XDLVO 理论解析超滤处理中药含蛋白质模拟废水膜筛选研究

赵文静[1]，张鲜丽[1]，李 博[1]，潘林梅[1]，付廷明[1]，彭文博[3]，唐志书[2*]，朱华旭[1*]

1. 南京中医药大学 江苏省植物药深加工工程研究中心 中药资源产业化与方剂创新药物国家地方联合工程研究中心 江苏省中药资源产业化过程协同创新中心，江苏 南京 210023
2. 陕西中医药大学 陕西省中药资源产业化协同创新中心，陕西 咸阳 712046
3. 江苏久吾高科技有限公司，江苏 南京 211800

摘 要：目的 以小分子药效物质回收为目的，解析膜法废水处理中的重要问题——膜选择；筛选对含蛋白质的中药制药废水可进行有效处理的超滤膜。**方法** 选取 7 种常用于废水处理的超滤膜（PES5K、PES10K、PES20K-M、PES20K、PS20K、RC20K、PVDF100K）进行膜筛选实验；采用牛血清白蛋白（BSA）和小檗碱为主要物质模拟含蛋白质的中药制药废水。以膜通量、截留率、小分子透过率为考察指标，测试膜运行过程的操作参数；采用接触角表征膜表面亲、疏水性；进而运用扩展的德亚盖因-兰多-弗韦-奥弗比克（the extended Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek，XDLVO）理论解析筛选出高分离性能、耐污染且适宜于处理含蛋白质中药制药废水的超滤膜。**结果** PES5K 膜总界面自由能最小，膜污染程度较小，该结果与膜滤过实验数据一致，实际运行中 PES5K 膜通量稳定，化学需氧量（COD）截留率达 79.8%、蛋白质去除率超过 95%，小檗碱保留率 83.75%，符合“双膜法”废水处理的优选原则。**结论** PES5K 膜可作为处理含蛋白质中药制药废水的优先选择；为膜法中药制药废水处理的材料优选提供了新的解决策略。

关键词：中药制药废水；膜法处理；XDLVO 理论；膜筛选；膜污染

中图分类号：R283.6 **文献标志码：**A **文章编号：**0253 - 2670(2021)06 - 1601 - 07

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2021.06.007

Analysis of membrane screening for treating simulated traditional Chinese medicine protein-containing wastewater from ultrafiltration using XDLVO theory

ZHAO Wen-jing[1], ZHANG Xian-li[1], LI Bo[1], PAN Lin-mei[1], FU Ting-ming[1], PENG Wen-bo[3], TANG Zhi-shu[2], ZHU Hua-xu[1]

1. National and Local Collaborative Engineering Center of Chinese Medicinal Resources Industrialization and Formulae Innovative Medicine, Jiangsu Collaboration Innovation Center of Chinese Medical Resources Industrialization, Jiangsu Plant Medicine Research and Development Center, Nanjing University of Chinese Medicine, Nanjing 210023, China
2. Collaborative Innovation Center of Chinese Medicinal Resources Industrialization of Shannxi Province, Shaanxi University of Chinese Medicine, Xianyang 712046, China
3. Jiangsu Jiuwu High-Tech Co., Ltd., Nanjing 211800, China

Abstract: Objective With the aim of recovering small molecular pharmacodynamic substances, the membrane selection, an important problem in membrane wastewater treatment, was analyzed to screen the ultrafiltration membrane which can effectively treat the pharmaceutical wastewater containing protein. **Methods** Simulated solution of TCM pharmaceutical wastewater rich in

收稿日期：2020-10-10

基金项目：国家自然科学基金项目（81673610）；国家自然科学基金项目（81873015）；国家自然科学基金项目（81773919）；国家自然科学基金项目（81803744）；国家自然科学基金项目（81274096）；国家自然科学基金项目（81303230）；国家自然科学基金项目（81773912）；中国工程院重点咨询研究项目（2017-XZ-08）；国家科技支撑项目（2006BAI09B07）；国家“重大新药创制”科技重大专项（2011ZX09401-308-037）；国家“重大新药创制”科技重大专项（2011ZX09401-308-008）

作者简介：赵文静（1996—），硕士研究生。E-mail: zwj223410@126.com

***通信作者：**唐志书，二级教授，博士生导师，从事中药新技术与资源循环利用研究。E-mail: tzs6565@163.com

朱华旭，研究员，博士生导师，从事中药分离过程原理与适宜技术研究。E-mail: Huaxu72@126.com

protein organics was configured with bovine serum albumin (BSA) and berberine as the main substances, seven different types ultrafiltration membranes (PES5K, PES10K, PES20K-M, PES20K, PS20K, RC20K, PVDF100K) were selected to conduct membrane filtration tests. Membrane process experiments (flux, rejection, small molecule transmittance) and the hydrophilic and hydrophobic properties of the membranes were measured by contact angle measuring instrument, and combined with the extended Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek (XDLVO) theory to screen the ultrafiltration membrane with high separation performance, pollution resistance and suitable for the treatment of protein-containing Chinese medicine pharmaceutical wastewater. **Results** The results showed that the total interface free energy of PES5K was the smallest, and the membrane pollution index was relatively light. It was found that the membrane flux of PES5K membrane was stable, the chemical oxygen demand (COD) retention rate was 79.8%, the rejection rate of BSA was as high as 95%, and the permeation rate of berberine was 83.75%. It accords with the optimal principle of "double membrane method" for wastewater treatment. **Conclusion** PES5K can be used as the first choice for treating protein-containing TCM wastewater. This research provided a new solution strategy for the selection of materials for membrane method for TCM pharmaceutical wastewater treatment.

