

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2023.05.012

GO-PVP/PVDF渗透膜的热质传递机理和污染特性

韦纯忠¹, 曾思¹, 李冬冬¹, 梁才航²

(1. 广西北投环保水务集团有限公司, 广西 南宁 530000; 2. 桂林电子科技大学 机电工程学院, 广西 桂林 541000)

摘要: 渗透率低和疏水性差是限制渗透膜在膜蒸馏式海水淡化运用中的关键因素。为了提高膜的疏水性且保持高渗透性能,对自制的超疏水氧化石墨烯-聚乙烯吡咯烷酮/聚偏氟乙烯(GO-PVP/PVDF)复合膜进行了热质传递的分子模拟和污染物为腐殖酸(HA)、半胱氨酸(LC)、Ca²⁺的耐污染实验,并通过Materials Studio(MS)软件建立了膜的传热传质模型。结果表明,GO含量越大膜表面的裂纹越少。左右堆叠形态下复合膜的渗透性能最好且热导率最高,上下堆叠形态下膜性能最差。氢键作用能(E_{cl})为负值,并导致污染物和膜表面的相互作用能为负值,是污染物富集在膜表面的主要作用力。此外,Ca²⁺离子会加重膜污染。

关键词: 渗透膜; 氧化石墨烯; 传热传质; 疏水性; 膜污染; 分子模拟

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2023)05-0080-08

Heat and Mass Transfer Mechanism and Membrane Fouling Characteristics of GO-PVP/PVDF Permeable Membrane

WEI Chun-zhong¹, ZENG Si¹, LI Dong-dong¹, LIANG Cai-hang²

(1. Guangxi Beitou Environmental Protection & Water Group Co. Ltd., Nanning 530000, China;

2. School of Mechanical and Electrical Engineering, Guilin University of Electronic Technology, Guilin 541000, China)

Abstract: Low permeability and poor hydrophobicity are the key factors limiting the application of permeable membranes in the field of seawater desalination. To improve the hydrophobicity and maintain a high permeability of the membrane, the molecular simulation of heat and mass transfer and pollution [pollutants were humic acid (HA), L-cysteine (LC) and Ca²⁺] resistance experiment of the prepared graphene oxide-polyvinylpyrrolidone/polyvinylidene fluoride (GO-PVP/PVDF) composite membrane were carried out. Then, the heat and mass transfer model of the membrane was established by using Materials Studio (MS) software. The higher content of GO resulted in the less cracks on the membrane surface. The permeability and thermal conductivity of the composite membrane with the left and right stacking mode was the best, while the performance of the composite membrane with the top and bottom stacking mode was the worst. The hydrogen bonding energy (E_{cl}) was negative, which resulted in negative interaction energy between pollutants and the membrane surface, and was the main force for pollutant enrichment on

基金项目: 广西科技基地和人才专项基金资助项目(桂科AD22080044); 南宁市科技重大专项(ZS20210166); 广西自然科学基金资助项目(2018GXNSFAA281347)

通信作者: 曾思 E-mail: 1170682943@qq.com

the membrane surface. Furthermore, the addition of Ca^{2+} aggravated the membrane fouling.

Key words: permeable membrane; graphene oxide; heat and mass transfer; hydrophobicity; membrane fouling; molecular simulation

虽然地球表面72%的面积被水覆盖,但仅有不到1%的淡水资源可供人类使用,淡水资源短缺已经成为一个全球性问题^[1]。膜蒸馏技术作为一种新型海水淡化技术具有能耗低、热利用效率高等优点,有望成为解决水资源短缺最有前景的方法。膜蒸馏的原理是膜两侧水蒸气分压力差作为驱动力促使水分子透过膜,透过的水蒸气经冷凝后获得纯水,从而达到海水淡化的目的。膜蒸馏虽然解决了液体夹带问题,但仍然存在显热损失大、膜污染等缺点。

因此,为了获得一种具有高渗透率、高疏水性、低导热率的渗透膜,科研人员提出将纳米材料引入到渗透膜的制备中^[2-5]。氧化石墨烯(GO)因氧化程度可调、官能团丰富、轻薄等优点使得其在膜材料的改性中得到了广泛应用^[6]。Gao等人^[7]采用多次涂覆的形式制备了以 TiO_2 -GO为皮层膜、以聚偏氟乙烯(PVDF)为支撑膜的复合渗透膜,但需要消耗电能驱动渗透系统,运行成本较高。Zhang等人^[8]则制备了一种具有抗污染性的PVDF/GO/OMWCNTs(一维氧化碳纳米管)复合膜,但膜表面疏水性差且容易被液态水润湿。

为了解决上述问题,笔者基于PVDF支撑膜制备了一种新型的氧化石墨烯-聚乙烯吡咯烷酮/聚偏氟乙烯(GO-PVP/PVDF)复合膜。同时,为了揭示复合膜内部热质传递机理,采用Materials Studio(MS)软件对GO-PVP/PVDF复合膜建立了非平衡分子动力学(NEMD)和水分子均方位移(MSD)模型来计算膜的导热系数和扩散系数,对不同排序下GO-PVP膜内热量和水分子传递机理进行分析。另外,将腐殖酸HA与半胱氨酸LC(分别代表有机酸和蛋白质污染物)以及 Ca^{2+} 加入进料液,分析GO-PVP/PVDF渗透膜在海水淡化过程中膜污染情况,旨在为膜材料的开发和改进奠定基础。

