

TA 对基于 DA/PEI 的 PVDF 复合疏松纳滤膜的结构与性能影响的研究

张琪¹, 陈淑怡¹, 张晨¹, 蒋淑红², 陈红¹, 王军^{1*}

(1. 东华大学环境科学与工程学院, 上海 201620;

2. 上海城市水资源开发利用国家工程中心有限公司, 上海 200000)

摘要: 为了对染料废水中染料和盐进行有效地分离与回收, 以聚偏氟乙烯 (PVDF) 超滤膜为基膜, 以多巴胺 (DA)、单宁酸 (TA) 及聚乙烯亚胺 (PEI) 为共沉积物, 以均苯三甲酰氯 (TMC) 为有机相, 采用界面聚合法制备了 PVDF 复合疏松纳滤膜, 探讨了 DA 与 TA 及 PEI 与 TA 的质量浓度比对 PVDF 复合疏松纳滤膜结构与性能及处理模拟 RB5 染料废水效果的影响。结果表明, 当 $\rho(\text{DA})/\rho(\text{TA})$ 与 $\rho(\text{PEI})/\rho(\text{TA})$ 分别为 2/8 和 4/6 时, 膜性能最佳, 此时纯水通量较不添加 TA 时分别提高 36% 和 114%; 模拟 RB5 染料废水通量较不添加 TA 时分别提高 37% 和 87%; 染料截留率分别为 95.5%、95.4%, 盐 (NaCl) 的截留率分别为 3.95%、3.15%。PVDF 复合疏松纳滤膜在处理模拟 RB5 染料废水中运行稳定性良好。

关键词: 多巴胺; 单宁酸; 聚乙烯亚胺; PVDF 复合疏松纳滤膜; 染料/盐

中图分类号: X703

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2024)07-0116-08

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.07.021

Study on the effect of TA on the structure and properties of DA/PEI-based PVDF composite loose nanofiltration membranes

ZHANG Qi¹, CHEN Shu-yi¹, ZHANG Chen¹, JIANG Shu-hong², CHEN Hong¹, WANG Jun^{1*}

(1. College of Environmental Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China;

2. National Engineering Center for Shanghai Urban Water Resources Development and Utilization Co., Ltd., Shanghai 200000, China)

Abstract: In order to effectively separate and recover dyes and salts from dye-containing wastewater, PVDF composite loose nanofiltration membrane is prepared via interfacial polymerization method with polyvinylidene fluoride (PVDF) ultrafiltration membrane as the matrix membrane, dopamine (DA), tannic acid (TA) and polyethyleneimine (PEI) as the co-deposit substances, and trimesoyl chloride (TMC) as the organic phase. The influences of the mass concentration ratios of DA to TA and PEI to TA on the structure and performance of PVDF composite loose nanofiltration membrane and the effect of treating simulated RB5 dye-containing wastewater by the membrane are evaluated. The membrane shows the best performance when $\rho(\text{DA})/\rho(\text{TA})$ and $\rho(\text{PEI})/\rho(\text{TA})$ are 2/8 and 4/6, respectively, over which the pure water flux is 36% and 113%, respectively higher than that over the membrane without TA. The flux of the simulated RB5 dye-containing wastewater is also 37% and 87%, respectively higher. The retention rates of dye are 95.5% and 95.4%, respectively, and those of salt (NaCl) are 3.95% and 3.15%, respectively. It is identified that PVDF composite loose nanofiltration membrane has good stability in the treatment of simulated RB5 dye-containing wastewater.

Key words: dopamine; tannic acid; polyethyleneimine; PVDF loose nanofiltration membrane; dye/salt

染料废水通常包括无机盐和染料, 具有毒性大、难降解的特性, 易对环境 and 人类健康产生极大的危害^[1-3]。纳滤膜分离技术 (NF) 操作简单、分离效率高、经济效益好、能耗低, 具有尺寸筛分和 Donnan 效应, 可以截留 200~1 000 Da 之间的分子, 对染料去除非常有效^[4]。传统 NF 膜通常由致密的聚酰胺选择层和多孔超滤膜支撑层构成, 同时截留染料和盐难于将染料/盐分离实现染料的回收利用。因此

需要对纳滤膜选择层的结构进行调控制备结构疏松的纳滤膜。

复合纳滤膜的制备包括水相物质在基膜表面的沉积过程和水相物质与有机相物质的界面聚合过程。水相通常为含胺基的物质 [如聚乙烯亚胺 (PEI)、哌嗪 (PIP)], 有机相为含酰氯基团的物质 [如均苯三甲酰氯 (TMC)]。胺基与酰氯基团通过界面聚合生成致密的聚酰胺选择层, 该选择层与基

收稿日期: 2023-10-30; 修回日期: 2024-05-14

基金项目: 国家自然科学基金面上项目 (52070040); 中国博士后科学基金资助项目 (2023M732171); 上海市“超级博士后”资助项目 (2022243)

作者简介: 张琪 (2000-), 男, 硕士生, 研究方向为新型膜材料研发及其在水处理中的应用, zhangqi000327@163.com; 王军 (1970-), 女, 博士, 副教授, 硕士生导师, 研究方向为新型膜材料研发及其在水处理中的应用, 通讯联系人, wangj@dhu.edu.cn。

膜容易脱落,因此在水相中添加含酚羟基的物质[如多巴胺(DA)^[5-11]或植物类多酚物质(单宁酸(TA)^[12-18]、没食子酸^[19]、儿茶酚^[20]等],酚羟基在弱碱性条件下氧化后与胺基反应生成蒽醌类粘附性物质^[21],将水相物质牢固地固定在基膜表面,同时还会与TMC中的酰氯基团反应生成聚酯使选择层结构变得疏松且均匀^[22-24]。其中DA同时含有酚羟基和胺基,在沉积过程中具有自聚合聚团的特点,导致膜的结构不均匀;TA则含有大量的酚羟基,因此在水相中引入TA不仅可以提升选择层与基膜的粘附程度,还可以产生大量聚酯,提升选择层疏松程度,因此研究人员用TA替代DA与胺类物质共沉积制备复合疏松纳滤膜^[15-16]。但将DA与TA同时加到水相中制备复合疏松纳滤膜,并探讨DA与TA及胺类物质与TA的质量浓度比对复合疏松纳滤膜结构与性能影响研究尚未见报道。

