

# UiO-66-NH<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 杂化陶瓷纳滤膜的制备及性能研究

刘若妍, 位笑娜, 任秀秀, 钟璟\*, 郭猛, 夏凌云  
(常州大学石油化工学院, 江苏常州 213164)

**摘要:**将 UiO-66-NH<sub>2</sub> 晶体加入 SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 溶胶中,通过溶胶-凝胶法在陶瓷载体上制备出 UiO-66-NH<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 膜,利用 UiO-66-NH<sub>2</sub> 的多孔结构和亲水基团改进 SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 膜的纳滤性能。考察了不同 UiO-66-NH<sub>2</sub> 加入量对杂化膜纳滤双氯芬酸钠(DCF)水溶液的影响,并对杂化膜进行表征,以聚乙烯醇截留分子量评价膜孔径。结果表明,在 DCF 的纳滤测试中,随着 UiO-66-NH<sub>2</sub> 质量分数的增大,UiO-66-NH<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 膜水通量先增大后降低,但均高于未添加的 SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 膜,对 DCF 的截留率均保持在 98.7% 以上;最佳 UiO-66-NH<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 掺杂为 0.3 时,杂化膜通量提高至 4.8 L/(h·m<sup>2</sup>),通量增加了 84%。随着操作压力和料液温度的提高,膜通量增大,截留率变化较小。在 70°C、0.6 MPa 下,杂化膜通量达到 14.25 L/(h·m<sup>2</sup>),对 DCF 水溶液的截留率为 98.1%。

**关键词:**陶瓷膜;纳滤;双氯芬酸钠;溶胶-凝胶

**中图分类号:**TQ028.8

**文献标志码:**A

**文章编号:**0253-4320(2024)06-0123-06

**DOI:**10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.06.025

## Preparation and performance evaluation of UiO-66-NH<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> hybrid ceramic nanofiltration membrane

LIU Ruo-yan, WEI Xiao-na, REN Xiu-xiu, ZHONG Jing\*, GUO Meng, XIA Ling-Yun  
(School of Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

**Abstract:** UiO-66-NH<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> hybrid membranes are prepared on ceramic support via a sol gel method by adding UiO-66-NH<sub>2</sub> crystal into SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> sol. The nanofiltration performance of SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> membranes are improved by utilizing porous structure and hydrophilicity of UiO-66-NH<sub>2</sub>. The influences of UiO-66-NH<sub>2</sub> dosage on nanofiltration of the hybrid membrane for diclofenac sodium (DCF) aqueous solution are investigated, and the membranes are characterized. The pore size of the membranes is evaluated with molecular weight cut-off of polyvinyl alcohol. It is found from DCF nanofiltration test that the water flux of the hybrid membrane increases firstly and decreases then as the content of UiO-66-NH<sub>2</sub> increases in the membranes. But the water flux of the hybrid membrane always remains higher than that of SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> membrane. The retention rates of DCF by the hybrid membrane are always above 98.7%. UiO-66-NH<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> membrane with the optimal UiO-66-NH<sub>2</sub> doping ratio of 0.3 shows a flux of 4.8 L/(h·m<sup>2</sup>), increasing by 84%. With increasing operation pressure and liquid temperature, membrane flux increases and the retention rate decreases. Under 70°C and 0.6 MPa conditions, the hybrid membrane shows a flux of 14.25 L/(h·m<sup>2</sup>) and a retention rate of 98.1% to aqueous solution.

**Key words:** ceramic membrane; nanofiltration; diclofenac sodium; sol-gel

药品和个人护理品(PPCPs)是一种新型污染物,对人体健康和环境造成巨大风险<sup>[1]</sup>。非甾体抗炎药(NSAIDs)双氯芬酸钠(DCF)作为 PPCPs 中的一种典型物质,具有止痛和消炎的功效,由于副作用小、无药物依赖性,因而被广泛使用。双氯芬酸钠具有亲水性和稳定性,在环境中难以降解,因此在污水处理厂尾水、污水污泥和地表水的出水中经常被检测出<sup>[2]</sup>,且浓度在不断增加,对生态环境和人类健康造成了极大地威胁。

目前水中双氯芬酸钠的处理方法主要有以下几

种:物理吸附法、生物降解法、化学氧化法等<sup>[3-8]</sup>。国小伟等<sup>[4]</sup>分别利用活性炭、 $\alpha$ -FeOOH 吸附 DCF,去除率可达到 97.9%、84.3%。Urasehe 等<sup>[5]</sup>采用生物降解法在酸性条件下利用活性污泥降解 DCF,去除率可达到 80%。王曦曦等<sup>[6]</sup>通过添加腐植酸和硝酸根离子提高 DCF 的降解率。但采用化学氧化法和物理吸附法去除水中 DCF 存在成本高、吸附效果有限等缺点<sup>[7]</sup>,而采用生物降解法存在 DCF 去除率低等问题<sup>[8]</sup>。考虑到 DCF 的分子质量为 318.33 g/mol,而纳滤膜的孔径在 1~2 nm,对于分子质量处

