

纳滤膜构效关系及其分盐条件优化研究

王子旭^{1,2}, 路宏伟³, 喻慧³, 彭博³, 罗建泉²,
万印华², 肖春艳^{1*}, 冯世超^{2*}

- 河南理工大学 资源环境学院, 焦作 454003;
- 中国科学院过程工程研究所 生物药制备与递送全国重点实验室, 北京 100190;
- 湖南澳维科技股份有限公司, 株洲 412000

摘要: 纳滤(NF)技术因其高能效和环境友好等优点,在工业高盐废水处理领域发挥着重要的作用。本研究选取了三种商业纳滤膜(XC-N、NF30、NF60)作为研究对象,研究了膜结构与分盐性能之间的关系,并通过正交实验确定了纳滤膜对混盐溶液的最佳分离条件。结果表明,三种纳滤膜的分离层均为半芳香族聚酰胺材质。其中,XC-N膜孔径最小、孔径分布最窄、表面负电荷密度最大,对本文研究的六种盐截留率均最高。混盐条件下,最佳分离条件为:采用XC-N膜,溶液pH值为7,混盐溶液质量浓度为10 000 mg/L,两种盐的质量比为1:1,错流压力为0.3 MPa,流速为40 L/h。在此条件下,分离因子达到46.02。该研究结果不仅有助于指导高分离选择性纳滤膜设计和制备,并且为纳滤膜的工业应用提供了参考。

关键词: 纳滤膜; 构效关系; NaCl/Na₂SO₄ 分离; 正交实验

中图分类号: TQ028.8 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-8924(2025)04-0077-10

doi: 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2025.04.008

随着我国工业化进程的加快,高盐废水的排放量与日俱增。高盐废水中含有质量分数不小于1%的Cl⁻、SO₄²⁻、Na⁺和Mg²⁺等溶解性无机盐离子,质量分数不小于3.5%的总溶解性固体(TDS)以及难处理的有机污染物^[1],若未经处理直接排放,会对环境造成极大污染。如何实现高效的无机盐分离已成为高盐废水资源循环利用的关键^[2]。目前,常用的分盐方法有热法^[3]和膜法^[4]等。其中,膜分离技术以其高效能、操作简便、能耗低以及无二次污染等优点,受到了广泛的关注。而纳滤(NF)膜技术作为一种离子选择性分离方法,已广泛应用于废水处理、

食品工业、制药工业和海水淡化等领域^[5-6]。

商用纳滤膜通常由多孔支撑层和超薄的分离层组成,其中支撑层主要提供机械强度,而分离层则直接决定膜的分离选择性。通常,纳滤膜的分离层带有大量电荷,并分布一些纳米级的孔^[7]。Zhang等^[8]针对膜孔径均匀与不均匀的两种情形,研究了纳滤膜对电荷特性相同但溶质半径各异的有机化合物的截留率差异。研究结果显示,纳滤膜的孔径分布越均匀,其对溶质的截留率越高。Wadekar等^[9]研究了全芳香族和半芳香族纳滤膜的分离层以及不同电解质组成和有效孔径下的表面电荷,旨在阐明

收稿日期: 2025-02-26; 修改稿收到日期: 2025-04-17

基金项目: 国家重点研发计划(2021YFC3201402)

第一作者简介: 王子旭(1996-),男,天津人,硕士生,从事分离膜制备与应用研究。* 通讯作者,肖春艳,E-mail: xiaochunyan@hpu.edu.cn; 冯世超,E-mail: scfeng@ipe.ac.cn

引用本文: 王子旭,路宏伟,喻慧,等. 纳滤膜构效关系及其分盐条件优化研究[J]. 膜科学与技术,2025,45(4):77-85,94.

Citation: Wang Z X, Lu H W, Yu H, *et al.* Research on the structure-performance relationship of nanofiltration membranes and optimization of salt fractionation conditions[J]. Membrane Science and Technology(Chinese), 2025, 45(4): 77-85, 94.

空间位阻、电荷和介电排斥对无机离子分离机制的影响。结果表明,全芳香族膜的截留性能主要取决于尺寸排斥,半芳香膜的截留性能则与尺寸和电荷均相关。Veerababu 等^[10]研究了纳滤膜的厚度与盐截留和通量的关系,结果表明,膜越厚,盐截留率越高,水通量则越小。由此可见,膜的材质和结构对分盐性能影响显著。

此外,除了膜本身的性质,分盐过程中的操作参数也会影响分盐性能。李鹏等^[11]通过正交实验法,研究了盐含量、操作压力、流速和温度四种操作参数对膜组件分盐性能的影响,确定了各因素的影响顺序:压力>温度>浓度>流速。但在纳滤分盐过程中,过程复杂且因素影响众多,溶液 pH、盐浓度、混盐比例和膜种类等的变化,都会影响纳滤膜对离子的分离选择性^[12-14]。因此研究和优化纳滤分盐工艺时,需要尽可能全面地考虑这些参数,以确保获得最佳的分盐效果。

因此本文选择了市售的 XC-N、NF30 和 NF60 三种商业纳滤膜为代表,对其结构进行了表征,比较了不同纳滤膜的分盐性能,阐明了纳滤膜结构与分盐性能的关系,并基于正交实验法优化了高盐废水分离条件。该研究成果不但对制备高性能纳滤膜具有一定的参考意义,并且为实际工业应用中的参数调控做出指导。

1 实验

1.1 实验材料

硫酸钠(99%)、氯化钠(99.5%)、*N,N*-二甲基甲酰胺(99.5%)购自阿拉丁化学试剂有限公司(中国);甘油($M_w = 92.09$)、*D*-(+)-木糖($M_w = 150.13$)、葡萄糖($M_w = 180.16$)、蔗糖($M_w = 342.30$)和棉子糖($M_w = 504.44$)购自国药化学试剂有限公司(中国);纳滤膜选用市售的商业膜 XC-N、NF30 和 NF60。