笔者以PVDF超滤膜为基膜,在水相单体PEI水溶液中添加DA与TA在基膜表面进行共沉积,再与TMC进行界面聚合制备PVDF复合疏松纳滤膜,探讨 $\rho(\text{DA})/\rho(\text{TA})$ 及 $\rho(\text{PEI})/\rho(\text{TA})$ 对PVDF复合疏松纳滤膜结构与性能的影响。同时对其处理模拟RB5染料废水及其运行稳定性也进行了讨论。

1 实验部分

1.1 材料与试剂

聚偏氟乙烯(PVDF,FR904),上海有机氟材料有限公司生产;聚乙烯吡咯烷酮(PVP,K30),上海源叶生物科技有限公司生产;盐酸多巴胺(DA,98%)、单宁酸(TA,分析纯)、聚乙烯亚胺(PEI, $M_w=1\ 800$)、Tris-HCl缓冲溶液($\text{pH}=8.8$)、均苯三甲酰氯(TMC,98%)、聚乙二醇(PEG800),上海麦克林生化科技股份有限公司生产;*N,N*-二甲基乙酰胺(DMAc,分析纯)、五水合硫酸铜($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$,99%)、过氧化氢(H_2O_2 ,30%)、正己烷(分析纯)、活性黑5染料(RB5)、氯化钠(NaCl,优级纯),国药集团化学试剂有限公司生产。

1.2 设备与仪器

MSC杯型超滤器(300 mL),摩速科学器材有限公司生产;电导率仪(DDS-11A),中国上海莱奇公司生产;场发射扫描电子显微镜(SEM,S-4800型),德国卡尔蔡司公司生产;原子力显微镜(AFM,Dimension Icon型),德国布鲁克公司生产;紫外-可见分光光度计(UV-Vis,UV-7504PC型),日本岛津

公司生产;傅里叶红外光谱仪(FT-IR,Nicolet 6700型),美国赛默飞世尔科技有限公司生产;接触角测量仪(JC2000C型),上海梭伦信息科技有限公司生产;总有机碳分析仪(TOC-5000A型),德国曼默博尔公司生产。

1.3 PVDF复合疏松纳滤膜的制备

1.3.1 PVDF基膜的制备

将一定量的PVDF(18%)、PVP(4%)、DMAc(78%)置于锥形瓶中,混合均匀后置于恒温水浴锅中搅拌至完全溶解,得到透明均匀的铸膜液,静置,脱泡。将完成脱泡的铸膜液倾倒在干燥平整的玻璃板上,刮成一定厚度的薄膜,立即放入35℃的凝胶水浴中,待其稳定成膜后,从玻璃板上取下,用去离子水清洗数次,脱除溶剂,保存备用。

1.3.2 PVDF复合疏松纳滤膜的制备

依次将0.024 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和一定质量浓度的DA、TA水溶液加入至10 mL的Tris-HCl缓冲溶液中,加入40 μL 30% H_2O_2 ,与一定浓度的PEI水溶液10 mL混合,搅拌均匀后倾倒在固定好的PVDF基膜表面上沉积1 h,然后将膜取出,用去离子水冲洗,去除表面残留溶液,于35℃中烘干1 h,再将质量分数为0.2% TMC的正己烷溶液30 mL倾倒在干燥好的膜表面上,交联5 min后,于50℃恒温鼓风干燥箱中干燥5 min,取出,备用。

1.4 PVDF复合疏松纳滤膜的表征

利用傅里叶红外光谱仪对PVDF复合疏松纳滤膜选择层物质的化学结构进行表征;利用SEM对膜选择层表面和断面微观结构进行表征;利用AFM对膜表面粗糙度进行表征;利用接触角仪对膜表面亲水性进行表征。

1.5 PVDF复合疏松纳滤膜的过滤性能测试

过滤性能测试包括纯水通量测试和截留分子量表征。纯水通量测试:将PVDF复合疏松纳滤膜置于MSC型超滤杯中,先于0.15 MPa下预压30 min,再于0.1 MPa测定纯水通量,每10 min记录一次过滤的纯水体积,测定时间为1 h,纯水通量计算式为:

$$J_w = V/(S \cdot t) \quad (1)$$

其中: J_w 为纯水通量, $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar})$; V 为过滤时间内得到的纯水体积, L ; S 为膜的有效截留面积, m^2 ; t 为过滤时间, h 。

截留分子量采用PEG800来表征,PEG800水溶液的质量浓度为1 g/L,原液和滤液中PEG800的质量浓度通过TOC仪进行表征,PEG800截留率计

算式为:

$$R_1 = [(C_p - C_r) / C_p] \times 100\% \quad (2)$$

其中: R_1 为 PEG800 截留率, %; C_p 、 C_r 分别为原液以及滤液溶质的质量浓度, g/L。

1.6 PVDF 复合疏松纳滤膜对模拟 RB5 染料废水的处理及其运行稳定性

模拟 RB5 染料废水中 RB5 和 NaCl 的质量浓度分别为 0.1、0.5 g/L^[25]。模拟 RB5 染料废水通量和 RB5 及 NaCl 截留率测试设备和流程与纯水通量和截留分子质量表征相同, 每 1 h 记录 1 次模拟 RB5 染料废水滤液体积, 连续记录 6 h, 计算模拟 RB5 染料废水通量和 RB5 及 NaCl 的截留率。原液和滤液 RB5 的质量浓度通过紫外-可见分光光度计于 593 nm 处对原液和滤液吸光度进行测定; 原液及滤液中 NaCl 的浓度通过电导率仪对原液以及滤液的电导率的测定来表征。

