

技术总结

DOI: 10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2025.21.009

高铁酸盐反应产物负载超滤膜的性能研究

许承彪, 王 鲁, 王义世, 韩子一, 马 军, 刘玉蕾

(哈尔滨工业大学 环境学院, 黑龙江 哈尔滨 150090)

摘 要: 膜污染是超滤膜推广应用中的主要问题之一。将高铁酸盐反应产物负载于超滤膜表面制成复合超滤膜,探究其对膜污染的控制作用以及对污染物的截留效果。制备了高铁酸盐自分解产物负载膜(Fe-M)和高铁酸盐与氯化锰反应产物负载膜(FeMn-M),并与原膜(PES)进行对比分析。结果表明,前者负载基本不影响纯水通量,后者使通量下降约20%。超滤时Fe-M通量下降得到略微缓解,超滤结束的归一化通量从0.46升至0.56,并显著降低了可逆污染,而FeMn-M的缓解效果更显著,终点归一化通量为0.66,且大幅减少了不可逆污染。Fe-M对腐殖酸的截留率可以达到85.3%,而FeMn-M进一步提升至95.1%。Fe-M形成疏松多孔负载层,FeMn-M形成的负载层更密实、粗糙度小,均提升了亲水性,且降低膜与污染物的吸引力,利于减少不可逆污染和提高截留率。综上,两种负载物均可提升膜的抗污染性能与污染物截留效果。

关键词: 高铁酸盐; 反应产物; 超滤膜; 膜污染; 通量; 净水效能

中图分类号: TU991 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2025)21-0060-08

Performance of Ultrafiltration Membranes Loaded with Ferrate Reaction Products

XU Cheng-biao, WANG Lu, WANG Yi-shi, HAN Zi-yi, MA Jun, LIU Yu-lei

(School of Environment, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China)

Abstract: Membrane fouling is one of the major problems in the popularization and application of ultrafiltration membranes. In this study, composite ultrafiltration membranes were prepared by loading ferrate reaction products on the surface of ultrafiltration membranes to explore their role in fouling control and pollutant interception performance. Two types of loaded membranes were prepared: ferrate self-decomposition product loaded membrane (Fe-M) and ferrate-manganese chloride reaction product loaded membrane (FeMn-M), and they were compared with the original membrane (PES). The results showed that the former loading basically did not affect the pure water flux, while the latter reduced the flux by about 20%. During ultrafiltration, Fe-M slightly alleviated the flux decline, with the normalized flux at the end of ultrafiltration increasing from 0.46 to 0.56, and significantly reduced reversible fouling. In contrast, FeMn-M had a more significant alleviating effect, with an endpoint normalized flux of 0.66, and greatly reduced irreversible fouling. The interception rate of humic acid by Fe-M could reach 85.3%, while FeMn-M further increased the interception rate to 95.1%. Fe-M formed a loose and porous loaded

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(22276044、52370006、524B2135、L2324217); 黑龙江省优秀青年基金资助项目(YQ2022E031); 国家污泥处置与资源化利用工程研究中心项目(Z2024B001)

通信作者: 刘玉蕾 E-mail: 0536105liuyulei@163.com

layer, and FeMn-M formed a denser loaded layer with small roughness. Both improved hydrophilicities, reduced the attraction between the membrane and pollutants, which was beneficial to reducing irreversible fouling and improving the interception rate. In conclusion, both loaded substances can improve the anti-fouling property and interception effect of the membrane.

Key words: ferrate; reaction product; ultrafiltration membrane; membrane fouling; flux; water purification efficiency

超滤膜技术已广泛应用于水处理领域^[1-2],尽管该技术具有高效、节能、环保等显著优势,但在实际应用中仍面临不少挑战,其中膜污染问题尤为突出^[3]。缓解膜污染的常用措施有膜前预处理、膜改性及运行条件优化等^[4-6]。其中,预处理和运行条件优化等方式都是通过改变外部条件对膜污染进行控制,而膜改性技术通过涂覆、接枝或共混等方式改变超滤膜自身性质以提高其抗污染性能。

高铁酸盐凭借其强效的氧化性能与絮凝协同作用,在水处理领域展现出广阔的应用潜力。现有研究及实践表明,高铁酸盐可有效去除水体中的重金属、有机污染物及病原微生物,同时对水体富营养化具有良好的控制效果^[7-8]。与传统水处理药剂相比,高铁酸盐具有反应产物无害、无有毒副产物生成等突出优势。目前,高铁酸盐作为超滤预处理的研究正如火如荼,且研究发现它能缓解不同水体引起的膜污染^[3,9-12]。