收稿日期:2023-10-13;修回日期:2024-04-09

基金项目:国家重点研发计划(2022YFB3805003);常州市科技计划(CZ20220033);中国石油-常州大学创新联合体项目(CCIA2023-05)

作者简介:刘若妍(2002-),女,本科生,研究方向为膜分离,20442307@smail.cczu.edu.cn;钟璟(1972-),女,博士,教授,研究方向为膜分离及模拟计算,通讯联系人,zjwyz@cczu.edu.cn。

于 200~1 000 的分子具有良好的分离性能,且不会对环境造成二次污染,因此采用膜分离的方法对水中的 DCF 进行处理具有重要的研究意义。

无机陶瓷膜的材料种类繁多,主要有  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ <sup>[9]</sup>、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ ,相较于大多数聚合物纳滤膜,无机陶瓷纳滤膜具有优异的耐化学腐蚀性、较高的机械强度和较好的热稳定性<sup>[10]</sup>。此外,陶瓷纳滤膜还易与其他金属氧化物合成多组分复合材料,从而提高水热稳定性<sup>[11-13]</sup>。通过溶胶-凝胶法合成  $\text{SiO}_2$ - $\text{ZrO}_2$  二元复合溶胶制备的陶瓷纳滤膜,可以进一步提高对盐类的截留性能<sup>[13]</sup>。Puthai 等<sup>[14]</sup>采用颗粒溶胶路线并在 400~500℃ 煅烧下制备的  $\text{SiO}_2$ - $\text{ZrO}_2$  膜具有较高的水热稳定性,且对中性溶质的水溶液截留量达到 90% 以上。但在煅烧过程中温度的提高会使得更多羟基缩合,导致膜表面亲水性降低,从而降低了膜在纳滤过程中的水通量。UiO-66 作为金属有机骨架(MOF)材料,具备规整的结构和孔道(约为 0.6 nm),可以降低水的传质阻力。而对其进一步改进为 UiO-66-NH<sub>2</sub>,所携带的氨基基团可以改善膜表面的亲水性,增强膜的可润湿性,使水通量增大<sup>[15-17]</sup>。此外,由于 Zr 原子与羧酸基团中氧原子相互作用形成的强配位键,UiO-66-NH<sub>2</sub> 具有优异的结构稳定性。Kandiah 等<sup>[18]</sup>发现 UiO-66-NH<sub>2</sub> 的结构在 300℃ 以上时才会分解,证明其具备良好的热稳定性。Leus 等<sup>[19]</sup>将 UiO-66-NH<sub>2</sub> 暴露在酸性(pH=0)和碱性(pH=12)环境下长达 2 个月后,其结构仍然没有变化,表现出优异的化学稳定性。因此,通过 UiO-66-NH<sub>2</sub> 修饰  $\text{SiO}_2$ - $\text{ZrO}_2$  膜用于提高陶瓷纳滤膜性能具有一定研究意义。

笔者通过水热法合成了 UiO-66-NH<sub>2</sub> 晶体粉末,并采用溶胶-凝胶法制备 UiO-66-NH<sub>2</sub>/ $\text{SiO}_2$ - $\text{ZrO}_2$  杂化陶瓷纳滤膜。通过红外光谱、X-射线衍射等表征杂化溶胶和膜材料的性质,通过扫描电镜观察膜表面及截面的形貌特征,通过聚乙烯醇(PEG)纳滤实验测试并计算膜孔径;研究了不同 UiO-66-NH<sub>2</sub> 质量分数对杂化膜纳滤 DCF 水溶液的影响,并通过改变操作温度和压力系统评价了杂化膜纳滤性能。

## 1 实验部分

### 1.1 实验材料

平板氧化铝多孔支撑体(孔径为 1~2  $\mu\text{m}$ ,孔隙率为 41.3%),江苏美森环保有限公司生产;氧化铝(1.0  $\mu\text{m}$  和 0.2  $\mu\text{m}$ , $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,99.9%),杏天纳米科

技有限公司生产;正硅酸四乙酯( $\text{SiO}_4\text{C}_8\text{H}_{20}$ , $\geq 98.5\%$ )、盐酸(HCl,36%~38%)、无水甲醇( $\text{CH}_3\text{OH}$ , $\geq 99.5\%$ )、无水乙醇( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ,99.5%)、无水乙酸( $\text{CH}_3\text{COOH}$ , $\geq 99.5\%$ )、*N,N*-二甲基甲酰胺[ $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$ , $\geq 99.5\%$ ]、PEG200、PEG400、PEG600、PEG1000,均为化学纯,国药试剂有限公司生产;正丁醇锆( $\text{ZrO}_4\text{C}_{12}\text{H}_{36}$ ,80%)、PEG800,均为化学纯,阿拉丁试剂有限公司生产;氯化锆( $\text{ZrCl}_4$ ,99.5%),阿法埃莎化学有限公司生产;2-氨基对苯二甲酸( $\text{H}_2\text{BDC-NH}_2$ , $\geq 99.0\%$ ),上海凌峰化学试剂有限公司生产。

