

无机颗粒与腐殖酸复合共存时的超滤膜污染行为研究

王磊, 高哲, 米娜, 李松山

(西安建筑科技大学环境与市政工程学院, 陕西 西安 710055)

摘要: 选用不同尺寸的二氧化硅及高岭土代表无机膜污染物, 腐殖酸(HA)代表有机物膜污染物, 分别进行单种污染物及无机-有机污染物共混时的膜污染试验, 结合膜-污染物及污染物-污染物间的微观作用力测定, 评价无机颗粒与有机物复合共存时对膜污染的机制。结果表明, HA对膜污染幅度明显大于任一种无机颗粒所引起的膜污染幅度, 主要是因为无机颗粒之间有较强的相互作用力致使形成较大尺寸的团聚体, 不易进入膜孔。与HA污染膜相比, 大尺寸的无机颗粒与HA共存时, 膜污染减缓, 而纳米级二氧化硅与HA共存时, 膜污染加剧。此外, 不同运行阶段有机-无机共存体系的污染行为并不相同。

关键词: 无机颗粒; 腐植酸; 复合共存; 微观作用力; 污染机制

中图分类号: TQ028.8

文献标志码: A

文章编号: 1006-7930(2016)04-0574-05

Fouling behaviour of ultrafiltration membrane by the mixtures of organic and inorganic matter

WANG Lei, GAO Zhe, MI Na, LI Songshan

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

Abstract: To further determine the fouling mechanism of the mixtures of inorganic and organic matters, and different sizes of silica and kaolinite were used as the inorganic foulant, humic acid (HA) was used as the organic foulant. Fouling experiments with HA, silica, kaolinite and organic-inorganic mixtures were carried out with PVDF ultrafiltration membranes. The interaction forces between PVDF membrane and each type of foulant and between foulant and foulant were investigated. Results show that the flux decline rate and extent of HA-fouled membrane was more serious than that for any kind of inorganic-fouled membrane. This was mainly due to the stronger interaction forces among inorganic particles, which resulted in the fact that the inorganic particles aggregate into large clusters, and reduced the risk of inorganic particles passing into membrane pores. Compared with single HA foulant, in the experiments results with HA-nano silica mixtures, significant synergistic effects from HA and nano-silica particle enhances membrane fouling. On the contrary, as for the mixtures of HA-micro silica or kaolinite particles, much lower fouling resistance was observed as compared with that of the HA-fouled membrane. Moreover, the fouling behavior of the inorganic-organic mixtures was different during different filtration stages.

Key words: inorganic particles; humic acid (HA); combined fouling; microforces; fouling mechanism

超滤膜以高效、节能、无二次污染等优势被广泛地应用于污水处理及城市污水等水资源深度净化领域^[1-2]。但是, 水体中大量存在的无机颗粒及溶解性有机物会引起膜性能的不断衰减, 即膜污染问题限制超滤膜在水处理领域的进一步推广应用^[3-5]。

近年来, 随着对膜污染认识的不断加深, 研究者意识到废水中大量存在的无机胶体颗粒, 是影响溶解性有机物膜污染行为的重要因素。Qilin等人考察了二氧化硅颗粒与腐殖酸(HA)共存时的膜通量衰减速率, 结果发现, 二氧化硅颗粒的存在加速了超滤膜通量衰减速率, 认为主要是因为二氧化硅与腐植酸间的相互作用抑制了污染物的反扩散能力, 导致更多的污染物更快地沉积在膜表面从而加重了膜污染速率^[6]。而Jermann等人选择高岭土代表水

体中的无机物, 研究其与HA共存时的超滤通量衰减幅度, 结果也发现, 高岭土与HA共存时, 超滤膜污染幅度明显大于HA单独存在时; 但是, 他们认为腐植酸与高岭土共混后, 腐植酸吸附在高岭土颗粒表面, 阻碍了高岭土颗粒间的团聚行为, 形成了密实的滤饼层, 从而加重了膜污染的速率^[7]。相反, Zularisam等人的研究发现高岭土与HA共存时, 超滤膜污染幅度明显减缓, 认为部分HA吸附在高岭土颗粒的表面, 减少了腐植酸在膜表面的沉降累积速率, 从而减轻了有机腐植酸膜污染速率^[8]。但是上述关于无机颗粒与有机物共存的研究多是基于宏观的膜通量衰减比对, 由于无机颗粒尺寸、有机物类别、实验条件等差异, 所得到的结论并不一致。

