

聚酰胺纳滤膜表面羧基密度调控及其抗污染性能

李 燕^{1,2}, 赵有璟^{1,2}, 李志录^{1,2}, 王 敏^{1,2*}

(1. 中国科学院 青海盐湖研究所, 盐湖资源绿色高值利用重点实验室, 西宁 810008;

2. 青海省盐湖资源化学重点实验室, 西宁 810008)

摘要: 采用均苯三甲酰氯(TMC)、对苯二甲酰氯(IPC)与哌嗪进行界面聚合反应, 制备了不同羧基密度的聚酰胺纳滤膜. 研究了羧基密度对膜污染的影响, 并对纳滤膜的镁-锂分离选择效果进行评估. 结果表明, TMC纳滤膜的羧基密度是IPC纳滤膜的3倍, 水通量分别为81.9 L/(m²·h·MPa)和56.5 L/(m²·h·MPa). TMC纳滤膜对硫酸镁、氯化钠的截留效果优于IPC纳滤膜, 对卤水镁的截留率达82.66%, 对锂的截留率为-27.82%, 具有较好的镁-锂分离选择效果. 膜污染结果显示, TMC纳滤膜的不可逆通量衰减指数是IPC纳滤膜的3倍, 抗污染能力与膜面羧基密度成反比. 结果证实了膜面羧基官能团在膜污染中的关键作用, 为制备具备抗污染性和高镁-锂分离比的纳滤膜提供了新思路.

关键词: 纳滤膜; 羧基; 膜污染; 盐湖卤水

中图分类号: TQ028 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-8924(2024)04-0048-10

doi: 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2024.04.006

纳滤具有高效节能、环境友好、操作简单、易于放大集成等优势^[1-3], 在海水淡化、废水处理、生物制药等领域得到广泛应用^[4-7]. 尤其是纳滤膜纳米级孔径及其对一、二价离子的选择性截留性能, 使其在高镁/锂比盐湖卤水领域镁-锂分离具有良好的应用前景^[8-11]. 然而分离过程中污染物在膜面或膜孔累积形成膜污染, 降低膜通量及分离选择效果, 增加膜分离过程经济成本, 缩短纳滤膜使用寿命, 因而对纳滤膜材料研究提出新的挑战^[12-16].

聚酰胺纳滤膜是目前最常用的商业纳滤膜, 通常由胺类和酰氯单体通过界面聚合反应制备而成^[17-18]. 界面聚合反应中酰氯单体未完全参与反应的酰氯基团发生水解, 形成羧基官能团, 因此聚酰胺纳滤膜表面呈负电性. 纳滤膜污染与膜表面粗糙度、

亲疏水性、膜面荷电性密切相关^[19-20], 纳滤膜表面羧基官能团既是膜面荷电性及亲疏水性的重要参与者, 也通过与污染物的共价/络合作用对膜污染发挥着重要影响. 如Li等^[21]对青海柴达木盆地某硫酸型盐湖卤水长期镁-锂分离后的污染纳滤膜进行剖析, 发现污染后聚酰胺纳滤膜表面羧基官能团含量较初始纳滤膜明显增加, 且新增钙、镁等无机元素. 膜污染机理研究发现, 盐湖卤水中钙离子(2 mmol/L)可通过钙离子-羧基“架桥作用”, 同时连接纳滤膜表面及卤水中溶解性羧酸类污染物所含羧基官能团, 加速膜污染的形成, 为膜污染关键影响因素. 此外, 有大量学者就钙、镁等金属阳离子与膜面羧基官能团的配位络合作用对膜污染的影响进行了研究^[22-23]. 因此, 膜面羧基官能团在膜污染发展过程

收稿日期: 2024-01-08; 修改稿收到日期: 2024-03-07

基金项目: 国家自然科学基金项目(U20A20138); 青海省自然科学基金项目(2023-ZJ-948Q)

第一作者简介: 李 燕, (1992-), 女, 助理研究员, 山东泰安人, 博士研究生, 主要研究方向为膜分离技术、分离膜材料. *

通讯作者: E-mail: wangmin@isl.ac.cn

引用本文: 李 燕, 赵有璟, 李志录, 等. 聚酰胺纳滤膜表面羧基密度调控及其抗污染性能[J]. 膜科学与技术, 2024, 44(4): 48-57.

Citation: Li Y, Zhao Y J, Li Z L, *et al.* Regulation of carboxyl density in polyamide nanofiltration membranes and study of anti-fouling performances[J]. Membrane Science and Technology(Chinese), 2024, 44(4): 48-57.

中发挥着重要作用,而对膜污染规律及机制等有待进一步研究。

笔者以哌嗪为水相单体,以均苯三甲酰氯、对苯二甲酰氯为有机相单体,通过界面聚合法制备聚酰胺复合纳滤膜。通过改变有机相单体酰氯基团含量,调控膜面羧基密度,并采用原子力显微镜、扫描电子显微镜、接触角测量仪和固体表面 Zeta 电位分析仪等手段对聚酰胺复合纳滤膜膜面微观形貌、亲疏水性及膜面荷电性进行表征。最后,以青海柴达木盆地某硫酸型盐湖卤水组成为依据,选用钙离子和海藻酸钠溶液为模型溶液,进一步对聚酰胺复合纳滤膜抗污染性能进行研究,发现膜面羧基官能团对膜污染的作用规律。

1 实验部分

1.1 实验试剂与材料

1, 3, 5-均苯三甲酰氯(TMC, 98%)、1, 4-对苯二甲酰氯(IPC, 99%)、正己烷(AR)和甲苯胺蓝(TBO)均购自上海阿拉丁生化科技有限公司;无水哌嗪(PIP, 99%)和海藻酸钠(SA, AR)购自上海麦克林生化科技有限公司;六水合氯化镁(MgCl_2)、氯化锂(LiCl)、无水硫酸镁(MgSO_4)、氯化钠(NaCl)和氯化钙(CaCl_2)均为分析纯,购自国药试剂有限公司;聚醚砜(PES)超滤膜($M_w = 20\ 000\ \text{Da}$)购自杭州水处理技术研究开发中心;实验所用水均为经超纯水处理器处理的二次水($\rho > 18\ \text{M}\Omega \cdot \text{cm}$)。