1 材料和方法

1.1 实验材料

PVDF(FR904)购于上海三爱富新材料有限公司,GO-PVP/PVDF超疏水膜为实验室自制;石墨片

(99.95%金属基,≥325目)、十八胺(ODA)、聚乙烯吡咯烷酮(K30)、十六烷基三甲氧基硅烷、聚乙二醇2000、氯化钠(NaCl)、无水氯化钙(CaCl_2)、氢氧化钠、腐殖酸、半胱氨酸均购自阿拉丁试剂(上海)有限公司。去离子水为实验室自制。

1.2 GO-PVP/PVDF膜制备工艺

复合膜制备工艺主要分为两大步骤:支撑层PVDF膜的制备和GO-PVP混合膜液的涂覆。PVDF支撑层采用直接湿相分离法制备^[9]。GO-PVP表皮层中的GO由改进后的Hummer方法制备^[10],并在GO表面接枝十八胺形成功能化的GO悬浮液。随后将其加入到100 mL PVP乙醇溶液中,超声波振荡2 h后经真空过滤将GO-PVP混合溶液涂覆在PVDF基材上。

将首次获得的GO-PVP/PVDF复合膜烘干2 h(80 °C)后,在室温下浸泡在十六烷基三甲氧基硅烷溶液中1 h,随后在烘箱中干燥1 h(140 °C),最终获得GO-PVP/PVDF复合膜,同时制备了不同GO含量(17%、50%、67%、80%)的复合膜。

1.3 膜表征

膜表面形貌通过原子力显微镜测试(AFM,扫描范围为 $5\ \mu\text{m}\times 5\ \mu\text{m}$)、扫描电镜(SEM)来表征。接触角通过接触角测试仪测量。膜孔径由全自动比表面积及微孔孔隙分析仪(ASAP 2020)测定,膜的导热系数由热导率测量仪测定。

1.4 海水淡化实验方法

为了测试膜在真实海水中的抗污性能,搭建了膜式增湿-除湿系统(MHDD),如图1所示。膜组件中膜的有效渗透面积为 $0.01\ \text{m}^2$ 。进料侧的流量和温度分别为206 mL/min和60 °C。在渗透侧,空气流量和温度分别为 $0.28\ \text{m}^3/\text{h}$ 和20 °C,相对湿度维持在60%。为了增大传质系数,膜组件内两股流体采取错流方式流动。MHDD系统核心部件为中间的膜组件,膜组件被渗透膜分为上下两个尺寸相同的流道(长×宽×高为 $7\ \text{cm}\times 2.5\ \text{cm}\times 2\ \text{mm}$),膜两侧流道分别流经海水和干空气。海水侧的水分子透过渗透膜进入到另一侧的空气流道。

