

面向烟草提取物分离的复合纳滤膜的制备及性能研究

刘春波^{1,2}, 徐瑞松², 蒋薇¹, 李勇¹, 司晓喜¹, 杨继¹,
朱瑞芝¹, 张凤梅¹, 唐石云¹, 杨明权^{1*}, 张冉²,
侯蒙杰², 李琳^{2*}, 王同华²

(1. 云南中烟工业有限责任公司, 云南省烟草化学重点实验室, 昆明 650231;
2. 大连理工大学 化工学院精细化工国家重点实验室, 大连市膜与膜过程重点实验室, 大连 116024)

摘要: 以聚间苯二甲酰间苯二胺(PMIA)超滤膜为基膜,通过界面聚合反应在基膜的表面复合聚酰胺(PA)分离层,制备得到 PA/PMIA 复合纳滤膜,用于精细分离烟草提取物中致香组分。当哌嗪(PIP)质量分数为 0.5%,均苯三甲酰氯(TMC)质量浓度为 0.15 g/L,界面聚合反应时间控制在 30 s 时,所制备 PA/PMIA 复合纳滤膜的性能最佳,纯水渗透通量高达 63.8 L/(m²·h),对葡萄糖的截留率为 91.52%,截留分子量为 180。采用此 PA/PMIA 复合纳滤膜对烟草提取物进行过滤分离,过滤液中烟碱和生物碱的浓度大幅降低,实现了烟草致香组分的分离浓缩。采用超滤-纳滤的二级过滤方式精细分离烟草提取物,得到致香组分的种类更多,生物碱和烟碱的浓度更高。

关键词: 聚间苯二甲酰间苯二胺; 纳滤膜; 界面聚合; 膜分离; 烟草致香组分分离浓缩

中图分类号: TQ028.8 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-8924(2024)06-0115-08

doi: 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2024.06.014

烟草提取物是烟草工业的重要产物,其中包含生物碱、有机酸和多酚等多种生物活性成分,在精细化工、生物医药和农业环保等领域具有极高的应用价值^[1-4]。对烟草提取物中活性组分进行精细分离,是实现烟叶作物高值化利用和推动烟草产业转型升级,实现绿色、高效和可持续发展的必由之路。然而,烟草提取物中物质组成复杂、结构性质差异大(如表1所示),主要活性物质的分子量分布较宽(大多介于 200~500 之间),常规蒸馏、萃取、色谱、吸附、结

晶等方法分离效率较低^[5-10],因此亟待开发用于烟草提取物的高效分离技术。

膜分离技术是借助分离膜材料的选择透过性,在膜两侧施加一定驱动力,使得混合溶液中不同组分得到有效分离、纯化和浓缩的一种技术手段。膜技术具有高效节能、设备占地面积小、操作简单、绿色环保及易与其他技术耦合集成等技术优点,且整个过程不发生相变,可有效分离浓缩易挥发、热敏性强的物质,因此在烟草中致香组分的分离浓缩方面具

收稿日期: 2024-03-27; 修改稿收到日期: 2024-09-24

基金项目: 云南省“兴滇英才支持计划”产业创新人才项目和云南中烟科技项目(2021JC04)

第一作者简介: 刘春波(1978-),男,内蒙古赤峰人,副研究员,博士,研究方向: 纳米材料与膜材料。* 通讯作者,杨明权,
E-mail: ymq@ynzy-tobacco.com; 李琳, E-mail: lilin121@dlut.edu.cn


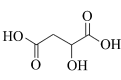

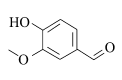
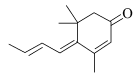
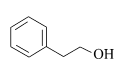
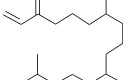
引用本文: 刘春波,徐瑞松,蒋薇,等. 面向烟草提取物分离的复合纳滤膜的制备及性能研究[J]. 膜科学与技术, 2024, 44(6): 1115-121.

Citation: Liu C B, Xu R S, Jiang W, *et al.* Preparation and properties of composite nanofiltration membrane for fine separation of aromatic components from tobacco[J]. Membrane Science and Technology(Chinese), 2024, 44(6): 115-121.

有巨大的优势和应用潜力^[11-15]. 丁璐等^[16]利用截留分子量为 200 000 的超滤膜过滤烟草提取物,渗透液中高分子物质及不溶物含量大幅度降低,焦油质量分数降低了 10.47 %. 郑建宇等^[15]利用具有不同截留分子量的分离膜材料对烟叶提取物进行分离,研究发现,不同筛分能力的膜材料可实现烟叶提取物中不同组分的分级分离和浓缩. 目前用于烟草提取物分离的专用膜材料研究较少,仅有少量商业膜用于烟草提取物分离的探索,且分离性能不佳. 若要实现烟草中致香组分的精细分离,仍需要开发具有高效分离选择性的膜材料.

