

PEI/SA/Cu 三元体系改性荷正电纳滤膜及其脱盐性能

马晓华*, 梁晓康, 许振良

(华东理工大学, 化工学院, 化学工程研究所, 膜科学与工程研发中心, 上海 200237)

摘要: 通过将海藻酸钠(SA)与聚乙烯亚胺(PEI)共混作为二次界面聚合反应的水相溶液, SA与PEI强相互作用使SA嵌入到聚酰胺层中, 从而提高膜的致密性. 随后通过 Cu^{2+} 与SA结合提高膜表面荷正电性, 提高膜对多价阳离子的截留性能. 对比研究了SA和 Cu^{2+} 浓度对复合膜物化性质、表面形貌及分离性能的影响. 结果表明, 荷正电纳滤膜的最佳制备条件为: SA质量分数为0.01%, Cu^{2+} 浓度为25 mmol/L, 所对应的PS/Cu-3复合膜亲水性提高. 与Control-PEI膜相比, 其通量提高了257%, 为 $(40.0 \pm 0.8) \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$, 对 MgCl_2 的截留率从92.0%提升至97.1%, 且具有良好的耐压性和稳定性.

关键词: PEI/SA/Cu 三元体系改性; 荷正电; 纳滤膜; 脱盐性能

中图分类号: TQ028.8 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-8924(2024)04-0008-09

doi: 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2024.04.002

荷正电纳滤膜广泛地应用于盐湖提锂、重金属脱除、硬水软化等领域, 通常通过富含氨基的高分子(如聚乙烯亚胺 PEI)与酰氯分子界面聚合制得, 但其膜结构致密, 水渗透速率低^[1-4]. 近年来, 配位化学在膜领域得到了巨大的发展. 配位作用或金属-有机配位化合物可有效提高膜的亲水性、孔隙分布的均匀性、抗污染性能等^[5]. Zhang等^[6]利用共价键与配位键的竞争反应制备了pDA/PEI/ Co^{2+} 三元一体涂层的超薄纳滤膜, 该膜具有较高的亲水性与表面光滑性, 表现出优异的染料/盐选择性、酸碱稳定性以及抗污染能力. Ma等^[7]通过在多孔基底上涂覆单宁酸(TA)-Fe纳米支架作为中间层, 然后通过界面聚合反应制备出了高渗透性复合膜, TA-Fe纳米支架的小孔有效消除了聚酰胺的侵入, 减小了聚

酰胺层的厚度, 获得了高渗透性能. Shao等^[8]将Fe-植酸(PA)配合物作为插层剂和表面改性剂制备了亲水氧化石墨烯膜, Fe-PA配合物的引入有效调节了层间距离, 抑制了膜的溶胀, 提高了膜对正丁醇的脱水性能.

常见的有机配合物包括PEI^[9]、乙二胺四乙酸(EDTA)^[10]、柠檬酸钠^[11]、葡萄糖酸钠^[12-14]、海藻酸钠(SA)^[15-17]、聚丙烯酸^[18]等. 其中海藻酸钠是一种从海藻中获得的天然多糖^[19], 具有良好的亲水性和螯合能力、无毒以及低成本易获得等特点, 被广泛用于食品、医药等领域^[20]. SA可以与多价金属阳离子形成配位键, 使其在膜制备领域得以应用. Chen等^[20]利用SA与 Cu^{2+} 的配位作用, 制备了具有不对称纳米通道结构的离子选择性膜, 该膜表现出优异

收稿日期: 2024-03-01; 修改稿收到日期: 2024-05-13

基金项目: 国家重点研发计划项目(2021YFB3801103)

第一作者简介: 马晓华(1984-), 女, 四川南充市人, 教授, 主要研究方向为分离膜制备与表征. * 通讯作者, E-mail: xiaohuama@ecust.edu.cn

引用本文: 马晓华, 梁晓康, 许振良. PEI/SA/Cu 三元体系改性荷正电纳滤膜及其脱盐性能[J]. 膜科学与技术, 2024, 44(4): 8-16.

Citation: Ma X H, Liang X K, Xu Z L, et al. PEI/SA/Cu ternary system modified positively charged nanofiltration membrane and its desalting performance[J]. Membrane Science and Technology(Chinese), 2024, 44(4): 8-16.

的机械强度与环境稳定性. SA上大量具有高活性的羧基也易与胺单体上的胺基发生强离子相互作用进而交联. Tekinalp等^[21]制备了PEI/SA双层沉积的高通量纳滤膜, PEI上胺基与SA上羧基的强离子相互作用使得改性膜在酸性和咸水环境中均表现出高通量与稳定性.

笔者通过将PEI/SA/Cu三元体系作为二次界面聚合(SIP)反应的水溶液制备荷正电纳滤膜, PEI与SA的紧密结合提高膜的致密性, 但胺基的减少会导致膜表面的荷正电性降低, 而 Cu^{2+} 与SA链上羧基的配位结合可以提高膜表面荷正电性. 然而, 在实际实验探究中发现, 当将PEI、SA和 Cu^{2+} 同时溶解在水溶液中时, 极易发生聚合物与配合物团聚的现象, 从而影响SIP反应的进行, 无法制备无缺陷分离膜. 若将SA- Cu^{2+} 配合物直接沉积在纳滤膜上会导致膜厚度的增加, 从而影响膜的渗透性能. 因此, 通过将PEI与SA共混在水溶液中作为SIP反应的水相溶液, 然后将SIP反应后的膜用 Cu^{2+} 溶液浸泡来实现SA与 Cu^{2+} 的原位配合. 主要研究了SA浓度与 Cu^{2+} 浓度对荷正电纳滤膜的物化性能、微观结构和分离性能的影响.