笔者在实验中偶然发现当超滤过程中无其他污染物时,高铁酸盐自分解产物几乎不会引起膜通量的下降,考虑到高铁酸盐预处理可以缓解膜污染,将高铁酸盐分解产物负载于膜表面,探究其抗污染性能很有研究价值。另外,高铁酸盐产物不仅可以通过自分解获得,还可以通过还原高铁酸盐产生。本研究选取氯化锰作为还原剂,不仅可以使高铁酸盐快速降解,其产生的二氧化锰也是不易溶于水的氧化物,其可能与高铁酸盐产生的铁氧化物产生联合效果。因此,选取高铁酸盐自分解产物和高铁酸盐与氯化锰反应产物负载于超滤膜表面,探究形成的复合超滤膜的抗污染性能和污染物截留效果。

1 材料与方法

1.1 实验试剂与装置

实验中使用的的高铁酸钾采用文献[13]中的方法制备。氯化锰(MnCl_2)、盐酸(HCl)、氢氧化钠

(NaOH)、腐殖酸(HA)、乙醇($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$)均为分析纯。超纯水使用 Milli-Q Biocel 型超纯水机制备。负载实验使用的超滤膜为商品聚醚砜(PES)超滤膜,购买自上海摩速科学器材有限公司,其截留分子质量为 100 ku。超滤实验装置如图 1 所示,采用恒压死端过滤。超滤分离的驱动压力由气瓶提供,本实验使用的是普通氮气。超滤杯采用 Millipore 公司生产的 8200 型超滤杯,容积为 200 mL,有效膜面积为 26.4 cm^2 。超滤过程中渗透出水量通过连接电脑的电子天平采集并分析计算。

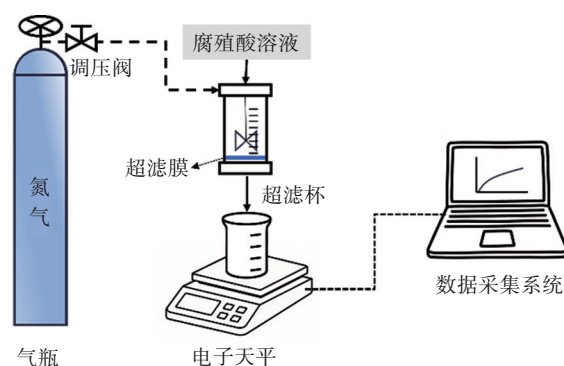


图1 超滤实验装置示意

Fig.1 Schematic diagram of ultrafiltration device

1.2 负载超滤膜的制备及测试

根据还原方式和产物的不同,将负载超滤膜分为高铁酸盐自分解产物负载膜(记为 Fe-M)和高铁酸盐与氯化锰反应产物负载膜(记为 FeMn-M)。高铁酸盐产物负载超滤膜的制备采用图 1 所示的实验装置。其中,负载于 Fe-M 上的反应产物生成方法为:在 200 mL 水中加入 200 μL 盐酸(1 mol/L)和高铁酸钾溶液,待其自分解完毕(小于 1 min)后加入 200 μL NaOH 溶液(1 mol/L)。负载于 FeMn-M 上的反应产物生成方法为:在 200 mL 水中加入设定浓度的 MnCl_2 溶液,再加入设定浓度的高铁酸钾溶液等待反应完成(小于 1 min),其中高铁酸钾与氯化锰的浓度比为 2:3,为其完全反应的化学计量比。负载

过程为:将制备好的反应产物转移至超滤杯中,用100 kPa恒压将产物压滤在膜表面。

超滤膜的抗污染性能和污染物截留性能通过超滤过程测试。超滤的目标污染物为10 mg/L的HA溶液,超滤压力为100 kPa恒压。超滤前先过滤100 mL超纯水以确定产物负载超滤膜的纯水通量。超滤过程中污染物体积为200 mL,超滤结束后将膜取下并简单冲洗膜表面,将膜反装于超滤杯中,在同样压力下采用200 mL超纯水进行反冲洗,然后将膜正装,过滤100 mL超纯水并记录纯水通量。

1.3 实验方案

实验中两种负载膜均选取3种不同负载量来探究膜的性能。基础负载量的选取方式为200 mL、30 $\mu\text{mol/L}$ 的高铁酸盐对应的反应生成铁氧化物的量,即0.336 mg,膜的有效面积为26.4 cm^2 ,故其负载量为127 mg/m^2 。对于FeMn-M,取同样质量的高铁酸盐,根据完全反应对应的化学计量比(2:3)得到氯化锰的量。不同负载超滤膜的反应产物负载量与反应物浓度见表1,负载溶液的体积均为200 mL。

表1 负载量与对应高铁酸盐、氯化锰溶液的浓度

Tab.1 The loading amount and the concentration of the corresponding prepared Fe(VI) and Mn(II) solutions

