

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2022.03.004

PVDF 超滤膜制备及在 MBR 处理洗涤废水中的应用

杨园园, 秦青青, 雷婷, 秦舒浩

(贵州省材料产业技术研究院, 贵阳 550026)

摘要: 为验证实验室自制的聚偏氟乙烯 (PVDF) 超滤膜在实际洗涤废水中的处理效果, 通过非溶剂致相分离 (NIPS) 制备了具有孔径小、孔径分布窄、亲水性好的 PVDF 超滤膜, 将膜片组装成膜组件, 作为膜生物反应器 (MBR) 的一部分, 进行洗涤废水的中试试验。在抽吸泵开 8 min 停 2 min、风机连续曝气、曝气体积流量为 $8.6 \text{ m}^3/\text{min}$ 、污泥浓度 (MLSS) 为 $8 \sim 10 \text{ g/L}$ 、运行通量恒定为 $20 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 、水力停留时间为 24 h 的条件下, 系统连续运行 1 a, 考察污泥浓度对跨膜压差 (TMP) 的影响, 以及膜对化学需氧量 (COD)、烷基苯磺酸钠 (LAS) 等污染物的去除效果。结果表明, 在上述条件下, PVDF 超滤膜适宜的污泥浓度为 $8 \sim 10 \text{ g/L}$, 出水水质中 COD 浓度小于 45 mg/L , LAS 浓度小于 3 mg/L , 浊度小于 1 NTU。其中 COD 去除率达到 90% 以上。膜经化学试剂清洗后, TMP 恢复率达 85% 以上。

关键词: 聚偏氟乙烯超滤膜; 膜生物反应器; 跨膜压差; 化学需氧量; 洗涤废水

中图分类号: TQ319 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2022)03-0019-06

Preparation of PVDF Ultrafiltration Membrane and Its Application in MBR Treatment of Washing Wastewater

Yang Yuanyuan, Qin Qingqing, Lei Ting, Qin Shuhao

(Guizhou Materials Industry Technology Research Institute, Guiyang 550026, China)

Abstract : In order to verify the treatment effect of laboratory-made polyvinylidene fluoride (PVDF) membrane in actual washing wastewater, a PVDF ultrafiltration membrane with small pore diameter, narrow pore diameter distribution and good hydrophilicity was prepared through non-solvent phase separation (NIPS), and the membrane was assembled into membrane components and as part of membrane bioreactor (MBR) process was washing wastewater. Open the suction pump for 8 min and stop for 2 min, fan continuous aeration, aeration volume flow is $8.6 \text{ m}^3/\text{min}$, sludge concentration (MLSS) was $8 \sim 10 \text{ g/L}$, operation flux constant $20 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$, the system operated continuously for 1 year to investigate the effect of sludge concentration on transmembrane pressure difference (TMP) and the removal effect of membrane on chemical oxygen demand (COD), sodium alkyl benzene sulfonate (LAS) and other indicators. The results show that under the above conditions, the suitable sludge concentration of PVDF ultrafiltration membrane is $8 \sim 10 \text{ g/L}$, COD concentration in effluent quality is less than 45 mg/L , LAS concentration less than 3 mg/L , and turbidity less than 1 NTU. Among them, COD is removed by more than 90%. After washing the membranes with chemical reagents, the TMP recovery rate reaches more than 85%.

Keywords : polyvinylidene fluoride ultrafiltration membrane ; membrane bioreactor ; transmembrane pressure difference ; chemical oxygen demand ; washing wastewater

洗涤废水主要含有阴离子表面活性剂,以直链烷基苯磺酸钠 (LAS) 为主,同时含有油类、脂肪酸和磷酸盐等污染物,成分比较复杂^[1-3]。其中,由于表面活性剂属于饱和性的烷烃化合物,难以降解,具有化学需氧量 (COD) 高,可生化性差、易起泡性强等特点。

与传统废水处理工艺相比,膜生物反应器 (MBR) 是将膜技术与传统的活性污泥法结合的一种工艺,在空间需求、出水质量、污泥停留时间 (SRT) 与水力停留时间 (HRT)、污泥浓度高 / 剩余污泥产率低等方面更有优势^[4-5]。然而,由于膜污染而导致与膜材料更换和性能维护等相关的成本限制