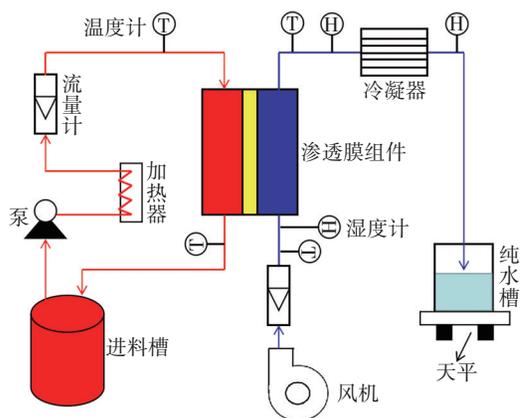


图 1 MHDD 海水淡化系统示意

Fig.1 Schematic diagram of MHDD desalination system

渗透通量可由式(1)计算获得。

$$J = \frac{\Delta m}{A \Delta t} \quad (1)$$

式中: Δm 为纯净水的净增量, kg; A 为膜组件内渗透膜的有效面积, m^2 ; Δt 为时间间隔, h。

2 模型构建与模拟方法

2.1 支撑层 PVDF 模型

PVDF 是由链节($-CF_2-CH_2-$)构成的高分子链状有机物,如图 2(a)所示。

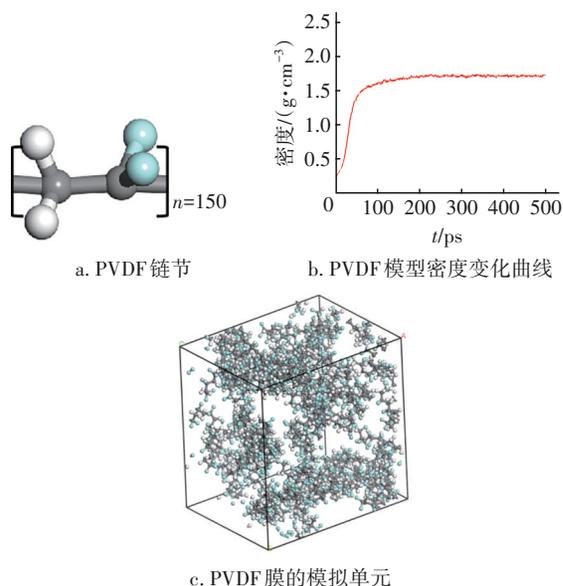


图 2 PVDF 膜的模拟单元构建

Fig.2 Construction of simulation unit for PVDF membrane

为了克服因计算域不足引起的有限尺寸效应, 所建 PVDF 模拟单元均采用周期边界且适用范围广的 COMPASS 力场。由 Amorphous Cell 模块建立的 PVDF 模拟单元内含 4 条单链, 每条分子链上由 150

个单体串联构成, 初始尺寸为 $5.4 \text{ nm} \times 5.4 \text{ nm} \times 4.5 \text{ nm}$, 共计 3 608 个原子。采用 Smart Minimization 算法分别进行结构优化和退火处理, 运行时间为 500 ps。退火处理初始阶段在微正则(NVE)系综中进行, 初始温度为 301 K, 升温到最高温 500 K, 温度间隔为 20 K, 时间步长为 1 fs, 共计 10 次循环。随后以同样的参数在等温等压(NPT)系综下继续进行退火处理。控温和控压技术分别采用 Anderson 法和 Berendsen 法。当密度曲线变化量小于 0.1% 且收敛于 1.71 g/cm^3 时, 模拟单元内部不合理分子构型和原子参数得到优化且能量平衡, 如图 2(b)所示。最终 PVDF 模拟单元的结构为 $4.736 \text{ nm} \times 4.736 \text{ nm} \times 3.885 \text{ nm}$, 如图 2(c)所示。

2.2 表皮层 GO-PVP 模型

GO 的尺寸为宽 3.27 nm、长 4.23 nm, 为避免不饱和边界效应, 在石墨烯片的边缘添加氢原子^[11]。GO 的氧化程度由 X 射线光电子能谱仪(XPS)测定, O/C 为 0.37, GO 表面上富含羟基和环氧基, 羧基分布于 GO 四周, 最终氧化石墨烯的化学表达式为 $C_{10}O_2(OH)_2(COOH)_{0.1}$, 共 592 个原子, 见图 3(a)。

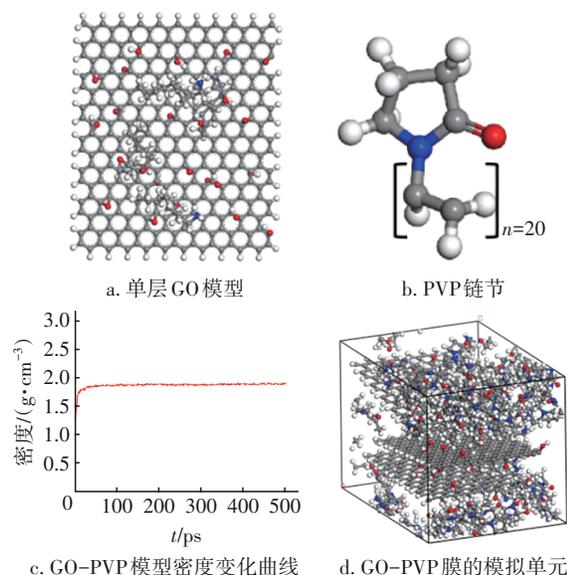


图 3 GO-PVP 膜的模拟单元构建

Fig.3 Construction of simulation unit for GO-PVP membrane

PVP 类似于 PVDF, 均是单链构成的高分子有机物, 不同的是 PVP 单体($-C_6H_9NO-C_6H_9NO-$), PVP 单个分子链取 20 个单体, 如图 3(b)所示。初始 GO-PVP 模拟单元内 GO 片数和 PVP 链数由 GO:PVP 的比值获得。当 GO 含量为 50% 时, 模拟单元

内部则包含了4片GO和6条PVP链。同样需要对GO-PVP模拟单元进行结构优化和退火处理,所用方式和上述PVDF模拟单元相同,密度变化曲线如图3(c)所示,模拟值(1.87 g/cm³)与实验值(1.95 g/cm³)误差在5%以内。GO-PVP模拟单元的尺寸为4.736 nm×4.736 nm×3.072 nm,如图3(d)所示。

2.3 GO-PVP/PVDF传质和传热模型

GO-PVP/PVDF作为多孔渗透膜,其平均孔径为100~200 nm。受限于计算机运算能力,目前微观尺度下的MSD所建模型也仅限于多孔介质固体骨架中的一小部分。所以需要建立渗透膜的多尺度模型,将骨架部分和孔洞部分的水分子渗透系数联系起来以获得最终复合膜的传质系数。由于GO-PVP膜和PVDF膜表面是粗糙的,导致粗糙度引发黏接处的界面效应,因此复合膜的传质阻力由三部分构成[GO-PVP膜(r_1)、界面(r_2)、PVDF膜(r_3)],且以串联形式复合在一起,如图4所示。

