

应用研究

基于纤维素凝胶层修饰的高通量分离膜及其染料/盐分离性能

张子旭, 杨景, 林立刚*, 唐峰铃, 马文松, 刘子天,
王启莹, 尚惠阳, 吴昊

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

摘要: 纺织工业产生的大量含盐染料废水已成为全球的环境问题之一, 因此, 迫切需要具有高通量的染料/盐选择性分离膜进行废水处理。本研究采用非溶剂致相分离法(NIPS)制备聚偏氟乙烯(PVDF)基膜, 通过多巴胺和羧甲基纤维素共沉积反应在膜表面引入羧甲基纤维素, 然后利用层层交联的方式在膜表面构建具有三维网络结构的羧甲基纤维素凝胶层, 在凝胶层制备过程中原位引入无机银纳米粒子, 银纳米粒子能够起到骨架支撑的作用, 避免了压力下凝胶层的坍塌, 功能凝胶层的构建同步提升膜的渗透性能及选择性。实验发现, 当羧甲基纤维素质量浓度为 1 g/L 时所制备的 M-CMC-Ag 膜各方面性能较优, 其水通量达到 275.11 L/(m² · h), 在不同浓度的染料/盐二元体系(刚果红/NaCl 混合液)分离测试中, M-CMC-Ag 膜对染料的截留率高达 95% 以上, 并且对于无机盐的截留率低于 9.5%。在染料溶液的循环测试中, M-CMC-Ag 膜的稳定性良好, 对循环测试的刚果红溶液维持了高于 285 L/(m² · h) 的渗透通量。

关键词: 亲水改性; 多巴胺; 羧甲基纤维素; 凝胶层; 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)06-0071-08

doi: 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2024.06.009

印染工业中废水通常为含有 NaCl 或 Na₂SO₄ 的高盐度混合液, 成分复杂, 其中的染料难以降解, 直接排放会对环境造成污染。通过膜分离技术处理印染废水可将染料与无机盐进行分离, 减少环境污染, 实现对无机盐的回收再利用。针对染料/盐分离, 传统纳滤膜存在制备过程复杂、染料/盐分离选择性低、通量低等共性难题。近些年来, 具有比传统纳滤膜更高的渗透性和更大的孔径的致密超滤膜或疏松

纳滤膜在处理含盐染料废水中日益受到关注, 其具有操作压力低和对染料/盐分离选择性高的特点。常国梁等^[1]使用疏松纳滤膜 Sepro 2A 处理含无机盐染料废水, 发现其对染料具有较高的截留率但通量较低。因此制备出一种高通量高选择性的疏松纳滤膜用于染料/盐分离至关重要。

研究表明, 水凝胶是一种由亲水性聚合物构成的具有三维网络结构的新型功能材料, 徐安厚等^[2]

收稿日期: 2024-05-08; 修改稿收到日期: 2024-06-20

基金项目: 国家自然科学基金项目(22078244); 天津工业大学国家级大学生创新创业训练计划资助项目(202310058013)

第一作者简介: 张子旭(2002-), 男, 天津武清人, 本科生, 主要研究方向为分离膜的制备与表征。* 通讯作者, E-mail: phdlinligang@163.com

引用本文: 张子旭, 杨景, 林立刚, 等. 基于纤维素凝胶层修饰的高通量分离膜及其染料/盐分离性能[J]. 膜科学与技术, 2024, 44(6): 71-77.

Citation: Zhang Z X, Yang J, Lin L G, et al. High flux separation membranes based on cellulose gel layer modification and their dye/salt separation properties[J]. Membrane Science and Technology(Chinese), 2024, 44(6): 71-77.

制备了海藻酸钙水凝胶修饰的改性膜,具有优异的抗污染性能和染料截留性能。羧甲基纤维素是制备水凝胶的常用原料之一,由羧甲基纤维素制备出的多孔结构水凝胶具有强吸水性和抗污染能力,可提升膜的渗透通量,但水凝胶与膜的结合成为一大难题。研究发现,多巴胺等大多数酚类物质在碱性条件下容易发生氧化,具有优异的黏附性,同时,形成的涂层具有二次改性的功能特性^[3-8]。利用多巴胺的仿生黏附技术可以使得水凝胶与膜进行良好的结合,并且,经多巴胺涂覆在基膜上形成的聚多巴胺涂层,能够使得改性膜的孔径减小,展现出更优异的分 离性能。此外,凝胶层为无机纳米粒子提供良好的承载位点,无机纳米材料例如银纳米粒子的引入,可以使膜具有更强的渗透性、选择性和减少污染的特性^[9]。同时,引入的银纳米粒子还可起到骨架支撑作用,避免压力下凝胶层的坍塌,进一步提升膜的渗透性能及选择性。

本研究以多巴胺作为功能反应平台,先通过多巴胺和羧甲基纤维素共沉积在膜表面引入羧甲基纤维素,然后利用层层交联的方式在膜表面构建出具有三维网络结构的羧甲基纤维素凝胶层,同时引入银纳米粒子,探究改性膜的分 离性、抗污染性以及稳定性。

