聚砜中空纤维纳滤膜在 Cr(VI)去除中的应用

廖小深[1,2],魏俊富[1,2],赵孔银[1,3],王晓磊[1,2]

(1.天津工业大学 中空纤维膜材料与膜过程教育部重点实验室,天津 300387;2.天津工业大学 环境与化学工程学院,天津 300387;3.天津工业大学 材料科学与工程学院,天津 300387)

摘 要: 采用紫外光辐照接枝法制备了 2 种聚砜中空纤维纳滤膜,重点研究它们在六价铬离子 Cr(VI)去除中的应用.扫描电子显微镜(SEM)分析表明丙烯酸成功接枝到膜表面上;截留性能测试表明所制备的纳滤膜对无机盐的截留率顺序为:Na_2SO_4> $MgSO_4$> NaCl > $MgCl_2$,这与一般荷负电纳滤膜的顺序是相似的.考察了 pH 值、进料液浓度和操作压力对 Cr(VI)去除效果的影响,结果表明:纳滤膜对 Cr(VI)的截留率随 pH 值的增大而增大,当 pH=10 时,NF1 和 NF2 膜对 Cr(VI)的截留率分别为 92.36%和 95.62%;纳滤膜对 Cr(VI)的截留率随着进料液浓度的增大而迅速减小,同时渗透通量也稍有下降;纳滤膜对 Cr(VI)溶液的渗透通量随着操作压力的增大几乎呈线性增大的趋势,但截留率基本维持恒定.

关键词: 聚砜;中空纤维;纳滤膜;紫外接枝;膜分离;六价铬

中图分类号: TS102.528;TS102.54 **文献标志码:** A **文章编号:** 1671-024X(2014)03-0001-06

Application of polysulfone nanofiltration hollow fiber membrane in removal of chromium (VI)

LIAO Xiao-shen[1,2], WEI Jun-fu[1,2], ZHAO Kong-yin[1,3], WANG Xiao-lei[1,2]

(1. State Key Laboratory of Hollow Fiber Membrane Materials and Processes, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300387, China; 2. School of Environmental and Chemical Engineering, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300387, China; 3. School of Material Science and Engineering, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300387, China)

Abstract: Two kinds of polysulfone(PSF) nanofiltration hollow fiber membrane were prepared by UV photografting polymerization for the removal of Cr (VI). The scanning electron microscopy analysis indicated that acrylic acid (AA) was successfully grafted on membrane surface. Nanofiltration performance test revealed that the prepared NF membrane showed different rejection to electrolytes in a sequence of Na_2SO_4 > $MgSO_4$ > NaCl > $MgCl_2$, which was similar to the sequence of negatively charged nanofiltration membranes. The factors affecting the rejection and permeate flux such as pH, feed concentration, and applied pressure were investigated. The result showed that the rejection rate of Cr(VI) was increased with the increase of pH, when the pH was 10, the rejection rate to Cr (VI) of NF1 and NF2 was 92.36% and 95.62%, respectively. The rejection rate was decreased dramatically as the feed concentration increased, in the meantime, the permeate flux was decreased slightly. The permeate flux increased linearly with the increase of applied pressure while the rejection rate almost remained the same.

Key words: polysulfone; hollow fiber; nanofiltration membrane; UV photografting; membrane separation; chromium(VI)

重金属铬在制革、冶金、印染、电镀、造纸等行业都有着广泛的工业用途[1-5].近年来,随着经济社会的迅猛发展,含铬工业废水的排放量不断增大,给人类的生存环境和社会的可持续发展带来了严峻的挑战.铬在环境中主要以三价铬 Cr (III) 和六价铬 Cr(VI)2 种形式存在,其中 Cr(VI)毒性极强,比 Cr(III)高出 100 倍[6],对环境的危害具有持久性.Cr(VI)对人体具有慢性毒害,可通过呼吸道、消化道、皮肤和粘膜等入侵人体并在体内积累,是一种致癌物质.因此,采取切实途径对含铬工业废水进行处理,使其到达国家相关

收稿日期: 2013-12-26

基金项目: 国家高技术研究发展计划(863 计划)(2013AA065601);天津市科技攻关计划项目(13ZCZDGX00500)

第一作者: 廖小深(1990—),男,硕士研究生.

