

多羟基单体调控分离层结构制备高性能 净水用纳滤膜

鲁艺文^{1,2}, 吕晓龙^{1,2*}, 任凯^{1,2}, 陈向上¹, 张慧莹^{1,2}, 刘慧丽¹, 王晨宇^{1,2}

(1. 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,

生物化工研究所, 天津工业大学, 天津 300387;

2. 膜材料与膜应用国家重点实验室, 天津膜天膜科技股份有限公司, 天津 300457)

摘要: 为了制备高效净化水中微污染物的纳滤膜, 在哌嗪(PIP)水相溶液中混入小分子的多羟基第二单体双(2-羟乙基)氨基(三羟甲基)甲烷(BIS-TRIS), 两者同时与均苯三甲酰氯(TMC)发生聚合反应, 利用 BIS-TRIS 的羟基与 PIP 的氨基产生竞争作用来调控纳滤膜的分离层结构, 制备净水用纳滤膜。采用傅里叶红外光谱与 Zeta 电位研究了膜的化学结构及表面荷电性, 并对膜的分离性能与抗污染性能进行了表征。结果表明, 与纯 PIP 和 TMC 制备的聚酰胺膜相比, BIS-TRIS 的加入将膜孔径分布从 0.3~0.9 nm 提升至 0.4~1.0 nm, 成膜截留分子量从 223 提高到 267, 分离层厚度由 135 nm 减小到 115 nm, 渗透通量从 93.6 L/(m² · h · MPa) 增加为 220 L/(m² · h · MPa), Na₂SO₄ 截留率由最初的 95.6% 提升至 98%, 盐酸四环素截留率由 94% 提升至 98.4%, 并且膜的抗污染性能进一步得到改善。本研究提出利用水相溶液中羟基、氨基与 TMC 的竞争交联作用来调控分离层结构, 为高效去除水中微污染物的纳滤膜制备提供了简便的策略。

关键词: 纳滤; BIS-TRIS; 饮用水处理; 去除微污染物; 调控膜孔径

中图分类号: TQ028.8 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-8924(2024)05-0108-09

doi: 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2024.05.013

随着我国经济水平与人民生活幸福指数的提高, 人们对于饮用水的水质要求也日益提高^[1]。近年来, 出现了许多关于水中微污染物的报道, 这些微污染物主要包括药物与个人护理品、农药、内分泌干扰物等^[2-3]。大多数微污染物难以通过常规饮用水处理工艺去除, 通过纳滤去除微污染物是一种经济有效的方法^[4]。传统的聚酰胺纳滤膜分离层较为致密, 过滤性能良好, 但用于自来水净化时仍存在膜渗透

通量较低、耐污染性差的问题^[5], 因此很多研究将目标放在提高纳滤膜的渗透通量和耐污染性上。目前普遍采用的方法是通过表面改性来增强膜亲水性, 在提升抗污染性的同时促进水分子的传输, 具体实施办法是在膜表面涂敷或接枝改性, 从而降低表面粗糙度或改善膜荷电性。Liu 等^[6]以戊二醛为交联剂, 在纳滤膜表面涂敷聚乙烯醇和聚对苯乙烯磺酸钠亲水涂层, 渗透通量由原膜的 42 L/(m² · h ·

收稿日期: 2024-03-26; 修改稿收到日期: 2024-06-12

基金项目: 国家重点研发计划“高端功能与智能材料”重点专项(2023YFB3810500)

第一作者简介: 鲁艺文(1998-), 女, 河南商丘人, 硕士生, 从事纳滤膜制备。* 通讯作者, E-mail: 13920286131@163.com

引用本文: 鲁艺文, 吕晓龙, 任凯, 等. 多羟基单体调控分离层结构制备高性能净水用纳滤膜[J]. 膜科学与技术, 2024, 44(5): 108-116.

Citation: Lu Y W, Lyu X L, Ren K, *et al.* Polyhydroxy monomers modulate the structure of the separation layer to prepare high-performance nanofiltration membranes for water purification[J]. Membrane Science and Technology (Chinese), 2024, 44(5): 108-116.

MPa)提升至 $113 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{MPa})$,膜对牛血清蛋白的抗污染性由初始的 15 h 下降 50% 延长至 40 h. Ba 等^[7]将带有负电荷的磺化聚醚醚酮涂敷到带正电荷的聚酰亚胺膜表面,开发出一种接近中性的纳滤膜,测试结果显示中性纳滤膜比带正电荷和带负电荷的商用膜表现出更好的抗污染性.膜表面涂敷改性是可大规模推广的简单改性方法,但是改性剂与膜表面的相互作用较弱,涂覆层易脱落,不利于膜在复杂环境下的长期稳定运行.

与表面物理涂敷不同,表面接枝法通过共价键将改性分子连接到膜表面,这种改性方法改善了涂覆法涂层易脱落的问题,如 Guo 等^[8]在膜表面接枝 1,3-丙磺酸酐,两性离子上的高亲水性基团使得水接触角减小,制备的两性离子膜最佳渗透率提升至 $146 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{MPa})$,并具有较高的有机物截留率以及耐牛血清白蛋白污染的特性.但是普通的表面改性可能会堵塞膜孔而对通量造成不利影响,因此 Guo 等^[9]设计了一种含有刚性扭曲结构的单体螺环季铵盐二胺,并将其接枝到聚酰胺层上,螺环季铵盐二胺的刚性螺环结构将膜的截留分子量由 348 提高到 382,降低了水的传输阻力,渗透通量较原膜提高了 1.5 倍,由于其亲水性增强,膜的耐牛血清白蛋白污染性也得到提高.

