

带有夹层的聚乙烯亚胺 (PEI) 荷正电纳滤膜的制备研究

孙佳楠^{1,2}, 陈可可^{3*}, 凌旭峰¹, 郑晓峰¹

(1. 浙江机电职业技术学院, 浙江 杭州 310053; 2. 浙江工业大学, 浙江 杭州 310014;
3. 杭州水处理技术研究开发中心有限公司, 浙江 杭州 310012)

摘要:通过界面聚合制备了带有阳离子聚丙烯酰胺 (PAM) 夹层的 PEI 荷正电纳滤膜。当 PEI 质量分数为 0.2%、夹层 PAM 质量分数为 0.15% 时, PEI 纳滤膜对氯化镁 ($MgCl_2$) 的脱盐率为 99.1%, 水通量为 77 LMH。扫描电镜 (SEM) 检测结果表明, 带 PAM 夹层的纳滤膜表面产生了条纹结构, 有效地增加了膜比表面积。Zeta 电位测试结果表明, 带有 PAM 夹层的 PEI 膜在 pH 2~10 范围内均带正电荷。红外 (IR) 分析结果表明, 部分 PAM 掺杂在功能分离层中, 增强了膜的荷正电性。模拟卤水实验结果表明, 带有 PAM 夹层的 PEI 荷正电膜在不同的镁锂比条件下均具有优异的提锂性, 为盐湖提锂提供了一个有效的膜分离途径。

关键词:聚丙烯酰胺夹层; 脱盐率; 水通量; 荷正电膜

中图分类号: X703.1; TQ051.893

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2023)10-0174-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.10.032

Preparation of a positively charged polyethyleneimine nanofiltration membrane with interlayer

SUN Jia-nan^{1,2}, CHEN Ke-ke^{3*}, LING Xu-feng¹, ZHENG Xiao-feng¹

(1. Zhejiang Institute of Mechanical and Electrical Engineering, Hangzhou 310053, China;

2. Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China;

3. Hangzhou Water Treatment Technology Development Center Co., Ltd., Hangzhou 310012, China)

Abstract: Polyethyleneimine (PEI) positively charged nanofiltration membrane, which contains cationic polyacrylamide (PAM) interlayer, is prepared through interfacial polymerization. The desalination rate of magnesium chloride by PEI nanofiltration membrane is 99.1% with a water flux of 77 LMH when the contents of PEI and PAM are 0.2% and 0.15%, respectively. It is found through scanning electron microscope that stripe structure is generated on the surface of the nanofiltration membrane with PAM interlayer, which effectively increases the specific surface area of membrane. It is shown by Zeta potential test that the PEI membrane with PAM interlayer always brings positive charges within the pH range 2-10. It is indicated by infrared analysis that some PAM is mixed in the functional separation layer to enhance the positive charge of the membrane. The simulated brine experiment confirms that the PEI positively charged membrane with PAM interlayer has excellent performance in extracting lithium under different Mg^{2+}/Li^+ ratios, which provides an effective membrane separation way for lithium extraction from salt lake.

Key words: polyacrylamide interlayer; desalination rate; water flux; positively charged membrane

纳滤膜由于其纳米级的孔径及膜表面的荷电性, 能够有效地分离一价盐、二价盐、染料、小分子等有机物^[1-3]。目前主流的纳滤膜主要分为 2 种: 一种是以聚哌嗪酰胺为代表的荷负电纳滤膜; 一种是以聚乙烯亚胺 (PEI) 聚合为代表的荷正电纳滤膜^[4-8]。其中, 聚哌嗪酰胺纳滤膜由于其表面的荷负电性, 不能有效地截留二价金属阳离子, PEI 纳滤膜虽然能够有效截留金属二价阳离子, 但其产水量