基金项目: 贵州省科技计划项目 (黔科合支撑 [2020]4Y021,黔科合服企 [2021]9 号)

通信作者: 秦舒浩,研究员,博士生导师,研究方向为聚合物共混改性

收稿日期: 2022-01-18

引用格式: 杨园园,秦青青,雷婷,等. PVDF 超滤膜制备及在 MBR 处理洗涤废水中的应用 [J]. 工程塑料应用, 2022, 50(3):19-24.

Yang Yuanyuan, Qin Qingqing, Lei Ting, et al. Preparation of PVDF ultrafiltration membrane and its application in MBR treatment of washing wastewater[J]. Engineering Plastics Application, 2022, 50(3):19-24.

了 MBR 的应用。实验研究表明,膜表面吸附的生物层是 MBR 处理废水过程中膜污染的主要原因。生物层主要包括胞外聚合物 (EPS)、溶解性微生物 (SMP)、生物胶体等粘性物质,他们通过桥架、网捕等作用吸附在膜表面形成凝胶层^[6-7],导致膜污染,使得膜阻力缓慢上升,从而导致膜过滤通量降低。通常情况下,将膜组件通过化学或物理方法进行清洗,可恢复大部分或全部通量,但清洗频率增加会导致膜材料受损,缩短膜的使用寿命。

一般来说,亲水性的膜在水处理中具有更强的抗污染能力,这是由于水中的污染物大部分为疏水性物质^[8-12]。所以目前解决膜污染问题的有效方法是对 MBR 膜进行亲水化改性,构筑具有亲水性基团或含有亲水性物质的膜,减少膜表面对疏水性污染物的吸附^[13-15]。

笔者利用共混的方法,加入苯乙烯-马来酸酐共聚物 (SMA) 作为亲水剂,采用非溶剂致相分离 (NIPS) 法,制备聚偏氟乙烯 (PVDF) 超滤平板膜,并经剪裁、焊接,按一定的方式组装成膜组件,用于 MBR 法处理洗涤废水。MBR 曝气和抽滤模式分别为连续对膜组件进行曝气及自吸泵抽滤出水,开启 8 min 停留 2 min,以此往复。通过对该系统连续 1 a 的运行观察,分析了污泥浓度对膜组件的过滤通量和跨膜压差 (TMP) 的影响,在一定的污泥浓度下,考察了 PVDF 超滤膜对 COD, LAS, 固体悬浮物 (SS) 等污染物的去除效果,以此来评价膜的抗污染性能,为亲水性 PVDF 平板超滤膜在洗涤废水中的实际应用提供参考。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PVDF : 6010, 美国索尔维集团;

聚乙烯吡咯烷酮 (PVP) : K30, 分析纯, 攻碧克新材料科技 (上海) 有限公司;

二甲基乙酰胺 (DMAC) : 分析纯, 浙江日出精细化工有限公司;

SMA : 重均分子量为 $1 \times 10^5 \sim 1.4 \times 10^5$ g/mol, 深圳盛邦塑料原料有限公司。

1.2 仪器及设备

电子天平: JJ2000B 型, 美国双杰测试仪器厂;

刮膜机: HGM3125H 型, 苏州圣垦自动化科技有限公司;

毛细流孔径仪: POROLUX 1000 型, 比利时普罗美特有限公司;

纯水通量测试仪: 实验室自制;

COD 消解仪 (多参数水质测试仪): MI-200K 型, 天津众科创谱科技有限公司;

浊度仪: HACH2000Q 型, 上海世禄仪器有限公司。

1.3 PVDF 超滤膜的制备及膜组件组装

将一定量的 PVDF, PVP K30, SMA 置于搅拌釜中, 加入 DMAC, 加热搅拌, 使其完全溶解成透明溶液。静置脱泡 24 h 后, 倒入膜液槽中, 以 3 m/min 的速度在膜基材上进行刮膜, 凝固浴为去离子水。

