

荷正电聚酰胺有机/无机杂化复合纳滤膜的制备和脱盐性能研究

江志彬^{1,3}, 杨浩¹, 李诗情¹, 涂凯³, 陈顺权³, 苗晶^{2,3*}

(1. 武汉工程大学绿色化工过程教育部重点实验室, 湖北 武汉 430073;

2. 深圳先进技术研究院, 广东 深圳 518055;

3. 广东省膜材料和膜分离重点实验室, 广州中国科学院先进技术研究所, 广东 广州 511458)

摘要:以聚砜(PSF)超滤基膜为支撑层,将氨基化多壁碳纳米管(MWCNTs-NH₂)分散在聚乙烯亚胺(PEI)水溶液中得到水相溶液,与间苯二甲酰氯(IPC)和均苯三甲酰氯(TMC)的混合有机相溶液进行界面聚合反应,制备了荷正电氨基化多壁碳纳米管/聚酰胺/聚砜(MWCNTs-NH₂/PA/PSF)有机-无机杂化复合纳滤膜,并确定了最佳的MWCNTs-NH₂质量分数为0.16%。优化制备条件所制备的MWCNTs-NH₂/PA活性层厚度为155 nm,较PA活性层薄。在0.4 MPa、室温下,对1 000 mg/L MgCl₂水溶液的截留率为93.0%,通量为13.9 L/(m²·h)。该种荷正电的聚酰胺杂化复合纳滤膜对不同无机盐有不同的截留性能,可应用于海水淡化的预处理、硬水软化、饮用水净化等。

关键词:氨基化多壁碳纳米管;聚酰胺;荷正电;杂化复合纳滤膜;截留性能

中图分类号: TQ028.8

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2018)03-0156-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2018.03.034

Preparation and desalination performance of positively charged polyamide hybrid composite nanofiltration membranes

JIANG Zhi-bin^{1,3}, YANG Hao¹, LI Shi-qing¹, TU Kai³, CHEN Shun-quan³, MIAO Jing^{2,3*}

(1. Key Laboratory for Green Chemical Process of Ministry of Education, Wuhan Institute of Technology,

Wuhan 430073, China; 2. Shenzhen Institute of Advanced Technology, Chinese Academy of Sciences,

Shenzhen 518055, China; 3. Guangdong Provincial Key Laboratory of Membrane Materials and Membrane Separation,

Guangzhou Institute of Advanced Technology of Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 511458, China)

Abstract: The aqueous phase is formed by dispersing aminated multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs-NH₂) in the polyetherimide aqueous solution, and the organic phase is formed by mixing both isophthaloyl dichloride (IPC) and trimesoyl chloride (TMC) in hexane. Then the positively charged polyamide (PA) hybrid composite nanofiltration membranes are fabricated through making the aqueous solution and the organic phases perform interfacial polymerization on the surface of polysulfone (PSF) ultrafiltration membrane. The optimal concentration of MWCNTs-NH₂ is determined as 0.16%. The thickness of active layer of MWCNTs-NH₂/PA/PSF composite nanofiltration membrane prepared under optimal conditions is 155 nm, thinner than that of PA active layer. Under 0.4 MPa and ambient temperature, the rejection rate and the permeate flux of the prepared membranes against 1,000 mg·L⁻¹ MgCl₂ aqueous solution are 93.0% and 13.9 L/(m²·h), respectively. This positively charged PA hybrid composite nanofiltration membrane shows different rejection performances for different types of inorganic electrolytes, and can be applied to the pretreatment of seawater desalination, water softening, purification of drinking water, etc.

