

# PVA 含量对 PVDF/PVA 改性膜抗污染性的影响研究

王磊<sup>1</sup>, 王磊<sup>1,2</sup>, 王欣<sup>1</sup>, 黄丹曦<sup>1</sup>, 王旭东<sup>1</sup>

(1.西安建筑科技大学环境与市政工程学院, 陕西 西安 710055; 2.筑博设计股份有限公司 广东 深圳 518040)

**摘要:**通过原子力显微镜 (AFM) 以及自制的 PVDF 胶体探针测量膜与不同有机物, 即牛血清蛋白 (BSA)、腐殖酸 (HA) 以及海藻酸钠 (SA) 之间的粘附力, 从而研究不同 PVA 含量对 PVDF/PVA 改性膜抗污染性的影响。研究发现, 随着 PVA 含量的增加, BSA 以及 HA 污染膜的初期通量衰减幅度都呈先减小后增大趋势, 而相应的通量恢复幅度都呈先增大后减小趋势。由于 PVA 的水合作用, 改性膜-污染物之间的粘附力随着 PVA 含量的增加都呈减小趋势, 因而其粘附力变化与相应污染膜的初期通量衰减幅度以及通量恢复率之间并不呈正相关性; 而随着 PVA 含量的增加, SA 污染膜的通量衰减幅度与通量恢复率都呈增大趋势, 而改性膜-SA 之间的粘附力呈减小趋势, 与 SA 污染膜的通量衰减幅度以及通量恢复率之间呈良好的相关性。

**关键词:**聚乙烯醇 (PVA); 膜污染; 粘附力; 有机物; 原子力显微镜 (AFM)

**中图分类号:** TU991.24

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1006-7930(2015)02-0272-04

## Study of the effect of PVA content on the antifouling property of PVDF/PVA modified membrane by different organic matters

WANG Lei<sup>1</sup>, WANG Lei<sup>1,2</sup>, WANG Xin<sup>1</sup>, HUANG Danxi<sup>1</sup>, WANG Xudong<sup>1</sup>

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

2. Zhuo Design Corporation, Shenzhen 518040, China)

**Abstract:** To determine the effect of PVA content on the antifouling property of PVDF/PVA modified membrane by different organic matters, atomic force microscopy (AFM) combined with self-made PVDF colloidal probe was applied to measure the adhesion force between modified ultrafiltration membrane and different organic matters such as bovine serum albumin (BSA), humic acid (HA) and sodium alginate (SA). The results indicate that with the increase of PVA content, there was a transition from decrease to increase for the permeate flux decline extent of BSA, SA-fouled membrane in the initial filtration stage but a transition from increase to decrease for corresponding flux recovered rate of BSA- and HA-fouled membranes after cleaning. Due to the hydration effect of PVA, the adhesion forces of modified membrane-BSA and -HA decreased as PVA content increased, which displayed no correlation with corresponding flux decline trends and flux recovered rates during fouling experiments, respectively. As the PVA content increased, both of the permeate flux decline extent in the initial filtration stage and flux recovered rate of SA-fouled membrane increased, but the modified membrane-SA adhesion force decreased as the PVA content increased, displaying good correlation with corresponding flux decline trend and flux recovered rate during fouling experiments.

**Key words:** polyvinyl alcohol (PVA); membrane fouling; adhesion force; organic matter; atomic force microscopy (AFM)

近年来, 聚偏氟乙烯 (polyvinylidene fluoride, PVDF) 以优良的化学稳定性、耐辐射性、抗污染性、耐热性和易成膜等优点成为主要制膜材料。由于 PVDF 具有强疏水性, 有机物所造成的膜污染问题是影响其广泛应用的一大瓶颈。研究<sup>[1-4]</sup>表明广泛存在于废水和天然水体中的溶解性有机物如腐殖质, 蛋白质和多糖是造成膜污染的主要有机物。因此, 膜的亲水化改性研究一直是水处理领域的研究热点。聚乙烯醇 (polyvinyl alcohol, PVA) 由于具有良好的致孔性以及亲水性而成为优良的改性添加剂, 李娜娜等<sup>[5]</sup>从接触角角度研究发现 PVA 的存在明显改善了

