

荷正电耐酸碱复合纳滤膜及其制备方法与应用

技术领域

本发明涉及膜领域，具体地，涉及一种荷正电耐酸碱复合纳滤膜及其制备方法与应用。

5

背景技术

纳滤是以压力为驱动力的膜分离过程，纳滤膜介于超滤膜与反渗透膜之间，孔径尺寸为 1-2nm，截留分子量为 200-2000Da。由于分离效率高、能耗低、占地面积小等诸多优势，纳滤分离广泛应用于废水处理、海水淡化、化工分离、食品药品加工等诸多领域，在现代分离纯化中占据重要地位。

纳滤分离的机理较为复杂，目前普遍认为纳滤分离性能是尺寸筛分效应和 Donnan 效应共同作用的结果，除了膜本身的疏密程度外，纳滤分离过程存在显著的电荷选择性。聚酰胺薄膜复合纳滤膜是应用最广泛的商品纳滤膜，膜表面酰氯基团水解形成大量的羧基，使膜表面呈荷负电性。由于 Donnan 效应的影响，膜对高价阳离子去除率低，限制了其在一些特殊领域的应用。比较有代表性的包括盐湖卤水提锂中 Mg^{2+} 和 Li^{+} 的分离、饮用水水质软化、重金属废水处理、粗盐精制以及食品行业中特殊物质的浓缩和分离等。此外，在截留正电离子和染料分子的过程中，荷正电纳滤膜具有更好的抗污染性能。基于以上，高性能荷正电纳滤膜具有良好的应用前景。

除了膜的荷电性质，一些应用场景对膜的耐酸性也有更高的要求。一种应用场景是湿法冶金工艺的废水处理。湿法冶金工艺中得到含有锂、镍、钴、锰等金属阳离子的酸性浸出液，荷正电纳滤膜可实现一价与高价阳离子的有效分离，后续采用反渗透技术分别进行浓缩富集，从而实现资源的综合利用。吸附-膜法组合提锂工艺中，吸附剂的解吸过程需要在酸性条件

25

下进行，致使纳滤过程的原溶液呈酸性。然而，酸性条件下，聚酰胺结构中的 C=O 键易受 H^+ 的亲核电子攻击，酰胺键发生水解，致使膜分离层结构遭到破坏，截留性能下降。

纳滤膜的另一应用场景是酸性电镀废水的处理。电镀是一种通过电化
5 学技术调控金属、非金属的表面性质，以获得理想的表面耐腐蚀性、导电性、装饰性的工艺过程。电镀在我国广泛使用，每年产生大量废水，占工业废水总排放量 20% 左右。电镀废水中含大量有毒有害物质，其中含铜、镍、铬、锌等重金属离子的废水占约 40%，且电镀工艺中常用的酸洗活化过程使上述废水呈酸性。酸性电镀废水的综合处理，是环境保护的要求，
10 也是工业废水资源化循环利用，以降本增效的有效手段。目前，电镀废水中的重金属离子的有效回收已成为电镀行业可持续发展的关键问题。

常规化学沉淀法存在毒害性污泥量大、重金属资源回收率低等问题，相较而言膜分离技术具有分离效率高、无二次污染、能耗低、操作方便等特点，已被广泛用于回收电镀废水中的铜、镍、铬、锌等金属离子，其中
15 纳滤分离在上述过程中具有良好的应用前景。目前普遍认为纳滤分离性能是尺寸筛分效应和 Donnan 效应共同作用的结果，除了膜本身的疏密程度外，纳滤分离过程存在显著的电荷选择性。聚酰胺薄膜复合纳滤膜是应用最广泛的商品纳滤膜，膜表面酰氯基团水解形成大量的羧基，使膜表面呈荷负电性。由于 Donnan 效应的影响，膜对高价阳离子去除率低，导致对铜、
20 镍、铬、锌等金属离子的回收率低。

除了膜的荷电性质，酸性电镀废水的处理对膜的耐酸性也有更高的要求。酸性条件下，常规聚酰胺纳滤膜结构中的 C=O 键易受 H^+ 的亲核电子攻击，酰胺键发生水解，致使膜分离层结构遭到破坏，截留性能下降。为了保证纳滤膜的结构稳定性，进水 pH 需要进行调节，不仅增大了药剂的用量，
25 也使处理工艺变得更加复杂。

纳滤膜的又一应用场景的是硫酸法生产钛白粉的废水处理。钛白粉的

主要成分是二氧化钛，安全无毒，广泛应用于涂料、造纸、印刷、化纤、塑料、橡胶等工业领域，其中涂料占六成以上。我国是钛白粉的生产大国，自 2019 年起，我国钛白粉的总体规模已高居世界第一，其中，硫酸法生产钛白粉产量占全部钛白粉产量的九成以上。在硫酸法生产钛白粉的过程中，
5 每生产 1 吨钛白粉，相对应的会产生 8-10 吨浓度在 15-20wt% 的废硫酸，上述废硫酸溶液中含有约 5wt% 的 Fe^{2+} ，还有少量的铝、锰、钙、镁等金属硫酸盐。如何解决硫酸法钛白粉酸性废水的低成本处理和无污染排放，是困扰我国钛白粉工业发展的首要难题。

目前国内钛白粉企业对于废酸综合治理主要采用中和、废酸浓缩、净化提纯三种工艺。其中碱中和法是应用最普遍的废酸处理工艺，但是该过程不仅无法分离和回收废酸中的硫酸及众多有价金属，还会产生以硫酸钙为主要成分的钛石膏和其他固体废物，这些固废的处理又成为新的难题。随着膜分离技术的发展，纳滤为钛白粉酸性废水处理提供了一种新的选择，基于尺寸筛分和 Donnan 效应，纳滤膜可选择性地分离一价和二价离子，在
15 上述过程中具有良好的应用前景。此外，膜处理工艺流程短、操作简单、生产成本较低，在废酸处理的同时还可实现硫资源的回收利用，对于钛白粉产业的绿色可持续发展具有重要的意义。

问题在于，目前商品化的聚酰胺纳滤膜不耐酸，酸性条件下，聚酰胺结构中的 $\text{C}=\text{O}$ 键易受 H^+ 的亲核电子攻击，酰胺键发生水解，致使膜分离层
20 结构遭到破坏，截留性能显著下降。此外，聚酰胺膜表面酰氯基团水解形成大量的羧基，使膜表面呈荷负电性，由于 Donnan 效应的影响，膜对 Fe^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等二价阳离子去除率低，相较而言，荷正电纳滤膜更加满足上述应用场景的需求。

因此，亟需开发一种制备方法简单、耐酸性能优异的荷正电纳滤膜，
25 以克服现有纳滤膜在上述应用场景中的局限性。特别是，亟需开发一种制备方法简单、耐酸性能优异的荷正电纳滤膜，以增强纳滤分离过程中的

Donnan 效应，实现对目标金属阳离子的有效分离和回收。

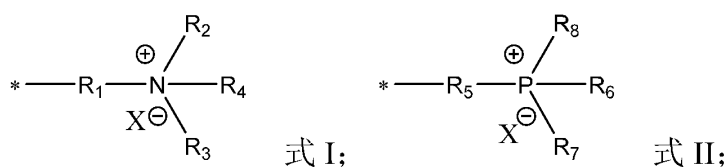
发明内容

本发明的目的是为了克服现有的纳滤膜存在酸碱耐受性差且金属分离效率低的问题，而提供一种荷正电耐酸碱复合纳滤膜及其制备方法与应用，该荷正电耐酸碱复合纳滤膜中分离层的特定的聚合物结构具有良好的化学惰性与较高的氢键密度，使得该分离层具有较高的耐酸碱性；而接枝特定的季铵盐基团和/或季磷盐基团，能够增强膜表面的正电性，使得该纳滤膜在保持高的水通量的同时，具有优异的对二价及高价金属离子的截留效果和高的金属分离系数。

为了实现上述目的，本发明第一方面提供了一种荷正电耐酸碱复合纳滤膜，其中，所述荷正电耐酸碱复合纳滤膜依次包括底层、多孔中间层和耐酸碱分离层；

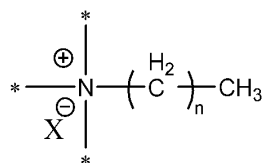
其中，所述耐酸碱分离层包含：

(1) 通过 N 原子接枝到所述耐酸碱分离层上的式 I 所示的季铵盐基团和/或式 II 所示的季磷盐基团；

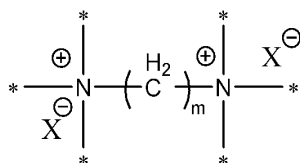


其中， R_1 为 C1-C9 的取代或未取代的亚烷基或亚苯基； R_2 、 R_3 、 R_4 各自独立地选自 C1-C3 的烷基或苯基； R_5 为 C1-C6 的亚烷基、亚苯基或 C7-C10 的亚芳烷基； R_6 、 R_7 、 R_8 各自独立地为苯基或 C7-C10 的芳烷基；X 为卤素；或者

(2) 季铵盐结构，其中所述季铵盐结构包含式 III 所示结构式和/或式 IV 所示结构式，



式 III;



式 IV;

X 为卤素; n 为 0-10 的整数; m 为 2-10 的整数;

其中, 所述耐酸碱分离层选自聚脲分离层、聚三嗪胺分离层、聚磺酰胺分离层、聚(三嗪胺-脲)分离层、聚(磺酰胺-脲)分离层、聚(三嗪胺-磺酰胺)分离层和聚(三嗪胺-磺酰胺-脲)分离层中的至少一种。

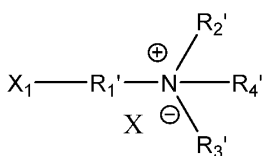
本发明第二方面提供了一种荷正电耐酸碱复合纳滤膜的制备方法, 其中, 所述制备方法包括以下步骤:

S1、在搅拌的条件下, 将包含卤代季铵盐和/或卤代季磷盐、催化剂的第一溶液添加至含多元胺的第二溶液中, 进行反应, 得到改性多元胺;

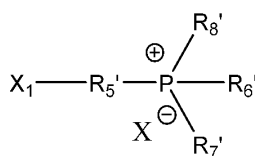
10 S2、在底层上制备多孔支撑层;

S3、将多孔支撑层的表面与包含步骤 S1 的改性多元胺的水相进行第一接触后, 再与含有多元极性单体的有机相进行第二接触后, 经热处理, 得到所述荷正电耐酸碱复合纳滤膜;

15 所述卤代季铵盐具有式 1 所示的结构; 所述卤代季磷盐具有式 2 所示的结构;



式 1;



式 2;

其中, R₁' 为 C1-C9 的取代或未取代的亚烷基或亚苯基; R₂'、R₃'、R₄' 各自独立地选自 C1-C3 的烷基或苯基; R₅' 为 C1-C6 的亚烷基、亚苯基或 C7-C10 的亚芳烷基; R₆'、R₇'、R₈' 各自独立地为苯基或 C7-C10 的芳烷基;

20 X 和 X₁ 各自独立地为卤素。

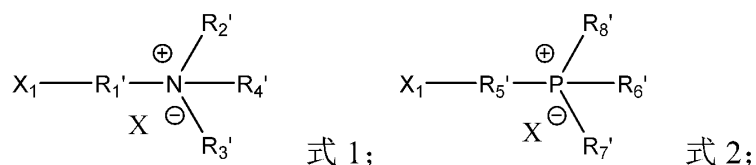
本发明第三方面提供了一种荷正电耐酸碱复合纳滤膜的制备方法, 其

中，所述方法包括以下步骤：

S1'、在底层上依次制备多孔支撑层、耐酸碱分离层，得到复合膜；

S2'、将所述复合膜与包含催化剂、卤代季铵盐和/或卤代季磷盐的水溶液接触，干燥，得到所述荷正电耐酸碱复合纳滤膜；

5 所述卤代季铵盐具有式 1 所示的结构；所述卤代季磷盐具有式 2 所示的结构；



其中，R₁'为 C1-C9 的取代或未取代的亚烷基或亚苯基；R₂'、R₃'、R₄'各自独立地选自 C1-C3 的烷基或苯基；R₅'为 C1-C6 的亚烷基、亚苯基或
10 C7-C10 的亚芳烷基；R₆'、R₇'、R₈'各自独立地为苯基或 C7-C10 的芳烷基；
X 和 X₁ 各自独立地为卤素。

本发明第四方面提供了一种荷正电耐酸碱复合纳滤膜的制备方法，其中，所述制备方法包括以下步骤：

S1''、在底层上制备多孔支撑层；

15 S2''、将步骤 S1'' 得到膜层依次与含有叔胺基团的多元胺的水相进行第一接触，与含有多元极性单体的有机相进行第二接触，经热处理后，得到包含耐酸碱分离层的复合纳滤膜；

S3''、将复合纳滤膜与含有卤代烷烃和催化剂的有机溶液进行第三接触，经干燥，得到所述荷正电耐酸碱复合纳滤膜。

20 本发明第五方面提供了一种由上述制备方法制得的荷正电耐酸碱复合纳滤膜。

本发明第六方面提供了一种上述荷正电耐酸碱复合纳滤膜在水处理领域中的应用。

通过上述技术方案，本发明提供的荷正电耐酸碱复合纳滤膜及其制备方法和应用获得以下有益的效果：

本发明提供的荷正电耐酸碱复合纳滤膜的分离层中特定的聚合物结构赋予分离层良好的化学惰性与较高的氢键密度，使得分离层具备良好的耐
5 酸碱性；耐酸碱分离层通过 N 原子接枝特定的季铵盐基团和/或季磷盐基团，或者耐酸碱分离层中存在季铵盐基团，使得纳滤膜的正电荷密度显著提高，利用正电荷之间的排斥效应提高了纳滤膜对 Mg^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Fe^{2+} 等二价及高价金属阳离子的截留效果，进而在保持纳滤膜高的水通量的同时，提高纳滤膜的金属分离效率。

10 本发明第二方面中提供的荷正电耐酸碱复合纳滤膜的制备方法，将卤代季铵盐和/或卤代季磷盐在碱性催化剂的作用下与多元胺反生化学反应，对多元胺进行改性，改性后的多元胺与极性单体发生聚合反应，引入具有强共轭效应和良好化学惰性的基团，均使得纳滤膜的耐酸碱性大大提高；同时，分离膜表面的正电荷密度高，提高了纳滤膜对 Mg^{2+} 的截留效果，提
15 高纳滤膜的镁锂分离效率，同时还能保持纳滤膜较高的水通量。

本发明第三方面中提供的荷正电耐酸碱复合纳滤膜的制备方法，制得的荷正电耐酸碱复合纳滤膜包含良好的化学惰性基团，具有较高的氢键密度，使得纳滤膜具有良好的耐酸碱性；而后接枝特定的季铵盐基团和/或季磷盐基团，使得纳滤膜表面的正电荷密度显著提高，利用正电荷之间的排
20 斥效应提高了纳滤膜对二价及高价重金属离子的截留效果，同时保持良好的水通量。

本发明第四方面中提供的荷正电耐酸碱复合纳滤膜的制备方法，卤代烷烃在碱性催化剂的作用下与耐酸碱分离层中的叔胺反生化学反应，将叔胺转化为带正电荷的季铵盐基团，通过正电荷之间的排斥效应提高了纳滤
25 膜对二价及高价金属阳离子的截留能力，同时还能使得荷正电耐酸碱复合纳滤膜保持较高的水通量。

附图说明

图 1 是本发明实施例 A1 制得的荷正电耐酸碱复合纳滤膜的红外光谱。

图 2 是本发明实施例 B1 制得的荷正电耐酸碱复合纳滤膜表面磷元素的

5 XPS 谱图。

图 3 是本发明实施例 C1 制得的荷正电耐酸碱复合纳滤膜表面氮元素的

XPS 谱图。

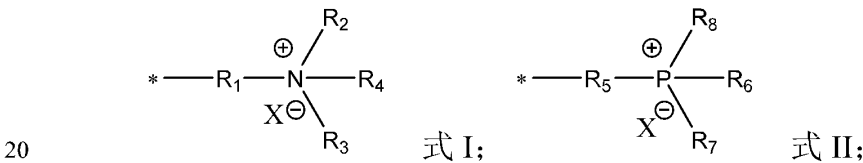
具体实施方式

10 在本文中所披露的范围的端点和任何值都不限于该精确的范围或值，
这些范围或值应当理解为包含接近这些范围或值的值。对于数值范围来说，
各个范围的端点值之间、各个范围的端点值和单独的点值之间，以及单独
的点值之间可以彼此组合而得到一个或多个新的数值范围，这些数值范围
应被视为在本文中具体公开。

15 本发明第一方面提供了一种荷正电耐酸碱复合纳滤膜，其中，所述荷
正电耐酸碱复合纳滤膜依次包括底层、多孔中间层和耐酸碱分离层；

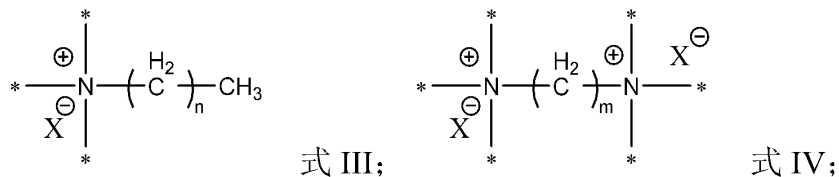
其中，所述耐酸碱分离层包含：

(1) 通过 N 原子接枝到所述耐酸碱分离层上的式 I 所示的季铵盐基团
和/或式 II 所示的季磷盐基团；



其中，R₁ 为 C1-C9 的取代或未取代的亚烷基或亚苯基；R₂、R₃、R₄ 各自独立地选自 C1-C3 的烷基或苯基；R₅ 为 C1-C6 的亚烷基、亚苯基或 C7-C10 的亚芳烷基；R₆、R₇、R₈ 各自独立地为苯基或 C7-C10 的芳烷基；X 为卤素；或者

(2) 季铵盐结构, 其中所述季铵盐结构包含式 III 所示结构式和/或式 IV 所示结构式,

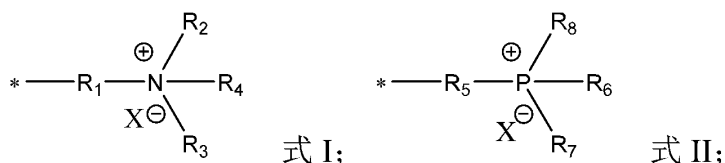


X 为卤素; n 为 0-10 的整数; m 为 2-10 的整数。

5

本发明的一个实施方式中, 提供了一种荷正电耐酸碱复合纳滤膜, 其中, 所述荷正电耐酸碱复合纳滤膜依次包括底层、多孔中间层和耐酸碱分离层;

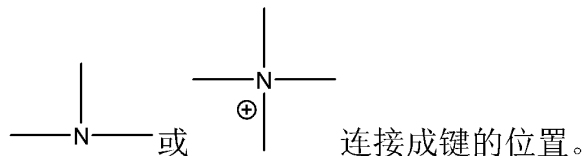
其中, 所述耐酸碱分离层通过 N 原子接枝 I 所示的季铵盐基团和/或式 II 所示的季磷盐基团;



其中, R₁ 为 C1-C9 的取代或未取代的亚烷基或亚苯基; R₂、R₃、R₄ 各自独立地选自 C1-C3 的烷基或苯基; R₅ 为 C1-C6 的亚烷基、亚苯基或 C7-C10 的亚芳烷基; R₆、R₇、R₈ 各自独立地为苯基或 C7-C10 的芳烷基;

15 X 为卤素。

本发明中, *是指季铵盐基团或季磷盐基团与耐酸碱分离层中的-NH-、



本发明中, 所述耐酸碱分离层中接枝特定的季铵盐基团和/或季磷盐基团, 使得该荷正电耐酸碱复合纳滤膜在保持高的水通量的同时, 具有高的
20 镁锂分离系数, 特别适合于水处理分离领域。

本发明中, R_1 可以为支链亚烷基或直链亚烷基。

进一步地, R_1 为 C1-C9 的取代或未取代的亚烷基或亚苯基, 取代基为羧基、硝基、氨基、硅烷基、羰基、醚基或酯基; 优选地, R_1 为 C1-C9 的未取代的亚烷基或亚苯基; 优选地, R_1 为 C1-C6 的取代或未取代的亚烷基或亚苯基; 优选地, R_1 为 C1-C6 的未取代的亚烷基或亚苯基; 优选地, R_1 为 C1-C3 的取代或未取代的亚烷基; 优选地, R_1 为 C1-C3 的未取代的亚烷基。

进一步地, R_2 、 R_3 、 R_4 各自独立地选自 C1-C3 的烷基; 优选地, R_2 、 R_3 、 R_4 各自独立地为 CH_3 。

进一步地, R_5 为 C1-C3 的亚烷基、亚苯基或 C8-C10 的亚芳烷基; 优选地, R_5 为 C1-C3 的亚烷基或 C8-C10 的亚芳烷基。

进一步地, R_6 、 R_7 、 R_8 各自独立地为苯基或 C8-C10 的芳烷基; 优选地, R_6 、 R_7 、 R_8 各自独立地为苯基。

进一步地, X 为 Cl、Br 或 I。

进一步地, 所述耐酸碱分离层选自聚脲分离层、聚三嗪胺分离层、聚磺酰胺分离层、聚(三嗪胺-脲)分离层、聚(磺酰胺-脲)分离层、聚(三嗪胺-磺酰胺)分离层和聚(三嗪胺-磺酰胺-脲)分离层中的至少一种, 优选为聚脲分离层、聚三嗪胺分离层和聚磺酰胺分离层中的至少一种。

