

doi: 10.3969/j.issn.1671-7627.2021.04.004

杂化 SiO₂ 微孔膜膜厚对 Mg²⁺、Li⁺ 截留性能的影响

刘浩月¹, 牛淑锋², 漆虹¹

(1. 南京工业大学 化工学院 膜科学技术研究所 材料化学工程国家重点实验室 江苏 南京 211800;
2. 翊翌陶瓷膜研究院 南京翊翌陶瓷纳滤膜有限公司 江苏 南京 210009)

摘要: 以 1,2-双(三乙氧基硅基)乙烷(BTESE)为前驱体,在 TiO₂ 管式载体上通过控制涂膜次数制备出不同膜厚且完整无缺陷的杂化 SiO₂ 微孔膜。采用傅里叶变化红外光谱(FT-IR)、N₂ 吸附-脱附法对杂化 SiO₂ 粉体的微观结构进行表征,并考察了膜厚对杂化 SiO₂ 微孔膜的纯水渗透性能和对 Mg²⁺、Li⁺ 截留性能的影响。结果表明,随着杂化 SiO₂ 微孔膜膜厚从 1.16 增加到 1.45 μm,杂化 SiO₂ 微孔膜的纯水渗透率从 245.4 下降到 29.2 L/(m²·h·MPa),杂化 SiO₂ 微孔膜对 0.01 mol/L LiCl 溶液的截留率从 31.1% 增加到 66.3%,对 0.01 mol/L MgCl₂ 溶液的截留率从 0.9% 增加到 2.4%。同时,杂化 SiO₂ 微孔膜对 0.01 mol/L LiCl 溶液和 MgCl₂ 溶液的截留率之差由 30.2% 增加到 63.1%,具有良好的镁锂分离性能。在 1.0 MPa 压力下过滤 8 h 后,膜厚为 1.28 μm 的杂化 SiO₂ 微孔膜的纯水渗透率和对 0.01 mol/L LiCl 溶液的截留率分别稳定在 109.9 L/(m²·h·MPa) 和 50.4%。

关键词: 微孔膜; 杂化 SiO₂ 膜; BTESE; 镁锂截留; 膜厚

中图分类号: TQ028.8

文章编号: 1671-7627(2021)04-0435-07

Effects of membrane thickness on rejection to Mg²⁺ and Li⁺ of hybrid SiO₂ microporous membranes

LIU Haoyue¹, NIU Shufeng², QI Hong¹

(1. State Key Laboratory of Materials-Oriented Chemical Engineering, Membrane Science and Technology Research Center, College of Chemical and Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 211800, China;
2. Hongyi Ceramic Membranes Research Institute, Nanjing Hongyi Ceramic Nanofiltration Membranes Co. Ltd., Nanjing 210009, China)

Abstract: Hybrid SiO₂ microporous membranes were synthesized by using 1,2-bis(triethoxysilyl) ethane (BTESE) as precursor. Smooth and defect-free hybrid SiO₂ microporous membranes were fabricated via dip-coating process on tubular TiO₂ supports. The thickness of hybrid SiO₂ microporous membranes was controlled via adjusting coating times. The hybrid SiO₂ powders were characterized by Fourier transform infrared spectra (FT-IR) and N₂ adsorption-desorption. Effects of membrane thickness on Mg²⁺ and Li⁺ rejection of hybrid SiO₂ microporous membranes were investigated. Results showed that pure water permeability of the hybrid SiO₂ microporous membranes decreased from 245.4 to 29.2 L/(m²·h·MPa) with the increase of membrane thickness. The rejection of the membrane for 0.01 mol/L LiCl increased

收稿日期: 2020-03-11

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资助项目(317008-6)

作者简介: 刘浩月(1995—),女, E-mail: 1160539581@qq.com; 漆虹(联系人), 研究员, E-mail: hqi@njtech.edu.cn.

引用格式: 刘浩月, 牛淑锋, 漆虹. 杂化 SiO₂ 微孔膜膜厚对 Mg²⁺、Li⁺ 截留性能的影响[J]. 南京工业大学学报(自然科学版), 2021, 43(4): 435-441.

LIU Haoyue, NIU Shufeng, QI Hong. Effects of membrane thickness on rejection to Mg²⁺ and Li⁺ of hybrid SiO₂ microporous membranes[J]. Journal of Nanjing Tech University (Natural Science Edition), 2021, 43(4): 435-441.

from 31.1% to 66.1%, while the rejection for 0.01 mol/L MgCl_2 increased from 0.9% to 2.4%. The rejection difference of hybrid SiO_2 microporous membranes to 0.01 mol/L LiCl and 0.01 mol/L MgCl_2 increased from 30.1% to 63.1%, which showed a good separation performance. After 8 hours of cross flow test under pressure of 1.0 MPa, the pure water permeability and rejection to 0.01 mol/L LiCl of 1.28 μm hybrid SiO_2 microporous membranes remained at 109.9 L/($\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{MPa}$) and 50.4%, respectively.

