

DOI:10.3969/j.issn.1003-5060.2026.06.001

SA-PES 复合膜的制备表征 及其处理退浆废水的效果研究

武世洋¹, 崔康平¹, 袁新锐¹, 唐玉朝², 孙士杰³, 李海洋⁴

(1 合肥工业大学 资源与环境工程学院, 安徽 合肥 230009; 2. 安徽建筑大学 环境污染控制与废弃物资源化利用安徽省重点实验室, 安徽 合肥 230601; 3. 皖创环保股份有限公司, 安徽 宿州 234122; 4. 中新联科环境科技(安徽)有限公司, 安徽 六安 231300)

摘要:文章使用涂覆交联方式,在酸性条件下,以戊二醛为交联剂,通过原位交联和浸渍交联2种方法将不同质量分数的海藻酸钠(sodium alginate, SA)水凝胶层涂覆在聚醚砜(PES)膜表面,制备多种 SA-PES 复合膜。通过傅里叶变换红外光谱仪(Fourier transform infrared spectrometer, FTIR)、扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)、接触角测量仪、错流超滤实验等方式,对制备的超滤膜性能及处理退浆废水的效果进行了评价。结果表明,使用浸渍交联法,在 SA 质量分数为 0.10% 时制备的 SA-PES 复合膜的纯水通量为 35.6 L/(m²·h·bar),接触角为 21.78°,对退浆废水中 PVA 的截留率为 98.8%;SA-PES 复合膜的平衡膜通量为 0.890,经 500 min 超滤实验,膜通量恢复率为 0.93。研究表明浸渍交联法制备的 SA-PES 复合膜亲水性高、纯水通量高、对聚乙烯醇(PVA)的截留效果好、抗污染能力强、稳定性好,该复合膜能显著提升对退浆废水的处理效果。

关键词:超滤膜;聚醚砜(PES);退浆废水;海藻酸钠(SA);表面涂覆

中图分类号:X703.1

文献标志码:A

文章编号:1003-5060(2026)06-0721-09

Preparation and characterization of SA-PES composite membrane and its effectiveness in treating desizing wastewater

WU Shiyang¹, CUI Kangping¹, YUAN Xinrui¹, TANG Yuchao², SUN Shijie³, LI Haiyang⁴

(1. School of Resources and Environmental Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China; 2. Anhui Key Laboratory of Environmental Pollution Control and Waste Resource Utilization, Anhui Jianzhu University, Hefei 230601, China; 3. Wanchong Environmental Protection Co., Ltd., Suzhou 234122, China; 4. Zhongxin Lianke Environmental Technology(Anhui) Co., Ltd., Lu'an 231300, China)

Abstract: In this study, various SA-PES composite membranes were prepared by coating and cross-linking with different concentrations of sodium alginate(SA) on the surface of polyethersulfone(PES) membrane under acidic conditions, using glutaraldehyde as cross-linking agent, through *in-situ* cross-linking and impregnation cross-linking. The performance of the prepared ultrafiltration membrane and its effectiveness in treating desizing wastewater were evaluated through Fourier transform infrared spectrometer(FTIR), scanning electron microscope(SEM), contact angle measuring instrument, and cross-flow ultrafiltration experiments. The results showed that using the impregnation cross-linking method, the pure water flux of the SA-PES composite membrane prepared at a SA concentration of 0.10% was 35.6 L/(m²·h·bar), and the contact angle was 21.78°. The retention rates of PVA in the desizing wastewater were 98.8%. The SA-PES composite membrane has good stability and anti-

收稿日期:2024-05-21;修回日期:2024-06-28

基金项目:国家重点研发计划资助项目(2019YFC0408500);安徽省高校协同创新资助项目(GXXT-2023-046)

作者简介:武世洋(2000—),男,安徽亳州人,合肥工业大学硕士生;

崔康平(1969—),男,安徽合肥人,博士,合肥工业大学教授,博士生导师,通信作者, E-mail: cuikangping@hfut.edu.cn;

唐玉朝(1975—),男,安徽合肥人,博士,安徽建筑大学教授,硕士生导师。

fouling ability, with an equilibrium membrane flux of 0.890. After 500 minutes of ultrafiltration experiment, the membrane flux recovery rate was 0.93. This study indicates that the SA-PES composite membrane prepared by impregnation cross-linking method has high hydrophilicity, high pure water flux, good retention effect on polyvinyl alcohol(PVA), strong anti-pollution ability, and good stability, significantly improving the effectiveness in treating desizing wastewater.

Key words: ultrafiltration membrane; polyethersulfone(PES); desizing wastewater; sodium alginate(SA); surface coating

随着上浆工艺的发展,多种高分子有机化合物被大量用于上浆。在过去的几十年里,聚乙烯醇(PVA)因其优异的理化性能而成为最重要的上浆材料之一^[1]。然而,在退浆过程中,PVA从织物中被洗出并排放到水体中,产生大量废水。当大量PVA进入水体中,不仅会阻碍水体气体交换,对水生生态造成严重的威胁,同时还会通过生态系统和食物链在人体内积累,进而对人体造成危害。因此,退浆废水的高效处理获得了很多的关注,并进行了大量的研究。生物降解、混凝沉淀和高级氧化等方法相继应用于退浆废水的处理。但是,退浆废水中大量PVA的存在导致退浆废水碱性极高,可生化性很低。从而使得上述方法存在处理效率低、成本高或难以大规模应用的局限性。

