二级出水残留有机物对 PVDF 超滤膜污染行为研究

王 磊，冯 玲，王旭东，苗 瑞，刘紫文

（西安建筑科技大学 环境与市政工程学院，710055 西安）

摘 要：为进一步识别二级处理水中残留有机物对聚偏氟乙烯(PVDF)超滤膜的优势污染物，采用 DAX-8/XAD-4 树脂将二级出水残留有机物分割成强疏水性、弱疏水性和亲水性组分，分别进行膜污染实验；使用原子力显微镜结合自制的 PVDF 膜材料探针和相应组分的污染物探针分别进行膜-污染物、污染物-污染物之间的黏附力测试，同时进行污染膜表面形貌分析.结果表明：使用微观作用力可有效预测膜污染行为；亲水性有机物与 PVDF 膜之间的作用力最大，弱疏水性有机物与 PVDF 膜之间的作用力最小；针对同一组分污染物，膜-污染物之间的作用力皆大于相应污染物-污染物之间的作用力，表明膜-污染物之间的作用力是控制 PVDF 超滤膜污染的关键因素，强疏水性组分之间的作用力是控制 PVDF 分离膜运行稳定期膜污染的关键因素；对二级处理水而言，减小亲水性组分与 PVDF 之间的作用力是控制 PVDF 超滤膜污染的重要手段.

关键词：膜污染；原子力显微镜；微颗粒探针；聚偏氟乙烯超滤膜

中图分类号：TU991.21 **文献标志码**：A **文章编号**：0367-6234(2014)04-0105-05

Fouling behavior of residual organic matters of secondary effluent on PVDF UF membrane

WANG Lei, FENG Ling, WANG Xudong, MIAO Rui, LIU Ziwen

(School of Environmental and Municipal Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, 710055 Xi'an, China)

Abstract: To further identify the dominant pollutant of PVDF UF membrane, the secondary wastewater effluent organic matters were isolated into strongly hydrophobic acids, weakly hydrophobic acids and hydrophilic matter by DAX-8/XAD-4 synthetic resins and then the filtration tests were conducted with each constituent. The membrane-foulant and foulant-foulant interaction forces were measured with homemade PVDF micro-particle probes and the corresponding foulant-coated probes respectively with atomic force microscopy, as well as membrane morphology. The results showed that the microscopic force could effectively predict membrane fouling behavior. Adhesion between hydrophilic matter and PVDF membrane was the biggest, whereas adhesion between weakly hydrophobic acids and PVDF membrane was the smallest. The membrane-foulant force was bigger than the foulant-foulant force, illustrating that membrane-foulant force was the key factor to control the fouling behavior of PVDF UF membrane, and an effective mean to control PVDF UF membrane fouling was to reduce the force between the hydrophilic matter and PVDF membrane.

Keywords: membrane fouling; atomic force microscopy; micro-particle probe; PVDF ultrafiltration membrane

运行费用和制水成本增加及分离膜使用寿命缩短的膜污染问题，是限制分离膜推广应用的主要屏障[1-2].研究表明，在众多的分离膜污染物中，溶解性有机物是引起膜污染的主要物质[3-4].实际污水中的溶解性有机物成分复杂多样，哪一部分是引起分离膜污染的优势污染物至今尚无定论. Yang Jixiang 等[5]的研究证明地表水中的亲水性物质是引起膜通量下降的主要原因，而 Aoustin

收稿日期：2013-07-12.
基金项目：国家自然科学基金资助项目(51178378，51278408)；陕西省科技统筹创新工程计划项目(2012KTCL03-06，2013KTCL03-16)；陕西省教育厅专项基金(2013JK0884).
作者简介：王 磊(1971—)男，教授，博士生导师.
通信作者：王 磊，wl0718@126.com.

等[6]则得到相反的结论,认为疏水性物质是引起通量下降和膜污染的主要因素.此外,Gray 等[7]对两种水源水进行污染实验,发现对不同水源水,亲、疏水性有机物所产生的膜污染不同.上述截然不同的结论是膜材料、水质等实验条件的差异所致.因此,寻求能科学表征不同污染物对分离膜污染机理的研究手段成为膜污染领域研究的重要内容.