将制得的 PVDF 膜裁剪成长为 1 745 mm, 宽为 485 mm 的膜片, 经超声波焊接到 1.5 m² 的丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料 (ABS) 板上, 即得到 PVDF 膜元件。将 PVDF 膜元件, 通过插槽, 按 100 片为一组, 固定于不锈钢架子上, 配以硬质聚氯乙烯 (UPVC) 集水管和曝气管, 即制成膜组件。

1.4 试验装置及运行方法

实验中试的废水为安徽某塑料生产公司的洗涤废水, MBR 膜池实验装置见图 1。池中采用三组 PVDF 平板膜组件, 每个膜组件由 100 片 1.5 m² 的膜元件组成, 膜组件外形尺寸为 1 610 mm × 760 mm × 2 540 mm。每个膜组件有效面积为 150 m², 三个膜组件处理水量为 180 m³/d, 该 PVDF 膜孔径小于 0.1 μm。集水管用硅胶管连接, 水路部分为 UPVC 管道, 2 台自吸泵, 一备一用, 出水流量为 22.5 m³/h, 罗茨风机两台, 回流泵 1 台, 泵流量 45 m³/h。

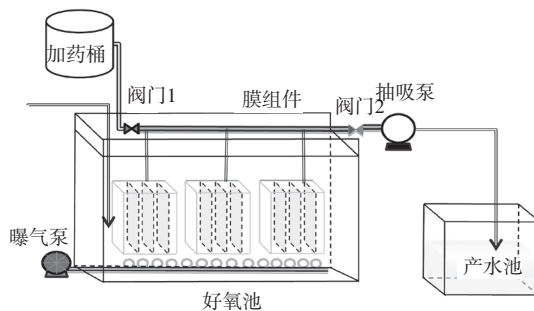


图 1 MBR 实验装置图

该废水在 MBR 处理前的工艺为: 振动筛分→加药搅拌池→一体化气浮→调节池→生化池等预处理工艺; 废水由生化池进入 MBR 池中, 经微生物的降解作用与膜的过滤作用, 通过自吸抽滤泵抽滤出水, 泵前设置电接点压力表和流量计, 记录出水压

力和出水流量。抽吸泵采用开 8 min 停 2 min 的方式运行,在膜组件底部设置翼型曝气装置,由风机输送空气得到,连续曝气,曝气体积流量为 $8.6 \text{ m}^3/\text{min}$,减轻污泥及其它微生物在膜上的吸附。进出水水位由液位器进行控制。整个运行系统由 PLC 来控制。实验通过临界通量测试,控制通量在 $20 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,膜池 pH 为 6~8,系统通过排泥,维持污泥浓度 (MLSS) 为 8~10 g/L,混合液回流比为 200%,TMP 小于 30 kPa,清洗加药压差小于 10 kPa。

1.5 原水分析

原水经振动筛分→加药搅拌池→一体化气浮→调节池→生化池处理后,进入膜池的水质情况列于表 1。废水排放要求参照 GB 8978-1996 中一级 A 标准。

表 1 膜池进水水质及排放要求

指标	COD/(mg·L ⁻¹)	LAS 浓度 / (mg·L ⁻¹)	pH	SS 浓度 / (mg·L ⁻¹)
洗涤废水	400~560	12~19	6.5~8	110
排放要求	100	5.0	6.5~8.5	70

1.6 实验方法

每个月取 1 次水样,膜池进水样取自生化池流到膜池的水,膜池出水样取自自吸泵出水口,监测水质中 COD, LAS, SS 等指标,考察膜的截留情况。每隔两月采用次氯酸钠 (1000 mg/L) 对平板膜在线清洗 1 次,通过控制产水抽吸泵的启停,流量计的调节,记录运行通量、清洗频率等条件,考察 TMP 随时间的变化情况,了解膜的污染状况。

