

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2021.05.005

rGO/ZIF-8 改性聚酰胺纳滤膜的制备及分盐性能

吕永涛^{1,2}, 吴浩伟^{1,2}, 文剑平³, 张颖⁴, 何龙^{1,2}, 王磊^{1,2}

(1. 西安建筑科技大学 环境与市政工程学院, 陕西 西安 710055; 2. 陕西省膜分离技术研究院 陕西省膜分离重点实验室, 陕西 西安 710055; 3. 北京碧水源科技股份有限公司, 北京 102206; 4. 北京碧水源膜科技有限公司, 北京 101407)

摘要: 为了改善纳滤膜的性能,用水热合成法制备了 rGO/ZIF-8 复合纳米材料,通过界面聚合法引入到纳滤膜的功能层中,制成新型改性聚酰胺复合纳滤膜,并研究了改性膜的表面形貌、结构及分盐性能。结果表明:改性膜的表面出现沟壑状聚酰胺簇突起,粗糙度有较大提升,负电性增强,接触角降至 42.7° ,亲水性能有所提高。改性膜对 Na_2SO_4 的截留率由原状膜的 95.8% 下降至 85.6%,但纯水通量提升近一倍,达到 $39.2 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,且在连续 48 h 运行过程中性能稳定。由此可见,新型 rGO/ZIF-8 材料的引入虽然会导致截留率略有下降,但可以大幅提高改性纳滤膜的水通量。

关键词: 纳滤膜改性; rGO/ZIF-8; 分盐性能; 界面聚合; 亲水性

中图分类号: TU375 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2021)05-0031-06

Preparation and Salt Separation Performance of rGO/ZIF-8 Modified Polyamide Nanofiltration Membrane

LÜ Yong-tao^{1,2}, WU Hao-wei^{1,2}, WEN Jian-ping³, ZHANG Ying⁴, HE Long^{1,2}, WANG Lei^{1,2}

(1. School of Environmental and Municipal Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China; 2. Key Laboratory of Membrane Separation of Shaanxi Province, Research Institute of Membrane Separation Technology of Shaanxi Province, Xi'an 710055, China; 3. Beijing Origin Water Technology Co. Ltd., Beijing 102206, China; 4. Beijing Origin Water Membrane Technology Co. Ltd., Beijing 101407, China)

Abstract: To improve the performance of nanofiltration membranes, the rGO/ZIF-8 composite nanomaterial was prepared by hydrothermal synthesis, and was introduced into the functional layer of the nanofiltration membrane by the interfacial polymerization method to make a new modified polyamide composite nanofiltration membrane. The surface morphology, structure and salt separation performance of the modified membrane were studied. It was found that gully-like polyamide cluster protrusions appeared on the surface of the modified membrane, the roughness was greatly improved, the negative electrical property was enhanced, the contact angle was reduced to 42.7° , and the hydrophilic property was

基金项目: 陕西省重点产业链(群)项目(2017ZDCXL-GY-07-01); 陕西省重点科技创新团队计划项目(2017KCT-19-01); 陕西省重点研发计划项目(2020SF-415)

通信作者: 王磊 E-mail: wl0178@126.com

improved. Using Na_2SO_4 to investigate the salt separation performance, it was found that the original membrane's rejection rate decreased from 95.8% to 85.6%, the pure water flux nearly doubled to $39.2 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$, and the performance of 48 h continuous operation was stable. The results show that although the introduction of the new rGO/ZIF-8 material will cause a slight decrease in the rejection rate, it can greatly increase the water flux of the modified nanofiltration membrane.

Key words: modification of nanofiltration membrane; rGO/ZIF-8; performance of separating salt; interface polymerization; hydrophilic property