普遍较低而限制了其发展^[9-12]。近年来, 随着盐湖提锂概念的提出, 研究者发现膜分离是一个有效的提锂途径^[13-17]。盐湖卤水中主要含有 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等阳离子和 SO_4^{2-} 、 Cl^- 、 CO_3^{2-} 等阴离子, 而中国盐湖资源普遍都具有高镁锂比, 由于 Mg^{2+} 和 Li^+ 具有相似的化学性质, 导致高镁锂比盐湖中镁锂用沉淀法分离效果差^[18-22]。荷正电膜能够截留 Mg^{2+} 、透过 Li^+ , 能够有效地降低镁锂比, 有效提取盐

收稿日期: 2022-11-28; 修回日期: 2023-08-11

基金项目: 浙江省重点研发计划项目 (2021C01173); 2019 年浙江省公益基金 (LGG19E050019)

作者简介: 孙佳楠 (1984-), 男, 博士研究生, 副教授, 研究方向为高分子材料的改性及加工, 261591414@qq.com; 陈可可 (1985-), 女, 硕士, 高级工程师, 研究方向为水处理分离膜的制备及改性, 通讯联系人, chenkk@chinawatertech.com。

湖中的锂资源。因此制备高 Mg^{2+} 脱除率、高产水量的荷正电纳滤膜成为了盐湖提锂的一个主要研究方向。阳离子聚丙烯酰胺(PAM)是一种线型水溶性高分子聚合物,一般在水处理过程中作絮凝剂使用。PAM 带有较高密度正电荷,如果能将这些电荷掺杂在复合膜的功能分离层中,就能大幅度提高复合膜的荷正电性。因此,笔者通过界面聚合制备具有 PAM 夹层的 PEI 荷正电膜,不但能够有效地用于 Mg^{2+} 、 Li^+ 的分离,还具有较大水通量,广泛应用于盐湖中锂资源的提取。

1 实验部分

1.1 原料和试剂

阳离子聚丙烯酰胺(PAM),分子质量为 800~1 000 万,离子度为 30%~35%,上海麦克林生化科技有限公司生产;哌嗪(PIP),99.5%,AR,上海麦克林生化科技有限公司生产;PEI(分子质量为 25 000)50%水溶液,上海麦克林生化科技有限公司生产;1,3,5-苯三甲酰氯(TMC),98%,上海麦克林生化科技有限公司生产;三乙胺(99%,AR)、氯化镁($MgCl_2$, 99.5%, AR)、十二烷基硫酸钠(SDS, 98%)、氯化锂(LiCl, 99.5%)、聚乙二醇(PEG),上海麦克林生化科技有限公司生产;聚砜超滤底膜,蓝星(杭州)膜工业有限公司生产;Isopar G 异构烷烃溶剂,埃克森美孚生产。

1.2 PEI 荷正电膜的制备

PEI 荷正电膜是通过界面聚合制备,其主要步骤包括以下几步:①界面聚合过程中水相溶液 A 的制备:水相溶液中包含 PEI、SDS、三乙胺,调节水相溶液的 pH 在 10~10.5;夹层涂覆液 B 的制备:夹层涂覆液分别是一定浓度的 $MgCl_2$ 水溶液和一定浓度的 PAM 水溶液通过絮凝制备;油相溶液制备:油相溶液中 TMC 质量分数为 0.15%(油相为 Isopar G),待 TMC 完全溶解后静置待用。②PEI 荷正电膜的制备:先将一定浓度的 $MgCl_2$ 水溶液均匀涂覆在聚砜底膜上,静置一段时间后倒出多余溶液,然后涂覆一定浓度的 PAM 水溶液,阴干,夹层制备完毕。PEI 荷正电膜是在 PAM 夹层上经过涂覆水相-阴干-涂覆油相-烘箱热处理等传统的界面聚合制备过程制备完成的。将制备完成的 PEI 膜取出浸泡在纯净水中,待用。