Key words: microporous membranes; hybrid SiO_2 membranes; 1,2-bis(triethoxysilyl) ethane (BTESE); rejection to Mg^{2+} and Li^+ ; membrane thickness

Li作为一种战略性资源,在电池、冶金、润滑剂等领域得到广泛应用^[1]。近年来,随着电动汽车行业的飞速发展,全球锂资源消耗量成倍增长。固体锂资源的不断枯竭,使得Li的生产方式逐步过渡到以盐湖提锂为主。盐湖提锂的主要方法有煅烧浸取法、沉淀法、萃取法、吸附法和离子交换膜法等^[2]。沉淀法通常适用于低镁锂质量比的盐湖卤水,其工艺成熟、操作简单、适用范围广,已实现工业化。而当卤水镁锂质量比较高时,需消耗大量的沉淀剂,且Li回收效率低,不具备工业化价值^[3]。吸附法更适用于高镁锂比的盐湖卤水,其具有选择性好、回收率高、成本低和易规模化等优势,但存在吸附剂渗透性较差、溶剂损失较严重、吸附性下降且造粒困难等问题^[4]。

纳滤膜法作为一种高效、绿色和环保的分离方法,可以利用膜的荷电性,实现不同价态离子间的选择性分离,并用于盐湖卤水中 $\text{Mg}^{2+}/\text{Li}^+$ 的分离。如: Xu等^[5]将聚乙烯亚胺复合膜用于Mg/Li分离,可将模拟卤水中镁锂质量比值由20降至1.3; Somrani等^[6]采用NF90纳滤膜对ChottDjerid盐湖卤水进行分离,其对卤水中的 Mg^{2+} 、 Li^+ 截留率之差高达85%;康为清等^[7]采用DK纳滤膜对3种不同组成的卤水进行单级过滤,过滤后 $m(\text{Li}):m(\text{Mg})$ 的比值由48.5、42.3和28.3分别下降至4.04、3.21和1.86。但有机膜存在的化学稳定性低、不耐污染和耐氯性差等缺点,限制了它的发展^[8]。无机陶瓷膜具有力学强度高、化学稳定性好、能耗低等优点,但其通量和选择性间存在Trade-off效应,制备难度大,目前市场上还没有用于高镁锂比盐湖卤水分离的商业化陶瓷膜^[9]。

有机无机杂化膜作为一种新型膜材料,可以利用有机膜和无机膜各自的性能优势,提高膜材料的性能,是当前膜领域的研究热点之一^[10]。如 Wang

等^[11]在聚砜支撑层上负载 TiO_2 溶胶制备的杂化膜,通量为原纳滤膜的3倍,其对2 g/L Na_2SO_4 溶液的截留率为96.94%;金丽梅等^[12]在聚酰胺复合膜中引入纳米 SiO_2 制得杂化纳滤膜,其在含油体系中脱盐率约50%; Wang等^[13]将制备的ZIF-8杂化膜用于水净化,其对甲基蓝染料的截留率达到98.6%。由于有机无机杂化膜具有制备简单、可循环利用等优点,有望在盐湖提锂领域取得较大的进展和突破^[14]。

作为一种分子尺度上的有机无机复合材料,以倍半硅氧烷为前驱体制备的杂化膜,被广泛用于渗透汽化^[15]、气体分离^[16]和反渗透脱盐^[17]等领域。本课题组前期^[18]采用1,2-双(三乙氧基硅基)乙烷(BTESE)为前驱体,制备管式杂化 SiO_2 膜,考察了烧成温度和制膜液浓度对杂化 SiO_2 膜分离性能的影响。在最佳制备参数下,该杂化 SiO_2 膜纯水渗透率为97.4 L/($\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{MPa}$),对0.002 mol/L LiCl和 MgCl_2 溶液的截留率分别为68.9%和23.9%。但目前影响杂化 SiO_2 膜性能的因素研究尚不透彻,需要进一步优化制膜的工艺,最终提升膜的分离性能。

