

聚酰胺管式复合纳滤膜的分离性能研究

崔艳文¹, 魏 飞², 刘恩华^{1*}

(1. 天津工业大学, 中空纤维膜材料与膜过程省部共建国家重点实验室, 天津 300387;

2. 天津海普尔膜科技有限公司, 天津 300304)

摘要:以聚偏氟乙烯(PVDF)管式超滤膜为基膜, 聚乙烯亚胺(PEI)为水相单体, 均苯三甲酰氯(TMC)为有机相单体, 采用界面聚合(IP)的方法制备出针对氯化镁盐溶液表现为不同截留性能的管式复合纳滤膜。通过改变 2 种单体浓度, 研究不同浓度单体对管式复合膜截留率和通量的影响, 还分析了不同性能管式复合纳滤膜的切割分子量、接触角、其他无机盐的性能测试以及染料和盐溶液的分离性能。结果表明, 不同浓度的单体制备出的纳滤膜性能具有多样化, 可应用于不同的水处理场景。根据孔径分析, 对氯化镁盐溶液截留性能为 10%~97% 的复合膜表现为致密纳滤膜和疏松纳滤膜, 致密纳滤膜截留其他无机盐溶液也可以达到很好的效果, 疏松纳滤膜可应用于染料与盐溶液的分离。

关键词:管式膜; 纳滤膜; 聚酰胺; 界面聚合; 染料脱盐

中图分类号: TQ028.8

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2026)S2-0124-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2026.S2.022

Study on the separation performance of polyamide tubular composite nanofiltration membranes

CUI Yan-wen¹, WEI Fei², LIU En-hua^{1*}

(1. State Key Laboratory of Hollow Fiber Membrane Materials and Membrane Process, Tiangong University, Tianjin 300387, China; 2. Tianjin Hipure Membrane Technology Co., Ltd., Tianjin 300304, China)

Abstract: Using polyvinylidene fluoride (PVDF) tubular ultrafiltration membranes as the substrate, polyethyleneimine (PEI) as the aqueous-phase monomer, and trimesoyl chloride (TMC) as the organic-phase monomer, tubular composite nanofiltration membranes with varying rejection performances for magnesium chloride solutions were prepared via interfacial polymerization. By adjusting the concentrations of the two monomers, the effects of different monomer concentrations on the rejection rate and permeation flux of the tubular composite membranes were investigated. Additionally, the molecular weight cut-off, contact angle, performance tests with other inorganic salts, and the separation performance for dye and salt solutions of the composite NF membranes with different properties were analyzed. The results indicate that NF membranes prepared with different monomer concentrations exhibit diverse performance characteristics, making them suitable for various water treatment scenarios. Based on pore size analysis, composite membranes with MgCl_2 rejection rates ranging from 10% to 97% are classified as either dense NF membranes or loose NF membranes. Dense NF membranes demonstrate excellent rejection performance for other inorganic salt solutions, while loose NF membranes can be effectively applied to the separation of dyes from salt solutions.

Key words: tubular membrane; nanofiltration membrane; polyamide; interfacial polymerization; dye desalination

世界正面临严重的水资源短缺问题, 因此很有必要解决废水处理和资源重复利用问题。膜分离作为一种高效、节能、环保的技术, 在水处理、化工制造等各个领域发挥着越来越重要的作用^[1]。纳滤膜是介于超滤膜和反渗透膜之间的一种分离膜, 主要用于过滤多价阴离子、多价阳离子、小分子有机物以及二价离子和一价离子的分离。纳滤膜的孔径在 0.5~2 nm 左右, 简称 NF。纳滤膜的分离原理主要为孔径筛分^[2]和电荷效应^[3]。孔径筛分是因为膜上的纳米级微孔可以阻碍大于该孔径的溶质分子,

而膜表面的电荷会与溶液中的带电离子产生排斥或者吸引的静电相互作用从而影响离子的透过率称为电荷效应(Donnan 效应)。目前商品化的纳滤膜很多是由哌嗪(PIP)和均苯三甲酰氯(TMC)界面聚合形成的, 呈荷负电性, 通常与具有相同电荷的二价/多价阴离子表现出更好的截留效果^[4]。二价/多价阳离子则需要用荷正电纳滤膜分离才会有更高的截留率。