编号	负载量/($\text{mg}\cdot\text{m}^{-2}$)		浓度/($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	
	铁	锰	高铁酸钾	氯化锰
Fe-M127	127	—	30	—
Fe-M212	212	—	50	—
Fe-M423	423	—	100	—
FeMn-M127	127	188	30	45
FeMn-M212	212	313	50	75
FeMn-M423	423	625	100	150

1.4 分析方法

1.4.1 污染阻力计算

膜污染主要由可逆污染与不可逆污染组成,并可以通过串联阻力模型计算获得^[14]。在该模型中,膜滤过程中的总阻力(R_t)由膜固有阻力(R_m)和膜污染阻力构成,而膜污染阻力又可分为可逆污染阻力(R_i)和不可逆污染阻力(R_{ir})。其中,可以通过水力清洗去除的污染为可逆污染,其他水力清洗不能去除的污染为不可逆污染。

1.4.2 XDLVO理论

采用XDLVO理论分析膜表面和污染物之间的

物理化学相互作用,其中总相互作用由范德华(LW)相互作用、酸碱(AB)相互作用和静电层(EL)相互作用组成^[12,15]。根据XDLVO理论, ΔG^{Tot} 代表总表面自由能, ΔG^{LW} 、 ΔG^{AB} 和 ΔG^{EL} 分别代表LW、AB和EL表面自由能, γ 代表表面张力(mJ/m^2); γ^{LW} 、 γ^+ 和 γ^- 分别代表污染物的范德华、电子供体、电子受体三部分表面张力,其可以通过接触角数据计算。接触角与膜或污染物表面张力参数之间的关系由杨氏公式计算。

2 结果与分析

2.1 负载超滤膜的超滤效果

2.1.1 纯水通量的变化

复合超滤膜的纯水通量可以表示负载物对膜孔的堵塞情况。未改性的PES原膜在0.1 MPa压力下纯水通量为323 $\text{L}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ 。不同负载量的Fe-M的纯水通量比较接近,为312 $\text{L}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ 左右,说明膜表面负载铁氧化物后氧化物颗粒之间存在丰富的水分子通道,而极少量的铁氧化物会堵塞膜孔,降低水的透过率。FeMn-M的纯水通量相比原膜的纯水通量下降了约20%,且随着负载量的增加而略微降低,如FeMn-M127和FeMn-M423的纯水通量分别为260和249 $\text{L}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ 。相比Fe-M的纯水通量,高铁酸盐与氯化锰的反应产物显著降低了超滤膜的通量,可能原因是其反应产物铁锰氧化物负载层比较致密,孔隙较小,且负载层堵住部分膜孔,使得过水通道窄化,降低了纯水的通过效率。

2.1.2 超滤过程中通量和污染阻力的变化

以10 mg/L腐殖酸溶液为污染物,采用不同高铁酸盐反应产物负载超滤膜在超滤过程中膜通量和污染阻力的变化来探究其抗污染性能,其中膜通量的变化见图2。在整个200 mL腐殖酸溶液过滤过程中原膜的通量下降显著,过滤终点的归一化通量为0.46。对于Fe-M的超滤过程,高铁酸盐自分解产物负载在膜表面后可以略微缓解通量的下降幅度,且增加自分解产物的负载量可以略微提升过滤终点的通量。其中,Fe-M127过滤结束时的归一化通量为0.50,当铁氧化物负载量提升至423 mg/m^2 时,过滤终点的归一化通量为0.56,相较于原膜只提升了0.1。相较于Fe-M,FeMn-M的通量下降幅度降低,FeMn-M127在过滤结束时的归一化通量为0.53。随着反应产物负载量的增加,FeMn-M明显

缓解了膜通量下降,其中 FeMn-M423 的归一化通量为 0.66。总的来说,高铁酸盐自分解产物负载在膜表面后可以略微缓解膜通量的下降,提升高铁酸盐自分解产物的负载量可以略微提升对膜污染的缓解效果,而高铁酸盐与氯化锰反应产物负载在膜表面时可以明显缓解膜污染。需要注意的是,根据 2.1.1 节的数据,FeMn-M 的纯水通量比 Fe-M 和原膜低约 20%,因此对于 FeMn-M 的过滤效率需要从过滤时间来补充说明,原膜超滤 200 mL 腐殖酸溶液需要 26 min 左右,Fe-M 超滤过程需要 23~25 min,而 FeMn-M 超滤过程需要 24.5~27 min 左右。可见,Fe-M 缓解膜污染后略微降低了超滤过程的时间,而 FeMn-M 在负载量较大时也可以降低超滤过程的时间,说明对于 FeMn-M,虽然负载层降低了膜通量,但对污染的缓解使其具有与原膜相当的过滤效率。因此,FeMn-M 具有良好的抗污染性能。

