

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2022.03.006

甜菜碱接枝复合膜在FOMBR中的膜污染研究

刘彩虹¹, 刘乾亮², 宋丹³, 林旭¹, 聂铮¹, 周艺凡¹,
何强¹, 马军³, 庞雪玲⁴, 刘浪¹

(1. 重庆大学环境与生态学院 三峡库区生态环境教育部重点实验室, 重庆 400045; 2. 哈尔滨理工大学 化学与环境工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150040; 3. 哈尔滨工业大学环境学院 城市水资源与水环境国家重点实验室, 黑龙江 哈尔滨 150090; 4. 中国市政工程华北设计研究总院有限公司, 天津 300381)

摘要: 正渗透膜生物反应器(FOMBR)凭借其比传统膜生物反应器(MBR)更好的出水水质、更低的工艺能耗以及更小的膜污染趋势,受到越来越多的关注。然而,无法避免的膜污染仍是制约FOMBR推广应用的关键问题。为此,采用典型两性离子聚合物——聚磺酸甜菜碱(pSBMA)对FOMBR中常用的聚酰胺复合膜(TFC膜)进行抗污染改性。研究表明,pSBMA在膜表面的接枝形成了一层较为致密的聚合物层,可显著提高膜表面的亲水性,接触角较原膜降低了47%。在FOMBR运行过程中,与TFC膜相比,TFC-pSBMA改性膜的通量衰减明显减缓,当过膜水量为800 mL时,通量衰减降低26%,pSBMA的存在可使膜表面与污染物间的作用力降低61%,表现出显著的抗污染特性。TFC-pSBMA改性膜的耐污性归因于改性对膜表面亲水性的提高、粗糙度的降低、荷电性的压缩,以及膜表面羧基浓度降低对架桥作用的削弱等综合作用。

关键词: 正渗透膜生物反应器; 聚酰胺复合膜; 抗污染性; 甜菜碱

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2022)03-0035-08

Fouling Behavior of Betaine-grafted Thin-film Composite Membrane in Forward Osmosis Membrane Bioreactor

LIU Cai-hong¹, LIU Qian-liang², SONG Dan³, LIN Xu¹, NIE Zheng¹,
ZHOU Yi-fan¹, HE Qiang¹, MA Jun³, PANG Xue-ling⁴, LIU Lang¹

(1. Key Laboratory of the Three Gorges Reservoir Region's Eco-Environment <Ministry of Education>, College of Environment and Ecology, Chongqing University, Chongqing 400045, China; 2. School of Chemical and Environmental Engineering, Harbin University of Science and Technology, Harbin 150040, China; 3. State Key Laboratory of Urban Water Resource and Environment, School of Environment, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China; 4. North China Municipal Engineering Design & Research Institute, Tianjin 300381, China)

基金项目: 国家自然科学基金青年基金资助项目(52100024); 哈尔滨工业大学城市水资源与水环境国家重点实验室开放基金资助项目(QAK202111); 国家重点研发计划项目(2018YFC1903203); 重庆市技术创新与应用发展专项重点项目(cstc2019jsx-tjsbX0002); 黑龙江省博士后科研启动资助金项目(LBH-Q18066); 污染控制与资源化研究国家重点实验室开放基金资助项目(PCRRF19038)

通信作者: 刘彩虹 E-mail: caihong.liu@cqu.edu.cn

Abstract: Forward osmosis membrane bioreactor (FOMBR) has attracted increasing attention due to its better effluent quality, lower energy consumption and less membrane fouling potential than traditional membrane bioreactor (MBR). However, the inevitable membrane fouling is still a key problem restricting the popularization and application of FOMBR. Therefore, the polyamide thin-film composite (TFC) membrane commonly used in FOMBR was modified by the zwitterionic polymer polysulfobetaine (pSBMA). The grafting of pSBMA on the membrane surface formed a dense polymer layer, which significantly improved the hydrophilicity of the membrane surface and reduced the contact angle by 47% compared with the original membrane. During FOMBR operation, flux decline of the modified TFC-pSBMA membrane was significantly slower than that of TFC membrane, and it decreased by 26% after collecting 800 mL of permeate water. The presence of pSBMA reduced the force between the membrane surface and foulants by 61%, showing a significant anti-fouling resistance. The anti-fouling property of the modified TFC-pSBMA membrane was attributed to the comprehensive effects of membrane hydrophilicity enhancement, membrane roughness reduction, surface charge compression and decreased bridging effect induced by low carboxylic group concentration on the membrane surface.

