

普鲁士蓝基吸附膜的制备及其富铯性能研究

范文华, 孙小霞, 徐佳*

(中国海洋大学化学化工学院, 山东 青岛 266100)

摘要:通过共沉淀法合成 Co-Fe PBAs, 利用相转化技术将其掺杂于基膜, 随后通过界面聚合反应制备一种多功能纳滤膜 (PBAs/PAN-P), 用于高效去除 Cs⁺。实验结果表明, 当 Co-Fe PBAs 掺杂量为 60 mg 时, PBAs/PAN-P 膜展现出优异的性能, 吸附容量约为 254.33 mg/m²。整个吸附过程符合拟二阶动力学模型和 Langmuir 模型, 表明吸附主要为化学吸附, 具有单分子层吸附的特征。此外, 以 PBAs/PAN-P 膜为基膜制备的纳滤膜, 对 Cs⁺ 的截留率为 87.35%, 水通量为 36.51 L/(m²·h·bar), 性能显著优于 PAN-P NF 膜和商用 PSf NF 膜。

关键词: Co-Fe PBAs; 相转化法; 铯离子; 吸附膜

中图分类号: O69

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2026)01-0207-07

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2026.01.034

Fabrication and cesium enrichment performance study of prussian blue-based adsorption membranes

FAN Wen-hua, SUN Xiao-xia, XU Jia*

(School of Chemical Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266100, China)

Abstract: Co-Fe PBAs were synthesized via co-precipitation and doped into a base membrane using phase inversion technology. Subsequently, a multifunctional nanofiltration membrane was prepared through interfacial polymerization for efficient Cs⁺ removal. Experimental results indicated that when the doping amount of Co-Fe PBAs was 60 mg, the prepared PBAs/PAN-P membrane exhibited excellent performance, with an adsorption capacity of approximately 254.33 mg/m². The adsorption process conformed to the pseudo-second-order kinetic model and the Langmuir isothermal adsorption model, indicating that the adsorption was primarily chemical and featured monolayer adsorption. Moreover, the nanofiltration membrane prepared with the PBAs/PAN-P membrane as the base had a Cs⁺ rejection rate of 87.35% and water flux of 36.51 L/(m²·h·bar), significantly outperforming PAN-P NF membrane and commercial PSf NF membrane.

Key words: Co-Fe PBAs; phase inversion; cesium ions; adsorption membrane

全球正积极推进碳中和目标以应对气候变化^[1], 但能源转型面临挑战。核能被视为低碳能源的关键策略之一^[2], 但其会产生核废料的处理、核安全以及放射性核素(¹³⁷Cs、⁹⁰Sr、²³⁵U、¹³¹I、⁵⁷Co)污染^[3]等问题。放射性核素一旦释放, 可通过食物链对人类构成威胁^[4]。因此, 核能的可持续发展需解决放射性核素问题。吸附技术因高效、低成本而备受青睐, 普鲁士蓝(PB)及其类似物(PBAs)在去除¹³⁷Cs方面展现出巨大潜力。然而, 粉末式PB及PBAs应用时面临固液分离难题及高昂回收成本, 限制了材料的进一步应用。

为应对PB及PBAs在实际应用中的挑战, 科研人员通常采用两种策略: 一是将吸附剂与磁性材料结合, 制备可在外部磁场下实现固液分离的复合材料^[5]; 二是将吸附剂与聚合物结合, 以提高稳定性并解决粉末吸附剂聚集和回收率低的问题^[6]。目前, 研究最多的是将粉末吸附剂与聚合物相结合, 制

成珠粒^[7]、纳米纤维、膜材料^[8-9]和水凝胶或者海绵^[10-12]等宏观材料。膜分离技术因其常温操作、不涉及化学变化、良好的选择性、强适应性、无需相态变化和低能耗等优势^[13], 在处理铯污染方面具有广阔的应用前景。结合吸附与膜分离技术, 可充分发挥两者优势, 利用PB及PBAs的高选择性吸附和膜的高效分离性能, 实现铯的高效去除。

因此, 基于文献报道通过共沉淀法合成 Co-Fe PBAs, 对其进行表征和吸附性能测试。同时, 将制备的 Co-Fe PBAs 与聚合物结合, 构建具有特定功能的复合膜 (PBAs/PAN-P), 并对其吸附性能及吸附机理展开评估。在此基础上, 以该复合膜为基膜, 进行界面聚合反应, 制得 PBAs/PAN-P NF, 测定其纳滤性能及对 Cs⁺ 的截留能力。

1 试剂与仪器

试剂: 三水合亚铁氰化钾 (>98%)、聚丙烯腈

收稿日期: 2025-04-11; 修回日期: 2025-11-07

作者简介: 范文华 (2000-), 女, 硕士生, 研究方向为分离膜技术研发, 1140057239@qq.com; 徐佳 (1981-), 女, 博士, 教授, 研究方向为分离膜技术研发, 通讯联系人, jiapi2@163.com。