纳滤膜按照组件构型又分为管式膜、平板膜和中空纤维膜。管式膜的核心优势在于其宽阔的流

收稿日期: 2026-03-10; 修回日期: 2026-06-15

基金项目: 天津市科技计划项目(16PTGCCX00070)

作者简介: 崔艳文(2000-), 女, 硕士生, cyw180303@163.com; 刘恩华(1973-), 男, 博士, 副研究员, 研究方向为分离膜的制备与性能研究, 通讯联系人, 450221508@qq.com。

道、卓越的抗污染能力以及对高固含量、高粘度复杂料液的强大适应性,这使得它在对运行稳定性和易维护性要求极高的场景中具有不可替代性。界面聚合(IP)法作为制备高性能纳滤膜的核心技术,兼具分子级结构可设计性、超薄分离层自组装特性、优异综合性能及强大工业放大潜力^[5]。实验选择界面聚合方法以聚乙烯亚胺(PEI)和均苯三甲酰氯(TMC)为水相单体和有机相单体制备聚偏氟乙烯(PVDF)为基膜的管式荷正电复合纳滤膜。对不同单体浓度制备出来的不同性能的管式纳滤膜进行了分析测试,其中包括分析其亲水性、孔径以及测试其截盐和染料废水脱盐性能。

1 实验部分

1.1 实验材料与仪器

PVDF 管式超滤膜,天津海普尔膜科技有限公司生产;聚乙烯亚胺 1800(PEI),上海麦克林生化科技股份有限公司生产;均苯三甲酰氯(TMC),郑州阿尔法化工有限公司生产;十二烷基硫酸钠(SDS),天津市科密欧化学试剂有限公司生产;正己烷,天津市大茂化学试剂厂生产;氯化镁、氯化钠、硫酸镁、硫酸钠,上海麦克林生化科技股份有限公司生产。

DDS-11A 电导率仪,上海雷磁仪器有限公司生产;FLS-11B 吹风机,日本佛兰仕公司生产;总有机碳分析仪,岛津实验器材有限公司生产;HH.B11-420 电热恒温培养箱,天津市实验电炉有限公司生产;管式纳滤复合膜分离性能评价装置,实验室自制(图 1);水接触角测量仪,德国 KRUSS 公司生产;紫外-可见分光光度计,上海仪电分析仪器有限公司生产。

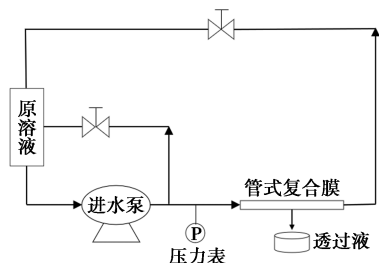


图 1 管式纳滤复合膜分离性能评价装置

1.2 管式荷正电纳滤膜的制备

将一定量的聚乙烯亚胺(PEI)和十二烷基硫酸钠(SDS)溶于一定量水,一定量的均苯三甲酰氯(TMC)溶于一定量的正己烷中,将提前泡掉甘油的 PVDF 管式基膜(长 300 mm,直径 8 mm)放入水相

中静置,后鼓风机吹掉多余水分,放入有机相中静置一段时间完成界面聚合反应后取出,静置晾干。

1.3 膜微结构表征与性能测试

1.3.1 管式纳滤膜对无机盐的截留率和通量测试

在 25℃ 的环境下,使用复合膜分离性能评价装置测量膜性能,让膜在 0.4 MPa 的压力下持续运行固定时间,测试过滤液的体积和电导率以及原溶液的电导率,每组膜需要测 3 次取平均值来计算通量(F)和截留率(R)^[6]。

$$F = \Delta V / At \quad (1)$$

$$R = (1 - C_p / C_f) \times 100\% \quad (2)$$

式中: F 为膜的通量, $L / (m^2 \cdot h)$; ΔV 为单位时间内过滤液的体积, L ; A 为测试中有效膜面积, m^2 ; t 为透过膜的时间, h ; R 为膜的截留率, $\%$; C_p 为过滤液的电导率, $\mu S / cm$; C_f 为原溶液的电导率, $\mu S / cm$ 。