Key words: aminated multi-walled carbon nanotubes; polyamide; positively charged; hybrid composite nanofiltration membrane; rejection performance

与传统的分离纯化技术相比,膜分离技术具有节能、高效和操作简单等优点^[1]。其中,纳滤膜已经被广泛应用于海水淡化^[2]、工业废水处理^[3]、饮用水净化^[4]、生物制药技术以及食品科学等领域。近年来,有机/无机杂化复合纳滤膜作为一种兼具有机高分子和无机纳米材料优良性能的新型分离膜^[5],具有抗污染^[6-7]、抗氧化^[8-9]、耐有机溶剂^[10-11]、耐酸碱^[12-13]、耐高压^[14-15]和多功能性^[16-19],从而引起人们的广泛关注。

Zarrabi 和 Vatanpour^[20-21]等分别将 MWCNTs-NH₂ 与有机高分子膜复合制备了荷负电杂化复合纳滤膜,研究了 MWCNTs-NH₂ 复合纳滤膜对膜抗污染性能的影响。而利用氨基化多壁碳纳米管(MWCNTs-NH₂)制备荷正电杂化复合纳滤膜的研究报道还未见报道。因此,笔者以 MWCNTs-NH₂ 和聚乙烯亚胺(PEI)的共混溶液为水相溶液,间苯二甲酰氯(IPC)和均苯三甲酰氯(TMC)的共混溶液为有机相溶液,聚砜(PSF)超滤(UF)基膜为支撑

收稿日期:2017-08-18

基金项目:深圳基础研究项目(JCYJ20150630114942296);广东南沙自贸区国际合作项目(2015GJ002);广东省产学研合作项目(2016B090918048);武汉工程大学第八届研究生教育创新基金立项项目(CX2016166)

作者简介:江志彬(1992-),男,硕士研究生,从事荷电性纳滤膜分离材料的制备与应用,zb.jiang@giat.ac.cn;苗晶(1973-),女,博士,副研究员,从事先进分离膜材料和吸附材料的研究,通讯联系人,jing.miao@giat.ac.cn。

层,进行界面聚合反应,制备了一种荷正电氨基化多壁碳纳米管/聚酰胺/聚砜(MWCNTs-NH₂/PA/PSF)有机/无机杂化复合纳滤膜。考察MWCNTs-NH₂质量分数、MgCl₂质量浓度以及操作压力等对膜分离性能的影响,并研究了该膜对不同无机盐溶液的截留性能。

1 实验部分

1.1 主要试剂及仪器

聚乙烯亚胺(PEI, $M_w = 70\ 000$, 50%水溶液)、间苯二甲酰氯(IPC, 98%, AR)、均苯三甲酰氯(TMC, 98%, AR),上海麦克林生化科技有限公司生产;氨基化多壁碳纳米管(MWCNTs-NH₂),中国科学院成都有机化学有限公司生产;MgCl₂、CaCl₂、CuCl₂、ZnCl₂、MgSO₄、NaCl、Na₂SO₄,均为分析纯;聚砜(PSF)超滤(UF)基膜,截留分子质量30 000 Da,普瑞奇科技(北京)股份有限公司生产。

FlowMem0021-HP型高压平板膜小试机,厦门福美科技有限公司生产;DDS-307型电导率仪,仪电科学仪器有限公司生产;Phenom XL型扫描电子显微镜,复纳科学仪器(上海)有限公司生产;FTIR 920型傅里叶变换衰减全反射红外光谱仪,天津市拓普仪器有限公司生产;DropMeter™ Experience A-300型光学接触角/表界面张力测量仪,宁波海曙迈时检测科技有限公司生产。

1.2 膜的制备

取适量MWCNTs-NH₂超声分散在PEI水溶液中得到水相溶液,取适量IPC和TMC溶解在正己烷中得到有机相溶液,将PSF基膜浸泡在一定量的水相溶液中数分钟,去除多余水相溶液,然后将该膜置于30℃恒温鼓风干燥箱中风干,再将该膜置于有机相溶液中浸泡数十秒,去除多余有机相溶液,用去离子水漂洗表面残留的有机溶液,得到MWCNTs-NH₂/PA/PSF有机-无机杂化复合纳滤膜,最后将该膜在去离子水中浸泡24 h后待测。

1.3 截留率和渗透通量的计算

利用平板膜小试机测试膜的截留率和渗透通量,膜的有效透过面积为70 cm²。在测试前,对膜预压30 min,使膜的渗透性能稳定,然后测量膜的分离性能。截留率(R)和渗透通量(F)的计算式:

$$R = (1 - c_p/c_f) \times 100\% \quad (1)$$

其中: R 为截留率; c_f 为原料液浓度; c_p 为渗透液浓度。

$$F = V/(A \cdot t) \quad (2)$$

其中: F 为渗透通量, L/(m²·h); V 为渗透液体积, L; A 为膜有效面积, m²; t 为渗透时间, h。

无机盐稀溶液浓度采用电导率法进行测定,对于单一电解质的稀溶液,其电导率与浓度成正比,则式(1)中 c_f 与 c_p 可以直接用原料液与渗透液的电导率值替代计算。所有膜均进行5次测试,取平均值作为最后测试结果。

