

刘子豪, 孟荣, 崔运闯, 等. 基于微观界面作用力评价超滤膜不可逆污染的可行性[J]. 净水技术, 2024, 43(1):81-88.
 LIU Z H, MENG R, CUI Y C, et al. Feasibility of evaluation for irreversible fouling of UF membrane based on micro-interfacial forces[J]. Water Purification Technology, 2024, 43(1):81-88.

基于微观界面作用力评价超滤膜不可逆污染的可行性

刘子豪^{1,*}, 孟 荣¹, 崔运闯¹, 魏 伟²

(1. 国网河北省电力有限公司超高压分公司, 河北石家庄 050000; 2. 艾科维尔<天津>科技有限公司, 天津 300384)

摘 要 微观界面作用力被公认是评估膜污染机制的便捷有效手段, 但微观界面作用力与不可逆膜污染之间的构效关系还缺乏研究。试验针对典型膜污染物和实际水体, 采用拟合分析方法系统研究了“污染物-污染物”“污染物-超滤(UF)膜”的微观界面作用力与总体膜污染(可逆污染和不可逆污染的叠加)、不可逆膜污染之间的相关性。结果表明, “污染物-UF膜”界面作用力与不可逆膜污染显著相关, 相关系数均在 0.910 0 以上, 最高可达 0.979 2, 可用于评判超滤进水的不可逆膜污染累积潜能。“污染物-污染物”界面作用力与总体膜污染相关性更好, 更适合评估进水总体膜污染潜能。研究结果为合理构建 UF 膜集成工艺提供了重要的依据。

关键词 不可逆膜污染 超滤(UF) 微观界面作用力 膜污染潜能 相关性分析
中图分类号: X703 **文献标识码**: A **文章编号**: 1009-0177(2024)01-0081-08
DOI: 10.15890/j.cnki.jsjs.2024.01.010

Feasibility of Evaluation for Irreversible Fouling of UF Membrane Based on Micro-Interfacial Forces

LIU Zihao^{1,*}, MENG Rong¹, CUI Yunchuang¹, WEI Wei²

(1. Ultra High Voltage Branch of State Grid Hebei Electric Power Co., Ltd., Shijiazhuang 050000, China;
 2. Aikeweier <Tianjin> Technology Co., Ltd., Tianjin 300384, China)

Abstract Interfacial forces are recognized as an effective method to analyze the mechanism of membrane fouling. However, there are few reports on the causal relationship between micro-interfacial forces and irreversible membrane fouling. In the experiment, the interfacial forces between pollutants and between pollutants and ultrafiltration (UF) membrane were determined for typical membrane pollutants and actual water, and the correlation between them and total membrane fouling (i.e., including reversible and irreversible membrane fouling) and irreversible membrane fouling was studied based on linear fitting analysis. The results suggested that, the interfacial force between pollutants and UF was significantly related to irreversible membrane fouling. The corresponding correlation coefficients were all above 0.910 0, and the highest was 0.979 2. Therefore, the interfacial force of "pollutants-UF" can be used to evaluate the irreversible membrane fouling potential of UF influent. The interfacial force between pollutants and pollutants had a better correlation with the total membrane fouling, which was more suitable for evaluating the total membrane fouling potential of UF influent. The research results provide an important reference for constructing a more reasonable membrane integration process of UF.

Keywords irreversible membrane fouling ultrafiltration (UF) micro-interfacial force membrane fouling potential correlation analysis

超滤(UF)因对悬浮物和细菌的高效截留, 被广泛应用于给水和再生水深度处理领域。膜污染是 UF 工艺长期稳定运行面临的难题。其中, 不可逆膜污染尤其需要关注。严重的不可逆膜污染会造成频

繁的化学清洗, 缩短膜使用寿命, 导致运行成本的大幅度增加^[1-2]。膜阻力构成和膜污染指数是探讨 UF 膜污染的两种最常用的评价指标, 这两种方法可以分别通过测定和计算不可逆膜污染阻力或不可逆膜污染指数来评价 UF 膜系统的不可逆膜污染情况^[3-6]。为此, 需要搭建膜过滤试验装置, 并进行一系列膜过滤、反洗试验和计算。特别是不可逆膜阻力的测定步骤更加繁琐, 不仅需要实际水体的过滤

[收稿日期] 2023-03-11
 [基金项目] 国家电网有限公司科技项目(kj2022-055)
 [通信作者] 刘子豪(1987—), 男, 研究方向为电力系统及其自动化, E-mail: 453570129@qq.com。

试验,还要进行纯水过滤试验。微观界面作用力是近些年比较受关注的新的膜污染评价方法^[7-8]。与上述传统膜污染评价方法相比,这种评价方法不需要搭建膜过滤试验装置,也不需要进行繁琐的膜过滤试验,只需要利用聚苯乙烯微球对原子力探针进行修饰,并通过简单的浸泡吸附试验使污染物吸附、覆盖在探针的微球表面,就可以利用原子力显微镜进行测定。更重要的是,通过测定污染物与污染物之间,以及污染物与 UF 膜之间的界面作用力,可以更深入解析膜污染的成因,如主要来自滤饼层还是膜孔堵等^[9]。同时,通过更直观的测定数据可以提前预判进水的膜污染潜能,指导筛选更合适的膜前预处理工艺。如 Wang 等^[10]通过对腐植酸(HA)、蛋白质和多糖 3 种膜过滤工艺中最典型污染物的界面作用力分析,发现蛋白质相较于其他两种污染物会造成更致密的滤饼层结构,从而产生更严重的膜污染,进水中钙离子的存在会进一步增强滤饼层结构的致密性,加剧膜污染的程度。Yang 等^[11]通过界面作用力对比分析了传统生物碳、水热生物碳和球形生物碳在减缓 UF 膜污染方面的性能,结果认为球形生物碳在膜过滤的初期阶段和后期阶段都能更有效地减缓膜污染,并通过实际膜过滤试验证明了这一结论。但是,目前微观界面作用力的研究主要集中在膜污染机理或膜组合工艺方面^[12-14],针对不可逆膜污染的研究很少。微观界面作用力分为“污染物之间(污染物-污染物)”及“膜与污染物之