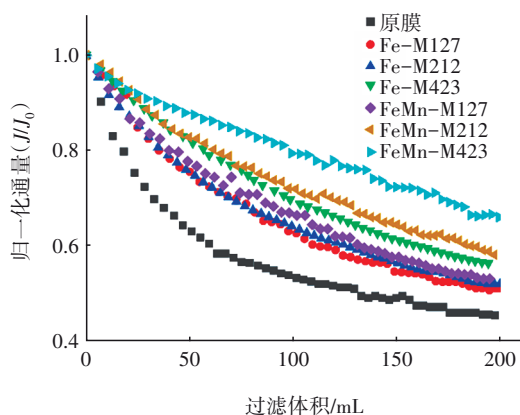


图2 高铁酸盐反应产物负载超滤膜过滤腐殖酸时归一化通量的变化

Fig.2 Variations of normalized flux during HA filtration by ultrafiltration membranes loaded with Fe(VI) reaction products

在过滤腐殖酸溶液过程中,不同高铁酸盐反应产物负载超滤膜的可逆污染阻力与不可逆污染阻力的变化如图 3 所示。原膜过滤腐殖酸溶液后,可逆污染阻力($6.64 \times 10^{-11} \text{ m}^{-1}$)低于不可逆污染阻力($8.35 \times 10^{-11} \text{ m}^{-1}$)。对于 Fe-M,过滤后的可逆与不可逆污染阻力均有不同程度的降低,具体来说,当负载量为 127 mg/m^2 时,可逆污染阻力相较于原膜降低了 30%,不可逆污染阻力降低了 12%,说明高铁酸盐自分解产物负载在膜表面后能明显缓解可逆污染并略微缓解不可逆污染。当负载量提升时,可逆与不可逆污染阻力继续降低,但不可逆污染的降低幅

度增大,其中负载量为 423 mg/m^2 时,可逆污染与不可逆污染阻力分别为 3.99×10^{-11} 和 $5.70 \times 10^{-11} \text{ m}^{-1}$,不可逆污染阻力仍然大于可逆污染阻力。

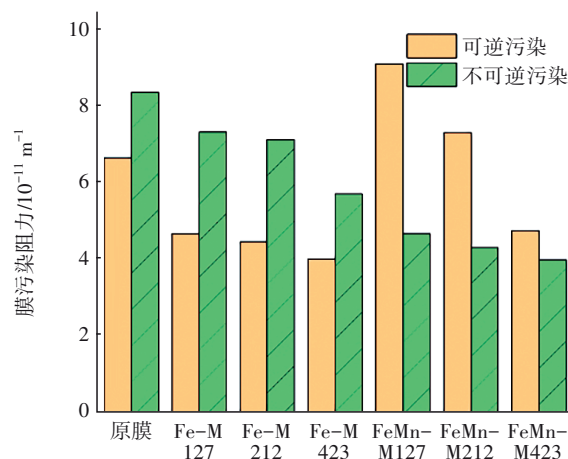


图3 高铁酸盐反应产物负载超滤膜过滤腐殖酸溶液时污染阻力的变化

Fig.3 Variations of fouling resistance during HA filtration by ultrafiltration membranes loaded with Fe(VI) reaction products

对于 FeMn-M, FeMn-M127 的可逆污染阻力和不可逆污染阻力分别为 9.52×10^{-11} 和 $4.61 \times 10^{-11} \text{ m}^{-1}$,与原膜相比,高铁酸盐与氯化锰反应产物的负载显著增加了可逆污染阻力并降低了不可逆污染阻力。这说明在超滤过程中,污染物在铁锰氧化物负载层上的堆积形成了容易被水力去除的可逆污染,而不是进入膜孔形成不可逆污染,这与前文铁锰氧化物负载层更致密的结果一致。随着反应产物负载量的增加,可逆污染与不可逆污染阻力均降低,FeMn-M423 的可逆污染阻力和不可逆污染阻力分别为 4.74×10^{-11} 和 $3.98 \times 10^{-11} \text{ m}^{-1}$ 。因此,FeMn-M 在过滤腐殖酸溶液过程中能降低不可逆污染,但也会一定程度增大可逆污染,在较高铁锰负载量时也能降低可逆污染。总之,高铁酸盐与氯化锰反应产物负载在超滤膜表面时,能增加超滤膜的抗污染性能,虽然负载层会降低膜通量,但其在缓解膜污染的同时不会降低净水效率。

2.1.3 负载膜对污染物的截留性能

考察了不同高铁酸盐反应产物负载膜在污染物截留性能方面的表现,主要对比过滤 200 mL、10 mg/L 腐殖酸溶液时对 TOC 的去除率。当采用原膜过滤时,TOC 去除率为 49.1%,而负载超滤膜在截留污染物方面表现优秀。对于 Fe-M,负载量为 127、

