

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2024.23.002

# 次氯酸钠清洗对超滤膜的长期损伤行为

薛冰超<sup>1</sup>, 廖惠琦<sup>1</sup>, 骆政豪<sup>2</sup>, 曹佩<sup>1</sup>, 彭铭鑫<sup>1</sup>, 柳君侠<sup>1</sup>

(1. 广东工业大学 土木与交通工程学院, 广东 广州 510006; 2. 广州市自来水有限公司, 广东 广州 510600)

**摘要:** 次氯酸钠对超滤膜污染具有较好的清除效果,但同时也会造成膜损伤。系统探究了超滤过程中NaClO清洗对膜结构和过滤性能长期损伤的演化规律,并揭示膜损伤导致PVDF膜性能衰退机制。结果表明,模拟次氯酸钠损伤PVDF超滤膜0~6.6 a进程中,随着清洗强度增加,超滤膜截留率从87.2%下降至44.5%,膜固有阻力呈现先上升后下降的趋势,抗污染性能随之下降;扫描电镜(SEM)和膜机械性能分析显示,损伤膜表面孔洞变大,使之更容易发生断丝现象,膜的机械性能变差。结合接触角、红外光谱以及X射线光电子能谱表征可知,膜损伤过程中膜性能衰退的本质是添加剂聚乙烯吡咯烷酮(PVP)以及聚合物化学性质改变。前期亲水添加剂PVP易被解离析出,因此接触角上升;后期PVDF聚合物发生脱氟化氢效应,C—F键断裂后生成C=C,进一步反应生成羰基,进而降低膜的抗污染能力。

**关键词:** 次氯酸钠; 超滤膜; 膜污染; 化学清洗; 膜损伤; 膜物化特性

**中图分类号:** TU991 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2024)23-0007-06

## Long-term Damage Behavior of Sodium Hypochlorite Cleaning on Ultrafiltration Membrane

XUE Bing-chao<sup>1</sup>, LIAO Hui-qi<sup>1</sup>, LUO Zheng-hao<sup>2</sup>, CAO Pei<sup>1</sup>, PENG Ming-xin<sup>1</sup>,  
LIU Jun-xia<sup>1</sup>

(1. School of Civil and Transportation Engineering, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China; 2. Guangzhou Water Supply Co. Ltd., Guangzhou 510600, China)

**Abstract:** Sodium hypochlorite has a good removal effect on ultrafiltration membrane fouling, but it can also cause membrane damage. In this paper, we explored the evolution of long-term damage to membrane structure and filtration performance caused by NaClO cleaning during ultrafiltration, and revealed the mechanism of PVDF membrane performance degradation caused by membrane damage. The results showed that in the process of simulating sodium hypochlorite damage to PVDF ultrafiltration membrane for 0 to 6.6 years, as the cleaning intensity increased, the rejection rate of the ultrafiltration membrane decreased from 87.2% to 44.5%, the inherent resistance of the membrane first increased and then decreased, and the anti-fouling performance of the membrane decreased. SEM and membrane mechanical property analysis showed that the surface pores of the damaged membrane became larger, making it more prone to breakage and deteriorating its mechanical properties. Combined with the contact angle, infrared spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy, it was found that the essence of the

基金项目: 广东省自然科学基金资助面上项目(2024A1515010563)

通信作者: 柳君侠 E-mail: whjunxia@163.com

performance degradation during the membrane damage process was the chemical properties of the additive polyvinylpyrrolidone (PVP) and the polymer. In the early stage, the hydrophilic additive PVP was easy to be dissociated and precipitated, so the contact angle increased. In the later stage, the PVDF polymer underwent defluorination effect, and C=C was formed after the C—F bond was broken, and the carbonyl group was further reacted, which reduced the anti-fouling ability of the membrane.