膜分离技术是一种高效、低成本、低能耗的新型绿色分离技术^[2],可在不破坏PVA结构的前提下实现对PVA的高选择性分离回收,因此被认为是处理含PVA退浆废水的有效方法之一^[3]。在过去的几十年里,以聚偏氟乙烯(PVDF)、聚醚砜(PES)、聚丙烯腈(PAN)、聚砜(PSF)和聚氯乙烯(PVC)为基础,开发了各种聚合物材料来制备超滤膜^[4]。然而大多数聚合物膜的疏水性会带来膜污染和限制水分子传递的挑战,会大大缩短膜的使用寿命,同时降低其大规模应用的经济效益。

超滤膜的防污性能与膜表面的亲水性密切相关。亲水性强的膜表面会通过氢键吸引更多的水分子,形成水化层,阻断污染物分子与膜表面的接触,降低膜污染程度,从而提高水通量。因此,超滤膜表面的亲水改性被认为是一种减少污染物吸附、提高水通量和提升膜抗污染性能的可行策略。

近年来,水凝胶作为具有固有亲水性和丰富的表面官能团的功能材料在聚合物膜改性中的应用日益受到关注。利用道南效应,通过水凝胶涂层将表面电荷注入聚合物膜是一种降低膜污染、

提高膜分离能力的新策略。水凝胶涂层的亲水性,水分子在膜表面的吸附会形成一层薄薄的水层,阻止污染物附着在膜表面或孔上,从而提高膜的抗污性能^[5]。因此水凝胶材料的选用及制备方式对复合膜性能有直接影响。文献[6]采用交替浸泡工艺在PVDF膜上涂覆矿物水凝胶并将其应用于油水分离,在0.4 bar压力下,渗透率和排油率分别提高127%、99.6%,同时具有优异的亲水性、水下超疏油性能和优异的抗油垢性能;文献[7]通过引入纳米ZrO₂颗粒,优化CeO₂分散体的粒径分布,构建了一种ZrO₂-CeO₂复合超滤膜,纯水通量达到116 L/(m²·h·bar),此外复合膜表现出优异的PVA分离性能,PVA回收率接近100%,膜通量稳定在67 L/(m²·h·bar)。

海藻酸钠(sodium alginate,SA)是从海洋褐藻中提取的天然多糖,由β-d-甘露醛酸(M)和α-L-古鲁醛酸(G)单体组成,是制备生物聚合物基水凝胶的优良材料^[8]。SA水凝胶无毒、可生物降解,具有良好的成膜性能,且其分子链上具有丰富的活性基团(羧基和羟基),可通过化学交联以形成高密度的水凝胶网络。该类水凝胶作为水中有效的水合膜,具有减少污垢的特性,被认为是一种高效的膜表面改性剂^[9]。文献[10]以SA和PVA为原料制备了SA-PSF和PVA-PSF这2种高通量纳滤膜,制备的复合膜具有亲水性高、表面电荷高、膜渗透通量高等优点,其中SA-PSF复合膜通量达11.2 L/(m²·h·bar),对砷截留率达60.6%。

本研究选择PES膜作为基膜,通过在PES基膜上涂覆SA水凝胶层来制备一种新型的超滤膜,并评价其对含PVA退浆废水的分离性能及抗污染性能。为评价制备条件对膜性能的影响,本研究采用原位交联和浸渍交联2种方法制备了不同涂覆方式和不同质量分数SA的SA-PES复合膜。通过在酸性条件下的涂覆交联,得到了具有良好表面亲水性、高纯水通量和高分离性能的

改性水凝胶包覆超滤膜。通过对各种膜的表面理化性质、接触角、纯水通量、PVA截留能力及抗污染能力分析,阐明了该SA水凝胶涂覆复合膜的抗污染机理,为超滤法处理含PVA退浆废水提供了部分基础理论依据。

1 实验与方法

1.1 试剂

聚醚砜膜(PES,截留分子量5 kDa)、硫酸(98%)、海藻酸钠(SA)、戊二醛(GA)、硼酸(H_3BO_3)、碘(I)、碘化钾(KI)、高锰酸钾(KMnO_4)均购于国药集团化学试剂有限公司,以上试剂均为分析纯。

1.2 供试用水

退浆废水取自某市印染厂实际废水,混凝沉淀预处理后,经固液分离,取上清液用于超滤实验。退浆废水中pH值、化学需氧量(chemical oxygen demand,COD)等指标见表1所列。

表1 退浆废水主要水质指标

水质指标	pH值	浊度/ NTU	$\rho(\text{COD})$ / (mg/L)	$\rho(\text{PVA})$ / (mg/L)
原水	12.3	150	19 300	2 050
上清液	7.0	25	12 500	1 780

1.3 复合膜的制备与处理

SA水凝胶的制备。分别取SA粉末0.5、1.0、2.0 g,置于去离子水中,在40℃以300 r/min搅拌速率连续搅拌6 h^[11],定容于1 000 mL容量瓶中,得到不同质量分数的SA溶液(0.05%、0.10%、0.20%)并保存。

SA-PES复合膜的制备。在酸性条件下,将不同质量分数的SA溶液分别涂覆在PES基膜表面,并与GA交联,制备了水凝胶涂层膜。对于SA水凝胶涂覆层的形成,采用化学交联剂GA在 H_2SO_4 (1%)为催化剂的酸性条件下,将SA溶液冷却至室温,进行交联。

本研究采用的2种涂覆方法如下:

1) 原位交联法。在PES基膜上进行SA水凝胶涂覆的工序,在加入一定量的交联剂GA和 H_2SO_4 (1%,2 mol/L)后,立即将不同质量分数的SA(0.05%、0.10%、0.20%)涂覆溶液引入膜表面;在室温下放置15 min,使原位聚合过程发生;然后将多余的水凝胶溶液从膜表面倒出,室温风干后,在60℃的条件下加热处理10 min。

