

强抗污改性聚酰胺复合纳滤膜的制备及性能研究

滕相龙, 赵丽红*, 陈襟彬, 郭佳艺, 赵嘉兴
(辽宁工业大学土木建筑工程学院, 辽宁 锦州 121001)

摘要:以三乙醇胺(TEOA)为亲水改性材料、全氟辛基三氯硅烷(PFTS)为疏水改性材料,通过表面接枝反应对初生态复合纳滤膜进行功能化改性,并对复合膜进行表征;通过错流过滤实验探究3种复合纳滤膜的截留分子量、无机盐截留率和牛血清蛋白(BSA)截留率,并评价其分离和抗污染性能。结果表明,TEOA通过羟基与纳滤膜表面残余的酰氯反应生成酯基成功接枝;当TEOA浓度逐渐提升时,膜表面的亲水性随着羟基的量增多而增强,而负电性由于酰氯的减少而降低;3种膜的截留分子量都在300Da左右,孔径大小变化不明显;经过改性的复合膜对不同盐溶液的截留效果为:Na₂SO₄>MgSO₄>NaCl;改性复合纳滤膜中两性纳滤膜P₁-PS/PSF具有良好的抗污染能力。

关键词:纳滤膜;膜分离;表面改性;界面聚合;抗污染能力

中图分类号:TQ028

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2025)03-0113-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.03.021

Preparation and properties of modified polyamide composite nanofiltration membrane

TENG Xiang-long, ZHAO Li-hong*, CHEN Liang-bin, GUO Jia-yi, ZHAO Jia-xing
(School of Civil and Architectural Engineering, Liaoning University of Technology, Jinzhou 121001, China)

Abstract: Primary ecological composite nanofiltration membrane is functionally modified through surface grafting reaction with triethanolamine (TEOA) as a hydrophilic modification material and perfluorooctane trichlorosilane (PFTS) as a hydrophobic modified material. The composite nanofiltration membranes are characterized. The interception molecular weight, inorganic salt rejection rate and bovine serum albumin rejection rate of three kinds of composite nanofiltration membranes are explored through cross-flow filtration experiments, and their separation and anti-fouling properties are evaluated. Results show that TEOA is successfully grafted through hydroxyl group reacting with residual acyl chloride on the surface of nanofiltration membrane to form ester group. When the concentration of TEOA increases gradually, the hydrophilicity of the membrane surface enhances with the increasing amount of hydroxyl group, while the electronegativity declines with the decreasing amount of acyl chloride. The interception molecular weight of the prepared three kinds of membranes is all about 300 Da, so there are not significant differences in pore diameter size among them. The rejection effect of the modified composite membranes on different salt solutions is as follows: Na₂SO₄>MgSO₄>NaCl. P₁-PS/PSF amphoteric nanofiltration membrane has good anti-pollution ability.

Key words: nanofiltration membrane; membrane separation; surface modification; interfacial polymerization; anti-pollution ability

纳滤膜分离技术广泛应用于产品分离提纯、废水处理、循环水处理以及饮用水净化等领域^[1],具有驱动压力适中、运行维护方便、不产生二次污染、使用寿命长、热稳定性和产品质量高的特点^[2-3]。纳滤膜是纳滤技术分离装置的核心构件,属无孔、表面带有电荷的分离膜,在过滤过程中同时具备筛分效应和道南效应^[4-5],可以有效分离悬浮物、低分子量可溶性有机物、病毒、细菌、蛋白质以及二价离子等^[6],分离效果明显优于超滤膜^[7-8]。但是,在纳滤膜运行过程中,膜污染是不可避免的,膜孔堵塞会使得渗透通量下降,从而造成膜的处理效率降低、使

使用寿命减短。根据膜表面性质可将纳滤膜分为3种:亲水性防污表面、疏水性自洁表面和两亲性表面^[9]。对膜表面进行亲水改性,通常是使得膜表面带有亲水性片段,但是亲水性片段在膜表面较难固定,容易被水流带走;而对膜表面进行疏水改性会造成膜的渗透通量下降,从而影响膜的性能;对膜表面进行两亲改性,一方面由于疏水性结构域的存在,亲水性结构域能够稳定在膜表面;另一方面,亲水性结构域会使得纳滤膜保持较高的渗透通量,所以两性纳滤膜拥有较高的渗透通量和抗污染性能,更能满足市场需求。

