

# PVA/PHEMA 水凝胶滤膜的制备及其过滤印染废水特性研究

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2021.03.003

李洁 范晓坤  
蔡蓉 李想  
胡嘉炜 李煜  
陈一

湖南工业大学  
包装与材料工程学院  
湖南 株洲 412007

**摘要:** 针对印染废水直接排放对环境造成污染的问题, 制备 PVA/PHEMA 水凝胶滤膜对印染废水中的有机废物进行截留。以聚乙烯醇 (polyvinyl alcohol, PVA) 凝胶膜作为染料处理基体, 加入聚甲基丙烯酸羟乙酯 (polyhydroxyethyl methacrylate, PHEMA) 网络, 以强化滤膜对染料组分的吸收。同时, 在聚合过程中加入气相二氧化硅并以氢氟酸浸泡刻蚀制孔, 从而提高膜的水通量。实验测得该 PVA/PHEMA 复合水凝胶膜对于亚甲基蓝和刚果红两种染料溶液的截留率分别为 89.7% 和 93.1%, 过滤通量分别达到 5.8 L/(m<sup>2</sup>·h) 和 10.7 L/(m<sup>2</sup>·h), 显示出良好的染料截留作用。

**关键词:** 甲基丙烯酸羟乙酯; 聚乙烯醇; 过滤膜; 刻蚀; 印染废水处理

**中图分类号:** TQ323; O647.3

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1674-7100(2021)03-0013-08

**引文格式:** 李洁, 范晓坤, 蔡蓉, 等. PVA/PHEMA 水凝胶滤膜的制备及其过滤印染废水特性研究 [J]. 包装学报, 2021, 13(3): 13-20.

## 1 研究背景

印染废水中含有大量的环境污染物, 诸如染料、表面活性剂、化学助剂、酸、碱等<sup>[1-2]</sup>, 这些物质不仅去除困难, 还具有色度高、成分复杂、含量大、难以降解等特点, 若直接排放将会导致生态环境水污染严重, 危害人类身体健康。

目前, 对于印染废水的处理方法有多种, 如吸附法、电化学法、生物处理法、膜分离法和化学氧化法等。其中吸附法<sup>[3]</sup>是最常用的传统方法之一, 吸附用主体材料一般为活性炭。I. A. W. Tan 等<sup>[4]</sup>利用由椰壳制备的活性炭吸附亚甲基蓝染料, 得知其 30

℃时的最大单层吸附量为 434.78 mg/g, 但是吸附法通常存在再生困难、固液分离不便等<sup>[5]</sup>问题。此外, 电化学方法也被用来吸附和沉淀染料, 其机理为通过使用直流电电解产生的胶溶离子膜, 以其吸附并沉淀染料分子、离子, 一般适用于阴、阳离子型染料。而用于废水处理比较先进的电化学法, 则是近年来出现的微电解法。如陈武等<sup>[6]</sup>利用三维电极去除印染废水中的化学需氧量 (chemical oxygen demand, COD) 和色度, 结果表明, 经三维电极处理 10 min 后, COD 的去除率达 89.03%, 色度的去除率高达 99.43%, 处理效果明显。但此方法会对设备造成腐蚀, 从而影响处理结果。除以上两种处理方法外, 生物处

收稿日期: 2021-02-26

作者简介: 李洁 (1997-), 女, 湖南岳阳人, 湖南工业大学硕士生, 主要研究方向为高分子材料与工程,  
E-mail: 1309171407@qq.com

通信作者: 陈一 (1982-), 男, 湖南衡阳人, 湖南工业大学教授, 博士, 硕士生导师, 主要从事高分子材料与工程研究,  
E-mail: yiyue514@aliyun.com

理法也可以被用于处理废水<sup>[7]</sup>。生物处理法是利用微生物的生物化学作用降解有机物,将废水处理中的有机物转化成无机物或各种营养物质及原生质。虽然生物处理法具有运行成本低、处理效果稳定等优点,但是印染废水的水质复杂,单一的菌种只对特定的成分起作用<sup>[8]</sup>。而膜分离法<sup>[9]</sup>具有分离效率较高、工艺简单、无污染、能耗低等优点,因而成为目前广泛使用的废水处理方法之一。其中,生物水质凝胶中具有大量的羟基、羧基等极性基团,对重金属和离子染料有着更强的静电吸附作用,在印染废水过滤膜的应用上具有巨大的潜力。

