

何思成, 芮旻, 段冬, 等. 用于饮用水处理的商品纳滤膜污染特性[J]. 净水技术, 2026, 45(7): 46-54, 65.

He S C, Rui M, Duan D, et al. Fouling characteristics of commercial nanofiltration membranes for drinking water treatment[J]. Water Purification Technology, 2026, 45(7): 46-54, 65.

用于饮用水处理的商品纳滤膜污染特性

何思成¹, 芮旻², 段冬², 张欣然¹, 刘彦伶¹, 夏圣骥^{1,*}

(1. 同济大学环境科学与工程学院, 上海 200092; 2. 上海市政工程设计研究总院<集团>有限公司, 上海 200092)

摘要 【目的】研究7种商品纳滤膜(依次命名为NF1~NF7)在多糖类模型污染物溶液及天然水体过滤条件下的膜污染特性, 结合不同商品纳滤膜性质, 本文分析不同膜材料的抗污染性能差异, 并探讨膜污染的主要影响因素, 为纳滤膜的选择和污染控制提供理论依据。【方法】通过动态过滤试验测定膜通量衰减趋势, 结合扫描电子显微镜(SEM)、傅里叶变换红外光谱仪(FITR)等技术表征污染层的形貌及化学组成, 结合先前对于商品纳滤膜表面粗糙度、孔径和电荷密度等理化性质的分析, 讨论上述性质对污染行为的影响。【结果】不同商品膜在过滤过程中均出现不同程度的通量下降。其中, NF1和NF6抗污染性能最优, 在模型污染物溶液与天然水体试验中通量衰减均较低; 而NF2污染最严重, 通量下降最为严重。NF2的高污染倾向可能与其相较其他膜更大的表面粗糙度($R_a=14\text{ nm}$)、更大的平均孔径(0.41 nm)及更高的负电荷密度(-48.1 mV)密切相关。在天然水体过滤后, 膜污染层主要成分为蛋白质类和多糖类有机物, 并含有少量无机元素(Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等), 其中 Ca^{2+} 含量相对较多。【结论】膜理化性质(表面粗糙度、孔径、电荷密度)是影响商品纳滤膜的抗污染性能的关键因素, 同时污染物组成(例如有机物- Ca^{2+} 协同作用)对其也有重要影响。NF1和NF6因表面特性优化表现出优异的抗污染能力, 有较好的抗污染性能; 而NF2的高粗糙度和大孔径使其易受污染。另外, Ca^{2+} 引发的架桥作用对膜污染有重要影响。研究结果可为纳滤膜选型及污染防控提供重要参考。

关键词 商品纳滤膜; 膜污染; 膜通量; 理化性质; 架桥作用

中图分类号: TU991 文献标志码: A 文章编号: 1009-0177(2026)07-0046-10

DOI: 10.15890/j.cnki.jsjs.2026.07.006

Fouling Characteristics of Commercial Nanofiltration Membranes for Drinking Water Treatment

He Sicheng¹, Rui Min², Duan Dong², Zhang Xinran¹, Liu Yanling¹, Xia Shengji^{1,*}

(1. College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China;

2. Shanghai Municipal Engineering Design Institute <Group> Co., Ltd., Shanghai 200092, China)

Abstract [Objective] This paper investigates the fouling characteristics of seven commercial nanofiltration membranes (denoted as NF1-NF7) in polysaccharide-model pollutant solutions and natural water systems. By correlating membrane properties with fouling behaviors, this paper analyzes the anti-fouling performance disparities among different membrane materials and identified key fouling mechanisms, providing theoretical guidance for NF membrane selection and fouling control. [Methods] Dynamic filtration experiments were conducted to monitor flux decline trends. The morphology and chemical composition of fouling layers were characterized using scanning electron microscopy (SEM) and fourier transform infrared spectrometer (FTIR). These findings were integrated with prior analysis of membrane physicochemical properties such as surface roughness, pore size, and charge density to elucidate the impacts of the above properties on fouling behavior. [Results] All tested commercial membranes exhibited varying degrees of flux decline during filtration. Among them, NF1 and NF6 displayed the highest fouling resistance, with minimal flux attenuation in both model solutions and natural water systems. In contrast, NF2 showed the most severe membrane fouling, accompanied by the greatest flux reduction. The pronounced fouling propensity of NF2 might be attributed to its higher surface

[收稿日期] 2025-04-24

[作者简介] 何思成(2001—), 男, 硕士研究生, 研究方向为膜法水处理膜污染特性研究, E-mail: 610459868@qq.com。

[通信作者] 夏圣骥(1978—), 男, 教授, 研究方向为饮用水安全保障, E-mail: xiashengji@tongji.edu.cn。

roughness ($R_a = 14 \text{ nm}$), larger average pore size (0.41 nm), and stronger negative surface charge density (-48.1 mV) compared to other membranes. After natural water filtration, the membrane fouling layer was mainly composed of protein-like and polysaccharide-like organic matter, together with a small amount of inorganic elements (Ca^{2+} , Mg^{2+} , etc.), among which Ca^{2+} was relatively abundant. [Conclusion] The physicochemical properties of membrane surfaces (e.g. roughness, pore size, and charge density) are key determinants of the antifouling performance of commercial nanofiltration membranes, while the composition of foulants (e.g. organic- Ca^{2+} synergistic interactions) also plays a significant role. NF1 and NF6 exhibits superior fouling resistance, attributed to their optimized surface characteristics, whereas NF2's high roughness and large pore size render it more susceptible to fouling. In addition, the bridging effect induced by Ca^{2+} plays an important role in membrane fouling. These results can provide an important reference for nanofiltration membrane selection and fouling control.