2 结果与讨论

2.1 表征分析

2.1.1 SEM分析

PSF基膜、PA/PSF复合纳滤膜与MWCNTs-NH₂/PA/PSF有机/无机杂化复合纳滤膜表面及截面扫描图如图1所示。

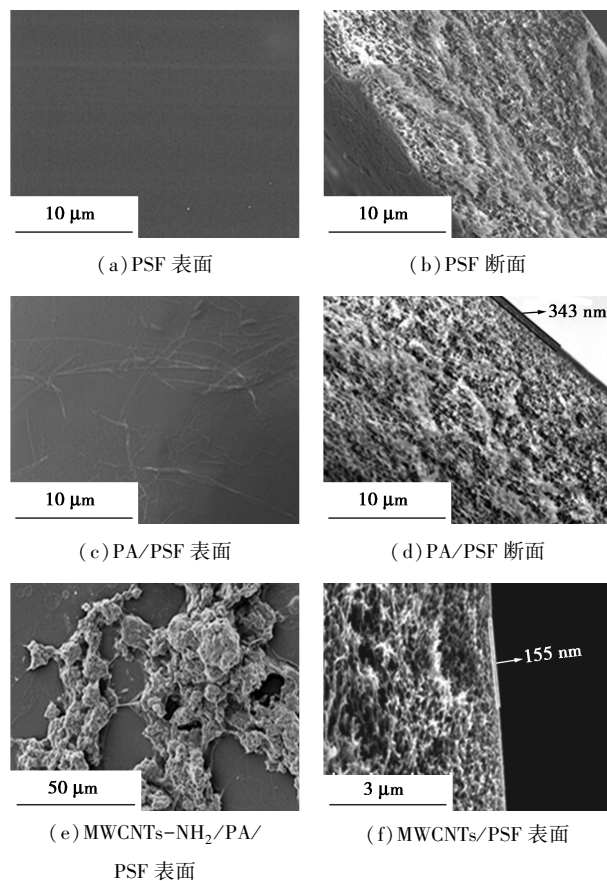


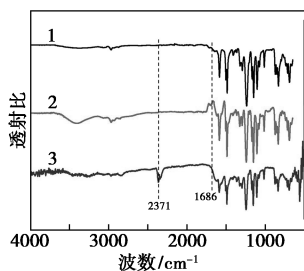
图1 PSF基膜、PA/PSF复合纳滤膜与MWCNTs-NH₂/PA/PSF杂化复合纳滤膜表面及截面扫描图

由图1(a)和图1(c)可以看出,PSF基膜表面光滑平整。PEI与IPC和TMC之间发生界面聚合反应,在PSF基膜表面生成一层褶皱型PA脱盐活性层,经测量得知该活性层的厚度为343 nm,如图1(d)所示。将MWCNTs-NH₂均匀分散在PEI水相

溶液中再进行界面聚合反应,可将 MWCNTs-NH₂ 复合到 PA 脱盐活性层中,如图 1(e) 所示。复合 MWCNTs-NH₂ 后的脱盐活性层明显比单一的 PA 活性层薄,其厚度仅为 155 nm,如图 1(f) 所示。这是由于加入疏水性的 MWCNTs-NH₂ 无机纳米材料,不利于亲水性 PEI 分子在 PSF 基膜表面的分散,从而导致复合 MWCNTs-NH₂ 后的 MWCNTs-NH₂/PA/PSF 有机/无机杂化复合纳滤膜具有更薄的脱盐活性层。