膜的厚度是影响膜性能的重要参数之一。通常,膜层较薄时,膜的渗透通量高,但膜层容易产生缺陷,从而影响膜的分离精度^[19];当膜层较厚时,能够保证膜的完整性和分离精度,但过程渗透通量较低,且膜层过厚易导致开裂。因此,对每一种膜材料,均存在一个临界膜厚,使得膜在完整无缺陷的前提下,实现选择性和渗透性的统一。而这种统一对于分离精度要求越高的膜材料,其难度越大。综上,本文以BTESE为前驱体,采用多次涂覆,通过改变涂膜次数来调控膜厚,详细探究膜厚对杂化 SiO_2 微孔膜性能及其对 Mg^{2+} 、 Li^+ 分离性能的影响。

1 实验

1.1 试剂与材料

1,2-双(三乙氧基硅基)乙烷(BTESE, 纯度 ≥ 97%) 德国 ABCR 化学试剂公司; 无水乙醇(纯度 ≥ 99.7%) 德国 Merck 化学试剂公司; 浓 HNO₃ 溶液(质量分数为 65%) 上海凌峰化学试剂有限公司; LiCl、六水合氯化镁(分析纯) 西陇化工股份有限公司; 去离子水(电导率 < 5 μS/cm) 实验室自制。

以平均孔径为 5 nm 的管式 TiO₂ 膜(南京翎翌陶瓷纳滤膜有限公司提供)为载体, 长度为 110 mm, 内外径分别为 8 和 10 mm, 有效过滤面积为 22.6 cm²。

1.2 溶胶、粉体及杂化 SiO₂ 微孔膜的制备

将 BTESE 前驱体充分溶解到无水乙醇中, 在搅拌过程中逐滴加入去离子水, 并滴加 HNO₃ 为催化剂, 各组分摩尔比为 $n(\text{BTESE}) : n(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) : n(\text{H}_2\text{O}) : n(\text{H}^+) = 1 : 16.5 : 13.9 : 0.05$ 。将上述混合溶液置于恒温水浴 60 °C 下, 回流反应 90 min, 得到平均粒径为 5 nm 的杂化 SiO₂ 溶胶(以下简称 BTESE 溶胶)。

取适量 BTESE 溶胶, 用无水乙醇将溶胶中 Si 的浓度稀释至 0.17 mol/L, 采用浸渍提拉法, 涂覆于管式 TiO₂ 膜上。膜管经恒温恒湿条件(温度 40 °C, 相对湿度 25%) 干燥 3 h 后, 置于管式炉内, 在 N₂ 气氛下烧成, 煅烧温度为 400 °C, 保温时间 3 h, 升温/降温速率均为 0.5 °C/min, 最终制得杂化 SiO₂ 微孔膜(BTESE 膜)。分别将上述制膜步骤重复 1、3、5 次, 得到 3 种 BTESE 膜分别命名为 M1、M3 和 M5。

在室温下, 将 BTESE 溶胶置于培养皿内, 通风橱内干燥 24 h, 然后将得到的凝胶用研钵进行研磨, 得到杂化 SiO₂ 粉体(以下简称 BTESE 粉体)。粉体煅烧条件与膜煅烧条件相同, 且分别将经过 1、3、5 次煅烧的粉体命名为 P1、P3 和 P5。

1.3 BTESE 溶胶、粉体及膜的表征

采用粒径及 Zeta 电位分析仪(NPA152, 美国 Microtrac 公司)测定 BTESE 溶胶粒径和 BTESE 粉体的 Zeta 电位; 采用傅里叶变换红外光谱(Nicolet 8700, 美国 Thermo Nicolet 公司)测定 BTESE 粉体的化学结构; 采用物理吸附仪(Labstar MB10, 美国 Micromeritics 公司)测定 BTESE 粉体的微孔结构, 测试前样品在 100 °C 下真空脱气 12 h, 粉体的孔体积分布用 NLDFT 模型计算得到; 采用场发射扫描电镜

(S4800, 日本 Hitachi 公司)观察 BTESE 膜的微观形貌; 采用电导率仪(DDS-307, 上海雷磁仪器厂)测定盐溶液中离子的电导率。

1.4 膜的性能测试

配制浓度为 0.01 mol/L 的 LiCl 和 MgCl₂ 溶液, 采用自制的管式膜错流过滤装置^[20], 在温度(20 ± 2) °C、膜面流速 2 m/s、操作压力 0.6 ~ 2.0 MPa 的条件下, 分别测定 M1、M3、M5 膜的纯水通量及其对锂镁离子的截留性能。根据文献[20]中公式分别对 BTESE 膜的纯水通量及其对镁锂离子截留性能进行计算。

