收和再利用策略。然而, 具有致密功能层的纳滤膜对大多数溶质(如染料和盐)具有高截留率^[4-6], 难以对不同的溶质进行分离。新兴的疏松纳滤膜功能层具有相对较大的孔隙, 可以允许水和无机盐快速渗透, 且能有效截留染料分子, 在纺

织废水的染料/盐分离中应用潜力巨大^[7-11]。

聚酯疏松纳滤膜以多元醇或多酚为水相单体, 通过界面聚合的方法与均苯三甲酰氯(TMC)反应, 在多孔基底上形成聚酯功能层^[12-14]。与常用的哌嗪等胺类单体相比, 羟基单体的反应活性较低, 降低了聚酯结构交联度, 有利于染料/盐的选择性分离^[15-19]。最近, Jin 等^[20]以赤藓糖醇为水相单体制备了聚酯纳滤膜, 所得膜对刚果红的截留率为 99.6%, NaCl 截留率仅为 5.6%, 纯水通量为 $532.3 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{MPa})$ 。类似地, He 等^[21]采用一种名为表没食子儿茶素没食子酸酯(EGCG)的多酚作为水相单体, 制备的 EGCG 基纳滤膜表现出高渗透性能 $[417.0 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{MPa})]$ 、高染料截留率(刚果红

收稿日期: 2023-09-02; 修改稿收到日期: 2023-10-31

基金项目: 国家自然科学基金(51908394)

第一作者简介: 张全合(1999-), 河南信阳人, 硕士, 主要从事污水处理与回用技术。* 通讯作者, E-mail: hongyaoliang407@126.com

引用本文: 张全合, 刘大朋, 洪耀良. 麦芽糖醇基聚酯复合纳滤膜的制备及性能 [J]. 膜科学与技术, 2024, 44(3): 133-142.

Citation: Zhang Q H, Liu D P, Hong Y L. Fabrication and performance of maltitol-based polyester composite nanofiltration membrane[J]. Membrane Science and Technology(Chinese), 2024, 44(3): 133-142.

为 98.5%，甲基蓝为 93.4%，伊文思蓝为 94.8%) 和低盐截留率(NaCl 为 7.4%)，显示了其在染料/盐分离中的优势。

麦芽糖醇(Maltitol)是麦芽糖的衍生物，具有良好的亲水性和强极性。在界面聚合时其在有机相中的溶解度会降低，抑制反应，从而形成疏松的聚酯层。此外，Maltitol 是富含羟基的多元醇，有利于提高复合膜的亲水性和抗污染性能。本文提出以 Maltitol 为水相单体，与 TMC 通过界面聚合反应制备聚酯疏松纳滤膜，用于纺织废水中的染料/盐分离。在不同的单体浓度下制备了 Maltitol 基聚酯膜，并期望其对染料/盐混合物具有良好的分离性能。对优化后的膜进行高盐度染料溶液的分离性能和稳定性评价。优异的透水性和染料/盐选择性大大提高盐和染料的回收效率，降低膜技术在废水工业中的运行成本，并减少纺织废水对环境的影响。

1 实验部分

1.1 实验材料

聚醚砜(PES)超滤膜(截留分子量 20000 Da)，购于中科瑞阳膜技术(北京)有限公司；正己烷(分析纯)购于上海麦克林生化科技股份有限公司；麦芽糖

醇(Maltitol, 95%)，均三甲酰氯(TMC, 98 %)，硫酸钠(Na_2SO_4 , >99%)，氯化钠(NaCl , >99%)，刚果红(CR, 696.6 g/mol, $\lambda_{\text{max}}=498\text{ nm}$, 30%)，直接红 23(DR23, 813.7 g/mol, $\lambda_{\text{max}}=507\text{ nm}$, 30%)和铬黑 T(EBT, 461.3 g/mol, $\lambda_{\text{max}}=540\text{ nm}$)，购于上海阿达玛斯试剂有限公司；去离子水，实验室自制。

1.2 聚酯纳滤膜的制备

聚酯纳滤膜的制备过程如图 1 所示。通过 Maltitol 与 TMC 在 PES 基膜上进行界面聚合制备 Maltitol/TMC 疏松聚酯功能层。将 PES 基膜浸入乙醇溶液(体积分数 1%)中，在 30℃下 150 r/min 运行 8 h 以去除基膜表面的甘油等杂质，去离子水冲洗基膜，置于去离子水中保存备用。

基膜固定在框架中，用滤纸去除洗涤后的基膜表面的水。将含有质量分数 0.8% 的 Maltitol 和 0.5% 的 Na_2CO_3 水相溶液倒在基膜表面，6 min 后倒出溶液，并用滤纸吸干残余溶液。为了保持相同的蒸发量，本步骤在 1 min 内完成。随后，将 TMC/正己烷溶液倒在膜表面，界面聚合 2 min 后倒出。立即用正己烷溶液冲洗膜表面 2 次以去除多余的 TMC。在 30℃烘箱内热处理 5 min 后取出冲洗，置于 4℃的超纯水中备用。Maltitol 的添加量、反应时间及热处理温度如表 1 所示。