### 1.2 UiO-66-NH<sub>2</sub>/ $\text{SiO}_2$ - $\text{ZrO}_2$ 溶胶及杂化膜的制备

UiO-66-NH<sub>2</sub> 晶体的制备:将氯化锆( $\text{ZrCl}_4$ ,0.48 g)和 2-氨基-1,4-苯二甲酸( $\text{H}_2\text{BDC-NH}_2$ ,0.38 g)分别溶解在 *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF,42 mL)中,将 2 种溶液混合并超声 10 min。然后加入 3 mL 乙酸,将混合溶液超声 15 min 后置于水热反应釜在 130℃ 的烘箱中反应 24 h。将产物取出离心,并用 DMF 和甲醇交替洗涤 4~6 次,最后在 60℃ 下干燥过夜,即可制得 UiO-66-NH<sub>2</sub> 晶体。

$\text{SiO}_2$ - $\text{ZrO}_2$  溶胶的制备:先将正硅酸乙酯溶解在乙醇中,然后加入水和盐酸将其部分水解,采用的摩尔比为  $n(\text{TEOS}):n(\text{H}_2\text{O}):n(\text{EtOH}):n(\text{HCl})=1:10:180:0.1$ ,搅拌 2 h 后再加入与 TEOS 等摩尔的正丁醇锆( $\text{ZrBT}$ ),置于 30℃ 水浴中反应 12 h。最后加热至沸腾 6 h,并加入不同质量的去离子水,制备出质量分数为 2.0% 和 1.0% 的 2 种  $\text{SiO}_2$ - $\text{ZrO}_2$  溶胶。

$\text{SiO}_2$ - $\text{ZrO}_2$  陶瓷纳滤膜的制备:以中空平板陶瓷微滤膜为载体,先后将 1  $\mu\text{m}$  和 0.2  $\mu\text{m}$   $\text{Al}_2\text{O}_3$  颗粒形成质量分数为 1.0% 的悬浮液涂覆在载体上,550℃ 煅烧 15 min,各重复 3 次,形成粒子层,缩小孔径的同时修饰粗糙的载体表面。然后将 2.0% 溶胶用去离子水稀释至 0.5%,擦涂在载体上,在 550℃ 马弗炉中煅烧 20 min。此过程重复 4 次,将膜孔径缩小至纳米范围内<sup>[20]</sup>。最后,将合成的质量分数为 1.0%  $\text{SiO}_2$ - $\text{ZrO}_2$  溶胶稀释至 0.5%,热擦涂后在 550℃ 下煅烧 20 min,重复此过程 2 次,即得  $\text{SiO}_2$ - $\text{ZrO}_2$  陶瓷纳滤膜。

UiO-66-NH<sub>2</sub>/ $\text{SiO}_2$ - $\text{ZrO}_2$  陶瓷纳滤膜的制备:将 1%  $\text{SiO}_2$ - $\text{ZrO}_2$  溶胶用去离子水稀释至 0.5%,加入 UiO-66-NH<sub>2</sub> 后超声 30 min,然后将混合溶胶擦涂在陶瓷膜上,放入 300℃ 马弗炉中煅烧 20 min,此

过程重复2次即得UiO-66-NH<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>杂化膜。UiO-66-NH<sub>2</sub>与SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>溶胶的质量比分别为0.1、0.2、0.3、0.4、0.5,分别命名为M-1~M-5, SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>纳滤膜命名为M-0。

### 1.3 测试与表征

#### 1.3.1 溶胶及膜表征

将SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>溶胶在60℃下真空干燥3h得到干凝胶,然后用研钵研磨成粉末。利用傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, Thermo Scientific, Nicolet iS50)对SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>干凝胶、UiO-66-NH<sub>2</sub>和杂化干凝胶粉末进行表征;利用热重分析仪(TG, NETZSCH, 209 F3)对样品的热稳定性进行表征;利用X射线衍射仪(XRD, Rigaku, D/max 2500 PC)对样品的晶型结构进行表征;利用场发射扫描电镜(FE-SEM, Zeiss, SU-PRA55)对M-3杂化膜的形貌进行表征。

