【化学与化工 / Chemistry and Chemical Engineering】

基于脂环族酰氯单体制备用于镁锂分离的纳滤膜

赵思恒[1]，叶海星[2]，赵盛超[3]，牛青山[1]

1）深圳大学高等研究院，广东深圳518060；2）中国石油大学(华东)材料科学与工程学院，山东青岛266580；3）中国石油大学(华东)化学化工学院，山东青岛266580

摘　要：纳滤(nanofiltration，NF)膜在盐湖提锂中潜力巨大，但低渗透性和低选择性问题阻碍了其进一步发展. 选用具有一定空间构象的脂环族酰氯单体1,3,5-环己三甲酰氯(1,3,5-cyclohexyl triformyl chloride，HTC)用作油相单体，通过与水相单体聚乙烯亚胺(polyethyleneimine，PEI)的界面聚合(interfacial polymerization，IP)反应制备用于镁锂分离的纳滤膜. 通过调整分离层内部结构和优化膜表面化学性质，提升纳滤膜整体性能. 研究结果表明，以HTC为有机相单体制备的纳滤膜比传统的以均苯三甲酰氯(trimesoyl chloride，TMC)制备的纳滤膜具有更大的孔径和厚度以及更好的润湿性，且渗透性和镁锂分离因子均优于传统纳滤膜；制备PEI-HTC纳滤膜的最优条件为：相对分子质量为1 800 u(1 u = 1 Da)、质量浓度为0.1 g/L的PEI水溶液和0.01 g/L的HTC-正己烷溶液反应60 s；以最优条件制备的PEI-HTC纳滤膜的渗透性为47.30 L/(m^2·h·MPa)，是传统纳滤膜的2倍，PEI-HTC纳滤膜的分离因子为12.37，是传统纳滤膜的1.61倍. 长期运行下，PEI-HTC纳滤膜保持了良好的选择性和结构稳定性，在盐湖提锂中有较大的应用价值.

关键词：化学分离工程；膜分离；聚乙烯亚胺；脂环族酰氯；界面聚合；高渗透性能纳滤膜；镁锂分离

中图分类号：TQ028　　**文献标志码：**A　　**DOI：**10.3724/SP.J.1249.2024.04471

Preparation of nanofiltration membranes based on alicyclic chloride monomers for magnesium-lithium separation

ZHAO Siheng[1], YE Haixing[2], ZHAO Shengchao[3], and NIU Qingshan[1]

1) Institute for Advanced Study, Shenzhen University, Shenzhen 518060, Guangdong Province, P. R. China

2) School of Materials Science and Engineering, China University of Petroleum (East China), Qingdao 266580, Shandong Province, P. R. China

3) College of Chemistry and Chemical Engineering, China University of Petroleum (East China), Qingdao 266580, Shandong Province, P. R. China

Abstract: Nanofiltration (NF) membranes have great potential for lithium extraction from salt lakes, however, issues like low permeability and low selectivity have impeded further development. This study introduces 1, 3, 5-cyclohexane tricarbonyl chloride (HTC), an alicyclic chloride monomer with a certain spatial conformation, as the oil-phase monomer for preparing NF membranes via interfacial polymerization (IP) reaction with polyethyleneimine (PEI) as the aqueous-phase monomer. The overall performance of NF membranes is improved by adjusting the internal

Received: 2023-12-23; **Accepted:** 2024-01-25; **Online** (CNKI)**:** 2024-06-04
Foundation: National Natural Science Foundation of China (U2006230); Shenzhen Basic Research Foundation (JCYJ20210324095202008)
Corresponding author: Professor NIU Qingshan (qjasonniu@szu.edu.cn)
Citation: ZHAO Siheng, YE Haixing, ZHAO Shengchao, et al. Preparation of nanofiltration membranes based on alicyclic chloride monomers for magnesium-lithium separation [J]. Journal of Shenzhen University Science and Engineering, 2024, 41(4): 471-479. (in Chinese)

http://journal.szu.edu.cn

structure of the separation layer and optimizing the chemical properties of the membrane surface. The research results show that the NF membranes fabricated using HTC as the organic phase monomer exhibit larger pore size and thickness, and superior wettability than traditional NF membranes synthesized with trimethyl chloride (TMC). Moreover, the permeability and magnesium-lithium separation factors are superior to traditional NF membranes. The permeability of the PEI-HTC NF membrane prepared under optimal conditions is 47.30 L/(m²·h·MPa), doubling that of traditional NF membranes. The separation factor of the PEI-HTC NF membrane is 12.37, being 1.61 times that of traditional NF membranes. Under long-term operation, the PEI-HTC NF membrane maintains good selectivity and excellent structural stability, demonstrating great potential for application in lithium extraction from salt lakes.

Key words: chemical separation engineering; membrane separation; polyethyleneimine; alicyclic chloride; interfacial polymerization; nanofiltration membrane with high permeability; magnesium-lithium separation

可充电锂离子电池因具有比能量高、比功率高和生产成本低等优点，广泛应用于电动汽车、便携式电子设备和固定式存储等领域[1-2]. 随着锂离子电池的快速推广，对锂及其化合物的需求也与日俱增[3-4]. 盐湖卤水的特点是Mg^{2+}和Li^+含量比率高，盐湖提锂(包括煅烧、吸收、萃取和膜分离技术)[5]的生产成本低于矿石提锂，尤其是膜分离工艺. 其中，纳滤膜技术对多价离子的截留率高，对1价离子的渗透性好，具有广泛的应用前景. 然而，商用纳滤膜通常是聚酰胺基复合膜，由胺和酰基氯化物在油水界面处进行界面聚合而成[6-7]，它们大多是带负电荷的膜，对Mg^{2+}和Li^+的排斥反应较低，选择性较差. 受Donnan平衡效应和尺寸排斥效应的限制，传统的聚酰胺膜(polyamide，PA)不能完全分离盐湖卤水中的Li^+和Mg^{2+}，而只能降低Mg^{2+}和Li^+含量的比率. 因此，新型膜分离材料的研究迫在眉睫.