1 实验部分

1.1 实验材料

五水硫酸铜($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\geq 98\%$)、海藻酸钠(SA, $\geq 98\%$)、三乙醇胺(TEA)、 MgCl_2 、 CaCl_2 、 MgSO_4 、 Na_2SO_4 、 NaCl 、正己烷和一缩二乙二醇(DEG-100), 国药集团化学试剂有限公司; 聚乙烯亚胺(PEI, M_w : 70 000 Da, 50%水溶液)和均苯三甲酰氯(TMC), 阿拉丁试剂有限公司; 聚乙二醇(PEG-200、PEG-300、PEG-400、PEG-600和PEG-800), 上海麦克林生物科技有限公司; 聚醚砜基膜(PES, $MWCO$: 50 000 Da), 杭州水处理技术中心; 去离子水, 实验室自制.

1.2 T0.2-P0.5-10复合膜的制备

配置质量分数0.2%的TEA溶液、0.5%的PEI溶液和0.1%的TMC溶液. 将PES基膜固定在聚四氟乙烯环中, 加入0.2%的TEA溶液并浸泡2 min, 倒掉多余溶液并用橡胶滚轮除去膜表面残留溶液. 再加入0.1%的TMC溶液并浸没1 min进行界面聚合(IP)反应, 倒掉多余的溶液. 倒入0.5%的PEI溶液进行10 min的SIP反应. 除去多余的PEI溶液后, 储存在去离子水中备用. 制备的复合膜命名

为T0.2-P0.5-10膜.

1.3 复合膜的制备

配置PEI质量分数为0.5%和SA质量分数分别为0.005%、0.01%、0.02%和0.03%的PEI/SA混合溶液. 将上述IP反应后的膜倒掉多余的溶液, 倒入不同浓度的PEI/SA混合溶液进行10 min的SIP反应. 除去多余的PEI/SA溶液后, 储存在去离子水中备用. 制备的复合膜根据SA质量分数大小依次命名为PS-1、PS-2、PS-3、PS-4.

1.4 PS/Cu复合膜的制备

配置浓度分别为5、10、25和50 mmol/L的 CuSO_4 溶液. 优选上述SIP反应后的膜除去多余PEI/SA溶液, 用不同浓度的 CuSO_4 溶液浸没5 min. 除去多余的 CuSO_4 溶液并储存在去离子水中备用. 制备的PEI/SA/Cu荷正电纳滤膜根据 Cu^{2+} 浓度大小依次命名为PS/Cu-1、PS/Cu-2、PS/Cu-3、PS/Cu-4. 图1为PS膜和PS/Cu膜的制备过程示意图.

1.5 膜表征

通过傅里叶变换红外光谱(FTIR)、X射线光电子能谱(XPS)、扫描电子显微镜(SEM)、原子力显微镜(AFM)、水接触角测试仪器(WCA)、Zeta电位测试等手段表征膜的物化性质、微观形貌、表面粗糙度、亲疏水性和膜表面电荷.

1.6 分离性能测试

采用错流纳滤装置测试膜的分离性能, 测试溶液分别为1 000 $\mu\text{g/g}$ 的 MgCl_2 、 CaCl_2 、 MgSO_4 、 Na_2SO_4 和 NaCl 溶液. 测试前先将制备的复合膜在0.4 MPa压力下用去离子水预压1 h使其达到稳定状态. 水通量(J)和盐截留率(R)计算公式如式(1)、式(2):

$$J = \frac{V}{A \times t} \quad (1)$$

式中: J 为水通量, $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$; V 为渗透液体积, L ; t 为渗透时间, h ; A 为有效膜面积, 28.26 cm^2 .

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

式中: R 为盐截留率(%), C_f 和 C_p 为进料溶液和渗透溶液的浓度(mg/L), 盐浓度通过电导率测定, 重金属溶液浓度通过多功能高效离子色谱仪(* ICS6000, 中国), 有机分子浓度通过总有机碳分析仪(TOC-L CPH, 日本)测量.

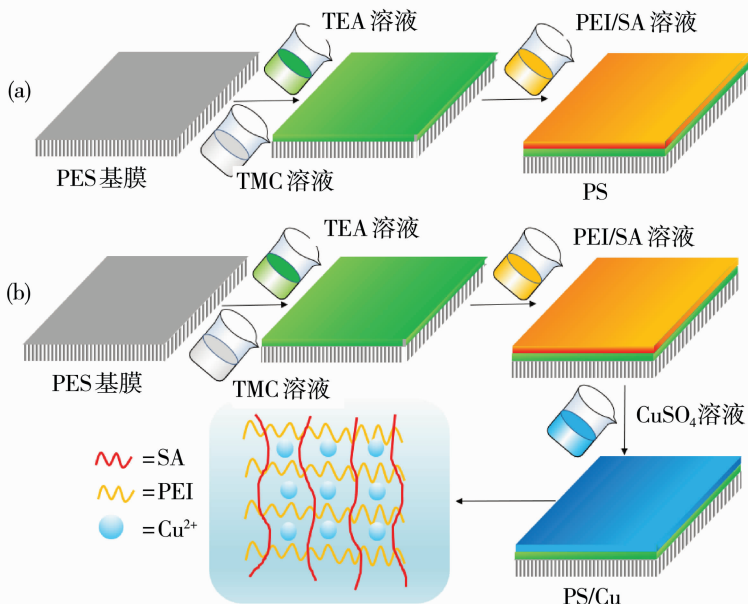


图 1 (a)PS 膜和(b)PS/Cu 膜的制备过程示意图

Fig. 1 Preparation process diagram of (a) PS membrane and (b) PS/Cu membrane

1.7 截留分子量(MWCO)及稳定性测试

通过对质量分数为 500 $\mu\text{g/g}$ 的 DEG-100、PEG-200、PEG-300、PEG-400、PEG-600 和 PEG-800 中性溶质溶液的截留来测试复合膜的 MWCO. 当截留率为 90% 时所对应的分子量被定义为复合膜的 MWCO. 对复合膜连续运行进行 80 h, 定期取样测试其稳定性.

