

# CMC/PPy/PVDF 复合膜的制备 及其染料/盐分离性能

唐峰玲, 杨景, 张子旭, 刘子天, 马文松, 程琦, 杨旭, 徐美娜,  
王启莹, 尚慧洋, 吴昊, 何瑗衫, 林立刚\*

(天津工业大学材料科学与工程学院, 省部共建分离膜与膜过程国家重点实验室, 天津 300387)

**摘要:** 在印染废水处理中, 如何高效地分离染料/盐废水是一个亟待解决的问题. 为实现高效染料/盐选择性分离及提高膜的通量, 以聚偏氟乙烯(PVDF)为基膜, 在单宁酸辅助下羧甲基纤维素(CMC)凝胶通过层层交联的方式构建稳定的凝胶层以减少膜污染、提高膜通量, 然后在其表面聚合聚吡咯以制备复合膜, 进一步提高截留率. 重点研究了膜的微观结构、亲水性、荷电性以及染料/盐分离特性及运行稳定性. 结果表明, 该膜对5种典型染料均具有较高的截留率( $>99\%$ )且对纯水保持较高的通量 $[91.7 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})]$ , 膜还具有良好的染料/盐分离性能(染料截留率 $>99\%$ , 盐截留率 $<6\%$ ).

**关键词:** 水凝胶; 聚吡咯; 膜分离; 染料/盐分离

**中图分类号:** TQ028.8 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-8924(2024)05-0117-08

**doi:** 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2024.05.014

当前, 纺织、食品、造纸等行业迅速发展, 大量的染料和无机盐被排放到水环境中, 对生态环境产生了极大的影响. 此外, 由于印染废水中含有大量的盐分, 使得污水处理工艺变得复杂, 难以有效地进行有机物的生物降解, 其排放将给生态环境与人体健康带来严重的危害<sup>[1-2]</sup>. 因此, 从染料废水中分离和回收染料/盐混合物是必要的<sup>[3]</sup>. 通过膜分离技术对印染废水进行处理以实现染料/盐分离和回收是一个行之有效的方法<sup>[4]</sup>. 但能够高效实现印染废水处理的分离膜, 必须具有良好的渗透性、选择性. 传统的纳滤膜对印染废水中的染料和盐均有高截留率, 很难将其高效分离与回收. 制备一种能够同步提升渗透通量和染料/盐选择性的分离膜成为解决印染

废水处理这一难题的重要途径之一.

近年来, 水凝胶的研究已成为研究领域的热门之一. 水凝胶是一种由亲水性高分子经化学或物理作用交联形成三维网状结构的新型功能材料. 水凝胶具有强亲水性, 能够保持溶胀状态<sup>[5-6]</sup>. 水凝胶已广泛应用于药物释放载体<sup>[7]</sup>、组织工程<sup>[8]</sup>、吸附<sup>[9]</sup>等多个领域. 纤维素基水凝胶作为亲水性纤维素基材料, 具有成本低、绿色环保和可降解等优点<sup>[10]</sup>. Cai等<sup>[11]</sup>以海藻酸钠为基质、聚乙二醇为致孔剂、纳米纤维素和羧化多壁碳纳米管为添加剂, 制备了一种新型自支撑水凝胶松散纳滤膜. 该膜不仅对染料/盐溶液表现出出色的分离效率, 而且还具有优异的亲水性和抗污染性. Li等<sup>[12]</sup>通过浸没法制得的纤维素

收稿日期: 2024-03-04; 修改稿收到日期: 2024-04-17

基金项目: 国家自然科学基金项目(22078244); 全国大学生创新创业训练项目(202310058013)

第一作者简介: 唐峰玲(2000-), 女, 海南儋州人, 硕士生, 主要从事分离膜的研究. \* 通讯作者, E-mail: phdlinligang@163.com

引用本文: 唐峰玲, 杨景, 张子旭, 等. CMC/PPy/PVDF 复合膜的制备及其染料/盐分离性能[J]. 膜科学与技术, 2024, 44(5): 117-124.

Citation: Tang F L, Yang J, Zhang Z X, et al. Preparation of CMC/PPy/PVDF composite membrane and its dye/salt separation performance[J]. Membrane Science and Technology(Chinese), 2024, 44(5): 117-124.

水凝胶不仅耐油性好,而且在分离乳化油过程中表现出高通量.此外,优化凝胶层的结构特性对提高膜的分离性能具有重要意义.由于聚吡咯(PPy)具有较高的化学稳定性,易于制备,更重要的是,纤维素凝胶中的羟基能通过氢键与聚吡咯的—NH—键相互作用,可用于优化凝胶层的结构特性.

本研究利用单宁酸的自聚合性质,以聚偏氟乙烯(PVDF)为基膜,在单宁酸辅助下羧甲基纤维素(CMC)通过层层交联的方式构建稳定的凝胶层,然后在其表面聚合聚吡咯以制备复合膜,并探究了膜的微观结构、亲水性、Zeta 电位和染料/盐分离性能.