(PAN, $M_w = 149\ 000 \sim 151\ 000$), 阿拉丁试剂有限公司生产; 三氯化铁 (AR)、一水合柠檬酸 (AR)、二水合氯化铜 (AR)、六水合氯化钴 (AR)、*N,N*-二甲基甲酰胺 (DMF, AR)、聚乙烯吡咯烷酮 (PVP, AR)、氯化钠 (AR)、氯化镁 (AR)、硫酸钠 (AR)、正己烷 (AR), 国药集团化学试剂有限公司生产; 哌嗪 (PIP, 99%)、均苯三甲酰氯 (TMC, 纯度 > 98%), Sigma-Aldrich 生产。

仪器: 电子分析天平 (BSA224S), 超声波清洗机 (SB-4200DTD), 电热恒温鼓风干燥箱 (DHG-9070B), 超纯水仪 (UNIQUE-R20), 离心机 (H3-18K), pH 计 (PHS-3E), 电感耦合等离子体原子发射光谱仪 (Thermo TCA-630), 傅里叶变换红外光谱仪 (Tensor 27), 扫描电子显微镜 (S-4800), X 射线衍射 (Druker ADVANCE)。

2 实验方法

2.1 Co-Fe PBAs 的合成

根据文献 [14] 报道的方法合成 Co-Fe PBAs。称取一定量 $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$ 、 $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ 溶于水, 超声 10 min, 记为溶液 A; 称取一定量的 $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ 、 $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ 溶于水, 超声 10 min, 记为溶液 B; 取 20 mL 溶液 B 于烧杯中, 再取 20 mL 溶液 A 以 1 mL/min 的速度滴加到溶液 B, 温度维持在 40℃, 待溶液 A 完全加入溶液 B 后继续加热搅拌 30 min, 离心收集产物, 水洗、乙醇洗, 获得 Co-Fe PBAs, 放置在干燥箱中过夜。

2.2 PBAs/PAN-P 膜的制备

将 Co-Fe PBAs、PAN 和 PVP 加入 DMF 溶剂, 密封后在 60℃ 水浴锅中搅拌一天, 静置过夜。之后倾倒该铸膜液于玻璃板上, 刮成液膜, 浸入去离子水交换溶剂, 记为 PBAs/PAN-P 膜。

PAN-P 膜的制备采用类似方法, 但铸膜液中不加 Co-Fe PBAs。

2.3 界面聚合过程

将 PAN-P 膜、PBAs/PAN-P 膜和购买的 PSf 膜作为基膜, 通过界面聚合制备纳滤膜, 分别命名 PAN-P NF、PBAs/PAN-P NF 和 PSf NF。首先, 配置 0.1% PIP 和 0.1% TMC 的溶液, 并将基膜固定在特制的模具上; 其次, 将 PIP 溶液倒在膜表面, 浸润 2 min, 之后倒出多余的 PIP 溶液并用滚轮压干膜表面; 随后, 倒入 TMC 溶液, 1 min 后倒出多余的溶液, 并将膜放入 80℃ 的烘箱中固化 1 min; 最后, 用正己烷溶液冲洗掉膜表面剩余的 TMC, 将该膜浸泡

在去离子水中过夜以备用。

2.4 Co-Fe PBAs 的吸附实验

将指定量的吸附剂置于锥形瓶中, 然后加入 100 mL 浓度为 50 mg/L 的 Cs^+ 溶液。反应结束后, 通过离心法分离出上清液, 并进行适当稀释。随后, 采用 ICP-MS 分析样品中 Cs^+ 的浓度。根据式 (1) 计算吸附容量 (Q_e):

$$Q_e = [V(C_0 - C_e)]/m \quad (1)$$

式中, C_0 为溶液初始 Cs^+ 浓度, mg/L; C_e 为吸附平衡时 Cs^+ 浓度, mg/L; V 为溶液体积, L; m 为吸附剂的质量, g。

将指定量的吸附剂投入 Cs^+ 溶液中, 以 HCl 或 NaOH 溶液调整其 pH。反应后, 离心取上清液稀释, 用 ICP-MS 测定 Cs^+ 的浓度, 计算 Q_e 。

将不同量的吸附剂置于 Cs^+ 溶液中, 反应结束后离心取上清液稀释, 通过 ICP-MS 测定 Cs^+ 的浓度, 计算 Q_e 。

2.5 吸附机理的探究

为了了解 Co-Fe PBAs 对 Cs^+ 的吸附过程, 运用拟一阶动力学模型和拟二阶动力学模型针对实验数据展开拟合。

拟一阶动力学模型方程式:

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 t \quad (2)$$

其中, t 为时间, min; Q_t 为当时间为 t 时 Co-Fe PBAs 的吸附容量, mg/g; Q_e 为吸附平衡时 Co-Fe PBAs 的吸附容量, mg/g; k_1 为速率常数, min^{-1} 。

拟二阶动力学模型方程式:

$$Q_t = k_2 t Q_e^2 / (1 + Q_e t k_2) \quad (3)$$

其中, t 为时间, min; Q_t 为当时间为 t 时 Co-Fe PBAs 的吸附容量, mg/g; Q_e 为吸附平衡时 Co-Fe PBAs 的吸附容量, mg/g; k_2 为速率常数, min^{-1} 。