纳滤(NF)可高效分离水溶液中的小分子有机物及高价离子,且具有操作压力小、能耗低的优点,被广泛应用于新兴污染物的去除、除硬度等水处理过程^[1-2]。渗透性和选择性是评价纳滤膜的重要指标,如何突破二者间的“trade off”效应,是本领域研究的热点之一^[3]。有研究者发现,通过添加纳米材料(如纳米沸石、纳米 SiO_2 等^[4-6])进行改性可以提高纳滤膜的通量及截盐率。ZIF-8是一种简单易得的金属-有机骨架(MOFs)纳米材料,因可设计得到精确控制的孔隙结构,多用于气-液分离复合膜的制备^[7-8]。有研究者曾尝试将ZIF-8引入纳滤膜的聚酰胺层中,但因其疏水的特性收效甚微^[9]。若能改变其亲水性,则有望进一步减缓纳滤膜的“trade off”效应。杨晨阳^[10]与Zhu^[11]等利用聚苯乙烯磺酸钠(PSS)对ZIF-8进行亲水化改性并制备了纳滤膜,同时提高了其分盐性能与水通量。氧化石墨烯(GO),因富含环氧基、羟基和羧基等官能团,表现出较好的亲水性;而且易与ZIF-8中的锌离子协调并结合生长^[12]。然而,用GO改善ZIF-8的亲水性并引入纳滤膜制备的报道尚不多见。

笔者采用水热合成法制备了rGO/ZIF-8纳米复合材料,将其引入到纳滤膜的聚酰胺层中制备了改性纳滤膜,在此基础上对其表面形貌、结构及分盐性能进行研究,旨在为纳滤膜的改性提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 实验试剂

制膜材料所需试剂:1,3,5-苯三甲酰氯(TMC, 98%),聚砜(PSf, E6010),聚乙烯吡咯烷酮K30(PVP K30,分析纯),N,N-二甲基乙酰胺(DMAc,分析纯),无水哌嗪(PIP,99%),正己烷(分析纯),磷酸钠(分析纯),聚乙二醇-600(分析纯)。

制备纳米材料所需试剂:N,N-二甲基甲酰胺(DMF,分析纯),丙酮(分析纯),氯仿(分析纯),2-甲基咪唑(98%),六水合硝酸锌(分析纯),石墨粉

(3 500目),浓硫酸(98%),高锰酸钾(99.5%),双氧水(30%)。

1.2 rGO/ZIF-8 复合纳米材料的制备

将2-甲基咪唑(0.288 g)和六水合硝酸锌(1.147 g)倒入已经装有80 mL DMF的水热反应釜中(溶液中 Zn^{2+} 与2-甲基咪唑物质的量之比约为1:1),再加入GO(用Hummer^[13]法制得,加入量为 Zn^{2+} 的5倍),置于140℃的电热烘箱中反应24 h。自然冷却到室温,将得到的材料与母液分离,并用32 mL的氯仿和16 mL的DMF分别浸洗,抽滤得到的淡黑色粉末即为rGO/ZIF-8^[14]。用相同的方法不加GO制得ZIF-8。

1.3 基膜的制备

将聚砜溶于DMAc中,添加一定量PVP、丙酮和PEG-600配制成17%的PSf材料铸膜液,置于60℃的真空烘箱中静置1~2 h进行脱泡处理。将脱泡后的铸膜液倾倒在覆有无纺织物的玻璃板顶端,用自制刮膜棒将其迅速涂覆在无织物表面成凝胶相薄膜,然后迅速在20~25℃的去离子水中进行分相处理,获得PSf超滤膜(记作PSf-UF)。将制得的PSf超滤膜在去离子水中浸泡12 h以上以去除残留在膜表面的溶剂,并在去离子水中保存备用。

1.4 rGO/ZIF-8 嵌入式纳滤膜的制备

将TMC溶于正己烷溶液中,配制成0.5%的油相溶液;将PIP溶于去离子水中,制得2%的水相溶液。为防止酸释放影响界面聚合过程,加入一定量的磷酸钠作为吸酸剂^[15]。将制好的基膜晾干,并装入膜支架中,倒入水相溶液,在此期间PIP溶液渗透到多孔载体的孔中。之后,排出过量的PIP溶液,晾干后倒入油相溶液聚合50 s,立即排出过量油相溶液,再次晾干后放入60℃的真空烘箱中热处理10 min,保存在去离子水中备用。在上述过程中,分别在水相中加入0.01%的ZIF-8和0.01%的rGO/ZIF-8(提前用超声细胞破碎仪分散10 min),

