碳纳米管中间层高性能正渗透复合膜的制备与研究

周宗尧[1,3]，胡云霞[2*]，李金强[2]，王 群[2]，安晓婵[1,3]，王 平[2]

(1. 中国科学院 烟台海岸带研究所，中国科学院海岸带环境过程与生态修复重点实验室，烟台 264003；
2. 天津工业大学 省部共建分离膜与膜过程国家重点实验室，天津 300389；
3. 中国科学院大学，北京 100049)

摘要：为了制备兼具高通量和高盐截留的聚酰胺正渗透复合膜，采用喷涂的方法在传统聚砜基底制备构建超薄碳纳米管(CNTs)中间层，并在碳纳米管中间层表面界面聚合制备聚酰胺层. 本文从聚酰胺复合膜的支撑层和活性层之间的界面调控入手，系统研究了CNTs中间层对聚酰胺(PA)活性层生成过程和形貌结构的影响，并测试分析了CNTs中间层对聚酰胺复合膜正渗透性能的影响. 实验结果表明，喷涂CNTs中间层的复合正渗透膜显著提升了水通量，在1 mol/L的NaCl溶液作为汲取液的情况，复合膜在PRO模式下的平均水通量达33.27 L/(m^2·h)，较未含有CNTs中间层的复合膜通量提升了55.18%，而且"净盐通量"下降了26.63%，仅为0.047 g/L. 通过构建碳纳米管(CNTs)中间层，大幅提升了聚酰胺复合正渗透膜的水通透性，同时并不牺牲复合膜的盐截留性能，克服了传统正渗透复合膜的水渗透-盐截留trade-off效应.

关键词：正渗透膜；聚酰胺复合膜；中间层；碳纳米管

中图分类号：TQ028.8 **文献标志码：**A **文章编号：**1007-8924(2018)03-0034-08

doi：10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2018.03.005

正渗透(Forward osmosis，FO)膜过程是以高渗透压溶液作为汲取液，低渗透压溶液(一般为水)作为供给液，在膜两侧渗透压差的驱动下实现跨膜传质的一种过程自发、低膜污染的技术[1-3]，在海水淡化[4-5]、盐差发电[6-7]、污水处理[8]、卤水浓缩[9]以及农田灌溉[6]等领域已经展现出极大的优势和发展潜力. 然而缺少高性能的FO膜成为制约FO技术进一步发展和实现商业化应用的瓶颈[3,10]. 即使是目前公认的性能较为先进的聚酰胺复合正渗透膜(TFC FO)，其水通量仍然偏低，并存在水渗透-盐截留之间的trade-off效应[11-13]. 近年来，研究者试图通过优化复合膜的结构进而提升膜的性能，最新研究发现，在聚酰胺复合膜中引入纳米纤维中间层可以有效调控聚酰胺层的结构进而同步提升复合膜的通量和截盐性能[14-16]. 然而目前构建纳米纤维中间层的方法普遍采用抽滤技术，在高分子超、微滤膜表面抽滤一层纳米纤维层，随后在纳米纤维层表面界面聚合生成具有优异通透选择性的聚酰胺层，用作纳滤膜，可以实现对染料分子和二价盐离子的高效截留，却对一价盐离子截留性能很差. 为了制备适宜于正渗透并对一价盐高效截留的聚酰胺复合膜，本课题组在聚砜超滤膜表面通过喷涂这种较为简单易行且易实现大规模制备的方法构筑碳纳米管(CNTs)中间层，随后采用单体间苯二胺(MPD)和均苯三甲酰氯(TMC)进行界面聚合制备聚酰胺复合膜. 本文研究CNTs中间层对聚砜支撑层、聚酰

收稿日期：2017-12-22；修改稿收到日期：2018-03-12

基金项目：国家自然科学基金(21476249，51708408)；烟台市重点研发计划(2015ZH063)；天津市重大平台项目

第一作者简介：周宗尧(1992-)，男，山东滨州市人，硕士生，从事海水资源化利用与正渗透膜的开发应用. * 通讯作者，E-mail：yunxiahu@yic.ac.cn

?1994-2018 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

胺(PA)活性层的结构和性能影响，并评价所制得的聚酰胺正渗透复合膜的水通量和截盐性能.

1　实验

1.1　实验材料与主要仪器

聚砜(PSf-3500，Solvay Advanced Polymers 公司)；N-甲基吡咯烷酮(NMP，化学纯，Sigma Aldrich 公司)；单壁碳纳米管(CNTs，直径＜2 nm，长度：5～30 μm，纯度＞95%，Aladdin 公司)；多巴胺(分析纯，Sigma Aldrich 公司)；均苯三甲酰氯(TMC，化学纯，Sigma Aldrich 公司)；间苯二胺(MPD，化学纯，Sigma Aldrich 公司)；正己烷(n-hexane，分析纯，国药集团)；十二烷基磺酸钠(SDS，分析纯，国药集团)；N，N-二甲基乙酰胺(DMAc，分析纯，国药集团)；Tris-HCl 溶液，(0.1 mol/L，pH＝7.5，北京太阳生物科技有限公司)；氯化钠(NaCl，分析纯，国药集团)；去离子水(电导率＜3 μS/cm，自制).