为了了解吸附 Cs^+ 的作用机制, 采用 Langmuir 模型和 Freundlich 模型对获得的实验数据进行拟合处理。

Langmuir 模型方程式:

$$Q_e = Q_m [K_L C_e / (1 + K_L C_e)] \quad (4)$$

其中, C_e 为吸附平衡时 Cs^+ 的浓度, mg/L; Q_m 为吸附剂表面完全被 Cs^+ 覆盖时的最大理论吸附容量, mg/g; Q_e 为吸附平衡时 Co-Fe PBAs 的吸附容量, mg/g; K_L 为与结合点的亲和力有关的 Langmuir 常数, L/mg。

Freundlich 模型方程式:

$$Q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (5)$$

其中, n 为吸附剂与吸附质之间亲和力强度无量纲常数; C_e 为吸附平衡时 Cs^+ 的浓度, mg/L ; K_F 为与吸附容量有关的 Freundlich 常数, $mg^{1-1/n} \cdot L^{1/n}/g$; Q_e 为吸附平衡时 Co-Fe PBAs 的吸附容量, mg/g 。

2.6 PBAs/PAN-P 膜的静态吸附实验

同 2.4 测试步骤。

2.7 PBAs/PAN-P NF 膜的性能测试

采用串联板式错流纳滤测试系统进行膜的纳滤性能测试。为了在板式错流纳滤测试系统中建立稳定性, 使用去离子水对膜在 8 bar 下预压 30 min, 以便充分压实膜表面; 预压结束后将压力调整到 6 bar, 运行 10 min 后用 10 mL 的离心管收集渗透液, 并记录渗透液的质量以及收集的时间, 通过式 (6)、(7) 计算膜的纯水通量 J_w ($L/m^2 \cdot h$) 和纯水渗透通量 A ($L/m^2 \cdot h \cdot bar$)。

$$J_w = [V/(A_m \times \Delta t)] \times 100\% \quad (6)$$

$$A = J_w/\Delta P \quad (7)$$

其中, V 为渗透液的体积, L ; A_m 为膜的有效面积, m^2 ; Δt 为接样品时的时间, h ; ΔP 为跨膜压力差, bar 。

分别配置 2 000 mg/L 的 $NaCl$ 、 $MgCl_2$ 和 Na_2SO_4 溶液, 以及 1×10^{-6} 的 $CsCl$ 溶液, 将进料液纯水替换为所配置的盐溶液, 运行 25 min 后用 10 mL 的离心管收集渗透液, 并记录渗透液的质量以及收集的时间。膜的纳滤性能可由截留率评价, 通过式 (8) 计算纳滤膜对 3 种盐的截留率。

$$R(\%) = (1 - C_p/C_f) \times 100\% \quad (8)$$

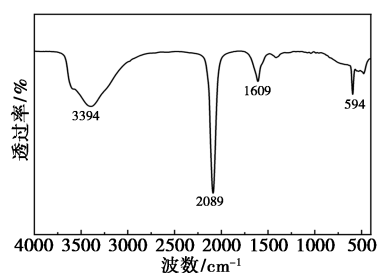
其中, R 为截留率, %; 而 C_f 和 C_p 分别为进料液和渗透液中的盐浓度, mg/L 。

3 结果与讨论

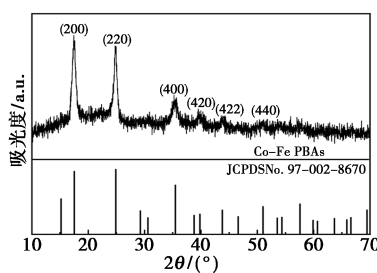
3.1 表征结果

3.1.1 Co-Fe PBAs 的结构表征

图 1(a) 是 Co-Fe PBAs 的 FT-IR 图。如图 1(a) 所示, 594 cm^{-1} 处的特征峰归因于 Fe—C 和 N—Co 键的生成^[15]; $1\ 609 \text{ cm}^{-1}$ 处出现的吸收峰归因于柠檬酸修饰的 Co-Fe PBAs 结构中—COO—的伸缩振动; $2\ 089 \text{ cm}^{-1}$ 处出现的吸收峰归因于—C≡N—键的拉伸^[16], $3\ 394 \text{ cm}^{-1}$ 处出现的吸收峰归因于—OH 键的强伸缩振动^[17]。图 1(b) 为 Co-Fe PBAs 的 XRD 图谱, 在 17° 、 24° 、 35° 、 39° 、 43° 、 51° 处出现衍射峰, 与 $Co_2Fe(CN)_6$ 标准卡片对比得知对应的晶面为 (200)、(220)、(400)、(420)、(422)、(440)。



(a) FT-IR 图谱



(b) XRD 图谱

图 1 Co-Fe PBAs 的 FT-IR 和 XRD 图谱

图 2 为 Co-Fe PBAs 的 SEM 图, 从图 2 中可以观察到 Co-Fe PBAs 表面存在大量的孔隙。通过 N_2 吸附-脱附等温线计算出 Co-Fe PBAs 的 BET 表面积为 $\sim 181.77 \text{ m}^2/g$, 显著高于商业 PB ($\sim 26.8 \text{ m}^2/g$)^[18]。图 3(a) 为 77.3 K 液氮条件下 Co-Fe PBAs 表现出 IV 型等温吸附曲线^[19]。图 3(b) 为 Co-Fe PBAs 的 BJH 解吸孔径分布, 显示出均匀的介孔孔径, 其孔径为 22.05 nm (表 1)。图 4 展示了 Co-Fe PBAs 的热重 (TGA) 图。该图表明, Co-Fe PBAs 的失重过程分为两个阶段: 第一阶段涉及配位水和间隙水分子的蒸发^[20]; 第二阶段是—C≡N—键的断裂与分解^[16]。

