

以倍半硅氧烷为前驱体的管式有机-无机杂化 SiO₂ 纳滤膜的制备

吴晓娴, 刘浩月, 漆虹

(南京工业大学 化工学院 材料化学工程国家重点实验室, 江苏 南京 211800)

摘要: 以双(三乙氧基硅基)甲烷(BTESM)、1,2-双(三乙氧基硅基)乙烷(BTESE)和1,8-双(三乙氧基硅基)辛烷(BTESO)为前驱体,制备BTESM、BTESE和BTESO粉末。通过热分析仪(TG)、N₂吸附-脱附比表面分析仪、傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)和纳米粒度分析仪对粉末的热稳定性、结构和荷电性能进行表征。以BTESE粉末为前驱体,Al₂O₃管式膜为支撑体,采用溶胶-凝胶法制备有机-无机杂化SiO₂膜,考察有机-无机杂化SiO₂膜对不同无机盐溶液的分选性能。结果表明:BTESE粉末的热稳定性最好,在400℃时质量损失率仅为16.1%;粉末的孔径集中分布于0.6~0.65nm;BTESE粉末呈负电性,在一价和二价阳离子溶液中,Zeta电位值之差为17.6mV,呈现明显的荷电特性;BTESE更适合用作盐湖中镁锂分离的膜材料,BTESE杂化膜对浓度为0.002mol/L的5种无机盐的截留率顺序为R(Na₂SO₄)>R(LiCl)>R(NaCl)>R(MgCl₂)>R(CaCl₂);BTESE杂化膜对LiCl溶液的截留率为68.9%,对MgCl₂溶液的截留率为23.9%。

关键词: 纳滤膜; BTESE; 复合材料; 荷电性; 镁锂分离

中图分类号: TQ174.1

文章编号: 1671-7627(2020)01-0094-07

Fabrication of tubular organic-inorganic hybrid SiO₂ nanofiltration membrane derived from silsesquioxane

WU Xiaoxian, LIU Haoyue, QI Hong

(State Key Laboratory of Materials-Oriented Chemical Engineering, College of Chemical Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 211800, China)

Abstract: Organic-inorganic hybrid SiO₂ powders were fabricated using bis (triethoxysilyl) methane (BTESM), 1,2-bis (triethoxysilyl) ethane (BTESE) and 1,8-bis (triethoxysilyl) octane (BTESO) as precursors. BTESM, BTESE and BTESO powders were characterized by thermogravimetry (TG), N₂ adsorption-desorption, Fourier infrared spectrometer (FT-IR), and Zeta analyzer. BTESE was selected due to its better thermal stability, microporous structure and surface charge for nanofiltration separation. The BTESE sol prepared by sol-gel method was coated on the tubular Al₂O₃ support to fabricate organic-inorganic hybrid SiO₂ membrane. The separation performance of hybrid membrane for monovalent and divalent ions was investigated. Results showed that thermal stability of BTESE powders was better than

收稿日期: 2018-06-01

基金项目: 国家自然科学基金(21490581); 中国石油化工股份有限公司基金(317008-6); 广西创新驱动发展专项基金(桂科AA17204092)

作者简介: 吴晓娴(1993—),女,E-mail: 1272211810@qq.com; 漆虹(联系人) 研究员,E-mail: hqi@njtech.edu.cn.

引用格式: 吴晓娴,刘浩月,漆虹.以倍半硅氧烷为前驱体的管式有机-无机杂化SiO₂纳滤膜的制备[J].南京工业大学学报(自然科学版),2020,42(1):94-100.

WU Xiaoxian, LIU Haoyue, QI Hong. Fabrication of tubular organic-inorganic hybrid SiO₂ nanofiltration membrane derived from silsesquioxane [J]. Journal of Nanjing Tech University (Natural Science Edition) 2020, 42(1): 94-100.

that of BTESE and BTESEO powders. The weight loss of BTESE powders was 16.1% at 400 °C. The pore size distribution of BTESE powders was in a range of 0.6 to 0.65 nm. The BTESE powders were negatively charged. The BTESE powders had obviously different Zeta potential values when they were dispersed in monovalent and divalent cation solutions which showed that BTESE powders had a significant charge phenomenon. In five kinds of salt solutions with the concentration of 0.002 mol/L, the order of rejection rate (R) of the BTESE hybrid membrane was $R(\text{Na}_2\text{SO}_4) > R(\text{LiCl}) > R(\text{NaCl}) > R(\text{MgCl}_2) > R(\text{CaCl}_2)$. The rejection of LiCl solutions by the membrane was 68.9%, while the rejection of MgCl₂ solutions was 23.9%.