表 1 烟草提取物中不同类型物质的分子量和分子结构

Table 1 Molecular weight and structure of different types of substances in tobacco extract

项目	尼古丁	苹果酸	脯氨酸	香兰素	巨豆烯酮	2-苯乙醇	新植二烯
pK _{a1}	3.1	3.4	2.0	7.3			
pK _{a2}	8.0	5.2	10.6				
分子量	162.2	134.1	115.1	152.2	190.3	122.2	278.5
结构							

1 实验部分

1.1 实验原料与试剂

聚间苯二甲酰间苯二胺(PMIA)购自烟台泰和新材料股份有限公司, N,N-二甲基乙酰胺(DMAc,分析纯)和氯化钙(CaCl₂,分析纯)分别购自天津市大茂和福晨化学试剂厂, 哌嗪(PIP,分析纯)购自阿拉丁试剂上海有限公司; 均苯三甲酰氯(TMC,分析纯)购自北京百灵威科技有限公司; 分析纯的棉子糖(分子量 504)、蔗糖(分子量 342)、葡萄糖(分子量 180)和甘油(分子量 92)购自国药集团化学试剂有限公司.

1.2 PMIA 超滤膜的制备

采用 L-S 干湿相转化法制备 PMIA 超滤膜^[21]. 首先将 CaCl₂ 和助溶剂 H₂O 按照一定比例溶解在 DMAc 中, 然后加入一定量的 PMIA 聚合物, 在室温下充分搅拌形成均一铸膜液, 经静置和真空脱泡处理后刮膜. 刮膜厚度控制在 200 μm 左右, 初生膜在空气中停留 15 s 后浸入凝胶水浴中使其固化成膜, 将制备的 PMIA 超滤膜置于去离子水中备用.

1.3 PA/PMIA 复合纳滤膜的制备

采用界面聚合法制备 PA/PMIA 复合纳滤膜. 首先将 PIP 溶解于去离子水中作为水相溶液, 将 TMC 溶于正己烷中作为油相溶液, 在 PMIA 超滤

本课题组前期开发了一种截留分子量为 150 000 的 PMIA 超滤膜, 该膜具有较高的水渗透通量, 同时具有优异的热、化学稳定性, 适用于烟草提取物的分离^[17-21]. 因此, 笔者采用 PMIA 超滤膜为基膜, 通过界面聚合法在基膜的表面复合一层 PA 分离层, 制备 PA-PMIA 复合纳滤膜用于切割分离烟草提取物. 考察了界面聚合条件对复合纳滤膜的渗透性及分离选择性的影响规律, 通过优化聚合反应工艺条件, 制备了具有优异亲水性、高水渗透通量及截留分子量为 180 的 PA-PMIA 复合纳滤膜, 并初步实现了烟草提取物中致香组分的分离和浓缩.

基膜表面倒入一定体积的水相溶液, 浸没 3 min 后倒出, 并用氮气吹扫去除膜表面残留的水滴, 然后再倒入等量体积的油相溶液, 反应一段时间后倒出, 最后将膜置于 60 ℃ 的烘箱中热处理 20 min, 制备得到 PA/PMIA 复合纳滤膜, 并保存于去离子水中备用.

1.4 PA/PMIA 复合纳滤膜的结构表征

采用美国 FEI 公司的 QUANTA450 型扫描电子显微镜(SEM)观测超滤膜表面和断面的微观形貌, 样品测试之前进行真空干燥和喷金处理. 采用 JPK Nanowizard 4XP 型原子力显微镜(AFM)观察膜表面的微观形貌, 并使用 Nanoscope 软件计算膜的平均粗糙度 R_a 和均方根粗糙度 R_{ms}. 利用 Bruker 公司的 EQUINOX55 型傅里叶变换红外光谱仪分析膜表面的化学结构, 测试之前样品进行真空干燥处理以去除水分. 利用 JC2000D 型接触角测试仪测试膜表面的纯水接触角, 并采集水滴接触膜表面 0~30 s 内的动态水接触角.

1.5 PA/PMIA 复合纳滤膜性能的测试

采用错流渗透过滤装置测试纳滤膜的纯水通量和对无机盐、葡萄糖等的截留率. 首先将纳滤膜在 0.5 MPa 压力下预压 30 min, 待其通量稳定后, 在 0.4 MPa 下测试其水通量和截留率. 膜的纯水通量按式(1)进行计算.

$$F=\frac{Q}{At}$$

(1)

式中: F 为纯水通量, $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$; Q 为透过液体的体积, L ; A 为有效测试膜面积, m^2 ; t 为测试时间, h .

葡萄糖和无机盐的截留率:将葡萄糖和无机盐进料液的质量浓度均配置成 1 g/L , 分别采用紫外可见分光光度计(540 nm 波长)和电导率仪测量并计算渗透液中物质的浓度. 葡萄糖和无机盐的截留率均采用式(2)进行计算.

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

(2)

式中: R 为截留率, %; C_p 和 C_f 分别为渗透液和进料液物质的质量浓度, g/L .

对烟草提取物的分离:将中烟技术中心提供的编号分别为 197[#] 和 345[#] 的烟草废弃液, 利用截留分子量为 $150\,000$ 的 PMIA 超滤膜和 PA/PMIA 复合纳滤膜进行过滤, 测试压力为 0.5 MPa , 采用气相-液相质谱联用仪测试渗透液中各物质种类及含量.