间(污染物-UF 膜)”的界面作用力。哪种界面作用力更适合评估不可逆膜污染,也缺少相关研究。

本文选择 HA、牛血清蛋白(BSA)和海藻酸盐(SA)分别代表 3 种典型膜污染物腐植酸、蛋白质和多糖,同时选择 5 种地表水作为实际水体,测定 UF 过程中的膜污染指数变化,以及“污染物-污染物”“污染物-UF 膜”的微观界面作用力,解析不同类型微观界面作用力和 UF 膜污染,尤其是不可逆膜污染之间的构效关系,探讨以微观界面作用力反映进水不可逆膜污染潜能的可行性,为 UF 系统不可逆膜污染控制提供更直观、简便的评估指标。

1 试验材料和方法

1.1 试验材料

使用的 UF 膜为聚偏氟乙烯(PVDF)材质的中空纤维 UF 膜,由天津膜天膜技术有限公司提供。UF 膜的截留相对分子质量为 150 kDa,中空纤维膜丝的外径为 1.1 mm,内径为 0.6 mm。使用前需在实验室自制成小型柱式中空纤维膜组件,膜组件有效过滤面积为 0.002 4 m²。试验选择 5 种地表水分别作为试验进水,进行连续 3 个周期的过滤试验。试验采用恒通量过滤模式,膜通量稳定在 65 L/(m²·h)。以 U 型压力计监测跨膜压差(TMP)。每过滤 60 min 为一个周期,停止过滤在线反洗 1 min,反洗水量为进水量的 2 倍。反洗后立即开始下一个过滤周期。每种进水都分别进行连续 3 个周期的过滤试验。5 种地表水的水质参数如表 1 所示。

表 1 试验进水水质特征

Tab. 1 Water Quality Characteristics of Experimental Inflow

指标	1#地表水	2#地表水	3#地表水	4#地表水	5#地表水
pH 值	8.0~8.3	7.8~8.1	7.6~7.8	8.1~8.2	7.9~8.0
UV ₂₅₄ /cm ⁻¹	1.42~1.46	1.27~1.30	1.14~1.17	0.99~1.03	0.93~0.96
DOC/(mg·L ⁻¹)	7.0~7.5	6.3~6.8	5.58~6.10	4.92~5.35	4.76~4.93
浑浊度/NTU	2.1~2.5	1.9~2.2	2.1~2.6	2.2~2.6	1.8~2.4

注:UV₂₅₄ 为紫外吸光度,DOC 为可溶性有机碳。

1.2 分析方法

膜污染指数分为总污染指数(TFI)和不可逆污染指数(HIFI)^[15]。TFI 反映膜的总体污染情况,即可逆膜污染和不可逆膜污染的叠加。HIFI 则直接反映膜的不可逆污染程度。膜污染指数的具体测定步骤和计算方法均参考已有的文献^[16-17]。

采用原子力显微镜(Dimension ICON, Bruker,

Germany)进行微观界面作用力的测定。原子力显微镜可以测定伸展力曲线和收缩力曲线。本试验测定的是收缩力曲线,该力曲线反映的是修饰探针表面与样品表面之间的附着力(吸引力)^[9]。测定前需采用真空旋蒸蒸发仪在 40 ℃下对水样进行浓缩,使水样中有机物质量浓度浓缩到 30 mg/L 左右。然后将利用聚苯乙烯微球($\phi=10\ \mu\text{m}$)修饰后的无针尖探

针在浓缩水样中浸泡 24 h,保证有机物充分吸附覆盖在微球表面。利用此修饰探针进行“污染物-污染物”“污染物-UF 膜”的界面作用力测定,具体操作步骤和分析测定方法按照已有的文献^[18]进行。

2 结果和讨论

2.1 真实水体的膜污染评价

以 5 种污染程度不同的湖水为试验进水,分别进行了连续 3 个周期过滤-反洗试验。图 1(a)为对应的多周期 TMP 曲线。TMP 的增长幅度可以清晰地反映出 5 种地表水造成膜污染程度的不同。其中,1[#]地表水造成的膜污染最严重,4[#]和 5[#]地表水在前两个过滤周期差别不大,到第三周期时膜污染趋势出现了明显不同,4[#]地表水表现出更严重的膜污染。图 1(b)和图 1(c)的 TFI 和 HIFI 反映了 3 个过滤周期内每种湖水造成的总体膜污染和不可逆膜污染的平均程度。图 1(b)的数据表明,1[#]地表水造成的总体膜污染最严重,4[#]和 5[#]地表水的总体膜污染程度相近,这与两种地表水中有有机物浓度差别较小是相对应的。虽然 1[#]和 2[#]地表水的总体膜污染程度差别明显,但是二者的不可逆膜污染程度却差别较小。相反,总体膜污染程度相近的 4[#]和 5[#]地表水,不可逆膜污染却差别明显,这说明 4[#]和 5[#]地表水中有有机物浓度虽然相近,但有机物的性质却可能明显不同,导致其更易造成不可逆膜污染。