PVDF/PVA 共混膜的亲水性。但从改性膜-污染物之间微观作用力方面对膜抗污染性能的研究还很少。

在众多的分离膜污染行为解析研究中, Bowen W R 等<sup>[6-7]</sup>提出的使用 AFM 结合胶体探针测定膜-污染物之间粘附力来解析膜污染行为的研究备受关注。采用亲水性高分子材料聚乙烯醇 (PVA) 对 PVDF 超滤膜进行了亲水化共混改性, 将从微观作用力方面通过使用原子力显微镜 (AFM) 结合自制的 PVDF 颗粒胶体探针, 通过定量测量改性膜与污染物之间的粘附力, 并结合宏观膜过滤试验以研究 PVA 含量对不同改性膜抗污染性能的影响。

收稿日期: 2014-05-13;

修改稿日期: 2015-04-14

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51178378, 51278408)

作者简介: 王磊 (1971-), 男, 工学博士, 教授, 从事水的膜处理理论与技术研究。E-mail: wl0178@126.com

响,为膜污染理论及控制提供理论支持.本文选用腐殖酸(HA)、牛血清蛋白(BSA)和海藻酸钠(SA)分别选择作为腐殖质、蛋白质和多糖的典型代表物质进行改性膜的抗污染性研究.

## 1 材料与方法

### 1.1 材料

聚偏氟乙烯(PVDF),型号 6020,比利时苏威;N-N-二甲基乙酰胺(DMAc),天津市福晨化学试剂厂;牛血清蛋白(BSA),MW67000,上海蓝季生物有限公司;腐殖酸(HA),Sigma-Aldrich公司;海藻酸钠(SA),Sigma-Aldrich公司;无水LiCl,分析纯,天津化学试剂有限公司;聚乙烯吡咯烷酮(PVP),天津化学试剂有限公司;聚乙烯醇(PVA),型号 K30,日本化工株式会社.试验所用水均为去离子水.

### 1.2 进水制备

先将试验所用的 HA、BSA 以及 SA 溶液配制为 1 g/L 储备液,置于 4 °C 下保存以作备用,其中 SA 和 HA 储备液先用 0.45 μm 微滤膜过滤以去除非溶解态的无机颗粒.使用前将之稀释至 50 mg/L,并恢复至常温.

### 1.3 超滤膜的制备

将 PVDF 和 PVA 粉末在真空条件下干燥 48 h 备用.固定聚合物的浓度为 18 %,改变 PVDF 与 PVA 的配比,分别为 19/1、8/2、7/3 (wt/wt),将混合物于 70 °C 温度下搅拌 24 h 并恒温静置脱泡 24 h 后,然后在玻璃板上刮膜,并浸入到 60 °C 凝固浴中,分相完毕后,将 PVDF 膜从凝固浴中取出浸入去离子水中,陈化 3~5 d 以作备用.

### 1.4 膜过滤试验以及膜清洗

膜污染试验采用采用 SCM 杯式超滤系统进行膜渗透性能及污染评价, N<sub>2</sub> 为驱动压力.为了减小膜的差异及压强对结果的影响,每张超滤膜首先于 0.15 MPa 压强下预压,待其渗透通量稳定后于 0.1 MPa 压强下测定其纯水通量  $J_0$ ,并选取纯水通量相同的改性膜进行膜污染试验,测量时间为 2 h,通过计算机系统自动监测并记录膜通量变化.2 h 后在超滤杯中加入 300 mL 去离子水,于 600 rpm 转速下进行 5 min 搅拌清洗,然后于 0.1 MPa 下测量清洗后膜的纯水通量  $J_1$ ,其通量恢复率为  $F_{ER}$ :

$$F_{ER} = \frac{J_1}{J_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中:  $J_1$  为污染膜清洗后的纯水通量 (L/m<sup>2</sup>h),  $J_0$  为新膜的纯水通量 (L/m<sup>2</sup>h).