2) 浸渍交联法。PES基膜分别在不同质量分数的SA(0.05%、0.10%、0.20%)溶液中浸泡1 h;然后在 H_2SO_4 (1%,2 mol/L)的酸性条件下通过GA溶液浸泡10 min交联;最后,在60℃下固化10 min,测得SA-PES复合膜。

SA-PES复合膜的处理。2种涂覆工艺制备的膜在热固化后用去离子水彻底清洗,并在冰箱冷藏室中保存,使用前在纯水中浸泡1 h。经原位交联和浸渍交联法制备的SA-PES复合膜分别命名为ASA-PES1、ASA-PES2、ASA-PES3和BSA-PES1、BSA-PES2、BSA-PES3,其中数字1~3分别代表制膜时所用SA质量分数为0.05%、0.10%、0.20%。上述6种复合膜依次简称为复合膜1~复合膜6。

1.4 复合膜的性能表征

采用Regulus 8230高分辨场发射扫描电子显微镜(scanning electron microscope,SEM)对复合膜的形貌进行表征。使用Thermo Scientific Nicolet iS50傅里叶变换红外光谱仪(Fourier transform infrared spectrometer,FTIR)对干燥复合膜化学组分进行表征,波数扫描范围为500~4 000 cm^{-1} 。使用SL200KB型专业级光学接触角测量仪在25℃下测量复合膜表面的水接触角,每个样品进行3次测量并取平均值,用以表征复合膜的亲水性。

1.5 错流超滤实验

在循环模型下,使用有效膜面积为60 cm^2 的错流过滤系统,对制备的SA-PES复合膜的纯水通量和截留性能进行评价。在进料侧压力为1 bar条件下,使用退浆废水溶液过滤120 min。每隔10 min测定出水中COD和PVA质量浓度,COD质量浓度以高锰酸钾法测定、PVA质量浓度采用Finley分光光度法测定;并测量渗透液体积,计算过滤120 min时每个膜的渗透通量值,计算公式为:

$$J = V / (A \Delta t \Delta p) \quad (1)$$

其中: V 为渗透液体积; A 为有效膜面积; Δt 为过滤时间; Δp 为进料侧压力。

相对通量降低量是膜防污性能的常用指标^[12],其计算公式为:

$$I_{\text{RFR}} = J / J_0 \quad (2)$$

其中: I_{RFR} 为相对通量降低量,下文统一称为膜通量; J 为膜渗透通量; J_0 为膜纯水通量。

膜污染阻力是评估膜污染情况的重要指标,其计算公式为:

$$R_m = \frac{\Delta p}{\mu J_0} \quad (3)$$

$$R_f = \frac{\Delta p}{\mu J_1} \quad (4)$$

$$R_{ir} = \frac{\Delta p}{\mu J_2} - R_m \quad (5)$$

$$R_t = R_m + R_f + R_{ir} \quad (6)$$

其中: R_m 、 R_f 、 R_{ir} 、 R_t 分别为膜固有阻力、膜可逆阻力、膜不可逆阻力和总膜污染阻力; μ 为滤液黏度; J_1 为膜平衡通量; J_2 为膜冲洗后通量。

截留率 R 是评估膜过滤效果的一个重要指标,可以用来表征膜性能的变化趋势。膜截留率计算公式为:

$$R = \left(1 - \frac{\rho_p}{\rho_f}\right) \times 100\% \quad (7)$$

其中: R 为膜的截留率; ρ_p 为渗透液中某特定组分的质量浓度; ρ_f 为原液过滤前某特定组分的质量浓度。

2 结果与讨论

2.1 SA-PES 复合膜的成分与结构特征分析

2.1.1 表面化学组分分析

通过红外光谱对 PES 基膜和 2 种不同涂覆方法下质量分数为 0.10% 的 SA 制备的 SA-PES 复合膜进行化学组分分析。PES 基膜和 SA-PES 复合膜的 FTIR 谱图如图 1 所示。

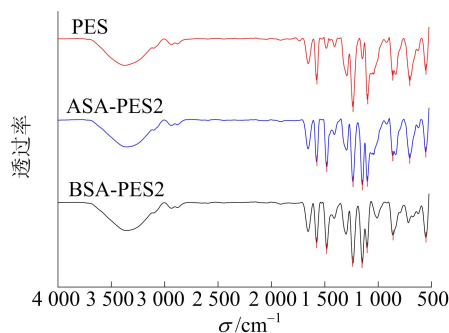


图 1 PES 和 SA-PES 膜的 FTIR 谱图

由图 1 可知:SA-PES 复合膜具备 PES 膜的特征峰,这表明改性后的 SA-PES 复合膜的化学组分并未发生较大改变;ASA-PES2 和 BSA-PES2 这 2 种复合膜的特征峰较为相似,说明 2 种不同的涂覆方式对复合膜化学组分变化无明显影响。2 种 SA-PES 复合膜在 1149 、 1482 cm^{-1} 处均出现了新的峰。 1149 cm^{-1} 处峰对应 GA 的 C—O 基团的拉伸振动,可以明确看出复合膜表面存在 GA; 1482 cm^{-1} 处的峰是由于—COO—伸缩振动产生的,可以推断出该峰来自凝胶涂覆