2 结果与讨论

2.1 复合膜的物化性质及微观形貌

ATR-FTIR 谱图结果显示(图 2), T0.2-P0.5-10 膜和 PS/Cu-3 膜均在 1723 cm^{-1} 和 1644 cm^{-1} 出现了特征峰, 其中 1723 cm^{-1} 为 $\text{O}-\text{C}=\text{O}$ 拉伸振动峰, 表明 TEA 与 TMC 反应生成了聚酯^[22], 1644 cm^{-1} 为 $-\text{CO}-\text{NH}$ 基团中 $-\text{C}=\text{O}$ 的拉伸振动, 表明 SIP 反应形成了聚酰胺^[23]. $3690\sim 3130\text{ cm}^{-1}$ 为 PEI 胺基与 SA 羟基的特征峰^[19].

PS/Cu-3 膜和 T0.2-P0.5-10 膜的 XPS 全谱图和 C 1s 谱图(图 3)分析结果显示, 2 种膜均在 284.8、399.3 和 531.9 eV 出现了 3 个主峰, 分别对应于 C 1s、N 1s 和 O 1s. 此外, PS/Cu-3 膜在 932.7 eV 处出现了 Cu 的峰^[24], 表明 Cu^{2+} 与 SA 成功配位络合. 同时, 分峰拟合结果发现, PS/Cu-3 膜的 C-C (C-H) 的含量(55.4%) 大于 T0.2-P0.5-10 膜(47.0%), 主要是因为 SA 链上的羧基与 PEI 链上

的胺基具有强离子相互作用^[17], 在 PEI 与 TMC 界面聚合反应生成 PA 层后, SA 也稳定结合在其中, 从而导致 PS/Cu-3 膜 C-C(C-H) 含量增加, 膜变得更加致密[图 4(a1)~4(a3)]. PS/Cu-3 膜的 C-N、O=C-N 含量(分别为 34.9% 和 5.6%) 均小于 T0.2-P0.5-10 膜(分别为 42.3% 和 6.2%), 可能是由于羧基与胺基的强离子相互作用使 SA 与 PEI 结合力强^[21], 降低了参与 SIP 反应的胺基团数量. 从 SEM 和 AFM 图还可以发现(图 4), 3 种膜的表面粗糙度和厚度变化不是很明显, 且 C、N、O 和 Cu 在膜表面分布均匀(图 5).

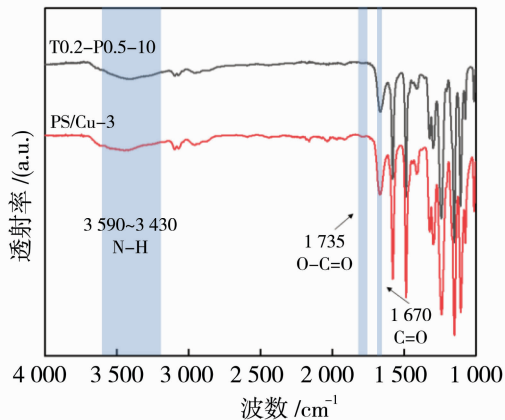


图 2 复合膜的 FTIR 图

Fig. 2 FTIR image of composite membranes

引入 SA 和 Cu^{2+} 络合后, 膜的亲水性和 Zeta 电位略有改善(图 6), 主要是由于 SA 的引入, 使得

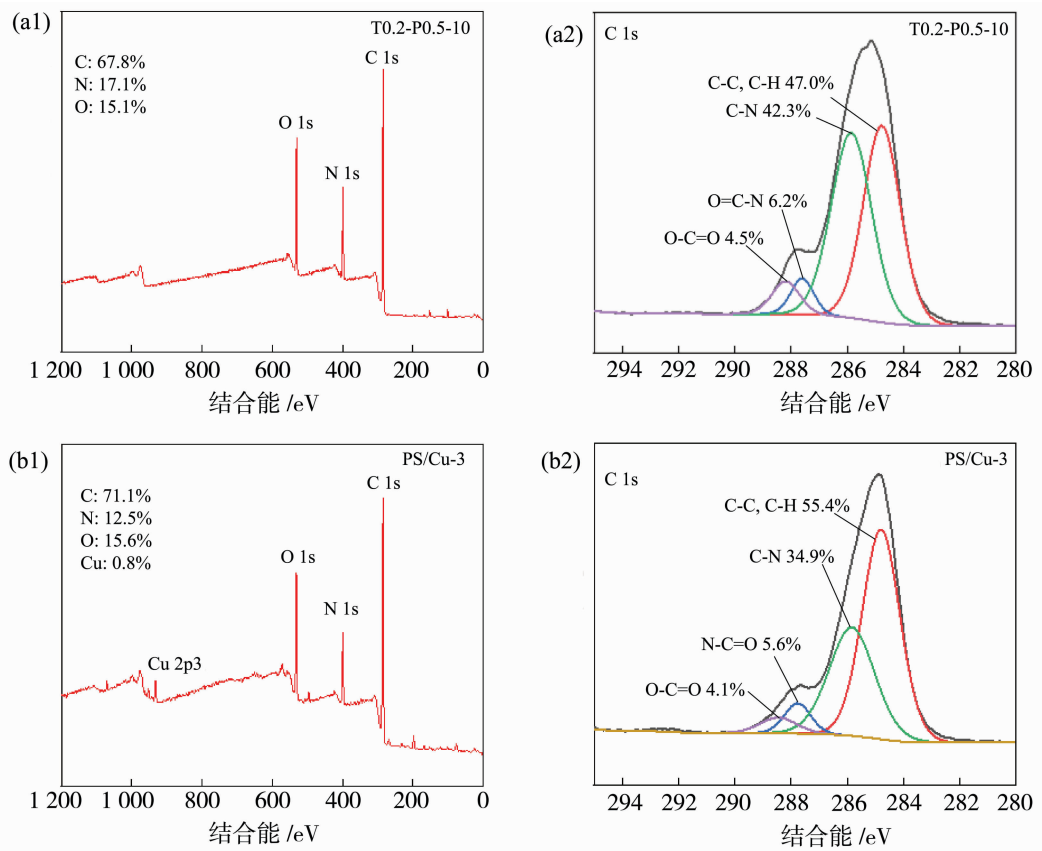


图 3 (a1)~(a2) T0.2-P0.5-10 和(b1)~(b2) PS/Cu-3 膜的 XPS 全谱和 C 1s 谱图
Fig. 3 XPS scan and C 1s narrow spectra of (a1)~(a2) T0.2-P0.5-10 and (b1)~(b2) PS/Cu-3 membrane