**Key words:** sodium hypochlorite; ultrafiltration membrane; membrane fouling; chemical cleaning; membrane damage; physicochemical properties of the membrane

超滤由于能够有效截留水中悬浮物、胶体、细菌等,从而保障饮用水的安全性,目前在国内给水深度处理领域已得到广泛应用。然而,膜污染(尤其是有机污染)会降低产水量,增加运行能耗和缩短膜的使用寿命,是限制超滤技术推广的瓶颈问题。为了控制膜污染,水厂一般采用水力清洗和化学清洗清除污染物<sup>[1-2]</sup>。其中,化学清洗通过改变污染物结构或污染层表面化学性质来消除膜污染<sup>[3]</sup>,进而恢复膜通量。常用的化学清洗药剂有次氯酸钠(NaClO)、氢氧化钠、过氧化氢等,其中次氯酸钠能高效清除膜表面有机物、细菌和藻类等物质,加之廉价易得,是目前应用最广泛的膜清洗剂<sup>[4-5]</sup>。

尽管次氯酸钠对污染的膜具有较好的清洗效果,但其强氧化性也会造成膜损伤<sup>[6]</sup>。有研究发现聚偏氟乙烯(PVDF)膜长期暴露于NaClO中,膜结构发生了变化,机械性能降低从而导致过滤性能衰减<sup>[7]</sup>。Rabuni等<sup>[8]</sup>观察到在NaClO清洗过程中PVDF膜表面亲水性能降低,膜孔径受到破坏后形成大孔,对有机物的截留能力降低。Ren等<sup>[9]</sup>发现次氯酸钠会破坏PVDF膜表面C=O和C—N键,降低膜的亲水性和抗污染能力。然而,已有的报道大多为NaClO对超滤膜短期(或单次)损伤现象的分析,而缺乏对寿命周期内长期损伤行为的系统研究。为此,研究了PVDF膜长期(0~6.6 a)遭受次氯酸钠损伤情况下,膜过滤性能(截留率、跨膜压差、污染阻力)和物化特性(形貌、机械强度、亲疏水性、化学官能团、化学元素)的变化,揭示膜损伤导致膜性能衰退的机制,以期为超滤工艺优化和膜清洗提供指导。

## 1 试验材料与方法

### 1.1 膜损伤试验

将新膜丝完全浸泡在0.2%次氯酸钠溶液中并保持避光封闭状态,连续浸泡时间分别为1、5、10、

20、30 d。在实际工程中次氯酸钠清洗大约每5 d进行一次,每次按约1.5 h计算,因此上述浸泡时间分别可以模拟实际工程膜清洗0.22、1.1、2.2、4.4、6.6 a的损伤情况。次氯酸钠溶液易挥发,为保持其浓度稳定,每隔24 h更换一次,现用现配。膜清洗结束后,从次氯酸钠溶液中取出,并用超纯水冲洗膜表面,然后浸泡于超纯水中保存以备后用。

### 1.2 膜污染试验

将不同程度损伤的膜丝组装成小组件,通过小试测定其过滤性能和抗污染能力。超滤试验装置由原水箱、膜组件、进水泵、压力表、流量计、反冲洗水箱、计算机等组成。通过调节蠕动泵转速将膜通量恒定至70 L/(m<sup>2</sup>·h);在过滤过程中,每隔1 min压力表将数据传输给计算机储存,记录跨膜压差的变化。采用牛血清白蛋白(BSA)、海藻酸钠(SA)和腐殖酸(HA)模拟实际水体中的蛋白类、多糖类和腐殖类污染物,浓度均为10 mg/L,将三种物质混合作为过滤进水。采用恒通量运行,污染过程控制膜通量 $J_0=70 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ,在过滤之前使用超纯水对超滤膜进行预压,待跨膜压差稳定后将其值记为TMP<sub>0</sub>;再过滤配制好的模拟污染物1.5 h,过滤结束后将跨膜压差记为TMP<sub>1</sub>;使用超纯水反冲洗污染的膜组件5 min,再过滤超纯水,测量跨膜压差,记为TMP<sub>2</sub>。

膜总阻力( $R_t$ )由膜的固有阻力( $R_m$ )、可逆污染阻力( $R_{rev}$ )、不可逆污染阻力( $R_{irr}$ )组成。各污染阻力与跨膜压差(TMP)和膜通量( $J$ )的关系如下:

$$J = \frac{\text{TMP}}{\mu(R_m + R_{irr} + R_{rev})} \quad (1)$$

$$R_m = \frac{\text{TMP}_0}{\mu J_0} \quad (2)$$

$$R_{rev} = \frac{\text{TMP}_1 - \text{TMP}_2}{\mu J_0} \quad (3)$$

$$R_{irr} = \frac{\text{TMP}_2 - \text{TMP}_0}{\mu J_0} \quad (4)$$

式中: $\mu$ 为水动力学黏度系数。

通过测量超滤进出水中有机物含量,确定超滤膜的截留率:

$$R = \left(1 - \frac{C_p}{C_f}\right) \times 100\% \quad (5)$$

式中: $R$ 为截留率; $C_p$ 为产水中TOC浓度; $C_f$ 为进水中TOC浓度。

### 1.3 膜表面特性表征方法

对新膜和不同程度损伤的膜进行物化特性表征,具体来说,采用扫描电子显微镜(SEM)分析膜形貌轮廓;采用万能试验机(Inspekt Table Blue 5KN)测定膜机械强度;采用接触角测定仪(LSA100)分析膜亲疏水性;采用傅里叶变换红外光谱仪(FIR)分析膜表面官能团变化;通过X射线光电子能谱仪(XPS)分析膜化学元素变化。

## 2 结果与讨论

### 2.1 对超滤膜过滤性能的影响

图1为污染物截留率随PVDF超滤膜损伤时间的变化。整体来看,随着清洗时间的增加,膜污染物截留率逐步下降。等效使用6.6 a后,PVDF膜对有机物的截留率由新膜的87.2%下降至44.5%,这可能归因于化学清洗剂NaClO破坏了超滤膜的自身结构,致使膜孔不断增大<sup>[9]</sup>,这从后续的形貌分析中可以得到印证。

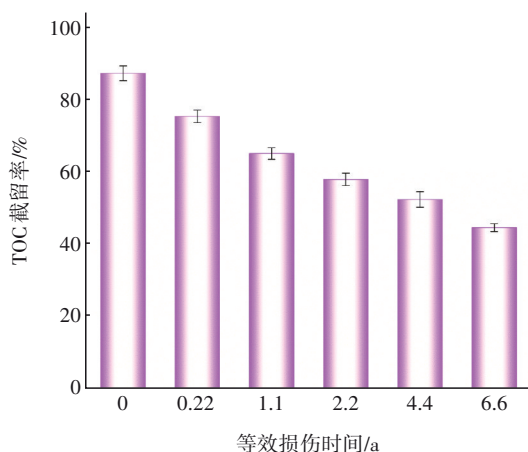


图1 污染物截留率随损伤时间的变化

Fig.1 Change in pollutant rejection rate with damage time

次氯酸钠等效清洗时间对超滤膜抗污染性的影响如图2所示。膜的抗污染性能由强到弱依次为:新膜和使用0.22、1.1、2.2、4.4、6.6 a的膜。具体来看,经过90 min的过滤,新膜的TMP从初始的10 kPa左右升至约60 kPa,而在相同条件下损伤6.6 a

后TMP上升到接近90 kPa,即随着损伤时间增加,膜的抗污染性能下降。这可能是由于次氯酸钠的氧化作用导致膜表面亲水性组分流失,从而降低了膜的抗污染能力<sup>[10]</sup>。

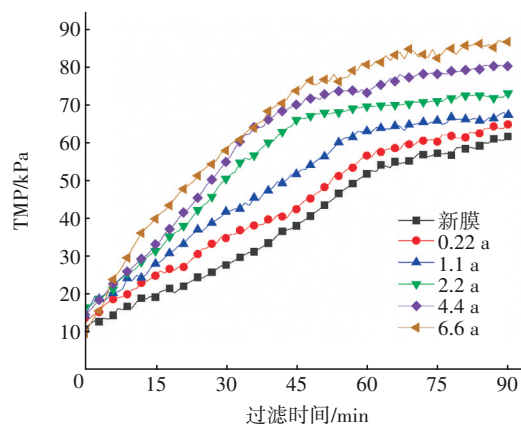


图2 膜抗污染能力随损伤时间的变化

Fig.2 Change in anti-fouling ability of membranes with damage time

次氯酸钠清洗后膜阻力的演变情况如图3所示。从整体来看,可逆污染阻力、不可逆污染阻力、膜固有阻力、总阻力的变化趋势是不同的。随着膜损伤程度的加深,膜固有阻力呈先上升后下降的趋势。从新膜至等效损伤1.1 a,膜固有阻力从 $5.77 \times 10^{11} \text{ m}^{-1}$ 上升至 $9.07 \times 10^{11} \text{ m}^{-1}$ ,可能是化学清洗造成了亲水性添加剂的析出,导致膜亲水性下降,因此固有阻力上升;继续老化至6.6 a,膜固有阻力下降至 $5.20 \times 10^{11} \text{ m}^{-1}$ ,这可能是由于后续清洗过程中破坏了膜材料的本体结构,导致膜孔径增大。