选用应用最广泛的一种超滤膜——PVDF超滤

收稿日期: 2015-04-27

修改稿日期: 2016-08-15

基金项目: 国家自然科学基金(51278408; 51608429); 中国博士后科学基金(2015M580820; 2016T90895); 陕西省自然科学基金基础研究基金(2016JQ5067)

作者简介: 王磊(1971-), 男, 教授, 博士, 主要从事膜法水处理研究, E-mail: wl0178@126.com

膜,选用典型有机物HA代表废水中有机膜污染物,使用水体中广泛存在的二氧化硅及高岭土胶体颗粒模拟胶体物质,分别进行了单种污染物及HA-无机共存时的PVDF超滤膜过滤试验;并使用AFM结合胶体探针定量测定了膜-无机/HA、无机-无机及HA-HA之间的相互作用力,结合膜污染试验及无机-有机污染物共存前后Zeta电位变化等,解析无机颗粒与溶解性有机物共存时的超滤膜污染行为,旨在为超滤膜污染的防治提供一定的理论支持。

1 材料与方法

1.1 模拟污染物

腐植酸(HA, Sigma-Aldrich, St. Louis, Mo),代表溶解性有机物。三种无机颗粒:纳米SiO₂颗粒(Nano, 10~20 nm, 西格玛,)及微米SiO₂颗粒(Micro, 西格玛, 99% 0.5~10 μm), 1~10 μm的高岭土。HA储备液的配置:将1 g HA溶于100 ml NaOH (0.1 mol/L)溶液中,稀释至1 L后用0.45 μm微滤膜过滤去除悬浮颗粒及未溶解有机物,储存于4 °C的冰箱中待用。配置单种污染物及有机-无机混合污染物模拟废水进行超滤膜的污染试验,具体包括:① 单种污染物溶液的配制:溶解性有机碳(DOC)浓度为10 mg/L的HA溶液;无机颗粒的浓度为10 NTU的三种无机颗粒溶液,确保无机颗粒均匀分散于污染物溶液中,其后用40 kHz的超声仪处理10 min,现用。② 无机-有机共存污染溶液:配置DOC浓度为10 mg/L的HA及10 NTU的无机颗粒的无机-有机污染物溶液,亦超声处理10 min。使用1 mol/l的盐酸将所有污染物溶液的pH值调节至7.0±0.2。

1.2 超滤膜

试验用膜皆是通过相转化法制备的PVDF平板超滤膜:将膜材料聚偏氟乙烯(PVDF; 苏威, Solef 1015)与制孔剂无水氯化锂(LiCl, 天津化学试剂有限公司)按一定比例溶解于有机溶剂N, N-二甲基乙酰胺(DMAC; 分析纯, 天津市福晨化学试剂厂)中,在60 °C环境下共混搅拌24 h形成均质铸膜液,静置脱泡后,将铸膜液在玻璃板上刮制,接着浸入一恒温水浴中固化成膜,经充分漂洗后,浸渍在去离子水中5~7 d待用。PVDF平板超滤膜纯水通量为400±50 L·m⁻²·h⁻¹ (0.1 MPa),接触角为75°,表面粗糙度35.8 nm,超滤膜平均孔径为37 nm。

1.3 超滤膜过滤试验

使用死端过滤系统进行超滤膜的过滤实验

[9]。采用氮气为驱动压力,压力调节阀保持恒定的跨膜压差,与电脑相连的电子天平实时监测所测膜的通量变化。具体过滤步骤如下:① 为了避免膜结构参数变化引起的膜通量衰减,先在0.15 MPa下,用去离子水预压超滤膜,直至膜通量趋于稳定;② 其次将跨膜压差调节至0.1 MPa,进行去离子水的过滤实验,直至膜通量到达一稳定值,并将这一稳定值定义为膜的初始纯水通量(J₀);③ 在0.1 MPa跨膜压差条件下,过滤特定的污染物溶液90 min,电子天平实时监测过滤污染物溶液时的膜通量(J)。使用J/J₀比通量表征不同污染膜的通量变化特点。

1.4 AFM作用力测定

使用Multimode 8.0原子力显微镜(AFM, Bruker, Germany)结合特定功能的胶体探针实现相关作用力的测定。本研究涉及三种胶体探针:PVDF超滤膜材料探针和HA有机物探针,分别使用熔融烧结法和吸附法制备,制备方法在前期研究中有详细介绍[10]。SiO₂无机颗粒胶体探针,通过物理粘附法制备:通过双组分环氧树脂胶(Epo Tek公司)将5微米的SiO₂胶体颗粒(Polysciences)粘附于无针尖探针微悬臂自由端,其后在紫外灯照射下修复20 min,静置固化一周以上待用。