此外,在膜基底或聚酰胺层中进行原位掺杂也是一种常见的改善纳滤膜通量和抗污染性能的方法.目前广泛使用的是无机纳米材料,如碳纳米管^[10-13]、氧化石墨烯^[14-16]、沸石^[17].但无机纳米粒子在水中分散性较差,与聚酰胺基体的相容性不高,容易导致选择层出现界面缺陷,进而影响分离效率并降低耐污染性^[18-20].因此,有机分子因其良好的相容性成为提高纳滤膜性能的更好选择. An 等^[21]将聚乙烯醇原位掺入复合纳滤膜中,复合膜的亲水性提高,促进了水通过界面聚合层的输送,通量得到提高,聚乙烯醇降低了交联反应速率,膜表面更光滑,抗污染性增强.与单纯提高膜表面亲水性相比, Tang 等^[22]将辣椒素衍生物引入聚酰胺层,形成光滑亲水的膜表面同时增大孔径,渗透通量由 $160 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{MPa})$ 增加到 $230 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{MPa})$.但新单体合成难度较高,制备过程较为繁琐且不环保. Zhang 等^[23]将天然大分子 γ -环糊精与 PIP 共混,制备了纳米纤维复合膜. γ -环糊精的三维中空结构提供额外的纳米通道,优化后的膜渗透通量增大到 $233 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{MPa})$.但由于 γ -环糊精的三维空

腔外缘亲水,而内腔疏水,因此渗透通量的提高受限.

BIS-TRIS 是一类多羟基单体,其相对分子质量适中,羟基数量多且分布均匀,基于此,本研究尝试在传统单一的 PIP 水相溶液中加入第二单体 BIS-TRIS,制备复合中空纤维纳滤膜.一方面,期望利用 BIS-TRIS 丰富的羟基与 PIP 的氨基进行竞争,对成膜交联结构进行调控,适当放大膜孔径,提高渗透通量;另一方面,界面聚合过程中由于羟基较低的反应活性而未能参与反应的酰氯官能团($-\text{COCl}$)能够提高膜表面荷负电性,进而提高阴离子二价盐与荷负电性微污染物的截留率以及膜的抗污染性能.

1 实验部分

1.1 实验材料和药品

聚氯乙烯(PVC)中空纤维膜,天津膜天膜科技股份有限公司;无水哌嗪(PIP),上海易恩化学技术有限公司;均苯三甲酰氯(TMC)、氯化钠(NaCl)、无水硫酸钠(Na_2SO_4)、氢氧化钠(NaOH)、双(2-羟乙基)氨基(三羟甲基)甲烷(BIS-TRIS)、正己烷、盐酸四环素(TC)、聚乙二醇(PEG200、300、400、600、800),购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司;无水氯化镁(MgCl_2),上海麦克林生化科技股份有限公司;无水硫酸镁(MgSO_4),天津市科密欧化学试剂有限公司;腐植酸,天津市开瑞斯精细化工有限公司;去离子水,实验室自制.

1.2 中空纤维纳滤膜的制备

用 NaOH 将质量分数 0.8% 的 PIP 和 BIS-TRIS 水相溶液 pH 调节为 12,配制质量分数为 0.15% 的 TMC 油相正己烷溶液.首先将水相溶液依靠重力作用自下而上流经竖立的 PVC 中空纤维膜组件的管程 5 min,随后关闭水相阀门,使残余液体自上而下流出,之后将油相溶液以同样方法流经膜组件管程 90 s 进行界面聚合反应,最后将膜组件放入 50°C 烘箱中继续交联 5 min,制备好的复合中空纤维纳滤膜被保存在去离子水中.制备的膜按照 BIS-TRIS 占水相单体的质量比例(0%、25%、50%、75%、100%)命名为 M0~M4.

1.3 复合中空纤维纳滤膜表面特性测试

利用场发射扫描电镜(MIRA LMS,捷克 TESCAN 公司)对纳滤膜的横截面形貌进行了表征,采用傅里叶变换红外光谱仪(FTIR, Nicolet iS50, 美国赛默飞公司)对膜的化学成分进行测试,采用

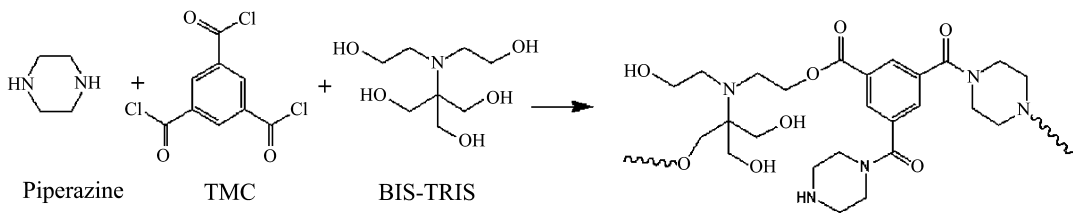


图 1 BIS-TRIS 参与界面聚合反应的结构式图

Fig. 1 Structural diagram of BIS-TRIS participating in the interfacial polymerization reaction

Zeta 电位仪 (Surpass 3, 奥地利安东帕公司) 在 pH=3~10 范围内对膜表面电荷进行测试. 测试前, 所有膜均在 35 ℃ 真空干燥箱中干燥 12 h.

1.4 复合中空纤维纳滤膜的纳滤性能评价

在室温下, 通过实验室自制错流过滤装置, 将膜样品在 0.30 MPa 下预压 1 h 后, 测量纳滤膜的渗透通量, 计算式如式(1)所示.

$$J = \frac{V}{A \cdot p \cdot t} \quad (1)$$

式中: J 为中空纤维膜的渗透通量, L/(m² · h · MPa); V 为渗透水的体积, L; A 为有效过滤膜面积, m²; p 为测试压力, MPa; t 为过滤时间, h.