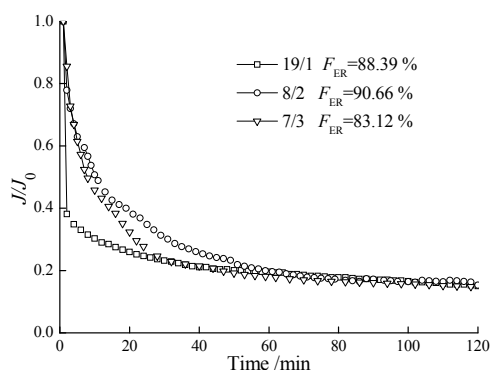
### 1.5 粘附力的测定

粘附力的测量是在封闭的样品池中进行,所用 PVDF 胶体探针的制备方法见 Wang L<sup>[8]</sup>.将探针浸没于污染物溶液中于 4 °C 下浸泡 18 h 制得污染探针. Bowen W R 等<sup>[7, 9, 10]</sup>已经证实“吸附法”能够在膜表面吸附一层污染物.使用 1 mmol/L 的 NaHCO<sub>3</sub> 缓冲溶液连续冲洗液体池至少三次,在接触模式下进行探针与样品表面之间作用力的测试,得到膜与污染物之间的粘附力将作为改性膜-污染物之间的粘附力,试验时以 1 mmol/L 的 NaHCO<sub>3</sub> 缓冲溶液为液体环境,通过测量不同改性膜-污染物之间粘附力大小,以便研究 PVA 含量对膜-污染物之间粘附力的影响.对于每个样品,选取 10 个不同位置进行测量且每个位置获得 10 个粘附力曲线.测定结果采用统计学方法进行粘附力大小的计算,所得力的大小为统计学平均值.为了保证测量的准确性,每次力测试前后在显微镜下对微颗粒探针的完整性进行检测.

## 2. 结果与讨论

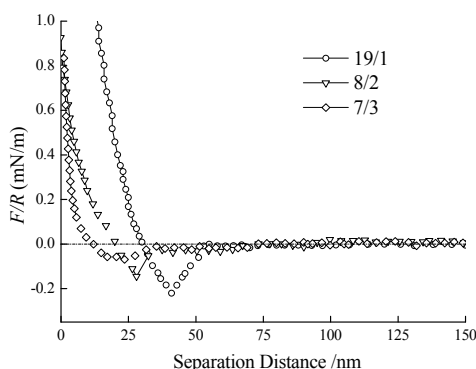
### 2.1 PVA 含量对 PVDF/PVA 改性膜抗 BSA 污染性的影响

图 1 所示的是 PVDF/PVA 改性膜对 BSA 的初期通量衰减幅度、通量恢复率  $F_{ER}$  以及相应的改性膜-BSA 之间的粘附力曲线.由图 1 (a)可知,在过滤开始 10 min 时,19/1、8/2 和 7/3 膜的通量衰减幅度分别为 70 %、50 %和 55 %,而三种改性膜的通量恢复率分别为 88 %、91 %、83 %,因此,改性膜的初期通量衰减幅度呈先减小后增大趋势,而相应的通量恢复率呈先增大后减小的趋势.由图 1 (b)可知,当 PVDF/PVA 含量为 19/1, 8/2, 7/3 时,膜-BSA 之间的粘附力分别为 0.22 mN/m、0.14 mN/m、0.07 mN/m.这表明改性膜-BSA 污染物之间的粘附力随着 PVA 含量的增加而减小.这是因为添加剂 PVA 的加入能产生水合作用,膜表面形成一层亲水层,使得膜-BSA 的粘附力减小,并且膜表面越亲水,粘附力越小.但随着 PVA 含量的增加,改性膜的通量衰减幅度与改性膜-BSA 之间的粘附力并无正相关性,这可能是由于改性膜的平均孔径增大而致使 BSA 对膜的污染类型由污染层过滤转变为膜孔堵塞所造成.



(a) 通量衰减幅度以及相应的通量恢复率

(a) The permeate flux decline and corresponding flux recovered rate



(b) 改性膜-BSA之间的粘附力曲线

(b) Corresponding adhesion force curves of membrane-BSA

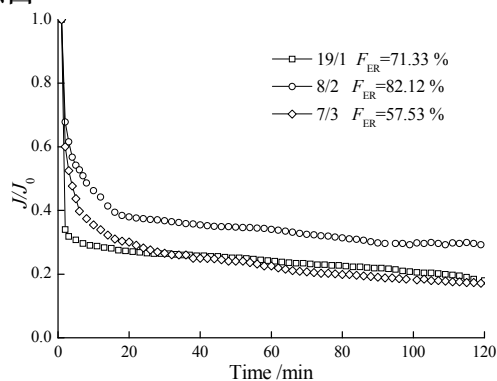
图1 PVDF/PVA改性膜对BSA的通量衰减幅度, 通量恢复率以及相应的改性膜-BSA之间的粘附力曲线

Fig.1 The permeate flux decline and flux recovered rate of PVDF/PVA modified ultrafiltration membrane with BSA and corresponding adhesion force curves of membrane BSA