使用AFM结合PVDF探针测定PVDF-HA之间的相互作用力,使用SiO₂探针测定SiO₂-HA, SiO₂-SiO₂及SiO₂-PVDF之间的相互作用力,使用HA探针测定HA-HA之间的作用力。测试环境皆为1 mM的NaHCO₃缓冲溶液溶液。作用力测定步骤:首先将污染样品设置于液体池底部,随后将相应的胶体探针安装于测试系统,之后用测试溶液将液体池充满,设置参数后在液态“接触”条件下进行作用力测定。为了减小实验误差,每个样品,在6个不同的局域点进行测定,每个点进行10次重复测定,并对所得粘附力进行频率统计分析。

1.5 分析方法

使用总有机碳分析仪(TOC-L, CPNk, 岛津, 日本)测定污染物溶液中有有机物的含量。Zeta电位仪(ZS90 Zeta, 马尔文, 英国)测定有机及无机颗粒及二者共存时的Zeta电位的变化特征。

2. 结果与讨论

2.1 HA及无机颗粒混合前后的带电性能

本研究系统测量了高岭土、微米/纳米级二氧化硅、腐殖酸单独存在时及HA+无机共混时的胶体颗

粒的表面 Zeta 电位值, 结果见表 1.

表 1 无机胶体颗粒及 HA 混合前后的表面带电性能

Tab. 1 The Zeta potentials of different foulants

污染物	Zeta 电位/mV
微米级二氧化硅	-54
纳米级二氧化硅	-43
高岭土	-42
HA	-50
微米级二氧化硅+HA	-53
纳米级二氧化硅+HA	-46
高岭土+HA	-51

针对单种污染物: 腐殖酸和微米级二氧化硅胶体颗粒的表面 Zeta 电位较大, 分别为 -50 和 -54 mV, 高岭土和纳米级二氧化硅的表面 Zeta 电位相当, 分别为 -42 和 -43 mV.

针对无机-有机共存污染物: 微米级二氧化硅和高岭土与 HA 共存时, Zeta 电位为 -53 mV 和 -51 mV, 与 HA 的 Zeta 电位几乎相同, 说明微米级二氧化硅及高岭土表面几乎被 HA 分子所覆盖; 纳米级二氧化硅-HA 的 Zeta 电位为 -46 mV, 比腐殖酸单独存在时的带电量小, 但是比纳米级二氧化硅单独存在时的带电量小, 说明纳米级二氧化硅与 HA 之间发生了吸附作用.

2.2 无机胶体颗粒及 HA 单独存在时的膜污染行为

本研究最先分别考察了高岭土、微米/纳米级二氧化硅及腐殖酸单独存在时的污染物的去除率及相应的膜通量衰减行为, 结果见图 1.

首先分析相应污染物的去除率 (图 1a), PVDF 超滤膜对高岭土及微米级二氧化硅的去除率皆达到 100% 的完全去除, 这是因为高岭土与微米级二氧化硅的粒径达到 $5\text{ }\mu\text{m}$, 远远大于超滤膜的孔径, 并不能进入或者通过膜孔, 所以被完全截留. 但是, 纳米级二氧化硅的粒径为 $10\sim 20\text{ nm}$, 小于超滤膜的平均孔径 37 nm , 其去除率却达到 90% 以上, 这可能是因为纳米级二氧化硅颗粒在水体中互相吸附团聚, 形成大颗粒的团聚体. 而溶解性有机物 HA 去除率相对较低, 为 71%.

由图 1(b) 单种污染物的膜通量衰减趋势图可看出, 针对无机胶体颗粒, 在 90 min 的运行时间内, 高岭土与微米级二氧化硅引起的膜通量衰减速率及衰减幅度相当, 不到 20%; 而纳米级二氧化硅膜通量衰减速率稍微大于二者. 结合图中相应无机颗粒的去除率, 可有效解释上述现象: 高岭土及微米级二氧化硅的颗粒直径远大于膜孔径, 其被完全截