Key words: forward osmosis membrane bioreactor; polyamide thin-film composite membrane; anti-fouling; betaine

正渗透膜生物反应器(FOMBR)是将正渗透(FO)与膜生物反应器(MBR)相结合的污水处理技术。在FOMBR工艺中,首先采用持续曝气的方式对活性污泥生物反应器供氧,然后采用FO技术,在渗透压驱动作用下,将水从原料液一侧通过半透膜渗透到汲取液一侧,被稀释的汲取液再经由再生工艺(如反渗透、蒸馏)处理,得到再生水^[1-2]。与采用压力驱动的微滤(MF)或超滤(UF)膜的传统MBR相比,FOMBR具有更高的溶质截留率,可以有效去除污水中99%的有机物和98%的氨氮^[3],出水水质更好。此外,由于FO采用渗透压作为驱动力,膜单元具有更低的污染风险,反冲洗投入更少,能耗更低^[4]。然而,尽管相较于传统MBR,FOMBR具有低污染风险,但在运行条件不利的情况下,比如低曝气强度、高进水盐分、生物反应器中的盐分积累等情况存在时,膜污染仍会加剧,从而降低产水量、缩短膜的使用寿命、增加运行能耗等^[5-7]。因此,FO膜污染控制问题仍是FOMBR推广应用面临的挑战之一^[8-9]。

近年来,聚酰胺复合薄膜(TFC膜)因其优良的透水性和脱盐性,已成为FOMBR应用最为广泛的FO膜之一。TFC膜主要包含两层:下层的多孔支撑层(多为聚砜层)和上层的二胺与三酰氯界面聚合形成的无孔致密聚酰胺层。TFC膜表面聚酰胺层因

其材料本身固有的物理化学性质,如疏水性、高粗糙度、富含羧基等,极易遭受污染物的侵袭。当FOMBR处理高浓度有机废水时,往往需要频繁的膜清洗,大大降低了工艺性能、增加了运行成本。因此,FOMBR中TFC膜污染的控制一直是近年来研究的重点和热点^[10]。从分子水平来说,当污染物分子与膜表面有更高的亲和力时,会在膜表面不断吸附和累积,造成膜孔阻塞和表面覆盖。基于此,通过修饰亲水性材料对膜表面进行改性,提高膜表面亲水性,增加膜对水的表面亲和力,以及对污染物的空间壁垒,可有效降低膜污染^[11]。聚乙二醇(PEG)作为典型的亲水性聚合物材料,呈电中性,可通过氢键与水分子结合,有效提高膜表面亲水性,降低污染物的非特异性吸附。然而,PEG容易在复杂的介质中被氧化,不利于长期应用^[12]。近年来,两性离子聚合物因其高度亲水、耐受性好、环境稳定性高等优点,成为抗污染改性研究的热点。两性离子聚合物含有等量的正电和负电基团,整体呈电中性,可通过静电作用与水分子结合,形成稳固的水合层^[13]。另外,水合层的位阻效应使得两性离子聚合物能够有效降低污染物的吸附靠近。这一系列优点使得两性离子聚合物替代PEG,成为优良的表面抗污染改性材料^[14]。

笔者采用高度可控的原子转移自由基聚合反

应(ATRP),在TFC膜上接枝常用的两性离子聚合物聚磺酸甜菜碱(pSBMA),以提高膜的耐污性。首先,通过对比改性前后膜的基本特征,证实pSBMA在膜表面的成功修饰;然后,考察改性膜在FOMBR运行过程中的抗污染性;最后,基于膜表面与污染物之间的微观作用力,结合膜表面的亲疏水性、粗糙度和荷电性等基本特性,揭示pSBMA改性膜的抗污染机理。

1 材料与方法

1.1 实验材料与药品

实验采用商品化的正渗透聚酰胺复合薄膜作为原膜,使用前,首先将膜放置于25%的异丙醇溶液中浸泡30 min,以去除商品膜表面的涂层,再用去离子水充分润洗,于冰箱中4℃下保存。两性离子聚合物采用聚磺酸甜菜碱,相应单体为磺基甜菜碱丙烯酸甲酯(SBMA),购自Sigma-Aldrich化学试剂公司。膜改性实验采用的其他试剂有:盐酸多巴胺(>99.8%),N,N-二甲基甲酰胺(DMF,99.8%),2-溴异丁酰溴(98%),三乙基胺(>99%),三羟甲基氨基甲烷(>99.8%),异丙醇(70%),氯化铜(99%),L-抗坏血酸(≥98%),均购自Sigma-Aldrich化学试剂公司。去离子水来自Milli-Q超纯水净化系统。

1.2 膜表面改性方法

实验采用表面引发的原子转移自由基聚合反应(ATRP),在膜表面接枝典型的两性离子聚合物聚磺酸甜菜碱,膜改性流程如图1所示。

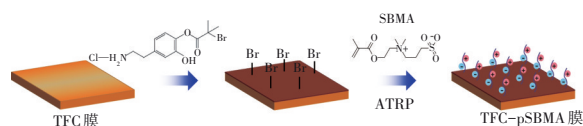


图1 TFC膜表面接枝pSBMA流程

Fig.1 Schematics of TFC membrane modification with pSBMA grafting

膜改性可分为两步:①通过多巴胺的自聚合反应将含溴的引发剂修饰在膜表面。首先配制2.1 mmol的多巴胺盐酸盐溶解于40 mL的DMF溶液中,通入氮气20 min,注入2-溴异丁酰溴(1.05 mmol,0.26 mL)和三乙基胺(1.05 mmol,0.3 mL),生成多巴胺耦合的引发剂;在氮气保护下持续搅拌3 h,将溶液倒入三羟甲基氨基甲烷缓冲液,混合后迅速与膜表面接触,反应15 min,通过多巴胺的自聚合作用,在膜表面修饰引发剂。②通过ATRP反应在引