2 结果与讨论

2.1 PVDF 复合疏松纳滤膜的化学结构

PVDF 复合疏松纳滤膜制备过程中存在的化学反应如图 1 所示。

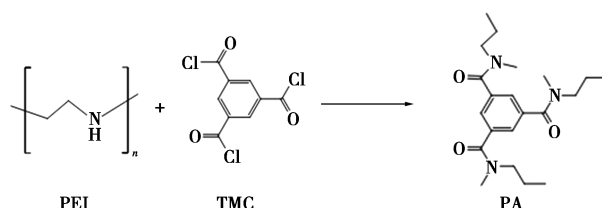
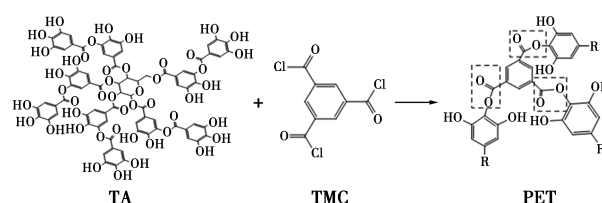
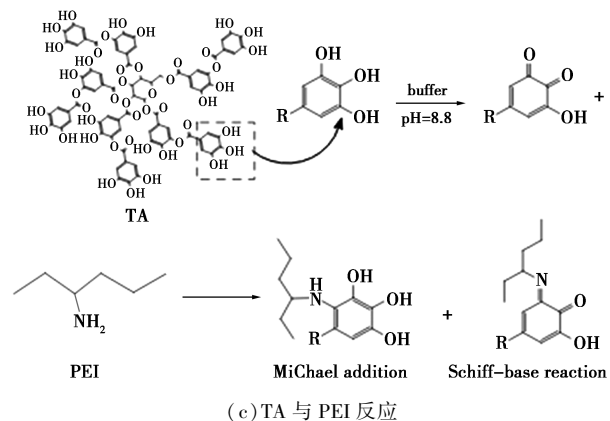
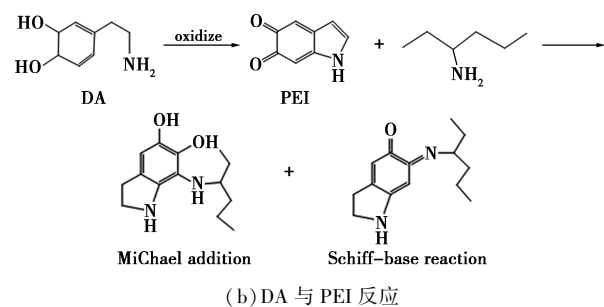
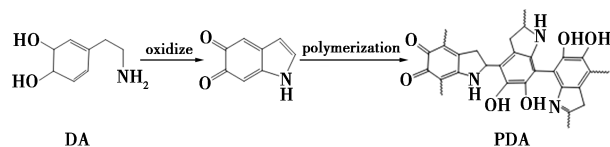
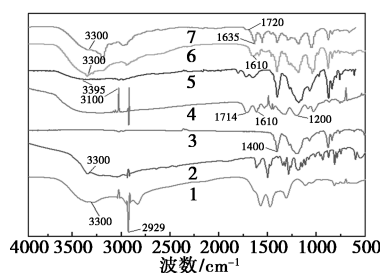


图 1 选择层中的化学反应示意图

通过 FT-IR/ATR 对膜选择层化学结构进行定性分析, 结果如图 2 所示。



1—PEI; 2—DA; 3—PVDF; 4—TA; 5—DA/PEI/PVDF; 6—TA/PEI/PVDF; 7—PVDF 复合疏松纳滤膜

图 2 PVDF 复合疏松纳滤膜选择层化学结构分析

从图 2 中可以看出, PVDF 于 1 000~1 400 cm^{-1} 处出现 C—F 键的吸收振动峰; TA 在 1 200 cm^{-1} 处出现酚羟基的吸收峰, 在 1 610 cm^{-1} 处出现苯环中的 C=C 双键共振峰, 在 2 500~3 200 cm^{-1} 处出现羧基振动峰^[21]; PVDF 复合疏松纳滤膜与 TA/PEI/PVDF 复合纳滤膜于 1 720 cm^{-1} 处出现 C=O 伸缩振动峰, 这一吸收峰相较于未添加 TA 的 DA/PEI/PVDF 复合纳滤膜有所增加, 这是由 TA 与 TMC 交联形成的疏松聚酯网络的酯基 (COOR) 引起的; DA、PEI 与 PVDF 复合疏松纳滤膜均在 3 300 cm^{-1} 处出现 N—H 弯曲振动峰; PEI 位于 2 929 cm^{-1} 处的特征峰在 PVDF 复合疏松纳滤膜中消失, 同时复合疏松纳滤膜在 1 635 cm^{-1} 处出现 C=O 的吸收峰, 表明 PVDF 复合疏松纳滤膜表面有聚酰胺 (PA) 生成。

2.2 $\rho(\text{DA})/\rho(\text{TA})$ 及 $\rho(\text{PEI})/\rho(\text{TA})$ 对 PVDF 复合疏松纳滤膜微观结构的影响