通信作者: 魏俊富(1963—),男,教授,博士生导师.E-mail:wjfw2013@126.com

排放标准，具有重要的现实意义.传统的含铬废水处理方法主要是化学还原法[7-8],但是该法存在消耗大量的化学试剂、处理时间长、容易造成二次污染等缺陷.近年来,膜分离技术由于具有节能高效、绿色环保、操作简便等诸多优点,在含铬废水的处理领域越来越受到人们的关注.纳滤膜是一种介于超滤膜和反渗透膜之间的新型分离膜,其孔径范围为纳米级,一般孔径为 1~2 nm,且表面通常带有电荷,可根据筛分效应和 Donnan 效应有效脱除特定溶质.当前，商品化的纳滤膜制备方法主要是界面聚合法[9-10],但是该方法操作工艺复杂、成本高且不利于工业连续化生产.由于紫外光辐照接枝法具有条件温和、不损害材料本体性能、稳定性好且易于连续化操作等优点[11-12],因此,本文采用紫外光辐照接枝法将丙烯酸单体接枝到聚砜中空纤维超滤膜表面,制备了聚砜中空纤维纳滤膜,并重点研究其在六价铬离子去除中的应用，考察了溶液 pH 值、进料液浓度和操作压力等因素对去除效果的影响.

1　实验部分

1.1　实验试剂和仪器

试剂：聚砜中空纤维超滤膜，截留分子质量 10 ku,天津膜天膜科技股份有限公司产品;丙烯酸,化学纯,天津市科密欧化学试剂有限公司产品;二苯甲酮,化学纯,天津市光复精细化工研究所产品;无水乙醇、盐酸、氢氧化钠,化学纯,天津市风帆化学试剂科技有限公司产品;无水硫酸钠、无水硫酸镁、无水氯化钠、无水氯化镁、二苯碳酰二肼,分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司产品;重铬酸钾,分析纯,天津市北方天医化学试剂厂产品;超纯水,实验室自制,电阻率 17~18 MΩ·m.

仪器:紫外辐照改性装置,实验室自制;Hitachi S-4800 型扫描电子显微镜,日本日立公司产品;TU1900 型紫外可见分光光度计,北京普析通用仪器有限公司产品;Y82 型接触角测量仪，承德试验机有限公司产品;膜性能评价仪,实验室自制;FA2004 型电子天平,上海第二天平仪器厂产品;DG-201S 型电热恒温干燥箱，天津市天宇实验仪器有限公司产品;DDS-307 型电导率仪，北京惠龙环科环境有限公司产品;PHS-3BW 型酸度计,杭州市陆恒生物科技有限公司产品.

1.2　聚砜中空纤维纳滤膜的制备

首先用无水乙醇和超纯水反复清洗聚砜中空纤维超滤膜,放入聚乙烯材质的密封袋中;然后以二苯甲酮为光敏剂,水为溶剂,配制一定浓度的丙烯酸溶液,将配好的溶液倒入密封袋中,并对其通入氮气 15 min;在功率为 1 kW、紫外光源波长为 365 nm 的紫外辐照改性装置中进行辐照,紫外辐照改性装置示意图如图 1 所示.为保证接枝的均匀性，辐照一定时间后将密封袋翻面,继续辐照相同的时间;最后用无水乙醇和超纯水反复清洗接枝膜,以出除去未反应的单体和均聚物,待用.

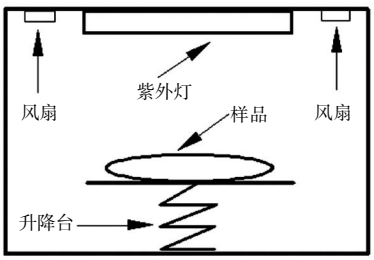


图 1　紫外辐照改性装置示意图

Fig.1　Schematic diagram of UV photografting reactor

1.3　纳滤膜的表征及性能测试

1.3.1　扫描电镜分析

将干燥好的样品膜固定在粘有导电胶的样品台上,喷金干燥后用扫描电子显微镜观察膜表面形貌.