#### 1.3.2 纳滤性能测试

分别制备分子质量为200~1000的0.5g/L的PEG水溶液和0.05g/L的DCF水溶液作为原料液,对平板陶瓷纳滤膜进行性能测试,流量为10mL/min,操作压力为0.4~0.8MPa,温度为25~70℃。为了降低浓差极化的影响,过滤方式选择错流过滤。原料侧通过精密背压阀调节压力,渗透侧保持常压,装置如文献[20]所示。纳滤膜性能主要由水通量( $J_v$ )、纯水渗透率( $L_p$ )和截留率( $R$ )等参数评价,其计算式分别为<sup>[21]</sup>:

$$J_v = V/(A\Delta t) \quad (1)$$

$$J_v = L_p(\Delta P - \Delta\pi) \quad (2)$$

$$R = (1 - C_p/C_r) \times 100\% \quad (3)$$

其中: $J_v$ 为纳滤膜渗透体积通量, L/(h·m<sup>2</sup>); $V$ 为渗透液体积, L; $A$ 为纳滤膜的有效膜面积, m<sup>2</sup>; $\Delta t$ 为收集渗透液的时间, h; $L_p$ 为纯水渗透率, m<sup>3</sup>/(Pa·s·m<sup>2</sup>); $\Delta P$ 为膜两侧压差, Pa; $\Delta\pi$ 为膜两侧的渗透压, Pa; $C_p$ 和 $C_r$ 分别为渗透液和原料液质量浓度, g/L; $R$ 为截留率, %。

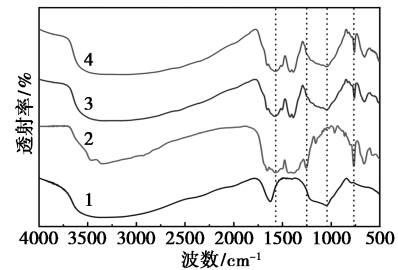
## 2 结果与讨论

### 2.1 UiO-66-NH<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>及杂化干凝胶及膜表征

#### 2.1.1 FT-IR 分析

UiO-66-NH<sub>2</sub>晶体、SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>和掺杂质量比为0.3的UiO-66-NH<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>杂化干凝胶的红外表征结果如图1所示。从图1中可以看出,在1050cm<sup>-1</sup>处的峰是Si—O—Zr键的伸缩振动峰,比1100cm<sup>-1</sup>处Si—O—Si键的伸缩振动峰略微偏移,

说明SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>溶胶中由于Zr的加入导致主要形成Si—O—Zr键而不是Si—O—Si和Zr—O—Zr键的混合<sup>[22]</sup>。在768cm<sup>-1</sup>和1256cm<sup>-1</sup>处的特征峰分别代表C—N和N—H键,在1580cm<sup>-1</sup>处的特征峰代表C=O键,说明成功合成了UiO-66-NH<sub>2</sub>晶体<sup>[23]</sup>。在3450cm<sup>-1</sup>处的特征峰是—OH键,同时,在UiO-66-NH<sub>2</sub>的谱图中,在3455cm<sup>-1</sup>和3355cm<sup>-1</sup>处较小的特征峰代表—NH<sub>2</sub>键和—OH键的特征峰重合。而形成的杂化M-3同时含有2种材料的特征峰,说明成功地制备出含晶体的杂化材料,并在300℃空气气氛煅烧后的红外光谱图和未煅烧的基本一致,说明杂化材料具有优异的热稳定性。

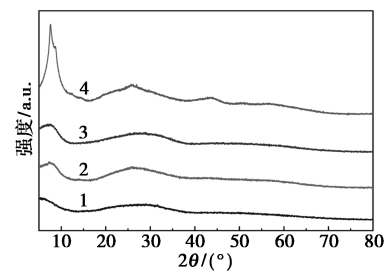


1—SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>; 2—UiO-66-NH<sub>2</sub>; 3—M-3; 4—M-3-300℃

图1 SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>、UiO-66-NH<sub>2</sub>和M-3干凝胶的FT-IR

#### 2.1.2 XRD 分析

通过XRD表征分析UiO-66-NH<sub>2</sub>晶体结构和杂化材料的结构,如图2所示。从图2中可以看出, SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>凝胶没有明显的衍射峰,为无定型结构,而UiO-66-NH<sub>2</sub>为晶体结构,在2 $\theta$ 为7.28°和8.42°处有较强的衍射峰,与文献[24]中所述的基本一致,证明成功合成出晶体。M-3粉末在2 $\theta$ 为7.28°和8.42°处仅有非常小的衍射峰,这是由于UiO-66-NH<sub>2</sub>掺杂量很少导致的。同样地,经300℃煅烧后的M-3样品和未煅烧的样品的XRD表征基本一致,说明经300℃煅烧后,M-3结构并没有发生