1.3.2 管式纳滤膜的切割分子量

切割分子量是指该膜测聚乙二醇(PEG)溶液截留率为 90% 时所对应的 PEG 分子量。切割分子量是用来表征超滤膜和纳滤膜分离精度最核心的参数^[7]。用管式纳滤膜分别去过滤浓度为 1 g/L 的不同分子量的 PEG 溶液,得到的过滤液使用 TOC 分析仪测出总有机碳浓度,同时需要提前测好原溶液的总有机碳浓度,可以得到膜对不同分子量 PEG 截留率。纳滤膜的 MWCO 范围一般在 200 ~ 1 000 道尔顿之间,介于超滤和反渗透膜之间。

1.3.3 染料浓度测试

紫外-可见分光光度计可用来测染料的浓度,选择合适的染料浓度梯度制备标准溶液,分别测试不同浓度标准溶液的吸光度,多次测量取平均值后以浓度为横坐标,吸光度为纵坐标通过线性拟合绘制标准曲线^[8]。过滤液染料浓度可通过测量其吸光度后使用标准曲线计算得到。已知原溶液和过滤液染料浓度后使用截留率计算公式算出管式复合膜对染料的截留性能。

1.3.4 膜表面接触角与亲水性

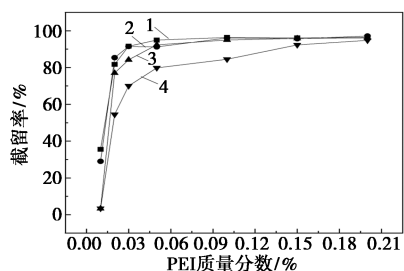
亲水性会影响膜的渗透性和防污染性能,而亲水性由水接触角直接分析。水接触角越小,液体在膜表面铺展越开,表面亲水性越强,从而可以分析管式复合膜的水通量和抗污染性^[9]。

将充分干燥好的膜样品利用接触角测量仪进行接触角测量。接触角实验采用停滴法,并以去离子水作为测试液体,使用圆拟合方法分析液滴图像计算接触角。

2 结果与讨论

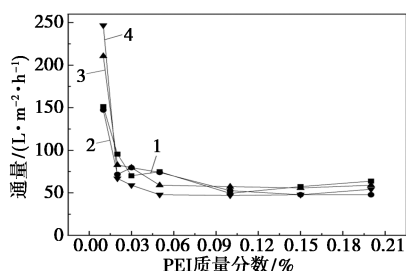
2.1 单体浓度对纳滤膜性能的影响

水相和有机相单体浓度会影响膜表面的交联度、荷电性和反应位点等特性从而影响膜通量截留的性能^[10]。从图 2 和图 3 中可以看到聚乙烯亚胺浓度较少时,同样的聚乙烯亚胺浓度下,有机相浓度继续增加,反而截留率降低,均苯三甲酰氯的质量分数在最小 0.01% 时,截留率无法达到 90% 以上。但这个浓度区间,通量很大。PEI 浓度较小时,酰氯基团找不到足够的胺基进行反应,反应位点没有充分使用,有限的活性胺基难以形成有效交联网络,导致无法形成连续、致密、高度交联的聚酰胺活性分离层,结构疏松,纳滤膜针对氯化镁的截留率很低,通量较高。至于截留率随有机相浓度增加而降低是有限的 PEI 下,大量的 TMC 分子涌向界面,迅速与最初接触到的 PEI 活性位点反应,会导致反应在膜最靠近有机相的一侧快速完成,反而阻碍了后续 PEI 的进一步扩散和深入反应。其结果不是交联度更高,而是形成了一个交联点之间链段更长、网络更疏松、厚度可能更薄的缺陷较多的分离层。同时,TMC 的水解产物是带负电的羧酸基团($-\text{COOH}$)。在 TMC 过量、水解加剧的情况下,这些羧基会直接嵌入或附着在聚酰胺网络中。对于荷正电的纳滤膜来说,膜表面及孔道内壁的正电荷($-\text{NH}_3^+$)被部分中