众多研究皆证实了原子力显微镜(AFM)结合微颗粒探针在预测膜污染趋势及解析膜污染机理领域的通用性及重要性[8-11].然而,目前使用 AFM 结合微颗粒探针的研究主要集中于模拟有机污染物,针对实际污水展开的研究尚少.为了识别城市二级处理水中引起超滤膜污染的优势污染物,本研究利用实验室自制的 PVDF 超滤膜,分别进行了二级处理水中不同成分污染物的分离实验.利用 AFM 结合自制的 PVDF 膜材料探针及相应的污染物探针测定了 PVDF-污染物及污染物-污染物之间的作用力.从微观作用力结合宏观膜污染实验分析了二级处理水中引起 PVDF 超滤膜污染的优势污染物的性质,为 PVDF 超滤膜污染控制及预处理方式等的选择提供理论依据.

1 实 验

1.1 实验材料与设备

聚偏氟乙烯(PVDF,solef 1015);溶剂 DMAC(分析纯);DAX-8、XAD-4 型大孔树脂(美国罗门哈斯公司);SCM 杯式超滤器(中国科学院上海应用物理研究所);原子力显微镜(Multimode 8.0,德国布鲁克);超滤膜为实验室自制的 PVDF 平板膜,1.0 MPa 下纯水通量为 300~400 L/(m^2·h).

二级出水源于西安第四污水处理厂 A^2/O 工艺出水,其水质特征见表 1.

表 1 二级出水原水水质

COD_{Cr}/(mg·L^{-1})	BOD_5/(mg·L^{-1})	TOC/(mg·L^{-1})	UV_{254}/cm^{-1}
24~49.6	6~12	8.5~10.6	0.160~0.213

1.2 实验方法

1.2.1 二级处理水残留有机物分离方法

污水厂二级出水先经 0.45 μm 微滤膜过滤,去除其中颗粒性非溶解态物质,滤后水一部分水样先调 pH 至 2.0,依次通过 DAX-8/XAD-4 树脂吸附柱,分离得到强疏水性、弱疏水性和亲水性有机物,分别测定各组分 DOC. 另一部分以及分离得到的 3 种组分有机物分别采用超滤膜法测定分子质量分布[1].

1.2.2 膜污染实验

采用 SCM 杯式超滤系统进行膜纯水通量(J_0)及膜污染实验评价[1].为避免不同有机物由于浓度不同带来的误差,实验前将各组分 DOC 均调节至 3.762 mg/L 再进行过滤实验,每次过滤之前,实验水样的 pH 均调节至 7.0.

1.2.3 表面形貌测定

采用 AFM 在接触模式下测定污染前后 PVDF 超滤膜表面形貌变化.为保证测量结果的准确性和科学性,对同一种膜制备的不同样品,以及同一样品的不同位置分别进行成像观测,取最具代表性的结果,将获得的图像采用 Nanoscope Analysis 软件进行分析.

1.2.4 黏附力测定实验

采用 AFM 在液体接触模式下进行膜-污染物及污染物-污染物之间黏附力的测量,测定时分别采用实验室自制的 PVDF 膜材料探针以及相应的污染物探针,制备方法如下:通过双组分环氧树脂胶将 5~10 μm PVDF 粒子黏附于无针尖探针的微悬臂自由端;将所得微颗粒探针在紫外灯下固化 20~30 min 得到膜材料探针. 污染物探针制备方法:将上述方法制备的 PVDF 膜材料探针分别浸泡在相应组分污染物中 2~4 h,取出后用去离子水冲洗,去除表面附着物得到污染物探针.

测定步骤如下:1) 将污染膜样品制备完成后放置于扫描管之上;2) 向液体池中注入 1 mmol/L $NaHCO_3$作为缓冲液;3) 待缓冲盐稳定后,进行微颗粒探针弹性系数的校正;4) 进行黏附力的测定,每次测试至少选择同一测试样上的 4~5 个局部点,每个局部点至少进行 10 次黏附力的测量.测定结果采用统计学方法进行黏附力的分析.

2 结果与讨论

2.1 城市污水二级出水水质特征分析

表 2 为西安市第四污水处理厂二级出水测得的各组分质量分数.可以看出,二级出水中强疏水性组分所占比例最大,最高可达 54.5%,亲水性组分和弱疏水性组分质量分数相当,分别为 26.3%~27.8%,19.2%~21.1%,二级处理水原水及强疏水性、弱疏水性、亲水性组分的分子质量分布如图 1 所示.可以看出,强疏水性、弱疏水性、亲水性 3 种组分的分子质量分布范围与原水基本相似,即小分子有机物比例较大,主要集中在<10 ku 的范围内.值得注意的是,亲水性有机物中<3 ku

的有机物含量达近 60%，明显大于强、弱疏水性有机物及二级处理水在该分子质量分布区域所占比例.