Keywords commercial nanofiltration membrane; membrane fouling; membrane flux; physicochemical property; bridging action

近年来,人们对于高品质饮用水的需求日益增长,“高品质”饮用水是指改造传统自来水供水方式,取更优质的原水、用更高的质量标准和更严格的管控流程,提升自来水水质,为用户提供达到甚至超出其优质用水需求的产品^[1]。高品质饮用水除需保证污染物去除的严格前提外,对于“健康性”指标(如锶、偏硅酸等有益矿物质)可进行保留。常规水处理工艺往往难以达到出水水质要求。纳滤膜技术具有分离效率高、占地面积小、性能稳定等优势,它截留有机物的相对分子质量为 $200 \sim 400$,截留溶解性盐 $20\% \sim 98\%$ 。对单价阴离子盐溶液的脱除率低于高价阴离子盐溶液,如氯化钠、氯化钙(CaCl_2)的脱除率为 $20\% \sim 80\%$,而硫酸镁、硫酸钠的脱除率为 $90\% \sim 98\%$ 。纳滤膜可以脱盐软化、去除砷及氟化物,并对农药、内分泌干扰物和抗生素等微量有机物也有理想的处理效果,同时保留水中对人体有益的矿物元素,在市政给水领域具有广阔的应用前景^[2],成为应对水资源危机、保障用水安全、提高供水品质的重要手段^[3-4]。然而,纳滤膜在工程应用中长期运行会发生膜污染,导致膜清洗频率增加、使用寿命缩短等问题,进而增加能耗及纳滤工艺成本,成为限制膜技术发展的主要原因之一^[5]。

膜污染是指膜在过滤过程中,进水中的有机物、无机物和微生物在膜表面或膜孔内吸附、沉积和堵塞现象,从而影响膜的水通量与分离性能^[6]。研究膜污染行为可以从初期膜污染平均速率、稳态通量(即膜污染达到稳定时的通量)2个方面来进行讨论。前者反映了过滤初期污染物与膜表面的相互作用情况,后者则反映长期膜污染进程^[7]。此外,膜运行一段时间后需采用水力或化学手段对受污染的膜进行清洗^[8-9]。通过水力清洗可以在一定程度上去除膜表层污染物,恢复部分渗透性能,但仍存在部

分水力不可逆污染。水力清洗后通量恢复程度(即可逆和不可逆污染的比例)与进水水质和纳滤膜自身理化性质有关。

本文选取7种理化性质不同的商品纳滤膜开展小试研究,探究其用于饮用水处理时的膜污染特性。以模型污染物溶液(多糖和 CaCl_2)和天然地表水作为商品纳滤膜的处理对象进行膜污染试验,比较不同纳滤膜在过滤过程中的通量衰减情况及其水力清洗恢复情况,探究膜理化性质对污染行为的影响。此外,通过对天然水体过滤后的污染膜片进行表征,分析膜污染主要组分及成因,为纳滤工程中的膜型号选择和膜污染控制提供一定参考。

1 材料与方法

1.1 试验装置

膜污染试验采用的错流过滤装置如图1所示。试验采用CF010错流膜组件(Sterlitech,美国),其有效过滤面积为 10 cm^2 ($2 \text{ cm} \times 5 \text{ cm}$),错流断面面积约为 0.8 cm^2 ($2.0 \text{ cm} \times 0.4 \text{ cm}$)。膜污染试验前先用纯水在 1 MPa 压力下预压 1 h ,污染过程中浓缩液及滤后水均回流到进水装置。

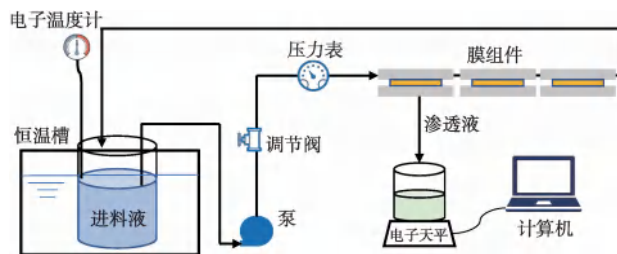


图1 错流过滤装置

Fig. 1 Cross-Flow Filtration Device

1.2 商品纳滤膜性质

本文共选用7种商品纳滤膜,分离层均为聚哌嗪酰胺材质,依次命名为NF1~NF7。课题组前期通过原子力显微镜(AFM)、接触角仪、固体表面 Zeta

电位分析仪、透射电子显微镜(TEM)等设备已对商品膜理化性质进行表征测试,并根据过滤性能试验,结合水中无机盐及有机物截留率及累积分布函数拟

合得到每种膜的截留分布曲线,根据概率密度函数拟合得到每种膜的孔半径分布曲线,得到其基本分离性能^[10],结果如表 1 所示。

表 1 商品纳滤膜性能
Tab. 1 Properties of Commercial Nanofiltration Membranes

纳滤膜 型号	粗糙度/nm	接触角/(°)	Zeta 电位/mV	厚度/nm	截留分子 质量/u	膜孔半径/nm	CaCl ₂ 截留率	透水系数/ (L·m ⁻² ·h ⁻¹ ·kPa ⁻¹)
NF1	10.5	39.3	-39.2	98	383	0.35	8.4%	0.12
NF2	14.1	37.2	-48.1	85	596	0.41	3.2%	0.26
NF3	4.7	29.1	-44.4	28	187	0.29	38.5%	0.17
NF4	4.8	26.1	-30.9	33	185	0.28	62.8%	0.16
NF5	5.4	53.2	-28.0	50	209	0.30	88.4%	0.11
NF6	3.9	41.1	-31.2	39	334	0.33	21.4%	0.13
NF7	3.8	41.4	-38.3	46	300	0.31	27.8%	0.20

由表 1 可知,相较于其他商品纳滤膜,NF1、NF2 的粗糙度更大,NF2、NF3 的 Zeta 电位更小(即表面负电荷更多)。除此之外,NF2 相较于其他膜还具有膜孔半径更大这一特点。

1.3 试验方法

1.3.1 模型污染物溶液过滤试验

模型污染物溶液过滤试验选用海藻酸钠(SA)作为多糖类模型有机物,其与天然水体中的腐植酸、多糖类有机物相似,能模拟饮用水或地表水中的亲水性有机污染物。以 CaCl₂ 作为背景无机盐,其与 SA 可能形成离子效应,加剧污染。以往的研究表明这一配方的模型污染物溶液能达到稳定且有代表性的膜污染过程。将 SA 和 CaCl₂ 溶解于纯水中并用磁力搅拌器充分搅拌,配置成 30 mg/L SA+1 mmol/L CaCl₂ 的模型污染物溶液^[11]。以上试验药剂均来自上海阿拉丁生化科技股份有限公司,其中 SA 黏度为(200±20) mPa·s,CaCl₂ 纯度为 99.99%,测试所用纯水为实验室自制。

进行纳滤膜污染试验时,通过调节泵流量和阀门控制每种纳滤膜初始通量在(65±5) L/(m²·h),错流速率约为 0.14 m/s,试验进水温度维持在(25±1)℃。过滤运行时间为 10 h,分别在第 4、7、10 h 时利用纯水对膜表面进行冲洗,清洗错流速率控制在 0.5 m/s 左右,每次清洗持续 5 min。