$\rho(\text{DA})/\rho(\text{TA})$ 对膜选择层表面及断面的微观结构以及表面粗糙度影响如图 3 所示。

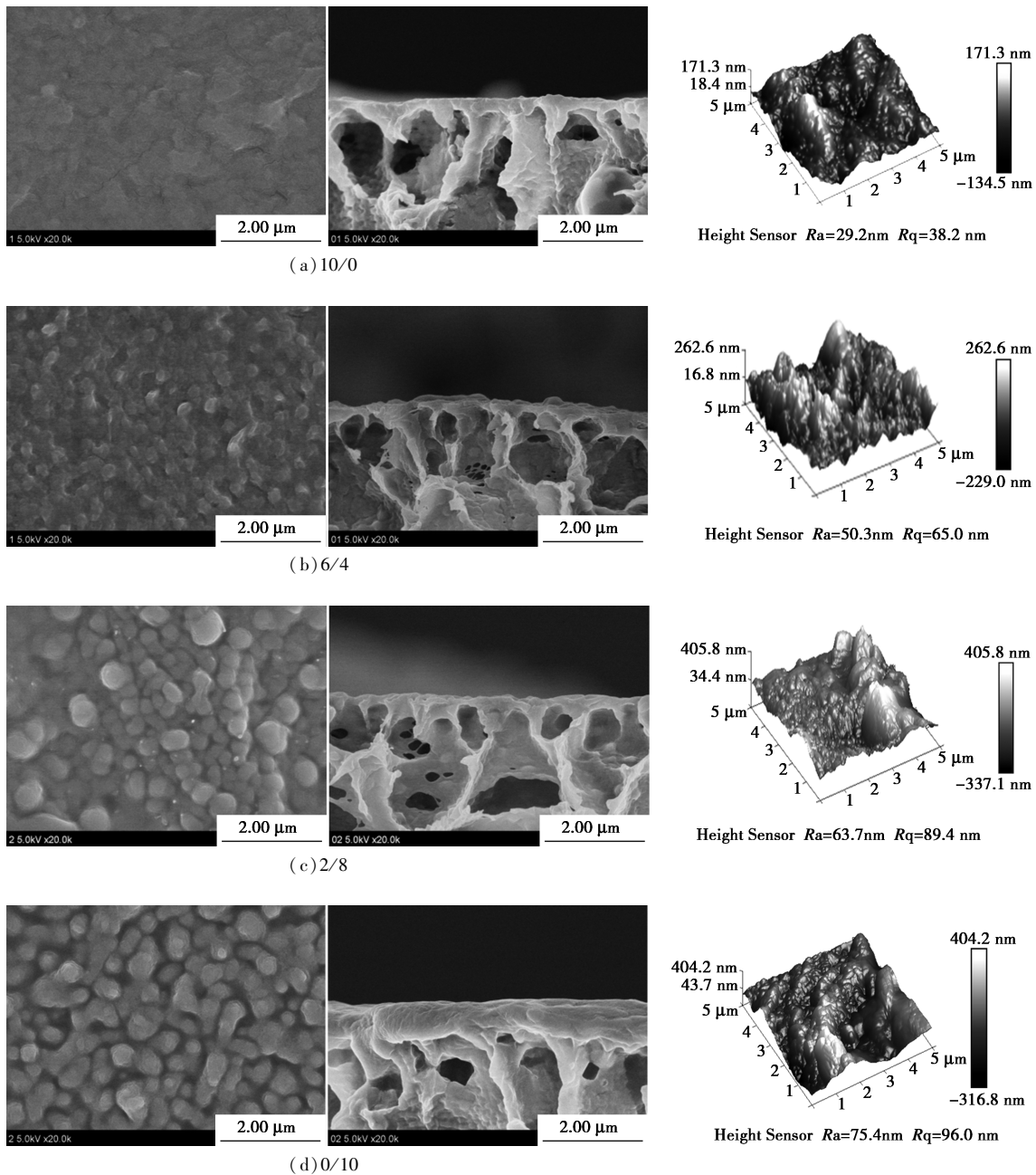


图 3 $\rho(\text{DA})/\rho(\text{TA})$ 对 PVDF 复合疏松纳滤膜微观结构的影响

从图 3(a)中可以看出,膜表面存在大团的聚合物,这是由 DA 自聚合引起的团聚现象,而膜的选择层看起来厚而致密;从图 3(b)、图 3(c)中可以看出,随着 TA 的加入,膜表面出现的网状颗粒增大,选择层厚度减小,粗糙度增加,这是由于 DA 的量减少,团聚现象减弱,而 TA 的量增加,导致生成的聚酯增加,由聚酯与聚酰胺镶嵌成的网状颗粒增大;从图 3(d)中可以看出,当水相物质中没有 DA,只有 TA 与 PEI 时,膜表面的网状颗粒达到最大且大小均匀,粗糙度也达到最大,选择层厚度增加且结构较疏松,这是由于选择层中只存在葱醌类物质、聚酯和聚

酰胺,而没有结构致密的 PDA 所致。结果表明,在水相物质 DA 与 PEI 中添加 TA 可以改善膜表面结构和选择层厚度,而用 TA 替代 DA 与 PEI 作为水相,会使选择层厚度明显增加,这会增加膜的过滤阻力,导致水通量降低。

$\rho(\text{PEI})/\rho(\text{TA})$ 对膜选择层表面及断面的微观结构以及表面粗糙度影响如图 4 所示。

从图 4 中可以看出,随着 $\rho(\text{PEI})/\rho(\text{TA})$ 的减小,膜表面的聚酯颗粒物逐渐增多,粗糙度增加,结构变得疏松,这是由于随着 TA 的增加及 PEI 的减少,生成的聚酯增多、聚酰胺减少,选择层变得更加