发剂的基础上接枝pSBMA。将SBMA溶于1:1的水相异丙醇溶液(约56 mmol,200 mL),通入氮气10 min,加入氯化铜催化复合物,引入修饰了引发剂的膜,继续通入氮气10 min,加入10 mL、0.1 g/mL的抗坏血酸溶液,引发ATRP聚合反应,反应时间为1 h;反应完成后,用去离子水冲洗膜,得到聚磺酸甜菜碱接枝的改性膜(TFC-pSBMA膜)。

1.3 膜基本特性表征

采用扫描电子显微镜(SEM)表征膜表面形貌,测试前利用离子溅射仪对膜表面镀铬10~15 nm,电镜测试加速电压为5~10 kV。通过原子力显微镜(AFM)采用轻敲模式分析膜表面粗糙度,每个膜样品随机测试6个不同表面位置取平均值,测试粗糙度参数包括均方根粗糙度(R_q)和平均粗糙度(R_a)。通过傅里叶变换红外光谱仪(ATR-FTIR)表征膜表面的化学官能团。采用接触角测定仪,通过固着液滴法,对膜表面的亲疏水性进行表征,每个膜样品随机测试6个不同表面位置取平均值。采用膜流动电位分析仪(KEA)测定膜表面的Zeta电位,测试电解质溶液为1 mmol/L KCl和0.1 mmol/L KHCO_3 的混合溶液,测定pH值为3~9。采用正渗透四步法表征膜改性前后的传质特性,测试参数包括水渗透系数(A)、盐渗透系数(B)和结构参数(S)^[15]。

1.4 FOMBR装置及运行工况

实验采用的FOMBR装置如图2所示。

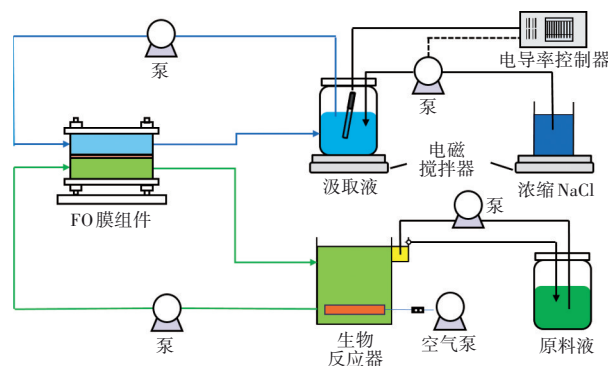


图2 FOMBR实验装置

Fig.2 Diagram of FOMBR

取某污水厂二沉池的回流污泥作为FOMBR系统进水并开始进行曝气,同时作为外置式正渗透膜组件的原料液,而在正渗透驱动液一侧加入氯化钠溶液。膜样品的有效测试面积为20.02 cm²,活性面向原料液侧。通过蠕动泵调节流速,使原料液和驱动液分别在膜组件内的膜两侧错流循环,原料液

中的水在渗透压差的驱动下进入汲取液。通过监测汲取液的电导率,进行自动补偿加料,使汲取液的浓度保持恒定,通过监测质量变化来计算水通量。采用低温恒温槽控制系统温度为 $(30.0 \pm 1.0)^\circ\text{C}$,汲取液和进料液的错流速度为 20 cm/s 。为了便于比较原膜和改性膜在污染阶段的通量衰减趋势,调节NaCl汲取液的浓度 $(0.190\sim 0.195\text{ mol/L})$ 使初始通量为 $10\text{ L}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ 。活性污泥的基本参数:COD=22 498 mg/L,MLVSS=3.66 g/L,MLSS=7.89 g/L,电导率=1.72 mS/cm。

根据电子天平实时采集的驱动液质量变化,按式(1)计算水通量 J_w 。

$$J_w = \frac{\Delta W}{\rho \cdot S \cdot t} \quad (1)$$

式中: J_w 为正渗透膜的水通量, $\text{L}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$; ΔW 为驱动液质量的增加量,kg; ρ 为水的密度,kg/L; S 为膜的有效面积, m^2 ; t 为正渗透膜分离时间,h。