2 结果与讨论

2.1 BTESE 粉体的性能

2.1.1 BTESE 粉体的微结构

图 1 是 BTESE 粉体的 N₂ 吸附-脱附曲线和 NLDFT 孔径分布图。从图 1(a) 中可以看出, 3 种 BTESE 粉体的 N₂ 吸附-脱附等温线均为 I 型等温线, 表明 3 种粉体均具有典型的微孔结构。由 BTESE 粉体的孔径分布图 1(b) 中可以看出, 3 种粉体的孔径分布在 0.6 ~ 2.0 nm 之间, 平均孔径约为 0.63 nm。其中, 在 0.6 ~ 0.65 nm 之间分布最为集中, 有少量孔分布于 2.0 ~ 4.0 nm 之间。

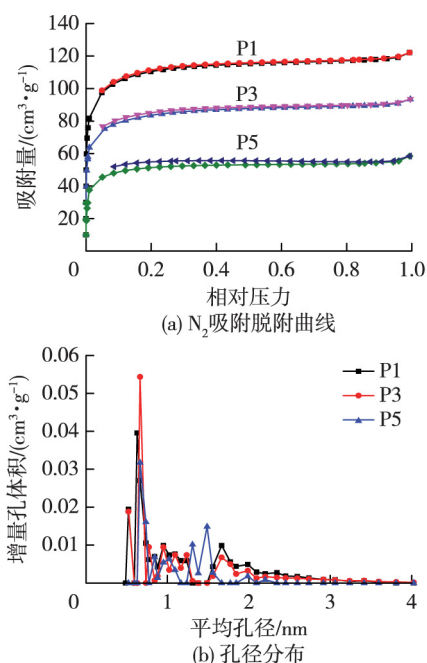


图 1 BTESE 粉体的 N₂ 吸附-脱附曲线和孔径分布
Fig.1 N₂ adsorption-desorption isotherms and pore size distributions of BTESE powders

表1是BTESE粉体的孔结构数据。由表1可知,随着煅烧次数增加,BTESE粉体的比表面积和孔体积均逐渐减小,比表面积由 $346.6 \text{ m}^2/\text{g}$ 下降至 $157.0 \text{ m}^2/\text{g}$,孔体积由 $0.184 \text{ cm}^3/\text{g}$ 下降至 $0.116 \text{ cm}^3/\text{g}$,孔结构趋于致密化。

表1 BTESE粉体的孔结构数据

Table 1 Pore structure data of BTESE powders

粉体	比表面积/ $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	孔体积/ $(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$
P1	346.6	0.184
P3	259.8	0.140
P5	157.0	0.116

图2为BTESE粉体的傅里叶变换红外光谱图。图谱中 2906 、 1415 和 1270 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, 770 和 1020 cm^{-1} 处分别对应Si—O—Si键的不对称振动峰和对称伸缩振动峰, 700 cm^{-1} 和 3450 cm^{-1} 处分别对应Si—C键和Si—OH键的伸缩振动峰^[21],表明3种BTESE粉体均具有完整的有机无机杂化网络结构。同时,随着煅烧次数的增加,BTESE粉体的Si—C键和Si—OH键的特征峰强度依次减弱。表明持续热处理会促进粉体中的硅羟基发生脱羟基反应和有机链段的分解,孔结构趋于致密化,这与表1中BTESE粉体的比表面积和孔体积的变化趋势一致。

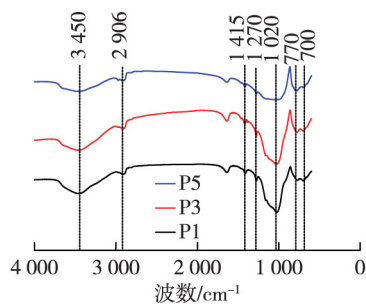


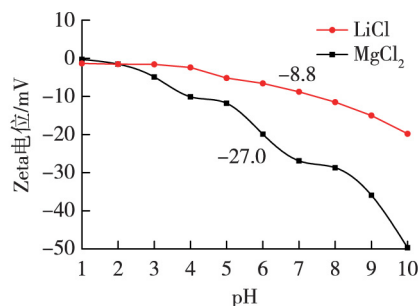
图2 BTESE粉体的FT-IR图谱

Fig.2 FT-IR spectra of BTESE powders

2.1.2 BTESE粉体的荷电性能

图3是BTESE粉体在 0.01 mol/L LiCl和 MgCl_2 溶液中的Zeta电位图。由图3可知,BTESE粉体在pH为1~10范围内的Zeta电位均为负值,表明粉体表面荷负电。Zeta电位绝对值随pH的增大不断增大,这是因为粉体荷负电,粉体的荷电基团和溶液中的 Li^+ 、 Mg^{2+} 、 H^+ 、 OH^- 结合。随着溶液pH增加, H^+ 浓