Key words: TCM pharmaceutical wastewater; membrane treatment; XDLVO theory; membrane screening; membrane fouling

中药制药过程中产生的废水有机污染物含量高，成分复杂，难于沉淀，色度高，水质水量变化大[1]。中药废水处理方法根据作用原理不同，可分为物理法、化学法、物化法和生化法 4 种[2]。由于中药废水的复杂性，这些工艺常常组合使用，但距离废水“零排放”仍相距甚远。中药制药废水是极难处理的有机废水之一，膜法废水处理是目前被业界认为最可能实现“零排放”的技术之一。已有研究证明，膜技术可有效应用于中药制药废水的处理，膜法废水处理不仅可有效降低废水中的固体悬浮物、化学需氧量（COD）等污染物，还可回收废水中的有用物质[3]。超滤膜技术具有高效清洁、操作简单及良好的化学性能等优点，被广泛应用于污水处理、混合物分离纯化等工艺过程[4]。膜的性能与膜材料本身的性能密切相关[5]。较常应用的膜材料主要有纤维素、聚偏二氟乙烯（PVDF）、聚醚砜（PES）和聚砜（PSF）等[6]。由于中药制药废水的复杂性和特殊性，膜的筛选是中药制药废水处理中需要解决的问题。本课题组前期采用超滤膜处理中药脉络宁注射液废水，在膜运行过程中发现，膜污染是导致膜处理效率降低的主要原因之一[3,7]。

本实验针对以回收为目的的中药制药废水处理过程中膜优选开展探索性研究。经预实验初选，选用 7 种常用于废水处理的超滤膜（PES5K、PES10K、PES20K-M、PES20K、PS20K、RC20K、PVDF100K）进行膜筛选实验；同时采用牛血清白蛋白（BSA）和小檗碱作为模拟含蛋白质中药制药废水的主要物质，检测膜运行参数，分析 BSA 和小檗碱的分离因子，进而运用扩展的德亚盖因-兰多-弗韦-奥弗比克（the extended Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek，XDLVO）理论[7-8]，解析膜法废水污染的机制，筛选可有效处理、有效回收中药制药废水的超滤膜，以期为水处理提供新的解决策略。

1 材料与仪器

小檗碱植提物，批号 FY17050306，质量分数 98%，购自南通飞宇生物科技有限公司；盐酸小檗碱对照品，质量分数 86.8%，批号 110713-201813，购自中国食品药品检定研究院；BSA（批号 402B054）、葡萄糖（批号 405A0911）均购自 Solarbio 公司；氯化铵（批号 20181218）购自国药集团化学试剂有限公司；乙腈、甲醇，色谱纯，美国 Merck 公司产品；磷酸二氢钾（批号 13060720500）、磷酸（批号 170914142F）、三乙胺（批号 13111411942）均购自南京化学试剂有限公司；水为超纯水。

超滤膜组件为 Millipore UFSC40001 型搅拌式超滤装置，采用死端过滤操作模式，内设磁力搅拌桨，外加压力通过氮气钢瓶内高纯氮气提供；7 种超滤膜详细信息见表 1，有效膜面积均为 41.8 cm^2，所有膜片均在 4 ℃下保存。

Agilent 1260 高效液相色谱分析仪、Zorbax SB-C_{18} 色谱柱，美国 Agilent 公司；BL4100 电子分析天平、SQP 电子天平、Arium advance RO 纯水仪，德国 Sartorius 公司；DSA100SOP 光学接触角测量仪，德国 Kruss 公司；SurPass™ 3 固体表面 Zeta 电位分析仪，奥地利 Anton Paar 公司。

2 方法

2.1 模拟含蛋白质中药制药废水溶液配制

为探索含蛋白质的中药制药废水的处理工艺，选取小檗碱和 BSA 分别代表中药制药废水中典型的药效小分子和大分子有机物质。参照项目组前期研究[9-10]，经预试验筛选最终选定废水模拟溶液的组成如表 2 所示[11-12]。