以质量浓度 1 000 mg/L Na₂SO₄ 溶液为进料液测试纳滤膜的截留性能, 以质量浓度 100 mg/L 盐酸四环素与红霉素溶液为进料液 (用 0.1 mol/L 的 NaOH 溶液调节 pH 为 7), 测试微污染物的去除性能, 溶质截留率计算式如式(2)所示^[24].

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

式中: R 为截留率, %; C_p 为产出液质量浓度, mg/L; C_f 为进料液质量浓度, mg/L. 本工作采用电导率仪 (DDSJ-308A) 测定盐浓度, 用总有机碳分析仪 (multi N/C 2100S, 德国耶拿公司) 测定盐酸四环素的浓度.

测定不同相对分子质量 PEG 的截留率, 进料液中 PEG 浓度设为 200 mg/L, 渗透液中 PEG 浓度同样采用总有机碳分析仪测定. 根据 PEG 截留率为 90% 所对应的相对分子质量来估算纳滤膜的截留分子量 (MWCO), 不同相对分子质量 PEG 的斯托克斯半径由式(3)计算^[25]:

$$r_s = 16.73 \times 10^{-3} \times M^{0.557} \quad (3)$$

式中: r_s 为斯托克斯半径, nm; M 为 PEG 相对分子质量.

由式(4)计算纳滤膜的孔径分布^[23]:

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

式中: d_p 为复合纳滤膜孔径, nm; μ_p 为 PEG 截留率为 50% 时的相对分子质量计算得到的斯托克斯直径, nm; σ_p 表示几何标准差, 定义为在 PEG 截留率为 84.13% 与 50% 时的相对分子质量对应的斯托克斯直径之比.

1.5 复合中空纤维纳滤膜抗污染性能测试

将 0.2 g 的腐植酸溶解于 1 L 的 NaOH 溶液 (0.1 mol/L), 经 0.45 μm 滤膜过滤后, 用 HCl (0.1 mol/L) 溶液调节 pH 为 7, 进行纳滤膜耐污染实验. 在 0.3 MPa 下将膜样品预压 60 min, 每 10 min 记录 1 次纯水通量, 取最后 1 次记为 J_{w1} , 之后以腐植酸为进料液进行过滤 120 min, 每 10 min 记录 1 次渗透通量, 取最后 1 次记为 J_p . 过滤腐植酸的膜用去离子水清洗 60 min, 再次测量纯水通量, 取最后 1 次记为 J_{w2} . 最后由式(5)及式(6)计算通量回收率 (FRR) 及通量下降率 (FDR)^[24].

$$FRR = \frac{J_{w1}}{J_{w2}} \times 100\% \quad (5)$$

$$FDR = (1 - \frac{J_p}{J_{w1}}) \times 100\% \quad (6)$$

2 结果与讨论

2.1 纳滤膜分离层的横断面形貌表征

首先利用扫描电子显微镜对第二单体改性前后的纳滤膜横断面进行了表征, 并与原始 PVC 超滤膜进行了比对. 如图 2 所示, 原始 PVC 膜的皮层厚度约为 101 nm, 而改性前后纳滤膜分离层与皮层的总体厚度分别约为 236 nm 和 216 nm, 由此可以得出改性前后纳滤膜分离层的厚度分别为 135 nm 和 115 nm, 这是由于 PIP 的仲胺比 BIS-TRIS 的羟基具有更高的反应活性^[26], 因此 BIS-TRIS 的加入使纳滤膜分离层厚度略微降低.

2.2 纳滤膜分离层的化学结构表征

如图3所示,利用红外光谱对一系列纳滤膜的化学结构进行表征.其中,对于纯聚酰胺膜而言,在 $3\,401\text{ cm}^{-1}$ 附近出现的宽峰属于酰胺键中N—H键的拉伸振动, $1\,629\text{ cm}^{-1}$ 附近的尖峰为酰胺键中C=O基团的典型特征振动,随着水相单体中PIP比例的逐渐降低和BIS-TRIS的加入,界面聚合产生的酰胺键相应减少, $3\,401$ 与 $1\,629\text{ cm}^{-1}$

处对应的峰强度也随之减弱.另外,在 $1\,730\text{ cm}^{-1}$ 处出现了新的峰,这源于酯键中C=O基团的振动,并且随水相单体中BIS-TRIS比例的增加逐渐增强,这反映出水相单体中加入的BIS-TRIS成功与TMC反应形成了酯键.以上说明,在界面聚合过程中,TMC的酰氯基团能够同时与哌嗪的仲胺以及BIS-TRIS的羟基发生反应,分别形成酰胺键以及酯键.

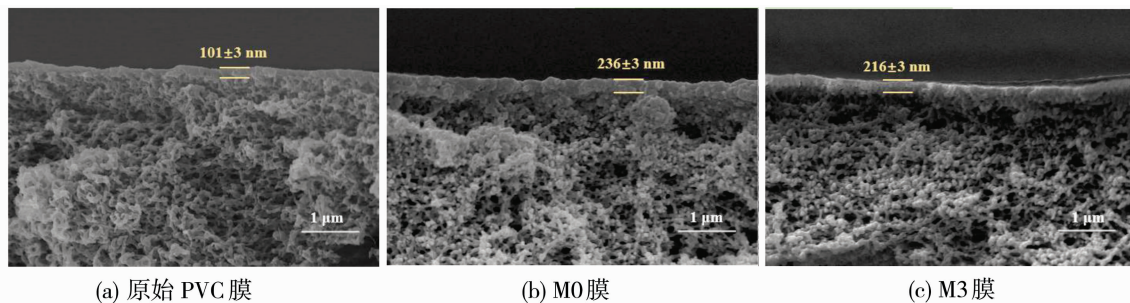


图2 原始PVC膜与第二单体改性前后纳滤膜SEM横断面形貌对比

Fig. 2 Comparison of SEM cross-sectional morphology of the original PVC membrane and nanofiltration membrane before and after modification of the second monomer