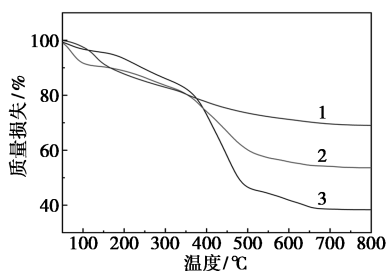
1—SiO<sub>2</sub>ZrO<sub>2</sub>; 2—M-3; 3—M-3-300℃; 4—UiO-66-NH<sub>2</sub>

图2 SiO<sub>2</sub>ZrO<sub>2</sub>、UiO-66-NH<sub>2</sub>和M-3干凝胶的XRD

明显变化。

### 2.1.3 TG 分析

对 3 种材料进一步进行热重分析,结果如图 3 所示。从图 3 中可以看出, SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 凝胶 200℃ 以下失重约 10%, 此时主要是凝胶中的水和有机溶剂的损失; 在 200~400℃ 时, 样品失重约 11%, 此时主要是凝胶中的—OH 不断地脱水缩合; 在 400~600℃, 凝胶开始由无定型结构往晶体结构转变, 并且随着温度的提高, 质量损失速率越来越小, 此阶段样品损失约 4%。对于 UiO-66-NH<sub>2</sub>, 在 150~350℃ 之间样品的失重是未反应的有机配体的挥发或热解, 此阶段样品损失约 10%; 当温度大于 350℃ 时, 失重速率开始变大, 这是因为 2-氨基对苯二甲酸开始分解导致晶体结构坍塌<sup>[25]</sup>。对于 M-3 样品的热重表征介于 UiO-66-NH<sub>2</sub> 和 SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 之间。



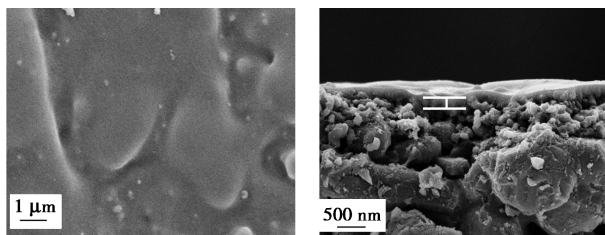
1—SiO<sub>2</sub>ZrO<sub>2</sub>; 2—M-3; 3—UiO-66-NH<sub>2</sub>

图 3 SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>、UiO-66-NH<sub>2</sub> 和 M-3 干凝胶的 TG

为了保证材料的稳定性, 制备陶瓷纳滤膜最后 2 次的煅烧温度选择 300℃。

### 2.1.4 SEM 表征

对制备的 M-3 杂化膜表面及截面进行 SEM 表征, 结果如图 4 所示。从图 4 中可以看出, M-3 膜表面连续, UiO-66-NH<sub>2</sub> 颗粒均匀分布在膜中, 没有针孔和裂缝等缺陷, UiO-66-NH<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 分离层厚度约为 200 nm, 制备的膜较薄。



(a) M-3 杂化膜表面图

(b) M-3 杂化膜截面图

图 4 M-3 杂化膜表面及截面 SEM 图

通过中性溶质的截留效果可以评价杂化膜孔径, 因此在 25℃ 时通过测试 M-3 膜对分子质量分

别为 200、400、600、800、1 000 的 PEG 溶液的截留率来估算膜孔直径  $d$ , 如图 5 所示, 计算方法参考文献<sup>[20]</sup>。从图 5 中可以看出, 制备的杂化膜在截留率为 90% 时对应的截留分子质量约为 270, 计算所对应膜孔径约为 0.8 nm, 与 SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 纳滤膜相比<sup>[20]</sup>, 截留分子质量减小了约 40。原因是: 一方面由于煅烧温度对孔径略有降低<sup>[26]</sup>; 另一方面 UiO-66-NH<sub>2</sub> 的多孔结构及刚性也影响了膜结构的变化。

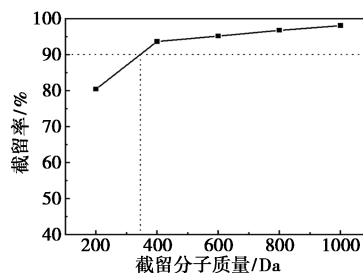
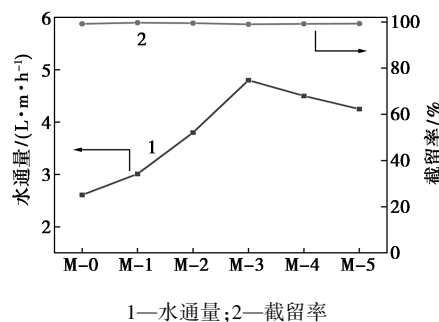