表 1　7 种超滤膜的膜材料属性

Table 1　Membrane material properties of seven kinds of ultrafiltration membranes

超滤膜	截留相对分子质量（MWCO）/(×10³)	纯水通量*/(L·m⁻²·h⁻¹)	纯水接触角（θ_w）*/(°)	ξ 电位*/mV	生产厂家
PES5K	5	49.76	57.62±1.50	−7.04±2.10	德国 Microdyn Nadir 公司
PES10K	10	368.90	72.44±1.66	−10.66±0.66	德国 Microdyn Nadir 公司
PES20K	20	311.12	55.54±1.96	−10.41±1.60	德国 Microdyn Nadir 公司
PES20K	20	333.94	68.56±0.86	−22.67±2.20	厦门国初科技公司
PS20K	20	563.40	64.90±0.86	−10.52±0.15	厦门国初科技公司
RC20K	20	584.92	30.50±1.75	−5.64±0.63	厦门国初科技公司
PVDF100K	100	97.60	69.08±0.72	−2.29±0.98	北京安德膜分离公司

*为实验室测量值，测试结果以 $\bar{x} \pm s$ 表示，测量次数：θ_w n=9；ξ 电位 n=3

* is the laboratory measurement value, and the test result is expressed as $\bar{x} \pm s$, number of measurements: θ_w n = 9; ξ potential n = 3

表 2　模拟含蛋白质中药制药废水溶液配制组分

Table 2　Components of simulated solution of protein-containing TCM pharmaceutical wastewater

进水成分	质量浓度/(mg·L⁻¹)	进水成分	质量浓度/(mg·L⁻¹)
小檗碱	200.00	七水合硫酸镁	5.00
BSA	3 000.00	二水合氯化钙	5.00
葡萄糖	750.00	氯化铁	0.25
氯化铵	57.30	硫酸铜	0.25
磷酸二氢钾	13.20		

2.2　膜过滤实验

实验选用 7 种超滤膜进行膜过滤实验（德国 Microdyn Nadir 公司的 PES20K 膜简称 PES20K-M）。参数：温度 25 ℃，压力 0.2 MPa，磁力搅拌器转速 300 r/min。步骤：新膜在使用前用超纯水浸泡 24 h，中间换水 3 次，使膜完全浸湿以去除超滤膜的保护剂[13]；固定膜片后加入超纯水，在 0.2 MPa 下预压 0.5 h 测定膜的纯水通量（J_w）。向膜杯中加入 400 mL 废水模拟溶液，滤过，测定其渗透通量（J_v）。由于膜杯容量较小，若通量较大，不足以反映膜污染情况时，采用暂停补液操作，收集渗透液与截留液测定小檗碱及蛋白质的含量。将污染后的膜用水漂洗，除去膜面污染物，再于 0.2 MPa 下滤过 30 min，此时通量记为 J_c。每组膜过程实验平行操作 3 次。实验涉及计算公式如下。

小檗碱透过率＝C_1/C_0　（1）

蛋白质截留率＝$1-C_1/C_0$　（2）

衰减率＝超滤前后膜通量差/超滤前膜通量[14-15]　（3）

分离因子＝$Y_A X_B/Y_B X_A$[16]　（4）

可逆污染指数（r_r）＝$(J_c-J_v)/J_w$[17]　（5）

不可逆污染指数（r_{ir}）＝$(J_w-J_c)/J_w$　（6）

总污染指数（r_t）＝r_r+r_{ir}　（7）

C_1 为渗透液中小檗碱/蛋白质的含量，C_0 为原液中小檗碱/蛋白质的含量；X_A 与 Y_A 分别表示物质 A 在原料液与渗透液中的质量分数，X_B 与 Y_B 分别表示物质 B 在原料液与渗透液中的质量分数

2.3　模拟含蛋白质中药制药废水溶液中物质含量测定

2.3.1　小檗碱含量测定　色谱柱为 Zorbax SB-C_{18} 柱（250 mm×4.6 mm，5 μm），以乙腈为流动相（A），0.05%三乙胺-0.1%磷酸水溶液为流动相（B），梯度洗脱：0～5 min，10% A；5～7 min，10%～20% A；7～13 min，20% A；13～16 min，20%～30% A；16～25 min，30% A；25～27 min，30%～10% A；27～30 min，10% A；检测波长 255 nm；柱温 30 ℃；体积流量 0.8 mL/min；进样量 10 μL[9]。

2.3.2　蛋白质含量测定　采用考马斯亮蓝染料比色法测定蛋白质的含量[18]。

2.3.3　COD 的测定　采用国标《HJ/T 399-2007 水质 化学需氧量的测定 快速消解分光光度法》进行测定[19]。

2.4　XDLVO 理论

根据 XDLVO 理论，总相互作用能（ΔG^t）包括范德华力作用能（ΔG^{LW}）、静电力作用能（ΔG^{EL}）和极性力作用能（ΔG^{AB}）[20]，ΔG^{EL} 对表面自由能贡献影响较小，可仅采用 ΔG^{LW} 和 ΔG^{AB} 来分析污染物对膜污染和膜通量的影响[21-23]。界面自由能的计算公式可简化为公式（8）。