1.3.2　水接触角的测定

测试前先用干净的刀片将中空纤维膜剖开,将其粘在干净的玻璃板上，铺平展开.采用静态接触角测量仪测量膜外表面的水接触角，测试条件为：室温（25±1）℃,水滴体积为 1 μL.为了获得准确的实验数据,每个样品随机测试 5 个点,取平均值.

1.3.3　纯水通量的测定

采用自制的如图 2 所示的膜性能评价仪测量膜的纯水通量.

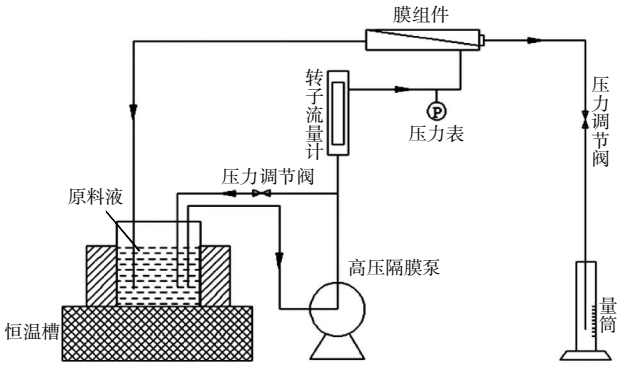


图 2　膜性能评价仪示意图

Fig.2　Evaluation instrument of membrane performance

首先取一定量的规整膜制成一定规格的中空纤维膜组件，在测试前先用超纯水充分清洗膜丝表面残留

的甘油;测试时,先在 0.6 MPa 下对膜组件预压 30 min,待通量稳定后,在 0.4 MPa、(25±1)℃条件下测量膜组件的纯水通量. 根据公式(1)计算膜的纯水通量 J.

$$J = \frac{V}{S \times t} \quad (1)$$

式中:J 为膜的纯水通量 ($L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$);V 为渗出液体积(L);S 为膜过滤的有效面积 (m^2);t 为过滤时间(h).

1.3.4　脱盐性能的测定

采用上述的膜性能评价仪测试纳滤膜的脱盐性能. 首先配制 1 000 mg/L 的 Na_2SO_4、$MgSO_4$、NaCl、$MgCl_2$ 溶液, 取部分溶液分别稀释成各种浓度, 然后采用 DDS-307 型电导率仪分别测定其电导率值, 绘制浓度-电导率标准曲线. 测试前先在 0.6 MPa 下对膜预压 30 min,待稳定后,在 0.4 MPa、(25±1)℃条件下分别收集一定量的进料液和渗透液测定电导率, 再根据浓度-电导率标准曲线算出浓度,进而求出截留率. 截留率按公式(2)计算.

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

式中:C_f 和 C_p 分别为进料液和渗透液的质量浓度(mg/L).

1.4　纳滤膜对 Cr(Ⅵ)的截留实验

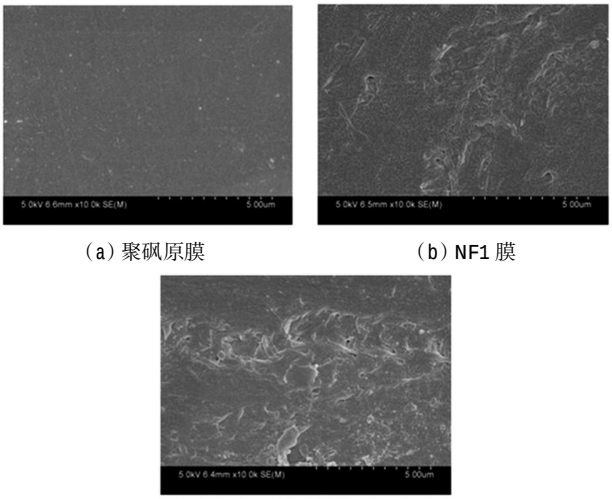
采用重铬酸钾($K_2Cr_2O_7$)配制不同浓度的 Cr(Ⅵ)标准溶液,然后在 540 nm 波长下,以二苯碳酰二肼为显色剂, 用 TU1900 型双光束紫外可见分光光度计测定不同溶液浓度的吸光度, 绘制浓度-吸光度标准曲线. 在膜性能评价仪上进行纳滤膜对 Cr(Ⅵ)的截留实验,考察不同 pH 值(通过 1 mol/L 的 HCl 和 NaOH 溶液进行调节)、进料液浓度、操作压力对 Cr(Ⅵ)的截留性能的影响. 待稳定后,测定纳滤膜对 Cr(Ⅵ)标准溶液的渗透通量,同时分别取一定量的进料液和渗透液来测量吸光度,根据标准曲线换算出浓度,从而求出截留率. Cr(Ⅵ)溶液的渗透通量和截留率分别按式(1)和式(2)计算.