图 5 M-3 杂化膜对不同分子质量 PEG 溶液的纳滤性能测试

## 2.2 杂化膜的纳滤性能

### 2.2.1 UiO-66-NH<sub>2</sub> 含量对膜纳滤性能的影响

在测试温度为 25℃、压力为 0.6 MPa 的条件下, 选择 UiO-66-NH<sub>2</sub> 与 SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 掺杂的质量比分别为 0.1~0.5 制备的杂化膜对 DCF 水溶液进行纳滤分离, 探究 UiO-66-NH<sub>2</sub> 质量分数对膜性能的影响, 结果如图 6 所示。



1—水通量; 2—截留率

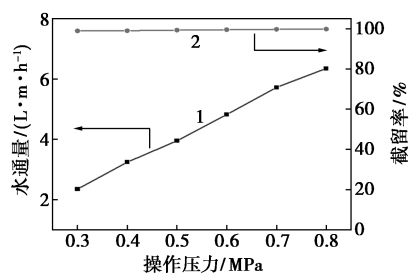
图 6 UiO-66-NH<sub>2</sub> 掺杂比对膜性能的影响

从图 6 中可以看出, 未掺杂的 SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 陶瓷纳滤膜的通量为 2.61 L/(h·m<sup>2</sup>), 当掺杂比提高至 0.3 时, 杂化膜通量提高至 4.8 L/(h·m<sup>2</sup>), 增加了 84%。说明 UiO-66-NH<sub>2</sub> 含有的亲水基团及多孔结构, 降低了水分子传输阻力, 使得膜通量增大。当掺杂比继续提高至 0.5 时, 膜通量又下降至 4.25 L/(h·m<sup>2</sup>), 这是由于过量的 UiO-66-NH<sub>2</sub> 粒子发生了堆叠, 延长了水分子的传输通道, 导致膜通量的下降。不同掺杂质量比制备的纳滤膜对 DCF 的截留率均保持在 98.7% 以上, 证明制备的纳滤膜对 DCF

的优异的分选性能。综上,最佳添加质量比为 0.3。

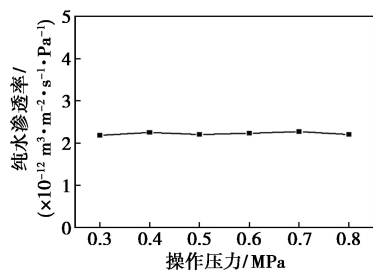
### 2.2.2 操作压力对杂化膜纳滤性能的影响

以 0.05 g/L DCF 溶液为原料液,在 25℃ 时探究了操作压力对 M-3 膜性能的影响,如图 7 所示。从图 7 中可以看出,当操作压力从 0.3 MPa 提高至 0.8 MPa 时,膜通量从 2.35 L/(h·m<sup>2</sup>) 升高至 6.35 L/(h·m<sup>2</sup>)。根据式(2)可知,膜通量与跨膜压差 ( $\Delta P - \Delta \pi$ ) 成正比关系。由于原料液浓度较低,其渗透压相对于操作压力可忽略不计,所以膜通量与操作压力  $\Delta P$  成正比关系,而纯水渗透率与压力无关,因此基本不变。随着操作压力的提高,纳滤膜对 DCF 的截留率从 98.9% 略微升高至 99.8%, 展现出优异的截留性能。这是由于杂化膜的截留分子质量约为 270, 大于 DCF 的分子质量(318), 在 DCF 的纳滤分离过程中杂化膜的孔道起到分子筛分效应。



1—水通量;2—截留率

(a) 对水通量和截留率的影响



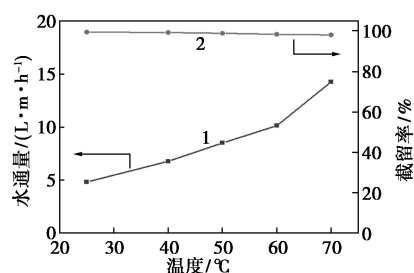
(b) 对纯水渗透率的影响

图 7 操作压力对 M-3 膜性能的影响

### 2.2.3 操作温度对杂化膜纳滤性能的影响

维持操作压力为 0.6 MPa、DCF 溶液质量浓度为 0.05 g/L, 改变操作温度来考察杂化膜的水热稳定性, 结果如图 8 所示。从图 8 中可以看出, 当温度从 25℃ 提高至 70℃ 时, 杂化膜通量从 4.82 L/(h·m<sup>2</sup>) 升至 14.25 L/(h·m<sup>2</sup>), 提高了约 3 倍。原因是: 一是温度的提高降低了水的黏度, 使得其更容易突破杂化膜的能量壁垒, 因此膜通量增大; 二是温度的升高导致膜孔通道内快速形成—OH 键, 进一步提高了膜的亲水性。在料液温度升高的过程中, DCF 的截留率基本保持在 98.1% 以上, 说明杂化膜结构在