Key words: nanofiltration membrane; BTESE; composite material; charge; Mg²⁺/Li⁺ separation

锂作为一种战略性资源,被广泛应用于电池^[1]、陶瓷^[2]、玻璃^[3]等领域。随着现代社会消费水平的不断上升,锂的需求量平均每年以 7%~11% 的速度增加。从 20 世纪 90 年代开始,锂的生产方式逐步过渡到从盐湖卤水中提取^[4]。因此,作为盐湖提锂中关键性技术问题的镁锂分离,得到了广泛研究。盐湖提锂的主要方法有煅烧浸取法、沉淀法、萃取法、吸附法、离子交换膜法等^[5-6]。对于低镁锂比盐湖卤水开发,目前工业化的方法以沉淀法为主,其工艺成熟、可靠性高,已经得到了广泛应用,但其缺点是工艺流程长^[7]。对于高镁锂比盐湖卤水,已经工业化的方法是吸附法,其特点是吸附-解析快,吸附容量高,但是该法回收效率低、水耗较大、吸附剂溶损较高等问题还未得到解决^[8]。纳滤膜法^[9]作为前景较大的一种镁锂分离方法,利用膜的荷电效应,能够实现不同价态离子间的分离。康为清等^[10]采用 DK 膜对稀释的盐湖卤水进行分离,在流量为 4 L/min、压力为 3.4 MPa 的条件下, Mg²⁺ 与 Li⁺ 摩尔比由 48.5 降至 4.04,分离因子小于 0.1,证明纳滤法可将卤水中的锂提取分离。计超等^[11]采用纳滤技术分离高镁锂比盐湖卤水,引入镁锂竞争系数,探究镁锂比与截留率之间的关系;实验表明一价离子 K⁺、Na⁺ 的引入对锂的截留率有较大的负面影响。采用纳滤膜分离技术替代原有传统除镁工艺,可解决除镁过程引入 Na⁺ 而导致渗透液中 Na⁺ 浓度升高,增加后续 NaCl/LiCl 的分离难度^[12]。但有机膜化学稳定性低、不耐污染等缺点导致膜的寿命短,限制了其进一步发展^[13]。无机陶瓷膜的分离过程可以在常温下进行,具有无相变、力学强度大、选择性高和能耗低等优点^[14],但工艺繁杂、制备周期长,制约了其在盐湖卤水分离领域的大规模工业化应用。

有机-无机杂化膜的设计^[15]是膜领域的一个重

要进程。以倍半硅氧烷为前驱体制备的有机-无机杂化膜兼具无机 SiO₂ 的热稳定性和有机聚合物的多功能性^[16],在分离领域具有极好的应用前景。Wang 等^[17]采用溶胶-凝胶法制备出 1,2-双(三乙氧基硅基)乙烷(BTESE)膜,在 300 °C 下烧成的膜分离性能良好,He/SF₆ 的分离因子约为 3 000,He 的渗透率为 $1.5 \times 10^{-6} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$;且该膜用于乙醇-水和异丙胺-水体系时,膜的水通量为 $3.40 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,分离因子高达 4 370。宋双双等^[18]采用聚合溶胶路线制备出双(三乙氧基硅基)甲烷(BTESM)、BTESE 和 1,8-双(三乙氧基硅基)辛烷(BTESO)微孔膜,BTESM 膜的平均孔径约为 0.55 nm,对 H₂ 的渗透率为 $5.60 \times 10^{-7} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$,H₂/N₂、H₂/CH₄ 的理想分离因子分别为 26.7、50.9。Xu 等^[19]开发出一种带有混合网格结构的新型反渗透膜,当温度处于 30~90 °C 时,膜的脱盐率高达 99.9%,并且拥有良好的耐氯性。

