

基于 Zeta 电位法研究腐殖酸对超滤膜的污染

王旭亮, 赵静红, 李宗雨, 潘献辉, 郝 军
(国家海洋局 天津海水淡化与综合利用研究所, 天津 300192)

摘 要: 基于 Zeta 电位法表征膜表面的荷电性能, 分析单一腐殖酸或与 Ca^{2+} 共存下的吸附行为对超滤膜表面 Zeta 电位的影响及膜通量的变化, 深入了解膜与腐殖酸的作用机制, 阐释超滤膜污染的作用机理, 为表征超滤膜的耐污染性能提供一种新颖的有效手段。结果表明, 在中性溶液中, PVDF 超滤膜表面 $\zeta < 0$, 电性为负; 腐殖酸的吸附导致膜通量大幅衰减, 同时 Zeta 电位变化明显, 随着腐殖酸浓度的增加, Zeta 负电位变大; Ca^{2+} 加速了对腐殖酸的吸附, 同时中和膜表面所吸附的负电荷, 削弱膜与腐殖酸分子之间的静电排斥作用, 导致吸附增加, 膜通量下降, 加重膜污染。

关键词: Zeta 电位; 超滤膜; 腐殖酸; 吸附污染; 膜性能表征

中图分类号: TU991 **文献标识码:** C **文章编号:** 1000-4602(2018)17-0048-04

Exploration of Ultrafiltration Membrane Fouling by Humic Acid Based on Zeta Potential Method

WANG Xu-liang, ZHAO Jing-hong, LI Zong-yu, PAN Xian-hui, HAO Jun
(The Institute of Seawater Desalination and Multipurpose Utilization, SOA <Tianjin>, Tianjin 300192, China)

Abstract: Based on charge property of membrane surface characterized by Zeta potential method, the effects of adsorption behavior of single humic acid or coexisting with Ca^{2+} on Zeta potential of ultrafiltration membrane surface and the change of membrane flux were analyzed, which desired to further understand the interaction between humic acid and membrane, explain the mechanism of ultrafiltration membrane fouling, and provide a new and effective way to characterize the fouling resistance of ultrafiltration membrane. The results showed that under the condition of neutral solution, the surface ζ of PVDF ultrafiltration membrane was less than zero, which indicated that the conductivity was negative. The adsorption of humic acid resulted in a significant decrease of membrane flux, while the Zeta potential changed significantly. With the increase of humic acid concentration, Zeta negative potential increased. The addition of Ca^{2+} accelerated the adsorption of humic acid, and it neutralized the negative charge absorbed by the membrane surface and impaired the electrostatic repulsion between membrane and humic acid molecules. As a result, the adsorption increased, membrane flux decreased, and membrane fouling was accelerated.

Key words: Zeta potential; ultrafiltration membrane; humic acid; adsorption fouling; characterization of membrane performance

基金项目: 国家科技支撑计划项目(2014BAB06B00); 中央级公益性科研院所基本科研业务费专项资金资助项目(K-JBYWF-2015-T15)

超滤膜技术不仅可以高效去除水体中的颗粒物、胶体、大分子有机物和微生物等污染物质,而且具有出水水质稳定、节能环保等特点,可以有效解决目前面临的水质恶化和人们对优质水质的需要。然而,超滤过程中存在的膜污染问题会显著降低膜分离效率、缩短膜元件寿命、增加膜技术成本,制约了超滤膜的大规模应用,且膜的吸附现象是造成膜污染的关键^[1]。腐殖酸作为具有代表性的溶解性有机物,广泛存在于天然水体中,对水质的影响很大。由于腐殖酸通常表现出强吸附的性质,因此被认为是造成超滤膜不可逆污染的主要物质。

膜污染过程不仅与污染物的特性有关,而且与膜表面的物理化学性质也密切相关。其中,膜表面的荷电性能影响膜的分离透过性和耐污染性等,目前在膜运行过程中往往关注操作条件的优化,却忽视了膜表面的荷电性能。腐殖酸以芳香环为核心,带有羧基、醇羟基、酚羟基和氨基等多种官能团,一般在水体中呈负电性。相比于范德华力和溶剂化作用,腐殖酸与膜之间的静电作用占主导地位,这对腐殖酸的分离和膜污染的产生有很大的影响。

笔者通过 Zeta 电位表征膜表面的荷电性能,分析单一腐殖酸或与 Ca^{2+} 共存体系下的吸附行为对超滤膜表面 Zeta 电位的影响,弥补仅从膜通量衰减的宏观角度评价膜污染程度的单一性,揭示 Zeta 电位作为评价超滤膜表面受污染程度的有效性,对于阐释水体中腐殖酸对超滤膜污染的作用机理,以及预防和控制膜污染具有重要的价值和意义。