1 实验部分

1.1 实验材料

聚偏氟乙烯(PVDF),工业品,比利时 Solvay 公司;聚乙二醇(PEG),N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP),环氧氯丙烷(ECH),羧甲基纤维素(CMC),均为分

析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司;无水氯化锂(LiCl),分析纯,上海巨枫化学科技有限公司;硼氢化钠(NaBH₄),分析纯,上海埃彼化学试剂有限公司;硝酸银(AgNO₃),分析纯,上海国药集团化学试剂有限公司;多巴胺(DA),三(羟甲基)氨基甲烷,分析纯,上海阿拉丁化学试剂有限公司。

1.2 PVDF 基膜的制备

铸膜液的配置:将一定量的干燥的 PVDF (8.5 g)、PEG(2 g)、LiCl(2 g)和 NMP(62.5 g)加入到三口烧瓶中,于 65 °C 的条件下搅拌 12 h,得到均一、透明的铸膜液。随后放置在真空干燥箱中,于 60 °C 下静置脱泡 12 h。

NIPS 法制备 PVDF 纯膜:将铸膜液缓慢倾倒在干燥的玻璃板上,选用 200 μm 厚度的刮刀将铸膜液刮成均匀的液态膜;然后在空气中预蒸发 20 s 后将液态膜迅速浸入 25 °C 凝固浴中,经相转变成膜后得到 PVDF 纯膜;最后将 PVDF 纯膜在去离子水中浸泡 48 h 后进行留存备用(记为 M-Pure 纯膜)。

1.3 CMC 改性膜和 CMC/Ag NPs 复合改性膜的制备

羧甲基纤维素改性 PVDF 膜的制备:将 PVDF 纯膜浸泡在 30 mL 的羧甲基纤维素/多巴胺的 Tris 缓冲液(pH=8.5)中进行共沉积改性,其中羧甲基纤维素质量浓度为 1 g/L,多巴胺质量浓度为 1 g/L。反应结束后用去离子水多次冲洗改性膜,得到初步的羧甲基纤维素改性 PVDF 膜(记为 M-CMC 膜)。

CMC/Ag NPs 复合改性膜的制备:流程如图 1 所示,根据表1改性液各组分含量配方制备出3种

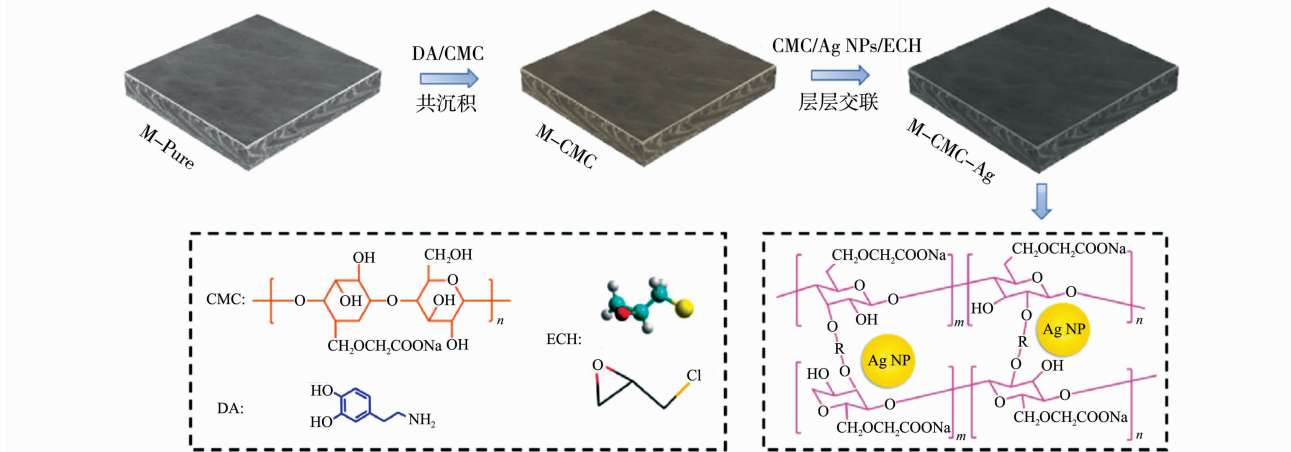


图 1 CMC/Ag NPs 复合改性膜的制备流程图

Fig. 1 Flow chart for the preparation of CMC/Ag NPs composite modified membrane

表 1 改性液各组分含量配方

Table 1 Formulation of the content of each component of the modified liquid

膜种类	质量浓度/(g·L ⁻¹)		
	羧甲基纤维素	AgNO ₃	NaBH ₄
M-CMC-Ag	1	2	0.6
M-CMC5-Ag	5	2	0.6
M-CMC10-Ag	10	2	0.6

不同的改性液.将 M-CMC 膜浸泡于 30 mL 改性溶液、2 mL 质量分数 5% ECH 的乙醇溶液中,摇晃均匀后移至真空干燥箱中,于 65 ℃ 下热交联 4 h.在此过程中,ECH 为交联剂,其与羧甲基纤维素发生亲核加成反应,将羧甲基纤维素交联在膜表面制备了羧甲基纤维素凝胶分离层.然后,取出改性膜,用去离子水多次冲洗后重复上述步骤再次进行交联改性,结束后即可得到 3 种 CMC/Ag NPs 复合改性膜(记为 M-CMC-Ag 膜、M-CMC5-Ag 膜和 M-CMC10-Ag 膜).