$$\Delta G^{XDLVO} = \Delta G^{LW} + \Delta G^{AB} \quad (8)$$

当表面接触距离为 d_0（0.158 nm）时，范德华力（LW）、极性力（AB）的界面自由能计算公式如下。

$$\Delta G_{mlf}^{LW} = 2[(\gamma_l^{LW})^{1/2} - (\gamma_m^{LW})^{1/2}][(\gamma_f^{LW})^{1/2} - (\gamma_l^{LW})^{1/2}] \quad (9)$$

$$\Delta G_{mlf}^{AB} = 2(\gamma_l^+)^{1/2}[(\gamma_m^-)^{1/2} + (\gamma_f^-)^{1/2} - (\gamma_l^-)^{1/2}] + 2(\gamma_l^-)^{1/2}[(\gamma_m^+)^{1/2} + (\gamma_f^+)^{1/2} - (\gamma_l^+)^{1/2}] - 2[(\gamma_f^-\gamma_m^+)^{1/2} + (\gamma_m^-\gamma_f^+)^{1/2}] \quad (10)$$

当同一物质在水溶液中接触时，2 种界面自由能之和即为该物质的黏聚自由能（ΔG_{sls}）。γ^{LW} 是 LW 表面张力分项，γ^+ 和 γ^- 分别是电子供体和电子受体参数，下标 m、l、f 分别代表膜、水、污染物。通过公式（11）得到的表面张力参数用来计算 LW 和 AB 界面自由能。

$$\gamma_l^t(1+\cos\theta) = 2(\gamma_s^{LW}\gamma_l^{LW})^{1/2} + 2(\gamma_s^+\gamma_l^-)^{1/2} + 2(\gamma_s^-\gamma_l^+)^{1/2} \quad (11)$$

通过接触角计算膜与污染物的表面张力参数（γ_s^{LW}、γ_s^+、γ_s^-），s 为膜、污染物。

3 结果与分析

3.1 不同超滤膜处理模拟含蛋白质中药制药废水溶液的膜通量变化

在恒压条件下，用 7 种商用超滤膜滤过废水模拟溶液，由图 1 可见，RC20K 和 PS20K 膜在 30 min 左右通量增加，是由于中间补液，泄压使得原本紧密的滤饼层变得疏松，膜污染减轻，通量增大[24]。膜过滤最初的 10 min 内，PVDF100K 和 PES5K 膜通量相对平稳，而其它膜的初始膜通量衰减迅速；膜过滤中期，膜通量逐渐趋于稳定。可能的原因是超滤膜的筛分效应，以及膜与污染物的相互作用，溶液中的污染物由于界面相互作用进入膜孔，吸附导致膜孔窄化效应，从而导致不同膜通量衰减率的差异[25]。表 3 结果显示，RC20K 膜通量衰减幅度为（64.34±4.78）%，PES5K 和 PVDF100K 膜衰减率较小，分别为（25.36±1.69）%、（17.03±0.21）%，表现出更低的衰减趋势，并且更快地趋于稳定。

3.2 不同超滤膜对模拟含蛋白质中药制药废水溶液处理效率的比较

由表 4 可知，小檗碱并未 100%透过，推测原因一方面是因为超滤膜对小檗碱具有一定的吸附作用，另一方面是因为小檗碱在膜滤过过程中与蛋白质发生相互作用，被蛋白质所形成的凝胶层“次级膜”吸附影响了透过率。同时发现，小檗碱的透过率并无显著性差异，RC20K 膜的小分子透过率最高。不同超滤膜对于 BSA、COD 的截留率有较大差异。PES5K 和 PES10K 膜的 BSA 截留率均达到 95%以上。对相同 MWCO 不同材质的膜相比较发现，BSA 截留率 PES20K 膜＞PS20K 膜＞RC20K

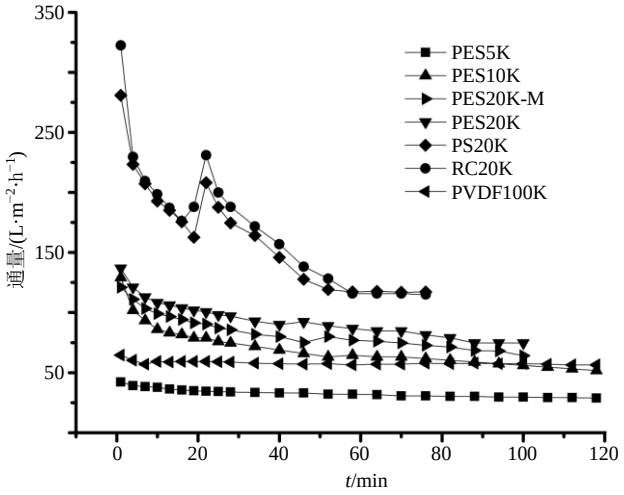


图 1 7 种超滤膜处理模拟含蛋白质中药制药废水溶液的时间-通量曲线

Fig. 1 Time-flux curves of seven kinds of ultrafiltration membranes wastewater through protein-containing TCM pharmaceutical wastewater solution