1 实验部分

1.1 实验材料

材料:PVDF,比利时 Solvay 公司;聚乙二醇(PEG-1000)、CMC、N-甲基吡咯烷酮(NMP)、环氧氯丙烷(ECH)、硫酸钠( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ),分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司;无水乙醇、盐酸(HCl)、氯化钠(NaCl)、氯化镁( $\text{MgCl}_2$ )、硫酸镁( $\text{MgSO}_4$ ),分析纯,天津市风船化学试剂科技有限公司;单宁酸

(TA)、三(羟甲基)氨基甲烷(Tris)、硫酸铁水合物( $\text{Fe}_2\text{S}_3\text{O}_{12} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ )、吡咯(Py),分析纯,阿拉丁生物科技有限公司;氯化锂(LiCl),分析纯,上海巨枫化学科技有限公司.

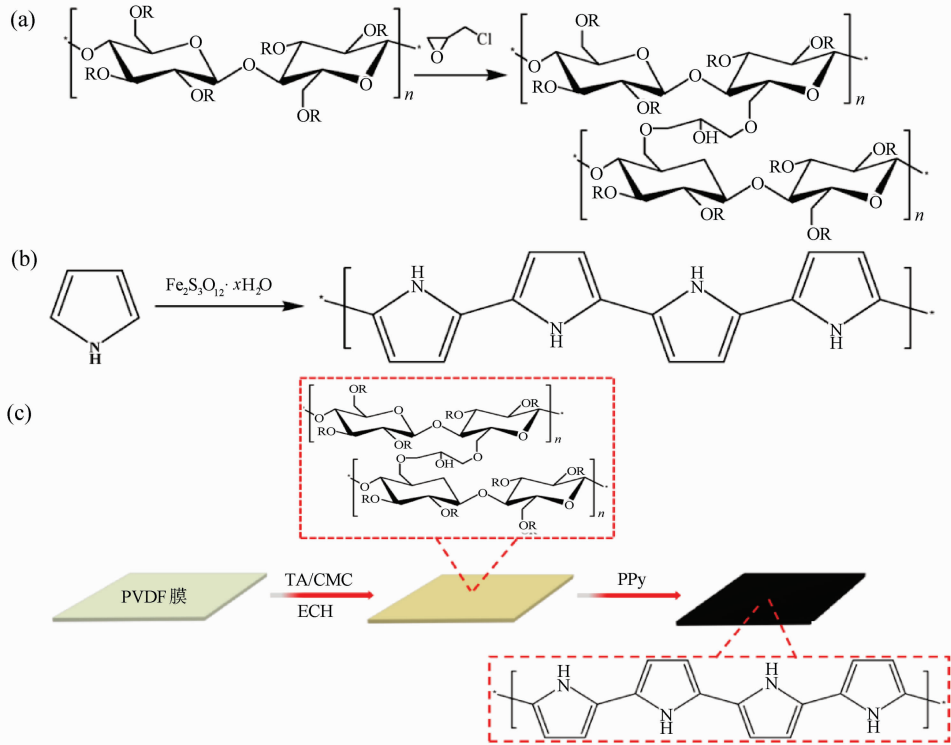
1.2 改性膜的制备

1.2.1 PVDF 膜的制备

采用相转化法制备 PVDF 基膜,向三口烧瓶中连续添加 8 g PVDF、2 g PEG、2 g LiCl 和 63 g NMP,随后将三口烧瓶放入 65 °C 油浴锅中,通过加热搅拌 12 h 得到铸膜液,然后,在 65 °C 的真空烘箱中过夜脱泡.将铸膜液倒在干净的玻璃板上,用厚度为 200  $\mu\text{m}$  刮膜棒进行刮膜得到液态膜,在空气中预蒸发 20 s 后,将覆盖有液态膜的玻璃板缓慢地放置于凝固浴中,其中凝固浴为去离子水,得到 PVDF 膜,然后将其浸泡于去离子水中 24 h 后备用.

1.2.2 羧甲基纤维素/聚吡咯改性膜(M-CMC-PPy)的制备

改性膜制备过程如图 1 所示.通过层层交联方式制备 CMC 水凝胶改性 PVDF 膜.首先将 0.1 g CMC 和 0.2 g TA 同时溶于 100 mL Tris 缓冲溶液( $\text{pH}=8.5$ ,质量分数 0.6%)中,得到 CMC/TA 改



(a) CMC 交联反应;(b) PPy 聚合反应;(c) 制备过程示意图

图 1 改性膜制备过程

Fig. 1 Preparation process of modified membrane

性溶液. 将所制得的 PVDF 膜固定在沉积盒中, 并单面浸泡在 30 mL 改性溶液中置于恒定速度 (100 r/min) 的摇床中振荡 2 h, 反应结束后, 用去离子水冲洗除去不稳定的颗粒, 得到初步的 CMC 改性 PVDF 膜. 其次, 将改性 PVDF 膜浸泡于配制 30 mL CMC 的溶液、2 mL 的 5% ECH 的乙醇溶液中, 在摇床中振荡均匀, 再放入 70 °C 烘箱中, 热交联 4 h. 并再次浸泡于 CMC/ECH 的乙醇溶液中, 在摇床中振荡均匀, 再次放入 70 °C 烘箱中, 交联 12 h, 得到 CMC 水凝胶改性 PVDF 膜. 最后, 将 CMC 水凝胶改性 PVDF 膜浸泡于 0.025 mol/L 硫酸铁溶液中, 置于摇床中振荡 1 h, 用去离子水冲洗, 再次将膜浸泡于 0.1 mol/L Py 溶液中, 置于摇床中振荡 1 h, 得到 M-CMC-PPy 膜.