1.4 分离膜的结构表征

1.4.1 FTIR 表征

使用冷冻干燥机将表征膜冻干至恒重,利用傅里叶红外光谱仪(FTIR, Nicolet iS50, 德国赛默飞世尔科技公司)测试表征膜改性前后的化学组成.

1.4.2 膜形貌表征

将冻干好的膜样品切割成 2 mm×4 mm 大小的样品条,用导电胶粘贴在样品台上,进行金喷涂处理,使用场发射扫描电子显微镜(SEM, S-4800, 日本 Hitachi 公司)观察膜样品的形貌.

1.5 分离膜的性能测试

1.5.1 渗透性能测试

将膜放入渗透性能测试仪($\Phi=2$ cm, 实验室自制)中,在 0.1 MPa 的压力下预压 1 h,待稳压后测试所制备膜的纯水通量,由公式(1)进行计算.

$$J=\frac{V}{A\cdot\Delta t}$$

(1)

式中: J 为纯水通量, L/(m²·h); V 为一定时间内渗透液的体积, L; A 为膜的有效面积, m²; Δt 为测试过滤时间, h.

1.5.2 亲水性能测试

使用动态接触角测试仪(DSA100, 德国 Kruss GmbH 公司)在室温条件下对不同膜的亲水性进行表征.首先剪取 10 mm×30 mm 大小的膜样品,将

其贴在载玻片上并压平.然后,使用 2 μ L 的水滴进行测试,让水滴接触膜表面,记录接触角的变化.每个样品进行 3 次测量,并计算平均值.

1.5.3 分离性能测试

在 25 ℃ 下,配制染料/盐(刚果红/NaCl)二元体系混合液进行分离测试,其中染料的质量浓度为 0.1~1.5 g/L,盐的质量浓度为 1.0~30 g/L,在 0.1 MPa 压力下预压 1 h,待运行稳定后测试膜对染料/盐二元体系的分离性能.染料、盐的截留率由公式(2)进行计算.

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

(2)

式中: R 为截留率, %; C_f 和 C_p 分别为过滤前后溶质的质量浓度, g/L, 其中盐的浓度使用电导率仪(DDS-11A, 上海雷磁仪器有限公司)进行测量,染料的浓度使用紫外-可见光分光光度计(TU-1901, 北京普析通用仪器有限公司)在相应波长下进行测定.

1.5.4 分离因子的测定

分离因子表示膜对混合液的分离效果,较高的分离因子意味着膜具有较优的选择性.分离因子(α)由公式(3)计算.

$$\alpha=\frac{100\%-RS}{100\%-RD}$$

(3)

式中: RS 和 RD 分别表示盐和染料去除率, %.

1.5.5 长期稳定性

在 25 ℃ 下,配制染料/盐(刚果红/NaCl)混合液,其中刚果红和 NaCl 的质量浓度分别为 0.1 g/L 和 1 g/L,在 0.1 MPa 的压力下预压 1 h,待运行稳定后测试膜运行 24 h 过程中的长期稳定性.

1.5.6 抗污染性能测试

实验分为 3 个污染阶段和 2 个去离子水清洗阶段,使用 0.1 g/L 刚果红溶液作为模拟污染物,实验环境温度为 25 ℃,操作压力为 0.1 MPa.

2 结果与讨论

2.1 膜表面化学组成分析

对 M-Pure 纯膜、M-CMC 膜和 CMC/Ag NPs 复合改性膜进行了 FTIR 表征,结果如图 1 所示.由图 1 可知,红外光谱中 1 400、1 170 和 838 cm⁻¹ 处的特征峰是 PVDF 的典型特征峰.与 M-Pure 纯膜相比,CMC/Ag NPs 复合改性膜在 1 670 cm⁻¹ 处出现了新的特征峰,这是由于羧甲基纤维素中含有

-C=O官能团,说明羧甲基纤维素凝胶层已经在PVDF膜表面成功构建.并且通过图2可以看到,M-CMC-Ag膜-C=O峰强度最大,随着羧甲基纤维素含量的增加,-C=O峰强度趋于减小.原因可能是随着羧甲基纤维素含量的增加,改性液的黏度增大,导致交联效果变差.