1.2 聚酰胺复合纳滤膜的制备

水相采用质量分数为 0.5% 的 PIP 水溶液,有机相分别采用质量分数为 0.15% 的 TMC、IPC 正己烷溶液。首先用双面疏水纳米胶带将 PES 超滤膜的无纺布支撑层固定于洁净的玻璃板上,注入水相溶液与 PES 超滤膜充分接触 2 min,将水相溶液倒出并用氮气吹扫至膜表面无水相液滴残留。随后注入有机相溶液,与超滤膜表面充分接触 1 min 后倒出,立即将膜放入 60 °C 的烘箱中热处理 5 min,取出置于去离子水中保存待用。所得纳滤膜根据有机相单体不同分别命名为 TMC 纳滤膜及 IPC 纳滤膜。

1.3 聚酰胺复合纳滤膜的表征

通过傅里叶变换红外光谱仪对纳滤膜功能层的化学组成进行分析;利用原子力显微镜和扫描电子显微镜观察复合膜表面粗糙度、表面/断面形貌;采用静态接触角法表征复合膜的亲疏水性,为减少测

量误差,每张膜片选取 3 个样品,每个样品随机选取 3 个区域进行测量,得出平均结果;运用 SurPASSTM 3 固体表面 Zeta 电位分析仪评估纳滤膜表面荷电性,电解质溶液采用 0.01 mol/L 的氯化钾,通过 0.05 mol/L 的盐酸和氢氧化钠标准溶液调节溶液 pH 值。

1.4 聚酰胺复合膜表面羧基密度表征

TBO 染料分子是一种在水溶液中电离产生正电荷的染料分子,其在可见光波长为 630 nm 处呈现出特征性的吸收^[24]。它能够通过静电相互作用与纳滤膜表面的负电官能团结合。TMC、IPC 纳滤膜表面荷负电基团只有羧基,因此通过测定与纳滤膜表面结合的 TBO 浓度,可以获得纳滤膜表面的羧基密度。

具体实验步骤如下:首先配制一系列不同已知浓度的 TBO 标准溶液,测量其吸光度,建立吸光度-浓度标准曲线。使用憎水胶布将复合膜紧密黏附在光滑的玻璃基板上,确保聚酰胺功能层朝上。随后配制 pH 值为 11、浓度为 2 mmol/L 的 TBO 溶液,并使其在纳滤膜表面充分接触 3 min。在高 pH 值条件下,纳滤膜表面的羧基完全解离为负离子,并与 TBO 染料分子通过静电作用结合。用去离子水清洗纳滤膜表面,并将其浸泡在 pH 值为 11 且不含 TBO 的溶液中,以除去未结合的 TBO 分子。此步骤持续时间超过 4 h,以确保去除所有未结合的 TBO 分子。取 6 cm² 的纳滤膜,置于含有 10 mL、pH 值为 2、0.2 mol/L NaCl 溶液中 30 min。在低 pH 值和高离子强度的条件下,与纳滤膜表面羧基结合的 TBO 染料分子逐渐被 H⁺ 置换并释放到溶液中。最后,在 630 nm 波长处测定 TBO 溶液的吸光度,利用标准曲线将吸光度值转换为 TBO 浓度。基于 TBO 与羧基 1:1 的结合摩尔比假设,计算纳滤膜单位面积上的羧基数量,得出羧基的表面密度^[25]。

1.5 聚酰胺复合纳滤膜性能评价

采用图 1 所示的高压平板膜装置对复合膜的性能进行评价。料液通过柱塞隔膜泵进入平板膜池完成错流过滤,浓水返回至原料罐,记录一定时间内所得透过液的体积。原料罐体积约为 4 L,料罐外设夹套实现对原料液的温度调节。实验开始前应全开压力调节阀,缓慢提高变频器频率,确保系统平稳运行并排除管路内的空气,避免突然增压对装置及膜片的损伤。通过压力调节阀和变频器控制进膜压力和浓缩液流速,严格控制进、出膜压力表读数误差保持

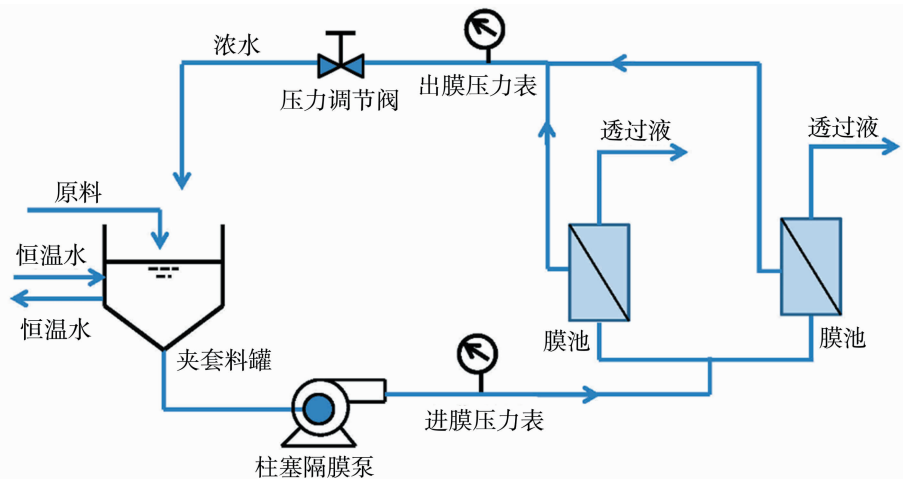


图 1 高压平板膜设备工艺流程图

Fig. 1 Experimental set-up of the high pressure flat membrane equipment

在 0.1 MPa 以下. 实验结束后取出膜片, 打开排污阀排除残余料液, 用去离子水清洗 3 次备用.

1.5.1 聚酰胺复合纳滤膜分离选择性能评价

通过高压平板膜设备研究聚酰胺复合纳滤膜的纯水透过通量、截留性能以及高镁/锂比盐湖卤水镁-锂的分离选择性. 为确保结果可靠性, 聚酰胺复合纳滤膜分离和截留性能评价都采用 2 个膜池进行平行实验, 结果取平均.