本发明的一个具体实施方式中, 式 I 中, R_1 为亚乙基、 $\text{—}\overset{\text{H}_2}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}\text{—}\overset{\text{OH}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}\text{—}\overset{\text{H}_2}{\text{C}}\text{—}$ 、亚丙基、亚丁基、亚戊基或亚己基; R_2 、 R_3 、 R_4 为甲基、乙基或苯基; X 为 Cl、Br 或 I。

本发明的一个具体实施方式中, 式 II, R_5 为亚丙基、亚乙基、亚甲基

或 $\text{—}\overset{\text{H}_2}{\text{C}}\text{—}\text{C}_6\text{H}_4\text{—}\overset{\text{H}_2}{\text{C}}\text{—}$; R_6 、 R_7 、 R_8 为苯基; X 为 Cl、Br 或 I。

根据本发明, 所述荷正电耐酸碱复合纳滤膜中季铵盐基团中氮原子的

含量为 0.5-20at.%, 优选 2-15at.%。

根据本发明, 所述荷正电耐酸碱复合纳滤膜中磷原子的含量为 0.4-3at.%, 优选 0.5-2at.%。

在一种实施方式中, 所述荷正电耐酸碱复合纳滤膜通过根据第二方面
5 中的制备方法制得。

根据本发明, 所述荷正电耐酸碱复合纳滤膜中季铵盐基团中氮原子的含量为 10-20at.%, 例如 10-18at.%, 11-17at.%。

本发明中, 当荷正电耐酸碱复合纳滤膜中季铵盐基团中氮原子的含量满足上述范围时, 该荷正电耐酸碱复合纳滤膜具有高的表面电极电位以及
10 小的平均孔径, 使得该荷正电耐酸碱复合纳滤膜具有高的镁锂分离系数; 同时, 耐酸碱分离层通过 N 原子接枝 I 所示的季铵盐基团不会过多影响膜的水通量, 使得膜保持良好的水通量。

进一步地, 所述荷正电耐酸碱复合纳滤膜中季铵盐基团中氮原子的含量为 10-15at.%。

15 根据本发明, 所述荷正电耐酸碱复合纳滤膜中磷原子的含量为 0.4-3at.%, 例如 0.4-2.5at.%, 0.8-2.2at.%。

本发明中, 当荷正电耐酸碱复合纳滤膜中磷原子的含量满足上述范围时, 该荷正电耐酸碱复合纳滤膜具有高的表面电极电位以及小的平均孔径, 使得该荷正电耐酸碱复合纳滤膜具有高的镁锂分离系数; 同时, 耐酸碱分
20 离层通过 N 原子接枝式 II 所示的季磷盐基团不会过多影响膜的水通量, 使得膜保持良好的水通量。

进一步地, 所述荷正电耐酸碱复合纳滤膜中磷原子的含量为 0.5-2at.%。

根据本发明, 所述荷正电耐酸碱复合纳滤膜的表面 Zeta 电位为 0-30mV。

25 本发明中, 当荷正电耐酸碱复合纳滤膜的表面 Zeta 电位满足上述范围时, 表明该复合纳滤膜具有高的表面电极电位, 将其用于酸碱环境中的锂

镁分离时，能够更好的排斥 Mg^{2+} ，使得液体中的 Mg^{2+} 不易通过分离膜，同时能够使得 Li^+ 尽可能的通过，使得膜获得较高的镁锂分离效率。

本发明中，所述荷正电耐酸碱复合纳滤膜的表面 Zeta 电位是指 pH=7 时的表面 Zeta 电位。

5 进一步地，所述荷正电耐酸碱复合纳滤膜的表面 Zeta 电位为 5-25mV。

根据本发明，所述荷正电耐酸碱复合纳滤膜的平均孔径为 0.1-0.4nm。

本发明中，当荷正电耐酸碱复合纳滤膜的平均孔径满足上述范围时，表明荷正电耐酸碱复合纳滤膜具有高的致密度，将其用于酸碱环境中的锂镁分离时，能够更好的排斥 Mg^{2+} ，使得液体中的 Mg^{2+} 不易通过分离膜，同时能够使得 Li^+ 尽可能的通过，从而获得较高的镁锂分离效率。

进一步地，所述荷正电耐酸碱复合纳滤膜的平均孔径为 0.2-0.3nm。

根据本发明，所述荷正电耐酸碱复合纳滤膜的接触角为 30-80°。

本发明中，所述荷正电耐酸碱复合纳滤膜具有本发明所述范围的接触角，由此表明荷正电耐酸碱复合纳滤膜具有良好的亲水性，能够使得复合纳滤膜具有高水通量。

进一步地，所述荷正电耐酸碱复合纳滤膜的接触角为 30-60°。

本发明中，对所述底层和多孔支撑层没有具体限定，可以由现有的各种具有一定的强度、并能够用于纳滤、反渗透膜的材料制成。

本发明中，所述底层为无纺布，优选为聚酯和/或聚乙烯。

20 本发明中，所述多孔支撑层材料选自聚醚砜、聚砜、聚芳香醚、聚苯并咪唑、聚醚酮、聚醚醚酮、聚丙烯腈、聚偏氟乙烯和聚芳醚酮中的至少一种。

本发明中，所述耐酸碱分离层选自聚脲分离层、聚三嗪胺分离层、聚磺酰胺分离层、聚（三嗪胺-脲）分离层、聚（磺酰胺-脲）分离层、聚（三嗪胺-磺酰胺）分离层和聚（三嗪胺-磺酰胺-脲）分离层中的至少一种，优选为聚脲分离层、聚三嗪胺分离层和聚磺酰胺分离层中的至少一种。

进一步地，所述耐酸碱分离层是通过卤代季铵盐和/或卤代季磷盐改性的多元胺与多元极性单体通过界面聚合生成的。

根据本发明，所述多元极性单体选自多元异氰酸酯、含至少两个 C-Cl 键的三嗪化合物和多元磺酰氯中的至少一种。

5 本发明中，多元胺与多元异氰酸酯、含至少两个 C-Cl 键的三嗪类化合物和多元磺酰氯中的至少一种反应，向纳滤膜中引入具有强共轭效应和良好化学惰性的基团，生成的聚合物在酸碱环境中均具有良好的结构稳定性，使得纳滤膜的耐酸碱性大大提高，特别适用于酸性环境。

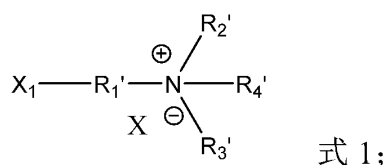
根据本发明，所述多元胺为聚乙烯亚胺、聚乙烯胺、三乙烯四胺、四
10 乙烯五胺、二乙烯三胺、多乙烯多胺、哌嗪、间苯二胺和对苯二胺中的至少一种；优选为聚乙烯亚胺和/或多乙烯多胺。

根据本发明，所述多元异氰酸酯选自间苯二甲基二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、1,6-己二异氰酸酯、甲苯-2,6-二异氰酸酯、1,4-苯二异氰酸酯、甲苯-2,4-二异氰酸酯、4,4'-亚甲基双(异氰酸苯酯)、1,3-苯二异氰酸酯、
15 3,3'-二氯-4,4'-二异氰酸酯联苯、二环己基甲烷-4,4'-二异氰酸酯、三甲基六亚甲基二异氰酸酯、L-赖氨酸-乙基酯-二异氰酸酯、1,4-环己基二异氰酸酯和 4-氯-6-甲基间苯二异氰酸酯中的至少一种；优选为 1,4-苯二异氰酸酯和/或 1,3-苯二异氰酸酯。

根据本发明，所述含至少两个 C-Cl 键的三嗪化合物选自三聚氯氰、2,4-
20 二氯-1,3,5-三嗪、2,5-二氯-1,3,5-三嗪和 2,4-二氯-6-苯基-1,3,5-三嗪中的至少一种；优选为三聚氯氰。

根据本发明，所述多元磺酰氯选自 1,3-苯二磺酰氯、1,2-苯二磺酰氯、1,4-苯二磺酰氯、2,4-二磺酰氯基均三甲苯、联苯-4,4'-二磺酰氯、4,5-二氯-1,3-苯二磺酰氯、2,6-萘二磺酰氯、1,3-萘二磺酰氯、2,7-萘二磺酰氯、1,3,5-
25 苯三磺酰氯和 1,3,6-萘三磺酰氯中的至少一种；优选为 1,3-苯二磺酰氯。

本发明中，所述卤代季铵盐具有式 1 所示的结构；



其中， R_1' 为 C1-C9 的取代或未取代的亚烷基或亚苯基； R_2' 、 R_3' 、 R_4' 各自独立地选自 C1-C3 的烷基或苯基；X 和 X_1 各自独立地为卤素。

进一步地， R_1' 为 C1-C9 的取代或未取代的亚烷基或亚苯基，取代基为羟基、羧基、硝基、氨基、硅烷基、羰基、醚基或酯基；优选地， R_1' 为 C1-C9 的未取代的亚烷基或亚苯基；优选地， R_1 为 C1-C6 的取代或未取代的亚烷基或亚苯基；优选地， R_1 为 C1-C6 的未取代的亚烷基或亚苯基；优选地， R_1 为 C1-C3 的取代或未取代的亚烷基；优选地， R_1 为 C1-C3 的未取代的亚烷基。

进一步地， R_2' 、 R_3' 、 R_4' 各自独立地选自 C1-C3 的烷基；优选地， R_2' 、 R_3' 、 R_4' 各自独立地为 CH_3 。

进一步地，X 为 Cl、Br 或 I。

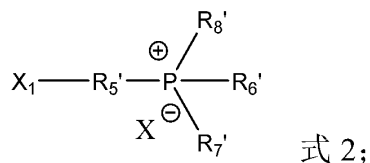
进一步地， X_1 为 Cl、Br 或 I。

本发明的一个具体实施方式中， R_1' 为 C1-C3 的未取代的亚烷基。

在本发明的一个具体实施方式中， R_1' 为 C1-C3 的取代的亚烷基，其中，取代基为羟基或羧基，优选为羟基。

本发明的一个具体实施方式中，所述卤代季铵盐选自 2-氯乙基三甲基氯化铵、2-氯乙基三乙基氯化铵、2-氯乙基三苯基氯化铵、3-氯-2-羟丙基三甲基氯化铵、3-氯丙基三甲基氯化铵、4-氯丁基三甲基氯化铵、5-氯戊基三甲基氯化铵、6-氯己基三甲基氯化铵、2-溴乙基三甲基溴化铵、3-溴丙基三甲基溴化铵、4-溴丁基三甲基溴化铵、5-溴戊基三甲基溴化铵、6-溴己基三甲基溴化铵、碘甲基三甲基碘化铵、2-碘乙基三甲基碘化铵、3-碘丙基三甲基碘化铵、4-碘丁基三甲基碘化铵、5-碘戊基三甲基碘化铵和 6-碘己基三甲基碘化铵中的至少一种。

本发明中，所述卤代季磷盐具有式 2 所示的结构；



其中， R_5' 为 C1-C6 的亚烷基、亚苯基或 C7-C10 的亚芳烷基； R_6' 、 R_7' 、 R_8' 各自独立地为苯基或 C7-C10 的芳烷基；

5 X 和 X_1 各自独立地为卤素。

进一步地， R_5' 为 C1-C3 的亚烷基、亚苯基或 C8-C10 的亚芳烷基；优选地， R_5' 为 C1-C3 的亚烷基或 C8-C10 的亚芳烷基。

进一步地， R_6' 、 R_7' 、 R_8' 各自独立地为苯基或 C8-C10 的芳烷基；优选地， R_6' 、 R_7' 、 R_8' 各自独立地为苯基。

10 进一步地，X 为 Cl、Br 或 I。

进一步地， X_1 为 F、Cl、Br 或 I。

本发明的一个具体实施方式中，所述卤代季磷盐选自 3-溴丙基三苯基溴化磷、2-溴乙基三苯基溴化磷、1-溴乙基三苯基溴化磷、溴甲基三苯基溴化磷、3-氯丙基三苯基氯化磷、2-氯乙基三苯基氯化磷、1-氯乙基三苯基氯化磷、氯甲基三苯基氯化磷、3-碘丙基三苯基碘化磷、2-碘乙基三苯基碘化磷、1-碘乙基三苯基碘化磷、碘甲基三苯基溴化磷、4-溴甲基苄基三苯基溴化磷、2-溴甲基苄基三苯基溴化磷、3-溴甲基苄基三苯基溴化磷、4-氯甲基苄基三苯基氯化磷、2-氯甲基苄基三苯基氯化磷、3-氯甲基苄基三苯基氯化磷、4-碘甲基苄基三苯基碘化磷、2-碘甲基苄基三苯基碘化磷和 3-碘甲基苄基三苯基碘化磷中的至少一种，优选为 3-溴丙基三苯基溴化磷和/或 4-溴甲基苄基三苯基溴化磷。

15

20

根据本发明，本发明对所述底层、多孔支撑层、耐酸碱分离层的厚度没有特别地限定，可以为本领域的常规选择，但为了使得这三层能够起到更好的协同配合作用，使得到的荷正电耐酸碱复合纳滤膜能够更好地兼具

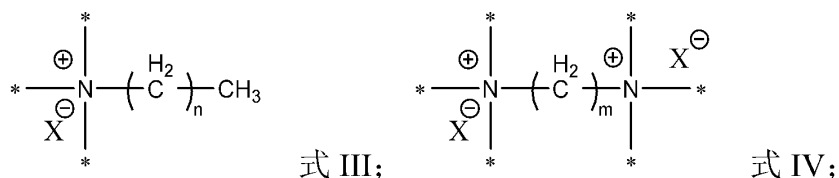
优异的镁锂分离系数和较高的水通量，优选情况下，所述底层的厚度为 30-150 μm ，优选为 50-120 μm ；所述多孔支撑层的厚度为 10-100 μm ，优选为 30-60 μm ；所述耐酸碱分离层的厚度为 10-500nm，优选为 50-300nm。

- 5 本发明的一个实施方式中，提供了一种荷正电耐酸碱复合纳滤膜，其中，所述荷正电耐酸碱复合纳滤膜包括依次层叠的底层、多孔支撑层和耐酸碱分离层；

其中，所述耐酸碱分离层中包含季铵盐结构。

- 本发明中，所述荷正电耐酸碱复合纳滤膜的耐酸碱分离层中包含季铵盐结构，显著提高了荷正电耐酸碱复合纳滤膜表面正电荷密度，而正电荷之间带来的排斥效应提高了荷正电耐酸碱复合纳滤膜对二价铁离子的截留效果，进而在保持荷正电耐酸碱复合纳滤膜高水通量的同时，提高荷正电耐酸碱复合纳滤膜对二价及高价金属阳离子的截留能力。

- 根据本发明，所述季铵盐结构包含式 III 所示结构式和/或式 IV 所示结构式，



X 为卤素；n 为 0-10 的整数；m 为 2-10 的整数。

本发明中，*是指季铵盐结构与耐酸碱分离层中的非-H 的结构部分连接成键的位置。

- 20 进一步地，X 为 Cl、Br 或 I。

进一步地，n 为 0-7 的整数；m 为 2-8 的整数。

根据本发明，所述耐酸碱分离层选自聚脲分离层、聚三嗪胺分离层、聚磺酰胺分离层、聚（三嗪胺-脲）分离层、聚（磺酰胺-脲）分离层、聚（三

嗒胺-磺酰胺)分离层和聚(三嗪胺-磺酰胺-脲)分离层中的至少一种。

本发明中,特定的耐酸碱分离层将惰性化学基团引入复合纳滤膜中,提高了复合纳滤膜的稳定性,使得本发明的复合纳滤膜能够在酸/碱性环境下应用,扩大了使用范围。

5 进一步地,所述耐酸碱分离层选自聚脲分离层、聚三嗪胺分离层和聚磺酰胺分离层中的至少一种。

在一种实施方式中,所述荷正电耐酸碱复合纳滤膜通过根据第四方面中的制备方法制得。

在式 III 和式 IV 中, N 原子及与其经由*相连的结构部分衍生自耐酸碱
10 分离层中的聚合物, $-(CH_2)_n-CH_3$ 和 $-(CH_2)_m-$ 结构部分衍生自卤代烷烃。

根据本发明,所述荷正电耐酸碱复合纳滤膜中季铵盐结构中的氮原子的含量为 0.5-5at.%, 例如 1-4.5at.%, 1.5-4at.%。

本发明中,当所述季铵盐结构中氮原子的含量满足上述范围时,表明所述荷正电耐酸碱复合纳滤膜中含有较多季铵盐基团,能够使得复合纳滤
15 膜具有较高的表面正电位。

进一步地,所述荷正电耐酸碱复合纳滤膜中季铵盐基团中的氮原子的含量为 2-5at.%。

本发明中,所述纳滤膜的表面 Zeta 电位是指 pH=7 时的表面 Zeta 电位。

根据本发明,所述荷正电耐酸碱复合纳滤膜的表面 Zeta 电位为
20 0-30mV。

本发明中,当所述荷正电耐酸碱复合纳滤膜的表面 Zeta 电位满足上述范围时,表明该复合纳滤膜具有高的表面电极电位,将其用于二价及高价金属阳离子分离时,能够更好的排斥金属阳离子,使得液体中的金属阳离子不易通过分离膜,从而获得较高的对二价及高价金属阳离子的截留能力。

25 进一步地,所述荷正电耐酸碱复合纳滤膜的表面 Zeta 电位为 5-20mV。

根据本发明,所述荷正电耐酸碱复合纳滤膜的平均孔径为 0.1-0.5nm。

本发明中，所述荷正电耐酸碱复合纳滤膜的平均孔径采用 PEG 溶质传递法进行测试。

本发明中，当纳滤膜的平均孔径满足上述范围时，荷正电耐酸碱复合纳滤膜具有高的致密度，能够更好的排斥二价及高价金属阳离子，使得液体中的二价及高价金属阳离子不容易通过分离膜，从而获得较高的对二价及高价金属阳离子的截留能力。

进一步地，所述荷正电耐酸碱复合纳滤膜的平均孔径为 0.15-0.3nm。

根据本发明，所述荷正电耐酸碱复合纳滤膜的接触角为 20° - 80° 。

本发明中，当纳滤膜的接触角满足上述范围时，表明荷正电耐酸碱复合纳滤膜表面具有良好的亲水性，从而获得较高的水通量。

进一步地，所述荷正电耐酸碱复合纳滤膜的接触角为 30° - 60° 。

本发明中，对所述底层和多孔支撑层没有具体限定，可以由现有的各种具有一定的强度、并能够用于纳滤、反渗透膜的材料制成。

本发明中，所述底层为无纺布材料，优选为聚酯和/或聚乙烯。

本发明中，所述多孔支撑层材料可以为聚醚砜、聚砜、聚芳香醚、聚苯并咪唑、聚醚酮、聚醚醚酮、聚丙烯腈、聚偏氟乙烯和聚芳醚酮中的至少一种。

根据本发明，本发明对所述底层、多孔支撑层、耐酸碱分离层的厚度没有特别地限定，可以为本领域的常规选择，但为了使得这三层能够起到更好的协同配合作用，使得到的复合纳滤膜能够更好地兼具优异的对二价及高价金属阳离子截留能力和较高的水通量，优选情况下，所述底层的厚度为 30-150 μm ，优选为 50-120 μm ；所述多孔支撑层的厚度为 10-100 μm ，优选为 30-60 μm ；所述耐酸碱分离层的厚度为 10-500nm，优选为 50-300nm。

一种特别优选的实施方式中，所述耐酸碱分离层的厚度为 120-180nm。

本发明第二方面提供了一种荷正电耐酸碱复合纳滤膜的制备方法，其

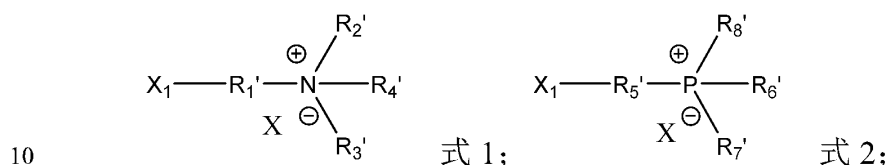
中, 所述制备方法包括以下步骤:

S1、在搅拌的条件下, 将包含卤代季铵盐和/或卤代季磷盐、催化剂的第一溶液添加至多元胺的第二溶液中, 进行反应, 得到改性多元胺;

S2、在底层上制备多孔支撑层;

5 S3、将多孔支撑层的表面与包含步骤 S1 的改性多元胺的水相进行第一接触后, 再与含有多元极性单体的有机相进行第二接触后, 经热处理, 得到所述荷正电耐酸碱复合纳滤膜;

所述卤代季铵盐具有式 1 所示的结构; 所述卤代季磷盐具有式 2 所示的结构;



其中, R_1' 为 C1-C9 的取代或未取代的亚烷基或亚苯基; R_2' 、 R_3' 、 R_4' 各自独立地选自 C1-C3 的烷基或苯基; R_5' 为 C1-C6 的亚烷基、亚苯基或 C7-C10 的亚芳烷基; R_6' 、 R_7' 、 R_8' 各自独立地为苯基或 C7-C10 的芳烷基;