然而,文献报道中有机硅材料主要用于气体分离、渗透汽化及反渗透膜的制备,因此,该类杂化材料的孔径可以达到纳滤级别,且不同材料的有机链段长度不同,通过改变过程参数、调控水解和聚合反应程度,可以精确控制孔径范围。纳滤膜在分离电解质溶液的过程中,不仅依靠孔径对体系中的不同物质实现分离,还依赖于膜表面电荷所引起的荷电效应实现对不同价态离子的有效截留^[20]。但并没有关于有机-无机杂化材料在纳滤领域的应用及其荷电性能的相关研究报道。因此,本文选取 3 种桥联有机硅烷双(三乙氧基硅基)甲烷(BTESM)、1,2-双(三乙氧基硅基)乙烷(BTESE)和 1,8-双(三乙氧基硅基)辛烷(BTESO)作为膜材料,采用溶胶-凝胶法,制备有机-无机杂化 SiO₂ 粉体,系统分析粉体的结构和荷电性能;将 BTESE 溶胶制备成管式有机-无机杂化 SiO₂ 膜,考察杂化膜对不同无机

盐溶液的截留性能,并探究其分离机制。

1 实验

1.1 主要材料

平均孔径为 5 nm 的 Al_2O_3 管式膜(膜的长度为 11 cm,内径为 0.8 cm,有效过滤面积为 21.4 cm^2),南京工业大学膜科学技术研究所;BTESM、BTESE 和 BTESO,美国 ABCR 公司; HNO_3 , 东方化工有限公司;乙醇(分析纯, >99.7%),无锡市亚盛化工有限公司; Na_2SO_4 、 NaCl 、 LiCl 、 MgCl_2 、 CaCl_2 ,均为分析

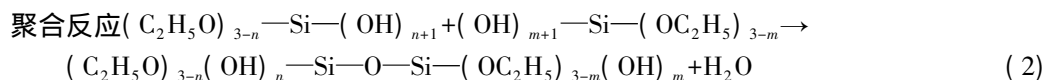
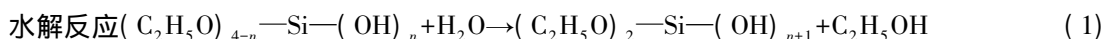


表 1 溶胶的制备过程参数

溶胶	$V(\text{前驱体})$	$V(\text{乙醇})$	$V(\text{HNO}_3)$	$V(\text{H}_2\text{O})$
BTESM	5	8	0.71	0.8
BTESE	5	13	0.67	2.7
BTESO	5	36	0.53	2.8

将 3 种溶胶置于培养皿中,放在通风橱中干燥 8 h 后得到凝胶并研磨成粉体。将粉体置于 N_2 气氛下煅烧,烧成温度为 $400 \text{ }^\circ\text{C}$,保温时间为 180 min,升温 and 降温速率均为 $0.5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 。得到 3 种有机-无机杂化 SiO_2 粉体,分别简称为 BTESM、BTESE 和 BTESO 粉体。

将 BTESE 溶胶用乙醇稀释至 Si 浓度为 0.17 mol/L 后涂覆于平均孔径为 5 nm 的 Al_2O_3 管式膜上,涂膜速率为 0.5 cm/s 静置 1 min 后置于恒温恒湿箱中干燥 3 h, $400 \text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧 3 h,升温 and 降温速率均为 $0.5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 最终制得有机-无机杂化 SiO_2 膜,简称 BTESE 杂化膜。

1.3 粉体和 BTESE 杂化膜的性能表征

采用热分析仪(TG, Sta 449 型,德国 Netzsch 公司)表征粉体的质量/热量变化情况。采用物理吸附仪(BELSORP-max 型,日本 BEL 公司)测定 BTESM、BTESE 和 BTESO 粉体的微孔结构。采用傅里叶红外光谱仪(FT-IR, 美国 Thermo Nicolet 公司)表征粉体的化学结构。

采用错流过滤装置(图 1)测定膜对不同溶质的截留率及渗透通量。调节压力阀,使管路压力保持在 0.6 MPa 。每次实验至少维持 15 min,使过滤系

纯,汕头市西隆化工厂有限公司;去离子水(电导率 $\leq 20 \text{ } \mu\text{S}/\text{cm}$) 实验室自制。

1.2 溶胶、粉体及 BTESE 杂化膜的制备

采用溶胶-凝胶法,分别以 BTESM、BTESE 和 BTESO 为前驱体,乙醇为溶剂配制溶液后,向其中滴加一定量的 HNO_3 (1 mol/L) 水浴加热 90 min 后分别得到 BTESM、BTESE 和 BTESO 溶胶,制备参数见表 1。在相似的溶胶粒径下,溶胶的聚合程度相当^[16],且与支撑体的孔径保持一致。溶胶-凝胶过程的反应原理^[16]见式(1)和(2)。