同时,试验进一步测定了 5 种地表水中“污染物-污染物”以及“污染物-UF 膜”之间的界面作用力,分别如图 2(a)和图 2(b)所示,图 2(c)和图 2(d)是对应的界面作用力频率分布曲线。测定结果表明,1[#]~5[#]地表水中“污染物-污染物”界面作用力平均值分别为:1.463 3、1.106 5、0.847 5、0.726 0、0.545 0 mN/m。图 2(c)~图 2(d)反映了“污染物-UF 膜”界面作用力。“污染物-污染物”界面作用力强弱会影响膜面滤饼层的结构,界面作用力越强,形成的滤饼层越致密,透水能力越差^[9]。5 种地表水中 1[#]地表水的污染物-污染物界面作用力最大,5[#]最小。可能意味着 1[#]地表水在进行膜过滤试验时膜面很快会形成透水能力很差的致密滤饼层,而 5[#]地表水有机物在膜面形成的滤饼层则可能更加疏松透水。1[#]~5[#]地表水中污染物与 UF 膜之间界面作用力的平均值分别为 1.669 1、1.499 2、1.073 7、0.901 8、0.672 7 mN/m。“污染物-UF 膜”界面作

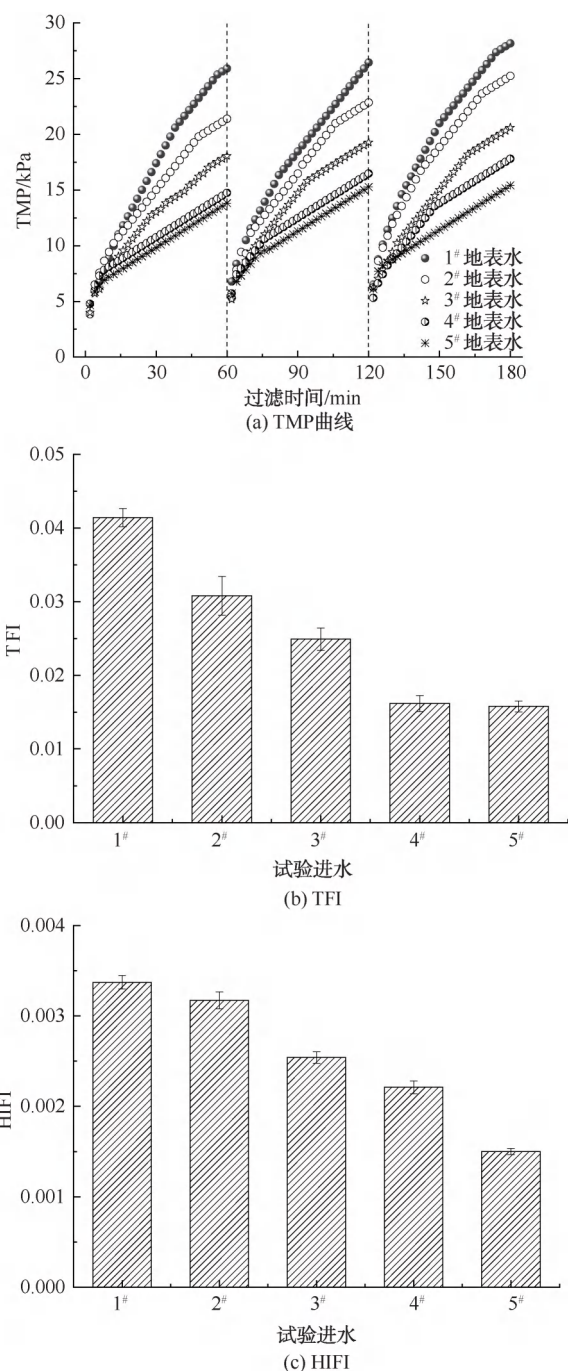


图 1 多周期过滤试验

Fig. 1 Experiment of Multi-Cycle Filtration

用力越强表明污染物与膜的结合越强,反洗越不易去除。5 种地表水中两类微观界面作用力的变化规律均为 1[#]地表水最高,然后依次降低,5[#]地表水界面作用力最小。这种变化规律与 5 种地表水的膜污染趋势是一致的。