聚乙烯醇 (polyvinyl alcohol, PVA), 作为目前应用最为广泛的人工合成高分子材料之一,其分子链上的羟基,可以通过化学反应或物理相互作用,形成大分子网络结构的水凝胶,因而能够提供良好的机械性能和生物相容性<sup>[10-13]</sup>。由于PVA上的官能团较少且单一,不具备良好的功能性;而加入同样具有较好的亲水性和良好的凝胶成型性能,且含有一定的极性基团的甲基丙烯酸羟乙酯 (2-hydroxyethyl methacrylate, HEMA) 单体,有利于废水中染料的吸附和过滤<sup>[14]</sup>。鲁玉瑶等<sup>[15]</sup>以HEMA为单体、过氧化苯甲酰 (benzoyl peroxide) 为引发剂,采用沉淀聚合法,合成了丙烯酸/HEMA共聚物,试验结果表明,该共聚物具有致密的横截面结构以及光滑的表面,对多种染料具有较强的截留能力,在去除水体中染料方面具有应用优势。

本研究采用PVA作为支撑基体,并且复合具有多种基团的聚甲基丙烯酸羟乙酯 (polyhydroxyethyl methacrylate, PHEMA), 制备出一种复合水凝胶过滤膜。同时,通过在水凝胶膜合成过程中加入气相二氧化硅无机填充剂,并对凝胶膜产物进行氢氟酸刻蚀,得到具有良好废水处理性能的水凝胶过滤膜。实验过程中发现,该方法可以调控气相二氧化硅粒径的大小,制备不同孔径的过滤膜,操作简便易行。经实验测试,得知该PVA/PHEMA复合水凝胶膜对于亚甲基蓝和刚果红两种染料溶液的截留率分别为89.7%和93.1%,过滤通量达到5.8 L/(m<sup>2</sup>·h)和10.7 L/(m<sup>2</sup>·h),显示出良好的染料截留作用。

## 2 实验部分

### 2.1 实验材料

甲基丙烯酸羟乙酯 (质量分数为96%)、N, N'-

亚甲基双(丙烯酰胺) (N, N'-methylene-bis(acrylamide), BIS)、过硫酸铵 (ammonium persulphate, APS) 和N, N, N', N'-四甲基乙二胺 (N, N, N', N'-tetramethylethylenediamine, TEMED) 均购自上海麦格林生化科技有限公司 (Shanghai Macklin Biochemical Co., Ltd.); 甘油 (glycerol, GL)、聚乙烯醇 (PVA,  $M_w$  约为145 000)、气相二氧化硅、盐酸 HCl 和戊二醛 (glutaric acid, GA), 均购自阿拉丁试剂 (上海) 有限公司。

### 2.2 实验仪器及设备

高压隔膜泵过滤装置, DP-150型, 上海新西山实业有限公司; 紫外可见分光光度计, UV-5500型, 上海元析仪器有限公司; 电子万能试验机, UTM4304型, 深圳三思纵横科技股份有限公司; 扫描电子显微镜 (scanning electron microscope, SEM), Phenom Pure型, 荷兰Phenom公司; 纳米粒度与电位仪, Z3000型, 美国PSS粒度仪公司; 傅里叶变换红外光谱 (fourier transform infrared, FTIR) 仪, Tensor II型, 德国Bruker公司。

### 2.3 实验方法

首先称取一定量的PVA粉末, 然后将其加入水和甘油的混合溶剂中, 在95℃水浴中加热溶解, 得到澄清的PVA溶液, 离心脱泡后静置备用。接下来分别称取一定质量的HEMA单体、引发剂APS和交联剂BIS, 将其搅拌溶解于水中, 即得到澄清的HEMA预聚液。最后, 将PVA和HEMA溶液按质量比为1:1混合均匀, 并加入质量分数为3%的气相二氧化硅粉末, 超声震荡, 得到均匀的混合预聚液。在混合预聚液中依次加入HCl、促进剂TEMED和交联剂戊二醛, 搅拌均匀后倒入模具中静置, 室温下反应2h; 之后将模具转移至-20℃环境下冷冻12h, 再取出至室温解冻3h, 并在100℃下退火处理1.5h, 最后将膜浸泡在4%的HF溶液中12h, 取出后浸泡在去离子水中过夜, 即得到PVA/PHEMA复合水凝胶过滤膜。

分别配制50 mg/L的亚甲基蓝和刚果红染料溶液, 进行膜过滤实验, 过滤时间为6h。

### 2.4 测试与表征

#### 2.4.1 水通量

采用高压隔膜泵过滤装置对过滤膜进行过滤, 装置最大水压为1.0 MPa, 实验设置水压为0.4 MPa, 测量水凝胶膜对染料废水的过滤情况及水通量的大

小。其中, 过滤膜通量  $J$  的计算公式为

$$J=V/(s \cdot t), \quad (1)$$

式中:  $V$  为渗透液体积, L;

$s$  为有效膜面积,  $\text{m}^2$ ;

$t$  为过滤时间, h。

#### 2.4.2 染料及滤液的吸光度与透过率

使用紫外分光光度计, 分别在 662 nm 和 497 nm 处测量亚甲基蓝和刚果红染液的吸光度和透过率, 并利用得到的吸光度数据, 计算水凝胶过滤膜对染料的截留率, 其计算公式为

$$I_{\text{截留}} = \frac{A_0 - A_1}{A_0} \times 100\%, \quad (2)$$

式中:  $A_0$  为过滤前染液的吸光度;