层的—COO—,表明 SA 凝胶层被成功引入 SA-PES 复合膜,该亲水性含氧官能团的引入有望增加 SA-PES 复合膜的亲水性。

2.1.2 接触角分析

PES 基膜和 SA-PES 复合膜接触角如图 2 所示。由图 2 可知:未改性的 PES 基膜具有较高的疏水性,水接触角为 50.17° ;随着 SA 水凝胶的引入,SA-PES 复合膜的水接触角有明显下降,其中 BSA-PES2 水接触角下降最为明显;随着 SA 质量分数的升高,复合膜的亲水性也会有所增强;但当 SA 质量分数过高时,反而会使接触角有所下降。以浸渍交联法制备的 BSA-PES 复合膜为例,BSA-PES2 水接触角为 21.78° ,均低于 BSA-PES1 的 25.02° 和 BSA-PES3 的 31.55° 。这是由于 SA 的链端羟基为亲水基团,随着 SA 凝胶层的引入,亲水官能团数量的增加使复合膜表面亲水性得到进一步增强。但 SA 质量分数进一步增大后,膜表面的接触角出现增大(即亲水性)下降的情况,这可能是由 BSA-PES3 表面凝胶涂覆量过多使得表面粗糙度增加所导致^[13]。由于交联剂量相同,当 SA 质量分数增加时,相应的交联密度会有所下降,对复合膜表面的粗糙度有所影响,较高的粗糙度会引起膜表面接触角的升高。因此,当 SA 质量分数增加时,复合膜表面亲水性会有一定程度的下降。此外图 2 中的结果还表明浸渍交联法制备的复合膜的接触角更低,这可能是由于浸渍交联法制备的复合膜表面水凝胶涂覆层涂覆量多且更为均匀,进而使其表面粗糙度更低,由此得到亲水性更高的复合膜。

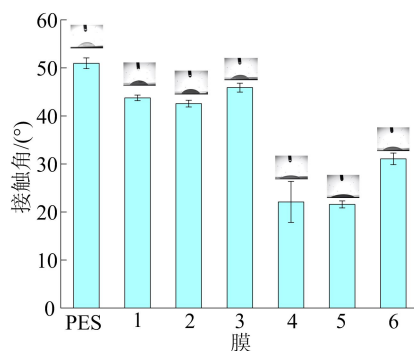


图 2 PES 和 SA-PES 膜的接触角

改性膜表面亲水性的提高可能与 SA 水凝胶包覆层的亲水性有关^[14],水凝胶中含有大量的含氧亲水官能团(如羟基、羧基、醚、醛官能团和缩醛键等),有效提高了 SA-PES 复合膜的亲水性,因此水接触角降低^[15]。但 SA 质量分数的增加和

涂覆方式的不同都会引起复合膜粗糙度的增加,接触角降低,使得亲水性有所下降。综上所述,使用浸渍交联法在SA质量分数为0.10%时制备的复合膜具有更好的亲水性能。

2.1.3 表面结构分析

PES基膜和SA-PES复合膜在5 000倍放大倍数下的表面形态如图3所示。

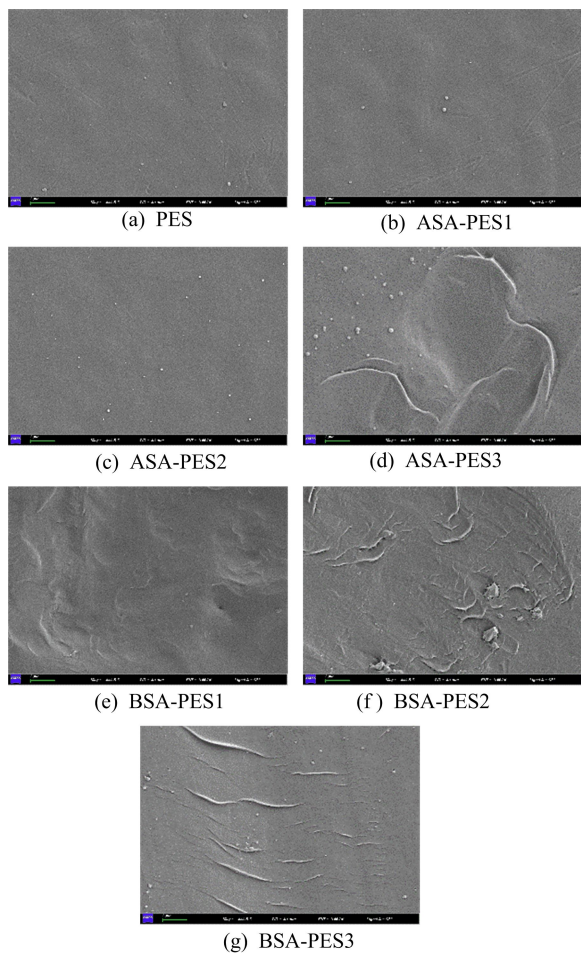


图3 膜表面的SEM图

由图3可知:PES基膜表面光滑平整,无杂质附着;当引入SA水凝胶对PES基膜进行改性后,复合膜表面有细小的凸起,具有明显的颗粒,说明复合膜表面存在SA水凝胶层。由图3b~图3d可知,随着SA质量分数的增加,复合膜表面的突起增多,形成波浪状的涂覆层越好,复合膜更加致密,但随着SA质量分数的继续增加,复合膜表面突起也呈现先增加后减小的趋势。

不同涂覆方法在膜表面形成的SA层有一些差异,比较2种涂覆方法形成的水凝胶层的形貌可知,浸渍交联法制备的复合膜表面的SA层更加的致密,颗粒度更高。文献[16]研究表明,较为致密的水凝胶层会表现出更为优异的截留效果及

抗污染能力。

PES基膜和SA-PES复合膜截面形态如图4所示。由图4a可知,与PES基膜相比,ASA-PES2和BSA-PES2复合膜均能明显看出膜表面复合了一层SA水凝胶层。由图4b可知,在相同质量分数SA下,原位交联形成的水凝胶层厚度更厚,层间空隙更少。由图4c可知,BSA-PES2复合膜表面的水凝胶层有较为明显的空隙,可形成较多的“通路”,使得复合膜有更高的膜通量^[17]。