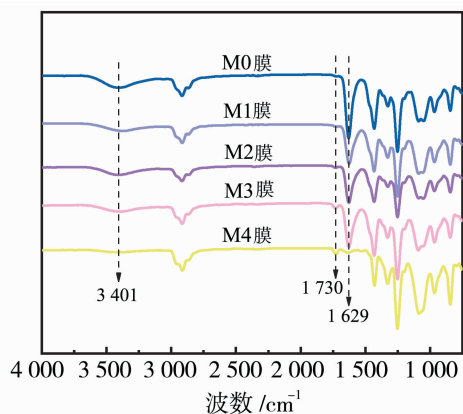


图3 添加不同比例BIS-TRIS纳滤膜的红外光谱图

Fig. 3 Infrared spectra of different proportions of BIS-TRIS nanofiltration membranes

2.3 水相单体的浓度及组成对膜截留率及渗透通量的影响

为了探讨水相单体浓度对膜分离性能的影响,首先以PIP为唯一水相单体制备纳滤膜,并对系列膜的截留率与渗透通量变化进行了评价.结果如图4(a)所示,随着水相单体浓度的不断增大, Na_2SO_4 截留率呈不断升高的趋势,当PIP质量分数为0.8%时, Na_2SO_4 截留率为95.6%,渗透通量为 $93.6\text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{MPa})$,此后PIP浓度继续增加, Na_2SO_4 截留率的上升趋势变缓,当PIP质量分数

达到1.0%时, Na_2SO_4 截留率增加到96%,但此时的渗透通量的下降幅度则较大,仅为 $62.9\text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{MPa})$,故综合考虑渗透通量与截留性能,选定总体水相单体最佳质量分数为0.8%,并在此基础上进行加入第二单体的研究.

固定总体水相单体质量分数为0.8%,调整PIP与第二单体BIS-TRIS的比例,如图4(b)所示,纯聚酰胺膜的 Na_2SO_4 截留率为95.6%,渗透通量为 $93.6\text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{MPa})$,随着BIS-TRIS的含量逐渐增大, Na_2SO_4 截留率有轻微增加,渗透通量则出现大幅上涨,在BIS-TRIS的含量占总体水相单体质量的75%时, Na_2SO_4 截留率达到峰值98%,此时的渗透通量为 $220\text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{MPa})$,BIS-TRIS含量继续增加为85%时,参与反应的羟基数量进一步增多,截留率开始出现下降,当BIS-TRIS含量达到100%时,此时得到的为纯聚酯膜,结构松散^[27],故截留率大幅降低,这与文献报道结果一致.综合考虑分离性能与渗透通量,选择BIS-TRIS含量为75%的膜M3进行后续的研究.

2.4 BIS-TRIS的加入对纳滤膜孔径的影响

分别测试改性膜M3与原膜M0对不同相对分子质量PEG的截留率,得到截留曲线(见图5).

如图5(a)所示,两种膜对于300及以上的PEG截留率均在90%以上,由截留曲线可知,当PEG截

留率为 90% 时,改性膜 M3 与原膜 M0 对应的 PEG 相对分子质量分别为 267 和 223. 原膜的截留分子量明显低于改性膜. 此外,由图 5(b)可以看出,BIS-TRIS 加入后,膜孔径分布从 0.3~0.9 nm 提升至

0.4~1.0 nm,平均孔径由 0.574 nm 增大到 0.644 nm,这是由于 BIS-TRIS 加入后,其所含的大量羟基与酰氯反应生成聚酯,使得分离层的交联密度下降,增大了膜孔径.

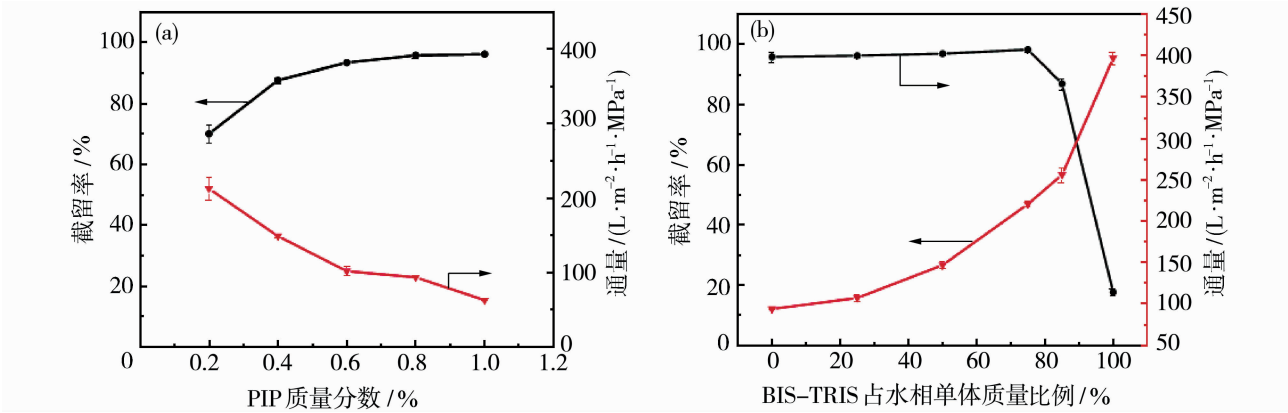


图 4 PIP 浓度(a)及 BIS-TRIS 的含量(b)对膜分离性能的影响

Fig. 4 Effect of PIP concentration (a)and BIS-TRIS content (b) on membrane separation performance