2　结果与讨论

2.1　膜的形貌分析与基本性能

本实验中, 制备了 NF1 和 NF2 2 种纳滤膜. NF1 的制备条件为:辐照时间为 2 min,丙烯酸质量分数为 50%,二苯甲酮质量分数为 0.5 %. NF2 的制备条件为:辐照时间为 4 min,丙烯酸质量分数为 50%,二苯甲酮质量分数为 0.5%. 图 3 为聚砜原膜及 NF1 和 NF2 膜外表面的扫描电镜图.

从图 3 中可以看出, 原膜的外表面均匀平整且较为光滑,而 NF1 和 NF2 膜的外表面形成了一层粗糙的接枝层, 而且 NF2 膜的外表面比 NF1 膜更为粗糙,这是因为随着辐照时间的增加, 光敏剂可引发生成更多的表面自由基, 增大单体与膜表面活性中心碰撞的几率,从而接枝到膜表面的单体量更多,即接枝密度更大.



(a) 聚砜原膜　　(b) NF1 膜

(c) NF2 膜

图 3　膜外表面的 SEM 图

Fig.3　SEM photographs of outer membrane surface

接枝前后膜的纯水通量和水接触角的变化情况如表 1 所示.

表 1　接枝前后膜的纯水通量和水接触角的变化

Tab.1　Pure water flux and water contact angle of membrane before and after grafting

膜	纯水通量/($L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$)	水接触角/(°)
原膜	65.50±2.25	93.2±2.1
NF1	7.35±0.32	61.4±1.2
NF2	5.29±0.27	58.6±1.0

从表 1 中可以看出,与原膜相比,接枝膜的纯水通量显著下降,NF1 和 NF2 膜的纯水通量为分别为 7.35 L/($m^2 \cdot h$)和 5.29 L/($m^2 \cdot h$),与一般纳滤膜的纯水通量相差不大. 同时,NF1 和 NF2 膜的水接触角分别为 61.4°和 58.6°,比原膜的接触角要小很多. 这是由于经过紫外光辐照接枝后, 亲水性单体丙烯酸成功接枝到膜的表面, 膜的亲水性得到提高, 因而接触角减小. 理论上讲,亲水性的提高会使纯水通量增大,但是在本实验中膜的纯水通量却显著减小, 这是可能因为膜表面的接枝链会使膜孔变小甚至堵塞, 且这个因素起主导作用, 从而实现膜孔径从超滤水平向纳滤水平的转变,达到纳滤分离效果. 随着辐照时间的增加,膜表面的接枝链更多,膜孔更小,纯水通量更小,且亲水性更好,即水接触角更小.

2.2　纳滤膜的脱盐性能

在 25 ℃和 0.4 MPa 条件下，考察NF1 和 NF2 膜对质量浓度均为 1 000 mg/L 的 4 种不同的无机盐溶液的截留性能，结果如表 2 所示.