### 1.3 膜结构表征

采用傅里叶红外光谱仪 (Nicolet iS-50, 美国赛默飞公司) 对不同膜表面结构进行分析. 利用热场发射扫描电镜 (Gemini SEM500, 德国蔡司公司) 观察不同复合膜的表面形貌. 通过水接触角仪 (DSA-100, 德国克鲁斯公司) 表征不同膜表面的润湿性. 采用 Zeta 电位仪 (SurPASS, 德国安东帕公司) 测试 pH 条件下膜表面的荷电性. 采用毛细流孔径仪 (Porolux 1000, 德国 porometer 公司) 测量膜的孔径.

### 1.4 膜的分离性能测试

用自制的错流过滤测试装置测量计算渗透通量和截留率, 对膜的渗透性能进行评估 (图 2). 选用的进料液包括: (1) 质量浓度 0.1 g/L 的染料 (刚果红、直接黑 38、维多利亚蓝 B、直接红 80、考马斯亮蓝) 溶液; (2) 质量浓度 1.0 g/L 的盐 (氯化镁、氯化钠、硫酸美、硫酸钠) 溶液.

将膜在几乎不加压条件 (压力表最低操作压力为 0.02 MPa) 下, 经过 30 min 的稳压, 通量趋于平稳后, 收集渗透液. 通量可根据式 (1) 计算:

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

式中:  $F$  为渗透通量,  $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ;  $V$  为透过液体积,  $\text{L}$ ;  $A$  为膜的有效面积,  $\text{m}^2$  ( $3.14 \times 10^{-4} \text{ m}^2$ );  $t$  为测试时间,  $\text{h}$ .

利用紫外可见分光光度计 (UV) 测定进料液和渗透液中染料的吸光度. 染料截留率根据式 (2) 计算:

$$R = \frac{C_i - C_p}{C_i} \times 100\% \quad (2)$$

式中:  $R$  为染料的截留率, %;  $C_i$  和  $C_p$  分别为进料液和渗透液的染料溶液最大吸光度.

由于盐的电导率与其浓度成正比, 因此使用电导率仪测定膜分离前后溶液的电导率. 盐的截留率根据式 (3) 计算:

$$R' = \frac{C_{is} - C_{ps}}{C_{is}} \times 100\% \quad (3)$$

式中:  $R'$  为盐的截留率, %;  $C_{is}$  和  $C_{ps}$  分别为进料液和渗透液盐的电导率.



图2 过滤装置示意图

Fig. 2 Schematic diagram of filtration device

## 2 结果与讨论

### 2.1 膜表面形貌表征

使用扫描电镜 (SEM) 和原子力 (AFM) 对不同膜的结构进行分析, 结果如图 3 所示.

由图 3 可知, 原膜 (M-PVDF) 表面呈现较多不均匀的孔, 且膜表面较为平滑. 当在膜表面构建 CMC 水凝胶时, 羧甲基纤维素改性膜 (M-CMC) 表面出现松散且不规则的三维网络结构. 进一步引入聚吡咯 PPy 时, 不规则的三维网络结构的表面上覆盖了粗糙连续的 PPy 层. 此外, CMC 和 PPy 的沉积对膜的厚度没有太明显的变化, 表明制备的凝胶层较薄. 同样地, 对膜的粗糙度进行表征. 与 M-PVDF 膜相比, M-CMC 膜的粗糙度有所增加, 说明三维网状结构会增大膜表面的粗糙度. 引入 PPy 后, 膜表面粗糙度略有减少, 但与 M-PVDF 膜相比, M-CMC-PPy 膜的粗糙度增大. 根据 Cassic 理论: 亲水性表面粗糙度进一步提高, 接触角会进一步降低. 三维网状结构的产生使得膜表面的粗糙度提高, 从而提升膜的浸润性.

### 2.2 红外光谱和 X-射线光电子能谱的表征

通过红外光谱和 X-射线光电子能谱 (XPS) 对不同膜表面的化学结构与组成进行表征, 结果如图 4 所示.