聚酰胺复合纳滤膜纯水透过通量: 在操作压力为 1.5 MPa、温度为 25 °C 下进行预压密, 直至纯水透过通量稳定, 记为 J_{w1} , L/(m² · s).

聚酰胺复合纳滤膜截留性能: 使用氯化钠和硫酸镁分别验证聚酰胺复合纳滤膜对一、二价离子的截留效果. 首先将质量浓度 2 g/L 的氯化钠加入原料罐, 调节操作压力为 1.5 MPa, 进料温度为 25 °C, 使料液在膜面处于湍流状态. 30 min 后记录膜通量, 并对透过液进行取样, 测定原料液和透过液电导率以计算截留率. 随后用去离子水清洗过滤装置, 更换 2 g/L 的硫酸镁溶液进行截留实验.

聚酰胺复合纳滤膜分离选择性: 以青海柴达木盆地某硫酸型盐湖卤水组成^[21]为依据, 配制总含盐量为 30 g/L, 镁/锂比为 30 的模拟卤水, 研究聚酰胺复合纳滤膜对高镁/锂比盐湖卤水的镁-锂分离选择性. 操作参数与截留实验相同, 最终通过电感耦合等离子体质谱仪和滴定法分别分析透过液 (C_p , g/L) 和原料液 (C_f , g/L) 中锂、镁离子的质量浓度, 通过公式(1)计算离子截留率(R , %).

$$R = (1 - \frac{C_p}{C_f}) \times 100\% \quad (1)$$

1.5.2 聚酰胺复合纳滤膜抗污染性能评价

钙离子-羧基“架桥作用”为高镁/锂比盐湖卤水镁-锂分离过程中膜污染的关键影响因素^[21]. 本研究以青海柴达木盆地某硫酸型盐湖卤水^[21]组成为依据, 选择浓度为 2 mmol/L 钙离子, 质量浓度为 28 mg/L 海藻酸钠为聚酰胺复合纳滤膜污染实验的模型溶液. 聚酰胺复合膜抗污染实验过程如下: 在污染实验之前对纳滤膜进行压密处理, 以确保膜表面稳定状态. 在料罐中注入电解质溶液, 调整操作压力至 0.9 MPa, 膜表面错流速度为 0.51 m/s, 进料温度保持在 25 °C, 使纳滤膜与电解质溶液达到化学平衡并维持稳定. 随后将海藻酸钠作为模拟有机污染物加入电解质溶液, 待系统达到稳定后进行膜污染实验, 持续时间为 16 h. 在污染过程中定期对渗透液进行取样, 并记录膜通量随污染过程的变化. 膜污染实验完成后, 对纳滤膜依次进行水力清洗、碱洗(质量分数 0.1%、pH=12 的氢氧化钠溶液)、酸洗(质量分数 0.2%、pH=2 的盐酸溶液). 用纯水清洗至中性后再次测量纳滤膜的纯水透过通量, 记为 J_{w2} , L/(m² · s).

纳滤膜污染过程结束后无法通过水力清洗、碱和酸性清洗剂去除的膜表面污染被定义为不可逆污染. 不可逆污染是导致纳滤膜表面污染和通量下降的主要原因. 因此引入“不可逆通量衰减指数(J_{Rir} , %)”来评估纳滤膜的抗污染性能, 其计算公式如式(2):

$$J_{Rir} = \frac{J_{w1} - J_{w2}}{J_{w1}} \times 100\% \quad (2)$$

2 结果与讨论

2.1 聚酰胺复合纳滤膜功能层结构表征

图2为PES超滤基膜、IPC纳滤膜和TMC纳滤膜功能层的红外光谱图。由图2(a)可知,基膜分别在 $1\,150\text{ cm}^{-1}$ 处呈现 $\text{S}=\text{O}$ 双键的伸缩振动峰, $1\,240\text{ cm}^{-1}$ 处显示 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 芳香醚的伸缩振动峰, $1\,487\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,578\text{ cm}^{-1}$ 处显示苯环的伸缩振动

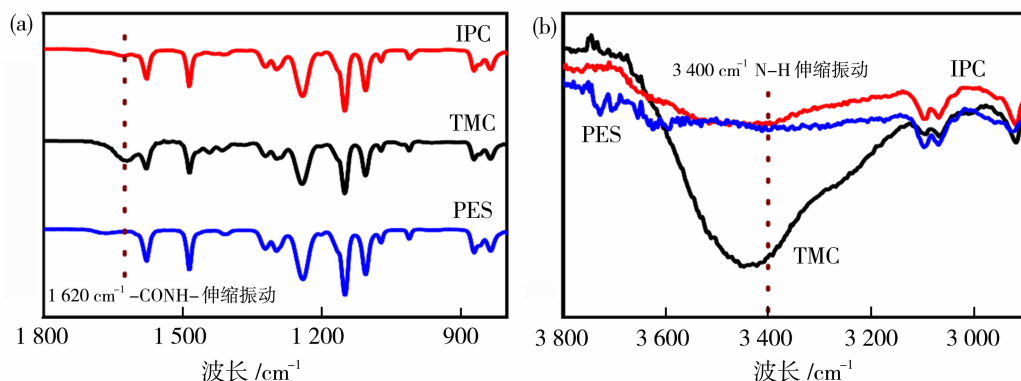


图2 PES超滤膜和TMC、IPC纳滤膜红外光谱图

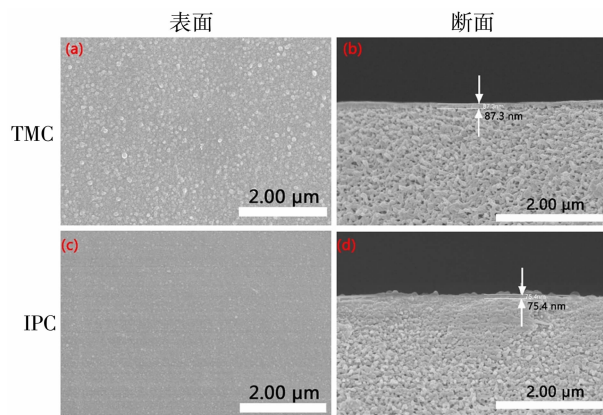
Fig. 2 The FTIR results of PES basement and TMC, IPC polyamide nanofiltration membranes