2 结果与讨论

2.1 界面聚合条件对 PA/PMIA 复合纳滤膜渗透分离性能的影响

以 PMIA 超滤膜为基膜, 在其表面进行界面聚合反应制备 PA/PMIA 复合纳滤膜, 并控制界面聚合反应时间为 30 s , 后处理温度和时间分别为 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 和 20 min , 分别考察水相 PIP 单体浓度和油相 TMC 单体浓度对 PA/PMIA 复合纳滤膜的纯水通量和葡萄糖截留率的影响(如图1所示). 当固定

TMC 质量浓度为 0.1 g/L , 随着 PIP 质量分数由 0.1% 增加至 1% 时, PA/PMIA 复合纳滤膜的纯水渗透通量逐渐下降, 由 $128.3 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 降低至 $93.2 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$, 对葡萄糖的截留率先增加后趋于稳定($\sim 88\%$). 这主要是因为随着水相单体 PIP 浓度增加, 水-油界面处反应单体数量增多, 反应物之间的碰撞概率增加使得反应速率加快, 导致 PA 聚合物分子量增大, 形成的 PA 分离层厚度增加且更致密, 因而复合纳滤膜的渗透通量降低, 同时对葡萄糖的截留率增加. 当 PIP 质量分数高于 0.5% 时, 纳滤膜的截留率基本保持不变, 但膜的水通量会有所降低, 这可能是因为 PIP 与 TMC 之间发生交联副反应增多, 分子结构更加复杂化, 导致 PA 分离层更厚, 水透过膜的扩散阻力增大^[22].

当固定 PIP 质量分数为 0.5% 时, 随着 TMC 质量浓度由 0.05 g/L 增加到 0.25 g/L 时, PA/PMIA 复合纳滤膜渗透通量大幅度降低, 由 $191.78 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 降低到 $50.40 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$, 对葡萄糖的截留率先由 31.29% 剧增至 91.87% , 后小幅度增加到 95.65% . 与 PIP 浓度对界面聚合反应的影响类似, TMC 通过浓度变化影响界面聚合反应的聚合度、反应速率和产物量进而影响 PA 分离层的结构. 随着 TMC 浓度的增加, PA 分离层厚度增加且分离层表面更加致密, PA/PMIA 复合纳滤膜的渗透通量减小, 对葡萄糖的截留率增加. 与 PIP 浓度变化影响不同的是, 当 TMC 质量浓度高于 0.1 g/L 时, 过量的 TMC 会导致 PA 分离层表面疏水性增强, 导致纳滤膜的水通量大幅降低^[23].

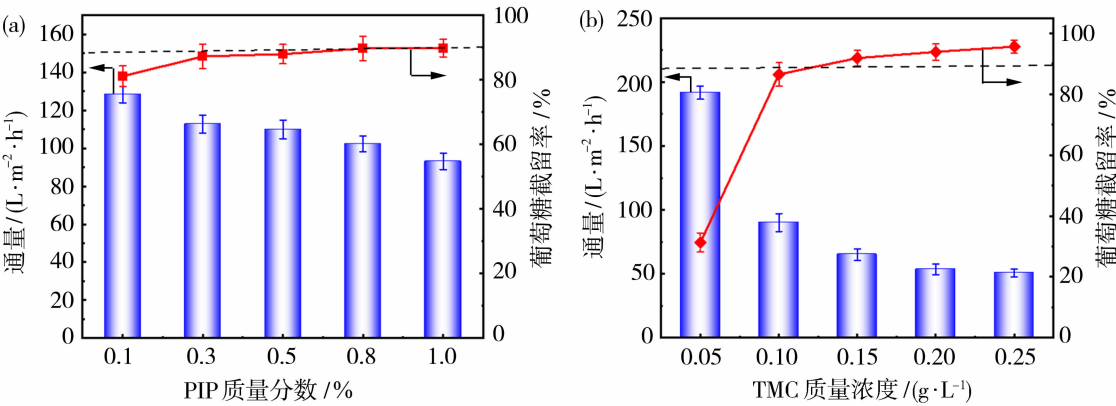
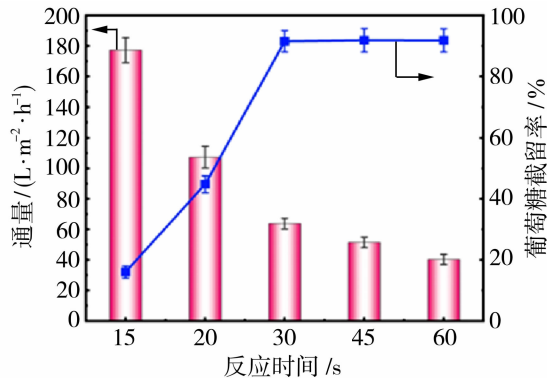


图1 (a)PIP 单体浓度(固定 TMC 质量浓度为 0.1 g/L)和(b)TMC 单体浓度(固定 PIP 质量分数为 0.5%)对 PA/PMIA 复合纳滤膜的纯水通量和葡萄糖截留率的影响(控制聚合反应时间为 30 s , 后处理温度和时间分别为 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 和 20 min)