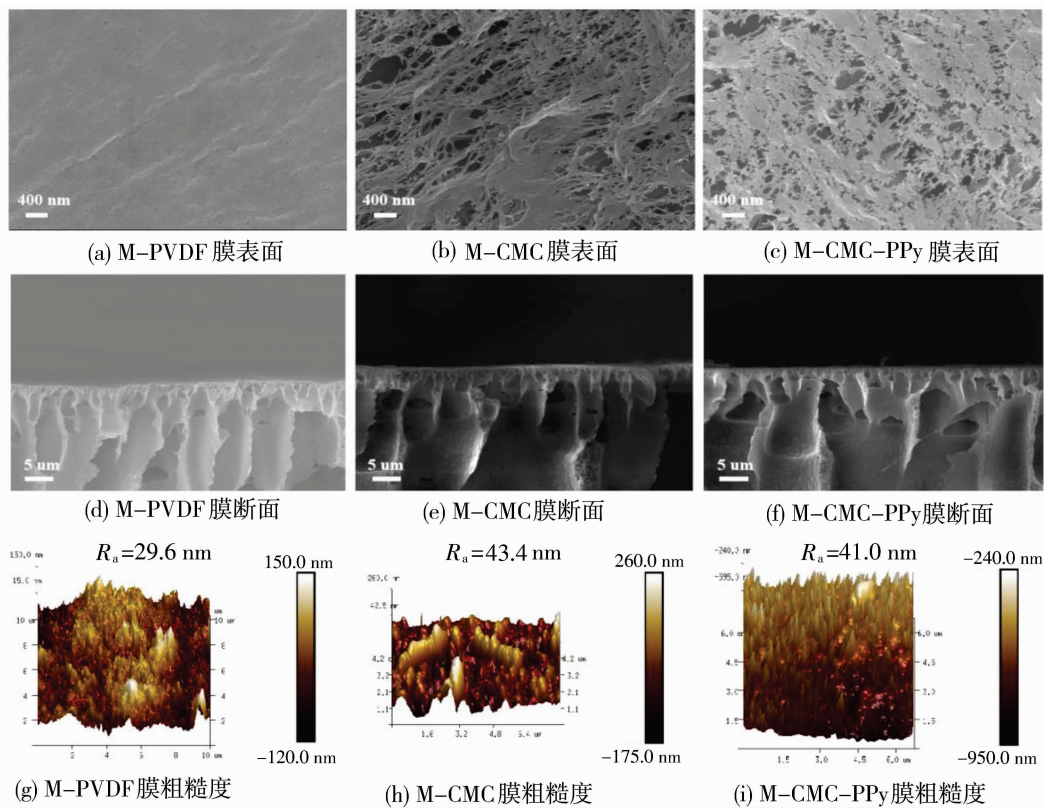


图 3 不同膜的 SEM 和 AFM 的表征

Fig. 3 SEM and AFM characterization of different membranes

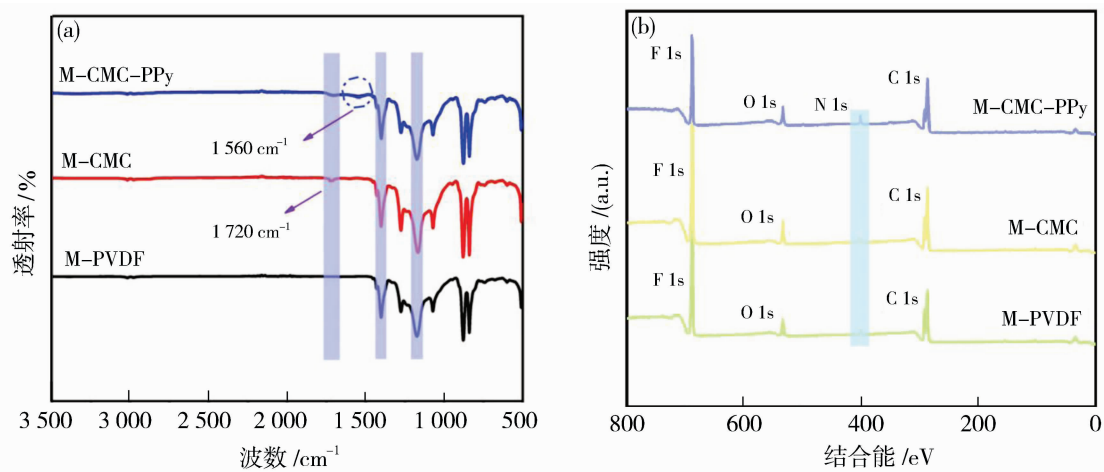


图 4 不同膜的红外光谱图(a)和 XPS 图谱(b)

Fig. 4 FTIR (a) and XPS spectra (b) of different membranes

由图 4(a)可知,红外光谱中  $1400$ 、 $1170\text{ cm}^{-1}$  处的特征峰是 PVDF 的特征峰. 与 M-PVDF 膜相比,M-CMC 膜在  $1720\text{ cm}^{-1}$  处出现了 1 个新的特征峰,归因于 CMC 中羧甲基的  $\text{C}=\text{O}$  特征吸收峰. 当聚吡咯负载到水凝胶膜表面时,在  $1560\text{ cm}^{-1}$  处出现了新的特征峰,归因于吡咯环的振动. 证明 CMC 凝胶与 PPy 成功引入到膜表面.

由图 4(b)可知,M-PVDF 在  $286.9\text{ eV}$  (C 1s) 和  $688.8\text{ eV}$  (F 1s) 处观察到较强的特征峰,这是因为 PVDF 含有 C 和 F 两种元素,而其中观察到较弱的 (O 1s) 峰归因于膜内致孔剂的残留. 与 M-PVDF 膜相比,M-CMC 膜在  $533.3\text{ eV}$  处的 (O 1s) 特征峰强度提高. 此外,M-CMC-PPy 膜在  $401.0\text{ eV}$  处出现较为明显 N 1s 的特征峰,这些都进一步说明了