收稿日期:2024-05-20;修回日期:2025-01-16

基金项目:2023年国家级大学生创新创业训练计划项目(202310154006);辽宁省教育厅项目(JYTMS20230865)

作者简介:滕相龙(2002-),男,本科生,研究方向为污水处理,254297630@qq.com;赵丽红(1974-),女,博士,教授,研究方向为水处理技术研究,通讯联系人,zhaolh05@163.com。

常见的纳滤膜改性方法有功能层涂覆^[10-12]、纳米颗粒修饰^[13]以及接枝法^[14]。其中,接枝法是从膜结构上进行改性,更有利于提升纳滤膜的综合性能。因此,探索新型接枝材料和接枝方法是当前接枝改性纳滤膜研究的热点。笔者以聚酰胺纳滤膜为基础膜、三乙醇胺 (TEOA) 为亲水改性材料、全氟辛基三氯硅烷 (PFTS) 为疏水改性材料,采用耦合接枝改性方法对聚酰胺纳滤膜强化进行功能化改性,采用错流过滤方法对比基础膜和改性膜的渗透通量和截留率,评价膜改性前后的抗污染性能,为聚酰胺纳滤膜的产业化应用提供技术支持。

1 实验部分

1.1 试剂及仪器

试剂:三乙醇胺 (TEOA)、全氟辛基三氯硅烷 (PFTS)、无水乙醇、牛血清蛋白 (BSA)、聚乙二醇 (PEG)、 Na_2SO_4 、 NaCl 、 MgSO_4 ,均为分析纯。

仪器:X 射线光电子能谱仪 (K-Alpha)、场发射扫描电子显微镜 (Tescan mira4)、原子力显微镜 (Dimension)、膜表面水接触角 (JY-82B)、Zeta 电位测试仪 (SurPASS 3)、超声波清洗器 (PS-60A)、磁力搅拌数显恒温电热套 (HMCS)、膜性能评价仪 (SF-SA)。

1.2 聚酰胺纳滤膜改性

配制质量分数分别为 1.5%、3.0%、4.5%、6.0% 和 7.5% 的 TEOA 乙醇溶液,将制备好的聚酰胺纳滤膜固定在聚四氟乙烯框架中,先用滤纸将多余的水吸掉,然后将配制好的 TEOA 乙醇溶液倒在聚酰胺纳滤膜的表面,2 min 后将溶液倒出,再用纯水轻轻冲洗膜表面,以去除膜表面多余的 TEOA 乙醇溶液。TEOA 改性的纳滤膜储存在纯水中备用。不同质量分数 TEOA 改性 (T_i) 的纳滤膜分别记作 T_1 -PA/PSF、 T_2 -PA/PSF、 T_3 -PA/PSF、 T_4 -PA/PSF、 T_5 -PA/PSF。

配制质量分数为 0.04% 和 0.08% 的 PFTS 乙醇溶液,将制备好的亲水性纳滤膜固定在聚四氟乙烯框架上,先用滤纸将膜表面多余的水吸掉,然后将配制好的 PFTS 乙醇溶液倒在亲水纳滤膜的表面,90 s 后将溶液倒出,再用纯水轻轻冲洗膜表面去除多余的 PFTS 溶液。将 PFTS 改性后的纳滤膜储存在纯水中供后续使用。不同质量分数 PFTS 改性 (P_i) 纳滤膜分别记作 P_1 -PA/PSF、 P_2 -PA/PSF。

1.3 膜基础特征检测

利用 X 射线光电子能谱分析仪 (XPS, K-Alpha

型,美国)测定膜表面的化学组成。利用场发射扫描电子显微镜 (SEM, Tescan mira4 型,上海) 在 25 kV 和真空状态下测定膜的表面和断面形貌。利用原子力显微镜 (Dimension Icon, 德国) 测定膜三维结构和表面粗糙程度。利用接触角仪 (JY-82B, 德国) 测试滤膜表面与水的接触角。利用 Zeta 电位测试仪 (SurPASS 3, 奥地利) 测定膜表面电荷种类与数量。

1.4 膜分离性能测试

1.4.1 渗透通量和截留率测试

通过错流过滤对纳滤膜的渗透通量和截留率进行测试。将膜在 0.15 MPa 的跨膜压力下预压 30 min,以纯水为进料液,0.1 MPa 下取 10 min 内一定体积的渗透液,膜池的有效面积为 7.07 cm^2 。膜渗透通量计算式为:

$$J = V / (A \times t) \quad (1)$$

式中: J 为渗透通量, $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$; A 为膜片有效面积, m^2 ; V 为渗透体积, m^3 ; t 为时间, h 。