电导率仪，Conc2700，美国 Eutech 公司；齿轮泵，WT3000-1FA，保定兰格公司；精密电子分析天平，ME104E 以及 ME3002E，梅特勒-托利多(上海)有限公司；磁力搅拌器，MS-7，德国 IKA 公司；pH 计，PB-10，德国 Sartorius；喷枪，LPH-50-S9，日本岩田；超声细胞粉碎机，SCIENTZ-IID，宁波新芝；冷冻高速离心机，Multifuge X1R，美国 Thermofisher；超滤杯，8010，美国 Millipore；烘箱，GZX-9070MBE，上海博讯；电热恒温水浴器，SDC-6，宁波新芝；扫描电子显微镜(SEM)，S-4800，日本日立；原子力显微镜(AFM)，Multi-Mode 8，美国 Veeco；接触角测试仪，OCA20，Data Physics；自制膜池(膜面积 8 cm^2)与膜性能测试错流系统.

1.2　单壁碳纳米管分散液的制备

参考文献报道[16]，取 10 mg 单壁碳纳米管、100 mg 十二烷基磺酸钠，将其溶解于 100 mL 去离子水中，使用超声细胞粉碎机在 270 W 功率下对以上混合溶液进行10 h超声处理，之后使用高速离心机在 10 000 r/min 下对超声后的溶液离心 1 h，取上层分散液. 随后，取 10 mg 多巴胺在 40 ℃下搅拌溶解于该分散液中，1 min 后，向该分散液中加入 10 mL Tris-HCl 溶液(0.1 mol/L，pH＝7.5)，继续搅拌反应12 h. 最后，对该分散液在 10 000 r/min 下离心 30 min 获得多巴胺改性后的碳纳米管(PDA-CNTs)分散液.

1.3　TFC 正渗透膜的制备

1.3.1　PSf 支撑层的制备

聚砜支撑层的制备包括配制铸膜液和相转化成膜两部分. 称取一定质量的聚砜颗粒(质量分数 12%)溶于 NMP 溶剂中，室温下混合搅拌 6 h 后，静置脱泡 12 h 以上，得到匀质 PSf 铸膜液. 取适量 PSf 铸膜液倾倒于洁净玻璃板上，使用刮刀(间隙 150 μm)将铸膜液刮涂均匀，随即将铸膜液连同玻璃板一起浸入凝固浴(室温去离子水)中凝胶成膜(10 min). 制备的 PSf 膜在去离子水中浸泡过夜并储存在 4 ℃去离子水中备用.

1.3.2　CNTs 中间层的制备

CNTs 中间层的制备采用喷涂的方法，与文献报道中[15-17]常见的真空抽滤方法相比，喷涂更利于大规模制备，并且对底膜孔径、亲水性等要求较小，操作也更为简单快速、易于调控. 具体制备过程为：取 30 mL 巴胺改性后的碳纳米管(PDA-CNTs)分散液，使用喷枪将其均匀的喷涂在 PSf 膜表面(膜面积 30 cm×18 cm). 控制喷枪压力为 0.1 MPa，喷枪距离膜表面 30 cm，环境湿度为 20%. 喷涂完毕后将 PSf-CNTs 膜置于烘箱中 60 ℃烘干，30 min 后将膜片取出，获得的 PSf-CNTs 膜片. 待膜片温度恢复至室温后将其置于去离子水中充分浸润储存备用.

1.3.3　PA 活性层的制备

采用传统的界面聚合法制备 PA 活性层[18]. 将充分浸润的 PSf 以及 PSf-CNTs 膜正面向上铺展于干净玻璃板上，使用聚四氟板框进行密封固定. 取适量的质量分数为 3.4%的 MPD 溶液倾倒于膜表面，浸润 2 min 之后，将多余 MPD 移除倒掉，竖直放置膜片沥干 1 min，然后使用橡胶滚筒去除膜片表面残留的多余 MPD 溶液. 随后，取适量的质量分数为 0.15%的 TMC 溶液倾倒至膜表面，反应 1 min，沥干，1 min 后将膜片置于 95 ℃的热水浴中进行热交联，2 min 后取出膜片，获得具有 PA 活性层的复合正渗透膜，待膜片恢复至室温后将其置于 4 ℃去离子水中储存备用.

1.4　膜表征

本工作利用 S-4800 型电子扫描显微镜(SEM)对基膜及复合正渗透膜表面和断面形貌进行表征，并利用 Nano Measurer 与 Image J 软件对 PSf 基膜表面孔径分布、表面孔隙率进行统计. 采用原子力显微镜(AFM)对基膜及复合正渗透膜表面粗糙度进行测定，并利用 NanoScope Analysis 软件对数据进

?1994-2018 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

行处理. 基膜接触角利用接触角测试仪进行表征，液滴体积为 3 μL.