1.3.2 天然水过滤试验

天然水过滤试验原水选用同济大学三好坞河水,经 0.45 μm 膜滤后作为纳滤膜进水。分别采用电导率仪和总有机碳(TOC)分析仪测定纳滤膜进水

的电导率和 TOC。采用离子色谱法(IC)和电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)分别测定纳滤膜进水中的阴离子(Cl⁻、SO₄²⁻)和阳离子(Na⁺、Mg²⁺、Ca²⁺)浓度。进水各水质指标如表 2 所示。采用三维荧光光谱(3D-EEM)测定纳滤膜进水中有机物组分。

过滤初始通量、错流速率以及温度参数同 1.3.1 小节。膜污染过滤试验运行周期为 24 h,过滤结束后用纯水进行膜表面错流清洗(流速为 0.5 m/s,持续 5 min)。清洗后再在膜污染试验条件下对膜的纯水通量进行测定。

表 2 纳滤膜进水主要水质指标
Tab. 2 Main Inflow Water Quality Indices of
Nanofiltration Membrane

指标	测定值
电导率	578~655 μS/cm
TOC	2.92~4.69 mg/L
Na ⁺	55.46~58.22 mg/L
Ca ²⁺	37.95~40.90 mg/L
Mg ²⁺	10.59~11.53 mg/L
Cl ⁻	109.96~115.14 mg/L
SO ₄ ²⁻	62.88~68.42 mg/L

1.4 膜污染评价指标

采用比通量法表征商品纳滤膜在污染过程中的膜通量衰减,以达到膜通量归一化对比。膜归一化通量计算如式(1)。

$$F_N = \frac{J_t}{J_0} \quad (1)$$

经天然水过滤和错流冲洗后,测定膜片的纯水通量并计算透水率恢复系数 F_{Rr} 、可逆污染系数 R_r 和不可逆污染系数 R_{ir} ,分别按照式(2)~式(4)计算。

$$F_{Rr} = \frac{J_w}{J_0} \times 100\% \quad (2)$$

$$R_r = \frac{(J_w - J_T)}{J_0} \times 100\% \quad (3)$$

$$R_{ir} = \frac{(J_0 - J_w)}{J_0} \times 100\% \quad (4)$$

其中: F_N ——膜归一化通量;

J_0 ——初始膜通量, $L/(m^2 \cdot h)$;

J_t ——运行 t 时间后的膜通量, $L/(m^2 \cdot h)$;

J_w ——纯水清洗后膜片的恢复通量, $L/(m^2 \cdot h)$;

J_T ——污染试验结束时膜片通量, $L/(m^2 \cdot h)$ 。

1.5 污染膜片表征

对天然水过滤并水力清洗 5 min 后的纳滤膜进行表征。使用扫描电子显微镜 (SEM) 观察污染膜片的表面形貌,并与干净膜片进行对比。使用 X 射线光电子能谱 (XPS) 检测膜表面污染层的主要元素组成。使用傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 表征膜表面污染层所含的化学键及官能团,分析膜污染层的有机成分。

2 结果与讨论

2.1 商品纳滤膜在模型污染物溶液中的污染特性

以 SA 和 $CaCl_2$ 混合的模型溶液作为进水开展膜污染试验,7 种膜的归一化通量下降趋势如图 2 所示,每种商品膜在膜污染试验中均存在通量下降的情况。研究^[12-13]普遍认为多糖、蛋白质和腐殖质是导致膜有机污染的主要成分,其中多糖引起的膜污染尤为严重。这是由于多糖分子无规线团的构象需要较大的空间活动,分子间相互碰撞频率较高、摩擦力加大,黏性随之增强,从而易造成膜的有机污染^[14]。除此以外,无机离子与有机物共存可能会导致膜污染加重,例如 Ca^{2+} 与 SA 之间存在强烈的相互作用, Ca^{2+} 的架桥作用促进了膜污染发生^[15]。过滤过程中污染物不断地吸附沉积在膜表面或膜孔内部,增加了传质阻力,抑制了水分子快速渗透^[16],因此在过滤压力恒定时呈现出膜通量的不断衰减。

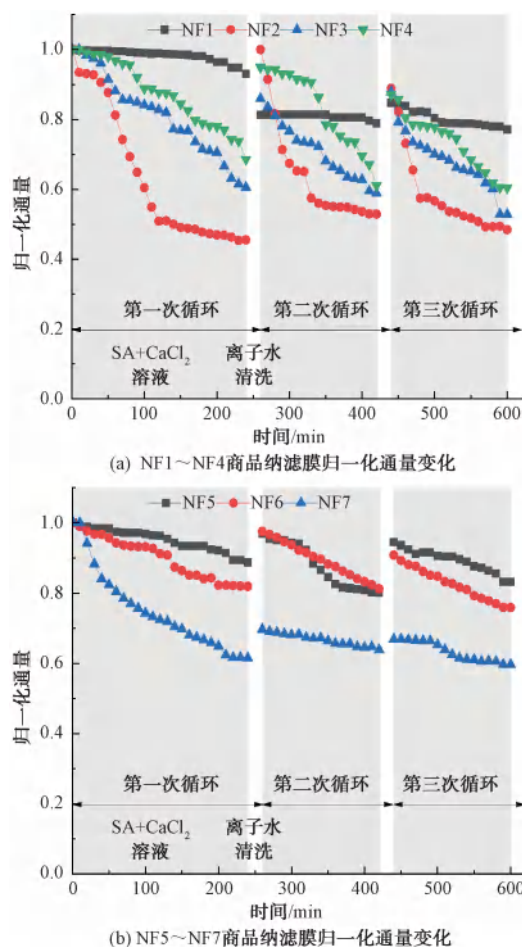


图 2 过滤模型污染物溶液时商品膜通量随时间的变化

Fig. 2 Variation of Commercial Membrane Flux with Time for Filtering Model Pollutant Solutions

在 7 种商品膜中,NF1、NF5、NF6 3 种膜通量下降程度相对较小,但其通量衰减特点不同。NF1 在过滤过程中膜通量下降趋势不明显,在 3 个循环中膜通量下降程度均最小。而 NF5 和 NF6 初期膜通量下降缓慢,在第 2、3 个循环中膜通量衰减速率逐渐增加,但由于水力清洗效果较好,过滤周期结束时最终膜通量下降程度在 20% 左右。以上结果表明,NF1、NF5、NF6 这 3 种膜对于多糖类有机物有较强的抗污染性能。