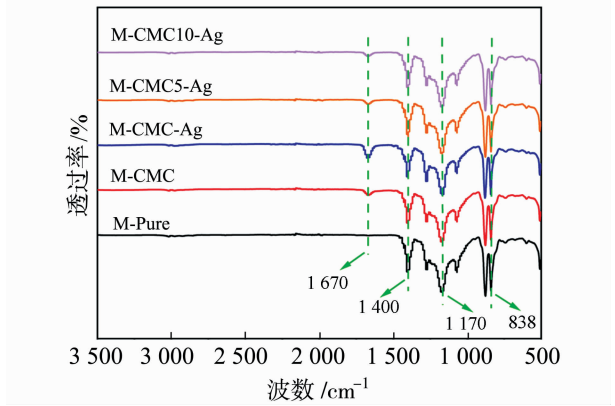


图 2 M-Pure 纯膜、M-CMC 膜和 CMC/Ag NPs 复合改性膜的 FTIR 表征

Fig. 2 FTIR characterization of M-Pure, M-CMC and CMC/Ag NPs composite modified membranes

2.2 不同羧甲基纤维素含量对膜形貌的影响

对 M-Pure 纯膜、M-CMC 膜和 CMC/Ag NPs 复合改性膜进行了 SEM 测试表征,结果如图 3 和图 4 所示.由图 3 可知,M-Pure 纯膜的表面可以清晰地观察到膜孔;M-CMC 膜的膜孔明显变少,这是由于在膜表面形成了一层羧甲基纤维素凝胶层.在凝胶层中引入银纳米粒子后,M-CMC-Ag 膜的表面和断面可以观察到银纳米粒子的存在,说明羧甲基纤维素凝胶层具有独特的三维网络结构,可以使银纳米粒子稳定、均匀地分散在膜表面的分离层中,并且已经成功构建出含有银纳米粒子的凝胶层结构.

由图 4 可知,随着羧甲基纤维素含量的增加,膜表面含有的银纳米粒子也随之减少.原因可能是随着羧甲基纤维素含量的增加,改性液的黏度增大,导致不能在膜表面形成完整的凝胶层结构,银纳米粒子不能很好地附着在膜表面.

2.3 不同羧甲基纤维素含量对膜性能的影响

2.3.1 渗透性能和亲水性能测试

M-Pure 纯膜、M-CMC 膜和 CMC/Ag NPs 复

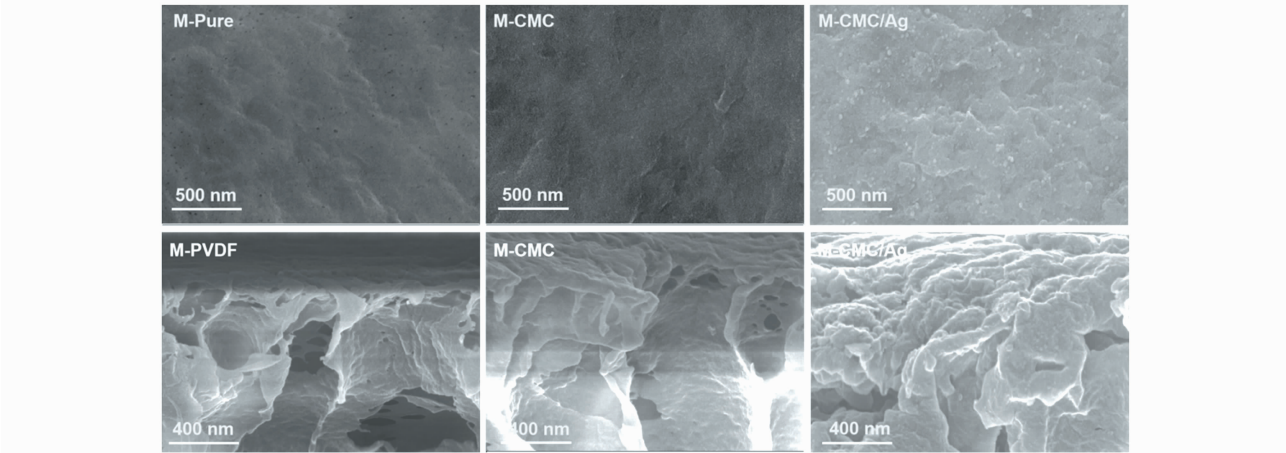


图 3 M-Pure 纯膜、M-CMC 膜和 M-CMC-Ag 膜的表面形貌和断面形貌

Fig. 3 Surface morphology and cross-section morphology of M-Pure, M-CMC and M-CMC-Ag membranes