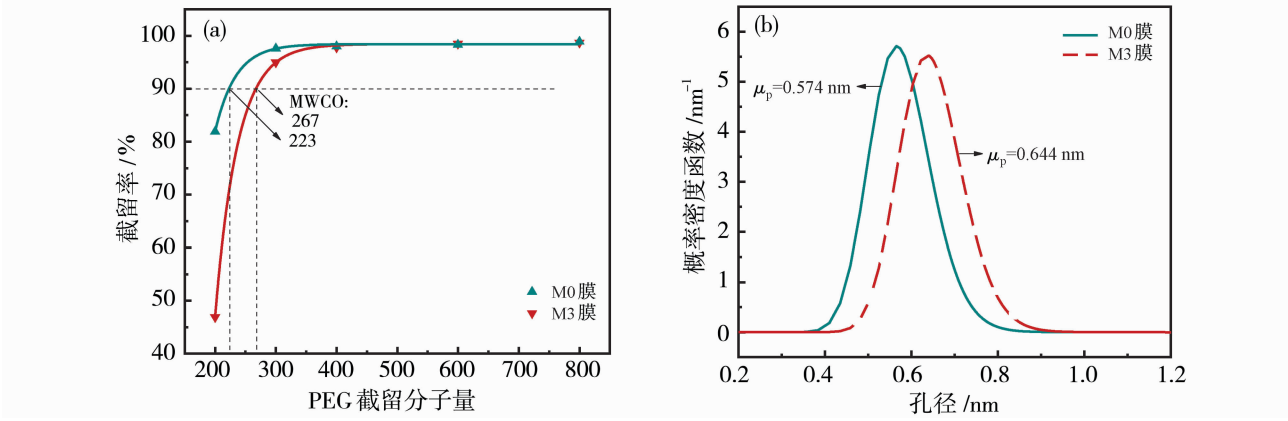


图 5 原膜 M0 和改性膜 M3 的 PEG 截留分子量曲线(a)及孔径分布曲线(b)

Fig. 5 PEG cut-off molecular weights (a) and the pore diameter distribution curves of M0 and M3 (b)

2.5 BIS-TRIS 的加入对纳滤膜通量与选择分离性的影响

加入 BIS-TRIS 后,羟基较低的反应活性会阻断 PIP 与 TMC 的反应,致使交联度降低^[28],这与文献中的报道一致,PIP 与 BIS-TRIS 的竞争机制使得分离层结构变得松散,膜孔径由 223 增大到 267,同时分离层厚度减小,降低了传质阻力,如表 1

所示,渗透通量由 93.6 L/(m²·h·MPa)增加至 220 L/(m²·h·MPa). 然而,由于交联度降低残余的更多酰氯基团水解形成了更多的羧酸,增强了膜表面荷负电性,pH=7 时的 Zeta 电位值由原膜的一 21.1 mV 降为改性膜的一 29.9 mV,因此使得 Na₂SO₄ 的截留率并未出现下降,反而由 95.6% 升高至 98.0%.

表 1 原膜 M0 与改性膜 M3 的截留分子量、Zeta 电位与渗透通量和 Na₂SO₄ 截留率比较

Table 1 Comparison of molecular weight cut-off, zeta potential, permeate flux and Na₂SO₄ rejection of the original membrane M0 and the modified membrane M3

膜类型	PEG 截留分子量	Zeta 电位/mV	Na ₂ SO ₄ 截留率/%	通量/(L·m ⁻² ·h ⁻¹ ·MPa ⁻¹)
原膜 M0	223	-21.1	95.6	93.6
改性膜 M3	267	-29.9	98.0	220

注:Zeta 电位为 pH=7 时的值.

2.6 复合纳滤膜对水中微污染物的去除效果

以抗生素和染料为代表的微污染物广泛存在于饮用水中,对水体造成污染^[29]. 为了验证复合纳滤膜对于水中微污染物的去除效果,分别选用了盐酸四环素与红霉素作为代表性微污染物进行测试.

如图 6(a)所示,盐酸四环素为两性抗生素,在中性水环境下为荷负电主导^[30],而 BIS-TRIS 的加入使得复合膜表面负电荷量提升,增大了对带相同

电荷微污染物的排斥力,盐酸四环素的截留率由原本的 94%上升到 98.4%. 同时由于 BIS-TRIS 的加入增大了膜孔径,降低了分离层厚度,渗透通量也由 91.2 L/(m² · h · MPa)提高到 213 L/(m² · h · MPa). 图 6(b)中,由于红霉素为电中性^[31],故 BIS-TRIS 加入前后截留率变化不大,渗透通量上升趋势与盐酸四环素一致. 这说明本文利用 BIS-TRIS 来改性可以有效调控膜分离层结构,得到的纳滤膜具有较好的去除微污染物的效果.

