

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2024.21.013

# Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MWCNT改性纳滤膜对Mg<sup>2+</sup>/Li<sup>+</sup>的分离性能

陈亦洁<sup>1,2</sup>, 王 璘<sup>2</sup>, 孟晓荣<sup>1,2</sup>

(1. 西安建筑科技大学 化学与化工学院, 陕西 西安 710055; 2. 陕西省膜技术分离  
研究院 陕西省膜分离重点实验室, 陕西 西安 710055)

**摘 要:** 目前从高镁锂比盐湖卤水提取和分离锂相当困难,为提升Mg<sup>2+</sup>和Li<sup>+</sup>的分离效率,将四氧化三铁包覆的多壁碳纳米管(Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MWCNT)掺入超滤(UF)基膜中来优化荷正电纳滤(NF)膜的性能,研究了在磁场诱导条件下Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MWCNT掺杂对UF膜和NF膜形貌结构和表面性能的影响。磁场诱导Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MWCNT纳米粒子迁移到膜表面,最终落于UF基膜与聚酰胺层之间,提升纳滤膜渗透通量的同时提高了膜的荷正电性。当Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MWCNT掺杂量为0.5%(质量分数)时,改性NF膜对Mg<sup>2+</sup>和Li<sup>+</sup>显示出较高的选择分离性能,分离因子从纯复合NF膜的2.15提升至4.20,水通量提升至49.4 L/(m<sup>2</sup>·h·MPa)。

**关键词:** 镁锂分离; 荷正电纳滤膜; 四氧化三铁; 多壁碳纳米管; 改性

**中图分类号:** TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2024)21-0081-06

## Performance of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MWCNT Modified Nanofiltration Membranes for Separation of Mg<sup>2+</sup> and Li<sup>+</sup>

CHEN Yi-jie<sup>1,2</sup>, WANG Jin<sup>2</sup>, MENG Xiao-rong<sup>1,2</sup>

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China; 2. Key Laboratory of Membrane Separation of Shaanxi Province, Shaanxi Membrane Separation Technology Research Institute, Xi'an 710055, China)

**Abstract:** Currently, it is extremely challenging to extract and separate lithium from salt lake brine with a high Mg<sup>2+</sup>/Li<sup>+</sup> ratio. To enhance the separation efficiency of Mg<sup>2+</sup> and Li<sup>+</sup>, ferroferric oxide coated multi-walled carbon nanotube (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MWCNT) were integrated into the ultrafiltration (UF) based membrane to optimize the performance of the positive electrical nanofiltration (NF) membrane. The influences of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MWCNT doping on the morphology, structure, and surface properties of UF and NF membranes under magnetic field induction were examined. The Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MWCNT nanoparticles were induced by magnetic field to migrate towards the surface of the membrane and eventually dropped between the UF membrane and the polyamide layer. As the osmotic flux of the nanofiltration membrane was enhanced, the positive charge of the NF membrane was likewise augmented. When the doping content of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MWCNT was 0.5% (mass fraction), the modified NF membrane demonstrated a higher selective separation performance for Mg<sup>2+</sup> and Li<sup>+</sup>, with the separation factor increasing from 2.15 to 4.20 and the water flux rising to 49.4 L/(m<sup>2</sup>·h·MPa).

**Key words:** separation of magnesium and lithium; positive electrical NF membrane; ferroferric oxide; multi-walled carbon nanotube; modification

锂因具有极高的电化学活性、较低的氧化还原电位等优异性质,成为现代能源革命的研究热点。目前,全球59%的锂资源赋存在盐湖卤水中,且一般以LiCl等形式存在<sup>[1]</sup>,使得提取和分离锂变得相当困难,特别是高镁锂比的盐水。纳滤(NF)是一种压力驱动的膜分离技术,其分离作用主要由孔径筛分、静电排斥或吸附协同实现,膜表面的荷电性对镁和锂的分离性能具有较大影响<sup>[2]</sup>,由于锂和镁的化学性质及离子水合半径相似但携带电荷量不同,在NF膜应用中孔径筛分作用较小,静电排斥作用占主导<sup>[2]</sup>,因此高荷正电性的超薄复合纳滤膜对镁和锂具有更高的选择分离性能<sup>[3]</sup>。许多研究针对纳滤膜的成膜条件进行改性或寻找新型材料掺入以提高其渗透通量或选择性。无机纳米材料碳纳米管(CNTs)由于具有良好的分离性能以及较高的机械性和化学稳定性,已被广泛用于改善混合膜的性能<sup>[4]</sup>。但CNTs带负电、易团聚且在溶剂中难分散,限制了其在纳滤膜中的应用<sup>[5]</sup>。已有的研究表明,通过改性或外加磁场可以有效减弱CNTs的团聚<sup>[6-7]</sup>,但将两者结合的研究报道尚不多见。鉴于此,笔者通过在聚醚砜(PES)基膜中掺杂Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>改性的多壁碳纳米管(MWCNT),在磁场干预下制备表面含有大量质子化氨基的高荷正电性复合纳滤膜,调控制备参数,研究Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>改性的MWCNT对纳滤膜结构以及镁和锂分离性能的影响,从而实现对荷正电纳滤膜结构性能的优化。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验试剂