图 3(a)~图 3(b)分析了 TFI 与两类界面作用力的相关关系。通过对 5 种地表水的拟合分析发

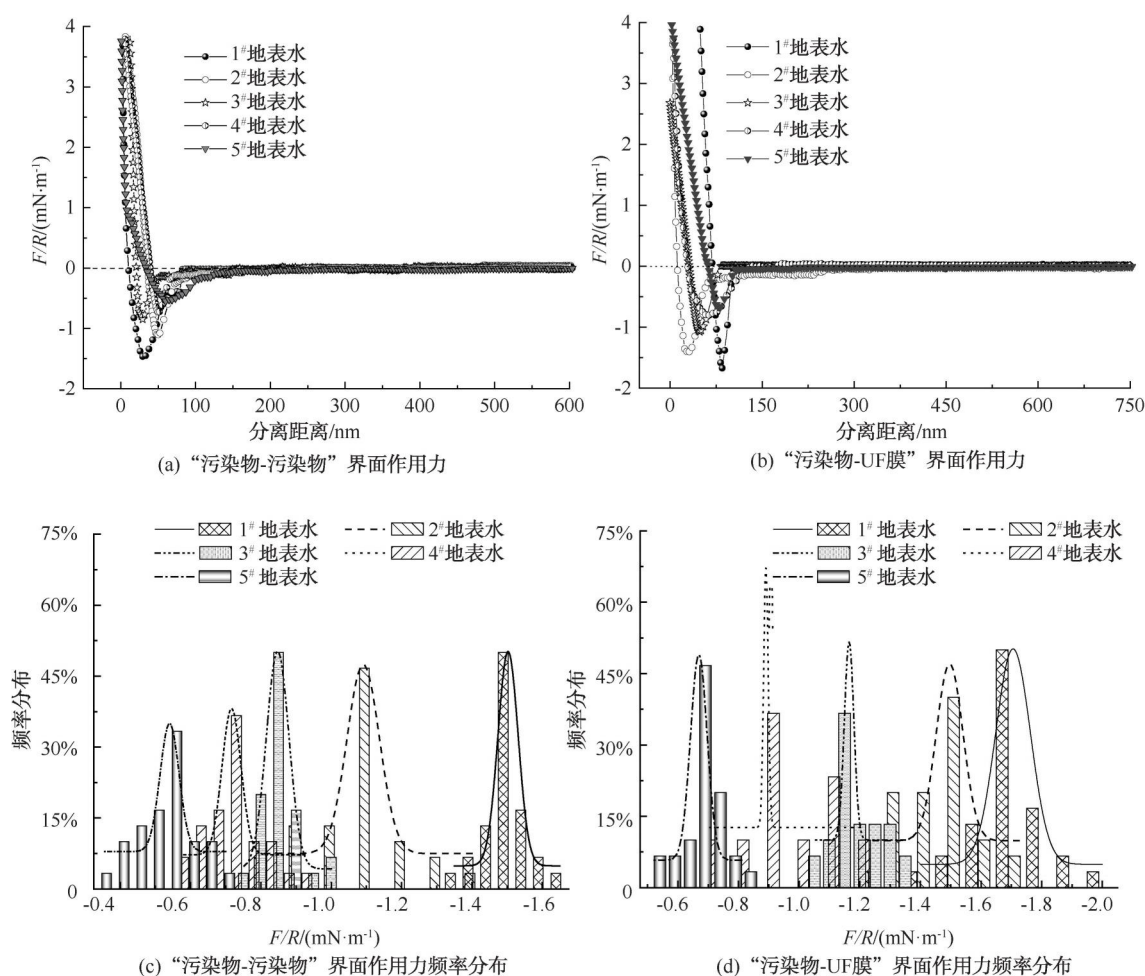


图2 5种地表水的微观界面作用力

Fig. 2 Micro-Interfacial Forces of Five Kinds of Surface Water

现,TFI与“污染物-污染物”界面作用力的相关系数是0.9642,与“污染物-UF膜”之间界面作用力的相关系数是0.9205。虽然两类界面作用力与TFI的相关性都较好,但TFI与“污染物-污染物”界面作用力的相关性明显更高。图3(c)~图3(d)分析了HIFI与两类界面作用力的相关关系。HIFI与“污染物-污染物”相关系数为0.8930,与“污染物-UF膜”相关系数为0.9667。显然HIFI与“污染物-UF膜”间界面作用力相关性更加显著。TFI反映膜的总体污染,即可逆膜污染和不可逆膜污染的叠加。TFI受“污染物-污染物”间界面力的影响更加突出,是因为在每个过滤周期,可逆污染的累积速度明显快于不可逆污染。可逆污染主要来自滤饼层的形成。滤饼层内污染物与污染物之间的界面作用力越强,滤饼层结构越致密,透水能力越差。不可逆膜污染虽然也与“污染物-污染物”界面作用力有着

较好的相关性($R^2=0.8930$),但是明显更主要取决于污染物-UF膜界面作用力($R^2=0.9667$)。不可逆污染是指反洗后难以清除的膜污染,反映的是反洗后难以从膜面去除的污染物的累积。“污染物-污染物”界面作用力反映的是污染物间的结合强度,污染物间结合强度大时,虽然会导致滤饼层的致密性提高,但不一定就难以反洗去除。“污染物-UF膜”界面作用力反映的是污染物与UF膜间的结合强度。“污染物-UF膜”界面作用力越强,意味着污染物在膜上的黏附能力越强,越难于通过水力反洗去除。因此,“污染物-UF膜”界面作用力更能反映这类污染物的不可逆膜污染潜能。