1.5 膜表面与污染物之间的作用力评价

为了进一步阐述改性膜的抗污染机理,实验采用原子力显微镜,从微观角度定量评价膜表面与污染物之间的相互作用力。通常,有机污染物富含羧基,实验采用含羧基的CML颗粒($4\text{ }\mu\text{m}$,羧基浓度为 $19.5\text{ }\mu\text{mol/g}$)作为代表污染物。首先将CML颗粒修饰于AFM探针上,通过操作探针靠近或远离膜表面,模拟污染物与膜之间的相互作用。测试溶液:50 mmol/L NaCl和0.5 mmol/L CaCl_2 的混合液,每个膜样品至少测试5个区域,每个区域测试50组。

2 结果与讨论

2.1 膜表面特性

2.1.1 膜表面形貌

首先采用扫描电镜成像技术,对pSBMA接枝前后膜的表面形貌进行了表征,结果如图3所示。

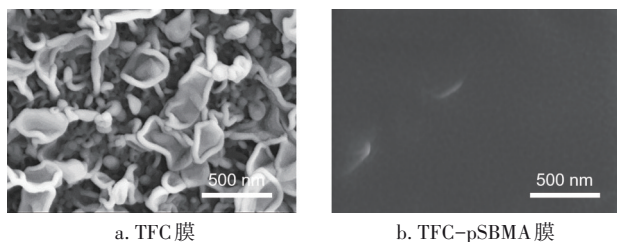


图3 TFC膜和TFC-pSBMA膜表面的SEM图像

Fig.3 SEM images of surface layer of TFC membrane and TFC-pSBMA membrane

接枝pSBMA前,TFC膜表面呈显著的“山脊-山谷”特征,为典型聚酰胺的形貌特点。接枝pSBMA后,与基膜相比,膜表面覆盖了一层平滑的聚合物层,说明1 h的ATRP聚合反应使得pSBMA在膜上生长覆盖,形成了均匀的两性离子聚合物层。

2.1.2 膜表面粗糙度

图4为原膜和改性膜表面的AFM图像及相应的粗糙度参数。对于TFC原膜,均方根粗糙度 $R_q=93\text{ nm}$,平均粗糙度 $R_a=76\text{ nm}$ 。当通过ATRP接枝上两性离子聚合物pSBMA后,由于聚合物分布致密,膜表面明显变光滑,膜表面粗糙度显著降低,均方根粗糙度 $R_q=77\text{ nm}$,平均粗糙度 $R_a=62\text{ nm}$ 。通过t检验分析,原膜和改性膜的粗糙度在数理统计上呈显著性差异,表明两性离子聚合物pSBMA的接枝显著降低了膜表面的粗糙程度。

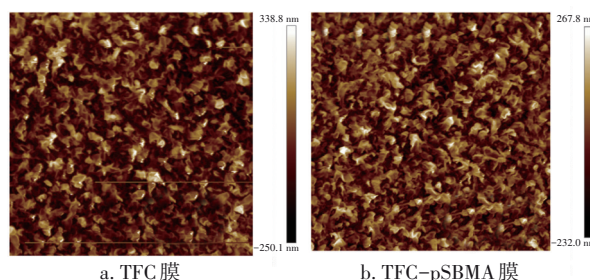


图4 TFC膜和TFC-pSBMA膜表面的AFM形貌图和粗糙度

Fig.4 AFM images and surface roughness of TFC membrane and TFC-pSBMA membrane

2.1.3 膜表面官能团

为了进一步证实改性膜上pSBMA的成功接枝,采用傅里叶红外光谱仪分析改性前后膜表面官能团的变化,结果见图5。仪器上带有含ZnSe晶体的衰减全反射装置(ATR),可增强样品信号强度。

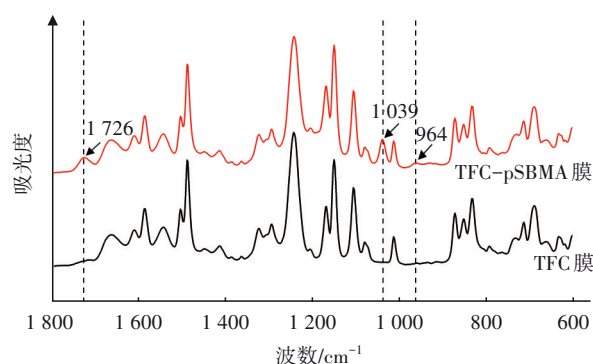


图5 膜表面的ATR-FTIR扫描图谱

Fig.5 ATR-FTIR spectra of TFC membrane surface and TFC-pSBMA membrane surface

由图5可知,当膜表面修饰pSBMA聚合物后,在波数为1 726、1 039、964 cm^{-1} 处有明显的新峰出现,分别对应的是羰基、磷酸基和季胺基,均为两性离子聚合物pSBMA的代表性基团,因此,红外光谱分析结果进一步证实了pSBMA在膜表面的成功接枝。