表 2　纳滤膜对不同无机盐的截留情况

Tab.2　Rejection of NF nanofiltration membrane for different inorganic salts　　%

纳滤膜	Na_2SO_4	$MgSO_4$	NaCl	$MgCl_2$
NF1	88.82	67.85	55.62	44.47
NF2	91.90	73.27	61.64	47.45

从表 2 中可以看出，纳滤膜对无机盐的截留率顺序为 Na_2SO_4>$MgSO_4$>NaCl >$MgCl_2$，这与一般的荷负电纳滤膜是相似的. 这是因为膜表面带负电的羧基基团对硫酸根离子的静电排斥作用比对氯离子的排斥作用强，因而对硫酸盐的截留率大于氯化盐；对于含同种阴离子的盐，镁离子对于羧基基团的屏蔽效应强于钠离子，因而镁盐的截留率更低. 事实上，根据 Donnan 效应可知[14]，荷负电纳滤膜对高价阴离子和低价阳离子的截留率大于对低价阴离子和高价阳离子，这也说明纳滤膜对无机盐的截留性能不仅与膜孔有关系，更取决于膜表面与溶液离子间的静电排斥作用[15].

2.3　纳滤膜对 Cr(VI)的去除

2.3.1　pH 值对 Cr(VI)去除效果的影响

溶液的 pH 值是处理含铬废水的重要影响因素之一，不同 pH 值对 NF1 和 NF2 膜截留 Cr(VI)时的截留率和渗透通量的影响如图 4 所示.

图 4 的条件为进料液质量浓度为 10 mg/L，操作压力为 0.4 MPa. 从图 4(a)中可以看出，当 pH 值较小时，2 种纳滤膜对 Cr(VI)的截留率都比较低，当 pH=4 时，NF1 和 NF2 对 Cr(VI)的截留率分别仅为 42.27% 和 48.05%；随着 pH 值的逐渐升高，NF1 和 NF2 对 Cr(VI)的截留率都逐渐增大，当 pH=10 时，NF1 和 NF2 对 Cr(VI)的截留率分别增大到 92.36%和 95.62%.

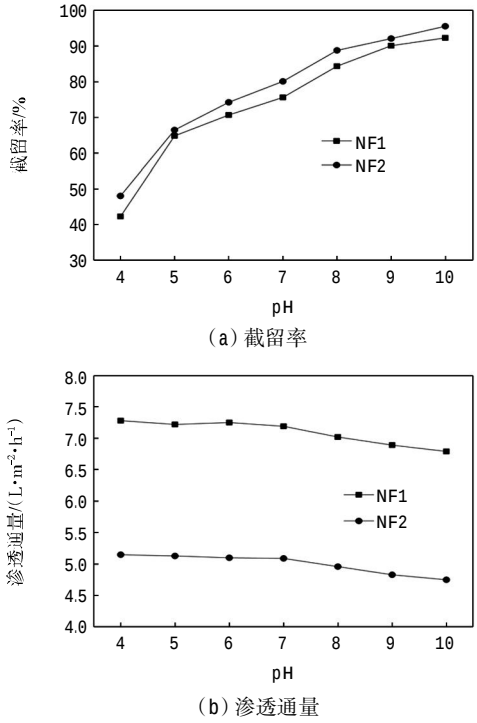
在水体溶液中，六价铬离子 Cr(VI)主要以铬酸(H_2CrO_4)、铬酸氢盐($HCrO_4^-$)、铬酸盐(CrO_4^{2-})、重铬酸盐($Cr_2O_7^{2-}$)4 种形式存在[16-17]，各种形态之间相互转换关系为：

$$CrO_4^{2-} + H^+ \longleftrightarrow HCrO_4^-$$

$$HCrO_4H^+ \longleftrightarrow H_2CrO_4$$

$$Cr_2O_7^{2-} + H_2O \longleftrightarrow 2HCrO_4^-$$

由此可以看出，溶液 pH 值对 Cr(VI)的存在形式有很大的影响. 据报道[18]，在酸性很强的条件下，即 pH<1 时，主要以铬酸(H_2CrO_4)的形式存在；当 1<pH<6.5 时，主要以铬酸氢盐($HCrO_4^-$)的形式存在，需要值得注意的是，在此 pH 值范围内，当进料液浓度较大时，也会有重铬酸盐($Cr_2O_7^{2-}$)存在；当 pH>6.5 时，主要以铬酸盐(CrO_4^{2-})的形式存在. 因为本实验所用的 Cr(VI)浓度较小，因此在 1<pH<6.5 范围内时，主要以铬酸氢盐($HCrO_4^-$) 的形式为主. 当 pH>7 值时，$HCrO_4^-$转化为 CrO_42^-，根据 Donnan 效应可知，随着 Cr(VI)离子价态的增大，羧基基团(-COO^-)与 Cr(VI)离子之间的静电排斥作用增强，截留率增大，且膜表面的羧基基团数量越多，静电排斥作用越强，截留率越大.