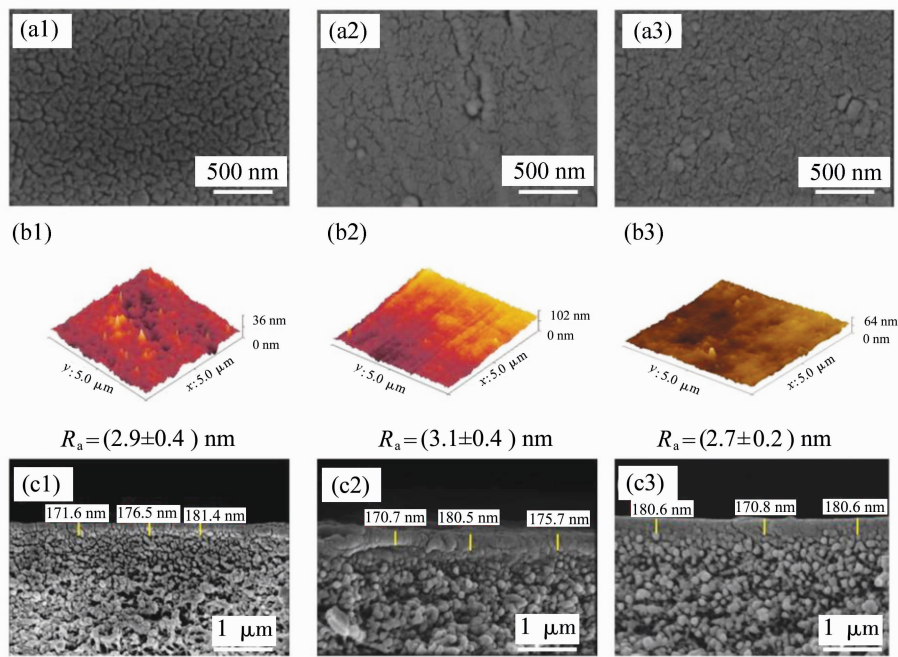


图 4 (a1)~(c1)T0.2-P0.5-10、(a2)~(c2)PS-2 和(a3)~(c3)PS/Cu-3 膜的表面和断面 SEM 及 AFM 表面图
Fig. 4 SEM surface and cross-section and AFM surface images of the (a1)~(c1) T0.2-P0.5-10, (a2)~(c2) PS-2 and (a3)~(c3) PS/Cu-3 membranes

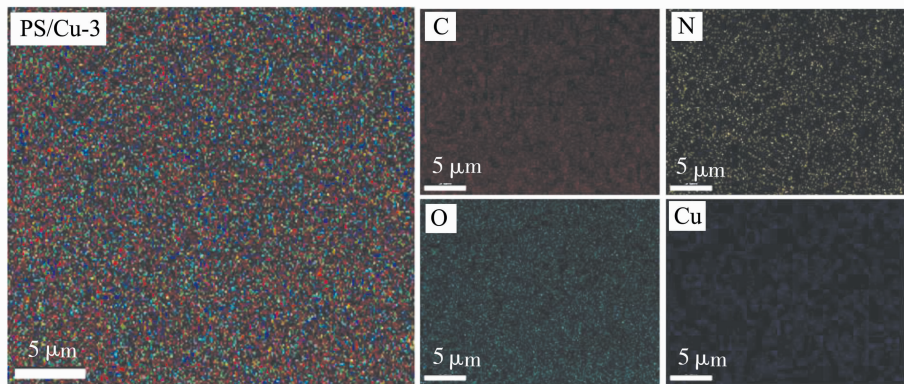


图 5 PS/Cu-3 膜的 SEM 元素图谱

Fig. 5 SEM element mapping of PS/Cu-3 membrane

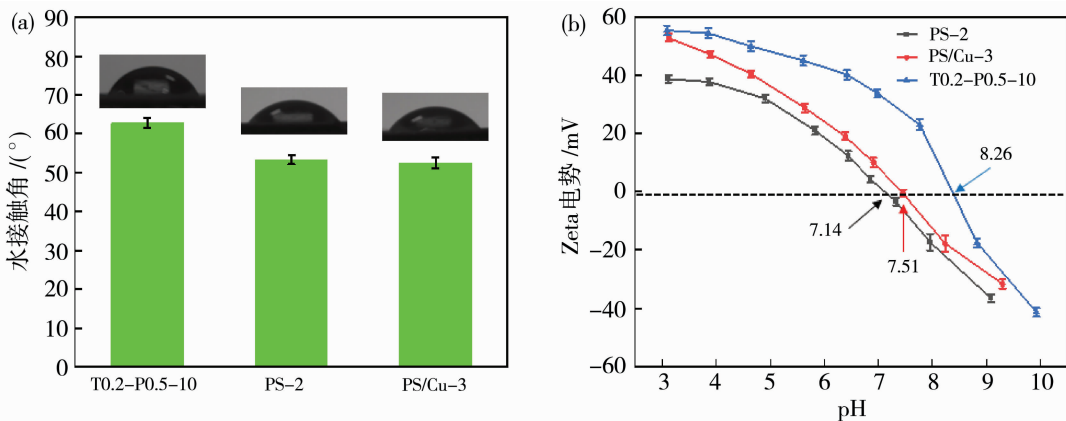


图 6 复合膜的(a)静态水接触角和(b)Zeta 电位

Fig. 6 (a) Static WCA and (b) Zeta potentials of composite membranes

Cu^{2+} 与 SA 链上羧基配位结合^[20],同时 Cu^{2+} 与 PEI 上的伯胺基团也能发生络合反应^[25],这二者的协同作用提高了膜表面的荷正电性。