PES购自德国BASF公司。MWCNT(管径为3~15 nm,管长为15~30 μm,纯度>97%)购自国森领航科技公司,N,N-二甲基乙酰胺(DMAc,99.5%)、三甲酰氯(TMC,99%)、正己烷(98%)和聚乙烯亚胺(PEI,99%,相对分子质量为7 000)购自上海阿拉丁化学试剂公司;十二烷基硫酸钠(SDS)购自国药集团化学试剂有限公司;三氯化铁(FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O)、醋酸钠(NaAc·3H<sub>2</sub>O)、聚乙二醇1000(PEG1000)、乙二醇、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、碳酸钠(Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)、氯化镁(MgCl<sub>2</sub>)、氯化锂(LiCl)均购自天津市科密欧化学试剂公司;无水乙醇(99.7%,分析纯)购自天津市天力化学试剂公司;去离子水为实验室自制。

### 1.2 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MWCNT纳米粒子的制备

采用溶剂热法对羧基化碳纳米管(CNTs-

COOH)进行改性。具体方法如下:将1.35 g FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O溶解在40 mL乙二醇中形成均匀溶液,并加入CNTs-COOH/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>含量为10%的CNTs-COOH,搅拌均匀;随后,将1.0 g聚乙二醇1000和3.6 g NaAc·3H<sub>2</sub>O添加到该溶液中,并将该混合溶液搅拌1 h以上,直到获得均匀溶液为止;将混合溶液转移到衬有聚四氟乙烯的无污不锈钢高压釜中,在烘箱中于200 °C保持12 h;最后,将黑色沉淀物进行磁分离,然后用去离子水和乙醇洗涤几次,直到没有杂质为止。将所得产物冷冻干燥12 h,得到的黑色物质即为磁性碳纳米管。

### 1.3 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MWCNT聚醚砜超滤基膜的制备

采用相转化法制备超滤基膜。首先将一定量的Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MWCNT纳米粒子加入到溶剂DMAc中,超声处理30 min,而后依次缓慢加入PES、PVP以及LiCl。因为Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MWCNT纳米粒子有磁性,所以在80 °C水浴环境中用机械搅拌10 h的方式制备铸膜液。搅拌完成后将铸膜液置于60 °C的烘箱中过夜,去除气泡。之后在磁场环境中于无纺布上用平滑的刮膜棒匀速刮制,随后在磁场空气浴中停留15 s放入凝固浴中,而后置于去离子水中待用。

### 1.4 PEI/TMC荷正电纳滤膜的制备

以PEI单体为水相单体,加入0.1%的SDS作为表面活性剂、0.1%的Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>作为酸接受剂,常温搅拌形成均匀的水相溶液。以TMC为有机相单体,于正己烷中超声20 min,随后常温快速搅拌得到均匀混合的有机相溶液。在室温(25 °C)环境中,使PEI和TMC在膜表面的两相界面处进行聚合反应,并置于70 °C烘箱中20 min进一步固化纳滤膜。最后,将所有制得的复合NF膜储存在去离子水中待用。

### 1.5 膜的表征

采用衰减全反射傅里叶变换红外光谱(ATR-FTIR)分析膜表面的化学结构组成;采用场发射扫描电子显微镜(SEM)分析膜表面及横截面的形貌结构;通过接触角测试仪测定膜表面的亲水性;采用固体表面Zeta电位仪测定膜表面电荷性;采用电感耦合等离子体发射光谱法测定Mg<sup>2+</sup>和Li<sup>+</sup>浓度。