X 和 X_1 各自独立地为卤素。

15 本发明中, 在碱性催化剂存在情况下, 将多元胺接枝特定的季铵盐基团和/或季磷盐基团, 得到正电荷修饰的多元胺; 多元胺与极性单体界面聚合后, 引入了具有良好化学惰性的基团, 提高了纳滤膜表面的正电荷密度与酸碱耐受性, 使得该纳滤膜在保持高的水通量的同时, 具有高的镁锂分离系数, 在酸碱环境中, 依旧可以维持较高的水通量并且具备较为良好的

20 镁锂分离性能。

进一步地, R_1' 为 C1-C9 的取代或未取代的亚烷基或亚苯基, 取代基为羟基、羧基、硝基、氨基、硅烷基、羰基、醚基或酯基; 优选地, R_1' 为 C1-C9 的未取代的亚烷基或亚苯基; 优选地, R_1' 为 C1-C6 的取代或未取代的亚烷基或亚苯基; 优选地, R_1' 为 C1-C6 的未取代的亚烷基或亚苯基; 优选地,

R₁'为 C1-C3 的取代或未取代的亚烷基；优选地，R₁'为 C1-C3 的未取代的亚烷基。

进一步地，R₂'、R₃'、R₄'各自独立地选自 C1-C3 的烷基；优选地，R₂'、R₃'、R₄'各自独立地为 CH₃。

- 5 进一步地，R₅'为 C1-C3 的亚烷基、亚苯基或 C8-C10 的亚芳烷基；优选地，R₅'为 C1-C3 的亚烷基或 C8-C10 的亚芳烷基。

进一步地，R₆'、R₇'、R₈'各自独立地为苯基或 C8-C10 的芳烷基；优选地，R₆'、R₇'、R₈'各自独立地为苯基。

进一步地，R₁'为 C1-C3 的未取代的亚烷基。

- 10 进一步地，R₁'为 C1-C3 的取代的亚烷基，其中，取代基为羟基或羧基，优选为羟基。

进一步地，X 为 Cl、Br 或 I。

进一步地，X₁ 为 F、Cl、Br 或 I。

- 根据本发明，所述卤代季铵盐选自 2-氯乙基三甲基氯化铵、2-氯乙基
15 三乙基氯化铵、2-氯乙基三苯基氯化铵、3-氯-2-羟丙基三甲基氯化铵、3-
氯丙基三甲基氯化铵、4-氯丁基三甲基氯化铵、5-氯戊基三甲基氯化铵、6-
氯己基三甲基氯化铵、2-溴乙基三甲基溴化铵、3-溴丙基三甲基溴化铵、4-
溴丁基三甲基溴化铵、5-溴戊基三甲基溴化铵、6-溴己基三甲基溴化铵、碘
甲基三甲基碘化铵、2-碘乙基三甲基碘化铵、3-碘丙基三甲基碘化铵、4-碘
20 丁基三甲基碘化铵、5-碘戊基三甲基碘化铵和 6-碘己基三甲基碘化铵中的
至少一种；优选为 2-氯乙基三甲基氯化铵和/或 3-溴丙基三甲基溴化铵。

- 根据本发明，所述卤代季磷盐选自 3-溴丙基三苯基溴化磷、2-溴乙基
三苯基溴化磷、1-溴乙基三苯基溴化磷、溴甲基三苯基溴化磷、3-氯丙基三
苯基氯化磷、2-氯乙基三苯基氯化磷、1-氯乙基三苯基氯化磷、氯甲基三苯
25 基氯化磷、3-碘丙基三苯基碘化磷、2-碘乙基三苯基碘化磷、1-碘乙基三苯
基碘化磷、碘甲基三苯基溴化磷、4-溴甲基苄基三苯基溴化磷、2-溴甲基苄

基三苯基溴化磷、3-溴甲基苄基三苯基溴化磷、4-氯甲基苄基三苯基氯化磷、
2-氯甲基苄基三苯基氯化磷、3-氯甲基苄基三苯基氯化磷、4-碘甲基苄基三
苯基碘化磷、2-碘甲基苄基三苯基碘化磷和 3-碘甲基苄基三苯基碘化磷中
的至少一种；优选为 3-溴丙基三苯基溴化磷和/或 4-溴甲基苄基三苯基溴化
5 磷。

根据本发明，所述第一溶液中卤代季铵盐和/或卤代季磷盐的浓度为
0.5wt%-20wt%。

本发明中，控制步骤 S1 中第一溶液中卤代季铵盐和/或卤代季磷盐的浓
度满足上述范围时，制备得到的荷正电耐酸碱复合纳滤膜具有高的镁锂分
10 离系数；同时，在耐酸碱分离层表面接枝的季铵盐基团和/或季磷盐基团不
会过多影响膜的水通量，从而保持良好的水通量。

本发明中，若步骤 S1 中第一溶液中卤代季铵盐和/或卤代季磷盐的浓度
低于上述范围，则第一溶液的卤代季铵盐和/或卤代季磷盐无法充分与第二
溶液中的多元胺进行反应；若步骤 S1 中第一溶液中卤代季铵盐和/或卤代季
15 磷盐的浓度高于上述范围，则上述卤代季铵盐和/或卤代季磷盐过多消耗第
二溶液中的多元胺结构中的氨基，使得步骤 S3 中界面聚合形成的分离层致
密度不够。

进一步地，所述第一溶液中卤代季铵盐和/或卤代季磷盐的浓度为
1wt%-10wt%。

20 根据本发明，所述催化剂选自氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钾、碳酸钠、
碳酸氢钠、碳酸氢钾、磷酸氢二钠和磷酸氢二钾中的至少一种，优选为氢
氧化钾。

根据本发明，所述第一溶液中催化剂的浓度为 0.01wt%-5wt%。

本发明中，控制步骤 S1 中第一溶液中催化剂的浓度满足上述范围时，
25 能够确保第一溶液中的卤代季铵盐和/或卤代季磷盐能够与第二溶液中的多
元胺之间充分反应且具有高的反应速率，在较短时间内将季铵盐和/或季磷

盐结构引入多元胺的分子结构中。

进一步地，所述第一溶液中催化剂的浓度为 0.1wt%-1wt%。

根据本发明，步骤 S1 中，所述多元胺选自聚乙烯亚胺、三乙烯四胺、四乙烯五胺、二乙烯三胺、多乙烯多胺、哌嗪、间苯二胺和对苯二胺中的至少一种；优选为聚乙烯亚胺和/或多乙烯多胺。

根据本发明，所述第二溶液中多元胺的浓度为 1wt%-20wt%，优选地 5wt%-10wt%。

根据本发明，所述第一溶液与所述第二溶液的用量使得，所述多元胺、所述卤代季铵盐和/或卤代季磷盐、所述催化剂的质量比为 1-1000:1-100:1。

10 本发明中，控制多元胺、卤代季铵盐和/或卤代季磷盐和催化剂的质量比满足上述范围时，能够确保第一溶液的卤代季铵盐和/或卤代季磷盐能够充分与第二溶液中的多元胺进行反应，且反应速率以及反应效率均较高，能够在较短时间内在多元胺中引入更多的季磷盐和/或季铵盐的结构。

进一步地，所述第一溶液与所述第二溶液的用量使得，所述多元胺、15 所述卤代季铵盐和/或卤代季磷盐、所述催化剂的质量比为 1-200:1-50:1。

根据本发明，步骤 S1 中，所述反应的条件包括：反应温度为 25-90℃；反应时间为 1-48h。

本发明中，控制步骤 S1 中的反应的条件满足上述范围时，能够确保第一溶液的卤代季铵盐和/或卤代季磷盐能够充分与第二溶液中的多元胺进行20 反应，且反应速率以及反应效率均较高，能够在较短时间内在多元胺中引入更多的季磷盐和/或季铵盐的结构。

进一步地，步骤 S1 中，所述反应的条件包括：反应温度为 40-60℃；反应时间为 6-24h。

本发明的一个优选实施方式中，将第一溶液滴加至含有多元胺的第二25 溶液中。通过滴加的方式将第一溶液滴加至含有多元胺的第二溶液中，能够控制反应速率，并使得第一溶液与第二溶液充分混合，确保卤代季铵盐

和/或卤代季磷盐与多元胺充分反应。

根据本发明，所述滴加的速度为 0.5-5mL/min，优选为 1-3mL/min。

本发明中，对于步骤 S2 中，在底层中制备多孔支撑层的方法没有特别限定，可以采用本领域中常规的方法制备，优选采用相转化法，具体地，
5 在底层的一个表面涂覆多孔支撑层材料的聚合物溶液，经过相转化得到多孔支撑层。

本发明中，所述相转化法优选可以为：将支撑层聚合物材料溶于溶剂中，得到浓度为 10-20wt% 的聚合物溶液，在 20-40℃ 下脱泡 10-180min；接着将聚合物溶液涂覆在底层上得到初始膜，随即将其在温度为 10-30℃ 的水
10 中浸泡 10-60min，经相转化层所述支撑层聚合物多孔膜。

其中，所述溶剂可以为 N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基吡咯烷酮和二甲基亚砷中的至少一种。

本发明中，所述耐酸碱分离层是通过卤代季铵盐和/或卤代季磷盐改性的多元胺与多元极性单体通过界面聚合生成的。

15 根据本发明，所述多元极性单体选自多元异氰酸酯、含至少两个 C-Cl 键的三嗪化合物和多元磺酰氯中的至少一种。

根据本发明，所述多元异氰酸酯选自间苯二甲基二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、1,6-己二异氰酸酯、甲苯-2,6-二异氰酸酯、1,4-苯二异氰酸酯、甲苯-2,4-二异氰酸酯、4,4'-亚甲基双(异氰酸苯酯)、1,3-苯二异氰酸酯、
20 3,3'-二氯-4,4'-二异氰酸酯联苯、二环己基甲烷-4,4'-二异氰酸酯、三甲基六亚甲基二异氰酸酯、L-赖氨酸-乙基酯-二异氰酸酯、1,4-环己基二异氰酸酯和 4-氯-6-甲基间苯二异氰酸酯中的至少一种；优选为 1,4-苯二异氰酸酯和/或 1,3-苯二异氰酸酯。

根据本发明，所述含至少两个 C-Cl 键的三嗪化合物选自三聚氯氰、2,4-
25 二氯-1,3,5-三嗪、2,5-二氯-1,3,5-三嗪和 2,4-二氯-6-苯基-1,3,5-三嗪中的至少一种；优选为三聚氯氰。

根据本发明，所述多元磺酰氯选自 1,3-苯二磺酰氯、1,2-苯二磺酰氯、1,4-苯二磺酰氯、2,4-二磺酰氯基均三甲苯、联苯-4,4'-二磺酰氯、4,5-二氯-1,3-苯二磺酰氯、2,6-萘二磺酰氯、1,3-萘二磺酰氯、2,7-萘二磺酰氯、1,3,5-苯三磺酰氯和 1,3,6-萘三磺酰氯中的至少一种；优选为 1,3-苯二磺酰氯。

5 根据本发明，所述水相中改性多元胺的浓度为 0.1wt%-10wt%，优选为 0.5wt%-2.5wt%。

根据本发明，所述有机相中多元极性单体的浓度为 0.01wt%-2wt%，优选为 0.05-1wt%。

本发明中，对所述有机相的溶剂的种类没有特别地限定，只要能够溶解所述多元磺酰氯即可，优选地，所述有机相的溶剂为正己烷、十二烷、正庚烷、烷烃溶剂油（Isopar E、Isopar G、Isopar H、Isopar L 和 IsoparM）中的一种或多种。

本发明中，对于步骤 S3 中，对于改性多元胺与多元极性单体之间界面聚合的条件没有特别限定，可以按照本领域中常规的条件进行，但是为了使得这三层能够起到更好的协同配合作用，使得到的荷正电耐酸碱复合纳滤膜能够更好地兼具优异的镁锂分离系数和较高的水通量，优选情况下，所述第一接触的时间为 5-100s，优选为 10-60s；所述第二接触的时间为 10-200s，优选为 20-120s；所述热处理的条件包括：热处理温度为 40-150℃，优选为 50-120℃；热处理时间为 0.5-10min，优选为 1-5min。

20

本发明第三方面提供了一种荷正电耐酸碱复合纳滤膜的制备方法，其中，所述方法包括以下步骤：

S1'、在底层上依次制备多孔支撑层、耐酸碱分离层，得到复合膜；

25 S2'、将所述复合膜与包含催化剂、卤代季铵盐和/或卤代季磷盐的水溶液接触，干燥，得到所述荷正电耐酸碱复合纳滤膜。

本发明中，荷正电耐酸碱复合纳滤膜包含化学惰性基团能应用于酸/碱

性环境，接枝特定的季铵盐基团和/或季磷盐基团，使得该纳滤膜在保持高的水通量的同时对二价及高价金属离子具有高截留率。

本发明中，所述包含催化剂、卤代季铵盐和/或卤代季磷盐的水溶液的用量与所述复合膜的膜面积之比为 $0.1-1\text{g}/\text{cm}^2$ ，优选为 $0.3-0.5\text{g}/\text{cm}^2$ 。

5 本发明中，对所述底层和多孔支撑层没有具体限定，由现有的各种具有一定的强度、并能够用于纳滤、反渗透膜的材料制成。

本发明中，所述底层为无纺布，优选为聚酯和/或聚乙烯。

本发明中，所述多孔支撑层材料选自聚醚砜、聚砜、聚芳香醚、聚苯并咪唑、聚醚酮、聚醚醚酮、聚丙烯腈、聚偏氟乙烯和聚芳醚酮中的至少
10 一种。

本发明中，所述耐酸碱分离层选自聚脲分离层、聚三嗪胺分离层、聚磺酰胺分离层、聚（三嗪胺-脲）分离层、聚（磺酰胺-脲）分离层、聚（三嗪胺-磺酰胺）分离层和聚（三嗪胺-磺酰胺-脲）分离层中的至少一种，优选为聚脲分离层、聚三嗪胺分离层和聚磺酰胺分离层中的至少一种。

15 进一步地，所述耐酸碱分离层是通过多元胺与多元极性单体通过界面聚合生成的。

本发明中，所述界面聚合的过程包括将多孔支撑层的表面与包含多元胺的水相进行第一接触后，再与含有多元极性单体的有机相进行第二接触后，进行热处理。

20 本发明的一种实施方式中，步骤 S1'包括：

S1-1'、在底层上制备多孔支撑层；和

S1-2'、将多孔支撑层的表面与包含多元胺的水相进行第一接触后，再与含有多元极性单体的有机相进行第二接触后，经热处理，得到复合膜。

以上第一接触、第二接触和热处理的反应条件为本领域常规条件，优选为，所述第一接触的时间为 5-100s，优选为 10-60s；所述第一接触的温度为 15-50℃，优选为 20-40℃；所述第二接触的时间为 10-200s，优选为
25

20-120s; 所述第二接触的温度为 15-40°C, 优选为 20-30°C; 所述热处理的
条件包括: 热处理时间为 0.5-10min, 优选为 1-5min; 热处理温度为 40-150°C,
优选为 50-120°C。

根据本发明, 所述多元极性单体选自多元异氰酸酯、含至少两个 C-Cl
5 键的三嗪化合物和多元磺酰氯中的至少一种。

多元胺与多元异氰酸酯、含至少两个 C-Cl 键的三嗪类化合物和多元磺
酰氯中的至少一种反应, 向纳滤膜中引入具有强共轭效应和良好化学惰性的
基团, 生成的耐酸碱分离层包含的聚合物在酸碱环境中均具有良好的结
构稳定性, 使得纳滤膜的耐酸碱性大大提高, 并且特别适用于酸性环境。

10 根据本发明中, 所述多元胺为聚乙烯亚胺、聚乙烯胺、三乙烯四胺、
四乙烯五胺、二乙烯三胺、多乙烯多胺、哌嗪、间苯二胺和对苯二胺中的
至少一种; 优选为聚乙烯亚胺和/或多乙烯多胺。

根据本发明中, 所述多元异氰酸酯选自间苯二甲基二异氰酸酯、异佛
尔酮二异氰酸酯、1,6-己二异氰酸酯、甲苯-2,6-二异氰酸酯、1,4-苯二异氰
15 酸酯、甲苯-2,4-二异氰酸酯、4,4'-亚甲基双(异氰酸苯酯)、1,3-苯二异氰
酸酯、3,3'-二氯-4,4'-二异氰酸酯联苯、二环己基甲烷-4,4'-二异氰酸酯、三甲
基六亚甲基二异氰酸酯、L-赖氨酸-乙基酯-二异氰酸酯、1,4-环己基二异氰
酸酯和 4-氯-6-甲基间苯二异氰酸酯中的至少一种; 优选为 1,4-苯二异氰
酸酯和/或 1,3-苯二异氰酸酯。

20 根据本发明, 所述含至少两个 C-Cl 键的三嗪化合物选自三聚氯氰、2,4-
二氯-1,3,5-三嗪、2,5-二氯-1,3,5-三嗪和 2,4-二氯-6-苯基-1,3,5-三嗪中的至少
一种; 优选为三聚氯氰。

根据本发明, 所述多元磺酰氯选自 1,3-苯二磺酰氯、1,2-苯二磺酰氯、
1,4-苯二磺酰氯、2,4-二磺酰氯基均三甲苯、联苯-4,4'-二磺酰氯、4,5-二氯
25 -1,3-苯二磺酰氯、2,6-萘二磺酰氯、1,3-萘二磺酰氯、2,7-萘二磺酰氯、1,3,5-
苯三磺酰氯和 1,3,6-萘三磺酰氯中的至少一种; 优选为 1,3-苯二磺酰氯。

根据本发明，所述水相中多元胺与所述有机相中多元极性单体的重量比为 2-200:1，优选为 5-80:1。

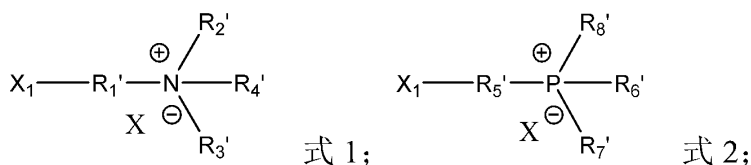
根据本发明，所述水相中多元胺的浓度为 0.1wt%-10wt%，优选为 0.5wt%-2.5wt%。

5 根据本发明，所述有机相中多元极性单体的浓度为 0.01wt%-2wt%，优选为 0.05wt%-1wt%。

本发明中，包含多元胺的水相的用量与多孔支撑层的膜面积之比为 0.05-0.5g/cm²，优选为 0.1-0.3g/cm²。

10 本发明中，包含多元极性单体的有机相的用量与多孔支撑层的膜面积之比为 0.03-0.3g/cm²，优选为 0.05-0.2g/cm²。

根据本发明，其中，所述卤代季铵盐具有式 1 所示的结构；所述卤代季磷盐具有式 2 所示的结构；



15 其中，R₁'为 C1-C9 的取代或未取代的亚烷基；优选地，R₁'为 C1-C9 的未取代的亚烷基；R₂'、R₃'、R₄'各自独立地选自 C1-C3 的烷基或苯基；R₅'为 C1-C6 的亚烷基、亚苯基或 C7-C10 的亚芳烷基；R₆'、R₇'、R₈'各自独立地为苯基或 C7-C10 的芳烷基；

X 和 X₁ 各自独立地为卤素。

20 进一步地，R₁'为 C1-C9 的取代或未取代的亚烷基或亚苯基，取代基为羟基、羧基、硝基、氨基、硅烷基、羰基、醚基或酯基；优选地，R₁'为 C1-C9 的未取代的亚烷基或亚苯基；优选地，R₁'为 C1-C6 的取代或未取代的亚烷基或亚苯基；优选地，R₁'为 C1-C6 的未取代的亚烷基或亚苯基；优选地，R₁'为 C1-C3 的取代或未取代的亚烷基；优选地，R₁'为 C1-C3 的未取代的亚烷基。

进一步地, R_2' 、 R_3' 、 R_4' 各自独立地选自 C1-C3 的烷基; 优选地, R_2' 、 R_3' 、 R_4' 各自独立地为 CH_3 。

进一步地, R_5' 为 C1-C3 的亚烷基、亚苯基或 C8-C10 的亚芳烷基; 优选地, R_5' 为 C1-C3 的亚烷基或 C8-C10 的亚芳烷基。

- 5 进一步地, R_6' 、 R_7' 、 R_8' 各自独立地为苯基或 C8-C10 的芳烷基; 优选地, R_6' 、 R_7' 、 R_8' 各自独立地为苯基。

进一步地, R_1' 为 C1-C3 的未取代的亚烷基。

进一步地, R_1' 为 C1-C3 的取代的亚烷基, 其中, 取代基为羟基或羧基, 优选为羟基。

- 10 进一步地, X 为 Cl、Br 或 I。

进一步地, X_1 为 F、Cl、Br 或 I。

本发明的一个具体实施方式中, 式 1 中, R_1' 为亚乙基、 $\text{---}\overset{\text{H}_2}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}\text{---}\overset{\text{OH}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}\text{---}\overset{\text{H}_2}{\text{C}}\text{---}$ 、亚丙基、亚丁基、亚戊基或亚己基; R_2' 、 R_3' 、 R_4' 为甲基、乙基或苯基; X 为 Cl、Br 或 I。

- 15 本发明的一个具体实施方式中, 式 2, R_5' 为亚丙基、亚乙基、亚甲基

或 $\text{---}\overset{\text{H}_2}{\text{C}}\text{---}\text{C}_6\text{H}_4\text{---}\overset{\text{H}_2}{\text{C}}\text{---}$; R_6' 、 R_7' 、 R_8' 为苯基; X 为 Cl、Br 或 I。