截留率计算式为:

$$R = (1 - C_p / C_f) \times 100\% \quad (2)$$

式中: R 为截留率, %; C_p 为渗透液质量浓度, mg/L ; C_f 为进料液质量浓度, mg/L 。

1.4.2 抗污染性能测试

以牛血清蛋白 (BSA) 作模拟液,通过对比测试 PA/PSF、 T_i -PA/PSF 和 P_i -PA/PSF 三类膜在模拟液中通量恢复情况来评价其抗污染能力。测试开始前将纳滤膜进行 0.75 MPa 预压 90 min,膜通量稳定后,将压力调为 0.6 MPa,30 min 后测量液体体积,计算出水通量 J_{w1} 。然后将 500 mg/L 的 BSA 污染液作为测试液,通过调节压力将膜的初始通量控制在 $70 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 左右,每隔 0.5 h 测试渗透液的体积,然后再倒回原料池。一段时间后渗透通量没有继续下降,此时的通量为 J_p 。将 BSA 污染液倒掉换成纯水,清洗 30 min 后重新换 1 份纯水,在 0.6 MPa 下测试清洗之后的膜通量,此时的通量为 J_{w2} 。采用通量恢复率 (FRR) 和通量损失率 (DR_t) 来确定膜的抗污染能力,其计算式如下:

$$FRR = (J_{w2} / J_{w1}) \times 100\% \quad (3)$$

$$DR_t = [(J_{w1} - J_p) / J_{w1}] \times 100\% \quad (4)$$

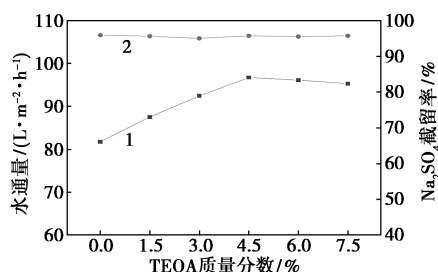
式中: J_{w1} 为稳定水通量; J_{w2} 为恢复水通量; J_p 为瞬时水通量。

2 结果与讨论

2.1 TEOA 质量分数对膜性能的影响

TEOA 质量分数对纳滤膜性能的影响如图 1 所

示。控制制膜条件:压力为 0.7 MPa,温度为 25℃, Na_2SO_4 质量分数为 1 000 $\mu\text{g}/\text{g}$,TEOA 反应时间为 2 min。



1—对水通量的影响;2—对 Na_2SO_4 截留率的影响

图1 TEOA 质量分数对纳滤膜性能的影响

由图1可知,随着 TEOA 质量分数的增加,纳滤膜的水通量随之增加,当 TEOA 质量分数增加到 4.5%时,改性膜的水通量也从未改性之前的 81.7 $\text{L}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ 提升到 96.7 $\text{L}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$,截留率有略微波动。当 TEOA 的质量分数继续增加,水通量和截留变化不大。TEOA 分子中含有亲水官能团羟基($-\text{OH}$),羟基与纳滤膜表面残余的酰氯反应,此时膜表面会多出 2 个羟基,膜表面亲水性由此提升。膜表面已经发生水解的酰氯会与改性单体发生酯化反应,这也是图中水通量未能继续提升的原因。综上所述,当 TEOA 质量分数为 4.5%时,改性膜有比较好的分离效果。

2.2 PFTS 质量分数对亲水纳滤膜性能的影响

PFTS 质量分数对纳滤膜性能的影响如表 1 所示。控制制膜条件:压力为 0.7 MPa,温度为 25℃, Na_2SO_4 质量分数为 1 000 $\mu\text{g}/\text{g}$,TEOA 质量分数为 4.5%,TEOA 反应时间为 2 min,PFTS 反应时间为 2 min,干燥箱中热处理 3 min。

表1 PFTS 质量分数对纳滤膜性能的影响

$w(\text{PFTS})/\%$	水通量/($\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$)	截留率/%
0	81.7	96.8
0.04	52.4	97.9
0.08	44.6	98.2