$A_1$  为所得滤液的吸光度。

#### 2.4.3 扫描电镜

采用扫描电子显微镜测试水凝胶的内部结构, 测试前将达到溶胀平衡的水凝胶膜进行冷冻干燥至水

分完全去除, 再进行制样与观测。

#### 2.4.4 红外光谱

采用傅里叶红外光谱分析仪, 通过 KBr 压片法和薄膜法表征水凝胶膜的化学结构, 测试时设定其分析波长范围为  $400 \sim 4\,000 \text{ cm}^{-1}$ 。

#### 2.4.5 力学性能

使用 UTM4304 型电子万能试验机, 在室温下对水凝胶膜的力学性能进行测试, 力学传感器的最大载荷为 100 N。测试时, 将水凝胶样品切成厚度为 0.5 mm、拉伸部位宽为 5 mm、长为 35 mm 的哑铃形样条, 测试拉伸速率为 5 mm/min。

## 3 结果与讨论

### 3.1 PVA/PHEMA 水凝胶的结构表征

PVA 分子反应式及 PVA/PHEMA 水凝胶的生成反应式见图 1。

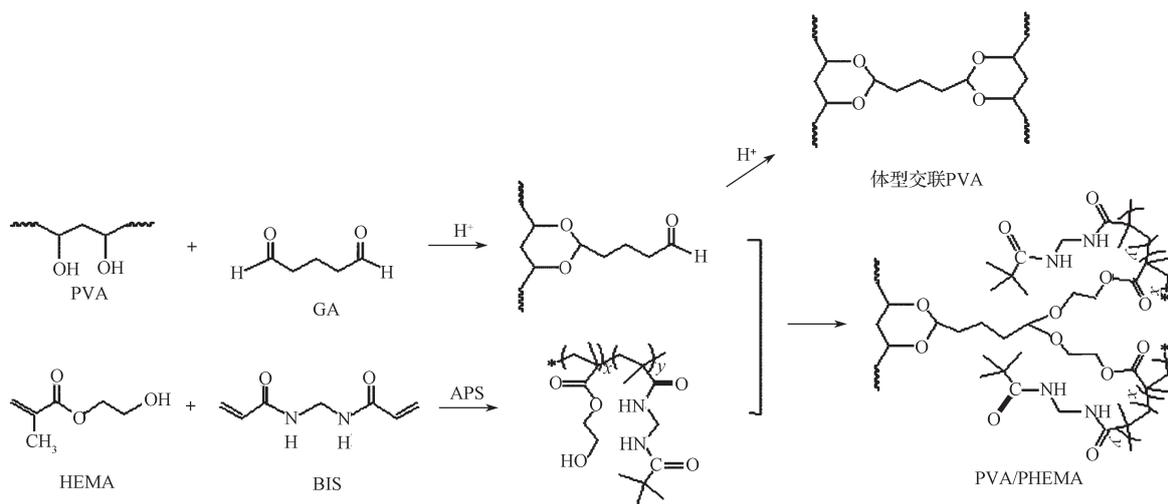


图 1 PVA 分子反应式及 PVA/PHEMA 的生成反应式

Fig. 1 PVA molecular reaction formula and PVA/PHEMA formation reaction formula

如图 1 所示, PVA/PHEMA 水凝胶的反应过程中存在如下反应: 1) PVA 在酸性条件下, 通过与戊二醛交联, 形成第一交联网络; 2) HEMA 在以过硫酸铵作为引发剂的情况下, 与 BIS 发生自由基聚合, 分子链中的双键打开, 生成 PHEMA; 3) PVA 分子链、PHEMA 分子链上剩余的羟基和戊二醛进一步发生缩醛反应, 形成相互缠结的双交联网络结构。

通过 FTIR 对水凝胶的内部官能团结构进行表征, PVA、PHEMA 和 PVA/PHEMA 水凝胶的红外光谱测试结果见图 2。由图 2 中 PHEMA 和 PVA/PHEMA 红

外光谱曲线可以看出, 曲线上  $1\,650 \sim 1\,500 \text{ cm}^{-1}$  处没有明显的双键伸缩振动峰, 说明 HEMA 的自由基聚合完全, 分子链上没有双键残留。PVA/PHEMA 的红外光谱曲线上  $3\,401 \text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰为  $-\text{OH}$  的伸缩振动特征吸收峰, 相较于 PVA 和 PHEMA 两种水凝胶的羟基吸收峰, 复合凝胶的吸收峰频率在两者之间, 峰型明显变宽, 这是受 PVA 和 PHEMA 分子链上的羟基形成氢键的影响。并且该吸收峰的强度有所下降, 这是由缩醛反应消耗了分子中的部分羟基导致的。

