

DOI: 10.3969/j.issn.1671-024x.2024.02.004

氯化胆碱改性聚酰胺纳滤膜的制备与分离性能

陈英波^{1,2}, 苏文轩^{1,2}

(1. 天津工业大学 省部共建分离膜与膜过程国家重点实验室, 天津 300387; 2. 天津工业大学 材料科学与工程学院, 天津 300387)

摘要: 为了提高传统聚酰胺纳滤膜的分离性能, 利用酰氯与羟基之间的酯化反应将带有正电荷的季铵盐氯化胆碱(CC)引入聚酰胺纳滤膜表面, 制备在中性条件下具有近中性荷电性的氯化胆碱/聚酰胺纳滤膜, 通过对无机盐的分离测试考察了CC质量分数对薄膜复合(TFC)膜性能的影响。结果表明, 当CC质量分数达0.10%时, 改性效果最佳, TFC膜对Na₂SO₄、MgSO₄和MgCl₂均具有较高的截留率, 具有改善的Mg²⁺/Li⁺分离能力, 渗透通量提升了315%。

关键词: 界面聚合(IP); 酯化反应; 季铵盐; 荷电; 纳滤

中图分类号: TQ051.893

文献标志码: A

文章编号: 1671-024X(2024)02-0022-07

Preparation and separation properties of choline chloride modified polyamide nanofiltration membrane

CHEN Yingbo^{1,2}, SU Wenxuan^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Separation Membranes and Membrane Processes, Tiangong University, Tianjin 300387, China; 2. School of Material Science and Engineering, Tiangong University, Tianjin 300387, China)

Abstract: In order to improve the separation performance of traditional polyamide (PA) nanofiltration membrane, a positively charged quaternary ammonium salt choline chloride (CC) was introduced into the surface of polyamide nanofiltration membrane by the esterification reaction between acyl chloride and hydroxyl, and a nearly neutral charge CC/PA nanofiltration membrane was prepared under neutral conditions. The influence of mass fraction of CC on the performance of thin film composite (TFC) membrane was investigated by the separation test of inorganic salts. The results showed that when the mass fraction of CC reached 0.1%, the modification effect was the best. The TFC membrane has a high retention on Na₂SO₄, MgSO₄ and MgCl₂, and the separation ability of Mg²⁺/Li⁺ was improved. After modification, the permeation flux of TFC membrane was increased by 315%.

Key words: interfacial polymerization(IP); esterification reaction; quaternary ammonium salt; charging; nanofiltration

膜分离技术作为一种高效分离、浓缩、提纯和净化技术, 在污水处理、饮用水净化、工业用纯水、海水淡化及药物提纯等领域得到广泛的应用^[1]。纳滤膜作为膜分离技术的一种, 是典型的压力驱动膜, 具有高选择性、高渗透性、低能耗、设备易安装、无二次污染等优点, 在水的软化、有机低分子的分级、苦咸水淡化等方面有独特优势^[2]。纳滤膜的制备方法主要有界面聚合法(IP)^[3-4]、层层自组合法^[5]、相转化法^[6]及化学交联法^[7]等, 其中IP法最为常见, 是工业上制备纳滤膜的典型方法。根据实际需要, 可以选择合适的单体制备

不同荷电性质的薄膜复合(TFC)膜^[8]。对于Mg²⁺的分离, 通常采用聚乙烯亚胺(PEI)等单体直接制备荷正电纳滤膜或者通过对荷负电膜进行正电改性的方法得到荷正电纳滤膜进行分离^[9-10], 例如Li⁺等^[11]以支化PEI与均苯三甲酰氯(TMC)进行界面聚合, 再经过乙二胺四乙酸(EDTA)的螯合制备了EDTA改性的荷正电纳滤膜, 对Mg²⁺和Li⁺摩尔比为24:1的模拟盐水的分离因子约为9.2, 但随着表面EDTA的消耗, 分离效果逐渐降低。Mi⁺等^[12]通过表面交联和季铵化的方法将多巴胺沉积交联在PES基膜表面制备了荷正电的纳

收稿日期: 2022-12-08

基金项目: 天津市重点研发计划科技支撑重点资助项目(20YFZCSN00930)

通信作者: 陈英波(1979—), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要研究方向为纳滤膜的制备与表征。E-mail: chenyingbo@tiangong.edu.cn

滤膜,该膜对 MgCl_2 的截留率保持在 95% 以上。Xu 等^[13] 在水相单体 PEI 中添加羧甲基功能化的多壁碳纳米管,获得荷正电膜的同时提高了膜的渗透通量。荷正电膜对 Mg^{2+} 具有较高的截留率,但由于唐南(Donnan)效应的存在通常对 Na_2SO_4 的截留率较低。