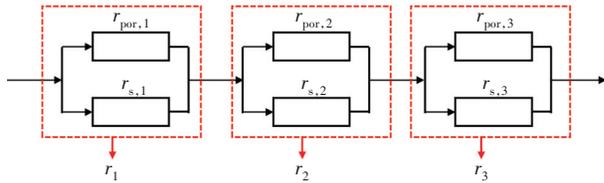


图4 GO-PVP/PVDF复合膜的传质阻力模型

Fig.4 Resistance model of GO-PVP/PVDF composite membrane

各部分的水分子扩散系数 D_i 见式(2)。

$$D_i = \varphi_i D_{\text{por},i} + (1 - \varphi_i) D_{\text{s},i} \quad (2)$$

式中:s表示膜的骨架固体,por表示孔洞部分,两者为并联关系且共同决定各部分的传质阻力; φ_i 为各部分的孔隙度, φ_1 、 φ_2 、 φ_3 分别为72.15%、90.81%、77.76%。

对于膜固体部分的 D_s 则由MSD计算获得。运用MS中的Amorphous Cell模块将水分子随机放入模拟单元中,并对加入水分子的模拟单元进行结构优化和退火处理,最后依据Einstein方程获得水分子的扩散系数^[12]:

$$D_s = \frac{1}{6} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\text{dMSD}}{\text{d}\Delta t} \quad (3)$$

GO-PVP/PVDF膜的总传质系数 k_{tot} 见式(4)。

$$k_{\text{tot}} = \frac{D_{\text{tot}}}{\delta_{\text{tot}}} \quad (4)$$

式中: D_{tot} 为膜的水分子总扩散系数; δ_{tot} 为膜的

总厚度,取100.2 μm 。

在热导率计算过程中,固体部分的热导系数由非平衡分子动力学模拟获得。其原理是通过交换指定冷热区域之间的原子速度来获得沿热流密度方向的温度分布曲线,并基于傅里叶定律计算热导系数^[13]。

类似于传质模型,图4的传质阻力模型同样适用于传热过程。各部分的热导系数为:

$$\lambda_i = \varphi_i \lambda_{\text{por},i} + (1 - \varphi_i) \lambda_{\text{s},i} \quad (5)$$

式中:por和s分别表示材料的多孔部分和固体部分;孔洞部分的空气热导率 $\lambda_{\text{por}}=0.02624 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。

GO-PVP/PVDF膜的热导率为:

$$\lambda_{\text{tot}} = \frac{\delta_{\text{tot}}(\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3)}{\delta_1 \lambda_2 \lambda_3 + \delta_2 \lambda_1 \lambda_3 + \delta_3 \lambda_1 \lambda_2} \quad (6)$$

2.4 相互作用能模型

污染物与膜之间无键结键,污染物的富集主要依靠两者之间的非键力(范德华力、氢键和静电势)来实现吸附,各非键力能如下:

$$E_{\text{non-bond}} = E_{\text{vdw}} + E_{\text{el}} + E_{\text{h-bond}} \quad (7)$$

式中: $E_{\text{non-bond}}$ 为总的非键作用力能; E_{vdw} 为范德华自由能; E_{el} 为静电势能; $E_{\text{h-bond}}$ 为氢键能。

其中:

$$E_{\text{vdw}} = 2\pi r_0 \sum_{i,j=1}^N \left[2 \left(\frac{r_0}{r_{ij}} \right)^9 - 3 \left(\frac{r_0}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (8)$$

$$E_{\text{el}} = \sum_{i,j=1}^N \frac{q_i q_j r_0}{4\pi \epsilon r_{ij}} \quad (9)$$

$$E_{\text{h-bond}} = D_0 \sum_{i,j=1}^N \left[5 \left(\frac{r_0}{r_{ij}} \right)^{12} - 6 \left(\frac{r_0}{r_{ij}} \right)^{10} \right] \quad (10)$$

式中: r_0 表示两个原子最小平衡距离,取0.158 nm; r_{ij} 表示两个原子间的距离; q_i 、 q_j 分别表示两个原子的电荷量。介电常数 D_0 为常数,取4 kcal/mol(1 kcal=4.1868 kJ)。

3 结果与分析

3.1 模型验证

采用NEMD模拟技术,热流密度稳定收敛于 $6.3 \times 10^8 \text{ W}/\text{m}^2$ 。图5为PVDF膜固体部分沿z轴方向的温度分布。根据该温度场计算PVDF固体部分的热导率为 $0.2857 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$,并由式(5)计算PVDF膜热导率模拟值为 $0.08416 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。传质方面,分析图6中PVDF膜内水分子扩散系数可知, D_s 为

$2.73 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$, 结合式(2), 最终获得 PVDF 传质系数模拟值为 $4.75 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ 。