### 1.6 膜的性能测试

通过实验室制作的平板错流过滤装置测试样品膜(膜面积为16 cm<sup>2</sup>)的纯水通量(PWP)和截盐率R。在固定的跨膜过滤压力和室温(25 °C)环境下进行测试,过滤流速约为20 L/h。测试前每张样品膜

均经过0.5 h的预压稳定。为测试Mg<sup>2+</sup>和Li<sup>+</sup>的选择分离性能,将MgCl<sub>2</sub>和LiCl混合形成2 mg/L的模拟溶液,其中Mg<sup>2+</sup>和Li<sup>+</sup>的质量比保持在20:1。镁和锂的分离性能可以通过分离因子 $S_{Mg,Li}$ 来评估。

$$S_{Mg,Li} = \frac{C_{Mg,p}/C_{Li,p}}{C_{Mg,f}/C_{Li,f}} \quad (1)$$

式中: $C_{Mg,p}$ 和 $C_{Li,p}$ 分别为渗透液中Mg<sup>2+</sup>和Li<sup>+</sup>的浓度; $C_{Mg,f}$ 和 $C_{Li,f}$ 分别为进料中Mg<sup>2+</sup>和Li<sup>+</sup>的浓度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 超滤基膜的表征

分别将0、0.1%、0.3%、0.5%和1% (质量分数)的Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MWCNT共混至PES铸膜液中,制备出具有不同Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MWCNT掺杂量的UF膜,分别记作UF0、UF01、UF03、UF05、UF1,具有磁场诱导的掺杂UF膜分别记作UF01M、UF03M、UF05M、UF1M。

#### 2.1.1 膜表面成分

Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MWCNT掺杂UF膜的ATR-FTIR光谱如图1所示。可以看出,Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MWCNT掺杂量的不同对UF膜表面的化学结构几乎没有影响。在1 659 cm<sup>-1</sup>处的特征峰反映UF膜中掺杂的Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MWCNT上—COOH的存在。对比磁场诱导前后的UF膜可知,磁场诱导后—COOH吸收峰强度明显减小,由此可以推测,磁场诱导会导致UF膜表面—COOH基团含量的减少。

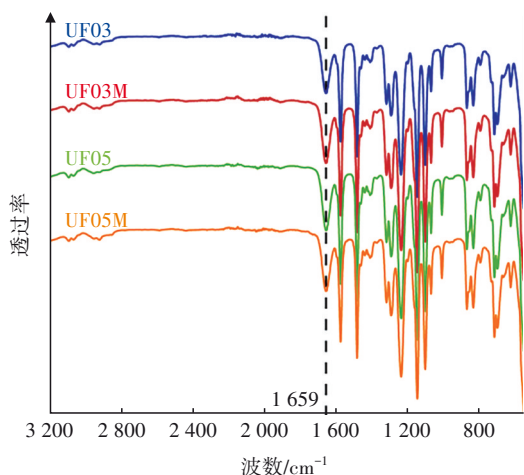


图1 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MWCNT掺杂UF膜的ATR-FTIR光谱

Fig.1 ATR-FTIR spectrum of UF membrane with Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MWCNT doping

#### 2.1.2 形态和结构

图2所示为Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MWCNT纳米粒子的SEM图像,可以清晰地看到被Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>包裹的羧基碳纳米管,

并且它们大多四处分散,只有少数几处呈现团聚状态,由此可证明Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>的掺杂改性能改善MWCNT易团聚的缺点。为研究Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MWCNT掺杂后对UF基膜形态结构的影响,采用SEM观测UF05M膜的表面和横断面,结果如图3所示。从图3(a)可以看到膜表面有明显且均匀分布的凸起,放大倍数后,从图3(b)可以清晰看出这些凸起是被磁场吸引到膜顶层的Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MWCNT纳米粒子;从图3(c)可以看到,Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MWCNT纳米粒子非常均匀地分布在膜孔及顶层,且Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MWCNT纳米粒子分布的密集程度很高,大多聚集在膜的大孔结构里。

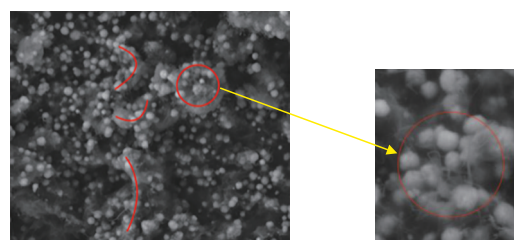
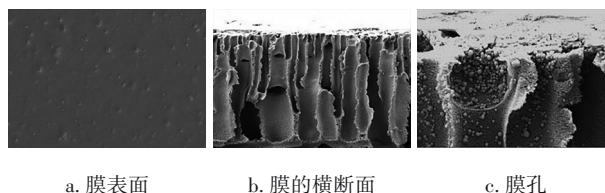