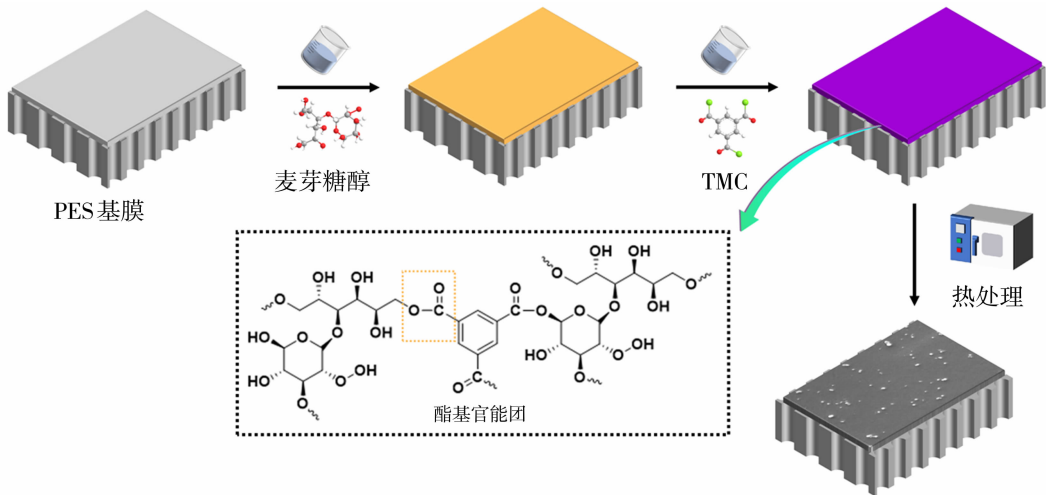


图 1 Maltitol/TMC 复合聚酯纳滤膜制备流程示意图

Fig. 1 Schematic diagram of Maltitol/TMC composite polyester nanofiltration membrane preparation process

1.3 膜表征

采用傅里叶变换红外光谱仪(ATR-FTIR, Thermo Nicolet iS10, 美国)测试膜表面化学组成，扫描范围 $400\sim4\,000\text{ cm}^{-1}$ ，共扫描 16 次，测试时扣除大气背景值。用 X 射线光电电子能谱仪(XPS,

Thermo Kalpha, 美国)表征膜表面元素。通过扫描电子显微镜(FESEM, FEI Quanta 250, 美国)对膜的表面和横截面形态进行评估。采用原子力显微镜(AFM, Bruker Dimension ICON, 德国)测定膜表面粗糙度。用表面张力测定仪(Rame-hart 500, 美国)

在 3 个随机位置的 10 μL 水滴评价膜的亲水性. 使用固体表面电位测试仪(SurPASS 3, 奥地利)研究了膜表面的电荷性质.

表 1 Maltitol/TMC 复合膜的制备条件
Table 1 Preparation conditions of Maltitol/TMC composite membranes

膜	Maltitol(质量 分数)/%	TMC(质量 分数)/%	界面聚合 时间/min	热处理 温度/℃
M1	0.4	0.2	2	30
M2	0.6	0.2	2	30
M3	0.8	0.2	2	30
M4	1.0	0.2	2	30
M5	1.2	0.2	2	30

1.4 聚酯膜的性能测试

1.4.1 膜的分离性能

在实验室自制的循环错流装置中测试聚酯膜的纯水通量以及对无机盐(Na₂SO₄ 和 NaCl, 1 g/L)和染料(CR、DR23 和 EBT, 0.1 g/L)分离性能. 膜片有效过滤面积为 12.56 cm². 过滤前, 用纯水先在 0.4 MPa 压力下预压 10 min, 后加压到 0.7 MPa 再预压 30 min, 以达到通量稳定, 后续测试压力为 0.4 MPa. 渗透通量和截留率分别由公式(1)和公式(2)计算.

$$J=\frac{V}{A\times\Delta h\times\Delta p}$$
 (1)

式中: J 为渗透通量, L/(m² · h · MPa); V 为渗透液的体积, L; A 为膜片有效面积, m²; Δh 为过滤持续时间, h; Δp 为实验压力, MPa.

$$R=(1-C_p/C_f)\times100\%$$
 (2)

式中: R 为截留率, %; C_p 为出料液盐或染料的质量浓度, g/L; C_f 为进料液盐或染料的质量浓度, g/L.

分离因子 $S_{\text{salt/dye}}$ 由公式(3)计算得到^[22].

$$S_{\text{salt/dye}}=\frac{R_{\text{dye}}}{R_{\text{salt}}}\times100\%$$
 (3)

式中: R_{dye} 为染料截留率, %; R_{salt} 为盐截留率, %.

染料浓度由紫外可见分光光度计(UV-1600, 中国)测定, 盐浓度由电导率仪(雷磁 DDS-307, 中国)测定. 在染料/盐混合物的情况下, 测量渗透液中的盐浓度之前, 使用活性炭吸附去除渗透液中的残留染料.

1.4.2 膜的抗污染性能

用单一染料溶液对膜的防污性能进行评价. 测试前, 去离子水预压以获得稳定通量. 首先测试纯水作为进料溶液的渗透通量, 10 min 记录 1 次, 持续

1 h, 平均渗透通量记录为 J_0 . 后用 DR23 溶液(0.1 g/L)代替进料液, 测量染料溶液的渗透通量, 10 min 记录 1 次, 持续 1 h, 其平均渗透通量记录为 J_p . 在未加压的状态下使用纯水将污染的膜冲洗 30 min. 随后, 在相同的条件下测试膜的纯水通量, 其平均渗透通量为 J_{w1} . 上述流程共循环重复 3 次. 膜抗污染性能指数, 如通量恢复率(FRR)、总污染率(R_t)、可逆污染(R_r)和不可逆污染(R_{ir}), 可以分别通过式(4)~式(7)计算得到.

$$FRR=\frac{J_{w1}}{J_0}\times100\%$$
 (4)

$$R_t=(1-\frac{J_p}{J_0})\times100\%$$
 (5)

$$R_r=(\frac{J_{w1}-J_p}{J_0})\times100\%$$
 (6)

$$R_{ir}=(\frac{J_0-J_{w1}}{J_0})\times100\%$$
 (7)

1.4.3 不同盐浓度的影响和膜的稳定性评价

为了测试在不同盐浓度时对膜分离染料/盐的影响, 采用错流装置在 0.4 MPa 压力下进行过滤. DR23 质量浓度固定为 0.1 g/L, Na₂SO₄ 质量浓度分别为 1, 5, 10, 15 和 20 g/L. 为了评价膜的长期稳定性, 采用染料/盐混合溶液(Na₂SO₄: 1 g/L; DR23: 0.1 g/L)作为进料液, 过滤测试 48 h 以对膜的稳定性进行评价.