(a) 截留率

(b) 渗透通量

图 4　pH 值对 Cr(VI)去除效果的影响

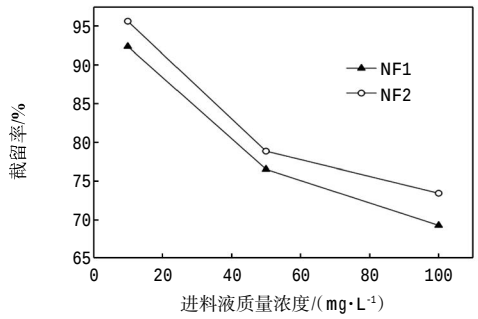
Fig.4　Effect of pH on removal effect of Cr(VI)

另外，从图 4(b)中可以看出，随着 pH 值的增大，NF1 和 NF2 膜对 Cr(VI)溶液的渗透通量逐渐下降，但影响较小，当 pH 值从 4 增大到 10 时，NF1 的渗透通量从 7.28 L/(m^2·h)减小到 6.79 L/(m^2·h)，NF2 的渗透通量从 5.15 L/(m^2·h)减小到 4.75 L/(m^2·h). 这主要是因为随着 pH 值的增大，膜表面的接枝链逐渐从卷曲状态过渡到伸展状态，部分膜孔变小甚至被堵塞；同时，随着 Cr(VI)截留率增大，膜表面的浓差极化现象增强，提高了膜的渗透阻力，因此渗透通量下降.

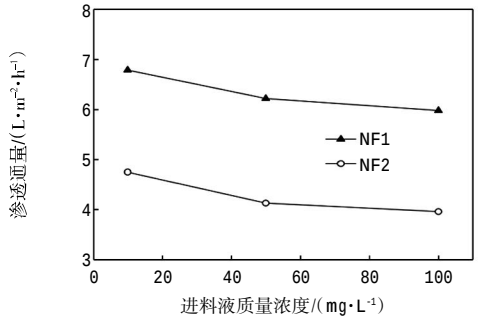
2.3.2　进料液浓度对 Cr(VI)去除效果的影响

进料液浓度对 Cr(VI)截留率和渗透通量的影响如图 5 所示.

图 5 的条件为 pH=10，操作压力为 0.4 MPa. 从图 5(a)中可以看出，随着进料液中 Cr(VI)浓度的增大，



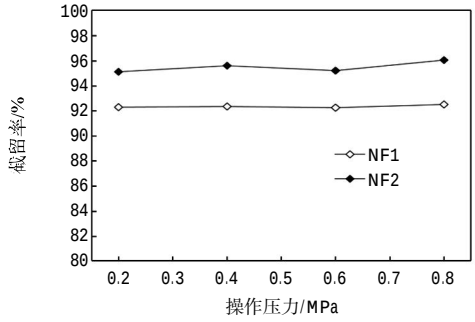
(a) 截留率



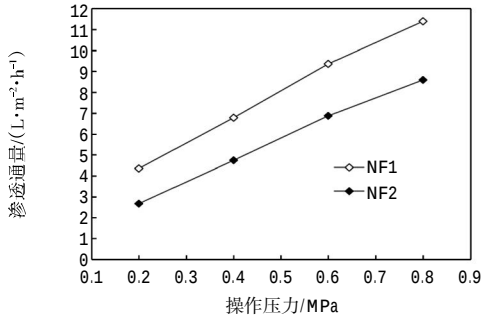
(b) 渗透通量

图 5　进料液浓度对 Cr(VI)去除效果的影响

Fig.5　Effect of feed concentration on removal effect of Cr(VI)