表 2　城市污水二级出水中不同亲疏水性有机物质量分数　%

强疏水性	弱疏水性	亲水性
51.1～54.5	19.2～21.1	26.3～27.8

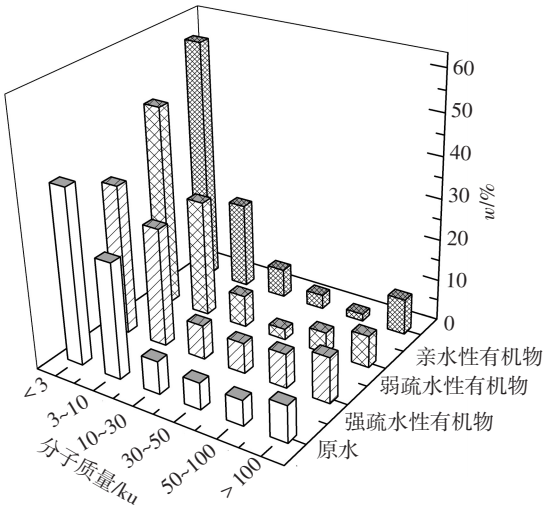

图 1　城市二级出水不同组分有机物分子质量分布特征

2.2　不同组分有机物对膜过滤通量的影响

图 2 为强疏水性、弱疏水性、亲水性有机物污染膜的通量随过滤时间的衰减曲线.可以看出：1）3种污染膜的通量衰减速率及衰减幅度各不相同.在整个运行过程中，3 组分污染膜的通量衰减速率及衰减幅度顺序为：亲水性>强疏水性>弱疏水性.特别是弱疏水性污染膜在 2 h 的运行时间内，膜通量衰减仅为 30%左右，远远小于其他两种污染物的通量衰减率；2）在分离膜运行初始阶段，亲水性和强疏水性有机物污染膜的通量急剧下降，其后则逐渐趋于稳定，而弱疏水性污染膜通量衰减速率及衰减幅度始终较为缓慢.这可能是由于亲水性有机物中的多糖、蛋白质和氨基酸等小分子物质，对 PVDF 超滤膜有较强的污染能力[12].

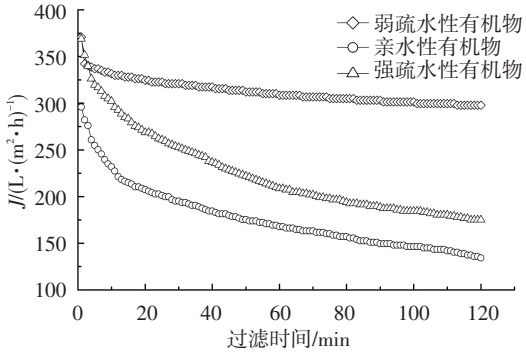

图 2　各组分污染膜通量随过滤时间的衰减曲线

2.2.1　膜表面形貌测定结果

图 3 给出了原膜及不同组分污染膜的二维和三维表面形貌图.经测定，原膜、强疏水性、弱疏水性及亲水性污染膜平均粗糙度（Ra）分别为 19.6，26.6，24.3，30.3 nm.显然，污染膜的表面粗糙度皆大于干净膜的表面粗糙度，这与前期模拟污染物研究得到的结果一致[13]，主要是因为大分子有机污染物在膜表面的堆积所致[14-16].从图 3 可以看出，强疏水性污染膜的表面形貌与未污染膜的表面形貌最接近，在膜表面形成的污染层相对较均匀，弱疏水性组分污染膜表面的污染层明显最疏松，亲水性组分污染膜表面的污染层最致密.此外，亲水性污染膜表面存在较多“凸起”，这可能是由于亲水性有机物中小分子有机物居多，众多的小分子亲水性污染物紧密结合，形成致密而平滑的污染层，所以，大分子亲水性污染物一旦堆积于膜表面，即形成鲜明的“位差”，致使 AFM 扫描出较多的“凸起”.