根据尺寸排斥效应和Donnan平衡效应，已经采用许多方法来提高离子选择性. 包括在分子水平上设计新型单体[8]、多层结构设计[9]、加入功能性水溶性或油溶性添加剂[10]、表面改性和加入水相添加剂[11]等. ZHANG等[12]研究发现，将纳米颗粒或带电化学品添加到铸膜溶液中制备超滤膜，并通过界面聚合形成纳米膜能够增强离子分离性能. WU等[13]通过将胺官能化离子液体接枝到PA纳米膜表面上，制造了带正电荷的纳滤膜，实现了Li^+和Mg^{2+}的选择性为8.20. 聚乙烯亚胺是形成带正电荷PA纳滤膜的常见胺单体，表现出良好的Li^+和Mg^{2+}分离性能[14-15]. XU等[16]使用双季铵盐改性聚乙烯亚胺(polyethyleneimine，PEI)基PA膜，制备出Li^+和Mg^{2+}选择性为15.60的纳滤膜. 此外，在含有碳纳米管的功能化多孔载体上形成的PEI-均苯三甲酰氯(trimesoyl chloride，TMC)PA膜，也可以有效分离盐水中的Li^+和Mg^{2+}[16]. LI等[17]首次在聚丙烯腈表面上通过将1,4-双(3-氨基丙基)哌嗪和TMC聚合制备了一种带正电荷的聚酰胺复合纳滤中空纤维膜，Li^+和Mg^{2+}的选择性为2.60，氯化镁和氯化锂之间的截留差高达47.50%，显示出正电纳滤膜在镁锂分离方面的巨大潜力. 因此，制备带正电的纳滤膜是分离镁锂的有效方法.

本研究通过合成一种脂环族酰氯1,3,5-环已三甲酰氯(1,3,5-cyclohexyl triformyl chloride，HTC)，将其作为有机相单体，以PEI为水相单体，采用界面聚合法制备一种新型正电纳滤膜(PEI-HTC). 与传统有机相单体均苯三甲酰氯制备的PEI-TMC纳滤膜进行性能对比和物理化学性质表征，证明PEI-HTC纳滤膜在镁锂分离纳滤膜领域更有应用前景.

1 实 验

1.1 材料与设备

1,3,5-环已烷三羧酸(1,3,5-cyclohexane tricarboxylic acid，HTA)、氯化亚砜($SOCl_2$)、PEI(相对分子质量分别为0.6、1.8、10、25和70 ku，1 u = 1 Da)均购自上海Sigma-Aldrich化学试剂有限公司；TMC购自TCI化学试剂有限公司；聚乙二醇(poly(ethylene glycol)，PEG，相对分子质量分别为100、200、300、400和600 u)、LiCl、NaCl、$MgCl_2$、$MgSO_4$和Na_2SO_4均购自西陇科学股份有限公司；聚砜(polysulfone，PSF)超滤膜由蓝星东丽膜业有限公司提供. 超纯水电导率小于2.0 μS/cm，为实验室自制.

所用实验设备有：傅里叶变换红外光谱仪(Fourier Transform infrared spectrometer，FTIR；Vertex7.0，德国Bruker公司)、X射线光电子能谱仪(X-ray photoelectron spectroscopy，XPS；K-Alpha，美

http://journal.szu.edu.cn

国 Thermo Fisher Scientific 公司）、核磁共振波谱仪（Bruker 600 MHz，德国 Bruker 公司）、扫描电子显微镜（scanning electron microscope，SEM；QUANTA FEG 650，美国 FEI 公司）、接触角测量仪（DSA25，德国 Kruss 公司）、总有机碳分析仪（TOC-L，日本 Shimadzu 公司）、Zeta 电位分析仪（SurPASSTM3，奥地利 Anton-Paar 公司）、离子色谱仪（CIC-D120，青岛盛瀚色谱技术有限公司）、原子力显微镜（atomic force microscope，AFM；Innova，德国 Bruker 公司）、电导率仪（FE38，梅特勒-托利多（上海）有限公司）和高压平板膜实验设备（TYLG-19，济南博纳生物技术有限公司）.

1.2　HTC 单体的合成

将 HTA（10.8 g，0.05 mol）与氯化亚砜（$SOCl_2$，23.8 g，0.2 mol）在 80 ℃下回流反应 12 h．反应结束后，将剩余物质在 165 ℃、0.45 mmHg 柱下蒸馏，然后将所得产物在正己烷中沉淀过滤，得到最终产品 HTC，产率为 70%．

1.3　纳滤膜的制备

图 1（a）为 PEI-HTC 纳滤膜和 PEI-TMC 纳滤膜的反应机理．图 1（b）为 PEI-HTC 纳滤膜和 PEI-TMC 纳滤膜的制膜流程．具体步骤如下：① 将 PSF 支撑层（10 cm × 14 cm）平铺在相同大小的亚克力板上，用硅胶框和亚克力框固定．② 用去离子水冲洗 PSF 膜表面，并用风刀吹掉膜表面残留的小水珠，之后选用相对分子质量为 1 800 u、质量浓度为 0.1 g/L 的 PEI 水溶液（30 mL）浸渍 5 min 后，倒出多余的溶液，用风刀去除掉多表面残留的液珠．③ 将 0.01 g/L 的 HTC-正己烷溶液（20 mL）倒入膜表面并保持 60 s，然后倒出多余的 HTC 溶液，并用正己烷冲洗膜表面．④ 将膜在烘箱（60 ℃）中热处理 5 min，制备的膜命名为 PEI-HTC 纳滤膜，并储存在去离子水中以备测试和表征．此为最优条件制备的纳滤膜，其他条件下制备的 PEI-HTC 纳滤膜请扫描论文末页