2 结果与讨论

2.1 膜的表征

2.1.1 膜的化学组成分析

通过 ATR-FTIR 研究了复合膜的表面官能团. 如图 2(a)所示, 复合膜在 1 720 cm⁻¹ 处出现新的特征峰, 对应为 C=O 键的伸缩振动峰^[23], 这表明在 PES 基膜表面成功生成了聚酯结构. 此外, 相对于 PES 基膜, 所有复合膜都在 3 690~3 140 cm⁻¹ 处表现出长而宽的一 OH 特征峰^[24], 这归因于 Maltitol 中未反应的一 OH, 并随着 Maltitol 添加量提高, 峰值强度也在升高.

由图 2(b)可知, 与 PES 基膜相比, M3 膜表面的化学元素含量发生改变, 其 O 1s 信号明显提升, 元素含量从 18.29% 提升到 31.49%. 膜表面聚酯层的生成使得 S 2p 原子分数从 4.54% 显著降低到 0.36%(见表 2). 如图 2(c)~2(d)所示, PES 基膜 C 1s 的高分辨率 XPS 谱图在 284.8 eV, 286.3 eV

和 287.5 eV 分别表现出 C—C/C—H, C—O 和 C—O—C. M3 膜的 C—O 和 C—O—C 峰强度有明显提升,且在 288.7 eV 处表现出新的 O—C=O. 这与红外光谱的检测结果保持一致,进一步证明了聚酯结构的生成.

表 2 膜表面元素含量

膜	C/%	O/%	N/%	S/%
PES	73.96	18.29	3.21	4.54
M3	66.61	31.49	1.54	0.36

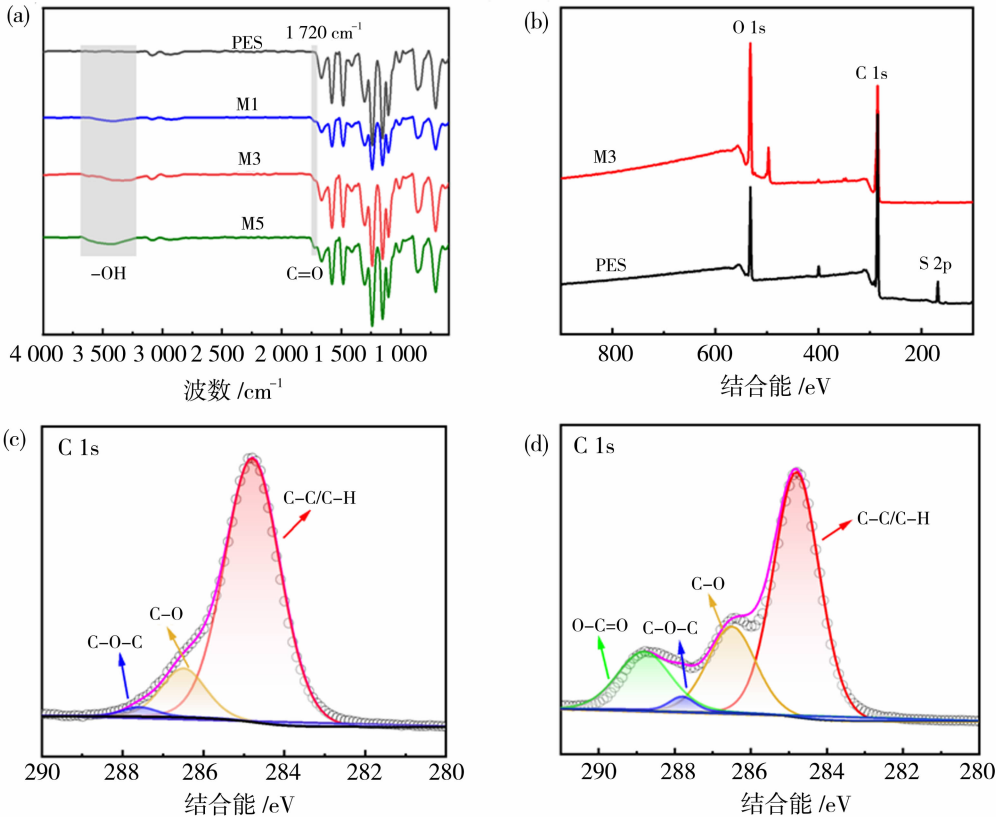


图 2 膜的红外光谱图 (a); PES 基膜和 M3 膜的 XPS 能谱 (b); PES 基膜的 C1s 精细能谱图 (c); M3 膜的 C1s 精细能谱图 (d)

Fig. 2 FTIR of the membranes (a); XPS spectra of PES membrane and M3 membrane (b); C 1s core spectrum of the PES membrane (c); C 1s core spectrum of the M3 membrane (d)

2.1.2 膜的表面形貌分析

通过 AFM 和 SEM 对膜的形貌进行表征,如图 3 所示. 由图 3(a)~3(d)可以清楚地观察到膜表面呈现微球结构,这可能是由于界面聚合过程产热造成的^[13]. 如图 3(e)~3(f)所示,SEM 横截面图显示聚酯膜的厚度, Maltitol 与 TMC 的聚合发生在水与正己烷的界面上,在 PES 基膜表面覆盖一层聚合聚酯薄膜. Maltitol 单体浓度对薄膜厚度的影响是可控的,这表现在 Maltitol 质量分数从 0.8% 增加到 1.2% 时,膜厚度从 69 nm 增加到 87 nm. 这归因于浓度越高, Maltitol 的“驱动力”越强,最大扩散距离越大,从而增加功能层的厚度. 如图 3(i)~3(l)所示,随着 Maltitol 浓度的增加,表面平均粗糙度从

5.4 nm 增加到 15.5 nm. 需要注意的是,膜厚与流体输送阻力密切相关,较薄的聚酯纳滤膜可以实现低水传输阻力,产生高水渗透率.

2.1.3 膜的表面特性

通过 Zeta 电位测量膜的表面电荷,如图 4(a)所示. 复合膜 M3 在整个测试 pH 范围内都带负电荷且负电荷比 PES 基膜的更强. 这归因于聚酯层上未反应的酰氯基团水解产生的羧基使得膜表面带负电荷. 在 pH=7 时, M3 膜表面电位为 -23.89 mV,有利于复合膜截留呈负电的溶质.