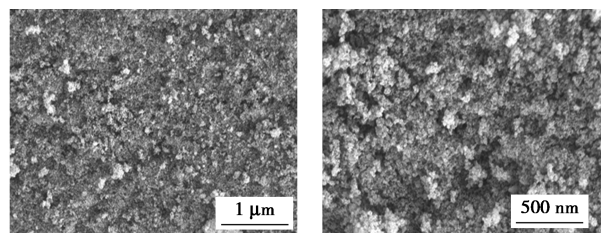
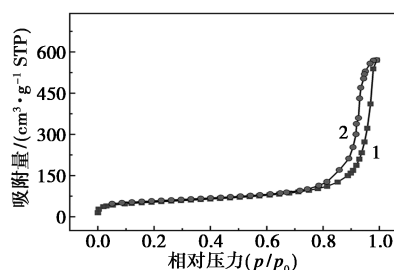
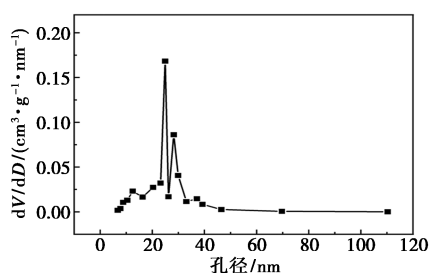


图 2 不同倍数下 Co-Fe PBAs 的 SEM 图



1—吸附; 2—脱附

(a) N_2 吸附-脱附等温线



(b) 孔径分布

图 3 Co-Fe PBAs 的氮气吸附-脱附等温线和孔径分布

表 1 Co-Fe PBAs 孔结构参数

材料	$S_{BET}/(m^2 \cdot g^{-1})$	孔径/nm	孔容/ $(cm^3 \cdot g^{-1})$
Co-Fe PBAs	181.77	22.05	0.44

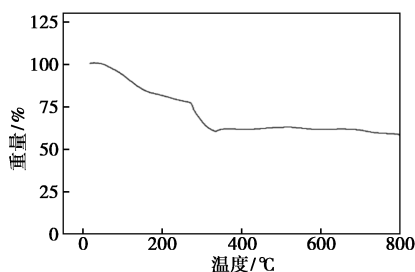
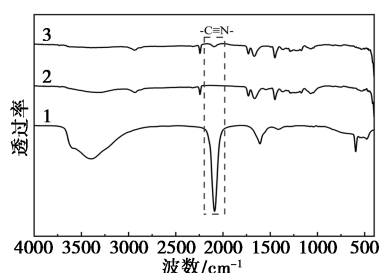


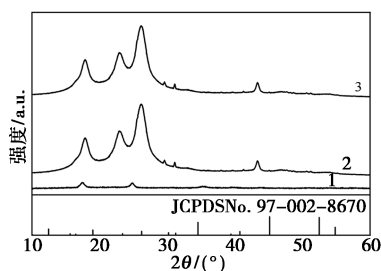
图 4 Co-Fe PBAs 的热重曲线图

3.1.2 PBAs/PAN-P 膜的结构表征

利用 FT-IR 表征 Co-Fe PBAs、PAN-P 和 PBAs/PAN-P, 如图 5(a) 所示。从 PBAs/PAN-P 膜的谱线可以看出, $2\ 089\ cm^{-1}$ 处为 Co-Fe PBAs 结构



(a) FT-IR 图谱



(b) XRD 图谱

1—Co-Fe PBAs; 2—PAN-P 膜; 3—PBAs/PAN-P 膜

图 5 FT-IR 和 XRD 图

中的 $-C \equiv N-$ 伸缩振动导致的吸收峰^[16]; $2\ 244\ cm^{-1}$ 及 $1\ 450\ cm^{-1}$ 处为 PAN-P 的 $-C \equiv N-$ 的伸缩振动峰和 C—H 的面外、面内弯曲振动峰, 且 $2\ 937\ cm^{-1}$ 处出现不对称的 $-CH_2-$ 的伸缩振动峰^[21]。图 5(b) 的 XRD 谱显示, Co-Fe PBAs 和 PAN-P 膜在 $10 \sim 60^\circ$ 范围内具有相似的特征峰, 且 PBAs/PAN-P 膜也表现出相同的特征峰。

图 6 的 SEM 分析显示, PAN-P 膜表面光滑, PBAs/PAN-P 膜表面粗糙, 孔隙增多。这可能是由于 Co-Fe PBAs 的添加破坏了 PAN 分子间的交联, 增加了孔隙率。

