

溶液环境对荷电超滤膜和传统中性超滤膜去除天然有机物的影响

侯娟, 邵嘉慧*, 何义亮

(上海交通大学环境科学与工程学院, 上海 200240)

摘要:以 Aldrich 腐殖酸溶液为水样, 研究比较了溶液环境(pH 值、离子强度和钙离子)对荷电改性再生纤维素超滤膜和传统中性未改性再生纤维素超滤膜过滤过程的影响. 结果表明, ①pH 值主要通过质子化作用影响荷电膜以及腐殖酸分子的荷电量, 进而影响荷电超滤过程. 溶液 pH 值从 7.5 下降到 3.5 时, 荷电超滤膜对腐殖酸的截留率从 92% 减少到 79%, 超滤 4 h 时, 膜通量下降从 26% 增加到 36%. ②离子强度的改变是通过影响腐殖酸分子的物化性质和静电屏蔽作用来影响超滤过程的. 当溶液离子强度为 0、3 和 100 mmol/L 时, 初始截留率依次降低, 分别为 92%、87% 和 48%, 超滤 4 h 时, 荷电超滤膜的通量下降依次增加, 分别为 26%、35% 和 63%. ③Ca²⁺ 浓度的影响, 需要综合考虑静电屏蔽作用、Ca²⁺ 的架桥作用以及滤饼层的压实性等各方面的影响. ④pH 值、离子强度和钙离子对中性超滤膜过滤行为的影响趋势与荷电超滤膜相似, 但其影响程度有着较大的差别. 研究结果对荷电超滤膜技术在实际应用中选择合适的环境条件提供了参考.

关键词:荷电超滤膜; 传统超滤膜; 溶液环境; 腐殖酸; 截留率; 膜污染

中图分类号: X703 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2010)06-1518-07

Comparison of the Effect of Solution Environment on Humic Acid Removal Behavior with Charged and Traditional Neutral Ultrafiltration Membranes

HOU Juan, SHAO Jia-hui, HE Yi-liang

(School of Environmental Science and Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

Abstract: Experiments were performed to evaluate the effect of solution environment (pH value, ionic strength and Ca²⁺) on humic acid removal and membrane fouling during filtration of humic acid through charge-modified regenerated (RC) ultrafiltration (UF) membrane and traditional unmodified neutral RC UF membrane. Results showed that: ①the pH value changed the net charge on humic acid molecule and charged membrane through protonation effect, which further influenced the ultrafiltration behavior. When the solution pH value decreased from 7.5 to 3.5, the rejection coefficient of HA decreased from 92% to 79%, and the flux decline increased from 26% to 36% at 4 h filtration time on charged UF membrane; ②the ionic strength influenced the ultrafiltration behavior through the change of humic acid molecule property and electrostatic shielding effect. In each solution with ionic strength of 0 mmol/L, 3 mmol/L and 100 mmol/L, the rejection coefficient decreased with the value of 92%, 87% and 48% respectively, and the flux decline increased with the value of 26%, 35% and 63% respectively at 4 h filtration time on charged membranes; ③the effect of Ca²⁺ concentration on ultrafiltration behavior was due to the complementary effects of electrostatic shielding, Ca²⁺ bridge and the compact property of the cake layer. ④the effect of pH value, ionic strength and Ca²⁺ concentration on the neutral membrane was similar to that on the charged membrane, but in different degrees. Results provide important guidance on the choice of appropriate solution environment when using charged ultrafiltration technology.

Key words: charged ultrafiltration membrane; traditional ultrafiltration membrane; solution environment; humic acid; rejection coefficient; membrane fouling

天然有机物(NOM)是动植物在自然循环过程中经腐烂分解所产生的大分子有机物^[1]. NOM 不仅造成色度、异臭味、配水管网的腐蚀和生物不稳定性,也是氯化消毒副产物(DBPs)的重要前驱物,是导致饮用水质突变性增加的主要因素.另外,NOM 还会影响微囊藻毒素的光降解^[2],与重金属、农药形成复合体,增加了这些物质的持久性与生物累积性^[3].因此对 NOM 的去除有十分重要的意义.

超滤膜由于其能有效除去悬浮颗粒、胶体杂质、细菌和病菌孢囊,在饮用水处理中得到越来越广泛

的应用.然而,超滤膜对 NOM 的去除率和膜污染问题是制约超滤技术更广泛应用的 2 个主要因素^[4,5].本实验室的研究表明对传统中性再生纤维素超滤膜进行荷电改性,获得膜表面有一定荷电量的荷电改性再生纤维素超滤膜.较传统超滤膜,该荷电超滤膜不仅可利用超滤膜对 NOM 通过筛分作用

收稿日期:2009-07-29;修订日期:2009-12-03

基金项目:国家高技术研究发展计划(863)项目(2006AA06Z307)