2.2 典型污染物的膜污染评价

为进一步验证这一结论,试验选择HA、BSA和SA3种典型膜污染物,分别配制了DOC质量浓度均为10 mg/L的溶液。为增加后续相关性分析数

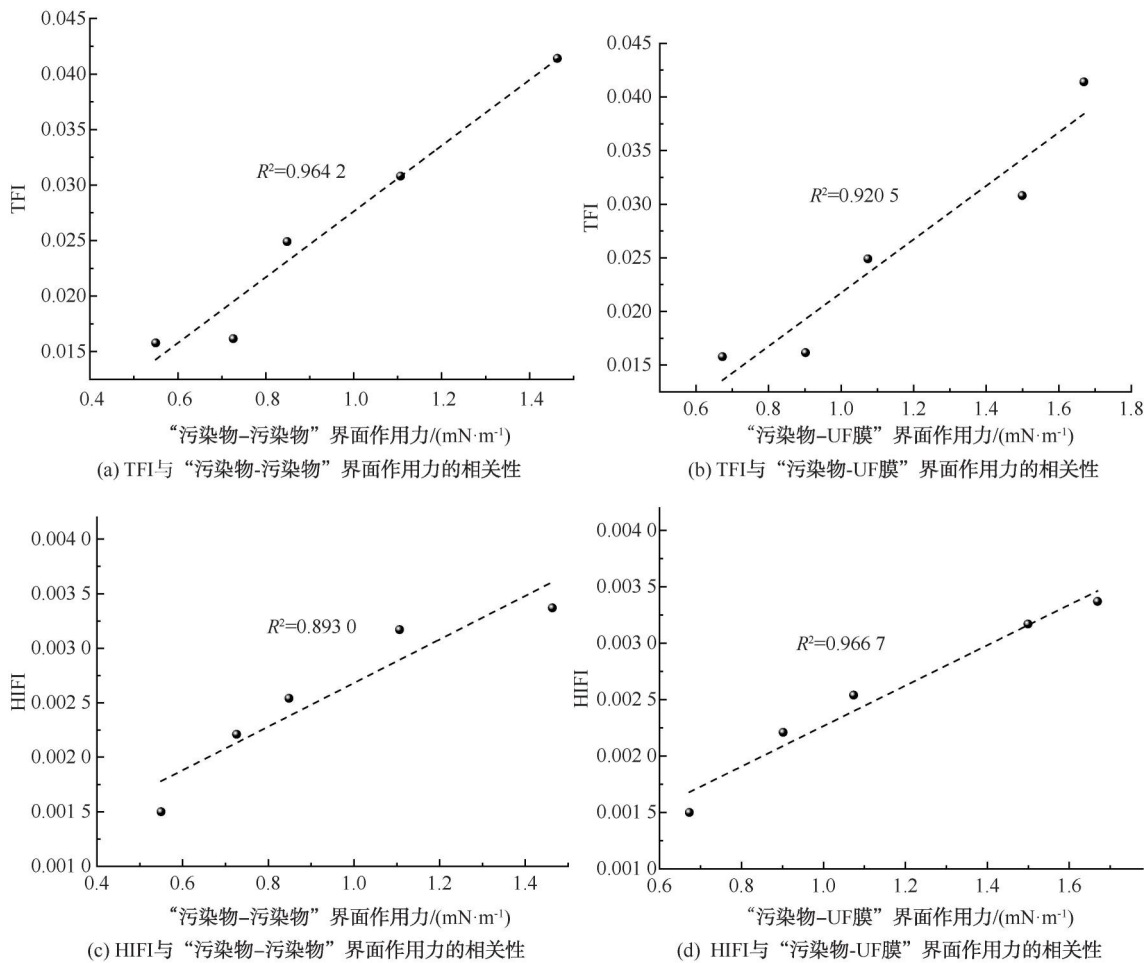


图3 膜污染指数与不同界面作用力之间的相关性分析

Fig. 3 Correlation Analysis between Membrane Fouling Indices and Different Interfacial Forces

据,分别向3种有机物溶液中投加不同剂量的次氯酸钠进行氧化处理,改变溶液中的污染物组分,以获得具有不同程度膜污染潜能的系列溶液,残余次氯酸钠通过添加适量 Na_2SO_3 去除。氧化处理条件如表2所示。分别以氧化处理后的3个系列溶液作为进水,进行连续3个水力反洗周期的过滤试验,并计

表2 3种典型污染物溶液的氧化预处理
Tab. 2 Oxidation Pretreatment of Three Typical Pollutants Solution

次氯酸钠/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	HA	BSA	SA
0	HA_0	BSA_0	SA_0
1	HA_1	BSA_1	SA_1
3	HA_3	BSA_3	SA_3
5	HA_5	BSA_5	SA_5
10	HA_{10}	BSA_{10}	SA_{10}
20	HA_{20}	BSA_{20}	SA_{20}

算3种有机物体系下的 TFI 和 HIFI 膜污染指数。同时测定3种有机物体系中“污染物-污染物”以及“污染物-UF膜”的界面作用力。图4、图5和图6分别是HA系列溶液、BSA系列溶液和SA系列溶液的膜污染指数与界面作用力的相关性分析。3类溶液的相关性分析结果进一步证明,TFI与“污染物-污染物”界面作用力相关性更强,HIFI与“污染物-UF膜”界面作用力相关性更加显著。这些试验数据证明,无论单组分水体还是实际地表水,“污染物-UF膜”界面作用力都更能反映水中污染物的不可逆膜污染潜能,因此,通过直接测定“污染物-UF膜”界面作用力能够更直观地评估和预判UF系统的不可逆膜污染程度。更重要的是,这种关联机制的建立可以有助于更加有针对性地筛选UF预处理工艺,通过合适的预处理工艺有效降低后续UF系统的不可逆膜污染程度。