度降低,粉体对金属离子的吸附性增强,使得Zeta电位的绝对值呈上升趋势^[22-23]。当pH为7时,BTESE粉体分别在LiCl和 MgCl_2 溶液中的Zeta电位之差为 18.2 mV ,表明在中性电解质溶液中,BTESE粉体表面的电荷密度在一价和二价离子溶液中差异较大,有利于不同价态阳离子的分离^[24]。

图3 BTESE粉体在 0.01 mol/L LiCl和 MgCl_2 溶液中的荷电性能Fig.3 Zeta potential of BTESE powders immersed in LiCl and MgCl_2 solutions ($c=0.01 \text{ mol/L}$)

2.2 杂化 SiO_2 微孔膜的性能

2.2.1 杂化 SiO_2 微孔膜的微观形貌

图4是不同膜厚BTESE膜的SEM图。由BTESE膜的断面SEM图可观察到清晰的膜层,M1、M3和M5膜的厚度分别为 1.16 、 1.28 和 $1.45 \mu\text{m}$ 。随涂膜次数增加,膜厚逐渐增加。M3、M5膜的膜厚相较于M1膜分别增加了 0.12 和 $0.29 \mu\text{m}$ 。由于载体的吸浆能力的不同,涂膜次数不同,膜的厚度有较大差异。在平均孔径为 5 nm 的管式 TiO_2 膜上涂覆一次BTESE溶胶,膜厚为 $1.1 \mu\text{m}$ 左右,而在此基础上继续增大涂膜次数,膜厚的变化要小得多,约为 $0.1 \mu\text{m}$ 。

由BTESE膜的表面SEM图可知,随着膜厚的增加,BTESE膜表面更加平整,且3种膜厚下的BTESE膜均没有可见的裂纹或缺陷。因此,通过控制涂膜次数,可以制备出不同膜厚的BTESE膜,且3种不同膜厚均在文献[25]报道的有机硅膜临界膜厚范围内,可以保证膜的表面完整性。

2.2.2 杂化 SiO_2 微孔膜的纯水渗透性能

图5为3种不同膜厚的BTESE膜的纯水渗透率。随着膜厚的增加,BTESE膜的纯水渗透率发生了明显变化。M1、M3和M5膜的渗透率分别为 245.4 、 109.9 和 $29.2 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{MPa})$ 。当膜厚由 1.16 增加至 $1.28 \mu\text{m}$ 时,其纯水渗透率分别下降了 51% ,膜厚由 1.16 增加至 $1.45 \mu\text{m}$ 时,其纯水渗透率分别下降

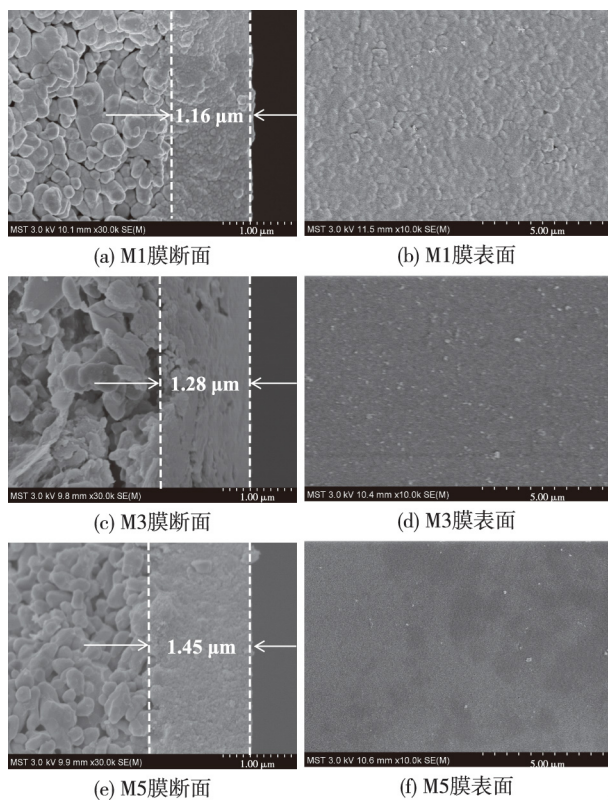


图 4 BTESE 膜断面和表面 SEM 图

Fig. 4 Cross-sectional and surface SEM images of BTESE membranes

了 87%。这是因为随着膜层厚度的增加, BTESE 膜表面更加平整, 微小缺陷得到弥补; 同时, 膜层厚度增加, 膜孔趋于致密, 传质阻力增大, 水分子透过阻力增大, 导致膜的纯水渗透率明显下降。

