

引用本文: 万嘉欣, 胡宇浩, 顾文轩, 陈靖琨, 黄皓, 李浩硕, 于守武. 用于处理印染废水疏松纳滤膜的制备及分离性能研究 [J]. 离子交换与吸附, 2026, 42(3): 191-205.

Citation: WAN Jia-xin, HU Yu-hao, GU Wen-xuan, CHEN Jing-kun, HUANG-Hao, LI Hao-shuo, YU Shou-wu. Research on the Preparation and Separation Performance of Loose Nanofiltration Membranes for Treating Dyeing and Printing Wastewater [J]. Ion Exchange and Adsorption, 2026, 42(3): 191-205.

文章编号: 1001-5493(2026)03-0191-15

DOI: 10.16026/j.cnki.ica.2026030191

用于处理印染废水疏松纳滤膜的制备及分离性能研究*

万嘉欣, 胡宇浩, 顾文轩, 陈靖琨, 黄皓, 李浩硕**, 于守武**

(华北理工大学材料科学与工程学院, 唐山 063210)

摘 要: 将印染废水中的盐与染料分离, 不仅可以回收染料, 而且有利于废水的后处理。文章首先采用相转化法制备聚丙烯腈 (PAN) 平板膜, 然后以水解后的 PAN 膜 (HPAN) 为基膜, 通过界面聚合反应制备疏松纳滤膜 (LNMs)。结果表明, 当铸膜液中 PAN 质量分数为 15%、LiCl 质量分数为 2% 时, 制备得到的 PAN 膜性能最优。HPAN 最优水解条件为 50 °C 水解 1 h, 最优后处理参数为 60 °C 热处理 15 min。此条件下制得的 LNMs 的纯水通量为 125 LMH·bar⁻¹, 对刚果红 (CR) 和亚甲基蓝 (MB) 的截留率 > 90%, 对 Na₂SO₄ 和 NaCl 的截留率 < 15%, 表现出对染料/盐分离的高选择性; LNMs 对 CR 和 Na₂SO₄ 进料液在 10 h 内保持了稳定的分离效果; LNMs 经过 3 次循环后, 通量恢复率仍保持在 88.8%, 表现出优异的抗污染性能。

关键词: 疏松纳滤膜, 聚丙烯腈, 界面聚合, 染料/盐分离

中图分类号: TQ028 **文献标志码:** A

1 前 言

随着印染行业的发展, 印染废水的后处理受到国内外广泛关注。印染废水含有大量残留染料、无机盐及其他污染物, 高效分离染料与盐一直是环保领域的重大挑战。传统处理法如物理吸附、化学氧化、生物降解等工艺, 存在能耗高、操作复杂、二次污染等问题^[1-4]。

2004 年, Van der Bruggen^[5]首次制备了疏松纳滤膜 (Loose Nanofiltration Membranes, LNMs)。LNMs 的孔径介于传统纳滤膜 (Nanofiltration, NF) 与超滤膜 (Ultrafiltration, UF) 之间, 分离机理为 Donnan 效应和尺寸筛分效应, 在离子分离、染料脱盐中扮演重要角色^[6]。LNMs 具有分离层松散、分离选择性高、操作压力较低和筛孔尺寸合适等优点^[7-8], 可以截留染料分子而允

许盐通过, 有利于将分子量在 500 ~ 2000 Da 范围内的有机物与盐的混合液进行高效分离^[9-11]。

聚丙烯腈 (PAN) 具有耐溶剂性、优异的化学稳定性和材料成本低等优点^[12-15], 这些性质使其非常适合用作制膜基材。Qiu 等^[16]通过引入质量分数为 0.2% 的氧化石墨烯 (GO), 采用热相分离法制备了一种结构相对疏松、高染料截留率、低盐截留率的三维/二维 PAN/GO 复合纳米多孔膜。Li 等^[17]以水解聚丙烯腈超滤膜 (HPAN UF) 为基材, 通过共价酰胺键将聚乙烯亚胺 (PEI) 基两性离子聚合物 PEI-CA 与 HPAN UF 交链接枝, 制备了一种新型多孔纳滤膜。所制得的膜具有超高的水渗透性、优异的染料/盐分离选择性、良好的稳定性和耐压性, 在纺织废水处理中具有很好的应用前景。

LNMs 制备方法有多种, 如界面聚合法

* 收稿日期: 2025-07-25

基金项目: 国家级大学生创新创业训练计划 (项目号 202410081054)。

作者简介: 万嘉欣 (2003—), 女, 硕士研究生。

**通信作者: 李浩硕, E-mail: 18931575204@163.com; 于守武, E-mail: yushouwu@ncst.eud.cn。

(Interfacial Polymerization, IP)^[18]、相转化法^[19]、逐层自组装法^[20]、原位生长法^[21]等。相比而言, IP法可以通过精准控制两相界面的物理和化学性质, 实现对膜的厚度、孔径、亲水性、荷电性等关键理化特性的精细化调控^[22]。Zhao等^[23]使用IP法构建基于多孔有机笼的LNMs, 制得的膜具有良好的透水性能、染料截留率(98.6%)和耐盐性能。LNMs的孔径、表面电荷和亲水性等性质对分离性能有重要影响, 而制备工艺的选择直接决定这些性质, 因此详细探究制备工艺十分必要^[24-26]。

本文以PAN为原料、N,N-二甲基乙酰胺(DMAc)和N-甲基吡咯烷酮(NMP)为溶剂、氯化锂(LiCl)和聚乙烯吡咯烷酮(PVP)为致孔剂,

首先制备了PAN膜, 然后在碱性条件下水解制备得到亲水性的HPAN, 最后以HPAN为基膜, 采用实验室自制的(E)-N,2-双[(E)-2,3,4-三羟基亚苄基]-N'-(Z)-2,3,4-三羟基亚苄基肼-1-羰基氮酰胺(HCTT)和无水哌嗪(PIP)为水相单体、1,3,5-苯三甲酰氯(TMC)为油相单体进行IP反应制备LNMs。通过测试纯水通量、染料/盐分离性能及红外、微观结构和水接触角等表征, 分析最佳的制备工艺参数, 探究了LNMs的分离性、稳定性和抗污染性等。

2 实验部分

2.1 主要原料及设备

本文用到的主要原料及仪器如表1和表2所示。

表1 实验药品。
Table 1 Experimental reagents.

材料名称	规格/纯度	生产厂家
氯化钠(NaCl)	AR	天津市永大化学试剂有限公司
无水硫酸钠(Na ₂ SO ₄)	AR	天津市光复科技发展有限公司
无水氯化镁(MgCl ₂)	CP	上海麦克林生化科技股份有限公司
无水硫酸镁(MgSO ₄)	AR	天津市永大化学试剂有限公司
刚果红(CR)	生物染料	上海麦克林生化科技股份有限公司
亚甲基蓝(MB)	AR	上海阿拉丁生化科技股份有限公司
1,3,5-苯三甲酰氯(TMC)	≥98%	上海阿拉丁生化科技股份有限公司
1,3-二氨基胍盐盐酸	97%	上海阿拉丁生化科技股份有限公司
2,3,4-三羧基苯甲醛	98%	上海阿拉丁生化科技股份有限公司
无水氯化锂(LiCl)	≥98%	阿达斯试剂有限公司
聚乙烯吡咯烷酮(PVP)	M _w 58000,K30	山东科源生化有限公司
N-甲基吡咯烷酮(NMP)	GC	上海麦克林生化科技股份有限公司
N,N-二甲基乙酰胺(DMAc)	AR	天津市永大化学试剂有限公司
氢氧化钠(NaOH)	AR	天津市永大化学试剂有限公司
正己烷	AR	天津市永大化学试剂有限公司
去离子水	—	实验室自制
HCTT	—	实验室自制
无水哌嗪(PIP)	99%	上海阿拉丁生化科技股份有限公司
磷酸缓冲液(PBS)	—	实验室自制

2.2 LNMs的制备

(1) PAN及HPAN膜的制备。以DMAc和NMP为溶剂, LiCl和PVP为致孔剂, 按比例称取干燥48 h后的PAN粉、溶剂、致孔剂, 在三颈烧瓶中分别配制PAN质量分数为14%、15%、16%的铸膜液, 在60℃油浴锅中搅拌溶解, 溶

解完成后静置脱泡24 h。使用实验室自制刮膜棒, 调整刮膜厚度为200 μm, 在玻璃板涂覆脱泡后的铸膜液, 均匀刮平后放入去离子水中进行相转化成膜, 制备得到PAN膜。然后将PAN膜在1 mol/L的NaOH溶液中分别于40、50、60、70℃下浸泡加热0.5、1、2、3 h, 得到

表2 实验仪器。
Table 2 Experimental instruments.