2.2 聚酰胺复合膜表面形貌表征

纳滤膜的表面形貌和功能层厚度是影响聚酰胺纳滤膜渗透、选择性的重要因素之一。通过场发射扫描电子显微镜分别对TMC和IPC纳滤膜表面及断面形貌进行表征,如图3所示。由图3可知,TMC和IPC纳滤膜表面存在结构粗糙、高低起伏的“结节状”结构,这是哌嗪与均苯三甲酰氯或对苯二甲酰氯在聚醚砜多孔支撑层上快速发生界面聚合反应的结果。TMC纳滤膜的表面“结节状”结构(a)明显多于IPC纳滤膜(c),IPC纳滤膜表面较为光滑。这种现象的发生与界面聚合成膜过程密切相关,其中成膜过程主要包括初生态膜的生成、生长速率骤减和自抑制生长3个关键步骤^[28]。图4为界面聚合反应及聚酰胺水解反应示意图,可以看出,含有2个酰氯基团的对苯二甲酰氯与哌嗪生成线型结构的聚酰胺分子链,而包含3个酰氯基团的均苯三甲酰氯与哌嗪生成交联、立体的聚酰胺分子链^[29-30]。由于线型结构的聚酰胺链可以相互紧密缠绕,形成更加致密的初生态膜,能够降低透过聚酰胺层到达膜表面的哌嗪数量,导致后续聚合反应减少,IPC纳滤膜表面更光滑。同时,哌嗪单体的扩散范围限制增强和后续聚合反应较少,导致IPC纳滤膜的功能层厚度

峰,符合PES超滤膜的官能团结构特征。相对于PES基膜,TMC和IPC纳滤膜均在 $1\,620\text{ cm}^{-1}$ 处呈现出明显的 $-\text{CONH}-$ 特征峰,此外在 $3\,400\text{ cm}^{-1}$ 处显示氨基 $\text{N}-\text{H}$ 键的伸缩振动峰[见图2(b)]^[26-27]。膜表面红外特征峰的变化表明,哌嗪成功与均苯三甲酰氯、对苯二甲酰氯发生了界面聚合反应,在PES超滤支撑层表面形成了聚酰胺功能层。

(75.4 nm)小于TMC纳滤膜(87.3 nm),与断面表征结果一致。此外,均苯三甲酰氯与哌嗪生成刚性更强的聚酰胺功能层,因此,TMC纳滤膜(b)聚酰胺功能层较IPC纳滤膜(d)更具均匀连续性。相同的分离压力下交联结构聚酰胺分子链更难被压密,有利于降低膜表面阻力,增加纳滤膜渗透通量^[31](表1)。



(a), (c) TMC和IPC纳滤膜表面;
(b), (d) TMC和IPC纳滤膜断面

图3 TMC和IPC纳滤膜表面及断面SEM图

Fig. 3 SEM images of polyamide nanofiltration membranes

2.3 聚酰胺复合纳滤膜功能层表面羧基密度

测量不同浓度下 TBO 溶液的吸光度,建立浓度与吸光度之间的标准曲线如图 6 所示,拟合得 TBO 浓度和吸光度之间的标准曲线方程:

$$y=50.122x+0.0017 \tag{3}$$

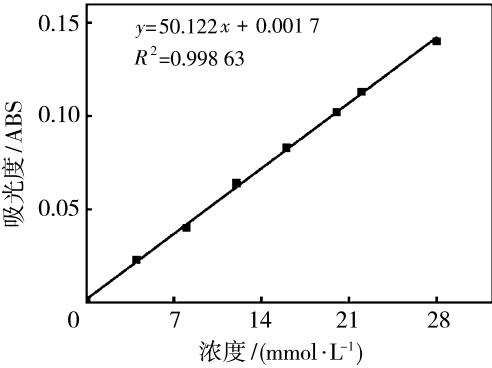


图 6 甲苯胺蓝浓度和吸光度标准曲线
Fig. 6 Standard curve of TBO concentration and absorbance

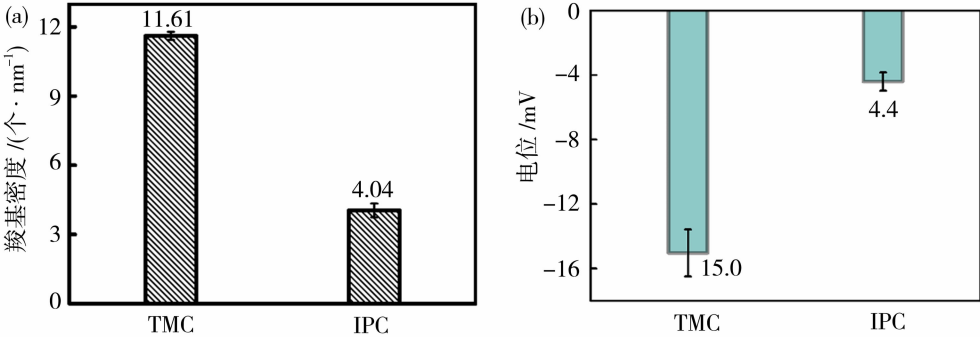


图 7 聚酰胺复合纳滤膜表面(a)羧基密度及(b)膜面荷电性
Fig. 7 Carboxyl density (a) and electric charges (b) of nanofiltration membranes

的羧基官能团仅可能存在于线型聚酰胺分子链的末端;而均苯三甲酰氯分子含有 3 个酰氯基团,与 IPC 纳滤膜相比,水解所形成的羧基官能团可能存在于聚酰胺功能层表面或交联结构聚酰胺大分子内部,增加羧基官能团产生的机率。