根据本发明, 其中, 步骤 S2'中, 所述接触的方式为本领域常见的接触方式, 优选为浸泡。

- 20 根据本发明, 所述接触的时间为 10s-10min; 所述接触的温度为 20-80°C。

本发明中, 控制接触的条件满足上述范围时, 能够保证卤代季铵盐和/或卤代季磷盐在膜表面的进行充分地反应, 提高了膜表面正电荷密度, 使得纳滤膜在保持高的水通量的同时具有良好的对二价及高价金属离子截留能力; 并且工艺过程与现有的工业连续生产过程适配, 适用于放大制备。

进一步地，所述接触的时间为 20s-1min；所述接触的温度为 30-50℃。

根据本发明，所述干燥的时间为 0.5-10min；所述干燥的温度为 40-80℃。

本发明中，控制干燥的条件满足上述范围时，能够促进卤代季铵盐和/或卤代季磷盐在耐酸碱分离层表面枝接反应的进一步进行，膜表面的正电荷密度进一步提高，从而使得纳滤膜对二价及高价金属离子截留能力进一步加强，并且保证较高的水通量；同时，该工艺过程与现有的工业连续生产过程适配，能够放大制备批量生产。

进一步地，所述干燥的时间为 3-5min；所述干燥的温度为 50-70℃。

根据本发明，步骤 S2' 中，所述催化剂选自氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钾、碳酸钠、碳酸氢钠、碳酸氢钾、磷酸氢二钠和磷酸氢二钾中的至少一种；优选为氢氧化钾。

根据本发明，所述卤代季铵盐选自 2-氯乙基三甲基氯化铵、2-氯乙基三乙基氯化铵、2-氯乙基三苯基氯化铵、3-氯-2-羟丙基三甲基氯化铵、3-氯丙基三甲基氯化铵、4-氯丁基三甲基氯化铵、5-氯戊基三甲基氯化铵、6-氯己基三甲基氯化铵、2-溴乙基三甲基溴化铵、3-溴丙基三甲基溴化铵、4-溴丁基三甲基溴化铵、5-溴戊基三甲基溴化铵、6-溴己基三甲基溴化铵、碘甲基三甲基碘化铵、2-碘乙基三甲基碘化铵、3-碘丙基三甲基碘化铵、4-碘丁基三甲基碘化铵、5-碘戊基三甲基碘化铵和 6-碘己基三甲基碘化铵中的至少一种；优选为 2-氯乙基三甲基氯化铵和/或 3-溴丙基三甲基溴化铵。

根据本发明，所述卤代季磷盐选自 3-溴丙基三苯基溴化磷、2-溴乙基三苯基溴化磷、1-溴乙基三苯基溴化磷、溴甲基三苯基溴化磷、3-氯丙基三苯基氯化磷、2-氯乙基三苯基氯化磷、1-氯乙基三苯基氯化磷、氯甲基三苯基氯化磷、3-碘丙基三苯基碘化磷、2-碘乙基三苯基碘化磷、1-碘乙基三苯基碘化磷、碘甲基三苯基溴化磷、4-溴甲基苄基三苯基溴化磷、2-溴甲基苄基三苯基溴化磷、3-溴甲基苄基三苯基溴化磷、4-氯甲基苄基三苯基氯化磷、2-氯甲基苄基三苯基氯化磷、3-氯甲基苄基三苯基氯化磷、4-碘甲基苄基三

苯基碘化磷、2-碘甲基苄基三苯基碘化磷和 3-碘甲基苄基三苯基碘化磷中的至少一种；优选为 3-溴丙基三苯基溴化磷和/或 4-溴甲基苄基三苯基溴化磷。

根据本发明，所述水溶液中催化剂的浓度为 0.01wt%-5wt%。

- 5 本发明中，控制水溶液中催化剂的浓度满足上述范围时，能够使得膜表面上的枝接卤代季铵盐和/或卤代季磷盐的反应进行地更加充分，同时不造成催化剂的浪费，提高工艺的经济性。

进一步地，所述水溶液中催化剂的浓度为 0.1wt%-1wt%。

- 根据本发明，所述水溶液中卤代季铵盐和/或卤代季磷盐的浓度为
10 1wt%-20wt%。

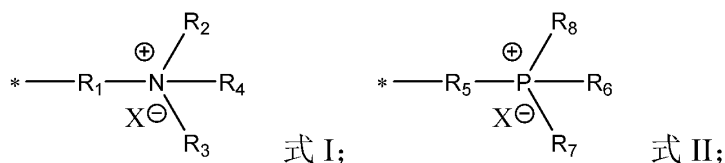
本发明中，控制水溶液中的卤代季铵盐和/或卤代季磷盐的浓度满足上述范围时，可保证卤代季铵盐和/或卤代季磷盐在膜表面的充分枝接，提高了荷正电耐酸碱复合纳滤膜表面电荷密度，从而提高纳滤膜对二价及高价金属离子的截留率，同时不造成浪费，提高工艺的经济性。

- 15 进一步地，所述水溶液中卤代季铵盐和/或卤代季磷盐的浓度为 5wt%-10wt%。

本发明的一个实施方式中，提供了第三方面中的制备方法制得的荷正电耐酸碱复合纳滤膜。

- 20 根据本发明，所述荷正电耐酸碱复合纳滤膜依次包括底层、多孔支撑层和耐酸碱分离层；

其中，所述耐酸碱分离层通过 N 原子接枝式 I 所示的季铵盐基团和/或式 II 所示的季磷盐基团；



其中， R_1 为 C1-C9 的取代或未取代的亚烷基或亚苯基； R_2 、 R_3 、 R_4 各

自独立地选自 C1-C3 的烷基或苯基;R₅ 为 C1-C6 的亚烷基、亚苯基或 C7-C10 的亚芳烷基; R₆、R₇、R₈ 各自独立地为苯基或 C7-C10 的芳烷基;

X 为卤素。

进一步地, R₁ 为 C1-C9 的取代或未取代的亚烷基或亚苯基, 取代基为羧基、硝基、氨基、硅烷基、羰基、醚基或酯基; 优选地, R₁ 为 C1-C9 的未取代的亚烷基或亚苯基; 优选地, R₁ 为 C1-C6 的取代或未取代的亚烷基或亚苯基; 优选地, R₁ 为 C1-C6 的未取代的亚烷基或亚苯基; 优选地, R₁ 为 C1-C3 的取代或未取代的亚烷基; 优选地, R₁ 为 C1-C3 的未取代的亚烷基。

进一步地, R₂、R₃、R₄ 各自独立地选自 C1-C3 的烷基; 优选地, R₂、R₃、R₄ 各自独立地为 CH₃。

进一步地, R₅ 为 C1-C3 的亚烷基、亚苯基或 C8-C10 的亚芳烷基; 优选地, R₅ 为 C1-C3 的亚烷基或 C8-C10 的亚芳烷基。

进一步地, R₆、R₇、R₈ 各自独立地为苯基或 C8-C10 的芳烷基; 优选地, R₆、R₇、R₈ 各自独立地为苯基。

进一步地, X 为 Cl、Br 或 I。

在一种实施方式中, 所述荷正电耐酸碱复合纳滤膜通过根据第三方面中的制备方法制得。

根据本发明, 所述荷正电耐酸碱复合纳滤膜中季铵盐基团中的氮原子的含量为 0.5-6at.%, 例如 1-5.5at.%, 1.5-5at.%。

本发明中, 当荷正电耐酸碱复合纳滤膜中季铵盐基团中氮原子的含量满足上述范围时, 该荷正电耐酸碱复合纳滤膜具有高的表面电极电位以及小的平均孔径, 使得该荷正电耐酸碱复合纳滤膜对二价及高价重金属阳离子具有良好的截留性能; 同时, 耐酸碱分离层通过氮原子接枝式 I 所示的季铵盐基团不会过多影响膜的水通量。

进一步地, 所述荷正电耐酸碱复合纳滤膜中氮原子的含量为 2-5at.%。

根据本发明，所述荷正电耐酸碱复合纳滤膜中磷原子的含量为 0.4-3at.%，例如 0.4-2.5at.%，0.8-2.2at.%。

本发明中，当荷正电耐酸碱复合纳滤膜中磷原子的含量满足上述范围时，该荷正电耐酸碱复合纳滤膜具有高的表面电极电位以及小的平均孔径，
5 使得该荷正电耐酸碱复合纳滤膜对二价及高价重金属阳离子具有良好的截留性能；同时，耐酸碱分离层通过氮原子接枝式 II 所示的季磷盐基团不会过多影响膜的水通量，并且膜能够具有良好的分离效率。

进一步地，所述荷正电耐酸碱复合纳滤膜中磷原子的含量为 0.5-2at.%。

根据本发明，所述荷正电耐酸碱复合纳滤膜的表面 Zeta 电位为
10 0-30mV。

本发明中，所述荷正电耐酸碱复合纳滤膜的表面 Zeta 电位是指 pH=7 时的表面 Zeta 电位。

本发明中，所述荷正电耐酸碱复合纳滤膜的表面 Zeta 电位满足上述范围时，表明该复合纳滤膜具有高的表面电极电位，将其用于酸碱环境中的
15 高价重金属离子分离时，能够更好的排斥高价重金属离子，使得液体中的高价重金属离子不易通过纳滤膜，实现对高价重金属阳离子的有效回收。

进一步地，所述荷正电耐酸碱复合纳滤膜的表面 Zeta 电位为 5-20mV。

根据本发明，所述荷正电耐酸碱复合纳滤膜的平均孔径为 0.1-0.5nm。

本发明中，所述荷正电耐酸碱复合纳滤膜的平均孔径满足上述范围时，
20 表明荷正电耐酸碱复合纳滤膜具有高的致密度，将其用于酸碱环境中的高价重金属离子分离时，能够更好的排斥高价重金属离子，使得液体中的高价离子不易通过纳滤膜，从而获得较高的高价重金属离子的分离效率。

进一步的，所述荷正电耐酸碱复合纳滤膜的平均孔径为 0.15-0.3nm。

根据本发明，所述荷正电耐酸碱复合纳滤膜的接触角为 30-80°。

25 本发明中，所述荷正电耐酸碱复合纳滤膜具有本发明所述范围的接触角，由此表明荷正电耐酸碱复合纳滤膜具有优异的亲水性，能够使得荷正

电耐酸碱复合纳滤膜具有高水通量。

进一步地，所述荷正电耐酸碱复合纳滤膜的接触角为 30-60°。

本发明中，对所述底层和多孔支撑层没有具体限定，由现有的各种具有一定的强度、并能够用于纳滤、反渗透膜的材料制成。

5 本发明中，所述底层为无纺布，优选为聚酯和/或聚乙烯。

本发明中，所述多孔支撑层材料选自聚醚砜、聚砜、聚芳香醚、聚苯并咪唑、聚醚酮、聚醚醚酮、聚丙烯腈、聚偏氟乙烯和聚芳醚酮中的至少一种。

本发明中，所述耐酸碱分离层选自聚脲分离层、聚三嗪胺分离层、聚磺酰胺分离层、聚（三嗪胺-脲）分离层、聚（磺酰胺-脲）分离层、聚（三嗪胺-磺酰胺）分离层和聚（三嗪胺-磺酰胺-脲）分离层中的至少一种，优选为聚脲分离层、聚三嗪胺分离层和聚磺酰胺分离层中的至少一种。

根据本发明，本发明对所述底层、多孔支撑层、耐酸碱分离层的厚度没有特别地限定，为本领域的常规选择，但为了使得这三层能够起到更好的协同配合作用，使得到的荷正电耐酸碱复合纳滤膜能够更好地兼具优异的高价重金属离子分离系数和较高的水通量，优选情况下，所述底层的厚度为 30-150μm，优选为 50-120μm；所述多孔支撑层的厚度为 10-100μm，优选为 30-60μm；所述耐酸碱分离层的厚度为 10-500nm，优选为 50-300nm。

20 本发明第四方面提供了一种荷正电耐酸碱复合纳滤膜的制备方法，其中，所述制备方法包括以下步骤：

S1”、在底层上制备多孔支撑层；

S2”、将步骤 S1”得到膜层依次与含有叔胺基团的多元胺的水相进行第一接触，与含有多元极性单体的有机相进行第二接触，经热处理后，得到包含耐酸碱分离层的复合纳滤膜；

25 S3”、将复合纳滤膜与含有卤代烷烃和催化剂的有机溶液进行第三接

触，经干燥，得到所述荷正电耐酸碱复合纳滤膜。

本发明中，将复合纳滤膜与含有卤代烷烃和催化剂的有机溶液进行接触，卤代烷烃在催化剂的作用下与耐酸碱分离层中的叔胺反生化学反应，叔胺转化为带正电荷的季铵盐基团，通过正电荷之间的排斥效应提高了荷
5 正电耐酸碱复合纳滤膜对二价及高价金属阳离子的截留能力，同时还能使得荷正电耐酸碱复合纳滤膜保持较高的水通量。

本发明中，对于在底层上制备多孔支撑层的方法没有特别限定，可以采用本领域中常规的方法制备，优选采用相转化法，具体地，在底层的一个表面涂覆多孔支撑层材料的聚合物溶液，经过相转化得到多孔支撑层。

10 本发明中，所述相转化法优选可以为：将支撑层聚合物材料溶于溶剂中，得到浓度为 10-20 重量%的聚合物溶液，在 20-40℃下脱泡 10-180min；接着将聚合物溶液涂覆在底层上得到初始膜，随即将其在温度为 10-30℃的水中浸泡 10-60min，经相转化层所述支撑层聚合物多孔膜。

其中，所述溶剂可以为 N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基吡咯烷酮、二甲基亚砷等。
15

根据本发明，步骤 S2”中，所述含有叔胺基团的多元胺选自聚乙烯亚胺、多乙烯多胺、1-氨基哌嗪、1,4-二氨基哌嗪、1,4-哌嗪二乙胺和 1,4-双氨基哌嗪中的至少一种，优选为聚乙烯亚胺和/或多乙烯多胺。

根据本发明，所述含有叔胺基团的多元胺的水相中，含有叔胺基团的
20 多元胺的浓度为 0.1wt%-10wt%，优选为 0.5wt%-2.5wt%。

根据本发明，所述多元极性单体选自多元异氰酸酯、含至少两个 C-Cl 键的三嗪化合物和多元磺酰氯中的至少一种。

根据本发明，所述多元异氰酸酯选自间苯二甲基二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、1,6-己二异氰酸酯、甲苯-2,6-二异氰酸酯、1,4-苯二异氰酸酯、甲苯-2,4-二异氰酸酯、4,4'-亚甲基双(异氰酸苯酯)、1,3-苯二异氰酸酯、
25 3,3'-二氯-4,4'-二异氰酸酯联苯、二环己基甲烷-4,4'-二异氰酸酯、三甲基六

亚甲基二异氰酸酯、L-赖氨酸-乙基酯-二异氰酸酯、1,4-环己基二异氰酸酯和 4-氯-6-甲基间苯二异氰酸酯中的至少一种；优选选自 1,4-苯二异氰酸酯和/或 1,3-苯二异氰酸酯。

根据本发明，所述含至少两个 C-Cl 键的三嗪化合物选自三聚氯氰、
5 2,4-二氯-1,3,5-三嗪、2,5-二氯-1,3,5-三嗪和 2,4-二氯-6-苯基-1,3,5-三嗪中的至少一种；优选为三聚氯氰。

根据本发明，所述多元磺酰氯选自 1,3-苯二磺酰氯、1,2-苯二磺酰氯、
1,4-苯二磺酰氯、2,4-二磺酰氯基均三甲苯、联苯-4,4'-二磺酰氯、4,5-二氯
-1,3-苯二磺酰氯、2,6-萘二磺酰氯、1,3-萘二磺酰氯、2,7-萘二磺酰氯、1,3,5-
10 苯三磺酰氯和 1,3,6-萘三磺酰氯中的至少一种；优选为 1,3-苯二磺酰氯。

根据本发明，所述有机相中，多元极性单体的浓度为 0.01wt%-2wt%，
优选为 0.05-1wt%。

根据本发明，所述含有叔胺基团的多元胺的水相与所述含有多元极性
单体的有机相的用量，使得含有叔胺基团的多元胺与多元极性单体的重量
15 比为 2-200:1。

本发明中，控制含有叔胺基团的多元胺与多元极性单体的重量比满足
上述范围时，能够确保含有叔胺基团的多元胺与多元极性单体之间的界面
聚合反应充分，进而提高制得的耐酸碱分离层的交联密度。

进一步地，所述含有叔胺基团的多元胺的水相与所述含有多元极性单
20 体的有机相的用量，使得含有叔胺基团的多元胺与多元极性单体的重量比
为 5-80:1。

本发明中，对所述含有多元极性单体的有机相中溶剂的种类没有特别
地限定，只要能够溶解所述多元极性单体即可，优选地，所述有机相的溶
剂为正己烷、十二烷、正庚烷、烷烃溶剂油（Isopar E、Isopar G、Isopar H、
25 Isopar L 和 IsoparM）中的一种或多种。

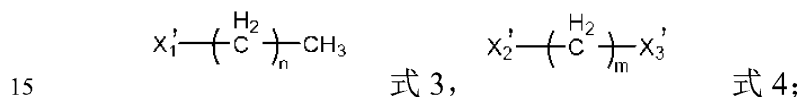
根据本发明，对于含叔胺基团的多元胺与多元极性单体的界面聚合条

件没有特殊限定，可以按照本领域中常规的条件进行，但是为了使得这三层能够起到更好的协同配合作用，使得到的复合纳滤膜能够更好地兼具优异的对二价及高价金属阳离子截留能力和较高的水通量，优选情况下，所述第一接触的时间为 5-100s，优选为 10-60s；所述第二接触的时间为 10-200s，优选为 20-120s；所述热处理的条件包括：热处理温度为 40-150℃，优选为 50-120℃；热处理时间为 0.5-10min，优选为 1-5min。

本发明中，步骤 S2”中，所述含有叔胺基团的多元胺的水相溶液的体积与步骤 S1”得到的膜层的膜面积之比为 0.05-1mL/cm²，优选为 0.1-0.5mL/cm²。

本发明中，步骤 S2”中，所述含有多元极性单体的有机相溶液的体积与步骤 S1”得到的膜层的膜面积之比为 0.25-0.5mL/cm²，优选为 0.05-0.3mL/cm²。

根据本发明，步骤 S3”中，所述卤代烷烃选自式 3 所示的卤代烷烃和/或式 4 所示的卤代烷烃：



X₁'、X₂'和 X₃'各自独立地为卤素；n 为 0-10 的整数；m 为 2-10 的整数。

采用具有上述特定结构的卤代烷烃，能够进一步提高荷正电复合纳滤膜表面的正电荷密度，并且使得纳滤膜的平均孔径进一步缩小。

进一步地，X₁'、X₂'和 X₃'各自独立地为 Cl、Br 或 I。

进一步地，n 为 0-7 的整数；m 为 2-8 的整数。

根据本发明，所述卤代烷烃选自碘甲烷、碘乙烷、碘丙烷、碘丁烷、碘戊烷、碘己烷、碘庚烷、碘辛烷、碘壬烷、碘癸烷、碘代环丙烷、碘代环丁烷、碘代环戊烷、碘代环庚烷、碘代环辛烷、1,2-二碘乙烷、1,3-二碘丙烷、1,4-二碘丁烷、1,5-二碘戊烷、1,6-二碘己烷、1,7-二碘庚烷、1,8-二碘辛烷、氯甲烷、氯乙烷、氯丙烷、氯丁烷、氯戊烷、氯己烷、氯庚烷、

氯辛烷、氯壬烷、氯癸烷、氯代环丙烷、氯代环丁烷、氯代环戊烷、氯代环庚烷、氯代环辛烷、1,2-二氯乙烷、1,3-二氯丙烷、1,4-二氯丁烷、1,5-二氯戊烷、1,6-二氯己烷、1,7-二氯庚烷、1,8-二氯辛烷、溴甲烷、溴乙烷、溴丙烷、溴丁烷、溴戊烷、溴己烷、溴庚烷、溴辛烷、溴壬烷、溴癸烷、溴代环丙烷、溴代环丁烷、溴代环戊烷、溴代环庚烷、溴代环辛烷、1,2-二溴乙烷、1,3-二溴丙烷、1,4-二溴丁烷、1,5-二溴戊烷、1,6-二溴己烷、1,7-二溴庚烷和1,8-二溴辛烷的至少一种，优选选自溴乙烷、氯丙烷和碘甲烷中的至少一种。

本发明中，为了确保卤代烷烃能够与耐酸碱分离层中残留的叔胺基团发生反应，所述催化剂为碱性催化剂。进一步地，所述催化剂选自氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钾、碳酸钠、碳酸氢钠、碳酸氢钾、叔丁醇钾和叔丁醇钠中的至少一种，优选选自氢氧化钠和/或叔丁醇钠。

根据本发明，所述有机溶液为醇类溶剂。对于醇类溶剂的具体种类没有特别限定，例如可以为甲醇、乙醇、正丁醇以及异丙醇中的一种，优选为甲醇或乙醇。

根据本发明，步骤 S3'' 中，所述有机溶液中，所述卤代烷烃的浓度为 1wt%-20wt%。

本发明中，控制步骤 S3'' 中有机溶液中卤代烷烃的浓度满足上述范围时，能够确保卤代烷烃与复合纳滤膜中的耐酸碱分离层充分接触，使得耐酸碱分离层表面残留的叔胺基团能够与卤代烷烃充分反应，且具有高的反应效率，最终使得制得的荷正电耐酸碱复合纳滤膜表面含有较多的季铵盐基团。