仪器名称	型号	生产厂家
高压隔膜泵	DP-130	上海新西山实业有限公司
紫外-可见分光光度计	T6	北京普析通用仪器有限责任公司
高速离心机	TG-20	四川蜀科仪器有限公司
集热式恒温加热磁力搅拌器	DF-101S	上海力辰邦西仪器科技有限公司
旋片式真空泵	2XZ-4B	上海力辰邦西仪器科技有限公司
真空干燥箱	DZF-6050AB	上海力辰邦西仪器科技有限公司
玻璃仪器气流烘干机	C30	上海力辰邦西仪器科技有限公司
超声波清洗机	KM-3008DB	昆山美美超声仪器有限公司
天平	FA1004	上海力辰邦西仪器科技有限公司
表面接触角测量仪	DY-5010A	国华仪器有限公司
全反射傅里叶变换红外光谱仪 (FT-IR)	VERTEX70	德国 Bruker 公司
场发射扫描电子显微镜 (SEM)	S-4800	日本日立仪器公司
电导率仪	DDSJ-308A	上海仪电科学仪器股份有限公司

HPAN 膜，将制备得到的 PAN 膜和 HPAN 膜分别置于去离子水中保存。

(2) LNMs 的制备。将一定量的 HCTT 和 PIP 分别溶于 50 mL 磷酸缓冲液 (PBS) 中振荡，完全溶解后，再将 2 种溶液混合振荡至均匀，得到的混合液作为水相；将单体 TMC 溶于 100 mL 正己烷中作为油相；以 HPAN 膜为基膜，在 HPAN 膜表面倒入适量水相溶液，2 min 后去除水相并沥干表面多余液滴，再将油相溶液倒在 HPAN 膜的同侧，界面聚合 1 min 后将油相去除，放入烘箱中进行后处理 (后处理时间分别为 5、10、15、20、25 min，后处理温度分别为 40、50、60、70 °C)，得到 LNMs。

2.3 膜的表征与性能测试

2.3.1 膜的表征

(1) 红外光谱表征。采用 FT-IR 表征不同水解时间、水解温度、后处理时间及后处理温度下所制得膜的化学结构。

(2) SEM 表征。利用 SEM 对不同水解时间、水解温度的 HPAN 膜和不同后处理时间、后处理温度的 LNMs 进行扫描，表征其形貌结构和断面形貌。

2.3.2 膜的性能测试

(1) 水接触角测试。将制备的 HPAN 膜裁剪成长条样，选取 3 个点，用表面接触角测量仪进行水接触角测试，测试结果取 3 个点的平均值。

(2) 纯水通量测试。以 0.3 MPa 预运行 30 min，然后在 0.2 MPa 压力下测试其纯水通

量。纯水通量由式 (1) 计算：

$$F=\frac{V}{A\times P\times \Delta t}$$
 (1)

式中：F 为纯水通量，LMH·bar⁻¹ (其中 LMH 为 L·m⁻²·h⁻¹ 单位的缩写，bar 为压强单位)；V 为测试时间内渗透液的体积，L；P 为测试压力，MPa；A 为测试膜的有效面积，m²；Δt 为测试时间，h。

(3) 染料截留率测试。配制浓度为 0.1 g/L 的 MB 溶液作为进料液，以 0.3 MPa 预运行 30 min，然后在 0.2 MPa 压力下，收集不同时间的渗透液，通过紫外-可见分光光度计测试进料液和渗透液的吸光度，截留率的计算如式 (2) 所示：

$$R_d=\left(1-\frac{A}{A_0}\right)\times 100\%$$
 (2)

式中：R_d 为染料的截留率，%；A₀ 为进料液的吸光度；A 为渗透液的吸光度。

(4) 盐截留率测试。以 0.1 g/L 染料与 1 g/L 盐的混合溶液为进料液，测试条件与染料截留率测试相同，然后用电导率仪测试进料液和透过液的电导率，由式 (3) 计算盐的截留率：

$$R_s=\left(1-\frac{C_p}{C_f}\right)\times 100\%$$
 (3)

式中：R_s 为盐的截留率，%；C_p 为渗透液浓度，g/L；C_f 为进料液浓度，g/L。

(5) 稳定性测试。用 0.1 g/L CR+1 g/L Na₂SO₄ 的混合溶液作为进料液，进行 10 h 的稳定性测试。

(6) 抗污染性能测试。配制浓度为 1 g/L 的

CR溶液, 先通纯水运行1 h, 然后通1 g/L CR污染物溶液运行1 h, 最后再通纯水清洗1 h, 以此为一个循环。每隔15 min测一次通量, 重复3次。通过通量恢复率(R_{FRR})、总污染指数(R_t)、可逆污染指数(R_i)、不可逆污染指数(R_{ir}) 4个指标考察LNMs的抗污染性能。

$$R_{FRR} = \frac{J_{w2}}{J_{w1}} \times 100\% \quad (4)$$

$$R_t = \frac{J_{w1} - J_p}{J_{w1}} \times 100\% \quad (5)$$

$$R_i = \frac{J_{w2} - J_p}{J_{w1}} \times 100\% \quad (6)$$

$$R_{ir} = \frac{J_{w1} - J_{w2}}{J_{w1}} \times 100\% \quad (7)$$

式中: J_{w1} 为污染前纯水通量, $\text{LMH} \cdot \text{bar}^{-1}$; J_{w2} 为清洗后的纯水通量, $\text{LMH} \cdot \text{bar}^{-1}$; J_p 为CR污染物溶液通量, $\text{LMH} \cdot \text{bar}^{-1}$ 。

3 结果与讨论

3.1 铸膜液比对膜的影响

分别配制PAN质量分数为14%、15%、16%的铸膜液, 测试不同质量分数下制备PAN膜的纯水通量、MB通量及MB截留率, 结果如图1所示。

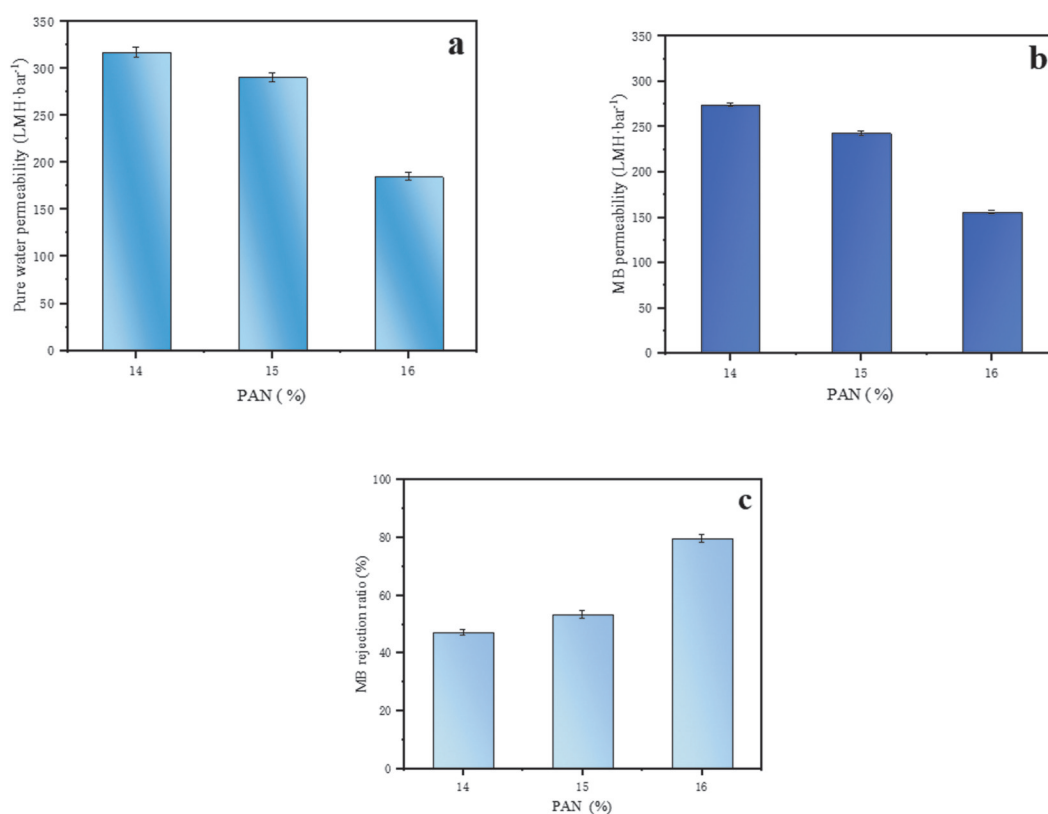


图1 不同PAN质量分数下膜的分离性能: (a) 纯水通量; (b) MB通量; (c) MB截留率。

Figure 1 Separation performance of membranes at different PAN mass fraction: (a) Pure water permeability; (b) MB permeability; (c) MB rejection ratio.