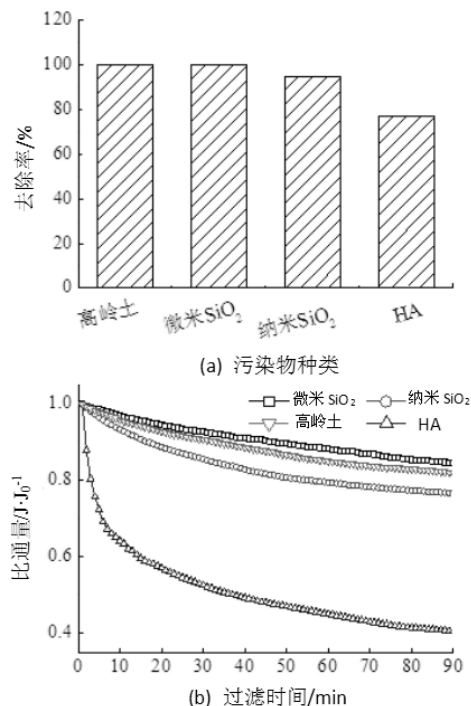


图 1 无机胶体颗粒及 HA 单独存在时的污染物的去除率 (a) 及相应膜通量衰减 (b)

Fig. 1 The removal rate (a) and flux decline curves (b) of HA and single inorganic particles

留于膜表面, 相反, 部分未团聚的纳米级二氧化硅极易进入膜孔, 引起膜孔堵塞或者窄化, 致使膜通量衰减速率有所加剧. 说明针对超滤膜而言, 小颗粒的无机胶体颗粒更容易引起膜污染. 但是, 与无机胶体颗粒相比较, 在相同的运行时间内, 腐殖酸污染膜的通量衰减速率达到 60%, 远远大于任一种无机胶体颗粒引起的膜通量衰减率.

2.3 无机胶体颗粒与 HA 共存时的膜污染特征分析

图 2 为高岭土、微米/纳米级二氧化硅分别与腐殖酸分子共存时, 膜通量随时间的变化情况.

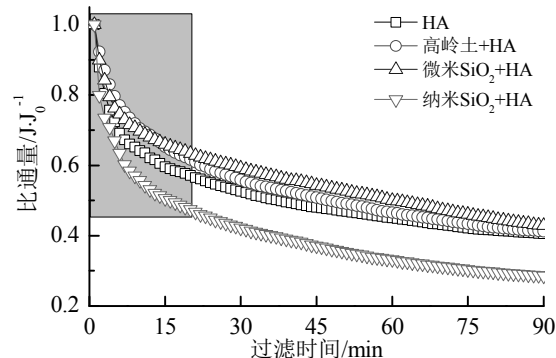


图 2 微米/纳米级二氧化硅及高岭土无机颗粒与 HA 共存时的通量衰减图

Fig. 2 Normalized flux as a function of filtration time for different HA-inorganic mixtures fouled membranes

由图 2 可以看出: 微米级的二氧化硅与高岭土尺寸相当, 二者与 HA 共存时, 膜污染幅度明显小于

HA污染膜,即大尺寸无机颗粒的存在可减缓膜污染.相反,纳米级二氧化硅与HA共存时,其引起的膜通量衰减速率及衰减幅度明显大于HA污染膜.说明无机颗粒的尺寸是影响超滤膜污染行为的关键因素.

比较不同运行阶段的膜污染行为,发现:(1)在前30 min的运行时间内,HA,高岭土-HA、微米级二氧化硅-HA、纳米级二氧化硅-HA共存的污染膜的通量衰减率分别为50%,44%,41%,59%.显然,与纯HA污染膜相比较,高岭土及微米级二氧化硅的加入有效减缓了膜污染速率;相反,纳米级二氧化硅的存在加剧了膜污染速率.(2)在运行90 min以后,HA,高岭土-HA、微米级二氧化硅-HA、纳米级二氧化硅-HA共存的污染膜的通量衰减率分别为60%,59%,57%,71%,显然,在较长的运行时段内,高岭土及微米级二氧化硅与HA共存时,其通量衰减幅度与HA污染膜逐渐接近,而纳米级二氧化硅-HA污染膜的通量衰减速率及衰减幅度仍然很严重.

2.4 微观作用力的测定及膜污染机制分析

为了进一步探明无机胶体颗粒与HA共存时的膜污染行为,本研究分别定量测定了无机胶体颗粒及HA与PVDF超滤膜之间的相互作用力, SiO_2 - SiO_2 、HA-HA及 SiO_2 -HA之间的相互作用力,相应的典型粘附力曲线及概率分布图见图3.

(1) PVDF与高岭土及二氧化硅之间的平均粘附力大小相接近,分别为0.75及0.69 mN/m,且二者的作用力概率分布区与微米级二氧化硅的粒径达到5 μm ,远远大于超间非常相近,主要是因为高岭土中60%左右的成分为二氧化硅;而与无机颗粒相比较,有机物HA与PVDF超滤膜之间的平均粘附力只有0.35 mN/m,明显小于无机颗粒与PVDF之间的相互作用力.