2.1.4 膜表面的亲疏水性

为了表征膜改性前后表面亲疏水性的变化,进行了接触角的测试。结果表明,TFC膜本身具有一定的亲水性,接触角约为 38° ;当接上pSBMA后,由于两性离子聚合物本身的强水合能力,膜表面的亲水性显著增强,接触角为 20° 左右,与原膜相比下降了约47%。t检验结果表明,与原膜相比,改性膜的亲水特性有显著性提高。由此说明两性离子聚合物pSBMA的接枝能够大大增强膜表面的亲水性。

2.1.5 膜表面荷电性

TFC和TFC-pSBMA膜表面的Zeta电位在pH值为3~9范围内的变化趋势如图6所示。

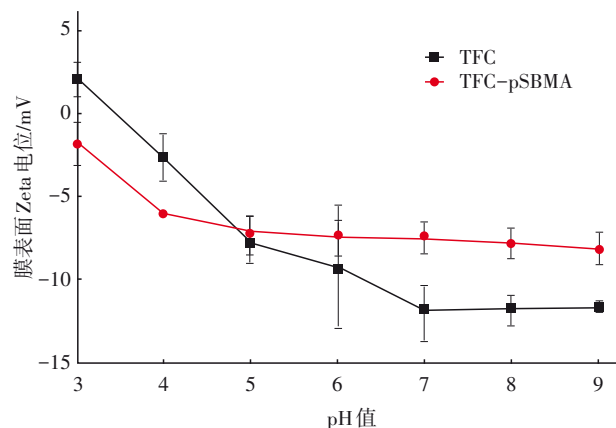


图6 TFC膜与TFC-pSBMA膜表面Zeta电位随pH值的变化

Fig.6 Zeta potentials of TFC membrane surface and TFC-pSBMA membrane surface at different pH values

TFC膜表面的聚酰胺层一般通过三酰氯和二胺界面聚合反应生成,在界面聚合过程中,活性层表面没有反应完全的酰氯基发生水解反应形成羧基,同时,膜表面含有一定数量未反应的氨基。对于TFC原膜,当pH值 <3.4 时,羧基和氨基均以质子化的形式存在,膜表面带正电,随着pH值的逐渐升高,羧基发生去质子化,使膜表面呈负电性。总体而言,随着pH值的逐渐升高,膜表面电位从正电降为负电。当在膜表面接枝上电中性的pSBMA后,膜表面带电性被压缩,这主要是由于膜表面的羧基被

pSBMA覆盖,而pSBMA本身含有等量的正电和负电基团,整体呈电中性,能有效降低膜表面的电荷密度。

2.2 膜传质性能

膜的传质性能意义重大,保证膜传质不被减弱是抗污染改性方法的一个重要评价标准。对于正渗透膜,常用的传质指标包括水渗透系数(A)、盐渗透系数(B)和结构参数(S)。其中,水渗透系数用来评估膜的过水性能,盐渗透系数用来评估膜对盐的选择性,结构参数用来评价支撑层的结构特性。

本研究采用经典的正渗透四步法对膜的传质参数进行测试,得到TFC原膜和TFC-pSBMA改性膜的A、B、S值。原膜的水渗透系数为 $(58.2 \pm 15.8) \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{MPa})$,改性后TFC-pSBMA膜的水渗透系数有轻微降低,为 $(45.4 \pm 17.8) \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{MPa})$,这主要归因于聚合物层在膜表面的涂覆对水流有一定的阻碍作用,但降低并不显著;对于盐的选择性,膜改性后变化不大,TFC原膜的盐渗透系数为 $(1.49 \pm 0.39) \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,改性后TFC-pSBMA膜的盐渗透系数为 $(1.64 \pm 0.82) \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。对于结构参数,原膜为 $(474 \pm 65.08) \mu\text{m}$,当膜表面修饰上一层pSBMA后,膜的结构参数有轻微的上升,但并不显著,为 $(523 \pm 90.20) \mu\text{m}$ 。t检验表明,膜改性对原膜的传质性能没有显著性影响($p > 0.05$),即本研究采用的pSBMA接枝对TFC膜表面涂覆的改性方式不会破坏膜的完整性和选择性。

2.3 改性对膜通量衰减的影响

采用FOMBR考察原膜和改性膜的动态膜污染行为。将污水厂回流活性污泥作为进料溶液引入生物反应器中,并通过正渗透装置对水进行回收。开始污染前,将两种不同浓度的NaCl溶液用作进料液和汲取液,稳定初始水通量。进料溶液中的NaCl浓度设定为与回流活性污泥相同的电导率($1.72 \text{ mS}/\text{cm}$),调节汲取溶液的浓度使初始通量为 $10 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。汲取溶液和进料溶液的错流速度设置为 $20 \text{ cm}/\text{s}$,温度保持在 $(30.0 \pm 1.0)^\circ\text{C}$ 。运行1 h后,NaCl进料溶液被来自曝气生物反应器的回流活性污泥替代,开始污染实验。