## 2.2 PVA 含量对 PVDF/PVA 改性膜抗 HA 污染性的影响

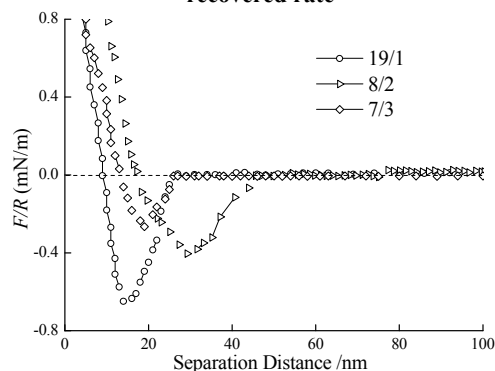
图 2 所示的是 PVDF/PVA 改性膜对 HA 的初期通量衰减幅度、通量恢复率  $F_{ER}$  以及相应的改性膜-HA 之间的粘附力曲线。由图 2 (a) 可知, 当过滤 10min 时, 当 PVDF/PVA 含量分别为 19/1、8/2、7/3 时, 膜的初期通量衰减幅度分别为 71 %、54 %、65 %, 相应的通量恢复率分别为 71 %、82 %、57 %, 这表明随着 PVA 含量的增加, 改性膜的初期通量衰减幅度呈先减小后增大的趋势, 相应的通量恢复率呈先增大后减小的趋势。由图 2 (b) 可知, 当 PVDF/PVA 含量为 19/1、8/2、7/3, 改性膜-HA 之间的粘附力分别为 0.65 mN/m、0.40 mN/m、0.27 mN/m, 这表明改性膜-HA 之间的粘附力随着 PVA 含量的增加而减小, 但其与改性膜的初期通量衰减幅度以及通量恢复率之间并无相关性。这是因为过量的 PVA 加入使得膜表面变得极其亲水, 形成的水化层能阻

止疏水性污染物的吸附污染, 但是膜表面的亲水胶团对污染物的吸附作用也越强; 低含量 PVDF 的改性膜结构疏松, 在过滤过程中会因压实等作用导致膜通量衰减以及恢复率的下降, 这就是 7/3 膜初始通量衰减幅度较高而通量恢复率较低的主要原因。



(a) 通量衰减幅度以及相应的通量恢复率

(a) The permeate flux decline and corresponding flux recovered rate



(b) 改性膜-HA之间的粘附力曲线

(b) Corresponding adhesion force curves of membrane-HA

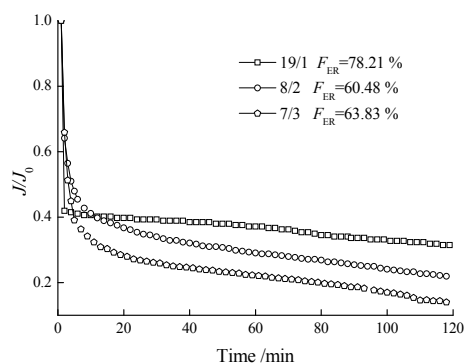
图2 PVDF/PVA改性膜对HA的通量衰减幅度, 通量恢复率以及相应的改性膜-HA之间的粘附力曲线

Fig.2 The permeate flux decline and flux recovered rate of PVDF/PVA modified ultrafiltration membrane with HA and corresponding adhesion force curves of membrane-HA

## 2.3 PVA 含量对 PVDF/PVA 改性膜抗 SA 污染性的影响

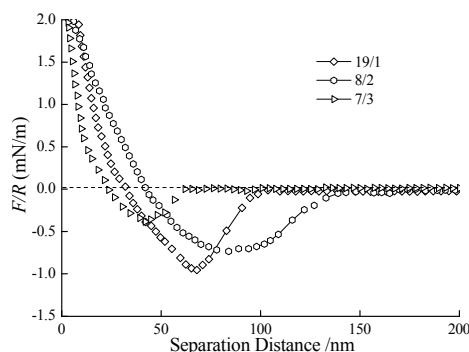
图 3 所示的是 PVDF/PVA 改性膜对 SA 的初期通量衰减幅度、通量恢复率  $F_{ER}$  以及相应的改性膜-SA 之间的粘附力曲线。由图 3 (a) 可知, 在过滤 10min 时, 当 PVDF/PVA 含量为 19/1、8/2、7/3, 改性膜的初期通量衰减幅度分别为 60 %、60 %、67 %, 其相应的通量恢复率分别为 50 %、64 %、78 %, 这表明随着 PVA 含量的增加, 改性膜的初期通量衰减幅度与相应的通量恢复率都呈增大趋势。由图 3 (b) 可知, 当 PVDF/PVA 含量为 19/1、8/2、7/3 时, 改性膜-SA 之间的粘附力分别

为 0.95 mN/m、0.73 mN/m、0.38 mN/m。因此改性膜-SA 之间的粘附力随着 PVA 含量的增加而明显变小, 且与通量衰减幅度以及通量恢复率呈良好的相关性。