212、423 mg/m^2 时, TOC 去除率分别为 68.7%、73.1%、85.3%, 即 TOC 去除率随着高铁酸盐自分解产物负载量的增加而显著提高。这是因为负载量越大, 污染物需要穿过的膜表面铁氧化层越厚, 因此其对污染物的截留率更高。对比原膜与 Fe-M 的 TOC 去除率, 相同 Fe 负载量条件下, FeMn-M 表现出更优异的污染物截留效果。具体来说, 当铁负载量为 127 mg/m^2 时, TOC 去除率为 79.0%; 当铁负载量为 423 mg/m^2 时, TOC 去除率为 95.1%, 即 TOC 去除率随着铁锰负载量的增加而提高。首先, 相同 Fe 负载量下 FeMn-M 的 TOC 去除率比 Fe-M 高可以归因于锰氧化物的加入提高了负载层的厚度, 增加了截留率。另外, 铁锰氧化物负载层更致密, 从物理筛分的角度 FeMn-M 对污染物的截留效率也应更高。总而言之, Fe-M 可以有效提高污染物截留率, FeMn-M 在污染物截留方面也表现出优异的性能。

2.2 膜表面表征

2.2.1 膜表面形貌特征分析

在铁负载量为 127 mg/m^2 的条件下(即 Fe-M127 和 FeMn-M127), 不同反应产物负载超滤膜及其过滤腐殖酸后的图像如图 4 所示。经过负载改性后的 Fe-M 表面呈淡黄色, 为铁氧化物颜色, 而 FeMn-M 呈黄棕色, 为氧化铁或氢氧化铁与二氧化锰混合物的颜色。经改性后氧化物比较均匀地负载在膜表面, 但由于受搅拌等因素影响, 氧化物并没有完全均匀地覆盖在膜表面。在经过超滤过程后原膜表面呈现褐色, 即腐殖酸的颜色, 而 Fe-M 与 FeMn-M 表面则为氧化物与腐殖酸混合物的颜色。

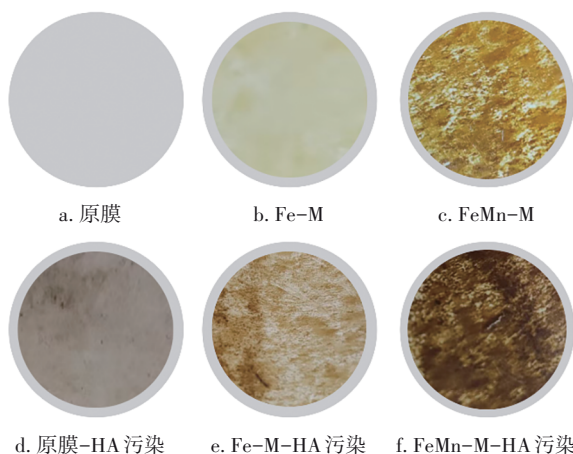


图4 PES原膜、Fe-M和FeMn-M以及超滤后污染层的图像

Fig.4 Images of original PES, Fe-M and FeMn-M, and fouling layer after ultrafiltration process

超滤前后不同膜表面形貌的扫描电镜照片如图 5 所示。对比原膜, 高铁酸盐自分解产物负载层具有明显的颗粒状突起, 在这些颗粒之间存在较大的孔隙, 而且这些孔隙明显大于膜孔, 这对应 Fe-M 纯水通量与原膜差别较小的现象。相对地, FeMn-M 膜表面更均匀, 有稀疏的聚集颗粒突起, 膜表面的孔隙均匀密集但孔径略小于膜孔, 这也与纯水通量略低的现象一致, 较小的负载层孔隙降低了纯水的通过效率。对于超滤过程中腐殖酸的污染, 不同负载物质也会改变膜表面污染物的形态: 原膜超滤时腐殖酸污染物完全覆盖于膜表面, 部分区域出现了污染物团聚现象; 而 Fe-M 表面的腐殖酸污染层比较均匀, 虽然可以看到有较小的污染层突起点, 但基本可以对应图 5(c) 中铁氧化物负载层的突起点; 对于 FeMn-M 而言, 大部分的污染层均匀地覆盖于膜表面, 但有少量的污染物团聚区域, 这种污染物在膜表面的团聚可能和膜表面与污染物的相互作用有关。总的来说, 不同负载物质在膜表面的形态不同, 截留污染物后形成的污染层也有差别。