制得不同的纳滤膜(分别记作 original-NF、Z-NF 和 RZ-NF),用于膜性能对比研究。上述过程均控制温度在 20~25℃,湿度为 40%~50%。

1.5 纳滤膜纯水通量及分盐性能测定

采用小型平板纳滤错流过滤系统确定纳滤膜的纯水通量及分盐性能,膜池有效面积为 25 cm²。纯水通量:在 0.7 MPa 下,用纯水将膜预压 1 h,之后调整压力为 0.6 MPa,0.5 h 后确定膜的纯水通量。分盐性能:分别用 2 000 mg/L 的 Na₂SO₄ 与 NaCl 溶液在 0.6 MPa 下测定纳滤膜的分盐性能,0.5 h 后取滤液测电导率,与原液电导率比较得出截盐率,用电子天平记录实时过水数据得到膜通量 J ,见式(1)。为保证实验准确,均进行 5 组平行实验。

$$J = \frac{V}{A \times T} \quad (1)$$

式中: J 为膜通量, L/(m²·h); A 为有效膜面积, m²; V 为滤液体积, L; T 为过滤时间, h。

1.6 膜与 rGO/ZIF-8 的物理形态表征

采用接触角测量仪(WAC)测定膜的亲水性;采用 X 射线衍射仪(XRD)分析 rGO/ZIF-8 合成材料的晶体结构;采用发射场扫描电子显微镜(SEM)分析膜及材料表面形貌;采用傅里叶漫反射红外光谱仪(FT-IR)中 ATR 模式分析膜表面的官能团;采用固体表面 Zeta 电位仪测定膜表面电位;采用原子力显微镜(AFM)分析膜表面形貌及粗糙度。

2 结果与讨论

2.1 纳米材料表征

图 1 为 rGO/ZIF-8 的 SEM 与 XRD 照片。

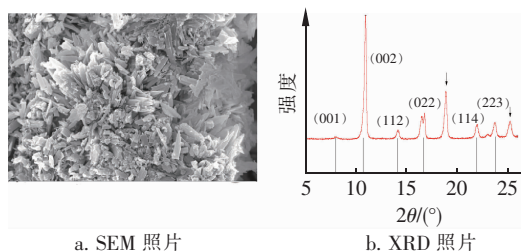


图 1 rGO/ZIF-8 的性能表征

Fig. 1 Performance characterization of rGO/ZIF-8

由图 1(a)可见,本实验合成了一种新型针尖状材料,它不同于片状的 rGO。从图 1(b)可知, rGO/ZIF-8 合成材料中(001)、(002)、(112)、(022)、(114)和(223)晶面处的六个特征峰均与文献报道的 ZIF-8 特征峰一致^[11]。在 25° 处的特征峰为 rGO 的特征峰^[16],表明两种材料成功结合。在 18°

左右的峰可能为材料合成过程中的杂质反射峰。

2.2 膜性能表征

2.2.1 膜的表面形貌

图 2 反映了不同添加剂对膜表面形貌的影响。原状膜表面呈现鳞片状;当添加 ZIF-8 后,膜表面形貌变化不明显,仅鳞片状结构增多增大;随着 rGO/ZIF-8 的引入,膜表面出现明显的沟壑状突起,主要是因为 rGO/ZIF-8 纳米材料的引入,使一定量 PIP 单体在其周围富集,这些单体在孔开口上方与 TMC 聚合形成小的聚酰胺核,其进一步演变成聚酰胺簇,从而形成沟壑状的突起。

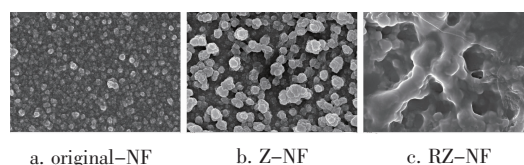


图 2 不同膜的 SEM 照片

Fig. 2 SEM images of different membranes

图 3 为不同纳滤膜与 PSf 基膜的傅里叶红外光谱。与 PSf 基膜相比,所有纳滤膜的特征图谱都发生了变化:在 1 625 cm⁻¹ 和 3 435 cm⁻¹ 处显示 C=O 羧基,在 1 540 cm⁻¹ 处的平面内显示 NH 变形酰胺 II,在 1 377 cm⁻¹ 处显示 CN 拉伸和平面内 NH 变形酰胺 III 的混合物^[17]。这些结果证实了在界面聚合过程中,PSf 基膜表面成功形成了聚酰胺层。原状膜与 rGO/ZIF-8 改性膜的光谱图没有明显差异,这可能是因为 rGO/ZIF-8 的添加量太少。