1—TMC 0.01%; 2—TMC 0.02%; 3—TMC 0.04%; 4—TMC 0.06%

图 2 不同单体浓度对纳滤膜截留率的影响



1—TMC 0.01%; 2—TMC 0.02%; 3—TMC 0.04%; 4—TMC 0.06%

图 3 不同单体浓度对纳滤膜通量的影响

和,导致膜对镁离子的静电排斥作用减弱^[11],这是截留率下降的另一个关键原因。

聚乙烯亚胺质量分数大于 0.05% 后,均苯三甲酰氯在 0.01%~0.04% 区间内,可以获得较高截留率,通量会大幅度降低,后续聚乙烯亚胺浓度升高,截留和通量性能变化不大,当水相浓度达到 0.2% 时,可见截留率还是持平状态,水通量增长不大。当 PEI 浓度升高到 0.05% 以上时,水相中的胺单体($-\text{NH}_2$)浓度充足,与有机相的酰氯单体($-\text{COCl}$)反应更充分,形成的聚酰胺分离层交联度更高、孔径更小,因此截留率显著提升并趋于稳定。但随着 PEI 浓度进一步增加,水相粘度上升,更多 PEI 会扩散到有机相一侧,导致形成的分离层更厚、交联度过高,阻碍了水分子的快速传递,因此水通量出现大幅下降。后续 PEI 浓度继续升高时,体系内的胺基和酰氯基已接近反应平衡,分离层的交联度和厚度不再发生明显变化,因此截留率和水通量都趋于稳定。可以看到同水相浓度下,有机相质量分数在 0.06% 时,反而截留率越低,通量变化不大,同上述一样,一方面过量的酰氯单体会导致反应在有机相一侧进行,导致膜表面出现缺陷^[12],另一方面会减少膜表面的正电荷位点。要达到相同较高的截留率,需要水相浓度继续增加达到特定比例,当然这针对同样性能却需要更高浓度的单体,造成成本的增加。

2.2 不同性能管式纳滤膜对不同无机盐的性能测试

通过上述分析水相单体和有机相单体浓度变化导致不同截留率和通量性能的管式复合纳滤膜,选取稳定的针对 1 g/L 的 MgCl_2 盐溶液截留为 10%、30%、50%、70%、90%、97% 的几种管式纳滤膜,分别测试对不同盐溶液的通量和截留率。

通过图 4、图 5 可知,管式膜截留性能的提升,针对几种盐溶液的截留率都上升,通量降低,是因为膜的荷电性和交联度都在增加,分离性能也在增强,交联度的增加对水的渗透阻力升高,通量自然降低。几种管式复合膜对不同盐溶液的截留效果由高到低依次为 MgSO_4 、 CaCl_2 、 Na_2SO_4 、 NaCl ,也就是可以得到, $R(\text{SO}_4^{2-}) > R(\text{Cl}^-)$, $R(\text{Mg}^{2+}) > R(\text{Ca}^{2+}) > R(\text{Na}^+)$ 。复合膜的分离有 2 个机制主要主导,分别是孔径筛分和静电相互作用。 SO_4^{2-} 带有 2 个负电荷会很快被正电膜吸引聚集在膜表面,然后与溶液中 SO_4^{2-} 排斥,从而被截住,而 Cl^- 与膜之间的静电力较弱,很容易因为异性相吸被膜吸引^[13]。从孔径筛分角度出发, Mg^{2+} 的水合半径最大,其次是 Ca^{2+} ,再次是

Na^+ , 这一方面解释了阳离子截留率比较, 另一方面, 前两者都是二价阳离子, 他们在膜孔中移动时, 与膜上的负电基团有更强的相互作用, 所以表现为更高的截留率。