以上研究表明荷电带来的 Donnan 效应深刻影响着复合纳滤膜的分离能力^[14-15],当前行业研究的热点也聚焦于荷电性对 TFC 膜分离性能的影响,但是在 TFC 膜对盐排斥的总贡献中,尺寸筛分^[16]仍然是最大的贡献者,并且当复合纳滤膜的荷电效应过于严重时,其在处理一、二价离子共存溶液时的效果已不尽如人意。因此,通过减弱荷负电纳滤膜的电负性,在不影响选择层致密性的基础上降低 Donnan 效应或许能使 TFC 膜对 MgCl_2 和 Na_2SO_4 同时具有较高的截留率。

本文通过在相对致密的新生聚酰胺(PA)纳滤膜表面,通过酰氯与羟基的酯化反应将带有正电荷的羟基季铵盐—氯化胆碱(CC)引入膜表面来降低 TFC 膜的表面负电性。CC 常用作饲料添加剂、植物光合作用促进剂及深共晶溶剂^[17-18],本身低毒几乎无污染,且来源广泛、成本较低,其化学结构上带有一个羟基和一个季铵 N^+ ,羟基能够与酰氯发生酯化反应将季铵 N^+ 引入膜表面。相比 PEI 等高分子质量的正电试剂,CC 作为小分子化学物质,接枝到膜表面时具有更小的空间位阻,能够利用更多的 $-\text{COCl}$ 基团,且 CC 的正电性较弱,能够促使改性后的膜表面电势向中性靠近。本研究中首次将 CC 用于 TFC 膜的改性,以期降低 TFC 膜的表面负电性,从而提高 TFC 膜的截留分离性能。

1 实验部分

1.1 药品和仪器

药品:聚醚砜超滤基膜(PES, $M_w=20$ ku),泰州星达膜科技有限公司产品;CC、TMC,均为希恩思化学生化科技有限公司产品;无水哌嗪(PIP)、 MgCl_2 、氯化锂(LiCl)、 MgSO_4 、 Na_2SO_4 、氯化钠(NaCl)、聚乙二醇(PEG, M_w 为 0.2~1.0 ku),均为上海阿拉丁生化科技股份有限公司产品;无水乙醇、正己烷,均为天津科密欧化学试剂有限公司产品。所有试剂均为未经进一步纯化即可使用。

仪器:Regulus 8100 型冷场发射扫描电子显微镜,日本日立公司产品;Nicolet iS50 型傅里叶变换红外光谱仪、NEXSA 型 X 射线光电子能谱仪,均为美国赛默飞世尔公司产品;DSA30S 型动态接触角测定仪,德国 Kruss 公司产品;TOC-VCPH 型总有机碳分析仪,日本

岛津公司产品;电感耦合等离子体发射光谱仪,美国安捷伦公司产品;FE38 型电导率仪,瑞士梅特勒托利多公司产品;平板膜性能评估装置,实验室自组装。

1.2 改性纳滤膜的制备

改性 TFC 膜制备流程如图 1 所示。

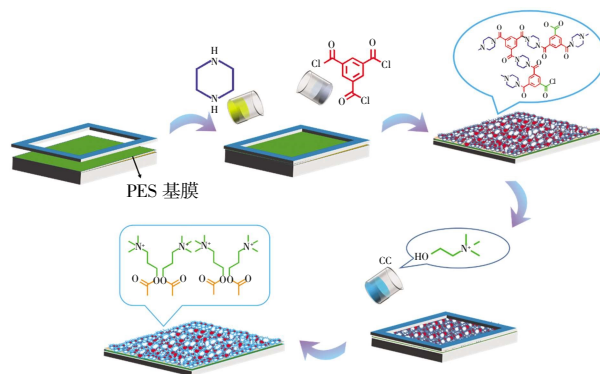


图 1 TFC 膜的制备流程及反应机理

Fig.1 Preparation process and reaction mechanism of TFC membrane

实验前将 PES 超滤膜放在去离子水中浸泡 24 h 以去除膜表面和膜孔内的保护液。使用橡胶板、金属框和金属夹固定 PES 超滤膜,将质量分数为 2% 的 PIP 水溶液倒在框内与 PES 基膜接触 5 min 后倒掉多余水相,用橡胶辊去除膜表面多余水相后将质量分数为 0.15% 的 TMC 正己烷溶液倒在膜表面 1 min,发生 IP 反应。反应完成后去除膜表面多余的有机相溶液,用正己烷冲洗膜表面两次以去除未反应的酰氯,待膜表面的正己烷挥发完之后立即将 CC 的冰浴乙醇溶液倒在新生的 PA 层表面 2 min,使 CC 与新生的 PA 层上未反应的酰氯反应。反应完成后去除多余 CC 溶液,用乙醇冲洗膜表面。将改性膜置于 60 °C 烘箱中热处理 5 min。最后,将所得膜置于去离子水中保存以待测定。根据 CC 的含量不同,TFC 膜命名为 NF 加 CC 的含量,如含有质量分数为 0.10% CC 的膜为 NF0.1。