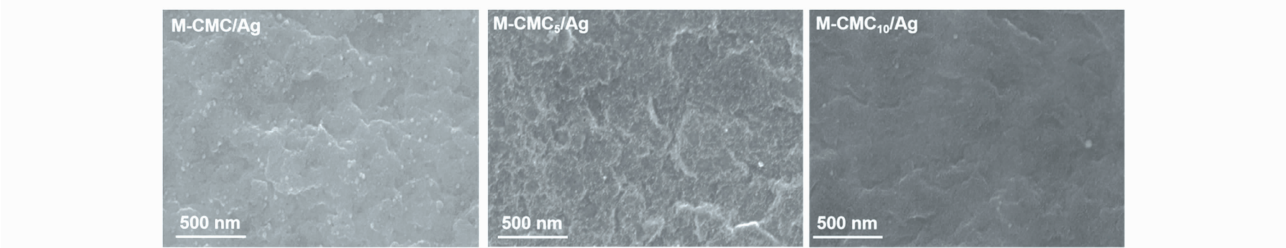


图 4 CMC/Ag NPs 复合改性膜的表面形貌

Fig. 4 Surface morphology of CMC/Ag NPs composite modified membranes

合改性膜的水通量测试结果如图 5(a)所示. 由图 5(a)可以看出, 相比 M-Pure 纯膜的 $229.26 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 的纯水通量, M-CMC 膜的增加至 $282.75 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$. 主要原因是引入的羧甲基纤维素凝胶层具有亲水效果, 改善了膜原本的疏水性能, 使得水通量增加, 提高了膜的渗透性能. 通过进一步引入银纳米粒子后, 膜的纯水通量为 $275.11 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$, 并且随着羧甲基纤维素含量的增加, 膜的纯水通量没有明显改变.

M-Pure 纯膜、M-CMC 膜和 CMC/Ag NPs 复合改性膜的水接触角测试结果如图 5(b)所示. 由图 5(b)可以看出, M-Pure 纯膜、M-CMC 膜的水接触角分别为 71.6° 和 54.9° . 主要原因是羧甲基纤

维素的引入在膜表面形成了亲水的凝胶层, 提高了膜的亲水性能. 当进一步引入银纳米粒子后, M-CMC-Ag 膜的水接触角减小到 50.1° . 此时, 膜既维持了较高的纯水通量, 同时又保证了较好的亲水性能. 主要原因是引入的银纳米粒子为亲水性无机粒子, 使得膜的亲水性能得到进一步的改善. 随着羧甲基纤维素含量的增加, 膜的水接触角呈先减小后增大的趋势, 当羧甲基纤维素质量浓度为 10 g/L 时, 膜的水接触角增加至 57.8° . 可能是由于羧甲基纤维素浓度过大, 使得羧甲基纤维素和银纳米粒子的混合改性溶液黏度过高, 导致膜表面不能很好地形成羧甲基纤维素凝胶层, 使得膜的亲水性能下降.

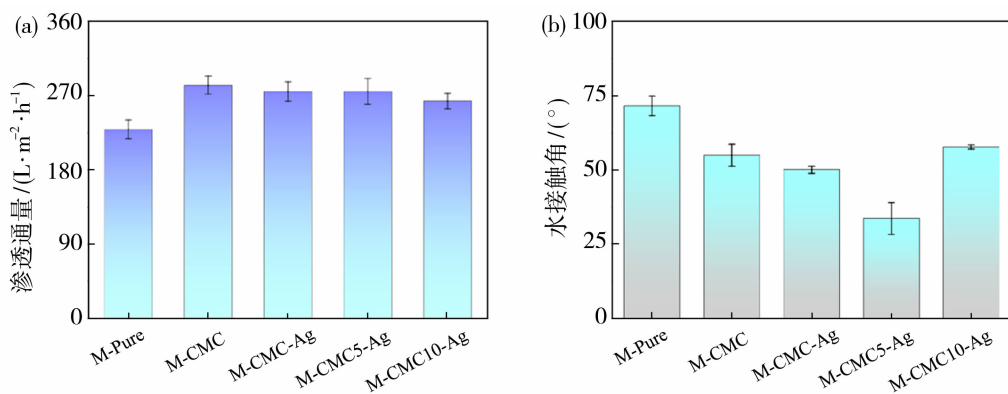


图5 M-Pure 纯膜、M-CMC 膜和 CMC/Ag NPs 复合改性膜(a)渗透性能和(b)亲水性能
Fig. 5 (a) Permeability and (b) hydrophilicity of M-Pure, M-CMC and CMC/Ag NPs composite modified membranes

综上,羧甲基纤维素添加量为 1 g/L 时的 M-CMC-Ag 膜的综合性能最佳,在后续的实验中将该膜进行实验. 膜的最佳改性液各组分质量浓度为:羧甲基纤维素 1 g/L 、 AgNO_3 2 g/L 、 NaBH_4 0.6 g/L .

2.3.2 分离性能

重点考察 M-CMC-Ag 膜对染料/盐二元体系(刚果红/ NaCl 混合液)的分离性能,测试结果如图 6(a)及 6(b)所示. 首先固定 NaCl 质量浓度为 1.0 g/L ,通过改变刚果红浓度配制了不同的染料/盐溶液,研究了 M-CMC-Ag 膜对不同染料含量的混合液的分离性能. 由图 6(a)可以看到,随着刚果红质量浓度从 0.1 g/L 增加到 1.5 g/L ,M-CMC-Ag 膜的渗透通量逐渐下降,从 $263.65 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 降低至 $202.51 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$;同时膜的截留性能有所降低,但始终高于 95.0% . 其可能的原因是染料浓

度增加,多个染料分子聚集在一起沉积到膜表面,由于浓差极化的影响导致水传输阻力增加,膜的渗透性能降低. 而在这一过程中,膜始终保持了对无机盐 NaCl 较低水平的截留率,这证实了 M-CMC-Ag 膜对含盐染料废水有良好的分离性能.