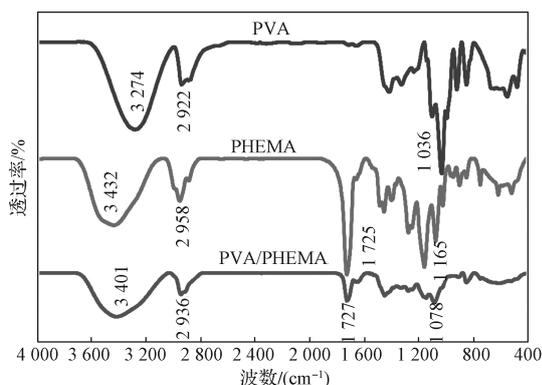


图 2 PVA、PHEMA 和 PVA/PHEMA 水凝胶膜的红外光谱图

Fig. 2 Infrared spectra of PVA, PHEMA and PVA/PHEMA hydrogel films

为了预测过滤凝胶膜中的孔洞大小,可以利用气相二氧化硅在水中的粒径分布进行推测,气相二氧化硅在水中分散的粒径分布图见图 3。

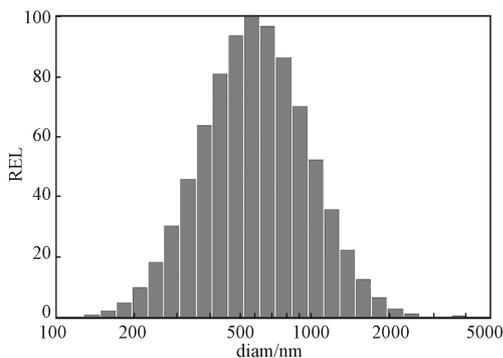
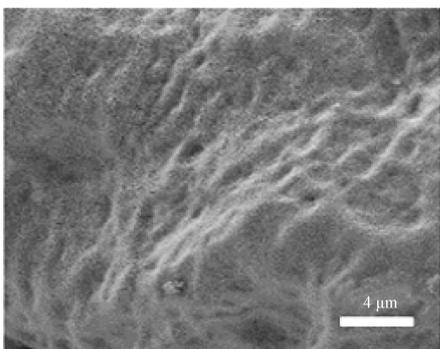


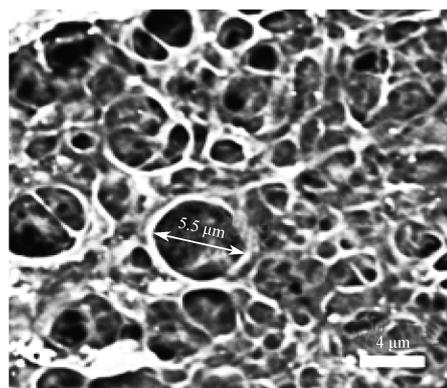
图 3 水中分散的气相二氧化硅粒径分布图  
Fig. 3 Distribution of fumed silica particles dispersed in water

由图 3 可知,分散在去离子水中的气相二氧化硅的粒径尺寸呈正态分布,由粒径分布的统计数据得知,99%的粒径尺寸在 1.9 μm 以内。

制孔前后的 PVA/PHEMA 水凝胶膜扫描电子显微镜图如图 4 所示。



a) 制孔前



b) 制孔后

图 4 PVA/PHEMA 水凝胶膜制孔前后的扫描电子显微镜图

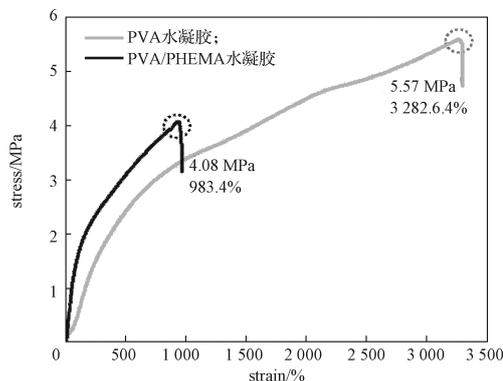
Fig. 4 Scanning electron micrographs of PVA/PHEMA hydrogels before and after film hole-making

由图 4 所示制孔前后的 PVA/PHEMA 水凝胶膜扫描电子显微镜图可以看到,制孔前的水凝胶膜表面较为致密,无孔洞结构;而加入气相二氧化硅的水凝胶膜表面有许多孔洞,说明对膜成功制孔。

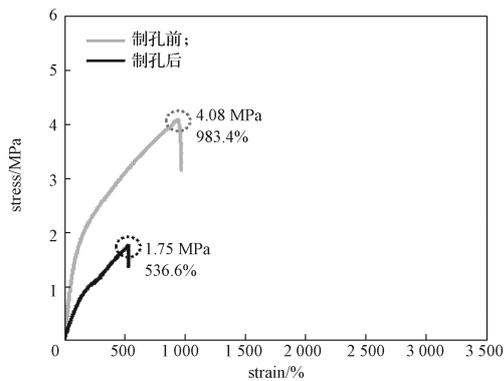
对比过滤膜制孔前后的电镜图可以看到,制孔后的膜上形成了均匀的孔洞结构,其尺寸在 6 μm 以内,这说明粒径尺寸大小的预测较为准确。真实尺寸比预测尺寸略大,一方面,是因为在合成过程中产生了少量聚集;另一方面,则是因为在刻蚀过程中,二氧化硅粒子的脱落导致周围部分高分子链的松解,孔洞尺寸有所增大。