作者简介:侯娟(1983~),女,硕士,主要研究方向为水污染控制,
E-mail: jeera@163.com

* 通讯联系人, E-mail: jhshao@sjtu.edu.cn

原理进行截留,还可充分利用 NOM 和膜之间的静电相互排斥作用来有效提高对 NOM 的去除,同时降低膜污染阻力,使得膜通量下降减少^[6]。以往研究表明^[7-10],影响膜污染的原水性状,除了水中溶解性有机物的分子量分布、亲疏水性等,还包括水的环境条件(如离子强度、pH 值、Ca²⁺等)。Yuan^[11]研究了相对分子质量为 3×10^4 的聚醚砜超滤膜过滤腐殖酸时,溶液 pH 值、离子强度和 Ca²⁺ 浓度对通量下降的影响。实验结果表明,在低 pH 值,高离子强度和 Ca²⁺ 存在的环境中,通量下降较严重。荷电超滤膜对 NOM 去除行为的影响如何,与传统中性超滤膜有何不同,这都是值得研究的问题,也鲜见相关的文献报道。

本研究利用浸泡化学改性的方法对亲水性再生纤维素超滤膜进行荷电改性,使其在膜孔内和膜表面上都荷上固定的负电荷,得到荷电改性再生纤维素超滤膜。通过比较不同溶液环境下膜过滤腐殖酸溶液时通量和截留率的变化,研究和探讨了溶液环境对荷电超滤膜和中性传统超滤膜上天然有机物去除以及膜污染行为的影响,并进行膜阻力分析。

1 材料与方 法

1.1 实验水样

本实验采用 Aldrich 公司生产的腐殖酸(Aldrich HA),使用去离子水或不同条件的盐溶液溶解,配置成不同溶液环境下的 2 mg/L 腐殖酸溶液,并经 0.22 μm 的微孔滤膜预过滤,以除去其中不溶的颗粒和微生物。实验中,溶液的 pH 值通过加 0.1 mol/L 的 HCl 和/或 NaOH 来调节,溶液的离子强度通过加 NaCl 来控制,Ca²⁺ 浓度通过加 CaCl₂ 来控制,所用试剂均为分析纯。

1.2 膜材料

本实验所采用超滤膜为商业用再生纤维素(RC)膜(Millipore 公司),相对分子质量 10^5 ,直径 25 mm。超滤膜在使用之前先用异丙醇浸泡 1 h 以上,然后用去离子水冲洗出至少 50 L/m²,以除去制膜过程中覆盖在膜表面的润湿剂、甘油等。

荷负电超滤膜是将商业用 RC 膜采用浸泡化学法进行改性而得到,改性方法为将膜浸泡在三溴丙烷磺酸钠溶液中,并控制化学反应时间来得到不同荷电量的改性 RC 膜。

1.3 实验装置和方法

1.3.1 膜通量和截留率的计算

超滤实验装置采用实验室自行搭建的死端过滤

系统,死端过滤搅拌器购于 Amicon 公司。先将预处理后的膜正确置于 25 mm 的死端过滤搅拌器中,将其连接到一个装有水样的聚乙烯储液罐上,在压力作用下,储液罐中的液体透过膜流出,可用样品瓶收集滤出液。

实验中,依次测量一定时间内、0~100 kPa 之间不同压力条件下滤出液的质量,可得到各个压力下的通量 J_v ,根据公式(1)计算出膜的水透过系数 L_p ^[12]。

$$L_p = \frac{\mu J_v}{\Delta p} \quad (1)$$

式中, μ 为液体黏度, J_v 为单位膜面积上通过膜的溶液体积, Δp 为通过膜的驱动压力。

将水样装入贮液罐和死端过滤器中,调节死端过滤搅拌器的转速为 1 200 r/min,压力表读数为 69 kPa,室温环境中(25℃)进行超滤实验。待滤液流出 3~4 滴后,开始每隔一定时间收集滤出液,测定滤出液的质量,根据公式(1)计算得到膜通量 J_v 。测定滤出液质量的同时测定滤出液在 UV₂₅₄ 波长下的吸光度,从标准曲线上查得相应浓度 c_f ,并根据质量守恒法推算出死端过滤器中溶液的浓度 c_b ,根据公式(2)计算得到截留率 R ^[13]。

$$R = 1 - \frac{c_f}{c_b} \quad (2)$$

1.3.2 膜阻力的计算

过滤腐殖酸过程中的通量下降是由包括吸附阻力、沉积阻力和浓差极化阻力在内的不同阻力造成的^[14]。为了定量获得这几部分阻力的数值,分析引起膜污染的原因,本研究测定并比较了同一张膜不同阶段的水通量 J_v :原膜的水通量,浸泡在腐殖酸溶液中过夜预吸附后膜的水通量,过滤腐殖酸溶液结束时的通量以及超滤实验后膜的水通量。由测得的水通量根据公式(3)可计算出不同阶段的膜的总阻力 R_t ,其与前一阶段膜的总阻力的差值即为各部分阻力值。

$$R_t = \frac{\Delta p}{\mu J_v} \quad (3)$$

R_t 包括膜阻力 R_m 、沉积阻力 R_{pp} 以及浓差极化阻力 R_{ep} 。

2 结果与分析

2.1 pH 值对荷电超滤膜和传统中性超滤膜去除天然有机物行为影响的比较

2.1.1 膜通量和截留率的比较

本实验分别调节腐殖酸溶液 pH 值为 3.5 和

7.5, 然后采用相对分子质量为 10^5 的改性 48 h 和未改性 RC 膜分别对不同 pH 值条件下的腐殖酸溶液进行超滤实验, 其超滤过程中的膜通量和截留率变化如图 1 和 2 所示. 可以看出: 在相同过滤时间内, 改性膜和未改性膜都是在 pH = 3.5 时膜通量下降较快, 超滤 4 h 后改性膜通量下降了 36%, 未改性膜通量下降了 41%; 而 pH = 7.5 条件下, 改性膜的膜通量经 4 h 超滤试验后下降了 26%, 未改性膜下降了 33%. 由此可见, pH 值对荷电改性膜对腐殖酸去除行为的影响要大于中性未改性膜. 同时, 较低 pH 值条件下荷电超滤膜的截留率也较低, 改性膜在 pH