(a) 截留率



(b) 渗透通量

图 6　操作压力对 Cr(VI)去除的影响

Fig.6　Effect of applied pressure on removal effect of Cr(VI)

纳滤膜对Cr(VI)的截留率显著下降,当进料液中 Cr(VI) 质量浓度从 10 mg/L 增大到 100 mg/L,NF1 对 Cr(VI)的截留率从 92.36%降低到 69.29%,NF2 对 Cr(VI) 的截留率从 95.62%降低到 73.44%. 这是因为本实验是采用重铬酸钾($K_2Cr_2O_7$)来配制 Cr(VI)标准溶液,随着进料液中 Cr(VI)浓度的增大,相对应的溶液中钾离子的浓度也会增大,它对羧基基团的屏蔽作用增强, 使得膜表面负电荷与 CrO_4^{2-}之间的静电排斥作用减小,截留率降低.

从图 5(b)可以看出,渗透通量随着进料液中 Cr(VI)浓度的增大而减小,当进料液中 Cr(VI)质量浓度从 10 mg/L 增大到 100 mg/L,NF1 的渗透通量从 6.79 L/(m^2·h) 减小到 5.98 L/(m^2·h),NF2 的渗透通量从 4.75L/(m^2·h) 减小到 3.96 L/(m^2·h). 这是因为随着浓度的增大,膜表面的浓差极化现象增强,导致膜的渗透阻力增大,渗透通量下降.

2.3.3　操作压力对 Cr(VI)去除效果的影响

操作压力对 NF1 和 NF2 纳滤膜截留 Cr(VI)时的截留率和渗透通量的影响如图 6 所示.

图 6 的条件为进料液质量浓度为 10 mg/L, pH=10. 从图 6(a)可以看出,当操作压力从 0.2 MPa 增大到 0.8 MPa 的过程中,Cr(VI)截留率基本维持不变,NF1 和 NF2 膜对 Cr(VI)的截留率分别维持在 92%和 95%左右. 同时,从图 6(b)可以看出渗透通量随着操作压力的增大而呈线性增大. 根据不完全溶解扩散模型(SDIM)[19-20], 膜的纯水通量随着操作压力的增大而呈线性增大,Cr(VI)离子的渗透通量也会随之增大,当前者增加的幅度超过后者时,Cr(VI)的截留率升高,但是纯水通量增大也会使膜两侧的 Cr(VI)离子的浓度差增大,从而促使更多的 Cr(VI)离子透过膜,降低截留率. 当这 2 种作用相互平衡时,纳滤膜对 Cr(VI)的截留率基本保持不变.

3　结　论

本文采用紫外光辐照接枝法制备了 2 种聚砜中空纤维纳滤膜, 并重点研究了它们在六价铬离子 Cr(VI)去除中的应用. 扫描电镜分析证明丙烯酸单体成功接枝到膜的外表面,且辐照时间越长,膜表面变得越粗糙. 与原膜相比,接枝膜的水接触角都下降,表明膜的亲水性得到一定程度的改善. 脱盐性能测试表明所制备的纳滤膜对无机盐的截留率顺序为 Na_2SO_4> $MgSO_4$> NaCl > $MgCl_2$, 这与一般的荷负电纳滤膜是相似的. 纳滤膜对 Cr(VI)的截留率随着 pH 值的增大而

增大,当 pH = 10 时,NF1 和 NF2 对 10 mg/L 的 Cr(Ⅵ)的截留率分别为 92.36%和 95.62%;随着进料液浓度的增大,纳滤膜对 Cr(Ⅵ)的截留率迅速减小,渗透通量稍有下降.随着操作压力的增大,纳滤膜的渗透通量几乎呈线性增大,但对 Cr(Ⅵ)的截留率几乎不受影响,在操作压力为 0.2~0.8 MPa 范围内,NF1 和 NF2 对 Cr(Ⅵ)的截留率分别维持在 92%和 95%左右.