### 3.2 PVA/PHEMA 水凝胶的力学性能

利用电子万能试验机,测试了加入 HEMA 组分前后,以及制孔前后水凝胶膜的力学性能,所得到的应力-应变曲线如图 5 所示。由图 5a 得知,单一的 PVA 组分水凝胶的拉伸强度可达 5.57 MPa,断裂伸长率高达 3 282.6%。



a) PVA 和 PVA/PHEMA 水凝胶膜



b) 制孔前后的水凝胶膜

图 5 水凝胶膜的应力-应变曲线

Fig. 5 Stress-strain curves of the hydrogel membranes

为了提高水凝胶对染料废水的截留能力, 加入 PHMEA 网络, 这对凝胶的力学性能产生了一定影响。如图 5a 所示, PVA/PHEMA 水凝胶的拉伸强度降为 4.08 MPa, 断裂伸长率为 983.4%, 较纯 PVA 组分均有一定程度的降低。

但 PVA/PHEMA 水凝胶表面致密, 水无法大量通过。因此加入气相二氧化硅刻蚀制孔, 测得制孔后的聚合物凝胶力学性能进一步降低, 过滤膜的拉伸强度仅为 1.75 MPa, 断裂伸长率为 536.6%。值得说明的是, 虽然这两个数据的降低较为明显, 但还是可以满足水凝胶滤膜的一般使用要求。

水凝胶过滤膜工作时需要承受模具和水流等多种环境压力, 故过滤膜需要有一定的抗压能力。因此, 本研究用 2.5 kg 模具载压模拟水凝胶在工作时承受的压力, 测试过程如图 6 所示。

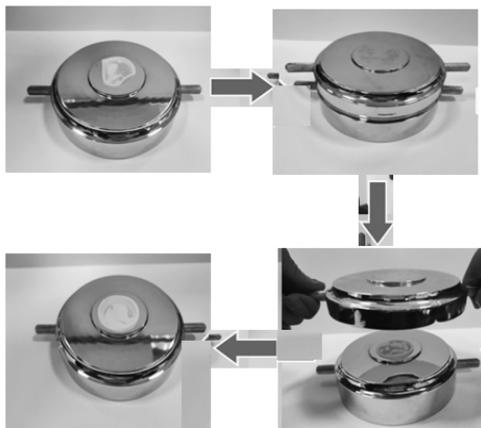


图 6 过滤膜载压测试过程示意图

Fig. 6 Load-bearing test process diagram of the filter membrane

模具载压测试结果表明, 载压 10 h 后, 过滤膜的表面变得更为平整, 但未出现破损现象, 这表明过滤膜满足过滤使用要求。

### 3.3 PVA/PHEMA 水凝胶膜对不同染料的过滤效果

采用同样的工艺方法分别制备了纯 PVA 过滤膜和 PVA/PHEMA 复合凝胶过滤膜。然后, 分别选用阴离子染料刚果红和阳离子染料亚甲基蓝两种染料, 测试过滤膜的染料截留性能。由于吸光度与溶液的浓度成正比, 因此用紫外分光光度计测试溶液的吸光度, 经公式 (2) 计算得出染料的截留率。表 1 所示为两种染料的过滤效果数据。

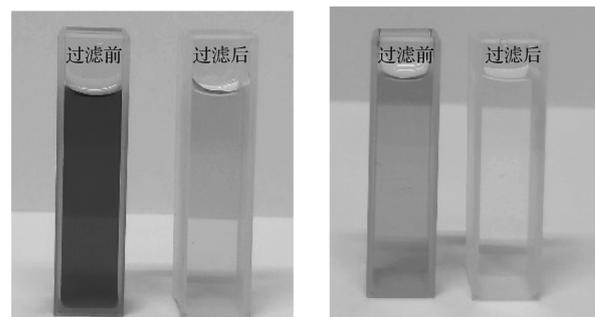
表 1 两种染料的截留率和过滤数据

Table 1 Retention and filtration data of two dyes

染料种类	截留率 / %		水通量 / (L·m <sup>-2</sup> ·h <sup>-1</sup> )	
	加入 HEMA 前	加入 HEMA 后	制孔前	制孔后
亚甲基蓝	67.4 ± 2.8	89.7 ± 2.3	0	5.8 ± 0.8
刚果红	76.5 ± 3.4	93.1 ± 3.1	0	10.7 ± 0.6