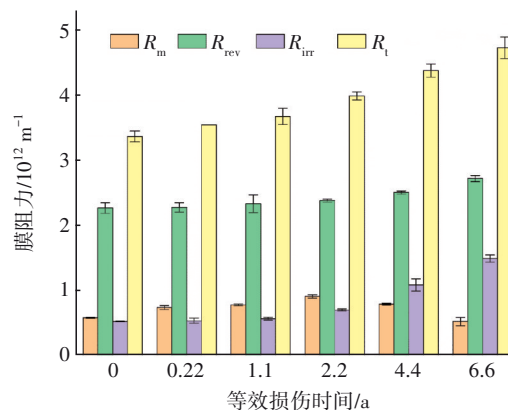


图3 膜阻力随损伤时间的变化

Fig.3 Variation in membrane resistance with damage time

对于可逆污染阻力而言,新膜损伤2.2 a时与新膜相差不大,继续损伤至6.6 a,可逆污染阻力有所



上升。然而,不可逆污染阻力随损伤时间的增加而增加,这意味不可逆污染阻力和膜损伤时间密切相关。总阻力是膜固有阻力、可逆污染阻力、不可逆污染阻力的综合作用,随着次氯酸钠损伤时间的增加,膜的总阻力最终呈现上升趋势。

## 2.2 对超滤膜物化性能的影响

### 2.2.1 对膜表面形貌的影响

为进一步探究次氯酸钠对超滤膜的微观作用,对损伤前后的PVDF膜进行SEM表征,结果见图4。未被次氯酸钠浸泡的新膜表面平整致密,孔洞较少,而随着PVDF膜损伤时间的增加,膜表面孔洞增多,并且出现较多大孔洞。根据文献报道,PVDF膜经过次氯酸钠溶液浸泡后,作为亲水添加剂的PVP因受到氧化作用而发生分子链断裂<sup>[11]</sup>,进而导致膜表面形成了缺陷性大孔洞。这一结论也印证了膜截留能力随损伤时间增加而持续下降的现象。

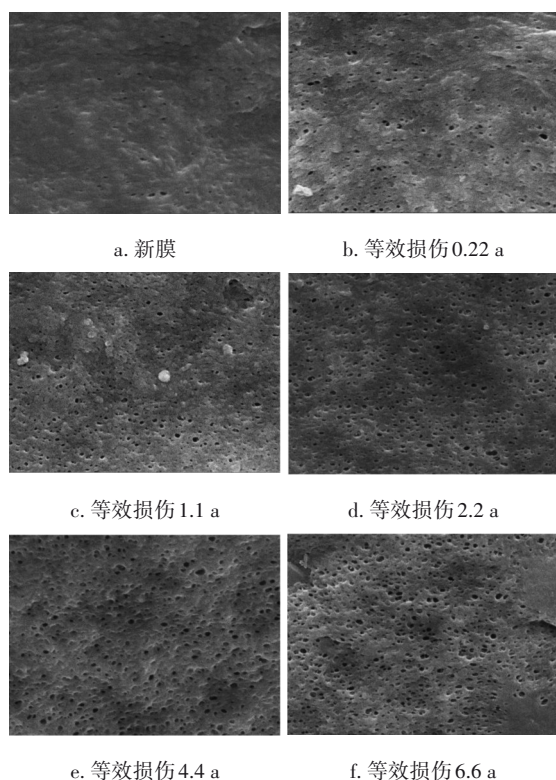


图4 膜形貌随损伤时间的变化

Fig.4 Membrane morphology changes with damage time

### 2.2.2 对机械性能的影响

机械性能参数对于评估膜材料在膜技术应用中的性能表现至关重要,其中抗拉强度和断裂伸长率是表征膜机械性能的重要指标。超滤膜的机械性能如图5所示。随着损伤时间的增加,超滤膜的