1.3 膜表征

1.3.1 膜的表面化学组成

采用 Regulus 8100 型冷场发射扫描电子显微镜在 10 kV 的工作电压下研究了 CC 质量分数对 TFC 膜表面形貌和截面 PA 层厚度的影响;采用 Nicolet iS50 型傅里叶变换红外光谱仪对 TFC 膜表面的化学结构进行了测定分析;采用 NEXSA 型 X 射线光电子能谱仪对改性前后的 TFC 膜表面进行了元素和化学基团含量的分析;采用 DSA30S 型动态接触角测定仪测量了 TFC 膜表面的水接触角,以研究 CC 质量分数对 TFC 膜表面亲水性的影响。

1.3.2 TFC 膜的性能测定

(1) 渗透通量: 室温条件下, 采用实验室自组装的平板膜性能评估装置对 TFC 膜渗透性能进行测定, 膜池有效直径为 3 cm。单种无机盐水溶液的质量浓度均为 1 g/L, 记录数据前将膜置于 0.6 MPa 压力下预压 30 min, 待膜的性能稳定后取 10 min 渗透液计算通量和截留率, 每组进行 3 次平行试验以减小误差。渗透通量采用公式(1)计算^[19]:

$$J = \Delta V / (S \times \Delta t \times P) \quad (1)$$

式中: ΔV 为选定的时间间隔内得到的渗透液的体积(L); S 为有效膜面积(m^2); Δt 为选定的时间间隔(h); P 为跨膜压差(MPa)。

(2) 截留率: 对于单种无机盐, TFC 膜的盐截留率 $R(\%)$ 采用公式(2)计算:

$$R = (\kappa_f - \kappa_p) / \kappa_f \times 100\% \quad (2)$$

式中: κ_f 为原液电导率($\text{S}/\mu\text{m}$); κ_p 为渗透液电导率($\text{S}/\mu\text{m}$)。采用 FE38 型电导率仪测定盐溶液的电导率。

(3) 分离因子: 对于混合盐溶液, 采用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)分别测定各离子的浓度。分离能力通过分离因子来描述, 采用公式(3)计算^[20]:

$$S_{1,2} = (C_{1,p} / C_{2,p}) / (C_{1,f} / C_{2,f}) \quad (3)$$

式中: $C_{1,p}$ 和 $C_{2,p}$ 分别为渗透液中 Mg^{2+} 和 Li^+ 的质量浓度(mg/L); $C_{1,f}$ 和 $C_{2,f}$ 分别为原液中 Mg^{2+} 和 Li^+ 的质量浓度(mg/L)。分离因子越低, 说明膜的选择分离性能越好。

(4) 截留分子质量(MWCO): 采用 TOC-VCPH 型总有机碳分析仪, 以分子质量在 0.2~1.0 ku 的 PEG 作为溶质配置 200 mg/L 的模型溶液, 采用溶质截留法测定 TFC 膜的截留分子质量和有效孔径。截留测定前需用纯水浸泡新制膜过夜, 以去除膜孔内残余有机物。每张膜预压 30 min 后接取 20 mL 左右渗透液, 同时抽取 20 mL 原液, 更换膜片进行 3 次平行试验。渗透液和原液中的总碳含量采用 TOC-VCPH 型总有机碳分析仪分析测定, 测试液需根据测定时的系统标准曲线进行适当的稀释。当 PEG 截留率达 90% 时对应的 PEG 的分子质量即为 TFC 膜的截留分子质量, 有效半径根据公式(4)换算^[21]:

$$r_p = 0.0163 \times \text{MWCO}^{0.557} \quad (4)$$

2 结果和讨论

2.1 表面官能团和元素含量分析

采用 FTIR 分析了改性前后的 TFC 膜的表面官能团, 结果如图 2 所示。

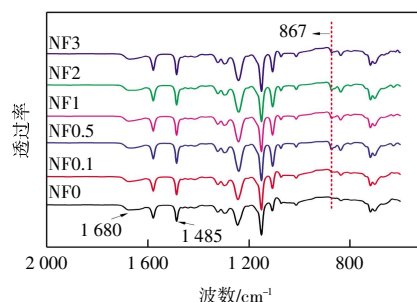
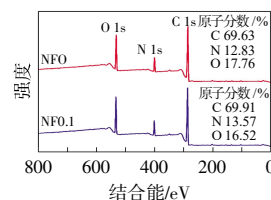


图 2 复合膜的红外光谱

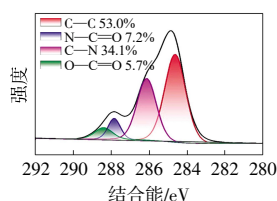
Fig.2 FTIR spectra of composite membrane

由图 2 可知, 1680 cm^{-1} 的特征吸收峰对应 C=O 键的拉伸振动, 1485 cm^{-1} 的吸收峰对应苯环 C—C 键的拉伸振动, 证明 PA 层的形成。与 NF0 相比, 在 867 cm^{-1} 的峰值随着 CC 质量分数的增加逐渐加强, 由于季 N^+ 没有固定峰位, 867 cm^{-1} 的峰值增强可能来自季 N^+ 原子与相邻 C 原子之间的伸缩振动。改性膜的表面化学结构与原始膜相似, 因此无其他新峰出现。

