

有机-无机复合纳滤膜的载体影响研究

张月华^{1,2}, 孙 啸¹, 陈献富¹, 邱鸣慧¹, 范益群^{1*}

(1. 南京工业大学 化工学院, 材料化学工程国家重点实验室, 南京 211816;

2. 清源创新实验室, 泉州 362801)

摘要: 抗生素作为一种新型污染物,已经从医药废水中扩散到天然水,给水资源保护和水处理带来严峻挑战。截留分子量在 200~1 000 的纳滤膜是去除废水中抗生素的理想选择。其中,以陶瓷膜为载体的有机-无机复合纳滤膜具有良好的稳定性和耐压性,近年来备受关注。然而,陶瓷膜载体对界面聚合过程和分离层形成的影响规律尚不清楚,很大程度上限制了复合纳滤膜性能的提升。对此,本文系统研究了不同孔径(500、300、100、20 和 5 nm)陶瓷载体对复合纳滤膜性能的影响。研究表明,适当增加陶瓷载体孔径制备的聚酰胺网络结构相对松散,能够有效降低渗透阻力,提升复合纳滤膜渗透通量。其次,具有低表面粗糙度和窄孔径分布的陶瓷载体有助于制备得到完整无缺陷的分离层。最后,优选平均孔径为 100 nm 的氧化铝陶瓷膜作为载体,制备得到了高性能的有机-无机复合纳滤膜,纯水渗透通量达 141.2 L/(m²·h·MPa),对四环素的截留率超过 98%,在抗生素废水的处理中展现了良好的应用前景。

关键词: 薄膜复合膜; 纳滤; 陶瓷膜; 抗生素; 界面聚合

中图分类号: TQ051.893 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-8924(2025)03-0078-10

doi: 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2025.03.008

抗生素在治疗人类疾病和预防感染病中起到了重要作用。然而,抗生素的过度使用和过度排放已经对环境和生物都造成了严重危害,阻碍了社会的可持续发展^[1-3]。由于难以生物降解的特性,抗生素已在世界各地的天然水中被发现^[4]。因此,必须采取有效的策略去除废水中的抗生素,降低对生态环境造成的风险^[5]。作为去除有机小分子最有前途的技术之一,纳滤膜可以截留分子量在 200~1 000 间的大部分抗生素,且具有环境友好、能耗低、分离效率高、占地面积小等优势^[6-10]。界面聚合法制备的复合纳滤膜是目前商业化最成功的纳滤膜种类,制

备方法简单且成本低廉^[11-12]。

复合纳滤膜由分离层和载体组成,其中分离层主导筛分能力,载体则起到支撑分离层的作用^[13-14]。因此,大量的研究工作专注于对分离层进行结构调控、设计,如降低膜厚、降低扩散速率和构筑特殊形貌^[15-16]。在界面聚合过程中,载体在储存大量胺类溶液的同时也为界面聚合提供了水-油扩散界面。因此,载体的特性会直接影响界面聚合过程,从而改变纳滤膜的结构、性能。Misdan 等^[17]研究了具有相似孔径的聚砜、聚醚砜和聚醚酰亚胺 3 种不同有机超滤膜对聚酰胺层性能的影响。载体的性质

收稿日期: 2024-12-31; 修改稿收到日期: 2025-04-02

基金项目: 国家重点研发项目(2022YFB3805001); 清源创新实验室重大项目(00122003); 吉安市“揭榜挂帅”项目(pzzy-wtht-20220117014)

第一作者简介: 张月华(1997-),女,河南三门峡人,博士研究生,主要从事膜分离材料的研究与应用,* 通讯作者,E-mail: yiqunfan@njtech.edu.cn

引用本文: 张月华,孙 啸,陈献富,等.有机-无机复合纳滤膜的载体影响研究[J].膜科学与技术,2025,45(3):78-87.

Citation: Zheng Y H, Sun X, Chen X F, et al. The influence of support on organic-inorganic composite nanofiltration membranes[J]. Membrane Science and Technology(Chinese), 2025, 45(3): 78-87.

直接影响了聚酰胺层的物化特性及分离性能。随着载体亲水性的增加,聚酰胺层的交联度降低,渗透性增加。同时,他们也发现分离层的厚度会随支撑体孔径的减小而增加^[18]。Wang等^[19]对不同孔径载体上制备得到的聚酰胺纳滤膜形貌进行分析,提出聚酰胺层的形成并不是由胺单体整体的扩散速率影响,而是由局部孔扩散速率决定的。

上述研究重点考察了有机载体的特性对纳滤膜性能的影响。而研究者发现,陶瓷膜作为界面聚合制备纳滤膜的载体具有众多优点,如耐压、耐温和化学稳定性,在丰富设计手段的同时提升了纳滤膜的性能^[20-23]。南京工业大学范益群教授团队对陶瓷支撑的复合纳滤膜展开了一系列研究,采用超低浓度水相单体降低扩散速率,在良好亲水性的陶瓷载体上制备得到了超高通量的纳滤膜^[24]。研究发现,大分子量胺反应物在浸泡过程中会缠绕在陶瓷膜表面,为分离层和载体提供黏结作用,所制备的纳滤膜结合力显著增强。通过增强结合力,将陶瓷载体支撑的纳滤膜构型从单管扩充到多通道,显著增强了纳滤膜的处理能力^[25]。然而,有关陶瓷载体物化特性对纳滤膜性能、结构影响的相关工作尚未被报道。深入研究载体影响分离层的形成机制,对指导陶瓷载体支撑的复合纳滤膜制备具有重要意义。

本工作以均苯三甲酰氯(TMC)和聚乙烯亚胺(PEI)为反应物,选择500、300、100、20和5 nm不同孔径陶瓷膜作为载体,采用界面聚合法制备复合纳滤膜。通过系统表征陶瓷膜的物化性质,研究影响复合纳滤膜结构、性能的因素,探究最优选的陶瓷膜载体,为复合纳滤膜载体的选择提供新的见解。同时,研究纳滤膜对四环素、土霉素、氧氟沙星等抗生素的截留性能,考察纳滤膜在抗生素污染水中的处理能力。

1 实验部分

1.1 实验材料与设备

单管陶瓷膜由南京膜材料技术研究院提供,标称孔径分别为500、300、100、20和5 nm,分别命名为CM-500、CM-300、CM-100、CM-20和CM-5。其中,标称孔径为500、100 nm的陶瓷膜材质为氧化铝,标称孔径为300、20和5 nm的陶瓷膜材质为氧化锆。单管陶瓷膜的内径为8 mm,有效面积为20.1 cm²。