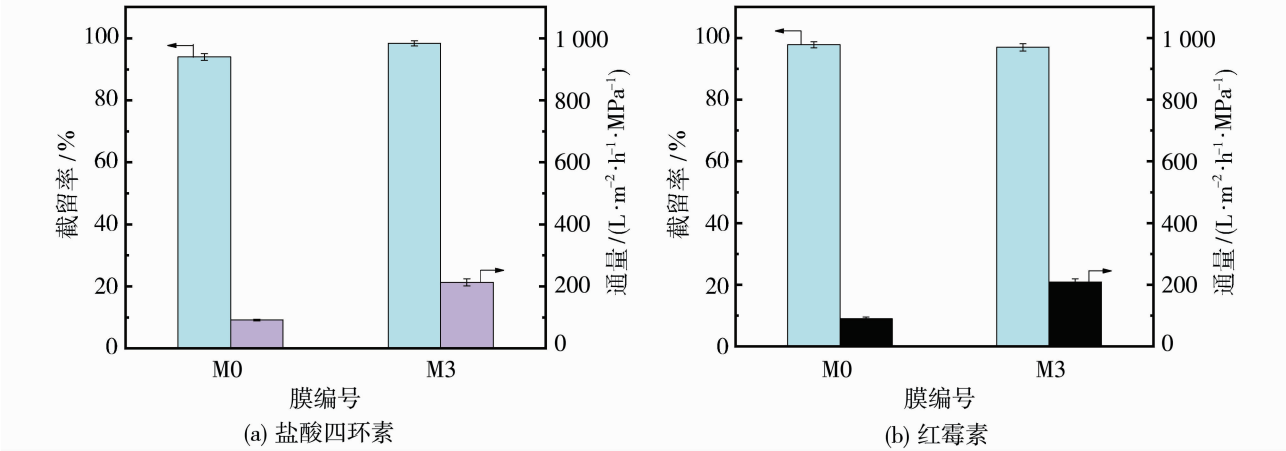


图 6 原膜 M0 和改性膜 M3 对于微污染物的截留率及通量

Fig. 6 Rejection and flux of the original membrane M0 and modified membrane M3 for micropollutants

2.7 复合纳滤膜的抗污染性能

以质量浓度 200 mg/L 腐植酸为进料液进行复合纳滤膜抗污染性能测试,结果见图 7. 在经过腐植酸污染和纯水漂洗过程后,如图 7(b)所示改性膜 M3 与原膜 M0 的通量回收率分别为 86.4%和 80.9%,通量下降率分别为 19.8%和 27.4%,可见

改性膜 M3 的防污性能优于原膜 M0,这是由于腐植酸带有负电荷,而 BIS-TRIS 改性膜的强负电荷表面通过静电斥力对负电荷污染物进行排斥,阻止污染物分子与膜表面紧密接触^[32],减少了污染物的吸附,同时更少的吸附量也更易被清洁,综合来看改性膜 M3 具有更好的抗污染性能.

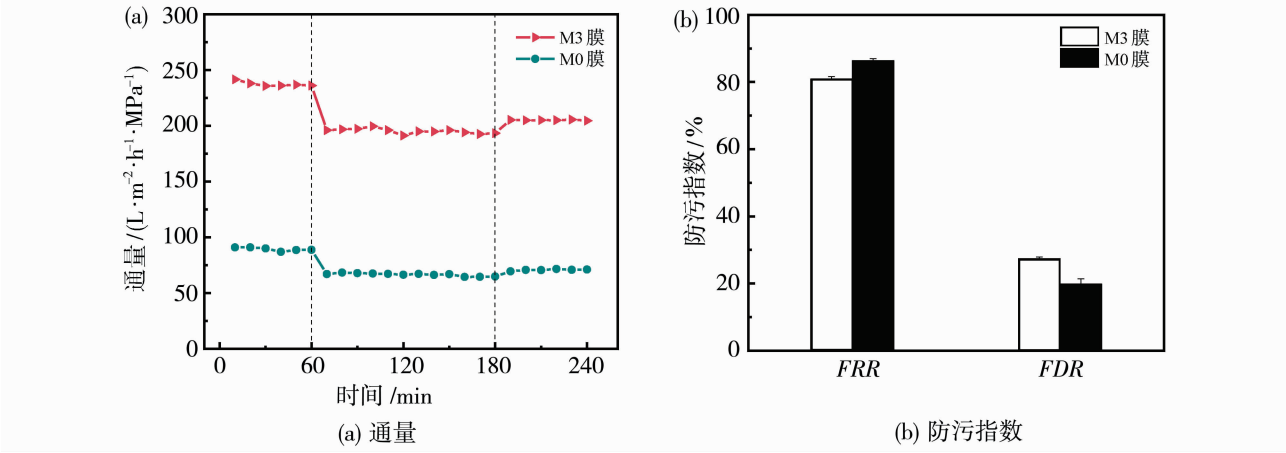


图 7 原膜 M0 和改性膜 M3 对于腐植酸溶液的性能随时间的变化情况

Fig. 7 Variation of the properties of the original membrane M0 and the modified membrane M3 for humic acid solution over time

3 结论

通过在水相单体 PIP 中加入多羟基单体 BIS-TRIS 与 TMC 反应制备了复合中空纤维纳滤膜. 研究表明, BIS-TRIS 成功参与了界面聚合反应, 其携带的大量羟基与 PIP 的氨基产生竞争作用, 放大了膜孔径, 降低了分离层厚度. 与纯聚酰胺膜相比本研究制备的复合中空纤维纳滤膜的截留分子量由 223 提高到 267, 分离层厚度由 135 nm 降低为 115 nm, 相应的渗透通量由 $93.6 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{MPa})$ 提高到 $220 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{MPa})$; 同时, 由于 BIS-TRIS 的空间位阻效应以及羟基的低反应活性, 大量未参与反应的一 COCl 水解为羧基, 提高了膜表面荷负电性, Na_2SO_4 截留率由纯聚酰胺膜的 95.6% 上升到 98%, 盐酸四环素截留率由 94% 上升到 98.4%, 并且膜的抗污染性能得到明显改善. 本工作通过在水相中加入多羟基第二单体调控了分离层结构, 改善了纳滤膜性能, 为去除水中微污染物纳滤膜的制备提供了便捷高效的方案.