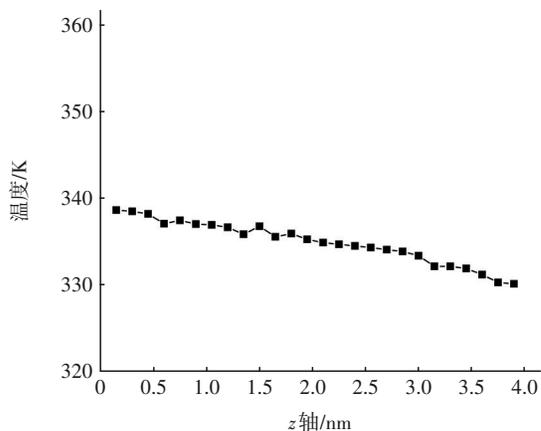


图5 PVDF膜固体部分沿z轴方向温度分布

Fig.5 Temperature profile along the z-axis of solid part of PVDF

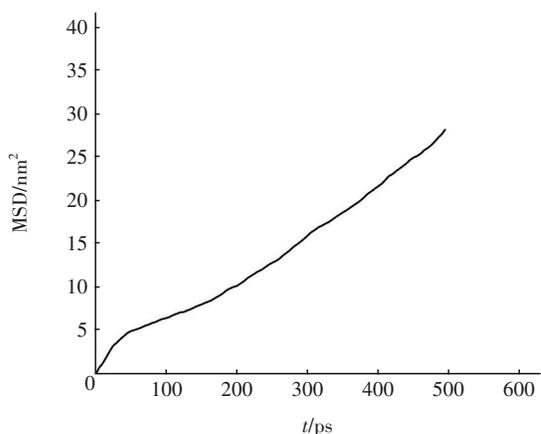


图6 PVDF膜固体部分的水分子均方位移曲线

Fig.6 MSD curves of water molecules in solid part of PVDF membrane

膜的热导率通过热导率测量仪在常温常压下测量, 测量精度为 $\pm 3\%$ 。在同一批次 PVDF 膜剪取两块尺寸为 $30 \text{ mm} \times 30 \text{ mm}$ 的样品膜作为测试膜, 将热导率测量仪平面探头置于两块测试膜之间, 并且为了测试结果的准确性, 测试装置需要预热 1 h 。最终测得 PVDF 热导率的实验值为 $0.08199 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$, 与模拟值 $0.08416 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 相比, 误差为 2.6% 。由此可见, 所建的传热模型适用于后续热质传递机理分析。

PVDF 膜传质系数由膜渗透测试系统测量获得。将尺寸为 $7 \text{ cm} \times 2.5 \text{ cm}$ 的测试膜置于组件中, 长方形的组件空腔被测试膜分为上下两个尺寸相同的空气流道(长 \times 宽 \times 高为 $7 \text{ cm} \times 2.5 \text{ cm} \times 2 \text{ mm}$), 膜

两侧流道分别流经干、湿空气。湿空气侧的水分子透过复合膜进入另一侧流道, 两股气体为错流流动, 通过测量两流道内空气的湿度变化求得膜的总传质系数。两股气体的绝对含湿量差为 $8.14 \text{ g}/\text{kg}$, 蒸汽压差为 1264 Pa , 空气流量为 $0.2 \text{ m}^3/\text{h}$ 。最终测得 PVDF 膜传质系数为 $4.93 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$, 与实验值 $4.75 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ 相比, 误差约为 3.8% 。可见, 传质模型同样适用后续膜内部传热传质机理研究。

3.2 GO 含量对膜表面形貌的影响

表皮层 GO-PVP 膜对整个复合膜的性能起决定作用。图 7 为 GO-PVP/PVDF 膜在不同 GO 含量下的表面形貌。

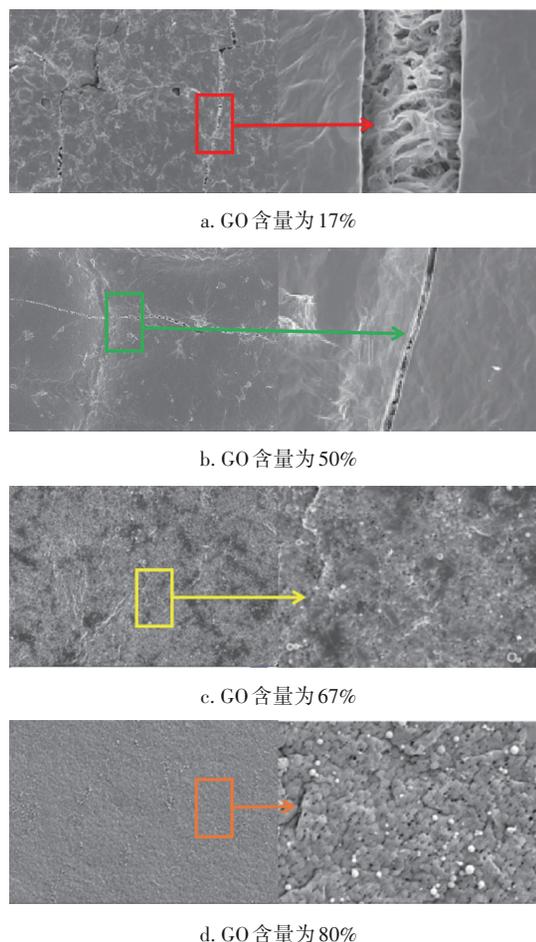


图7 不同GO含量下膜表面形貌

Fig.7 Surface morphology of PVDF membrane with different GO contents

图 7(a)、(b) 中氧化石墨薄膜表面有裂纹, 随着氧化石墨烯含量的减小, 裂纹逐渐明显。裂纹的产生一定程度上可以增加水分子的渗透性能, 但难以对盐离子进行过滤, 同时膜的抗拉和抗压性能降