1,3,5-苯三甲酰氯(TMC, 98%)、葡聚糖(分子量分别为10、40、70和50)和聚乙二醇(分子量分别为200、600、1 500和4 000),购自Sigma-Aldrich公司。聚乙烯亚胺(PEI,分子量70 000,30%水溶液)、四环素(TE,分子量444.44,≥96%)、土霉素(OX,分子量496.46,≥97%)、氧氟沙星(OF,分子量361.37,≥98%)和盐酸西多环素(DO,分子量480.9,≥95%),购自阿拉丁公司。去离子水为实验室自制。所有药品在使用前未进行任何处理。

1.2 复合纳滤膜的制备与表征

复合纳滤膜采用传统的界面聚合法制备。首先,配制质量分数为0.4%的PEI溶液,采用水浴锅将溶液预热到35℃。然后,将陶瓷膜浸入胺溶液中20 min后取出,在空气中干燥10 min。随后在陶瓷膜表面引入质量分数为0.1%的TMC溶液,反应1 min。所制备的纳滤膜根据选择载体孔径的不同,分别命名为NF-500、NF-300、NF-100、NF-20和NF-5。

采用扫描电镜(SEM,日本,Hitachi S-4800)研究膜的表面微结构和形态,使用原子力显微镜(AFM,德国,Bruker Dimension Icon)对陶瓷膜的表面粗糙度进行测试。以异丙醇为润湿液采用泡压法测试CM-500、CM-300和CM-100的孔径分布。采用凝胶渗透色谱(GPC,美国,Waters 1515)评估CM-20、CM-5和复合纳滤膜的截留分子量。抗生素浓度通过紫外可见光谱(日本,Shimadzu UV-2600i)测定。

1.3 分析方法及评价指标

采用实验室自制的过滤装置对陶瓷膜和复合纳滤膜的性能在室温下进行测试,所有的纳滤膜在测试前均在0.4 MPa下预压1 h。膜的渗透率 $[J, \text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{MPa})]$ 通过公式(1)计算:

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

式中: V 为渗透侧溶液的体积,L; A 为有效过滤面积,m²; t 为有效渗透时间,h; p 为跨膜压力,MPa。

纳滤膜的截留率($R, \%$)通过公式(2)计算:

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

式中: C_p 和 C_f 分别为进料侧和渗透侧的溶液质量浓度,g/L。

用对数正态分布函数 $[\varphi(d)]$ 描述陶瓷膜和纳滤膜的孔径分布,如式(3)所示。典型模型溶质葡萄

糖直径(d_{p1} , nm)和聚乙二醇直径(d_{p2} , nm)的计算公式分别为式(4)和(5)。

$$\varphi(d) = \frac{1}{d_p \ln \sigma_p \sqrt{2\pi}} \exp \left[-\frac{(\ln d_p - \ln \mu_p)^2}{2(\ln \sigma_p)^2} \right] \quad (3)$$

$$d_p = 0.066 \times (M_{wd})^{0.6} \quad (4)$$

$$d_p = 0.0524 \times (M_{wd})^{0.5} - 0.06 \quad (5)$$

式中: d 为膜的孔径, nm; M_{wd} 为当陶瓷膜达到特定截留率时模型溶质的分子量; σ_p 为几何标准偏差, 即截留率为 84.13% 时与截留率为 50% 时对应的 d_p 比值; μ_p 是指截留率为 50% 时的 d_p 。其中, 陶瓷膜(CM-20 和 CM-5)和纳滤膜分别采用葡聚糖和聚乙二醇混合溶液进行测试。

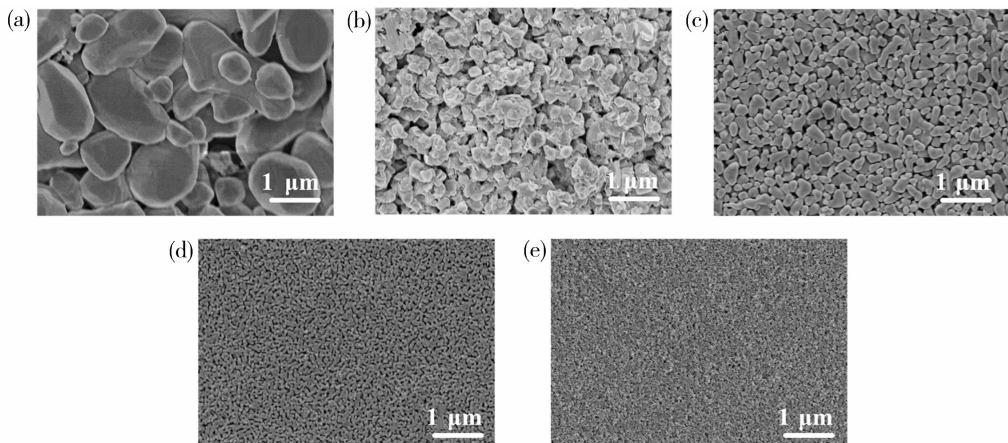


图 1 不同孔径陶瓷膜表面 SEM 图: CM-500 (a); CM-300 (b); CM-100 (c); CM-20 (d); CM-5 (e)

Fig. 1 Surface SEM images of ceramic membranes with different pore sizes: CM-500 (a); CM-300 (b); CM-100 (c); CM-20 (d); CM-5 (e)

缺陷。在相同的放大倍数下, 标称孔径为 5 nm 的超滤膜颗粒最小、堆积最为密集。

通过泡压法和中性溶质截留实验测试了陶瓷膜的孔径分布, 结果如图 2 所示。其中, 微滤陶瓷膜的孔径分布通过泡压法进行表征。结果表明, CM-500、CM-300 和 CM-100 的平均孔径分别为 554、307 和 100 nm。其中, 100 nm 陶瓷膜的孔径集中在 97~102 nm, 具有较窄的孔径分布。超滤膜的孔径分布通过中性溶质截留曲线拟合得到, CM-20 和 CM-5 的平均孔径分别为 21 和 6 nm, 与标称孔径基本一致。

利用 AFM 对陶瓷膜表面粗糙度进行表征, 如图 3 所示。可以看出, 陶瓷膜 AFM 3D 图与 SEM 表面形貌一致, 粗糙度随孔径的增大而增加。其中 CM-500 和 CM-300 具有相对较高的粗糙度, 平均

2 结果与讨论

2.1 不同孔径陶瓷膜的微观结构及表面性质

在过去几十年内, 研究者们对陶瓷膜的制备进行了深入研究, 已经开发出从微滤到纳滤膜的多种产品。为了研究陶瓷载体特性对复合纳滤膜性能的影响, 选择标称孔径为 500、300、100 nm 的陶瓷微滤膜和标称孔径为 20、5 nm 的陶瓷超滤膜分别作为复合纳滤膜的载体, 采用 SEM 对不同孔径的陶瓷膜表面形貌进行了表征, 如图 1 所示。从图 1 可以看出, 不同孔径陶瓷膜由不同尺寸的陶瓷颗粒堆积烧结成孔, 膜标称孔径越大, 陶瓷颗粒越大。陶瓷载体表面光滑, 膜表面均匀、平整、无明显