参考文献:

- [1] He C, Liu Z, Wu J, *et al.* Future global urban water scarcity and potential solutions [J]. *Nat Commun*, 2021, 12(1):4667.
- [2] Li R, Kadrispahic H, Koustrup J M, *et al.* Removal of micropollutants in a ceramic membrane bioreactor for the post-treatment of municipal wastewater[J]. *Chem Eng J*, 2022, 427:131458.
- [3] Morin-crini N, Lichtfouse E, Fourmentin M, *et al.* Removal of emerging contaminants from wastewater using advanced treatments. A review [J]. *Environ Chem Lett*, 2022, 20(2):1333—1375.
- [4] Xu R, Zhou M, Wang H, *et al.* Influences of temperature on the retention of PPCPs by nanofiltration membranes: Experiments and modeling assessment[J]. *J Membr Sci*, 2020, 599:117817.
- [5] Lyu Y, Xia J, Yang Y, *et al.* Thin-film composite membranes with mineralized nanofiber supports for highly efficient nanofiltration[J]. *Compos Commun*, 2021, 24:100695.
- [6] Liu M, Zhou C, Dong B, *et al.* Enhancing the permselectivity of thin-film composite poly(vinyl alcohol)(PVA) nanofiltration membrane by incorporating poly(sodium-*p*-styrene-sulfonate)(PSSNa)[J]. *J Membr Sci*, 2014, 463:173—182.
- [7] Ba C, Economy J. Preparation and characterization of a neutrally charged antifouling nanofiltration membrane by coating a layer of sulfonated poly(ether ether ketone) on a positively charged nanofiltration membrane[J]. *J Membr Sci*, 2010, 362(1/2):192—201.
- [8] Guo Y S, Ji Y L, Wu B, *et al.* High-flux zwitterionic nanofiltration membrane constructed by in-situ introduction method for monovalent salt/antibiotics separation [J]. *J Membr Sci*, 2020, 593:117441.
- [9] Guo X, Zhao B, Wang L, *et al.* High flux nanofiltration membrane via surface modification using spirocyclic quaternary ammonium diamine for efficient antibiotics/salt separation [J]. *Sep Purif Technol*, 2023, 325: 124736.
- [10] Zhao F Y, Ji Y L, Weng X D, *et al.* High-flux positively charged nanocomposite nanofiltration membranes filled with poly(dopamine) modified multiwall carbon nanotubes[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8 (10):6693—6700.
- [11] Guo Y S, Mi Y F, Zhao F Y, *et al.* Zwitterions functionalized multi-walled carbon nanotubes/polyamide hybrid nanofiltration membranes for monovalent/divalent salts separation [J]. *Sep Purif Technol*, 2018, 206:59—68.
- [12] Shen J N, Yu C C, Ruan H M, *et al.* Preparation and characterization of thin-film nanocomposite membranes embedded with poly(methyl methacrylate) hydrophobic modified multiwalled carbon nanotubes by interfacial polymerization[J]. *J Membr Sci*, 2013, 442:18—26.
- [13] Peydayesh M, Mohammadi T, Bakhtiari O. Effective treatment of dye wastewater via positively charged TE-TA-MWCNT/PES hybrid nanofiltration membranes [J]. *Sep Purif Technol*, 2018, 194:488—502.
- [14] Lai G S, Lau W J, Goh P S, *et al.* Tailor-made thin film nanocomposite membrane incorporated with graphene oxide using novel interfacial polymerization technique for enhanced water separation[J]. *Chem Eng J*, 2018, 344:524—534.
- [15] Safarpour M, Vatanpour V, Khataee A, *et al.* Development of a novel high flux and fouling-resistant thin film composite nanofiltration membrane by embedding reduced graphene oxide/ TiO_2 [J]. *Sep Purif Technol*, 2015, 154:96—107.
- [16] Xie Q, Zhang S, Hong Z, *et al.* A novel double-modified strategy to enhance the performance of thin-film nanocomposite nanofiltration membranes: Incorporating functionalized graphenes into supporting and selec-

- tive layers[J]. *Chem Eng J*, 2019, 368:186–201.
- [17] Jeong B H, Hoek E M V, Yan Y, *et al.* Interfacial polymerization of thin film nanocomposites: A new concept for reverse osmosis membranes[J]. *J Membr Sci*, 2007, 294(1/2):1–7.
- [18] Zhang L, Zhang M, Lu J, *et al.* Highly permeable thin-film nanocomposite membranes embedded with PDA/PEG nanocapsules as water transport channels [J]. *J Membr Sci*, 2019, 586:115–121.
- [19] Wang X, Liu Y, Fan K, *et al.* Utilization of carboxyl group-grafted molybdenum disulfide for enhancing the performance of thin-film nanocomposite nanofiltration membranes[J]. *Desalination*, 2023, 548:116283.
- [20] Zhang N, Song X, Jiang H, *et al.* Advanced thin-film nanocomposite membranes embedded with organic-based nanomaterials for water and organic solvent purification: A review[J]. *Sep Purif Technol*, 2021, 269: 118719.
- [21] An Q, Li F, Ji Y, *et al.* Influence of polyvinyl alcohol on the surface morphology, separation and anti-fouling performance of the composite polyamide nanofiltration membranes[J]. *J Membr Sci*, 2011, 367(1/2): 158–165.
- [22] Tang Y, Zhang L, Shan C, *et al.* Enhancing the permeance and antifouling properties of thin-film composite nanofiltration membranes modified with hydrophilic capsaicin-mimic moieties[J]. *J Membr Sci*, 2020, 610: 118233.
- [23] Zhang T, Zhang H, Li P, *et al.* Highly permeable composite nanofiltration membrane via γ -cyclodextrin modulation for multiple applications [J]. *Sep Purif Technol*, 2022, 297:121541.
- [24] 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.
- [25] Lin J, Ye W, Baltaru M C, *et al.* Tight ultrafiltration membranes for enhanced separation of dyes and Na_2SO_4 during textile wastewater treatment [J]. *J Membr Sci*, 2016, 514:217–228.
- [26] Ma X H, Yao Z K, Yang Z, *et al.* Nanofoaming of polyamide desalination membranes to tune permeability and selectivity[J]. *Environ Sci Technol Lett*, 2018, 5 (2): 123–130.
- [27] Xue J, Jiao Z, Bi R, *et al.* Chlorine-resistant polyester thin film composite nanofiltration membranes prepared with β -cyclodextrin[J]. *J Membr Sci*, 2019, 584:282–289.
- [28] 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.
- [29] Wang M, Li M, Ren Z, *et al.* Novel macrocyclic polyamines regulated nanofiltration membranes: Towards efficient micropollutants removal and molecular separation[J]. *J Membr Sci*, 2023, 668:121180.
- [30] 李明慧. 基于糖苷类物质构建低压复合纳滤膜及其分离性能研究[D]. 无锡:江南大学,2021.
- [31] Wang Z, Guo S, Zhang B, *et al.* Hydrophilic polymers of intrinsic microporosity as water transport nanochannels of highly permeable thin-film nanocomposite membranes used for antibiotic desalination[J]. *J Membr Sci*, 2019, 592: 117375.
- [32] Guan J, Fan L, Liu Y N, *et al.* Incorporating arginine-FeIII complex into polyamide membranes for enhanced water permeance and antifouling performance [J]. *J Membr Sci*, 2020, 602:117980.