进一步地，步骤 S3'' 中，所述有机溶液中，所述卤代烷烃的浓度为 5wt%-10wt%。

根据本发明，所述催化剂的浓度为 0.01wt%-5wt%。

本发明中，当催化剂的浓度满足上述范围时，能够使得卤代烷烃与复

合纳滤膜表面的叔胺基更加充分反应，引入特定含量季铵盐基团，并且不会对催化剂造成浪费，提高经济效益。

进一步地，所述催化剂的浓度为 0.1wt%-1wt%。

根据本发明，所述卤代烷烃与所述催化剂的重量比为 2-50:1。

5 进一步地，所述卤代烷烃与所述催化剂的重量比为 5-30:1。

根据本发明，所述有机溶液的体积与所述复合纳滤膜的膜面积之比为 0.1-1mL/cm²。

本发明中，通过控制有机溶液的体积与复合纳滤膜的膜面积满足上述范围时，能够确保卤代烷烃与复合纳滤膜中的耐酸碱分离层充分接触，确保卤代烷烃能够与耐酸碱分离层中的叔胺基团之间具有高的反应效率，最终使得制得的荷正电耐酸碱复合纳滤膜表面含有较多的季铵盐基团。

进一步地，所述有机溶液的体积与所述复合纳滤膜的膜面积之比为 0.3-0.5mL/cm²。

根据本发明，所述第三接触的条件包括：第三接触时间为 1-120min。

15 本发明中，控制复合纳滤膜与含有卤代烷烃和催化剂的有机溶液的接触时间满足上述范围时，能够确保卤代烷烃与耐酸碱分离层表面残留的叔胺基团充分反应，使得制得的荷正电复合纳滤膜表面含有较多的季铵盐基团。

进一步地，所述第三接触的条件包括：第三接触时间为 5-60min。

20 本发明中，对于所述第一接触、第二接触和第三接触的温度没有特别限定，例如可以为室温（20-30℃）。

根据本发明，所述干燥的条件包括：干燥温度为 30-80℃；干燥时间为 0.5-5min。

进一步地，所述干燥的条件包括：干燥温度为 40-60℃；干燥时间为 1-3min。

本发明第五方面提供了一种上述制备方法制得的荷正电耐酸碱复合纳滤膜。

本发明第六方面提供了一种上述荷正电耐酸碱复合纳滤膜在水处理，
5 特别是水处理分离领域中的应用。

本发明中，荷正电耐酸碱复合纳滤膜的金属阳离子截留率 $\geq 85\%$ ，优选 $\geq 87\%$ ，优选 $\geq 89\%$ ，优选 $\geq 91\%$ ，优选 $\geq 93\%$ ，优选 $\geq 95\%$ ；水通量 $\geq 20\text{LMH}$ ，优选 $\geq 22\text{LMH}$ ，优选 $\geq 24\text{LMH}$ ，优选 $\geq 26\text{LMH}$ 。

10 本发明中，特别是第二方面中的制备方法制得的荷正电耐酸碱复合纳滤膜的 MgCl_2 脱盐率 $\geq 88\%$ ，优选为 $\geq 90\%$ ； LiCl 脱盐率 $\geq 26\%$ ，优选 $\geq 28\%$ ；镁锂分离系数为 10-90，优选为 25-86；水通量 $\geq 22\text{LMH}$ ，优选 $\geq 25\text{LMH}$ 。

本发明中，特别是第三方面中的制备方法制得的荷正电耐酸碱复合纳滤膜的 NiCl_2 截留率 $\geq 85\%$ ，优选 $\geq 89\%$ ； CuCl_2 截留率 $\geq 88\%$ ，优选 $\geq 88.5\%$ ；
15 水通量 $\geq 22\text{LMH}$ ，优选 $\geq 24\text{LMH}$ 。

本发明中，特别是第四方面中的制备方法制得的荷正电耐酸碱复合纳滤膜的 Fe^{2+} 截留率 $\geq 90\%$ ，优选 $\geq 93\%$ ； H^+ 透过率为 84-93%，优选为 88-91%，水通量 $\geq 20\text{LMH}$ ，优选 $\geq 22\text{LMH}$ 。

20 本发明的其他特征和优点将在随后的具体实施方式部分予以详细说明。

以下将通过实施例对本发明进行详细描述。

(1) 纳滤膜的水通量通过以下方法测试得到：将纳滤透膜装入膜池中，
25 在 1.5MPa 下预压 1h，在压力为 2MPa ，温度为 25°C 的条件下测所述纳滤膜在一定时间内的水透过量，通过以下公式计算得到水通量：

$J=Q/(A \cdot t)$ ，其中，J 为水通量，Q 为水透过量（L），A 为纳滤膜的有效过滤膜面积（ m^2 ），t 为时间（h）。

（2）纳滤膜对氯化镁或氯化锂的脱盐率通过以下方法测试得到：将纳滤膜装入膜池中，在 1.5MPa 下预压 1h，在压力为 2MPa、温度为 25°C 的条件下测试 1h 内初始浓度为 2000ppm 的原水溶液与透过液中盐的浓度变化，通过以下公式计算得到脱盐率：

$R=(C_f-C_p)/C_f \times 100\%$ ，其中，R 为脱盐率， C_f 为原液中氯化镁或氯化锂的浓度（电导率仪测得）， C_p 为透过液中氯化镁或氯化锂的浓度。

纳滤膜对 $NiCl_2$ 或 $CuCl_2$ 的截留率通过以下方法测试得到：将纳滤膜装入膜池中，在 1.5MPa 下预压 1h，在压力为 2MPa、温度为 25°C 的条件下测试 1h 内初始浓度为 2000ppm 的原水溶液与透过液中盐的浓度变化，通过以下公式计算得到截留率：

$R=(C_f-C_p)/C_f \times 100\%$ ，其中，R 为截留率， C_f 为原水溶液中 $NiCl_2$ 或 $CuCl_2$ 的浓度（电导率仪测得）， C_p 为透过液中 $NiCl_2$ 或 $CuCl_2$ 的浓度。

纳滤膜对二价 Fe^{2+} 的截留率和 H^+ 透过率通过以下方法测试得到：将复合纳滤膜装入膜池中，原水溶液为 0.2wt% 的 $FeSO_4$ 和 5% 的 H_2SO_4 的混合溶液，在 1.5MPa 下预压 1h，随后在压力为 2MPa 下、温度为 25°C 的条件下进行测试，分别测试 1h 后原水溶液和透过液中 Fe^{2+} 和 H^+ 的浓度。

膜对二价 Fe^{2+} 的截留率为 $R=(C_f-C_p)/C_f \times 100\%$ ，其中，R 为截留率， C_f 为原水溶液中 Fe^{2+} 的浓度， C_p 为透过液中 Fe^{2+} 的浓度。 H^+ 的透过率为 $T=C_p'/C_f' \times 100\%$ ，其中 C_p' 为透过液中 H^+ 的浓度， C_f' 为原水溶液中 H^+ 的浓度。

（3）纳滤膜的镁锂分离系数通过以下方法测试得到：将纳滤膜装入膜池中，原水溶液为 2000ppm 氯化镁与 100ppm 氯化锂混合，在 1.5MPa 下预压 1h，随后在压力 2MPa、温度为 25°C 的条件下得到透过液，通过离子色谱测得原溶液和透过液中镁离子和锂离子的质量浓度，并通过以下公式计

算得到锂镁分离系数：

$$S = \frac{C_{Mg, f} / C_{Li, f}}{C_{Mg, p} / C_{Li, p}}$$

其中，S 为锂镁分离系数， $C_{Mg, f}$ 和 $C_{Li, f}$ 分别为原水中镁离子和锂离子的质量浓度（离子色谱测得）； $C_{Mg, p}$ 和 $C_{Li, p}$ 分别为透过液中镁离子和锂离子
5 的质量浓度（离子色谱测得）。

（4）纳滤膜的耐酸性测试方法：将纳滤膜膜片浸泡在浓度为 5wt% 的 HCl 溶液中 7 天，取出后彻底清洗，随后测试纳滤膜的水通量和镁锂分离系数或高价重金属离子的截留率的变化。

纳滤膜的耐碱性测试方法：将纳滤膜膜片浸泡在浓度为 10wt% 的 NaOH
10 溶液中 30 天，取出后用去离子水彻底清洗，随后测试纳滤膜的水通量和镁锂分离系数或高价重金属离子的截留率的变化。

（5）纳滤膜表面接触角测定

使用德国 KRUSS 公司生产的 DSA100 型表面接触角测量仪以静滴法测试复合膜样品的表面接触角，测试前将样品在 60°C 真空烘箱中干燥 30min
15 以除去其表面及内部水分，而后将干燥好的膜用双面胶贴于平整载玻片上，测试时每次水滴体积均为 2μL，水滴滴于膜表面 3s 后立即测试，经过多次测量取平均值来确定最终接触角的大小。

（6）纳滤膜中季铵盐基团中氮原子的含量与纳滤膜中磷原子的含量测定：

20 测量前样品在烘箱中干燥至恒重，使用英国 Thermo VG 公司生产的 Sigma Probe 型 X 射线光电子能谱仪测定复合膜样品表面元素组成。对于含有季铵盐基团的样品，季铵盐基团中氮原子的摩尔含量与对应的卤素摩尔含量是相等的，可以通过测得的卤素含量确定季铵盐基团中氮原子的含量；纳滤膜中季磷盐中磷原子的含量可由 XPS 光谱直接测得。

(7) 纳滤膜中季铵盐结构中氮原子含量通过以下方法测得：

测量前将纳滤膜在烘箱中干燥至恒重，使用英国 Thermo VG 公司生产的 Sigma Probe 型 X 射线光电电子能谱仪测定纳滤膜表面元素组成。对于耐酸碱分离层中季铵盐结构中氮原子的含量通过下式计算得到：

$$N^{+}at.\% = \frac{A_{N^{+}}}{A_N} \times S_N$$

其中， $A_{N^{+}}$ 代表季铵盐结构中氮原子在 XPS 谱图中的峰面积（图 3 中键能 403eV 处的峰面积）； A_N 代表分离层中氮原子在 XPS 谱图中的峰面积（图 3 中 403eV 和 399eV 处的峰面积之和）； S_N 代表耐酸碱荷正电复合纳滤膜中季铵盐基团中氮原子的原子含量（at.%）。

(8) 纳滤膜孔径测试：采用 PEG 溶质传递法测得，其详细步骤如下：

(i) 测试纳滤膜对不同分子尺寸 PEG 的截留率；

(ii) 将 PEG 尺寸与截留率在对数-概率坐标系中进行线性拟合，50% 截留率所对应的 PEG 尺寸为纳滤膜的平均孔径。

(9) 纳滤膜表面 Zeta 电位测试：采用 Surpass 电动分析仪（Anton Paar）进行测定，循环液为 KCl 稀水溶液，测试液 pH 为 7。

(10) 纳滤膜中各层的厚度通过螺旋测微计。

另外，在以下实施例和对比例中：

支化型聚乙烯亚胺（重均分子量为 25000g/mol）、多乙烯多胺、1,4-苯二异氰酸酯、三聚氯氰、1,3-苯二磺酰氯、2-氯乙基三甲基氯化铵、3-溴丙基三苯基溴化磷、4-溴甲基苄基三苯基溴化磷、氯甲基三苯基氯化磷、2-氯乙基三甲基氯化铵、3-溴丙基三甲基溴化铵、碘甲基三甲基碘化铵、1,4-二氨基哌嗪、1,4-环己二胺、溴乙烷、氯丙烷、碘甲烷、溴己烷、碘己烷、1,3-二溴丙烷、溴代十四烷等均购自百灵威科技有限公司。其它化学试剂均购自国药集团化学试剂有限公司。

支撑层采用相转化法制得，具体步骤如下：

将一定量聚砜(数均分子量为 80000 g/mol)溶于 N,N-二甲基甲酰胺中，制得浓度为 18wt%的聚砜溶液，在 25°C下脱泡 120min；然后，利用刮刀将聚砜溶液涂覆在(厚度为 75 μ m 的)聚酯无纺布上得到初始膜，随即将其在温度为 25°C的水中浸泡 60min，使得聚酯无纺布表面的聚砜层经相转化成多孔膜，最后经 3 次水洗得到总厚度为 115 μ m 的底层-多孔支撑层。

实施例 A1

(1) 将 5g 聚乙烯亚胺溶于 100g 去离子水中，在搅拌的条件下，加热至 60°C；向溶液中用 2mL/min 的速度滴加 10g 含有 5wt%的 3-溴丙基三苯基溴化磷(X_1 与 X 为 Br, R_5' 为亚丙基, R_6' 、 R_7' 、 R_8' 为苯基)和 1wt%的氢氧化钾的水溶液，滴加完毕后，保持 60°C继续反应 24h；多元胺、卤代季磷盐与催化剂的质量比为 5:0.5:0.1=50:5:1。

(2) 将得到的上述制备得到的季磷盐改性的聚乙烯亚胺水溶液加水进行稀释，调整其浓度为 0.5wt%的季磷盐改性的聚乙烯亚胺水溶液，将面积为 400cm²的聚砜支撑层上表面接触 50mL 的含有 0.5wt%上述制备得到的季磷盐改性的聚乙烯亚胺水溶液，25°C下接触 60s 后排液；然后，将支撑层上表面再接触 30mL 的含有 0.1wt%的 1,4-苯二异氰酸酯的 Isopar E 溶液，25°C下接触 60s 后排液；然后，将膜放进烘箱中，在 70°C下加热 3min，得到荷正电耐酸碱复合纳滤膜 AN1；

荷正电耐酸碱复合纳滤膜 AN1 的红外光谱如图 1 所示。由图 1 可以看出位于 1113cm⁻¹处的 C-P 键的特征峰，该峰说明 3-溴丙基三苯基溴化磷结构中的季磷基团成功修饰在纳滤膜的表面，从而增强了荷正电耐酸碱复合纳滤膜表面的正电性，提高了膜的镁锂分离性能。

实施例 A2

与实施例 A1 的制备方法相同，不同的是，采用“多乙烯多胺”替换“聚乙烯亚胺”，得到荷正电耐酸碱复合纳滤膜 AN2。

5 实施例 A3

与实施例 A1 的制备方法相同，不同的是，采用“4-溴甲基苄基三苯基溴化磷（ X_1 和 X 为 Br， R_5' 为 C1 的芳甲基， R_6' 、 R_7' 、 R_8' 为苯基）”替换“3-溴丙基三苯基溴化磷”，得到荷正电耐酸碱复合纳滤膜 AN3。

10 实施例 A4

与实施例 A1 的制备方法相同，不同的是，采用“氯甲基三苯基氯化磷（ R_5' 为亚甲基， R_6' 、 R_7' 、 R_8' 为苯基， X_1 和 X 为 Cl）”替换“3-溴丙基三苯基溴化磷”，得到荷正电耐酸碱复合纳滤膜 AN4。

15 实施例 A5

（1）将 5g 聚乙烯亚胺溶于 100g 去离子水中，在搅拌的条件下，加热至 60°C；向溶液中用 2mL/min 的速度滴加 10g 含有 5wt% 的 2-氯乙基三甲基氯化铵（ X 和 X_1 为 Cl， R_1' 为亚乙基， R_2' 、 R_3' 、 R_4' 为甲基）和 1wt% 的氢氧化钾的水溶液，滴加完毕后，保持 60°C 继续反应 24h；多元胺、卤代季胺盐与催化剂的质量比为 5:0.5:0.1=50:5:1。

（2）将得到的上述制备得到的季胺盐改性的聚乙烯亚胺水溶液加水进行稀释，调整其浓度为 0.5wt% 的季胺盐改性的聚乙烯亚胺水溶液，将面积为 400cm² 的聚砜支撑层上表面接触 50mL 的含有 0.5wt% 上述制备得到的季胺盐改性的聚乙烯亚胺水溶液，25°C 下接触 60s 后排液；然后，将支撑层上表面再接触 30mL 的含有 0.1wt% 的 1,4-苯二异氰酸酯的 Isopar E 溶液，25°C 下接触 60s 后排液；然后，将膜放进烘箱中，在 70°C 下加热 3min，得

到荷正电耐酸碱复合纳滤膜 AN5。

实施例 A6

与实施例 A5 的制备方法相同，不同的是，采用“3-溴丙基三甲基溴化
5 铵（X 和 X₁ 为 Br，R₁' 为亚丙基，R₂'、R₃'、R₄' 为甲基）”替换“2-氯乙基
三甲基氯化铵”，得到荷正电耐酸碱复合纳滤膜 AN6。

实施例 A7

与实施例 A5 制备方法相同，不同的是，采用“碘甲基三甲基碘化铵（X
10 和 X₁ 为 I，R₁' 为亚甲基，R₂'、R₃'、R₄' 为甲基）”替换“2-氯乙基三甲基
氯化铵”，得到荷正电耐酸碱复合纳滤膜 AN7。

实施例 A8

（1）将 5g 聚乙烯亚胺溶于 100g 去离子水中，在搅拌的条件下，加热
15 至 60℃；向溶液中用 2mL/min 的速度滴加 10g 含有 5wt% 的 3-溴丙基三苯
基溴化磷和 1wt% 的氢氧化钾的水溶液，滴加完毕后，保持 60℃继续反应
24h；

（2）将得到的上述制备得到的季磷盐改性的聚乙烯亚胺水溶液加水进
行稀释，调整其浓度为 2wt% 的季磷盐改性的聚乙烯亚胺水溶液，将面积为
20 400cm² 的聚砜支撑层上表面接触 50mL 的含有 2wt% 上述制备得到的季磷盐
改性的聚乙烯亚胺水溶液，25℃下接触 60s 后排液；然后，将支撑层上表
面再接触 30mL 的含有 0.05wt% 的三聚氯氰的 Isopar E 溶液，25℃下接触 60s
后排液；然后，将膜放进烘箱中，在 70℃下加热 3min，得到荷正电耐酸碱
复合纳滤膜 AN8。

25

实施例 A9

(1) 将 5g 聚乙烯亚胺溶于 100g 去离子水中，在搅拌的条件下，加热至 60℃；向溶液中用 2mL/min 的速度滴加 10g 含有 5wt% 的 3-溴丙基三苯基溴化磷和 1wt% 的氢氧化钾的水溶液，滴加完毕后，保持 60℃继续反应 24h；

- 5 (2) 将得到的上述制备得到的季磷盐改性的聚乙烯亚胺水溶液加水进行稀释，调整其浓度为 2wt% 的季磷盐改性的聚乙烯亚胺水溶液，将面积为 400cm² 的聚砜支撑层上表面接触 50mL 的含有 2wt% 上述制备得到的季磷盐改性的聚乙烯亚胺水溶液，25℃下接触 60s 后排液；然后，将支撑层上表面再接触 30mL 的含有 0.2wt% 的 1,3-苯二磺酰氯的 Isopar E 溶液，25℃下
10 接触 60s 后排液；然后，将膜放进烘箱中，在 70℃下加热 3min，得到荷正电耐酸碱复合纳滤膜 AN9。

实施例 A10

- 与实施例 A1 制备方法相同，不同的是，采用“向溶液中用 2mL/min
15 的速度滴加 10g 含有 0.5wt% 的 3-溴丙基三苯基溴化磷”替换“向溶液中用 2mL/min 的速度滴加 10g 含有 5wt% 的 3-溴丙基三苯基溴化磷”，得到荷正电耐酸碱复合纳滤膜 AN10。

实施例 A11

- 20 与实施例 A1 制备方法相同，不同的是，采用“向溶液中用 2mL/min 的速度滴加 10g 含有 8wt% 的 3-溴丙基三苯基溴化磷”替换“向溶液中用 2mL/min 的速度滴加 10g 含有 5wt% 的 3-溴丙基三苯基溴化磷”，得到荷正电耐酸碱复合纳滤膜 AN11。

25 实施例 A12

与实施例 A1 制备方法相同，不同的是，采用“向溶液中用 2mL/min

的速度滴加 10g 含有 0.2wt% 的 3-溴丙基三苯基溴化磷”替换“向溶液中用 2mL/min 的速度滴加 10g 含有 5wt% 的 3-溴丙基三苯基溴化磷”，得到荷正电耐酸碱复合纳滤膜 AN12。

5 实施例 A13

与实施例 A1 制备方法相同，不同的是，采用“向溶液中用 2mL/min 的速度滴加 10g 含有 5wt% 的 3-溴丙基三苯基溴化磷和 0.05wt% 的氢氧化钾的水溶液”替换“向溶液中用 2mL/min 的速度滴加 10g 含有 5wt% 的 3-溴丙基三苯基溴化磷和 1wt% 的氢氧化钾的水溶液”，得到荷正电耐酸碱复合纳
10 滤膜 AN13；多元胺、卤代季磷盐与催化剂的质量比为 5:0.5:0.005=1000:100:1。