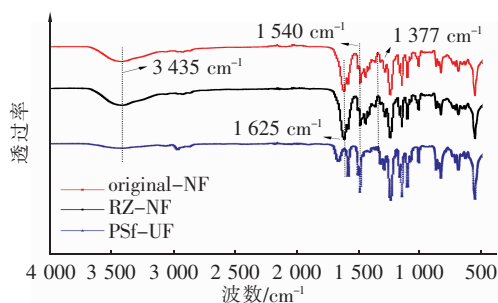


图 3 不同膜的傅里叶红外光谱

Fig. 3 Fourier infrared spectrum of different membranes

利用 AFM 进一步表征膜表面特性,扫描面积为 2 μm × 2 μm,结果如图 4 所示。由图 4 可见,原状膜、ZIF-8 改性膜、rGO/ZIF-8 改性膜的平均粗糙度(R_a)分别为 20.6、35.8 和 44.1 nm,与裸膜相比, rGO/ZIF-8 的引入大大提高了膜表面粗糙度。这虽然可能增加结垢倾向,但有助于提高水通量。

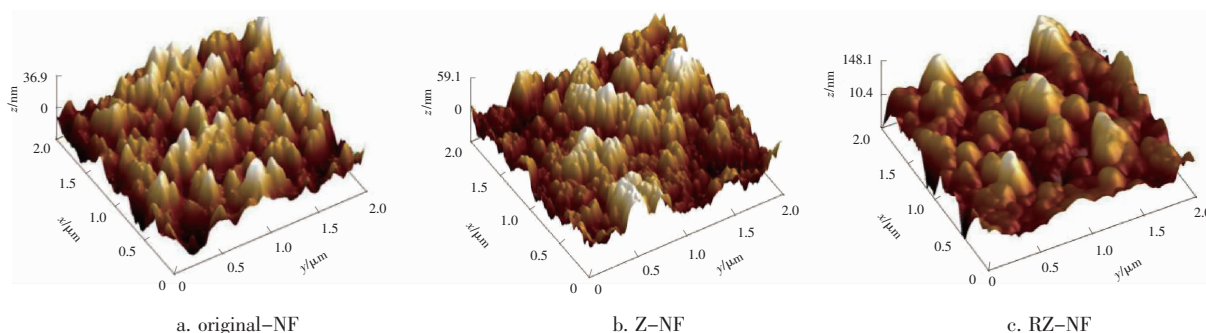


图4 不同膜的AFM三维扫描照片

Fig.4 AFM 3D scan of different membranes

2.2.2 膜的亲疏水性及带电特性

为了研究改性膜的亲疏水性及带电特性,对不同纳滤膜的接触角和表面 Zeta 电位进行了测试,结果表明,经过 ZIF-8 和 rGO/ZIF-8 改性后,膜的接触角由 63.1° 分别下降至 57.4° 与 42.7° ,尤其是 rGO/ZIF-8 纳米材料的引入,进一步提高了纳滤膜的亲水性能。三种膜在 pH 值 >4.5 时均带负电,而且随着 rGO/ZIF-8 的引入,膜表面负电性略微增强(见图5)。

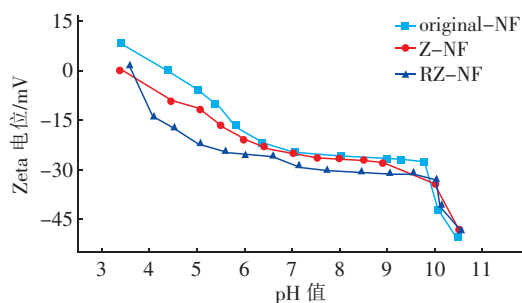


图5 不同膜表面 Zeta 电位随 pH 值的变化

Fig.5 Zeta potential of membrane surfaces under different pH values

2.3 纳滤膜的分离性能

水通量测定结果显示,ZIF-8 与 rGO/ZIF-8 的引入使纳滤膜的水通量均有所提升,由原状膜的 $20.6 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 分别增加到 25.5 、 $39.2 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。纳米材料的引入会增加水分子的通道^[18],同时在界面聚合过程中,PIP 分子向有机相的扩散受到一定程度的阻碍^[19],导致聚酰胺层形成相对松散的结构,增大了膜表面的粗糙度,以上均是通量增加的原因。