羧基作为亲水性官能团,能够有效改善聚酰胺复合纳滤膜表面亲水效果. 纳滤膜表面羧基密度越高,纳滤膜越亲水,该结果可由 TMC/IPC 纳滤膜接触角及其纯水透过通量得到证实(表 1). 由水化层理论可知^[34],提高纳滤膜亲水效果有利于抑制膜污染的产生。

2.4 聚酰胺复合纳滤膜分离性能评价

利用质量浓度 2 g/L 的氯化钠和硫酸镁溶液对 TMC/IPC 纳滤膜的截留效果进行研究. 如图 8 (a) 所示,TMC 纳滤膜的膜通量高于 IPC 纳滤膜,这是

与纳滤膜表面充分接触后,对 TBO 溶液的吸光度进行测量,并根据方程(3)对溶液中 TBO 含量进行定量分析,得到纳滤膜表面的羧基密度如图 7 (a)所示. 由图 7(a)可知,TMC 纳滤膜表面羧基密度是 IPC 纳滤膜的 3 倍,膜表面羧基数量明显高于 IPC 纳滤膜. 进一步通过固体表面 Zeta 电位分析仪对膜面荷电性进行表征,如图 7(b)所示,TMC、IPC 纳滤膜均呈现膜面负电性,且 TMC 纳滤膜负电性为 IPC 纳滤膜的 3.4 倍,与 TMC、IPC 纳滤膜表面羧基密度结果相互验证。

由图 4 可知,胺基与酰氯基团进行酰氯化反应生成酰胺键,多个酰氯基团与胺基同时反应,在超滤支撑层表面形成致密的聚酰胺功能层^[25]. 与此同时,界面聚合反应过程中残留在聚酰胺分子链中未参与反应的酰氯基团在水溶液中水解形成羧基,纳滤膜表面呈现负电性. 对苯二甲酰氯分子仅含 2 个酰氯基团,界面聚合反应残留的酰氯基团水解形成

因为 TMC 纳滤膜的表面“结节状”凸起有利于增加复合膜的“有效”过滤面积,以及更强的亲水性降低了水传输阻力,符合纳滤膜的亲水性测试结果(表 1). 图 8 (b)为 TMC/IPC 纳滤膜对电解质溶液的截留效果,纳滤膜对硫酸镁的截留率高于对氯化钠溶液的截留率,并且 TMC 纳滤膜的截留效果优于 IPC 纳滤膜,这与离子特性以及聚酰胺功能层的结构密切相关. 由于钠离子的水合半径小于镁离子,其扩散系数高于镁离子,因此纳滤膜纳米级孔径对钠离子的空间位阻效应较低,更容易透过纳滤膜^[35]. 此外由于电解质溶液和纳滤膜介电常数的差异,钠离子和镁离子在分离界面处会引发与其符号相同的镜像电荷,从而产生介电排斥效应^[36]. 镜像电荷与离子所带电荷的平方成正比,因此介电排斥效应对镁离子和硫酸根离子的排斥作用更为显著,纳滤膜

对同等浓度硫酸镁的截留率高于对氯化钠. 由图 7 (b)可知,TMC 纳滤膜负电性为 IPC 纳滤膜的 3.4 倍,且硫酸镁和氯化钠均属阴离子分离体系. 因此,由唐南排斥效应可知,TMC 纳滤膜对硫酸根离子、

氯离子的静电排斥效应更强,使得 TMC 纳滤膜的截留效果优于 IPC 纳滤膜. 交联的聚酰胺大分子增加 TMC 纳滤膜功能层的致密均匀性,也可提高其对电解质溶液的截留效果.

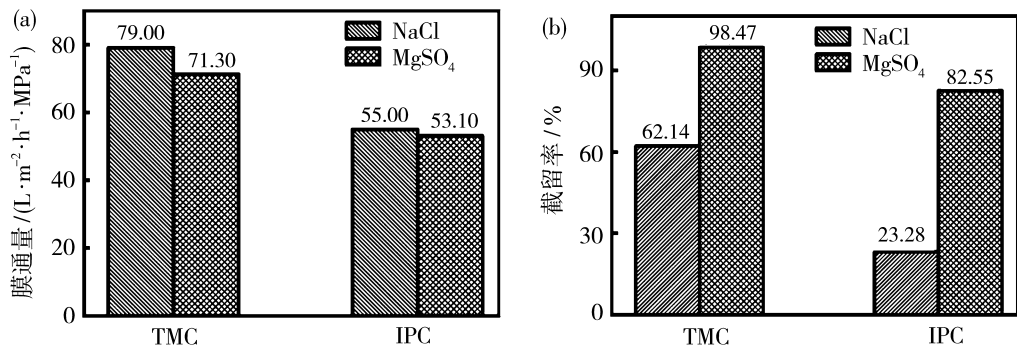


图 8 不同盐溶液体系下聚酰胺复合膜(a)通量及(b)截留效果

Fig. 8 Membrane flux (a) and retention rates (b) of polyamide nanofiltration membranes under different salt solutions

2.5 聚酰胺复合纳滤膜分离选择性能评价

通过总含盐量为 30 g/L、镁/锂比为 30 的模拟卤水对纳滤膜的镁-锂分离选择效果进行评价. 如图 9(a)所示,受总含盐量的影响,TMC 纳滤膜通量高于 IPC 纳滤膜但均低于盐溶液体系下膜通量[图 8(a)]. 此外如图 9(b)所示,TMC、IPC 纳滤膜对镁离子具有一定的截留效果,且对锂离子均为负截留.

这是由于纳滤膜对镁离子的空间位阻效应更加显著,此外镁离子受到更强的介电排斥效应. 另一方面,大量氯离子透过,在纳滤膜两侧形成电位差,具有较低水合半径和较大扩散系数的锂离子逆浓度梯度透过纳滤膜,透过液侧锂浓度高于原料液,锂离子呈现负截留. 而 TMC 纳滤膜均匀连续的功能层结构使其镁-锂分离选择效果优于 IPC 纳滤膜.