1.2 纳滤膜表征

通过场发射扫描电子显微镜(SEM, S-4800, Hitachi, Japan)和原子力显微镜(AFM, FastScan Bio, Bruker, Germany)观察膜的形貌和厚度。使用光学接触角测角仪(OCA20, Data Physics Instruments Co., Germany)测量膜的水接触角。使用衰减全反射-傅里叶变换红外光谱仪(ATR-FTIR, Nicolette iS50, Thermo Fisher Scientific Co., USA)分析表面化学组成。使用 X 射线光电子能谱

(XPS, ESCALAB 250Xi, Thermo Fisher Scientific Co., USA)以单色 Al-K α X 射线源分析膜化学结构,氙离子源用于深度剖析,刻蚀速率为 0.25 nm/s,由 Ta₂O₅ 校准。采用 SurPASS 电动力学分析仪(Anton Paar Co., Austria)分析膜表面电荷。对膜进行表征(SEM、AFM、水接触角、Zeta 电位、ATR-FTIR 和 XPS)前需在真空干燥箱中干燥 24 h。

使用中性分子探针[即甘油、*D*-(+)-木糖、葡萄糖、蔗糖和棉子糖]进行截留率测试,通过对结果的拟合分析确定膜的孔径及其分布,截留液和透过液中溶质浓度通过高效液相色谱法(HPLC-RID, Agilent 1100 系列, USA)测定。

当忽略溶质和膜孔之间的空间作用和流体力学相互作用时,膜孔径分布可以用公式中的概率密度函数表示。

$$\frac{dR(d_p)}{dd_p} = \frac{1}{\sqrt{2\pi} d_p \ln\sigma_p} \exp\left[-\frac{(\ln d_p - \ln \mu_p)^2}{2(\ln\sigma_p)^2}\right] \quad (1)$$

式中: d_p 代表溶质的斯托克斯直径, nm; σ_p 代表几何标准偏差, 由 $R = 84.13\%$ 与 $R = 50\%$ 时的 d_p 相比计算得出; μ_p 代表平均有效孔径, nm, 由 $R = 50\%$ 时得出。

1.3 单盐截留性能

对 XC-N、NF30 和 NF60 三种纳滤膜的盐截留率和水通量进行研究。测试前使用无水乙醇浸泡 2 min 去除表面灰尘,之后存放在去离子水中浸泡 24 h。在 25 °C、0.5 MPa 下,使用错流过滤装置在全循环模式下进行纯水通量测试,有效过滤面积为 7 cm²,开始测试前预压 2 h,之后接 3 min 的纯水,计算纯水通量,然后配置 2 g/L 的 Na₂SO₄ 和 NaCl 的单盐溶液作为盐料液进行截留实验,并收集截留液和原液至少 4 mL,截留液和原液的浓度使用电导率仪测定。

纯水通量[PWP, L/(m²·h·bar)]的计算方法如下:

$$PWP = \frac{V_p}{A_m \times t \times TMP} \quad (2)$$

式中: V_p 为一定时间 t 内的渗透体积, L; t 为收集纯水时间, h; A_m 为有效过滤面积, m²; TMP 为跨膜压差, bar (1 bar = 0.1 MPa)。

溶质截留率($R, \%$)的计算方法如下:

$$R = (1 - \frac{C_p}{C_f}) \times 100\% \quad (3)$$

式中: C_p 、 C_f 分别代表渗透液和进料液中的溶质质量浓度, mg/L。

1.4 混盐分离性能

选用 XC-N、NF30 和 NF60 三种纳滤膜, 配置不同浓度、不同比例的 NaCl/Na₂SO₄ 混盐溶液, 考察料液浓度、料液比例、pH、操作压力、错流流速和温度等运行条件以及膜片对纳滤膜 NaCl/Na₂SO₄ 分盐效果的影响。使用高效离子色谱(HPLC)测量混盐中 Cl⁻ 和 SO₄²⁻ 离子浓度, 混盐截留率(R_i , %) 通过式(4)进行计算。

$$R_i = (1 - \frac{C_{pi}}{C_{fi}}) \times 100\% \quad (4)$$

式中: C_{pi} 、 C_{fi} 分别代表混盐溶液中 i 组分渗透液和进料液的溶质质量浓度, mg/L。

Cl⁻ 和 SO₄²⁻ 的分离选择性用分离因子 ($SF_{Cl^-/SO_4^{2-}}$) 表示, 通过式(5)计算两种离子的分离因子:

$$SF_{Cl^-/SO_4^{2-}} = \frac{1 - R_{Cl}}{1 - R_S} \quad (5)$$

式中: R_{Cl} 代表一价氯离子的截留率, %; R_S 代表二价硫酸根离子的截留率, %。

2 结果与讨论

2.1 结构表征

2.1.1 纳滤膜分离层的表面形貌、厚度

纳滤膜分离层的表面形貌和厚度是影响膜渗透性能的重要因素。通过 SEM 和 AFM 对三种纳滤膜的表面形貌和厚度进行表征, 结果如图 1 所示。NF30[图 1(b2)]和 NF60[图 1(c2)]两种膜的表面呈不均匀结节状结构, 是聚酰胺分离膜的典型形貌^[15]。但 XC-N[图 1(a2)]的表面不但观察不到这种明显的结节形貌, 还存在片状附着物, 表明 XC-N 表面可能存在涂层。通过 AFM 观察发现, XC-N [图 1(a1)]比 NF30[图 1(b1)]的表面 R_a 小 1 nm, 且这两种膜的表面 R_a 均高于 NF60 膜[图 1(c1), NF60 膜的 R_a 为 4.6 nm]。从表面突起特征来看, XC-N 膜的突起程度最大, 但其突起密集程度不如 NF30 膜。NF30 膜的突起程度小于 XC-N 膜, 不过其突起分布更为密集。NF60 膜表面突起分布虽然密集, 但突起程度远小于 XC-N 膜和 NF30 膜。而从厚度可以看出 XC-N[图 1(a3)]比 NF60[图 1(c3)]的厚度大 1.8 nm。而 NF30 仅有 15.9 nm, 小于前两者。