Fig. 1 Effects of (a) PIP monomer concentration and (b) TMC monomer concentration on the water flux and glucose rejection properties of PA/PMIA composite nanofiltration membranes

控制界面聚合反应单体 PIP 质量分数和 TMC 的质量浓度分别为 0.5% 和 0.15 g/L,考察聚合反应时间对 PA/PMIA 复合纳滤膜的纯水通量和葡萄糖截留率的影响(如图 2 所示).随着反应时间的延长,纳滤膜的渗透通量先大幅度降低后趋于稳定,葡萄糖的截留率先增加后保持不变.这是因为较短的反应时间形成的 PA 层较薄不致密,随着反应时间延长,PA 层逐渐变厚且致密;当反应时间大于 30 s 时,界面聚合反应将会变得缓慢^[22],复合纳滤膜的渗透通量和对葡萄糖的截留率也逐渐趋于稳定.



(PIP 的质量分数和 TMC 质量浓度分别为 0.5% 和 0.15 g/L)

图 2 界面聚合反应时间对 PA/PMIA 复合纳滤膜的纯水通量和葡萄糖截留率的影响

Fig. 2 Effects of polymerization reaction time on the water flux and glucose rejection properties of PA/PMIA composite nanofiltration membranes

权衡膜的渗透性能和分离性能,当反应单体 PIP 的质量分数和 TMC 的质量浓度分别为 0.5% 和 0.15 g/L 时,聚合反应时间控制在 30 s,所制

备 PA/PMIA 复合纳滤膜的性能最佳,其中纯水渗透通量为 63.8 L/(m²·h),对葡萄糖的截留率为 91.52%.

2.2 PA/PMIA 复合纳滤膜的结构表征

由 FTIR 谱图[图 3(a)]可知,与 PMIA 超滤膜基膜相比,PA/PMIA 复合纳滤膜在 3 300 cm⁻¹ 处和 1 649 cm⁻¹ 处的峰强度明显增强,其分别对应于 N—H 和 C=O 官能团的特征峰,这是由形成的聚酰胺层引起的;在 1 535 cm⁻¹ 处出现了由酰胺Ⅱ带的 N—H 键和 C—N 键的伸缩耦合形成的 C—N—H 特征峰;另外,在 3 400 cm⁻¹ 处出现了较宽的一OH 伸缩振动峰,这可归因于未参与聚合反应的 TMC 中的酰氯基团发生水解,生成了一COOH 官能团^[17].由此可见,复合纳滤膜表面富含有一OH、—NH₂、—COOH 等亲水官能团,与基膜相比,水的接触角显著减小[如图 4(b)],纳滤膜的亲水性能明显提升.

从膜的表面 SEM 和 AFM 图(如图 4 所示)可知,PMIA 基膜表面相对平整,而 PA/PMIA 复合纳滤膜表面布满粒状的凸起结构,该结构是聚酰胺分离层所具有的特征结构,其厚度约为 168 nm. AFM 图也表明,经界面聚合反应后,膜的表面粗糙度由 30.4 nm 增大至 117.5 nm. 该凹凸不平的结构显著增大了膜的表面积,同时其所具有的丰富发达孔隙结构可为水分子渗透提供更多扩散通道.

2.3 PA/PMIA 复合纳滤膜的截留分子量和对无机盐的截留性能

图 5(a)为 PA/PMIA 复合纳滤膜对不同分子量小分子的截留率,分别为棉子糖(504)、蔗糖(342)、葡萄糖(180)和甘油(92). 随着截留分子的

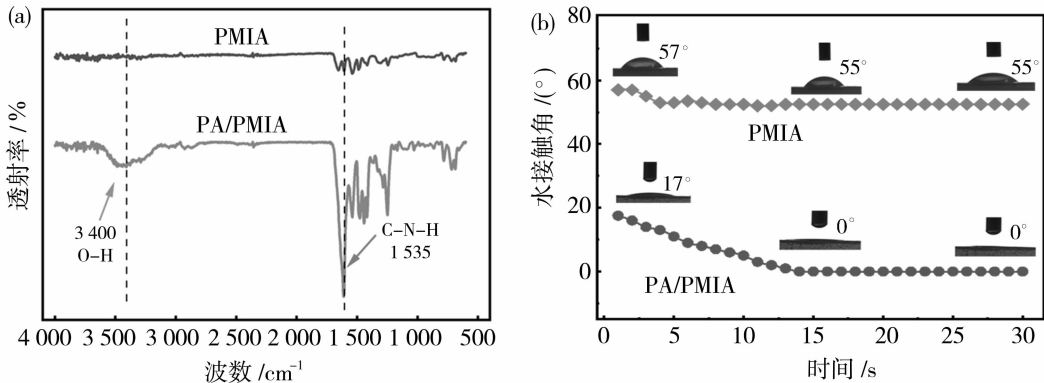


图 3 PMIA 超滤膜与 PA/PMIA 复合纳滤膜的(a)FTIR 谱图和(b)水接触角

Fig. 3 (a) FTIR spectra and (b) water contact angle of PMIA ultrafiltration membranes and PA/PMIA composite nanofiltration membranes