2.2 SA 和 Cu^{2+} 浓度对复合膜分离性能的影响

首先考察了 SA 浓度对 PS 复合膜脱盐性能的影响[图 7(a)],随着 SA 浓度的增加,PS 膜的渗透性能从 $33.6 \pm 1.6 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 提升到 $50 \pm 1.6 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,对 MgCl_2 的截留率从 $95.7\% \pm 0.7\%$ 降低到 $92.7\% \pm 0.7\%$ 。主要是因为随着 SA 浓度的增加,更多的 SA 与 PEI 通过羧基与胺基的强离子相互作用而紧密结合,减少了 PEI 链上胺基与 TMC 上酰氯基团的 IP 反应,从而影响了 PA 层的致密性。优选 SA 质量分数为 0.01%,即 PS-2 膜。

其次考察了 Cu^{2+} 浓度对 PS/Cu 复合膜性能的影响[图 7(c)],随着 Cu^{2+} 浓度的增加,膜的渗透性能略有下降,但是对 MgCl_2 的截留率从 $94.7\% \pm 0.6\%$ 增加到 $97.2\% \pm 0.2\%$,主要得益于 Cu^{2+} 与 SA 的配位络合作用^[5, 20]。最佳 Cu^{2+} 浓度为 25

mmol/L,即优选 PS/Cu-3 膜。

综合对比 4 种膜的分离性能[图 7(b)],PS/Cu-3 膜表现出最好的 MgCl_2 截留能力 ($97.2\% \pm 0.2\%$),此时渗透量为 $40.0 \pm 0.8 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。MWCO 结果显示[图 7(d)], Cu^{2+} 配位导致膜的孔径减小,从而提高了截留率。

2.3 不同盐及操作条件对复合膜分离性能的影响

PS/Cu-3 膜对不同无机盐的截留顺序由大到小为[图 8(a)]: $\text{MgCl}_2 > \text{CaCl}_2 > \text{MgSO}_4 > \text{NaCl} > \text{Na}_2\text{SO}_4$,主要是因为膜表面荷正电,在尺寸筛分效应和 Donnan 效应的协同作用下^[26],表现出对 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 的优异截留能力。不同浓度 MgCl_2 溶液对 PS/Cu-3 膜的分离性能也有一定的影响[图 8(b)],随着 MgCl_2 溶液浓度的增加,通量降低,而对盐的截留率基本保持不变。这是因为当料液浓度增大时,膜表面的浓差极化会导致更高的渗透压,从而降低渗透通量^[27]。随着操作压力的增大,PS/Cu-3 膜的通量呈线性增加而截留率略有下降[图 8(c)],

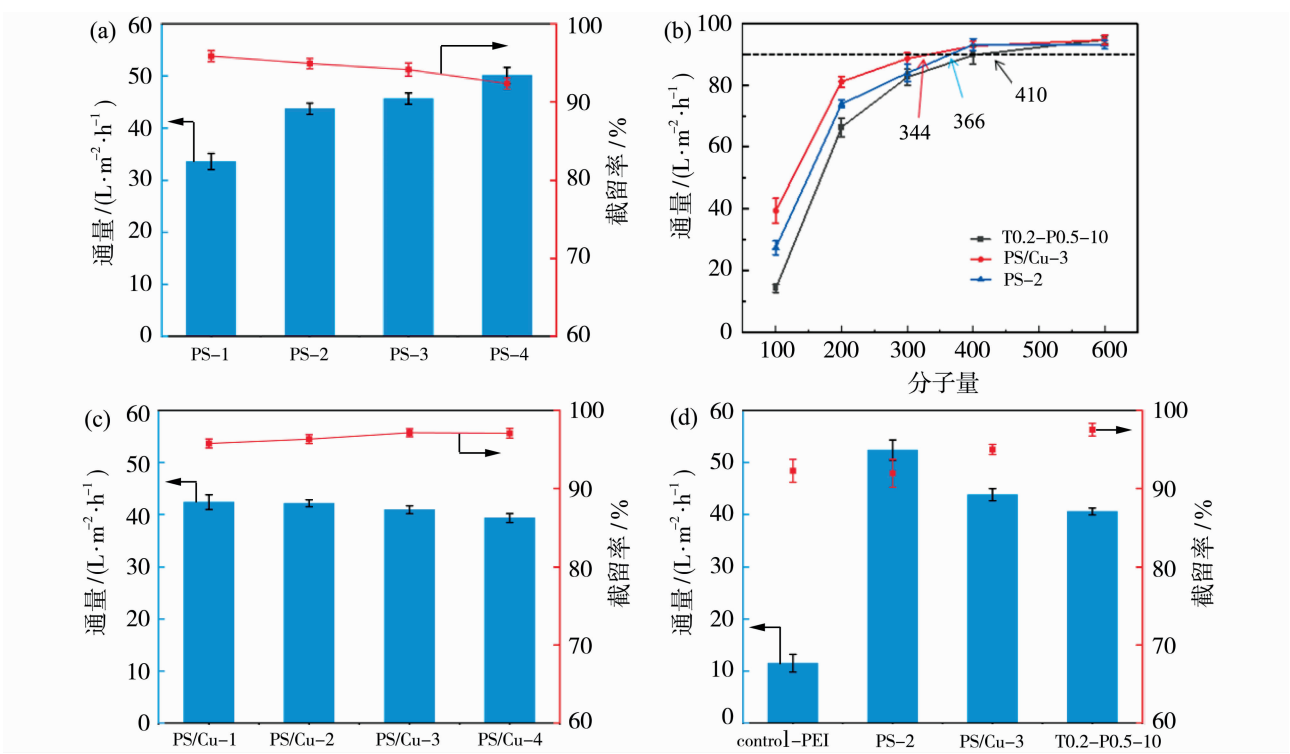


图 7 (a) SA 浓度和(c) Cu^{2+} 浓度对复合膜分离性能的影响, (b)不同分子量中性溶质的截留率和(d)不同膜分离性能对比
Fig. 7 Effects of (a) SA and (c) Cu^{2+} concentration on separation performance of the composite membranes, (b) rejection for neutral solutes with different molecular masses, and (d) comparison the separation performance of different membranes