图7为收集800 mL渗透液时TFC原膜和TFC-pSBMA改性膜的通量衰减情况。可知,随着出水体积的增加,原膜和改性膜均受到了不同程度的污染,纯水通量呈现下降趋势。当收集到800 mL渗透

液出水时,对于TFC膜,膜污染导致的通量衰减约为62%,而pSBMA改性后的膜通量衰减明显减缓,为46%。膜通量衰减趋势证实了两性离子聚合物pSBMA在膜表面的接枝可有效改善膜的耐污染性能,在FOMBR运行中显著减轻膜污染。值得注意的是,这里采用的pSBMA聚合分子层是经过1 h的原子转移自由基聚合反应得到的,因此,在以后的研究中,可以通过改变聚合反应时间来优化实验条件,从而在保证膜传质性能不受影响的情况下,进一步提高抗污染能力。实验过程中,两种膜对COD的截留率均接近100%。

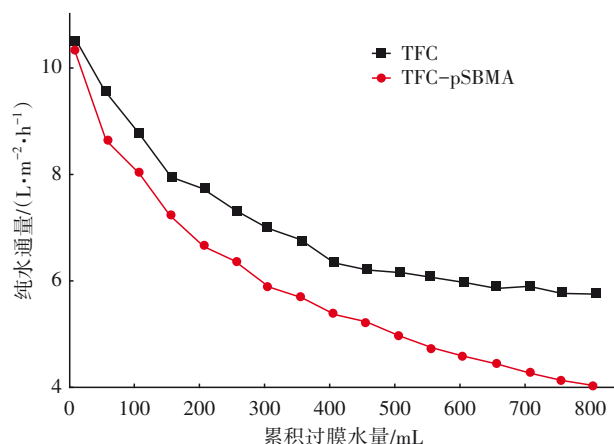


图7 TFC膜和TFC-pSBMA膜的水通量衰减趋势

Fig.7 Water flux decline of TFC membrane and TFC-pSBMA membrane

2.4 改性膜的抗污染机理

2.4.1 膜表面与污染物之间的作用力

由以上实验结果可知,pSBMA-TFC膜比TFC基膜表现出更为显著的抗污染能力。因此,采用AFM相互作用力实验来研究污染物与膜表面之间在没有水力剪切力影响时的静态作用力,以进一步分析膜污染机理。实验中采用CML颗粒修饰的AFM探针模拟富含羧基的有机污染物分子。大多数有机物富含羧基官能团,而这些羧基会在钙离子存在的情况下通过架桥作用与TFC膜聚酰胺表面的羧基相络合,从而加剧膜污染。因此,在含钙离子的基底溶液中测定膜与污染物之间的作用力,有助于判定主导膜污染的作用力。在AFM相互作用力实验中,采用氯化钠和氯化钙的混合溶液作为测试的背景溶液。

测试得到的基膜与改性膜的AFM相互作用力直方分布图如图8所示(图中“NO”柱表示无相互作用力点位)。

这些直方分布图是膜表面5个随机点所采集的250个作用力汇总分析后绘制而成的。其中, x 轴表示作用力的大小,而 y 轴则是标准化作用力的频率分布。根据Derjaguin近似原理,这个分布图与实际的作用力大小呈正比例关系。

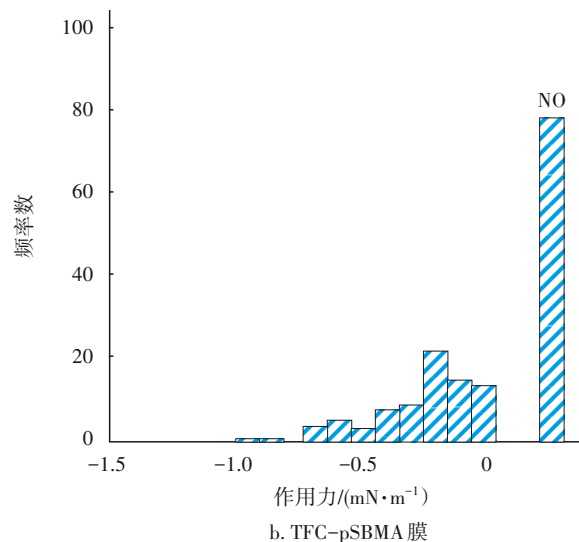
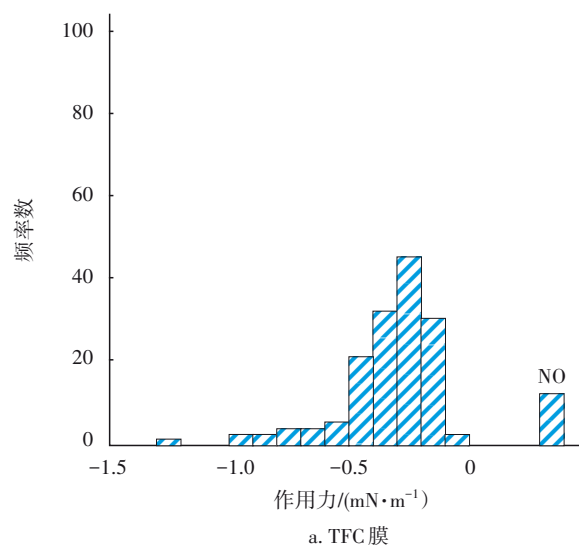