其次,固定刚果红质量浓度为 0.1 g/L ,改变 NaCl 浓度,研究了 M-CMC-Ag 膜对不同无机盐含量的混合液的分离性能,结果如图 6(b)所示. 从图 6(b)中可以看出,随着 NaCl 质量浓度由 1.0 g/L 增加至 30 g/L ,渗透通量出现先增加后减少的现象. 其可能的原因是随着溶液中 NaCl 的浓度逐渐增加,促进染料分子在溶液中的均匀分散,因此膜表面的染料浓度不会过大,削弱了此阶段中膜表面浓差极化的影响. 在后续渗透性能下降过程中, M-CMC-Ag 膜对刚果红分子的截留率下降,这可能是由于随着无机盐浓度不断增大,染料分子在溶液中

的均匀分散程度持续增大,使得染料分子更容易进入膜孔,造成膜孔堵塞,染料的渗透通量也随之减小. 总的来说,在上述过程中,膜对刚果红染料溶液的截留率稍有下降,但仍保持在 93%以上;膜始终保持对 NaCl 的低截留率,低于 9.5%,展现出对染料/盐稳定的分离性能.

由图 6(c)及 6(d)可以看出,M-CMC-Ag 膜

对低浓度的染料/盐二元体系(刚果红质量浓度 0.1 g/L、NaCl 质量浓度 1.0 g/L)的分离因子大于 925,对高浓度的染料/盐二元体系(刚果红质量浓度 1.5 g/L、NaCl 质量浓度 30 g/L)的分离因子大于 15,测试结果高于许多报道的膜的分离结果,说明 M-CMC-Ag 膜具有高的渗透通量和高的分离选择性.