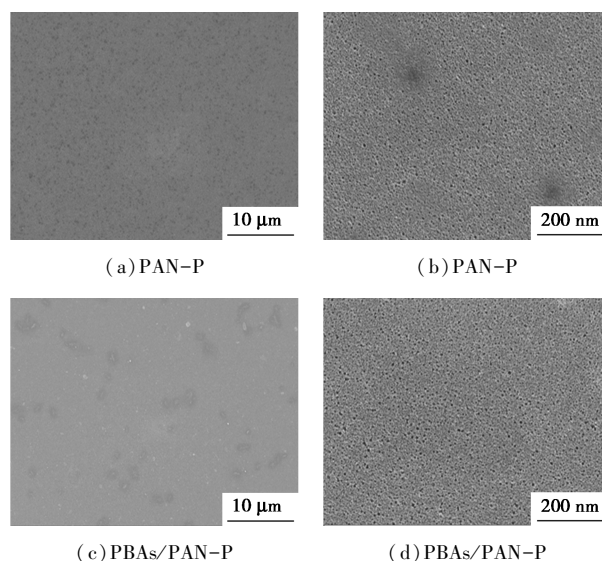


图 6 不同倍数下膜的 SEM 图

3.2 Co-Fe PBAs 的吸附性能

3.2.1 Co-Fe PBAs 吸附性能的影响

图 7(a) 揭示了溶液 pH 对 Co-Fe PBAs 吸附性能的影响。在 pH 为 3 和 5 时, 由于 H^+ 浓度高, 与 Cs^+ 竞争吸附位点, 导致吸附容量较低。随着 pH 增至 7、9、11, H^+ 浓度降低, 竞争减弱, 吸附容量增加^[19]。图 7(b) 显示固液比的影响。随着固液比的增加, Co-Fe PBAs 的吸附容量先增后减, 而 Cs^+ 去除率持续上升。在固液比低于 $0.1\ g/L$ 时, Co-Fe PBAs 用量增加, 吸附位点增多, 吸附容量上升^[22]。固液比达到 $0.1\ g/L$ 时, 吸附容量达峰值, 进一步增加则导致吸附容量下降。图 7(c) 显示吸附时间对 Co-Fe PBAs 吸附容量的影响, 在 2 h 内 Co-Fe PBAs 吸附容量迅速上升, 并在 12 h 时达到平衡, 此时对应的吸附容量为 $\sim 270.71\ mg/g$, 对 Cs^+ 的去除率达到 91%。在吸附初期, 由于表面吸附位点丰富, Cs^+ 吸附速率高。然而, 随着时间推移, 吸附位点逐渐饱和, 导致吸附速率下降。

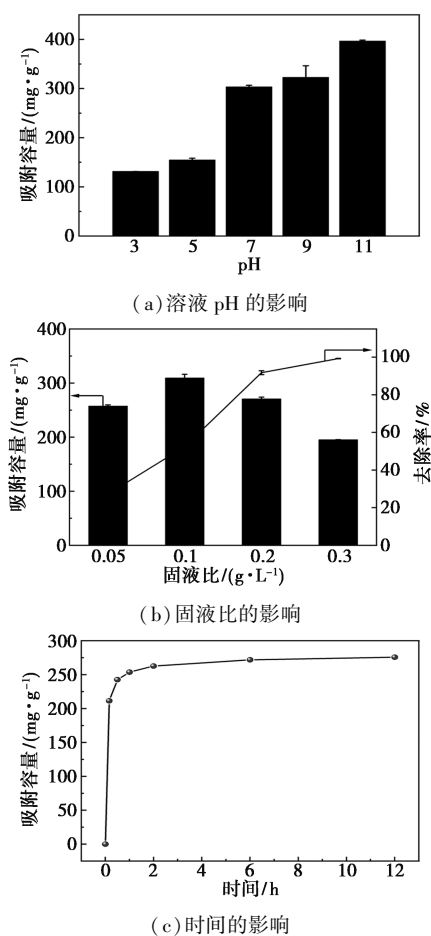


图7 Co-Fe PBAs 吸附容量的影响因素

3.2.2 Co-Fe PBAs 吸附机理的研究

图8(a)的拟合结果和表2的拟合参数表明,Co-

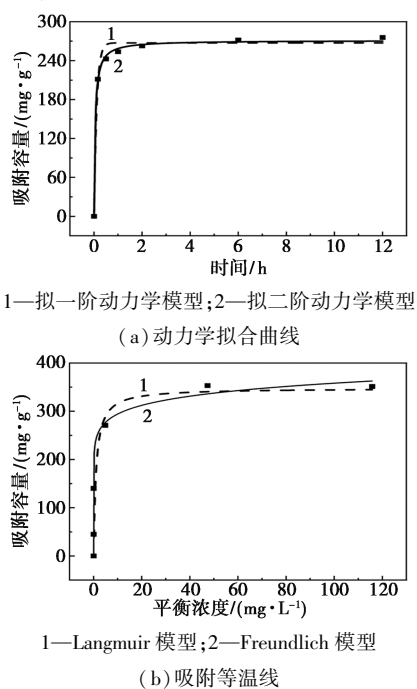


图8 Co-Fe PBAs 的动力学拟合曲线和吸附等温线

Fe PBAs 对 Cs^+ 的吸附更符合拟二阶动力学模型 ($R^2=0.99$), 表明化学吸附主导吸附过程。图8(b)和表3显示,Langmuir 模型 ($R^2=0.98$) 比 Freundlich 模型 ($R^2=0.76$) 更好地拟合吸附数据,表明吸附过程为单分子层吸附。