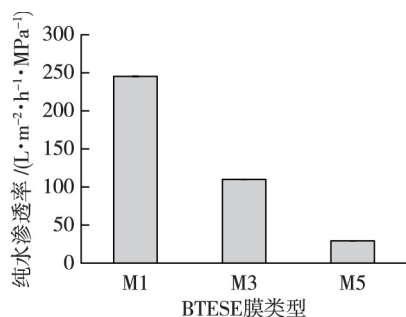


图 5 BTESE 膜的纯水渗透率

Fig.5 Pure water permeability of BTESE membranes

2. 2. 3 杂化 SiO₂ 微孔膜对 Mg²⁺、Li⁺ 的截留性能

图 6 为 3 种不同膜厚的 BTESE 膜在单组分 0.01 mol/L LiCl 和 MgCl₂ 溶液中的通量随压力的变化关系。从图 6 中可以看出, M1、M3、M5 膜的渗透通量随跨膜压差的变化呈线性变化, 符合 Darcy 定律。且同一膜厚

下 BTESE 膜在 0.01 mol/L LiCl 和 MgCl₂ 溶液中的渗透率相差不大。M1、M3、M5 膜分别在 LiCl 和 MgCl₂ 溶液中的渗透率为 225.9 和 242.6、97.1 和 112.0、26.0 和 23.3 L/(m²·h·MPa)。

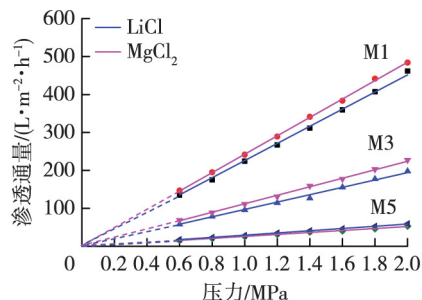


图 6 BTESE 膜在 0.01 mol/L LiCl 和 MgCl₂ 溶液中的通量随压力的变化关系

Fig. 6 Flux of BTESE membranes as a function of transmembrane pressures (test condition: LiCl and MgCl₂ solutions(c = 0.01 mol/L))

图 7 为 3 种不同膜厚的 BTESE 膜对单组分 0.01 mol/L LiCl 和 MgCl₂ 溶液的截留性能。由图 7 可见, M1、M2 和 M3 膜对 0.01 mol/L LiCl 溶液的截留率分别为 31.1%、58.1%和 66.3%, 对 0.01 mol/L MgCl₂ 溶液的截留率分别为 0.9%、1.5%和 2.4%。M2 和 M3 膜对 Li⁺ 和 Mg²⁺ 截留率的差值均大于 50%, 表明制备的 BTESE 膜具有良好的 Mg²⁺、Li⁺ 分离性能。且同一膜厚下的 BTESE 膜对 LiCl 溶液的截留率均大于对 MgCl₂ 溶液的截留率。这是因为 BTESE 膜表面荷负电, 由道南效应可知, 在渗透过程中, BTESE 膜对带负电的 Cl 离子产生排斥, 而带正电的 Mg²⁺ 和 Li⁺ 进入膜孔。由于膜表面荷负电, 对阳离子有强烈的吸引作用, 二价阳离子 Mg²⁺ 的电荷密度远大于一价阳离子 Li⁺ 的电荷密度。因此, 膜表面对 Mg²⁺ 的吸引力大于 Li⁺ 的吸引力, MgCl₂ 溶液比 LiCl 溶液更容易透过膜孔, 从而导致 BTESE 膜对 MgCl₂ 溶液的截留率相对较低^[24-26]。

由图 7 还可以看出, 随着膜厚的增加, BTESE 膜对 LiCl 和 MgCl₂ 溶液的截留率均逐渐增大。这是因为采用浸渍提拉法涂膜时, 被稀释的制膜液浓度、黏度均较低, 涂覆在管式 TiO₂ 膜上会存在大孔缺陷。但随着涂膜次数的增加, 新的膜层会修补上层膜层的表面缺陷, 使得膜表面大孔数量急剧下降, 膜层平均孔径减小, 导致膜对 LiCl 和 MgCl₂ 溶液的截留率逐渐提升。表 2 是本文制备的 BTESE 膜性能与文献的对

比。由表2可知,在0.01 mol/L的MgCl₂和LiCl溶液中,本文制备的M3膜具有较高的渗透性能(109.9 L/(m²·h·MPa))和良好的选择性(LiCl和MgCl₂溶液的截留率之差为56.6%)。