实施例 A14

与实施例 A1 制备方法相同，不同的是，采用“向溶液中用 2mL/min
15 的速度滴加 10g 含有 5wt% 的 3-溴丙基三苯基溴化磷和 0.5wt% 的氢氧化钾的水溶液”替换“向溶液中用 2mL/min 的速度滴加 10g 含有 5wt% 的 3-溴丙基三苯基溴化磷和 1wt% 的氢氧化钾的水溶液”，得到荷正电耐酸碱复合纳滤膜 AN14；多元胺、卤代季磷盐与催化剂的质量比 5:0.5:0.05=100:10:1。

20 实施例 A15

与实施例 A1 制备方法相同，不同的是，采用“向溶液中用 2mL/min 的速度滴加 10g 含有 5wt% 的 3-溴丙基三苯基溴化磷和 0.005wt% 的氢氧化钾的水溶液”替换“向溶液中用 2mL/min 的速度滴加 10g 含有 5wt% 的 3-溴丙基三苯基溴化磷和 1wt% 的氢氧化钾的水溶液”，得到荷正电耐酸碱复
25 合纳滤膜 AN15；多元胺、卤代季磷盐与催化剂的质量比 5:0.5:0.0005=10000:1000:1。

实施例 A16

与实施例 A1 制备方法相同，不同的是，“采用向溶液中用 2mL/min 的速度滴加 10g 含有 2.5wt%的 3-溴丙基三苯基溴化磷和 2.5wt%的 2-氯乙基
5 三甲基氯化铵”替换“向溶液中用 2mL/min 的速度滴加 10g 含有 5wt%的 3-溴丙基三苯基溴化磷”，得到荷正电耐酸碱复合纳滤膜 AN16；多元胺、卤代季铵盐和卤代季磷盐与催化剂的质量比为：5:0.5:0.1=50:5:1。

对比例 A1

10 将 5g 聚乙烯亚胺溶于 100g 去离子水中，将上述面积为 400cm²的聚砜支撑层上表面接触 50mL 含有 0.5wt%聚乙烯亚胺水溶液，25℃下接触 60s 后排队；然后，将支撑层上表面再接触 30mL 含有 0.1wt%的 1,4-苯二异氰酸酯的 Isopar E 溶液，25℃下接触 60s 后排队；然后，将膜放进烘箱中，在 70℃下加热 3min，得到纳滤膜 AD1。

15

对比例 A2

将 5g 聚乙烯亚胺溶于 100g 去离子水中，将上述面积为 400cm²的聚砜支撑层上表面接触 50mL 含有 2wt%聚乙烯亚胺的水溶液，25℃下接触 60s 后排队；然后，将支撑层上表面再接触 30mL 含有 0.05wt%的三聚氯氰的
20 Isopar E 溶液，25℃下接触 60s 后排队；然后，将膜放进烘箱中，在 70℃下加热 3min，得到纳滤膜 AD2。

对比例 A3

将 5g 聚乙烯亚胺溶于 100g 去离子水中，将上述面积为 400cm²的聚砜
25 支撑层上表面接触 50mL 含有 2wt%聚乙烯亚胺的水溶液，25℃下接触 60s 后排队；然后，将支撑层上表面再接触 30mL 含有 0.2wt%的 1,3-苯二磺酰

氯的 Isopar E 溶液, 25℃下接触 60s 后排液; 然后, 将膜放进烘箱中, 在 70℃下加热 3min, 得到纳滤膜 AD3。

对比例 A4

- 5 将 400cm² 的聚砜支撑层上表面接触 50g 的含有 0.5wt% 聚乙烯亚胺水溶液, 25℃下接触 60s 后排液; 然后, 将支撑层上表面再接触 30g 的含有 0.1wt% 的 1,4-苯二异氰酸酯的 Isopar E 溶液, 25℃下接触 60s 后排液; 然后, 将膜放进烘箱中, 在 70℃下加热 3min, 得到复合膜 A1;

- 10 在 30℃下, 将上述复合膜 A1 浸泡在含有 150g 的 10wt% 的 2,3-环氧丙基三甲基氯化铵 (环氧季铵盐) 以及 5wt% 的 2,4,6-三 (二甲氨基甲基) 苯酚 (催化剂) 水溶液中, 1min 后, 取出, 在 70℃下干燥 5min, 得到环氧季铵盐修饰的耐酸碱荷正电纳滤膜 AD4。

对比例 A5

- 15 将 5g 聚乙烯亚胺溶于 100g 去离子水中, 在搅拌的条件下, 加热至 60℃; 向溶液中用 2mL/min 的速度滴加 10g 含有 5wt% 的氯化苄的乙醇溶液, 滴加完毕后, 保持 60℃继续反应 24h。

- 20 将得到的上述制备得到的季铵化改性的聚乙烯亚胺水溶液加水进行稀释, 调整其浓度为 0.5wt%。将面积为 400cm² 的聚砜支撑层上表面接触 50mL 的含有 0.5wt% 上述制备得到的季铵化改性的聚乙烯亚胺水溶液, 25℃下接触 60s 后排液; 然后, 将支撑层上表面再接触 30mL 的含有 0.1wt% 的 1,4-苯二异氰酸酯的 Isopar E 溶液, 25℃下接触 60s 后排液; 然后, 将膜放进烘箱中, 在 70℃下加热 3min, 得到荷正电耐酸碱复合纳滤膜 AD5。

- 25 对实施例制得的荷正电耐酸碱复合纳滤膜和对比例制得的纳滤膜进行厚度测试, 结果如表 1 所示。

对实施例得到的荷正电耐酸碱复合纳滤膜与对比例得到的纳滤膜的表面 Zeta 电位、平均孔径、荷正电耐酸碱复合纳滤膜中季铵盐基团中氮原子的含量、荷正电耐酸碱复合纳滤膜中磷原子的含量和接触角进行测试，结果如表 2 所示。

- 5
- 将实施例得到的荷正电耐酸碱复合纳滤膜与对比例得到的纳滤膜的水通量、对氯化镁和氯化锂的脱盐率以及镁锂分离系数；将实施例得到的荷正电耐酸碱复合纳滤膜与对比例得到的纳滤膜经酸处理后，对其镁锂分离系数和水通量进行测试，结果如表 3 所示。

表 1

	底层厚度（μm）	多孔支撑层厚度（μm）	耐酸碱分离层厚度（nm）
AN1	75	40	127
AN2	75	40	125
AN3	75	40	132
AN4	75	40	129
AN5	75	40	134
AN6	75	40	133
AN7	75	40	126
AN8	75	40	154
AN9	75	40	172
AN10	75	40	137
AN11	75	40	125
AN12	75	40	139
AN13	75	40	137
AN14	75	40	131
AN15	75	40	138
AN16	75	40	132
AD1	75	40	127
AD2	75	40	125
AD3	75	40	132
AD4	75	40	135

10

注：此处耐酸碱分离层的厚度是指接枝季铵盐基团/季磷盐基团的耐酸碱分离层。

表 2

	表面 Zeta 电 位 (mV)	平均孔径 (nm)	氮原子含量 ^a (at.%)	磷原子含量 ^b (at.%)	接触角 (°)
AN1	24.6	0.19	-	1.8	47
AN2	23.1	0.18	-	1.6	52
AN3	17.6	0.21	-	1.2	48
AN4	16.9	0.22	-	0.9	51
AN5	23.2	0.19	13.4	-	37
AN6	21.5	0.22	12.1	-	36
AN7	19.7	0.23	11.8	-	38
AN8	20.5	0.17	-	1.5	56
AN9	19.6	0.18	-	1.3	55
AN10	17.8	0.21	-	1.3	46
AN11	24.8	0.17	-	1.9	49
AN12	17.2	0.23	-	0.9	44
AN13	18.4	0.22	-	1.5	44
AN14	22.7	0.21	-	1.7	46
AN15	16.3	0.22	-	1.1	45
AN16	23.2	0.18	7.2	1.1	45
AD1	-15.3	0.37	-	-	42
AD2	-19.5	0.28	-	-	53
AD3	-21.3	0.32	-	-	52
AD4	9.5	0.15	2.7	-	55.7

注：^a-季铵盐基团中氮原子的含量；

^b-荷正电耐酸碱复合纳滤膜中磷原子的含量；

“-”表示无法测量。

5

表 3

编号	MgCl ₂ 脱盐率 (%)	LiCl 脱盐率 (%)	镁锂分 离系数 S	水通量 (LMH)	5wt%的 HCl 处理 7 天 后	
					镁锂分离系	水通量

					数 S	(LMH)
AN1	99.2	46.8	84.3	32.5	84.1	33.3
AN2	99.4	53.8	64.2	26.2	64.2	26.9
AN3	98.9	42.3	63.7	33.3	63.5	34.2
AN4	98.5	41.9	61.8	34.2	61.4	34.7
AN5	99.1	41.5	72.5	31.2	70.9	31.2
AN6	98.5	38.4	70.6	32.7	69.8	33.8
AN7	98.1	37.9	65.4	33.5	64.7	35.1
AN8	98.5	38.2	74.3	24.3	73.9	24.7
AN9	98.3	33.5	69.2	23.2	68.5	24.1
AN10	98.9	40.2	65.3	33.4	64.3	34.2
AN11	99.3	49.4	85.6	30.2	85.3	31.6
AN12	97.2	36.3	42.4	36.5	43.2	37.4
AN13	98.7	40.5	55.8	34.2	55.4	34.5
AN14	99.1	43.2	79.5	32.3	78.3	34.5
AN15	97.3	37.5	44.4	35.8	43.5	36.4
AN16	99.1	42.4	70.3	31.7	70.2	32.3
AD1	90.5	31.6	10.7	35.2	10.5	36.3
AD2	88.2	25.7	6.4	26.3	6.2	27.2
AD3	85.6	20.5	5.9	28.5	5.7	28.9
AD4	95.2	56.4	8.7	15.1		
AD5	98.8	81.5		16.3		
编号	MgCl ₂ 脱盐率 (%)	LiCl 脱盐率 (%)	镁锂分 离系数 S	水通量 (LMH)	10wt%的 NaOH 处理 30 天后	
					镁锂分离系 数 S	水通量 (LMH)
AN1	99.2	46.8	84.3	32.5	82.1	35.8
AN8	98.5	38.2	74.3	24.3	71.5	26.1

从表 1-3 可知，本发明中的荷正电耐酸碱复合纳滤膜能够更好地兼具优异的镁锂分离系数和较高的水通量。

通过表 2 可以看出，相较于对比例，实施例制得的荷正电耐酸碱复合纳滤膜中，由于卤代季铵盐和/或季磷盐在碱性催化剂的作用下与多元胺反

生化学反应,将正电荷的季铵盐基团和/或季磷盐基团修饰至多元胺分子中,界面聚合后,所得荷正电耐酸碱复合纳滤膜的膜表面电位显著提高。

另一方面,由于季铵盐基团或季磷盐基团的引入,对界面聚合具有调控作用,聚合反应进行得更加充分,使得最后制备得到的荷正电耐酸碱复合纳滤膜的分离层更加致密,孔径更小,荷正电耐酸碱复合纳滤膜在保持高水通量的基础上,具有更高的镁锂分离系数。

另一方面,通过 5wt%的 HCl 处理 7 天/10wt%的 NaOH 处理 30 天后的数据可知,强酸/强碱处理后膜的镁锂分离系数和水通量基本不变,说明正电荷改性的多元胺制备的荷正电耐酸碱复合纳滤膜具备更好的耐酸/碱性。

对比例 A5 对 $MgCl_2$ 的截留率很高,但同时对于 $LiCl$ 的截留率也较高,这对于镁锂分离是非常不利的,因为二者均被膜截留,无法达到分离的效果。另外,对比例 A5 的水通量较低,意味着该膜过于致密,出水速度慢,工作效率较低。

15 实施例 B1

将 $400cm^2$ 的聚砜支撑层上表面接触 50g 的含有 0.5wt%聚乙烯亚胺水溶液, $25^\circ C$ 下接触 60s 后排液;然后,将支撑层上表面再接触 30g 的含有 0.1wt%的 1,4-苯二异氰酸酯的 Isopar E 溶液, $25^\circ C$ 下接触 60s 后排液;然后,将膜放进烘箱中,在 $70^\circ C$ 下加热 3min,得到复合膜 A1;

20 在 $30^\circ C$ 下,将上述复合膜 A1 浸泡在含有 150g 的 10wt%的 3-溴丙基三苯基溴化磷以及 0.5wt%的氢氧化钾水溶液中, 1min 后,取出,在 $70^\circ C$ 下干燥 5min,得到季磷盐修饰的荷正电耐酸碱复合纳滤膜 BN1;

荷正电耐酸碱复合纳滤膜 BN1 的 XPS 的磷原子图谱如图 2 所示,由图 2 可以看出膜表面磷元素的信号明显(为图中突出单峰),说明耐酸碱分离层通过 N 原子成功枝接式 I 所示的季磷盐基团,从而增强了荷正电耐酸碱复合纳滤膜表面的正电性,二价及高价重金属离子的截留效果。

实施例 B2

将 400cm² 的聚砜支撑层上表面接触 50g 的含有 0.5wt% 多乙烯多胺水溶液, 25°C 下接触 60s 后排液; 然后, 将支撑层上表面再接触 30g 的含有 0.1wt% 的 1,4-苯二异氰酸酯的 Isopar E 溶液, 25°C 下接触 60s 后排液; 然后, 将膜
5 放进烘箱中, 在 70°C 下加热 3min, 得到复合膜 A2;

在 30°C 下, 将上述复合膜 A2 浸泡在含有 150g 的 5wt% 的 3-溴丙基三苯基溴化磷以及 0.5wt% 的氢氧化钾水溶液中, 1min 后, 取出, 在 70°C 下干燥 5min, 得到季磷盐修饰的荷正电耐酸碱复合纳滤膜 BN2。

10

实施例 B3

按照实施例 B1 的方式进行实施, 不同的是, 采用 “氯甲基三苯基氯化磷” 替代 “3-溴丙基三苯基溴化磷”, 得到季磷盐修饰的荷正电耐酸碱复合纳滤膜 BN3。

15

实施例 B4

按照实施例 B1 的方法进行实施, 不同的是, 采用 “2-氯乙基三甲基氯化铵” 替代 “3-溴丙基三苯基溴化磷”, 得到季胺盐修饰的荷正电耐酸碱复合纳滤膜 BN4。

20

实施例 B5

按照实施例 B1 的方法进行实施, 不同的是, 采用 “3-溴丙基三甲基溴化铵” 替代 “3-溴丙基三苯基溴化磷”, 得到季胺盐修饰的荷正电耐酸碱复合纳滤膜 BN5。

25

实施例 B6

按照实施例 B1 的方式进行实施，不同的是，采用“2wt%聚乙烯亚胺水溶液”替代“0.5wt%聚乙烯亚胺水溶液”，采用“0.05wt%的三聚氯氰的 Isopar E 溶液”替代“0.1wt%的 1,4-苯二异氰酸酯的 Isopar E 溶液”，得到季磷盐修饰的荷正电耐酸碱复合纳滤膜 BN6。

5

实施例 B7

按照实施例 B1 的方式进行实施，不同的是，采用“2wt%聚乙烯亚胺水溶液”替代“0.5wt%聚乙烯亚胺水溶液”，采用“0.2wt%的 1,3-苯二磺酰氯的 Isopar E 溶液”替代“0.1wt%的 1,4-苯二异氰酸酯的 Isopar E 溶液”，

10 得到季磷盐修饰的荷正电耐酸碱复合纳滤膜 BN7。

实施例 B8

按照实施例 B1 的方式进行实施，不同的是，采用“20wt%的 3-溴丙基三苯基溴化磷”替代“10wt%的 3-溴丙基三苯基溴化磷”，得到季磷盐修

15 饰的荷正电耐酸碱复合纳滤膜 BN8。

实施例 B9

按照实施例 B1 的方式进行实施，不同的是，采用“0.1wt%的 3-溴丙基三苯基溴化磷”替代“10wt%的 3-溴丙基三苯基溴化磷”，得到季磷盐修

20 饰的荷正电耐酸碱复合纳滤膜 BN9。

实施例 B10

按照实施例 B1 的方式进行实施，不同的是，采用“0.01wt%的氢氧化钾”替代“0.5wt%的氢氧化钾”，得到季磷盐修饰的荷正电耐酸碱复合纳

25 滤膜 BN10。

实施例 B11

按照实施例 B1 的方式进行实施，不同的是，采用“0.005wt%的氢氧化钾”替代“0.5wt%的氢氧化钾”，得到季磷盐修饰的荷正电耐酸碱复合纳滤膜 BN11。

5

实施例 B12

按照实施例 B1 的方式进行实施，不同的是，接触时间为 10s，得到季磷盐修饰的荷正电耐酸碱复合纳滤膜 BN12。

10

实施例 B13

按照实施例 B1 的方式进行实施，不同的是，接触温度为 20℃，得到季磷盐修饰的荷正电耐酸碱复合纳滤膜 BN13。

对比例 B1

15

将聚砜支撑层上表面接触 50g 的含有 0.5wt%聚乙烯亚胺水溶液，25℃下接触 60s 后排液；然后，将支撑层上表面再接触 30g 的含有 0.1wt%的 1,4-苯二异氰酸酯的 Isopar E 溶液，25℃下接触 60s 后排液；然后，将膜放进烘箱中，在 70℃下加热 3min，得到复合膜 BD1。

20

对比例 B2

按照实施例 B1 的方式进行实施，不同的是，不添加催化剂，得到复合膜 BD2。

25

对实施例制得的荷正电耐酸碱复合纳滤膜和对比例制得的复合膜进行厚度测试、表面 Zeta 电位、接触角和平均孔径的测试，结果如表 4、表 5 所示。

表 4

	底层厚度（μm）	多孔支撑层厚度（μm）	耐酸碱分离层厚度（nm）
BN1	75	40	139
BN2	75	40	134
BN3	75	40	140
BN4	75	40	138
BN5	75	40	136
BN6	75	40	157
BN7	75	40	179
BN8	75	40	154
BN9	75	40	135
BN10	75	40	138
BN11	75	40	134
BN12	75	40	135
BN13	75	40	137
BD1	75	40	132
BD2	75	40	133

注：此处耐酸碱分离层的厚度是指季铵盐和/或卤代季磷盐修饰后的耐酸碱分离层。

5

表 5

编号	表面 Zeta 电位（mV）	平均孔径（nm）	氮原子含量 ^a （at.%）	磷原子含量 ^b （at.%）	接触角（°）
BN1	17.9	0.19	-	1.8	60.3
BN2	16.7	0.17	-	1.7	64.7
BN3	16.2	0.19	-	1.4	59.6
BN4	10.4	0.21	4.1	-	52.3
BN5	9.8	0.2	3.9	-	53.5
BN6	15.6	0.23	-	1.7	65.3
BN7	14.7	0.25	-	1.8	52.4
BN8	18.2	0.17	-	1.9	62.4
BN9	9.4	0.2	-	0.7	60.2
BN10	12.3	0.21	-	1.1	61.4

BN11	2.4	0.2	-	0.6	58.8
BN12	5.6	0.21	-	0.7	60.3
BN13	6.4	0.2	-	0.6	61.8
BD1	-11.4	0.21	-	-	58.7
BD2	-9.8	0.21	-	0.4	58.8

注：^a-荷正电耐酸碱复合纳滤膜中季铵盐基团中氮原子的含量；

^b-荷正电耐酸碱复合纳滤膜中磷原子的含量；

“-”表示无法测量。

5 对实施例制得的荷正电耐酸碱复合纳滤膜和对比例制得的复合膜分别对 NiCl₂、CuCl₂ 的截留率和水通量进行测试；对实施例制得的荷正电耐酸碱复合纳滤膜和对比例制得的复合膜经酸处理后，再分别对 NiCl₂、CuCl₂ 的截留率和水通量进行测试，结果如表 6 所示。

10 表 6

编号	NiCl ₂ 截留率(%)	CuCl ₂ 截留率(%)	水通量 (LMH)	5wt%的 HCl 处理 7 天后		
				NiCl ₂ 截留率(%)	CuCl ₂ 截留率(%)	水通量 (LMH)
BN1	97.2	96.7	33.6	97.2	96.4	34.2
BN2	99.3	98.4	26.3	98.9	98.2	26.5
BN3	96.9	95.8	33.9	96.2	95.7	35.2
BN4	96.1	95.6	34.6	95.9	94.9	34.7
BN5	95.7	94.9	34.9	95.7	94.5	35.1
BN6	95.6	94.8	24.9	95.5	94.7	25.1
BN7	94.1	93.9	25.3	93.9	93.5	25.4
BN8	98.5	98.3	27.4	98.4	98.1	27.8
BN9	90.3	89.5	34.9	89.8	89.4	36.4
BN10	91.3	90.5	33.8	91.2	89.8	34.5
BN11	90.2	88.7	34.2	90.1	88.6	35.2
BN12	89.8	88.4	34.5	89.6	88.2	34.7
BN13	89.6	88.2	34.4	89.4	88.1	34.7

BD1	87.3	84.2	35.2	87.2	83.9	35.4
BD2	89.4	87.5	34.7	89.3	87.4	34.9
AD4	93.5	92.7	15.4			
编号	NiCl ₂ 截留率(%)	CuCl ₂ 截留率(%)	水通量 (LMH)	10wt%的 NaOH 处理 30 天后		
				NiCl ₂ 截留率(%)	CuCl ₂ 截留率(%)	水通量 (LMH)
BN1	97.2	96.7	33.6	96.9	96.5	35.2
BN6	95.6	94.8	24.9	95.5	93.1	26.7