CMC 凝胶和 PPy 成功地沉积在膜表面。

2.3 膜的浸润性和 Zeta 电位表征

膜的浸润性和 Zeta 电位是影响分离效果的重要因素。通过水接触角和 Zeta 测试对不同膜表面的润湿性与 Zeta 电位进行评估,结果如图 5 所示。

由图 5(a)可知,PVDF 膜的水接触角为 70.5°。引入 CMC 后,水的接触角下降到 54.6°。这是由于 CMC 凝胶层含有大量的亲水基团使膜具有高的亲水性。PPy 在膜表面聚合后,膜的水接触角变化不明显。因此,M-CMC-PPy 膜具有良好的亲水性,对改善膜的抗污染能力有一定的帮助。

由图 5(b)可知,M-PVDF 膜显示出 -33.07 mV 的 Zeta 电位,引入 CMC 后,M-CMC 膜 Zeta

电位下降到 -39.26 mV,归因于 CMC 凝胶层在膜表面的形成。进一步加入 PPy 后,M-CMC-PPy 膜 Zeta 电位还是呈现较强的负电性。根据 Donnan 效应,带有更强负电荷的膜表面有利于膜对带同种电荷污染物的排斥性。

2.4 膜的分离性能和孔径分布测试

膜的分离能力是衡量膜使用性能的重要指标。考察不同膜对纯水的通量与刚果红截留效果,以及研究 M-CMC-PPy 膜对 5 种不同染料的分​​离性能。将 M-CMC-PPy 膜在 0.02 MPa 压力下进行测试,结果如图 6 及图 7(a)所示。此外,膜的孔径是影响其分离性能的关键。对 M-CMC-PPy 膜进行孔径的测试,结果如图 7(b)所示。

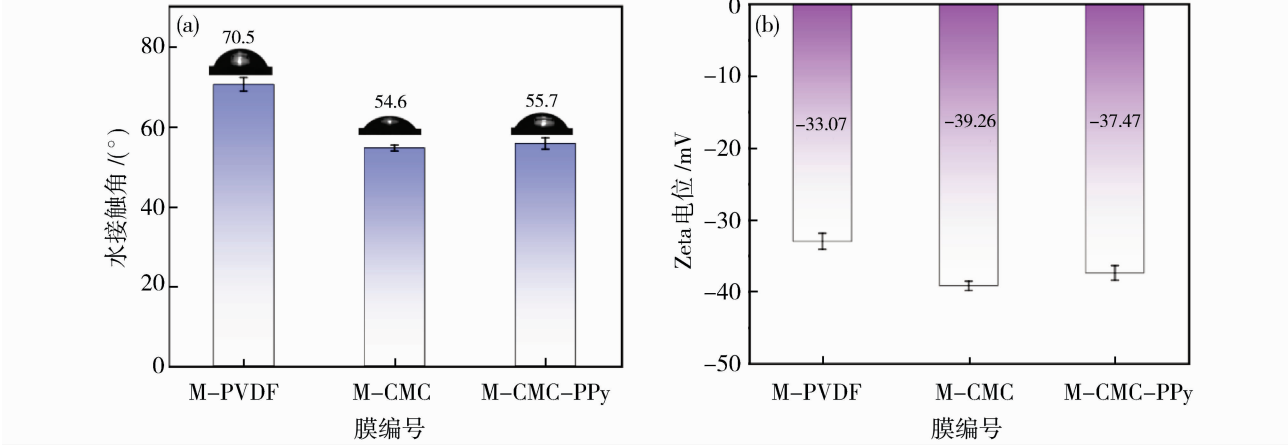


图 5 不同膜水接触角(a)和 pH=7 时的 Zeta 电位(b)  
Fig. 5 Different membranes water contact angle (a) and Zeta potential at pH=7 (b)

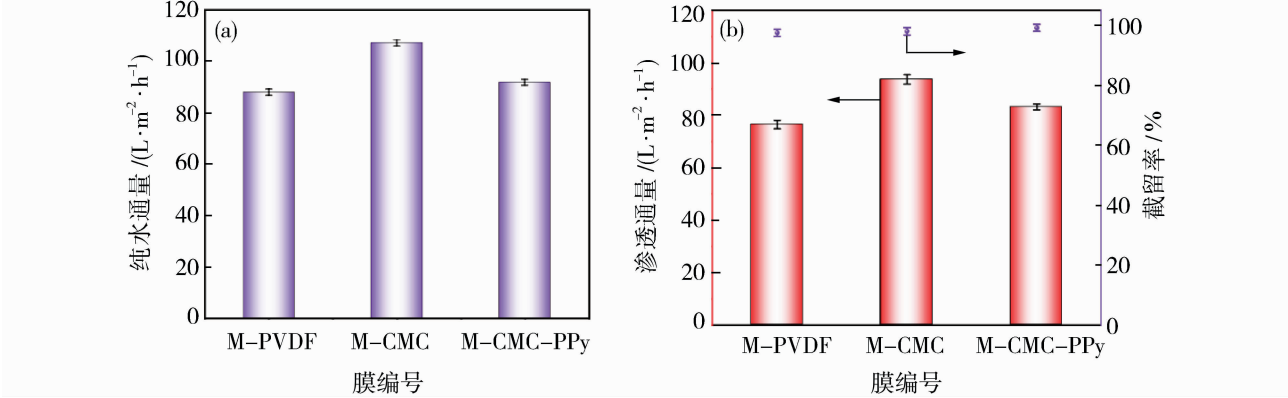


图 6 不同膜对水的通量(a)和对 CR 染料分离性能(b)  
Fig. 6 Different membranes flux to water (a) and performance for CR dye separation (b)