比较各商品纳滤膜第 1、3 过滤周期后的膜通量变化,如图 3 所示,在第 1 次循环中,NF1、NF5、NF6 这 3 种膜通量下降较缓,下降程度均在 20% 以内;而 NF2 和 NF3 膜通量下降最为明显,下降程度分别为 55% 和 40% 左右。分析各个商品纳滤膜性质发现,NF2 膜粗糙度最大。研究^[15]认为一般膜表面粗糙度越高,越容易受到膜污染的影响。一方面,膜的表面

粗糙度越高,膜暴露于污染物的过滤面积就越大;另一方面,粗糙的膜表面容易出现低水流剪切应力的“死区”,加剧膜表面污染物的黏附或沉积。同时,NF2膜孔径最大,可能导致水中小分子有机物容易将膜孔堵塞。此外,NF2和NF3膜表面负电荷密度较高(Zeta电位绝对值较大),理论上更容易发生“有机物-Ca²⁺-膜面羧基”架桥作用,使得有机物能更快更牢固地黏附在膜表面,从而加重膜有机污染^[17]。

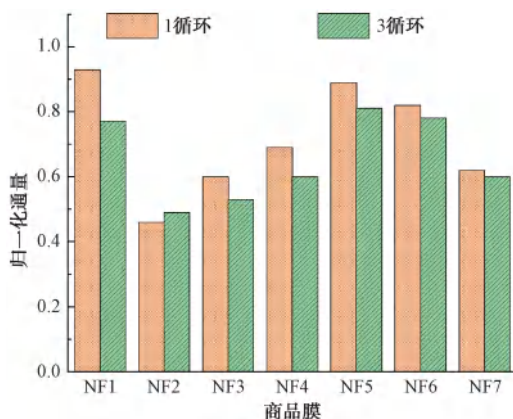


图3 各商品纳滤膜在第1、3过滤周期结束后膜通量变化
Fig. 3 Membrane Flux Changes of Commercial Nanofiltration Membranes after the First and Third Filtration Cycles

2.2 商品纳滤膜在天然水体中的污染特性

2.2.1 膜通量变化

天然水经微滤除浊后作为纳滤膜进水,如图4所示,该天然水的3D-EEM表现出较宽的激发和发射光谱,主要的响应区在激发/发射波长为220~250 nm/280~380 nm、250~280 nm/280~380 nm,分

别对应芳香蛋白类物质与溶解性微生物代谢产物。除此以外,在激发/发射波长为250~400 nm/380~500 nm也存在低强度的荧光响应,代表腐植酸类物质^[13]。

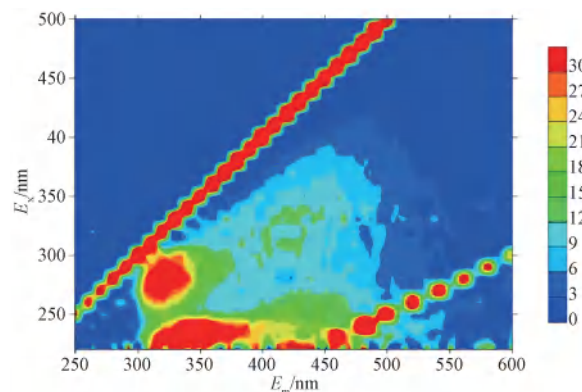
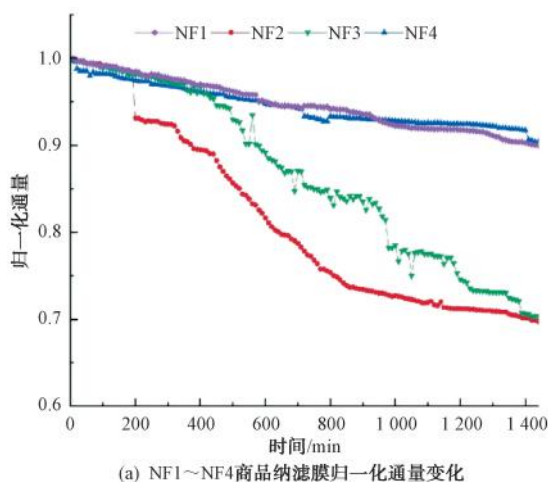


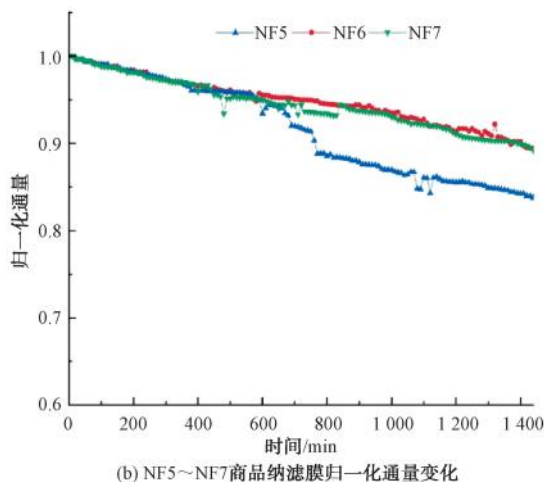
图4 商品纳滤膜进水3D-EEM

Fig. 4 3D-EEM of Inflow of Commercial Nanofiltration Membranes

图5展示了7种商品纳滤膜在连续过滤(即过滤期间不清洗膜表面)天然水时的通量随时间下降趋势。NF2膜在200 min时膜通量衰减迅速,与其在模型污染物溶液中通量衰减最为迅速的现象吻合,表明尽管进水水质不同,但较大的膜孔径和表面粗糙度仍易导致更快的膜污染速率^[18]。此外,NF3膜的通量衰减也较为严重,可能与其表面负电荷较多、易受到二价阳离子影响而引起有机物与膜表面形成的架桥作用有关^[17]。相比之下,NF1和NF6在模型污染物溶液与天然水中的通量下降速率均最小,表明这2种商品纳滤膜的抗污染能力较强,对不



(a) NF1~NF4商品纳滤膜归一化通量变化



(b) NF5~NF7商品纳滤膜归一化通量变化

图5 天然水过滤时商品膜通量随时间的变化

Fig. 5 Variation of Commercial Membrane Flux with Time for Natural Water Filtration