= 7.5 时的初始截留率为 92%, pH = 3.5 时的初始截留率为 79%; 未改性膜在 pH = 7.5 时的初始截留率为 59%, pH = 3.5 时的初始截留率为 55%.

2.1.2 膜污染阻力构成的比较

为了进一步分析 pH 值对于荷电超滤膜过滤腐殖酸溶液时膜污染行为的影响, 本实验测量了不同 pH 值条件下荷电膜过滤腐殖酸溶液时不同阶段的水通量, 并由此计算出了各阻力, 如表 1 给出了各阻力的计算值.

表 1 不同 pH 值条件下超滤膜过滤 Aldrich HA 时各阻力分析

Table 1 Various resistances during filtration of Aldrich HA solution at different pH values through UF membranes

膜	pH 值	$R_m \times 10^9 / m^{-1}$	$\frac{R_{pp}}{R_m}$	$\frac{R_{cp}}{R_m}$	$\frac{(R_{pp} + R_{cp})}{R_m}$
改性膜	3.5	0.75	0.27	0.13	0.40
改性膜	7.5	0.71	0.02	0.28	0.30
未改性膜	3.5	0.61	0.18	0.17	0.35
未改性膜	7.5	0.63	0.06	0.18	0.24

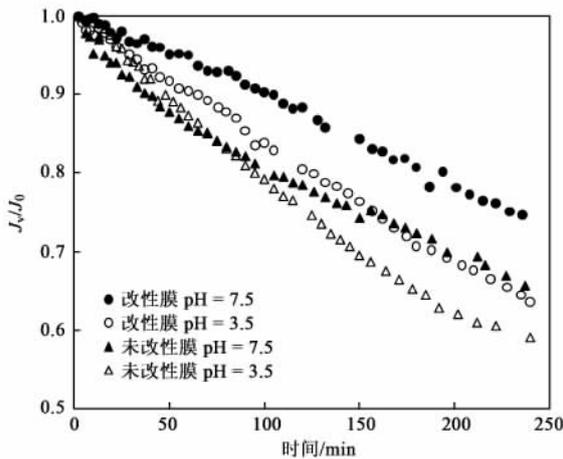


图 1 不同 pH 值条件下相对分子质量为 10^5 的 RC UF 过滤 Aldrich HA 时通量的变化

Fig. 1 Filtration flux during filtration of Aldrich HA solution at different pH values through UF membranes ($M_r = 10^5$)

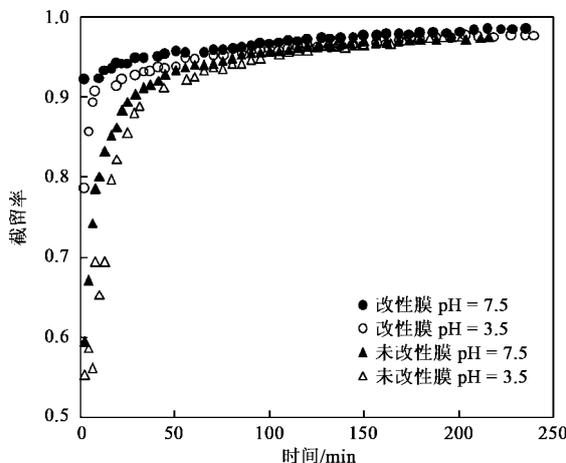


图 2 不同 pH 值条件下相对分子质量为 10^5 的 RC UF 过滤 Aldrich HA 时截留率的变化

Fig. 2 Rejection coefficients during filtration of Aldrich HA solution at different pH values through UF membranes ($M_r = 10^5$)

表 1 对比不同 pH 值对超滤过程的影响, 可以看出, 超滤膜过滤 Aldrich HA 时, 在 pH = 3.5 条件下的沉积阻力要大于 pH = 7.5 条件下的沉积阻力, 也就是低 pH 条件下荷电膜表面形成的滤饼层较密实. 同时, 较低 pH 条件下形成的浓差极化阻力较小. 综合沉积阻力和浓差极化阻力, 即膜污染阻力, 可以发现 pH = 3.5 时要大于 pH = 7.5, 这与过滤过程中低 pH 值条件下膜通量下降较严重现象一致, 即阻力越大, 膜污染现象越严重, 膜的通量下降也就越严重. 分析以上现象, 主要是由于低 pH 值条件下, 溶液中的氢离子浓度增加, 使得腐殖酸分子间(内)以及膜表面荷电基团的质子化作用增强, 电荷密度降低, 并且单个腐殖酸分子大小减少, 絮凝作用增强, 更多的腐殖酸沉积在膜表面, 使得膜污染加剧, 沉积阻力增加; 同时荷电量的减少也使得荷电超滤膜对腐殖酸的静电排斥作用降低, 膜的截留率降低, 使得截留在搅拌器内部的腐殖酸溶液浓度较小, 因而浓差极化阻力也就较小. 反之, pH = 7.5 时, 溶液接近中性, 腐殖酸分子与荷电膜之间的静电相互作用增强, 膜污染现象减轻.