如图 6(a)、6(b)所示,M-PVDF 膜的水通量为 87.9 L/(m² · h),对刚果红的通量为 76.4 L/(m² · h),截留率为 97.44%,经过 CMC 改性后,M-CMC 膜的水通量增加到 107.0 L/(m² · h),对刚

果红的通量增加到 93.6 L/(m² · h),截留率略有提升为 97.95%,这是由于较薄三维网状结构的亲水凝胶层的存在导致的。当进一步加入 PPy 时,膜的水通量、刚果红通量和截留率为 91.7、83.1 L/

( $\text{m}^2 \cdot \text{h}$ )和 99.06%, 通量略有下降, 截留率有所上升. 这是由于 PPy 在膜表面形成较为致密的吡咯层

导致的. 但相较于 M-PVDF, M-CMC-PPy 膜实现了通量与截留率同步提高.

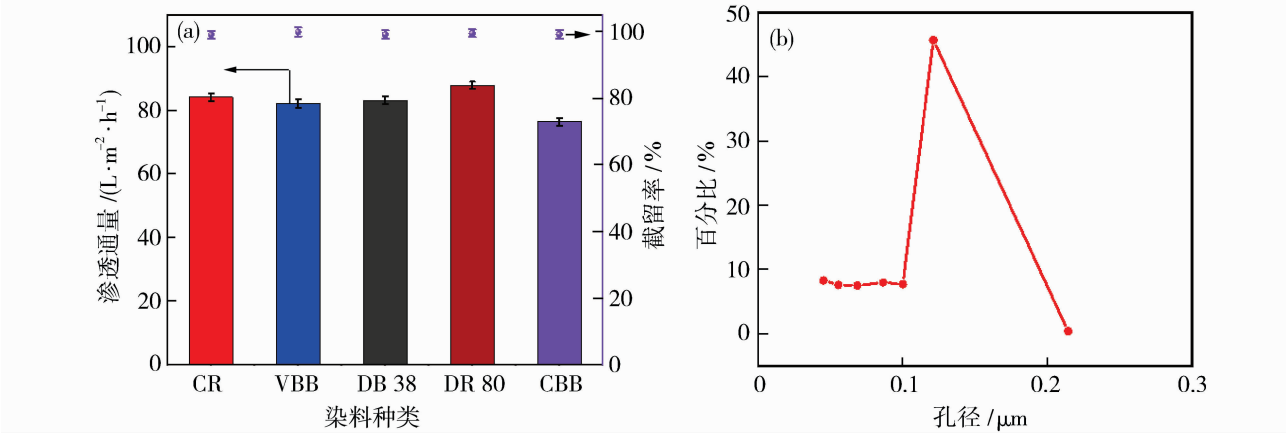


图 7 M-CMC-PPy 膜对不同类型单一染料的分离性能(a)和 M-CMC-PPy 膜的孔径分布(b)  
Fig. 7 Separation performance of M-CMC-PPy membranes for different types of single dyes (a) and pore size distribution of M-CMC-PPy membranes (b)

如图 7(a)所示, M-CMC-PPy 膜对 CR、VBB、DB 38、DR 80 和 CBB 的排斥反应率分别为 99.06%、99.86%、99.1%、99.5% 和 99.16%. M-CMC-PPy 膜对不同相对分子质量和结构的染料截留率均大于 99% 且通量保持在  $76 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$  以上. 而造成截留率和通量的差异是由染料水化、团聚、空间位阻效应、浓度极化和静电排斥等因素引起的<sup>[13]</sup>. 总体而言, M-CMC-PPy 膜对 5 种染料都具有良好的分离性能. 如图 7(b)所示, M-CMC-PPy

膜平均孔径为 121 nm, 属于微滤膜范畴.

### 2.5 膜的染料/盐分离性能和运行稳定性

为了考察膜对染料/盐的分离性能, 采用 M-CMC-PPy 膜对 CR/不同盐的二元混合体系在 0.02 MPa 压力下进行测试, 结果如图 8(a)所示. 同时, 在长期运行中保持稳定的分离性能是实际应用的关键. 因此, 在 0.02 MPa 压力下对 M-CMC-PPy 膜的长期稳定性进行了研究, 结果如图 8(b)所示.