同类型的进水有机物均有较好的抵抗能力。

2.2.2 膜污染的水力清洗效果

膜污染过程结束后,将过滤装置中的天然水排出,使用纯水作为商品纳滤膜进水,对受污染膜进行

水力表面清洗,之后分别测试并计算膜的透水率恢复系数 F_{Rr} 、可逆污染系数 R_r 和不可逆污染系数 R_{ir} ,以此评估这 7 种膜的污染类型及污染后的水力清洗效果,如图 6 所示。

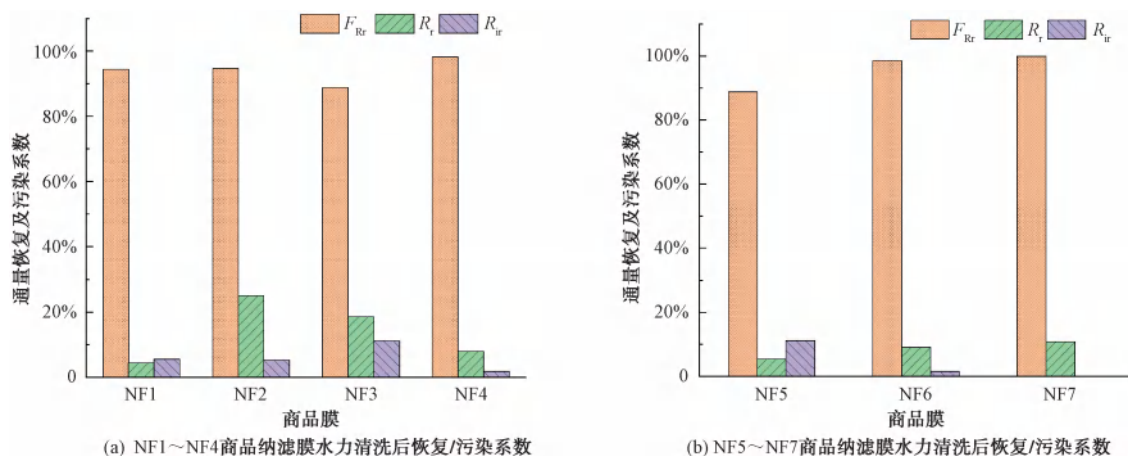


图 6 商品膜水力清洗后的透水率恢复系数、可逆污染系数与不可逆污染系数

Fig. 6 Flux Recovery, Reversible Fouling and Irreversible Fouling Ratios of Commercial Membranes after Hydraulic Cleaning

由于污染试验周期为 24 h,多数膜的通量衰减幅度较小,通过水力表面清洗 5 min 后,各种膜的通量均可恢复到 90% 左右,其中 NF7 膜透水率恢复系数最高,达到 99.98%。此外,NF2 膜较大的通量衰减程度主要由可逆污染造成;而 NF5 膜尽管通量下降幅度中等,但其中不可逆污染比例较高。根据各个商品纳滤膜性质进行分析,相较于其他商品膜,NF2 膜由于其更大粗糙度及膜孔径,污染物容易物理沉积在膜表面或堵塞膜孔,导致其通量下降明显,但污染物在膜进行高速错流冲洗时可被冲脱,因此膜的可逆污染系数较大。而 NF5 膜的接触角最大,相较于其他商品膜更疏水,可能导致污染物通过疏水相互作用紧密附着在膜表面,难以通过水力冲洗去除,因此不可逆膜污染的占比较高^[15]。

2.2.3 污染膜片表面形貌

为了进一步对比不同商品膜的污染情况,使用 SEM 观察 7 种商品膜过滤天然水 24 h 并用水力清洗 5 min 后的表面形貌,并将污染前后的各商品纳滤膜表面进行对比。图 7 为污染膜表面 SEM 图像,其中左上角为该膜在污染前的 SEM 图。在经过水力清洗后,7 种纳滤膜表面仍有不同程度的污染物覆盖。其中 NF1 与 NF5 污染膜表面残留有较多片

层状或块状污染物,推测可能为结晶状态的无机污染物或有机-无机复合污染物,使得这 2 种膜的不可逆污染比例较高。NF4、NF6 和 NF7 经污染和清洗后的膜表面形貌与相应原始膜差别较小,与这 3 种膜的污染程度较轻和清洗后透水率恢复系数高(即不可逆污染系数低)的结果吻合。

2.2.4 污染膜表面元素组成

使用 XPS 检测膜表面污染层的主要元素组成,如表 3 所示。课题组前期研究表明,干净状态的 7 种商品膜表面 C、N、O 元素的比例分别为 61%~70%,12%~19% 和 17%~22%。由表 3 可知,相较于污染前膜片的元素组成,污染后的膜片 O 元素占比普遍提升,表明膜表面有一定的有机污染物附着。由于污染物或污染层的覆盖,来自膜片原始聚酰胺活性层的 N 元素含量整体有所下降。除了 C、N、O 3 种元素外,污染膜表面还含有一定量的 Si、Al 和少量的 Ca、Mg 元素。其中,NF1 污染膜有最高的 Ca 元素含量,可能来自 SEM 观察到的膜表面的颗粒状污染物。该现象可能与 Ca^{2+} 引起的膜表面架桥作用有关^[16,19],导致 NF1 膜出现较高比例的不可逆污染。综上所述,推测在过滤天然水过程中,膜表面主要为有机污染,同时含有少量无机胶体污染物或有机-无机复合污染物^[20]。