1 试验材料与方法

1.1 试验材料

试验选用 PVDF 中空纤维超滤膜,切割分子质量为 20 ku,内、外径分别为 800、1 200 μm 。PVDF 的 C—F 键非常稳定,无可离子化基团,可以忽略膜的固有电荷。

试验试剂:腐殖酸、氯化钾、无水氯化钙均为优级纯;1% 盐酸、0.1 mol/L 的氢氧化钠溶液,用于调节体系 pH 值;试验用水均为 Millipore 超纯水。

SurPass 固体表面电位分析仪:主要包括可调狭缝样品池(10 mm × 20 mm)、Ag/AgCl 电极以及自动电位滴定系统;压力表量程为 0 ~ 0.25 MPa,精度为 0.4 级;流量计的精度为 2.5 级;Leica DM 2500M 万能金相显微镜。

自制超滤膜测试装置如图 1 所示。

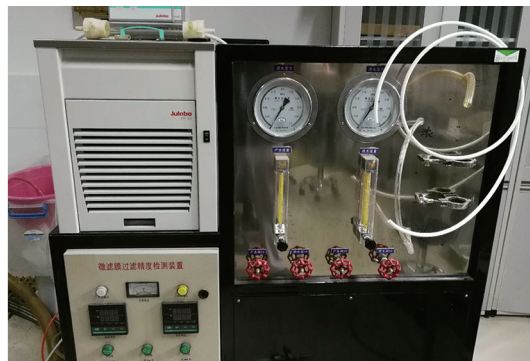


图 1 超滤膜测试装置照片

Fig. 1 Photo of ultrafiltration membrane test equipment

1.2 试验方法

1.2.1 Zeta 电位测试

膜与溶液接触时,在膜-液界面处可形成双电层,即扩散层与致密层,两层之间的分界处为滑动面,位于滑动面上的电位,即 Zeta 电位,可以通过电动学的方法测定,进而表征膜表面的荷电性能。

采用流动电流的方式,利用固体表面电位分析仪,首先裁取膜样品分别整齐排在 10 mm × 20 mm 的样品池上,然后连接电极,设定冲洗压力为 10 kPa,测试压力为 30 kPa,调节狭缝间距至 90 ~ 110 μm ,测试流速曲线(Flow Check),如果 Flow Check 两条线重合性较好,说明测试条件较佳,以 0.001 mol/L 的 KCl 电解质溶液为测试液在室温下进行试验,测试时每个方向重复两次,结果取平均值。

1.2.2 超滤过程

先将膜样品用超纯水洗净,然后连接于膜测试装置中,在 0.150 MPa 下预压 30 min 后,在 0.100 MPa 下测试膜的纯水通量为 292 L/($\text{m}^2 \cdot \text{h}$)。储液槽中盛放配制好的腐殖酸溶液,使压密化的测试膜在 0.100 MPa 跨膜压差下错流运行,水温稳定在 $(25 \pm 0.5)^\circ\text{C}$,膜面流速不低于 2 m/s。为了保持料液中物质的浓度稳定,使渗透液循环,每 10 min 记录超滤膜的通量。

1.2.3 吸附行为

分别配制 2、5、10 mg/L 的腐殖酸和 1 mmol/L 的 Ca^{2+} + 5 mg/L 的腐殖酸溶液作为原水,考察 60 min 超滤过程中的吸附行为造成的通量和超滤膜表面 Zeta 电位的变化,从而分析膜污染。

2 结果与讨论

2.1 超滤膜等电位点

测试 PVDF 膜在 pH 值为 3 ~ 10 下的 Zeta 电

位,作 pH- ζ 曲线,当 $\zeta=0$ 时,所对应的 pH 值即为 PVDF 膜的等电位点 (IEP),见图 2。可以看出,当 pH 值低于 IEP 时,膜带正电, ζ 随 pH 值的减小而升高。当 pH 值高于 IEP 时,膜带负电, ζ 随 pH 值的增大而下降,并逐渐趋于稳定。可见, H^+ 对超滤膜表面 Zeta 电位的影响比 OH^- 大。在 IEP 附近,荷电作用消失,不同体系的膜渗透性均达到最大值,截留率达到最小值^[2]。PVDF 材料本身呈电中性,但是,在中性溶液条件下 (pH 值为 6.5~7.5), $\zeta < 0$,电性为负,这是由于溶液中的阳离子较阴离子容易水合,阴离子容易吸附到膜表面使其带负电荷。