由表 1 可知, PHEMA 组分的加入, 增加了水凝胶膜中的官能团数目, PVA/PHEMA 水凝胶过滤膜对刚果红和亚甲基蓝染料的平均截留率分别为 93.1% 和 89.7%; 加入气相二氧化硅制孔后, 明显提高了水凝胶的过滤通量, 对刚果红和亚甲基蓝的平均水通量分别为 10.7 L/(m<sup>2</sup>·h) 和 5.8 L/(m<sup>2</sup>·h)。

两种染液过滤前后的对比图见图 7, 过滤亚甲基蓝染液前后的膜图片对比见图 8, 过滤刚果红染液前后的膜图片对比见图 9。



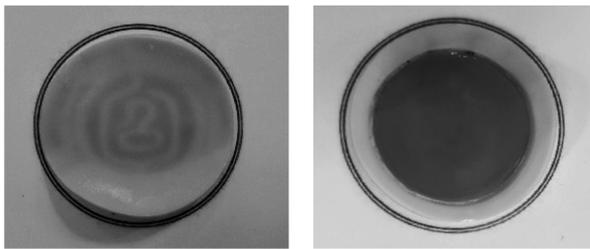
a) 亚甲基蓝染液

b) 刚果红染液

图 7 两种染液过滤前后的对比图

Fig. 7 The comparison diagram of two dye solutions before and after filtration

由图 7 所示两种染液过滤前后的对比图, 可看出过滤后染液的颜色均明显比过滤前的要浅, 说明过滤膜对染料的截留性能良好。

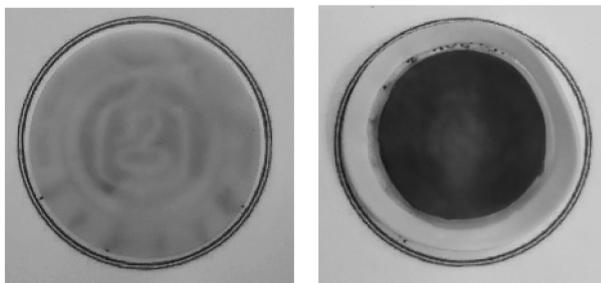


a) 过滤前

b) 过滤后

图8 过滤亚甲基蓝染液前后的过滤膜图片

Fig. 8 The filter membrane pictures before and after filtration of methylene blue dye



a) 过滤前

b) 过滤后

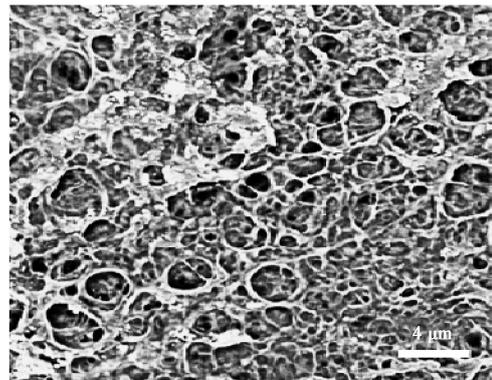
图9 过滤刚果红染液前后的过滤膜图片

Fig. 9 The filter membrane pictures before and after filtering Congo red dye respectively

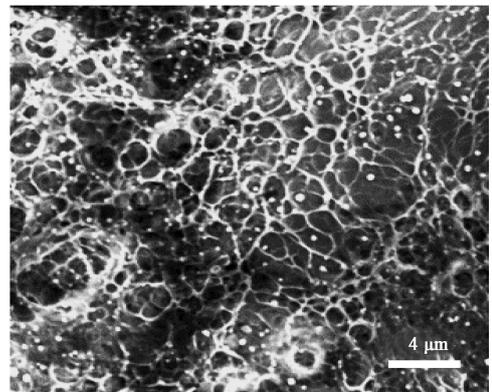
从图8和图9中可以观察到,过滤后滤膜的颜色均较过滤前明显变深,对比亚甲基蓝过滤后的凝胶膜(图8b),刚果红染料在过滤膜(图9b)上残留的颜色更深。这是因为过滤膜中大部分对阳离子吸附作用强的羟基基团经反应形成了醚键,因而反应后分子链上的基团大部分是醚键和酰亚胺基团,而这些基团对于阴离子的吸附作用更强,对阴离子染料的截留率更高。

水通量是过滤膜的重要参数之一,对比制孔前后的水凝胶膜,制孔前的水凝胶膜表面致密,不具备过滤的结构条件,而刻蚀制孔后得到的过滤膜,其表面分布有大小均一的孔洞结构(如图4所示),因而使用该膜过滤染料,水通量明显提升。