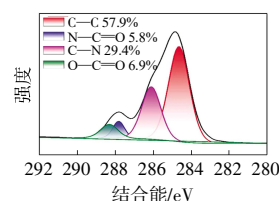
采用 XPS 分析了膜表面的化学元素含量及其状态, 对 NF0 和 NF0.1 的 C1s 和 N1s 进行了精细分峰, 以便更好地了解表面元素的化学状态及相对含量, 结果如图 3 所示。



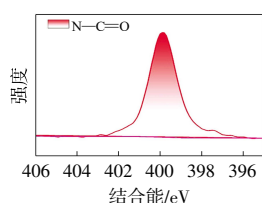
(a) 总元素含量



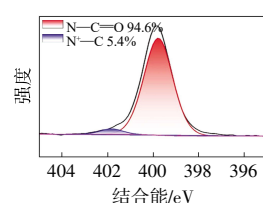
(b) NF0 的 C 1s 精细分峰



(c) NF0.1 的 C 1s 精细分峰



(d) NF0 的 N 1s 精细分峰



(e) NF0.1 的 N 1s 精细分峰

图 3 复合膜的 XPS 谱图

Fig.3 XPS spectra of composite membrane

由图 3(a)可知, C、N、O 3 种元素的结合能分别为 285.4、400.03 和 532.0 eV。对比 NF0, NF0.1 的总 C、N 元素含量略有上升, 归因于 CC 的接入。图 3(b)一

图 3(c) C 1s 的精细分峰谱图中,结合能为 284.7、286.1、287.8 和 288.3 eV 的 4 个峰,分别对应 C—C、N—C=O、C—N 和 O—C=O,其中 O—C=O 键的含量在 CC 改性后有所提升,归因于 CC 上羟基与酰氯的酯化反应形成的羰基。在图 3(d)—图 3(e) N 1s 精细谱图中,相比 NF0, NF0.1 在 401.9 eV 处出现归属于季铵 N⁺的新峰,峰面积约占总面积的 5.4%,来自 CC。O—C=O 含量的增加以及季铵 N⁺新峰的出现证明 CC 被成功引入 PA 膜表面。

2.2 膜形貌分析

改性前后膜表面的形貌变化如图 4 所示。

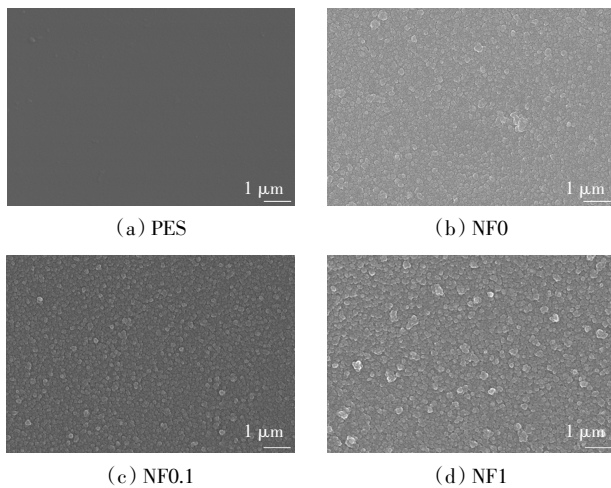


图 4 改性前后复合膜的表面形貌

Fig.4 Surface morphology of composite membranes before and after modification

由图 4 可知,与 PES 基膜相比,经过 IP 反应的膜 NF0 表面呈现出聚酰胺纳滤膜所具有的典型的结点结构,并且粗糙度较大,证明 PA 层已成功覆盖在 PES 基膜表面,致密的聚酰胺层是 TFC 膜截留性能的基础。CC 改性后的膜 NF0.1 和 NF1 与纯聚酰胺膜有相似的表面结构,表面均布满均匀致密的结点结构。相对 NF0,随着 CC 浓度的增大,表面结点结构呈现逐渐增大的趋势,更大的结点结构使得 TFC 膜的表面粗糙度增大,在水传输过程中提供更高的接触面积,有利于通量的提高。

图 5 所示为不同浓度 CC 改性前后膜的截面形貌变化。

由图 5 可知, NF0 的 PA 选择层厚度在 160 nm 左右,与此相比,经过 CC 改性后,PA 选择层的厚度有所降低,由 160 nm 降低至 100 nm 左右,这可能是由于 CC 的接枝是在低温状态下进行的,较低的温度使得新生的 PA 层发生了皱缩,当使用无纺布 PES 支撑膜