表 3 7 种超滤膜处理模拟含蛋白质中药制药废水溶液的膜通量衰减率

Table 3 Membrane flux decay rates of seven kinds of ultrafiltration membranes through protein-containing TCM pharmaceutical wastewater solution

超滤膜	膜通量衰减率/%	超滤膜	膜通量衰减率/%
PES5K	25.36±1.69	PS20K	58.24±2.91
PES10K	60.00±1.21	RC20K	64.34±4.78
PES20K-M	47.82±1.72	PVDF100K	17.03±0.21
PES20K	45.45±1.96		

表 4 不同超滤膜过滤效率的比较结果

Table 4 Comparison results of filtration efficiency of different ultrafiltration membranes

超滤膜	分离因子	透过率/%	截留率/%	
			BSA	COD
PES5K	22.27±1.90	83.75±0.43	95.81±1.69	79.80±3.89
PES10K	21.71±1.85	82.29±0.35	97.40±1.21	66.30±2.30
PES20K-M	7.03±0.08	83.97±4.77	86.97±1.72	78.14±3.90
PES20K	7.13±0.13	85.81±3.21	87.98±0.21	63.89±4.00
PS20K	1.85±0.39	87.80±0.22	53.13±1.43	53.12±3.50
RC20K	1.41±0.07	89.15±4.36	38.54±2.51	24.45±2.70
PVDF100K	4.71±0.03	84.44±2.08	84.62±4.78	74.65±2.17

膜，这与表 1 中 θ_w 趋势相一致，较亲水的 RC 膜表面可以有效减少蛋白质的吸附和沉积，使其具有较高的通量，从而导致相对较低的蛋白质截留率[26]。进一步用分离因子评价超滤膜的分离性能，发现 PES5K 膜对小檗碱和蛋白质的分离因子可达 22.27，表现出较好的分离效果。上述结果表明，PES5K 膜在高透过、高截留和高分离方面相对较好。

3.3 模拟含蛋白质中药制药废水溶液对 7 种超滤膜污染指数的影响

将污染分为可以通过水力清洗去除的可逆污染和仅通过水力清洗无法去除的不可逆污染[17]。对于 7 种超滤膜，模拟溶液造成的膜污染主要是可逆污染。由表 5 可知，PES5K 膜的 r_{ir} 值最小，表明 PES5K 膜上沉积的污染物分子更易通过水力清洗去除。

表 5 模拟含蛋白质中药制药废水溶液对 7 种超滤膜污染指数的影响

Table 5 Influence of simulated protein-containing TCM pharmaceutical wastewater solution on seven kinds of ultrafiltration membrane fouling index

膜	r_r	r_{ir}	r_t	膜	r_r	r_{ir}	r_t
PES5K	0.46	0.03	0.49	PS20K	0.75	0.06	0.81
PES10K	0.69	0.18	0.87	RC20K	0.74	0.05	0.79
PES20K-M	0.57	0.22	0.79	PVDF100K	0.25	0.20	0.45
PES20K	0.62	0.16	0.78				

前期研究发现，不同材料、不同 MWCO 超滤膜的分离性能、抗污染性能有较大差距，这与界面相互作用有关[23]。关于膜表面和污染物之间的相互作用将在“3.4”项中借助 XDLVO 理论进行分析和讨论。

3.4 XDLVO 理论对模拟含蛋白质中药制药废水溶液在 7 种超滤膜上的膜污染行为分析

3.4.1 不同超滤膜和污染物表面理化性质 表 6 显示在模拟含蛋白质中药制药废水溶液条件下不同超滤膜和污染物的接触角和 ξ 电位。研究表明膜的亲疏水性在污垢吸附中起着重要作用，亲水性膜与污染物的相互作用较低，因亲水性膜可完全被水相润湿，减少污染形成[27]。从表中看到，RC20K 超滤膜 θ_w 最小，其次是 PES5K，这表明水分子易与膜表面接触，水分子与膜表面之间可形成更多的氢键，减少污染物的吸附。相反，PVDF 膜较为疏水。表 6 显示不同超滤膜的膜表面及污染物的 ξ 电位均为负值，带负电，且与其它膜材料相比，PES 超滤膜的 ξ 电位绝对值较低。

表 6 溶液条件下不同超滤膜和污染物的接触角与 ξ 电位

Table 6 Contact angles and ξ potential of different ultrafiltration membranes and pollutants under solution conditions