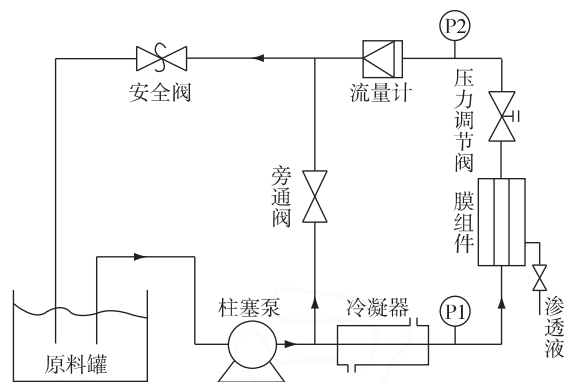


图 1 实验装置示意图

Fig.1 Schematic diagram of the experimental setup

统达到稳定后采样并记录温度、渗透通量和渗透液电导率,每个数据点测量 3 次,取其平均值。

采用电导率仪(DDS-307 型,上海精密仪表有限公司)表征渗透液电导率。通过实验数据计算出截留率、纯水通量和溶液通量等膜的性能参数。在一定温度下,溶液的浓度和电导率成正比,原料液与渗透液的浓度之比与两者电导率之比相同。因此,通过测定溶液的电导率即可计算出溶液的截留率。溶液截留率(R)和纯水渗透率(Q)的计算式见式(3)和(4)。

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

$$Q = \frac{V}{A \Delta t \Delta p} \quad (4)$$

式中: C_p 为渗透液电导率, $\mu\text{S}/\text{cm}$; C_f 为原料液电导率, $\mu\text{S}/\text{cm}$; V 为液体透过总量, L; A 为膜的有效面积, m^2 ; Δt 为过滤时间, h; Δp 为操作压力, MPa。

2 结果与讨论

2.1 粉体的热稳定性

有机-无机杂化膜的热稳定性在实验中起着至关重要的作用,膜在一定操作温度下应具备良好的稳定性。图 2 是 BTESM、BTESE 和 BTESO 粉体的热分析(TG)曲线。由图 2 可知:在 0~180 °C 时, BTESM、BTESE 和 BTESO 粉体的质量损失分别为 15.5%、12.4%和 5.62%,主要是由于小分子溶剂乙醇挥发、自由水的解吸和硅烷醇基团的缩合反应^[17];在 180~450 °C 时,由于乙氧基基团(300 °C)、Si—C—C—Si 基团(350 °C)和羟基基团发生分解, BTESM、BTESE 和 BTESO 粉体分别产生 4%、4.4%和 4.98%的质量损失^[21];当温度高于 450 °C 时, BTESO 粉体质量损失高达 30.9%,这可能是由于粉体中的有机碳链发生分解;当温度高于 600 °C 时,粉体中 Si—O—Si 骨架发生分解,3 种粉体的质量不断下降^[22]。因此,选择 400 °C 作为膜的热处理温度,以保持有机硅烷的网络结构^[23]。

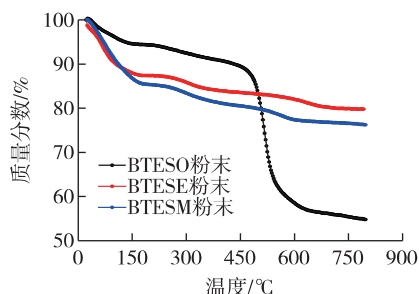


图 2 BTESM、BTESE 和 BTESO 粉体的 TG 曲线

Fig.2 TG curves of the BTESM, BTESE and BTESO powders

2.2 粉体的化学结构

图 3 为经 400 °C 煅烧后得到的 BTESM、BTESE 和 BTESO 粉体的 FT-IR 图谱。图 3 中:3 447 cm⁻¹ 处为 Si—OH 键的伸缩振动峰;2 906、1 274 和 1 414 cm⁻¹ 处分别对应 C—H 键的伸缩振动峰、剪式振动峰和面外摇摆振动峰;1 063 和 770 cm⁻¹ 处分别对应 Si—O—Si 键的反对称和对称伸缩峰^[24]。上述结果表明:在烧成温度为 400 °C 时, BTESM、BTESE 和 BTESO 粉体具有完整的有机-无机杂化网络结构。