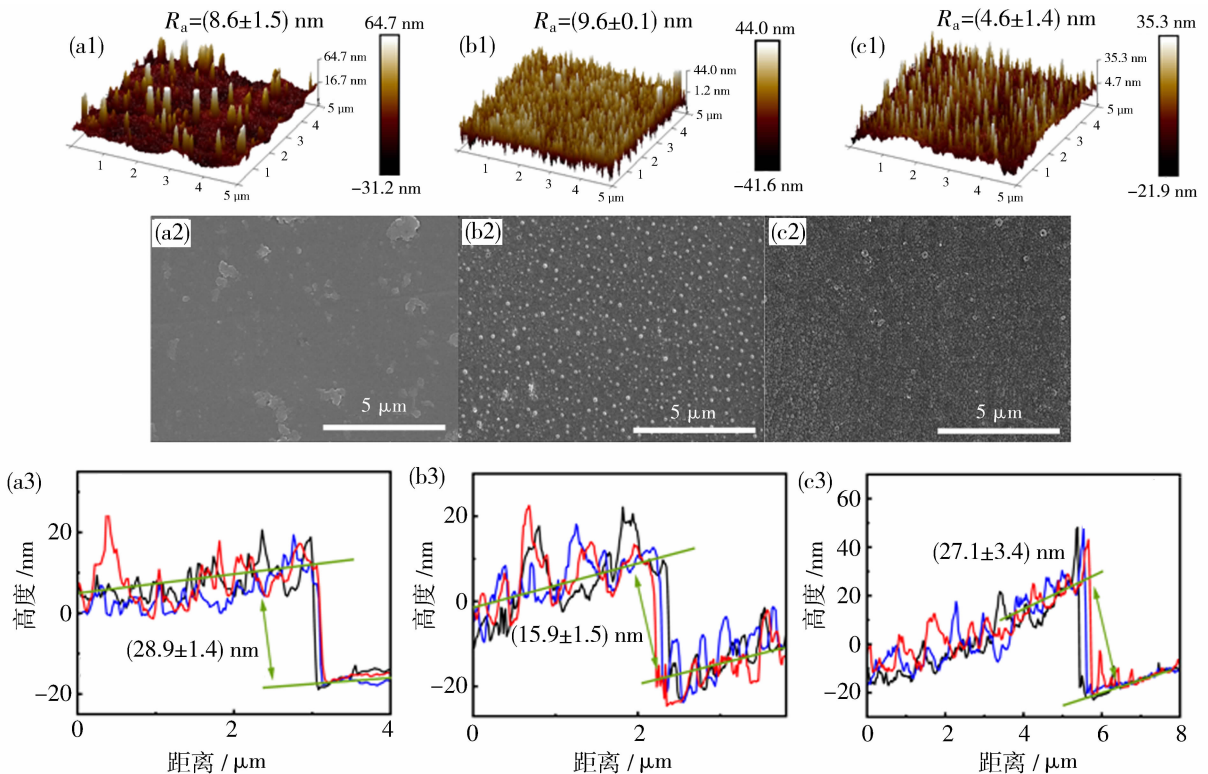
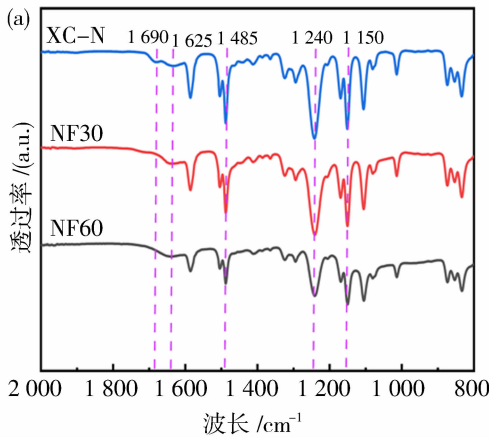


图 1 XC-N(a)、NF30(b)和 NF60(c)的表面结构和分离层厚度

Fig. 1 Surface structure and separation layer thickness of XC-N (a), NF30 (b) and NF60 (c)

2.1.2 纳滤膜化学组成

使用红外和 XPS 表征三种 NF 膜的表面元素组成,从图 2(a)可以看出,XC-N、NF30 和 NF60 这三种纳滤膜均在 $1\ 150\ \text{cm}^{-1}$ 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^[16], $1\ 485\ \text{cm}^{-1}$ 处显示苯环的伸缩振动峰^[17],表明这三种纳滤膜的基膜材料为聚砜或聚醚砜。同时三种纳滤膜在 $1\ 625\ \text{cm}^{-1}$ 处均出现了 $\text{N}-\text{C}=\text{O}$ 拉伸振动的吸收峰,这是半芳香族酰胺键中酰胺 I 带羰基伸缩振动峰^[16],表明三种纳滤膜的分离层是半芳香族聚酰胺。此外,XC-N 在 $1\ 690\ \text{cm}^{-1}$ 处观察到一个微弱的吸收峰,猜测表面还可能



存在带有羰基官能团的涂层或中间层^[18]。

图 2(b)为 XPS 的表征结果,可以看出,XC-N、NF30 和 NF60 三种商业纳滤膜的 XPS 总谱中都能观察到 C、N、O 三种明显的元素信号,且 XC-N 表面的 N 元素含量远低于 NF30 和 NF60。通常分离层聚酰胺(PA)材料中 O 元素与 N 元素的比例可以反映出聚酰胺的交联度^[19]。根据图 2(b)计算得到,XC-N 的 O/N 原子比为 12.7,该数值不仅远高于 NF30(O/N 比为 1.61)和 NF60(O/N 比为 1.23),还远远高于完全线性交联的 PA 结构的 O/N 比(O/N 比为 2)^[20],进一步表明 XC-N 膜表面存在含氧量极高的亲水涂层。

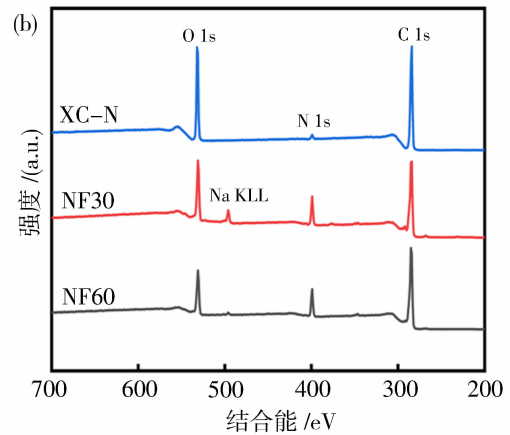


图 2 ATR-FTIR 光谱(a);XPS 光谱(b)