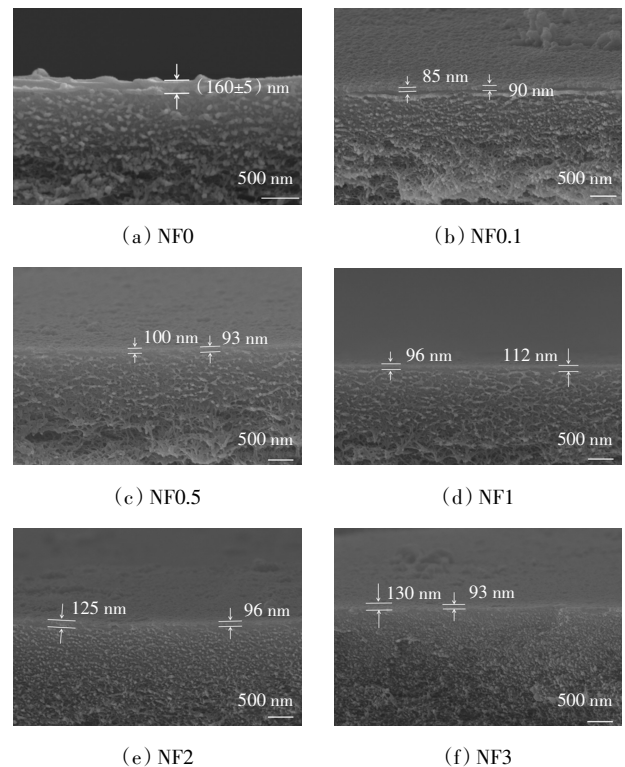


图 5 不同浓度 CC 改性前后复合膜的截面形貌

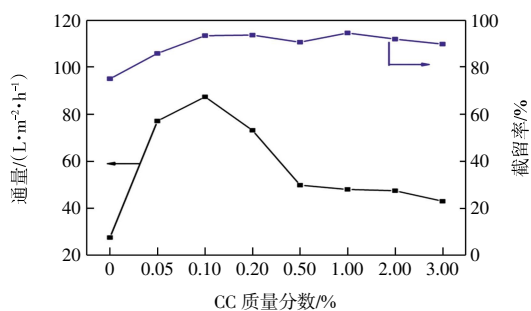
Fig.5 Cross-sectional morphologies of composite membranes before and after modification by CC with different concentrations

做相同的改性处理时可以观察到非常明显的皱缩现象。不同浓度的 CC 改性膜的 PA 层厚度相差不大,这是因为 CC 的分子链非常短,接枝后不足以使 PA 层厚度发生明显的增加。

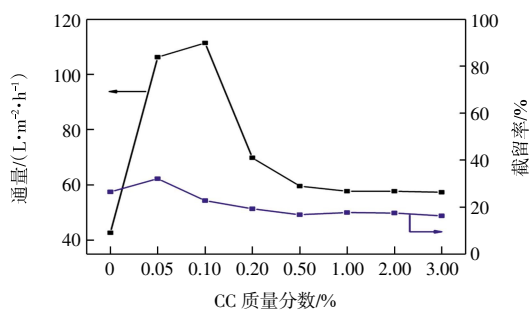
2.3 TFC 膜制备条件的优化

利用酰氯与羟基之间的反应,将 CC 接枝到新生的 PA 层表面。表面—COCl 的数量和羟基季铵盐的浓度决定了改性的效果^[22]。Lu 等^[23]研究了反应介质对表面—COCl 数量的影响,结果表明,与水相比,采用乙醇作为反应介质在接枝过程中能够较多的保留—COCl 键。因此,本文采用乙醇作为 CC 的溶剂以降低改性过程中—COCl 键的水解。图 6 所示为 CC 质量分数对 TFC 膜分离性能的影响。

由图 6 可知,CC 作为季铵盐,接入膜表面后使膜表面电负性下降,因此,TFC 膜对 MgCl₂ 的截留率提升,而对 LiCl 的截留率下降,体现出分离 Mg²⁺/Li⁺的能力。在 CC 质量分数为 0.10% 时两种盐溶液的渗透通量达到最大值,大于 0.10% 后,对两种盐的截留效果基本保持稳定,通量逐渐下降,这是因为每个 CC 分子上带有 4 个疏水性—CH₃^[24],过高的 CC 质量分数使得大量—CH₃ 被引入膜表面,导致膜的亲水性逐渐降低。



(a) 1 g/L 的 MgCl₂ 溶液



(b) 1 g/L 的 LiCl 溶液

图 6 CC 质量分数对复合膜性能的影响

Fig.6 Effect of mass fraction of CC on performance of composite membrane

图 7 给出了膜表面的亲水性随着 CC 质量分数的变化情况,其结果符合预期。0.10% CC 改性后的 TFC 膜水接触角约为 49°,与未改性 NF0 膜(44°)相比变化不大,渗透性能相对最佳。

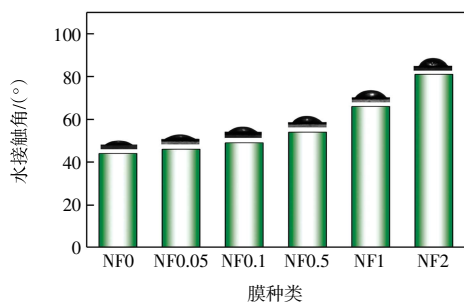


图 7 CC 质量分数对膜表面亲水性的影响

Fig.7 Effect of mass fraction of CC on hydrophilicity of membrane surface

2.4 TFC 膜的电负性

图 8 展示了不同 CC 质量分数对复合膜电负性的影响(pH=5)。

由图 8 中 NF0.1 膜在 pH = 5 条件下的 Zeta 电位可知,CC 作为带有一个正电荷的季铵盐化合物,通过与—COCl 发生酯化反应引入膜表面时可以降低 TFC 膜表面的负电性,随着 CC 质量分数增加,膜表面电负性逐渐降低。为了保证 PA 分离层的致密性,2% PIP、