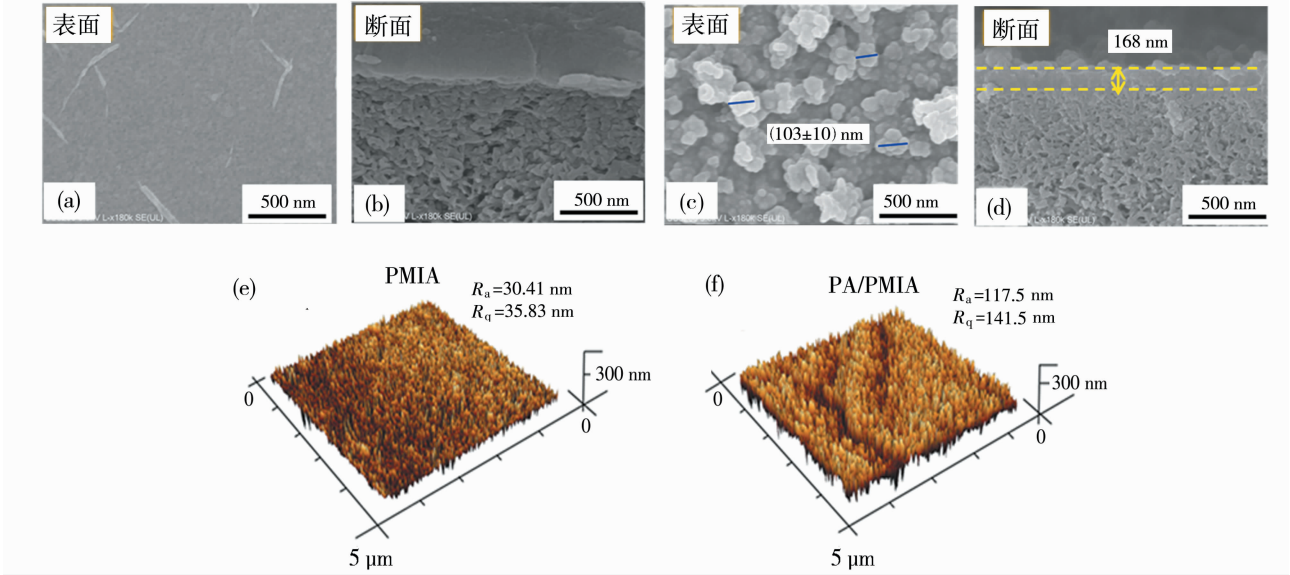


图 4 (a),(b)和(e)PMIA 超滤膜;(c),(d)和(f)PA/PMIA 复合纳滤膜的 SEM 图和 AFM 图
Fig. 4 SEM images and AFM images of (a), (b) and (e) PMIA ultrafiltration membranes; (c), (d) and (f) PA/PMIA composite nanofiltration membranes

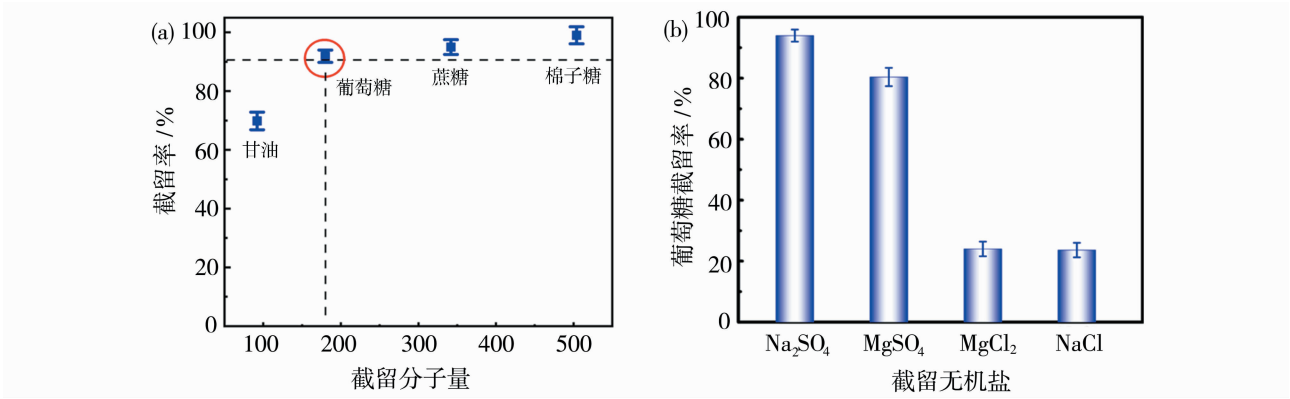


图 5 PA/PMIA 复合纳滤膜对(a)不同分子量分子和(b)无机盐的截留率
Fig. 5 Rejections properties of PA/PMIA composite nanofiltration membranes for (a) molecules of different molecular weights and (b) inorganic salts

分子量增大,纳滤膜的截留率逐渐增加,依次为 99%、95%、91.87%和 69.83%,这也证明了纳滤膜孔道结构的分子筛分机理^[23-25]. 根据分子量截止值^[24](MWCO)定义,PA/PMIA 复合纳滤膜的截留分子量约为 180. 膜对 Na_2SO_4 、 MgSO_4 、 MgCl_2 和 NaCl 4 种无机盐的截留率分别为 94%、80.43%、24.01%和 23.66 % [图 5(b)],基于 Donnan 分离机理^[25-26],对二价离子 SO_4^{2-} 和 Mg^{2+} 的截留率大于一价离子 Cl^- 和 Na^+ . PA/PMIA 复合纳滤膜 Zeta 电位随 pH 值的变化规律表明(如图 6 所示):pH 值为 4 时为等电点,膜表面呈电中性;pH 值大于 4 时

膜表面呈电负性.