2 结果与讨论

2.1 亲水性 PVDF 超滤膜性能

通过孔径分析仪,测试所制得膜的孔径,结果如图 2 所示。

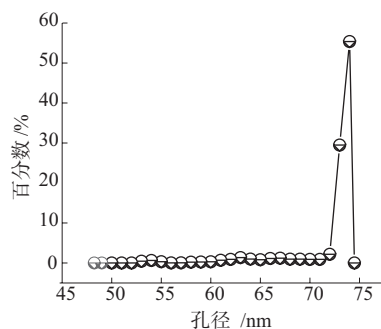


图 2 亲水性 PVDF 膜平均孔径

结果表明,所用膜孔径主要集中在 70~80 nm。膜的孔径决定了膜的选择性,孔径分布窄,孔径小更易于提高膜的分离精度。

纯水通量测试: 实验所用 PVDF 膜在 20℃,

0.1 MPa 下纯水通量为 $610 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,一般情况下,孔径越小,膜本身的固有阻力增加,相同抽吸压力下,纯水通量较大孔径膜要低一点。

膜表面亲水性可采用接触角来间接反应。对制备的 PVDF 超滤膜进行膜表面接触角测试,平均接触角为 68° 。一般认为,膜表面接触角小于 90° 即属于亲水。

2.2 污泥浓度对 TMP 的影响

污泥浓度对平板膜通量影响也是很大的,直接影响了膜的 TMP。污泥浓度大,污泥中的小颗粒就会随着抽吸泵的吸力而进入膜孔,堵塞膜孔,导致产水量下降,膜阻力升高^[16]。同时,也会使出水的 SS 增加。采用恒通量,在接种活性污泥初期,出水阀门对出水流量控制在 $5 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,此时 MLSS 为 3.2 g/L,连续培养 15 d 后,不排泥,MLSS 上升至 25.9 g/L,此时出水 SS 在 100~110 mg/L,膜出水通量从第 10 天开始增加至 $15 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,至 15 d 时, TMP 迅速上升至 30 kPa。此时膜污染严重,通过排泥,并对膜组件进行化学清洗,膜通量恢复率达到 90%,出水 SS 在 5 mg/L 以下。至 21 天,逐步增加出水通量至 $20 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,使 MLSS 保持在 8~10 g/L。当污泥浓度达到 15 g/L 以上时, TMP 迅速增加至 30 kPa 以上,这是因为污泥浓度较低时,污泥对有机物的吸附降解能力不足,混合液中有有机物浓度增加,膜孔堵塞严重,浓差极化引起膜表面溶质的浓度显著提高易形成凝胶层,导致 TMP 增加;当污泥浓度高于一定值时, EPS 浓度增加,污泥黏度增长快速,黏度对膜通量和混合液中气泡大小都会产生影响,污泥易在膜表面沉积,形成较厚的污泥层。选择污泥浓度控制在 8~10 g/L,可有效地控制膜污染。

2.3 运行时间对 TMP 的影响

MBR 膜池情况: 采用 450 m^2 的平板膜,分成三个膜组件,对产生 $180 \text{ m}^3/\text{d}$ 的塑料洗涤废水进行处理,每个膜组件下方设有曝气装置。MBR 膜组件现场图如图 3 所示。

膜污染随着运行时间的增加而增加,过滤阻力也随之增加,当运行的 TMP 大于 30 kPa 时,认为膜污染严重,此时将停止抽吸泵,采用化学试剂浸泡的方法,对平板膜进行在线清洗。即分三次将 2000 L 浓度为 1000 mg/L 三个膜组件在连续曝气的情况下,用药液浸泡 3 h,然后开启抽吸泵,抽出药液。实验对该系统进行 1 a 的连续观察,在连续曝气,抽

吸泵开 8 min 停 2 min, 恒定通量在 $20 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$, MLSS 维持在 $10 \sim 12 \text{ g/L}$, 水力停留时间为 24 h, 记录 TMP 随时间的变化列于表 2。



图 3 MBR 膜组件现场图

表 2 TMP 随运行时间变化

性能	时间 / 月											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
TMP/kPa	4	12	16	20	25	31	6	13	17	21	24	28