表2 Co-Fe PBAs 吸附 Cs^+ 的动力学模拟参数

拟一阶动力学模型			拟二阶动力学模型		
吸附容量/ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	速率常数/ (min^{-1})	R^2	吸附容量/ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	速率常数/ ($\text{g}^{-1}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$)	R^2
261.90	10.05	0.98	271.13	0.08	0.99

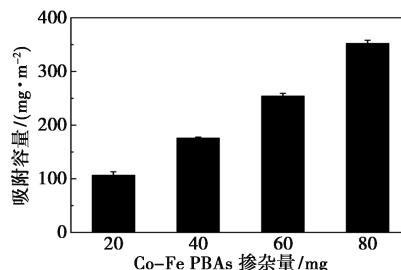
表3 Co-Fe PBAs 吸附 Cs^+ 的 Langmuir 和 Freundlich 模型拟合参数

Langmuir 模型			Freundlich 模型		
吸附容量/ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	Langmuir 常数/ ($\text{mL}\cdot\text{mg}^{-1}$)	R^2	Freundlich 常数/ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	n	R^2
360.27	0.63	0.98	241.67	12.5	0.76

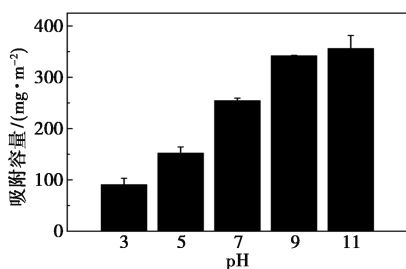
3.3 PBAs/PAN-P 膜的吸附性能

3.3.1 PBAs/PAN-P 膜吸附容量的影响

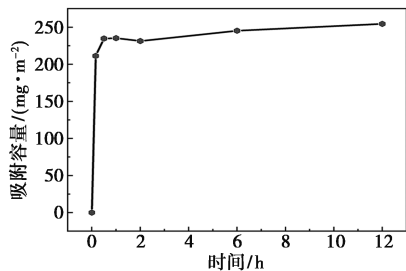
图9为各因素对 PBAs/PAN-P 膜吸附容量的影响。图9(a)显示,PBAs/PAN-P 膜的吸附容量随 Co-Fe PBAs 掺杂量增加而增大,但掺杂量超过 60 mg 时,由于 DMF 溶剂饱和,Co-Fe PBAs 无法完全溶解^[23]。因此,后续实验采用 60 mg 为掺杂量,在此条件下该膜的吸附容量为 $\sim 254.33 \text{ mg/m}^2$ 。图9(b)表明,溶液 pH 显著影响膜的吸附容量。酸性条件下吸附容量低,可能是由于 H^+ 与 Cs^+ 竞争吸附位点;碱性条件下吸附容量增加,可能是由于 pH 升高降低了 H^+ 浓度,减少了竞争,同时膜表面的 $-\text{C}\equiv\text{N}$ 基团水解生成 $-\text{COO}^-$ 基团,增强了对 Cs^+ 的吸附^[24]。图9(c)表明,PBAs/PAN-P 膜在 30 min 内吸附容量迅速上升,12 h 达到平衡,斜率随时间减小,反映了吸附位点逐渐饱和。图9(d)显示,吸附容量与 Cs^+ 初始浓度正相关,低浓度下,膜中吸附位点多,吸附能力随 Cs^+ 浓度增加而快速增加;高浓度时,吸附位点饱和,吸附能力增加有限。



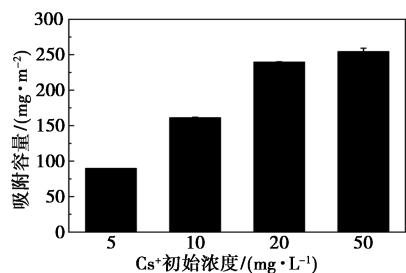
(a) Co-Fe PBAs 掺杂量的影响



(b) 溶液 pH 的影响



(c) 时间的影响

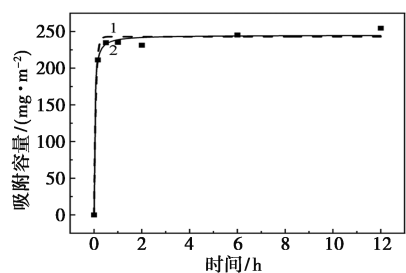


(d) Cs⁺ 初始浓度的影响

图 9 PBAs/PAN-P 膜吸附容量的影响因素

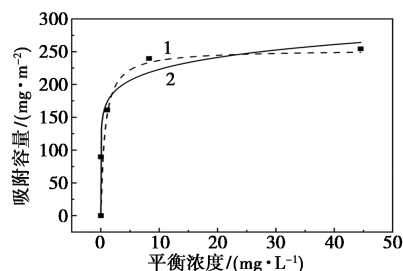
3.3.2 PBAs/PAN-P 膜吸附机理的研究

PBAs/PAN-P 膜的吸附动力学研究结果如图 10 和表 4、表 5 所示。由图 10(a) 及表 4 可知, 拟二阶动力学模型 ($R^2 = 0.9943$) 的拟合结果明显优于拟一阶动力学模型 ($R^2 = 0.9911$), 且其预测的平衡吸附容量 ($\sim 244.96 \text{ mg/m}^2$) 更接近实验值 ($\sim 254.33 \text{ mg/m}^2$), 表明化学吸附在吸附过程中起主导作用。此外, 从图 10(b) 和表 5 对比得知, Langmuir 模型 ($R^2 = 0.99$) 比 Freundlich 模型 ($R^2 = 0.74$) 更好地拟合了数据, 表明吸附过程为单分子层吸附。