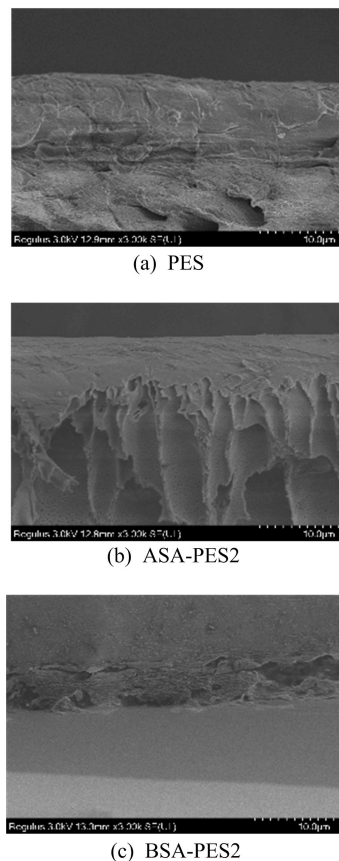


图4 膜截面的SEM图

2.2 SA-PES复合膜的纯水通量

PES基膜和制备的SA-PES复合膜在1 bar操作压力下的纯水通量如图5所示。

由图5可知,未涂覆改性的PES基膜透水性最高,为 $46.8 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar})$,通过不同的交联方式在PES基膜上涂覆SA水凝胶后,PES基膜上形成了较厚的水凝胶层,对水分子传递形成的阻力大于由亲水性增加带来的水分子传递驱动力^[18],因此SA-PES复合膜的水通量有所降低。通过原位交联制备的SA-PES复合膜的纯水通量随着SA质量分数的增加呈增大趋势,SA质量分数为0.05%、0.10%、0.20%时,其纯水通量分别为14.8、22.5、25.2 $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar})$ 。这可能是

由于复合膜表面亲水性的增加以及凝胶内部交联密度随 SA 质量分数增加而降低^[19],使得水分子传递的阻力减小所导致。

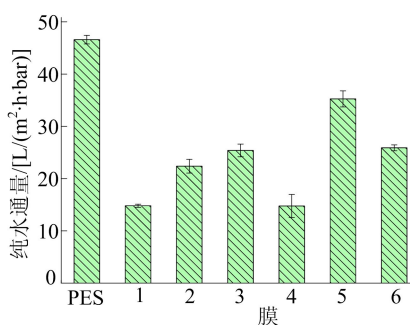


图5 PES和SA-PES膜纯水通量

由图5可知,对于浸渍交联法制备的SA-PES复合膜,其纯水通量随SA质量分数增加呈先增加后减小的趋势,当SA质量分数为0.05%、0.10%、0.20%时,其纯水通量分别为17.2、35.6、26.0 L/(m²·h·bar),通量最高为BSA-PES2。BSA-PES1纯水通量小于BSA-PES2,这是由于当SA的质量分数提升至0.10%时,膜表面亲水官能团数量增加,交联程度更高,水凝胶层更为均匀,膜表面亲水性更高,因此相较于BSA-PES1,BSA-PES2纯水通量增加。纯水通量从BSA-PES2到BSA-PES3的减小可能是由于当SA质量分数达到0.20%时,过高的质量分数使得膜表面粗糙度增加,水凝胶层厚度更高,亲水性大幅度降低的。

上述结果表明,水凝胶涂覆层的引入虽然获得膜表面亲水性的增加、但对水分子传递形成了阻力^[20],从而损失了部分水通量。此外2种不同的涂覆工艺对超滤膜的透水性影响显著。

2.3 SA-PES膜抗污染能力及长期稳定性评价

2.3.1 膜通量变化

PES基膜和SA-PES复合膜的膜通量随着时间的变化如图6所示。

由图6可知,SA水凝胶涂覆在PES基膜上,可以使得膜污染的降低和膜通量衰减趋势的变缓。随着过滤时间的延长,各种SA-PES复合膜的膜通量逐渐降低。这种膜通量减少主要是由于污染物附着在膜表面导致膜污染引起的^[21]。改性膜通量衰减程度均小于未改性的PES基膜,这主要是由于水分子在亲水性膜表面的吸收形成了一层薄的水层,起到了屏障的作用,阻止污染物的吸附,说明水凝胶涂覆对改善PES基膜的抗污染性能具有显著改善效果^[22]。以原位交联法为例,

ASA-PES1的膜通量衰减速度高于ASA-PES2和ASA-PES3复合膜。ASA-PES2复合膜的膜通量下降率较低,说明不同SA质量分数下,利用原位交联法制备的水凝胶层涂覆复合膜对退浆废水的截留能力有明显的差异。浸渍交联法制备的复合膜膜通量衰减程度整体低于原位交联法制备的复合膜的膜通量衰减程度。由此说明浸渍交联法改性膜表面对退浆废水性能的提升更为显著。这可能是膜污染是污染物吸附在膜表面的结果,因此通量下降变缓的主要原因与上述表征分析的膜表面湿润性、粗糙度相关,在SA-PES复合膜中,浸渍交联法制备的改性膜与原位交联法制备的相比,表面亲水性更大,表面粗糙度更低。