由图1可知, 随着PAN质量分数的增加, 纯水通量和MB通量均降低。这是因为随着PAN质量分数增加, PAN大分子发生聚集, 使大分子链相互缠结程度增加, 铸膜液黏度升高, 膜内水分子的传输通道减少, 并且当将铸膜液放入凝固浴中进行成膜时, 溶剂与非溶剂的交换速度随PAN质量分数的增加而变慢, 使PAN膜的皮质结构更加致密、厚实, PAN膜的纯水通

量和MB通量均下降。当PAN质量分数为14%、15%和16%时, 对应的MB截留率分别为47.18%、53.33%和79.53%。由图1(c)可以看出, 当PAN质量分数为16%时, MB截留率发生显著变化。这是由于PAN膜的结构过于致密, 使膜的通透性变差, 加上MB分子尺寸大于膜孔径而被有效截留, 所以MB的截留率明显增加。基于对LNMs膜的高渗透通量和染料/盐的高效分离的需

要, 选择PAN的质量分数为15%。

固定PAN质量分数为15%, 探究不同质量分数LiCl对PAN膜分离性能的影响, 结果如图2所示。可以发现, 随着LiCl质量分数的增加, PAN膜的纯水通量和MB通量均先增加后减小, 而MB截留率先减小后增加。其中, 商品膜(0%的组别)的纯水通量为 $169.85 \text{ LMH} \cdot \text{bar}^{-1}$; 当加入LiCl的质量分数为1%~2%时, LiCl中的金属离子与极性溶剂NMP、DMAc中的羰基发生离子偶极作用形成配合物, 并与PAN发生溶剂化作用, 通过破坏PAN大分子链之间的聚集力, 加快了凝固浴成膜过程中溶剂与非溶剂之间的

交换速度, 使膜内形成更多的网络孔和较大的孔径, MB通量上升, 截留率下降。当LiCl质量分数>2%时, 随着LiCl质量分数的继续增加, LiCl分子占据溶液自由体积的程度增加使铸膜液黏度升高^[27], 抑制了溶剂与非溶剂的相互扩散, 导致膜的贯通性变差, 孔径减小, 通量下降。因此, LiCl作为制孔剂, 适量添加可以改善膜孔隙结构, 提高膜的选择性, 实现LNMs对染料废水的有效分离。通过对图2数据的分析可知, 当LiCl质量分数为2%时, 膜的纯水通量达到最大值 $289.98 \text{ LMH} \cdot \text{bar}^{-1}$, 因此选择2%LiCl作为最佳制孔剂比例。

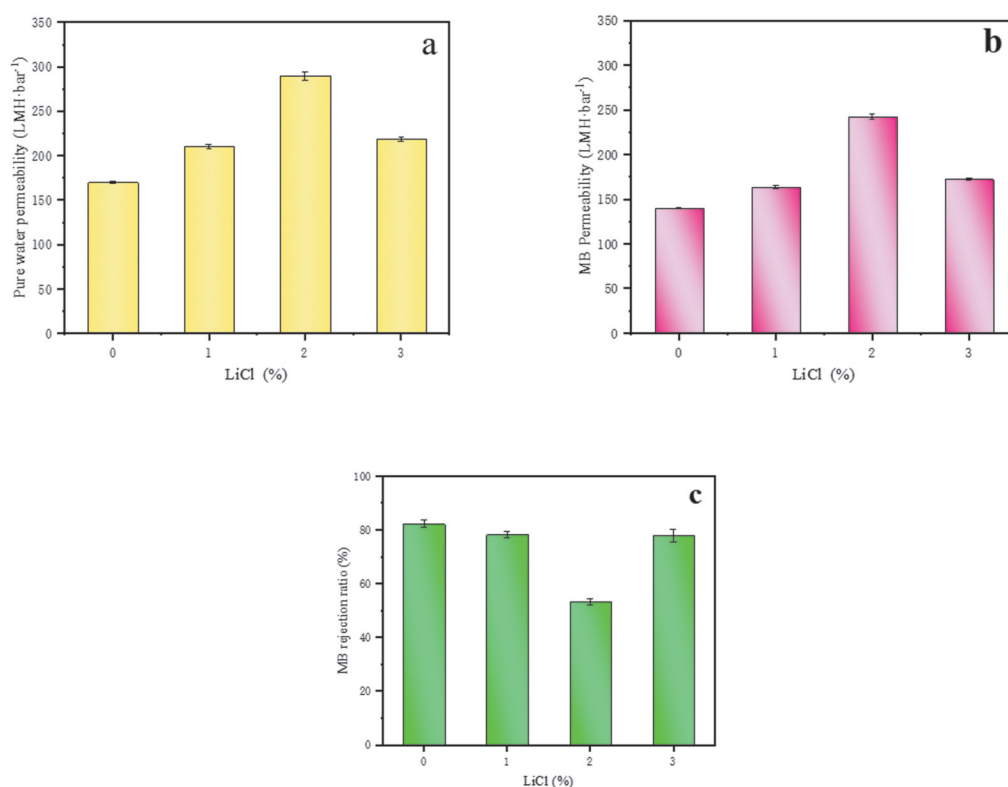


图2 不同LiCl质量浓度下膜的分离性能: (a) 纯水通量; (b) MB通量; (c) MB截留率。

Figure 2 Separation performance of membranes at different LiCl mass fraction: (a) Pure water permeability; (b) MB permeability; (c) MB rejection ratio.

通过对PAN基膜制备条件的探究, 得出最优制备条件为PAN质量分数15%、LiCl质量分数2%, 为后续制备性能良好的LNMs提供了孔隙结构均匀、通量较大且亲水性良好的基膜。

3.2 水解条件对膜性能的影响

3.2.1 不同水解时间HPAN膜的表征与性能分析

图3为 50°C 下不同水解时间HPAN膜的FT-IR图。由图可知, 2244 cm^{-1} 处的吸收峰代表

$\text{—C}\equiv\text{N}$ 的吸收峰; 1733 cm^{-1} 处吸收峰表征了 —COOH 的 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动, 其强度先上升后接近不变; 1568 cm^{-1} 处出现了 —CONH_2 有关特征峰, 伴随水解时间延长, 峰强度上升, 表明在水解过程中 $\text{—C}\equiv\text{N}$ 发生了向 —COOH 的转化, 且有部分 —COOH 发生了酰胺化反应。

图4为 50°C 下不同水解时间HPAN膜的表面、截面的SEM图。由图4(a)~(d)可知, 随着

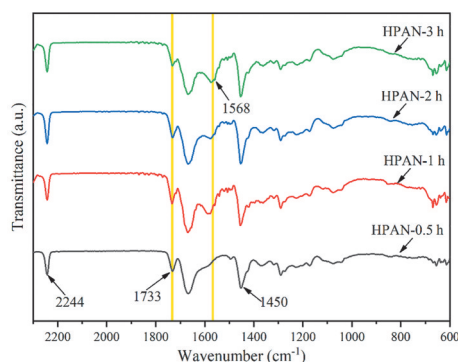


图3 不同水解时间下 HPAN 膜的 FT-IR 图。

Figure 3 FT-IR spectra of HPAN membranes at different hydrolysis times.

水解时间的增加, HPAN 膜表面微孔结构更加均匀且无明显缺陷。这是因为—C≡N 向—COOH 转化的程度增加, 使 HPAN 膜的微观结构发生改变, 同时引入了更多亲水性羧基, 提高了 HPAN 膜的亲水性。对比发现, 随着水解时间延长, HPAN 膜的孔隙数量逐渐减少, 且致密程度增加 (图 4(a') ~ (d'))。这可能是因为随着水解时间的增加, —C≡N 向—COOH 充分转化, 使孔径减小, 致密层厚度增加。水解时间对保持膜亲水性和选择性之间的稳定性起着重要作用。

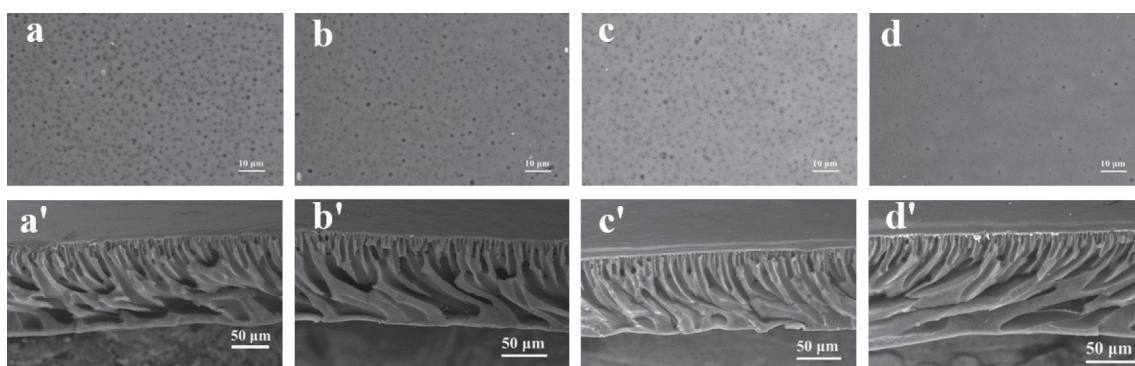


图4 不同水解时间下 HPAN 膜的 SEM 图: (a、a') 0.5 h; (b、b') 1 h; (c、c') 2 h; (d、d') 3 h; (a~d) 膜表面 SEM; (a'~d') 膜截面 SEM。

Figure 4 SEM images of HPAN membranes at different hydrolysis times: (a、a') 0.5 h; (b、b') 1 h; (c、c') 2 h; (d、d') 3 h; (a~d) Surface of the membrane; (a'~d') Cross-section of the membrane.