2.4 PA/PMIA 复合纳滤膜对烟草提取物的分离性能

为了验证所制备 PA/PMIA 复合纳滤膜对烟草致香组分的精细分离效果,以中烟技术中心得到的 2 种烟草提取物为原料,分别采用一级过滤方式 [直接采用截留分子量为 180 的 PA/PMIA 复合纳滤膜(M_2)过滤分离]和二级过滤方式 [截留分子量 150 000 的 PMIA 超滤膜(M_1)对烟草提取物预过滤处理,渗透液再用纳滤膜(M_2)精细分离提取致香组分]处理,透液组分和浓度与原料液的对比结果见图

7 和图 8 所示. 可以看出, 采用不同的过滤分离方式, 对烟草致香组分的分离效果不同. M_2 对总挥发性成分种类截留效果最佳, 197[#] 烟草提取物和 345[#] 烟草提取物中总挥发性成分种类分别减少了 11 种和 15 种. 同时, M_2 对烟碱也具有较好的截留效果, 197[#] 烟草提取物中烟碱质量浓度由 79.4 $\mu\text{g/mL}$ 降低到 2.3 $\mu\text{g/mL}$, 345[#] 烟草提取物中烟碱质量浓度从 21 $\mu\text{g/mL}$ 降低到 0.4 $\mu\text{g/mL}$, 实现了烟草提取物中烟碱及生物碱的提纯和浓缩. 采用超滤-纳滤的二级过滤方式精细分离烟草提取物, 得到致香组分的种类更多, 致香组分如生物碱和烟碱的浓度更高.

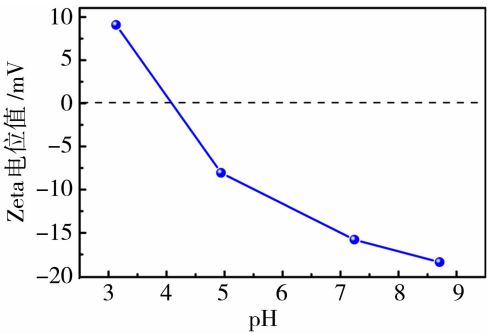


图 6 PA/PMIA 复合纳滤膜 Zeta 电位随 pH 值的变化规律

Fig. 6 Variation of zeta potential of PA/PMIA composite nanofiltration membrane with pH value

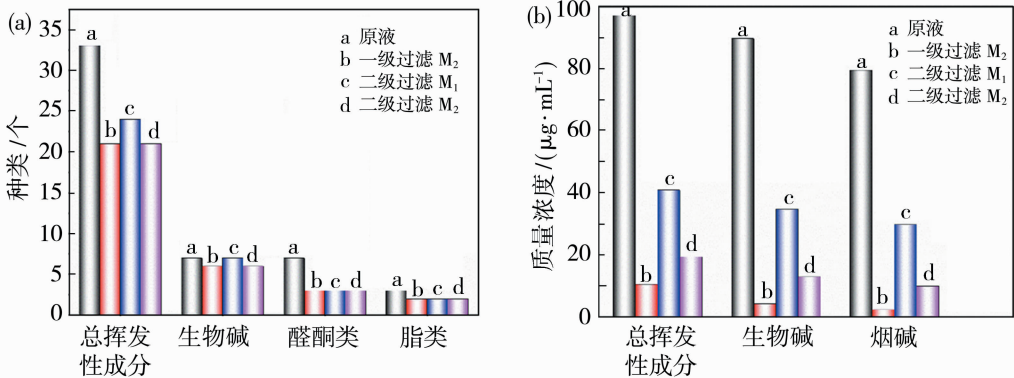


图 7 PA/PMIA 复合纳滤膜对烟草提取物(197[#])精细分离效果

Fig. 7 Separation properties of PA/PMIA nanofiltration membrane for tobacco extract (197[#])