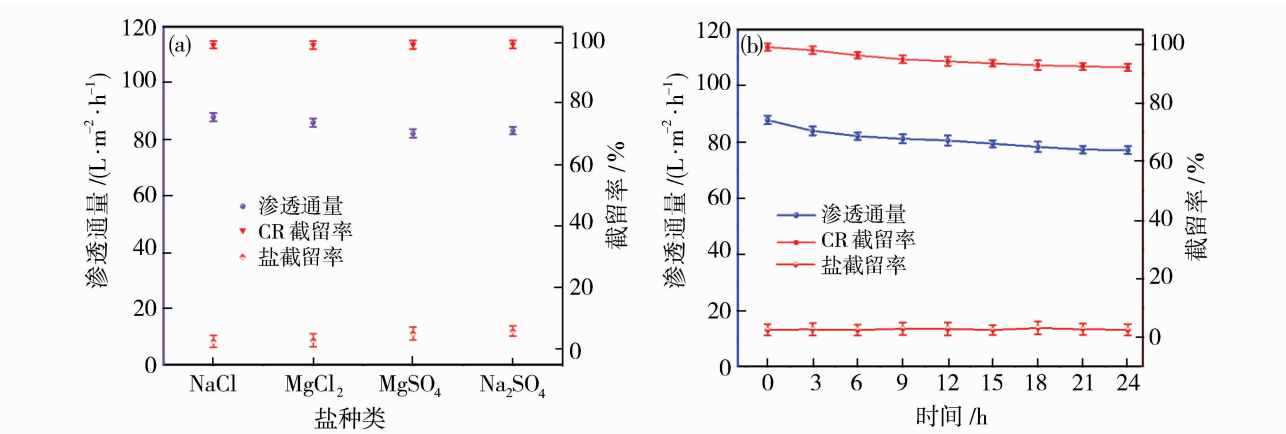


图 8 M-CMC-PPy 膜对 CR/盐混合体系的分离性能(a)和 CR/NaCl 的长期运行稳定性(b)  
Fig. 8 Separation performance of M-CMC-PPy membrane for CR/salt mixed system (a) and long-term operational stability of CR/NaCl (b)

如图 8(a)所示, M-CMC-PPy 膜对刚果红的截留率保持在 99% 以上, 渗透通量保持在  $82 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$  以上. 同时, 对上述 4 种无机盐的截留率趋势

为  $\text{NaCl}$  (2.52%) <  $\text{MgCl}_2$  (2.85%) <  $\text{MgSO}_4$  (5.13%) <  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (5.92%), 不同无机盐截留率差异是由筛分效应与唐南效应共同作用的效果引起

的,不同无机盐溶液的渗透通量差异是由于二价无机盐比一价无机盐导致更严重的膜污染和  $\text{Mg}^{2+}$  离子比  $\text{Na}^+$  离子更容易污染膜引起的<sup>[14-15]</sup>. 以上的测试结果,说明该膜表现出优异的染料/盐分离选择性.

如图 8(b)所示,经过 24 h 的连续分离后,M-CMC-PPy 膜的渗透通量保持在  $75\text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$  以上,且对 CR 保持了较高截留( $>92\%$ )和低盐截留

( $<5\%$ ). 其中,水通量的小幅度下降可能是由于染料分子在膜表面的沉积,形成了一层薄薄的滤饼层,导致水的传输阻力增加,渗透通量降低. 因此,M-CMC-PPy 膜在染料/盐分离中表现出良好的稳定性和分离性能.

表 1 总结了近年来文献中报道的染料/盐分离性能数据.

表 1 与其他文献报道的性能对比  
Table 1 Comparison of performance with other literature reports

膜种类	渗透通量/ $(\text{L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1})$	染料截留率/%	盐截留率/%	文献
$\text{TiO}_2\text{-COOH}/\text{CaAlg}$	14.1	CR: 95.9	NaCl: 9.0	[16]
$(\text{CS}/\text{NaAlg})_3/\text{HPAN}$	54.8	CR: 98.8	NaCl: 12.1	[17]
AM-PEI/HPAN	39.4	CR: 98.5	NaCl: 6	[18]
Zn-TCPP/TFN	63.7	CR: 99.8	NaCl: 1.6	[19]
TA-PEI/PES	41.5	CR: 99.8	NaCl: 8.4	[20]
M-CMC-PPy	83.12	CR: 99.06	NaCl: 2.52	本研究

如表 1 所示,将 M-CMC-PPy 膜对染料/盐分离性能与其他文献研究的结果进行比较,本工作制备的 M-CMC-PPy 膜具有高的渗透通量,并保持了良好的染料/盐分离性能,在染料/盐分离领域有广泛的应用前景.

### 3 结论

以 PVDF 为基膜,在单宁酸辅助下 CMC 通过层层交联的方式构建稳定的凝胶层以提高膜的通量,然后在其表面聚合 PPy 以制备复合膜,进一步提高截留率. 该膜 M-CMC-PPy 对 5 种染料具有较高的截留率( $>99\%$ )且对纯水保持较高的通量 $[91.7\text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})]$ . 同时,M-CMC-PPy 膜还具有良好的染料/盐分离性能(染料截留率 $>99\%$ ,盐截留率 $<6\%$ )和运行稳定性. 通过构建凝胶层制备复合膜在染料/盐分离应用方面具有一定的潜力. 在本研究中,制备的复合膜在高染料浓度和高盐浓度下的分离性能未进行深入的探究. 因此,未来的将深入探究不同浓度染料和盐对膜分离性能的影响.

### 参考文献:

[1] Li Q, Liao Z, Fang X, *et al.* Tannic acid assisted interfacial polymerization based loose thin-film composite NF

membrane for dye/salt separation[J]. Desalination, 2020, 479: 114343.

[2] Miao Q, Wang Y, Chen D, *et al.* Development of novel ionic covalent organic frameworks composite nanofiltration membranes for dye/salt separation[J]. J Hazard Mater, 2024, 465: 133049.

[3] Pei T, Deng M, Ma C, *et al.* Loose nanofiltration membranes based on interfacial glutaraldehyde-amine polymerization for fast and highly selective dye/salt separation[J]. Chem Eng J, 2022, 450: 138057.