1.5 TFC 正渗透膜的性能测定

1.5.1 基膜纯水通量测定

PSf 与 PSf-CNTs 的纯水通量在标准超滤杯中进行. 有效膜面积为 3.8 cm^2，使用去离子水为原料液，采用死端搅拌过滤的方式，在 0.5 MPa 压力下对膜片预压 10 min，之后利用电脑进行自动数据采集，数据采集间隔为 1 min，每种膜片设置 3 个平行样品，每个样品各收集 30 组数据后取平均值，采用式(1)计算基膜纯水通量 J：

$$J=\frac{V}{A\cdot\Delta t} \tag{1}$$

式中，J 为膜的纯水通量，$L/(m^2\cdot h)$；V 为透过膜的滤液体积，L；A 为膜面积，m^2；t 为时间，h.

1.5.2 复合膜纯水渗透系数 A、盐渗透系数 B 和结构参数 S 测定

根据文献报道[19]，本研究以去离子水为供给液，NaCl 水溶液为汲取液，通过逐步增加汲取液浓度的方式提升膜两侧渗透压差，共分 4 步完成测定. 分别选择 0.2，0.4，0.6 以及 0.8 mol/L 的 NaCl 水溶液作为汲取液，同步收集 4 个阶段下的水通量及盐通量数据，根据式(2)和式(3)获得 4 组共 8 个方程，进一步对方程进行非线性拟合计算后求解 A、B、S 值.

$$J_w=A\left\{\frac{\pi_D\exp(-\frac{J_W^S}{D})-\pi_F\exp(-\frac{J_w}{k})}{1+\frac{B}{J_w}[\exp(\frac{J_w}{k})-\exp(-\frac{J_W^S}{D})]}\right\} \tag{2}$$

$$J_s=B\left\{\frac{C_D\exp(-\frac{J_W^S}{D})-C_F\exp(\frac{J_w}{k})}{1+\frac{B}{J_w}[\exp(\frac{J_w}{k})-\exp(-\frac{J_W^S}{D})]}\right\} \tag{3}$$

式中，A 为纯水渗透系数，$L/(m^2\cdot h\cdot MPa)$；B 为盐渗透系数，$L/(m^2\cdot h)$；S 为结构参数，μm；J_w 为 FO 膜的水通量，$L/(m^2\cdot h)$；J_s 为 FO 膜的反向盐通量，$g/(m^2\cdot h)$；C_D 为汲取液一侧浓度，mol/L；C_F 为进水一侧浓度，mol/L；k 为传质系数；D 为汲取液的扩散系数；π_D 为汲取液一侧渗透压，MPa；π_F 为进水液一侧渗透压，MPa.

1.5.3 复合膜正渗透性能测定

聚酰胺复合膜的正渗透性能评测系统如图 1 所示. 以去离子水为供给液，1 mol/L 的 NaCl 水溶液为汲取液. 利用电脑软件每分钟自动收集电导率仪以及天平数据. 膜池采用错流方式，两侧齿轮泵保持转速一致，控制系统流量为 0.5 L/min，使用电热恒温水浴器控制系统温度保持在(25±0.5) ℃. 每种膜片设置 3 个平行样品，每个样品各收集 30 组数据后取平均值.

复合膜的正渗透通量(J_w)通过计算汲取液一侧增加的纯水质量得到：

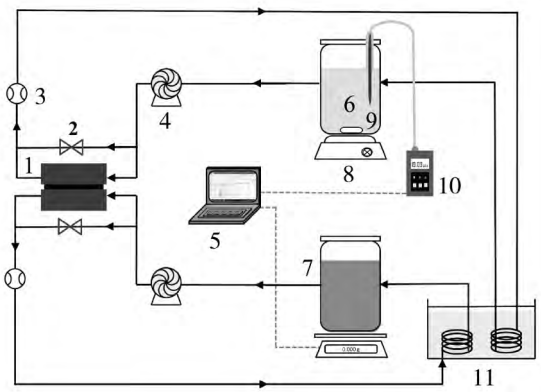
$$J_w=\frac{\Delta m}{1\,000\rho A\Delta t} \tag{4}$$

同时，复合膜的反向盐通量(J_s)通过计算供给液一侧增加的盐的质量得到：

$$J_s=\frac{\Delta(C_tV_t)}{A\Delta t} \tag{5}$$

式中，J_w 为 FO 膜的水通量，$L/(m^2\cdot h)$；m 为透过膜的纯水质量，g；ρ 为纯水密度，0.998 g/mL；A 为膜面积，m^2；t 为时间，h.

J_s 为 FO 膜的反向盐通量，$g/(m^2\cdot h)$；C_t 为供给液一侧的盐浓度，g/L；V_t 为供给液一侧的相应体积，L；A 为膜面积，m^2；t 为时间，h.