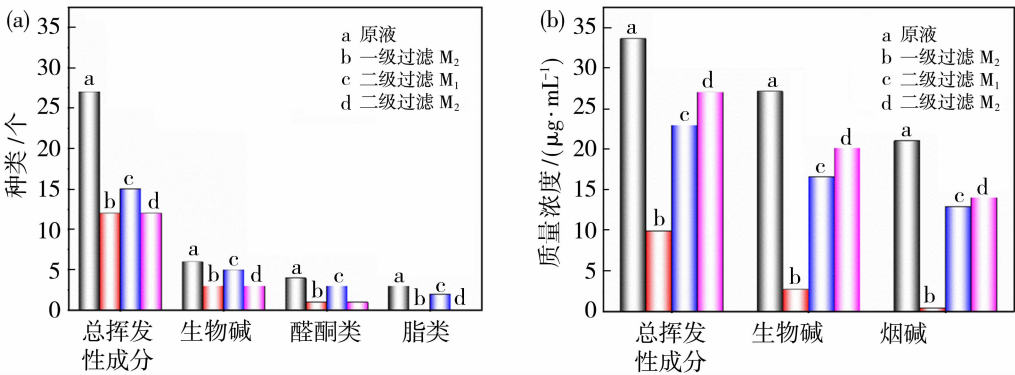


图 8 PA/PMIA 复合纳滤膜对烟草提取物(345[#])精细分离效果

Fig. 8 Separation properties of PA/PMIA nanofiltration membrane for tobacco extract (345[#])

3 结论

采用 PMIA 超滤膜为基膜, 通过界面聚合法在基膜表面复合 PA 分离层制备得到 PA-PMIA 复合纳滤膜, 并用于分离烟草提取物.

1) 通过优化界面聚合工艺, 当水相 PIP 质量分

数控制在 0.5%、油相 TMC 质量浓度为 0.15 g/L、界面反应时间为 30 s 时, 所制备 PA/PMIA 复合纳滤膜的性能最佳, 其中纯水渗透通量为 63.8 L/($\text{m}^2\cdot\text{h}$), 对葡萄糖的截留率为 91.52%.

2) PA/PMIA 复合纳滤膜 PA 分离层厚度约为 168 nm, 其凹凸不平的结构增大了膜的表面积, 同

时具有优异的亲水性能. 纳滤膜的截留分子量为180,膜表面电荷呈负电.

3) 采用超滤-纳滤的二级过滤方式,PA/PMIA复合纳滤膜可切割分离烟草提取物中的活性组分,得到致香组分的种类更多,致香组分如生物碱和烟碱的浓度更高.

参考文献:

- [1] 杨超,丁根胜,万里兴,等. 基于烟叶化学成分的卷烟叶组感官质量和风格研究[J]. 烟草科技,2018,51(8): 85—91.
- [2] 辛合云. 造纸法生产再造烟草薄片精提工艺[J]. 造纸装备及材料,2021,50(2): 3—4, 14.
- [3] Wang Y, Chen K, Mo L, *et al.* Optimization of coagulation-flocculation process for papermaking-reconstituted tobacco slice wastewater treatment using response surface methodology[J]. J Ind Eng Chem, 2014, 20(2): 391—396.
- [4] 王锐. 废弃烟末功能性成分的提取及应用研究[D]. 泰安:山东农业大学,2021.
- [5] Ge S, Chen Q, Zhang Z, *et al.* A comprehensive analysis of inorganic ions and their selective removal from the reconstituted tobacco extract using electrodialysis[J]. Membranes, 2022, 12(6): 597.
- [6] 杨艳芹,袁凯龙,夏琛,等. 分子蒸馏分离废次烟末致香成分及在烟草中的应用[J]. 应用化学,2015, 32(12): 1448—1454.
- [7] El Wakil A F, Zaki S A, Ismaiel D A, *et al.* Extraction and separation of gallium by solvent extraction with 5-nonyl-2-hydroxyacetophenone oxime: Fundamentals and a case study[J]. Hydrometallurgy, 2023, 216: 106022.
- [8] Gök R, Selhorst P, Kiene M, *et al.* Target-guided isolation of progenitors of 1, 1, 6-trimethyl-1, 2-dihydronaphthalene (TDN) from riesling wine by high-performance countercurrent chromatography[J]. Molecules, 2022, 27(17): 5378.
- [9] Letsyo E, Beuerle T, Winterhalter P, *et al.* High-performance countercurrent chromatography fractionation of epimeric pairs intermedine/lycopsamine and amabiline/supinine by an off-line electrospray mass spectrometry injection profiling of the roots of *Lappula squarrosa* [J]. Microchem J, 2020, 157: 104952.
- [10] 王杰. 利用分子印迹技术从烟草中分离吡咯的研究[D]. 长沙:湖南农业大学,2015.
- [11] 王献科,李玉萍. 液膜法提取烟草中的尼古丁[J]. 信阳师范学院学报(自然科学版), 2001, 14(4): 450—453.
- [12] 杜锐,李猷,袁润蕾,等. 膜技术提高造纸法再造烟叶的感官品质[J]. 烟草科技, 2008, 41(2): 39—41.
- [13] 武士杰,张玲,赵英良,等. 膜蒸馏技术在烟草提取液中的应用研究[J]. 中国设备工程, 2022(23): 102—104.
- [14] 吴彦,俞金伟,黄东业,等. 膜分离技术精制罗汉果香味成分及应用[J]. 烟草科技, 2019, 52(7): 51—60.
- [15] 郑建宇,刘晶,周桂园,等. 超滤膜组合技术对烟草提取物化学成分的影响[J]. 烟草科技, 2019, 52(12): 70—78.
- [16] 丁璐,王静怡,李仲哲,等. 膜技术用于造纸法再造烟叶降焦减害的研究[J]. 兰州石化职业技术学院学报, 2017, 17(3): 6—8.
- [17] 司会芳. 芳香族聚酰胺耐溶剂纳滤膜的制备及性能研究[D]. 大连:大连理工大学,2018.
- [18] 司会芳,李琳,杨文华,等. 聚间苯二甲酰间苯二胺超滤膜的制备与性能研究[J]. 膜科学与技术, 2018, 38(4): 49—55.
- [19] 张冉,王磊,司会芳,等. PA/PMIA复合纳滤膜的制备及性能研究[J]. 膜科学与技术, 2023, 43(4): 129—135.
- [20] 杨洁. 间位芳纶耐溶剂复合纳滤膜的结构调控及性能研究[D]. 大连:大连海事大学,2021.
- [21] 张冉. 基于致香组分分离的纳滤膜设计及性能研究[D]. 大连:大连理工大学,2023.
- [22] Zhang H, He Q, Luo J, *et al.* Sharpening nanofiltration: Strategies for enhanced membrane selectivity[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2020, 12(36): 39948—39966.
- [23] Jye L W, Ismail A F. Nanofiltration membranes: Synthesis, characterization, and applications [M]. CRC Press, 2016.
- [24] Chung Y, Park D, Kim H, *et al.* Novel method for the facile control of molecular weight cut-off (MWCO) of ceramic membranes[J]. Water Res, 2022, 215: 118268.
- [25] Lu D, Yao Z, Jiao L, *et al.* Separation mechanism, selectivity enhancement strategies and advanced materials for mono-/multivalent ionselective nano-filtration membrane[J]. Adv Membr, 2022, 2: 100032.
- [26] 成琪,孟永涛,毕秋艳,等. 适用于镁锂分离纳滤膜的筛选[J]. 无机盐工业, 2020, 52(4): 42—48.