分别采用 Na_2SO_4 和 NaCl 研究了膜的分盐性能,结果表明,引入 ZIF-8 与 rGO/ZIF-8 后,对 Na_2SO_4 和 NaCl 的截留率均有小幅下降, Na_2SO_4 的

截留率由 95.8% 降至 87.5% 和 85.6% , NaCl 的截留率由 33.7% 降至 31.3% 和 29.6% 。众所周知,空间位阻效应和 Donnan 排斥效应是纳滤膜对电解质排斥的两个主要因素^[20]。本研究中,一方面随着 rGO/ZIF-8 的引入,改性膜表面的 Zeta 电位降低,意味着膜表面会产生更多的负电荷,增强了 Donnan 排斥作用;另一方面,随着 rGO/ZIF-8 的引入,改性膜的孔径增大,这又减弱了空间位阻效应,这是改性纳滤膜截盐率略有下降的原因。也有研究发现,通过向聚酰胺层中引入少量(0.002%)的亲水化 GO 改性纳米材料,会使纳滤膜的截留率有所提高,但当 GO 引入量提升至 0.01% 时,也得到了与本研究相似的结果:水通量提升而截留率下降,当 GO 的引入量进一步提升时,截留率持续下降,对水通量也产生不利影响^[1,14]。这可能与 GO 在聚酰胺层的负载量有关。

对比同类研究,王彪^[9]在聚酰胺层中引入 0.01% 的 ZIF-8 纳米粒子,该纳滤膜在对 Na_2SO_4 的截留率(97.3%)基本不变的情况下, 0.6 MPa 下的水通量由 $32.6 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 增加至 $37.3 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,增幅仅为 14.4% ;杨晨阳^[10]将 0.05% 的亲水化 ZIF-8 引入纳滤膜功能层中,水通量(0.6 MPa 下)由 $17.4 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 大幅提升至 $33 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,同时对 Na_2SO_4 的截留率由 83.4% 提升至 89.9% ;Zhu 等人^[11]将 0.01% 的亲水化 ZIF-8 引入纳滤膜功能层中, 0.4 MPa 下的水通量由 $27.6 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 大幅提升至 $59.6 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,而对 Na_2SO_4 的截留率(93%)基本保持不变。由此可见,对添加材料的进一步亲水化处理能明显提升膜性能。本研究利用 rGO/GO 实现了对 ZIF-8 的亲水化改性,后续可对 ZIF-8 的亲水化改性进行更深层次的研究,如改变

GO 与 ZIF-8 比例来改进 rGO/ZIF-8 的亲水性能。

2.4 操作压力对纳滤膜分离性能的影响

研究了不同操作压力(0.05 ~ 1.0 MPa)下原状膜和 rGO/ZIF-8 改性纳滤膜对 Na_2SO_4 的分离性能,结果如图 6 所示。随着操作压力从 0.05 MPa 增加到 1.0 MPa,原状膜和 rGO/ZIF-8 改性膜的脱盐率均逐渐提高。当操作压力低于 0.4 MPa 时,脱盐率迅速增加;大于 0.4 MPa 时,二者提高缓慢,最大截留率分别达到 98.3% 和 89%。原状膜在操作压力大于 0.4 MPa 时,对 Na_2SO_4 的截留率呈现先升后降的趋势,原因可能是浓差极化^[21],从本研究结果看,rGO/ZIF-8 材料的引入可减缓这种现象。

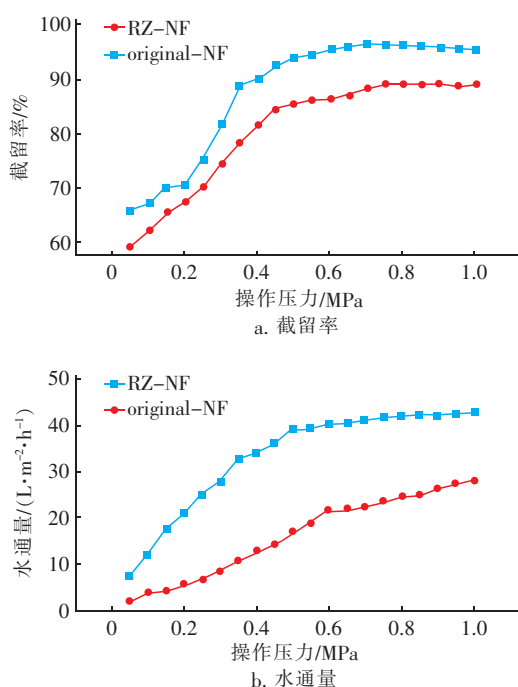


图 6 操作压力对纳滤膜分离性能的影响

Fig. 6 Effect of different operating pressures on the separation performance of nanofiltration membranes