Fig. 2 ATR-FTIR spectra (a);XPS spectra (b)

根据三种膜的厚度(图 1)和每次刻蚀的深度 10 nm 计算,NF30 刻蚀一次,XC-N 和 NF60 刻蚀两次,能够保证 XPS 的探测位置在分离层内部。从 O 1s 分峰谱图(图 3)可以看出,氧原子分为羧基氧($\text{O}-\text{C}=\text{O}$)和酰胺氧($\text{N}-\text{C}=\text{O}$),分别代表膜表面羧基和酰胺键的相对含量。其中 $\text{N}-\text{C}=\text{O}$ 的含量代表交联程度^[21]。由于 NF30 在表面发现有钠离子俄歇峰存在(图 2),因此在 O 1s 中会存在干扰峰。随着探测深度的增加,三种膜的 $\text{O}-\text{C}=\text{O}$ 含量均逐渐下降,这主要是由于膜表层未反应的酰氯比下层更易水解为羧基, $\text{N}-\text{C}=\text{O}$ 的含量逐渐升高,表明三种纳滤膜均呈底层高交联、表面低交联的梯度交联结构。尤其是,XC-N 的 $\text{N}-\text{C}=\text{O}$ 的含量从表面 14.74% 升高到 20 nm 处的 53.03%,且表面羧基含量高达 85.26%,再次证明表面除水解羧基外,含氧涂层也含大量羧基。这种富含羧基的表面涂层可以改善膜表面结构^[22-23],进而显著提高

离子传输过程中的分离选择性^[24]。

2.1.3 纳滤膜孔径、Zeta 电位和接触角

通过测试膜对中性分子探针的截留情况,得到了三种纳滤膜的截留分子量和平均孔径分布,结果见图 4 和表 1。其中 XC-N、NF30、NF60 的截留分子量分别为 150、255 和 180,平均孔径大小为分别为 0.40、0.46 和 0.44 nm,几何标准偏差分别为 1.46、1.56、1.53。虽然 XC-N 的表面交联度低于 NF30 和 NF60,但其下层交联程度较高,且表面薄涂层减少了大孔形成,能够显著减小孔径分布和孔径大小。因此,三种纳滤膜的截留分子量、平均有效孔径(μ_p)和几何标准偏差(σ_p)的大小关系一致,均为 $\text{NF30} > \text{NF60} > \text{XC-N}$ 。

膜表面电荷也是纳滤膜的关键特征^[25]。图 5 显示了 XC-N、NF30 和 NF60 三种纳滤膜的 Zeta 电位。在较宽的 pH 范围内,这三种膜均呈现负电性,但电位强度差异显著。其中,XC-N 膜表面不仅

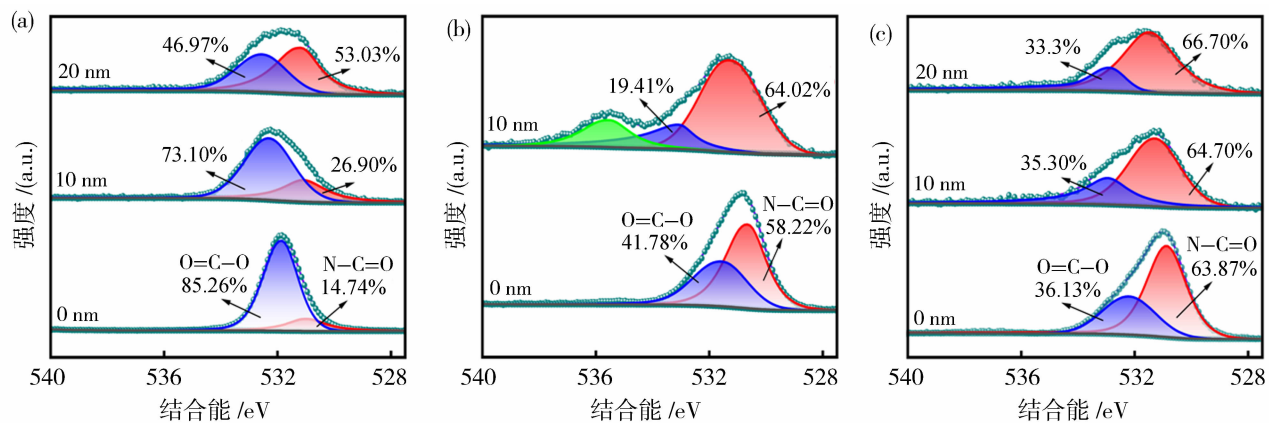


图 3 XC-N(a)、NF30(b)和 NF60(c)膜的高分辨率 O 1s XPS 核心电子谱的深入分析
 Fig. 3 In-depth analysis of high-resolution O 1s XPS core electron spectra of XC-N (a), NF30 (b) and NF60 (c) membranes

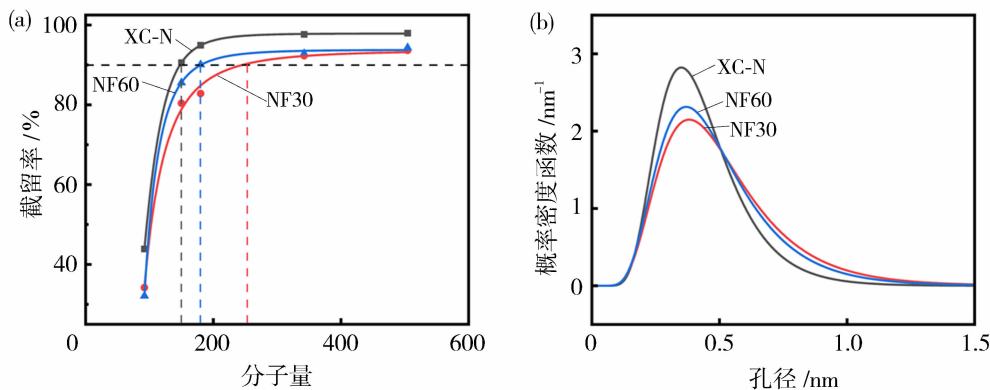


图 4 三种膜截留分子量(a)和孔径分布(b)
 Fig. 4 MWCO (a) and pore size distribution (b) of three types of membranes