membrane. The amounts of Fe and Ca in the inorganic-organic composite layer on the membrane surface reached 5 384 mg/m² and 1 400 mg/m², respectively, and the total organic carbon content reached 548 mg/m² (with an polysaccharide concentration of 400 mg/m²). After a restorative online cleaning using oxalic acid and sodium hypochlorite, the transmembrane pressure of the arrayed flat sheet membrane recovered from 29 kPa to 11 kPa. The equipment was then operated continuously at a flux of 25 L/(m²·h), with a monthly maintenance cleaning using 500 mg/L sodium hypochlorite solution. During the five-month monitoring period, the transmembrane pressure did not fluctuate significantly, showing good operation stability. The result indicated that organic matter played a key role in the inorganic-organic combined fouling, and the maintenance cleaning using sodium hypochlorite could effectively remove organic foulants from the arrayed flat sheet membrane, thus curbing the formation of subsequent combined fouling.

Key words: arrayed flat sheet membrane; membrane fouling; MBR; case study; rural wastewater; integrated sewage purification equipment

(上接第 121 页)

Preparation and properties of composite nanofiltration membrane for fine separation of aromatic components from tobacco

*LIU Chunbo^{1,2}, XU Ruisong², JIANG Wei¹, LI Yong¹, SI Xiaoxi¹,
YANG Ji¹, ZHU Ruizhi¹, ZHANG Fengmei¹, TANG Shiyun¹,
YANG Mingquan¹, ZHANG Ran², HOU Mengjie², LI Lin²,
WANG Tonghua²*

(1. Yunnan Key Laboratory of Tobacco Chemistry R&D China Tobacco Yunnan Industry Co. , Ltd. , Kunming 650231,China; 2. State Key Laboratory of Fine Chemicals, R&D Center of Membrane Science, School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024,China)

Abstract: PA/PMIA composite nanofiltration membranes were prepared for fine separation of aromatic components in tobacco extract, in which the polyamide (PA) layer was composited on the surface of poly (*m*-phenylene isophthalamide) (PMIA) ultrafiltration membranes through interfacial polymerization reaction. When the concentration of piperazine (PIP) in aqueous phase was 0. 5 %, the concentration of trimesoyl chloride (TMC) in oil phase was 0. 15%, and the interfacial reaction time was controlled at 30s, the performance of PA/PMIA composite nanofiltration membrane prepared was optimal. It exhibited a pure water flux of up to 63. 8 L/(m² · h), a glucose rejection rate of 91. 52%, and a cutoff molecular weight of 180. The PA/PMIA composite nanofiltration membranes were used to filter and separate tobacco extract, and the concentration of nicotine and alkaloid in the filtrate was greatly reduced, achieving the separation and concentration of aroma components in tobacco. Additionally, the application of a two-stage filtration process combining ultrafiltration and nanofiltration allowed for a more precise separation of tobacco extracts, resulting in a greater variety of aroma components and higher concentrations of alkaloids and nicotine.

Key words: poly (*m*-phenylene isophthalamide); nanofiltration membrane; interfacial polymerization; membrane based separation technology; separation and concentration of aroma components from tobacco extracts