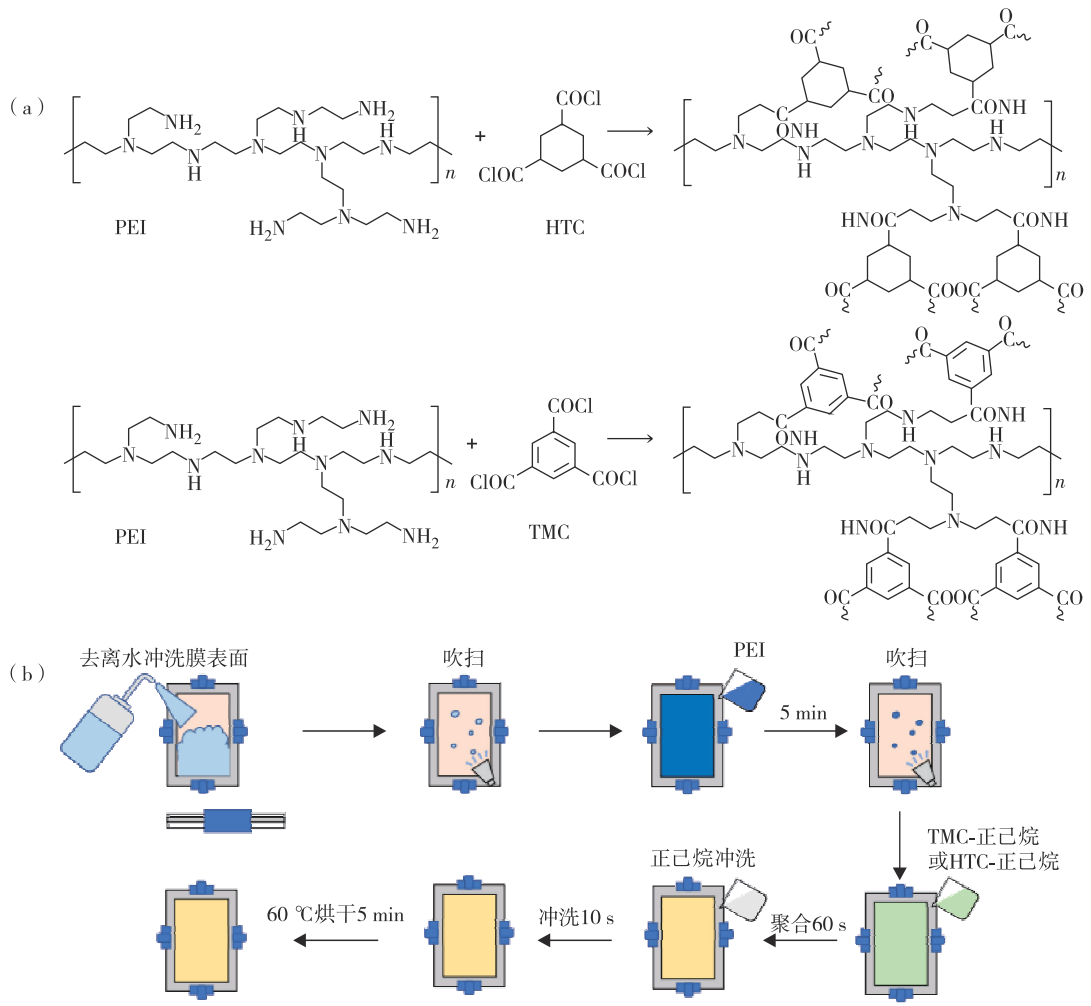


图 1　（a）PEI-HTC 与 PEI-TMC 的反应机理及（b）制膜流程

Fig. 1　(a) Reaction mechanism diagram of PEI-HTC and PEI-TMC and (b) film-making flow diagram.

http://journal.szu.edu.cn

右下角二维码查看补充材料图S1. 采用与PEI-HTC纳滤膜相同制备条件，制备PEI-TMC纳滤膜.

1.4 纳滤膜的性能参数评价

使用错流过滤装置对膜性能进行测试，测试所用膜池的有效面积为28.49 cm^2，进料液流速设置为6 L/min，通过冷却循环设备将进料液控制在25 ℃，测试压力为1.0 MPa，测试料液包括Na_2SO_4、$MgSO_4$、$MgCl_2$、LiCl和NaCl共5种溶液，质量浓度均为2 g/L.

根据式(1)计算水通量

$$F = \frac{V}{Apt} \tag{1}$$

其中，F为水通量，单位：L/(m^2·h·MPa)；V为透过液的体积，单位：L；p为测试压力，单位：MPa；A为有效膜面积，单位：m^2；t为渗透时间，单位：h.

纳滤膜截留率R为

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

其中，C_p和C_f分别是渗透液和料液的电导率，单位：μS/cm.

使用不同质量镁锂比(magnesia-lithium ratio，MLR；$m(Mg^{2+})/m(Li^+)$)的氯化镁和氯化锂混合溶液，固定氯化锂的质量浓度为0.2 g/L，测试纳滤膜在$m(Mg^{2+}):m(Li^+)$分别为5、10、20、30和50条件下Mg^{2+}和Li^+的分离性能，Mg^{2+}和Li^+的分离因子S为

$$S = \frac{c_p(Mg^{2+})}{c_p(Li^+)} \frac{c_f(Li^+)}{c_f(Mg^{2+})} \tag{3}$$

其中，$c_p(Mg^{2+})$和$c_f(Mg^{2+})$分别为渗透液和原料液中Mg^{2+}的浓度；$c_p(Li^+)$和$c_f(Li^+)$分别为渗透液和原料液中Li^+的浓度.

此外，通过在1.0 MPa下错流测试评估纳滤膜长期(74 h)运行的稳定性. 使用氯化镁和氯化锂混合溶液作为进料液($m(Mg^{2+}):m(Li^+)=5$). 每12 h进行1次取样测试.

通过中性溶质传质模型得到纳滤膜的孔径分布. 首先，根据式(4)和式(5)得到PEG分子的截留率(R_2)和PEG分子的斯托克斯直径(d_s)，拟合R关于d_s的对数函数曲线[18-19]. 根据得到的关系曲线，在$R=50\%$时，可计算出溶质分子的平均直径(u_p). 几何偏差(σ_p)指截留分别为84.13%和50.00%处d_s的比值. 最后，根据式(6)概率密度函数计算纳滤膜的表面孔径分布曲线[18].

$$R_2 = \left(1 - \frac{\rho_p(TOC)}{\rho_f(TOC)}\right) \times 100\% \tag{4}$$

$$d_s = 33.46 \times 10^{-12} \times M_r^{0.557} \tag{5}$$

$$\frac{dR_2(d_p)}{dd_p} = \frac{1}{d_p \ln \sigma_p} \exp\left[- \frac{\left(\ln d_p - \ln u_p\right)^2}{2\left(\ln \sigma_p\right)^2} \right] \tag{6}$$

其中，ρ_p(TOC)和ρ_f(TOC)分别为渗透液和原料液中的总有机碳(total organic carbon，TOC)的质量浓度，单位：mg/L；M_r为对应PEG的相对分子质量；d_p为膜的孔径，单位：nm.