1—拟一阶动力学模型; 2—拟二阶动力学模型

(a) 动力学拟合曲线



1—Langmuir 模型; 2—Freundlich 模型

(b) 吸附等温线

图 10 PBAs/PAN-P 膜的动力学拟合曲线和吸附等温线

表 4 PBAs/PAN-P 膜去除 Cs⁺ 的动力学模拟参数

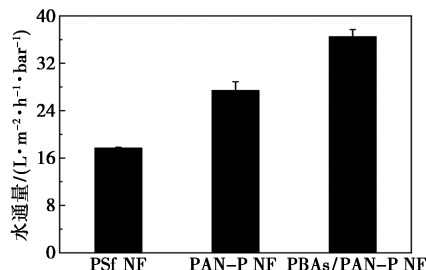
拟一阶动力学模型			拟二阶动力学模型		
吸附容量/ ($\text{mg}\cdot\text{m}^{-2}$)	速率常数/ (min^{-1})	R^2	吸附容量/ ($\text{mg}\cdot\text{m}^{-2}$)	速率常数/ ($\text{m}^2\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$)	R^2
240.24	13.18	0.9911	244.96	0.16	0.9943

表 5 PBAs/PAN-P 膜去除 Cs⁺ 的 Langmuir 和 Freundlich 模型拟合参数

Langmuir 模型			Freundlich 模型		
吸附容量/ ($\text{mg}\cdot\text{m}^{-2}$)	Langmuir 常数/ ($\text{mL}\cdot\text{mg}^{-1}$)	R^2	Freundlich 常数/ ($\text{mg}\cdot\text{m}^{-2}$)	n	R^2
258.30	1.53	0.99	171.88	9.09	0.74

3.4 PBAs/PAN-P NF 膜的截留性能研究

PBAs/PAN-P NF 膜的截留性能研究结果如图 11。图 11(a) 表明, PBAs/PAN-P NF 膜的水通量最高, 达到 $\sim 36.51 \text{ L}/(\text{m}^2\cdot\text{h}\cdot\text{bar})$, 这可能是由于 Co-Fe PBAs 掺杂增加了膜的孔径和孔隙率。在纳滤性能方面, PBAs/PAN-P NF 膜对 Na_2SO_4 的截留率仍保持在 $\sim 95\%$, 而对 NaCl 和 MgCl_2 的截留率下降较为显著。此外, PBAs/PAN-P NF 膜对 Cs^+ 的截留率从 PAN-P NF 膜的 33.81% 提升至 87.35% , 约 2.58 倍, 这表明 Co-Fe PBAs 的掺杂优化了基膜结构。与商品膜 PSf NF 相比, PBAs/PAN-P NF 膜对 Cs^+ 的截留率提高了 1.8 倍。



(a) 水通量

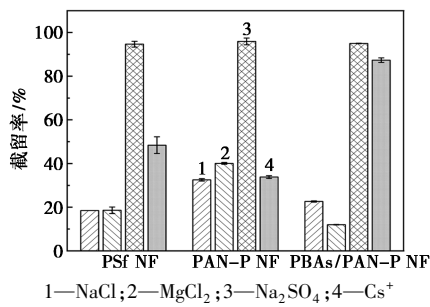
(b) 3 种膜对盐和 Cs⁺ 的截留率

图 11 PSf NF、PAN-P NF 和 PBAs/PAN-P NF 膜的水通量以及截留率

4 结论

(1) 通过共沉淀法合成了 Co-Fe PBAs, 采用相转化法制备了 PBAs/PAN-P 膜, 随后通过界面聚合反应制备了多功能的 PBAs/PAN-P NF 纳滤膜。

(2) 在 pH 为 7、固液比 0.2 g/L 条件下, Co-Fe PBAs 吸附容量达 ~270.71 mg/g, Cs⁺ 去除率为 91%。Co-Fe PBAs 晶体结构稳定, 比表面积为 181.77 m²/g, 吸附过程符合 Langmuir 模型和拟二阶动力学模型。

(3) 掺杂 60 mg Co-Fe PBAs 时, PBAs/PAN-P 膜性能最佳, 吸附容量 ~254.33 mg/m²。整个吸附过程符合拟二阶动力学模型和 Langmuir 模型, 表明吸附主要为化学吸附, 具有单分子层吸附特征。

(4) 以 PBAs/PAN-P 为基膜的纳滤膜, 对 Cs⁺ 的截留率为 ~87.35%, 是 PAN-P NF 膜的 2.58 倍, 是 PSf NF 膜的 1.8 倍, 水通量增至 ~36.51 L/(m²·h·bar)。