2.1.2 ATR-FTIR 分析

PSF 基膜、PA/PSF 有机高分子复合纳滤膜与 MWCNTs-NH₂/PA/PSF 有机/无机杂化复合纳滤膜 ATR-FTIR 图谱如图 2 所示。



1—PSF 基膜;2—PA/PSF 复合纳滤膜;
3—MWCNTs-NH₂/PA/PSF 杂化复合纳滤膜

图 2 PSF 基膜、PA/PSF 复合纳滤膜与 MWCNTs-NH₂/PA/PSF 杂化复合纳滤膜 ATR-FTIR 图谱

由图 2 可以看出,在谱线 2 和谱线 3 中,1 686 cm⁻¹ 处均出现了新的 C=O 共振吸收峰,可以归结为 PEI 分子与 IPC 和 TMC 分子之间发生了界面聚合反应生成聚酰胺。其中,谱线 3 的吸收峰宽且平并存在轻微蓝移现象,这是因为 MWCNTs-NH₂ 的复合导致脱盐活性层变薄,C=O 共振吸收峰减弱,该结果与图 1(d)、图 1(f)的分析结果吻合。图 2 中谱线 3 在 2 371 cm⁻¹ 处出现了新的共振吸收峰,归结为多壁碳纳米管上碳碳键之间的共振吸收峰,说明在 PA 脱盐活性层上成功复合了 MWCNTs-NH₂,再结合图 1(e) 可以看出,MWCNTs-NH₂ 以镶嵌的方式结合在 PA 脱盐活性层中^[22]。

2.1.3 膜表面亲水性分析

MWCNTs-NH₂ 质量分数对有机/无机杂化复合纳滤膜表面亲水性的影响如表 1 所示。

表 1 不同 MWCNTs-NH₂ 质量分数下杂化复合纳滤膜的水接触角

MWCNTs-NH ₂ 质量分数/%	0	0.02	0.04	0.08	0.12	0.16
接触角/(°)	44.6	44.1	45.0	46.6	54.6	60.9

从表 1 中可以看出,随着较疏水的 MWCNTs-NH₂ 质量分数的增加,接触角从 44.6° 逐渐增加到 60.9°。在 PEI 水相溶液中加入较疏水的 MWCNTs-NH₂,在 PEI 水相溶液浸泡 PSF 基膜进行反应过程中,不利于较亲水的 PEI 分子在 PSF 基膜表面的分散,PA 脱盐活性层表面的 PEI 减少,膜表面所带 -NH₂ 分子减少,亲水性减弱,与图 1(f) 中 MWCNTs-NH₂/PA 膜厚度更薄的结果吻合。

2.1.4 Zeta-电位分析

MWCNTs-NH₂/PA/PSF 有机/无机杂化复合纳滤膜在不同 pH 下的 Zeta-电位如图 3 所示。

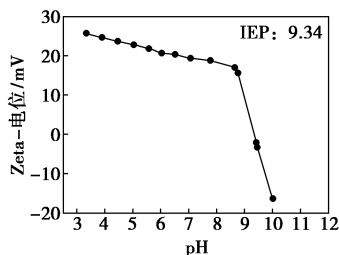


图 3 MWCNTs-NH₂/PA/PSF 杂化复合纳滤膜表面 Zeta-电位

由图 3 可以看出,其等电点 (IEP) 为 pH 9.34。在 pH < IEP 时,由于膜 MWCNTs-NH₂/PA 表面所含大量 -NH₂ 质子化而呈现荷正电;在 pH > IEP 时,由于膜 MWCNTs-NH₂/PA 表面所含 -NH₂ 与 OH⁻ 结合,对其表面电荷起静电中和作用而呈现荷负电。MWCNTs-NH₂/PA/PSF 有机/无机杂化复合纳滤膜表面 Zeta-电位的测试结果显示,该膜在中性溶液中运行时呈荷正电,是一种典型的荷正电复合纳滤膜^[23]。