表 1 三种膜的平均有效孔径(μ_p)和几何标准偏差(σ_p)

Table 1 Mean effective pore size (μ_p) and geometric standard deviation (σ_p) of the three membranes

膜	μ_p /nm	σ_p
XC-N	0.40	1.46
NF30	0.46	1.56
NF60	0.44	1.53

自身含有大量羧基,还涂覆了含羧基的涂层,这使得它的表面负电荷密度最大。而 NF60 膜表面羧基含量最低,其表面负电性最弱。

膜表面亲水性能对膜的渗透性能有重要影响。水接触角常被用于表征纳滤膜表面的亲水程度,水接触角越小膜的亲水性越高^[26]。从图 6 可以看出, XC-N、NF30 和 NF60 三种纳滤膜的水接触角分别为 35.15°、43.23°和 51.15°。其中 XC-N 水接触角

最小,亲水性最强,这与膜表面存在大量羧基有关。这些亲水基团不仅增强了膜表面的负电性,还显著提升了膜的亲水性。

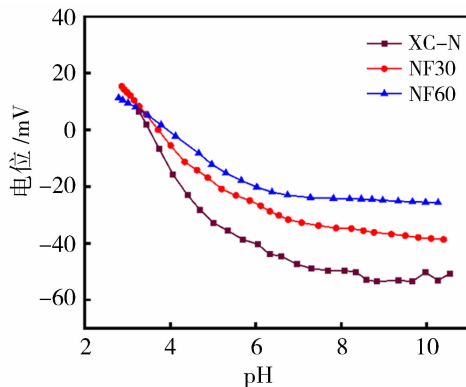


图 5 纳滤膜 Zeta 电位
 Fig. 5 Zeta potential of nanofiltration membranes

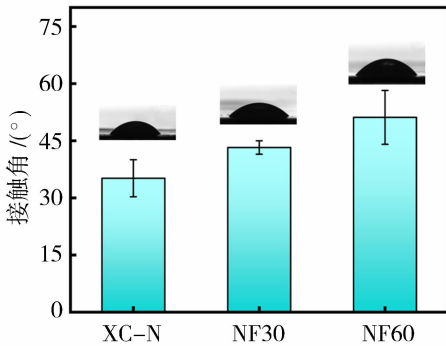


图 6 三种纳滤膜接触角

Fig. 6 Contact angle of three types of nanofiltration membranes

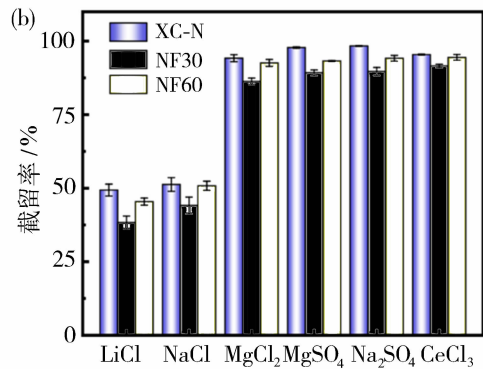
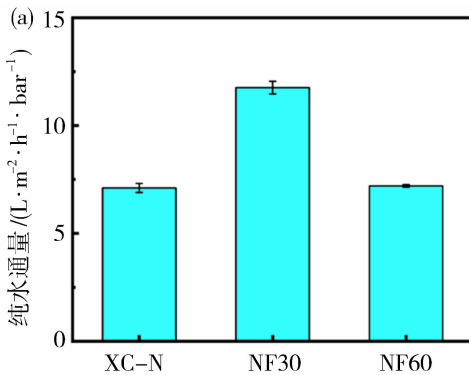


图 7 三种商业膜对单盐的纯水通量(a)和截留率(b)

Fig. 7 Water permeance (a) and retention of single salt (b) of three commercial membranes

图 7(b)为三种膜对不同无机盐的单盐截留率。可以看出,三种膜对一价盐 LiCl 和 NaCl 的截留率均在 50%以下,由于 Li⁺ 的离子半径大于 Na⁺,所以在孔径筛分作用下,三种膜对 LiCl 的截留率均略小于 NaCl 的截留率。虽然 Ce³⁺ 为三价,但 Ce³⁺ 的离子半径比 Mg²⁺ 更大,因此三种膜对 MgCl₂ 的截留率均略小于对 CeCl₃ 的截留率。对硫酸盐来说, MgSO₄ 截留率均略小于 Na₂SO₄,这是因为虽然 Mg²⁺ 离子水合半径比 Na⁺ 大, Mg²⁺ 的高电荷密度增强了与负电膜表面的吸引作用,削弱了膜面对 Mg²⁺ 的排斥。

另外,对于每一种盐来说,三种膜的截留率大小顺序均为:XC-N>NF60>NF30。这是由于 XC-N 表面涂敷羧基涂层,填补表面大孔使其拥有最小的孔径(图 4),同时增加了许多负电荷(图 5)。在这种孔径最小和负电荷密度最大的共同作用下使 XC-N 截留率最高。NF30 的表面致密程度最低[图 3(b)],使其孔径最大(图 4)且孔径分布最宽,导致拥有最小的盐截留率。而 NF60 虽然膜表面负电荷最

2.2 纳滤膜单盐截留性能

渗透通量是衡量纳滤膜在单位时间内允许溶剂通过能力的重要指标。三种纳滤膜的纯水通量如图 7 所示。可以看出,NF30 的纯水通量最高,这主要归因于 NF30 的分离层厚度最低[图 1(b3)],表面交联程度较小[图 3(b)],孔径较大(图 4),并且表面粗糙度大[图 1(b1)],以及良好的亲水性(图 6)。虽然 NF60 的孔径和截留分子量大于 XC-N,但由于其表面羧基含量很少[图 3(c)]且表面光滑[图 1(c1)],亲水性较弱(图 6),并且孔径分布不均匀(图 4),最终导致 NF60 与 XC-N 的纯水通量差异不大。