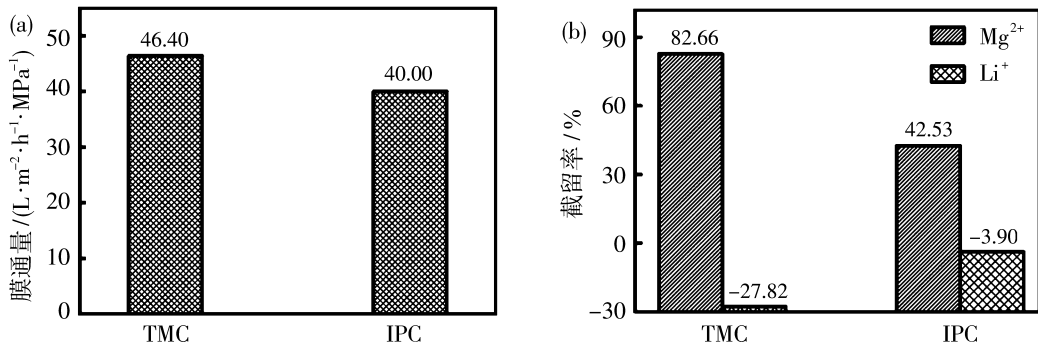


图 9 高镁/锂比盐湖卤水溶液中聚酰胺复合膜(a)通量及(b)分离选择效果

Fig. 9 The flux (a) and selectivity performance (b) of nanofiltration membranes under salt lake brine with high magnesium-to-lithium mass ratio

2.6 聚酰胺复合纳滤膜抗污染性能评价

图 10 为 TMC、IPC 纳滤膜污染发展过程. 由图 10 可知,TMC 纳滤膜的初始膜通量高于 IPC 纳滤膜. 随着膜污染的发展,TMC、IPC 纳滤膜通量显著降低而后趋于稳定,此时对应的膜通量为稳态通量. 定义膜通量快速下降阶段膜的通量下降值与所得滤液体积之比为初始污染速率,衡量膜污染的发展速率^[25]. 取透过液体积为 600 mL 计算 TMC/IPC 纳滤膜初始污染速率,通过初始污染速率与稳态通量对 2 种

纳滤膜的污染过程进行评价,结果如图 11 (a)所示. 可以看出,TMC 纳滤膜的初始污染速率为 IPC 纳滤膜的 2 倍,但稳态通量却低于 IPC 纳滤膜,表明 IPC 纳滤膜污染发展较 TMC 纳滤膜缓慢,其抗污染能力优于 TMC 纳滤膜. TMC/IPC 纳滤膜污染的差异可能与污染物和纳滤膜表面羧基的作用有关.

由酰氯与哌嗪界面聚合反应(图 4)可知,TMC/IPC 纳滤膜表面负电基团只有羧基,TMC 纳滤膜表面羧基密度为 IPC 纳滤膜的 3 倍[图 7(a)],且

TMC 纳滤膜表面负电性约为 IPC 纳滤膜的 3.4 倍 [图 7(b)]. 海藻酸钠含有大量羧基官能团,水溶液中解离使其显示负电性,因此预测海藻酸钠可与纳滤膜表面羧基官能团发生静电排斥力,TMC 纳滤膜表面静电排斥力强于 IPC 纳滤膜,不易于在膜面累积形成膜污染.此外,由 2.3 节分析知道,羧基作为亲水性官能团,提高纳滤膜亲水效果,IPC 纳滤膜羧基含量低膜应更易污染.但由图 11(a)可知,TMC/IPC 纳滤膜污染程度随膜污染的发展加剧,且 TMC 纳滤膜污染程度强于 IPC 纳滤膜.这是由于溶液中存在的钙离子同时与海藻酸钠和纳滤膜表面的羧基官能团发生配位作用,通过钙离子-羧基“架桥作用”加速纳滤膜表面污染层的形成,加剧膜污染,显著降低纳滤膜通量^[21-23],膜污染程度与膜面羧基密度成正比.这与高镁/锂比盐湖卤水提锂过程中膜污染发展规律及膜污染机理研究结果相一致^[21]:卤水中少量存在的钙离子(2 mmol/L)可通过配位络合作用连接纳滤膜表面和卤水溶解性羧酸类污染物的羧基官能团,加速膜污染的产生.纳滤膜表面接触角及膜通量表征结果(表 1)表明,增加膜面羧基密度有利于增加纳滤膜亲水效果,而膜污染

发展结果证实膜面羧基对纳滤膜亲水性的贡献小于对钙离子-羧基“架桥作用”的影响.

图 11(b)为 TMC/IPC 纳滤膜不可逆通量衰减指数(J_{Rir}).可以看出,经水力清洗、碱洗、酸洗后,TMC 纳滤膜的通量恢复值较低,其 J_{Rir} 为 IPC 纳滤膜的 3 倍.证实 IPC 纳滤膜的抗污染能力强于 TMC 纳滤膜,膜面羧基密度增加加剧钙离子-羧基“架桥作用”,对膜污染具有显著影响.