2.2 工艺条件对膜分离性能的影响

2.2.1 MWCNTs-NH₂ 质量分数对膜分离性能的影响

在反应压力为 0.4 MPa,反应温度为 25℃,MgCl₂ 质量浓度为 1 g/L 的条件下,MWCNTs-NH₂ 质量分数对膜分离性能的影响如图 4 所示。

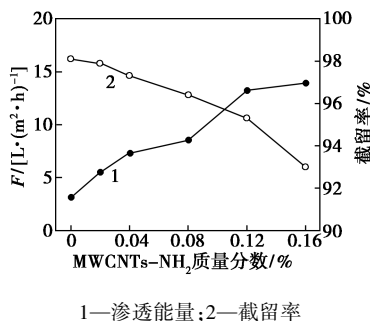
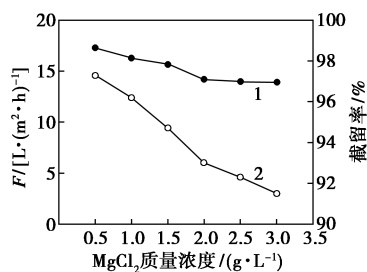


图 4 MWCNTs-NH₂ 质量分数对膜分离性能的影响

由图4可以看出,随着MWCNTs-NH₂质量分数的增加,截留率从97.9%逐渐下降到93.0%,渗透通量从5.5 L/(m²·h)逐渐增加到13.9 L/(m²·h)。当MWCNTs-NH₂质量分数为0.12%时,渗透通量已达到13.2 L/(m²·h);MWCNTs-NH₂质量分数继续增加到0.16%时,渗透通量增加到13.9 L/(m²·h),而截留率则从95.3%下降到93.0%。因此,继续增加MWCNTs-NH₂质量分数对膜渗透的增加影响不大,却会导致膜截留率急剧下降,这是由MWCNTs-NH₂与PA有机高分子之间的不兼容性导致膜孔隙率增加,从而导致膜渗透通量增加和截留率降低^[24],故选取MWCNTs-NH₂的最佳质量分数为0.16%。

2.2.2 MgCl₂质量浓度对膜分离性能的影响

在反应压力为0.4 MPa,反应温度为25℃的条件下,MgCl₂质量浓度对膜分离性能的影响如图5所示。



1—渗透通量;2—截留率

图5 MgCl₂质量浓度对膜分离性能的影响

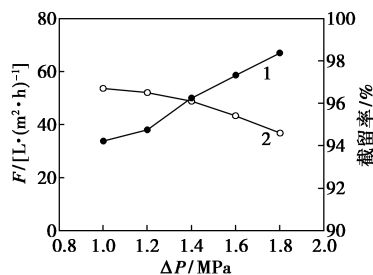
由图5可以看出,随着MgCl₂质量浓度的增加,膜渗透通量和截留率均逐渐降低。一方面,MgCl₂质量浓度增加会导致膜表面浓差极化现象加剧,膜表面有效压力降低,从而导致渗透通量降低;另一方面,MgCl₂质量浓度增加,水溶液中Cl⁻浓度随之增加,Cl⁻与膜表面正电荷之间存在静电相互吸引,对膜表面正电荷起静电屏蔽作用,从而导致膜表面有效电荷密度降低,故截留率降低^[25]。

2.2.3 操作压力对膜分离性能的影响

在反应压力为0.4 MPa,反应温度为25℃,MgCl₂质量浓度为1 g/L的条件下,操作压力对MWCNTs-NH₂/PA/PSF有机/无机杂化复合纳滤膜分离性能的影响如图6所示。

由图6可以看出,随着操作压力的增加,膜渗透通量逐渐升高,截留率逐渐降低。在操作压力从1.0 MPa逐渐升高到1.8 MPa时,其截留率仅从96.8%降低到94.6%,该膜的截留率受操作压力的影响较小。所述MWCNTs-NH₂/PA/PSF有机/无

机杂化复合纳滤膜适合在较高操作压力下运行使用^[25]。



1—渗透通量;2—截留率

图6 操作压力对膜分离性能的影响

2.3 MWCNTs-NH₂/PA/PSF有机/无机杂化复合纳滤膜的脱盐性能

MWCNTs-NH₂/PA/PSF有机/无机杂化复合纳滤膜对不同种类盐的分离性能如表2所示。

表2 MWCNTs-NH₂/PA/PSF杂化复合纳滤膜对不同种类无机盐的分离性能

	ZnCl ₂	MgCl ₂	CuCl ₂	CaCl ₂	MgSO ₄	NaCl	Na ₂ SO ₄
$F/[L \cdot (m^2 \cdot h)^{-1}]$	18.5	18.7	13.9	17.0	15.0	18.3	19.8
R/%	97.3	94.1	91.2	89.5	86.4	78.1	68.4