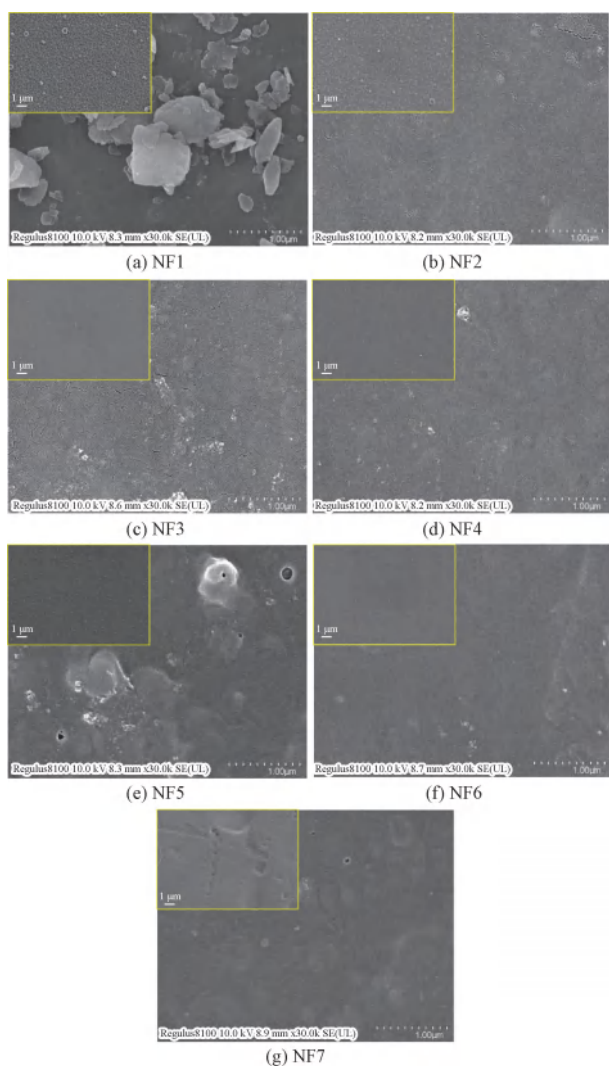


图7 纳滤膜污染前后 SEM 图($\times 30\ 000$)
Fig. 7 SEM Images of Nanofiltration Membranes
before and after Fouling ($\times 30\ 000$)

2.2.5 污染膜片 FTIR

使用 FTIR 表征商品纳滤膜表面污染层(清洗 5 min 后)所含的化学键及官能团,进一步分析膜污染层的有机成分,如图 8 所示。原始纳滤膜在 $1\ 640\ \text{cm}^{-1}$ 处的特征峰来自聚哌嗪酰胺活性层的酰胺 I 基团($-\text{CO}-\text{NH}_2$)。污染后的 NF2、NF3、NF4、NF6 以及 NF7 这 5 种膜在 $1\ 640\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰增强,且在 $1\ 540\ \text{cm}^{-1}$ 处出现新的吸收峰,这表明有蛋白质类污染物沉积在膜表面^[21]。NF1、NF2 和 NF5 污染膜在 $1\ 013\ \text{cm}^{-1}$ 或 $1\ 080\ \text{cm}^{-1}$ 处的特征峰有所增强;文献表明, $1\ 010\sim 1\ 080\ \text{cm}^{-1}$ 处的特征峰是多糖类物质具有的 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 和 $\text{C}-\text{O}-\text{P}$ 振动产生的,因此可推测膜污染层中存在多糖类物质。由此可见,以相同的天然水为进水时,由于膜性质差异,不同商品纳滤膜表面主要有机污染物的种类和含量也有所区别。

结合具体膜通量的下降情况进行分析。NF2 膜表面同时存在明显的多糖和蛋白质类物质污染,与其在膜污染过程中通量衰减最快、污染程度最高相一致。研究表明,多糖和蛋白质类物质对纳滤膜通量衰减均有显著影响,且二者的交互作用对膜污染的贡献占比很大^[16]。此外,污染后的 NF3 膜在 $1\ 640\ \text{cm}^{-1}$ 出峰较为明显,而来自聚砜支撑层的特征峰($1\ 240$ 、 $1\ 147\ \text{cm}^{-1}$)明显减弱,一定程度上表明膜表面蛋白质类污染物含量较高^[22],与其通量下降较为严重、清洗后透水率恢复系数较低吻合。相比之下,NF1 和 NF6 膜污染前后的 FTIR 差别相对较小,表明污染程度相对较轻,因此通量衰减幅度也较小。

表 3 纳滤膜污染层 XPS 元素分析

Tab. 3 XPS Elemental Analysis of the Fouling Layer of Nanofiltration Membranes

膜型号	C	N	O	Mg	Ca	Al	Si
NF1	71.13%	4.51%	20.85%	0.20%	1.04%	0.71%	1.56%
NF2	65.66%	6.37%	25.38%	0.26%	0.43%	1.00%	0.90%
NF3	69.26%	4.44%	23.12%	0.31%	0.78%	1.05%	1.04%
NF4	66.78%	5.71%	24.81%	0.24%	0.42%	0.81%	1.23%
NF5	64.66%	6.78%	25.45%	0.19%	0.56%	0.55%	1.81%
NF6	61.66%	7.17%	27.05%	0.20%	0.43%	0.73%	2.76%
NF7	62.72%	6.32%	27.97%	0.15%	0.44%	0.80%	1.60%