粗糙度分别为 146 和 106 nm; 而 CM-100、CM-20 和 CM-5 表面则相对光滑, 平均粗糙度分别为 29.9、14 和 11.3 nm。

2.2 复合纳滤膜结构和性能表征

界面聚合后, 在陶瓷颗粒表面形成了一层连续膜层, 如图 4(a)~(c) 所示。纳滤膜围绕着陶瓷颗粒生长与载体呈现出相似的形貌, 但陶瓷颗粒间的孔道被连续膜层覆盖。然而, 在孔径为 500 和 300 nm 的陶瓷膜上制备的连续膜层上形成了一些微小的裂纹。表面缺陷的形成是由于大孔径陶瓷膜具有较大的表面粗糙度、宽的孔径分布, 难以形成均匀、稳定的水-油界面, 在聚酰胺膜的生长过程因应力不均产生缺陷。当陶瓷载体孔径降低至 100 nm 时, 陶瓷载体被一层均匀、连续的纳滤膜覆盖, 完整且无缺陷。如前所述, 孔径为 100 nm 的陶瓷膜具

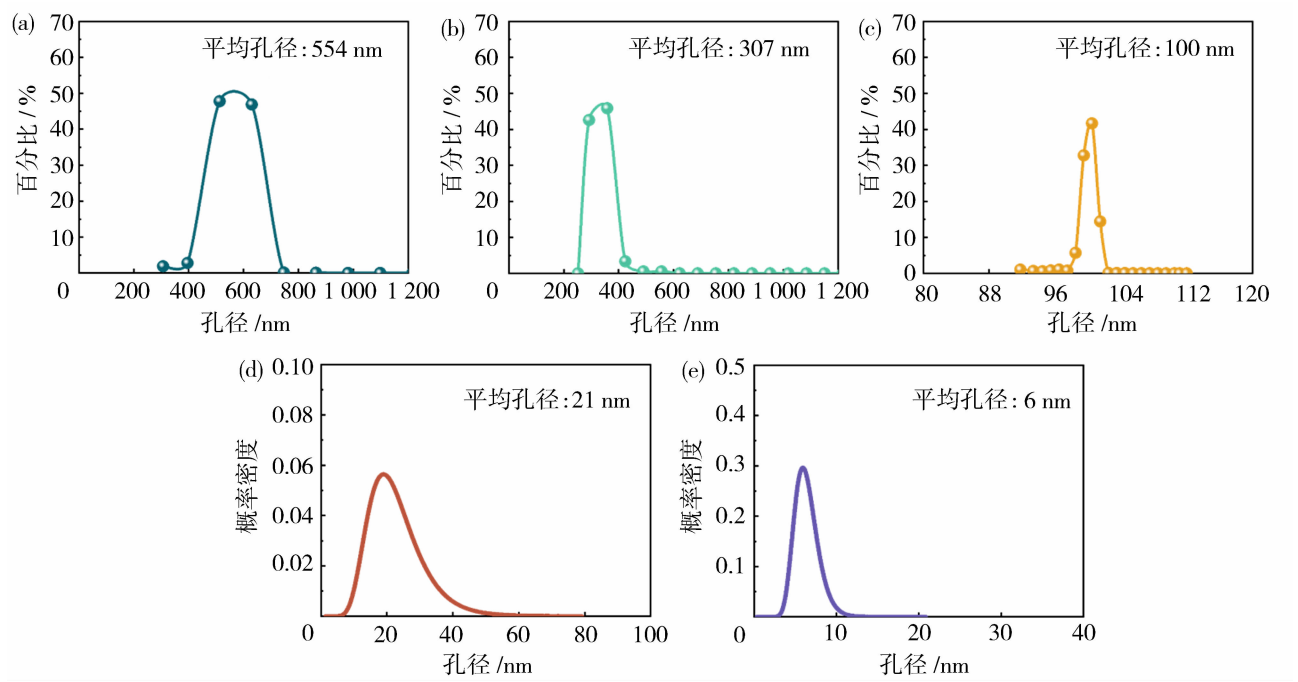


图 2 陶瓷膜的孔径分布:CM-500 (a);CM-300 (b);CM-100 (c);CM-20 (d);CM-5 (e)
Fig. 2 Pore size distribution of ceramic membranes with different pore size: CM-500 (a);
CM-300 (b);CM-100 (c);CM-20 (d);CM-5 (e)

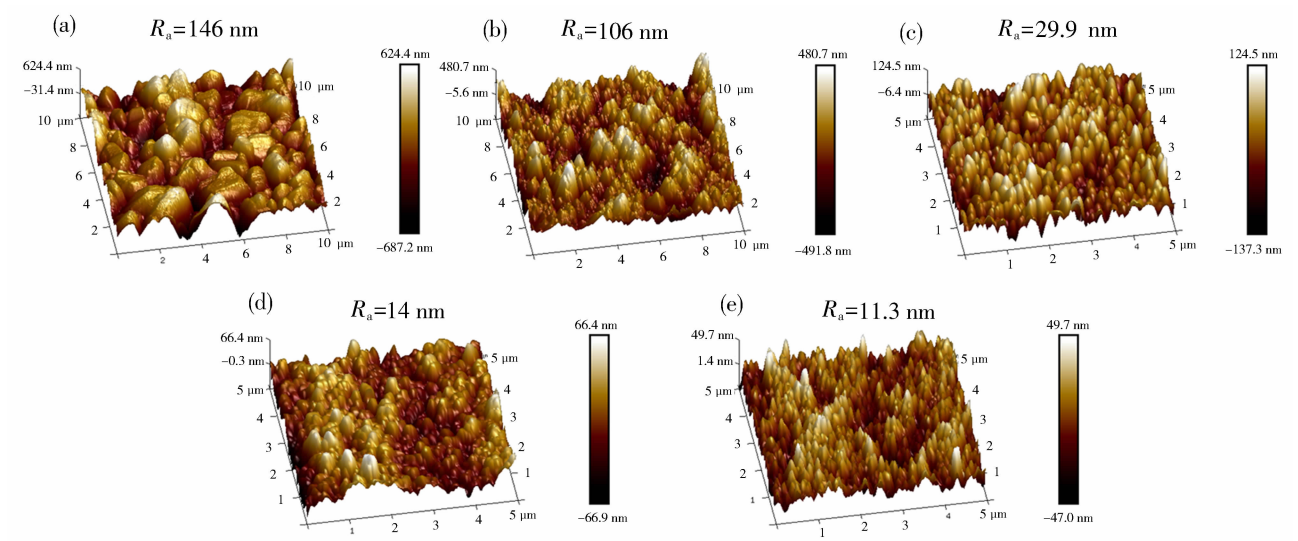


图 3 不同孔径陶瓷膜 AFM 图及表面粗糙度(R_a):CM-500 (a);CM-300 (b);CM-100 (c);CM-20 (d);CM-5 (e)
Fig. 3 Surface AFM images and surface roughness(R_a) of ceramic membranes with different pore sizes:
CM-500 (a);CM-300 (b);CM-100 (c);CM-20 (d);CM-5 (e)