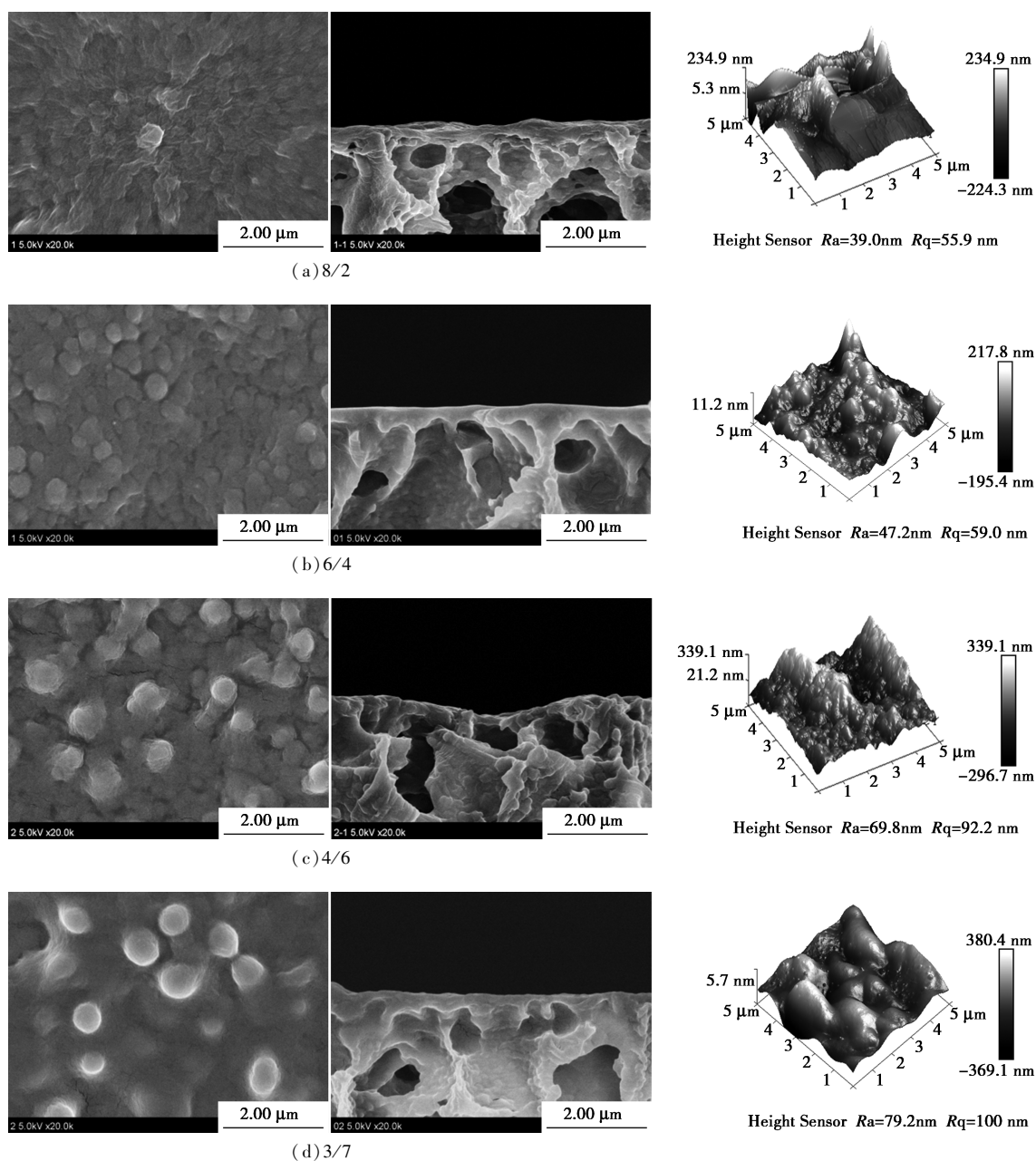


图 4 $\rho(\text{PEI})/\rho(\text{TA})$ 对 PVDF 复合疏松纳滤膜微观结构的影响

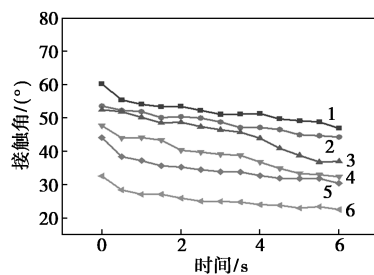
疏松;从图 4(d) 中可以看出,当 $\rho(\text{PEI})/\rho(\text{TA})$ 为 3/7 时,膜表面颗粒物达到最大,表面结构过于疏松,粗糙度也达到最大,这会影响膜的过滤性能与长期运行稳定性。结果表明,通过调整 PEI 与 TA 的比例,可以有效提高膜表面疏松程度,但膜表面结构过于疏松会导致膜对染料的截留率下降。

2.3 $\rho(\text{DA})/\rho(\text{TA})$ 及 $\rho(\text{PEI})/\rho(\text{TA})$ 对 PVDF 复合疏松纳滤膜亲水性的影响

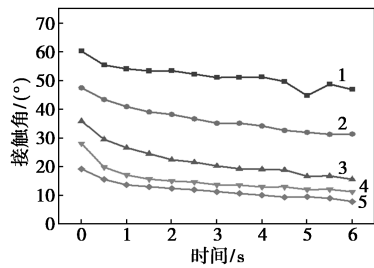
$\rho(\text{DA})/\rho(\text{TA})$ 及 $\rho(\text{PEI})/\rho(\text{TA})$ 对膜表面亲水性的影响如图 5 及表 1、表 2 所示。

由图 5 及表 1、表 2 可知,随着 $\rho(\text{DA})/\rho(\text{TA})$ 及 $\rho(\text{PEI})/\rho(\text{TA})$ 的不断减小,膜表面的接触角不

断减小,亲水性不断增强。当 $\rho(\text{DA})/\rho(\text{TA})$ 为 0/10 时,静态水接触角最小,为 22.56° ,相比于 $\rho(\text{DA})/\rho(\text{TA})$ 为 10/0 时的静态水接触角减少了约