如图 5 所示, 随着水解时间由 0.5 h 增加到 3 h, HPAN 膜的纯水通量和 MB 通量均呈下降趋势, MB 截留率逐渐增加, 且 HPAN 膜表面水接触角也逐渐减小。在水解过程中, PAN 的—C≡N 会水解产生亲水性的—COOH, 且 HPAN 膜的水接触角由 52.3° 减小到 16.4°, 说明随着水解时间的延长, 膜的亲水性增强。同时, 由于大分子链上存在负电荷产生的相互排斥作用, 以及长时间的水解可能使膜发生溶胀现象, 使 HPAN 膜形成更致密的交联结构、皮层更加致密及孔径减小, 增加水分子通过膜的阻力和对 MB 的尺寸排阻效应, 从而导致纯水通量下降和 MB 截留率上升。

通过对不同水解时间 HPAN 膜的分析, 当水解时间为 1 h 时, 膜的纯水通量为 198.51 LMH·bar⁻¹, MB 截留率为 77.81%, 表现出亲水性和选择性之间良好的平衡, 被选为最佳水解时间, 用于后续实验研究。

3.2.2 不同水解温度 HPAN 膜的表征和性能分析

图 6 为不同水解温度 HPAN 膜的 FT-IR 图。由图可知, 2244 cm⁻¹ 处的吸收峰代表—C≡N 特征峰, 随着水解温度的升高, —C≡N 发生水解, 吸收峰强度下降; 1733 cm⁻¹ 处吸收峰表征了—COOH 的 C=O 伸缩振动, 其强度随水解温度上升而增强, 反映出水解过程中存在—C≡N 向—COOH 的转化倾向; 当水解反应进行到一定程度时, 部分生成的—COOH 与氨基反应形成—CONH₂。

通过图 7 可观察到不同水解温度对 HPAN 膜表面形貌的影响。图 7(a) ~ (d) HPAN 膜的表面 SEM 图显示, 在不同水解温度下, 基膜表面分布均匀的微孔结构保持稳定。随着水解温度的增加, 材料溶胀现象变得明显, 进而对微孔骨架产生挤压并引发孔道形变, 在一定程度上会堵塞部分膜孔, 阻碍渗透介质的通过, 有利于

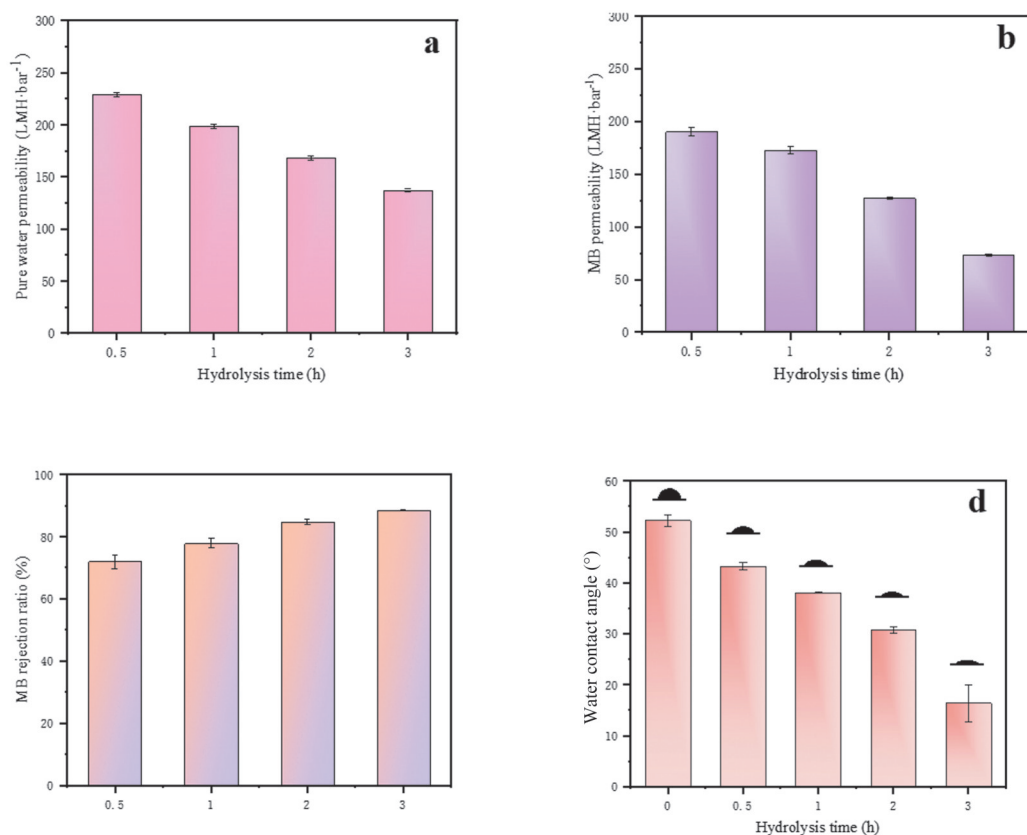


图5 不同水解时间下HPAN膜的性能: (a) 纯水通量; (b) MB通量; (c) MB截留率; (d) 水接触角。

Figure 5 Performance of HPAN membranes with different hydrolysis time: (a) Pure water permeability; (b) MB permeability; (c) MB rejection ratio; (d) Water contact angle.

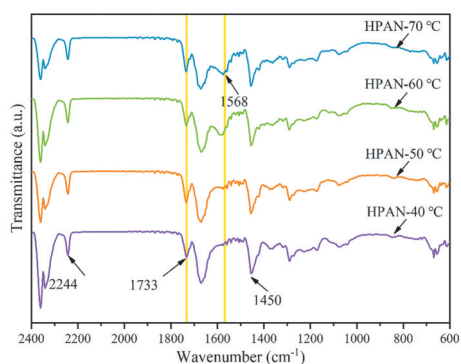


图6 不同水解温度下HPAN膜的FT-IR谱图。

Figure 6 FT-IR spectra of HPAN membranes at different hydrolysis temperatures.

提高纳滤膜的截留率。但从SEM截面图观察(图7(a')~7(d')),水解后基膜的指孔状结构在水解温度为60℃和70℃时遭到破坏,对膜的通透性有一定的影响,所以50℃为最佳水解温度。

如图8所示,不同水解温度与不同水解时间产生的影响大致相同。由图8(a)、(c)、(d)可知,随着水解温度的上升,纯水通量下降,MB截留

率呈上升趋势,水接触角逐渐减小。水解温度的升高促进膜表面—C≡N向—COOH的转化和孔隙的致密化,所以从图8(c)~(d)可以看出,水接触角由未水解时的52.3°减小到17.6°,截留率从72.35%增加到84.17%,提高了膜表面的水湿润性及MB截留率。但由图7的SEM图看出,水解温度过高会导致膜微孔结构破坏,影响膜的渗透性。

综合考虑HPAN膜对水的渗透性、染料截留率和亲水性的变化,50℃的HPAN膜表现出了相对平衡的通量和亲水性。因此,最佳水解条件为:在50℃条件下1 mol/L的NaOH溶液中水解1 h。将该条件下制备出的HPAN膜作为界面聚合反应的基膜。

3.3 后处理条件对膜性能的影响

3.3.1 不同后处理时间LNMs的表征和性能分析

图9为不同后处理时间下LNMs的FT-IR图。在LNMs的光谱中观察到了1665 cm⁻¹处和1730 cm⁻¹处的特征峰,分别对应N—C=O和C—C=O基团。当后处理时间为5~15 min时,出现N—C=O

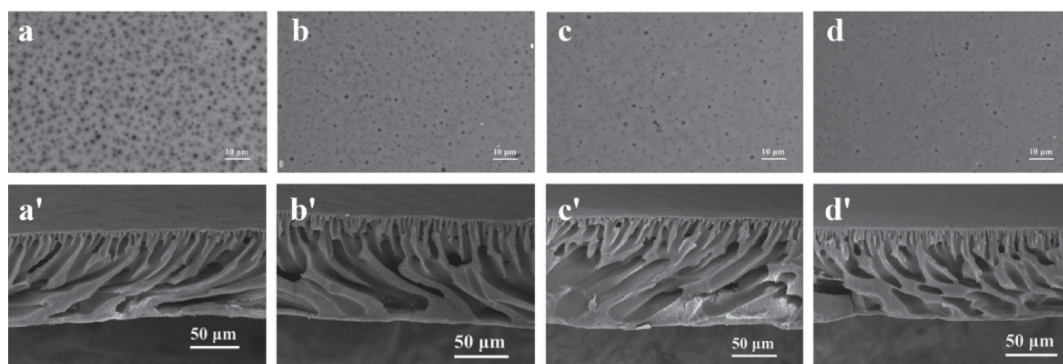


图7 不同水解温度下HPAN膜的SEM图: (a、a') 40 °C; (b、b') 50 °C; (c、c') 60 °C; (d、d') 70 °C; (a~d) 膜表面; (a'~d') 膜截面。

Figure 7 SEM images of HPAN membranes at different hydrolysis temperatures: (a、a') 40 °C; (b、b') 50 °C; (c、c') 60 °C; (d、d') 70 °C; (a~d) Surface of the membrane; (a'~d') Cross-section of the membrane.