1. 错流膜池；2. 旁路开关；3. 流量计；4. 齿轮泵；5. 数据收集系统；6. 供给液池；7. 汲取液池；8. 磁力搅拌器；9. 搅拌子；10. 电导率仪；11. 电热恒温水浴器

图 1 实验室错流正渗透性能评测系统示意图[18]

Fig. 1 Schematic drawing of the cross-flow lab-scale FO system[18]

2 结果与讨论

2.1 CNTs 中间层对基膜的影响

基膜的表面性质对复合正渗透膜的性能有着重要影响[20-22]. 如图 2 的 SEM 和 AFM 照片所示，刮制的 PSf 膜具有较为平整的表面，其粗糙度为(14.4± 2.1) nm. 统计分析结果显示 PSf 表面平均孔径为(16±3) nm，表面孔隙率为 5.45%±1.20%. 如

?1994-2018 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

图 2 光学照片所示，得益于多巴胺对 CNTs 的改性作用，喷涂的 CNTs 能够牢固且均匀的粘附于 PSf 表面，并且在整个复合膜制备与性能测定过程中并未发生 CNTs 脱落等现象，CNTs 中间层表现出较好的机械稳定性. 通过 SEM 照片可以发现，喷涂 CNTs 之后，基膜的形貌发生较大变化，与原始的 PSf 膜相比，PSf-CNTs 膜的表面均匀分布着较多网状结构的 CNTs 纳米纤维束，膜片的表面粗糙度也进一步降低为(7.3± 2.9) nm. 同时，由于传质阻力的增大，喷涂 CNTs 之后的基膜纯水通量较原始的 PSf 膜片稍有下降，从(8 630±780) L/(m^2 · h · MPa)下降到(6 530±690) L/(m^2 · h · MPa). 另外水接触角测定结果表明，由于 CNTs 经过了亲水性多巴胺的改性，喷涂 CNT 之后，基膜的亲水性有了较好的提升，水接触角从 72.7°± 9.5 °(PSf)下降为 52.1°± 7.7 °(PSf-CNTs).

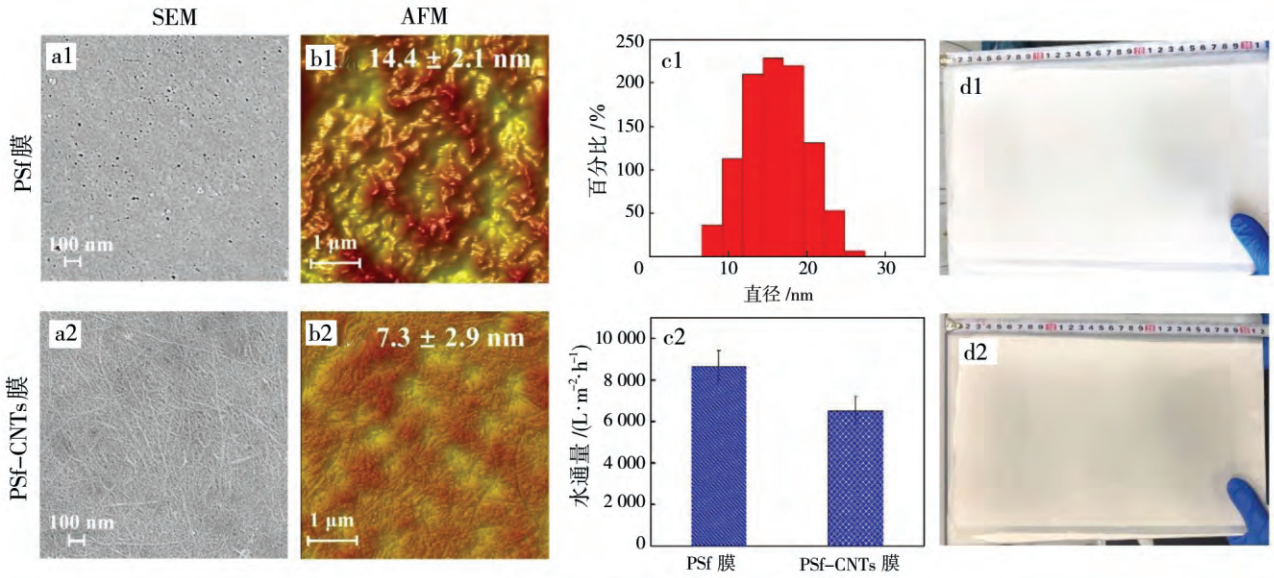


图 2　两种底膜的表面 SEM(a1，a2)、AFM 照片(b1，b2)，PSf 底膜的表面孔径分布(c1)，两种底膜的纯水通量(c2)及光学照片(d1，d2)对比

Fig. 2　SEM images and AFM images of the PSf and PSf-CNTs membranes, statistical surface pore size distributions of the PSf membrane, comparation of the pure water flux and digital photos between PSf and PSf-CNTs membranes