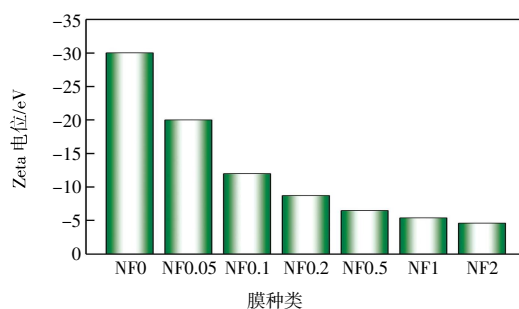


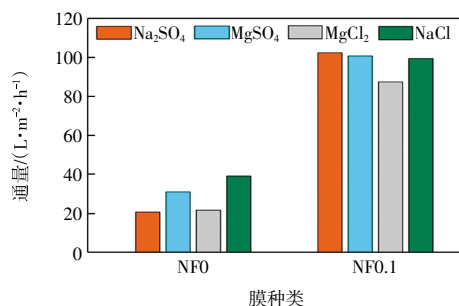
图 8 复合膜的 Zeta 电位

Fig.8 Zeta potential of composite membrane

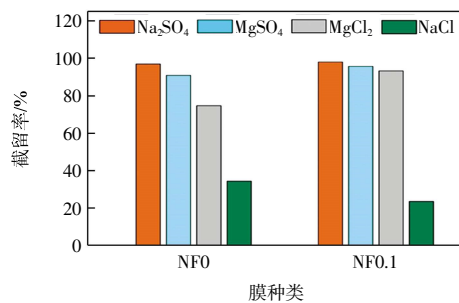
0.15% TMC 条件不能变动,与文献报道的其他浓度配比所制备的膜相比^[25],在此条件下制备的复合纳滤膜表面剩余酰氯基团的数量较少,这可以从纯 PA 膜的表面 Zeta 电势看出。此外,CC 作为季铵盐,分子结构上只带有一个正电荷,作用在膜表面上不会像其他正电改性方法一样让 TFC 膜表现出较强的正电性,并且反应介质乙醇并不能完全阻止酰氯键在反应过程中的部分水解。

2.5 TFC 膜的渗透分离性能

最佳条件下制备的 NF0.1 膜对 Na₂SO₄、MgSO₄、MgCl₂ 和 NaCl 等 4 种无机盐的渗透性能如图 9 所示。



(a) 渗透通量



(b) 盐截留率

图 9 NF0 与 NF0.1 对 4 种无机盐的渗透通量和截留率

Fig.9 Permeation flux and rejection rate of NF0 and NF0.1 to four inorganic salts

由图 9 可知,经过 CC 改性的 TFC 膜对 Na₂SO₄、MgSO₄ 的截留基本保持不变,对 MgCl₂ 的截留受电负性降低的影响由 75%提升到 93%。NF0 受反应条件

的限制,渗透通量较低,过滤 1 g/L 的 $MgCl_2$ 溶液时,通量仅约为 $28 L/(m^2 \cdot h)$,经过 CC 改性后,NF0.1 膜的渗透通量提高至约 $87 L/(m^2 \cdot h)$,提高了 315%。由此说明,羟基季铵盐的引入降低了膜表面的电负性,使得 TFC 膜对 Mg^{2+} 的截留效果提高, Li^+/Mg^{2+} 分离能力得到提升。

采用 $MgCl_2$ 和 $LiCl$ 质量比为 20:1、总质量浓度为 2 g/L 的混合液作为进料溶液,测试了 NF0 和 NF0.1 的选择分离能力,相对于 NF0,NF0.1 的分离系数由 0.27 降低至 0.15,分离能力得到提高。尽管 Li^+/Mg^{2+} 的分离能力仍低于多数荷正电膜^[26-27],对 Na_2SO_4 的截留效果也略低于荷强负电纳滤膜,但是本文所制备膜对 Na_2SO_4 和 $MgCl_2$ 同时保持较高的截留率,在一定程度上克服了荷电膜只能对特定盐具有较高截留率的缺点。由此说明,本文制备的复合膜对不同盐溶液的综合分离能力较强。