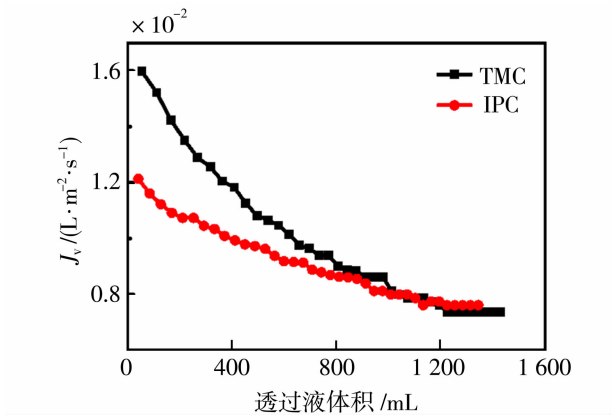


图 10 聚酰胺复合纳滤膜污染发展
Fig. 10 The development of membrane fouling

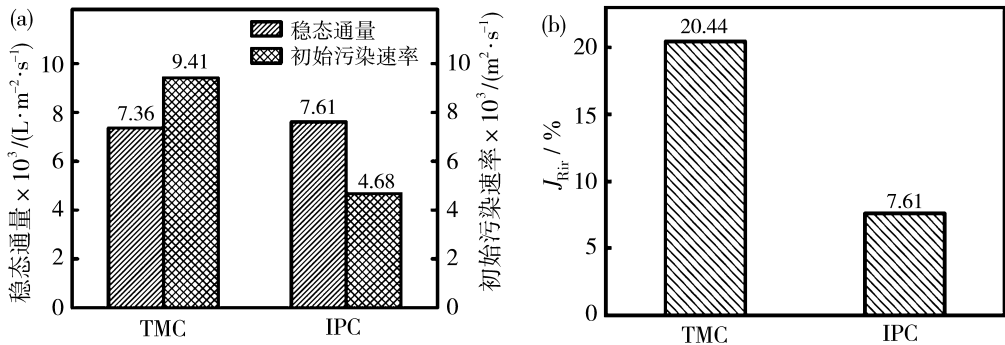


图 11 纳滤膜(a)初始污染速率、稳态通量及(b)不可逆通量污染指数 J_{Rir}
Fig. 11 The steady state flux, initial fouling rate (a) and theirreversible fluxattenuationindex (b) of nanofiltration membranes

3 结论

以 PIP 为水相,分别以 TMC 和 IPC 为油相单体,通过界面聚合反应制备具有不同膜面羧基密度的聚酰胺复合纳滤膜.对聚酰胺复合纳滤膜的膜面羧基密度进行定量分析,进一步对复合膜的分离选择性能及抗污染能力进行考察,分析了有机相单体种类对复合膜性能的影响.结论如下:

TMC、IPC 分别与 PIP 界面聚合反应形成聚酰胺纳滤膜,有机相单体种类对膜面形貌的影响较小.

纳滤膜羧基密度与有机相单体酰氯基团含量正相关,IPC 纳滤膜表面羧基含量仅为 TMC 纳滤膜的 1/3,亲水效果下降.降低膜面羧基密度有利于减小钙离子-羧基“架桥作用”,IPC 纳滤膜的不可逆通量衰减指数为 TMC 纳滤膜的 1/3,提高了纳滤膜抗污染能力,证实膜污染主要受膜面羧基密度的影响.此外,TMC 与 PIP 界面聚合形成交联状聚酰胺结构,提高了聚酰胺功能层均匀致密性,增加了纳滤膜截留及分离选择效果.TMC 纳滤膜对硫酸镁的截留率为 98.47%,对卤水镁的截留率为 82.66%,锂截

留率为-27.82%，具有显著的镁-锂分离选择效果。

改变有机相单体羧基含量可有效降低膜面羧基密度，提高纳滤膜抗污染能力。但对纳滤膜渗透性能及分离选择性能有负面影响。未来可通过改变有机相单体种类、构筑亲水性中间层、膜面羧基官能团改性等方法优化成膜过程，提高分离性能的同时改善抗污染能力，为聚酰胺复合膜的制备提供新思路。

参考文献：

- [1] 刘晓阳,陈玉波,白莹,等. 废水处理中纳滤膜化学清洗技术研究现状、挑战与展望[J]. 水处理技术, 2024, 1(4): 1-7.
- [2] 马军,李鹏飞,刘红斌. 海水纳滤膜组件排列模式探讨[J]. 水处理技术, 2021, 47(7): 80-83, 88.
- [3] 杜星,王金鹏,赵文涛,等. 电氧化耦合纳滤工艺处理微污染苦咸水研究[J]. 水处理技术, 2022, 48(4): 137-142.
- [4] Ahmad N N R, Ang W L, Teow Y H, *et al.* Nanofiltration membrane processes for water recycling, reuse and product recovery within various industries: A review[J]. J Water Process Eng, 2022, 45: 102478.
- [5] Mohammad A W, Teow Y H, Ang W L, *et al.* Nanofiltration membranes review: Recent advances and future prospects[J]. Desalination, 2015, 356: 226-254.
- [6] Paul M, Jons S D. Chemistry and fabrication of polymeric nanofiltration membranes: A review[J]. Polymer, 2016, 103: 417-456.
- [7] Liu Z, Cao J, Li C, *et al.* A review on cleaning of nanofiltration and reverse osmosis membranes used for water treatment[J]. Desalin Water Treat, 2017, 87: 27-67.
- [8] 王金燕,王曼曼,李鸽,等. 盐湖提锂用退役纳滤膜的污染分析[J]. 膜科学与技术, 2023, 43(5): 83-88.
- [9] 苗闪闪,史乐,宋姿萍,等. 可用于镁锂分离的双电荷纳滤膜研制[J]. 膜科学与技术, 2023, 43(4): 37-43.
- [10] 赵国珂,潘国元,张杨,等. 镁锂分离纳滤膜的研究进展[J]. 膜科学与技术, 2023, 43(1): 154-164.
- [11] Lu Y, Zhou R, Wang N, *et al.* Engineer nanoscale defects into selective channels: MOF-enhanced Li^+ separation by porous layered double hydroxide membrane[J]. Nanomicro Lett, 2023, 15(1): 147.
- [12] 郭世伟,郑力玮,罗建泉,等. 纳滤膜在高盐废水处理中的应用研究进展[J]. 膜科学与技术, 2022, 42(2): 175-182.
- [13] 王新乐,刘铭辉,于海军,等. 两性离子纳滤膜的制备及抗污染性能研究[J]. 膜科学与技术, 2021, 41(6): 51-59.
- [14] 刘兴,邓慧宇,段龙繁,等. 抗污染高分子纳滤膜研究进展[J]. 膜科学与技术, 2018, 38(5): 113-121.
- [15] Xu H, Xiao K, Wang X, *et al.* Outlining the roles of membrane-foulant and foulant-foulant interactions in organic fouling during microfiltration and ultrafiltration: A mini-review[J]. Front Chem, 2020, 8: 417.
- [16] Teng J, Deng Y, Zhou X, *et al.* A critical review on thermodynamic mechanisms of membrane fouling in membrane-based water treatment process[J]. Front Environ Sci Eng, 2023, 17(10): 129.
- [17] Tan Z, Chen S, Peng X, *et al.* Polyamide membranes with nanoscale Turing structures for water purification[J]. Science, 2018, 360(6388): 518-521.
- [18] Singh P S, Ray P, Xie Z, *et al.* Synchrotron SAXS to probe cross-linked network of polyamide ‘reverse osmosis’ and ‘nanofiltration’ membranes[J]. J Membr Sci, 2012, 421/422: 51-59.
- [19] Liu C, Liu Y, Guo Y, *et al.* High-hydrophilic and salt rejecting PA-g/co-PVP RO membrane via bionic sand-fixing grass for pharmaceutical wastewater treatment[J]. Chem Eng J, 2019, 357: 269-279.
- [20] Liu L, Liu Y, Chen X, *et al.* A nanofiltration membrane with outstanding antifouling ability: Exploring the structure-property-performance relationship[J]. J Membr Sci, 2023, 668: 121205.
- [21] Li Y, Wang M, Xiang X, *et al.* Separation performance and fouling analyses of nanofiltration membrane for lithium extraction from salt lake brine[J]. J Water Process Eng, 2023, 54: 104009.
- [22] Landsman M R, Rongpipi S, Freychet G, *et al.* Linking water quality, fouling layer composition, and performance of reverse osmosis membranes[J]. J Membr Sci, 2023, 680: 121717.
- [23] Liu W, Zhao C, Zhou S, *et al.* Effects of UV/ $\text{Fe}(\text{II})$ /sulfite pre-treatment on NOM-enhanced Ca^{2+} scaling during nanofiltration treatment: Fouling mitigation, mechanisms, and correlation analysis of membrane resistance[J]. Water Res, 2022, 223: 119025.
- [24] Tiraferri A, Elimelech M. Direct quantification of negatively charged functional groups on membrane surfaces[J]. J Membr Sci, 2012, 389: 499-508.
- [25] 莫颖慧. 污水纳滤深度处理的膜污染及其对微量有机物截留的影响[D]. 北京: 清华大学, 2013.
- [26] Mansourpanah Y, Madaeni S S, Rahimpour A. Rahimpour. Fabrication and development of interfacial