2.2　CNTs 中间层对 PA 活性层的影响

CNTs 作为中间层，其对复合膜的作用是承上启下的，除了对其下的 PSf 基膜有着较大影响之外，CNTs 中间层对 PA 活性层的生成、形貌和结构也均表现出较为明显的影响. 从图 3 的 SEM 照片可以对比发现，喷涂 CNTs 之后进行界面聚合制备的 TFC FO 膜，其 PA 的上表面具有数量更多、形貌更为舒展同时尺寸也更大的“荷叶状”结构，而在相同的界面聚合操作条件下制备的未喷涂 CNTs 的 FO 膜，其“荷叶状”结构在尺寸上更小，较多的“荷叶”仅露出尖角，未能够顺利生长变大. 与此同时，AFM 照片也佐证了这一结果：PSf-CNTs-PA FO 膜的粗糙度为(93.6±10.4) nm，比传统 PSf-PA FO 膜更大[(70.8±12.3) nm]. 从 SEM 断面图可发现，PSf-CNTs-PA FO 膜的活性层，其“荷叶”高度达到了约 500 nm，相比之下，PSF-PA 的“荷叶”高度仅为 200 nm 左右，两者高度相差 2 倍以上. 这一结果表明，喷涂了 CNTs 的基膜表面似乎更利于界面聚合反应的发生，更利于 PA 活性层的生成. 根据界面聚合的基本原理，推测造成这一现象的原因可能如下：

在 MPD 对基膜进行浸润的过程中，作为 MPD 溶液的载体，喷涂 CNTs 之后的 PSf-CNTs 表面由于 CNTs 网状纳米纤维束的存在，其比表面积较未喷涂 CNTs 的原始 PSf 更大，加之 PSf-CNTs 表面更为亲水，这为其表面残留更多的 MPD 提供了基础，并且由于其更亲水且粗糙度更小的表面特性，残留的 MPD 在膜表面的分布也更为均匀. 当膜表面接触到 TMC 的瞬间，聚合反应随之发生，基膜表面残留的 MPD 向 TMC 所在油相扩散，迅速生成 PA 活性层[15,23-24]. 同时，根据报道[23]，界面聚合反应

?1994-2018 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

是一个放热反应，反应产生的热量打破了界面稳定性，进一步促进了 PA“荷叶状”褶皱的生成. 由于更多的 MPD 残留，PSf-CNTs 表面的聚合反应可能更为剧烈，产生的热量也更多，同时由于 PSf-CNTs 表面粗糙度较小，其吸收容纳反应热的“空间”也较小，因此在 PSf-CNTs 基底表面生成的“荷叶状”更为丰富，“荷叶”高度更大.

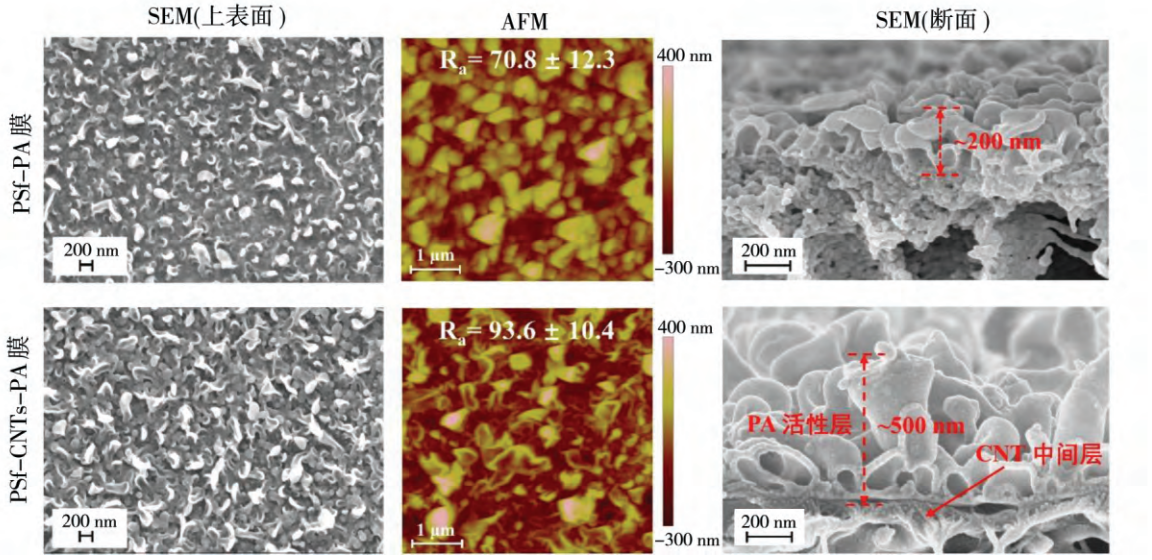


图 3 两种 TFC FO 膜的 PA 上表面 SEM 照片、AFM 照片以及膜的断面 SEM 照片

Fig. 3 SEM images and AFM images of the PA top surface and the cross-sectional SEM images of the fabricated TFC FO membranes

另外，从 SEM 断面照片还发现，PSf-CNTs-PA 膜的活性层具有更为饱满的结构，同时能够非常明显地发现 PA 活性层的空腔结构[24]以及 CNTs 中间层的存在. 对比图 3 的 SEM 断面照片与图 4 所示的 3 层结构，可以发现，所制备的 PSf-CNTs-PA 膜与所预期的结构基本一致：以 PSf 大孔支撑层作为底膜，CNTs 中间层作为 PA 活性层和 PSf 支撑层的过渡界面，以 PA 层作为膜的截盐层.