图2 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MWCNT纳米粒子的SEM图像

Fig.2 SEM image of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MWCNT nanoparticles



a. 膜表面 b. 膜的横断面 c. 膜孔

图3 UF05M膜表面及横断面的SEM图像

Fig.3 SEM image of surface and cross section of UF05M membrane

#### 2.1.3 渗透性能及表面特性

Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MWCNT掺杂UF膜的Zeta电位如图4所示。可以看出,Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MWCNT可以提高UF基膜表面的电荷性,随着Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MWCNT掺杂量的增加,膜表面正电性逐渐增强;并且,磁场的叠加使得Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MWCNT大量聚集在基膜表面,使其表面正电性提升得更为明显。具有磁场诱导、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MWCNT掺杂量为0.5%的UF膜的电荷性最优。另外测得,UF0膜的亲水接触角为74.45°,UF01、UF03、UF05、UF1的亲水接触角分别为73.00°、74.72°、73.49°、79.28°,UF01M、UF03M、UF05M、UF1M的亲水接触角分别为70.87°、70.13°、69.69°、71.09°。可以看出,当Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MWCNT掺杂量为0.1%和0.5%时,UF膜的亲水性得到增强;磁场诱导可以有效提升UF膜表面的亲水性。



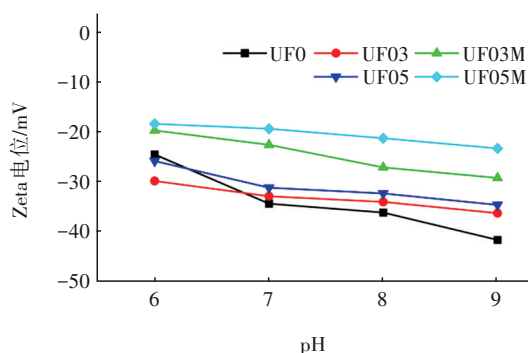
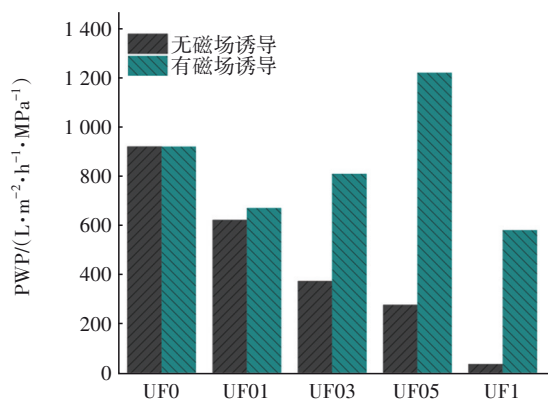
图4  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MWCNT}$  掺杂UF膜的Zeta电位Fig.4 Zeta potential of UF membrane with  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MWCNT}$  doping

图5为 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MWCNT}$ 掺杂UF膜的纯水通量。相比无磁场诱导,具有磁场诱导的 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MWCNT}$ 掺杂UF膜具有更高的纯水通量,其中最明显的是UF05膜,经磁场诱导后其纯水通量从 $281.3 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{MPa})$ 提升至 $1224.4 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{MPa})$ 。当 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MWCNT}$ 掺杂量为0.1%时,在磁场诱导下UF膜的纯水通量只有 $675.0 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{MPa})$ ,这可能是由于 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MWCNT}$ 的掺杂量过小,即使有磁场诱导也无法均匀分散开,进而无法体现出渗透性能的提高。随着掺杂量增加至1%时,膜的纯水通量急剧下降,这可能是由于 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MWCNT}$ 纳米粒子的密集程度过高致使膜孔堵塞。结合亲水接触角的结果可以得出,在膜的渗透性能方面, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MWCNT}$ 的最佳掺杂量为0.5%。

图5  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MWCNT}$  掺杂UF膜的纯水通量Fig.5 Pure water flux of UF membrane with  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MWCNT}$  doping