由表 2 可知, 该 MBR 膜在连续运行过程中, 前 1 个月 TMP 增长较快, 这是由于超滤膜表面与膜池中的 EPS, SS 等发生相互作用, 小于膜孔径的污染物被吸入膜孔中, 导致膜孔堵塞, 此时 TMP 增长快。大于膜孔径的污染物则在抽吸泵的负压下, 吸附在超滤膜表面, 形成滤饼层, 此时 TMP 增加相对缓慢。当运行到 6 个月时, TMP 达到上限 30 kPa, 此时对膜组件进行清洗后, TMP 恢复至初始压差的 97%, 与文献 [17] 对比, 在相同通量的情况下, TMP 的变化较缓慢。表明, 在相同工艺下, 孔径小且亲水较好的膜, 抗污染性能更强, 即在相同工艺、相同的运行条件下, 抗污染性强的膜, TMP 升高缓慢, 清洗频率减少, 清洗后, 膜的通量可恢复到最初的 95%。这是因为膜孔径小, 污染物在膜上的形式主要表现为架桥吸附, 在气流和水流的冲刷下, 更容易被洗掉而不影响膜的表面和截面形貌。对于孔径较大的膜, 膜池中污染物很容易进入膜孔而导致不可逆的积累, 使得膜的通量下降, 阻力上升, 通过化学清洗后, 通量恢复率也较差。

2.4 清洗频率及方式对 TMP 的影响

当 TMP 大于 30 kPa 时, 实验采用 1000 mg/L 的次氯酸钠对平板膜进行在线清洗。次氯酸钠是一种强氧化剂, 对吸附在膜上的有机物去除明显。在系统运行至 5 个月时, TMP 达到上限值, 此时暂停抽吸泵, 通过重力加药系统, 分批加入 2000 L 浓度

为 1000 mg/L 的次氯酸钠至平板膜中, 采用孔曝气, 浸泡 5 h 后, 开启抽吸泵, TMP 下降到初始压力的 97%, 膜通量恢复至 $18 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。这可能是由于膜中存在不可逆的污染物, 或无机污染物, 使清洗不完全。重新运行后, TMP 增长较快, 待 TMP 达到 30 kPa 时, 先采用 5000 mg/L 的次氯酸钠浸泡膜组件 5 h, 清洗完成后, TMP 恢复率为 90%, 再向膜中加入 5000 mg/L 柠檬酸溶液, 浸泡 3 h。此时 TMP 恢复率达到 98%, 说明实验中膜上的污染物除了有机物外, 还有少量无机物沉积在膜上。综上, 在采用 MBR 亲水性平板膜处理塑料洗涤废水时, 为延长平板膜的使用寿命, 建议在使用后 3~6 个月内进行一次维护性清洗 (1000 mg/L 次氯酸钠), 在此维护性清洗的基础上, 12 个月进行一次恢复性清洗 (5000 mg/L 次氯酸钠 + 5000 mg/L 柠檬酸溶液)。

2.5 COD 的去除效果

在稳定运行前, 对进入膜池的水进行污泥接种并驯化, 系统连续运行 15 d, 污泥浓度从 3.2 g/L 上升至 25.9 g/L , 期间没有排泥, 此时膜过滤阻力上升, 膜污染严重, 但出水 COD 维持在 45 mg/L 左右, 这可能是因为没有排泥导致 MLSS 升高, 高浓度污泥对污水中有机物的降解效率提高, 同时高浓度的 MLSS 更易在膜上形成滤饼层, 对大颗粒物质和有机物有明显的截留效果, 使得出水 COD 比较稳定, SS 小于 5 mg/L 。

由图 2 可看出, 由于膜组件所使用的膜孔径很小, 可使活性污泥全部被截留在膜池中, 从而提高了膜池中活性污泥的浓度, 大大提高了 MBR 工艺对有机物如阴离子表面活性剂的去除效率。图 4 为 MBR 系统膜池出水 COD 随时间的变化情况。