少(图 5),但其居中的孔径(图 4)导致该膜的盐截留率处于中间位置。

2.3 纳滤膜混盐分盐效果

由于实际废水中的主要成分为 Cl⁻、SO₄²⁻ 和 Na⁺[27],因此本文主要研究 NaCl/Na₂SO₄ 的分离。一般来说,正交实验适用于多个因素且各因素具有多个水平的情况,通常要求各水平之间等距或存在逻辑顺序。根据前面部分的表征,对这三类膜进行逻辑排列并定义:XC-N 膜,其特点为负电荷丰富,同时具备最小的孔径和最窄的孔径分布;NF30 膜,电荷处于适中水平,拥有最大的孔径,且孔径分布最宽;NF60 膜,所带电荷最少,孔径大小适中,孔径分布适中。基于此,本部分选取料液浓度、混盐比例(质量比)、pH 值、操作压力、错流流速、温度和膜片类型共 7 个影响因素,采用 7 因素 3 水平正交实验设计方法,制定了因素水平表(表 2)。正交实验设计结果如表 3 所示。对实验结果进行极差分析,其结果如表 4 所示。

表 2 各因素水平取值
Table 2 Values of each factor level

因素水平	料液浓度(A)/(mg · L ⁻¹)	NaCl : Na ₂ SO ₄ 混盐比例(B)	pH(C)	操作压力(D)/MPa	错流流速(E)/(L · h ⁻¹)	温度(F)/°C	膜片种类(G)
1	2 000	1 : 2	4	0.3	30	15	XC-N
2	5 000	1 : 1	7	0.5	40	25	NF30
3	10 000	2 : 1	9	0.7	50	35	NF60

表 3 三种膜正交实验结果
Table 3 Results of orthogonal experiments with three kinds of membranes

实验组	料液浓度/(mg · L ⁻¹)	混盐比例(m _{NaCl} : m _{Na₂SO₄})	pH	操作压力/MPa	错流流速/(L · h ⁻¹)	温度/°C	膜片种类	SF
1	2 000	2 : 1	4	0.3	30	15	XC-N	10.48
2	2 000	1 : 1	7	0.5	40	25	30	12.09
3	2 000	1 : 2	9	0.7	50	35	60	2.14
4	5 000	2 : 1	4	0.5	40	35	60	9.48
5	5 000	1 : 1	7	0.7	50	15	XC-N	21.54
6	5 000	1 : 2	9	0.3	30	25	30	4.57
7	10 000	2 : 1	7	0.3	50	25	60	4.56
8	10 000	1 : 1	9	0.5	30	35	XC-N	30.90
9	10 000	1 : 2	4	0.7	40	15	30	5.21
10	2 000	2 : 1	9	0.7	40	25	XC-N	7.58
11	2 000	1 : 1	4	0.3	50	35	30	2.59
12	2 000	1 : 2	7	0.5	30	15	60	1.61
13	5 000	2 : 1	7	0.7	30	35	30	3.71
14	5 000	1 : 1	9	0.3	40	15	60	3.76
15	5 000	1 : 2	4	0.5	50	25	XC-N	12.25
16	10 000	2 : 1	9	0.5	50	15	30	2.65
17	10 000	1 : 1	4	0.7	30	25	60	4.55
18	10 000	1 : 2	7	0.3	40	35	XC-N	44.37

表 4 三种膜正交实验结果极差分析
Table 4 Polar analysis of the results of orthogonal experiments with three kinds of membranes

项目	料液浓度(A)/(mg · L ⁻¹)	混盐比例(B)(m _{NaCl} : m _{Na₂SO₄})	pH(C)	操作压力(D)/MPa	错流流速(E)/(L · h ⁻¹)	温度(F)/°C	膜片种类(G)
k ₁	12.16	12.82	14.86	23.45	18.61	15.08	42.37
k ₂	18.44	25.14	33.32	22.99	27.50	15.20	10.28
k ₃	30.75	23.39	17.20	14.91	15.24	31.06	8.70
极差 R	18.58	12.32	18.46	8.54	12.26	15.98	33.67
主次因素	G > A > C > F > B > E > D						
最优组合	A3(10 000)B2(1 : 1)C2(7)D1(0.3)E2(40)F3(35)G1(XC-N)						

根据正交实验结果的极差分析,对影响纳滤膜分离选择性(SF)的操作参数进行了评估。实验结果显示,各参数对分离选择性的显著性影响由大到

小依次为:膜片种类>料液浓度>pH>温度>混盐比例>错流流速>操作压力。因此,处理 NaCl/Na₂SO₄ 混合盐体系时,膜片是决定分离效果的关

键因素,盐溶液的浓度是影响分离效果的第二关键因素。其中,料液质量浓度在 10 000 mg/L 时拥有最佳的分离因子。这是由于随着盐浓度的升高,盐离子对膜表面产生电荷屏蔽效应,从而 Cl^- 受到静电排斥作用减弱,更容易透过纳滤膜进入产水侧,致使纳滤膜对 Cl^- 的截留率下降,从而提高纳滤膜对 $\text{NaCl}/\text{Na}_2\text{SO}_4$ 的分离因子^[28]。随着 pH 值的上升,分离因子先升高后减小,在 pH 等于 7 时得到最大值。这是由于 pH 值的变化会影响膜面荷电性,酸性条件下,膜面的负电荷过低,导致对 SO_4^{2-} 的截留性能下降;碱性条件下,膜面水解的羧基逐渐增多,负电荷增加,从而增强溶液中 SO_4^{2-} 与膜表面的静电相互作用。但过大的 pH 值会使膜孔溶胀,降低膜的尺寸筛分作用,导致对 SO_4^{2-} 截留率的下降^[29]。随着进料液温度升高,分离因子逐渐升高。这是由于温度上升加速了膜内分子运动,促使膜两侧的小组分分子扩散速率加快,然而,过高的温度可能导致膜材料膨胀,使膜孔径扩大^[30],最终在 35 °C 时分离因子最大。错流过滤设备的压力设置为 0.3 MPa,流速设置为 40 L/h 时分离因子最高。这是由于虽然压力的增加会增加离子驱动力,使较小尺寸的离子截留率降低更多,但随着压力继续增加,膜表面积累的离子数量越来越多,受浓差极化的影响,最终导致大尺寸离子截留率降低更多^[31]。而对于流速来说,适当增加错流流速可以减轻膜表面 SO_4^{2-} 浓差极化,减少其因浓度梯度驱动的跨膜扩散传质,从而提高离子的分离因子^[32]。