从实施例 B1-B7 可知，本发明的制备方法制得的荷正电耐酸碱复合纳滤膜具备良好的耐酸碱性，兼顾对二价及高价重金属离子的截留效果与较高的水通量。

5 从实施例 B1、实施例 B8、实施例 B9 可知，卤代季磷盐的浓度在膜表面的充分枝接，提高了荷正电耐酸碱复合纳滤膜表面电荷密度，从而提高纳滤膜对二价及高价金属离子的截留率，同时兼具较高的水通量；当卤代季磷盐的浓度过小，截留率下降；当卤代季磷盐的浓度过大，会造成水通量的下降与原料的浪费。

10 从实施例 B1、实施例 B10、实施例 B11 可知，本发明适当的催化剂浓度，能够使得膜表面上的枝接卤代季铵盐和/或卤代季磷盐的反应进行地更加充分，从而提高纳滤膜对二价及高价金属离子的截留率，同时兼具较高的水通量。

 对比例 B1 没有进行卤代季铵盐和/或卤代季磷盐改性，制得纳滤膜的
15 对二价及高价金属离子的截留率下降，无法对二价及高价金属离子实现有效的截留。

 对比例 B2 中没有添加催化剂，从表 4 数据可知，复合膜中的表面 Zeta 电位更低，磷原子含量更低，能够证明耐酸碱分离层接枝不充分，从表 5 数据也可得复合膜对 NiCl₂、CuCl₂ 的截留率下降。

5wt%的 HCl 处理 7 天/10wt%的 NaOH 处理 30 天后，荷正电耐酸碱复合纳滤膜对 NiCl_2 、 CuCl_2 的截留率和膜的水通量的变化不明显，说明荷正电耐酸碱复合纳滤膜具有良好的耐酸/碱性。

5 实施例 C1

(1) 在 25°C 下，将上述面积为 400cm^2 的聚砜支撑层上表面与 50mL 的含有 0.5wt% 聚乙烯亚胺的水溶液进行第一接触，接触 60s 后排液；然后将进行第一接触后的支撑层上表面再与 30mL 的含有 0.1wt% 的 1,4-苯二异氰酸酯的 Isopar E 溶液进行第二接触，接触 60s 后排液；最后将进行两次接

10 触后的膜放进烘箱中，在 70°C 下加热 3min，得到复合纳滤膜 A1；

(2) 在 25°C 下，将得到的复合纳滤膜 A1 浸泡在 200mL 的含有 10wt% 的溴乙烷以及 0.5wt% 的氢氧化钾的甲醇溶液中（溴乙烷与氢氧化钾的重量比为 20:1）进行第三接触，5min 后取出，在 70°C 下干燥 5min，得到荷正电耐酸碱复合纳滤膜 CN1。

15 从图 3 荷正电耐酸碱复合纳滤膜的表面氮原子的 XPS 谱图可知，在 402.4eV 处出现了新的信号峰，对应季铵盐氮原子的信号，证明溴乙烷与耐酸碱分离层中的叔胺反应，形成的季铵盐结构。

实施例 C2

20 (1) 在 25°C 下，将上述面积为 400cm^2 的聚砜支撑层上表面接触与 50mL 的含有 0.5wt% 多乙烯多胺的水溶液进行第一接触，接触 60s 后排液；然后将进行第一接触后的支撑层上表面再与 30mL 的含有 0.1wt% 的 1,4-苯二异氰酸酯的 Isopar E 溶液进行第二接触，接触 60s 后排液；最后将进行两次接触后的膜放进烘箱中，在 70°C 下加热 3min，得到复合纳滤膜 A2；

25 (2) 在 25°C 下，将得到的复合纳滤膜 A2 浸泡在 200mL 的含有 5wt% 的氯丙烷以及 0.5wt% 的氢氧化钾的甲醇溶液中（氯丙烷与氢氧化钾的重量

比为 10:1) 进行第三接触, 5min 后取出, 在 70°C 下干燥 5min, 得到荷正电耐酸碱复合纳滤膜 CN2。

实施例 C3

5 (1) 在 25°C 下, 将上述面积为 400cm² 的聚砜支撑层上表面与 50mL 的含有 0.5wt% 的 1,4-二氨基哌嗪的水溶液进行第一接触, 接触 60s 后排液; 然后将进行第一接触后的支撑层上表面再与 30mL 的含有 0.1wt% 的 1,4-苯二异氰酸酯的 Isopar E 溶液进行第二接触, 接触 60s 后排液; 最后将进行两次接触后的膜放进烘箱中, 在 70°C 下加热 3min, 得到复合纳滤膜 A3;

10 (2) 在 25°C 下, 将得到的复合纳滤膜 A3 浸泡在 80mL 的含有 10wt% 的碘甲烷以及 0.5wt% 的氢氧化钾的甲醇溶液中 (碘甲烷与氢氧化钾的重量比为 20:1) 进行第三接触, 5min 后取出, 在 70°C 下干燥 5min, 得到荷正电耐酸碱复合纳滤膜 CN3。

15 实施例 C4

与实施例 C1 制备方法相同, 不同的是, 步骤 (2) 中, 采用 “200mL 的含有 10wt% 的溴己烷” 替换 “200mL 的含有 10wt% 的溴乙烷”, (溴己烷与氢氧化钾的重量比为 20:1), 制得荷正电耐酸碱复合纳滤膜 CN4。

20 实施例 C5

与实施例 C1 制备方法相同, 不同的是, 步骤 (2) 中, 采用 “200mL 的含有 10wt% 的碘己烷” 替换 “200mL 的含有 10wt% 的溴乙烷” (碘己烷与氢氧化钾的重量比为 20:1), 制得荷正电耐酸碱复合纳滤膜 CN5。

25 实施例 C6

(1) 在 25°C 下, 将上述面积为 400cm² 的聚砜支撑层上表面与 50mL

的含有 2wt% 聚乙烯亚胺的水溶液进行第一接触，接触 60s 后排液；然后将进行第一接触后的支撑层上表面再与 30mL 的含有 0.05wt% 的三聚氯氰的 Isopar E 溶液进行第二接触，接触 60s 后排液，最后将进行两次接触后的膜放进烘箱中，在 70°C 下加热 3min，得到复合纳滤膜 A6；

- 5 (2) 在 25°C 下，将得到的复合纳滤膜 A6 浸泡在 200mL 的含有 10wt% 的溴乙烷以及 0.5wt% 的氢氧化钾的甲醇溶液中（溴乙烷与氢氧化钾的重量比为 20:1）进行第三接触，5min 后取出，在 70°C 下干燥 5min，得到荷正电耐酸碱复合纳滤膜 CN6。

10 **实施例 C7**

- (1) 在 25°C 下，将上述面积为 400cm² 的聚砜支撑层上表面与 50mL 的含有 2wt% 聚乙烯亚胺的水溶液进行第一接触，接触 60s 后排液；然后将进行第一接触后的支撑层上表面再与 30mL 的含有 0.2wt% 的 1,3-苯二磺酰氯的 Isopar E 溶液进行第二接触，接触 60s 后排液；最后将进行两次接触后
15 的膜放进烘箱中，在 70°C 下加热 3min，得到复合纳滤膜 A7；

 (2) 在 25°C 下，将得到的复合纳滤膜 A7 浸泡在 200mL 的含有 10wt% 的溴乙烷以及 0.5wt% 的氢氧化钾的甲醇溶液中（溴乙烷与氢氧化钾的重量比为 20:1）进行第三接触，5min 后取出，在 70°C 下干燥 5min，得到荷正电耐酸碱复合纳滤膜 CN7。

20

实施例 C8

- 与实施例 C1 制备方法相同，不同的是，步骤（2）中，采用“200mL 的含有 5wt% 溴乙烷和 5wt% 的 1,3-二溴丙烷的混合溶液”替换“200mL 的含有 10wt% 的溴乙烷”（溴乙烷与 1,3-二溴丙烷总重量和与氢氧化钾重量的
25 的比例为 20:1），得到荷正电耐酸碱复合纳滤膜 CN8。

5 实施例 C9

 与实施例 C1 制备方法相同，不同的是，步骤（2）中，采用“200mL 的含有 15wt%的溴乙烷”替换“200mL 的含有 10wt%的溴乙烷”，制得荷正电耐酸碱复合纳滤膜 CN9。

 实施例 C10

 与实施例 C1 制备方法相同，不同的是，步骤（2）中，采用“200mL 的含有 25wt%的溴乙烷”替换“200mL 的含有 10wt%的溴乙烷”，制得荷正电耐酸碱复合纳滤膜 CN10。

10 实施例 C11

 与实施例 C1 的制备方法相同，不同的是，步骤（2）中，采用“0.5min 取出”替换“5min 后取出”，制得荷正电耐酸碱复合纳滤膜 CN11。

15 实施例 C12

 与实施例 C1 的制备方法相同，不同的是，步骤（2）中，采用“200mL 的含有 0.01wt%的氢氧化钾”替换“200mL 的含有 0.5wt%的氢氧化钾”，制得制得荷正电耐酸碱复合纳滤膜 CN12。

20 实施例 C13

 与实施例 C1 的制备方法相同，不同的是，步骤（2）中，采用“200mL 的含有 0.005wt%的氢氧化钾”替换“200mL 的含有 0.5wt%的氢氧化钾”，制得制得荷正电耐酸碱复合纳滤膜 CN13。

25 实施例 C14

 与实施例 C1 的制备方法相同，不同的是：步骤（1）中，采用“50mL

的含有 0.5wt%1,4-环己二胺”替换“50mL 的含有 0.5wt%聚乙烯亚胺”，制得制得荷正电耐酸碱复合纳滤膜 CN14。

实施例 C15

- 5 与实施例 C1 的制备方法相同，不同的是：步骤（2）中，采用“200mL 的含有 10wt%的溴代十四烷”替换“200mL 的含有 10wt%的溴乙烷”，制得荷正电耐酸碱复合纳滤膜 CN15。

对比例 C1

- 10 在 25℃下，将上述面积为 400cm² 的聚砜支撑层上表面与 50mL 的含有 0.5wt%聚乙烯亚胺的水溶液进行第一接触，接触 60s 后排液；然后将进行第一接触后的支撑层上表面再与 30mL 的含有 0.1wt%的 1,4-苯二异氰酸酯的 Isopar E 溶液进行第二接触，接触 60s 后排液；最后将进行两次接触后的膜放进烘箱中，在 70℃下加热 3min，得到复合膜 CD1。

15

对比例 C2

- 在 25℃下，将上述面积为 400cm² 的聚砜支撑层上表面与 50mL 的含有 0.5wt%多乙烯多胺的水溶液进行第一接触，接触 60s 后排液；然后将进行第一接触后的支撑层上表面再与 30mL 的含有 0.1wt%的 1,4-苯二异氰酸酯
- 20 的 Isopar E 溶液进行第二接触，60s 后排液；最后将进行两次接触后的膜放进烘箱中，在 70℃下加热 3min，得到复合膜 CD2。

对比例 C3

- 在 25℃下，将上述面积为 400cm² 的聚砜支撑层上表面与 50mL 的含有
- 25 2wt%聚乙烯亚胺的水溶液进行第一接触，接触 60s 后排液；然后将进行第一接触后的支撑层上表面再与 30mL 的含有 0.05wt%的三聚氯氰的 Isopar E

溶液进行第二接触，60s 后排液；最后将进行两次接触后的膜放进烘箱中，在 70℃下加热 3min，得到复合膜 CD3。

对比例 C4

5 在 25℃下，将上述面积为 400cm² 的聚砜支撑层上表面与 50mL 的含有 2wt%聚乙烯亚胺的水溶液进行第一接触，25℃下接触 60s 后排液；然后将进行第一接触后的支撑层上表面再与 30mL 的含有 0.2wt%的 1,3-苯二磺酰氯的 Isopar E 溶液进行第二接触，60s 后排液；最后将进行两次接触后的膜放进烘箱中，在 70℃下加热 3min，得到复合膜 CD4。

10

实施例的荷正电耐酸碱复合纳滤膜以及对比例中复合膜各层的厚度、表面 Zeta 电位、平均孔径、耐酸碱分离层中季铵盐结构中氮原子的含量以及接触角如表 7 所示。

表 7

编号	底层 (μm)	多孔支撑层 (μm)	分离层 (nm)	表面 Zeta 电 位 (mV)	平均孔径 (nm)	^a N ⁺ (at.%)	接触角 (°)
CN1	75	40	138	16.3	0.22	2.17	35
CN2	75	40	145	15.4	0.17	1.78	46
CN3	75	40	127	10.8	0.28	1.56	37
CN4	75	40	132	12.3	0.26	1.72	34
CN5	75	40	129	13.5	0.25	1.35	38
CN6	75	40	151	15.9	0.22	1.89	49
CN7	75	40	145	14.2	0.28	1.65	44
CN8	75	40	143	19.4	0.23	2.33	33
CN9	75	40	164	17.2	0.16	3.7	34
CN10	75	40	178	17.5	0.15	3.9	33
CN11	75	40	128	7.6	0.31	1.7	39
CN12	75	40	128	10.2	0.29	1.8	37
CN13	75	40	126	4.3	0.32	1.4	39
CN14	75	40	127	-14.5	0.31	0	55
CN15	75	40	126	-10.7	0.34	0.24	41

CD1	75	40	127	-15.3	0.37	0	42
CD2	75	40	135	-17.8	0.26	0	49
CD3	75	40	125	-19.5	0.28	0	53
CD4	75	40	132	-21.3	0.32	0	52

分离层指耐酸碱分离层；

^a是指耐酸碱分离层中季铵盐结构中氮原子的含量。

将实施例的荷正电耐酸碱复合纳滤膜以及对比例的复合膜装入膜池中，在 1.5MPa 下预压 1h，随后在压力为 2MPa 下、温度为 25℃的条件下，对实施例的荷正电耐酸碱复合纳滤膜以及对比例的复合膜的水通量、Fe²⁺截留率进行测试；并且再将实施例的荷正电耐酸碱复合纳滤膜以及对比例的复合膜浸泡在 5wt%的 HCl 水溶液里 7 天，再在在 1.5MPa 下预压 1h，随后在压力为 2MPa 下、温度为 25℃的条件下对水通量、Fe²⁺截留率进行测试，结果如表 8 所示。

表 8

编号	Fe ²⁺ 截留率 (%)	H ⁺ 透过率 (%)	水通量 (LMH)	5wt%的 HCl 处理 7 天后		
				Fe ²⁺ 截留率 (%)	H ⁺ 透过率 (%)	水通量 (LMH)
CN1	97.5	90.5	32.1	97.3	90.8	33.5
CN2	98.2	84.9	26.6	98.1	85.4	26.7
CN3	96.3	91.2	32.5	96.3	91.7	33.9
CN4	96.5	90.3	32.3	95.7	90.9	32.9
CN5	95.4	91.2	33.7	94.8	91.5	34.5
CN6	97.2	91.5	22.5	96.8	91.7	24.8
CN7	95.2	92.7	24.6	95.1	93.5	25.4
CN8	97.8	90.1	31.3	97.7	91.2	31.9
CN9	97.6	89.9	28.4	97.5	90.3	28.5
CN10	97.7	88.7	25.9	97.6	89.5	25.9
CN11	90.3	90.9	33.5	89.9	91.4	33.7
CN12	95.2	89.7	33.4	94.8	90.3	33.5
CN13	90.3	91.2	34.3	90.2	91.8	34.7
CN14	86.3	91.7	37.2	85.4	92.4	37.3
CN15	90.4	88.3	34.7	89.8	89.4	33.2

CD1	88.5	91.3	35.2	88.2	91.5	37.2
CD2	90.7	85.7	28.6	88.9	86.2	30.3
CD3	87.9	91.7	26.3	85.5	91.9	28.9
CD4	82.3	93.5	28.5	82.2	93.7	29.5
AD4	94.1	80.4	14.9			
编号	Fe ²⁺ 截留率 (%)	H ⁺ 透过率 (%)	水通量 (LMH)	10wt%的 NaOH 处理 30 天后		
				Fe ²⁺ 截留率 (%)	H ⁺ 透过率 (%)	水通量 (LMH)
CN1	97.5	90.5	32.1	97.2	91.5	34.2

由表 8 可以看出，碱性催化剂的作用下，采用卤代烷烃对复合纳滤膜进行表面后处理，与耐酸碱分离层结构中的叔胺基团反应，将其转化为带正电荷的季铵盐基团，膜表面正电性的增强增大了与二价 Fe²⁺之间的静电排斥，显著提高了膜对二价 Fe²⁺的截留率。

将实施例 C6、实施例 C7 相比较可知，多元极性单体的种类不同会影响其初始截留率与初始水通量，所以本发明中，选择相同多元极性单体制备的荷正电耐酸碱复合纳滤膜进行纵向比较才有益。但满足多元极性单体的种类制备的实施例的荷正电耐酸碱复合纳滤膜的性能比对比例好。

将实施例 C1、实施例 C9 与实施例 C10 相比较可知，卤代烷烃的用量能够影响卤代烷烃与耐酸碱分离层上残留的叔胺基团反应程度，最终影响季铵盐结构中氮原子的含量，当卤代烷烃的用量过量时，截留率基本恒定、增长幅度较小，但水通量会大大下降。

将实施例 C1 与实施例 C11 相比较可知，当第三接触时间过短，反应不能充分进行，截留率与水通量均下降。

将实施例 C1、实施例 C12 与实施例 C13 相比较可知，催化剂的用量能够促进卤代烷烃与复合纳滤膜表面的叔胺基反应更加充分，提高荷正电耐酸碱复合纳滤膜的截留率与水通量。

将实施例 C1、对比例 C1 与对比例 C2 相比较可知，当不添加卤代烷烃

时，复合纳滤膜无法实现良好的截留率与水通量，也不具备在酸/碱环境中的使用价值。

5wt%的 HCl 处理 7 天/10wt%的 NaOH 处理 30 天后，荷正电耐酸碱复合纳滤膜对 Fe^{2+} 的截留率和膜的水通量的变化不明显，说明荷正电耐酸碱复合纳滤膜具有良好的耐酸/碱性。因此，该荷正电复合膜可以实现在酸性条件下对二价及高价离子的浓缩以及高的 H^+ 透过性，高的 H^+ 透过性表明酸能够通过荷正电耐酸碱复合纳滤膜，可以对酸液的进行回收再利用。

对比例 A4 采用环氧季铵盐对纳滤膜进行修饰，从表 1、表 2、表 3、表 6 和表 8 中的数据可知，与本发明的季铵盐相比，环氧季铵盐修饰得到的纳滤膜具有更低的表面电位，显著减小的膜孔径，结果导致纳滤膜对二价离子的截留率低，对一价离子的透过性差，水通量折损。

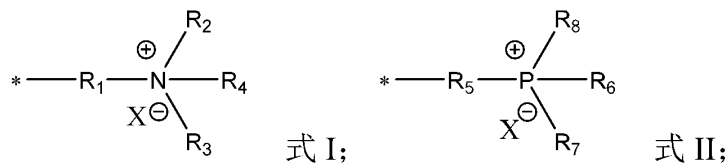
以上详细描述了本发明的优选实施方式，但是，本发明并不限于此。在本发明的技术构思范围内，可以对本发明的技术方案进行多种简单变型，包括各个技术特征以任何其它的合适方式进行组合，这些简单变型和组合同样应当视为本发明所公开的内容，均属于本发明的保护范围。

权 利 要 求

1、一种荷正电耐酸碱复合纳滤膜，其特征在于，所述荷正电耐酸碱复合纳滤膜依次包括底层、多孔中间层和耐酸碱分离层；

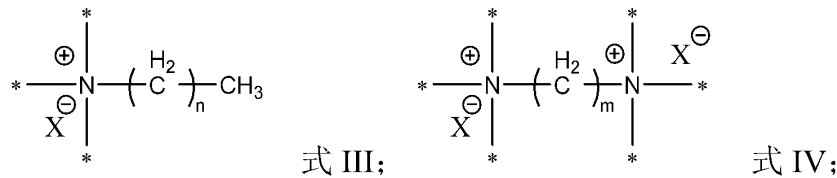
其中，所述耐酸碱分离层包含：

(1) 通过 N 原子接枝到所述耐酸碱分离层上的式 I 所示的季铵盐基团和/或式 II 所示的季磷盐基团；



其中，R₁ 为 C1-C9 的取代或未取代的亚烷基或亚苯基；R₂、R₃、R₄ 各自独立地选自 C1-C3 的烷基或苯基；R₅ 为 C1-C6 的亚烷基、亚苯基或 C7-C10 的亚芳烷基；R₆、R₇、R₈ 各自独立地为苯基或 C7-C10 的芳烷基；X 为卤素；或者

(2) 季铵盐结构，其中所述季铵盐结构包含式 III 所示结构式和/或式 IV 所示结构式，



X 为卤素；n 为 0-10 的整数；m 为 2-10 的整数；

其中，所述耐酸碱分离层选自聚脲分离层、聚三嗪胺分离层、聚磺酰胺分离层、聚（三嗪胺-脲）分离层、聚（磺酰胺-脲）分离层、聚（三嗪胺-磺酰胺）分离层和聚（三嗪胺-磺酰胺-脲）分离层中的至少一种。

2、根据权利要求 1 所述的荷正电耐酸碱复合纳滤膜，其中，对于 (1)