高亲水性有利于提高纳滤膜的渗透通量和抗污能力,在纳滤膜上亲水性基团与水分子之间通过氢键形成一层薄薄的水合层^[25]. 如图 4(b)所示,随着

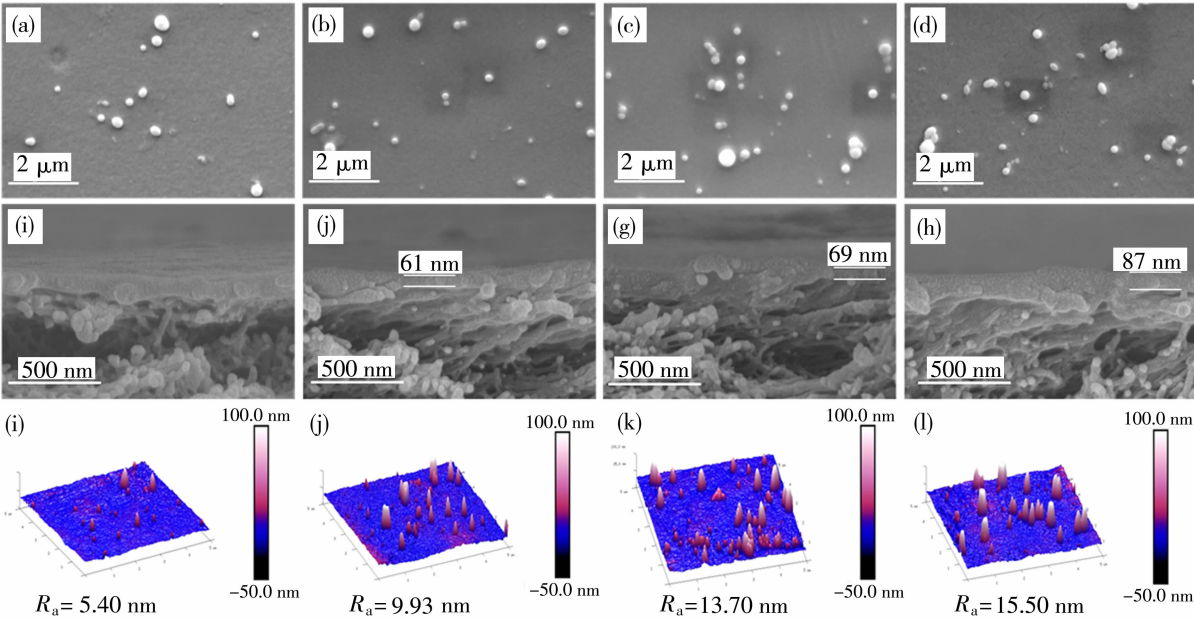


图 3 膜表面形貌图 M1(a), M2(b), M3(c), M5(d);横截面形貌图 M1(e), M2(f), M3(g), M5 (h);
平均粗糙度 M1(i), M2(j), M3(k), M5(l)
Fig. 3 The surface topography M1(a), M2(b),M3 (c),M5(d) membranes; cross-sectional morphology of M1(e), M2(f),
M3(g) membranes, M5(h); R_a of M1(i), M2(j),M3(k),M5(l) membranes

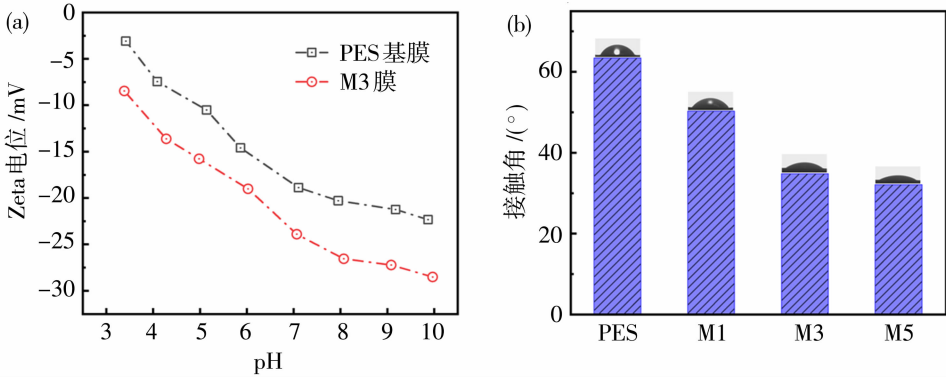


图 4 膜表面 Zeta 电位(a)和水接触角 (b)
Fig. 4 The surface Zeta potential (a) and water contact angle (b) of membrane

Maltitol 浓度的增加,复合膜的水接触角从 PES 基膜的 63.4°逐渐减小到 50.2°、34.7°、32.0°,表明所制备膜的亲水性增强.亲水性的提高主要是由于 Maltitol 的羟基亲水性基团的增加,这与红外光谱图的测试结果一致.

2.2 膜分离性能评价

2.2.1 单体浓度

不同的制备条件会影响聚酯疏松纳滤膜分离性能.本研究重点考察单体浓度对复合纳滤膜的截留性能和渗透通量的影响,以期实现膜的截留性能与渗透通量的平衡.

Maltitol 浓度对复合膜性能的影响如图 5 所示.由图 5(a)可知,Maltitol 质量分数从 0.4%到 1.2%时,膜纯水通量从 961.4 L/(m²·h·MPa)下降到 674.8 L/(m²·h·MPa).这是因为随着 Maltitol 单体浓度的增高,复合膜的聚酯选择分离层厚度增加(如图 3 所示),增大传质阻力.由图 5(b)可知,所有复合膜对 Na₂SO₄ 的截留率都大于 NaCl,这归因于 TMC 未反应的酰氯基团水解使得复合膜带负电.基于静电排斥作用,纳滤膜对 SO₄²⁻ 有最强的排斥作用^[26],同时基于尺寸筛分效应,SO₄²⁻ 的离子水合半径大于 Cl⁻,复合膜对 SO₄²⁻ 有更好的截