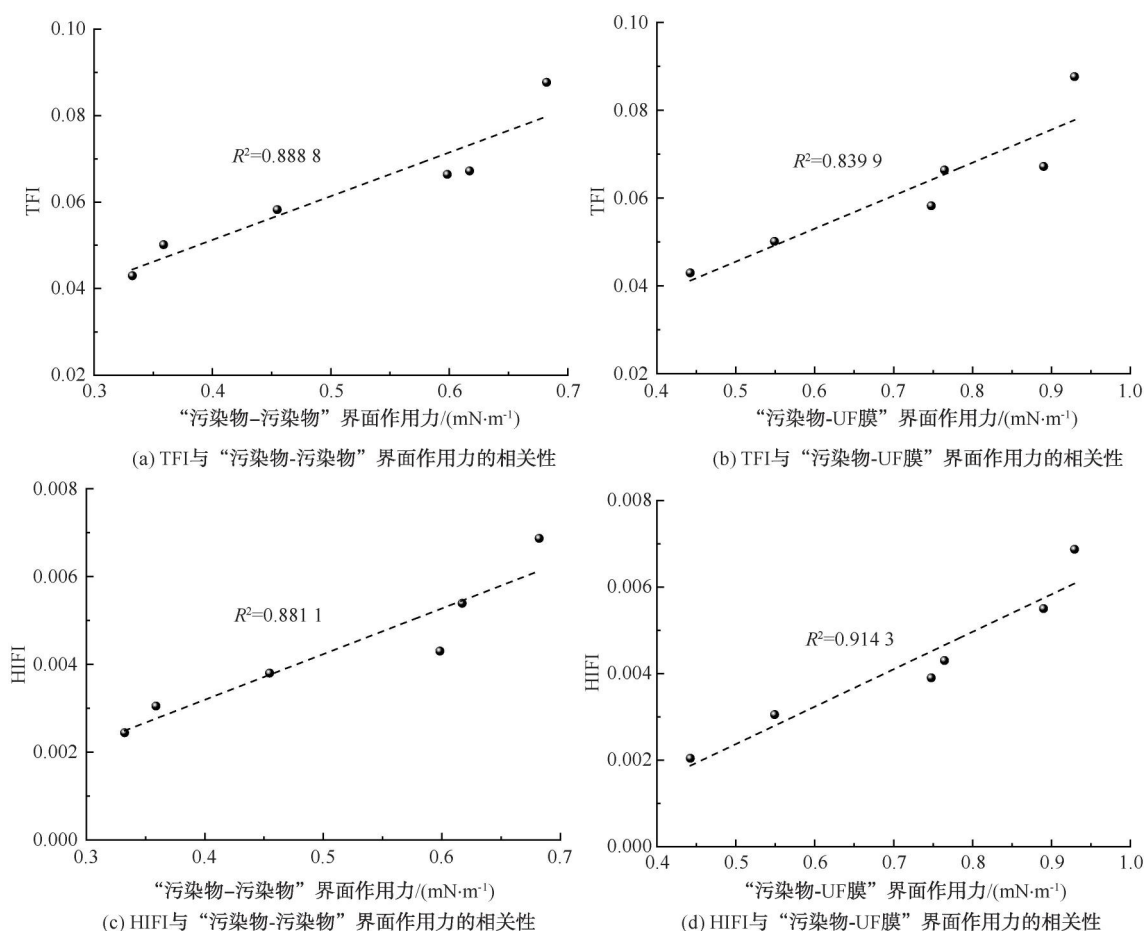


图4 HA系列溶液的膜污染指数与界面作用力的相关性分析

Fig. 4 Correlation Analysis between Membrane Fouling Indices and Interfacial Forces of HA Series Solution