由表1可知,当 PFTS 质量分数为 0.04%时,膜通量由未改性时的 81.7 $\text{L}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ 下降到疏水改性后的 52.4 $\text{L}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$,PFTS 质量分数增加到 0.08%时膜通量继续下降。PFTS 作为疏水材料必然会降低纳滤膜表面的亲水性,导致膜通量降低。由于 TEOA 分子中的羟基会在 PFTS 接枝到膜表面时被消耗,导致羟基的减少,进而降低了膜表面的亲水性。综上所述,考虑到疏水官能团的存在和羟基数

量的减少,选取 0.04% PFTS 为改性质量分数。

2.3 纳滤膜的表征

2.3.1 XPS 分析

PA/PSF 膜表面经过改性之后和元素质量分数变化情况如表 2 所示。从表 2 中可以看出,亲水纳滤膜($\text{T}_3\text{-PA/PSF}$)相对于未改性纳滤膜(PA/PSF),C 元素质量分数减少,而 N 元素和 O 元素质量分数增加,C/N 和 C/O 降低;两性纳滤膜($\text{P}_1\text{-PA/PSF}$)相对于亲水纳滤膜($\text{T}_3\text{-PA/PSF}$),C 元素和 N 元素质量分数增加,而 O 元素质量分数减少,C/N 比降低,C/O 比升高。结果表明,PFTS 成功接枝到 TEOA 亲水改性膜表面。

表2 三类膜表面化学组成

膜	$w(\text{C})/\%$	$w(\text{N})/\%$	$w(\text{O})/\%$	$w(\text{F})/\%$	C/O	C/N
PA/PSF	79.14	6.64	14.22	—	5.57	11.92
$\text{T}_3\text{-PA/PSF}$	71.76	7.11	21.15	—	3.39	10.09
$\text{P}_1\text{-PA/PSF}$	73.13	7.35	18.89	0.63	3.87	9.95

纳滤膜 PA/PSF 与 $\text{T}_3\text{-PA/PSF}$ 的 $\text{O}1\text{s}$ XPS 谱图如图 2 所示。PA/PSF 与 $\text{T}_3\text{-PA/PSF}$ 的氧元素窄扫进一步说明亲水改性膜中 TEOA 的接枝转化率。531.5 eV 为聚酰胺中的 $\text{N}-\text{C}=\text{O}^*/\text{O}-\text{C}=\text{O}^*$,532.2 eV 为改性物 TEOA 所带的羟基($-\text{OH}$)生成的 $\text{C}-\text{O}^*$,533.3 eV 为聚酰胺表面的 $\text{O}=\text{C}-\text{O}^*$ 。TEOA 的接枝率可以用羧基转化为酯键的转化百分数定量确定:

$$CP = (1/2A_{\text{C}-\text{O}^*-\text{H}}/A_{\text{O}=\text{C}-\text{O}^*}) \times 100\% \quad (5)$$

式中:A 为对应官能团在 $\text{O}1\text{s}$ 中的峰面积。

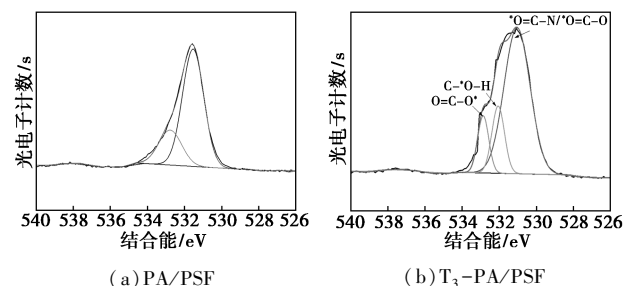


图2 纳滤膜 PA/PSF 与 $\text{T}_3\text{-PA/PSF}$ 的 $\text{O}1\text{s}$ XPS 谱图

通过计算得出 $\text{T}_3\text{-PA/PSF}$ 中 TEOA 的转化率为 72.6%,XPS 分析结果证实了 TEOA 分子成功接枝到 PA/PSF 膜表面,Fang 等^[15]通过将 TEOA 接枝到复合薄膜表面发现,转化率与 TEOA 的质量分数呈正相关。

2.3.2 SEM 分析

纳滤膜的场发射扫描电子显微镜(SEM)如图3所示。从图3中可以看出, T_3 -PA/PSF(C)表面的孔径被聚酰胺分离层所覆盖,即PA/PSF表面无明显孔径,亲水改性后 T_3 -PA/PSF膜表面出现一些小结节的结构,这是由于三乙醇胺(TEOA)团聚形成,而 P_1 -PA/PSF的表面要粗糙很多。由膜的断面形貌图可以看出,聚酰胺层改性前后没有明显的形态变化,说明聚酰胺纳滤膜的结构无明显改变。