表 1 对比不同 pH 值分别对荷电改性和未改性中性膜的影响, 即荷电改性膜和未改性中性膜各种阻力间的差异分别受到 pH 值条件的影响, 可以看出荷电改性膜的沉积阻力在 2 种 pH 值条件下差异较大, 为 25%, 而未改性中性膜的差异为 12%, 这说明改性膜由于荷上了更多电荷, pH 值变化不仅影响了腐殖酸分子间静电相互作用, 还减小了膜表面电

荷密度,从而影响腐殖酸分子和膜之间的静电相互作用,使得改性荷电膜的沉积阻力随 pH 值的变化增加.同时, pH 值的变化也影响到了截留率的变化,使得两者浓差极化阻力表现出一定的差异,改性膜 2 个不同 pH 值条件下的浓差极化阻力差异为 15%,未改性膜为 1%,这同样说明低 pH 值条件对改性膜的静电相互作用影响较大.综合以上分析可以说明 pH 值的变化对荷电改性 RC 膜的影响要大于未改性中性 RC 膜,这也进一步说明静电相互作用对荷电超膜分离行为的影响.

2.2 离子强度对荷电超滤膜和传统中性超滤膜去除天然有机物行为影响的比较

本实验分别调节溶液的离子强度为 0、3 和 100 mmol/L,然后采用相对分子质量 10^5 的改性 48h 和未改性 RC 膜分别对不同离子强度的腐殖酸溶液进行超滤实验,其超滤过程中的膜通量和截留率变化如图 3~6 所示.

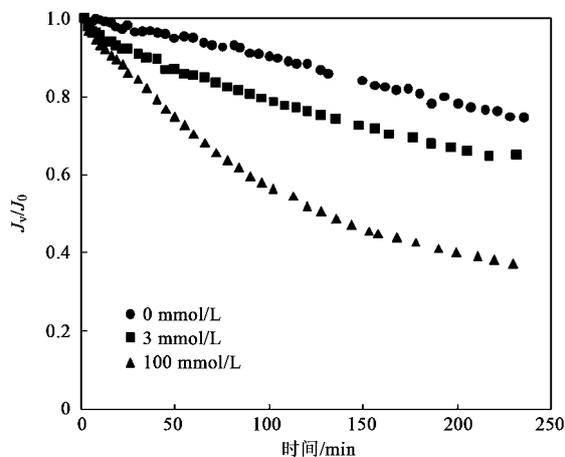


图 3 不同离子强度条件下相对分子质量为 10^5 的荷电 RC UF 过滤 Aldrich HA 时通量的变化

Fig. 3 Filtration flux during filtration of Aldrich HA solution at different ionic strengths through charged UF membranes ($M_r = 10^5$)

从图 3 可以发现,膜通量的衰减程度随着溶液中离子强度的增加而增加.这是因为溶液中有有机物的主要成分是腐殖酸,溶液中离子强度会影响到腐殖酸分子内和分子链间的相互作用.在低离子强度下,由于静电斥力的作用使得腐殖酸分子结构呈扁平的线性存在,此时在膜过滤过程中形成的污染层较为松散;而在高离子强度条件下,阳离子附着于带负电的基团上,聚合体链中分子内部的排斥减小,因而腐殖酸分子呈一种卷曲甚至球状的分子构型^[11,15],分子结构的变形,使得腐殖酸分子更易吸

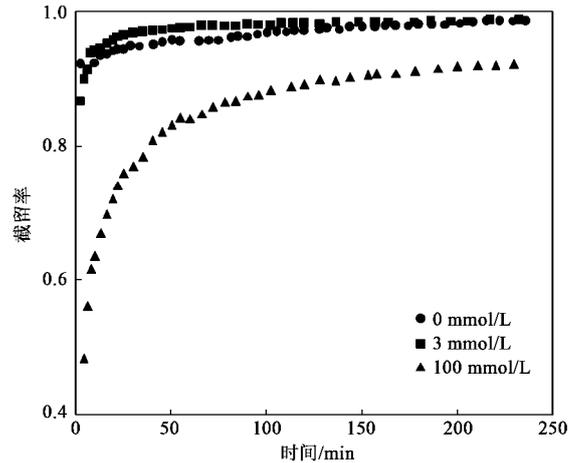


图 4 不同离子强度条件下相对分子质量为 10^5 的荷电 RC UF 过滤 Aldrich HA 时截留率的变化

Fig. 4 Rejection coefficients during filtration of Aldrich HA solution at different ionic strengths through charged UF membranes ($M_r = 10^5$)

附在膜表面.另外,有研究表明离子强度的增加,在一定程度上会对溶质分子之间以及膜与溶质之间的静电作用起到屏蔽作用,使得膜过滤过程中污染层变致密,引起通量的大幅度降低^[16].由图 4 截留率的变化曲线可以看出,随着离子强度的增加,截留率下降.