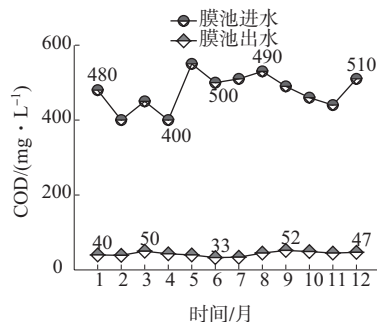


图 4 膜池出水 COD 随时间的变化

从图 4 可以看出, 经过 1 a 的连续运行, 使 MLSS 维持在 $8 \sim 10 \text{ g/L}$, 水力停留时间为 24 h, 虽然膜池进水 COD 有一定的波动, 在 $400 \sim 550 \text{ mg/L}$, 但膜池出水 COD 最终基本稳定在 40 mg/L 左

右,MBR膜池对COD有一定的去除作用,去除率维持在90%以上。这说明MBR对COD的去除有着间接的作用,一方面MBR对污泥的截留作用使得膜池的MLSS可以保持在较高的浓度,也不会导致污泥膨胀。在相同的水力停留时间(24 h)内,高的MLSS提高了微生物对COD的去除效率。另一方面,实验中发现,随着MLSS的增加,TMP也会增加,当MLSS增加到8 g/L时,TMP增加缓慢,此时,污泥在PVDF膜上形成了一层稳定的滤饼层,使得出水COD也比较稳定。当用次氯酸钠进行化学清洗后,出水COD升高至50 mg/L,也说明了滤饼层对COD的间接去除作用。

综上所述,在保证进水在一定的COD范围内(500 mg/L),即选择合适的预处理工艺,耦合MBR膜处理工艺,可以使洗涤废水的出水COD达到GB 8978-1996中一级A(100 mg/L)的标准。

2.6 LAS的去除效果

图5为膜池出水LAS浓度随时间的变化情况。由图5可以看出,在连续运行1 a时间内,出水LAS浓度基本维持在3.0 mg/L以下,已达到废水排放GB 8978-1996中一级A(5 mg/L)的标准。在MBR膜池中,微生物对LAS的降解起到很大的作用^[1],其中,MBR的过滤使得污泥中异养菌浓度提高,大大提高了LAS的去除效率,使得LAS去除率稳定在88%以上。

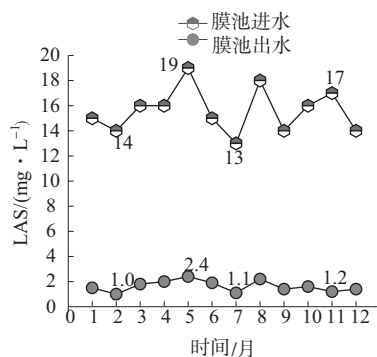


图5 膜池出水中LAS浓度随时间的变化情况

2.7 浊度的去除效果

实验所用膜平均孔均在100 nm以下,可以将膜池中的悬浮物和污泥都截留下来,大大提高了出水的浊度,通过连续对出水的浊度进行监测,图6为MBR系统运行期间膜池出水浊度随时间的变化,结果表明,在运行期间,出水浊度基本在1 NTU以下,说明膜系统运行较稳定。

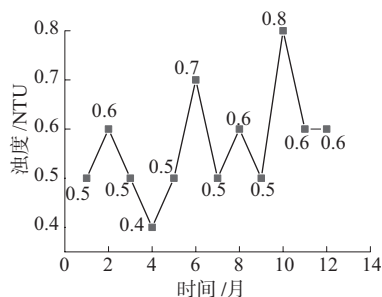


图6 运行期间膜池出水浊度随时间变化情况

3 结论

实验采用平均孔径小于100 nm,亲水性良好的PVDF平板膜,经组装成MBR膜组件,对洗涤废水进行深度处理。在进水COD, MLSS, TMP等条件在一定范围波动时,出水COD基本维持在40 mg/L,去除率在90%以上,SS小于3 mg/L,产水浊度小于1 NTU。经过次氯酸钠的定期清洗(3~6个月)后,通量恢复率在95%以上。综上所述,自制亲水性PVDF超滤平板膜抗污染能力强,有效减少了膜的清洗频率,延长了膜的使用寿命;膜孔径分布窄,膜孔小,应用在MBR工艺中,通过PLC实现自动控制,大大提高了污水处理的自动化水平,在工业废水的处理中具有实际指导意义。