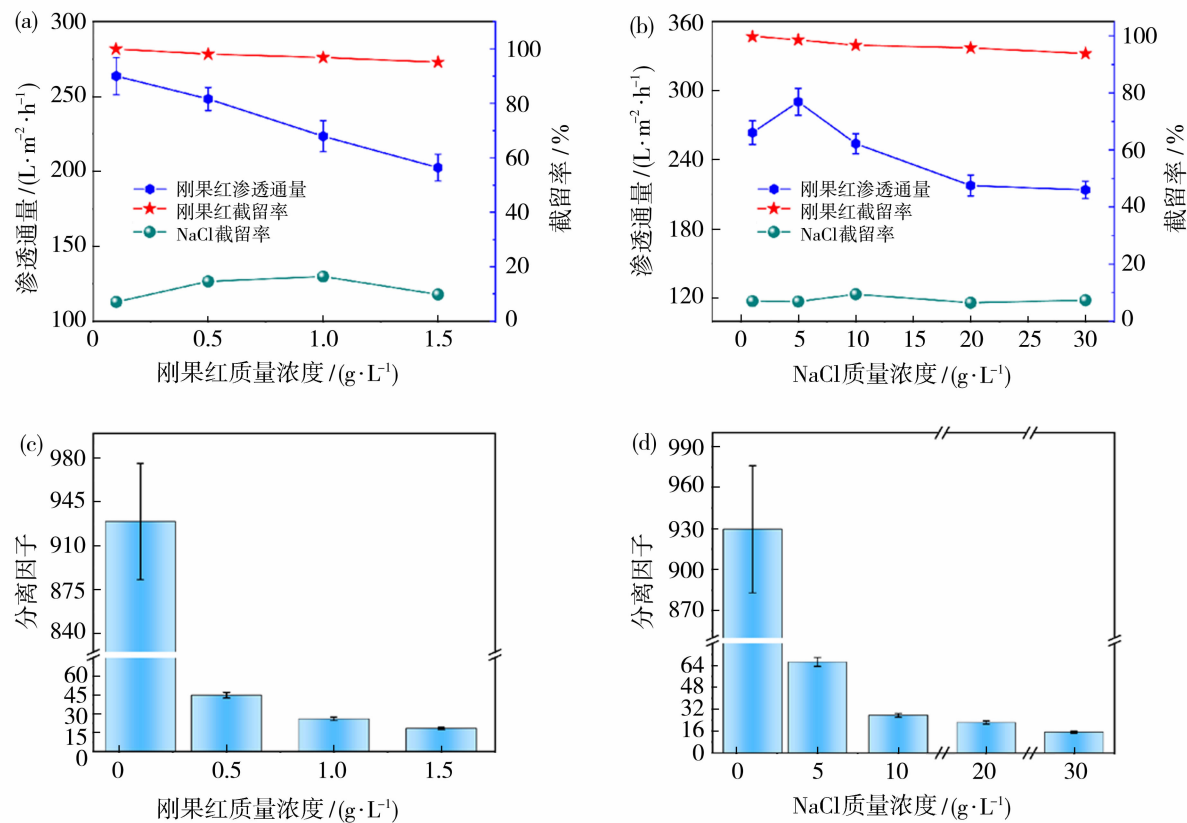


图 6 M-CMC-Ag 膜(a)对不同刚果红浓度的刚果红/NaCl 溶液和(b)对不同 NaCl 浓度的刚果红/NaCl 溶液的分离性能; M-CMC-Ag 膜(c)对不同刚果红浓度的刚果红/NaCl 溶液和(d)对不同 NaCl 浓度的刚果红/NaCl 溶液的分离因子

Fig. 6 Separation performance of M-CMC-Ag membrane (a) for Congo red/NaCl solutions with different Congo red concentrations and (b) for Congo red/NaCl solutions with different NaCl concentrations; separation factors of M-CMC-Ag membrane (c) for Congo red/NaCl solutions with different Congo red concentrations and (d) for Congo red/NaCl solutions with different NaCl concentrations

2.3.3 运行稳定性和抗污染性能

使用 M-CMC-Ag 膜对染料/盐(刚果红/NaCl)混合液进行 24 h 分离测试,考察膜的运行稳定性,测试结果如图 7(a)所示. 由图 7(a)可得,随着运行时间的增加,膜对刚果红的截留率始终维持在 99.5%,对 NaCl 的截留率始终低于 10%,同时,刚果红染料的渗透通量始终高于 217.5 L/(m²·h). 说明 M-CMC-Ag 膜对染料/盐混合液具有优异的

分离选择性和运行稳定性.

使用 M-CMC-Ag 膜对刚果红染料溶液进行循环分离测试,考察膜的抗污染性能,其结果如图 7 (b)所示. 由图 7(b)可得,在第一个刚果红溶液分离循环阶段,膜的渗透通量为 286.58 L/(m²·h);运行 1.5 h 后,膜的通量依然相对稳定,并且通量衰减很缓慢. 使用去离子水对膜进行 10 min 清洗,膜的渗透通量实现了较好的恢复. 在第二次清洗过后,接

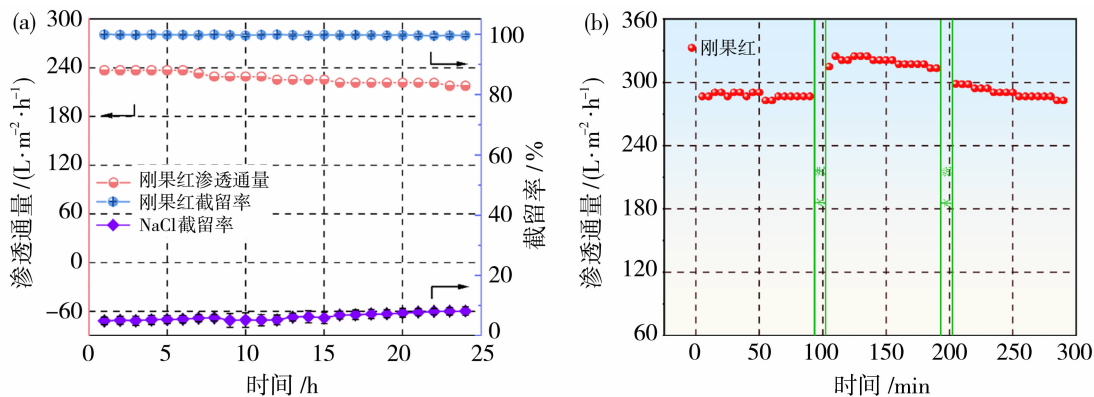


图7 M-CMC-Ag膜(a)运行稳定性和(b)抗污染性能

Fig. 7 (a) Operational stability and (b) contamination resistance of M-CMC-Ag membrane

着对膜进行染料溶液分离测试,膜的渗透通量保持稳定,通量为 $298.39 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,且冲洗后能够实现通量恢复,这说明 M-CMC-Ag 膜具有较好的抗污染性能。

3 结论

通过多巴胺仿生黏附技术在膜表面构建了羧甲基纤维素的凝胶分离层,利用其三维网络结构原位引入银纳米粒子,起到了骨架支撑的作用,在保证膜分离性能的基础上,提升膜的渗透性能及选择性。化学结构及分离测试结果表明,M-CMC-Ag 膜中银纳米粒子稳定存在,并且与 M-Pure 纯膜相比,亲水性和水通量均显著提高,并展现出对染料/盐的高效分离性能,染料/盐的渗透通量高于 $217.5 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。在对不同浓度的染料/盐二元体系的混合溶液依然能展现出优异的分离性能,并且,在循环分离测试过程中展现出良好的抗污染性能和稳定性。

参考文献:

- [1] 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.
- [2] 徐安厚, 张新新, 赵孔银, 等. 自支撑海藻酸钙水凝胶抗污染过滤膜的制备及截留性能[J]. 高分子学报, 2015, (8):913—920.
- [3] Fang X F, Li J S, Li X, *et al.* Internal pore decoration

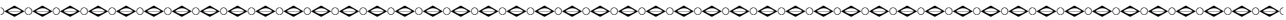
with polydopamine nanoparticle on polymeric ultrafiltration membrane for enhanced heavy metal removal[J]. Chem Eng J, 2017, 314:38—49.