2 结果与讨论

2.1 HTC单体的表征

核磁共振氢谱(^{1}H nuclear magnetic resonance spectra，^{1}H NMR)$CDCl_3$，显示，化学位移$\delta=2.88$(m，3 H，OC-CH)、2.74(d，3 H，CH)、1.69(q，3 H，CH). 制备的HTC单体纯度较高，可满足界面聚合的需要. 详细核磁结果请扫描论文末页右下角二维码查看补充材料图S2.

2.2 纳滤膜的结构表征

图2(a)和(b)分别为PSF基膜、PEI-HTC纳滤膜和PEI-TMC纳滤膜的红外光谱图以及局部放大光谱. PEI-HTC纳滤膜和PEI-TMC纳滤膜均在1 650 cm^{-1}处表现出显著的吸收峰，这是酰胺基团中的C═O的特征峰[20]，在2 928 cm^{-1}和2 854 cm^{-1}处为质子化伯胺和质子化仲胺的特征峰，表明两种有机相单体参与的界面聚合反应均生成有聚酰胺活性层，相对于PEI-TMC来说，PEI-HTC纳滤膜的C═O特征峰更明显，证明HTC的界面聚合反应更充分，具有更多的酰胺基团. 表1为3种膜的XPS光谱结果，由表1可见，相较于PSF支撑层的O和N含量，两种纳滤膜的O和N含量均有所增加，而S含量减少，其原因是聚酰胺活性层引入. 图2(c)和(d)分别为PEI-HTC和PEI-TMC纳滤膜的N1s分峰图，可以看出，HTC纳滤膜的N—C═O含量更高，而TMC纳滤膜则是—N^+H_3含量更高，这主要是由于HTC单体较大的构象迁移率增加了HTC单体与胺单体的反应速率[21-22]，快速的反应可以在较短的时间内迅速形成聚酰胺活性层，其交联度要高于PEI-TMC膜.

2.3 纳滤膜的形貌表征

不同含量HTC与PEI所形成膜的表面和厚度的SEM图请扫描论文末页右下角二维码查看补充材料

http://journal.szu.edu.cn

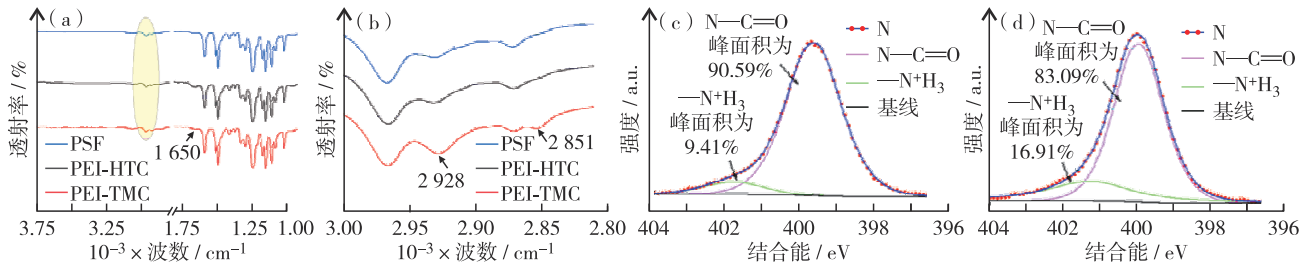


图2　纳滤膜结构表征的结果　(a)PSF 基膜、PEI-HTC 纳滤膜和 PEI-TMC 纳滤膜的 FTIR 光谱；(b)为(a)图中标黄区域局部放大图；(c)PEI-HTC 纳滤膜的 N1 分峰；(d)PEI-TMC 纳滤膜的 N1 分峰

Fig. 2　Results of nanofiltration membrane structure characterization. (a) FTIR spectra of PSF base membrane, PEI-HTC nanofiltration membrane and PEI-TMC nanofiltration membrane. (b) A local enlarged view of the yellow area in (a). (c) N1 peak of PEI-HTC nanofiltration membrane. (d) N1 peak of PEI-TMC nanofiltration membrane.

表1　PSF 基膜、PEI-HTC 纳滤膜和 PEI-TMC 纳滤膜的元素摩尔百分数

Table 1　Mole percentage of elements of PSF, PEI-HTC nanofiltration membrane and PEI-TMC nanofiltration membrane　%

滤膜	x(C)	x(N)	x(O)	x(S)
PEI-HTC	66. 56	11. 45	16. 69	1. 13
PEI-TMC	74. 68	8. 82	15. 33	1. 16
PSF	78. 38	0	17. 02	4. 60

图 S3．由图 S3 可知，当 HTC 的浓度较低时，界面聚合时 HTC 单体很快被反应完，制备的膜表面形貌显示出结节结构且厚度较薄，当油相浓度逐渐增加，表面形貌更为致密，相应的厚度也逐渐增大(从 60 nm 增至 133 nm)，但是 SEM 表征出的活性层与基膜的分界线并不明显，且读数存在一定的误差，因此采用 AFM 测试活性层厚度，所得数据更为准确．图 3 为 PSF 基膜、PEI-TMC 纳滤膜和 PEI-HTC 纳滤膜表面的 SEM 和 AFM 图像．由图 3 可见，PSF 基膜表面存在大量的小孔，纳滤膜表面均出现经典的结节状结构，但是 PEI-TMC 纳滤膜的凸起较大，PEI-HTC 纳滤膜的凸起较小．由 AFM 扫描结果可知，PSF 基膜表面的均方根粗糙度 R_q = 4. 08 nm，平均粗糙度 R_{avg} = 5. 37 nm，PEI-HTC 纳滤膜表面的 R_q = 3. 38 nm，R_{avg} = 4. 29 nm，表面变的更加光滑．这是因为 PEI 和 HTC 之间的活性更高，更容易形成光滑致密的活性层，而光滑的表面和较低的粗糙度有利于渗透通量的提升[23]．TMC 单体的活性没有 HTC 单体高，导致界面聚合成膜速度更慢，表面更粗糙，所以膜表面的平均粗糙度有所上升．