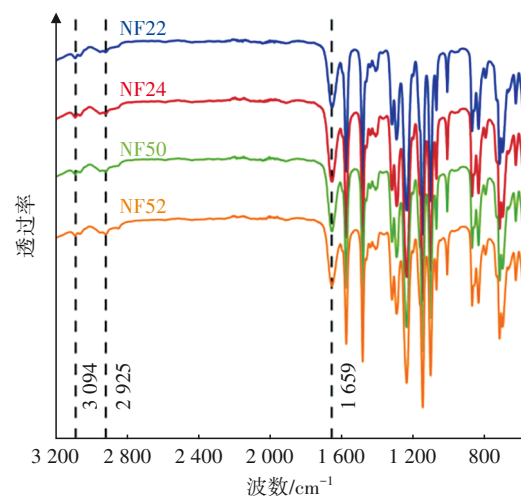
## 2.2 MWCNT有序性对复合纳滤膜的影响

将以浓度为0.22%、0.24%、0.50%、0.52%的PEI制备的PES复合纳滤膜依次记作NF22、NF24、NF50、NF52。将以磁场诱导、 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MWCNT}$ 掺杂量

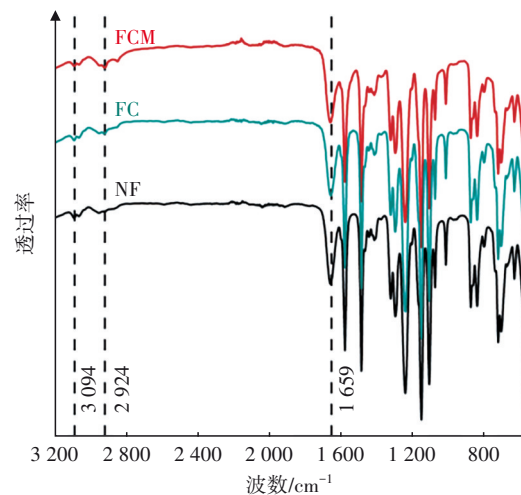
为0.5%的UF膜为基膜条件下制备的复合纳滤膜记作FCM膜,以无磁场诱导、 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MWCNT}$ 掺杂量为0.5%的UF膜为基膜条件下制备的复合纳滤膜记作FC膜。

### 2.2.1 膜表面成分

图6(a)显示了不同PEI浓度下NF膜的ATR-FTIR光谱。酰胺I谱带在 $1659 \text{ cm}^{-1}$ 处的特征峰对应C=O键的拉伸振动,这表明PEI单体的氨基和TMC单体的酰氯基团成功聚合形成聚酰胺。在2925和 $3094 \text{ cm}^{-1}$ 处存在着明显的胺的特征峰,表明PEI单体中的氨基过量并残留在了聚酰胺层表面。



a. 不同PEI浓度下NF膜的ATR-FTIR光谱



b. NF膜、FC膜及FCM膜的ATR-FTIR光谱

图6 不同纳滤膜的ATR-FTIR光谱

Fig.6 ATR-FTIR spectrum of different NF membranes

在图6(b)中,除了 $1659 \text{ cm}^{-1}$ 处的酰胺特征峰表明界面聚合成功发生外,在 $3094$ 和 $2924 \text{ cm}^{-1}$ 处都可以检测到更为明显的胺的特征峰,对应表明复

合纳滤膜表面具有过量的伯胺和仲胺。对比吸收峰强度可知FCM膜的仲胺数量更多,相应的其膜表面荷正电性更强。

### 2.2.2 形态和结构

为进一步研究磁场诱导掺杂Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MWCNT纳米粒子对复合NF膜形态结构的影响,对PES UF基膜、聚酰胺纳滤膜以及FC膜和FCM膜进行SEM分析,结果见图7。