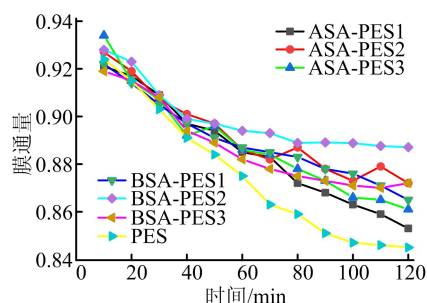


图6 PES和SA-PES膜120 min内膜通量的变化

PES基膜和SA-PES复合膜120 min后的平衡膜通量如图7所示。

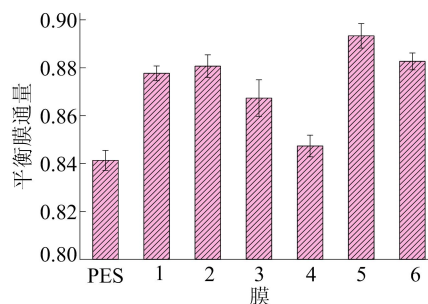


图7 PES和SA-PES膜的平衡膜通量

由图7可知,未涂覆改性的PES膜平衡膜通量低于改性后的PES膜的。原位交联法和浸渍交联法制备SA-PES复合膜的平衡膜通量存在显著差异。原位交联法制备的SA-PES复合膜,随着SA质量分数的增大,平衡膜通量的衰减程度呈现先增加后减小的趋势,这可能是当在PES基膜表面引入SA水凝胶后,由于亲水官能团的存在,膜表面亲水性增加,使得平衡膜通量提高。而当SA质量分数为0.20%时,过量的水凝胶会导致膜孔堵塞,进而影响膜通量^[23]。在浸渍交联法制备的复合膜中,BSA-PES2的平衡膜通量水平

最高,为 0.892,相较于未涂覆的 PES 膜,平衡通量提高了 6.2%。这可能是由于与 ASA-PES 复合膜相比,BSA-PES 复合膜具有更高的通量和更小的固有水力阻。这可能与其较高的表面亲水性和 SA 水凝胶选择性层结构有关,其提供了更多的“水通路”^[24]。

综上所述,不同质量分数的 SA 和涂覆工艺均可以提高膜对污染物的去除效果和平衡膜通量,相较而言,浸渍交联法对于增加改性膜亲水性的能力更强,在抑制污染物在膜表面的黏附方面表现出了更优异的性能。

2.3.2 膜污染阻力分析

PES 基膜和 SA-PES 复合膜的膜污染阻力如图 8 所示。

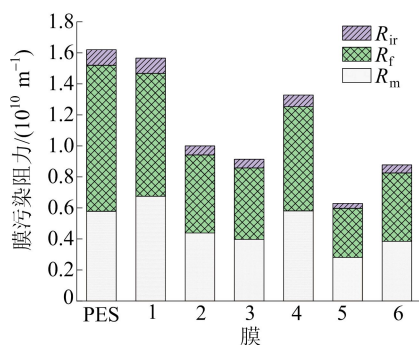


图8 PES和SA-PES膜的污染阻力

由图 8 可知:PES 基膜的总膜污染阻力 R_t 最高,为 $1.6 \times 10^{10} \text{ m}^{-1}$;相较于 PES 基膜,SA-PES 复合膜的总膜污染阻力有一定程度的下降,其中 BSA-PES2 总膜污染阻力最低,为 $0.6 \times 10^{10} \text{ m}^{-1}$ 。这是由于 SA 水凝胶层的成功引入减少了水中污染物与膜的直接接触,污染物不易吸附在膜表面,易被横流冲刷。因此水凝胶涂覆对膜污染阻力的降低有显著效果。可逆阻力 R_f 和不可逆阻力 R_{ir} 的降低也有效证明了这一观点。随着 SA 质量分数的提高,膜污染阻力呈下降趋势。

以 ASA-PES 复合膜为例,当 SA 质量分数从 0.05% 增加到 0.20% 时,膜固有阻力、可逆阻力、不可逆阻力均有一定程度的下降,这是由于 SA 质量分数的增加使得膜表面亲水性增强,在膜表面形成水层,阻止了污染物在膜表面的吸附,进而降低了膜污染阻力。

在相同质量分数 SA 下,浸渍交联法制备的 BSA-PES 复合膜污染阻力更低,其中固有阻力 R_m 的降低是由于浸渍交联法制备的复合膜表面涂覆层均匀、厚度更低、水分子传递阻力较小,从

而使得 BSA-PES 复合具有更低的固有阻力。可逆阻力和不可逆阻力的降低主要是由于 BSA-PES 复合膜亲水性更高,表面涂覆层均匀,污染物在膜表面的吸附程度更低导致的,这与图 6 膜通量变化结果一致。综上,引入 SA 水凝胶层对膜固有阻力影响不大,但可明显降低膜可逆和不可逆阻力,能有效减轻污染物在膜表面的吸附,进而增加膜抗污染能力。

2.3.3 膜长期稳定性评估

通过连续 500 min 的错流超滤实验,本文对 PES 基膜和浸渍交联法制备的最佳 SA-PES 复合膜 BSA-PES2 在膜通量衰减程度以及恢复能力方面进行了评估。PES 基膜和 BSA-PES2 复合膜 500 min 内的膜通量变化如图 9 所示。由图 9 可知,长期过滤实验中,BSA-PES2 的膜通量下降较为缓慢,且经过冲洗后膜通量恢复能力较好。由实验结果可知,在 500 min 的测试期间,BSA-PES2 复合膜的膜通量略有减少,减少了 6.5% 左右。同时通过纯水冲洗后,BSA-PES2 复合膜膜通量能恢复 0.93 以上,高于 PES 基膜的 80%,说明通过 SA 水凝胶改性后的 SA-PES 复合膜拥有更好的抗污染能力和膜通量恢复能力。在过滤后期,BSA-PES2 复合膜的膜通量值下降趋势很微弱,说明 BSA-PES2 复合膜在错流实验中膜通量有一定的降低,但在长期应用中,膜通量趋于稳定,由此可知 SA-PES 复合膜具有恒定的平衡膜通量,改性膜稳定性很强。综上,通过浸渍交联法制备的 SA-PES 复合膜在长期使用的过程中具有很强的稳定性及优异的通量恢复能力。