留效果^[27]. 随着 Maltitol 浓度提高, Na₂SO₄ 截留率从 4.7% 增大到 13.6%, NaCl 截留率从 1.2% 增大到 5.8%. 这归因于醇羟基含量的增加使得更多的 TMC 参与反应, 同时未参与反应的酰氯基团数量有一定程度的增加, 其水解后形成羧基使得膜表面的电负性更强. 如图 5(c) 所示, 随着 Maltitol 浓度从 0.4% 到 0.8% (质量分数), 染料 DR23 和 EBT 的截留率有较显著的提高, 分别从 86.3% 提高到 95.1%、90.6% 提高到 97.2%. 相对应的染料 DR23 的渗透通量从 746.4 L/(m²·h·MPa) 下降到 585.2 L/(m²·h·MPa), 染料 EBT 的渗透通量从 710.6 L/(m²·h·MPa) 下降到 531.4 L/(m²·h·

MPa). 而当 Maltitol 浓度进一步从 0.8% 到 1.2% (质量分数) 时, DR23 和 EBT 的截留率仅有略微提升. 上述实验结果表明, 当 Maltitol 浓度较低时, 其在界面反应区醇羟基不足, 聚合速率较低, 形成的功能性层相对松散, 从而使复合膜对溶质的截留能力较差, 但渗透通量较高. 当 Maltitol 单体浓度提升到一定程度后再继续提升单体浓度对膜性能影响迅速减小. 这是因为在反应初始阶段, 高浓度的 Maltitol 与 TMC 反应生成的薄膜厚度更大且更加致密, 反应到达中、后期时, Maltitol 更难透过薄膜. 此外 Maltitol 的强极性导致其向正己烷扩散转移速率低下, 这一因素也促使上述结果的产生.

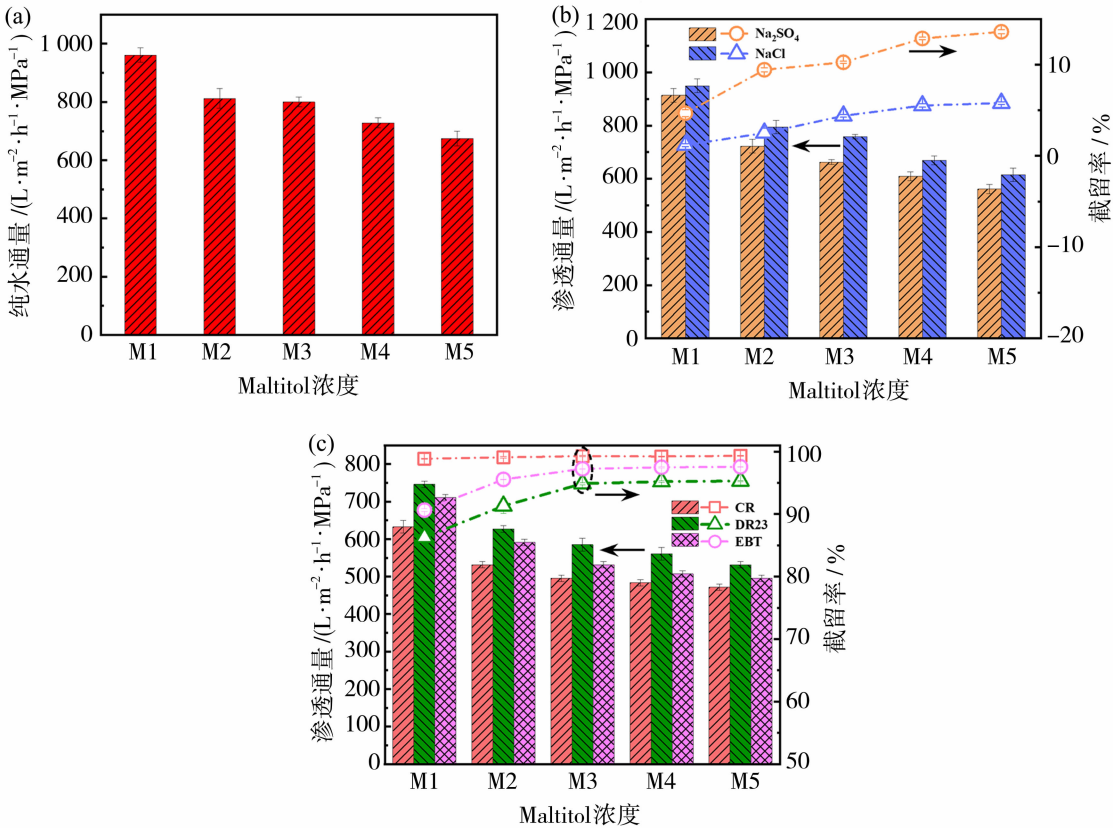


图 5 不同 Maltitol 浓度下膜的纯水通量 (a); 无机盐渗透通量与截留率 (b); 染料渗透通量与截留率 (c)

Fig. 5 Pure water permeance (a); salt solution permeance and rejection (b); dye solution permeance and rejection (c) of membranes at different Maltitol concentrations

表 3 膜 M1、M2 和 M3 的盐/染料分离选择因子(基于图 5)

Table 3 Salt/dye selectivity of M1, M2, and M3(base on Fig. 5)

膜	$S_{NaCl/CR}$	$S_{NaCl/DR23}$	$S_{NaCl/EBT}$	$S_{Na_2SO_4/CR}$	$S_{Na_2SO_4/DR23}$	$S_{Na_2SO_4/EBT}$
M1	83.43	72.82	76.48	21.08	18.40	19.32
M3	22.59	21.59	22.12	9.67	9.24	9.47
M5	17.13	16.43	16.82	7.30	7.00	7.17

由表 3 可知,M1 膜表现出优异的盐/染料选择性,但这归因于较低的盐截留率,且其染料截留效果明显低于 M3 膜.在综合考虑纯水通量、无机盐截留率和染料截留率后,选择 M3 膜作为最优膜,并用于后续试验.