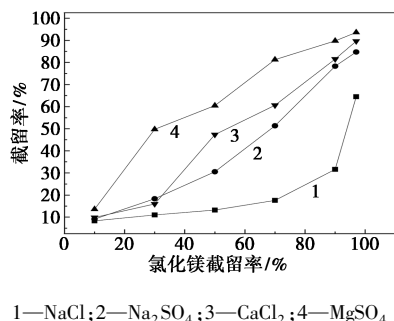


图 4 不同性能复合膜对无机盐的截留率

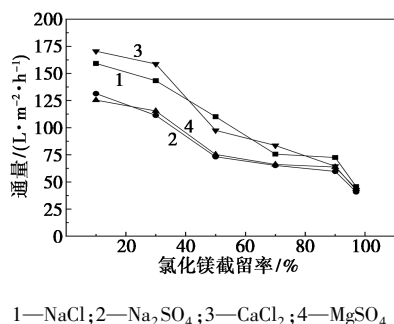


图 5 不同性能复合膜对无机盐的水通量

2.3 盐浓度对致密纳滤膜通量和截留率的影响

对致密管式复合纳滤膜进行测试其分离不同盐浓度溶液的性能, 由图 6 和图 7 可知, 随着盐溶液浓度的增加, 无论是通量还是截留率性能都有所下降。浓度越高会导致溶液渗透压增加, 影响水通量的有效驱动压力降低, 同时也会受浓差极化^[14]和膜孔堵塞的影响, 水通量下降。溶液中离子浓度升高, 大量离子会包围膜表面的正电荷位点, 削弱膜对 Cl^- 的静电排斥力, Cl^- 将会更多的透过膜表面, 截留率降低。另一方面, 过多的阳离子与正电荷位点相互竞争, 膜表面对 Cl^- 的排斥会降低, 还存在电荷排斥效应降低的问题, 也会有更多的离子透过膜。对于两种溶液通量变化趋势较为缓慢, 并且在 1.5 g/L 之前是因为浓度较低, 膜上的电荷位点屏蔽不明显, 静电排斥和浓差极化影响也较小, 水通量变化不大。在 5 g/L 和 6 g/L 时, 已经达到一个浓差极化平衡, 有效的正电荷位点也被基本屏蔽, 通量必然趋于稳定。盐溶液浓度从 1 g/L 增加到 6 g/L 的过程中, 氯化钠的截留率由 77.47% 到 34.15%, 氯化镁的截留率由 97.5% 到 52.85%, 前期膜表面电荷屏蔽效应^[15]较弱, 静电排斥作用仍主导截留, 因此截留率

下降平缓; 在 2 g/L 至 5 g/L 下降较快是因为电荷屏蔽效应迅速增强, 膜对 Cl^- 的排斥力急剧下降; 后面浓度到达阈值, 分离效应则以空间位阻为主。整体来看 Mg^{2+} 的电荷屏蔽效应更显著, MgCl_2 截留率的下降幅度比 NaCl 要大。