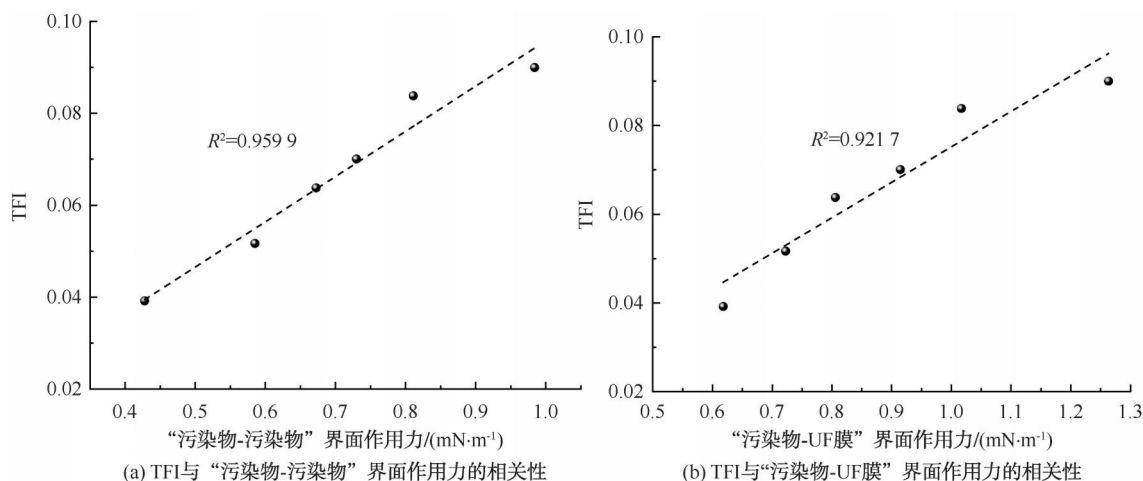
3 结论与展望

基于上述试验结果,得出主要结论如下。

(1)“污染物-污染物”微观界面作用力更适合评估UF进水的总体膜污染(可逆膜污染和不可逆膜污染叠加)潜能。

(2)“污染物-UF膜”微观界面作用力与HIFI显著相关,对任何进水相关系数都始终在0.910 0以上,因此,可以作为UF进水不可逆膜污染潜能的评估方法。

(3)微观界面作用力作为一种新的膜污染评价



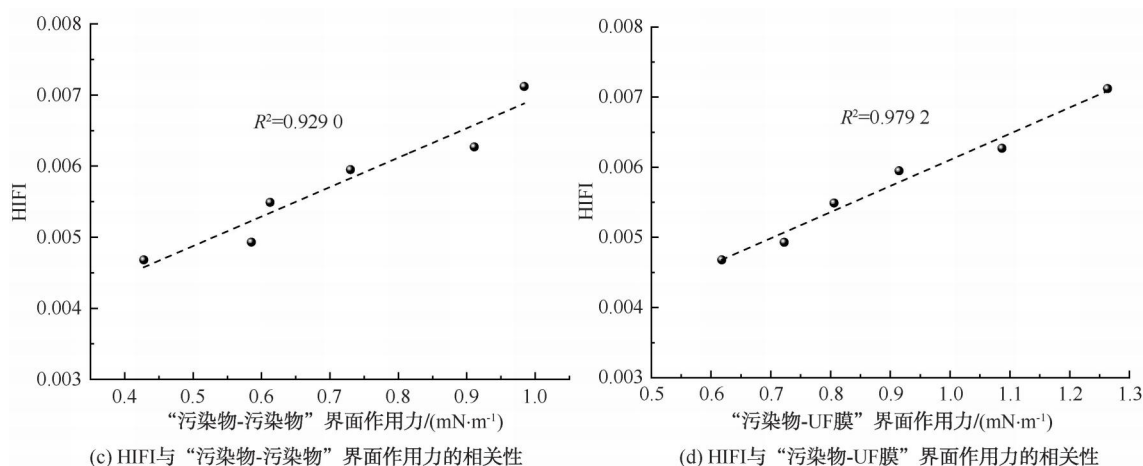


图 5 BSA 系列溶液的膜污染指数与界面作用力的相关性分析

Fig. 5 Correlation Analysis between Membrane Fouling Indices and Interfacial Forces of BSA Series Solution

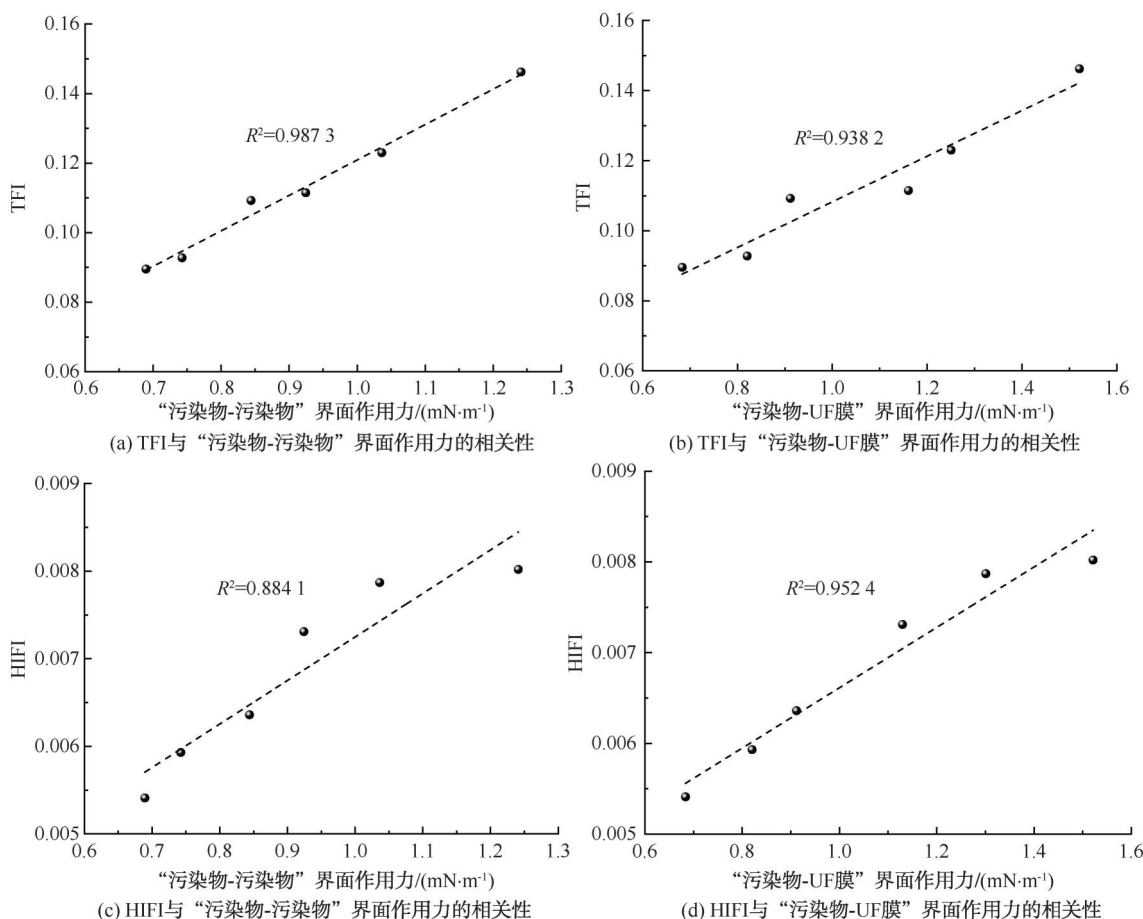


图 6 SA 系列溶液的膜污染指数与界面作用力的相关性分析

Fig. 6 Correlation Analysis between Membrane Fouling Indices and Interfacial Forces of SA Series Solution