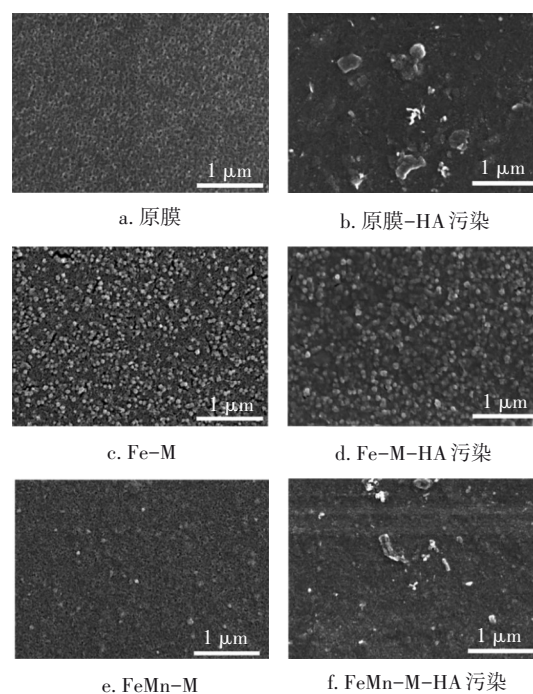


图5 PES原膜、Fe-M和FeMn-M以及超滤后污染层的SEM图像

Fig.5 SEM images of original PES, Fe-M and FeMn-M, and fouling layer after ultrafiltration process

2.2.2 负载膜的亲疏水性分析

亲疏水性是表征改性膜的重要指标之一, 亲水

改性可以提高透水效率并提升改性膜的抗污染性能。接触角测定结果表明, PES原膜的接触角为 $54^{\circ} \pm 2.11^{\circ}$, 其本身属于亲水膜。Fe-M的接触角($51^{\circ} \pm 1.53^{\circ}$)比原膜小, FeMn-M的接触角($49^{\circ} \pm 1.98^{\circ}$)进一步减小。可见, 高铁酸盐自分解产生的铁氧化物附着于膜表面后可以提高膜表面的亲水性, 而负载铁锰氧化物混合物后可以进一步提高膜的亲水性。亲水性的提高有助于改善膜的抗污染性能, 这与2.1.2节膜污染缓解的结果一致。

2.2.3 膜表面粗糙度表征

采用原子力显微镜(AFM)观察Fe-M和FeMn-M表面立体形貌, 结果如图6所示。膜表面粗糙度常用于表征改性膜的分离性能和抗污染性能, AFM图中亮部及暗部分别对应着膜表面的凸起和凹陷。作为参照, PES原膜的平均粗糙度为3.24 nm; Fe-M的平均粗糙度为17.6 nm, 约为原膜的5.5倍, 说明负载在膜表面的颗粒粒径较大, 且明显大于孔径, 这与SEM观察到的现象一致; FeMn-M的平均粗糙度为8.53 nm, 几乎为Fe-M的一半, 但仍大于PES原膜的平均粗糙度。各组的均方根粗糙度与平均粗糙度相对大小规律一致, 分别为4.19、22.0和11.1 nm。从图6(c)可知, 膜表面有比较稀疏的突起, 这一结果也基本与FeMn-M的SEM图像一致。

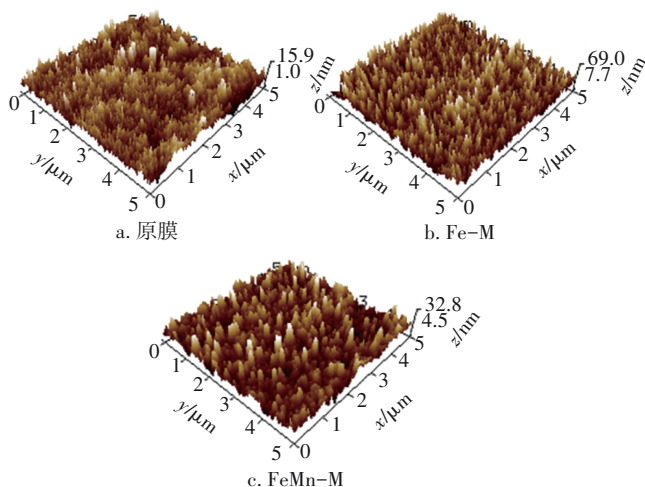


图6 原膜、Fe-M和FeMn-M的AFM图像

Fig.6 AFM images of membrane surface of original membrane, Fe-M and FeMn-M

2.3 负载膜的抗污染过程分析

2.3.1 负载前反应产物的特征分析

为了分析Fe-M与FeMn-M两种负载膜的膜污染缓解与污染物截留机理, 首先分析了反应溶液中

氧化产物的性质, 其中产物的Zeta电位和平均粒径见图7。高铁酸盐自分解产生的铁氧化物颗粒带负电, 且随着高铁酸盐浓度增加, Zeta电位降低, 颗粒之间的静电斥力增加, 颗粒可以更稳定地存在而不会团聚。另外, 随着高铁酸盐浓度的增加, 颗粒的粒径略微增加, 可能是由于高铁酸盐浓度较高时, 单位空间内铁氧化物的量增加, 碰撞的几率增大并团聚, 最终达到新的稳定状态。其中, 当铁负载量为 127 mg/m^2 时Zeta电位为 -19 mV , 平均粒径为 89 nm , 这个粒径明显大于膜孔, 因此其形成的污染层平均粗糙度大于PES原膜。