抗拉强度呈逐渐降低的趋势,由新膜的2.76 MPa降至等效损伤6.6 a后的1.69 MPa;与此同时对应的断裂伸长率也呈下降趋势,其由新膜的133.97%降至54.68%。由此可见,次氯酸钠损伤后膜的机械性能明显下降,推测这可能是由于PVDF超滤膜在损伤过程中因制孔添加剂聚乙烯吡咯烷酮(PVP)发生解环断裂<sup>[11]</sup>而出现了更多的大孔洞,大孔使得膜孔之间的结合较为松散,最后导致拉伸应力集中在膜孔处,因此机械性能降低<sup>[12]</sup>。

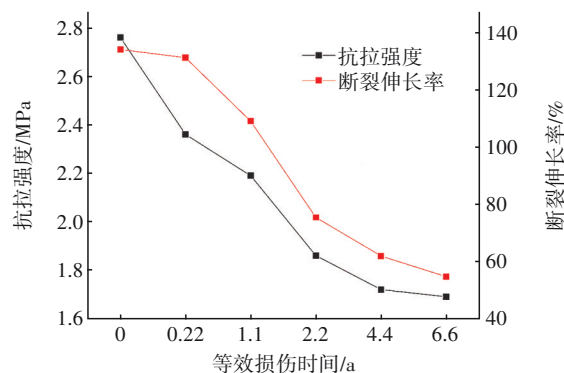


图5 膜的机械强度随损伤时间的变化

Fig.5 Change in mechanical strength of the membrane with damage time

### 2.2.3 对接触角的影响

接触角是表征膜亲疏水性能最有效的手段之一,接触角越小,表明膜表面更容易被润湿,膜的亲水性能越好,反之则疏水性能越好。在不同次氯酸钠清洗强度下PVDF超滤膜表面水接触角的变化见图6。

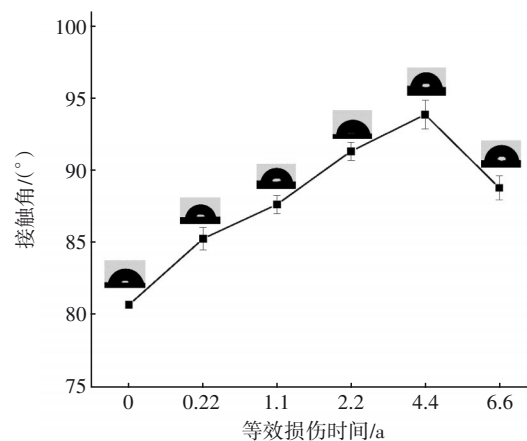


图6 膜接触角随次氯酸钠清洗时间的变化

Fig.6 Change in membrane contact angle with sodium hypochlorite cleaning time

从整体来看,随着清洗时间的增加,水接触角呈现先上升后下降的趋势。具体来看,从新膜至等

效清洗4.4 a时,PVDF膜表面水接触角从 $80.6^{\circ}$ 增加至 $93.9^{\circ}$ ,该阶段膜表面亲水性降低可能是由于亲水性添加剂解离析出以及疏水性PVDF大分子链断裂导致。当持续清洗6.6 a后,膜表面水接触角又降低至 $88.7^{\circ}$ ,表明膜表面亲水性能增加。推测可能是由于在脱氟化氢作用下C—F键断裂,形成了C=C双键,进一步反应生成亲水基团羰基<sup>[13]</sup>。

#### 2.2.4 膜表面官能团和化学元素变化

不同PVDF超滤膜表面官能团的变化见图7。对于新膜,PVDF基质的特征FTIR峰出现在波数为 $1\,402$ 、 $1\,279$ 、 $1\,181$ 、 $1\,070$ 、 $880$ 和 $840\text{ cm}^{-1}$ 处<sup>[14]</sup>。由图7可知,当PVDF膜在次氯酸钠中暴露1.1 a时,位于 $1\,070\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰响应增强,这可能是在次氯酸钠清洗下PVDF分子链发生了交联;当PVDF膜在次氯酸钠中浸泡6.6 a时, $1\,070\text{ cm}^{-1}$ 处的C—F键指纹区吸收峰降低,这可能是由于次氯酸钠较高的pH和强氧化性导致PVDF膜发生了脱氟化氢反应<sup>[15]</sup>。此外,随着PVDF膜损伤时间的增加,位于 $1\,665.1\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰先降低后升高,根据文献报道,该峰代表羰基(C=O),可能来源于PVP等亲水添加剂<sup>[16]</sup>。 $1\,665.1\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰逐渐消失,说明在次氯酸钠清洗下,PVP等亲水添加剂受到次氯酸钠氧化作用的影响而降解析出。继续损伤至6.6 a时, $1\,665.1\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰重新出现,这说明清洗剂进一步损伤膜表面,膜表面大分子链交联,发生脱氟化氢反应,C—F键断裂形成C=C,在次氯酸钠作用下碳碳双键最后形成羰基。