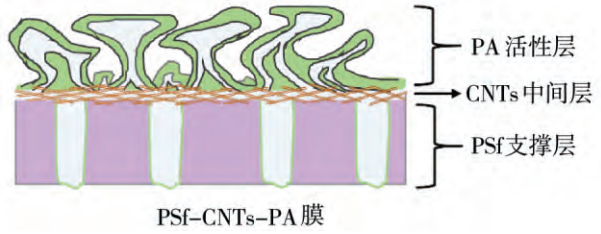


图 4 PSf-CNTs-PA FO 膜的断面结构示意图

Fig. 4 The proposed cross-sectional structures of the fabricated PSf-CNTs-PA FO membrane

2.3 CNTs 中间层对膜性能的影响

以去离子水为供给液，1 mol/L 的 NaCl 水溶液为汲取液在 PRO 模式（PA 活性层朝向汲取液侧）下测定两种 TFC FO 膜的性能，实验结果如图 5 所示. 在 120 min 的测定过程中，未喷涂 CNTs 的 PSf-PA膜平均水通量为 21.44 L/(m^2 · h)，与文献报道的商业化 TFC FO 水通量相当[12]，而喷涂 CNTs 之后的 PSf-CNTs-PA 膜的水通量有了较大的提升，平均值达到了 33.27 L/(m^2 · h)，比 PSf-PA 膜提高了 55.18%，这一结果也高于文献报道值[12,25]. PSf-CNTs-PA 膜水通量的提升很大一部分原因是因为其 PA 活性层拥有更为丰富的“荷叶状”结构，这极大地提高了 PA 和水的接触面积，增加了实际有效膜面积. 同时实验结果还表明，与 PSf-PA膜相比，PSf-CNTs-PA 膜的反向盐通量并未出现较大程度提升，仅为 1.58 g/(m^2 · h)，远低于多数文献报道值[12,17,25-26]. 这表明，PSf-CNTs-PA 膜水通量的提升并没有以牺牲截盐性能为代价，其水通量的提高应该归功于 CNTs 中间层对 PA 活性层以及膜结构的整体优化.

纯水渗透系数(A)、盐渗透系数(B)和结构参数(S)是 TFC FO 膜的 3 个核心参数. 从表 1 来看，PSf-CNTs-PA 膜具有更大的 A 值[(11.7±1.6) L/(m^2 · h · MPa)]，这与其表现出的较大的水通量这一结果相一致，其 B 值较 PSf-PA 膜稍有增加[从(0.052 ± 0.011) L/(m^2 · h)增加为(0.057 ±

?1994-2018 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

0.015) L/(m² · h)]，但是涨幅极小. 另外，喷涂 CNTs 前后，复合正渗透膜的结构参数(S)变化程度不大，在误差范围内.

另外，膜的盐-水筛分性能，也即膜的选择分离性是衡量膜性能的重要参数. 通过考察"反向盐通量/水通量"这一性能，对比了 PSf-PA 膜和 PSf-CNTs-PA 膜的选择性. 如图 6 所示，具有 CNTs 中间层的 TFC 膜，表现出更好的选择分离性，其"净盐通量"仅为 0.047 g/L，约为文献报道值的 1/5～1/10[17,27]，比 PSf-PA 膜下降 26.63%.

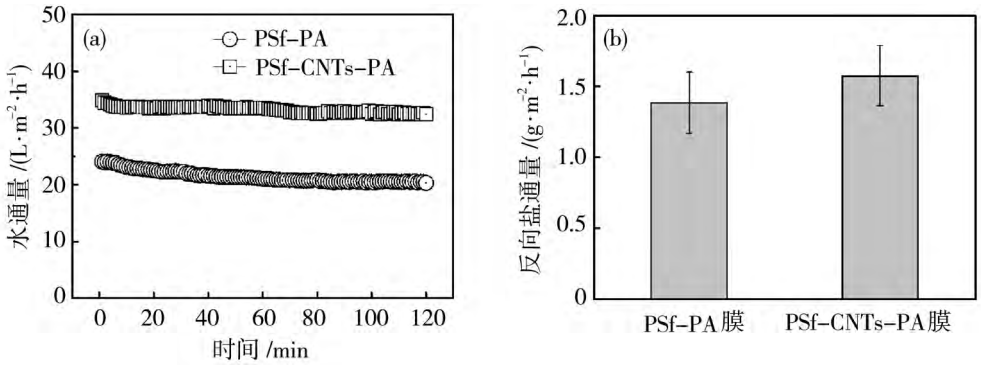


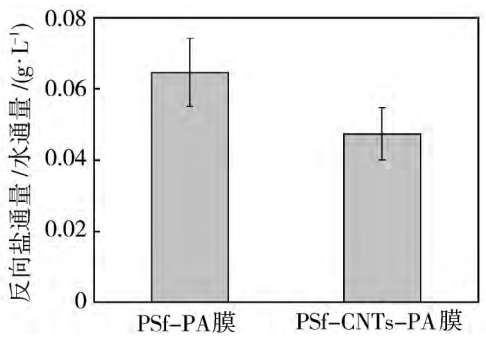
图 5　两种 TFC FO 膜的水通量(a)和反向盐通量(b)对比

Fig. 5　Water flux (a) and reverse salt flux (b) comparison of the fabricated TFC FO membranes