活性层厚度也是影响纳滤膜渗透性能的重要因素之一．图 4 为 AFM 测试得到的 PEI-TMC 和 PEI-

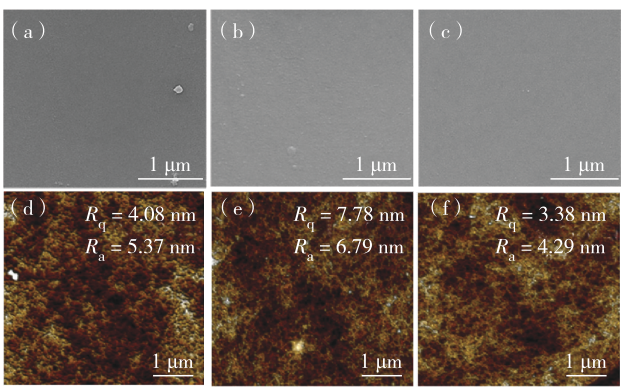


图3　纳滤膜形貌表征的结果　(a)PSF 基膜、(b)PEI-TMC 和(c)PEI-HTC 纳滤膜的 SEM 图；(d)PSF 基膜、(e)PEI-TMC 和(f)PEI-HTC 纳滤膜的 AFM 图

Fig. 3　Results of morphology characterization of nanofiltration membranes. (a), (b) and (c) are the SEM images of the PSF support layer, PEI-TMC nanofiltration membrane, and PEI-HTC nanofiltration membrane, respectively. (d), (e) and (f) are the AFM image of the PSF support layer, PEI-TMC nanofiltration membrane, and PEI-HTC nanofiltration membrane, respectively.

HTC 纳滤膜的界聚酰胺活性层厚度，PEI-TMC 纳滤膜活性层的厚度为 36. 10 nm 左右，PEI-HTC 纳滤膜活性层厚度为 45. 80 nm 左右．其中，图 4(c)和(d)分别为图 4(a)和(b)中绿色虚线对应处的截面高度分布．因为 TMC 和 HTC 存在分子结构上的差别，TMC 是苯环的刚性平面结构，HTC 是环己烷的“椅式”或“船式”结构，PEI 与 TMC 界面聚合所形成的活性层更致密，孔径更小，而 HTC 更趋向于形成松散的活性层，因此 TMC 参与反应更容易达到自限制界面聚合[24]，抑制活性层厚度的提升，而 PEI 与 HTC 形成的活性层更疏松，PEI 更容易向上进行扩散，更容易形成更厚的活性层，在长期运行中膜性能可以更为稳定．

http://journal.szu.edu.cn

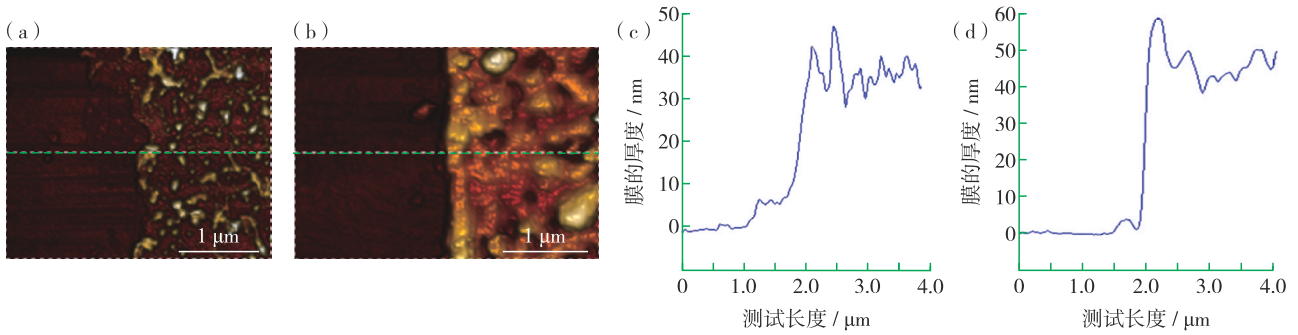


图4 (a)PEI-TMC和(b)PEI-HTC纳滤膜的AFM图；(c)PEI-TMC和(d)PEI-HTC纳滤膜截面高度分布

Fig. 4 (a) PEI-TMC nanofiltration membranes and (b) PEI-HTC nanofiltration membranes and (c), (d) their cross section height distribution.

2.4 纳滤膜的表面性质及孔径分布

图5(a)为3种膜的Zeta电位表征．与PSF支撑层不同的是，PEI-TMC纳滤膜与PEI-HTC纳滤膜表面均带有较强的正电性，随着pH值减小，纳滤膜表面正电性进一步增强，这是因为制备的纳滤膜采用的水相单体是PEI，PEI拥有丰富的胺基，未反应完全的胺基质子化导致膜表面带正电荷．从图5(a)中可以观察到，PEI-TMC膜的正电性比HTC纳滤膜要强，在pH = 7时，PEI-HTC膜的电位小于PEI-TMC膜，这也印证了两种不同纳滤膜的N1s分峰图中TMC纳滤膜的质子化胺基含量更高的结论．图5(b)为膜的水接触角表征．聚酰胺纳滤膜表面相较于PSF支撑层的亲水性更好，这是因为亲水性酰胺键的生成．PEI-HTC膜和PEI-TMC膜，两者的润湿性和亲水性仅存在很小的差距，相比较而言，PEI-TMC膜因为羧基和质子化胺基的形成使其亲水性更好[25]，而PEI-HTC纳滤膜反应更完全一些，表面残留的亲水基团没有PEI-TMC纳滤膜丰富．

图5(c)和(d)分别为PEI-TMC和PEI-HTC纳滤膜的截留分子量和孔径分布．PEI-TMC纳滤膜的截留相对分子质量为291 u，平均孔径为0.48 nm，PEI-HTC纳滤膜的截留相对分子质量为375 u，平均孔径为0.91 nm，比PEI-TMC纳滤膜的大，PEI-TMC纳滤膜孔半径(0.24 nm)小于Mg^{2+}半径(0.43 nm)和Li^{+}半径(0.38 nm)的水合半径范围，其对Mg^{2+}和Li^{+}的截留能力都很强，分离效率低．PEI-HTC纳滤膜的孔半径(0.45 nm)则主要集中在大于Mg^{2+}和Li^{+}的水合半径处，但其孔径正态分布的峰值更靠近Mg^{2+}和Li^{+}的水合半径区间，所以表现出比TMC纳滤膜更好的镁锂分离效果[5]．另外，HTC纳滤膜的孔径比TMC更大，也为其水通量提高做出一定贡献，孔径越大水分子越容易通过．