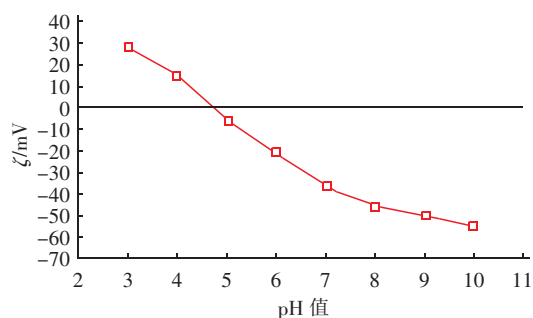


图2 PVDF膜等电位点曲线

Fig. 2 Isopotential point curve of PVDF membrane

2.2 腐殖酸对膜表面Zeta 电位的影响

当腐殖酸浓度分别为 2、5 和 10 mg/L 时, PVDF 超滤膜运行 60 min 过程中膜通量的变化见表 1。

表1 腐殖酸对膜通量的影响

Tab. 1 Effects of humic acid on membrane flux

		$L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$					
项 目		10 min	20 min	30 min	40 min	50 min	60 min
腐殖酸/ ($mg \cdot L^{-1}$)	0	300	295	290	290	285	280
	2	260	240	220	210	205	200
	5	240	210	190	170	165	160
	10	200	180	160	150	140	135

从表 1 可以看出,不同浓度的腐殖酸严重影响膜通量,相同时间下膜通量随着腐殖酸浓度的增加而大幅下降。同一腐殖酸浓度下,经过 40 min 的运行,膜通量趋于稳定。相比于不投加腐殖酸,60 min 内,腐殖酸浓度分别为 2、5 和 10 mg/L 时膜通量分别下降了 28.57%、42.86% 和 51.78%,腐殖酸的浓度越高,膜通量下降越严重,这是由于腐殖酸在溶液中的存在形式为似胶束结构的疏松聚集体,可形成胶团或聚合物,表现出了胶体粒子的特性,使得膜和腐殖酸的相互作用很大,导致吸附污染较重,膜通量衰减。

图 3 为腐殖酸对膜表面 Zeta 电位的影响。可以看出,腐殖酸的吸附改变了膜表面的荷电性能,引起了 Zeta 电位的显著变化。随着腐殖酸浓度的增加,膜表面吸附更多带负电的腐殖酸,导致膜表面电位变得更负,表明腐殖酸容易吸附到膜表面,其所带的负电官能团起了较大的作用。吸附初期,电位向负方向移动明显,经过一段时间后电位趋于稳定,同膜通量的变化极为相似。Zeta 电位对于膜污染过程十分敏感,可以通过 Zeta 电位的变化分析膜污染的程度,同时 Zeta 电位能提供更为微观的信息,有助于深入了解膜与物质间的作用机制。

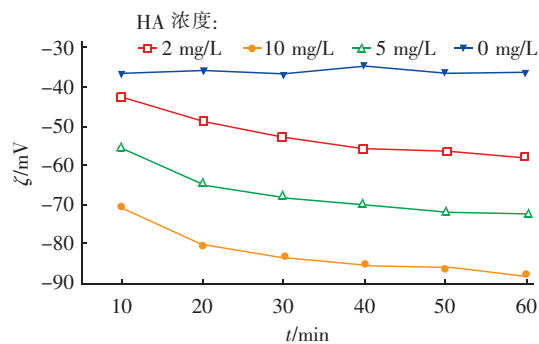


图3 腐殖酸对膜表面 Zeta 电位的影响

Fig. 3 Effects of humic acid on Zeta potential of membrane surface

2.3 Ca^{2+} 对膜表面Zeta 电位的影响

向浓度为 5 mg/L 的腐殖酸水样中添加 1 mmol/L 的 Ca^{2+} ,膜通量的变化如图 4 所示。

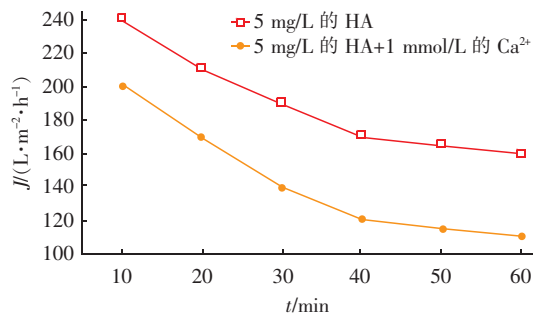


图4 添加 Ca^{2+} 后腐殖酸对膜通量的影响

Fig. 4 Effects of humic acid on membrane flux after addition of Ca^{2+}

从图 4 可以看出,腐殖酸和 Ca^{2+} 的协同作用对超滤膜的膜通量影响显著,加重了超滤膜污染。在前 40 min,膜通量锐减,随着超滤过程的进行,通量下降的幅度逐渐减少,最后趋于稳定。相较于未添加污染物的超滤膜,在 60 min 内添加 Ca^{2+} 后的膜通量下降了 60.71%,而仅含有腐殖酸的膜通量下降