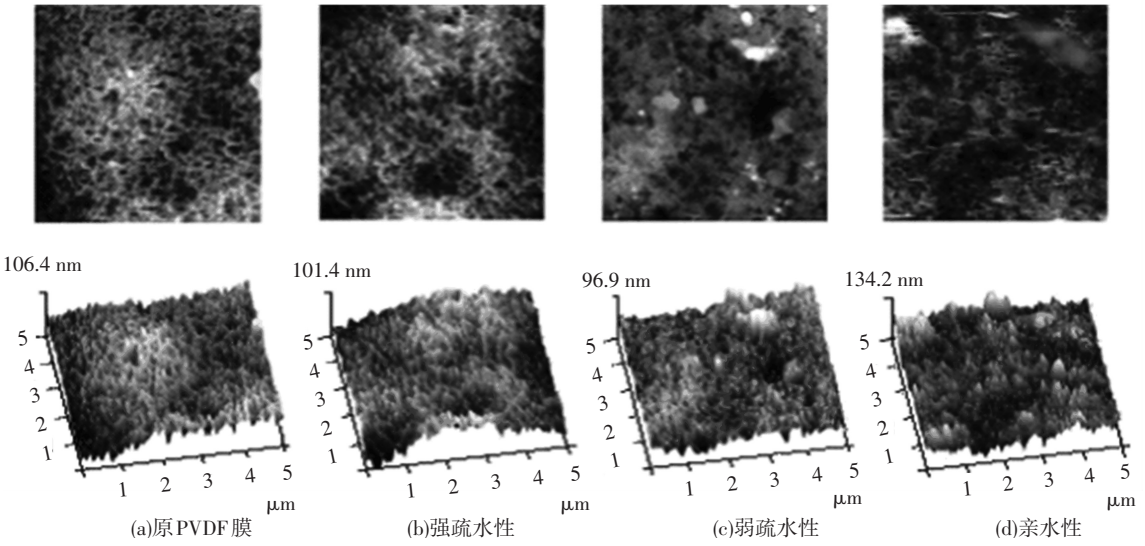

图 3　原膜及各组分污染膜二维/三维形貌图

2.2.2　黏附力测试结果

分子之间存在的相互作用力较为复杂,包括静电力、范德华力、氢键力、双电层力等.分子间的黏附力正是上述分子间复杂作用力的综合体现,指将一黏附于平面的微颗粒移走所需要的作用力[17].因此,测定膜-污染物以及污染物-污染物之间的黏附力可以用来解析分离膜的污染机理.其计算公式为[18]

$$F = 2\pi RW(\infty). \tag{1}$$

式中:F 为分子间的黏附力,N;R 为微颗粒半径,m;$W(\infty)$ 为将一无限接近于平面的微颗粒移走时单位面积需要的能量,J/m^2.在这里,黏附力可以理解为阻止污染物到达膜表面所需要的能量. 很显然,黏附力与微颗粒半径成正比关系,为了避免微颗粒半径差异导致的黏附力大小差异,采用黏附力与微颗粒探针半径的比值 F/R 更好地进行实验结果的比较.为了减小实验误差,相关黏附力皆进行多次测量,并对实验数据进行统计分析.

2.2.2.1　PVDF 与不同组分污染物之间作用力分析

图 4 为 PVDF 与强疏水性、弱疏水性及亲水性有机污染物之间的典型黏附力曲线.其中横坐标代表微颗粒探针与污染膜表面之间的距离,纵坐标为所测黏附力与微颗粒半径的比值.所得作用力的统计结果为:PVDF-亲水性组分、PVDF-强疏水性组分、PVDF-弱疏水性组分平均黏附力分别为 0.92, 0.62, 0.14 mN/m.很显然,亲水性有机物与 PVDF 之间的作用力最大,强疏水性有机物与 PVDF 之间的作用力仅次之,而弱疏水性有机物与 PVDF 之间的相互作用远远小于前两者.结合图 2 不难发现,膜-污染物之间的作用力越大,相应污染物在膜污染运行初期的膜通量衰减速率及衰减幅度越大,即分离膜在运行初期的膜通量衰减速率及衰减幅度与膜-污染物之间的作用力呈正相关关系.所以,采用有效的预处理技术减小亲水性有机物与 PVDF 之间的作用力对运行初期膜污染的控制至关重要.