1—10/0; 2—8/2; 3—6/4; 4—4/6; 5—2/8; 6—0/10
(a) $\rho(\text{DA})/\rho(\text{TA})$



1—10/0;2—8/2;3—6/4;4—4/6;5—3/7

(b) $\rho(\text{PEI})/\rho(\text{TA})$

图 5 PVDF 复合疏松纳滤膜的动态水接触角

表 1 不同 $\rho(\text{DA})/\rho(\text{TA})$ 比例下 PVDF 复合疏松纳滤膜的静态水接触角

$\rho(\text{DA})/\rho(\text{TA})$	接触角/(°)	$\rho(\text{DA})/\rho(\text{TA})$	接触角/(°)
10/0	46.91	4/6	32.40
8/2	44.29	2/8	30.44
6/4	37.00	0/10	32.56

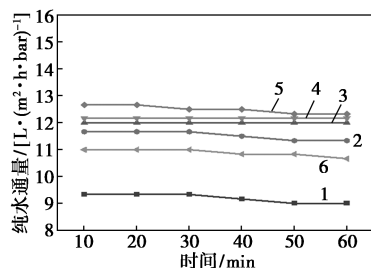
表 2 不同 $\rho(\text{PEI})/\rho(\text{TA})$ 比例下 PVDF 复合疏松纳滤膜的静态水接触角

$\rho(\text{PEI})/\rho(\text{TA})$	接触角/(°)	$\rho(\text{PEI})/\rho(\text{TA})$	接触角/(°)
10/0	46.91	4/6	11.36
8/2	31.42	3/7	7.97
6/4	15.66		

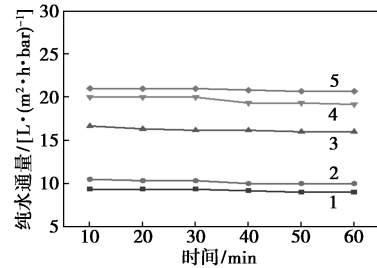
25°;当 $\rho(\text{PEI})/\rho(\text{TA})$ 为 3/7 时,静态水接触角最小,为 7.97°,相比于 $\rho(\text{PEI})/\rho(\text{TA})$ 为 10/0 时的静态水接触角下降了约 40°,亲水性均得到巨大提升,其原因在于随着 $\rho(\text{DA})/\rho(\text{TA})$ 及 $\rho(\text{PEI})/\rho(\text{TA})$ 的减小,TA 的量增加,而 TA 中又含有大量亲水性羟基,羟基数量不断增多,导致亲水性增强。

2.4 $\rho(\text{DA})/\rho(\text{TA})$ 及 $\rho(\text{PEI})/\rho(\text{TA})$ 对 PVDF 复合疏松纳滤膜过滤性能的影响

$\rho(\text{DA})/\rho(\text{TA})$ 及 $\rho(\text{PEI})/\rho(\text{TA})$ 对膜过滤性能的影响如图 6 及表 3、表 4 所示。



1—10/0;2—8/2;3—6/4;4—4/6;5—2/8;6—0/10

(a) $\rho(\text{DA})/\rho(\text{TA})$ 

1—10/0;2—8/2;3—6/4;4—4/6;5—3/7

(b) $\rho(\text{PEI})/\rho(\text{TA})$

图 6 PVDF 复合疏松纳滤膜的纯水通量

表 3 不同 $\rho(\text{DA})/\rho(\text{TA})$ 比例下 PVDF 复合疏松纳滤膜纯水通量以及 PEG800 截留率

$\rho(\text{DA})/\rho(\text{TA})$	纯水通量/ [L·(m²·h·bar)⁻¹]	PEG800 截留率/%
10/0	9.18	99.0
8/2	11.52	98.5
6/4	12.00	98.0
4/6	12.18	96.2
2/8	12.48	94.3
0/10	10.92	97.2

表 4 不同 $\rho(\text{PEI})/\rho(\text{TA})$ 比例下 PVDF 复合疏松纳滤膜纯水通量以及 PEG800 截留率

$\rho(\text{PEI})/\rho(\text{TA})$	纯水通量/ [L·(m²·h·bar)⁻¹]	PEG800 截留率/%
10/0	9.18	99.0
8/2	10.19	98.8
6/4	16.22	95.6
4/6	19.64	95.0
3/7	20.86	83.6

由图 6(a) 及表 3、表 4 可知,随着 $\rho(\text{DA})/\rho(\text{TA})$ 从 10/0 减小到 2/8,纯水通量从 9.18 L/(m²·h·bar) 增加到 12.48 L/(m²·h·bar),提升了 36%;随着 $\rho(\text{PEI})/\rho(\text{TA})$ 从 10/0 减小到 4/6,纯水通量从 9.18 L/(m²·h·bar) 增加到 19.64 L/(m²·h·bar),提升了 114%,这是由于 TA 中的羟基极大地增强了复合疏松纳滤膜的亲水性,且 TA 与 TMC 反应生成的大量聚酯使得选择层更为疏松,同时,复合疏松纳滤膜表面的粗糙度逐步增加,膜的比表面积增大,有效过滤面积增大,使得纯水通量增加;而当 $\rho(\text{DA})/\rho(\text{TA})$ 为 0/10 时,纯水通量出现下降,这是由于此时仅添加 TA 与 PEI 及 TMC 反应,TA 的分子结构

大,选择层厚度较大,导致纯水通量出现下降。由表 3 可知,PEG800 截留率与纯水通量变化趋势相反,且均可以保持在 94% 以上,表明该组复合疏松纳滤膜均达到纳滤级别。由表 4 可知,当 $\rho(\text{PEI})/\rho(\text{TA})$ 从 10/0 减小至 4/6 时,PEG800 截留率呈下降趋势,但均保持在 95% 以上;而当 $\rho(\text{PEI})/\rho(\text{TA})$ 为 3/7 时,PEG800 截留率仅为 83.6%,低于 90%,这是由于此时的选择层过于疏松,无法进行有效过滤。表明当 $\rho(\text{PEI})/\rho(\text{TA})$ 为 3/7 时复合疏松纳滤膜仅能截留分子质量大于 800 Da 的染料,无法截留分子质量小于 800 Da 的染料。