参考文献

- [1] 雷鹏帅,陈学民.膜生物反应器处理铁路洗涤废水中试研究[J].兰州交通大学学报,2006,25(1):69-72.
Lei Pengshuai, Chen Xuemin. Pilot study of railway washing wastewater with membrane bioreactor treatment[J]. Journal of Lanzhou Jiaotong University, 2006, 25(1):69-72.
- [2] 叶雪.表面活性剂废水对环境的危害及其处理技术[J].四川化工,2019,22(3):11-13.
Ye Xue. Environmental harm to surfactant wastewater and its treatment technology[J]. Sichuan Chemical Industry, 2019, 22(3):11-13.
- [3] 陈莉娥,周兴求,伍健东.表面活性剂废水的危害及处理技术[J].工业水处理,2003,23(10):12-16.
Chen Li'e, Zhou Xingqiu, Wu Jiandong. Hazard and treatment technology of surfactant wastewater[J]. Industrial Water Treatment, 2003, 23(10):12-16.
- [4] 祁超.机械搅拌对浸没式MBR膜污染的影响与机理研究[D].南京:南京大学,2016.
Qi Chao. Effect and mechanism of mechanical stirring on immersion MBR membrane contamination[D]. Nanjing: Nanjing University, 2016.
- [5] 赵珂青,韩玉,陆茵.MBR处理食品加工废水过程中亲水性PVDF膜性能研究[J].水处理技术,2014,40(8):76-81.
Zhao Keqing, Han Yu, Lu Yin. Study of hydrophilic PVDF