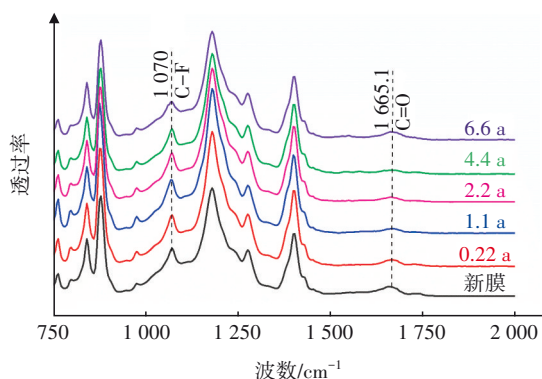


图7 损伤前后膜表面红外光谱

Fig.7 Infrared spectrogram of the membrane surface before and after damage

为了进一步揭示PVDF膜化学元素的变化,对新膜以及等效清洗不同时间后的膜进行XPS测试,

膜中C、F、O和N四种元素含量的变化见表1。N和O的存在表明超滤膜中添加了PVP等亲水性添加剂<sup>[9]</sup>。在等效清洗6.6 a后,F、O、N元素的含量分别从39.84%、8.37%和1.08%下降到34.94%、4.07%和0.87%。这表明随着清洗时间的增加,膜表面的化学组分发生了变化。其中,N和O含量的降低表明膜上的PVP添加剂发生了损失。此外,F元素的含量下降可能是由于在脱氟化氢作用下C—F键发生了断裂。

表1 膜表面元素含量随NaClO化学损伤时间的变化

Tab.1 Changes of membrane surface elements with NaClO chemical damage time %

元素	新膜	清洗 0.22 a	清洗 1.1 a	清洗 2.2 a	清洗 4.4 a	清洗 6.6 a
C	50.71	52.18	53.85	55.42	58.68	60.13
F	39.84	37.90	37.13	36.16	35.26	34.94
N	1.08	1.75	0.98	1.13	1.01	0.87
O	8.37	8.17	8.03	7.29	5.05	4.07

### 3 结论

① 模拟次氯酸钠清洗0~6.6 a进程中,膜截留污染物能力从87.2%下降至44.5%,膜的抗污染性能逐渐下降,膜固有阻力呈现先上升后下降的趋势。

② 随着清洗程度的加深,膜表面有缺陷性大孔形成,大孔洞数量越来越多,这使得膜孔间的结合较为松散,进而导致膜机械性能下降。

③ 清洗过程中,由于次氯酸钠的强氧化作用,亲水添加剂PVP分子链断裂并析出,膜的亲水性下降;当亲水性添加剂全部析出后,清洗剂进一步损伤膜表面,膜表面大分子链交联,发生脱氟化氢反应,C—F键断裂形成C=C,在次氯酸钠作用下碳碳双键最后形成羰基,膜的亲水性增强。

④ 由于次氯酸钠会导致膜结构性能和过滤性能衰退,在实际工程中建议降低NaClO的用量,或者将次氯酸钠和反应温和(比如生物酶)的清洗剂联用,以降低对超滤膜造成的损伤。

### 参考文献:

[1] 刘璟言,卢小艳,朱燕茹,等.低浓度NaClO和NaOH对聚偏氟乙烯超滤膜老化的影响[J].中国环境科学,2017,37(2):606-612.