- polymerized thin-film composite nanofiltration membrane using different surfactants in organic phase; study of morphology and performance[J]. *J Membr Sci*, 2009, 343(1/2): 219—228.
- [27] 张宇峰,刘恩华,吴 云,等. 聚酰胺纳滤中空纤维复合膜的制备及其性能研究[J]. *天津工业大学学报*, 2004, 23(1): 8—10, 14.
- [28] Viatcheslav F. Kinetics of film formation by interfacial polycondensation[J]. *Langmuir*, 2005, 21(5): 1884—1894.
- [29] Kunpeng W, Xiaomao W, Brielle J, *et al.* Tailored design of nanofiltration membranes for water treatment based on synthesis-property-performance relationships [J]. *Chem Soc Rev*, 2021, 51(2): 672—719.
- [30] Yuan B, Li P, Wang P, *et al.* Novel aliphatic polyamide membrane with high mono-/divalent ion selectivity, excellent Ca^{2+} , Mg^{2+} rejection, and improved antifouling properties[J]. *Sep Purif*, 2019, 224: 443—455.
- [31] Retersen R. Composite reverse-osmosis and nanofiltration membrane[J]. *J Membr Sci*, 1993, 83(1): 81—150.
- [32] Wang Z, Wang Z, Lin S, *et al.* Nanoparticle-templated nanofiltration membranes for ultrahigh performance desalination[J]. *Nat Commun*, 2018, 9(1): 1—9.
- [33] Jiang C, Tian L, Zhai Z, *et al.* Thin-film composite membranes with aqueous template-induced surface nanostructures for enhanced nanofiltration[J]. *J Membr Sci*, 2019, 589: 117244.
- [34] Wilbert M C, Pellegrino J, Zydney A. Bench-scale testing of surfactant-modified reverse osmosis/nanofiltration membranes[J]. *Desalination*, 1998, 115(1): 15—32.
- [35] Li Y, Zhao Y, Wang H, *et al.* The application of nanofiltration membrane for recovering lithium from salt lake brine[J]. *Desalination*, 2019, 468: 114081.
- [36] Yaroshchuk A E. Dielectric exclusion of ions from membranes[J]. *Adv Colloid Interface Sci*, 2000, 85(2): 193—230.

Regulation of carboxyl density in polyamide nanofiltration membranes and study of anti-fouling performances

LI Yan^{1,2}, ZHAO Youjing^{1,2}, LI Zhilu^{1,2}, WANG Min^{1,2}

(1. Key Laboratory of Green and High-end Utilization of Salt Lake Resources, Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining 810008, China; 2. Qinghai Provincial Key Laboratory of Resources and Chemistry of Salt Lakes, Xining 810008, China)

Abstract: This study employed trimesoyl chloride, isophthaloyl chloride, and piperazine to conduct interfacial polymerization, resulting in polyamide nanofiltration membranes with varying carboxyl group densities. The impact of carboxyl group density on membrane fouling and separation performance of magnesium and lithium were thoroughly investigated. The results revealed that the carboxyl group density in trimesoyl chloride-based membrane (TMC) was three times higher than that in isophthaloyl chloride-based membrane (IPC). Furthermore, the flux of TMC, IPC membranes were 81.9 L/(m² · h · MPa) and 56.5 L/(m² · h · MPa), respectively. Notably, the TMC membrane exhibited superior retention for magnesium sulfate and sodium chloride compared to the IPC membrane, achieving a retention rate of 82.66% for magnesium in brine and -27.82% for lithium. Moreover, the membrane fouling indicated that the irreversible flux reduction rates of the TMC membrane was three times higher than that of the IPC membrane, suggesting an inverse correlation between anti-fouling capability and carboxyl group density on membrane surfaces. These results validate the pivotal role of surface carboxyl functional groups in membrane fouling, providing critical insights for the development of anti-fouling and highly selective nanofiltration membranes.

Key words: nanofiltration; carboxyl group; membrane fouling; salt lake brine