SiO_2 - SiO_2 、HA-HA及 SiO_2 -HA平均粘附力分别为0.39 mN/m、0.13 mN/m及0.18 mN/m.很显然,无机 SiO_2 - SiO_2 之间的作用力最大, SiO_2 -HA之间的作用力次之,而有机物HA-HA之间的作用力最小.

(2)结合图1中单种污染物的膜通量衰减曲线可以发现,虽然无机颗粒与PVDF之间的作用力明显大于HA-PVDF之间的作用力,但是HA污染膜的通量衰减率要远远大于任一种无机胶体颗粒引起的膜通量衰减率,且无机粒子的去除率要远大于HA的去除率.这是因为HA-HA之间的作用力明显弱于无机粒子间的作用力,导致HA分子的团

聚行为要远小于无机粒子,故形成大尺寸团聚体的机率相对较低,所以相对于无机粒子来说,HA更

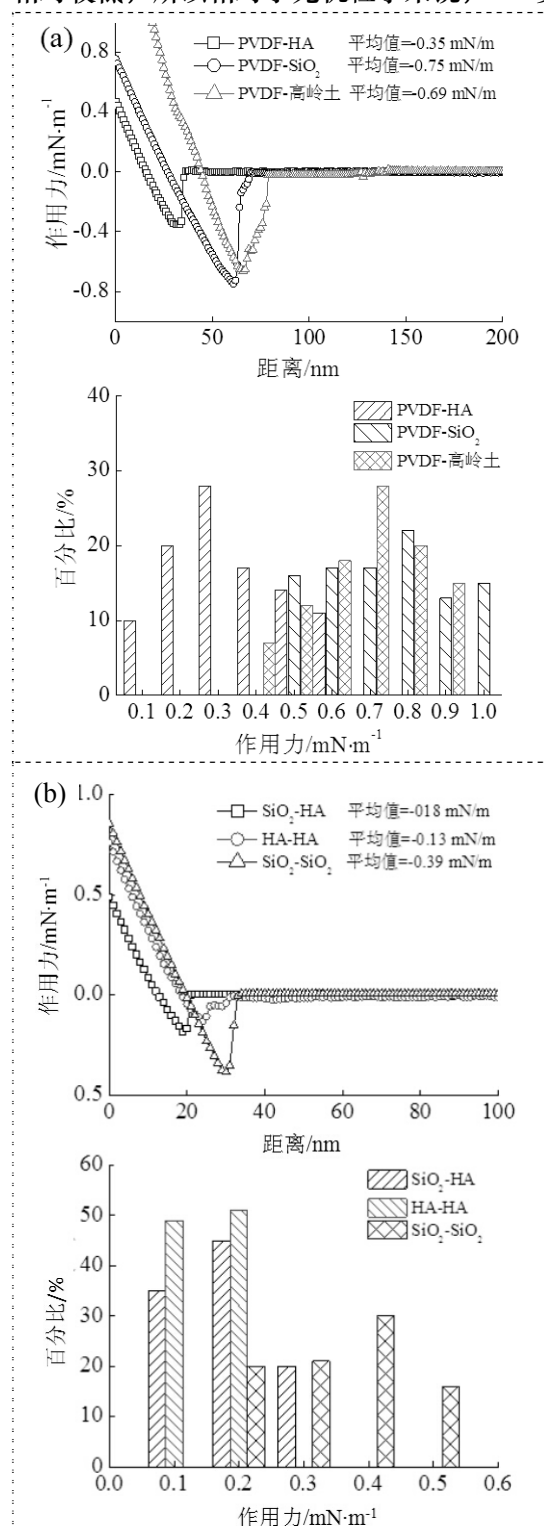


图3 PVDF超滤膜与污染物(a)及污染物-污染物之间(b)的典型作用力曲线及相应作用力的概率分布图.

Fig.3 Representative normalized adhesive force distance curves of the PVDF-foulant type (a), the foulant-foulant type (b) and the frequency distribution of the corresponding forces

容易引起膜孔堵塞或者窄化,导致膜通量的衰减.