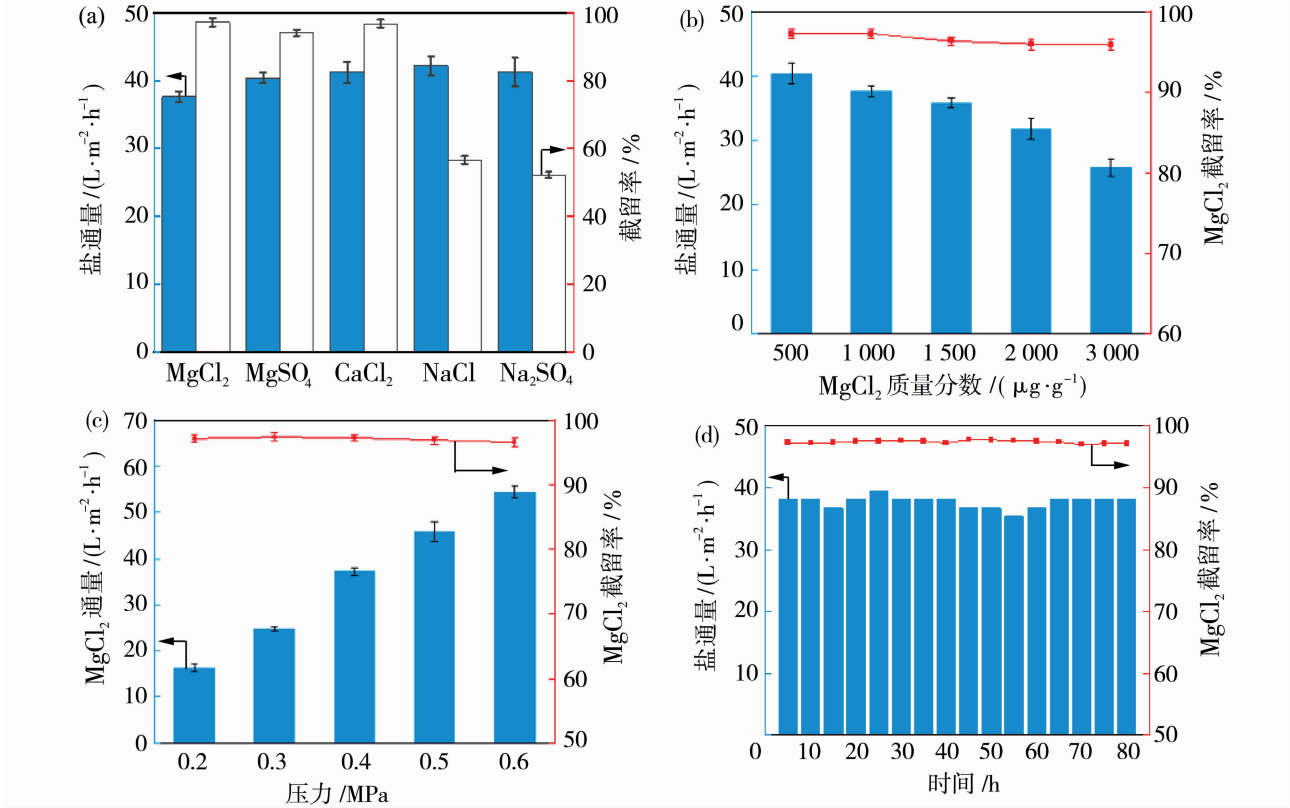


图 8 (a)无机盐种类, (b) MgCl_2 溶液浓度, (c)操作压力对 PS/Cu-3 复合膜分离性能的影响以及(d)膜的长期稳定性
Fig. 8 Effect of (a) inorganic salt types, (b) MgCl_2 feed solution concentration, (c) operating pressure on the separation performance of PS/Cu-3 membrane, and (d) the long-term stability of the membrane

说明 PS/Cu-3 膜具有优异的耐压性能。

复合膜的长期稳定性在实际应用中非常重要。对 PS/Cu-3 复合膜进行 80 h 的稳定性测试[图 8 (d)],发现其通量和截留率基本保持稳定。对测试稳

定性过后的 PS/Cu-3 复合膜进行 SEM 元素 mapping 表征,发现 Cu 元素在膜表面分布均匀(图 9)。与文献中荷正电纳滤膜对比(表 1),PS/Cu-3 膜也表现出良好的分离性能。

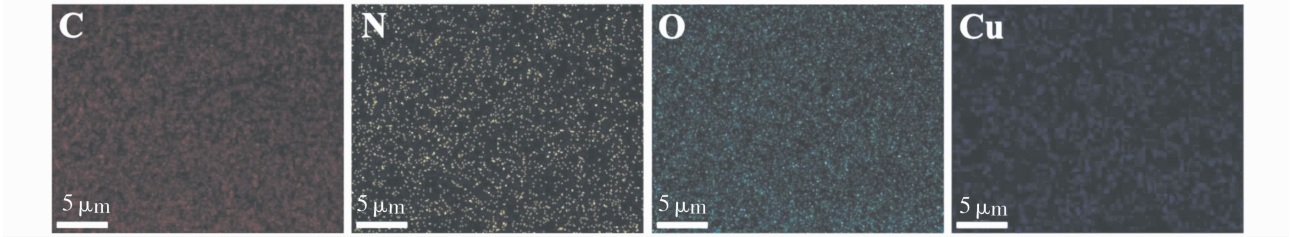


图 9 长期稳定性测试后 PS/Cu-3 膜的 SEM 元素图谱

Fig. 9 SEM element mapping of PS/Cu-3 membrane after the long-term stability test

表 1 本工作中的荷正电膜和文献报道的荷正电膜的对比

Table 1 Comparison among positively charged membranes in this work and the literature