2.5 纳滤膜的分离性能

图6(a)为PEI-HTC纳滤膜和PEI-TMC纳滤膜对5种单盐的截留率．由图6(a)可见，两种膜的截留率具有相同的规律：$MgCl_2 > MgSO_4 > NaCl > LiCl > Na_2SO_4$．这是因为纳滤膜分离机理是有多重因素共同作用的，两种纳滤膜均呈现正电性，对阳离子

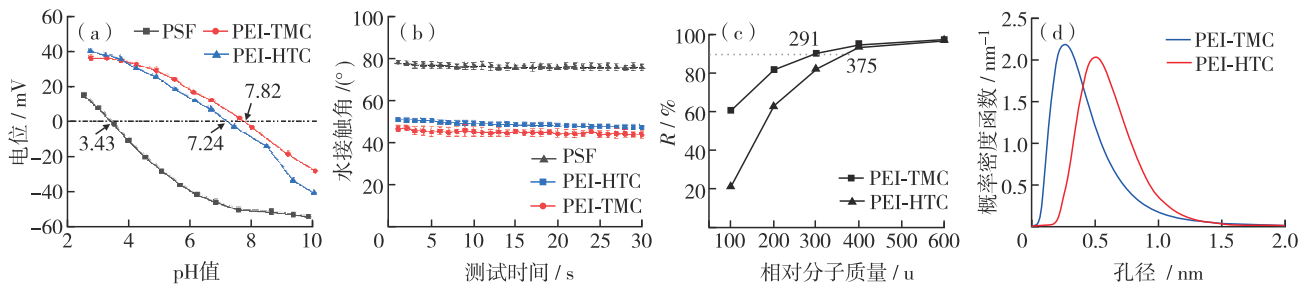


图5 PSF基膜、PEI-HTC纳滤膜和PEI-TMC纳滤膜的(a)Zeta电位和(b)水接触角；PEI-HTC和PEI-TMC纳滤膜的(c)截留分子量和(d)孔径分布

Fig. 5 (a) Zeta potential and (b) water contact angle of PSF support layer, PEI-HTC nanofiltration membrane, and PEI-TMC nanofiltration membrane; (c) molecular weight cutoff and (d) pore size distribution of PEI-HTC nanofiltration membrane and PEI-TMC nanofiltration membrane.

http://journal.szu.edu.cn

(Mg^{2+}、Na^+和Li^+)有排斥作用，对阴离子(SO_4^{2-}和Cl^-)有吸引作用．但根据不同离子所拥有的电荷数量，所受到静电作用也有强弱之分，如Mg^{2+}携带两个单位正电荷所以其受到的排斥力要比携带1个单位正电荷的Na^+和Li^+要强，SO_4^{2-}也正是因为携带两个单位的负电荷，所以受到的吸引力要比携带1个单位的Cl^-要强．另外，PEI-TMC纳滤膜的各种盐截留率比PEI-HTC膜的都更高，原因是其孔径更小，因此对离子的截留率更高．图6(b)为两种纳滤膜的渗透选择性测试结果，PEI-TMC纳滤膜的水通量为26.50 L/(m^2·h·MPa)，镁锂分离因子为7.66；PEI-HTC纳滤膜的水通量为47.30 L/(m^2·h·MPa)，镁锂分离因子为12.37．PEI-HTC纳滤膜的渗透通量约为PEI-TMC纳滤膜的2倍，且镁锂分离因子是PEI-TMC纳滤膜的1.61倍．综合各方面，HTC比TMC更适合作为镁锂分离纳滤膜的有机相单体．图6(c)测试了不同MLR混合溶液的镁锂分离因子．由图6(c)可以看出，随着MLR增大，PEI-TMC纳滤膜的分离因子从9.04下降到4.87，PEI-HTC纳滤膜的从14.91下降到了5.74．随着MLR的升高，溶液中的Mg^{2+}含量增加，膜表面富集更多的Mg^{2+}，导致其穿过膜的驱动力增强，更多的Mg^{2+}穿过膜进入渗透液．PEI-TMC纳滤膜对Li^+的截留率过高，导致其镁锂分离因子却并不如PEI-HTC纳滤膜的高．

表2对PEI-HTC膜与文献报道的膜的镁锂分离因子进行了比较．由表2可见，PEI-HTC膜的分离因子高于已报道的商用纳滤膜(如美国通用电气公司的DK膜为3.20，杜邦陶氏NF 90膜为2.10)，也优于大部分PEI-TMC聚酰胺纳滤膜(分离因子范围为5.90～13.20)．对比结果表明，PEI-HTC膜在镁锂分离方面具有良好的分离选择性．

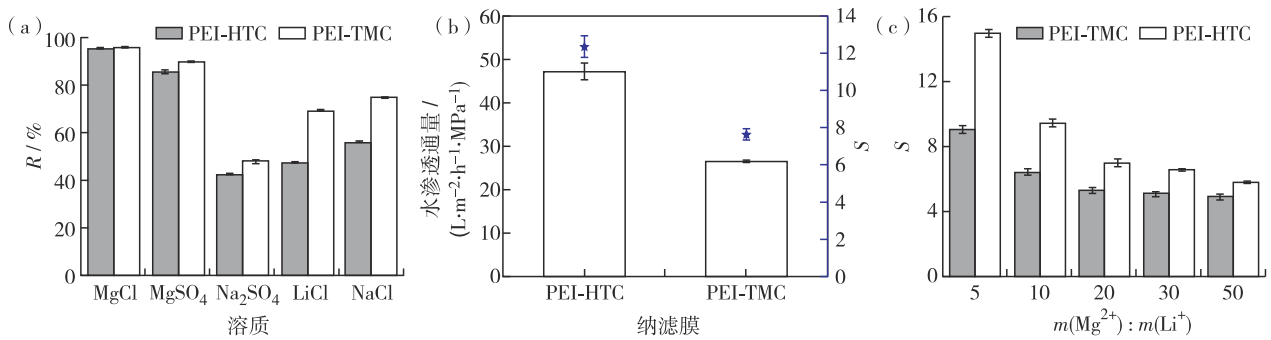


图6　PEI-TMC和PEI-HTC纳滤膜对(a)1价和2价盐的截留效果、(b)渗透选择性和(c)不同MLR混合溶液的镁锂选择性

Fig. 6　The effect of PEI-TMC nanofiltration membrane and PEI-HTC nanofiltration membrane on (a) monovalent/bivalent salt retention, (b) osmoselectivity, and (c) MG-lithium selectivity of different MLR mixed solutions.