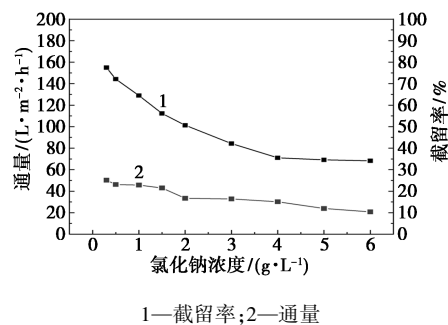


图 6 氯化钠浓度对膜通量和截留率的影响

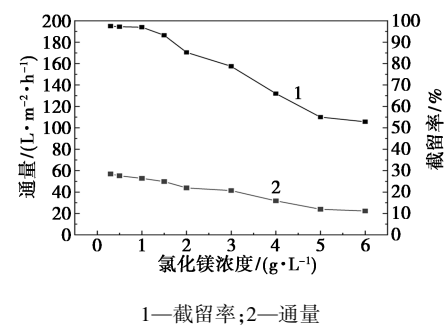


图 7 氯化镁浓度对膜通量和截留率的影响

2.4 不同管式复合纳滤膜的 MWCO

由于水相和有机相浓度的大小和比例不同, 会导致复合膜表面聚酰胺层膜的交联度不同, 从而影响膜的孔径^[16]。孔径的大小也是纳滤膜截留率的一种影响因素, 为了排除荷电性对截留率的影响, 所以选取电中性的聚乙二醇来测量截留率从而定义纳滤膜的孔径。图 8 为不同性能管式复合膜在不同分子量聚乙二醇作为原溶液条件下所对应的截留率。在图中可以得到, 截留率为 90% 时, 性能为 30%、50%、70%、90%、97% 这几种膜对应的聚乙二醇分子量分别是 756、683、397、308、194 Da。其中性能为

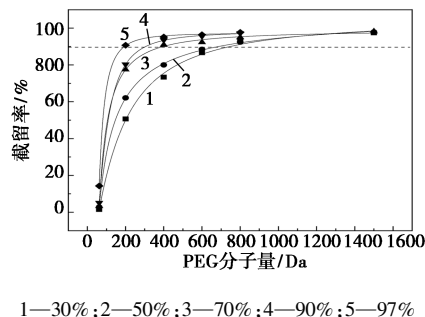


图 8 管式复合膜对不同分子量 PEG 的截留率

30%和50%的管式复合膜为用于染料和盐分离的主流疏松纳滤膜,性能为70%和90%的管式复合膜更致密,而性能为97%的纳滤膜则是用于高精度分盐的致密纳滤膜。

2.5 管式复合膜用于染料和盐的分离测试

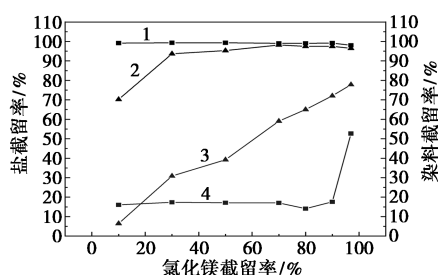
实验分别测试这几种管式复合膜对染料和盐混合溶液的分离性能,染料使用阴离子染料刚果红和阳离子染料罗丹明B,其中NaCl浓度为1 g/L,染料浓度为0.1 g/L。荷正电纳滤膜分离阴阳离子的核心原理是静电排斥为主导,其次是尺寸筛分和疏水吸附^[17]。荷正电纳滤膜对阳离子染料表现为高截留率,是因为带正电的膜表面和孔道内壁与同样带正电的阳离子产生排斥力,阻止通过从而达到高截留;对阴离子染料表现为静电吸引力,会导致染料被吸附膜表面上或者解吸透过膜孔^[18],所以对阴离子截留的主因是静电吸引和尺寸筛分。小分子阴离子染料更容易透过膜,大分子阴离子染料则因为孔径筛分被截住。

根据图9和图10可知,这几种管式复合膜随截留性能的增加在性能为90%的膜之前对刚果红和氯化钠的截留率变化不大,这是因为一价盐NaCl受电荷排斥的影响较小,并且离子尺寸较小,孔径增加却依旧有小尺寸离子通过;而对刚果红来说,刚果红的分子量在696.66 Da,孔径筛分效应就可以很好

的过滤掉刚果红,所以对刚果红截留率都在99%左右;对于性能为97%的膜孔径更小和荷电效应更强,对NaCl截留率增加到52.65%。若要是分离染料和盐选取10%性能的膜,分离因子较大,水通量也很高为305.66 L/(m²·h)。对罗丹明B染料的截留性能是先从70.22%增加到98.19%后轻微降低至96.47%,NaCl盐溶液的截留率从6.48%到77.81%稳定增加。罗丹明B上升阶段膜交联度和荷电性增加,轻微下降阶段出现膜局部空隙微扩张^[19],少量罗丹明B分子漏过。罗丹明B盐混合溶液会比刚果红盐混合溶液对氯化钠的截留要高很多,阳离子染料会在荷正电膜表面形成一层松散均匀的动态排斥层,阻碍NaCl离子的通过,同时罗丹明B会与Na⁺共同受到膜的静电排斥,挤占Na⁺的透过空间^[20]。