物质	θ_w/(°)	θ_G/(°)	θ_D/(°)	ξ 电位/mV
PES5K	60.44±1.50	66.08±0.79	35.98±0.96	−8.88±1.31
PES10K	81.41±1.15	63.17±0.54	35.54±1.06	−16.45±0.92
PES20K-M	84.32±0.96	66.42±0.55	38.07±0.89	−11.37±1.60
PES20K	81.76±0.73	63.01±0.37	33.23±1.15	−17.64±1.70
PS20K	65.86±0.35	58.01±1.50	28.74±2.98	−43.12±0.55
RC20K	51.71±1.75	50.59±1.38	22.91±1.26	−36.00±1.08
PVDF100K	97.28±0.56	68.71±0.59	37.13±0.70	−48.21±1.25
污染物	58.18±0.82	62.89±1.03	34.88±1.57	−14.82±0.30

θ_w、θ_G、θ_D 分别为纯水、甘油、二碘甲烷接触角；测试结果以 $\bar{x} \pm s$ 表示；测量次数：接触角 n=9，ξ 电位 n=3

θ_W, θ_G and θ_D is water, glycerol and diiodomethane contact angle respectively; the test result is expressed as $\bar{x} \pm s$; number of measurements: pure water contact angle n = 9, ξ potential n = 3

3.4.2 不同超滤膜-污染物和污染物-污染物表面能解析 根据 XDLVO 理论相关公式，分别计算出超滤膜和模拟中药制药废水溶液中污染物的表面张力参数和黏聚自由能（ΔG_{sls}）。见表 7 所示，PES5K 膜和污染物具有较高的电子供体（γ^-）和较低的电子受体（γ^+）。由于 γ^- 基团，水分子与材料表面通过氢键形成引力作用，形成水化层。PVDF100K 的 γ^- 最弱，不易与水分子形成氢键，这解释了表 6 中其较大的 θ_w[16]。γ^{LW} 表示物质表面的非极性特征，相比膜和污染物表面张力组分 γ^{LW}，AB 表面张力组分 γ^{AB} 相对更低，这可归因于膜和污染物有较小的 γ^+ 值。超滤膜和污染物的 ΔG_{sls} 代表相同材料的 2 个表面在同一溶剂中相互接触时单位面积上的相互

表 7 不同超滤膜和污染物的表面能参数及 ΔG_{sls}

Table 7 Surface tension parameters and interfacial free energy of different ultrafiltration membranes and pollutants and ΔG_{sls}

物质	γ^+	γ^-	γ^{AB}	γ^{LW}	γ^t	ΔG_{sls}/(mJ·m^{-2})
PES5K	0.14	26.81	3.89	41.57	45.46	−3.93
PES10K	0.56	2.43	2.34	41.78	44.11	−66.48
PES20K-M	0.42	1.91	1.80	40.57	42.37	−70.33
PES20K	0.52	2.16	2.12	42.83	44.95	−69.02
PS20K	0.14	12.93	2.71	44.73	47.44	−35.32
RC20K	0.11	25.16	3.30	46.87	50.17	−10.12
PVDF100K	0.98	0.38	1.22	41.02	42.24	−78.07
污染物	0.04	27.19	2.12	42.08	44.21	−3.42

作用能[16]。ΔG_{sls} 为正值表示物质亲水，负值表示疏水性表面。由表 7 可以明显看出所有超滤膜和污染物 ΔG_{sls} 均为负值，表现出疏水性，ΔG_{sls} 绝对值越大，亲/疏水性则越强[8]。相比其它膜，PES5K 的 ΔG_{sls} 仅为−3.93 mJ/m^2，疏水性相对较小，这与表 6 中其较小的 θ_w 相一致，使得超滤过程中溶液中污染物不易粘聚到已被污染的膜面上。相反，PVDF 的 ΔG_{sls} 最小，为−78.07 mJ/m^2，表现出较高的疏水性能。

3.4.3 不同超滤膜-污染物及污染物-污染物界面自由能解析　由表 7 中的表面张力计算得到膜与污染物之间、污染物与污染物之间的 LW、AB 界面作用能分量及总界面作用能（AD、CO），结果如表 8 所示。通常在膜滤过初期阶段，膜污染行为主要受废水溶液中的污染物与洁净膜表面之间的界面作用影响[17]，不同膜和污染物之间的界面自由能（ΔG_{mlf}^{LW}）不具有显著差异，主要是由于 AB 作用的差异导致了 ΔG_{mlf}^{AD} 的差异。同时发现：大多数膜都表现为 AB 作用能对膜污染起主导作用。7 种超滤膜的 LW 界面自由能为负值，说明在膜过滤过程中的初始污染阶段，膜和污染物之间表现为相互吸引的作用，从而加速膜的污染。进行总界面自由能的比较可以发现，7 种超滤膜与污染物之间的 ΔG_{mlf}^{AD} 均为负值，表现为相互吸引作用，但 PES5K 与污染物之间的界面自由能绝对值最小。这可能是“3.1”项中 PES5K 通量较为稳定的原因。