2.5 PVDF 复合疏松纳滤膜对模拟 RB5 染料废水的处理

$\rho(\text{DA})/\rho(\text{TA})$ 及 $\rho(\text{PEI})/\rho(\text{TA})$ 对 PVDF 复合疏松纳滤膜处理模拟 RB5 染料废水中染料废水通量及染料与盐的截留率的影响如图 7 及表 5、表 6 所示。

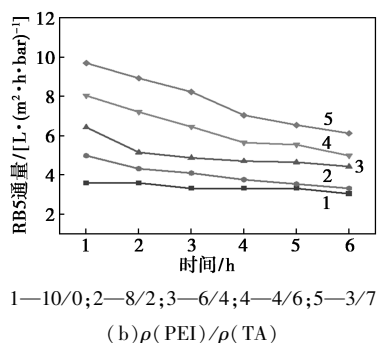
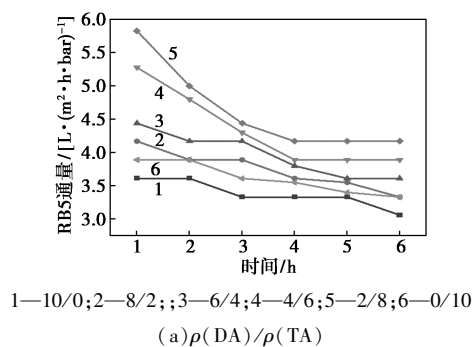


图 7 PVDF 复合疏松纳滤膜处理模拟 RB5 染料废水的通量图

由图 7 可知,模拟 RB5 染料废水通量在 4 h 后趋于稳定,原因在于前 4 h 染料分子被截留积存于膜表面,使得过滤阻力增大,染料废水通量出现明显下降,4 h 后过滤阻力趋于稳定,染料废水通量也趋于稳定。同时对比图 7 与图 6 可知,染料废水通量明显低于纯水通量,这也与过滤阻力的增加有关。

表 5 不同 $\rho(\text{DA})/\rho(\text{TA})$ 比例下 PVDF 复合疏松纳滤膜处理模拟 RB5 染料废水的通量、染料及盐的截留率

$\rho(\text{DA})/\rho(\text{TA})$	RB5 通量/ [L·(m ² ·h·bar) ⁻¹]	RB5 截留率/%	NaCl 截留率/%
10/0	3.38	99.6	3.87
8/2	3.74	99.3	3.95
6/4	3.97	99.0	4.00
4/6	4.34	96.5	3.65
2/8	4.63	95.5	3.95
0/10	3.61	98.7	3.91

表 6 不同 $\rho(\text{PEI})/\rho(\text{TA})$ 比例下 PVDF 复合疏松纳滤膜处理模拟 RB5 染料废水的通量、染料及盐的截留率

$\rho(\text{PEI})/\rho(\text{TA})$	RB5 通量/ [L·(m ² ·h·bar) ⁻¹]	RB5 截留率/%	NaCl 截留率/%
10/0	3.38	99.6	3.87
8/2	4.06	99.2	3.45
6/4	5.06	95.9	3.50
4/6	6.33	95.4	3.15
3/7	8.97	89.3	3.00

由表 5、表 6 可知,当 $\rho(\text{DA})/\rho(\text{TA})$ 从 10/0 减小到 2/8, RB5 通量从 3.38 L/(m²·h·bar) 增加至 4.63 L/(m²·h·bar),提升了 37%;当 $\rho(\text{PEI})/\rho(\text{TA})$ 从 10/0 减小至 4/6, RB5 通量从 3.38 L/(m²·h·bar) 增加至 6.33 L/(m²·h·bar),提升了 87%,变化趋势均与纯水通量一致,这与 TA 与 TMC 反应生成的聚酯有关,聚酯使得复合疏松纳滤膜选择层变得疏松, RB5 通量增大。同时 RB5 截留率均可以保持在 95% 以上,NaCl 截留率均在 4% 以下,可以对染料和盐进行较大程度的分离。当 $\rho(\text{DA})/\rho(\text{TA})$ 为 2/8、 $\rho(\text{PEI})/\rho(\text{TA})$ 为 4/6 时,处理模拟 RB5 染料废水效果较好,且可以满足长期运行稳定的需要。

3 结论

随着 $\rho(\text{DA})/\rho(\text{TA})$ 的减小, PVDF 复合疏松纳滤膜表面结节和粗糙度增加,选择层厚度先减小后增加,亲水性增强,纯水通量和模拟 RB5 染料废水通量先上升后下降,最佳条件为 $\rho(\text{DA})/\rho(\text{TA})$ 为 2/8,较不添加 TA 时的纯水通量提升 36%,模拟 RB5 染料废水通量提升 37%,且长期运行稳定性良好;随着 $\rho(\text{PEI})/\rho(\text{TA})$ 的减小, PVDF 复合疏松纳滤膜表面出现了聚酯颗粒,膜表面结节和粗糙度增

加,亲水性增强。纯水通量以及模拟RB5染料废水通量增加,最佳条件为 $\rho(\text{PEI})/\rho(\text{TA})$ 为4/6,与不添加TA相比纯水通量提升114%,模拟RB5染料废水通量提升87%,可满足长期运行稳定性的需要。