由表2可以看出,该膜对不同种类盐截留率顺序为:ZnCl₂(97.3%)>MgCl₂(94.1%)>CuCl₂(91.2%)>CaCl₂(89.5%)>MgSO₄(86.4%)>NaCl(78.1%)>Na₂SO₄(68.4%),说明该膜是一种典型的荷正电有机/无机杂化复合纳滤膜,对不同种类盐的分离具有选择性,主要是由膜表面正电荷与溶液中阳离子之间的Donnan效应决定。其中,ZnCl₂>MgCl₂>CuCl₂>CaCl₂,带相同电荷数的离子,其截留率主要取决于阳离子的水合离子半径大小,该结果与水合离子半径大小顺序Zn²⁺>Mg²⁺>Cu²⁺>Ca²⁺相一致,该现象主要是由膜孔径筛分效应决定^[26]。SO₄²⁻水合离子半径大于Cl⁻水合离子半径^[27],而实验结果显示R_{NaCl}>R_{Na₂SO₄},可以推测出该膜孔径尺寸大于SO₄²⁻的水合离子半径。根据以上分析,该膜对盐溶液的分离主要是由Donnan效应和孔径筛分效应共同实现。其中,Donnan效应起主导作用,孔径筛分效应起协同作用。

3 结论

以分散MWCNTs-NH₂的PEI水溶液为水相溶液,IPC和TMC的正己烷溶液为有机相溶液,在PSF基膜表面进行界面聚合反应,成功制备了

MWCNTs-NH₂/PA/PSF 有机-无机杂化复合纳滤膜。MWCNTs-NH₂ 的最佳质量分数为 0.16%，可以在较高压力、盐浓度不高操作条件下运行。在最佳工艺条件下，该膜的渗透通量为 13.9 L/(m²·h)，对不同种类的无机盐呈现出较好的选择性分离，有望应用于海水淡化预处理、硬水软化、饮用水净化、重金属离子分离和染料脱盐等方面。