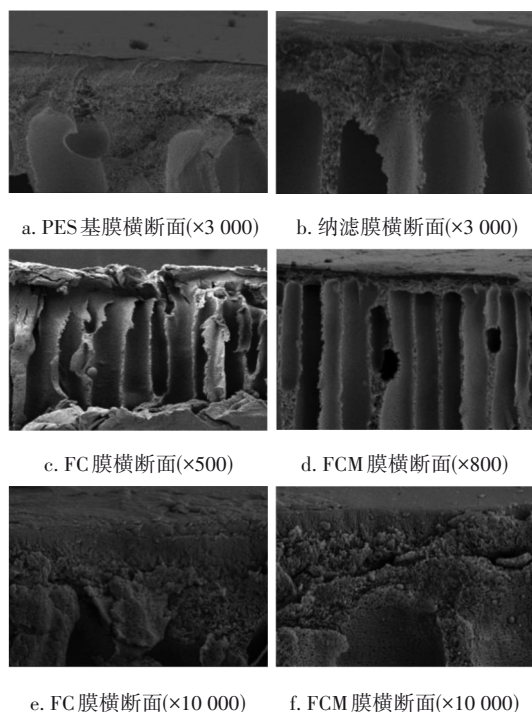


图7 PES基膜、纳滤膜、FC膜和FCM膜横断面的SEM图像  
Fig.7 SEM images of cross section of PES base membrane, NF membrane, FC membrane and FCM membrane

从图7(a)和(b)可以看出,致密且较薄的聚酰胺层已经成功形成并附着在了PES UF基膜上。复合NF膜表层较薄的特点可对其纯水通量产生积极作用。从图7(d)中FCM膜的横断面可以看到,聚酰胺层较为均匀地附着在基膜表面。从图7(c)和(e)可以看到,无磁场诱导时,Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MWCNT纳米粒子大多分布在UF基膜的大孔结构中,并且极易团聚成体积较大的球状,聚酰胺层中极少出现Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MWCNT纳米粒子。而从图7(d)和(f)可以看出,在磁场诱导下,Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MWCNT纳米粒子夹在聚酰胺层和UF基膜之间,甚至有一部分因为聚酰胺层较薄的原因扩散到其中。

### 2.2.3 膜性能测试

不同纳滤膜表面的Zeta电位如图8所示。可以

看出,纯PES纳滤膜表面在pH约为7.2时呈电中性,相同pH下FC膜和FCM膜表面都呈强正电性;无磁场诱导的改性纳滤膜(FC膜)表面在pH约为8.5时呈电中性,相同pH下FCM膜表面依旧为正电性。据此可知,PEI-TMC复合NF膜表面在中性溶液(pH=7)环境中呈正电性;磁场诱导下掺杂Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MWCNT纳米粒子可以大幅度提高复合NF膜表面的正电荷。

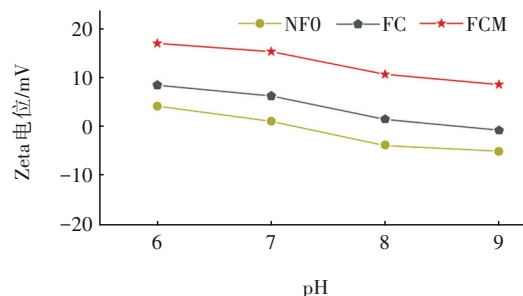


图8 不同纳滤膜表面的Zeta电位

Fig.8 Zeta potential of UF, NF, FC and FCM membranes

为了进一步研究FCM膜表面的强荷正电性对Mg<sup>2+</sup>和Li<sup>+</sup>分离效果的影响,将FCM膜与无Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MWCNT掺杂和无磁场诱导的NF膜以及无磁场诱导有Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MWCNT掺杂的FC膜的分离和渗透性能进行对比。结果显示,NF膜、FC膜和FCM膜对Mg<sup>2+</sup>的截留率分别为58.8%、66.1%、78.5%,对Li<sup>+</sup>的截留率分别为11.32%、8.22%、9.67%,对Mg<sup>2+</sup>和Li<sup>+</sup>两者截留率的差值分别为47.48%、57.88%、68.83%;NF膜、FC膜和FCM膜的分离因子 $S_{Mg, Li}$ 分别为2.15、2.71、4.20,纯水通量分别为40.6、41.9、49.4 L/(m<sup>2</sup>·h·MPa)。可以看出,FCM膜对Mg<sup>2+</sup>的截留率更高、分离因子 $S_{Mg, Li}$ 更大,表明FCM膜对Mg<sup>2+</sup>和Li<sup>+</sup>的分离效果更好。FCM膜的纯水通量最高,其次是无磁场诱导的FC膜,普通NF膜的纯水通量最低。结合膜横断面的SEM图像可知,无磁场诱导时,Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MWCNT纳米粒子易团聚成球并存在于UF基膜大孔结构中,这无疑会造成膜孔堵塞,从而降低复合纳滤膜的纯水通量。而从图3可以看到,大量Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MWCNT纳米粒子受到磁场吸引向UF膜顶层及表面迁移并有序分散,在表层中被磁场定位而增加更多的水通道,提升了FCM膜的纯水通量。结合Zeta电位的测定结果可知,具有磁场诱导且掺杂Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MWCNT纳米粒子的UF基膜改善了原本无磁场诱导且掺杂Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MWCNT的UF膜表现出的荷负