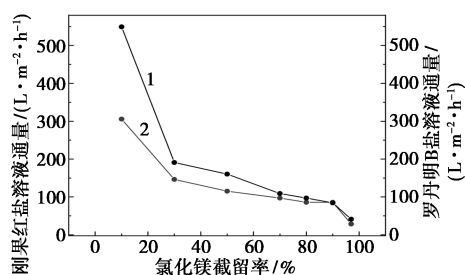
2.6 管式复合膜的接触角与亲水性

将截留率为97%的纳滤膜命名为纳滤膜I,截留率为90%的纳滤膜为纳滤膜II,截留率为30%的纳滤膜为纳滤膜III,图11分别是这3种纳滤膜的水接触角。可以得到,随着截留率性能的降低接触角有变小趋势,亲水性增加,刚好对应了水通量增加这一现象。截留性能为97%的纳滤膜相比90%的膜来说疏水酯键更多,界面聚合反应更充分,交联网络更致密,电荷密度更高^[21]。对于性能为30%的膜来说,接触角变化显著,PEI和TMC反应不充分,膜表面存在残留的亲水胺基,交联网络疏松,但这也反映了亲水的膜通量更大,这类膜可应用在高粘度高污染水处理中,效率更高,抗污染性也会提高。



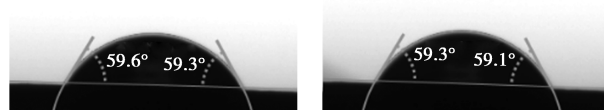
1—刚果红盐溶液的染料截留;2—罗丹明B盐溶液的染料截留;
3—罗丹明B盐溶液的盐截留;4—刚果红盐溶液的盐截留

图9 不同性能管式膜对染料脱盐的截留性能



1—罗丹明B盐溶液;2—刚果红盐溶液

图10 不同性能管式膜对染料脱盐的通量测试



(a) 纳滤膜 I



(b) 纳滤膜 II



(c) 纳滤膜 III

图11 管式复合纳滤膜的静态接触角

3 结论

实验结果表明,不同单体浓度界面聚合制备出来的不同性能的管式复合纳滤膜截留率较高时,水

通量也会相应有所降低,在水处理中,高截留低通量可用于高纯度水制备、物料浓缩回收、水脱盐脱硬等;低截留高通量可用于工业废水深度回用、水预处理、反渗透预处理等。该类膜对无机盐溶液的截留效果从高到低依次为 MgSO_4 、 CaCl_2 、 Na_2SO_4 、 NaCl , 即 $R(\text{SO}_4^{2-}) > R(\text{Cl}^-)$, $R(\text{Mg}^{2+}) > R(\text{Ca}^{2+}) > R(\text{Na}^+)$ 。管式复合纳滤膜中高截留率的纳滤膜接触角为 59.5° , 水通量越高, 亲水性越好, 接触角越小。对氯化镁的截留性能从 30% 至 97% 的膜切割分子量大概在 200~800 Da 之间。这几种膜对刚果红染料的截留率都能达到 99% 左右, 选取其中高通量低截留的膜也可以很好的分离刚果红和氯化钠混合溶液, 建议使用截留性能为 30% 的管式复合膜分离罗丹明 B 和氯化钠混合盐溶液, 分离因子最高, 水通量也相对较大。