参考文献

- [1] Zhang Y, Tian M, Xu K. Current development of membrane separation technology [J]. *Modern Chemical Industry*, 2017, 37(4): 6-10.
- [2] 张继军, 袁俊生. 海水脱钙技术研究进展及发展趋势 [J]. *现代化工*, 2013, 33(3): 38-41.
- [3] 姜雨薇, 冉艳红. 纳滤膜技术在废水处理中的应用与发展趋势 [J]. *现代化工*, 2011, 31(2): 25-28.
- [4] 毕飞, 陈欢林, 高从培. 纳滤膜去除饮用水中微量有机物的研究进展 [J]. *现代化工*, 2011, 31(7): 21-28.
- [5] Mohammad A W, Teow Y, Ang W, *et al.* Nanofiltration membranes review: Recent advances and future prospects [J]. *Desalination*, 2015, 356: 226-254.
- [6] Liu S, Fang F, Wu J, *et al.* The anti-biofouling properties of thin-film composite nanofiltration membranes grafted with biogenic silver nanoparticles [J]. *Desalination*, 2015, 375: 121-128.
- [7] Andrade P F, de Faria A F, Oliveira S R, *et al.* Improved antibacterial activity of nanofiltration polysulfone membranes modified with silver nanoparticles [J]. *Water Research*, 2015, 81: 333-342.
- [8] Hu D, Xu Z L, Wei Y M. A high performance silica-fluoropolyamide nanofiltration membrane prepared by interfacial polymerization [J]. *Separation and Purification Technology*, 2013, 110: 31-38.
- [9] Li H, Shi W, Zhu H, *et al.* Effects of zinc oxide nanospheres on the separation performance of hollow fiber poly (piperazine-amide) composite nanofiltration membranes [J]. *Fibers and Polymers*, 2016, 17(6): 836-846.
- [10] Peyravi M, Jahanshahi M, Rahimpour A, *et al.* Novel thin film nanocomposite membranes incorporated with functionalized TiO₂ nanoparticles for organic solvent nanofiltration [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 241: 155-166.
- [11] Shao L, Cheng X, Wang Z, *et al.* Tuning the performance of polypyrrole-based solvent-resistant composite nanofiltration membranes by optimizing polymerization conditions and incorporating graphene oxide [J]. *Journal of Membrane Science*, 2014, 452: 82-89.
- [12] Wu M B, Lv Y, Yang H C, *et al.* Thin film composite membranes combining carbon nanotube intermediate layer and microfiltration support for high nanofiltration performances [J]. *Journal of Membrane Science*, 2016, 515: 238-244.
- [13] Akbari A, Homayoonfal M. Sulfonation and mixing with TiO₂ nanoparticles as two simultaneous solutions for reducing fouling of polysulfone loose nanofiltration membrane [J]. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2016, 33(8): 2439-2452.
- [14] Wei Y, Zhang Y, Gao X, *et al.* Declining flux and narrowing nanochannels under wrinkles of compacted graphene oxide nanofiltration membranes [J]. *Carbon*, 2016, 108: 568-575.
- [15] Wang J, Gao X, Wang J, *et al.* O-(Carboxymethyl)-chitosan nanofiltration membrane surface functionalized with graphene oxide nanosheets for enhanced desalting properties [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(7): 4381-4389.
- [16] Rajesh S, Ismail A F, Mohan D R. Structure-property interplay of poly (amide-imide) and TiO₂ nanoparticles impregnated poly (ether-sulfone) asymmetric nanofiltration membranes [J]. *RSC Advances*, 2012, 2(17): 6854-6870.
- [17] Namvar-Mahboub M, Pakizeh M. Development of a novel thin film composite membrane by interfacial polymerization on polyetherimide/modified SiO₂ support for organic solvent nanofiltration [J]. *Separation and Purification Technology*, 2013, 119: 35-45.
- [18] Yang M, Zhao C, Zhang S, *et al.* Preparation of graphene oxide modified poly (*m*-phenylene isophthalamide) nanofiltration membrane with improved water flux and antifouling property [J]. *Applied Surface Science*, 2017, 394: 149-159.
- [19] Wang J, Zhao C, Wang T, *et al.* Graphene oxide polypiperazine-amide nanofiltration membrane for improving flux and anti-fouling in water purification [J]. *RSC Advances*, 2016, 6(85): 82174-82185.
- [20] Zarrabi H, Yekavalangi M E, Vatanpour V, *et al.* Improvement in desalination performance of thin film nanocomposite nanofiltration membrane using amine-functionalized multiwalled carbon nanotube [J]. *Desalination*, 2016, 394: 83-90.
- [21] Vatanpour V, Esmaeili M, Farahani M H D A. Fouling reduction and retention increment of polyethersulfone nanofiltration membranes embedded by amine-functionalized multi-walled carbon nanotubes [J]. *Journal of Membrane Science*, 2014, 466: 70-81.
- [22] Xue S M, Xu Z L, Tang Y J, *et al.* Polypiperazine-amide nanofiltration membrane modified by different functionalized multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) [J]. *ACS Applied Material & Interfaces*, 2016, 8(29): 19135-19144.
- [23] Wei X, Wang S, Shi Y, *et al.* Characterization of a positively charged composite nanofiltration hollow fiber membrane prepared by a simplified process [J]. *Desalination*, 2014, 350: 44-52.
- [24] Daraei P, Madaeni S S, Ghaemi N, *et al.* Fabrication of PES nanofiltration membrane by simultaneous use of multi-walled carbon nanotube and surface graft polymerization method: Comparison of MWCNT and PAA modified MWCNT [J]. *Separation and Purification Technology*, 2013, 104: 32-44.
- [25] 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 Material & Interfaces*, 2016, 8(10): 6693-6700.
- [26] Heo J, Boateng L K, Flora J R V, *et al.* Comparison of flux behavior and synthetic organic compound removal by forward osmosis and reverse osmosis membranes [J]. *Journal of Membrane Science*, 2013, 443: 69-82.
- [27] Fang W X, Shi L, Wang R. Interfacially polymerized composite nanofiltration hollow fiber membranes for low-pressure water softening [J]. *Journal of Membrane Science*, 2013, 430: 129-139. ■