图 5 和 6 所示为未改性 RC 膜过滤腐殖酸溶液时的通量和截留率变化.对比图 3 和 4,可以看出当未改性膜过滤离子强度为 3 mmol/L 的腐殖酸溶液时,膜通量下降较明显,下降程度从 0 mmol/L 时的

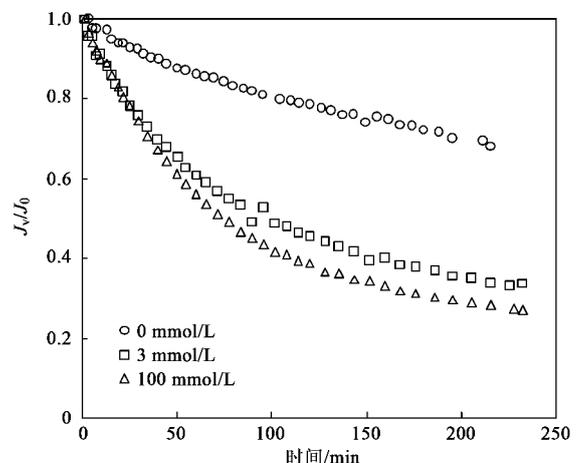


图 5 不同离子强度条件下相对分子质量为 10^5 的未改性 RC UF 过滤 Aldrich HA 时通量的变化

Fig. 5 Filtration flux during filtration of Aldrich HA solution at different ionic strengths through unmodified RC UF membranes ($M_r = 10^5$)

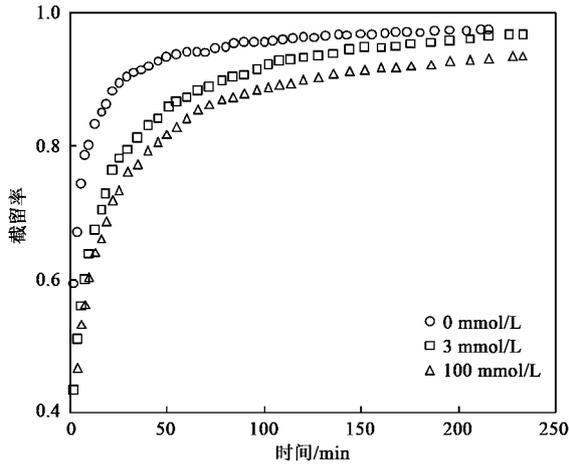


图6 不同离子强度条件下相对分子质量为 10^5 的未改性 RC UF 过滤 Aldrich HA 时截留率的变化
Fig.6 Rejection coefficients during filtration of Aldrich HA solution at different ionic strengths through unmodified RC UF membranes ($M_r = 10^5$)

32% 降到了 67%，继续加入 NaCl 使溶液中的离子强度达到 100 mmol/L 时，膜通量下降了 73%；对于改性膜，当加入 3 mmol/L 的离子强度时，膜通量从 0 mmol/L 时的 26% 仅降到了 35%，当达到 100 mmol/L 的离子强度时膜通量下降明显，为 63%。分析以上现象，可推测当溶液的离子强度在 100 mmol/L 内时，较小的离子强度即可影响未改性膜对腐殖酸的去除，并造成膜污染，随着离子强度的增加，这种影响变化不大；而荷电改性 RC 膜的膜通量受到离子强度的影响相对未改性膜较小，这进一步说明了改性膜的抗污染能力较强。

对比图 4 和 6 截留率的变化，可以看出较高的离子强度对荷电改性 RC 膜的影响要大于未改性膜，这进一步说明了荷电超滤膜与呈负电的腐殖酸分子之间的静电相互作用能增强对腐殖酸分子的去除能力。

2.3 Ca^{2+} 对荷电超滤膜和传统中性超滤膜去除天然有机物行为影响的比较

2.3.1 膜通量和截留率的比较

本实验分别调节腐殖酸溶液中 Ca^{2+} 浓度为 0、0.5、1、3 和 10 mmol/L，然后采用改性 48 h、相对分子质量 10^5 的 RC 膜分别对不同 Ca^{2+} 浓度的腐殖酸溶液进行超滤实验，其超滤过程中的膜通量和截留率变化如图 7 和 8 所示。由图 7 可以看出：腐殖酸引起的通量下降仅为初始通量的 25%。虽然在没有 Ca^{2+} 的溶液中，腐殖酸以似胶束结构的疏松聚集体

存在，并且形成胶团或聚合物表现出胶体粒子的特性，易吸附在膜表面或膜孔内^[17-19]，但是由于再生纤维素膜的亲水性以及改性膜的荷电性，使得膜和腐殖酸的相互作用很小，因而膜污染也较小。