热水中仍然保持稳定的膜结构, 具备优异的水热稳定性。



1—水通量;2—截留率

图 8 操作温度对 M-3 膜性能的影响

## 3 结论

将水热法合成的 UiO-66-NH<sub>2</sub> 晶体加入到 SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 溶胶中, 在  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 平板陶瓷微滤膜上通过溶胶-凝胶法制备出 UiO-66-NH<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 杂化膜, 并用于 DCF 的纳滤分离。结果表明, 制备出 UiO-66-NH<sub>2</sub> 晶体及 UiO-66-NH<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 杂化材料, 在 300℃ 展现出较好的热稳定性; 制备的分离层膜表面连续, 厚度仅为 200 nm, 通过 PEG 纳滤评估了膜孔径为 0.8 nm, 对截留 DCF 起到筛分作用。UiO-66-NH<sub>2</sub> 与 SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 最佳掺杂比为 0.3, 其通量是 SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 纳滤膜的 1.84 倍。膜通量随着压力和温度的提高都会升高, 而截留率仍然保持在 98.1% 以上, 展现出优异的水热稳定性。

## 参考文献

- [1] Liu F, Zhao J, Wang S, *et al.* Effects of solution chemistry on adsorption of selected pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) by graphenes and carbon nanotubes [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(22): 13197-13206.
- [2] Ceconet D, Molognoni D, Callegari A, *et al.* Biological combination processes for efficient removal of pharmaceutically active compounds from wastewater: A review and future perspectives [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2017, 5(4): 3590-3603.
- [3] 周佳, 刘杰, 尹静, 等. 金属有机骨架吸附去除 PPCPs 的研究进展 [J]. *现代化工*, 2022, 42(5): 45-49.
- [4] 国小伟, 田秉晖, 辛丽花. 双氯芬酸的吸附去除过程与机制 [J]. *环境工程学报*, 2013, 7(10): 3779-3784.
- [5] Ikehata K, Jodeiri Naghashkar N, Gamal El-Din M. Degradation of aqueous pharmaceuticals by ozonation and advanced oxidation processes: A review [J]. *Ozone Science & Engineering*, 2006, 28(6): 353-414.
- [6] 王曦曦, 张继彪, 郑正, 等. 介质阻挡放电对水中双氯芬酸钠的降解 [J]. *环境化学*, 2010, 29(4): 675-679.
- [7] 王月, 熊振湖, 周建国. 杯 4 芳烃修饰 Amberlite XAD-4 树脂去