有极窄的孔径分布、较低的表面粗糙度和良好的亲水性,为界面聚合水相反应物提供了均匀的扩散通道和连续的反应界面。这一结果表明,陶瓷载体的物化性质对完整、连续纳滤膜的制备起到了关键作用。进一步降低陶瓷膜孔径到 20 和 5 nm[图 4(d)和 4(e)],纳滤膜仍具有稳定的形貌结构,没有形成表面缺陷。

进一步对纳滤膜的断面微观形貌进行表征,如图 5 所示。从图 5 可以看到,在陶瓷载体表面形成了一层连续的超薄聚酰胺层,与堆积成孔的陶瓷载体具有明显的边界线。在更大的放大倍数下,可以看到在 NF-300 陶瓷颗粒上膜层的裂纹,与表面所观察到的现象一致。

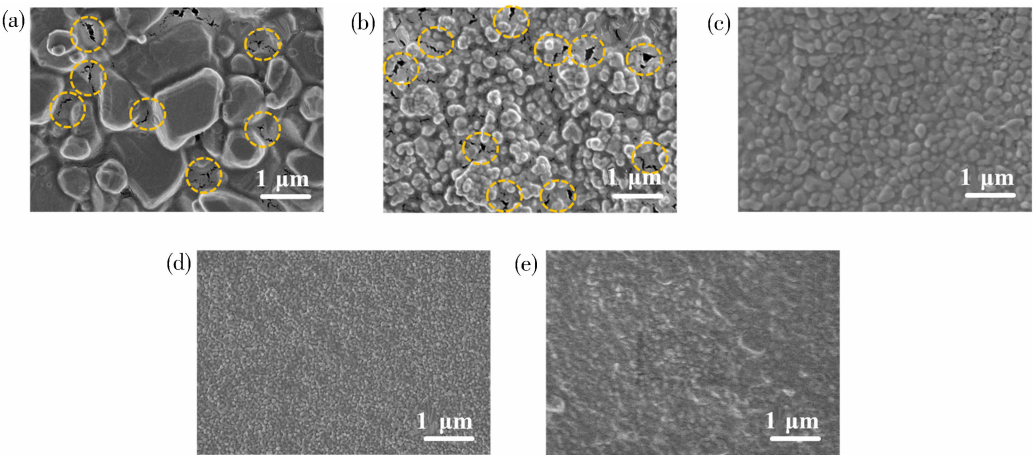


图 4 不同孔径陶瓷膜为载体制备复合纳滤膜的表面 SEM 图;NF-500 (a);NF-300 (b);NF-100 (c);NF-20 (d);NF-5 (e)
Fig. 4 Surface SEM images of composite nanofiltration membranes prepared on ceramic supports with different pore sizes: NF-500 (a);NF-300 (b);NF-100 (c);NF-20 (d);NF-5 (e)

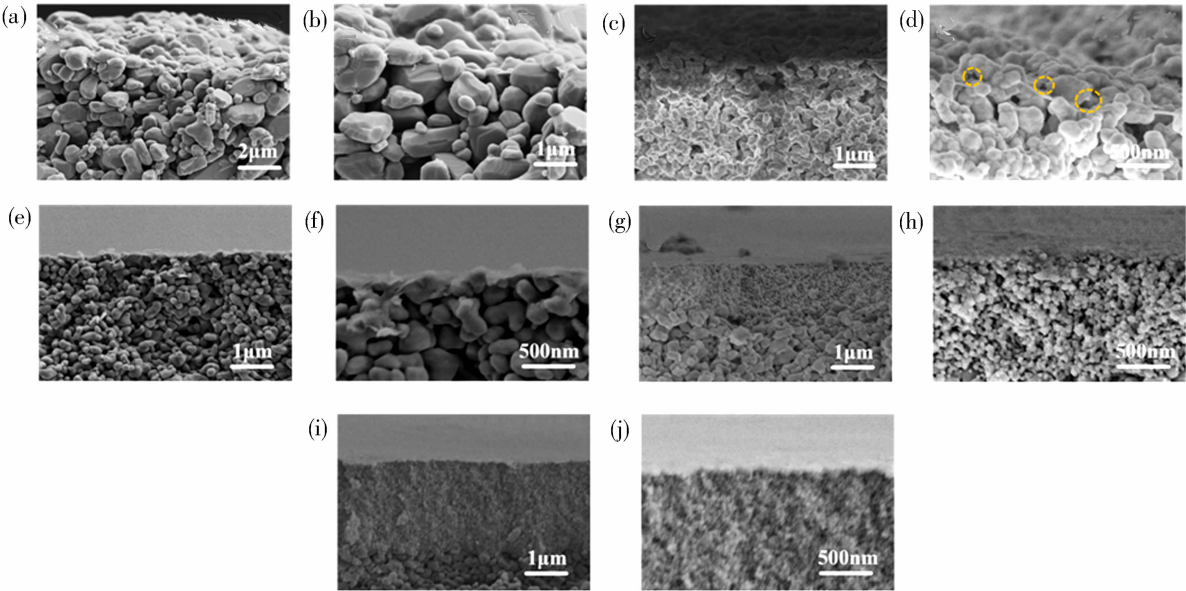


图 5 不同孔径陶瓷膜为载体制备复合纳滤膜的截面 SEM 图;NF-500[(a)和(b)];NF-300[(c)和(d)];NF-100[(e)和(f)];NF-20[(g)和(h)];NF-5[(i)和(j)]
Fig. 5 Cross-section SEM images of composite nanofiltration membranes prepared on ceramic supports with different pore sizes: NF-500[(a) and (b)];NF-300[(c) and (d)];NF-100[(e) and (f)];NF-20[(g) and (h)];NF-5[(i) and (j)]