低。GO在表层被分为许多小片状,且在PVP与GO的相互作用力下,PVDF表面形成了新的嵌段GO-PVP-GO复合物。由于干燥过程中溶剂的蒸发,PVP膜中形成了孔径小于100 nm的孔隙。在图7(d)中,微孔的存在使得膜表面变得更加粗糙。无添加剂PVP时,GO膜只是简单地涂覆在PVDF膜表面。当PVP加入到GO悬浮液时,PVP与GO之间的强界面效应有利于GO纳米片在PVP中的分子级分散,且GO与PVP之间的作用力主要是非键力的范德华力和氢键,非键力决定了GO在PVP中的分散度。

3.3 GO排序对膜传热传质性能的影响

GO在PVP中的排列方式主要有3种:上下堆叠、倾斜堆叠、左右堆叠。3种排列方式下的模拟单元如图8所示。

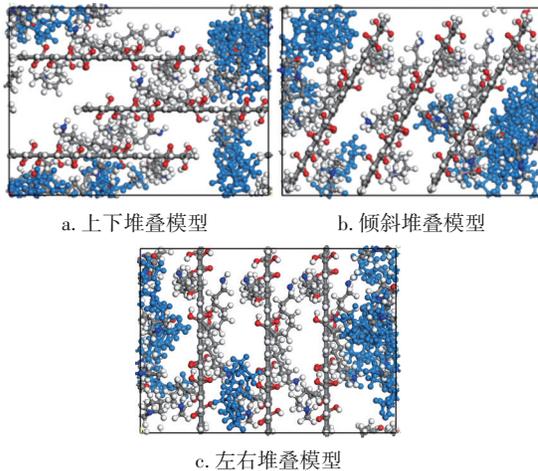


图8 不同GO排列方式下的模拟计算模型

Fig.8 Simulation calculation model under different GO arrangements

同样需要计算3种不同排序下复合膜的温度分布曲线来获得各材料固体部分的热导率,如图9所示。温度沿 z 轴的斜率越大意味着材料的热导率越高。3种材料的热导率大小排序为:左右堆叠 $[0.73471 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})] >$ 倾斜堆叠 $[0.43142 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})] >$ 上下堆叠 $[0.28241 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})]$ 。GO由C—C键连成的六面体构成,其C—C键伸缩耦合弹力常数为 $210000 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{nm}^{-2}$,比GO表面官能团、PVP和PVDF中的C—C键的伸缩耦合弹力常数 $(70000 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{nm}^{-2})$ 大得多。因此,GO的C—C键热振动频率极高,导热效率高。所以垂直状的GO更利于热量在膜内部传输。热导率最低的是上

下堆叠形态的复合膜,这是因为热量的传递过程需要途经GO表面接枝的官能团,官能团各原子间由柔性化学键相连造成原子间热振动频率低,同时各官能团之间不同原子的振动频率不一致难以形成热共振,这极大阻碍了热量的传递,也是界面热阻产生的主要因素。

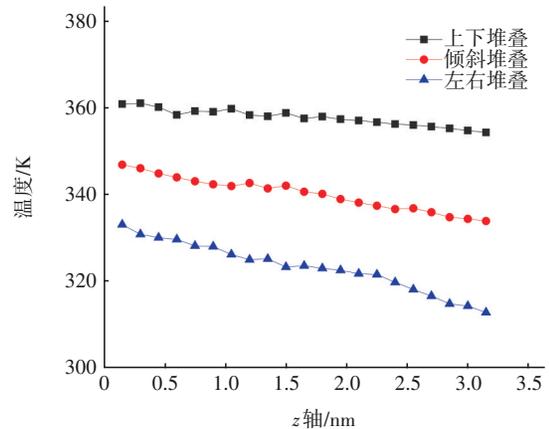


图9 不同GO排列方式下GO-PVP膜内固体部分的温度分布曲线

Fig.9 Temperature distribution curves of solid parts in GO-PVP membrane under different GO arrangements