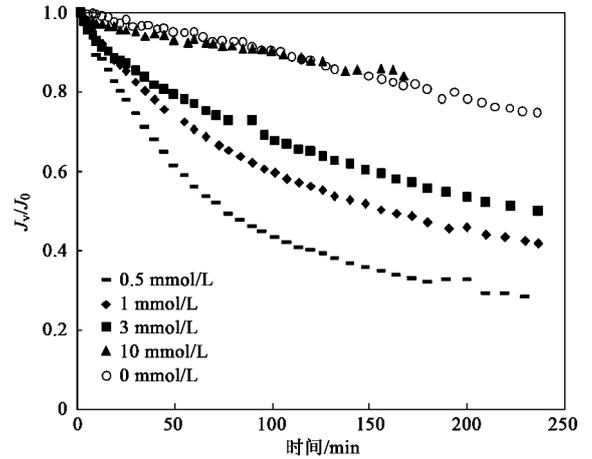


图7 不同 Ca^{2+} 浓度条件下相对分子质量为 10^5 荷电 RC UF 过滤 Aldrich HA 时通量的变化
Fig.7 Filtration flux during filtration of Aldrich HA solution at different salt concentrations through charged RC UF membranes ($M_r = 10^5$)

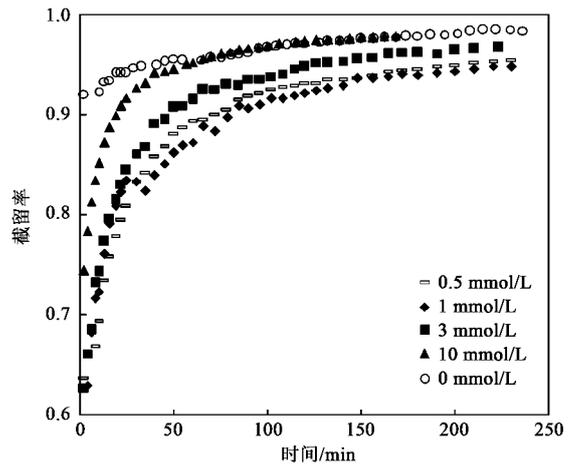


图8 不同 Ca^{2+} 浓度条件下相对分子质量为 10^5 的荷电 RC UF 过滤 Aldrich HA 时截留率的变化
Fig.8 Rejection coefficients during filtration of Aldrich HA solution at different salt concentrations through charged RC UF membranes ($M_r = 10^5$)

当 Ca^{2+} 浓度从 0 mmol/L 增加到 0.5 mmol/L 时，随着过滤时间的增加，膜通量下降的程度变化显著，从 25% 增加到 72%。从静电相互作用考虑：一方面离子强度增加，静电屏蔽作用增强，减少了静电相互作用；另一方面，由于再生纤维素膜改性后荷上了

磺酸类负电荷基团,腐殖酸也带有羧酸类的负电荷基团^[20],这样钙离子既能与腐殖酸络合又能与膜表面的负电荷基团静电键合,在膜与腐殖酸之间形成架桥,静电相互作用降低,致使膜快速污染^[21-23]。

从图 7 中还可以看出,当 Ca^{2+} 浓度 > 0.5 mmol/L 时,随着 Ca^{2+} 浓度的增加,通量下降趋势不是增加而是变缓,当达到 10 mmol/L 时,膜通量下降趋势与未加 Ca^{2+} 时近似. 这种现象单从静电效应方面难以解释. 分析认为,随着 Ca^{2+} 浓度的增加, Ca^{2+} 与腐殖酸分子以及膜之间的架桥作用更加明显,形成的络合物较大,在形成了膜孔内堵塞污染后迅速形成了滤饼层. 较含低钙离子浓度的腐殖酸溶液,此时大颗粒的聚合物形成的滤饼层较为疏松,压实性较低,因而污染层具有较高的渗透性,表现为过滤通量下降趋势变缓. 这与张慧等^[1]的研究结果一致.

从图 8 分析截留率的变化,可以看出,随着 Ca^{2+} 浓度的增加,截留率先下降后上升, Ca^{2+} 浓度为 0 mmol/L 时截留率最高,其次为 10 mmol/L, 3 mmol/L,最低为 0.5 mmol/L 和 1 mmol/L. 分析以上现象,是由于单一过滤腐殖酸时,改性荷电膜的静电相互作用提高了截留率,当 Ca^{2+} 加入了后,低 Ca^{2+} 浓度的条件下, Ca^{2+} 的架桥作用使得静电相互作用降低,截留率下降. 随着 Ca^{2+} 浓度的增加,一方面,形成的较大颗粒的聚合物不易透过膜孔反而较易被截留,使得滤饼层变厚,但压实性较低,表现出截留率的上升;另一方面, Ca^{2+} 的架桥作用同时存在,使得静电相互作用降低,截留率下降. 这 2 种作用对腐殖酸的截留表现出相反的作用,当浓度高时,静电相互作用不占主导,因而表现出截留率上升的趋势.