采用不同分子量的聚乙二醇溶液对纳滤膜的截留率分子量进行表征,如图 6 所示。由图 6 可以看出,NF-500 和 NF-300 分别具有 444、392 的截留分子量,但由于膜表面的裂纹缺陷,纳滤膜对 4 000 的聚乙二醇分子难以实现全部截留。除此之外,NF-100 和 NF-20 的截留分子量分别为 222 和 204,NF-5 具有更大的截留分子量,约为 328,对聚乙二醇的截留性能表明,纳滤膜是完整无缺陷的。

先前的研究表明,大分子量 PEI 作为胺反应物与陶瓷载体具有黏结作用,可以为陶瓷载体和纳滤膜提供强结合力^[25]。当陶瓷载体孔径较小时,缠绕在陶瓷膜表面的 PEI 阻碍了胺反应物的扩散,导致所制备的纳滤膜孔径较大。上述结果表明,载体应当具有合适的孔径、较窄的孔径分布和低表面粗糙度,才能构建均匀、稳定的水-油界面,以确保在载体表面形成无缺陷纳滤膜。

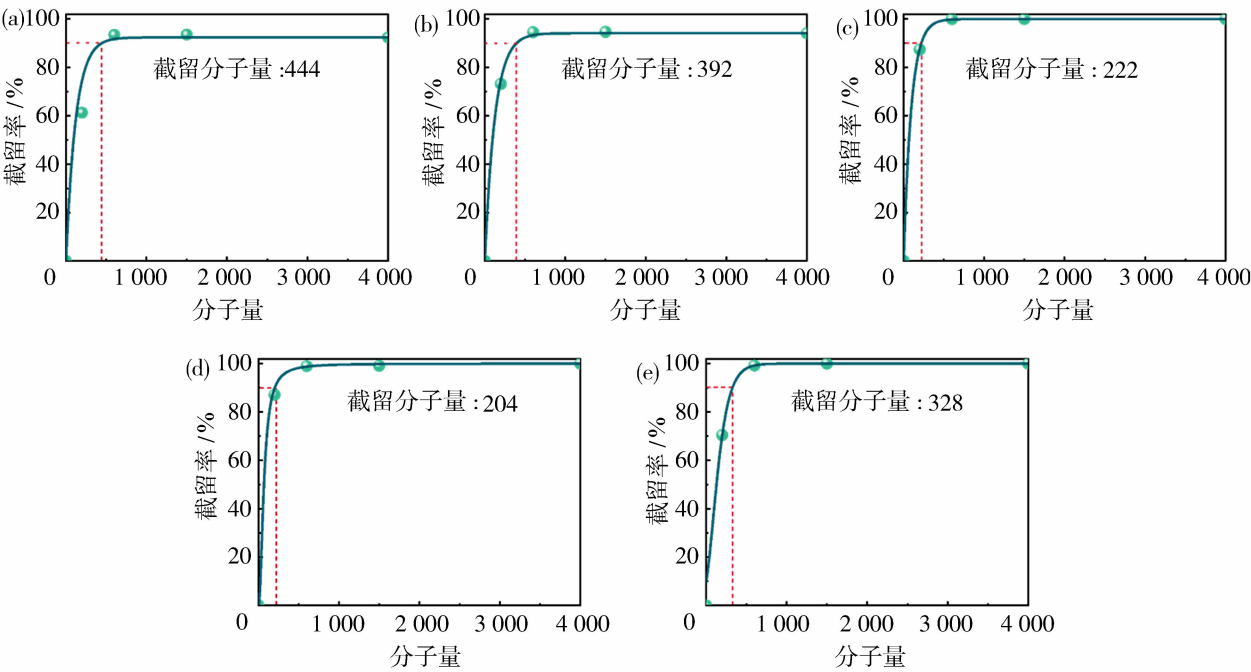


图 6 不同孔径陶瓷膜为载体制备复合纳滤膜的截留分子量: NF-500(a); NF-300(b); NF-100(c); NF-20(d); NF-5(e)

Fig. 6 The molecular weight cut-off of composite nanofiltration membranes prepared on ceramic supports with different pore sizes: NF-500 (a); NF-300 (b); NF-100 (c); NF-20 (d); NF-5 (e)

为了研究界面聚合前后膜表面元素的变化,采用 XPS 对陶瓷膜和复合纳滤膜的表面化学组成进行测试,结果如图 7 所示。从图 7 可以看出,孔径 500 和 100 nm 的陶瓷膜有明显的 Al 2p、Al 2s 和 O 1s 特征峰,而孔径为 300、20 和 5 nm 的陶瓷膜主要成分则为 Zr 元素和 O 元素,而 C 元素特征峰为陶瓷膜表面吸附碳。界面聚合后,膜表面检测到 C 1s、N 1s 和 O 1s 等特征峰,除 NF-300 外,其余纳滤膜表面载体特征峰几乎消失。由于 XPS 的检测深度通常小于 10 nm,表面元素的变化证实了聚酰胺

膜的成功制备。

测试了不同孔径陶瓷膜和复合纳滤膜在 20 ℃ 和 0.4 MPa 压力下的纯水渗透通量,结果如图 8 (a)、(b)所示。可以看出,500、300、100、20 和 5 nm 孔径陶瓷膜的纯水渗透通量分别为 36 094. 8、34 086. 4、3 329. 3、1 939. 6 和 1 424. 1 L/(m²·h·MPa)。随着载体孔径从 5、20 增加到 100 nm,纳滤膜的纯水渗透通量从 53. 4、64. 3 增加到 141. 2 L/(m²·h·MPa)。此外,NF-300 和 NF-500 的纯水渗透通量分别为 241. 5 和 138. 1 L/(m²·h·MPa),

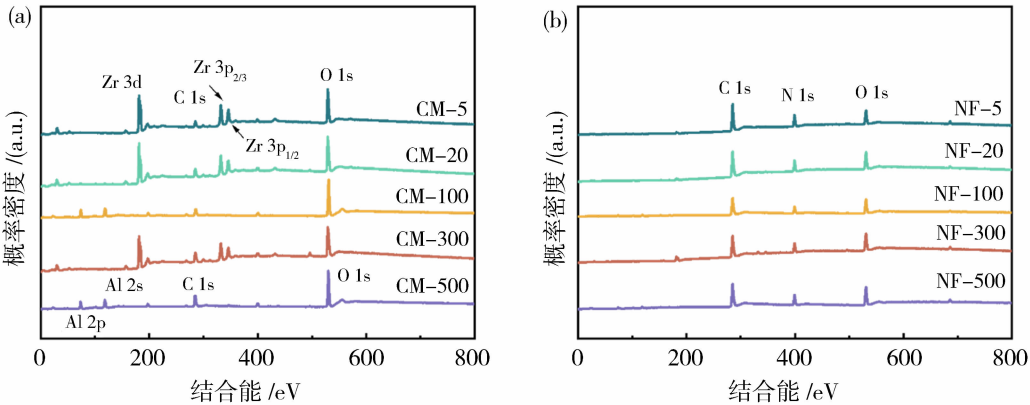


图 7 陶瓷膜和复合纳滤膜的表面化学组成:陶瓷膜表面的 XPS 图谱(a);纳滤膜表面的 XPS 图谱(b)