2.3 粉体的微孔结构

图 4 为经 400 °C 煅烧后得到的 BTESM、BTESE 和 BTESO 粉体的 N₂ 吸附-脱附等温线。由图 4 可

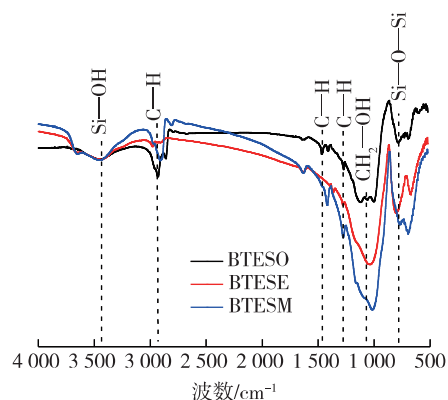


图 3 BTESM、BTESE 和 BTESO 粉体的 FT-IR 图谱

Fig.3 FT-IR spectra of the BTESM, BTESE and BTESO powders

知: BTESE 粉体的 N₂ 吸附-脱附等温线为 I 型等温线,表明粉体呈微孔结构; BTESM 和 BTESO 粉体的吸附性几乎为零,这可能是由于 N₂ 的分子动力学直径大于 BTESM 和 BTESO 粉体的孔径,难以进入粉体孔道的内部,从而导致 BTESM 和 BTESO 粉体的吸附量较小^[16]。

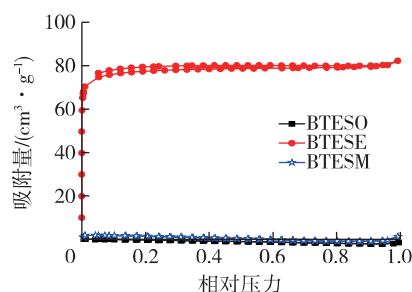


图 4 BTESM、BTESE 和 BTESO 粉体的 N₂ 吸附-脱附等温线

Fig.4 Nitrogen adsorption-desorption isotherms of the BTESM, BTESE and BTESO powders

图 5 为 BTESE 粉体的孔径分布曲线。由图 5 可知:粉体的孔径为 0.6~1.3 nm,其中以 0.6~0.65 nm 最为集中,平均孔径为 0.63 nm。

2.4 粉体的荷电性能

图 6 是粉体在不同盐溶液(浓度为 0.002 mol/L)中的 Zeta 电位。由图 6 可知: BTESM、BTESE 和 BTESO 粉体的 Zeta 电位为负值,表明粉体呈负电性。在相同价态的阳离子溶液中, BTESM 和 BTESE 粉体 Zeta 电位值的变化规律相似,而 BTESO 则无明显变化规律。