- membrane properties in MBR treated food processing wastewater [J]. *Technology of Water Treatment*, 2014, 40(8):76–81.
- [6] 李莹, 刘强, 陈卫, 等. 胞外聚合物响应污泥龄的傅里叶变换红外研究 [J]. *工业水处理*, 2020, 40(11):28–32.
- Li Ying, Liu Qiang, Chen Wei, et al. A Fourier transform IR study of the extracellular polymer in response to sludge age [J]. *Industrial Water Treatment*, 2020, 40(11):28–32.
- [7] 周超, 吴东海, 陆光华, 等. 膜法水处理中膜污染的化学控制研究进展 [J]. *工业水处理*, 2019, 39(2):6–10.
- Zhou Chao, Wu Donghai, Lu Guanghua, et al. Progress in the chemical control of membrane pollution in membrane water treatment [J]. *Industrial Water Treatment*, 2019, 39(2):6–10.
- [8] Lin Yichen, Liu Kuanmiao, Chi Peiling, et al. Enhancing the hydrophilicity and biofoulant removal ability of a PVDF ultrafiltration membrane via $\pi-\pi$ interactions as measured by AFM [J]. *Journal of Membrane Science*, 2022, 641:119 874–119 881.
- [9] Oliveira fayolle M, Mailler R, Rocher V, et al. Comprehensive study of supported PVDF membrane ageing in MBR: A direct comparison between changes at bench scale and full scale [J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 279:119 695–119 700.
- [10] 杨景璇, 李娜娜, 史雪勤. 聚偏氟乙烯中空纤维膜亲水改性研究进展及应用 [J]. *纺织科学与工程学报*, 2021, 38(1):89–92.
- Yang Jingxuan, Li Nana, Shi Xueqin. Progress and application of hydrophilic modification of polyvinyl ethylene difluoride hollow fiber membrane [J]. *Journal of Textile Science and Engineering*, 2021, 38(1):89–92.
- [11] 高哲, 王磊, 苗瑞, 等. 亲疏水性溶解性有机物对聚偏氟乙烯超滤膜污染行为 [J]. *环境工程学报*, 2015, 9(6):2 639–2 644.
- Gao Zhe, Wang Lei, Miao Rui, et al. Fouling behavior of hydrophilic and hydrophobic organic matter in PVDF ultrafiltration membranes [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2015, 9(6):2 639–2 644.
- [12] 张轩, 宋小三, 王三反, 等. PVDF 膜的应用与污染改性分析 [J]. *水处理技术*, 2021, 47(8):8–13.
- Zhang Xuan, Song Xiaosan, Wang Sanfan, et al. Application of PVDF membrane and pollution modification analysis [J]. *Technology of Water Treatment*, 2021, 47(8):8–13.
- [13] Sinha M K, Purkait M K. Enhancement of hydrophilicity of poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene)(PVDF-HFP) membrane using various alcohols as nonsolvent additives [J]. *Desalination*, 2014, 338(1):106–114.
- [14] Zou Dong, Jeon, SM, Kim HW, et al. In-situ grown inorganic layer coated PVDF/PSF composite hollow fiber membranes with enhanced separation performance [J]. *Journal of Membrane Science*, 2021, 637:119 632–119 644.
- [15] 夏宇, 郭永福, 李焱, 等. 聚偏氟乙烯膜亲水化改性研究进展 [J]. *工业水处理*, 2016, 36(10):5–10.
- Xia Yu, Guo Yongfu, Li Yan, et al. Progress in the hydrophilic modification of polyvinyl dene fluoride membrane [J]. *Industrial Water Treatment*, 2016, 36(10):5–10.
- [16] 刘静春, 韩洪军, 徐春艳, 等. 陶瓷平板膜生物反应器处理煤化工废水研究 [J]. *水处理技术*, 2020, 46(9):86–89.
- Liu Jingchun, Han Hongjun, Xu Chunyan, et al. Research on coal chemical waste water treatment with ceramic plate film biological reactor [J]. *Technology of Water Treatment*, 2020, 46(9):86–89.
- [17] 陈素华, 申欢, 程新燕, 等. 浸没式平板膜生物反应器处理钞票纸厂废水的中试研究 [J]. *水处理技术*, 2013, 39(4):84–86.
- Chen Suhua, Shen Huan, Cheng Xinyan, et al. Pilot study of immersion plate membranm bioforeactor [J]. *Technology of Water Treatment*, 2013, 39(4):84–86.
-
- (上接第7页)
- [17] Stephen N, James H. Composite rods for stabilization of composite laminates : US2020/0262171A1 [P]. 2020-08-20.
- [18] 张旭峰, 全建峰, 益小苏. 一种含网格加强筋结构的预浸料及制备方法 : CN202 010764809.7 [P]. 2020-11-27.
- Zhang Xufeng, Tong Jianfeng, Yi Xiaosu. Prepreg containing grid reinforcing rib structure and preparation method: CN202010764809.7 [P]. 2020-11-27.
- [19] 董晓阳, 龚建峰, 吴国庆, 等. 复合电池箱上盖的成型工艺 : CN111730876A [P]. 2020-10-02.
- Dong Xiaoyang, Gong Jianfeng, Wu Guoqing, et al. Molding process of upper cover of composite battery box: CN111730876A [P]. 2020-10-02.
- [20] 刘胜凯. 汉麻纤维增强聚丙烯复合材料 VOC 释放及性能研究 [D]. 天津: 天津工业大学, 2016.
- Liu Shengkai. Study on VOC release and performance of hemp fiber reinforced polypropylene composite [D]. Tianjin: Tiangong University, 2016.
- [21] 邵博. 棉织物增强聚丙烯复合材料黏塑性变形研究 [D]. 哈尔滨: 东北林业大学, 2021.
- Shao Bo. Investigation of viscoplastic deformation of cotton fabric reinforced polypropylene composite [D]. Haerbin: Northeast Forestry University, 2021.
- [22] 仲耿. 纤维增强复合材料阻尼性能研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学, 2016.
- Zhong Geng. Study on damping properties of fiber reinforced composite [D]. Haerbin: Harbin Engineering University, 2016.
- [23] 王伟. 木质短纤维 / 聚丙烯复合材料的力学性能与耐久性研究 [D]. 上海: 东华大学, 2021.
- Wang Wei. Research on mechanical properties and durability of wood short fiber/polypropylene composites [D]. Shanghai: Donghua University, 2021.