表 1　两种 TFC FO 膜的水渗透系数，盐渗透系数以及结构参数

Table 1　The intrinsic transport parameters including water permeability coefficient, solute permeability coefficient, and structure parameter of the fabricated TFC FO membranes

膜	水渗透系数 A/(L · m^{-2} · h^{-1} · MPa^{-1})	盐渗透系数 B/(L · m^{-2} · h^{-1})	结构参数 S/μm
PSf-PA	10.2±2.3	0.052±0.011	392±42
PSf-CNTs-PA	11.7±1.6	0.057±0.015	378±36



RO 模式，1 mol/L NaCl 作为汲取液，去离子水作为供给液

图 6　两种 TFC FO 膜的选择分离性对比

Fig. 6　Selectivity (J_s/J_w) comparison of the fabricated TFC FO membranes

3　结论

通过喷涂这一简便、可大规模应用的方法，在传统 PSf 基底 TFC 膜的结构基础上构筑了 CNTs 中间层，中间层对界面聚合过程的有益调控使得 PA 活性层结构得到有效优化，提升了聚酰胺复合正渗透膜的水通透性，同时并不牺牲复合膜的盐截留性能，克服了传统正渗透复合膜的水渗透－盐截留 trade-off 效应. 实验结果表明，具有 CNTs 中间层的 PSf-CNTs-PA 膜表现出优于传统 PSf-PA 膜的性能：水通量提高 55.18%，平均值达到了 33.27 L/(m² · h)(1 mol/L NaCl 溶液作为汲取液，去离子水作为供给液，PRO 模式)，"净盐通量"下降26.63%，仅为 0.047 g/L，复合膜整体性能得到提高.

参考文献：

[1] Lau W J, Ismail A F, Misdan N, *et al*. A recent progress in thin film composite membrane: A review[J]. Desalination, 2012, 287: 190－199.

[2] Shaffer D L, Werber J R, Jaramillo H, *et al*. Forward osmosis: Where are we now?[J]. Desalination, 2015, 356: 271－284.

[3] Chung T S, Zhang S, Wang K Y, *et al*. Forward osmosis processes: Yesterday, today and tomorrow[J]. Desalination, 2012, 287: 78－81.

[4] Cath T Y, Childress A E, Elimelech M. Forward osmosis: Principles, applications, and recent developments[J]. J Membr Sci, 2006, 281(1/2), 70－87.

[5] Wang Y N, Goh K, Li X S, *et al*. Membranes and processes for forward osmosis-based desalination: Re-

?1994-2018 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

cent advances and future prospects[J]. Desalination, 2018, 434:81－99.

[6] Hoover L A, Phillip W A, Tiraferri A, *et al*. Forward with osmosis: emerging applications for greater sustainability[J]. Environ Sci Technol, 2011, 45 (23): 9824－9830.

[7] Klaysom C, Cath T Y, Depuydt T, *et al*. Forward and pressure retarded osmosis: potential solutions for global challenges in energy and water supply[J]. Chem Soc Rev, 2013, 42 (16): 6959－6989.

[8] Ansari A J, Hai F I, Price W E, *et al*. Forward osmosis as a platform for resource recovery from municipal wastewater － A critical assessment of the literature [J]. J Membr Sci, 2017, 529: 195－206.

[9] Martinetti C R, Childress A E, Cath T Y, High recovery of concentrated RO brines using forward osmosis and membrane distillation[J]. J Membr Sci, 2009, 331 (1/2): 31－39.

[10] Wang Q, Gao X L, Zhang Y S, *et al*. Alleviation of water flux decline in osmotic dilution by concentration －dependent hydraulic pressurization[J]. Chem Eng Res Des, 2017, 117: 593－603.

[11] Yip N Y, Tiraferri A, Phillip W A, *et al*. High performance thin-film composite forward osmosis membrane[J]. Environ Sci Technol, 2010, 44 (10):3812－3818.

[12] Ren J, McCutcheon J R. A new commercial thin film composite membrane for forward osmosis[J]. Desalination, 2014, 343: 187－193.

[13] Song X X, Liu Z Y, Sun D D. Nano gives the answer: breaking the bottleneck of internal concentration polarization with a nanofiber composite forward osmosis membrane for a high water production rate[J]. Adv Mater, 2011, 23(29): 3256－3260.

[14] Wang J J, Yang H C, Wu M B, *et al*. Nanofiltration membranes with cellulose nanocrystals as an interlayer for unprecedented performance[J]. J Mater Chem A, 2017, 5(31): 16289－16295.

[15] 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]. J Membr Sci, 2016, 515: 238－244.

[16] Zhu Y C, Xie W, Gao S, *et al*. Single-walled carbon nanotube film supported nanofiltration membrane with a nearly 10 nm thick polyamide selective layer for high-flux and high-rejection desalination[J]. Small, 2016, 12(36): 5034－5041.