Polyhydroxy monomers modulate the structure of the separation layer to prepare high-performance nanofiltration membranes for water purification

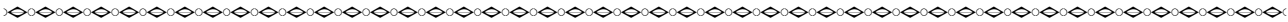
LU Yiwen^{1,2}, LYU Xiaolong^{1,2}, REN Kai^{1,2}, CHEN Xiangshang¹,
ZHANG Huiying^{1,2}, LIU Huili¹, WANG Chenyu^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Separation Membrane and Membrane Process, School of Material Science and Engineering, Institute of Biological and Chemical Engineering, Tiangong University, Tianjin 300387, China; 2. State Key Laboratory of Membrane Materials and Membrane Applications, Tianjin Membrane Technology Co., Ltd., Tianjin 300457, China)

Abstract: In order to prepare a nanofiltration membrane for efficient purification of micropollutants in

water, in this study, a small molecule of polyhydroxyl second monomer bis (2-ydroxyethyl) amino (trimethyl)methane (BIS-TRIS) was mixed into piperazine (PIP) aqueous solution, and the two were polymerized with homobenzenesulfyl chloride (TMC) at the same time. Fourier transform infrared spectroscopy and zeta potential were used to study the chemical structure and surface chargeability of the membrane, and the separation performance and anti-fouling performance of the membrane were characterized. The results showed that compared with the polyamide membranes prepared by pure PIP and TMC, the addition of BIS-TRIS increased the pore size distribution of the membrane from 0.3~0.9 nm to 0.4~1.0 nm, the molecular weight cut-off of the film from 223 to 267, and the permeation flux from 93.6 to 220 L/(m² · h · MPa), the rejection rate of Na₂SO₄ increased from 95.6% to 98%, and the rejection rate of tetracycline hydrochloride increased from 94% to 98.4%, and the anti-fouling performance of the membrane was further improved. In this study, it was proposed to use the competitive cross-linking of hydroxyl groups, amino groups and TMCs in the aqueous solution to regulate the structure of the separation layer, which provided a convenient strategy for the preparation of nanofiltration membranes for the efficient removal of micropollutants in water.

Key words: nanofiltration; BIS-TRIS; drinking water treatment; removal of micropollutants; regulation of membrane pore size



●北大中文核心期刊 ●中国科学引文数据库(CSCD)来源期刊 ●中国期刊方阵双效期刊 ●中国百强科技期刊

欢迎订阅 2025 年《中国给水排水》杂志

《中国给水排水》(半月刊)是面向全国给水排水和环境工程界的专业性科技期刊,具有较高的理论导向性和较强的工程实践性,被誉为中国水行业的“首席杂志”。

《中国给水排水》创刊 40 年来,发表了许多质量高、有影响的文章,并被国内外多家信息检索中心收录,已成为专业工作者交流科研成果和实际经验、了解国内外技术动向和热点信息、展示先进生产设备的重要窗口。读者对象主要是自来水、市政排水、建筑给排水、水与废水处理、污泥处理等行业的设计、科研、教学、信息管理、施工、生产、分析、监测人员和大中专院校师生等。2025 年,《中国给水排水》将对饮用水安全保障、污水厂提标改造、水环境综合治理、黑臭水体治理、城市雨洪管理、智慧水务等行业热点问题进行专题报道,利用半月刊刊期短、容量大的优势,在缩短发表周期的基础上,为广大读者提供更加丰富的内容。

欢迎到各地邮局订阅《中国给水排水》杂志。邮发代号:6-86。也可关注《中国给水排水》微信公众号(cnww1985)后,点击右下角的微店链接订阅杂志。《中国给水排水》杂志全年 24 期,定价:30 元/册,全年价:720 元。凡直接在编辑部(或微店)订阅全年期刊者,均可享受优惠,即全年价为 600 元。邮局订阅者不享受此优惠。

本刊同步推出电子期刊,在出刊日第一时间为您发送,电子期刊为 PDF 格式,在中文目次中可以点击题目跳转,并具有搜索功能。电子期刊定价:全年为 600 元。

银行汇款请寄:
户 名:《中国给水排水》杂志社有限公司
开户行:建行天津河西支行
账 号:1200 1635 4000 5251 9625
发行部电话/传真:022-27835520 17612209907(微信同号)