不带夹层的复合膜是经过涂覆水相-阴干-涂覆油相-烘箱热处理等传统的界面聚合方法制备。

1.3 PEI 荷正电膜性能测试

PEI 荷正电膜对 $MgCl_2$ 、LiCl 的脱盐率(R)及水通量(F)由杭水中心提供的膜性能评价仪来表征。 $MgCl_2$ 测试液中 $MgCl_2$ 质量分数为 2 000 mg/L、LiCl 测试液中 LiCl 的质量分数为 2 000 mg/L,料液温度为 25℃,测试液 pH 为 7~8,测试压力为 0.5 MPa。

PEI 对有机物 PEG 的脱除率(R)由蓝星(杭州)膜工业有限公司提供的膜性能评价仪来表征。PEG 的分子质量分别为 200、400、600、800、1 000,料液质量分数为 2 000 mg/L,料液温度为 25℃,测试液 pH 为 7~8,测试压力为 0.5 MPa。PEG 的脱除率通过紫外分光光度计测试。

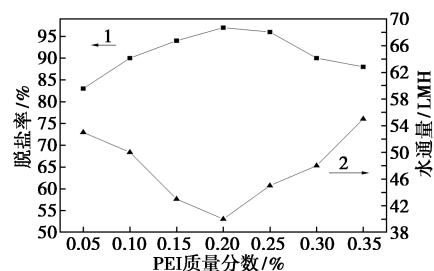
1.4 PEI 荷正电膜表面形貌表征

PEI 荷正电膜表面形貌由日本电子公司生产的扫描电子显微镜(SEM)表征,型号为 JSM-840;膜表面官能基团由傅里叶变换红外光谱仪(IR)检测,型号为 Thermo Scientific Nicolet iS10;膜表面电位由 Zeta 电位仪测定,型号为 Anton Paar SurPASS;紫外分光光度计,型号为 UV2800。

2 结果与讨论

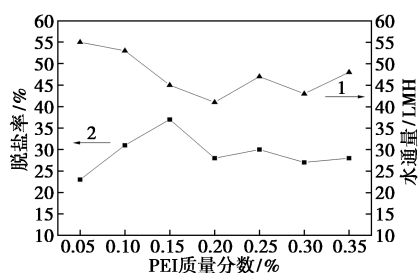
2.1 PEI/PAM 质量分数对 PEI 荷正电膜性能的影响

在 PEI 荷正电膜的制备过程中,基于前期的实验,在 PAM 夹层制备过程中,夹层涂覆液中絮凝剂 $MgCl_2$ 水溶液质量分数为 0.5%,油相中 TMC 的质量分数为 0.15%。考察了 PEI 质量分数对不带 PAM 夹层复合膜的膜性能的影响,结果如图 1、图 2 所示。因 PAM 的分子质量在 800 万以上,基本不会通过聚砜底膜孔隙扩散到无纺布侧,而 $MgCl_2$ 能够使 PAM 在底膜孔径内絮凝,更牢固地附着在孔径内。