(3)结合图2运行初期膜通量衰减速率发现,

i 在膜污染试验运行前期,高岭土及微米级二氧化硅的加入有效减缓了HA的膜污染速率.主要是因为 SiO_2 -HA之间的作用力大于HA-HA之间的作用力,导致部分HA有机物吸附在无机颗粒表面,降低了运行初期HA有机物在膜面的吸附累积并进入膜孔的几率,从而减缓了超滤膜通量衰减速率.所以,大尺寸无机颗粒的吸附作用可有效减缓运行初期的超滤膜污染.*ii* 随着运行过程的进行,高岭土-HA及微米级二氧化硅-HA污染膜的通量衰减曲线逐渐逼近HA污染膜的通量衰减曲线,表明随着过滤的进行,滤饼层逐渐形成,并成为控制膜污染行为的主导因素^[11].无机-HA污染层中HA有机物填充在尺寸较大的无机颗粒间隙之间,致使超滤膜表面形成密实的污染层,引起运行后期膜通量衰减逐渐接近HA污染膜.

(4) Zeta 电位测定结果表明,纳米级二氧化硅颗粒与HA之间发生了不同幅度的相互吸附行为, SiO_2 -HA聚合物形成,破坏了大量二氧化硅颗粒团聚在一起.而二氧化硅-PVDF之间较强的相互作用力,使得二氧化硅及 SiO_2 -HA团聚体快速吸附累积于膜孔及膜面,加剧膜污染.故纳米级二氧化硅-HA的膜污染幅度始终最大.

3 结语

(1) 三种无机颗粒对超滤膜的污染程度皆小于HA.主要是因为,腐殖酸之间的作用力较小,HA分子的团聚行为要远小于无机粒子,导致HA极易进入膜孔,引起膜通量大幅度衰减.

(2) 大尺寸无机颗粒与HA共存时,不同运行阶段的膜污染行为并不相同.运行初期, SiO_2 -HA之间的作用力导致HA吸附在无机颗粒表面,降低了HA进入膜孔的几率,从而减缓了膜污染.但是,随着滤饼层形成,HA有机物填充在无机颗粒间隙之间,致使膜面形成密实污染层,引起运行后期膜通量衰减接近HA污染膜.

(3) 无机颗粒的尺寸是影响膜污染行为的关键.与HA污染膜相比较,HA-纳米级二氧化硅引起的膜污染较为严重,而微米级的二氧化硅或者高

岭土-HA污染膜的污染幅度明显较小.主要是因为大尺寸无机颗粒表面会吸附部分HA,降低了有机物进入膜孔的几率,减缓膜污染.

参考文献 References

- [1] SHAO J, HOU J, SONG H C. Comparison of humic acid rejection and flux decline during filtration with negatively charged and uncharged ultrafiltration membranes[J]. Water Research, 2011,45:473-482.
- [2] CUI X J, CHOO K H. Granular iron oxide adsorbents to control natural organic matter and membrane fouling in ultrafiltration water treatment[J]. Water Research, 2013,47:4227-4237.
- [3] 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.
- [4] AKHONDI E, WICAKSANA F, FANE A G. Evaluation of fouling deposition, fouling reversibility and energy consumption of submerged hollow fiber membrane systems with periodic backwash[J]. Journal of Membrane Science, 2014,452:319-331.
- [5] TIAN J Y, ERNST M, CUI F, et al. Effect of particle size and concentration on the synergistic UF membrane fouling by particles and NOM fractions[J]. Journal of Membrane Science, 2013,446: 1-9.
- [6] LI Q, ELIMELECH M. Synergistic effects in combined fouling of a loose nanofiltration membrane by colloidal materials and natural organic matter[J]. Journal of Membrane Science, 2006,278:72-82.
- [7] JERMANN D, PRONK W, KAGI R, et al. Influence of interactions between NOM and particles on UF fouling mechanisms[J]. Water Research, 2008,42:3870-3878.
- [8] ZULARISAM A W, AHMAD A, SAKINAH M, et al. Role of natural organic matter (NOM), colloidal particles, and solution chemistry on ultrafiltration performance[J]. Separation and Purification Technology, 2011,78:189-200.
- [9] 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.
- [10] LI X H, YU S L, ZHAO Q, et al. Effects of hydrophilicity/hydrophobicity and molecular weight distribution of natural organic matters on ultrafiltration membrane fouling[J]. China Water & Wastewater, 2010,26(17):31-34.
- [11] 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 & Technology, 2013,47:3708-3714.
- [11] MIAO R, WANG L, LV Y T, et al. Identifying polyvinylidene fluoride ultrafiltration membrane fouling behavior of different effluent organic matter fractions using colloidal probes[J]. Water Research, 2014,55:313-322.

(编辑 沈波)