- [4] Pan S L, Li J S, Noonan O, *et al.* Dual-functional ultrafiltration membrane for simultaneous removal of multiple pollutants with high performance[J]. Environ Sci Technol, 2017, 51:5098—5107.
- [5] Fang X F, Li J S, Li X, *et al.* Iron-tannin-framework complex modified PES ultrafiltration membranes with enhanced filtration performance and fouling resistance [J]. J Colloid Interface Sci, 2017, 505:642—652.
- [6] Yang H C, Waldman R Z, Wu M B, *et al.* Dopamine: Just the right medicine for membranes[J]. Adv Funct Mater, 2018, 28:1705327.
- [7] Qiu W Z, Yang H C, Wan L S, *et al.* Co-deposition of catechol/polyethyleneimine on porous membranes for efficient decolorization of dye water[J]. J Mater Chem A Mater, 2015, 3:14438—14444.
- [8] Hu M, Mi B X. Enabling graphene oxide nanosheets as water separation membranes[J]. Environ Sci Technol, 2013, 47(8):3715—3723.
- [9] Kim E S, Hwang G, El-Din M G, *et al.* Development of nanosilver and multi-walled carbon nanotubes thin-film nanocomposite membrane for enhanced water treatment[J]. J Membr Sci, 2012, 394/395:37—48.

(下转第 87 页)

The circulating cooling water of thermal power plants has become a bottleneck due to its large volume but insufficient recycling and reuse. In this study, based on the characteristics of circulating cooling water quality, the concentration treatment of cooling water was proposed based on nanofiltration technology, the selective separation of mono-/di-valent ions was carried out, the concentrated water rich in Ca^{2+} and Mg^{2+} was used for auxiliary flue gas desulfurization, and the clean water was returned to the circulating cooling section, aiming at controlling the scaling problems of cooling towers and improving the overall utilization rate of water resources in thermal power plants. In this study, the mass concentration characteristics of five commercial nanofiltration membranes (NF245, NF270, DF30, DF90 and XCN) were compared. The XCN membrane was selected and used for nanofiltration separation treatment of practical circulating cooling water, which could achieve high rejection of Ca^{2+} and Mg^{2+} greater than 97%, while the rejection rate of Na^{+} was stable at 20%. At 10% water recovery, the ion selectivity of $S_{\text{Na/Mg}}$ and $S_{\text{Na/Ca}}$ could reach up to 36.7 and 30.5, showing good application potential.

Key words: thermal power plant; circulating cooling water; nanofiltration membrane; selective separation; wastewater reclamation



(上接第 77 页)

**High flux separation membranes based on cellulose gel layer
modification and their dye/salt separation properties**

*ZHANG Zixu, YANG Jing, LIN Ligang, TANG Fengling, MA Wensong,
LIU Zitian, WANG Qiying, SHANG Huiyang, WU Hao*

(State Key Laboratory of Membrane Separation and Membrane Process, School of Materials
Science and Engineering, Tiangong University, Tianjin 300387, China)

Abstract: The large amount of salt-containing dye wastewater generated by the textile industry has become one of the global environmental problems, so there is an urgent need for dye/salt selective separation membranes with high flux for wastewater treatment. In this study, poly(vinylidene fluoride) (PVDF)-based membranes were prepared by non-solvent-initiated phase separation (NIPS), carboxymethylcellulose was introduced on the membrane surface through the co-deposition reaction of dopamine and carboxymethylcellulose, and then a carboxymethylcellulose gel layer with three-dimensional network structure was constructed on the surface of the membrane by using layer-by-layer cross-linking, and inorganic silver nanoparticles were introduced in situ in the process of the preparation of the gel layer, which could play a role of backbone support to avoid the collapse of the gel layer under pressure, and the construction of the functional gel layer synchronously enhanced the permeability and selectivity of the membrane. It was found that M-CMC-Ag membranes prepared at a carboxymethylcellulose concentration of 1 g/L were superior in all aspects of performance, and its water flux reached 275.11 L/(m² · h), and in the separation test of the binary system of dye/salt at different concentrations (Congo red/NaCl mixture solution), the rejection rate of the dye was more than 95%, and the rejection rate of the inorganic salts was less than 9.5%. The M-CMC-Ag membrane was well stabilised in the cycling test of the dye solution and maintained a permeate flux higher than 285 L/(m² · h) for the cycling test of the Congo red solution.

Key words: hydrophilic modification; dopamine; carboxymethylcellulose; gel layer; dye/salt separation