[17] Zhao X Z, Li J, Liu C K, A novel TFC-type FO membrane with inserted sublayer of carbon nanotube networks exhibiting the improved separation performance [J]. Desalination, 2017, 413: 176－183.

[18] Liu Z Y, An X C, Dong C H, *et al*. Modification of thin film composite polyamide membranes with 3D hyperbranched polyglycerol for simultaneous improvement in their filtration performance and antifouling properties[J]. J Mater Chem A, 2017, 5 (44): 23190－23197.

[19] Tiraferri A, Yip N Y, Straub A P, *et al*. A method for the simultaneous determination of transport and structural parameters of forward osmosis membranes [J]. J Membr Sci, 2013, 444: 523－538.

[20] Ghosh A K, Hoek E M V. Impacts of support membrane structure and chemistry on polyamide-polysulfone interfacial composite membranes[J]. J Membr Sci, 2009, 336(1/2): 140－148.

[21] Huang L W, McCutcheon J R. Impact of support layer pore size on performance of thin film composite membranes for forward osmosis[J]. J Membr Sci, 2015, 483: 25－33.

[22] Jimenez-Solomon M F, Gorgojo P, Munoz-Ibanez M, *et al*. Beneath the surface: Influence of supports on thin film composite membranes by interfacial polymerization for organic solvent nanofiltration[J]. J Membr Sci, 2013, 448: 102－113.

[23] Karan S, Jiang Z W, Livingston A G. Sub-10 nm polyamide nanofilms with ultrafast solvent transport for molecular separation[J]. Science, 2015, 348 (6241): 1347－1351.

[24] Yan H, Miao X P, Xu J, *et al*. The porous structure of the fully-aromatic polyamide film in reverse osmosis membranes[J]. J Membr Sci, 2015, 475: 504－510.

[25] Zhang X Y, Tian J Y, Ren Z J, *et al*. High performance thin － film composite (TFC) forward osmosis (FO) membrane fabricated on novel hydrophilic disulfonated poly (arylene ether sulfone) multiblock copolymer/polysulfone substrate[J]. J Membr Sci, 2016, 520: 529－539.

[26] Liang H Q, Hung W S, Yu H H, *et al*. Forward osmosis membranes with unprecedented water flux[J]. J Membr Sci, 2017, 529: 47－54.

[27] Han G, Zhao B W, Fu F J, *et al*. High performance thin-film composite membranes with mesh-reinforced hydrophilic sulfonated polyphenylenesulfone (sPPSU) substrates for osmotically driven processes [J]. J Membr Sci, 2016, 502: 84－93.

(下转第 47 页)

?1994-2018 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

Hydraulic permeability of electrospun fibrous membranes

CAI Jingcheng, SUN Ruisong, ZHANG Zhihao, GUO Fei

(School of Energy and Power Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116023, China)

Abstract: Polyacrylonitrile (PAN) fibrous membranes with various fiber diameters were fabricated by electrospinning. The hydraulic permeability with various flow velocities was tested on the lab scale unit and analyzed based on Darcy's theory and Happel's model. The relations between fiber diameter, porosity, flow rate, and compressibility were studied. The results indicated that the electrospun membranes experience an increase of fiber diameter and decreases of porosity and hydraulic permeability with the increase of the flow velocity. This was due to the increasing fiber slippage and fiber-fiber contact at a higher pressure by the flow-induced compression. The hydraulic permeability and porosities of the PAN membranes with smaller fiber diameters were smaller than that of the membranes with greater fiber diameters over the range of test pressures.

Key words: hydraulic permeability; fibrous membrane; electrospinning; porosity

(上接第 40 页)

Preparation of high performance TFC FO membranes with the CNTs interlayer

ZHOU Zongyao[1,3], *HU Yunxia*[2], *LI Jinqiang*[2],
WANG Qun[2], *AN Xiaochan*[1,3], *WANG Ping*[2]

(1. CAS Key Laboratory of Coastal Environmental Processes and Ecological Remediation, Yantai Institute of Coastal Zone Research, Chinese Academy of Sciences, Yantai 264003, China;
2. State Key Laboratory of Separation Membranes and Membrane Processes, National Center for International Research on Membrane Science and Technology, School of Materials Science and Engineering, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300387, China;
3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: To fabricate high performance thin film composite forward osmosis membrane with great permeability and selectivity, an ultrathin CNT film was spray coated on the polysulfone membrane support and the polyamide was synthesized on top of the CNT interlayer to achieve TFC FO membrane. The results showed that the TFC FO membrane with the CNTs interlayer provided a favorable surface to helps to optimize the structure of the TFC FO membrane. The selective permeability of the TFC FO membrane was greatly improved. PSf-CNTs-PA FO membrane achieved an excellent water flux of 33.27 L/(m^2 · h), raising by 55.18% compared with PSf-PA FO membrane without a CNTs interlayer; specific reverse salt flux of the PSf-CNTs-PA FO membrane was 0.047 g/L, decreasing by 26.63%.

Key words: forward osmosis membrane; TFC membrane; interlayer; carbon nanotubes

?1994-2018 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net