电性;有磁场诱导的改性纳滤膜(FCM膜)表面荷正电性也高于无磁场诱导的改性纳滤膜(FC膜)。加上PEI与TMC结合形成的聚酰胺层存在大量未反应的质子化氨基,而这些氨基所携带的正电荷与之结合后形成的复合NF膜整体的荷正电性更强。根据Donnan排斥定理,当膜表面带正电荷时,阴离子 $\text{Cl}^-$ 会因静电效应率先通过纳滤膜,而膜两侧溶液需保持电中性,此时阳离子才紧接着穿过膜。 $\text{Mg}^{2+}$ 所带正电荷量大于 $\text{Li}^+$ ,且 $\text{Mg}^{2+}$ 的水合半径更大,则 $\text{Li}^+$ 更容易通过而 $\text{Mg}^{2+}$ 更容易被截留。因此具有高荷正电性的FCM膜对 $\text{Mg}^{2+}$ 和 $\text{Li}^+$ 具有更高的选择分离性能,使得两者的分离效果得到提升。

### 3 结论

① 在PES超滤基膜中混合掺杂一定量的 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MWCNT}$ 纳米粒子,经磁场诱导后通过界面聚合法制备出渗透性能优良且具有高荷正电性的改性纳滤膜。

② 借助ATR-FTIR、SEM和Zeta电位仪研究了复合纳滤膜的表面与结构特性,发现 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 削弱了MWCNT-COOH本身的负电性,增强了PEI-TMC复合纳滤膜整体的荷正电性。

③ 与PES纳滤膜及无磁场诱导的改性纳滤膜相比,具有磁场诱导的 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MWCNT}$ 改性荷正电纳滤膜的纯水通量提升至 $49.4 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{MPa})$ , $\text{Mg}^{2+}$ 和 $\text{Li}^+$ 的分离性能也有所提升,分离因子 $S_{\text{Mg,Li}}$ 从2.15增加至4.20。该研究为提锂领域中纳滤膜的应用优化提供了参考。

### 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):141-155.  
LIU Dongfan, SUN Shuying, YU Jianguo. Research and development on technique of lithium recovery from salt

lake brine [J]. CIESC Journal, 2018, 69(1): 141-155 (in Chinese).

- [2] XU P, HONG J, QIAN X M, *et al.* "Bridge" graphene oxide modified positive charged nanofiltration thin membrane with high efficiency for  $\text{Mg}^{2+}/\text{Li}^+$  separation [J]. Desalination, 2020, 488: 114522.  
[3] XU P, WANG W, QIAN X M, *et al.* Positive charged PEI-TMC composite nanofiltration membrane for separation of  $\text{Li}^+$  and  $\text{Mg}^{2+}$  from brine with high  $\text{Mg}^{2+}/\text{Li}^+$  ratio [J]. Desalination, 2019, 449: 57-68.  
[4] ZHAO F Y, JI Y L, WENG X D, *et al.* High-flux positively charged nanocomposite nanofiltration membranes filled with poly (dopamine) modified multiwall carbon nanotubes [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 8(10): 6693-6700.  
[5] HUANG Y Y, ZHENG Y D, SONG W H, *et al.* Poly (vinyl pyrrolidone) wrapped multi-walled carbon nanotube/poly (vinyl alcohol) composite hydrogels [J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2011, 42(10): 1398-1405.  
[6] LIU C N, WANG W Y, ZHU L Y, *et al.* High-performance nanofiltration membrane with structurally controlled PES substrate containing electrically aligned CNTs [J]. Journal of Membrane Science, 2020, 605: 118104.  
[7] DARAEI P, MADAENI S S, GHAEMI N, *et al.* Fouling resistant mixed matrix polyethersulfone membranes blended with magnetic nanoparticles: study of magnetic field induced casting [J]. Separation and Purification Technology, 2013, 109: 111-121.

作者简介:陈亦洁(1997-),女,河南济源人,硕士,研究方向为纳滤膜在环境保护中的应用。

E-mail:854332732@qq.com

收稿日期:2022-01-26

修回日期:2022-03-24

(编辑:刘贵春)