图8 膜表面与污染物分子间的相互作用力分布

Fig.8 Distribution of adhesion forces between foulants and membrane surface

从图8可以看出,总体而言,改性膜的作用力相对于原膜更偏向右侧,也就是作用力更小的方向,表明改性膜具有更好的抗污染性能。进一步分析,原膜的平均作用力为 $(-0.31 \pm 0.2) \text{ mN/m}$,有非常少量的无作用力区域分布。这主要是由于原膜表面富含羧基,在有钙离子存在的情况下,膜上的羧基团会和污染物的羧基团进行架桥,进一步加剧膜污染。当在膜上接枝pSBMA后,膜表面的作用力

分布更集中,往右侧移动,平均作用力为 (-0.12 ± 0.17) mN/m,与原膜相比,降低了61%。由此表明,pSBMA在TFC膜表面的接枝能够显著降低膜与污染物之间的作用力,从而降低膜污染。

2.4.2 膜表面特性对膜污染的作用规律

FOMBR动态污染实验和AFM微观作用力实验证实,相较于TFC原膜,TFC-pSBMA改性膜从宏观和微观角度均表现出显著的抗污染性能。膜表面的亲疏水性、粗糙度与荷电性是影响膜污染的主要因素。此外,TFC膜表面的羧基在钙离子存在时与污染物形成的架桥作用会加剧膜污染。接下来将结合膜的表面特性及污染行为,对改性膜的抗污机理进行深入分析。

由图3可知,在TFC膜表面进行接枝改性后,pSBMA在膜表面的分布可大大降低架桥作用导致的膜污染。同时,膜表面越粗糙,污染物与膜的接触面积就越大,污染也就越严重^[16],pSBMA的接枝显著降低了膜表面的粗糙程度(见图4),从而减轻了膜污染。此外,膜表面的亲疏水性也是评价膜污染的重要指标。由2.1.4节可知,pSBMA的接枝能够大大增强膜表面的亲水性。膜表面亲水性越强,与周围水分子结合形成的水合层越紧密,产生位阻效应,有效阻碍或延缓污染物在膜表面的吸附与积累,从而增强膜的抗污染性能^[17]。膜表面荷电性也是膜污染的关键影响因素。当在膜表面接枝上电中性的pSBMA后,膜表面带电性被压缩(见图6),从而降低膜对污染物的特异性吸附,有助于减轻膜污染。综上,通过对TFC膜表面进行甜菜碱pSBMA的接枝改性,可显著提高膜表面亲水性、降低粗糙度、压缩膜表面电荷,且改性聚合物对羧基的覆盖可降低羧基与钙离子产生的架桥效应,这些作用均可显著降低膜与污染物之间的相互作用力,从而大大减轻膜污染。

3 结论

① 通过表面引发的原子转移自由基反应(ATRP),将两性离子聚合物聚磺酸甜菜碱pSBMA修饰到TFC膜的聚酰胺活性层表面,得到具有抗污染特性的TFC-pSBMA改性膜。

② 聚磺酸甜菜碱pSBMA在膜表面的接枝可形成一层较为致密的聚合物层,对膜表面特性有明显影响,显著提高膜表面亲水性、降低粗糙度、压缩

表面电性、增加特定改性基团等。膜改性对膜本身的传质系数影响不大,水渗透系数有轻微降低,盐渗透系数有轻微升高,但t检验表明变化并不显著。

③ 在FOMBR运行过程中,相较于TFC原膜,TFC-pSBMA改性膜的通量衰减明显减缓,在过膜水量为800 mL时,通量衰减相比原膜减少了26%,大大减轻了膜污染。

④ 通过AFM微观作用力分析可知,膜表面两性离子聚合物的接枝可显著降低膜与污染物的相互作用力,与TFC原膜相比,作用力降低了约61%,表现出显著的抗污染特性。

⑤ 结合膜的污染行为和膜表面特性的变化,可将TFC-pSBMA改性膜的抗污染特性归因于两性离子聚合物对膜表面亲水性的提升、粗糙度的降低、荷电性的压缩,以及膜表面羧基浓度降低对架桥效应的削弱等。

参考文献:

- [1] HOLLOWAY R W, ACHILLI A, CATH T Y. The osmotic membrane bioreactor: a critical review [J]. *Environmental Science: Water Research & Technology*, 2015, 1: 581-605.
- [2] 赵艳晓,王新华,李秀芬. 耦合微滤膜的正渗透膜生物反应器的构建及其运行性能[J]. *环境工程学报*, 2017, 11(4): 1981-1986.
ZHAO Yanxiao, WANG Xinhua, LI Xiufen. Performance of a novel osmotic membrane bioreactor integrating with microfiltration membrane for municipal wastewater treatment [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2017, 11(4): 1981-1986 (in Chinese).
- [3] CORNELISSEN E R, HARMSSEN D, BEERENDONK E F, et al. The innovative osmotic membrane bioreactor (OMBR) for reuse of wastewater[J]. *Water Science and Technology*, 2011, 63(8): 1557-1565.
- [4] 张娟,王博. 正渗透膜生物反应器膜过滤实验研究[J]. *当代化工*, 2020, 49(2): 309-312, 316.
ZHANG Juan, WANG Bo. Experimental study on membrane filtration characteristics in forward osmosis membrane bioreactor [J]. *Contemporary Chemical Industry*, 2020, 49(2): 309-312, 316(in Chinese).
- [5] LI Y, ZHANG B, LI G, et al. Osmotic membrane bioreactor and its hybrid systems for wastewater reuse and resource recovery: advances, challenges, and

- future directions[J]. *Current Pollution Reports*, 2018, 4(1): 23–34.
- [6] 吴安安, 李带, 黄观超, 等. 基于2种材质FO膜对OMBR运行特性影响的研究[J]. *工业水处理*, 2020, 40(10): 63–67.
- WU An'an, LI Dai, HUANG Guanchao, *et al.* Research on influence of two type material of forward osmosis membrane to operating characteristics of the osmotic membrane bioreactor [J]. *Industrial Water Treatment*, 2020, 40(10): 63–67(in Chinese).
- [7] 段文松, 李带, 张方芳, 等. 正渗透膜生物反应器运行过程中溶质反渗透对微生物群落的影响[J]. *化工学报*, 2019, 70(5): 1981–1990.
- DUAN Wensong, LI Dai, ZHANG Fangfang, *et al.* Influence of reverse solute osmosis on microbial community during the operation of forward osmosis membrane bioreactor[J]. *Journal of Chemical Industry and Engineering*, 2019, 70(5): 1981–1990 (in Chinese).
- [8] WANG X, CHANG V W C, TANG C Y. Osmotic membrane bioreactor (OMBR) technology for wastewater treatment and reclamation: advances, challenges, and prospects for the future [J]. *Journal of Membrane Science*, 2016, 504: 113–132.
- [9] HAMID N H A, SMART S, WANG D K, *et al.* Economic, energy and carbon footprint assessment of integrated forward osmosis membrane bioreactor (FOMBR) process in urban wastewater treatment [J]. *Environmental Science: Water Research & Technology*, 2020, 6(1): 153–165.
- [10] 李佳峰. 采用聚合多巴胺对有机膜亲水接枝改性及生物污染特性的研究[D]. 上海: 东华大学, 2016.
- LI Jiafeng. *Hydrophilic Modification and Biofouling Behavior of Organic Membranes Grafted by Polydopamine* [D]. Shanghai: Donghua University, 2016 (in Chinese).
- [11] BANERJEE I, PANGULE R C, KANE R S. Antifouling coatings: recent developments in the design of surfaces that prevent fouling by proteins, bacteria, and marine organisms [J]. *Advanced Materials*, 2011, 23(6): 690–718.
- [12] MISDAN N, ISMAIL A F, HILAL N. Recent advances in the development of (bio)fouling resistant thin film composite membranes for desalination [J]. *Desalination*, 2016, 380: 105–111.
- [13] LIU C, LEE J, MA J, *et al.* Antifouling thin-film composite membranes by controlled architecture of zwitterionic polymer brush layer [J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(4): 2161–2169.
- [14] LIU C, SONG D, ZHANG W, *et al.* Constructing zwitterionic polymer brush layer to enhance gravity-driven membrane performance by governing biofilm formation[J]. *Water Research*, 2020: 115181.
- [15] TIRAFERRI A, YIP N Y, STRAUB A P, *et al.* A method for the simultaneous determination of transport and structural parameters of forward osmosis membranes [J]. *Journal of Membrane Science*, 2013, 444: 523–538.
- [16] WANG J, ZHANG S, WU P, *et al.* In situ surface modification of thin-film composite polyamide membrane with zwitterions for enhanced chlorine resistance and transport properties [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(12): 12043–12052.
- [17] ZHANG S, LY Q V, NGHIEM L D, *et al.* Optimization and organic fouling behavior of zwitterion-modified thin-film composite polyamide membrane for water reclamation: a comprehensive study [J]. *Journal of Membrane Science*, 2020, 596: 117748.

作者简介: 刘彩虹(1988–), 女, 四川成都人, 博士, 讲师, 研究方向为膜法水处理技术。

E-mail: caihong.liu@cqu.edu.cn

收稿日期: 2020-10-16

修回日期: 2021-02-15

(编辑: 刘贵春)