	渗透通量/(L·m ⁻² ·h ⁻¹)	MgCl ₂ 截留率/%	测试条件	参考文献
PS/Cu-3	40.0	97.2	1 000 μg/g,0.4 MPa	本工作
T0.2-P0.5-10	52.0	91.7	1 000 μg/g,0.4 MPa	本工作
Control-PEI	11.2	92.0	1 000 μg/g,0.4 MPa	本工作
QPEI/TMC	41.05	98.4	2 000 μg/g,0.5 MPa	[28]
PVC-g-PDMA/XDC	93	93.1	2 000 μg/g,1 MPa	[29]
DTES/PEI/TMC	49.6	91.5	1 000 μg/g,0.8 MPa	[30]
PEI/TMC	40.16	94.8	2 000 μg/g,0.8 MPa	[31]
ICNFs-PEI/TMC	53.2	97.4	1 000 μg/g,0.4 MPa	[32]
PMIA-PEI/XDC	37.2	94.4	0.01 mol/L,0.4 MPa	[33]
PAA/TMC	36.95	99.0	2 000 μg/g,0.5 MPa	[4]
PEI-Cyclen/TMC	70.0	90.4	500 μg/g,0.5 MPa	[34]
PAI-PEI	17.28	93.9	1 000 μg/g,0.6 MPa	[35]

3 结论

首先将 SA 引入 PEI 溶液中配制 SIP 水相单体溶液,随后通过 Cu²⁺ 络合改性制备了荷正电纳滤复合膜,避免了 PEI/SA/Cu 三元体系团聚的发生。对比研究了 SA 和 Cu²⁺ 浓度对复合膜物化结构、微观形貌及分离性能的影响。研究结果获得的最佳条件为:SA 质量分数为 0.01%,Cu²⁺ 浓度为 25 mmol/L。所对应的 PS/Cu-3 复合膜分离性能最优,其渗透性为 40.0±0.8 L/(m²·h),MgCl₂ 截留率为 97.2%±0.2%。同时,PS/Cu-3 膜展现出良好的耐压性和稳定性。

参考文献:

[1] Gong X Y,Huang Z H,Zhang H, *et al.* Novel high-flux positively charged composite membrane incorporating titanium-based MOFs for heavy metal removal[J]. Chem

Eng J, 2020,398:125706.
[2] Li J P,Peng H W,Liu K K, *et al.* Polyester nanofiltration membranes for efficient cations separation[J]. Adv Mater, 2024, 36(9):2309406.
[3] Peng H W,Zhao Q. A Nano-heterogeneous membrane for efficient separation of lithium from high magnesium/lithium ratio brine[J]. Adv Funct Mater, 2021, 31 (14):1-7.
[4] Xu P,Gonzales R R,Hong J, *et al.* Fabrication of highly positively charged nanofiltration membranes by novel interfacial polymerization: Accelerating Mg²⁺ removal and Li⁺ enrichment[J]. J Membr Sci, 2023, 668:121251.
[5] Zhou Z Z,Lu T D,Sun S P, *et al.* Roles and gains of coordination chemistry in nanofiltration membrane: A review[J]. Chemosphere, 2023,318:137930.
[6] He J S,Wang Y,Ni F, *et al.* Ultra-highly permeable loose nanofiltration membrane containing PG/PEI/Fe³⁺ ternary coating for efficient dye/salt separation[J]. Sep Purif Technol, 2022, 292: 121020.

- [7] Yang Z, Zhou Z W, Guo H, *et al.* Tannic acid/ Fe^{3+} nanoscaffold for interfacial polymerization: Toward enhanced nanofiltration performance [J]. *Environ Sci Technol*, 2018, 52(16): 9341–9349.
- [8] Shao L P, Li Y, Pan F S, *et al.* Graphene oxide membranes tuned by metal-phytic acid coordination complex for butanol dehydration[J]. *J Membr Sci*, 2021, 638: 119736.
- [9] Xu J, Feng X S, Chen P P. Development of an antibacterial copper (II)-chelated polyacrylonitrile ultrafiltration membrane[J]. *J Membr Sci*, 2012, 413/414: 62–69.
- [10] Zhou T, Huang Y. Fe(III)EDTA and Fe(II)EDTA-NO reduction by supported (nano)ZVI in Fe(II)EDTA complexation denitrification technology: Performance, kinetics, and pathway [J]. *J Environ Eng*, 2022, 10(6): 108547.
- [11] Wang J, Liu S R, Mu Y N, *et al.* Sodium citrate complexing agent-dependent growth of n- and p-type CdTe thin films for applications in CdTe/CdS based photovoltaic devices[J]. *J Alloy Compd*, 2018, 748: 515–521.
- [12] Li X Y, Wang K K, Wang M Q, *et al.* Sustainable electrochemical dyeing of indigo with Fe(II) -based complexes[J]. *J Clean Prod*, 2020, 276: 123251.
- [13] Bechtold T, Burtscher E, Turcanu A. Ca^{2+} - Fe^{3+} -D-gluconate-complexes in alkaline solution. Complex stabilities and electrochemical properties[J]. *Dalton T*, 2002, 2(13): 2683–2688.
- [14] Emam H E, Manian A P, Siroka B. Copper inclusion in cellulose using sodium D-gluconate complexes [J]. *Carbohydr Polym*, 2012, 90(3): 1345–1352.
- [15] Metecan A, Cihanoğlu A, Alsoy A S. A positively charged loose nanofiltration membrane fabricated through complexing of alginate and polyethyleneimine with metal ions on the polyamideimide support for dye desalination[J]. *Chem Eng J*, 2021, 416: 128946.
- [16] Gao X P, Guo C, Hao J J, *et al.* Adsorption of heavy metal ions by sodium alginate based adsorbent — A review and new perspectives[J]. *Int J Biol Macromol*, 2020, 164: 4423–4434.
- [17] Wu X Q, Song Y T, Yin P, *et al.* Fabrication of the composite sepiolite @ polyethyleneimine/sodium alginate and its excellent adsorption performance for heavy metal ions[J]. *Appl Clay Sci*, 2022, 228: 106647.
- [18] Zhu J H, Zheng J F, Liu C L, *et al.* Ionic complexing induced fabrication of highly permeable and selective polyacrylic acid complexed poly (arylene ether sulfone) nanofiltration membranes for water purification[J]. *J Membr Sci*, 2016, 520: 130–138.
- [19] Khan S U, Sultan M, Islam A, *et al.* Sodium alginate blended membrane with polyurethane: Desalination performance and antimicrobial activity evaluation[J]. *Int J Biol Macromol*, 2021, 182: 72–81.
- [20] Chen Y L, Feng J J, Fang M W, *et al.* Large-scale, ultrastrong Cu^{2+} cross-linked sodium alginate membrane for effective salinity gradient power conversion[J]. *ACS Appl Polym Mater*, 2021, 3(8): 3902–3910.
- [21] Tekinalp O, Alsoy A S. Development of high flux nanofiltration membranes through single bilayer polyethyleneimine/alginate deposition[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2019, 537: 215–227.
- [22] Tang B B, Huo Z B, Wu P Y, *et al.* Study on a novel polyester composite nanofiltration membrane by interfacial polymerization of triethanolamine (TEOA) and trimesoyl chloride (TMC): I. Preparation, characterization and nanofiltration properties test of membrane[J]. *J Membr Sci*, 2008, 320(1/2): 198–205.
- [23] Li Y H, Wang S H, Wu W Y, *et al.* Fabrication of positively charged nanofiltration membrane with uniform charge distribution by reversed interfacial polymerization for $\text{Mg}^{2+}/\text{Li}^{+}$ separation[J]. *J Membr Sci*, 2022, 659: 120809.
- [24] Chen Y D, Sun R Z, Yan W T, *et al.* Antibacterial polyvinyl alcohol nanofiltration membrane incorporated with Cu(OH)_2 nanowires for dye/salt wastewater treatment[J]. *Sci Total Environ*, 2022, 817: 152897.
- [25] Xu J, Zhang L L, Gao X L, *et al.* Constructing antimicrobial membrane surfaces with polycation-copper(II) complex assembly for efficient seawater softening treatment[J]. *J Membr Sci*, 2015, 491: 28–36.
- [26] Luo J Q, Wan Y H. Mix-charged nanofiltration membrane: Engineering charge spatial distribution for highly selective separation[J]. *Chem Eng J*, 2023, 464: 142689.
- [27] Hejase C A, Tarabara V V. Nanofiltration of saline oil-water emulsions: combined and individual effects of salt concentration polarization and fouling by oil[J]. *J Membr Sci*, 2021, 617: 118607.
- [28] Xiang J, Li H, Hei Y H, *et al.* Preparation of highly permeable electropositive nanofiltration membranes using quaternized polyethyleneimine for dye wastewater treatment[J]. *J Water Process Eng*, 2022, 48: 102831.
- [29] Fang L F, Zhou M Y, Cheng L, *et al.* Positively charged nanofiltration membrane based on cross-linked polyvinyl chloride copolymer[J]. *J Membr Sci*, 2019,