在膜滤过过程的后期，超滤膜表面逐渐被污染物所覆盖，膜污染行为由污染物-污染物相互作用能决定[8]。从表 9 可以看出，ΔG_{flf}^{LW} 为负，表现出吸引性相互作用，ΔG_{flf}^{AB} 为正，由于 ΔG_{flf}^{LW} 相互作用的绝对值大于 ΔG_{flf}^{AB} 相互作用能，污染物-污染物表现为相互吸引的作用。

表 8　不同超滤膜-污染物的黏附界面自由能

Table 8　Different ultrafiltration membranes and pollutants interfacial free energy of adhesion

膜	ΔG_{mlf}^{LW} / (mJ·m^{-2})	ΔG_{mlf}^{AB} / (mJ·m^{-2})	ΔG_{mlf}^{AD} / (mJ·m^{-2})
PES5K	−6.47	2.78	−3.69
PES10K	−6.52	−32.42	−38.94
PES20K-M	−6.18	−34.11	−40.29
PES20K	−6.82	−33.27	−40.09
PS20K	−7.34	−12.55	−19.89
RC20K	−7.92	1.23	−6.69
PVDF100K	−6.31	−41.65	−47.96

表 9　污染物-污染物的黏聚界面自由能

Table 9　Pollutant-pollutant interfacial free energy of cohesion

物质	ΔG_{flf}^{LW} / (mJ·m^{-2})	ΔG_{flf}^{AB} / (mJ·m^{-2})	ΔG_{flf}^{CO} / (mJ·m^{-2})
污染物	−6.61	3.19	−3.42

由 XDLVO 理论分析可知，在黏附和黏聚阶段，膜-污染物、污染物-污染物之间的范德华力均为吸引作用，加剧膜污染；7 种超滤膜的 AD 相互作用能趋势与“3.3”项中不可逆污染趋势基本相一致，表现为疏水性的 PVDF100K 在滤过初期更为严重，较为亲水的 PES5K、RC20K 污染趋势较轻。进一步说明，亲水性的膜，可以降低膜与污垢之间的黏附性能，提高超滤膜的防污能力。在实际膜工艺运行中，应该采用亲水性膜来减少中药废水溶液造成的膜污染。

4　讨论

工业废水“零排放”已成为水处理领域的热点研究方向，而对于中药制药废水的有效处置和综合利用也越来越引起业界的关注[28]。中药制药废水中主要含有糖类、有机酸、生物碱、蛋白质、淀粉、鞣质等有机化合物及大量可回收进行综合利用的物质[28]。本研究以中药废水综合利用为目的，研究发现，PES5K 超滤膜处理模拟中药制药废水溶液，膜通量稳定，可有效去除有机物（蛋白质去除率 95.81%、COD 去除率 79.80%），同时保留 80%以上的小檗碱药效成分。利用 XDLVO 理论解析废水模拟溶液与 7 种超滤膜之间的相互作用能，结果表明，PES5K 超滤膜的总界面自由能绝对值最小，抗污染性能较强，可作为处理含蛋白质中药制药废水的优先选择。

在膜法中药制药废水处理研究中，膜污染、中药制药废水中有效成分的综合利用依然是废水“零排放”研究中重点关注的问题。应用高性能膜材料可显著提升生产效率。通过引入表面枝节亲水基团进行改性[29]，在改善 PES5K 膜的抗污染性能的同时，提高处理中药制药废水的效率，将是进一步的研究重点。本实验考察了不同超滤膜处理模拟含蛋白质中药制药废水溶液的效率及其污染机理，为膜技术在中药制药废水中的资源化利用提供一定的理论基础，对研发适宜于中药制药废水的膜法“零排放”技术，提供了思路，对实现中药产业的节能减

排、绿色发展具有重要意义。

利益冲突 所有作者均声明不存在利益冲突

参考文献

[1] 李亚峰, 高颖. 制药废水处理技术研究进展 [J]. 水处理技术, 2014, 40(5): 1-4.

[2] 黄逍, 张志芬. 中药工业废水处理研究进展 [J]. 环境科学与技术, 2011, 34(S1): 184-186.

[3] 聂林峰, 黄佳云, 何成华, 等. 膜技术富集脉络宁注射液生产废水中小分子药效成分的工艺优化研究 [J]. 中草药, 2019, 50(8): 1804-1810.

[4] 李照杰. 环境工程水处理中超滤膜技术的应用 [J]. 环境与发展, 2020, 32(8): 108-109.

[5] 杨丽, 魏昕, 杨永强. 处理石化废水超滤膜制备过程中膜材料的筛选 [J]. 水处理技术, 2017, 43(5): 85-88.

[6] 申静, 王志斌. 分离膜材料的研究进展与发展趋势 [J]. 广州化工, 2018, 46(22): 17-20.

[7] Zhao L H, Qu X L, Zhang M J, *et al*. Influences of acid-base property of membrane on interfacial interactions related with membrane fouling in a membrane bioreactor based on thermodynamic assessment [J]. *Bioresour Technol*, 2016, 214: 355-362.