表2　PEI-HTC膜的Li^+和Mg^{2+}分离因子与文献报道膜的比较

Table 2　The separation factor (Li^+ and Mg^{2+}) of PEI-HTC membrane was compared with that of reported membranes

纳滤膜	S	水渗透通量/(L·m^{-2}·h^{-1}·MPa^{-1})	数据来源
PEI-HTC	12.35	47.30	本研究
PES-(CNC-COOH)-PEI-TMC	5.85	34.00	[26]
DK	3.20	28.00	[27]
NF 90	2.10	46.70	[28]
DAIB	5.71	39.00	[29]
QBPD	5.20	136.00	[30]
PEI-PDA-PI	11.40	7.00	[31]
PES-(PIP-PHF)-TMC	13.20	67.00	[32]

稳定性是膜的重要参数，为探究纳滤膜的稳定性，采用MLR为5的混合溶液对纳膜在1.0 MPa压力下进行74 h的长时间运行测试，并配合离子色谱对各时间的渗透液离子浓度进行表征，结果如图7．由图7可见，纳滤膜在26 h分离因子有小幅度上升，这是因为纳滤膜的持续压实，所以对Mg^{2+}和Li^+的截留均有小幅度提升，而渗透性能会有轻微下降．因此，运行74 h后，PEI-TMC和PEI-HTC纳滤膜的分离因子分别从9.04和14.91提升到11.31和16.82，水渗通透量则从47.30 L/(m^2·h·MPa)和26.50 L/(m^2·h·MPa)分别下降至42.70 L/(m^2·h·MPa)和23.60 L/(m^2·h·MPa)．纳滤膜在长期运行下性能始终维持在可接受范围内，具有良好的长期运行稳定性．

http://journal.szu.edu.cn

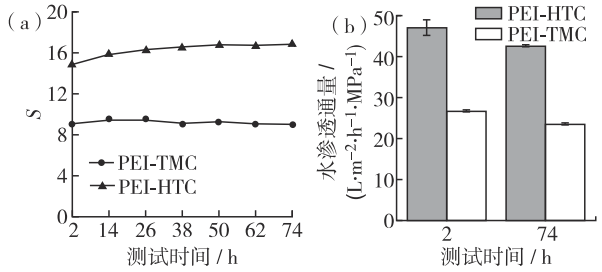


图7 PEI-TMC和PEI-HTC纳滤膜的(a)分离因子和(b)渗透性随运行时间变化

Fig. 7 (a) Separation factor and (b) permeability of PEI-TMC and PEI-HTC nanofiltration membranes varied with running time.

结 语

合成出脂环族酰氯单体HTC与PEI制备出的带正电的纳滤膜均表现出优异的镁锂分离选择性，该纳滤膜的分离因子达到12.35，水通量为47.30 L/(m^2·h·MPa)．FTIR和XPS表征证明，PEI-HTC和PEI-TMC纳滤膜的活性层成功形成，通过测算元素和基团含量以及观察表面形貌，推测PEI-HTC纳滤膜反应更完全、更平缓．Zeta电位和接触角结果表示，PEI-HTC纳滤膜的亲水性和正电性比PEI-TMC纳滤膜更低，PEI-HTC纳滤膜的活性层厚度为45.80 nm左右，增强了纳滤膜的稳定运行性．PEI-HTC纳滤膜的截留分子量为375 u，平均孔径为0.91 nm，比PEI-TMC纳滤膜大，具有更好地润湿性，有利于提升渗透性能．PEI-HTC纳滤膜具有更优异的1价和2价盐的分离能力，无论是在渗透性和选择性上都适合应用于镁锂分离领域．

基金项目：国家自然科学基金资助项目(U2006230)；深圳市基础研究计划资助项目(JCYJ20210324095202008)
作者简介：赵思恒(zhaosihengz@163.com)，深圳大学博士研究生．研究方向：分离膜材料的制备与应用．
引　　文：赵思恒，叶海星，赵盛超，等．基于脂环族酰氯单体制备用于镁锂分离的纳滤膜[J]．深圳大学学报理工版，2024，41(4)：471-479.

参考文献 / References:

[1] ZENG Xiaoqiao, LI M, ABD EL-HADY D, et al. Commercialization of lithium battery technologies for electric vehicles [J]. Advanced Energy Materials, 2019, 9(27): 1900161.

[2] HARPER G, SOMMERVILLE R, KENDRICK E, et al. Recycling lithium-ion batteries from electric vehicles [J]. Nature, 2019, 575(7781): 75-86.

[3] XU Shanshan, SONG Jianfeng, BI Qiuyan, et al. Extraction of lithium from Chinese salt-lake brines by membranes: design and practice [J]. Journal of Membrane Science, 2021, 635: 119441.

[4] ZHANG Ye, WANG Li, SUN Wei, et al. Membrane technologies for Li^+/Mg^{2+} separation from salt-lake brines and seawater: a comprehensive review [J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2020, 81: 7-23.

[5] XU Fang, DAI Liheng, WU Yulin, et al. Li^+/Mg^{2+} separation by membrane separation: the role of the compensatory effect [J]. Journal of Membrane Science, 2021, 636: 119542.

[6] MA Mengqi, ZHANG Chao, ZHU Chengye, et al. Nanocomposite membranes embedded with functionalized MoS_2 nanosheets for enhanced interfacial compatibility and nanofiltration performance [J]. Journal of Membrane Science, 2019, 591: 117316.

[7] ZHU Chengye, LI Haonan, YANG Jing, et al. Vacuum-assisted diamine monomer distribution for synthesizing polyamide composite membranes by interfacial polymerization [J]. Journal of Membrane Science, 2020, 616: 118557.

[8] WU Mingbang, YE Hao, ZHU Zhiyuan, et al. Positively-charged nanofiltration membranes constructed via gas/liquid interfacial polymerization for Mg^{2+}/Li^+ separation [J]. Journal of Membrane Science, 2022, 644: 119942.

[9] YANG Zhao, FANG Wangxi, WANG Zhenyi, et al. Dual-skin layer nanofiltration membranes for highly selective Li^+/Mg^{2+} separation [J]. Journal of Membrane Science, 2021, 620: 118862.