利用SEM观察过滤膜过滤染液前微观结构,所得结果如图10所示。从图中可以看到,大量的染料分子附着在过滤膜上,且过滤后膜的孔洞结构没有塌陷,能够保证水分子滤过。这证明所制备的水凝胶滤膜,对废水中的染料具有良好的截留能力,可以达到较好的过滤处理效果。



a) 过滤前



b) 过滤后

图10 过滤前后水凝胶膜的扫描电子显微镜图

Fig. 10 Scanning electron micrographs of the hydrogel membrane before and after filtration

## 4 结论

本研究以PVA作为力学支撑基体,引入具有多个官能团的HEMA单体作为截留染料的功能结构,制备出一种复合水凝胶膜。在此基础上,加入气相二氧化硅作为无机填充剂,并通过氢氟酸刻蚀得到具有多孔结构的水凝胶过滤膜。表征与测试结果表明:

1) 通过水中气相二氧化硅的粒径分布,基本可以预测制备的孔径尺寸;

2) 复合过滤膜的拉伸强度和断裂伸长率数据有所降低,但仍然满足水凝胶滤膜的一般使用要求;

3) 载压10 h后,过滤膜的表面更为平整,未出现破损,表明过滤膜满足使用要求;

4) 在PVA的基础上加入HEMA作为截留组分的PVA/PHEMA水凝胶,具有良好的力学性能和染料截留效果,对刚果红和亚甲基蓝染料的平均截留率分别为93.1%和89.7%;

5) 通过将气相二氧化硅加到 PVA/PHEMA 中刻蚀制孔, 能够得到具有良好过滤效果的过滤膜, 刚果红和亚甲基蓝染料平均水通量分别为  $10.7 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$  和  $5.8 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。

#### 参考文献:

- [1] LI Y, CHEN Z, LI R, et al. Photocatalytic Degradation of Industrial Printing and Dyeing Wastewater with Rice Husk-Based Porous Carbon Supported Titanium Dioxide[J]. IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, 2020, 598(1): 012021 (7pp).
- [2] 孙爱华, 刘慧清. 活性污泥-浸没式超滤-反渗透在针织印染废水回用处理中的应用[J]. 印染, 2020, 46(2): 40-45.  
SUN Aihua, LIU Huiqing. Application of Activated Sludge-Submerged Ultrafiltration-Reverse Osmosis Technology to Reuse of Printing and Dyeing Wastewater[J]. China Dyeing & Finishing, 2020, 46(2): 40-45.
- [3] 王瑜, 孙鹏跃, 种昀楠. 碳羟基磷灰石对模拟刚果红染料废水吸附性能的研究[J]. 化学研究与应用, 2020, 32(4): 599-608.  
WANG Yu, SUN Pengyue, ZHONG Yunnan. Research of the Adsorption Property of Carbon Hydroxyapatite to Simulated Congo Red Dye Wastewater[J]. Chemical Research and Application, 2020, 32(4): 599-608.
- [4] TAN I A W, AHMAD A L, HAMEED B H. Adsorption of Basic Dye on High-Surface-Area Activated Carbon Prepared from Coconut Husk: Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Studies[J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 154(1/2/3): 337-346.
- [5] JIANG L, WEN Y Y, ZHU Z J, et al. A Double Cross-Linked Strategy to Construct Graphene Aerogels with Highly Efficient Methylene Blue Adsorption Performance[J]. Chemosphere, 2021, 265: 129169.
- [6] 陈武, 杨昌柱, 梅平, 等. 三维电极电化学方法处理印染废水实验研究[J]. 工业水处理, 2004, 24(8): 43-45.  
CHEN Wu, YANG Changzhu, MEI Ping, et al. Experimental Study on the Treatment of Printing and Dyeing Wastewater by Using Three Dimensional Polar Electrode Electrochemical Method[J]. Industrial Water Treatment, 2004, 24(8): 43-45.
- [7] CAI P J, XIAO X, HE Y R, et al. Anaerobic Biodecolorization Mechanism of Methyl Orange by *Shewanella Oneidensis* MR-1[J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2012, 93(4): 1769-1776.
- [8] YANG H Y, JIA R B, CHEN B, et al. Degradation of Recalcitrant Aliphatic and Aromatic Hydrocarbons by a Dioxin-Degrader *Rhodococcus* Sp. Strain P52[J]. Environmental Science and Pollution Research International, 2014, 21(18): 11086-11093.
- [9] ZHENG Y P, YAO G H, CHENG Q B, et al. Positively Charged Thin-Film Composite Hollow Fiber Nanofiltration Membrane for the Removal of Cationic Dyes Through Submerged Filtration[J]. Desalination, 2013, 328(31/32/33): 42-50.
- [10] SHI Y, LI J L, XIONG D S, et al. Mechanical and Tribological Behaviors of PVA/PAAm Double Network Hydrogels Under Varied Strains as Cartilage Replacement[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2021, 138(16): 50226.
- [11] CHEN Y Y, JIAO C, PENG X, et al. Biomimetic Anisotropic Poly(Vinyl Alcohol) Hydrogels with Significantly Enhanced Mechanical Properties by Freezing-Thawing Under Drawing[J]. Journal of Materials Chemistry B, 2019, 7(20): 3243-3249.
- [12] OU K K, DONG X, QIN C L, et al. Properties and Toughening Mechanisms of PVA/PAM Double-Network Hydrogels Prepared by Freeze-Thawing and Anneal-Swelling[J]. Materials Science and Engineering: C, 2017, 77: 1017-1026.
- [13] 尹国平, 陈志周, 张琳. 天然高分子/PVA可生物降解材料研究[J]. 包装学报, 2013, 5(3): 20-24.  
YIN Guopin, CHEN Zhizhou, ZHANG Lin. Research on Natural Polymer/PVA Biodegradable Materials[J]. Packaging Journal, 2013, 5(3): 20-24.
- [14] 牛小玲, 孙思佳. 大孔交联聚甲基丙烯酸羟乙酯的制备及对胆红素的吸附研究[J]. 西安工业大学学报, 2019, 39(6): 632-637, 645.  
NIU Xiaoling, SUN Sijia. Synthesis of Crosslinked Macroporous Poly(Hydroxyethyl Methacrylate) and Its Absorption of Bilirubin[J]. Journal of Xi'an Technological University, 2019, 39(6): 632-637, 645.
- [15] 鲁玉瑶. 丙烯酸-甲基丙烯酸羟乙酯共聚物纤维制备及其结构与性能研究[D]. 天津: 天津工业大学, 2017.  
LU Yuyao. Preparation and Structure and Properties of Acrylic-Methyl Acrylate Hydrophane Copolymer[D]. Tianjin: Tianjin Polytechnic University, 2017.