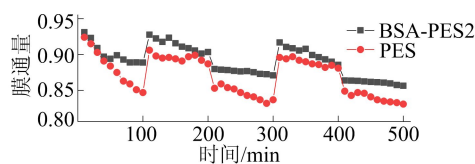


图9 PES和SA-PES膜500min内膜通量的变化

2.3.4 膜对退浆废水处理的影响

不同膜对退浆废水处理效果比较见表 2 所列。

表2 不同膜对退浆废水的处理效果

膜种类	BSA-PES2	ZrO ₂ -CeO ₂	PTFE
PVA 去除率/%	98.8	99.9	91.2
I_{RFR}	0.890	0.807	0.623
进料侧压力/bar	1	1	4
过滤时间/h	2	2	24
制备方式	涂覆	煅烧	

表 2 中, 3 种膜分别为本文制备的 BSA-PES2, 文献[7]中 $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$ 膜和文献[25]中 PTFE 膜。

由表 2 可知, 对于 PVA 的去除效果, BSA-PES2 与 $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$ 这 2 种膜无明显差异, 去除率均在 98% 以上, 高于 PTFE 膜(91.2%)。BSA-PES2 复合膜与 $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$ 膜进料侧压力更小, 有利于降低能耗, 节约成本; BSA-PES2 复合膜采用涂覆交联的方式制备, 操作简单, 对实验仪器几乎没有要求; $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$ 膜则需采用煅烧的方式制备, 煅烧温度需在 500 °C 左右, 这不仅会提高制备成本, 还会对实验仪器有一定的要求。BSA-PES2 拥有更高的相对通量, 表明该膜具有优异的抗污染能力及更好的稳定性, 这是本文制备的 SA-PES 复合膜的主要优势; 相较于 PTFE 膜, BSA-PES2 实验时间较短, 仅有 120 min, 难以评估膜在长时间实际应用中的情况, 因此后续还需进行 SA-PES 复合膜长时间处理退浆废水的实验研究。

3 结 论

本文以 PES 膜为基膜, 在酸性条件下, 以戊二醛为交联剂, SA 水凝胶为涂覆层, 利用涂覆交联法制备了不同的 SA-PES 复合膜。通过对原位交联法和浸渍交联法制备的不同 SA 质量分数的 SA-PES 复合膜进行 SEM、FTIR 表征和接触角测量。结果表明, 制备的复合膜具有良好的亲水性及较强的抗污染能力。其中 BSA-PES2 复合膜接触角为 21.78°, 纯水通量为 35.6 L/(m² · h · bar), 该复合膜表面水凝胶层致密、均匀, 性能最好。

使用制备的 SA-PES 复合膜进行错流实验, 用以处理退浆废水。实验发现, SA-PES 复合膜对 PVA 有更高的截留率, 膜通量衰减更为缓慢, 膜污染阻力也有明显的下降。在使用 BSA-PES2 进行错流实验后, PVA 的截留率为 98.8%, 平衡膜通量为 0.890。在 500 min 的长时间超滤实验发现, 改性后的超滤复合膜经纯水冲洗后膜通量恢复能力更高, 最高可达到 0.93。结果表明制备的改性超滤复合膜在退浆废水的处理中具有较好的应用前景。

[参 考 文 献]

[1] EWUZIE U, SALIU O D, DULLTA K, et al. A review on treatment technologies for printing and dyeing wastewater (PDW)[J]. Journal of Water Process Engineering, 2022, 50: 103273.

- [2] 刘寅, 许岐斌, 宋子恒, 等. CP/PVDF 膜电活化 PS 降解新污染物及缓解膜污染[J]. 中国环境科学, 2023, 43(11): 5757-5764.
- [3] SAMALI K, MAITI K, MOHANTY K, et al. Ultrafiltration of aqueous PVA using spinning basket membrane module[J]. Water, Air & Soil Pollution, 2018, 229: 1-9.
- [4] ALMANASSRA I W, JABER L, MANAWI Y, et al. Recent advances in 2D materials for improved performance and anti-fouling characteristics of ultrafiltration membranes[J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 488: 151029.
- [5] BAI T, ZHAO K, GAO Q, et al. Kaolin/CaAlg hydrogel thin membrane with controlled thickness, high mechanical strength, and good repetitive adsorption performance for dyes[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2020, 59(11): 4958-4967.
- [6] YAN L, YANG X, ZHAO Y, et al. Bio-inspired mineral-hydrogel hybrid coating on hydrophobic PVDF membrane boosting oil/water emulsion separation[J]. Separation and Purification Technology, 2022, 285: 120383.
- [7] JIN Z, QIU M, WEC J, et al. Construction of $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$ composite UF membranes for effective PVA recovery from desizing wastewater[J]. Separation and Purification Technology, 2023, 306: 122672.
- [8] 张凤姣, 娄伟, 赵泽州, 等. 海藻酸钠改性硫化亚铁对 Pb 和 Cd 的同步吸附性能和机制[J]. 环境化学, 2023, 43(10): 1-11.
- [9] BAI T, ZHAO K, LU Z, et al. Simple fabrication of Cu^{2+} doped calcium alginate hydrogel filtration membrane with excellent anti-fouling and antibacterial properties[J]. Chinese Chemical Letters, 2021, 32(3): 1051-1064.
- [10] AMIRI S, ASGHARI A, HARIFI-MOOD A R, et al. Polyvinyl alcohol and sodium alginate hydrogel coating with different crosslinking procedures on a PSf support for fabricating high-flux NF membranes[J]. Chemosphere, 2022, 308: 136323.
- [11] SHI D, GONG T, WANG R, et al. Control the hydrophilic layer thickness of Janus membranes by manipulating membrane wetting in membrane distillation[J]. Water Research, 2023, 237: 119984.
- [12] LI Z H, YUAN L, GAO S X, et al. Mitigated membrane fouling and enhanced removal of extracellular antibiotic resistance genes from wastewater effluent via an integrated pre-coagulation and microfiltration process[J]. Water Research, 2019, 159: 145-152.
- [13] WANG S, YIN L, DAI J, et al. Amphoteric polyelectrolyte ultrafiltration membranes with high permeability property via in-situ modified by PES-N and PES-COOH[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2023, 11(6): 111464.
- [14] SAWANT S R, KALLA S, MURTHY Z. Enhanced properties of the PVDF membrane with carboxylated MWCNT and sodium alginate for membrane distillation[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2023, 11(2): 109259.