1—对脱盐率的影响;2—对水通量的影响

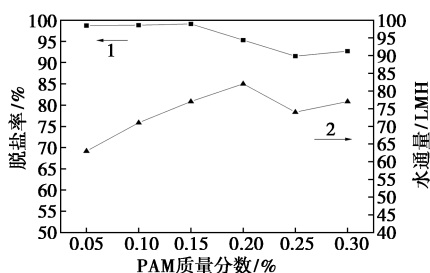
图1 PEI质量分数对无PAM夹层荷正电膜 $MgCl_2$ 截留的影响



1—对水通量的影响;2—对脱盐率的影响

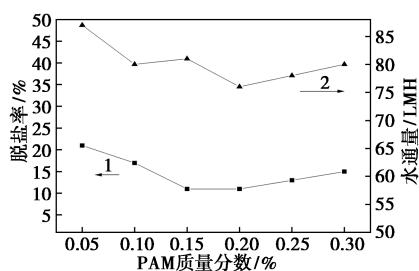
图 2 PEI 质量分数对无 PAM 夹层荷正电膜 LiCl 截留的影响

由图 1、图 2 可知,当无 PAM 夹层时,PEI 质量分数为 0.2%时,膜具有较好的性能,膜对 $MgCl_2$ 的脱除率为 97%,水通量为 40 LMH;膜对 LiCl 的脱除率为 28%,水通量为 41 LMH。PEI 分子链上具有大量的伯胺和仲胺基团,若水相中 PEI 质量分数过高,界面聚合速度过快,使得 PEI 分子链互相堆积,容易形成交联层缺陷。若 PEI 质量分数过低,则交联密度低,不利于形成致密交联层。当水相中 PEI 质量分数为 0.2%时,再添加 PAM 夹层后,PAM 质量分数对带 PAM 夹层纳滤膜性能的影响如图 3、图 4 所示。由图 3、图 4 中可以看出,PAM 的添加极大地改性了膜性能,特别是在 PAM 质量分数为 0.15%时,膜性能达到最佳,对 $MgCl_2$ 的脱除率为 99.1%,水通



1—对脱盐率的影响;2—对水通量的影响

图 3 PAM 质量分数对带夹层荷正电膜 $MgCl_2$ 截留的影响



1—对脱盐率的影响;2—对水通量的影响

图 4 PAM 质量分数对带夹层荷正电膜 LiCl 截留的影响

量为 77 LMH;对 LiCl 的脱除率为 11%,水通量为 82 LMH。由于 PAM 在底膜孔径内絮凝,因此,PAM 夹层具有三维网络状结构并能够保护多孔支撑膜的膜孔,避免多孔支撑膜的膜孔被致密层堵塞,从而提高了纳滤膜的水通量;另外,由于夹层中包含有亲水性基团、荷正电基团,因此夹层具有优异的亲水性,在夹层表面形成致密层后,致密层与亲水性基团之间存在氢键作用,形成水通道,进一步提高了纳滤膜对阳离子的脱除率及膜水通量,因此 Mg^{2+} 脱除率升高。

2.2 PEI 荷正电膜对不同分子质量有机物的脱除性能的影响

在 2.1 的实验中得出了要制备性能最佳的 PEI 荷正电膜,PEI 的质量分数为 0.2%,PAM 的质量分数为 0.15%。虽然 PEI 膜由于电荷排斥 $MgCl_2$ 有较好的脱除率,但是无法直观地检测出 PEI 荷正电膜的孔径范围,因此,测试不同分子质量中性有机物 PEG,通过 PEI 膜对不同分子质量 PEG 的脱除来确定 PEI 膜的孔径范围。带夹层 PEI 膜对不同分子质量 PEG 的脱除率如图 5 所示。从图 5 中可以看出,PEI 膜对 PEG200 的脱除率为 91.4%,对 PEG400 的脱除率为 99.3%,对 PEG600、PEG800、PEG1000 基本都实现了完全脱除。因此,PEI 膜的截留分子质量基本在 200 左右,孔径较小,在应用于盐湖提锂时能够有效地提高提锂效果。

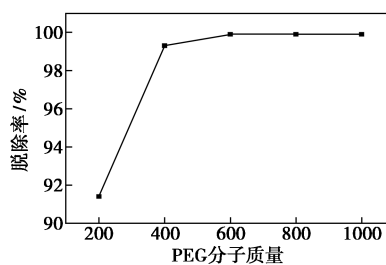


图 5 带夹层 PEI 膜对不同分子质量 PEG 的脱除率

2.3 PEI 荷正电膜表面形态的表征

在实验过程中分别对不同质量分数 PAM 夹层的 PEI 荷正电膜进行膜面表征,研究夹层中 PAM 的添加对膜面形态的改变(PEI 质量分数为 0.2%)。

由于 PAM 的质量分数在 0.2% 及以上 PEI 膜性能下降幅度较大,因此,选择了比较有代表性的 PAM 质量分数 (0、0.05%、0.1%、0.15%、0.2%、0.25%) 来测试膜片的表面形态,结果如图 6 所示。