为验证正交实验得到的最佳分离工艺的科学性和合理性,选取最佳方案(pH 值为 7、质量浓度为 10 000 mg/L 的混盐溶液,NaCl/Na₂SO₄ 质量比为 1:1,错流压力为 0.3 MPa,流速为 40 L/h,温度为 35 °C,膜片为 XC-N)进行 NaCl/Na₂SO₄ 混盐的分离试验,此时的分离因子为 46.02,表明纳滤技术在实际应用中具备高效的分离能力。

3 结论

本文选择了 XC-N、NF30、NF60 三种商业纳滤膜为研究对象,表征了三种纳滤膜的结构特性,并考察了混盐 NaCl 和 Na₂SO₄ 的分离效果,阐明了纳滤膜结构与分盐性能的关系,探究了纳滤膜对混盐溶液的最佳分离条件,研究结果如下:

1) NF30、NF60 和 XC-N 三种纳滤膜均由聚砜/聚醚砜支撑层和半芳香族聚酰胺分离层构成,且

分离层均呈底层高交联、表面低交联的梯度交联结构。

2) XC-N 膜因孔径最小、孔径分布最窄且负电荷密度最大,对本文研究的六种盐截留率均最高。NF30 则凭借最薄的分离层和最大的孔径,拥有最大的纯水通量。

3) 影响 NaCl/Na₂SO₄ 混盐分离因子的因素依次为:膜片种类>料液浓度>pH>温度>混盐比例>错流流速>操作压力。最优条件下,NaCl/Na₂SO₄ 混盐的分离因子为 46.02。

参考文献:

- [1] 高爽,刘慧敏,王美慧,等.高盐废水处理新工艺研究进展[J].现代化工,2022,42(2):68-71.
- [2] Ren Y, Qi P, Han Y, *et al.* Mix-charged nanofiltration membrane for efficient organic removal from high-salinity wastewater: the role of charge spatial distribution[J]. *Environ Sci Technol*, 2025, 59(2): 1434-1447.
- [3] 施华彪.分盐零排放技术在煤化工高盐废水中的应用[J].化学工业,2024,42(2):56-60.
- [4] Dastgheib S A, Salih H H. Treatment of highly saline brines by supercritical precipitation followed by supercritical membrane separation[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2019, 58(8): 3370-3376.
- [5] Shi J, Huang W, Han H, *et al.* Review on treatment technology of salt wastewater in coal chemical industry of china[J]. *Desalination*, 2020, 493: 114640.
- [6] 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.
- [7] Sarkar P, Wu C, Yang Z, *et al.* Empowering ultrathin polyamide membranes at the water-energy nexus: strategies, limitations, and future perspectives [J]. *Chem Soc Rev*, 2024, 53(9): 4374.
- [8] Zhang T, Fu R, Wang K, *et al.* Effect of synthesis conditions on the non-uniformity of nanofiltration membrane pore size distribution [J]. *J Membr Sci*, 2022, 647: 120304.
- [9] Wadekar S S, Wang Y, Lokare O R, *et al.* Influence of chemical cleaning on physicochemical characteristics and ion rejection by thin film composite nanofiltration membranes[J]. *Environ Sci Technol*, 2019, 53(17): 10166-10176.
- [10] Veerababu P, Vyas B B, Singh P S, *et al.* Limiting thickness of polyamide-polysulfone thin-film-composite