[4] 李霞, 岳献阳, 杨红英, 等. 荷正电纳滤膜的染料脱盐性能研究[J]. 膜科学与技术, 2020, 40(5): 62-69.

[5] Wang C, Zhou G, Wang X, *et al.* Composite hydrogel membrane with high mechanical strength for treatment of dye pollutant[J]. Sep Purif Technol, 2021, 275: 119154.

[6] Xiao Z, Li Q, Liu H, *et al.* Adhesion mechanism and application progress of hydrogels[J]. Eur Polym J, 2022, 173: 111277.

[7] Kass L E, Nguyen J. Nanocarrier-hydrogel composite delivery systems for precision drug release[J]. Wires Nanomed Nanobi, 2022, 14(2): e1756.

[8] Liu B, Gu X, Sun Q, *et al.* Injectable in situ induced robust hydrogel for photothermal therapy and bone fracture repair[J]. Adv Funct Mater, 2021, 31(19): 2010779.

[9] Wan X, Rong Z, Zhu K, *et al.* Chitosan-based dual network composite hydrogel for efficient adsorption of

- methylene blue dye[J]. *Int J Biol Macromol*, 2022, 222: 725–735.
- [10] Zainal S H, Mohd N H, Suhaili N, *et al.* Preparation of cellulose-based hydrogel: A review[J]. *J Mater Res Technol*, 2021, 10: 935–952.
- [11] Cai R, Tan X, Chen Y, *et al.* Self-supported hydrogel loose nanofiltration membrane for dye/salt separation [J]. *Sep Purif Technol*, 2023, 328: 124982.
- [12] Li Z, Wang M, Li Y, *et al.* Effect of cellulose nanocrystals on bacterial cellulose hydrogel for oil-water separation [J]. *Sep Purif Technol*, 2023, 304: 122349.
- [13] Miao Q, Wang Y, Chen D, *et al.* Development of novel ionic covalent organic frameworks composite nanofiltration membranes for dye/salt separation [J]. *J Hazard Mater*, 2024, 465: 133049.
- [14] Ma B, Ding Y, Li W, *et al.* Ultrafiltration membrane fouling induced by humic acid with typical inorganic salts[J]. *Chemosphere*, 2018, 197: 793–802.
- [15] Xu T, Song J, Xiu G. Study on the cross-flow ultrafiltration of mixtures of macromolecular organic and inorganic salts[J]. *Water Sci Technol*, 2022, 85(6): 1754–1764.
- [16] Wang X, Qin W, Wang L, *et al.* Desalination of dye utilizing carboxylated TiO<sub>2</sub>/calcium alginate hydrogel nanofiltration membrane with high salt permeation[J]. *Sep Purif Technol*, 2020, 253: 117475.
- [17] Wang X, Dong S, Qin W, *et al.* Fabrication of highly permeable CS/NaAlg loose nanofiltration membrane by ionic crosslinking assisted layer-by-layer self-assembly for dye desalination[J]. *Sep Purif Technol*, 2022, 284: 120202.
- [18] Zhang L, Xu L, Yu H, *et al.* Capsaicin mimic-polyethyleneimine crosslinked antifouling loose nanofiltration membrane for effective dye/salt wastewater treatment [J]. *J Membr Sci*, 2022, 641: 119923.
- [19] Xu M, Feng X, Liu Z, *et al.* MOF laminates functionalized polyamide self-cleaning membrane for advanced loose nanofiltration [J]. *Sep Purif Technol*, 2021, 275: 119150.
- [20] Li Q, Liao Z, Fang X, *et al.* Tannic acid-polyethyleneimine crosslinked loose nanofiltration membrane for dye/salt mixture separation [J]. *J Membr Sci*, 2019, 584: 324–332.

## Preparation of CMC/PPy/PVDF composite membrane and its dye/salt separation performance

TANG Fengling, YANG Jing, ZHANG Zixu, LIU Zitian,  
MA Wensong, CHENG Qi, YANG Xu, XU Meina, WANG Qiyang,  
SHANG Huiyang, WU Hao, HE Aishan, LIN Ligang

(State Key Laboratory of Separation Membranes and Membrane Processes, School of Materials Science and Engineering, Tiangong University, Tianjin 300387, China)

**Abstract:** In dyeing and printing wastewater treatment, how to efficiently separate dye/salt wastewater is an urgent problem. This project is to achieve efficient dye/salt selective separation and improve the membrane flux. Using polyvinylidene fluoride (PVDF) as the base membrane, carboxymethylcellulose (CMC) gel assisted by tannic acid was used to construct a stable gel layer through layer-by-layer cross-linking in order to reduce membrane contamination and improve the membrane flux, and then polymerised with polypyrrole on the surface of it in order to prepare a composite membrane to further improve the rejection rate. The microstructure, hydrophilicity, electrophilicity, dye/salt separation and operational stability of the membrane were investigated. The results showed that the membrane has high rejection of five typical dyes (>99%) and high flux to pure water [91.7 L/(m<sup>2</sup> · h)], and also has good dye/salt separation performance (dye rejection >99%, salt rejection <6%).

**Key words:** hydrogel; polypyrrole; membrane separation; dye/salt separation