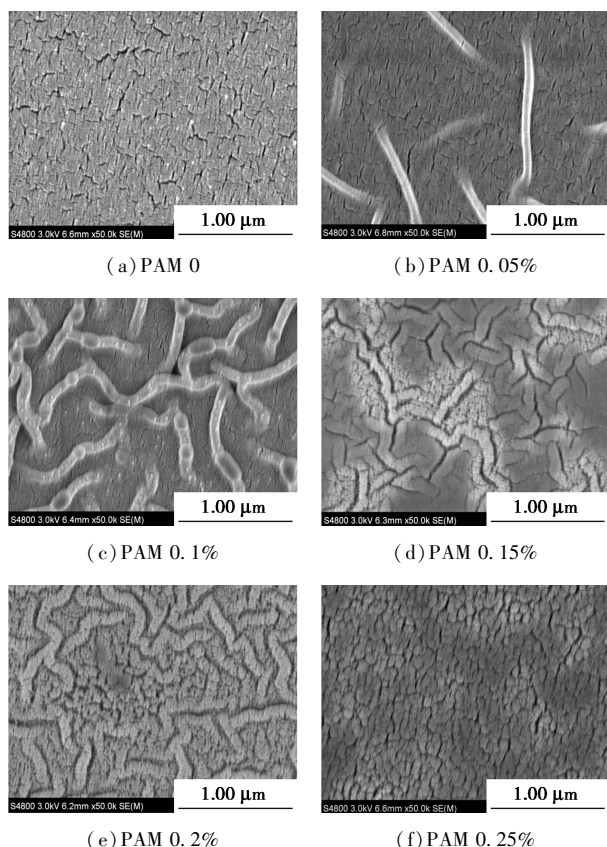


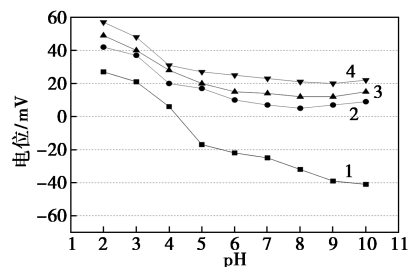
图6 PAM质量分数对PEI膜表面形貌的影响

由图6可知,夹层PAM的添加使得膜面出现了条纹状,随着PAM质量分数的增加,条纹的形貌也发生了变化,从稀疏的条纹状逐渐变密集。当PAM质量分数增加到0.15%时,条纹表面开始变松散且条纹数量增加;当PAM质量分数为0.25%时,条纹消失,膜表面出现了密集的小突起。条纹的出现极大地增加了膜的比表面积,疏松的条纹具有更大的比表面积,这很好地解释了当PAM质量分数在0.15%以上时,膜的水通量会增加。PAM是一种水溶性高分子,在界面聚合时,由于PAM的黏度较大,使得PEI向界面的扩散速度降低,在膜表面形成了条纹结构。表面条纹的形成增加了膜的表面积,增大了膜通量^[23]。

2.4 PEI荷正电膜表面Zeta电位表征

为了探索PAM的添加对PEI荷电膜表面电荷的影响并与传统的纳滤膜进行对比,利用Zeta电位表征了4种膜的表面电位。由于PAM的质量分数在0.2%及以上PEI膜性能下降幅度较大,因此选择了膜最佳性能范围内的低质量分数及高质量分数PAM添加来测试膜片Zeta电位。PIP为最传统的并最早用于盐湖提锂的纳滤膜;PAM0为PAM添加量为0的PEI荷正电膜(不带夹层);PAM0.05%为

PAM添加量为0.05%的PEI荷正电膜(带夹层);PAM0.15%为PAM添加量为0.15%的PEI荷正电膜(带夹层)。PEI荷正电膜表面Zeta电位表征结果如图7所示。