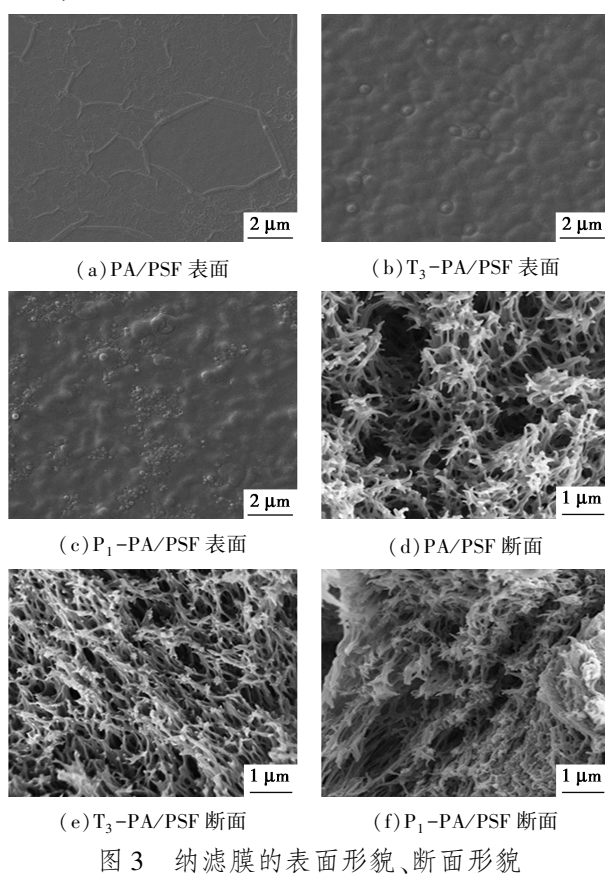


图3 纳滤膜的表面形貌、断面形貌

2.3.3 WCA 分析

三类膜的水接触角对比测试结果如表3所示。从表3中可以看出,当TEOA接枝到PA/PSF表面后,水接触角(WCA)减小。随着TEOA浓度的增加,WCA在不断变小。说明膜表面的亲水性随着TEOA质量分数的增加而提高,原因在于TEOA分子中羟基的量增多而引起。但是,当TEOA质量分数高于一定值时,如果继续增加TEOA质量分数,对接触角的影响反而比较小。原因在于膜表面的酰氯有一部分因为发生水解反应而不能与羟基发生酯化反应,致使改性剂TEOA的质量分数不能无限增加。高通量且抗污染能力强的滤膜一般都拥有较好的亲水性,而亲水性也是评价滤膜分离性能和抗污染能力的重要指标之一。总体而言,膜表面亲水性的提

高有利于膜通量和抗污染能力的提高。 P_1 -PA/PSF的WCA升高是因为疏水材料的引入,其WCA与PA/PSF比较接近。 P_1 -PA/PSF与PA/PSF的区别在于,尽管改性后WCA升高了,但是与 P_1 -PA/PSF相比,膜表面多了更多的亲水性片段,这将更有利于纳滤膜抗污染性能的提高。

表3 未改性膜和改性膜的水接触角

纳滤膜	水接触角 WCA/(°)	纳滤膜	水接触角 WCA/(°)
PA/PSF	52.0	T_4 -PA/PSF	31.0
T_1 -PA/PSF	44.0	T_5 -PA/PSF	30.5
T_2 -PA/PSF	36.0	P_1 -PA/PSF	57.0
T_3 -PA/PSF	34.0		

膜表面电位与抗污染性能密切相关,通过pH=7.5下Zeta电位的测量来评估膜表面电荷,结果如表4所示。

表4 pH=7.5时未改性膜和改性膜的表面电位

纳滤膜	Zeta 电位/mV	纳滤膜	Zeta 电位/mV
PA/PSF	-54	T_4 -PA/PSF	-44
T_1 -PA/PSF	-48	T_5 -PA/PSF	-43
T_2 -PA/PSF	-46	P_1 -PA/PSF	-52
T_3 -PA/PSF	-45		