[8] 周鸣天, 张干伟, 寇朝卫, 等. XDLVO 理论分析混合有机污染物的膜污染 [J]. 水处理技术, 2020, 46(4): 73-77.

[9] 刘静, 郭立玮, 朱华旭, 等. 基于系统模拟方法的 3 种溶液环境对小檗碱膜过程的影响及其机理初探 [J]. 膜科学与技术, 2017, 37(3): 104-111.

[10] 李益群, 徐丽, 朱华旭, 等. 蛋白质在膜表面的吸附特性及蛋白质存在的溶液环境对小檗碱膜透过行为的影响研究 [J]. 中国中药杂志, 2017, 42(20): 3912-3918.

[11] Chen Z B, He Z W, Hu D X, *et al*. Effect of temperature on treating chemical synthesis-based pharmaceutical wastewater containing 7-ACA by a novel multi-stage loop membrane bioreactor [J]. *J Chem Technol Biotechnol*, 2015, 90(6): 1002-1012.

[12] Watabe T, Takahashi T, Matsuyama K, *et al*. Effect of microbubbles on membrane fouling due to protein in water treatment processes [J]. *Desalin Water Treat*, 2018, 120: 9-15.

[13] 黄莎莎, 赵文静, 张悦, 等. 中药酚酸类成分在 PES 膜分离过程中的透过机制研究 [J]. 中国中药杂志, 2020, 45(1): 106-112.

[14] 张伟红, 李苗苗, 解立平, 等. 负载型 TiO_2/MCM-41 催化剂在光催化-膜分离耦合工艺中的性能 [J]. 环境工程学报, 2017, 11(3): 1533-1539.

[15] Gu Z X, Cui S P, Liu S J, *et al*. Superhydrophilic nanofiltration membrane with antifouling property through *in situ* mineralization of $Ce_2(CO_3)_3$ nanoparticles [J]. *J Taiwan Inst Chem Eng*, 2018, 88: 70-77.

[16] 刘燕青, 胡听听, 鲁落义, 等. PDMS/ZSM-5 膜的制备及渗透汽化分离水中乙酸正丁酯和乙酸乙酯 [J]. 化工学报, 2020, 71(2): 843-853.

[17] 李玲玉. 纳米银与腐殖酸混合污染物超滤膜污染机理研究 [D]. 济南: 山东大学, 2020.

[18] 张永芳, 原媛. 微波萃取-考马斯亮蓝法提取大豆蛋白的工艺研究 [J]. 食品工业, 2018, 39(9): 44-48.

[19] 王照丽, 罗娅君, 李薇, 等. 微波消解法测定工业废水中的化学需氧量 [J]. 环境科学与技术, 2016, 39(S1): 71-74.

[20] van Oss C J. Acid-base interfacial interactions in aqueous media [J]. *Colloids Surfaces A: Physicochem Eng Aspects*, 1993, 78: 1-49.

[21] Meng X R, Tang W T, Wang L, *et al*. Mechanism analysis of membrane fouling behavior by humic acid using atomic force microscopy: Effect of solution pH and hydrophilicity of PVDF ultrafiltration membrane interface [J]. *J Membr Sci*, 2015, 487: 180-188.

[22] Ou Q, Xu Y H, Li X L, *et al*. Interactions between activated sludge extracellular polymeric substances and model carrier surfaces in WWTPs: A combination of QCM-D, AFM and XDLVO prediction [J]. *Chemosphere*, 2020, 253: 126720.

[23] 吴欢欢, 沈飞, 万印华, 等. XDLVO 理论解析膜蒸馏回收离子液体过程中的膜污染研究 [J]. 膜科学与技术, 2019, 39(5): 9-17.

[24] 方乘, 杨盛, 吴云, 等. 絮体表面形态对膜污染预测的影响 [J]. 化工学报, 2020, 71(2): 715-723.

[25] 朱逸康, 胥倩倩, 黄瑶瑶, 等. 天然有机物对不同孔径超滤膜的污染特性研究 [J]. 宁波大学学报: 理工版, 2019, 32(1): 109-114.

[26] 郑细鸣, 范荣玉. 膜表面纳米 TiO_2 修饰层的构建及其抗蛋白质污染性能研究 [J]. 膜科学与技术, 2018, 38(4): 8-13.

[27] Md Zain M, Malaysia U K, Mohammad A W, *et al*. Flux and permeation behaviour of ultrafiltration in sugaring out cellulose hydrolysate solution: A membrane screening [J]. *J Phys Sci*, 2017, 28(Suppl. 1): 25-38.

[28] 朱华旭, 唐志书, 李博, 等. 中药制药废水膜法处理的“零排放”技术方案及其实现途径探讨 [J]. 南京中医药大学学报, 2020, 36(5): 579-583.

[29] 王晓潞, 刘霏, 崔亚梅, 等. 亲水疏油抗污染超滤膜的制备及含聚污水处理性能研究 [J]. 膜科学与技术, 2019, 39(3): 106-109.

[责任编辑 郑礼胜]