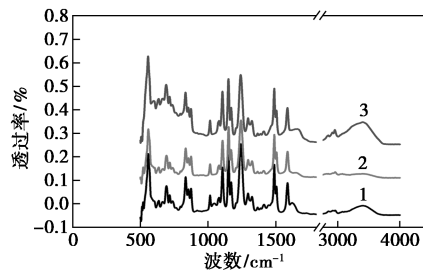
1—PIP;2—PAM0;3—PAM0.05%;4—PAM0.15%

图7 PEI荷正电膜表面Zeta电位表征

由图7可见,带有PAM夹层的PEI膜在pH 2~10区间内均带正电荷,随着夹层PAM质量分数的增加,膜的荷正电性不断增强。说明在界面聚合中,有一部分的PAM会扩散到并掺杂在功能分离层中,增加了PEI膜的表面电性,因此要使膜具有较强的荷正电性,PAM的质量分数最好在0.15%左右。

2.5 PEI荷正电膜红外表征

为了验证PAM添加及其质量分数在PEI荷正电膜表面的存在及存在的质量分数,分别对带有不同质量分数PAM夹层的PEI膜、无夹层的PEI膜表面进行红外表征,结果如图8所示。由图8可见,无夹层的PEI膜在 $3000\sim 3750\text{ cm}^{-1}$ 只有非常弱的N—H伸缩振动,说明PEI上的伯胺及仲胺基团基本都反应完全。当添加0.1%PAM时,膜在 $3000\sim 3750\text{ cm}^{-1}$ 有较强的N—H伸缩振动,同时在 $2700\sim 3000\text{ cm}^{-1}$ 出现PAM分子链中较强的饱和碳的C—H伸缩振动,并且随着PAM质量分数的增加,当PAM质量分数为0.25%时, $2700\sim 3000$ 、 $3000\sim 3750\text{ cm}^{-1}$ 这2个波数的峰都变强,说明有更多的PAM掺杂在PEI膜功能分离层中,并且随着PAM的添加,PEI中的伯胺及仲胺基还有部分未反应,进一步增加了PEI膜的荷正电性。



1—PAM0.1%;2—纯PEI;3—PAM0.25%

图8 PEI荷正电膜红外表征

2.6 PEI 荷正电膜对不同镁锂比的卤水分离效果

为了考察 PEI 荷正电膜对具有不同镁锂比卤水的提锂性能,分别配置了 4 种具有不同镁锂比的卤水,并测试了复合膜的提锂性能,结果如表 1 所示。

表 1 PEI 荷正电膜对不同镁锂比卤水的提锂性能

操作压力/ MPa	$w(\text{Mg}^{2+})/$ ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	$w(\text{Li}^+)/$ ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	镁锂比	产水量/ [$\text{L}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{h})^{-1}$]
1.0 进水	200	200	1:1	135
产水	3	149	0.02:1	
1.0 进水	2000	200	10:1	101
产水	3	180	0.017:1	
2.0 进水	6000	200	30:1	98
产水	1.5	198	0.008:1	
2.0 进水	12000	200	60:1	43
产水	2	201	0.01:1	

由表 1 可见,在低镁锂比约为 1:1 时,纳滤膜的透过率约为 75%,对镁离子的脱除率约为 99%;当镁锂比为 60:1 时,PEI 膜对镁离子基本脱除。PEI 荷正电膜在不同的镁锂比条件下均具有优异的提锂性能。

3 结论

带有 PAM 夹层的 PEI 荷正电膜有效地提高了膜的荷正电性,当 PAM 质量分数为 0.15%、PEI 质量分数为 0.2% 时,膜对 MgCl_2 的截留最高达 99.1%,通量达 $77 \text{ L}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$;膜对 LiCl 的脱除率为 11%,水通量为 $82 \text{ L}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ 。通过 SEM、Zeta 电位及 IR 表征均证明了 PAM 的加入对 PEI 膜的功能分离层进行了改变。PAM 夹层不但使膜表面出现条纹结构,而且使膜在 pH 2~10 的区间内均显示荷正电性,并随着 PAM 质量分数的增加,电性增强。IR 分析也证实了 PAM 部分掺杂在功能分离层中。通过模拟卤水实验证实,带有 PAM 夹层的 PEI 荷正电膜在不同的镁锂比条件下均具有优异的提锂性,能够有效地应用于盐湖提锂工程,为以后盐湖提锂的处理方法提供了一个新的方向。