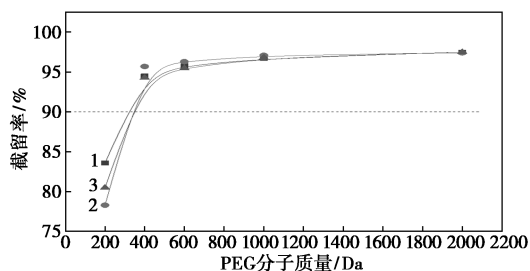
从表4中可以看出,基础膜及改性膜Zeta电位都是负值,说明复合膜均带有负电。随着TEOA质量分数的升高, T_i -PA/PSF表面的荷电性逐渐减弱,但是随着TEOA质量分数的增加,荷电性减弱的幅度在不断变小。这是由于TEOA接枝的酯化反应与酰氯水解反应存在竞争,所以在纳滤膜表面能够与TEOA发生反应的酰氯量有一定的限制。如果继续增加TEOA,酰氯也不能完全被反应掉。当TEOA改性膜引入PFTS后,膜表面电位下降归因于TEOA的引入,膜表面的电位发生显著变化说明改性的成功。对比分析图1、表1可以发现,纳滤膜对无机盐截留率的波动是由于膜表面的负电荷变化引起的。

2.4 纳滤膜的分离性能

2.4.1 截留分子质量

为避免Donnan效应的不同分子质量(200、400、600、1 000 Da和2 000 Da)聚乙二醇(PEG)中性溶质作为待测液溶质。测试条件为:电压为0.7 MPa、温度为25℃、PEG质量浓度为50 mg/L,通过错流试验后选取截留率为90%的PEG分子质量作为截留分子质量。3种膜截留率测定结果如图4所示。从图4中可以看出,3种膜的截留分子质量均在300 Da

左右,未出现明显变化,说明在改性过程中并未破坏聚酰胺层。



1—PA/PSF; 2— T_3 -PA/PSF; 3— P_1 -PA/PSF

图4 复合膜对不同分子质量的PEG的截留率

2.4.2 无机盐截留率

选取 NaCl 、 MgSO_4 和 Na_2SO_4 溶液对膜改性前后分离效果进行比较,结果如表5所示。从表5中可以看出,经过亲水改性的复合膜在无机盐待测液中的二价盐截留率稍有降低,一价盐溶液截留率基本不变。 P_1 -PA/PSF在无机盐待测液中的二价盐截留率有所提高,对一价盐溶液截留率改变较小。对比同一种复合膜对应的不同盐溶液截留率发现,盐溶液的截留效果依次是 $\text{Na}_2\text{SO}_4 > \text{MgSO}_4 > \text{NaCl}$ 。

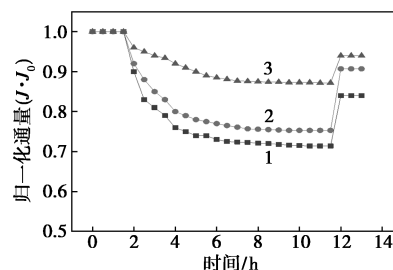
表5 复合膜对不同无机盐的截留率 %

纳滤膜	Na_2SO_4	MgSO_4	NaCl
PA/PSF	97.3	87.6	51.2
T_3 -PA/PSF	96.8	86.2	50.6
P_1 -PA/PSF	98.2	88.3	53.4

2.4.3 复合纳滤膜的抗污染性能

3种膜污染试验中归一化通量(J/J_0 , J 表示实时水通量, J_0 表示初始水通量)随时间变化情况如图5所示,相对应的通量恢复率和通量损失率如表6所示。从表6中可以看出,当初始水通量相同时,未改性膜的通量恢复率为84.0%,通量损失率为29.1%。亲水改性膜的通量损失率为23.7%,通量恢复率为90.7%,效果比未改性膜好。对于两性纳滤膜,通量损失率为11.4%,通量恢复率为94.0%,效果优于前两者。这可归因于改性纳滤膜形成的2个机制:一个为防污机制,亲水性结构区域有利于与水分子结合,形成致密的水合层,减少了污染物与膜表面接触;另一个为防垢机制,由于疏水性结构区域的存在,对污染膜进行清洗时,污染物在纯水流动产生剪切力的带动下,很快离开膜表面。表明经过两类物质耦合改性的 P_1 -PA/PSF具备较好的抗污染