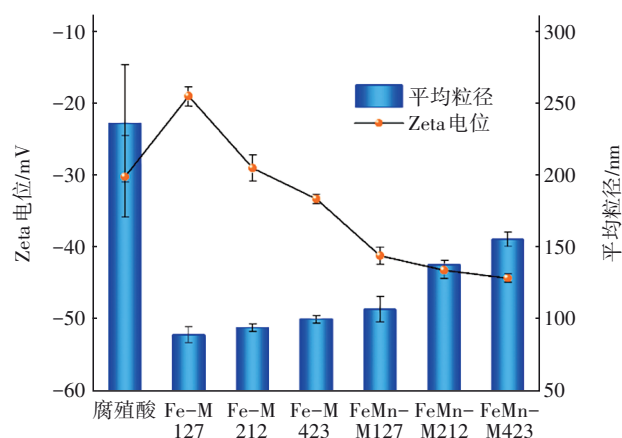


图7 高铁酸盐反应产物的Zeta电位和平均粒径

Fig.7 Zeta potential and average particle size of ferrate reaction products

对于高铁酸盐与氯化锰反应体系, 铁锰氧化物产物也带负电, Zeta电位随着反应物浓度的提升略微降低, 即大量氧化物颗粒的产生并没有带来大量的负电荷。而反应产生的铁锰氧化物的粒径随着反应物浓度增加而增大, 可能原因同样是单位空间内颗粒量增加, 不同的是Zeta电位降幅较小, 即静电斥力变化较小且较弱, 反应产生的颗粒更容易克服斥力碰撞团聚。其中当铁负载量为 127 mg/m^2 时, 负载颗粒粒径为 106.9 nm 。对比膜表面粗糙度数据, 铁锰氧化物混合物具有更大的颗粒粒径, 并不会像高铁酸盐自分解产生的铁氧化物一样增加膜表面的粗糙度, 说明颗粒粒径并不是影响负载层性质的唯一因素, FeMn-M比Fe-M多了大量的二氧化锰, 因此FeMn-M负载层比Fe-M更厚, 在制膜过程中, 可能因为更厚的负载层更容易被压实而使得FeMn-M负载层的孔隙更小, 膜表面粗糙度更低。

2.3.2 负载膜与污染物的相互作用分析

采用XDLVO理论分析超滤过程中腐殖酸污染物颗粒与不同负载膜之间的界面相互作用,污染物与膜之间的范德华、酸碱和静电层自由能由表2中的物化参数计算,结果如表3所示。超滤过程中污染物在接近膜表面时的界面相互作用一般按照两个阶段分析,即膜表面未污染前污染物颗粒与干净膜表面的界面相互作用和膜表面被污染层覆盖后污染物颗粒与膜表面污染层的界面相互作用。由于用于研究的污染物均为腐殖酸,在不同超滤膜的超滤后期均为腐殖酸之间的相互作用,因此仅分析污染初期腐殖酸与膜之间的表面自由能。从表3可知,对于原膜和不同负载方式的改性膜,腐殖酸与膜表面的范德华、酸碱和静电层自由能均为负值,总表面能表现为吸引作用,说明腐殖酸比较容易接近膜表面并附着于膜上。对比腐殖酸与PES原膜、Fe-M和FeMn-M的自由能,范德华自由能减小、酸碱自由能增大、静电层自由能减小,由于酸碱自由能的变化最大,因此其占主导作用,且总自由能方面表现为FeMn-M与腐殖酸之间的吸引作用最小,其次是Fe-M,未改性的PES原膜与腐殖酸之间的吸引作用最大。另外,需要注意的是不同膜与污染物之间的总表面能的绝对值差异很小。

表2 腐殖酸颗粒与膜的接触角和表面张力参数

Tab.2 Contact angles and surface tensions of HA particles and membranes

项目	接触角/(°)			表面张力/(mJ·m ⁻²)		
	水	甲酰胺	二碘甲烷	γ^{LW}	γ^+	γ^-
PES原膜	54±2.11	36±1.39	22±1.23	6.86	0.39	4.69
Fe-M	51±1.53	48±1.05	21±2.68	6.95	0.50	4.80
FeMn-M	49±1.98	47±2.17	22±2.01	7.01	0.94	4.49
HA	85±2.22	49±1.54	38±2.68	6.37	1.11	0.82

表3 腐殖酸颗粒与膜之间的表面能

Tab.3 Surface energy parameters of HA particles and membranes

项目	ΔG^{LW}	ΔG^{AB}	ΔG^{EL}	ΔG^{tot}
PES原膜	-7.47	-42.10	-0.15	-49.72
Fe-M	-7.75	-40.30	-0.39	-48.44
FeMn-M	-7.99	-39.03	-0.65	-47.67