2.2.2 盐浓度对染料/盐分离性能的影响

一般认为染料分子在水溶液中容易形成团簇,加入盐可以减轻团簇,从而使染料均匀分散^[28].如图 6 所示,考察无机盐含量对 M3 膜分离染料/盐混合物的影响.当 Na₂SO₄ 质量浓度从 1 g/L 增加到 20 g/L 时,Na₂SO₄ 的截留率从 9.9%下降到 5.3%.这一方面归因于无机盐浓度的增加会减弱膜表面与带电盐离子之间的静电斥力,另一方面因为膜表面的浓差极化会随着无机盐浓度的增加而增加.同时无机盐截留率的降低有利于染料/盐的高效分离.与此相反,DR23 的截留率保持稳定,这是由于其筛分原理主要是位阻效应,受电荷的影响较小.当 Na₂SO₄ 质量浓度从 1 g/L 增加到 20 g/L 时,其渗透通量从 531.4 L/(m²·h·MPa)下降到 474.7 L/(m²·h·MPa),这是因为均匀分散的染料分子在过滤时吸附在膜孔壁上堵塞膜孔,导致渗透通量降低.以上结果表明,M3 膜在纺织废水中染料/盐的分离方面具有广阔的应用前景.

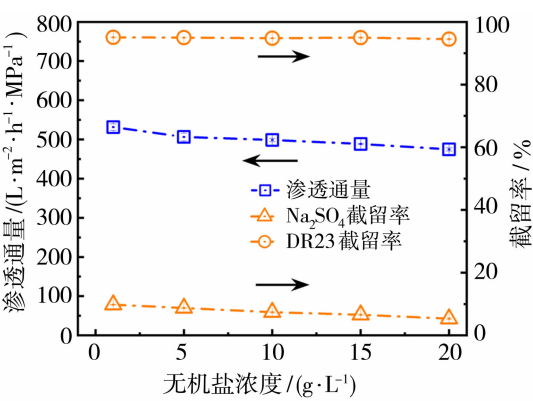


图 6 不同盐含量对 M3 膜截留性能的影响
Fig. 6 Effect of different salt content on M3 membrane filtration performance

2.2.3 抗污染性能评价

抗污染性能是降低纳滤膜技术成本的关键因素.对于纺织废水,由于静电相互作用、疏水相互作用和分子间相互作用(氢键或范德华力),染料分子在长时间运行过程中被吸附在膜表面和孔隙中.采用 0.1g/L 的 CR、DR23 和 EBT 染料溶液,研究 M3 膜的防污和通量恢复性能.图 7(a)为染料过滤前后 M3 膜的归一化通量.

M3 膜的纯水渗透量在初始 1 h 内基本保持不变,当以染料溶液作为进料液时,其渗透通量明显下

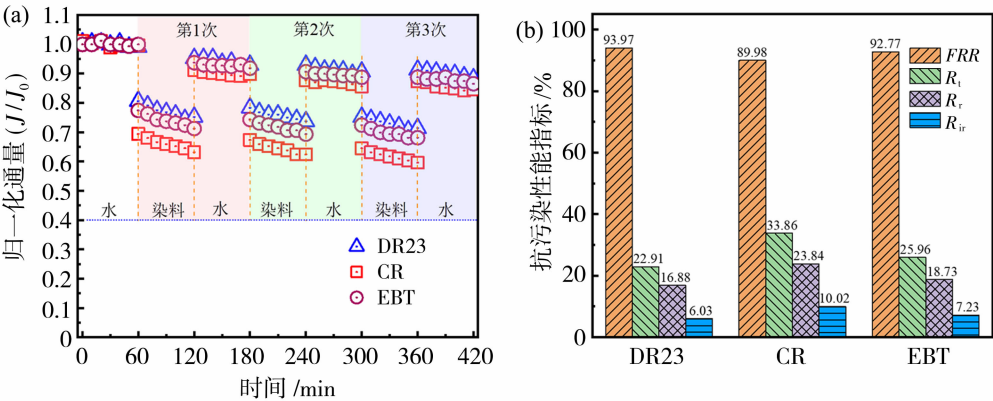


图 7 M3 膜过滤 DR23、CR 和 EBT 溶液前后归一化通量 (a) 和抗污染性能指数 (b)
Fig. 7 Normalized fluxes before and after filtration of DR23, CR and EBT solutions (a) and anti-fouling indexes(b) by M3 membrane

降,这主要是膜污染和浓差极化所致.在循环过滤过程中,用纯水冲洗膜片去除污垢后,膜的渗透性有不同程度的恢复.

如图 7(b)所示,通过抗污染性能指数来评价 M3 膜的防污性能.M3 膜对 3 种不同染料溶液的 FRR 值均在 90%左右,同时保持较低的 R_i 值,表明

M3 膜具有较好的防污性能.所有的染料溶液不可逆污染率 R_r 都保持 10%左右,DR23 溶液的 R_r 值更是仅为 6.03%.一般来说,带负电荷的膜表面与阴离子染料之间存在很强的静电斥力,同时膜的亲水性表面吸附大量的水分子形成保护性水合层,防止染料分子的附着.故 M3 膜的防污性能可归因于

其电负性和亲水性的协同作用. 以上结果表明, 具有高 FRR 值和低污垢比(R_f 、 R_r 和 R_{ir})的 M3 膜防污性能优异, 这使得这种基于 Maltitol 的聚酯疏松纳滤膜在处理纺织废水方面具有很强的竞争力.

2.2.4 稳定性试验

膜的长期稳定性是工业应用的关键. 在本研究中, M3 膜在错流过滤装置中连续运行 48 h. DR23 与 Na_2SO_4 混合作为进料液, 以测定膜的长期稳定性. 如图 8 所示, 在实验开始的 8 h 内, 膜的渗透通量随运行时间的延长而急剧减小, 这归因于染料分子可以吸附在膜表面或孔隙上形成致密的滤饼层, 增加跨膜阻力, 导致渗透通量降低. 在运行约 21 h 后, 通量开始稳定. 运行 48 h 后, 尽管渗透通量较初始值下降 41.1%, 但 M3 膜对 DR23/ Na_2SO_4 混合溶液的渗透通量仍高达 $316.5 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{MPa})$, 且在过滤过程中, 染料和盐的截留率保持稳定, 表明膜在长期过滤过程中保持了其完整性.