性能。



1—PA/PSF; 2— T_3 -PA/PSF; 3— P_1 -PA/PSF

图5 复合纳滤膜的BSA污染试验

表6 3种膜在污染试验中通量损失和通量恢复情况

纳滤膜	恢复通量 $J_{w2}/$ ($\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$)	通量 恢复率 $FRR/\%$	稳定水通量 $J_{w1}/$ ($\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$)	通量 损失率 $DR_i/\%$
PA/PSF	58.8	84.0	49.6	29.1
T_3 -PA/PSF	63.5	90.7	53.4	23.7
P_1 -PA/PSF	65.8	94.0	61.0	11.4

3 结论

(1)选择三乙醇胺(TEOA)和全氟辛基三氯硅烷(PFTS)为改性单体,通过表面改性的方法对初生态纳滤膜进行功能化改性。TEOA通过羟基与纳滤膜表面残余的酰氯发生反应生成酯基成功接枝。

(2)当TEOA质量分数逐渐提升时,膜表面的亲水性随着羟基的量增多而增强,而负电性由于酰氯的减少而降低。当TEOA质量分数为4.5%时,转化率为72.6%,而PFTS与羟基之间的氢键接枝到纳滤膜表面,当PFTS质量分数增加的同时,纳滤膜表面的亲水性降低、负电性增强。

(3)SEM表征结果表明未改性的纳滤膜粗糙度低,而改性膜的表面有一些结节状的小结构,粗糙度有略微提升,但是3种膜内部结构均无大变化,说明复合膜的分离层状态保持良好。

(4)截留分子质量试验中,3种膜的截留分子质量都在300 Da左右,3种膜的孔径大小变化不明显。经过改性的复合膜对不同盐溶液的截留效果为: $\text{Na}_2\text{SO}_4 > \text{MgSO}_4 > \text{NaCl}$ 。

(5)在牛血清蛋白(BSA)抗污染试验中研究发现: P_1 -PS/PSF的抗污染性能最强,PA/PSF、 T_3 -PA/PSF、 P_1 -PA/PSF的通量恢复率分别为84.0%、90.7%和94.0%;通量损失率分别为29.1%、23.7%和11.4%。

(下转第124页)

- on the surface of a zeolitic imidazolate framework [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2021, 143(18): 7144-7153.
- [6] Yi F, Chen H, Huang L, *et al.* Effects of the acidity and shape selectivity of dealuminated zeolite beta on butene transformations [J]. *Fuel*, 2021, 300: 120694.
- [7] Shou H, Dasari P R, Broekhuis R R, *et al.* Cracking of butane on a Pt/H-ZSM-5 catalyst in the presence of hydrogen [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2022, 61(14): 4763-4773.
- [8] Gao S, Yi H. Adsorption of Cu^{2+} on Fe/SUZ-4 and its application as catalyst for methylene blue degradation [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2023, 354: 112552.
- [9] Wolski L, Sobanska K, Walkowiak A, *et al.* Enhanced adsorption and degradation of methylene blue over mixed niobium-cerium oxide-Unraveling the synergy between Nb and Ce in advanced oxidation processes [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 415: 125665.
- [10] Rakshit A, Chowdhury S, Acharjee A, *et al.* A synergistic combination of SDS and TX-100 for the catalytic oxidation of an aromatic alcohol in aqueous media [J]. *Research on Chemical Intermediates*, 2023, 49(9): 4025-4040.
- [11] Gao J, Lin Q, Yang T, *et al.* Preparation and characterization of ZSM-5 molecular sieve using coal gangue as a raw material via solvent-free method; Adsorption performance tests for heavy metal ions and methylene blue [J]. *Chemosphere*, 2023, 341: 139741.
- [12] Dong X, Lin Y, Ren G, *et al.* Catalytic degradation of methylene blue by fenton-like oxidation of Ce-doped MOF [J]. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects*, 2021, 608: 125578.
- [13] Yan H, He B, Zhao R, *et al.* Electrochemical aptasensor based on $\text{Ce}_3\text{NbO}_7/\text{CeO}_2 @ \text{Au}$ hollow nanospheres by using Nb. BbVCI-triggered and bipedal DNA walker amplification strategy for zearalenone detection [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 438: 129491.
- [14] Wang Y, Li D, Li K, *et al.* Enhanced propane and carbon monoxide oxidation activity by structural interactions of CeO_2 with $\text{MnO}/\text{Nb}_2\text{O}_{5-x}$ catalysts [J]. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2020, 267: 118363.
- [15] Yu H, Han J, An S, *et al.* Ce(III, IV)-MOF electrocatalyst as signal-amplifying tag for sensitive electrochemical aptasensing [J]. *Biosensors & Bioelectronics*, 2018, 109: 63-69.
- [16] Wang H, Yang G Q, Song Y H, *et al.* Defect-rich $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ solid solutions for oxidative dehydrogenation of ethylbenzene with CO_2 [J]. *Catalysis Today*, 2019, 324: 39-48.
- [17] Yuan Y, Chen S, Yao B, *et al.* Fe^{3+} -cysteine enhanced persulfate fenton-like process for quinclorac degradation: A wide pH tolerance and reaction mechanism [J]. *Environmental Research*, 2023, 224: 115447.
- [18] Liang H, Xiao K, Wei L, *et al.* Decomplexation removal of Ni(II)-citrate complexes through heterogeneous Fenton-like process using novel $\text{CuO-CeO}_2\text{-CoO}_x$ composite nanocatalyst [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 374: 167-176.
- [19] Wang X, He M, Nan Z. Effects of adsorption capacity and activity site on Fenton-like catalytic performance for Na and Fe co-doped $\text{g-C}_3\text{N}_4$ [J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 256: 117765.
- [20] Li X, Ni C, Yao C, *et al.* Development of attapulgite/ $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ nanocomposite as catalyst for the degradation of methylene blue [J]. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2012, 117: 118-124. ■