(a) 通量衰减幅度以及相应的通量恢复率

(a) The permeate flux decline and corresponding flux recovered rate



(b) 改性膜-SA之间的粘附力曲线

(b) Corresponding adhesion force curves of membrane-SA  
图3 PVDF/PVA改性膜对SA的通量衰减幅度, 通量恢复率以及相应的改性膜-SA之间的粘附力曲线

Fig.3 The permeate flux decline and flux recovered rate of PVDF/PVA modified ultrafiltration membrane with SA and corresponding adhesion force curves of membrane-SA

### 3 结论

(1) 随着 PVA 含量的增加, 改性膜对 BSA 的初期通量衰减幅度呈先减小后增大趋势, 而相应的通量恢复率呈先增大后减小的趋势。由于 PVA 的水合作用, 改性膜-BSA 之间的粘附力随着 PVA 含量的增加呈减小趋势, 与相应的通量衰减幅度以及通量恢复率之间并无相关性, 这可能是由于改性膜的平均孔径增大而致使 BSA 对膜的污染类型由污染层过滤转变为膜孔堵塞所造成的。

(2) 随着 PVA 含量的增加, 改性膜对 HA 的初期通量衰减幅度呈先减小后增大趋势, 而相应的通量恢复率呈先增大后减小的趋势。PVA 的水合作用使得改性膜-HA 之间的粘附力呈减小趋

势。改性膜的通量衰减幅度以及通量恢复率与改性膜-HA 之间的粘附力并无正相关性, 这可能是由于膜的平均孔径增大致使浓差极化等作用所造成的。

(3) 随着 PVA 含量的增加, 改性膜对 SA 的初期通量衰减幅度以及相应的通量恢复率都呈增大趋势, 而改性膜-SA 之间的粘附力呈减小趋势。因此随着 PVA 含量的增加, 改性膜-SA 之间的粘附力与 SA 污染膜的初期通量衰减幅度以及通量恢复率之间呈良好的相关性。

### 参考文献 References

- [1] JARUSUTTHIRAK C, AMY G, CROUE J P. Fouling characteristics of wastewater effluent organic matter (EfOM) isolates on NF and UF membranes [J]. Desalination, 2002 (145): 247-255.
- [2] GOOSEN M F A, SABLANI S S, AL-HINAI H, et al. Fouling of reverse osmosis and ultrafiltration membranes: A critical review [J]. Separation Science and Technology, 2005, 39 (10): 2261-2297.
- [3] TRAN T, BOLTO B, GRAY S, et al. An autopsy study of a fouled reverse osmosis membrane element used in a brackish water treatment plant [J]. Water Research, 2007, 41 (17): 3915-4923.
- [4] HER N, AMY G, PLOTTU-PECHEUX A, et al. Identification of nanofiltration membrane foulants [J]. Water Research, 2007, 41 (17): 3936-3947.
- [5] 李娜娜, 肖长发, 安树林. PVDF/PVA 共混膜的研究[J]. 功能材料, 2008, 38 (12): 1975-1980.
- [6] LI N N, XIAO Ch F, AN Sh L. Research of the PVDF/PVA blend membrane [J]. Functional Material, 2008, 38(12): 1975-1980.
- [7] BOWEN W R, HILAL N, LOVITT R W, et al. A new technique for membrane characterisation: direct measurement of the force of adhesion of a single particle using an atomic force microscope [J]. Journal of Membrane Science, 1998, 139(2): 269-274.
- [8] BOWEN W R, HILAL N, LOVITT R W, et al. Characterisation of membrane surfaces: direct measurement of biological adhesion using an atomic force microscope [J]. Journal of Membrane Science, 1999, 154 (2): 205-212.
- [9] WANG L, MIAO R, WANG X D, et al. Fouling behavior of typical organic foulants in polyvinylidene fluoride ultrafiltration membranes: characterization from microforces [J]. Environment Science and Technology, 2013, 47(8): 3708-3714.
- [10] BOWEN W R, HUGHES DT. Properties of microfiltration membranes. Part 2. Adsorption of bovine serum albumin at aluminium oxide membranes [J]. Journal of Membrane Science, 1990, 51 (1-2): 189-200.
- [10] ANG W S, ELIMELECH M. Protein (BSA) fouling of reverse osmosis membranes: Implications for wastewater reclamation [J]. Journal of Membrane Science, 2007, 296 (1/2): 83-92.

(本文编辑 沈波)