了 42.86%。由于腐殖酸分子链上含有—COOH 和—OH 等易解离官能团, Ca^{2+} 的添加起到连接作用,既能与腐殖酸络合,又能与超滤膜表面的静电键结合,形成较大的聚合物,从而更容易吸附到膜表面和膜孔内,致使膜通量锐减,然而随着时间的延长,凝胶层浓度增加,形成的结构变得致密,滤阻变大,使膜通量下降缓慢并趋于稳定。

在腐殖酸浓度为 5 mg/L 的条件下,10、20、30、40、50 和 60 min 的 ζ 电位分别为 -55.67、-64.81、-68.24、-70.21、-72.14 和 -72.36 mV。5 mg/L 的腐殖酸 + 1 mmol/L 的 Ca^{2+} 在相应时间内的 ζ 电位分别为 -50.12、-46.26、-43.65、-42.46、-40.12 和 -38.34 mV。可以看出,在无 Ca^{2+} 存在的情况下,腐殖酸吸附到膜表面,使膜带有很强的负电荷。加入 Ca^{2+} 以后,部分 Ca^{2+} 与腐殖酸反应形成络合物,增强了分子的屏蔽作用,另外部分游离态的 Ca^{2+} 又可以中和膜表面吸附的负电荷,使膜表面 Zeta 电位向正方向移动,降低荷电强度,从而削弱膜表面和腐殖酸分子之间的静电排斥作用,导致腐殖酸更多地吸附到膜表面,造成膜通量的衰减,加重了膜污染^[3]。

3 结论

膜表面的荷电变化可以显著影响膜的分离透过性能和耐污染能力,因此 Zeta 电位可以作为评价膜荷电性能的参数。相比于范德华力和溶剂化作用,腐殖酸与膜之间的静电作用占主导地位,对超滤膜污染有很大影响。通过流动电位方式测试 PVDF 膜的 Zeta 电位,在中性溶液中, $\zeta < 0$, 电性为负,当 pH 值低于 IEP 时,膜带正电,当 pH 值高于 IEP 时,膜带负电, H^+ 对超滤膜表面 Zeta 电位的影响比 OH^- 大。腐殖酸的吸附导致膜通量大幅衰减,同时 Zeta 电位变化明显,随着腐殖酸浓度的增加,膜表面吸附更多带负电的腐殖酸,导致膜表面电位变得更负。在腐殖酸与 Ca^{2+} 的共存体系中, Ca^{2+} 起到连接作用,既可与腐殖酸反应形成络合物,增强分子间的屏蔽作用,加速聚合物的生成,同时也可以中和膜表面所吸附的负电荷,削弱膜表面和腐殖酸分子之间的静电排斥作用,导致吸附作用增强,膜通量下降,加

重膜污染。Zeta 电位对于膜污染过程十分敏感,完全可以基于 Zeta 电位法来评价膜污染,以深入分析膜与物质间的作用机制,阐释超滤膜污染的作用机理,为预防和控制膜污染提供参考。

参考文献:

- [1] 王旭亮,潘献辉,张艳萍. 酸碱腐蚀对中空纤维超滤膜力学性能的影响[J]. 中国给水排水,2013,29(17):89-92.
Wang Xuliang, Pan Xianhui, Zhang Yanping. Effects of acid and alkali corrosion on mechanical properties of hollow fiber ultrafiltration membrane[J]. China Water & Wastewater, 2013, 29(17):89-92 (in Chinese).
- [2] 王旭亮,郑睿,赵静红,等. 中空纤维膜表面 Zeta 电位检测技术[J]. 净水技术,2016,35(6):75-77,83.
Wang Xuliang, Zheng Rui, Zhao Jinghong, et al. Detection technology of surface Zeta potential for hollow fiber membrane[J]. Water Purification Technology, 2016, 35(6):75-77,83 (in Chinese).
- [3] Katsoufidou K S, Sioutopoulos D C, Yiantisios S G, et al. UF membrane fouling by mixtures of humic acids and sodium alginate: Fouling mechanisms and reversibility[J]. Desalination, 2010, 264(3):220-227.



作者简介:王旭亮(1985—),男,天津人,硕士,工程师,主要研究方向为液体分离膜性能测试。

E-mail: wangxuliang_vip@ sina. com

收稿日期:2018-04-17