由图 6(b)可知,随着操作压力从 0.05 MPa 升至 1.0 MPa,原状膜和 rGO/ZIF-8 改性膜的通量均呈增大趋势。操作压力由 0.6 MPa 升至 1.0 MPa 时,rGO/ZIF-8 改性膜的通量由 $39.2 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 仅增加到 $42.9 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,表现较稳定,说明引入 rGO/ZIF-8 可增强聚酰胺层的抗压缩性,膜的机械性能增强。而原状膜通量由 $20.6 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 大幅增加到 $28.2 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,这意味着在高压下膜的空间结构变形较大,继续增压可能会导致膜分离性能恶化。

2.5 纳滤膜的分离稳定性能

为研究 rGO/ZIF-8 改性膜对 Na_2SO_4 分离稳定性能的影响,使该膜在 0.6 MPa 的操作压力下连续运行 48 h,结果显示,对 2000 mg/L 的 Na_2SO_4 水溶液的截盐率可以很好地保持在 $80.9\% \sim 85.9\%$ 的范围内。相应地,在整个运行过程中,水通量只有很小的波动,为 $31.8 \sim 35.9 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。由此可见,引入 rGO/ZIF-8 的改性纳滤膜具有相对稳定的分离性能,使得该膜具备一定的实用价值:如在海水淡化与工业废水的预处理阶段,水通量的明显增加与截盐率的小幅下降可使工厂大幅降低工业成本。

3 结论

① 用水热合成法制得了 rGO/ZIF-8 纳米材料,并通过界面聚合合法将此材料引入纳滤膜聚酰胺层中,获得 rGO/ZIF-8 改性膜。

② 借助 FT-IR、SEM、固体表面 Zeta 电位仪和 AFM 研究了纳滤膜的表面与结构特性,发现 rGO/ZIF-8 改性纳滤膜表面粗糙度增加,负电性增强,亲水性提高。

③ 与原状膜相比,rGO/ZIF-8 改性纳滤膜对 Na_2SO_4 的截盐率虽略有下降,但仍达到 85.6% ,且纯水通量提升接近一倍,达到 $39.2 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,同时连续运行性能稳定。

参考文献:

- [1] MAHDIE S, VAHID V, ALIREZA K, *et al.* Development of a novel high flux and fouling-resistant thin film composite nanofiltration membrane by embedding reduced graphene oxide/ TiO_2 [J]. Separation and Purification Technology, 2015, 154(5): 96–107.
- [2] 张菁,张庆印,王泽瑞. 纳滤膜的制备技术[J]. 现代化工, 2018, 38(4): 27–31, 33.
ZHANG Jing, ZHANG Qingyin, WANG Zerui. Preparation technology of nanofiltration membrane [J]. Modern Chemical Industry, 2018, 38(4): 27–31, 33 (in Chinese).
- [3] DUAN M R, WANG Z, XU J, *et al.* Influence of hexamethyl phosphoramidate on polyamide composite reverse osmosis membrane performance [J]. Separation and Purification Technology, 2010, 75(2): 145–155.
- [4] JEONG B H, HOEK E, YAN Y S, *et al.* Interfacial polymerization of thin film nanocomposites: a new concept for reverse osmosis membranes [J]. Journal of