图 9 和 10 所示为未改性 RC 膜过滤腐殖酸溶液时的通量和截留率的变化曲线. 对比图 7 和 9 及图 8 和 10 可以看出随着 Ca^{2+} 浓度的增加,未改性膜的通量曲线下降趋势先增加后减小,对腐殖酸的截留先降低后升高. 如:4 h 超滤实验后,0 mmol/L 时通量下降 35%,初始截留率为 59%;0.5 mmol/L 时通量下降 70%,初始截留率为 51%;1 mmol/L 时通量下降 47%,初始截留率为 95%;3 mmol/L 时通量下降 38%,初始截留率为 70%. 这与荷电改性膜的变化规律类似,不同之处在于当 Ca^{2+} 浓度达到 3 mmol/L 时未改性膜的膜通量已接近 Ca^{2+} 浓度为 0 mmol/L 溶液的过滤膜通量,而改性膜在较高 Ca^{2+} 浓度(10 mmol/L)溶液中发现了类似现象. 相对于改性荷电超滤膜,未改性超滤膜与腐殖酸分子之间的静电相互作用很弱,因而 Ca^{2+} 浓度的增加表现出对

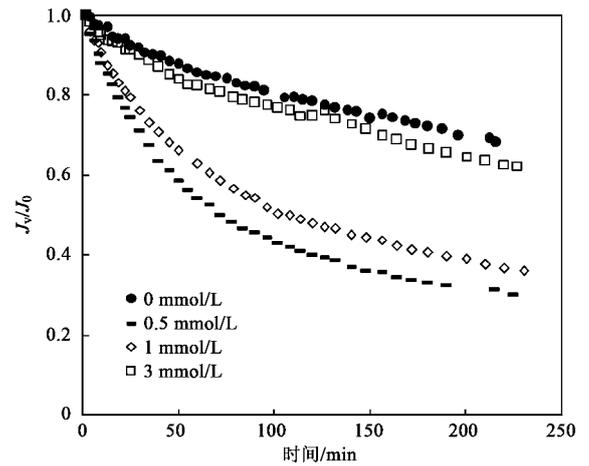


图 9 不同 Ca^{2+} 浓度条件下相对分子质量为 10^5 的未改性 RC UF 过滤 Aldrich HA 时通量的变化
Fig. 9 Filtration flux during filtration of Aldrich HA solution at different salt concentrations through unmodified RC UF membranes ($M_r = 10^5$)

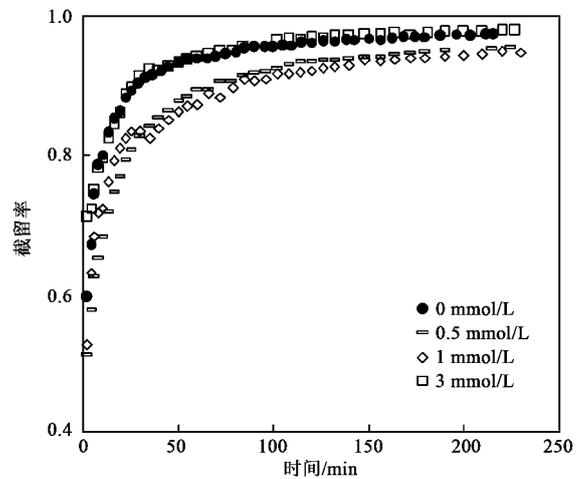


图 10 不同 Ca^{2+} 浓度条件下相对分子质量为 10^5 的未改性 RC UF 过滤 Aldrich HA 时截留率的变化
Fig. 10 Rejection coefficients during filtration of Aldrich HA solution at different salt concentrations through unmodified RC UF membranes ($M_r = 10^5$)

腐殖酸截留率的影响更大.

2.3.2 膜污染阻力构成的比较

超滤过程中不同 Ca^{2+} 浓度条件下的膜污染阻力分析如表 2 所示.

由表 2 可以看出,单独过滤腐殖酸溶液时污染阻力最小, Ca^{2+} 浓度为 0.5 mmol/L 时阻力最大,因而表现为 0 mmol/L 时膜通量的下降趋势最缓慢,0.5 mmol/L 时膜通量下降趋势最迅速. 随着溶液中 Ca^{2+} 浓度的增加,沉积阻力增加. 也就是增加钙离子

浓度时,钙离子与腐殖酸之间的络合作用更加强烈,更多的络合物沉积在膜表面,滤饼层加厚.从表2中还可以看出随 Ca^{2+} 浓度的增加,截留率上升,更多的腐殖酸分子被截留,但并没有表现出浓差极化阻力的增加,反而随着钙离子浓度的增加而降低.分析认为,大多数的腐殖酸分子以络合物的形态沉积在了滤饼层中,以游离状态分布在溶液中的腐殖酸分子相对减少,搅拌器中溶液浓度降低,浓差极化阻力减少.

表2 不同 Ca^{2+} 浓度条件下相对分子质量为 10^5 的荷电 RC 超滤膜过滤 Aldrich 腐殖酸溶液时各阻力分析
Table 2 Various resistances during filtration of Aldrich HA solution at different salt concentrations through charged RC UF membranes ($M_r = 10^5$)

Ca^{2+} /mmol · L ⁻¹	$R_m \times 10^9$ /m ⁻¹	$\frac{R_{pp}}{R_m}$	$\frac{R_{cp}}{R_m}$	$\frac{(R_{pp} + R_{cp})}{R_m}$
0	0.72	0.02	0.28	0.30
0.5	0.60	0.10	2.26	2.35
1	0.65	0.13	1.10	1.13
3	0.59	0.38	0.52	0.90
10	0.66	0.48	0.34	0.82

3 结论

(1) pH 值主要通过质子化作用改变荷电膜以及腐殖酸分子的荷电量,进而影响荷电超滤过程.