Fig. 7 The surface chemical structure of ceramic membranes and composite nanofiltration membranes: XPS survey scan spectra of ceramic membranes (a) and nanofiltration membranes (b)

其中 NF-300 的高纯水渗透率可以归因为表面缺陷的形成提供了更多的水传输通道,而 NF-500 的低纯水渗透率则需要对纳滤膜结构进一步分析。通过 XPS 测得的 O/N 原子比可以在一定程度上反映聚酰胺纳滤膜的交联度, O/N 比越大,交联度越低。

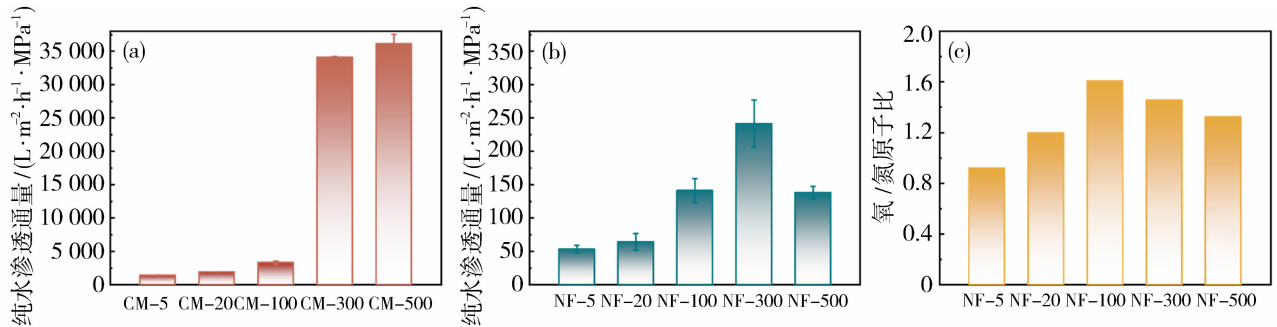


图 8 陶瓷膜和复合纳滤膜性能对比:陶瓷膜(a)和纳滤膜(b)的纯水渗透率;通过 XPS 测得的 O/N 比(c)
Fig. 8 The performance of ceramic membranes and nanofiltration membranes; the pure water permeance of ceramic membranes (a) and nanofiltration membranes (b); O/N ratio measured by XPS (c)

将所制备的 5 种纳滤膜用于截留典型抗生素四环素(质量浓度 100 mg/L),结果如图 9 所示。NF-5、NF-20、NF-100、NF-300 和 NF-500 截留四环素的稳定通量分别为 38.2、50.2、118.1、148.3 和 93.7 L/(m²·h·MPa),截留率分别为 99.6%、99.5%、98.1%、92.9%和 95.5%。其中,NF-300 相对于 NF-500 具有更高的通量和更低的截留率,导致这一现象的原因可能是其具有更多的表面缺陷和更多的低交联片段。复合纳滤膜对抗生素的截留实验表明,适当增加载体孔径有助于制备得到具有相对松散的网络结构而不会损失纳滤膜的截留性能,考虑到通量与截留率之间的 trade-off 效应,选择 NF-100 作为最优样本进行下一步实验。

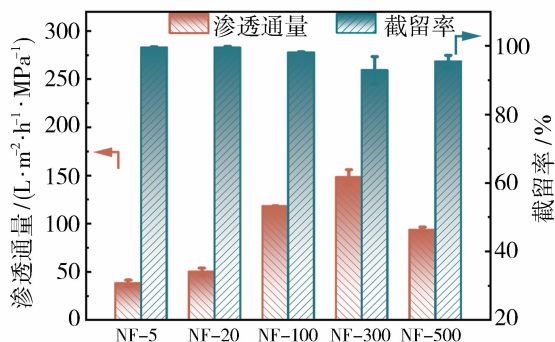


图 9 纳滤膜对 100 mg/L 四环素截留性能
Fig. 9 The separation performance to tetracycline of composite nanofiltration membranes (100 mg/L)

对最优样品 NF-100 的表面化学组成、孔径分布和表面粗糙度进一步测试,如图 10 所示。通过对

如图 8(c)所示,纳滤膜 O/N 比值随孔径增加先增加后减小,表明交联度先减小后增加,NF-100 具有最松散的网络结构。因此,NF-500 通量的下降可能是由于大孔径载体储存了更加丰富的胺反应物,制备得到的纳滤膜交联度更高。

XPS 测得的纳滤膜表面 C 1s 特征峰的精细谱分析,研究了膜表面的官能团情况。从图 10(a)可以看出,在结合能 284.8、285.6 和 287.9 eV 位置分别出现了 C—C/C—H、C—N 和 C=O 峰,C—N 峰作为聚酰胺膜的特征峰,证实了酰胺键的合成,表明了陶瓷载体表面有机膜层的成功制备。纳滤膜分离机制主要以空间位阻效应和电荷效应为主,其中在中性溶质的截留中以孔径筛分为主导地位。通过中性聚乙二醇截留实验测定并根据对数正态分布函数计算得到了 NF-100 的孔径分布[图 10(b)],几何平均直径为 0.36 nm,几何标准差为 1.70,具有较窄的孔径分布,可以实现对小分子抗生素的有效截留。由图 10(c)可以看出,NF-100 的表面平均粗糙度为 24.3 nm,略低于陶瓷原膜的 29.9 nm。由于聚酰胺分离层主要围绕着陶瓷载体生长,因此,复合纳滤膜具有与陶瓷载体相似的表面形貌和光滑度,这与扫描电镜得到的结果一致。

2.3 复合纳滤膜用于抗生素截留

使用 NF-100 对常见抗生素氧氟沙星(分子量 361.37)、四环素(分子量 444.44)、土霉素(分子量 496.46)、盐酸西多环素(分子量 480.9)进行截留实验,结果如图 11 所示。NF-100 对 4 种抗生素的截留率分别为 97.1%、98.8%、99.5%、99.3%。随着抗生素分子量的增大,截留率逐渐上升。由于氧氟沙星、四环素、土霉素在中性环境下均带有两性离子型电荷,因此空间位阻效应是高截留率的主要原因

因^[26]。同时,考察了 NF-100 对 50、100、200 和 300 mg/L 四环素的截留性能,如图 12 所示。结果表明,NF-100 对不同浓度四环素均能实现良好的截