注:表格中所示百分比为原子百分比。

3 结论

本文探究了商品纳滤膜过滤模型污染物溶液和

天然水条件下的膜污染情况以及水力清洗效果,并通过 SEM、XPS 和 FTIR 等方法对污染膜进行表征,

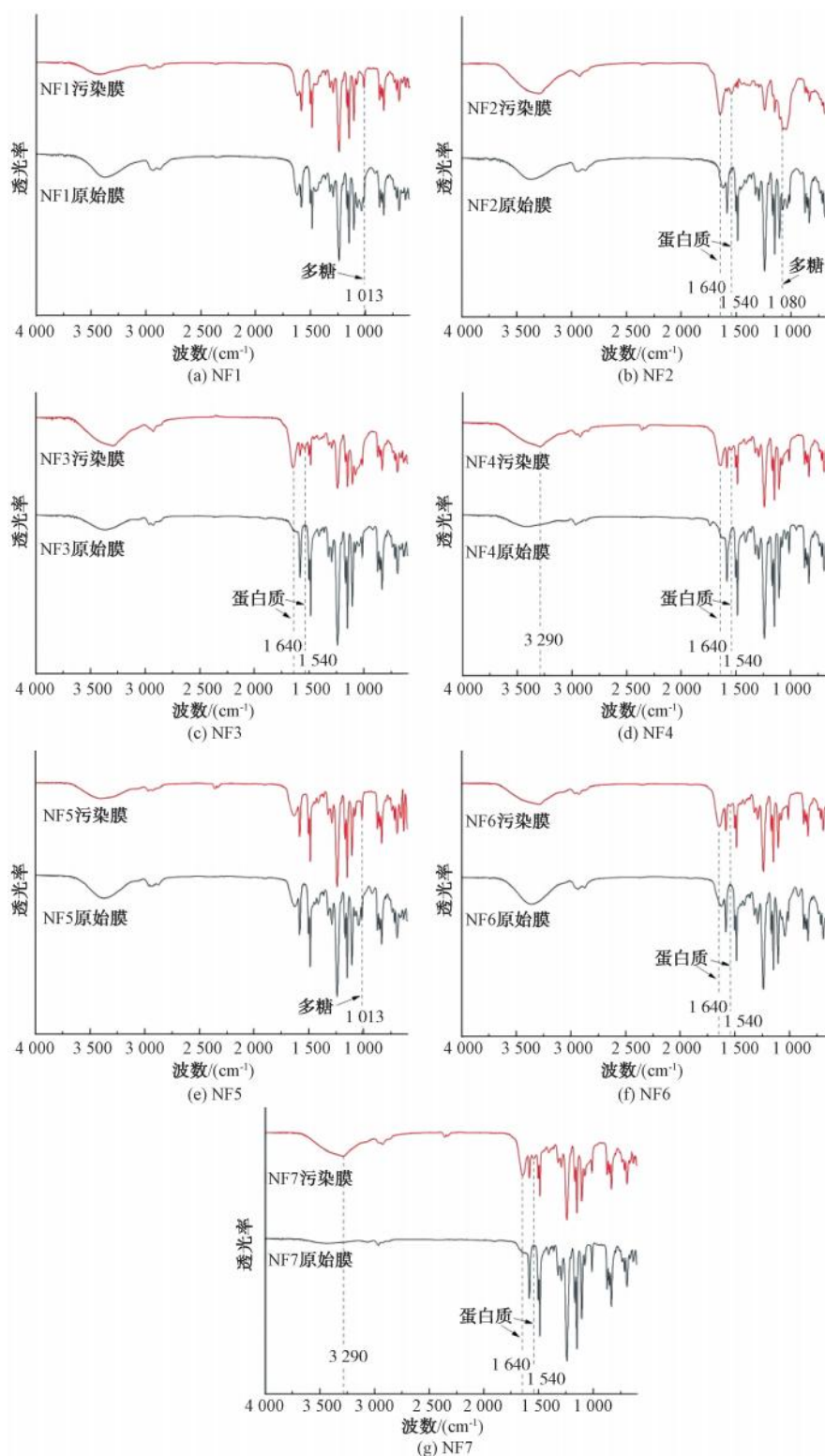


图 8 原始膜与污染膜 FTIR 对比

Fig. 8 Comparison of FTIR Spectra of Original and Fouled Membranes

对比分析不同膜的污染特性及其与膜理化性质的关联,得出以下结论。

1) 在过滤模型水和天然水时,NF1 和 NF6 的膜通量衰减程度较小,有较好的抗污染性能;NF2 膜通

量衰减幅度最大,可能与其表面粗糙度较大、膜孔径较大和表面负电荷较多有关。

2)在天然水污染试验中,商品纳滤膜经过水力清洗后通量均有很大程度的恢复;膜表面疏水性强可能导致污染物与膜表面结合紧密,不可逆污染占比增加。

3)过滤天然水后,膜表面污染物主要成分为蛋白质类或多糖类有机物,同时存在少量 Ca、Al、Si 等无机元素。NF1 在污染和清洗后表面有机物含量较少,但存在明显大颗粒污染物且污染层钙元素含量较多,推测与 Ca^{2+} 引起的有机物与膜表面架桥作用有关,贡献了膜污染中的不可逆成分。

参考文献

- [1] 王玮婕,邱顺添,王旭,等. 城镇“高品质”饮用水供水模式探究[J]. 给水排水, 2022, 48(s2): 104-111.
Wang W J, Qiu S T, Wang X, et al. Discussion on the supply mode of urban “high-quality” drinking water [J]. Water & Wastewater Engineering, 2022, 48(s2): 104-111.
- [2] 段冬,张增荣,芮旻,等. 纳滤在国内市政给水领域大规模应用前景分析[J]. 给水排水, 2022, 48(3): 1-5.
Duan D, Zhang Z R, Rui M, et al. Analysis on the application prospect of nanofiltration in domestic municipal water supply field [J]. Water & Wastewater Engineering, 2022, 48(3): 1-5.
- [3] 杨哲,戴若彬,文越,等. 新型纳滤膜在水处理与水回用中的研究进展[J]. 环境工程, 2021, 39(7): 1-12.
Yang Z, Dai R B, Wen Y, et al. Recent progress of nanofiltration membrane in water treatment and water reuse[J]. Environmental Engineering, 2021, 39(7): 1-12.
- [4] 陈简素璇,戴若彬,田晨昕,等. 多孔纳米材料改性水处理超滤膜的研究进展[J]. 化工进展, 2022, 41(1): 264-276.
Chen J, Dai R B, Tian C X, et al. Research progress of ultrafiltration membranes modified by porous nanomaterials for water treatment [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2022, 41(1): 264-276.
- [5] Tian L, Zhou P, Su Z Y, et al. Insights into the properties of surface waters and their associated nanofiltration membrane fouling: The importance of biopolymers and high molecular weight humics [J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 451: 138682. DOI: 10.1016/j.cej.2022.138682.
- [6] 刘兴,邓慧宇,段龙繁,等. 抗污染高分子纳滤膜研究进展[J]. 膜科学与技术, 2018, 38(5): 113-121.
Liu X, Deng H Y, Duan L F, et al. Development of anti-fouling polymeric nanofiltration membranes[J]. Membrane Science and Technology, 2018, 38(5): 113-121.
- [7] 杨银,江立文,巨峥,等. 纳滤膜天然有机物污染及去除 PPCPs 的研究进展[J]. 膜科学与技术, 2019, 39(2): 116-122.
- Yang Y, Jiang L W, Ju Z, et al. A review on the natural organic matter fouling and the removal of PPCPs by nanofiltration membrane[J]. Membrane Science and Technology, 2019, 39(2): 116-122.
- [8] 莫颖慧. 污水纳滤深度处理的膜污染及其对微量有机物截留的影响[D]. 北京: 清华大学, 2013.
Mo Y H. Fouling and its effect on rejection of micro-organic pollutants during nanofiltration for advanced treatment of wastewater[D]. Beijing: Tsinghua University, 2013.
- [9] 许泽彬,韩永辉,刘婉琼,等. 在线混凝—超滤工艺处理滤池反冲洗废水中试研究[J]. 中国给水排水, 2021, 37(23): 15-20.
Xu Z B, Han Y H, Liu W Q, et al. Performance of in-line coagulation and ultrafiltration process on filter backwash wastewater treatment[J]. China Water & Wastewater, 2021, 37(23): 15-20.
- [10] 翟春霖,段冬,张欣然,等. 用于饮用水处理的商品纳滤膜理化特性与过滤性能研究[J]. 给水排水, 2024, 50(6): 57-67.
Zhai C L, Duan D, Zhang X R, et al. Research on the physicochemical properties and filtration performance of commercial nanofiltration membranes for drinking water treatment [J]. Water & Wastewater Engineering, 2024, 50(6): 57-67.
- [11] Kim Y, Elimelech M, Shon H K, et al. Combined organic and colloidal fouling in forward osmosis: Fouling reversibility and the role of applied pressure[J]. Journal of Membrane Science, 2014, 460: 206-212. DOI: 10.1016/j.memsci.2014.02.038.
- [12] Meng X H, Luosang D, Meng S J, et al. The structural and functional properties of polysaccharide foulants in membrane fouling [J]. Chemosphere, 2021, 268: 129364. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2020.129364.
- [13] Meng S J, Winters H, Liu Y. Ultrafiltration behaviors of alginate blocks at various calcium concentrations[J]. Water Research, 2015, 83: 248-257. DOI: 10.1016/j.watres.2015.06.008.
- [14] 许其亮. 柚皮水溶性多糖的提取与复合膜研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2012.
Xu Q L. Extraction of the grapefruit skin water-soluble and study on the composite film[D]. Chongqing: Chongqing University, 2012.
- [15] Ennaceri H, Fischer K, Schulze A, et al. Membrane fouling control for sustainable microalgal biodiesel production: A review [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2022, 161: 112335. DOI: 10.1016/j.rser.2022.112335.
- [16] Xie M, Gray S R. Gypsum scaling in forward osmosis: Role of membrane surface chemistry[J]. Journal of Membrane Science, 2016, 513: 250-259. DOI: 10.1016/j.memsci.2016.04.022.