表 4 总结目前先进的聚酯纳滤膜进行性能比较. 可以明显发现 M3 膜(PES/Maltitol/TMC)具有最高的渗透通量和优异的染料/盐分离性能, 表明 Maltitol 基聚酯纳滤膜在已报道的研究中也具有很强的竞争力.

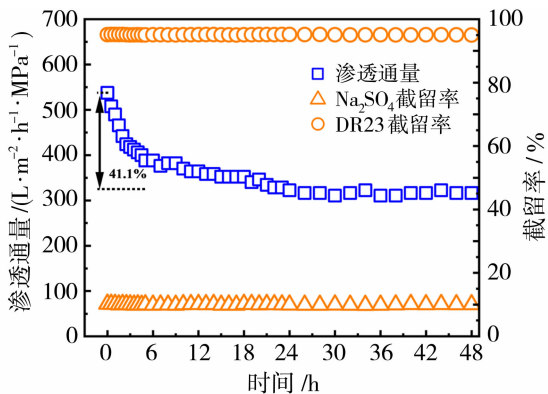


图 8 M3 膜的长期稳定性

Fig. 8 Long-term stability of M3 membrane

表 4 聚酯纳滤膜分离性能比较

Table 4 Comparison of separation performance of polyester nanofiltration membranes

膜名称	渗透通量/ $[\text{L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{MPa}^{-1}]$	染料截留/%	盐截留率/%	参考文献
PES/Su/TMC	524.0	刚果红: 99.4 直接红 23: 98.8 活性蓝 2: 98.2	Na_2SO_4 : 11.2 NaCl: 3.3	[29]
PES/Meso-erythritol/TMC	532.3	刚果红: 99.62 直接红 23: 95.22 活性蓝 2: 99.55	Na_2SO_4 : 11.0 NaCl: 5.6	[20]
PES/EGCG/TMC	417.0	刚果红: 98.5 甲基蓝: 93.4 伊文思蓝: 94.8	Na_2SO_4 : 37.3 NaCl: 7.4	[21]
PAN/Hydroxyl-BIPOL/TMC	629.4	罗丹明 B: 86.7 碱性蓝 26: 99.7	MgSO_4 : 16.9 NaCl: 8.5	[30]
PES/Maltitol/TMC	800.1	刚果红: 99.3 直接红 23: 95.1 铬黑 T: 97.2	Na_2SO_4 : 10.3 NaCl: 4.4	本研究

3 结论

以 Maltitol 为新型水相单体, 采用界面聚合技术制备了高通量聚酯疏松纳滤膜. 研究麦芽糖醇浓度对聚酯疏松纳滤膜分离性能的影响. 优化后的最优膜 M3 具有良好的渗透通量、染料/盐分离能力、优异的抗污染能力和长期稳定性, 其纯水通量达 $800.1 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{MPa})$, 对染料截留率为 CR: 99.3%、DR23: 95.1% 和 EBT: 97.2%, 对 Na_2SO_4 和 NaCl 截留率分别仅为 10.3% 和 4.4%. 即使在

高含盐量的染料/盐混合进料液中, M3 膜仍能保持高染料截留率和低盐截留率. 本研究证明了 Maltitol 基聚酯纳滤膜在处理含盐纺织废水方面的潜力, 为多羟基单体聚酯纳滤膜的制备提供借鉴.

参考文献:

[1] 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.

- [2] Samanta K K, Pandit P, Samanta P, *et al.* 3-Water consumption in textile processing and sustainable approaches for its conservation [M]//MUTHU. Water in Textiles and Fashion; Woodhead Publishing, 2019; 41—59.
- [3] Holkar C R, Jadhav A J, Pinjari D V, *et al.* A critical review on textile wastewater treatments; Possible approaches[J]. J Environ Manage, 2016, 182:351—366.
- [4] Liu Y, Zhu J, Zheng J, *et al.* A facile and scalable fabrication procedure for thin-film composite membranes; Integration of phase inversion and interfacial Polymerization[J]. Environ Sci Technol, 2020, 54(3):1946—1954.
- [5] Zheng J, Li Y, Xu D, *et al.* Facile fabrication of a positively charged nanofiltration membrane for heavy metal and dye removal[J]. Sep Purif Technol, 2022, 282: 120155.
- [6] Ritt C L, Werber J R, Wang M, *et al.* Ionization behavior of nanoporous polyamide membranes[J]. Proc Natl Acad Sci U S A, 2020, 117(48):30191—30200.
- [7] Ding J, Wu H, Wu P. Preparation of highly permeable loose nanofiltration membranes using sulfonated polyethylenimine for effective dye/salt fractionation [J]. Chem Eng J, 2020, 396:125199.
- [8] Li Q, Liao Z, Fang X, *et al.* Tannic acid assisted interfacial polymerization based loose thin-film composite NF membrane for dye/salt separation[J]. Desalination, 2020, 479:114343.
- [9] Guo S, Wan Y, Chen X, *et al.* Loose nanofiltration membrane custom-tailored for resource recovery [J]. Chem Eng J, 2021, 409:127376.
- [10] Metecan A, Cihanoğlu A, Alsoy Altinkaya S. A positively charged loose nanofiltration membrane fabricated through complexing of alginate and polyethyleneimine with metal ions on the polyamideimide support for dye desalination[J]. Chem Eng J, 2021, 416:128946.
- [11] Feng X, Peng D, Zhu J, *et al.* Recent advances of loose nanofiltration membranes for dye/salt separation [J]. Sep Purif Technol, 2022, 285:120228.
- [12] Arribas P, García-Payo M C, Khayet M, *et al.* Improved antifouling performance of polyester thin film nanofiber composite membranes prepared by interfacial polymerization[J]. J Membr Sci, 2020, 598:117774.
- [13] Cheng J, Shi W, Zhang L, *et al.* A novel polyester composite nanofiltration membrane formed by interfacial polymerization of pentaerythritol (PE) and trimethyl chloride (TMC)[J]. Appl Surf Sci, 2017, 416: 152—159.
- [14] Seman M N A, Khayet M, Hilal N. Nanofiltration thin-film composite polyester polyethersulfone-based membranes prepared by interfacial polymerization [J]. J Membr Sci, 2010, 348(1):109—116.
- [15] Cai W, Wang M, Yang G Q, *et al.* High-performance nanofiltration membranes with a polyamide-polyester composite layer and a polydopamine surface layer for desalination and dye pollutant removal[J]. Polymer, 2023, 268:125720.
- [16] Waheed A, Baig U. Exploiting phase inversion for penta-amine impregnation of ultrafiltration support matrix for rapid fabrication of a hyper-cross-linked polyamide membrane for organic solvent nanofiltration[J]. Process Saf Environ Prot, 2023, 169:24—33.
- [17] Wang S, Wang Z, Zhu S, *et al.* Highly porous ultra-thin polyamide membranes for fast separation of small molecules from organic solvents[J]. J Membr Sci, 2023, 675:121540.
- [18] Xie T, Chen K, Xie H, *et al.* Highly negatively charged nanofiltration membrane prepared with a novel diamino-sulfonamide aqueous monomer for efficient removal of anionic dyes[J]. Appl Surf Sci, 2022, 599: 153914.
- [19] Yang L, Zhang X, Ma W, *et al.* Trimethylamine N-oxide-derived zwitterionic polyamide thin-film composite nanofiltration membranes with enhanced anti-dye deposition ability for efficient dye separation and recovery[J]. J Membr Sci, 2023, 665:121083.
- [20] Jin P, Zhu J, Yuan S, *et al.* Erythritol-based polyester loose nanofiltration membrane with fast water transport for efficient dye/salt separation [J]. Chem Eng J, 2021, 406:126796.
- [21] He J, Wu H, Ni F, *et al.* Mechanistic insight into developing a novel loose nanofiltration membrane for effective dye/salt separation by epigallocatechin gallate [J]. Sep Purif Technol, 2023, 318:123983.
- [22] Pei T, Deng M, Ma C, *et al.* Loose nanofiltration membranes based on interfacial glutaraldehyde-amine polymerization for fast and highly selective dye/salt separation[J]. Chem Eng J, 2022, 450:138057.
- [23] Liu J, Hua D, Zhang Y, *et al.* Precise molecular sieving architectures with Janus pathways for both polar and nonpolar molecules[J]. Adv Mater, 2018, 30(11):1705933.
- [24] Gao Q, Bouwen D, Yuan S, *et al.* Robust loose nanofiltration membrane with fast solute transfer for dye/