(上接第 117 页)

参考文献

- [1] 张金宁, 王颖颖. 膜分离技术在水处理方面的应用及其前景 [J]. *山东化工*, 2015, 44(21): 172-174.
- [2] Gao W, Liang H, Ma J, *et al.* Membrane fouling control in ultrafiltration technology for drinking water production: A review [J]. *Desalination*, 2011, 272(1): 1-8.
- [3] 吴浩伟. rGO/ZIF-8 改性纳滤膜的制备及苦咸水脱盐试验研究 [D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2020.
- [4] Aouni A, Fersi C, Ben Sik Ali M, *et al.* Treatment of textile wastewater by a hybrid electrocoagulation/nanofiltration process [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 168(2): 868-874.
- [5] Lau W J, Ismail A F, Goh P S, *et al.* Characterization methods of thin film composite nanofiltration membranes [J]. *Separation & Purification Reviews*, 2015, 44(2): 135-156.
- [6] 陈明星, 李荣健, 胡雪敏. 纳滤膜制备及其在染料分离领域的应用 [J]. *针织工业*, 2021, (7): 84-89.
- [7] 李新冬, 代武川, 袁佳彬, 等. 纳滤膜分离技术处理饮用水研究进展 [J]. *应用化工*, 2018, 47(8): 1767-1771.
- [8] 赵丽红, 郭佳艺. 膜分离技术在再生水中的应用及膜污染研究进展 [J]. *科学技术与工程*, 2021, 21(19): 7874-7883.
- [9] Ruan H, Li B, Ji J, *et al.* Preparation and characterization of an amphiphilic polyamide nanofiltration membrane with improved anti-fouling properties by two-step surface modification method [J]. *RSC Advances*, 2018, 8(24): 13353-13363.
- [10] 刘兆峰, 何灿, 刘淑琴, 等. 聚酰胺反渗滤膜复合膜改性研究进展 [J]. *化工新型材料*, 2020, 48(10): 54-57.
- [11] Zhang X, Wu Y, Wang J, *et al.* Microstructure, formation mechanism and antifouling property of multi-layered Cu-incorporated Al_2O_3 coating fabricated through plasma electrolytic oxidation [J]. *Ceramics International*, 2020, 46(3): 2901-2909.
- [12] Zhu X, Liang H, Tang X, *et al.* Supramolecular-based regenerable coating layer of a thin-film composite nanofiltration membrane for simultaneously enhanced desalination and antifouling properties [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(23): 21137-21149.
- [13] Nidhi Maalige R, Aruchamy K, Mahto A, *et al.* Low operating pressure nanofiltration membrane with functionalized natural nanoclay as antifouling and flux promoting agent [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 358: 821-830.
- [14] Zhang Y, Wei S, Hu Y, *et al.* Membrane technology in wastewater treatment enhanced by functional nanomaterials [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2018, 197: 339-348.
- [15] Yan F, Chen H, Lü Y, *et al.* Improving the water permeability and antifouling property of thin-film composite polyamide nanofiltration membrane by modifying the active layer with triethanolamine [J]. *Journal of Membrane Science*, 2016, 513: 108-116. ■