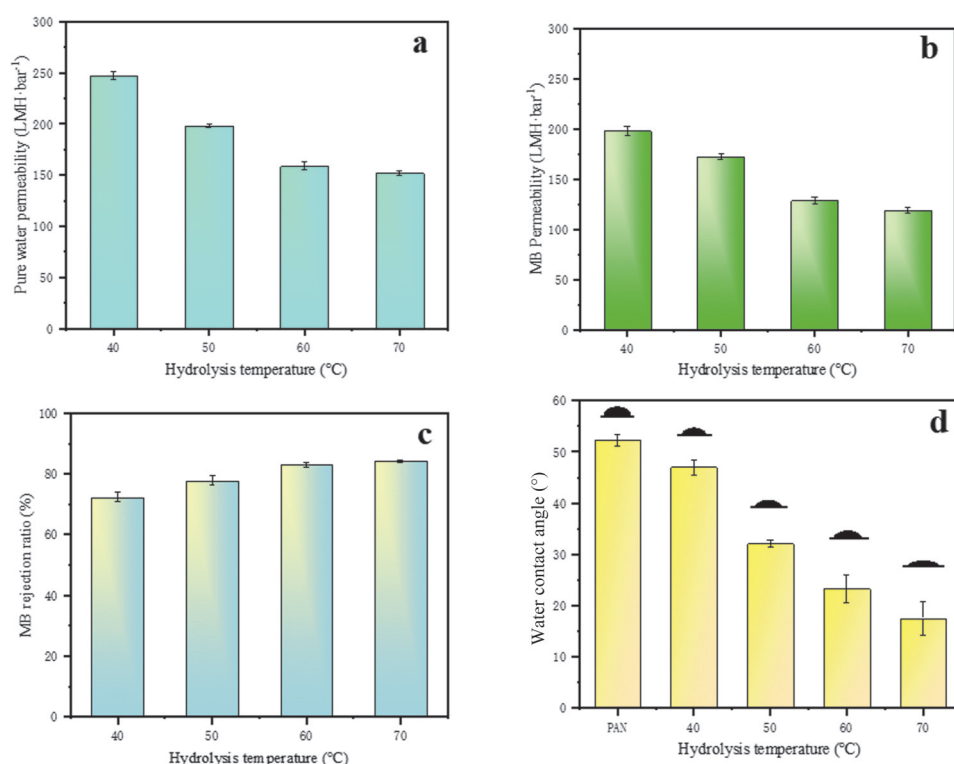


图8 不同水解温度下HPAN膜的性能: (a) 纯水通量; (b) MB通量; (c) MB截留率; (d) 水接触角。

Figure 8 Performance of HPAN membranes prepared at different hydrolysis temperature: (a) Pure water permeability; (b) MB permeability; (c) MB rejection rate; (d) Water contact angle.

和 $C-C=O$ 峰, 说明 LNM 表面发生了 IP 反应, 交联度增加。然而, 当后处理时间 >15 min 时, $N-C=O$ 和 $C-C=O$ 峰趋于消失, 表明过长的后处理时间使 LNM 表面脱水收缩、孔道塌陷, 并伴随官能团降解或重排。由于在后处理 15 min 之后膜骨架受损, 因此将后处理时间固定为 15 min, 可兼顾膜性能与结构稳定。

图 10 中, 观察后处理 5 min 样品表面 SEM 图 (图 10(a)), 发现膜的表面平整且光滑, 这是

由于界面聚合后续热处理时间不足, 导致反应单体不能充分参与反应, 难以形成有效的选择性层; 伴随后处理时间的增加, 15 min 样品 (图 10(c)) 膜表面出现有序波动的图灵结构, 膜表面的凹凸结构有高透水点且增加了膜的有效使用面积, 提高了膜的渗透性和选择性^[28-29]。对比图 10(a') ~ (e') 样品截面 SEM 图, 可以明显观察到, 后处理时间过长会导致基膜指状孔结构坍塌, 这主要归因于长时间高温处理引起的膜脱水

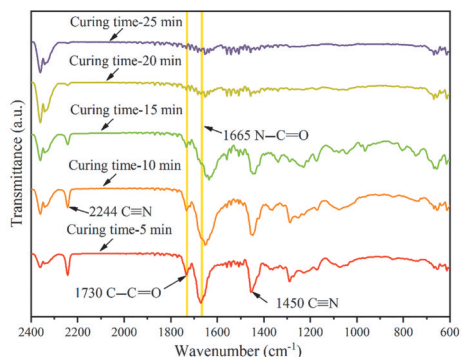


图9 不同后处理时间下LNMs的FT-IR谱图。

Figure 9 FT-IR spectra of LNMs membranes with different post-treatment time.

现象, 最终导致膜性能下降。采用恰当的后处理时间, 有利于IP反应完全, 膜结构均匀完整。

在IP反应中, 引入HCTT使之与PIP反应, 形成更大的长链单体, 聚合物链延长, 阻碍了后续单体向反应界面的扩散, 使扩散速率减慢。HCTT单体较长的骨架阻碍了皮层紧密堆积, 最终皮层堆积松散, 形成较大的孔隙, 表现为LNMs的疏松多孔结构^[30]。随着后处理时间的增

加, HCTT/PIP与TMC在水/油界面上充分反应, 使形成的活性层逐渐完整, 膜的表面变得连续且致密, 膜的孔径减小, 通量下降, 截留率提高。由图11(b)和11(c)可以看出, 在同一种染料/盐的混合溶液中, LNMs对 Na_2SO_4 的截留率稍大于对NaCl的截留率, 这是因为膜表面的负电荷对二价阴离子的静电排斥比一价阴离子强, 即对硫酸盐的截留作用大于氯盐^[31]。对比图11(d)和11(e)中带有不同盐的同一种染料的截留率, 可以看出LNMs对CR的截留率稍大于对MB的截留率。这可能是由于CR水合半径大于MB, 加上相邻染料分子芳环之间的疏水作用, 使CR更易在水溶液中形成簇, 在膜孔或表面沉积^[32-34]。由图11可知, 当后处理时间为15 min时通量和截留率达到了较好的平衡, 说明在两相之间已经形成连续的超薄褶皱疏松聚合层。当后处理时间 >20 min时, LNMs脱水严重, 膜的交联度增加, 纯水通量由后处理5 min时的 $172.82 \text{ LMH} \cdot \text{bar}^{-1}$ 降至25 min时的 $27.18 \text{ LMH} \cdot \text{bar}^{-1}$, LNMs的渗透性显著下降。

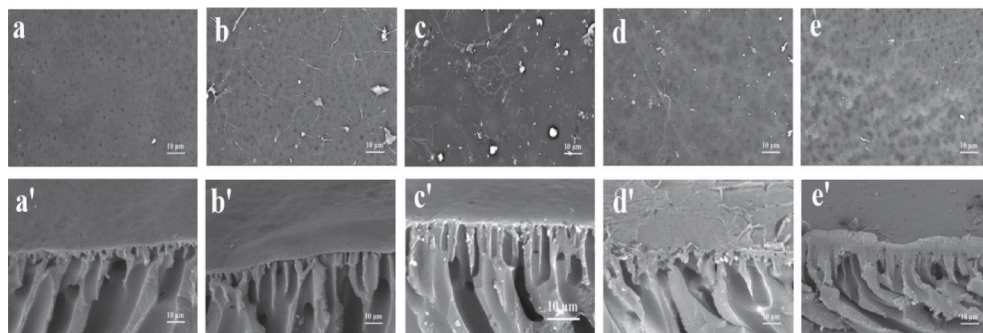


图10 不同后处理时间下LNMs的SEM图: (a、a') 5 min; (b、b') 10 min; (c、c') 15 min; (d、d') 20 min; (e、e') 25 min; (a~e) 膜表面SEM; (a'~e') 膜截面SEM。

Figure 10 SEM images of LNMs membranes with different post-treatment time: (a、a') 5 min; (b、b') 10 min; (c、c') 15 min; (d、d') 20 min; (e、e') 25 min; (a~e) Surface of the membrane; (a'~e') Cross-section of the membrane.

综合考虑, 当后处理时间为15 min时, LNMs的结构相对完整、染料截留率 $>90\%$ 、盐截留率 $<15\%$, 表现出了优异的染料/盐分离选择性, 选择15 min作为最佳后处理时间。

3.3.2 不同后处理温度LNMs的表征和性能分析

图12展示了不同后处理温度下LNMs的FT-IR图。在 $40\sim 60^\circ\text{C}$ 范围内, 2244 cm^{-1} 处 $\text{C}\equiv\text{N}$ 吸收峰的强度下降, 说明在该温度区间内, 温度的升高会促进IP反应, TMC与PIP/HCTT的IP反应程度进一步提高, 从而提高膜的交联度。

然而, 当温度进一步升高时, $\text{N}-\text{C}=\text{O}$ 峰的程度显著减弱, 可能是高温条件诱发官能团降解、氧化或脱水, 以及膜面微结构塌陷、致密或与基底部分融合。综合考量, 60°C 为最优后处理温度, 可在充分交联的同时保持结构完整。

由图13(a) LNMs 40°C 的表面SEM图、图13(a') LNMs 40°C 的截面SEM图可以看出, 当后处理温度为 40°C 时, IP反应不充分, 可观察到基膜的微孔结构。随着温度升高, 基膜表面出现明显褶皱结构, 图13(a')中显示膜表面分布有均