- 除水中双氯芬酸[J].中国环境科学,2012,032(1):81-88.
- [8] 孟琪,张志昊,程修文,等.水中双氯芬酸污染现状及其处理方法研究进展[J].山东化工,2015,44(16):66-68.
- [9] 王珍,魏永明,曹悦,等. $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3/\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  陶瓷中空纤维纳滤膜制备与分离性能[J].高校化学工程学报,2016,30(1):13-18.
- [10] Moaddeb M, Koros W J. Silica-treated ceramic substrates for formation of polymer-ceramic composite membranes[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1995, 34(1):263-274.
- [11] 严强,陈奕山,邱鸣慧,等.超声辅助的溶胶-凝胶法制备  $\text{ZrO}_2$  纳滤膜[J].膜科学与技术,2018,38(6):90-96.
- [12] Anisah S, Kanezashi M, Nagasawa H, et al. Hydrothermal stability and permeation properties of  $\text{TiO}_2$ - $\text{ZrO}_2$ (5/5) nanofiltration membranes at high temperatures[J]. Separation and Purification Technology, 2019, 212:1001-1012.
- [13] Tsuru T, Izumi S, Yoshioka T, et al. Temperature effect on transport performance by inorganic nanofiltration membranes [J]. AIChE Journal, 2000, 46(3):565-574.
- [14] Puthai W, Kanezashi M, Nagasawa H, et al. Nanofiltration performance of  $\text{SiO}_2$ - $\text{ZrO}_2$  membranes in aqueous solutions at high temperatures[J]. Separation and Purification Technology, 2016, 168:238-247.
- [15] 王薇,张倩,殷艳艳. UiO-66 改性 PVDF 超滤膜的制备及亲水性[J].天津工业大学学报,2019,38(4):18-23.
- [16] 李鹿,邓慧宇,邦宇,等. UiO-66-X 改性聚酰胺纳滤膜及应用[J].功能材料,2022,53(3):3031-3038,3047.
- [17] Zhao Y, Liu Y, Wang X, et al. Impacts of metal-organic frameworks on structure and performance of polyamide thin-film nanocomposite membranes [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 11(14):13724-13734.
- [18] Kandiah M, Nilsen M H, Usseglio S, et al. Synthesis and stability of tagged UiO-66 Zr-MOFs [J]. Chemistry of Materials, 2010, 22(24):6632-6640.
- [19] Leus K, Bogaerts T, De Decker J, et al. Systematic study of the chemical and hydrothermal stability of selected "stable" Metal Organic Frameworks [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2016, 226:110-116.
- [20] 任秀秀,夏凌云,钟璟.平板陶瓷载体上  $\text{SiO}_2$ - $\text{ZrO}_2$  膜的制备及其纳滤性能研究[J].膜科学与技术,2021,41(6):110-117.
- [21] Puthai W, Kanezashi M, Nagasawa H, et al. Nanofiltration performance of  $\text{SiO}_2$ - $\text{ZrO}_2$  membranes in aqueous solutions at high temperatures[J]. Separation and Purification Technology, 2016, 168:238-247.
- [22] Wu Z, Zhao Y, Liu D. The synthesis and characterization of mesoporous silica-zirconia aerogels [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2004, 68(1):127-132.
- [23] Wu F, Cao Y, Liu H, et al. High-performance UiO-66- $\text{NH}_2$  tubular membranes by zirconia-induced synthesis for desulfurization of model gasoline via pervaporation[J]. Journal of Membrane Science, 2018, 556:54-65.
- [24] Cavka J H, Jakobsen S, Olsbye U, et al. A new zirconium inorganic building brick forming metal organic frameworks with exceptional stability[J]. Journal of the American Chemical Society, 2008, 130(42):13850-13851.
- [25] Golpour M, Pakizeh M. Preparation and characterization of new PA-MOF/PSSU-GO membrane for the separation of KHI from water [J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 345:221-232.
- [26] Wu L Q, Huang P, Xu N, et al. Effects of sol properties and calcination on the performance of titania tubular membranes[J]. Journal of Membrane Science, 2000, 173(2):263-273. ■
- MOF-derived porous carbon/cobalt nanofiber for environmental remediation by advanced oxidation processes[J]. ACS ES&T Engineering, 2021, 1(2):249-260.
- [18] 杨一.无机阴离子对 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{SO}_4\cdot^-$ 降解水中典型有机污染物的影响机制[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学,2015.
- [19] Yin W, Wu J, Li P, et al. Experimental study of zero-valent iron induced nitrobenzene reduction in groundwater: The effects of pH, iron dosage, oxygen and common dissolved anions [J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 184:198-204.
- [20] Chen H, Zhang Z, Feng M, et al. Degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid in water by persulfate activated with FeS (mackinawite) [J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 313:498-507.
- [21] Liu L, Yang C, Tan W, et al. Degradation of Acid Red 73 by Activated Persulfate in a Heat/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @ AC System with Ultrasound Intensification [J]. ACS Omega, 2020, 5(23):13739-13750.
- [22] Zhao J, Zhang Y, Quan X, et al. Enhanced oxidation of 4-chlorophenol using sulfate radicals generated from zero-valent iron and peroxydisulfate at ambient temperature [J]. Separation and Purification Technology, 2010, 71(3):302-307.
- [23] Cai C, Zhang H, Zhong X, et al. Electrochemical enhanced heterogeneous activation of peroxydisulfate by Fe-Co/SBA-15 catalyst for the degradation of Orange II in water [J]. Water Research, 2014, 66:473-485. ■

## (上接第122页)

- [11] Chen T, Yu Z, Xu T, et al. Formation and degradation mechanisms of CX3R-type oxidation by-products during cobalt catalyzed peroxy-monosulfate oxidation: The roles of  $\text{Co}^{3+}$  and  $\text{SO}_4\cdot^-$  [J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 405 (prepublish):124243.
- [12] Zhao C, Wang J, Chen X, et al. Bifunctional  $\text{Bi}_{12}\text{O}_{17}\text{Cl}_2/\text{MIL}-100$  (Fe) composites toward photocatalytic Cr(VI) sequestration and activation of persulfate for bisphenol A degradation [J]. Science of The Total Environment, 2021, 752:141901.
- [13] Lu C, Wang L, Yang D, et al. Boosted tetracycline and Cr(VI) simultaneous cleanup over Z-Scheme  $\text{BiPO}_4/\text{CuBi}_2\text{O}_4$  p-n heterojunction with 0D/1D trepan-like structure under simulated sunlight irradiation [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2022, 919:165849.
- [14] Li X, Tang S, Yuan D, et al. Improved degradation of anthraquinone dye by electrochemical activation of PDS [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2019, 177:77-85.
- [15] 刘桂芳.表面改性活性炭吸附酚类内分泌干扰物的性能与机理研究[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学,2008.
- [16] Pang Y L, Lim S, Ong H C, et al. Synthesis, characteristics and sonocatalytic activities of calcined  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  and  $\text{TiO}_2$  nanotubes/ $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  magnetic catalysts in the degradation of Orange G [J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2016, 29:317-327.
- [17] Zhang M, Xiao C, Zhang C, et al. Large-Scale synthesis of biomass@