2.6 TFC 膜的截留分子质量

通过测定 TFC 膜的截留分子质量来表征 CC 改性对 TFC 膜孔径大小的影响,如图 10 所示。

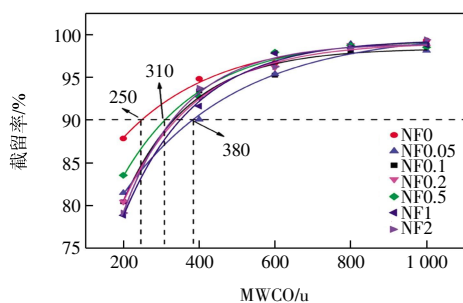


图 10 NF0 与 NF0.1 膜的截留分子质量

Fig.10 Molecular weight cut-off of NF0 and NF0.1 membranes

由图 10 可知,NF0 对 PEG 截留在 90%时对应的 PEG 分子质量为 250 u,根据斯托克斯半径换算公式计算得有效半径为 0.353 nm。而经过 CC 改性的膜对应的 PEG 分子质量在 310~380 u 之间,有效半径在 0.398 nm 和 0.446 nm 之间,证明 CC 的引入使得 TFC 膜的孔径略有增大,这是由于乙醇对新生 PA 膜有一定的溶胀作用所导致的。结合 TFC 膜对无机盐的截留效果,孔径的略有增大对 TFC 膜的盐截留性能影响较小,但是对通量的提升起到了一定的积极作用。

2.7 TFC 膜的长期运行稳定性

用 1 g/L 的 Na_2SO_4 溶液来评估 NF0.1 膜的性能稳定性,结果如图 11 所示。由图 11 可知,NF0.1 显示出良好的性能稳定性,在 12 h 的测试过程中截留率和通量均保持在非常稳定的状态。

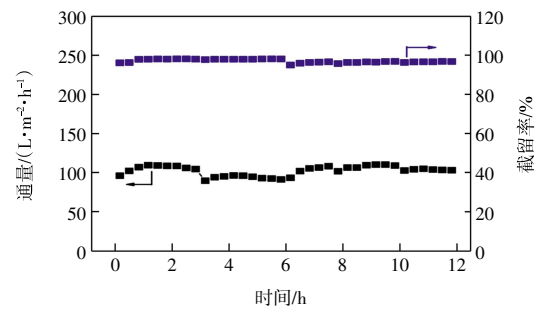


图 11 NF0.1 的运行稳定性

Fig.11 Operational stability of NF0.1 membrane

3 结论

本文利用新生聚酰胺膜表面的剩余酰氯与羟基之间的酯化反应将 CC 接枝到 TFC 膜表面,制备出具有高渗透截留性的 TFC 膜。研究表明:

(1) CC 的接枝使得 TFC 膜的表面结点结构增大,表面粗糙度增加,增大了在渗透过程中的水接触面积和水渗透通道;低温状态的接枝反应使得新生 PA 层发生了皱缩,PA 层厚度降低;乙醇对新生膜的溶胀作用使得 TFC 膜孔径略有增大。因此,改性 TFC 膜的渗透通量得到提升。

(2) CC 质量分数为 0.1%时,TFC 膜的渗透性能最佳,对常见无机盐具有较高的截留率,TFC 膜在一定程度上克服了传统荷负电纳滤膜对 $MgCl_2$ 低截留和荷正电纳滤膜对 Na_2SO_4 低截留的缺点。由于表面电负性的降低,改性膜相对原始膜对 Mg^{2+}/Li^+ 混合液的分离因子由 0.27 降低至 0.15,分离能力得到提升,并且具有较好的运行稳定性。

参考文献:

- [1] ZHAO Y Y, TONG T Z, WANG X M, et al. Differentiating solutes with precise nanofiltration for next generation environmental separations: A review[J]. Environmental Science & Technology, 2021, 55(3): 1359-1376.
- [2] LI Y, ZHAO Y J, WANG H Y, et al. The application of nanofiltration membrane for recovering lithium from Salt Lake brine [J]. Desalination, 2019, 468: 114081.
- [3] LI Y, GUO Z, LI S, et al. Interfacially polymerized thin-film composite membranes for organic solvent nanofiltration[J]. Advanced Materials Interfaces, 2021, 8(3):2001671.
- [4] 丁华烘,郑彤,葛宇航,等.高渗透选择性纳滤膜的制备及其分盐性能[J].膜科学与技术,2022,42(2):103-109.
- [5] DING H H, ZHENG T, GE Y H, et al. Fabrication and salt fractionation performance of nanofiltration membrane with high perm-selectivity[J]. Membrane Science and Technology, 2022,