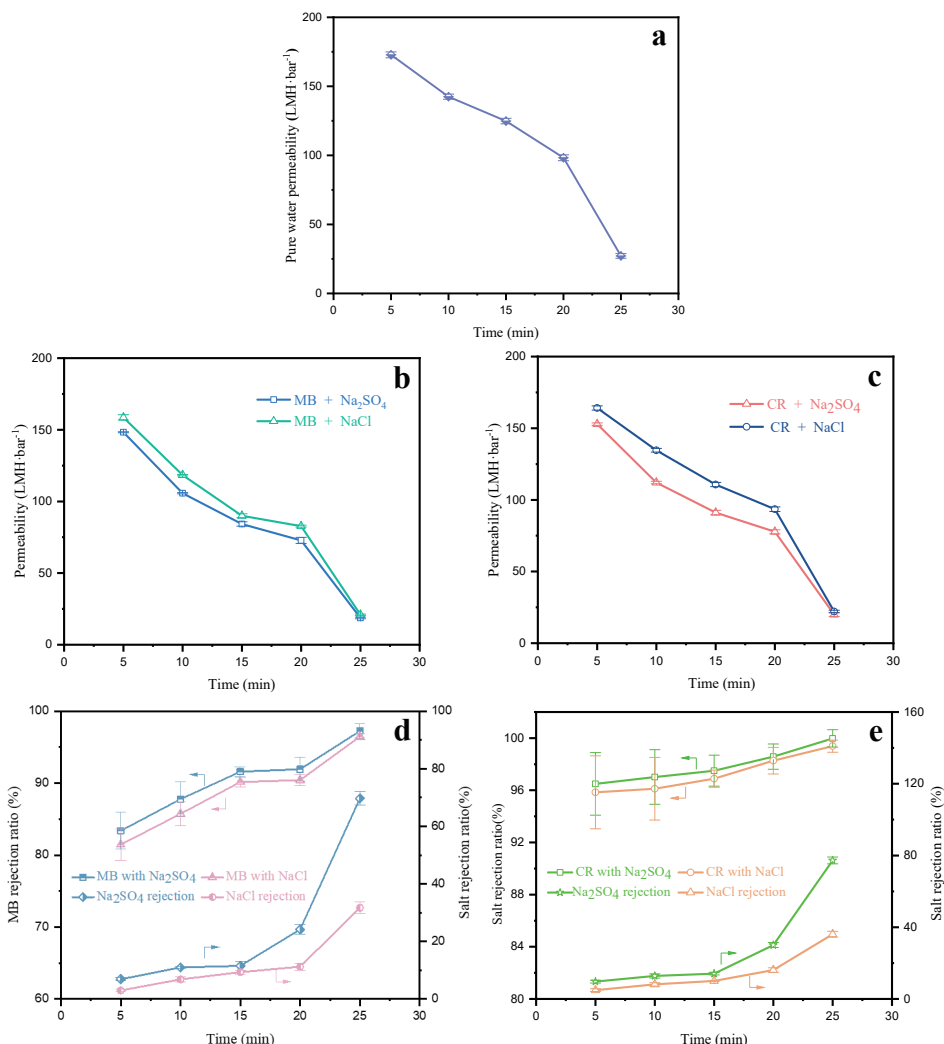


图 11 不同后处理时间下 LNM 膜的通量和截留率: (a) 纯水通量; (b) MB+Na₂SO₄、MB+NaCl 分离体系的通量; (c) CR+Na₂SO₄、CR+NaCl 分离体系的通量; (d) MB+Na₂SO₄、MB+NaCl 分离体系的截留率, (e) CR+Na₂SO₄、CR+NaCl 分离体系的截留率。

Figure 11 Permeability and rejection ratio of LNM membranes with different post-treatment time: (a) Pure water permeability; (b) Permeability of MB+Na₂SO₄ and MB+NaCl separation systems; (c) Permeability of CR+Na₂SO₄ and CR+NaCl separation systems; (d) Rejection ratio of MB+Na₂SO₄ and MB+NaCl separation systems; (e) Rejection ratio of CR+Na₂SO₄ and CR+NaCl separation systems.

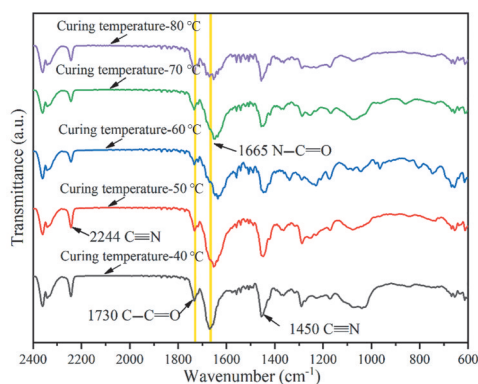


图 12 不同后处理温度下 LNM 膜的 FT-IR 图。

Figure 12 FT-IR spectra of LNM membranes prepared at different post-treatment temperature.

匀的颗粒状凸起。这一现象归因于温度升高促进油相单体 TMC 与水相单体的交联反应, 形成更致密的选择层。然而, PIP 与 HCTT 反应生成的长分子链产生的位阻效应阻碍了致密层的均匀沉积, 从而形成具有更大比表面积的褶皱结构, 这种结构有利于提高染料/盐的分离选择性。值得注意的是, 当后处理温度升至 80 °C 时, 致密层过度沉积形成连续致密的选择层, 反而导致盐截留率升高, 降低了染料/盐的分离选择性。

随着后处理温度从 40 °C 升高到 80 °C, LNM 的纯水通量显著降低 (图 14(a)), 而 4 种染

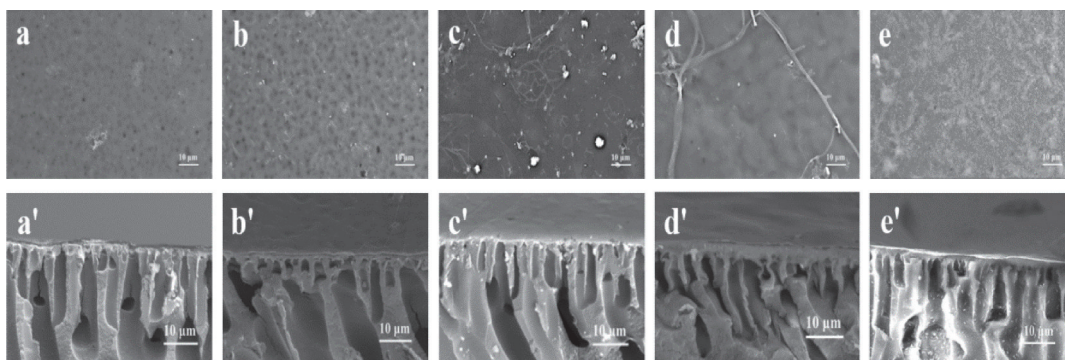


图13 不同后处理温度下LNMs的SEM图: (a、a') 40 °C; (b、b') 50 °C; (c、c') 60 °C; (d、d') 70 °C; (e、e') 80 °C; (a~e) 膜表面; (a'~e') 膜截面。

Figure 13 SEM images of LNMs membranes at different post-treatment temperatures: (a、a') 40 °C; (b、b') 50 °C; (c、c') 60 °C; (d、d') 70 °C; (e、e') 80 °C; (a~e) Surface of the membrane; (a'~e') Cross-section of the membrane.

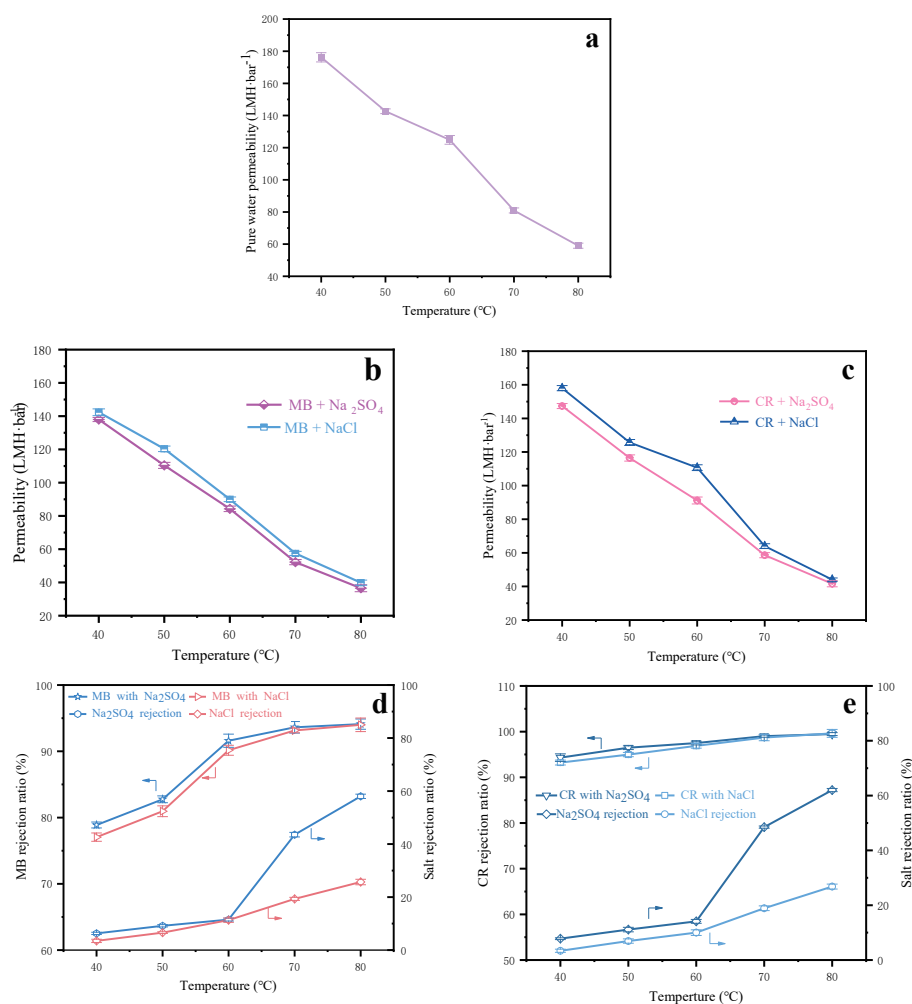


图14 不同后处理温度下LNMs的通量和截留率: (a) 纯水通量; (b) MB+Na₂SO₄、MB+NaCl分离体系的通量; (c) CR+Na₂SO₄、CR+NaCl分离体系的通量; (d) MB+Na₂SO₄、MB+NaCl分离体系的截留率; (e) CR+Na₂SO₄、CR+NaCl分离体系的截留率。