LIU Jingyan, LU Xiaoyan, ZHU Yanru, et al. Effect of

- NaClO and NaOH at low agent concentration on the ageing of PVDF ultrafiltration membrane [J]. *China Environmental Science*, 2017, 37 (2): 606–612 (in Chinese).
- [2] 王天玉, 贾瑞宝, 于海宽, 等. 超滤膜在南郊水厂改造中的应用 [J]. *供水技术*, 2017, 11(4): 1–5.  
WANG Tianyu, JIA Ruibao, YU Haikuan, *et al.* Application of UF membrane in renovation of Nanjiao Waterworks [J]. *Water Technology*, 2017, 11(4): 1–5 (in Chinese).
- [3] 张艳, 马宁, 张智. 膜污染及其清洗方法研究进展 [J]. *中国给水排水*, 2016, 32(12): 26–29.  
ZHANG Yan, MA Ning, ZHANG Zhi. Research progress in membrane fouling and membrane cleaning methods [J]. *China Water & Wastewater*, 2016, 32(12): 26–29 (in Chinese).
- [4] ZEESHAN M, FIDA S, RUHL A S, *et al.* Comparison of NaOH and NaOCl on-line chemical enhanced backwash on membrane fouling of high flux membrane bioreactor treating sewage [J]. *Chemical Engineering Journal Advances*, 2023, 14: 100500.
- [5] YU W Z, GRAHAM N, LIU T. Prevention of UF membrane fouling in drinking water treatment by addition of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> during membrane backwashing [J]. *Water Research*, 2019, 149: 394–405.
- [6] ROBINSON S, ABDULLAH S Z, BERUBE P, *et al.* Ageing of membranes for water treatment: linking changes to performance [J]. *Journal of Membrane Science*, 2016, 503: 177–187.
- [7] YU H R, SHANGGUAN S Y, XIE C Y, *et al.* Chemical cleaning and membrane aging in MBR for textile wastewater treatment [J]. *Membranes*, 2022, 12 (7): 704–710.
- [8] RABUNI M F, SULAIMAN N M N, AROUA M K, *et al.* Impact of in situ physical and chemical cleaning on PVDF membrane properties and performances [J]. *Chemical Engineering Science*, 2015, 122: 426–435.
- [9] REN L M, YU S L, YANG H J, *et al.* Chemical cleaning reagent of sodium hypochlorite eroding polyvinylidene fluoride ultrafiltration membranes: aging pathway, performance decay and molecular mechanism [J]. *Journal of Membrane Science*, 2021, 625: 119141.
- [10] 林静芳, 张新颖, 张莉敏, 等. MBR工程长期运行中的膜清洗效果和膜性能变化 [J]. *中国给水排水*, 2022, 38(3): 67–73.  
LIN Jingfang, ZHANG Xinying, ZHANG Limin, *et al.* Membrane cleaning effect and membrane performance change in MBR projects during long-term operation [J]. *China Water & Wastewater*, 2022, 38(3): 67–73 (in Chinese).
- [11] WANG Y Q, SU Y L, MA X L, *et al.* Pluronic polymers and polyethersulfone blend membranes with improved fouling-resistant ability and ultrafiltration performance [J]. *Journal of Membrane Science*, 2006, 283(1/2): 440–447.
- [12] GAN X Y, LIN T, JIANG F C, *et al.* Impacts on characteristics and effluent safety of PVDF ultrafiltration membranes aged by different chemical cleaning types [J]. *Journal of Membrane Science*, 2021, 640: 119770.
- [13] GAO F, WANG J, ZHANG H W, *et al.* Effects of sodium hypochlorite on structural/surface characteristics, filtration performance and fouling behaviors of PVDF membranes [J]. *Journal of Membrane Science*, 2016, 519: 22–31.
- [14] LI J H, LI M Z, MIAO J, *et al.* Improved surface property of PVDF membrane with amphiphilic zwitterionic copolymer as membrane additive [J]. *Applied Surface Science*, 2012, 258(17): 6398–6405.
- [15] ROSS G J, WATTS J F, HILL M P, *et al.* Surface modification of poly (vinylidene fluoride) by alkaline treatment I. The degradation mechanism [J]. *Polymer*, 2000, 41(5): 1685–1696.
- [16] PUSPITASARI V, GRANVILLE A, LE-CLECH P, *et al.* Cleaning and ageing effect of sodium hypochlorite on polyvinylidene fluoride (PVDF) membrane [J]. *Separation and Purification Technology*, 2010, 72(3): 301–308.

作者简介: 薛冰超(2001–), 男, 河南孟州人, 硕士研究生, 主要研究方向为膜法水处理技术。

E-mail: xbc123654@163.com

收稿日期: 2024-06-18

修回日期: 2024-07-04

(编辑: 李德强)