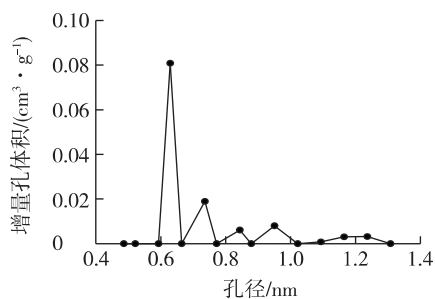


图5 BTESE 粉体的孔径分布曲线

Fig.5 Pore size distribution of the BTESE powders

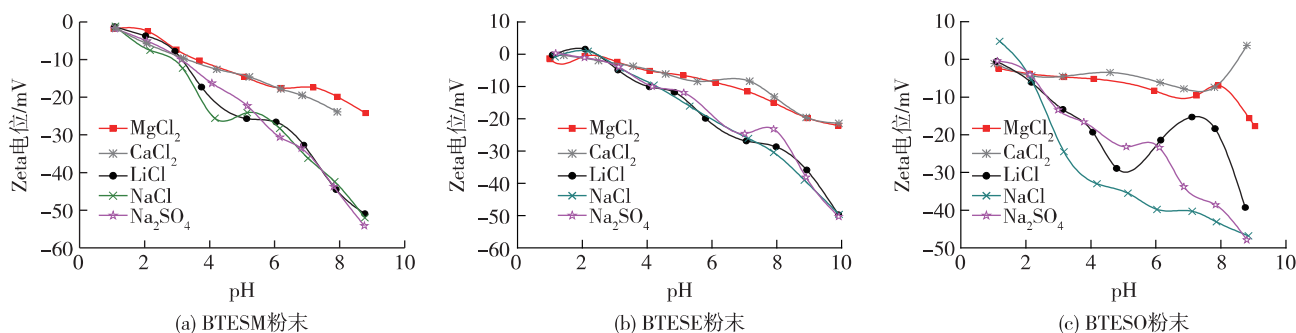


图6 BTESM、BTESE 和 BTESO 粉体的 Zeta 电位

Fig.6 Zeta potential of the BTESM, BTESE and BTESO powders

综上所述,由于 BTESM、BTESE 和 BTESO 材料的有机链段长度不同,粉体的性能也具有一定差异。BTESE 粉体的热稳定性较好,在烧成温度为 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,粉体的骨架结构基本保持完整,质量损失率仅为 16.1% 。 $\text{pH}=7$ 时,BTESE 粉体在一价和二价阳离子溶液中的 Zeta 电位值之差大于相同条件下 BTESM 的 Zeta 电位值之差,表明 BTESE 的表面荷电性更强。因此,选择 BTESE 作为镁锂分离的纳滤膜材料。

2.5 BTESE 杂化膜的截留性能

在无机盐浓度为 0.002 mol/L 、压力为 0.6 MPa 、流速为 2.5 m/s 条件下,考察 BTESE 杂化膜对 Na_2SO_4 、 NaCl 、 LiCl 、 MgCl_2 和 CaCl_2 溶液的截留性能及渗透率,结果见图 7。由图 7 可知: BTESE 杂化膜对 Na_2SO_4 、 NaCl 、 LiCl 、 MgCl_2 和 CaCl_2 溶液的截留率分别为 94.2% 、 59.2% 、 68.9% 、 23.9% 和 12.2% ,截留率顺序为 $R(\text{Na}_2\text{SO}_4) > R(\text{LiCl}) > R(\text{NaCl}) > R(\text{MgCl}_2) > R(\text{CaCl}_2)$ 。膜对 SO_4^{2-} 的截留率高于对 Cl^- 的截留率,这是因为膜呈负电性,携带更多负电荷的高价阴离子与膜之间的斥力更强^[25]。BTESE

由图 6(a) 和 6(b) 还可以看出: BTESM 和 BTESE 粉体的等电点分别在 1 和 2 附近。粉体 Zeta 电位的绝对值随着 pH 的增加而增大,这是因为粉体呈负电性,与溶液中的阳离子存在静电引力。随着溶液 pH 的增加,溶液中 H^+ 数量下降,粉体对 Li^+ 、 Na^+ 等阳离子的吸附力增强,使得 Zeta 电位的绝对值呈上升趋势。当 $\text{pH}=7$ 时, BTESM 和 BTESE 粉体在一价和二价阳离子溶液中 Zeta 电位的绝对值之差分别为 14.3 和 17.6 mV ,表明在中性电解质溶液中, BTESE 粉体的电荷密度差异更大,更有利于不同价态阳离子的分离。

杂化膜对一价阳离子的截留率高于二价阳离子,这可能是由于二价阳离子因静电引力被吸附到外亥姆霍兹层,导致双电层向内收缩程度更大^[26],膜表面的荷电密度下降更多(图 8,图中 ψ 为电位; x 为扩散层距表面的距离)。因此,膜对 MgCl_2 和 CaCl_2 溶液的截留率低于膜对 LiCl 和 NaCl 溶液的截留率。在此过程中,筛分效应与荷电效应共同作用,荷电效应占主要地位。

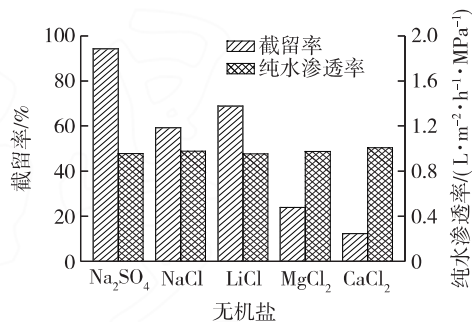


图7 BTESE 膜对不同无机盐溶液的分选性能

Fig.7 Rejection and permeation performance of the BTESE membranes with respect to salt solutions