572;28—37.

- [30] Wu H H, Zhao H Y, Lin Y K, *et al.* Positively-charged PEI/TMC nanofiltration membrane prepared by adding a diamino-silane coupling agent for $\text{Li}^+/\text{Mg}^{2+}$ separation[J]. J Membr Sci, 2023, 672: 121468.
- [31] Xu P, Wang W, Qian X M, *et al.* Positive charged PEI-TMC composite nanofiltration membrane for separation of Li^+ and Mg^{2+} from brine with high $\text{Mg}^{2+}/\text{Li}^+$ ratio[J]. Desalination, 2019, 449: 57—68.
- [32] Wang Z Y, Xie F, Ding H Z, *et al.* Effects of locations of cellulose nanofibers in membrane on the performance of positively charged membranes[J]. J Membr Sci, 2022, 652: 120464.
- [33] Lin C E, Fang L F, Du S Y, *et al.* A novel positively charged nanofiltration membrane formed via simultaneous cross-linking/quaternization of poly(*m*-phenylene isophthalamide)/polyethyleneimine blend membrane[J]. Sepa Purif Technol, 2019, 212: 101—109.
- [34] Li T Y, Zhang X Z, Zhang Y, *et al.* Nanofiltration membrane comprising structural regulator Cyclen for efficient $\text{Li}^+/\text{Mg}^{2+}$ separation[J]. Desalination, 2023, 556: 116575.
- [35] Li H Y, Li Y H, Li M, *et al.* Improving $\text{Mg}^{2+}/\text{Li}^+$ separation performance of polyamide nanofiltration membrane by swelling-embedding-shrinking strategy[J]. J Membr Sci, 2023, 669: 121321.

PEI/SA/Cu ternary system modified positively charged nanofiltration membrane and its desalting performance

MA Xiaohua, LIANG Xiaokang, XU Zhenliang

(Membrane Science and Engineering R&D Lab, School of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: In this paper, sodium alginate (SA) and polyethylenimine (PEI) were blended as aqueous solution for secondary interfacial polymerization (SIP) reaction. The strong interaction between PEI and SA made SA embed into polyamide (PA) layer, thus improving the density of the membrane. Subsequently, the surface positive charge was improved through the complexation of Cu^{2+} with SA and PEI, and the retention of polyvalent cations was improved. The effects of SA and Cu^{2+} concentrations on physicochemical properties, surface morphology and separation performance of the composite membranes were studied. The results showed that the optimal membrane preparation conditions were as follows: SA concentration was 0.01%, Cu^{2+} concentration was 25 mmol/L. The corresponding PS/Cu-3 composite membrane has enhanced hydrophilicity and density, and decreased pore size. Compared with Control-PEI membrane, its flux is increased by 257% to $(40.0 \pm 0.8) \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$, and the rejection of MgCl_2 is increased from 92.0% to 97.1%, and it has good pressure resistance and stability.

Key words: PEI/SA/Cu ternary system modification; positively charged; nanofiltration membrane; desalting performance

(上接第 7 页)

significantly. When the thermal annealing temperature was close to T_g (at 300 °C), the thermal annealing P84 HFMs could maintain the tensile strength and elongation at break. In addition, their gas separation selectivity was significantly improved, and the defects on the surface of P84 HFMs were reduced. To further investigate the effect of the sub- T_g thermal annealing process on the structure of the P84 HFMs, they were characterized by XRD, FTIR, HIM, and so on.

Key words: gas separation; polyimide; hollow fiber membrane; thermal annealing