而言，

R_1 为 C1-C9 的取代或未取代的亚烷基或亚苯基，取代基为羧基、硝基、氨基、硅烷基、羰基、醚基或酯基；优选地， R_1 为 C1-C9 的未取代的亚烷基或亚苯基；优选地， R_1 为 C1-C6 的未取代的亚烷基或亚苯基；优选地， R_1 为 C1-C3 的未取代的亚烷基；和/或

R_2 、 R_3 、 R_4 各自独立地选自 C1-C3 的烷基；优选地， R_2 、 R_3 、 R_4 各自独立地为 CH_3 ；和/或

R_5 为 C1-C3 的亚烷基、亚苯基或 C8-C10 的亚芳烷基；优选地， R_5 为 C1-C3 的亚烷基或 C8-C10 的亚芳烷基；和/或

R_6 、 R_7 、 R_8 各自独立地为苯基或 C8-C10 的芳烷基；优选地， R_6 、 R_7 、 R_8 各自独立地为苯基；和/或

X 为 Cl、Br 或 I。

3、根据权利要求 1 所述的荷正电耐酸碱复合纳滤膜，其中，对于 (2) 而言，

X 为 Cl、Br 或 I；和/或

n 为 0-7 的整数；和/或

m 为 2-8 的整数。

4、根据权利要求 1-3 中任意一项所述的荷正电耐酸碱复合纳滤膜，其中，所述耐酸碱分离层选自聚脲分离层、聚三嗪胺分离层和聚磺酰胺分离层中的至少一种。

5、根据权利要求 1-4 中任意一项所述的荷正电耐酸碱复合纳滤膜，其中，

所述荷正电耐酸碱复合纳滤膜中季铵盐基团或季铵盐结构中的氮原子

的含量为 0.5-20at.%, 优选为 2-15at.%; 和/或

所述荷正电耐酸碱复合纳滤膜中季磷盐基团中的磷原子的含量为 0.4-3at.%, 优选为 0.5-2at.%。

6、根据权利要求 1-5 中任意一项所述的荷正电耐酸碱复合纳滤膜，其中，

对于（1）而言，所述荷正电耐酸碱复合纳滤膜中季铵盐基团中的氮原子的含量为 10-20at.%, 或 10-15at.%; 或

对于（1）而言，所述荷正电耐酸碱复合纳滤膜中季铵盐基团中的氮原子的含量为 0.5-6at.%, 或 2-5at.%; 和/或

对于（2）而言，所述荷正电耐酸碱复合纳滤膜中季铵盐结构中的氮原子的含量为 0.5-5at.%, 优选为 2-5at.%。

7、根据权利要求 1-6 中任意一项所述的荷正电耐酸碱复合纳滤膜，其中，所述荷正电耐酸碱复合纳滤膜的表面 Zeta 电位为 0-30mV，优选为 5-25mV，优先为 5-20mV。

8、根据权利要求 1-7 中任意一项所述的荷正电耐酸碱复合纳滤膜，其中，所述荷正电耐酸碱复合纳滤膜的平均孔径为 0.1-0.5nm，优选为 0.1-0.4nm，优选为 0.15-0.3nm，优选为 0.2-0.3nm。

9、根据权利要求 1-8 中任意一项所述的荷正电耐酸碱复合纳滤膜，其中，所述荷正电耐酸碱复合纳滤膜的接触角为 20-80°，优选为 30-80°，优选为 30-60°。

10、根据权利要求 1-9 中任意一项所述的荷正电耐酸碱复合纳滤膜，其

中,

所述底层的厚度为 30-150 μm , 优选为 50-120 μm ; 和/或

所述多孔支撑层的厚度为 10-100 μm , 优选为 30-60 μm ; 和/或

所述耐酸碱分离层的厚度为 10-500nm, 优选为 50-300nm。

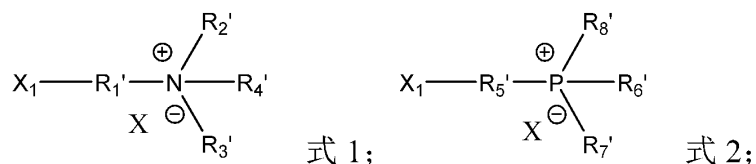
11、一种荷正电耐酸碱复合纳滤膜的制备方法, 其特征在于, 所述制备方法包括以下步骤:

S1、在搅拌的条件下, 将包含卤代季铵盐和/或卤代季磷盐、催化剂的第一溶液添加至含多元胺的第二溶液中, 进行反应, 得到改性多元胺;

S2、在底层上制备多孔支撑层;

S3、将多孔支撑层的表面与包含步骤 S1 的改性多元胺的水相进行第一接触后, 再与含有多元极性单体的有机相进行第二接触后, 经热处理, 得到所述荷正电耐酸碱复合纳滤膜;

所述卤代季铵盐具有式 1 所示的结构; 所述卤代季磷盐具有式 2 所示的结构;



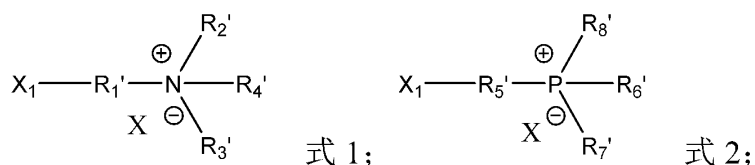
其中, R_1' 为 C1-C9 的取代或未取代的亚烷基或亚苯基; R_2' 、 R_3' 、 R_4' 各自独立地选自 C1-C3 的烷基或苯基; R_5' 为 C1-C6 的亚烷基、亚苯基或 C7-C10 的亚芳烷基; R_6' 、 R_7' 、 R_8' 各自独立地为苯基或 C7-C10 的芳烷基; X 和 X_1 各自独立地为卤素。

12、一种荷正电耐酸碱复合纳滤膜的制备方法, 其特征在于, 所述方法包括以下步骤:

S1'、在底层上依次制备多孔支撑层、耐酸碱分离层, 得到复合膜;

S2'、将所述复合膜与包含催化剂、卤代季铵盐和/或卤代季磷盐的水溶液接触，干燥，得到所述荷正电耐酸碱复合纳滤膜；

所述卤代季铵盐具有式 1 所示的结构；所述卤代季磷盐具有式 2 所示的结构；



其中， R_1' 为 C1-C9 的取代或未取代的亚烷基或亚苯基； R_2' 、 R_3' 、 R_4' 各自独立地选自 C1-C3 的烷基或苯基； R_5' 为 C1-C6 的亚烷基、亚苯基或 C7-C10 的亚芳烷基； R_6' 、 R_7' 、 R_8' 各自独立地为苯基或 C7-C10 的芳烷基；
X 和 X_1 各自独立地为卤素。

13、根据权利要求 11 或 12 所述的制备方法，其中，

R_1' 为 C1-C9 的取代或未取代的亚烷基或亚苯基，取代基为羟基、羧基、硝基、氨基、硅烷基、羰基、醚基或酯基；优选地， R_1' 为 C1-C9 的未取代的亚烷基或亚苯基；优选地， R_1' 为 C1-C6 的未取代的亚烷基或亚苯基；优选地， R_1' 为 C1-C3 的未取代的亚烷基；和/或

R_2' 、 R_3' 、 R_4' 各自独立地选自 C1-C3 的烷基；优选地， R_2' 、 R_3' 、 R_4' 各自独立地为 CH_3 ；和/或

R_5' 为 C1-C3 的亚烷基、亚苯基或 C8-C10 的亚芳烷基；优选地， R_5' 为 C1-C3 的亚烷基或 C8-C10 的亚芳烷基；

R_6' 、 R_7' 、 R_8' 各自独立地为苯基或 C8-C10 的芳烷基；优选地， R_6' 、 R_7' 、 R_8' 各自独立地为苯基；和/或

X 为 Cl、Br 或 I；和/或

X_1 为 F、Cl、Br 或 I。

14、根据权利要求 11-13 任意一项所述的制备方法，其中，所述卤代季铵盐选自 2-氯乙基三甲基氯化铵、2-氯乙基三乙基氯化铵、2-氯乙基三苯基氯化铵、3-氯-2-羟丙基三甲基氯化铵、3-氯丙基三甲基氯化铵、4-氯丁基三甲基氯化铵、5-氯戊基三甲基氯化铵、6-氯己基三甲基氯化铵、2-溴乙基三甲基溴化铵、3-溴丙基三甲基溴化铵、4-溴丁基三甲基溴化铵、5-溴戊基三甲基溴化铵、6-溴己基三甲基溴化铵、碘甲基三甲基碘化铵、2-碘乙基三甲基碘化铵、3-碘丙基三甲基碘化铵、4-碘丁基三甲基碘化铵、5-碘戊基三甲基碘化铵和 6-碘己基三甲基碘化铵中的至少一种；优选为 2-氯乙基三甲基氯化铵和/或 3-溴丙基三甲基溴化铵；和/或

所述卤代季磷盐选自 3-溴丙基三苯基溴化磷、2-溴乙基三苯基溴化磷、1-溴乙基三苯基溴化磷、溴甲基三苯基溴化磷、3-氯丙基三苯基氯化磷、2-氯乙基三苯基氯化磷、1-氯乙基三苯基氯化磷、氯甲基三苯基氯化磷、3-碘丙基三苯基碘化磷、2-碘乙基三苯基碘化磷、1-碘乙基三苯基碘化磷、碘甲基三苯基溴化磷、4-溴甲基苄基三苯基溴化磷、2-溴甲基苄基三苯基溴化磷、3-溴甲基苄基三苯基溴化磷、4-氯甲基苄基三苯基氯化磷、2-氯甲基苄基三苯基氯化磷、3-氯甲基苄基三苯基氯化磷、4-碘甲基苄基三苯基碘化磷、2-碘甲基苄基三苯基碘化磷和 3-碘甲基苄基三苯基碘化磷中的至少一种；优选为 3-溴丙基三苯基溴化磷和/或 4-溴甲基苄基三苯基溴化磷；和/或

所述催化剂选自氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钾、碳酸钠、碳酸氢钠、碳酸氢钾、磷酸氢二钠和磷酸氢二钾中的至少一种；优选为氢氧化钾。

15、根据权利要求 12 所述的制备方法，其中，步骤 S1'包括：

S1-1'、在底层上制备多孔支撑层；和

S1-2'、将多孔支撑层的表面与包含多元胺的水相进行第一接触后，再与含有多元极性单体的有机相进行第二接触后，经热处理，得到复合膜。

16、根据权利要求 11 和 15 中任意一项所述的制备方法，其中，所述多元胺选自聚乙烯亚胺、聚乙烯胺、三乙烯四胺、四乙烯五胺、二乙烯三胺、多乙烯多胺、哌嗪、间苯二胺和对苯二胺中的至少一种；优选为聚乙烯亚胺和/或多乙烯多胺；和/或

所述多元极性单体选自多元异氰酸酯、含至少两个 C-Cl 键的三嗪化合物和多元磺酰氯中的至少一种；

优选地，所述多元异氰酸酯选自间苯二甲基二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、1,6-己二异氰酸酯、甲苯-2,6-二异氰酸酯、1,4-苯二异氰酸酯、甲苯-2,4-二异氰酸酯、4,4'-亚甲基双(异氰酸苯酯)、1,3-苯二异氰酸酯、3,3'-二氯-4,4'-二异氰酸酯联苯、二环己基甲烷-4,4'-二异氰酸酯、三甲基六亚甲基二异氰酸酯、L-赖氨酸-乙基酯-二异氰酸酯、1,4-环己基二异氰酸酯和 4-氯-6-甲基间苯二异氰酸酯中的至少一种；优选为 1,4-苯二异氰酸酯和/或 1,3-苯二异氰酸酯；

优选地，所述含至少两个 C-Cl 键的三嗪化合物选自三聚氯氰、2,4-二氯-1,3,5-三嗪、2,5-二氯-1,3,5-三嗪和 2,4-二氯-6-苯基-1,3,5-三嗪中的至少一种；优选为三聚氯氰；

优选地，所述多元磺酰氯选自 1,3-苯二磺酰氯、1,2-苯二磺酰氯、1,4-苯二磺酰氯、2,4-二磺酰氯基均三甲苯、联苯-4,4'-二磺酰氯、4,5-二氯-1,3-苯二磺酰氯、2,6-萘二磺酰氯、1,3-萘二磺酰氯、2,7-萘二磺酰氯、1,3,5-苯三磺酰氯和 1,3,6-萘三磺酰氯中的至少一种；优选为 1,3-苯二磺酰氯。

17、根据权利要求 11-14 和 16 中任意一项所述的制备方法，其中，步骤 S1 中，

所述第一溶液中卤代季铵盐和/或卤代季磷盐的浓度为 0.5wt%-20wt%，优选为 1wt%-10wt%；和/或

所述第一溶液中催化剂的浓度为 0.01wt%-5wt%，优选为 0.1wt%-1wt%；

和/或

所述第二溶液中多元胺的浓度为 1wt%-20wt%，优选地 5wt%-10wt%；

和/或

所述第一溶液与所述第二溶液的用量使得，所述多元胺、所述卤代季铵盐和/或卤代季磷盐、所述催化剂的质量比为 1-1000:1-100:1，优选为 1-200:1-50:1；和/或

所述反应的条件包括：反应温度为 25-90℃，优选为 40-60℃；反应时间为 1-48h，优选为 6-24h；和/或

其中，步骤 S3 中，

所述水相中改性多元胺的浓度为 0.1wt%-10wt%，优选为 0.5wt%-2.5wt%；和/或

所述有机相中多元极性单体的浓度为 0.01wt%-2wt%，优选为 0.05-1wt%；和/或

所述第一接触的时间为 5-100s，优选为 10-60s；和/或

所述第二接触的时间为 10-200s，优选为 20-120s；和/或

所述热处理的条件包括：热处理温度为 40-150℃，优选为 50-120℃；热处理时间为 0.5-10min，优选为 1-5min。

18、根据权利要求 12-16 中任意一项所述的制备方法，其中，步骤 S2' 中，所述接触的方式为浸泡；和/或

所述接触的时间为 10s-10min，优选为 20s-1min；所述接触的温度为 20-80℃，优选为 30-50℃；和/或

所述干燥的时间为 0.5-10min，优选为 3-5min；所述干燥的温度为 40-80℃，优选为 50-70℃；和/或

所述水溶液中催化剂的浓度为 0.01wt%-5wt%，优选为 0.1wt%-1wt%；和/或

所述水溶液中卤代季铵盐和/或卤代季磷盐的浓度为 1wt%-20wt%，优选为 5wt%-10wt%。

19、一种荷正电耐酸碱复合纳滤膜的制备方法，其特征在于，所述制备方法包括以下步骤：

S1”、在底层上制备多孔支撑层；

S2”、将步骤 S1”得到膜层依次与含有叔胺基团的多元胺的水相进行第一接触，与含有多元极性单体的有机相进行第二接触，经热处理后，得到包含耐酸碱分离层的复合纳滤膜；

S3”、将复合纳滤膜与含有卤代烷烃和催化剂的有机溶液进行第三接触，经干燥，得到所述荷正电耐酸碱复合纳滤膜。

20、根据权利要求 19 所述的制备方法，其中，步骤 S2”中，所述含有叔胺基团的多元胺选自聚乙烯亚胺、多乙烯多胺、1-氨基哌嗪、1,4-二氨基哌嗪、1,4-哌嗪二乙胺和 1,4-双氨丙基哌嗪中的至少一种，优选为聚乙烯亚胺和/或多乙烯多胺；和/或

所述含有叔胺基团的多元胺的水相中，含有叔胺基团的多元胺的浓度为 0.1wt%-10wt%，优选为 0.5wt%-2.5wt%；和/或

所述多元极性单体选自多元异氰酸酯、含至少两个 C-Cl 键的三嗪化合物和多元磺酰氯中的至少一种；

优选地，所述多元异氰酸酯选自间苯二甲基二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、1,6-己二异氰酸酯、甲苯-2,6-二异氰酸酯、1,4-苯二异氰酸酯、甲苯-2,4-二异氰酸酯、4,4'-亚甲基双(异氰酸苯酯)、1,3-苯二异氰酸酯、3,3'-二氯-4,4'-二异氰酸酯联苯、二环己基甲烷-4,4'-二异氰酸酯、三甲基六亚甲基二异氰酸酯、L-赖氨酸-乙基酯-二异氰酸酯、1,4-环己基二异氰酸酯和 4-氯-6-甲基间苯二异氰酸酯中的至少一种；优选选自 1,4-苯二异氰酸酯和/或

1,3-苯二异氰酸酯;

优选地,所述含至少两个 C-Cl 键的三嗪化合物选自三聚氯氰、2,4-二氯-1,3,5-三嗪、2,5-二氯-1,3,5-三嗪和 2,4-二氯-6-苯基-1,3,5-三嗪中的至少一种;优选为三聚氯氰;

优选地,所述多元磺酰氯选自 1,3-苯二磺酰氯、1,2-苯二磺酰氯、1,4-苯二磺酰氯、2,4-二磺酰氯基均三甲苯、联苯-4,4'-二磺酰氯、4,5-二氯-1,3-苯二磺酰氯、2,6-萘二磺酰氯、1,3-萘二磺酰氯、2,7-萘二磺酰氯、1,3,5-苯三磺酰氯和 1,3,6-萘三磺酰氯中的至少一种;优选为 1,3-苯二磺酰氯;和/或

所述有机相中,多元极性单体的浓度为 0.01wt%-2wt%,优选为 0.05-1wt%;和/或

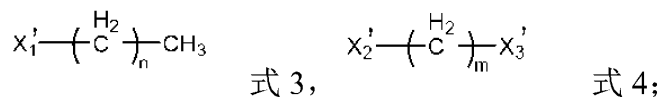
所述含有叔胺基团的多元胺的水相与所述含有多元极性单体的有机相的用量,使得含有叔胺基团的多元胺与多元极性单体的重量比为 2-200:1,优选为 5-80:1;和/或

所述第一接触的时间为 5-100s,优选为 10-60s;和/或

所述第二接触的时间为 10-200s,优选为 20-120s;和/或

所述热处理的条件包括:热处理温度为 40-150℃,优选为 50-120℃;热处理时间为 0.5-10min,优选为 1-5min。

21、根据权利要求 19 或 20 所述的制备方法,其中,步骤 S3''中,所述卤代烷烃选自式 3 所示的卤代烷烃和/或式 4 所示的卤代烷烃;



X₁'、X₂'和 X₃'各自独立地为卤素;n 为 0-10 的整数;m 为 2-10 的整数;

优选地, X₁'、X₂'和 X₃'各自独立地为 Cl、Br 或 I;

优选地, n 为 0-7 的整数; m 为 2-8 的整数;

优选地,所述卤代烷烃选自碘甲烷、碘乙烷、碘丙烷、碘丁烷、碘戊

烷、碘己烷、碘庚烷、碘辛烷、碘壬烷、碘癸烷、碘代环丙烷、碘代环丁烷、碘代环戊烷、碘代环庚烷、碘代环辛烷、1,2-二碘乙烷、1,3-二碘丙烷、1,4-二碘丁烷、1,5-二碘戊烷、1,6-二碘己烷、1,7-二碘庚烷、1,8-二碘辛烷、氯甲烷、氯乙烷、氯丙烷、氯丁烷、氯戊烷、氯己烷、氯庚烷、氯辛烷、氯壬烷、氯癸烷、氯代环丙烷、氯代环丁烷、氯代环戊烷、氯代环庚烷、氯代环辛烷、1,2-二氯乙烷、1,3-二氯丙烷、1,4-二氯丁烷、1,5-二氯戊烷、1,6-二氯己烷、1,7-二氯庚烷、1,8-二氯辛烷、溴甲烷、溴乙烷、溴丙烷、溴丁烷、溴戊烷、溴己烷、溴庚烷、溴辛烷、溴壬烷、溴癸烷、溴代环丙烷、溴代环丁烷、溴代环戊烷、溴代环庚烷、溴代环辛烷、1,2-二溴乙烷、1,3-二溴丙烷、1,4-二溴丁烷、1,5-二溴戊烷、1,6-二溴己烷、1,7-二溴庚烷和 1,8-二溴辛烷的至少一种，优选选自溴乙烷、氯丙烷和碘甲烷中的至少一种；和/或

所述催化剂选自氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钾、碳酸钠、碳酸氢钠、碳酸氢钾、叔丁醇钾和叔丁醇钠中的至少一种，优选选自氢氧化钠和/或叔丁醇钠；和/或

所述有机溶剂为醇类溶剂。

22、根据权利要求 19-21 中任意一项所述的制备方法，其中，步骤 S3'' 中，所述有机溶液中，所述卤代烷烃的浓度为 1wt%-20wt%，优选为 5-10wt%；和/或

所述有机溶液中，所述催化剂的浓度为 0.01wt%-5wt%，优选为 0.1wt%-1wt%；和/或

所述卤代烷烃与所述催化剂的重量比为 2-50:1，优选为 5-30:1；和/或

所述有机溶液的体积与所述复合纳滤膜的膜面积之比为 0.1-1mL/cm²，优选为 0.3-0.5mL/cm²；和/或

所述第三接触的条件包括：第三接触时间为 1-120min，优选为 5-60min；

和/或

所述干燥的条件包括：干燥温度为 30-80℃，优选为 40-60℃；干燥时间为 0.5-5min，优选为 1-3min。

23、由权利要求 11-22 中任意一项所述的制备方法制得的荷正电耐酸碱复合纳滤膜。

24、权利要求 1-10 和 23 中任意一项所述的荷正电耐酸碱复合纳滤膜在水处理领域中的应用。