(2) 离子强度的改变是通过影响腐殖酸分子的物化性质和静电屏蔽作用来影响超滤过程的.水中离子强度越大,膜通量下降越严重,截留率越低.

(3) Ca^{2+} 浓度的影响,在较低 pH 条件下,从静电相互作用考虑,一方面离子强度增加,静电屏蔽作用加强;另一方面,由于 Ca^{2+} 的架桥作用,使得腐殖酸分子间形成络合物,提高了污染层的密实度使膜通量下降.同时,在较高 Ca^{2+} 浓度条件下,不仅仅是静电效应的结果,也由于较高浓度的 Ca^{2+} 溶液环境中形成的滤饼层疏松,不致密,同样的操作压力下,压实性也不如低浓度的 Ca^{2+} 溶液,因而污染层具有较高的渗透性,表现为过滤通量下降趋势变缓.

(4) 选用荷电超滤膜处理腐殖酸溶液时,不仅要考虑膜材料、截留相对分子质量等膜本身的性质,还要考虑待处理溶液环境条件的影响.根据合适环境条件,优化选取荷电超滤膜的运行状况.

参考文献:

[1] 张惠,于海琴. 水中天然有机物对超滤膜污染的研究[J]. 工业用水与废水, 2007, 38(4):98-101.
[2] 刘振中,宋刚福. 水源水中腐殖酸的危害及去除方法[J]. 江西科学, 2006, 24(4):247-252.
[3] 张显球,张林生,吕锡武. 纳滤对水中有机微污染物的去除效果与应用[J]. 水处理技术, 2005, 31(2):62-65.

[4] Katsoufidou K, Yiantsios S G, Karabelas A J. A study of ultrafiltration membrane fouling by humic acids and flux recovery by backwashing: Experiments and modeling[J]. J Membr Sci, 2005, 26: 40-50.
[5] 卞晓锴,陆晓峰,施柳青. 蛋白质超滤过程及超滤膜的表面改性研究现状[J]. 膜科学与技术, 2001, 21(4):46-51.
[6] 侯娟. 荷电超滤膜去除水中天然有机物的研究[D]. 上海:上海交通大学, 2009.
[7] 曾贤贤,叶红齐,谢辉玲. 荷电有机超滤膜处理金属离子溶液过程中离子强度的影响[J]. 水处理技术, 2007, 33(6):49-52.
[8] Zularisam A W, Ismail A F, Salim R. Behaviours of natural organic matter in membrane filtration for surface water treatment—a review [J]. Desalination, 2006, 194(1-3):211-231.
[9] Dong B Z, Chen Y, Gao N Y, et al. Effect of pH on UF membrane fouling[J]. Desalination, 2006, 195: 201-208.
[10] Katsoufidou K, Yiantsios S G, Karabelas A J. An experimental study of UF membrane fouling by humic acid and sodium alginate solutions: the effect of backwashing on flux recovery [J]. Desalination, 2008, 220:214-227.
[11] Yuan W. Fouling by humic acids during ultrafiltration and microfiltration for water treatment[D]. America: University of Delaware, 2001.
[12] Yuan W, Zydney A L. Effect of solution environment on humic acid fouling during microfiltration[J]. Desalination, 1999, 122: 63-76.
[13] Cho J, Amy G, Pellegrino J. Membrane filtration of natural organic matter: factors and mechanisms affecting rejection and flux decline with charged ultrafiltration (UF) membrane[J]. J Membr Sci, 2000, 164: 89-110.
[14] 罗欢,刘广立,刘杰,等. 不同超滤膜过滤天然有机物的膜污染特性研究[J]. 环境污染治理技术与设备, 2005, 6(5):46-50.
[15] 王旭东,王磊,康雅,等. 水中环境条件对污水深度超滤过程中膜污染的影响[J]. 水处理技术, 2007, 33(11):49-52.
[16] 赵媛媛,王志,王纪孝,等. 含腐殖酸类有机物模拟废水超滤过程研究[J]. 膜科学与技术, 2006, 26(1):42-46.
[17] Ghosh K, Schnitzer M. Macromolecular structure of humic substances[J]. Soil Sci, 1980, 129:266-276.
[18] Yuan W, Zydney A L. Humic acid fouling during microfiltration [J]. J Membr Sci, 1999, 157(1):1-12.
[19] Yiantsios S G, Karabelas A J. An experimental study of humic acid and powdered active carbon deposition on UF membranes and their removal backwashing [J]. Desalination, 2001, 140(2):195-209.
[20] 岳兰秀. 红枫湖、百花湖水中溶解有机物分子量分布特征及环境地球化学意义[D]. 贵阳:中国科学院地球化学研究所, 2004.
[21] 华耀祖. 超滤技术与应用[M]. 北京:化学工业出版社, 2004.
[22] Jones K L, O' Melia C R. Protein and humic acid adsorption onto hydrophilic membrane surfaces: effect of pH and ionic strength [J]. J Membr Sci, 2000, 165(1):31-46.
[23] Jermann D, Pronk W, Meylan S. Interplay of different NOM fouling mechanisms during ultrafiltration for drinking water production[J]. Water Res, 2007, 41(8):1713-1722.