- Membrane Science, 2007, 294(1/2): 1-7.
- [5] LIND M L, JEONG B H, SUBRAMANI A, *et al.* Effect of mobile cation on zeolite-polyamide thin film nanocomposite membranes [J]. Journal of Material Research, 2009, 5(5): 1624-1631.
- [6] LIND M L, GHOSH A K, JAWOR A, *et al.* Influence of zeolite crystal size on zeolite-polyamide thin film nanocomposite membranes [J]. Langmuir, 2009, 25(17): 10139-10145.
- [7] YANG Z T, DU H L, JIN L, *et al.* Improving the permeance of hybrid polymer/metal-organic framework (MOF) membranes for organic solvent nanofiltration (OSN)-development of MOF thin films via interfacial synthesis [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015, 3(18): 9668-9674.
- [8] HOU J W, SUTRISNA P D, ZHANG Y T, *et al.* Formation of ultrathin, continuous metal-organic framework membranes on flexible polymer substrates [J]. Angewandte Chemie, 2016, 128(12): 4015-4019.
- [9] 王彪. ZIF-8 纳米粒子的制备及其对聚酰胺复合纳滤膜的影响 [D]. 天津: 天津工业大学, 2016.
WANG Biao. Preparation of ZIF-8 Nanoparticles and Its Effect on Polyamide Composite Nanofiltration Membrane [D]. Tianjin: Tianjin Polytechnic University, 2016 (in Chinese).
- [10] 杨晨阳. 基于亲水改性 ZIF-8 的高通量纳米复合膜制备及其性能研究 [D]. 天津: 天津工业大学, 2019.
YANG Chenyang. Preparation of High-throughput Nanocomposite Membrane Based on Hydrophilic Modified ZIF-8 and Study on Its Properties [D]. Tianjin: Tianjin Polytechnic University, 2019 (in Chinese).
- [11] ZHU J Y, QIN L J, ULIANA A, *et al.* Elevated performance of thin film nanocomposite membranes enabled by modified hydrophilic MOFs for nanofiltration [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9(2): 1975-1986.
- [12] LI H B, ZHANG H X, QIN X H, *et al.* Improved separation and antifouling properties of thin-film composite nanofiltration membrane by the incorporation of cGO [J]. Applied Surface Science, 2017, 407(15): 260-275.
- [13] HUMMERS W S, OFFEMAN R E. Preparation of graphitic oxide [J]. Journal of the American Chemical Society, 1958, 80(6): 1339.
- [14] 李耀. 金属有机骨架材料 ZIF-8 的制备及吸附性能研究 [D]. 北京: 北京交通大学, 2015.
LI Yao. Preparation and Adsorption Properties of Metal-organic Framework ZIF-8 [D]. Beijing: Beijing Jiaotong University, 2015 (in Chinese).
- [15] 孔新. 基于树状支化分子的 PVC 复合纳滤膜研究 [D]. 杭州: 浙江大学, 2017.
KONG Xin. Study on PVC Composite Nanofiltration Membrane Based on Dendritic Branching Molecules [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2017 (in Chinese).
- [16] SUN H Q, LIU S Z, ZHOU G L, *et al.* Reduced graphene oxide for catalytic oxidation of aqueous organic pollutants [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2012, 4(10): 5466-5471.
- [17] LI Y F, SU Y L, DONG Y N. Separation performance of thin-film composite nanofiltration membrane through interfacial polymerization using different amine monomers [J]. Desalination, 2014, 333(1): 59-65.
- [18] 贾璐璐. 基于埃洛石纳米管的纳滤膜及其分离性能研究 [D]. 郑州: 郑州大学, 2019.
JIA Lulu. Research on Halloysite Nanofiltration Membrane and Its Separation Performance [D]. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2019 (in Chinese).
- [19] CHIANG Y C, HSUB Y Z, RUANN R C, *et al.* Nanofiltration membranes synthesized from hyperbranched polyethyleneimine [J]. Journal of Membrane Science, 2009, 326: 19-26.
- [20] PAN Y Y, XU R P, LÜ Z H, *et al.* Enhanced both permselectivity and fouling resistance of poly(piperazine-amide) nanofiltration membrane by incorporating sericin as a co-reactant of aqueous phase [J]. Journal of Membrane Science, 2017, 523: 282-290.
- [21] HAO W L, YANG M, ZHAO K S, *et al.* Dielectric measurements of fouling of nanofiltration membranes by sparingly soluble salts [J]. Journal of Membrane Science, 2016, 497: 339-347.

作者简介: 吕永涛 (1980-), 男, 山东烟台人, 博士, 副教授, 从事污水处理与资源化研究。

E-mail: hybos2000@126.com

收稿日期: 2020-02-02

修回日期: 2020-02-19

(编辑: 李德强)