- [3] 李珍国,王鹏磊,孙启航,等. 基于相电动势矢量定向的无刷直流电机铜耗最小化瞬时转矩控制技术[J]. 中国电机工程学报, 2022, 42(3): 1174-1184.
- [4] PODLUBNY I. Fractional differential equations: an introduction to fractional derivatives, fractional differential equations, some methods of their solution and some of their applications[M]. San Diego: Academic Press, 1999: 10-36.
- [5] 薛定宇. 分数阶微积分学与分数阶控制[M]. 北京: 科学出版社, 2018: 213-249.
- [6] HASAN M W, ABBAS N H. An adaptive neural network with nonlinear FOPID design of underwater robotic vehicle in the presence of disturbances, uncertainty, and obstacles[J]. Ocean Engineering, 2023, 279: 114451.
- [7] KOMMULA B N, KOTA V R. Direct instantaneous torque control of brushless DC motor using firefly algorithm based fractional order PID controller[J]. Journal of King Saud University-Engineering Sciences, 2020, 32(2): 133-140.
- [8] KOMMULA B N, KOTA V R. An effective sustainable control of brushless DC motor using firefly algorithm: artificial neural network based FOPID controller[J]. Sustainable Energy Technologies and Assessments, 2022, 52: 102097.
- [9] KOMMULA B N, KOTA V R. Design of MFA-PSO based fractional order PID controller for effective torque controlled BLDC motor[J]. Sustainable Energy Technologies and Assessments, 2022, 49: 101644.
- [10] VANCHINATHAN K, SELVAGANESAN N. Adaptive fractional order PID controller tuning for brushless DC motor using artificial bee colony algorithm[J]. Results in Control and Optimization, 2021, 4: 100032.
- [11] 杨博,束洪春,朱德娜,等. 基于群灰狼优化的光伏逆变器最优无源分数阶 PID 控制[J]. 控制与决策, 2020, 35(3): 593-603.
- [12] 陈炫儒,吴立飞,杨晓忠. 基于改进麻雀搜索算法的分数阶 PID 参数整定[J]. 控制与决策, 2024, 39(4): 1177-1184.
- [13] XUE J, SHEN B. Dung beetle optimizer: a new meta-heuristic algorithm for global optimization[J]. The Journal of Supercomputing, 2023, 79(7): 7305-7336.
- [14] 钱晓宇,方伟. 基于局部搜索的反向学习竞争粒子群优化算法[J]. 控制与决策, 2021, 36(4): 779-789.

(责任编辑 胡亚敏)

(上接第 728 页)

- [15] YASIR A T, BBENAMOR A, HAWARI A H. Enhancement of polysulfone ultrafiltration membrane with third generation poly (amido amine)-graphene oxide nanocomposite[J]. Journal of Water Process Engineering, 2023, 54: 103991.
- [16] 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.
- [17] NG Z C, LAU W J, ISMAIL A F. GO/PVA-integrated TFN RO membrane: exploring the effect of orientation switching between PA and GO/PVA and evaluating the GO loading impact[J]. Desalination, 2020, 496: 114538.
- [18] CUI H, ZHAO W, LIU H, et al. Multidimensional nanochannel design and regulation of ultra-thin GOQDs-AGQDs composite membranes[J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 490: 151880.
- [19] SHE J, GAO H, SONG Z, et al. 'Green' fabrication of PVC ultrafiltration membranes with high-flux and improved hydrophilicity by in-situ interpenetration of hydrophilic crosslinking networks[J]. Journal of Membrane Science, 2024, 693: 122383.
- [20] 杨紫云,陈聪,刘巧鸿,等. DMA-MPC 共聚物亲水改性 PES 膜及抗蛋白吸附性能研究[J]. 膜科学与技术, 2023, 43(4): 1-9.
- [21] CHEN Y, NAN J. A strategy to alleviate membrane fouling by optimizing the structure of the cake layer formed by flocs deposited directly on the membrane in the ultrafiltration process through coagulation and nanoscale $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2$ load[J]. Journal of Membrane Science, 2023, 680: 121729.
- [22] MODI A, KASHER R. Nitrate removal from contaminated groundwater by micellar-enhanced ultrafiltration using a polyacrylonitrile membrane with a hydrogel-stabilized ZIF-L layer[J]. Water Research, 2024, 254: 121384.
- [23] JIAN L W, CHAO L, KAI H, et al. Synthesis of amphiphilic functional terpolymers towards preparation of high flux, anti-fouling, micropollutant-capturing ultrafiltration membranes[J]. Journal of Cleaner, 2023, 414: 137634.
- [24] CHAMANI F, TANHAEI B, CHENAR M P. Innovative strategies for enhancing gas separation ionic liquid-coated PES membrane for improved CO_2/N_2 selectivity and Permeance[J]. Chemosphere, 2024, 351: 141179.
- [25] 潘玉婷,李方,沈忱思,等. 退浆废水中聚乙烯醇的膜蒸馏超滤二级膜浓缩[J]. 纺织学报, 2018, 39(11): 96-102.

(责任编辑 吴 亮)