参考文献

- [1] Hu J, He Y, Wang J, *et al.* Precise ions sieving in polyamide nanofiltration membranes via sustained diffusion release [J]. *Journal of Membrane Science*, 2025, 720: 123773.
- [2] Yu H, Xu L, Luo Y, *et al.* Preparation of highly permeable and selective nanofiltration membranes with antifouling properties by introducing the capsaicin derivative into polyamide thin selective layer by bidirectional interfacial polymerization [J]. *Journal of Membrane Science*, 2023, 675: 121569.
- [3] Li H, Xiao S, Zhao X, *et al.* Preparation of high-flux loose nanofiltration membranes for efficient dye/salt separation by controlling interface polymerization through physical and chemical dual constraints [J]. *Separation and Purification Technology*, 2025, 362: 131720.
- [4] 李世鹏, 刘恩华, 杨利娟, 等. PVDF/PSA 管式复合纳滤膜的制备优化及性能研究 [J]. *水处理技术*, 2023, 49(12): 108–112.
- [5] 房岩, 魏飞, 刘杉, 等. 不同类型聚磺酰胺管式纳滤膜制备工艺研究 [J]. *现代化工*, 2025, 45(8): 124–129.
- [6] Xiang K, Ping H, Xu Z, *et al.* Revealing the effect of heat curing on the uniformity of the nanofiltration membrane: Experiment and simulation studies [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2024, 63(23): 10256–10264.
- [7] Wang X, Han S, Xue Y, *et al.* Fabrication of anti-fouling polyester nanofiltration membrane for dye desalination [J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2024, 57: 104682.
- [8] Geens J, Van Der Bruggen B, *et al.* Characterisation of the solvent stability of polymeric nanofiltration membranes by measurement of contact angles and swelling [J]. *Chemical Engineering Science*, 2004, 59(5): 1161–1164.
- [9] Li M, Lv Z, Zheng J, *et al.* Positively Charged nanofiltration membrane with dendritic surface for toxic element removal [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2017, 5(1): 784–792.
- [10] Zhang L, Hu M, Matsuyama H, *et al.* Preparation strategies of the positively charged nanofiltration membrane: A comprehensive review [J]. *Separation and Purification Technology*, 2024, 334: 126011.
- [11] 彭慧敏. 基于改性聚偏氟乙烯荷正电复合纳滤膜结构与性能研究 [D]. 杭州: 浙江理工大学, 2021.
- [12] Feng G, Su R, Yan Z, *et al.* Polyelectrolyte complex nanofiltration membranes with low MWCO for pharmaceuticals removal [J]. *Separation and Purification Technology*, 2023, 325: 124669.
- [13] Feng G, Mo K, Chen J, *et al.* Enhanced water flux and antifouling of a positively charged MoS_2 /PEI nanofiltration membrane through TA functionalization for effective dye desalination [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2025, 13(6): 120124.
- [14] Yu L, Deng J, Wang H, *et al.* Improved salts transportation of a positively charged loose nanofiltration membrane by introduction of poly (ionic liquid) functionalized hydrotalcite nanosheets [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2016, 4(6): 3292–3304.
- [15] Zhang H, Li Y, Miao J, *et al.* N-oxide Zwitterion functionalized positively charged polyamide composite membranes for nanofiltration [J]. *Langmuir*, 2022, 38(51): 16094–16103.
- [16] Zheng H, Mou Z, Lim Y J, *et al.* Incorporating ionic carbon dots in polyamide nanofiltration membranes for high perm-selectivity and antifouling performance [J]. *Journal of Membrane Science*, 2023, 672: 121401.
- [17] Cihanoglu A, Alsoy A S. A facile approach for preparation of positively charged nanofiltration membranes by in-situ crosslinking between polyamide-imide and polyethylenimine [J]. *Separation and Purification Technology*, 2018, 207: 353–362.
- [18] Nithya D, Beril M J S, Mohan D. Benzimidazole-based dendritic nanofiltration membranes [J]. *Iranian Polymer Journal*, 2018, 27(4): 225–237.
- [19] Xu S, Lu D, Wang P, *et al.* Polyphenol engineered membranes with dually charged sandwich structure for low-pressure molecular separation [J]. *Journal of Membrane Science*, 2020, 601: 117885.
- [20] Hong S, Constans C, Surmani M M V, *et al.* Scalable graphene-based membranes for ionic sieving with ultrahigh charge selectivity [J]. *Nano Letters*, 2017, 17(2): 728–732.
- [21] Lee T R, Foo Z H, Nguyen V, *et al.* Enhancing resource circularity in aluminum production through nanofiltration of waste cryolite [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2025, 13(2): 846–858. ■