对不同GO排列的材料进行MSD模拟,结果如图10所示。

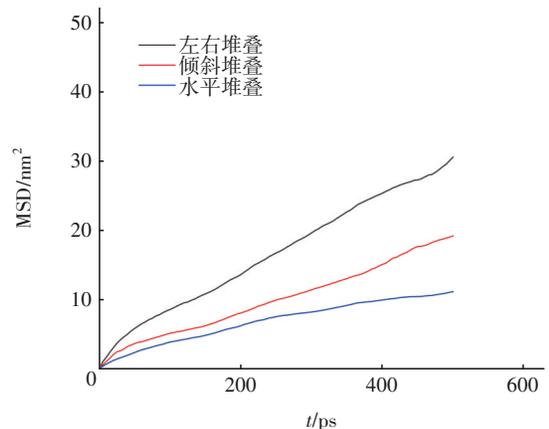


图10 不同GO排列下MSD的模拟结果

Fig.10 Simulation results of MSD under different GO arrangements

由图10可知,水分子扩散系数的大小排序同样为:左右堆叠 $(8.17 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}) >$ 倾斜堆叠 $(5.41 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}) >$ 上下堆叠 $(3.25 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s})$ 。GO表面上六面体的孔由C—C键相连而成,尽管水分子的垂直直径 (0.04 nm) 小于六面体的中心孔径 (0.48 nm) ,但因为透过六面体的孔需要克服非键作用力,且加

热所能提供的能量远低于水分子穿透六面体孔的能量垒^[13]。因此,水分子无法透过GO表面的孔洞,只能通过GO片层之间的缝隙进行传输。这也造成左右堆叠的GO片层水分子扩散路径变长,水分子扩散系数相应最低。而左右堆叠形态下的GO-PVP膜,水分子扩散通道变短使得其扩散系数变大。

3.4 不同污染物对膜渗透性能的影响

采用3.5%的NaCl溶液代替海水,分别加入HA、CaCl₂、LC、LC+CaCl₂、HA+CaCl₂形成5种混合液,其中HA与LC的浓度为0.1 g/L, CaCl₂浓度为2 mmol/L,不同污染物对复合膜渗透性能的影响如图11所示。可知,3种污染物中,腐殖酸对GO-PVP/PVDF膜的渗透性能影响最大, Ca²⁺离子影响最小。当运行时间为100 h时,在CaCl₂、LC、HA的影响下,GO-PVP/PVDF膜通量分别下降为初始通量的84.8%、67.2%、51.9%。当运行时间为100 h时,添加Ca²⁺后的两种混合液(LC+CaCl₂、HA+CaCl₂)对应的GO-PVP/PVDF膜通量分别下降为初始通量的46.3%、35.1%。由此可见,相同运行情况下,添加了Ca²⁺的混合液会加速膜渗透性能的衰减,其中膜性能在HA+CaCl₂混合溶液条件下衰减最快。

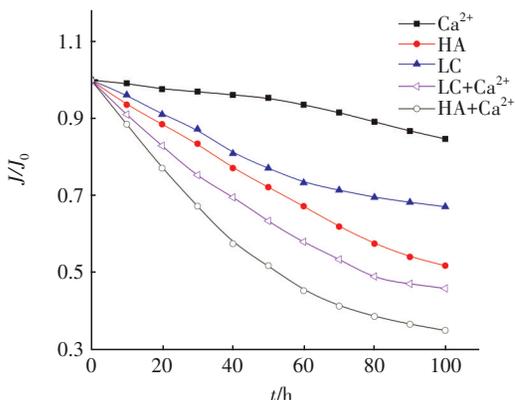


图11 GO-PVP/PVDF膜在海水淡化过程中比通量的变化
Fig.11 Normalization flux of GO-PVP/PVDF membrane in seawater desalination process

污染物在膜表面富集速率的快慢与膜表面和污染物间的相互作用能密切相关^[14]。由式(7)可分别计算各污染物与膜表面的相互作用能,见表1。可知,HA和LC与GO-PVP/PVDF膜表面的相互作用能分别为-29.12和-18.46 mJ/m²。负的相互作用能表示两者之间作用力是吸附力,且绝对值越大吸附力越强。由此可见,腐殖酸更易富集在GO-PVP/PVDF膜表面。同时发现,加了Ca²⁺离子后HA和LC

与GO-PVP/PVDF膜之间相互作用能的绝对值分别增加至40.13和32.41 mJ/m²。Ca²⁺的加入加剧了与有机酸和蛋白质之间的络合反应,形成致密的凝胶层,从而降低膜的渗透性能。

表1 GO-PVP/PVDF膜与污染物间的相互作用能

Tab.1 Energies between GO-PVP/PVDF membrane and foulants

膜	污染物	E_{vdw}	E_{h-bond}	E_{el}	$E_{non-bond}$
GO-PVP/PVDF	HA	3.38	-33.29	0.79	-29.12
	LC	5.49	-24.16	0.21	-18.46
	HA+Ca ²⁺	5.18	-45.42	0.11	-40.13
	LC+Ca ²⁺	3.80	-36.24	0.03	-32.41