- salt separation[J]. *J Membr Sci*, 2023, 674:121518.
- [25] Zhu J, Tian M, Zhang Y, *et al.* Fabrication of a novel “loose” nanofiltration membrane by facile blending with Chitosan-Montmorillonite nanosheets for dyes purification[J]. *Chem Eng J*, 2015, 265:184–193.
- [26] Zhao S, Wang Z. A loose nano-filtration membrane prepared by coating HPAN UF membrane with modified PEI for dye reuse and desalination [J]. *J Membr Sci*, 2017, 524:214–224.
- [27] Schaep J, Van der Bruggen B, Vandecasteele C, *et al.* Influence of ion size and charge in nanofiltration[J]. *Sep Purif Technol*, 1998, 14(1):155–162.
- [28] Alventosa-deLara E, Barredo-Damas S, Zuriaga-Agustí E, *et al.* Ultrafiltration ceramic membrane performance during the treatment of model solutions containing dye and salt[J]. *Sep Purif Technol*, 2014, 129:96–105.
- [29] 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.
- [30] 常国梁, 龚耿浩. 联苯酚基聚芳酯疏松纳滤膜的制备及其性能[J]. *膜科学与技术*, 2023, 43(1):74–82.

Fabrication and performance of maltitol-based polyester composite nanofiltration membrane

ZHANG Quanhe¹, LIU Dapeng^{1,2}, HONG Yaoliang^{1,2,3}

(1. School of Environment Science and Engineering, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215009, China; 2. Jiangsu Separation and Purification Materials and Technology Engineering Research Center, Suzhou 215009, China; 3. Jiangsu Collaborative Innovation Center of Water Treatment Technology and Material, Suzhou 215009, China)

Abstract: Loose nanofiltration membranes with excellent dye/salt selective separation are expected to fulfill the urgent need for dye/salt mixture separation in textile wastewater treatment. In this study, Maltitol with abundant hydroxyl groups was used as a novel aqueous monomer, and Maltitol/TMC loose nanofiltration membrane with high dye/salt selectivity and high water permeance was fabricated by interfacial polymerization (IP) with trimesoyl chloride (TMC) on the surface of polyethersulfone (PES) ultrafiltration membranes for the excellent separation of dye/salt mixed solutions. The performance of the membranes was optimized by adjusting the concentration of Maltitol, and the optimized membranes had water permeance of 800.1 L/(m² · h · MPa), with dyes rejection to 99.3%, 95.1% and 97.2% for Congo red (CR), Direct red 23 (DR 23) and Eriochrome black T (EBT), the rejection of Na₂SO₄ and NaCl were only 10.3% and 4.4%, respectively. The optimized membranes showed flux recovery ratio (FRR) of around 90% for all three dyes, and good long-term stability for the mixed salt/dye solutions. The new maltitol-based nanofiltration membrane has excellent application prospects in textile wastewater treatment.

Key words: loose nanofiltration membrane; interfacial polymerization; Maltitol; dye/salt separation

(上接第 132 页)

formation of a loose, porous cake layer on the fouled membrane is achieved through the proper addition of FeCl₃. Nevertheless, inorganic fouling of the membrane was exacerbated by excessive FeCl₃ addition. Furthermore, FeCl₃ addition increased the relative abundance of Methanothermobacter in the microbial community of AnMDBR, thereby promoting the methanogenesis process. These findings provide support for improving the wastewater treatment performance within iron salt-assist AnMDBR.

Key words: AnMDBR; FeCl₃; sludge characteristics; membrane fouling; microbial community