图8是在压力1.0 MPa、膜面流速2 m/s的条件下,M3膜的纯水渗透率和对0.01 mol/L LiCl溶液的截留率随过滤时间的变化。从图8中可以看出,在连续运行过程中,M3膜的纯水渗透率和对LiCl溶液的截留率基本保持稳定,纯水渗透率稳定在(109.9±2) L/(m²·h·MPa),对0.01 mol/L LiCl的截留率稳定在(50.4%±1%)。

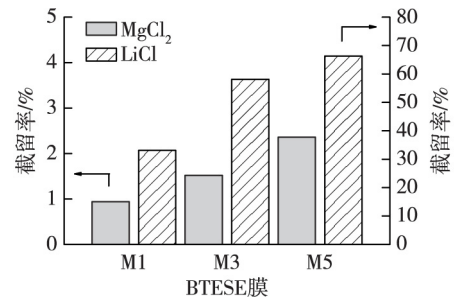


图7 BTESE膜对0.01 mol/L LiCl和MgCl₂溶液的高离子截留性能

Fig.7 The ion retention performance of BTESE membranes to LiCl and MgCl₂ solutions ($c=0.01$ mol/L)

表2 微孔膜对MgCl₂和LiCl溶液截留性能的对比

Table 2 Comparison of MgCl₂ and LiCl solutions rejections of microporous membranes

膜材料	$c(\text{MgCl}_2) / (\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	$c(\text{LiCl}) / (\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	纯水渗透率/ ($\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{MPa}^{-1}$)	截留率/%		文献
				MgCl ₂	LiCl	
DAPP/TMC-PAN	0.021	0.047	28	70.4	21.8	[27]
TFN-PHF	0.021	0.047	67	89.9	16.3	[28]
hPAN/PDA-NF	0.010	0.024	25	92.4	27.8	[29]
PEI-TMC	0.021	0.047	50	94.8	30.6	[5]
DPC-TFC	0.010	0.024	35	97.1	32.0	[30]
M3-BTESE	0.010	0.010	109.9±2	1.5	58.1	本文

注: DAPP/TMC-PAN为聚酰胺复合纳滤中空纤维膜; TFN-PHF为多羟基富勒烯新型薄膜纳米复合膜; hPAN/PDA-NF为新型聚乙烯亚胺纳滤膜; PEI-TMC为聚乙烯亚胺、均苯三甲酰氯复合膜; DPC-TFC为聚乙烯亚胺改性纳滤膜。

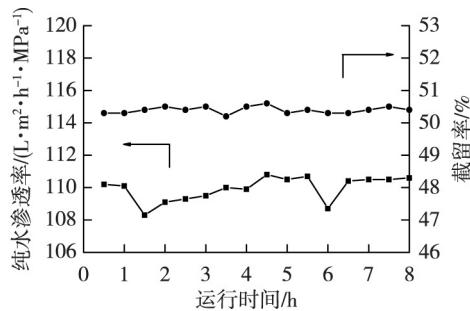


图8 M3膜的纯水渗透率和对0.01 mol/L LiCl溶液的截留率随时间的变化

Fig.8 Variation of rejections and permeabilities of M3 membrane with regard to 0.01mol/L LiCl solution as the operation time extended

3 结论

1) 通过控制涂膜1、3、5次,成功制备出不同膜厚且完整无缺陷的杂化SiO₂微孔膜,M1、M3和M5膜的膜厚分别为1.16、1.28和1.45 μm。

2) 随着膜厚的增加,杂化SiO₂微孔膜的纯水渗透率逐渐减小,对0.01 mol/L LiCl和MgCl₂溶液的截留率逐渐增加。

3) 膜厚是影响杂化SiO₂微孔膜对Li⁺、Mg²⁺截留性能的关键。当膜厚为1.28 μm时,M3膜的纯水渗透率为109.9 L/(m²·h·MPa),对0.01 mol/L LiCl和MgCl₂溶液的截留率分别为58.1%和1.92%。在1.0 MPa压力下过滤8 h后,其纯水渗透率和对LiCl溶液的截留率基本保持稳定。

参考文献:

- [1] 刘东帆,孙淑英,于建国.盐湖卤水提锂技术研究与发展[J].化工学报,2018,69(1):141.
- [2] 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(3):498.
- [3] 张海珍,丁浩,许振良.面向盐湖卤水和海水的锂资源膜法提锂现状与进展[J].水处理技术,2017,43(12):6.
- [4] KOTSUPALO N P, RYABTSEV A D, POROSHINAI A. Effect of structure on the sorption properties of chlorine-containing form of double aluminum lithium hydroxide[J]. Russian Journal of