Figure 14 Permeability and rejection rate of LNMs membranes prepared at different post-treatment temperature: (a) Pure water permeability; (b) Permeability of MB+Na₂SO₄ and MB+NaCl separation systems; (c) Permeability of CR+Na₂SO₄ and CR+NaCl separation systems; (d) Rejection ratio of MB+Na₂SO₄ and MB+NaCl separation systems; (e) Rejection ratio of CR+Na₂SO₄ and CR+NaCl separation systems.

料/盐体系的通量均呈下降趋势(图14(b)~(c))。这是因为高温促进了聚合物链的运动和交联反应,使得膜的活性层变得更加致密,孔径减小,从而增加跨膜阻力。盐的水合离子半径遵循以下规律: SO_4^{2-} (0.38 nm) $>$ Na^+ (0.36 nm) $>$ Cl^- (0.33 nm)。由于 SO_4^{2-} 的半径比 Cl^- 大, SO_4^{2-} 在负电荷膜表面产生的静电排斥作用比 Cl^- 更强^[35];同时,Donnan效应使 SO_4^{2-} 比 Cl^- 受到更强的静电排斥^[36-37],因此 Na_2SO_4 的截留率大于 NaCl 。当后处理温度升至60℃时,纯水通量为124.84 $\text{LMH}\cdot\text{bar}^{-1}$,染料截留率 $>90\%$,盐截留率 $<15\%$ 。通量虽略有下降,但染料截留率显著提升,说明此时选择层结构更完善,分离性能更优。综上,后处理温度为60℃、后处理时间为15 min为最佳参数。

3.4 LNMs的分离性能

图15为LNMs连续运行10 h的稳定性。从图15可以看出,CR和 Na_2SO_4 截留率在测试的10 h内相对稳定,CR截留率在90%附近波动, Na_2SO_4 截留率在10%左右浮动,体现了优异的染料/盐的分离性能。但是LNMs的通量有所下降,这是因为在长时间运行中,染料聚集在膜表面或在膜孔中,导致传质阻力上升,通量降低^[38-39]。LNMs表现出良好的运行稳定性和高选择分离性

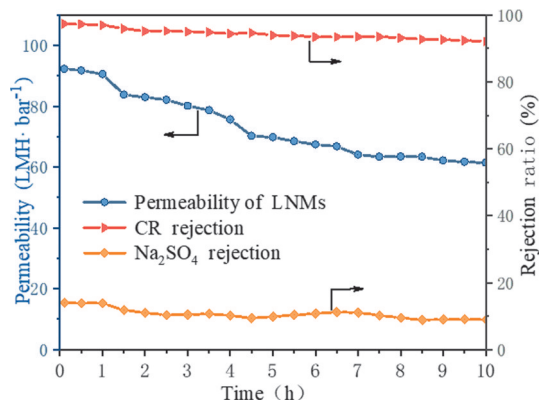


图15 LNMs的分离稳定性。

Figure 15 The separation stability of LNMs membranes.

能,在处理染料废水方面具有应用潜力。

图16(a)显示了LNMs对污染物CR的抗污染性能,结果表明LNMs具有良好的水渗透性能和抗污染性能。为了评价其抗污染性能,计算了3次循环的 R_{FRR} 、 R_t 、 R_r 、 R_{ir} ,结果如图16(b)所示。经过3次循环之后, R_{FRR} 高达88.8%,这主要是由于膜的亲水性^[40]有利于水分子的吸附和膜表面水合层的形成,该水合层可减少污染物沉积和膜孔堵塞,从而增强其渗透性和抗污染性^[41]。不可逆污染指数 R_{ir} 约为11.2%,表明膜表面及膜孔经过清洗之后能较好地除去污染物,说明制备的LNMs具有良好的运行稳定性和抗污染性能。

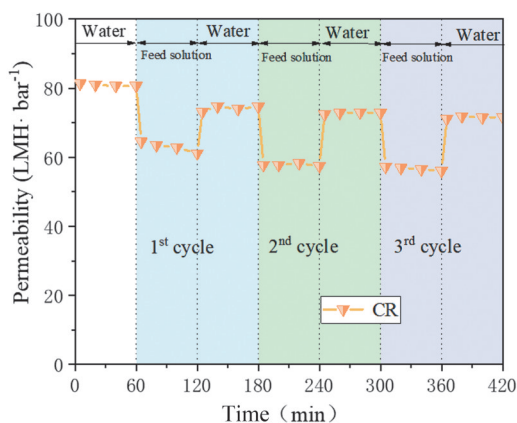
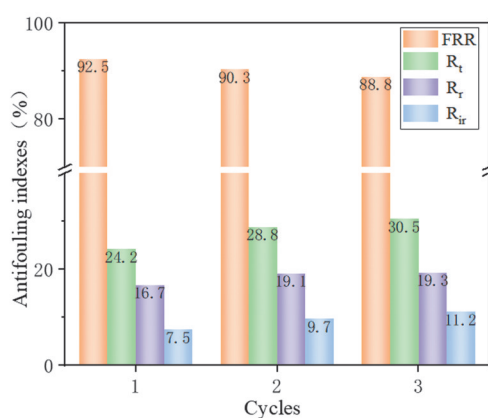


图16 LNMs的循环通量(a)和抗污染能力(b)。

Figure 16 The cyclic flux (a) and anti-pollution capability (b) of LNMs membranes.



4 结论

本文主要围绕PAN膜、HPAN膜及LNMs的制备进行研究,探究不同PAN质量分数、LiCl质量分数、水解时间与温度、后处理时间与温度对膜微观结构和染料/盐分离选择性的影响。结果显示:

(1) 制备PAN膜时,铸膜液中PAN最佳质量分数为15%,LiCl最佳质量分数为2%。

(2) 制备HPAN时,提高水解时间和温度均可增加膜的水解程度,最佳水解温度和时间分别为50℃、1 h。

(3) LNMs的后处理时间和温度对膜的选择

层和孔径有影响。当后处理温度为 60 °C、当后处理时间为 15 min 时, LNM 表现出最优的染料/盐分离性能, 对染料的截留率 >90%, 对

Na₂SO₄、NaCl 的截留率 <15%。性能最佳的 LNM 在 3 次循环后仍可以保持较高的恢复率, 体现了良好的抗污染性能。

参考文献

- 1 Guo S, Wan Y, Chen X, et al. Loose nanofiltration membrane custom-tailored for resource recovery [J]. *Chemical Engineering Journal*, **2021**, 409: 127376.
- 2 Pei T F, Deng M, Ma C, et al. Loose nanofiltration membranes based on interfacial glutaraldehyde-amine polymerization for fast and highly selective dye/salt separation [J]. *Chemical Engineering Journal*, **2022**, 450(2): 138057.
- 3 Kong P, Sun Z S, Gui H, et al. Advances in the application of graphene oxide composite loose nanofiltration membranes for dye and salt separation [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **2024**, 12(6): 114278.
- 4 Al-Tohamy R, Ali S S, Li F H, et al. A critical review on the treatment of dye-containing wastewater: Ecotoxicological and health concerns of textile dyes and possible remediation approaches for environmental safety [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, **2022**, 231: 113160.
- 5 Van der Bruggen B, Curcio E, Drioli E. Process intensification in the textile industry: The role of membrane technology [J]. *Journal of Environmental Management*, **2004**, 73(3): 267-274.
- 6 Liu X F, Feng Y X, Ni Y X, et al. High-permeance Mg²⁺/Li⁺ separation nanofiltration membranes intensified by quadruple imidazolium salts [J]. *Journal of Membrane Science*, **2023**, 667: 121178.
- 7 刘鹏, 观姗姗, 谷亚新, 等. 面向染料废水处理的高通量疏松型复合纳滤膜的制备试验 [J]. 沈阳建筑大学学报 (自然科学版), **2021**, 37(2): 378-384.
- 8 Sun W E, Zhang N, Li Q, et al. Bioinspired lignin-based loose nanofiltration membrane with excellent acid, fouling, and chlorine resistances toward dye/salt separation [J]. *Journal of Membrane Science*, **2023**, 670: 121372.
- 9 樊华, 王一雯, 姜钦亮, 等. 高性能疏松纳滤膜的制备研究进展 [J]. 工业水处理, **2022**, 42(5): 1-10.
- 10 Wu D H, Zhang C B, Zhu X K, et al. Weakly-negatively-charged loose nanofiltration membranes tailored by polyethyleneimine for dye/salt separation [J]. *Journal of Water Process Engineering*, **2024**, 68: 106488.
- 11 Zhai M J, Peng H, Li K. High-performance loose nanofiltration membranes with excellent antifouling properties for dye/salt separation [J]. *Journal of Membrane Science*, **2024**, 708: 123028.
- 12 计园火. 碱水解聚丙烯腈浆粕的制备及其在活性炭纤维滤芯上的应用研究 [D]. 广州: 华南理工大学, **2023**.
- 13 李燕芬, 刘元法, 郭静, 等. 聚丙烯腈超滤膜的亲水改性及抗污染性能 [J]. 大连工业大学学报, **2020**, 39(6): 449-454.
- 14 王春奇, 张雷, 黄炎培, 等. 分子量对聚丙烯腈超滤膜的性能影响 [J]. 中国塑料, **2024**, 38(10): 1-4.
- 15 赵敏, 郭岩峰, 贾庆龙, 等. 接枝法改性聚丙烯腈纤维研究进展 [J]. 精细石油化工, **2025**, 42(1): 61-65.
- 16 Qiu Z Y, Ji X F, He C J. Fabrication of a loose nanofiltration candidate from polyacrylonitrile/graphene oxide hybrid membrane via thermally induced phase separation [J]. *Journal of Hazardous Materials*, **2018**, 360: 122-131.
- 17 Li S L, Guan Y X, Qin Y W, et al. An antifouling loose nanofiltration membrane prepared by cross-linking HPAN ultrafiltration membrane with zwitterionic polymer PEI-CA for efficient dye desalination [J]. *Desalination*, **2023**, 549: 116354.
- 18 Yu H Y, Xu L, Luo Y P, 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.
- 19 Liu T, Wang L L, Wang W L, et al. High-flux and chlorine-resistant nanofiltration membrane fabricated via phase inversion using polysulfone-b-polyglycerol hyperbranched block copolymer [J]. *Desalination*, **2024**, 575: 117314.
- 20 Yu M, Ren T X, Jin X G, et al. Theoretical and experimental research of polyelectrolyte multilayer membrane prepared by layer by layer self-assembly [J]. *Desalination*, **2024**, 580: 117561.
- 21 Xu N Y, Dou P J, Wen H, et al. In-situ growth of poly(m-phenylenediamine) in polyethylene (PE) matrix for nanofiltration membranes enabling outstanding selectivity of both mono-/di-valent ions and dyes/salt mixtures

- with enhanced water flux [J]. *Separation and Purification Technology*, **2024**, 328: 124951.
- 22 刘健淞, 潘贵达, 张峰, 等. 界面聚合法制共价有机框架膜 [J]. *化学进展*, **2025**, 37(5): 686-697.
- 23 Zhao A A, Zhang M, Bao Y M, et al. Loose nanofiltration membrane constructed via interfacial polymerization using porous organic cage RCC3 for dye/salt separation [J]. *Journal of Membrane Science*, **2022**, 664: 121081.
- 24 Cheng J, Li Z Y, Bao X, et al. A novel polyester-amide loose composite nanofiltration membrane for effective dye/salt separation: The effect of long molecule on the interfacial polymerization [J]. *Journal of Membrane Science*, **2022**, 657: 120675.
- 25 Mi Y F, Wang N, Qi Q, et al. A loose polyamide nanofiltration membrane prepared by polyether amine interfacial polymerization for dye desalination [J]. *Separation and Purification Technology*, **2020**, 248: 117079.
- 26 Guo S, Chen X, Wan Y, et al. Custom-tailoring loose nanofiltration membrane for precise biomolecule fractionation: New insight into post-treatment mechanisms [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **2020**, 12(11): 13327-13337.
- 27 吕晨伟. 聚丙烯腈超滤膜的制备及改性研究 [D]. 长春: 长春工业大学, **2018**.
- 28 尚尔慧, 陈慧龄, 贺苗苗, 等. 具有图灵结构的聚苯并咪唑耐溶剂纳滤膜的制备及性能 [J]. *高等学校化学学报*, **2023**, 44(6): 203-212.
- 29 Xu C, Shen X, Yang Y, et al. Turing structured nanofiltration membrane fabricated by sulfonated cellulose nanocrystals mediated interfacial polymerization for enhanced permeability separation performance [J]. *Separation and Purification Technology*, **2025**, 357: 130112.
- 30 Li Q, Liao Z P, Fang X F, et al. Tannic acid assisted interfacial polymerization based loose thin-film composite NF membrane for dye/salt separation [J]. *Desalination*, **2020**, 479: 114343.
- 31 Wang X L, Xue Y X, Dong S Q, et al. Poly(caffeic acid) as interlayer to enhance nanofiltration performance of polyamide composite membrane [J]. *Desalination*, **2023**, 545: 116168.
- 32 Wang Z M, Yuan S D, Wang D, et al. N-oxide zwitterionic-based antifouling loose nanofiltration membranes with superior water permeance and effective dye/salt separation [J]. *Environmental Science & Technology*, **2025**, 59(11): 5856-5865.
- 33 Fu Y X, Wang S, Liu H Q, et al. Large-area clay composite membranes with enhanced permeability for efficient dye/salt separation [J]. *Membranes*, **2025**, 15(1):25.
- 34 Wu B, Li S L, Ullah N, et al. Highly hydrophilic loose nanofiltration membrane based on a novel diaminobenzamide monomer for efficient dye/salt separation [J]. *Separation and Purification Technology*, **2025**, 360: 131005.
- 35 Liu Y, Liang S S, Qian Y H, et al. A loose nanofiltration membrane prepared by interfacial radical polymerization for dye/salt separation [J]. *Journal of Membrane Science*, **2024**, 701: 122751.
- 36 He J S, Wu H T, Ni F, et al. Mechanistic insight into developing a novel loose nanofiltration membrane for effective dye/salt separation by epigallocatechin gallate [J]. *Separation and Purification Technology*, **2023**, 318: 123983.
- 37 Boo C, Wang Y K, Zucker I, et al. High performance nanofiltration membrane for effective removal of perfluoroalkyl substances at high water recovery [J]. *Environmental Science & Technology*, **2018**, 52(13): 7279-7288.
- 38 葛宇航. 聚酰胺基疏松纳滤膜的制备及其在染料/硫酸钠分离中的应用研究 [D]. 杭州: 浙江理工大学, **2023**.
- 39 Kang Y, Jang J, Kim S, et al. PIP/TMC interfacial polymerization with electrospray: Novel loose nanofiltration membrane for dye wastewater treatment [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **2020**, 12(32): 36148-36158.
- 40 Ding C T, Zhang M M, Lyu B H, et al. Micropore engineering of polyamide loose nanofiltration membrane for efficient dye/salt separation [J]. *Journal of Membrane Science*, **2024**, 705: 122932.
- 41 Gai W Q, Hu S A, Li Z Q, et al. Facilely prepare ultra-high molecular weight polypropylene loose nanofiltration membrane for efficient dye/salt separation [J]. *Desalination*, **2024**, 587: 117928.

Research on the Preparation and Separation Performance of Loose Nanofiltration Membranes for Treating Dyeing and Printing Wastewater

WAN Jia-xin, HU Yu-hao, GU Wen-xuan, CHEN Jing-kun, HUANG-Hao, LI Hao-shuo*, YU Shou-wu*
(School of Materials Science and Engineering, North China University of Science and Technology,
Tangshan 063210, China)

Abstract The separation of salts and dyes from dyeing wastewater facilitated not only dye recovery but also subsequent wastewater treatment. In this study, a polyacrylonitrile (PAN) flat-sheet membrane was fabricated via phase inversion with a casting solution containing 15% PAN and 2% LiCl, and the hydrolyzed PAN membrane (HPAN) was prepared at 50 °C for 1 hour, and subsequently used as a substrate to fabricate loose nanofiltration membranes (LNMs) through interfacial polymerization and post-treatment at 60 °C for 15 min. The LNMs with high selectivity for dye/salt separation were obtained. The experimental results of dye/salt separation with LNMs showed that pure water flux was 125 LMH·bar⁻¹, the rejection ratio for both Congo Red (CR) and Methylene Blue (MB) was higher than 90% and the rejection ratio for both Na₂SO₄ and NaCl was lower than 15%. The membranes maintained stable separation performance for CR/Na₂SO₄ mixtures over 10 h of continuous operation. Furthermore, after three filtration cycles, the LNMs showed excellent antifouling properties with a flux recovery ratio of 88.8%.

Keywords Loose nanofiltration membrane, Polyacrylonitrile, Interface polymerization, Dye/salt separation

* Corresponding author: LI Hao-shuo, E-mail: 18931575204@163.com; YU Shou-wu, E-mail: yushouwu@ncst.eud.cn.