参考文献

- [1] 邓建绵,刘金盾,张浩勤,等.荷电纳滤膜研究进展[J].工业安全与环保,2007,33(12):1-3.
- [2] 田家宇,常海霖,高珊珊,等.基于界面聚合技术的复合纳滤膜研究进展[J].净水技术,2020,39(10):86-93.
- [3] 何毅,李光明,苏鹤祥,等.纳滤膜分离技术的研究进展[J].过滤与分离,2003,13(3):5-9.
- [4] 张浩勤,刘金盾.界面聚合制备新型荷正电纳滤膜[J].化学通报,2005,68(4):301-303.
- [5] 李浩,关毅鹏,曹震.壳聚糖荷正电纳滤膜的研究进展[J].中国材料进展,2016,35(3):237-20.
- [6] 杨艳红,刘金盾,方文骥.聚酰胺复合荷电纳滤膜的制备技术研究[J].中南林业科技大学学报,2010,30(12):147-150.
- [7] 齐亚威.聚乙烯亚胺接枝制备荷正电纳滤膜和性能探究[D].杭州:浙江工业大学,2020.
- [8] 赵凤阳,秘一芳,安全福,等.荷正电聚乙烯亚胺纳滤膜的制备与应用[J].化学进展,2016,28(4):541-551.
- [9] 韩润林.荷正电季铵化壳聚糖/聚醚酰亚胺复合纳滤膜的制备及性能研究[J].塑料科技,2014,42(1):38-42.
- [10] Jiang Z, Miao J, He Y, et al. A novel positively charged composite nanofiltration membrane based on polyethyleneimine with a tunable active layer structure developed via interfacial polymerization[J]. RSC Advances, 2019, 9(19):10796-10806.
- [11] Gu K, Wang S, Li Y L, et al. A facile preparation of positively charged composite nanofiltration membrane with high selectivity and permeability[J]. Journal of Membrane Science, 2019, 581: 214-223.
- [12] Aydın, Cihanoglu, et al. A facile approach for preparation of positively charged nanofiltration membranes by in-situ crosslinking between polyamide-imide and polyethylenimine[J]. Separation & Purification Technology, 2018, 207:353.
- [13] 余疆江,郑绵平,伍倩.富锂盐湖提锂工艺研究进展[J].化工进展,2013,32(1):13-21.
- [14] 贾航,何利华,徐文华,等.膜分离法及电化学吸附法盐湖提锂的研究进展[J].稀有金属与硬质合金,2017,45(1):11-16.
- [15] 赵汝真,魏琦峰,任秀莲.盐湖提锂的萃取分离研究现状与展望[J].应用化工,2021,50(6):1690-1693.
- [16] 丁涛,郑绵平,彭苏萍,等.盐湖提锂工艺-高锂比盐湖锂盐吸附剂研发进展[J].科技导报,2020,38(14):94-101.
- [17] 王生彪,王世蛟.高镁锂比盐湖提锂工艺技术的研究[J].化工管理,2020,(28):139-140.
- [18] 刘向磊,钟辉,唐中杰.盐湖卤水提锂工艺技术现状及存在的问题[J].无机盐工业,2009,(6):4-6.
- [19] 冯跃华.我国盐湖卤水提锂工程化现状及存在问题[J].武汉大学学报,2013,35(5):9-14.
- [20] 赵旭,张琦,武海虹,等.盐湖卤水提锂[J].化学进展,2017,29(7):796-808.
- [21] 贞贞,伍倩,卜令忠,等.国内外盐湖锂资源开发利用进展[J].中国盐业,2015,24(253):44-49.
- [22] 李昱响,狄晓亮,高洁.国内外盐湖卤水锂资源及开发现状[J].盐业与化工,2005,34(5):31-35.
- [23] Tan Z, Chen S, Peng X, et al. Polyamide membranes with nanoscale Turing structures for water purification[J]. Science, 2018, 360(6388):518-521. ■