[10] LI Hongwei, WANG Ying, LI Tingyu, et al. Nanofiltration membrane with crown ether as exclusive Li^+ transport channels achieving efficient extraction of lithium from salt lake brine [J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 438: 135658.

[11] SARKAR P, MODAK S, KARAN S. Ultraselective and highly permeable polyamide nanofilms for ionic and molecular nanofiltration [J]. Advanced Functional Materials, 2021, 31(3): 2007054.

[12] ZHANG Chengyi, MU Yingxin, ZHANG Wen, et al. PVC-based hybrid membranes containing metal-organic frameworks for Li^+/Mg^{2+} separation [J]. Journal of Membrane Science, 2020, 596: 117724.

[13] WU Huanhuan, LIN Yakai, FENG Wenyan, et al. A novel nanofiltration membrane with [MimAP][Tf2N] ionic liquid for utilization of lithium from brines with high Mg^{2+}/Li^+ ratio [J]. Journal of Membrane Science, 2020, 603:

http://journal.szu.edu.cn

117997.

[14] XU Ping, WANG Wei, QIAN Xiaoming, et al. Positive charged PEI-TMC composite nanofiltration membrane for separation of Li^+ and Mg^{2+} from brine with high Mg^{2+}/Li^+ ratio [J]. Desalination, 2019, 449: 57-68.

[15] FENG Yuxi, PENG Huawen, ZHAO Qiang. Fabrication of high performance Mg^{2+}/Li^+ nanofiltration membranes by surface grafting of quaternized bipyridine [J]. Separation and Purification Technology, 2022, 280: 119848.

[16] XU Ping, HONG Jun, XU Zhenzhen, et al. Positively charged nanofiltration membrane based on (MWCNTs-COOK)-engineered substrate for fast and efficient lithium extraction [J]. Separation and Purification Technology, 2021, 270: 118796.

[17] LI Xianhui, ZHANG Chunjin, ZHANG Shuning, et al. Preparation and characterization of positively charged polyamide composite nanofiltration hollow fiber membrane for lithium and magnesium separation [J]. Desalination, 2015, 369: 26-36.

[18] YUAN Bingbing, LI Pengfei, WANG Peng, et al. Novel aliphatic polyamide membrane with high mono-/divalent ion selectivity, excellent Ca^{2+}, Mg^{2+} rejection, and improved antifouling properties [J]. Separation and Purification Technology, 2019, 224: 443-455.

[19] HE Meng, SUN Honghong, SUN Haixiang, et al. Non-organic solvent prepared nanofiltration composite membrane from natural product tannic acid (TA) and cyclohexane-1, 4-diamine (CHD) [J]. Separation and Purification Technology, 2019, 223: 250-259.

[20] ZHANG Jinli, HAI Yuyan, ZUO Yi, et al. Novel diamine-modified composite nanofiltration membranes with chlorine resistance using monomers of 1,2,4,5-benzene tetracarbonyl chloride and m-phenylenediamine [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015, 3(16): 8816-8824.

[21] ARTHUR S D. Structure-property relationship in a thin film composite reverse osmosis membrane [J]. Journal of Membrane Science, 1989, 46(2/3): 243-260.

[22] YU Sanchuan, LIU Meihong, LÜ Zhenhua, et al. Aromatic-cycloaliphatic polyamide thin-film composite membrane with improved chlorine resistance prepared from m-phenylenediamine-4-methyl and cyclohexane-1,3,5-tricarbonyl chloride [J]. Journal of Membrane Science, 2009, 344(1/2): 155-164.

[23] 王少飞，虞源，吴青芸. 聚多巴胺/聚乙烯亚胺共沉积中间层增强薄膜复合正渗透膜性能[J]. 高分子学报，2020，51(4)：385-392.
WANG Shaofei, YU Yuan, WU Qingyun. High-performance thin film composite forward osmosis membrane with polydopamine/polyethyleneimine (PDA/PEI) co-deposition interlayer [J]. Acta Polymerica Sinica, 2020, 51(4): 385-392. (in Chinese)

[24] HOU Linxiao, WU Bin, YU Dongbo, et al. Asymmetric porous monovalent cation perm-selective membranes with an ultrathin polyamide selective layer for cations separation [J]. Journal of Membrane Science, 2018, 557: 49-57.

[25] KIRIUKHIN M Y, COLLINS K D. Dynamic hydration numbers for biologically important ions [J]. Biophysical Chemistry, 2002, 99(2): 155-168.

[26] GUO Changsheng, LI Nan, QIAN Xiaoming, et al. Ultra-thin double Janus nanofiltration membrane for separation of Li^+ and Mg^{2+}: "Drag" effect from carboxyl-containing negative interlayer [J]. Separation and Purification Technology, 2020, 230: 115567.

[27] XU Ping, HONG Jun, QIAN Xiaoming, et al. "Bridge" graphene oxide modified positive charged nanofiltration thin membrane with high efficiency for Mg^{2+}/Li^+ separation [J]. Desalination, 2020, 488: 114522.

[28] SUN Shuying, CAI Lijuan, NIE Xiaoyao, et al. Separation of magnesium and lithium from brine using a desal nanofiltration membrane [J]. Journal of Water Process Engineering, 2015, 7: 210-217.

[29] PENG Huawen, ZHAO Qiang. A nano-heterogeneous membrane for efficient separation of lithium from high magnesium/lithium ratio brine [J]. Advanced Functional Materials, 2021, 31(14): 2009430.

[30] SOMRANI A, HAMZAOUI A H, PONTIE M. Study on lithium separation from salt lake brines by nanofiltration (NF) and low pressure reverse osmosis (LPRO) [J]. Desalination, 2013, 317: 184-192.

[31] ZHANG Haizhen, XU Zhenliang, DING Hao, et al. Positively charged capillary nanofiltration membrane with high rejection for Mg^{2+} and Ca^{2+} and good separation for Mg^{2+} and Li^+ [J]. Desalination, 2017, 420: 158-166.

[32] EPSZTEIN R, SHAULSKY E, DIZGE N, et al. Role of ionic charge density in Donnan exclusion of monovalent anions by nanofiltration [J]. Environmental Science & Technology, 2018, 52(7): 4108-4116.

【中文责编：晨兮；英文责编：新谷】

补充材料

http://journal.szu.edu.cn