参考文献

- [1] Li G X, Yang Y L, Li Z J, *et al.* Electricity demand forecasting and power supply planning under carbon neutral targets[J]. *Energy Reports*, 2025, 13: 2740–2751.
- [2] Wojciechowski W, Streimikiene D, Wojciechowski A, *et al.* The role of nuclear energy in low carbon energy transition: Evidence from panel data approach in EU[J]. *Environ Sci Pollut Res Int*, 2023, 30(59): 124353–124373.
- [3] Jing X Z, Li H R, Di Z, *et al.* Scavenging radionuclide by shapeable porous materials[J]. *Chempluschem*, 2024, 89(11): e202400364.
- [4] 陈立奇, 何建华, 林武辉, 等. 海洋核污染的应急监测与评估技术展望[J]. *中国工程科学*, 2011, 13(10): 34–39, 82.
- [5] Jia R, Zhang Y, Li S, *et al.* Magnetic adsorbents for removal of bisphenol A: Design strategies of materials and adsorption mechanisms[J]. *Chemosphere*, 2024, 368: 143790.
- [6] Liu S, Yan B, Han Y, *et al.* Iron-doped titanium lithium-ion Sieves@ Sodium alginate-enhanced carboxymethyl cellulose aerogels: A synergistic leap in adsorption and sustainability[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2025, 489: 144696.
- [7] Song J, Park C, Kim S, *et al.* In situ growth of metal hexacyanoferra-

te crystals on alginate beads for effective removal of radioactive cesium (¹³⁷Cs) from seawater[J]. *Separation and Purification Technology*, 2023, 323: 124488.

- [8] Bian Q, Zhang M, Liu Y, *et al.* Layered double hydroxide-assisted fabrication of Prussian Blue membranes for precise molecular sieving[J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2022, 61(1): e202113662.
- [9] Lin H, Fang Q, Wang W, *et al.* Prussian blue/PVDF catalytic membrane with exceptional and stable Fenton oxidation performance for organic pollutants removal[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 273: 119047.
- [10] Yang N, Guo X, Yu J, *et al.* Solar driven enhanced adsorption of radioactive Cs⁺ and Sr²⁺ from nuclear wastewater by chitosan-based aerogel embedded with Prussian blue analog[J]. *J Hazard Mater*, 2025, 485: 136955.
- [11] Wang J, Wang X, Shao K, *et al.* Spongy porous CuFe Prussian blue deposited MXene nanosheets for quick removal of cesium ions from wastewater and seawater[J]. *Separation and Purification Technology*, 2023, 327: 124863.
- [12] Wi H, Kim H, Oh D, *et al.* Surface modification of poly(vinyl alcohol) sponge by acrylic acid to immobilize Prussian blue for selective adsorption of aqueous cesium[J]. *Chemosphere*, 2019, 226: 173–182.
- [13] Wang Z, Yuan S, Wang D, *et al.* N-Oxide zwitterionic-based anti-fouling loose nanofiltration membranes with superior water permeance and effective dye/salt separation[J]. *Environ Sci Technol*, 2025, 59(11): 5856–5865.
- [14] Kumar V, Mahar R, Sandal N. Optimizing Prussian blue synthesis: Exploring the influence of synthesis parameters on maximum binding capacity of Prussian blue for thallium[J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2025, 334: 1311–1322.
- [15] Hu J, Chen S, Zhang N, *et al.* Porous composite CMC-KCuFC-PEG spheres for efficient cesium removal from wastewater[J]. *New Journal of Chemistry*, 2019, 43(24): 9658–9665.
- [16] Eun S, Kim B, Kim M, *et al.* Effect of incorporated transition metals on the adsorption mechanisms of radioactive cesium in Prussian blue analogs[J]. *Water Res*, 2025, 268(Pt B): 122700.
- [17] Liu L, Tricard S, Peng X, *et al.* Tuning the electronic structure and hydrophilicity of Prussian-blue type catalysts by incorporation of alkylpyrazinium bromides, for enhanced activity[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2022, 647: 118889.
- [18] Wang N, Ma W, Du Y, *et al.* Prussian blue microcrystals with morphology evolution as a high-performance photo-fenton catalyst for degradation of organic pollutants[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(1): 1174–1184.
- [19] Yang X, Lin M, Chu J, *et al.* Preparation of highly hydrophilic cesium ion sieve and its performance in adsorbing Cs⁺[J]. *Chemical Physics*, 2025, 588: 112438.
- [20] Shi J, Du M, Zhang G, *et al.* Structural properties, design strategies, and morphology control of micro/nanoscaled prussian blue and its analogues[J]. *Materials Today Chemistry*, 2024, 38: 102063.
- [21] Huang C, Liu Y, Yang S, *et al.* Fabrication and acoustic absorption properties of electrospun polyacrylonitrile nanofiber membranes[J]. *Physica Scripta*, 2025, 100(2): 025902.
- [22] 刘雪. 改性聚丙烯腈膜的制备及其对含铈模拟废水中铈的去除性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学, 2023.
- [23] 于海霞, 陈茜, 黄莹莹, 等. 一种 Co-Fe PBA 衍生的 Co/Fe 基氧化物纳米花材料的制备方法及应用. CN 117658232A[P]. 2024-03-08.
- [24] 赵凡, 陈秀梅, 张文刚, 等. 氨基和羧基功能化磁性微球去除水溶液中 Cd(II) 和 Pb(II)[J]. *硅酸盐通报*, 2017, 36(12): 4302–4307. ■