- 42(2): 103–109(in Chinese).
- [5] LI X, XU Y L, GOH K, et al. Layer-by-layer assembly based low pressure biocatalytic nanofiltration membranes for micropollutants removal[J]. *Journal of Membrane Science*, 2020, 615: 118514.
- [6] BASTIN M, RAYMENANTS J, THUIS M, et al. Epoxy-based solvent-tolerant nanofiltration membranes prepared via non-solvent induced phase inversion as novel class of stable membranes[J]. *Journal of Membrane Science*, 2021, 626: 119206.
- [7] LI C W, HU D J, LIU L, et al. Positively charged loose nanofiltration membranes prepared by a green ionic cross-link method[J]. *Journal of Materials Science*, 2022, 57(4): 3067–3082.
- [8] LI Q A, LIU H A, HE B Q, et al. Ultrahigh-efficient separation of Mg^{2+}/Li^{+} using an *in situ* reconstructed positively charged nanofiltration membrane under an electric field[J]. *Journal of Membrane Science*, 2022, 641: 119880.
- [9] XIANG J, LI H A, HEI Y H, et al. Preparation of highly permeable electropositive nanofiltration membranes using quaternized polyethyleneimine for dye wastewater treatment[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2022, 48: 102831.
- [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.
- ZHAO G K, PAN G Y, ZHANG Y, et al. Nanofiltration membranes for Mg^{2+}/Li^{+} separation: A review[J]. *Membrane Science and Technology*, 2023, 43(1): 154–164(in Chinese).
- [11] LI W, SHI C K, ZHOU A Y, et al. A positively charged composite nanofiltration membrane modified by EDTA for $LiCl/MgCl_2$ separation[J]. *Separation and Purification Technology*, 2017, 186: 233–242.
- [12] MI Z M, LIU Z X, JIN S Z, et al. Positively charged nanofiltration membrane prepared by polydopamine deposition followed by crosslinking for high efficiency cation separation[J]. *Polymer Testing*, 2021, 93: 107000.
- [13] XU P, HONG J, XU Z Z, et al. MWCNTs-COOK-assisted high positively charged composite membrane: Accelerating Li^{+} enrichment and Mg^{2+} removal[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2021, 212: 108686.
- [14] 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.
- [15] GAO K W, YU X P, DARLING R M, et al. Increased Donnan exclusion in charged polymer networks at high salt concentrations[J]. *Soft Matter*, 2022, 18(2): 282–292.
- [16] ALJUBRAN M A, ALI Z, WANG Y G, et al. Highly efficient size-sieving-based removal of arsenic (III) via defect-free interfacially-polymerized polyamide thin-film composite membranes[J]. *Journal of Membrane Science*, 2022, 652: 120477.
- [17] DI PIETRO M E, TORTORA M, BOTTARI C, et al. In competition for water: Hydrated choline chloride : urea vs choline acetate : urea deep eutectic solvents[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2021, 9(36): 12262–12273.
- [18] 沈义静. 基于深共晶溶剂(DES)的锌有机液流电池的设计与性能研究[D]. 常州: 常州大学, 2022.
- SHEN Y J. Design and performance of zinc-organic redox flow batteries based on deep eutectic solvent (DES)[D]. Changzhou: Changzhou University, 2022(in Chinese).
- [19] HU W X, CHEN Y C, DONG X F, et al. Positively charged membranes constructed via complexation for chromium removal through micellar-enhanced forward osmosis[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 420: 129837.
- [20] 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 Mg^{2+}/Li^{+} ratio[J]. *Desalination*, 2019, 449: 57–68.
- [21] WANG C F, CHEN Y B, HU X Y, et al. Engineering novel high-flux thin-film composite(TFC) hollow fiber nanofiltration membranes via a facile and scalable coating procedure[J]. *Desalination*, 2022, 526: 115531.
- [22] ZHANG X, JIN P R, XU D L, et al. Triethanolamine modification produces ultra-permeable nanofiltration membrane with enhanced removal efficiency of heavy metal ions[J]. *Journal of Membrane Science*, 2022, 644: 120127.
- [23] LU D, MA T, LIN S S, et al. Constructing a selective blocked-nanolayer on nanofiltration membrane via surface-charge inversion for promoting Li^{+} permselectivity over Mg^{2+} [J]. *Journal of Membrane Science*, 2021, 635: 119504.
- [24] LI X F, XU Z H, GAO H X, et al. Preparation, characterization, and catalytic performance of a novel methyl-rich Ti-HMS mesoporous molecular sieve with high hydrophobicity[J]. *Science China Chemistry*, 2010, 53(6): 1337–1345.
- [25] ZOU L P, ZHANG S T, LIU J Y, et al. Nitrate removal from groundwater using negatively charged nanofiltration membrane [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2019, 26(33): 34197–34204.
- [26] SHIN M G, SEO J Y, PARK H, et al. Positively charged membranes with fine-tuned nanopores for ultrafast and high-precision cation separation[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, 9(43): 24355–24364.
- [27] 郭昌盛. 荷电调控、超薄纳滤膜的构筑及其镁锂分离性能 [D]. 天津: 天津工业大学, 2021.
- GUO C S. Charge regulation, construction of ultra-thin nanofiltration membrane and its separation performance of magnesium and lithium[D]. Tianjin: Tianjin Polytechnic University, 2021(in Chinese).

本文引文格式:

陈英波, 苏文轩. 氯化胆碱改性聚酰胺纳滤膜的制备与分离性能[J]. *天津工业大学学报*, 2024, 43(2): 22–28.

CHEN Y B, SU W X. Preparation and separation properties of choline chloride modified polyamide nanofiltration membrane [J]. *Journal of Tiangong University*, 2024, 43 (2): 22–28(in Chinese).