(下转第 65 页)

学清洗的设备,在一定程度上节约了工程成本,从膜污染控制来看,气水耦合冲洗明显要优于任何一种单模式的冲洗,对控制膜污染的累积更有利,同时为工程建设确定了反冲洗时间、反冲洗强度、化学清洗浓度等重要参数。

参考文献

- [1] 陈杰, 黄汝英, 朱春伟, 等. 浸没式超滤膜净化西江水中试研究[J]. 中国给水排水, 2017, 33(3): 46-49.
Chen J, Huang R Y, Zhu C W, et al. Pilot study on application of immersed ultrafiltration membrane to purify Xijiang water[J]. China Water & Wastewater, 2017, 33(3): 46-49.
- [2] 赵新娟, 刘伯一. 短流程超滤膜工艺在凌庄水厂的应用[J]. 中国给水排水, 2021, 37(10): 71-74.
Zhao X J, Liu B Y. Application of short process ultrafiltration membrane in lingzhuang waterworks [J]. China Water & Wastewater, 2021, 37(10): 71-74.
- [3] 王立彪. 超滤膜用于饮用水深度处理的中试研究[J]. 净水技术, 2015, 34(4): 65-69.
Wang L B. Pilot-scale study on ultrafiltration (UF) membrane process for advanced treatment of drinking water [J]. Water Purification Technology, 2015, 34(4): 65-69.
- [4] 肖峰, 魏月华, 王连弟. 超滤膜在天津市某水厂短流程工艺中的运行实践研究[J]. 城镇供水, 2024(3): 108-115.
Xiao F, Wei Y H, Wang L D. Practical operation of external-pressure ultrafiltration membrane in the shortened process of a waterworks in Tianjin[J]. City and Town Water Supply, 2024 (3): 108-115.
- [5] 肖萍, 邹瑜斌, 段淑璇, 等. 某自来水厂超滤膜污染物成分及化学清洗效果案例分析[J]. 环境工程学报, 2020, 14(5): 1404-1411.
Xiao P, Zou Y B, Duan S X, et al. Case analysis of foulant component on ultrafiltration membrane and its chemical cleaning effect in a drinking water plant [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2020, 14(5): 1404-1411.
- [6] 叶宇兵 李 响. 市政给水厂集约型压力式超滤膜设计案例[J]. 给水排水, 2024, 50(5): 42-47.
Ye Y B, Li X. Intensive pressure ultrafiltration membrane system design in municipal water supply plant [J]. Water and Wastewater Engineering, 2024, 50(5): 42-47.
- [7] 杜星, 梁恒, 叶挺进, 等. 北江水源水混凝—沉淀—超滤工艺低通量中试研究[J]. 给水排水, 2014, 40(6): 9-13.
Du X, Liang H, Ye T J, et al. A pilot study for a low flux coagulation-sedimentation-ultrafiltration process for Beijiang River raw water treatment [J]. Water & Wastewater Engineering, 2014, 40(6): 9-13.
- (上接第 54 页)
- [17] 杨若松, 王磊, 张晓婷, 等. 有机物对聚酰胺复合纳滤膜硫酸钙结垢的影响[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2016, 48(8): 84-90.
Yang R S, Wang L, Zhang X T, et al. Effects of organic matters on the gypsum scaling of composite polyamide nanofiltration membrane[J]. Journal of Harbin Institute of Technology, 2016, 48(8): 84-90.
- [18] 郭驭. 松散型纳滤膜性能解析及关键污染物识别研究[D]. 北京:清华大学, 2019.
Guo Y. Analysis of loose NF membrane performance and identification of key foulants[D]. Beijing: Tsinghua University, 2019.
- [19] Chen W, Westerhoff P, Leenheer J A, et al. Fluorescence excitation-emission matrix regional integration to quantify spectra for dissolved organic matter [J]. Environmental Science & Technology, 2003, 37(24): 5701-5710.
- [20] Al Namazi M, Li S, Ghaffour N, et al. A fouling comparison study of algal, bacterial and humic organic matters in seawater desalination pretreatment using ceramic UF membranes [J]. Membranes, 2023, 13(2): 234. DOI: 10.3390/membranes/3020234.
- [21] Elimelech M, Zhu X H, Childress A E, et al. Role of membrane surface morphology in colloidal fouling of cellulose acetate and composite aromatic polyamide reverse osmosis membranes [J]. Journal of Membrane Science, 1997, 127(1): 101-109.
- [22] Zhang T, He Z H, Wang K P, et al. Loose nanofiltration membranes for selective rejection of natural organic matter and mineral salts in drinking water treatment [J]. Journal of Membrane Science, 2022, 662: 120970. DOI: 10.1016/j.memsci.2022.120970.