- Applied Chemistry, 2013, 86(4): 482.
- [5] XU P, WANG W, QIAN X, et al. Positive charged PEI-TMC composite nanofiltration membrane for separation of Li⁺ and Mg²⁺ from brine with high Mg²⁺/Li⁺ ratio [J]. Desalination, 2019, 449: 57.
- [6] 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.
- [7] 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.
- [8] 田岳林. 无机膜与有机膜分离技术应用特性比较研究[J]. 过滤与分离, 2011, 21(1): 45.
- [9] 任建新. 膜分离技术及其应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.
- [10] 宋杰, 周勇, 高从堦. 有机-无机杂化复合膜的研究进展[J]. 水处理技术, 2013, 39(1): 7.
- [11] WANG Q, ZHANG G S, LI Z S, et al. Preparation and properties of polyamide/titania composite nanofiltration membrane by interfacial polymerization[J]. Desalination, 2014, 3(52): 38.
- [12] JIN L M, YU S L, SHI W X, et al. Synthesis of a novel composite nanofiltration membrane incorporated SiO₂ nanoparticles for oily wastewater desalination [J]. Polymer, 2012, 53(23): 5295.
- [13] WANG N X, LIU T J, SHEN H P, et al. Ceramic tubular MOF hybrid membrane fabricated through in situ layer-by-layer self-assembly for nanofiltration [J]. American Institute of Chemical Engineers, 2016, 62(2): 658.
- [14] 江志彬, 何远涛, 陈琪, 等. 功能性有机/无机杂化纳滤膜的研究进展[J]. 膜科学与技术, 2018, 38(2): 125.
- [15] CASTRICUM H L, KREITER R, van VEEN H M, et al. High-performance hybrid pervaporation membranes with superior hydrothermal and acid stability [J]. Journal of Membrane Science, 2008, 324: 111.
- [16] QI H. Preparation of composite microporous silica membranes using TEOS and 1, 2-bis(triethoxysilyl) ethane as precursors for gas separation [J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2011, 19(3): 404.
- [17] ABEJ N R, IBRAHIM S B, PUTHAI W, et al. Evaluation of non-commercial ceramic SiO₂-ZrO₂ and organosilica BTESE membranes in a highly oxidative medium: performance in hydrogen peroxide [J]. Journal of Membrane Science, 2016, 520: 740.
- [18] 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.
- [19] 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.
- [20] WU X X, LIU H Y, WEI Y B, et al. Negatively charged organic-inorganic hybrid silica nanofiltration membranes for lithium extraction [J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2019, 28: 3.
- [21] NGAMOU P H T, OVERBEEK J P, KREITER R, et al. Plasma-deposited hybrid silica membranes with a controlled retention of organic bridges [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2013, 1(18): 5567.
- [22] SZYMCZYK A, FIEVET P, MULLET M, et al. Comparison of two electrokinetic methods-electroosmosis and streaming potential-to determine the zeta-potential of plane ceramic membranes [J]. Journal of Membrane Science, 1998, 143: 189.
- [23] 陈雪方, 杨刚, 邢卫红, 等. pH 及盐对 DK 纳滤膜性能的影响 [J]. 南京工业大学学报(自然科学版), 2013, 35(06): 43.
- [24] SCHAEF J, van der BRUGGEN B, VANDECASTEELE C, et al. Influence of ion size and charge in nanofiltration [J]. Separation & Purification Technology, 1998, 14: 155.
- [25] KAPPERT E J, PAVLENKO D, MALZBENDER J, et al. Formation and prevention of fractures in sol-gel-derived thin films [J]. Soft Matter, 2015, 11(5): 882.
- [26] 尚伟娟, 王弘历, 涂丛慧, 等. 1-1 型单组分盐溶液中荷电膜膜电位的研究 [J]. 化学学报, 2009, 67(9): 969.
- [27] LI X, ZHANG C, ZHANG S, et al. Preparation and characterization of positively charged polyamide composite nanofiltration hollow fiber membrane for lithium and magnesium separation [J]. Desalination, 2015, 369: 26.
- [28] SHEN Q, XU S I, XU Z I, et al. Novel thin-film nanocomposite membrane with water-soluble polyhydroxylated fullerene for the separation of Mg²⁺/Li⁺ aqueous solution [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2019, 136(41): 48029.
- [29] ZHE Y, HUANG X, WANG J, et al. Novel polyethyleneimine/TMC-based nanofiltration membrane prepared on a polydopamine coated substrate [J]. Frontiers of Chemical Science & Engineering, 2018, 12(2): 273.
- [30] QI Y, ZHU L, SHEN X, et al. Polyethyleneimine-modified original positive charged nanofiltration membrane: removal of heavy metal ions and dyes [J]. Separation and Purification Technology, 2019, 222: 117.

(责任编辑 陈怡)