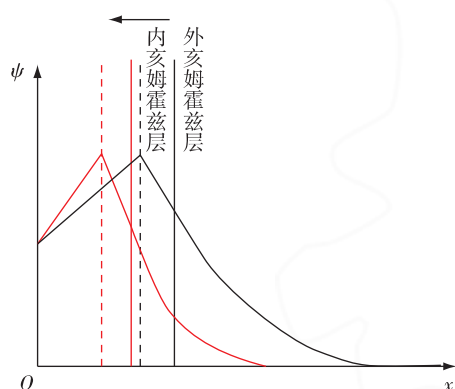


图 8 双电层厚度变化示意图

Fig.8 Schematic diagram of thickness variation of double layer

BTESE 杂化膜对 LiCl 溶液的截留率高于对 NaCl 溶液的截留率,这是因为 Na⁺的水合半径小于 Li⁺的水合半径(表 2),导致膜对 LiCl 的截留率更高,筛分效应占主导地位^[28]。这与文献[29]报道的实验结果相一致。

表 2 不同离子的离子半径和水化半径^[27]Table 2 Ion and hydrated radii of different ions^[27] nm

离子	Li ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻
离子半径	0.094	0.117	0.100	0.072	0.164	0.215
水合半径	0.382	0.358	0.412	0.428	0.332	0.300

膜在不同溶液中的渗透率基本一致,为 0.974 L/(m²·h·MPa)。这是由于溶液浓度较低,截留过程中无污染。在同等截留率下,本文制备的杂化膜具有更高的纯水通量^[30],更适合用于镁锂分离过程。

3 结论

1) BTESE 粉体的热稳定性更好,当烧成温度为 400 °C 时,粉体的骨架结构基本保持完整,质量损失率仅为 16.1%。BTESE 粉体的孔径分布较为集中,为 0.6~0.65 nm,平均孔径为 0.63 nm。

2) BTESE 粉体呈负电性。当 pH=7 时,粉体在一价和二价阳离子溶液中的 Zeta 电位值之差为 17.6 mV,呈现出明显的荷电现象。BTESE 杂化膜对 0.002 mol/L 的无机盐溶液的截留率顺序为 R(Na₂SO₄) > R(LiCl) > R(NaCl) > R(MgCl₂) > R(CaCl₂),对 LiCl 溶液的截留率为 68.9%,而对 MgCl₂ 溶液的截留率仅为 23.9%。

参考文献:

- [1] 马培华,张彭熹. 中国盐湖锂资源的可持续开发[J]. 中国科学院院刊,1999(3):210.
- [2] 胡青峰. 锂辉石在日用陶瓷工业中的应用展望[J]. 中国陶瓷,1994(3):52.
- [3] 田英良,郭现龙,孙诗兵,等. 锂辉石在低硼硅医药玻璃中的应用研究[J]. 玻璃与搪瓷,2012,40(5):11.
- [4] 李法强. 世界锂资源提取技术述评与碳酸锂产业现状及发展趋势[J]. 世界有色金属,2015(5):19.
- [5] 冉敬文,刘鑫,裴军,等. 我国锂资源开发的生产工艺现状[J]. 广州化工,2016,44(13):5.
- [6] 时东,李丽娟,宋富根,等. N523-TBP 混合萃取体系从盐湖卤水中萃取锂的机理研究[J]. 盐湖研究,2017(1):57.
- [7] 赵晓昱. 海卤水提锂新技术研究现状及展望[J]. 高校化学工程学报,2017,31(3):498.
- [8] 张秀峰,谭秀民,张利珍. 纳滤膜分离技术应用于盐湖卤水提锂的研究进展[J]. 无机盐工业,2017,49(1):3.
- [9] SOMRANI A, HAMZAOUI A H, PONTIE M. Study on lithium separation from salt lake brines by nanofiltration (NF) and low pressure reverse osmosis (LPRO) [J]. Desalination, 2013, 317(7):185.
- [10] 康为清,时历杰,赵有璟,等. 纳滤法用于盐湖卤水镁锂分离的初步实验[J]. 无机盐工业,2014,46(12):22.
- [11] 计超,张杰,张志君. DK 纳滤膜对高镁锂比卤水的分离性能研究[J]. 膜科学与技术,2014,34(3):79.
- [12] 时历杰,张大义,王敏,等. 用于从高镁锂比的盐湖卤水分离锂的盐湖卤水处理方法: 103074502 A[P]. 2013-05-01.
- [13] ELMA M, YACOU C, WANG D, et al. Microporous silica based membranes for desalination[J]. Water, 2012, 4(3):630.
- [14] 徐南平,邢卫红,赵宜江. 无机膜分离技术与应用[M]. 北京: 化学工业出版社,2003:144.
- [15] HARYADI J W. Structural and transport properties of hybrid organic inorganic silica membranes[J]. Iptek the Journal for Technology & Science, 2007, doi: 10.12962/j20882033.v18i2.171.
- [16] CASTRICUM H L, PARADIS G G, MITTELMEIJER-HAZELEGER M C, et al. Tailoring the separation behavior of hybrid organosilica membranes by adjusting the structure of the organic bridging group[J]. Advanced Functional Materials, 2011, 21(12):2318.
- [17] WANG J, KANEZASHI M, YOSHIOKA T, et al. Effect of calcination temperature on the PV dehydration performance of alcohol aqueous solutions through BTESE-derived silica membranes[J]. Journal of Membrane Science, 2012, 415-416:812.
- [18] 宋双双,宋华庭,王晨颖,等. 以烷基桥联倍半硅氧烷为前驱体制备有机无机杂化 SiO₂ 气体分离膜[J]. 硅酸盐学报, 2016, 44(12):1761.
- [19] XU R, WANG J, KANEZASHI M, et al. Development of robust organosilica membranes for reverse osmosis[J]. Langmuir, 2011, 27(23):13996.

- [20] BARDOT C, GAUBERT E, YAROSHCHUK A E. Unusual mutual influence of electrolytes during pressure-driven transport of their mixtures across charged porous membranes [J]. *Journal of Membrane Science*, 1995, 103(1/2) : 11.
- [21] NIIMI T, NAGASAWA H, KANEZASHI M, et al. Preparation of BTESE-derived organosilica membranes for catalytic membrane reactors of methylcyclohexane dehydrogenation [J]. *Journal of Membrane Science*, 2014, 455(4) : 378.
- [22] 黄瑞强, 苏仪, 万印华, 等. 含季铵荷电基团的有机-无机杂化介孔材料的合成与表征 [J]. *化工新型材料*, 2010, 38(增刊 1) : 52.
- [23] SONG H T, WEI Y B, WANG C Y, et al. Tuning sol size to optimize organosilica membranes for gas separation [J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2018, 26: 56.
- [24] LEI J J, SONG H T, WEI Y B, et al. A novel strategy to enhance hydrothermal stability of Pd-doped organosilica membrane for hydrogen separation [J]. *Microporous & Mesoporous Materials*, 2017, 253: 57.
- [25] TSURU T, IGI R, KANEZASHI M, et al. Permeation properties of hydrogen and water vapor through porous silica membranes at high temperatures [J]. *Aiche Journal*, 2011, 57(3) : 623.
- [26] 苏保卫, 段晓杰, 高学理, 等. 荷电纳滤膜的切向流动电位测试技术研究 [J]. *膜科学与技术*, 2010, 30(4) : 21.
- [27] VOLKOV A G, PAULA S, DEAMER D W. Two mechanisms of permeation of small neutral molecules and hydrated ions across phospholipid bilayers [J]. *Bioelectrochemistry & Bioenergetics*, 1997, 42(2) : 156.
- [28] LI X H, ZHANG C J, ZHANG S N, et al. Preparation and characterization of positively charged polyamide composite nanofiltration hollow fiber membrane for lithium and magnesium separation [J]. *Desalination*, 2015, 369: 34.
- [29] KRIEG H M, MODISE S J, KEIZER K, et al. Salt rejection in nanofiltration for single and binary salt mixtures in view of sulphate removal [J]. *Desalination*, 2005, 171(2) : 211.
- [30] 杨振生, 张磊, 张广厚, 等. 界面聚合法 PI/PP 耐溶剂复合纳滤膜的制备与表征 [J]. *化工学报*, 2012, 63(8) : 2639.

(责任编辑 刘俊英)