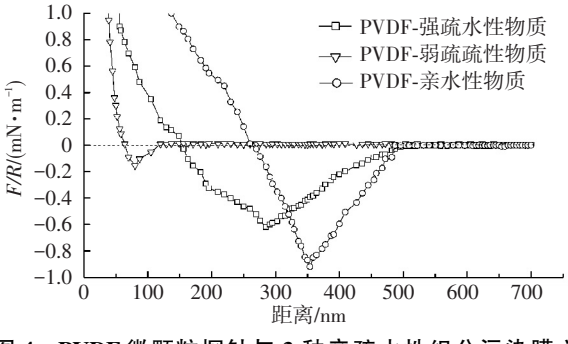

图 4　PVDF 微颗粒探针与 3 种亲疏水性组分污染膜之间的典型黏附力曲线

2.2.2.2　各组分污染物之间的作用力分析

为了进一步研究二级处理水的膜污染行为,使用 AFM 结合污染物探针定量测定了污染物-污染物之间的作用力.图 5 为亲水性、强疏水性及弱疏水性污染物探针分别与相应组分污染膜之间的典型黏附力曲线.可以看出,3 种污染物-污染物之间的作用力中,强疏水性组分-强疏水性组分之间的作用力最大,为 0.42 mN/m;其次是亲水性组分-亲水性组分之间的作用力,为 0.21 mN/m;弱疏水性组分-弱疏水性组分之间的作用力最弱,仅为 0.14 mN/m.前期的研究已经证实了污染物之间的作用力是控制分离膜运行后期膜污染行为的关键因素[14].结合不同组分污染物之间的相互作用力可知,在二级处理水过滤过程中,疏水性组分之间的作用力是控制分离膜运行后期膜污染的主导因素.

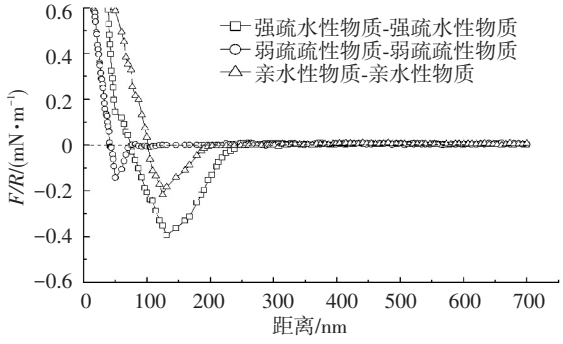

图 5　3 种组分污染物探针与相应污染膜之间的典型黏附力曲线

综合图 4、5 的结果可以看出:1) 无论针对哪一组分污染物,膜-污染物之间的作用力均大于污染物-污染物之间的作用力,且膜通量衰减主要发生在分离膜运行初期.由此可知,控制膜污染行为的主要是膜-污染物之间的作用力.Masatoshi 等[19]的研究亦表明膜-污染物之间的作用力是控制膜污染的主导因素.因此,研究适于水质特性的抗污染膜是缓解实际运行过程中膜污染的重要方向.2) 针对二级处理水,强疏水性组分-强疏水性组分之间的作用力大于亲水性组分-亲水性组分,说明强疏水性污染物之间的作用力是控制分离膜稳定运行期的主导因素.

3　结　论

1) PVDF 超滤膜分别过滤强疏、弱疏、亲水性组分 120 min 后,三者的通量衰减率分别为 71%,33.3%,76%,表明亲水性有机物对 PVDF 超滤膜通量影响最严重,弱疏水性有机物对膜通量影响最小.

2) 不同亲疏水性有机物与 PVDF 超滤膜之间

的作用力大小顺序为：亲水性有机物-PVDF>强疏水性有机物-PVDF>弱疏水性有机物-PVDF，并与其所造成的膜通量衰减顺序一致，说明用微观作用力能有效表征膜污染行为.

3）无论哪一组分污染物，所对应的 PVDF 膜-污染物之间的作用力均大于污染物-污染物之间的作用力，说明 PVDF 膜-污染物之间的作用力是控制膜污染行为的主导因素，针对二级处理水特性对 PVDF 超滤膜性能进行改进是改善膜污染的重要方向.

4）针对二级处理水，亲水性有机物与 PVDF 之间的作用力最大，强疏水性有机物之间的作用力最大，说明亲水性有机物是 PVDF 超滤膜的优势污染物，强疏水性有机物之间的作用力在分离膜稳定运行阶段起主导作用，为控制膜污染的策略选择提供重要指导.