(责任编辑: 廖友媛)

## Study on Preparation of PVA/PHEMA Hydrogel Membrane and Its Characteristics in Filtration of Printing and Dyeing Wastewater

LI Jie, FAN Xiaokun, CAI Rong, LI Xiang, HU Jiawei, LI Yu, CHEN Yi

( College of Packaging and Materials Engineering, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China )

**Abstract:** In order to solve the problem of environmental pollution caused by the direct discharge of printing and dyeing wastewater, PVA/PHEMA hydrogel filtration membrane was prepared to intercept organic waste in printing and dyeing wastewater. Polyvinyl alcohol (PVA) gel film was used as the dye treatment matrix, and a polyhydroxyethyl methacrylate (PHEMA) network was added to enhance the absorption of dye components. At the same time, fumed silica was added to the polymerization and etched with hydrofluoric acid to increase the water flux of the membrane. The rejection rates of the PVA/PHEMA composite hydrogel membrane for methylene blue and Congo red dye solutions were 89.7% and 93.1%, respectively, and the filtration flux reached 5.8 and 10.7 L/(m<sup>2</sup>·h), showing good dyes retention effect.

**Keywords:** hydroxyethyl methacrylate; polyvinyl alcohol; filter membrane; etching; printing and dyeing wastewater treatment

( 上接第 12 页 )

## Adsorption Characteristic and Mechanism Studies of Lead and Cadmium on Coal-Fired Fly Ash

YU Zheng<sup>1</sup>, WANG Qiong<sup>2</sup>, LUO Zheng<sup>1</sup>, WANG Shuangku<sup>1</sup>, CHEN Yi<sup>2</sup>, LIU Zhen<sup>2</sup>

( 1. Guangzhou Zhujiang Power Generation Co., Ltd., Guangzhou 511457, China;

2. College of Urban and Environmental Sciences, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China )

**Abstract:** Through the characterization of fly ash samples, the speciation and physicochemical properties related to the adsorption of lead and cadmium were explored, and the static adsorption experiments of lead and cadmium in water were carried out. Based on the experimental data, adsorption isotherm was modeled with Langmuir, Freundlich, and Tenkin equations. The adsorption equilibrium properties of lead and cadmium were analyzed, the adsorption kinetics was studied to describe the adsorption process, and the potential adsorption rate control steps and adsorption mechanism were studied. The results showed that the content of unburned carbon in fly ash had a certain influence on the adsorption of lead and cadmium, and the Al—O/Si—O or Si—O—Si/Si—O—Al functional groups in the cyclic silicate on the surface of fly ash played a major role in the adsorption of lead and cadmium. Langmuir isotherm equation presented better fitting result, indicating that fly ash surface was uniform, and the adsorption of lead and cadmium in aqueous solution had both physical and chemical adsorption, which belonged to monolayer adsorption. The maximum adsorption capacity of fly ash for lead and cadmium at 25 °C in water was 69.930 1 mg/g and 36.904 0 mg/g, respectively. The pseudo-second-order kinetic model could describe the adsorption process more accurately, showing that lead and cadmium adsorption on fly ash surface was controlled dominantly by chemical adsorption.

**Keywords:** fly ash; lead; cadmium; adsorption equilibrium; adsorption kinetics; adsorption mechanism