参考文献

- [1] Zhao R, Jin P, Zhu J, *et al.* Amino acid-based loose polyamide nanofiltration membrane with ultrahigh water permeance for efficient dye/salt separation [J]. *Journal of Membrane Science*, 2023, 673: 121477.
- [2] Li S L, Guan Y, Qin Y, *et al.* An antifouling loose nanofiltration membrane prepared by cross-linking HPAN ultrafiltration membrane with zwitterionic polymer PEI-CA for efficient dye desalination [J]. *Desalination*, 2023, 549: 116354.
- [3] 崔恒,李泽辉,王军.PA/PDA/PVDF复合纳滤膜的制备及其在模拟RB5染料废水处理中的应用研究[J]. *化工新型材料*, 2022, 50(4): 153-160, 165.
- [4] Kang D, Shao H, Chen G, *et al.* Fabrication of highly permeable PVDF loose nanofiltration composite membranes for the effective separation of dye/salt mixtures [J]. *Journal of Membrane Science*, 2021, 621: 118951.
- [5] 张皓阳,李明,王军.PA/PET/PDA/PVDF复合纳滤膜制备及其处理染料废水的研究[J]. *工业水处理*, 2023, 43(10): 150-156.
- [6] Zhao J, Su Y, He X, *et al.* Dopamine composite nanofiltration membranes prepared by self-polymerization and interfacial polymerization [J]. *Journal of Membrane Science*, 2014, 465: 41-48.
- [7] Li G, Liu B, Bai L, *et al.* Improving the performance of loose nanofiltration membranes by poly-dopamine/zwitterionic polymer coating with hydroxyl radical activation [J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 238: 116412.
- [8] Mahdavi H, Ghanbari R. Preparation of loose nanofiltration PVDF membrane coated with dopamine and EPPTMS layers based on mussel inspired technique and ring-opening reaction via a facile VIPS-NIGPS method for dye separation applications [J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2022, 113: 132-141.
- [9] Mi Y F, Huang Y H, He S H, *et al.* Promoted deposition of polydopamine by carbon quantum dots to construct loose nanofiltration membranes [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2023, 660: 130871.
- [10] Yang L, Zhang X, Rahmatinejad J, *et al.* High performance loose nanofiltration membranes with enhanced fouling-resistance by rapid covalent co-deposition of dopamine and diamine-zwitterion [J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2023, 51: 103412.
- [11] Zhao H, Liu G, Zhang M, *et al.* Bioinspired modification of molybdenum disulfide nanosheets to prepare a loose nanofiltration membrane for wastewater treatment [J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2021, 40: 101759.
- [12] Akbar H A, Mahdavi H, Khodaei K P. TFC solvent-resistant nanofiltration membrane prepared via a gyroid-like PE support coated with polydopamine/Tannic acid-Fe(III) [J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2022, 106: 400-410.
- [13] Gao C, Zou P, Ji S, *et al.* High-flux loose nanofiltration membrane with anti-dye fouling ability based on TA@ZIF-8 for efficient dye/salt separation [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2023, 11(5): 110444.
- [14] Ibrahim G P S, Isloor A M, Moslehiani A, *et al.* Bio-inspired, fouling resistant, tannic acid functionalized halloysite nanotube reinforced polysulfone loose nanofiltration hollow fiber membranes for efficient dye and salt separation [J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2017, 20: 138-148.
- [15] Li Q, Liao Z, Fang X, *et al.* Tannic acid-polyethyleneimine crosslinked loose nanofiltration membrane for dye/salt mixture separation [J]. *Journal of Membrane Science*, 2019, 584: 324-332.
- [16] Li Q, Liao Z, Fang X, *et al.* Tannic acid assisted interfacial polymerization based loose thin-film composite NF membrane for dye/salt separation [J]. *Desalination*, 2020, 479: 114343.
- [17] Rahimi Z, Zinatizadeh A A, Zinadini S, *et al.* A hydrophilic and antifouling nanofiltration membrane modified by citric acid functionalized tannic acid (CA-f-TA) nanocomposite for dye removal from biologically treated baker's yeast wastewater [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, 9(1): 104963.
- [18] Zhang X, Ren P F, Yang H C, *et al.* Co-deposition of tannic acid and diethylenetriamine for surface hydrophilization of hydrophobic polymer membranes [J]. *Applied Surface Science*, 2016, 360: 291-297.
- [19] Wang J, Yang X, Zheng D, *et al.* Fabrication of bioinspired gallic acid-grafted chitosan/polysulfone composite membranes for dye removal via nanofiltration [J]. *ACS Omega*, 2020, 5(22): 13077-13086.
- [20] Wang J, He R, Han X, *et al.* High performance loose nanofiltration membranes obtained by a catechol-based route for efficient dye/salt separation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 375: 121982.
- [21] 姜泽源,陶瑞,王军.PA/葱醌/PVDF复合纳滤膜结构与性能及其应用[J]. *环境工程学报*, 2022, 16(4): 1218-1226.
- [22] Cheng J, Shi W, Zhang L, *et al.* A novel polyester composite nanofiltration membrane formed by interfacial polymerization of pentaerythritol (PE) and trimesoyl chloride (TMC) [J]. *Applied Surface Science*, 2017, 416: 152-159.
- [23] Zhang R, Yu S, Shi W, *et al.* A novel polyesteramide thin film composite nanofiltration membrane prepared by interfacial polymerization of serinol and trimesoyl chloride (TMC) catalyzed by 4-dimethylaminopyridine (DMAP) [J]. *Journal of Membrane Science*, 2017, 542: 68-80.
- [24] Wang Y, Bao C, Li D, *et al.* Antifouling and chlorine-resistant cyclodextrin loose nanofiltration membrane for high-efficiency fractionation of dyes and salts [J]. *Journal of Membrane Science*, 2022, 661: 120925.
- [25] 丁健,汤佳鹏,骆倩倩.固定化海底污泥处理活性染料印染废水的研究[J]. *中国资源综合利用*, 2018, 36(9): 01-04. ■