参考文献:

[1] SANKLR M, BOZKLR S, ARAN B. Preparation and performance analysis of novel nanocomposite copolymer membranes for Cr (Ⅵ) removal from aqueous solutions [J]. Desalination, 2010, 251(1): 131-136.

[2] SINGH K P, SINGH A K, GUPTA S, et al. Optimization of Cr (Ⅵ) reduction by zero-valent bimetallic nanoparticles using the response surface modeling approach [J]. Desalination, 2011, 270(1): 275-284.

[3] 黄婕, 李超, 杨俊和. 纳滤膜处理含铬废水溶液的研究[J]. 化学工程, 2013, 41(5): 64-68.

[4] 李家柱, 林安, 甘复兴. 取代重污染六价铬电镀的技术及应用[J]. 电镀与涂饰, 2004, 23(5): 30-33.

[5] 赵勇. 皮革中六价铬的成因及预防[J]. 中国皮革, 2005, 34(7): 11-14.

[6] 汪德进, 何小勇. 含铬废水处理的研究进展 [J]. 安徽化工, 2007, 33(1): 12-15.

[7] GOLDER A K, CHANDA A K, SAMANTA A N, et al. Removal of hexavalent chromium by electrochemical reduction - precipitation: Investigation of process performance and reaction stoichiometry [J]. Separation and Purification Technology, 2011, 76(3): 345-350.

[8] MIRBAGHERI S A, HOSSEINI S N. Pilot plant investigation on petrochemical wastewater treatmentfor the removal of copper and chromium with the objective of reuse[J]. Desalination, 2005, 171(1): 85-93.

[9] 方鹏, 曹兵, 淡宜, 等. 界面聚合法制备聚酰胺纳滤膜及工艺条件对纳滤膜性能的影响 [J]. 高分子材料科学与工程, 2011, 27(10): 1-3.

[10] ZHANG Y, SU Y, PENG J, et al. Composite nanofiltration membranes prepared by interfacial polymerization with natural material tannic acid and trimesoyl chloride[J]. Journal of Membrane Science, 2013, 429(1): 235-242.

[11] 邢晓东, 王晓工. 聚合物表面紫外光接枝技术及应用进展[J]. 化工进展, 2008, 27(1): 50-56.

[12] 杨彦明,魏俊富,赵孔银,等. 紫外辐射接枝制备荷负电聚砜中空纤维膜[J]. 天津工业大学学报,2010,29(1):1-5.

[13] DENG H, XU Y, CHEN Q, et al. High flux positively charged nanofiltration membranes prepared by UV-initiated graft polymerization of methacrylatoethyl trimethyl ammonium chloride (DMC) onto polysulfone membranes[J]. Journal of Membrane Science, 2011, 366(1): 363-372.

[14] PETERSENR J. Composite reverse osmosis and nanofiltration membranes[J]. Journal of Membrane Science, 1993, 83(1): 81-150.

[15] LI X L, ZHU L P, XUY Y, et al. A novel positively charged nanofiltration membrane prepared from N,N-dimethylaminoethyl methacrylate by quaternization cross-linking [J]. Journal of Membrane Science, 2011, 374(1): 33-42.

[16] PANG Y, ZENG G, TANG L, et al. Preparation and application of stability enhanced magnetic nanoparticles for rapid removal of Cr(Ⅵ)[J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 175: 222-227.

[17] REN X, ZHAO C, DU S, et al. Fabrication of asymmetric poly (m-phenylene isophthalamide) nanofiltration membrane for chromium(Ⅵ) removal[J]. Journal of Environmental Sciences, 2010, 22(9): 1335-1341.

[18] HAFIANE A, LEMORDANT D, DHAHBI M. Removal of hexavalent chromium by nanofiltration [J]. Desalination, 2000, 130(3): 305-312.

[19] WU M, DELAI Sun D, HWA Tay J. Effect of operating variables on rejection of indium using nanofiltration membranes[J]. Journal of Membrane Science, 2004, 240(1): 105-111.

[20] BELLONA C, DREWES J E, XU P, et al. Factors affecting the rejection of organic solutes during NF/RO treatment:A literature review[J]. Water Research, 2004, 38(12): 2795-2809.