4 结论

① GO含量越小,膜表面出现的裂纹越大,越不利于提高膜的寿命。GO含量为67%时,膜表面的裂纹消失。

② GO在PVP的3种排列方式(上下堆叠、倾斜堆叠、左右堆叠)中,左右堆叠形态下GO-PVP膜热导率最高[0.734 71 W/(m·K)],这是由于GO中C—C键引起的。相反,上下堆叠形态下的热导率最低[0.282 41 W/(m·K)]。同样,对于水分子扩散效率来说,左右堆叠形态下GO-PVP膜水分子扩散系数最高(8.17×10⁻⁹ m²/s),上下堆叠形态下GO-PVP膜水分子扩散系数最低(3.25×10⁻⁹ m²/s)。通过调节GO的排序同样可以调节膜的传热传质性能,这为开发新性能的复合膜奠定了理论基础。

③ 氢键作用力是污染物吸附在膜表面的主要作用力,且相比于LC,HA更易吸附在膜表面,无机盐Ca²⁺的加入会加剧膜污染。

参考文献:

- [1] 陈勇强,李宣丽,任新华.某电厂海水淡化系统冬季反渗透膜污堵研究[J].水处理技术,2021,47(10):121-124.
CHEN Yongqiang, LI Xuanli, REN Xinhua. Study on the fouling of reverse osmosis membrane in the seawater desalination system of a power plant in winter [J]. Technology of Water Treatment, 2021, 47(10): 121-124 (in Chinese).
- [2] JEONG B H, HOEK E M V, YAN Y S, et al. Interfacial polymerization of thin film nanocomposites: a new concept for reverse osmosis membranes [J]. Journal of Membrane Science, 2007, 294(1/2):1-7.

- [3] ALVAREZ P J J, CHAN C K, ELIMELECH M, *et al.* Emerging opportunities for nanotechnology to enhance water security [J]. *Nature Nanotechnology*, 2018, 13 (8): 634–641.
- [4] SUN C Z, ZHOU R F, BAI B F, *et al.* Multilayer graphene sheet with conical nanopores as a membrane for high-permeance molecular separation [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2021, 125(5): 3047–3054.
- [5] NASROLLAHZADEH M, SAJJADI M, IRAVANI S, *et al.* Carbon-based sustainable nanomaterials for water treatment: state-of-art and future perspectives [J]. *Chemosphere*, 2021, 263:128005.
- [6] 程汇涛, 李成才, 汪田莉, 等. 聚酰胺掺杂氧化石墨烯纳滤膜的制备及性能研究[J]. *水处理技术*, 2021, 47(12): 61–65.
CHENG Huitao, LI Chengcai, WANG Tianli, *et al.* Preparation and properties of polyamide doped graphene oxide nanofiltration membrane [J]. *Technology of Water Treatment*, 2021, 47(12): 61–65 (in Chinese).
- [7] GAO Y, HU M, MI B X. Membrane surface modification with TiO₂-graphene oxide for enhanced photocatalytic performance [J]. *Journal of Membrane Science*, 2014, 455: 349–356.
- [8] ZHANG J G, XU Z W, SHAN M J, *et al.* Synergetic effects of oxidized carbon nanotubes and graphene oxide on fouling control and anti-fouling mechanism of polyvinylidene fluoride ultrafiltration membranes [J]. *Journal of Membrane Science*, 2013, 448: 81–92.
- [9] ZHANG X R, ZHANG L Z, LIU H M, *et al.* One-step fabrication and analysis of an asymmetric cellulose acetate membrane for heat and moisture recovery [J]. *Journal of Membrane Science*, 2011, 366 (1/2) : 158–165.
- [10] LIN Z, LIU Y, WONG C P. Facile fabrication of superhydrophobic octadecylamine-functionalized graphite oxide film [J]. *Langmuir*, 2010, 26 (20) : 16110–16114.
- [11] LIU F, HU N, HAN M, *et al.* Investigation of interfacial mechanical properties of graphene-polymer nanocomposites [J]. *Molecular Simulation*, 2016, 42 (14): 1165–1170.
- [12] TOCCI E, GUGLIUZZA A, DE LORENZO L, *et al.* Transport properties of a co-poly (amide-12-b-ethylene oxide) membrane: a comparative study between experimental and molecular modelling results [J]. *Journal of Membrane Science*, 2008, 323(2):316–327.
- [13] ZENG S, SU Q W, ZHANG L Z. Molecular-level evaluation and manipulation of thermal conductivity, moisture diffusivity and hydrophobicity of a GO-PVP/PVDF composite membrane [J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2020, 152:119508.
- [14] 刘彩虹, 刘乾亮, 宋丹, 等. 甜菜碱接枝复合膜在FOMBR中的膜污染研究[J]. *中国给水排水*, 2022, 38 (3):35–42.
LIU Caihong, LIU Qianliang, SONG Dan, *et al.* Fouling behavior of betaine-grafted thin-film composite membrane in forward osmosis membrane bioreactor [J]. *China Water & Wastewater*, 2022, 38 (3) : 35–42 (in Chinese).

作者简介: 韦纯忠(1978–),男,广西南宁人,硕士,高级工程师,主要研究方向为市政给水排水、环境污染防治、智慧水务、水污染控制与智能化、污水处理技术。

E-mail: weichunzhong@gxbbwsw.com

收稿日期: 2022-05-05

修回日期: 2022-06-17

(编辑:任莹莹)