- nanofiltration membrane[J]. *Desalination*, 2014, 346: 19-29.
- [11] 李 鹏, 孙琪琪, 王 浩, 等. 碟管式高选择性纳滤膜的分盐实验及工业化示范[J]. *水处理技术*, 2023, 49(9): 91-95.
- [12] Nilsson M, Tragardh G, Ostergren K. Influence of temperature and cleaning on aromatic and semi-aromatic polyamide thin-film composite NF and RO membranes[J]. *Sep Purif Technol*, 2008, 62(3): 717-726.
- [13] Nilsson M, Tragardh G, Ostergren K. The influence of pH, salt and temperature on nanofiltration performance[J]. *J Membr Sci*, 2008, 312(1/2): 97-106.
- [14] Meschke K, Hansen N, Hofmann R, *et al.* Influence of process parameters on separation performance of strategic elements by polymeric nanofiltration membranes [J]. *Sep Purif Technol*, 2020, 235: 116186.
- [15] 曹 阳, 任玉灵, 郭世伟, 等. 聚酰胺薄层复合膜的界面聚合制备过程调控研究进展[J]. *化工进展*, 2020, 39(6): 2125-2134.
- [16] Tang C Y, Kwon Y, Leckie J O. Effect of membrane chemistry and coating layer on physiochemical properties of thin film composite polyamide RO and NF membranes i. FTIR and XPS characterization of polyamide and coating layer chemistry [J]. *Desalination*, 2009, 242(1/2/3): 149-167.
- [17] Kwon Y, Leckie J O. Hypochlorite degradation of crosslinked polyamide membranes — II. Changes in hydrogen bonding behavior and performance [J]. *J Membr Sci*, 2006, 282(1-2): 456-464.
- [18] Sun H, Liu J, Luo X, *et al.* Fabrication of thin-film composite polyamide nanofiltration membrane based on polyphenol intermediate layer with enhanced desalination performance[J]. *Desalination*, 2020, 488: 114525.
- [19] 王英伟, 张萌萌, 蒋 驰, 等. 聚哌嗪酰胺原生荷正电纳滤膜的制备与性能研究[J]. *膜科学与技术*, 2023, 43(2): 41-48.
- [20] 董永平, 薛立新, 陈梦瑶, 等. 十二烷基硫酸钠(SDS)和强碱(NaOH)对聚酰胺复合纳滤膜的协同调控机理研究[J/OL]. *化工进展*. <https://doi.org/10.16085/j.issn.1000-6613.2024-0602>.
- [21] 常 娜, 高翌寰, 荆兆敬, 等. 界面聚合反应有机溶剂对聚酰胺复合纳滤膜结构及性能的影响[J]. *高分子材料科学与工程*, 2022, 38(5): 32-42.
- [22] Zhan Z, Xu Z, Zhu K, *et al.* Superior nanofiltration membranes with gradient cross-linked selective layer fabricated via controlled hydrolysis[J]. *J Membr Sci*, 2020, 604: 118067.
- [23] Han H, Liu Z, Yu H, *et al.* Imine-linked integrally crosslinked thin-film composite membrane for organic solvent nanofiltration [J]. *J Membr Sci*, 2025, 715: 123490.
- [24] Yang C, Fu X, Hou L, *et al.* Gradient charge design of cationic covalent organic framework membranes toward enhanced acid recovery efficiency[J]. *J Membr Sci*, 2025, 717: 123606.
- [25] Luo J, Wan Y. Mix-charged nanofiltration membrane: engineering charge spatial distribution for highly selective separation [J]. *Chem Eng J*, 2023, 464: 142689.
- [26] Yu H, Xu L, Luo Y, *et al.* Preparation of highly permeable and selective nanofiltration membranes with antifouling properties by introducing the capsaicin derivative into polyamide thin selective layer by bidirectional interfacial polymerization [J]. *J Membr Sci*, 2023, 675: 121569.
- [27] Guo L, Xie Y, Sun W, *et al.* Research progress of high-salinity wastewater treatment technology [J]. *Water (Basel)*, 2023, 15(4): 012042.
- [28] 夏俊方. 纳滤膜在高盐废水零排放应用中的分盐特征研究[J]. *工业用水与废水*, 2020, 51(1): 28-31.
- [29] Luo J, Wan Y. Effects of pH and salt on nanofiltration — a critical review[J]. *J Membr Sci*, 2013, 438: 18-28.
- [30] Roy Y, Warsinger D M, Lienhard J H. Effect of temperature on ion transport in nanofiltration membranes: diffusion, convection and electromigration [J]. *Desalination*, 2017, 420: 241-257.
- [31] 王 钊. 高分子膜错流纳滤过程的理论分析与有限元模拟[D]. 济南: 山东大学, 2014.
- [32] Hsu M, Tsou T, Hsu J, *et al.* Influence of pore size distribution and applied cross-flow on ion rejection and separation [J]. *Sep Purif Technol*, 2025, 352: 128248.

in selectivity and mechanical properties. Therefore, simultaneously enhancing the selectivity and permeability of gas separation membranes is a significant challenge in this field. In this study, copolymerization of diphenylketone tetracarboxylic dianhydride (BTDA) with trimethylbenzene diisocyanate (TTDI) and 4,4'-diphenylmethane diisocyanate (MDI) was conducted. By regulating the copolymerization ratio of TTDI and MDI, a series of polyimide gas separation membranes were prepared. This method avoids the drawbacks of preparing polyimide gas separation membranes by the “one-step method” and the “two-step method”, and introduces the trimethylbenzene structure to regulate the free volume, thereby obtaining gas separation membranes that take into account both good selectivity and permeability. The results showed that when TTDI mole fraction was 80% in the copolymer, the prepared polyimide separation membrane had good thermal performance, with a glass transition temperature of 374.60 °C. Additionally, this separation membrane exhibited excellent separation performance for O₂/N₂ and CO₂/CH₄ systems. Specifically, the CO₂ permeability was 8.02 Barrer, and the CO₂/CH₄ selectivity was 57.28. Moreover, there was no obvious plasticization behavior under gas pressures ranging from 0.3 to 1.2 MPa, and its separation characteristics were superior to commercial products such as P84®.

Key words: polyimide membrane; free volume; steric hindrance; gas separation

(上接第 85 页)

Research on the structure-performance relationship of nanofiltration membranes and optimization of salt fractionation conditions

WANG Zixu^{1,2}, LU Hongwei³, YU Hui³, PENG Bo³, LUO Jianquan²,
WAN Yinhua², XIAO Chunyan¹, FENG Shichao²

(1. School of Resources and Environment, Henan University of Science and Technology, Jiaozuo 454003, China; 2. State Key Laboratory of Biopharmaceutical Preparation and Delivery, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China; 3. Hunan Aowei Technology Co., Ltd., Zhuzhou 412000, China)

Abstract: Nanofiltration (NF) technology plays an important role in the treatment of industrial high-salt wastewater due to its high energy efficiency and environmental benefits. In this study, three commercial nanofiltration membranes (XC-N, NF30 and NF60) were selected to investigate the relationship between membrane structure and salt separation performance, and the optimal separation conditions for mixed salt solutions were determined by orthogonal experiments. The results showed that all three membranes had a separation layer composed of semi-aromatic polyamide material. Among them, the XC-N membrane had the smallest pore size, the narrowest pore size distribution, the largest surface negative charge density, and the highest retention rate for all six salts studied in this paper. Under mixed-salt conditions, the optimal separation conditions were identified as follows: XC-N membrane, solution pH of 7, mixed-salt concentration of 10 000 mg/L, salt mass ratio of 1 : 1, cross-flow pressure of 0.3 MPa, and a flow rate of 40 L/h. Under these conditions, the separation factor of NaCl/Na₂SO₄ reached 46.02. These findings not only provide valuable insights for the design and fabrication of NF membranes with high separation performance but also offer practical guidance for their industrial applications.

Key words: nanofiltration membrane; structure-performance relationship; NaCl/Na₂SO₄ separation; orthogonal experiment