留效果,截留率均大于 98%。同时,随四环素浓度的增加,浓差极化现象加强,纳滤膜稳定通量逐渐下降。

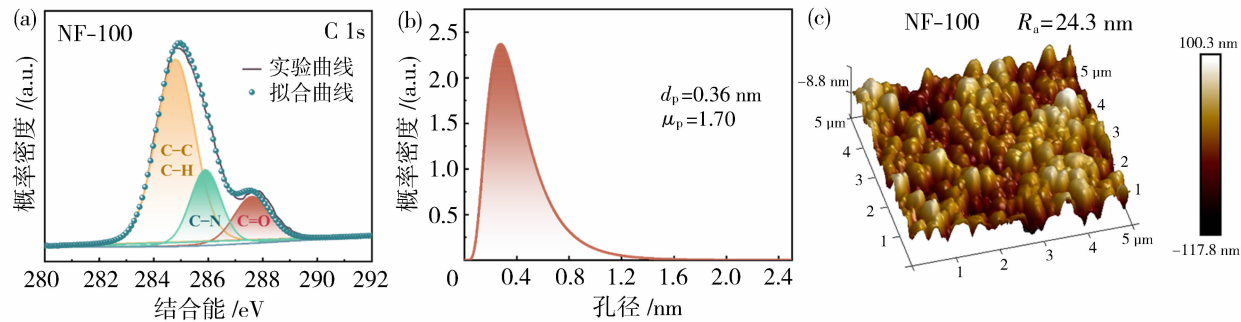


图 10 NF-100 物化性质表征:表面 C 1s 高分辨率图谱(a);孔径分布(b);AFM 图及表面粗糙度(c)

Fig. 10 The characterization of NF-100: high resolution C 1s XPS spectra (a); pore size distribution (b); AFM images and surface roughness (c)

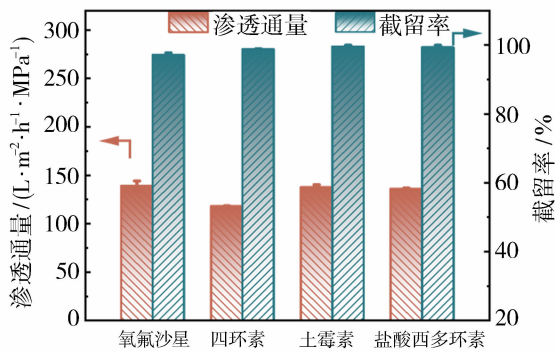


图 11 NF-100 对氧氟沙星、四环素、土霉素和盐酸西多环素的截留性能

纳滤膜的长期操作稳定性是评价其性能的重要指标,以 100 mg/L 质量浓度的盐酸西多环素溶液评估了 NF-100 的稳定性,结果如图 13 所示。在 10 h 的过滤实验中,纳滤膜渗透通量从 128.6 L/(m²·h·MPa)缓慢下降至 104.9 L/(m²·h·MPa),下降约 19%,通量下降的原因可归因于过滤过程中的膜污染现象。此外,纳滤膜对盐酸西多环素的截留率始终大于 99%,证实了 NF-100 具有优异的操作稳定性和在含抗生素废水中的应用潜力。

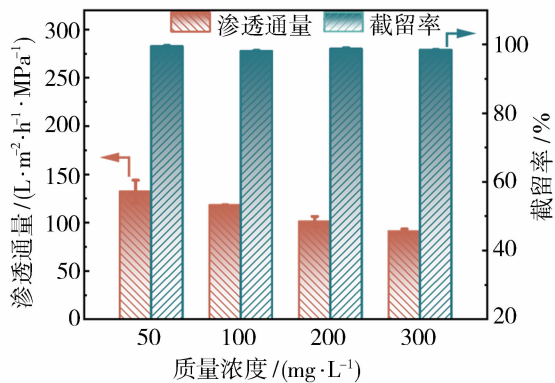


图 12 NF-100 对不同浓度四环素的截留性能

Fig. 12 The separation performance of NF-100 to tetracycline with different concentration

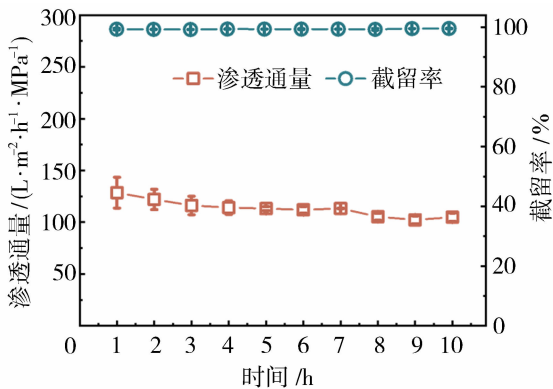


图 13 NF-100 对盐酸西多环素的 10 h 截留实验结果

Fig. 13 The filtration test for NF-100 to doxycycline hydrochloride during 10 h

3 结论

选择孔径为 500、300、100、20 和 5 nm 的陶瓷膜作为载体,通过界面聚合法制备了复合纳滤膜,深

入研究了载体特性对纳滤膜结构性能的影响。结果表明,具有光滑表面、窄孔径分布的陶瓷载体有助于制备完整无缺陷的分离层。此外,大孔径微滤载体制备得到的纳滤膜具有相对松散的网络结构,有效降低了渗透阻力,提高了渗透通量。选择 100 nm 的陶瓷膜作为最优载体,制备得到的 NF-100 纳滤膜通量达 $141.2 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{MPa})$,对四环素截留率超过 98 %。此外,NF-100 纳滤膜对典型抗生素四环素、氧氟沙星、土霉素、盐酸西多环素均具有良好的截留性能,表明纳滤膜在抗生素污染水源处理中具有巨大的应用潜力。

参考文献:

- [1] Tamtam F, Mercier F, Le Bot B, *et al.* Occurrence and fate of antibiotics in the Seine River in various hydrological conditions[J]. *Sci Total Environ*, 2008, 393(1): 84-95.
- [2] Zhang Q Q, Ying G G, Pan C G, *et al.* Comprehensive evaluation of antibiotics emission and fate in the River Basins of China: Source analysis, multimedia modeling, and linkage to bacterial resistance [J]. *Environ Sci Technol*, 2015, 49(11): 6772-6782.
- [3] Zhao S S, Ba C Y, Yao Y X, *et al.* Removal of antibiotics using polyethylenimine cross-linked nanofiltration membranes: Relating membrane performance to surface charge characteristics [J]. *Chem Eng J*, 2018, 335: 101-109.
- [4] Hu Y R, Jin L, Zhao Y, *et al.* Annual trends and health risks of antibiotics and antibiotic resistance genes in a drinking water source in East China[J]. *Sci Total Environ*, 2021, 791: 148152.
- [5] Zhang G R, Zhang C, Liu J, *et al.* Occurrence, fate, and risk assessment of antibiotics in conventional and advanced drinking water treatment systems: From source to tap [J]. *J Environ Manage*, 2024, 358: 120746.
- [6] Cheng X Q, Wang Z X, Zhang Y Q, *et al.* Bio-inspired loose nanofiltration membranes with optimized separation performance for antibiotics removals[J]. *J Membr Sci*, 2018, 554: 385-394.
- [7] Cheng X Q, Wang Z X, Jiang X, *et al.* Towards sustainable ultrafast molecular-separation membranes: From conventional polymers to emerging materials[J]. *Prog Mater Sci*, 2018, 92: 258-283.
- [8] 张桢琳,王 露,程 亮,等. 表面接枝法荷正电复合纳滤膜制备及其镁锂分离性能[J]. *膜科学与技术*, 2024, 44(2): 1-7.
- [9] 李 燕,赵有璟,李志录,等. 聚酰胺纳滤膜表面羧基密度调控及其抗污染性能[J]. *膜科学与技术*, 2024, 44(4): 48-57.
- [10] 鲍金铭,王文亮,胡云霞. 面向新兴污染物去除的纳滤膜研究进展[J]. *膜科学与技术*, 2024, 44(6): 1-12.
- [11] Hao Y F, Yang N, Zhang L F, *et al.* Tailored design of highly permeable polyamide-based nanofiltration membrane via a complex-dissociation regulated interfacial polymerization [J]. *Chem Eng J*, 2023, 452: 139197.
- [12] Deng M, Lin Z, Hu C, *et al.* Fabricating ultrathin polyamide nanofiltration membranes by surface negative charge-driven assembly strategy for fast desalination[J]. *J Membr Sci*, 2023, 680: 121758.
- [13] 何鹏鹏,赵 颂,毛晨岳,等. 耐溶剂复合纳滤膜的研究进展[J]. *化工学报*, 2021, 72(2): 727-747.
- [14] 高蔓彤,王升欢,刘继桥,等. 基膜表面孔隙率对聚酰胺复合纳滤膜性能的影响[J]. *膜科学与技术*, 2022, 42(5): 64-69,78.
- [15] Li X, Wang Z, Han X L, *et al.* Regulating the interfacial polymerization process toward high-performance polyamide thin-film composite reverse osmosis and nanofiltration membranes: A review[J]. *J Membr Sci*, 2021, 640: 119765.
- [16] Huo X W, Jing Z J, Wang H T, *et al.* Sodium dodecyl sulfate/C - UIO - 66 regulation of nanofiltration membrane with pleated and thin polyamide layer structure[J]. *Desalination*, 2022, 538: 115927.
- [17] Misdan N, Lau W J, Ismail A F, *et al.* Study on the thin film composite poly(piperazine-amide) nanofiltration membrane: Impacts of physicochemical properties of substrate on interfacial polymerization formation [J]. *Desalination*, 2014, 344: 198-205.
- [18] Misdan N, Lau W J, Ismail A F, *et al.* Formation of thin film composite nanofiltration membrane: Effect of polysulfone substrate characteristics[J]. *Desalination*, 2013, 329: 9-18.
- [19] Wang J T, Xu R Z, Yang F, *et al.* Probing influences of support layer on the morphology of polyamide selective layer of thin film composite membrane[J]. *J Membr Sci*, 2018, 556: 374-383.
- [20] Chong J Y, Wang R. From micro to nano: Polyamide thin film on microfiltration ceramic tubular membranes for nanofiltration [J]. *J Membr Sci*, 2019, 587: 117161.

- [21] Xu D L, Luo X S, Jin P R, *et al.* A novel ceramic-based thin-film composite nanofiltration membrane with enhanced performance and regeneration potential [J]. *Water Res*, 2022, 215: 118264.
- [22] Zhang Y H, Xu P, Chen X F, *et al.* Preparation of high permeance thin-film composite nanofiltration membrane on macroporous ceramic support [J]. *J Membr Sci*, 2022, 663: 121076.
- [23] 苟立民,段丽君,柯 威,等. 不同孔径陶瓷膜硅烷改性及油水分离性能研究[J]. *膜科学与技术*, 2024, 44 (1): 16-26.
- [24] Zhang Y H, Tan Y S, Yang Y, *et al.* Facile fabrication of ceramic-based highly permeable composite nanofiltration membranes by in-situ interfacial polymerization[J]. *Desalination*, 2024, 573: 117176.
- [25] Zhang Y H, Yang Y, Xu P, *et al.* From single tube to multi-channel configuration: Constructing nanofiltration membranes with superior adhesion strength on the ceramic support by interfacial polymerization[J]. *Desalination*, 2024, 592: 118162.
- [26] Liu Z Y, Wen H, Jiang S H, *et al.* A comparative study of antibiotic treatment by different charged nanofiltration membranes [J]. *Desalination*, 2025, 597: 118316.

The influence of support on organic-inorganic composite nanofiltration membranes

ZHANG Yuehua^{1,2}, SUN Xiao¹, CHEN Xianfu¹,
QIU Minghui¹, FAN Yiqun¹

(1. State Key Laboratory of Materials-Oriented Chemical Engineering, College of Chemical Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 211816, China;
2. Qingyuan Innovation Laboratory, Quanzhou 362801, China)

Abstract: Antibiotics, as a new type of pollutant, have been spread from pharmaceutical wastewater to natural water, posing a serious challenge to water conservation. Nanofiltration membranes with molecular weight cut-off of 200~2 000 is one of the most promising techniques for the removal of antibiotics from wastewater. Among them, the thin-film composite (TFC) membranes using ceramic membranes as support have attracted much attention in recent years due to their excellent stability and pressure resistance. However, the laws on how ceramic supports affect the polymerization process and the formation of separation layer is still unclear. In this work, the ceramic membranes with different pore sizes of 500, 300, 100, 20 and 5 nm was selected to investigate the important role of support. It was shown that the polyamide network structure prepared by appropriately increasing the pore size of ceramic support was relatively loose, resulting in the reduced transmission resistance and enhanced permeance. Secondly, the ceramic support with smoother surface and narrower pore size distribution is conducive to construct a complete and defective separation layer. Finally, the Al₂O₃ ceramic membrane with a pore size of 100 nm was preferred, and nanofiltration membranes with a pure water permeance of 141.2 L/(m² · h · MPa) and more than 98% rejection of tetracycline was prepared, showing prospects in the treatment of antibiotic wastewater.

Key words: thin-film composite membrane; nanofiltration; ceramic membrane; antibiotic; interfacial polymerization