参考文献

[1] 张立卿，王磊，王旭东，等.城市污水二级出水有机物分子质量分布和亲疏水特性对纳滤膜污染的影响[J].环境科学学报，2009，29(1)：75-80.

[2] 尤朝阳，蒋金平，韩苏娟，等.膜表面凝胶层形成机理[J].哈尔滨工业大学学报，2009，41(10)：225-228.

[3] WANG L, FUKUSHI K, SATO A. A fundamental study on the application of nanofiltration to water treatment [J]. Journal of Japan Water Works Association, 2000, 69(5): 35-45.

[4] TANG S, WANG Z, WU Z, et al. Role of dissolved organic matters (DOM) in membrane fouling of membrane bioreactors for municipal wastewater treatment [J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 178(1/2/3): 377-384.

[5] YANG J X, SHI W X, YU S L, et a1. Influence of DOC on fouling of a PVDF ultrafiltration membrane modified by nano-sized alumina[J]. Desalination, 2009, 239(1/2/3): 29-37.

[6] AOUSTIN E, FCHÄFER A I, FANE A G, et al. Ultrafiltration of natural organic matter[J]. Separation and Purification Technology, 2001, 22/23: 63-78.

[7] GRAY S R, RITCHIE C B, TRAN T, et al. Effect of NOM characteristics and membrane type on microfiltration performance [J]. Water Research, 2007, 41(17): 3833-3841.

[8] ANG W S, LEE S, ELIMELECH M. Chemical and physical aspects of cleaning of organic-fouled reverse osmosis membranes [J]. Journal of Membrane Science, 2006(1/2), 272: 198-210.

[9] LEE S, ANG W S, ELIMELECH M. Fouling of reverse osmosis membranes by hydrophilic organic matter: implications for water reuse [J]. Desalination, 2006, 187(1/2/3): 313-321.

[10] YANG G, FRANKS G V. Cleaning AFM colloidal probes by mechanically scrubbing with supersharp 'brushes' [J]. Ultramicroscopy, 2009, 109(8): 1061-1065.

[11] ZHANG W, STACK A G, CHEN Y S. Interaction force measurement between E. coli cells and nanoparticles immobilized surfaces by using AFM [J]. Colloids and Surfaces. B, Biointerfaces, 2011, 82(2): 316-324.

[12] 李旭辉，于水利，赵晴，等.NOM 的亲疏水性及分子质量分布对超滤膜污染的影响[J].中国给水排水，2010，26(17)：31-34.

[13] WANG L, MIAO R, WANG X D, et al. Fouling behavior of typical organic foulants in polyvinylidene fluoride ultrafiltration membranes: characterization from microforces [J]. Environmental Science and Technology, 2013, 47(8): 3708-3714.

[14] XIAO P, XIAO F, WANG D S, et al. Investigation of organic foulants behavior on hollow-fiber UF membranes in a drinking water treatment plant [J]. Separation and Purification Technology, 2012, 95: 109-117.

[15] SHEN Y X, ZHAO W T, XIAO K, et al. A systematic insight into fouling propensity of soluble microbial products in membrane bioreactors based on hydrophobic interaction and size exclusion[J]. Journal of Membrane Science, 2010, 346(1): 187-193.

[16] CASTAING J B, MASSÉ A, PONTIÉ M, et al. Investigating submerged ultrafiltration (UF) and microfiltration (MF) membranes for seawater pretreatment dedicated to total removal of undesirable micro-algae [J]. Desalination, 2010, 253: 71-77.

[17] LI Q, ELIMELECH M. Organic fouling and chemical cleaning of nanofiltration membranes: measurements and mechanisms [J]. Environmental Science and Technology, 2004, 38(17): 4683-4693.

[18] COSTA A R, PINHO de M N, ELIMELECH M. Mechanisms of colloidal natural organic matter fouling in ultrafiltration[J]. Journal of Membrane Science, 2006, 281(1/2): 716-725.

[19] HASHINO M, HIRAMI K, ISHIGAMI T, et al. Effect of kinds of membrane materials on membrane fouling with BSA[J]. Journal of Membrane Science, 2011, 384(1/2): 157-165.

（编辑　刘　彤）