方法,不仅丰富了膜污染评价体系,更有助于从机理层面解析 UF 膜的不可逆膜污染,指导膜前预处理工艺的合理筛选。总之,微观界面作用力作为一种

新的膜污染评价方法,为不可逆膜污染控制提供了更有效的评判工具。不仅可以更深入地指导膜前预处理工艺的筛选,有效削减 UF 进水的不可逆膜污

染潜能,还可以通过降低“污染物-UF膜”微观界面作用力来指导膜材料改性,从膜制备角度进一步控制UF膜的不可逆膜污染。

参考文献

- [1] KIMURA K, KUME K. Irreversible fouling in hollow-fiber PVDF MF/UF membranes filtering surface water: Effects of precoagulation and identification of the foulant [J]. *Journal of Membrane Science*, 2020, 602: 117975 – 117983. DOI: 10.1016/j.memsci.2020.117975.
- [2] KHAN I A, LEE Y S, KIM J O. Chemically enhanced pretreatment (CEPT) to reduce irreversible fouling during the clean-in-place process for membranes operating under constant flux and constant pressure filtration [J]. *Desalination*, 2023, 549: 116313–116328. DOI: 10.1016/j.desal.2022.116313.
- [3] 蔡成萍, 丁昀, 赵俊光, 等. 悬浮澄清超滤组合工艺净水效果及膜污染指数[J]. *净水技术*, 2019, 38(1): 45–51.
CAI C P, DING Y, ZHAO J G, et al. Water purification efficiency and membrane fouling index of integrated process of blanket clarifier and ultrafiltration [J]. *Water Purification Technology*, 2019, 38(1): 45–51.
- [4] 郭灿, 何美博, 李睿, 等. 曝气量对混凝/气提/超滤膜组合工艺膜污染的影响[J]. *中国给水排水*, 2015, 31(19): 13–15.
GUO C, HE M B, LI R, et al. Influence of aeration rates on membrane fouling in coagulation/bubbling ultrafiltration process [J]. *China Water & Wastewater*, 2015, 31(19): 13–15.
- [5] 张祚群, 苏功建, 高扬, 等. 水厂超滤系统中非均质 PTFE 和 PVDF 中空纤维复合膜运行阻力和膜污染对比研究[J]. *膜科学与技术*, 2023, 43(4): 99–109.
ZHANG Z Q, SU G J, GAO Y, et al. Study on the operational resistance and pollution of PTFE and PVDF hollow fiber composite membranes in submerged filtration systems of drinking water plants [J]. *Membrane Science and Technology*, 2023, 43(4): 99–109.
- [6] 张继伟, 曾杭成, 张国亮, 等. 絮凝-超滤组合工艺深度处理印染废水及阻力分析[J]. *水处理技术*, 2009, 35(11): 84–88.
ZHANG J W, ZENG H C, ZHANG G L, et al. Advanced treatment of industrial textile wastewater by ultrafiltration with coagulation [J]. *Technology of Water Treatment*, 2009, 35(11): 84–88.
- [7] MENG X, TANG W, 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]. *Journal of Membrane Science*, 2015, 487: 180 – 188. DOI: 10.1016/j.memsci.2015.03.034.
- [8] LI J, ZHANG Z, LI T, et al. Efficient synergism of K_2FeO_4 preoxidation/MIEX adsorption in ultrafiltration membrane fouling control and mechanisms [J]. *Journal of Membrane Science*, 2022, 648: 120331. DOI: 10.1016/j.memsci.2022.120331.
- [9] WANG L, MIAO R, WANG X, et al. Fouling behavior of typical organic foulants in polyvinylidene fluoride ultrafiltration membranes: Characterization from microforces [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47: 3708–3714. DOI: 10.1021/es4004119.
- [10] WANG Y F, ZHENG X, LI D F, et al. Comparison of membrane fouling induced by protein, polysaccharide and humic acid under sodium and calcium ionic conditions [J]. *Desalination*, 2023, 548: 116236. DOI: 10.1016/j.desal.2022.116236.
- [11] YANG X, XIA S, HAO L, et al. Preparation of a spherical biochar colloidal probe and its application in deciphering the mechanism of biochar mitigating membrane fouling [J]. *Separation and Purification Technology*, 2023, 317: 123850. DOI: 10.1016/j.seppur.2023.123850.
- [12] MIAO R, ZHOU Y, WANG P, et al. A comparison of effect mechanisms of chlorination and ozonation on the interfacial forces of protein at membrane surfaces and the implications for membrane fouling control [J]. *Journal of Membrane Science*, 2021, 628: 119266 – 119274. DOI: 10.1016/j.memsci.2021.119266.
- [13] COSTA A R, PINHO M N D, ELIMELECH M. Mechanisms of colloidal natural organic matter fouling in ultrafiltration [J]. *Journal of Membrane Science*, 2006, 281 (1/2): 716 – 725. DOI: 10.1016/j.memsci.2006.04.044.
- [14] LI Q, ELIMELECH M. Organic fouling and chemical cleaning of nanofiltration membranes: Measurements and mechanisms [J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, 38 (17): 4683 – 4693.
- [15] AYACHE C, PIDOU M, CROUE J P, et al. Impact of effluent organic matter on low-pressure membrane fouling in tertiary treatment [J]. *Water Research*, 2013, 47(8): 2633–2642.
- [16] NGUYEN A H, TOBIASON J E, HOWE K J. Fouling indices for low pressure hollow fiber membrane performance assessment [J]. *Water Research*, 2011, 45(8): 2627–2637.
- [17] LIU J, WANG Z, DONG B, et al. Fouling behaviors correlating to water characteristics during the ultrafiltration of micro-polluted water with and without the addition of powdered activated carbon [J]. *Colloids and Surfaces, A Physicochemical and Engineering Aspects*, 2016, 511: 320 – 328. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2016.10.019.
- [18] ZHANG Z, LIU Y, ZHAO B, et al. Reduction of long-term irreversible membrane fouling: A comparison of integrated and separated processes of MIEX and UF [J]. *Journal of Membrane Science*, 2020, 616: 118567. DOI: 10.1016/j.memsci.2020.118567.