综上所述,腐殖酸与FeMn-M膜表面之间的吸引力最弱,因此过滤初期形成的污染层比较疏松,

对过水效率的影响较小,因此其通量下降最慢。同时,较弱的吸引力也使得污染物不会与膜表面紧密吸附而形成不可逆污染,这与FeMn-M的不可逆污染阻力较小的结果一致。另外,FeMn-M与污染物之间的吸引力最小,且根据前文的现象与分析得到的FeMn-M的负载层孔隙较小,因此污染物更难以迁移至膜表面并穿透负载改性层进入出水,这与FeMn-M具有最佳的腐殖酸污染物截留性能相符。对于Fe-M,其与污染物之间的总相互作用比原膜大但比FeMn-M小,即总吸引作用小于原膜但大于FeMn-M,这种折中的吸引作用意味着其折中的抗污染和污染物截留性能。当然,不同膜与污染物之间的总表面能的绝对值差异很小,意味着负载改性带来的性能提升仍然有限。

3 结论

① 通过压力过滤的方式将高铁酸盐自分解产物或其与氯化锰反应产物负载在超滤膜表面,其中高铁酸盐自分解产物负载基本不会降低超滤膜的纯水通量,而负载高铁酸盐与氯化锰反应产物后纯水通量下降约20%。

② 在超滤膜表面负载高铁酸盐自分解产物能够略微缓解通量的下降,归一化通量由原膜的0.46提升至0.56,且可以明显降低可逆污染阻力,并略微降低不可逆污染阻力;而负载高铁酸盐与氯化锰反应产物能进一步缓解通量下降幅度,过滤终点的归一化通量为0.66,并显著降低不可逆污染阻力,略微降低可逆污染阻力。

③ 高铁酸盐自分解产物负载膜能提升污染物截留性能,负载量较高时对TOC的去除率可达85.3%;而高铁酸盐与氯化锰反应产物负载膜具有更好的污染物截留性能,负载量较高时对TOC的去除率高达95.1%。

④ 高铁酸盐自分解产物负载在膜表面后形成疏松多孔的负载层,提高了膜的亲水性;高铁酸盐与氯化锰反应产物负载膜表面的负载层更密实,表面粗糙度较小,并具有更好的亲水性。经负载改性后的超滤膜与污染物之间的相互吸引作用降低,这有利于降低不可逆污染和提高污染物截留率。高铁酸盐自分解产物或与氯化锰反应产物负载在膜表面,可以提升膜的抗污染性能并提高污染物截留效果。

参考文献:

- [1] AJIBADE T F, TIAN H, HASSAN LASISI K, *et al.* Multifunctional PAN UF membrane modified with 3D-MXene/O-MWCNT nanostructures for the removal of complex oil and dyes from industrial wastewater [J]. Separation and Purification Technology, 2021, 275: 119135.
- [2] 柳洋. 超滤-反渗透海水淡化工程投资、成本及效益的影响因素分析[J]. 中国市政工程, 2024 (3): 61-63, 71.
LIU Yang. Analysis of influencing factors on investment, cost & benefit of ultrafiltration-reverse osmosis seawater desalination project [J]. China Municipal Engineering, 2024(3):61-63, 71(in Chinese).
- [3] YANG B, WEN Q, CHEN Z, *et al.* Potassium ferrate combined with ultrafiltration for treating secondary effluent: efficient removal of antibiotic resistance genes and membrane fouling alleviation [J]. Water Research, 2022, 217: 118374.
- [4] GAO Q, DEMISSIE H, LU S, *et al.* Impact of preformed composite coagulants on alleviating colloids and organics-based ultrafiltration membrane fouling: role of polymer composition and permeate quality [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2021, 9(4): 105264.
- [5] ZHAO S, SUN Q, GU Y, *et al.* Enteromorpha prolifera polysaccharide based coagulant aid for humic acids removal and ultrafiltration membrane fouling control[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2020, 152: 576-583.
- [6] 李鑫清, 房平, 宋经华, 等. 改性凹凸棒石/PVP/PVDF超滤膜制备及性能测试[J]. 中国给水排水, 2024, 40 (13): 55-60.
LI Xinqing, FANG Ping, SONG Jinghua, *et al.* Preparation of modified attapulgite/PVP/PVDF ultrafiltration membrane and its performance testing[J]. China Water & Wastewater, 2024, 40 (13): 55-60 (in Chinese).
- [7] CHEN J, QI Y, PAN X, *et al.* Mechanistic insights into the reactivity of Ferrate (VI) with phenolic compounds and the formation of coupling products [J]. Water Research, 2019, 158: 338-349.
- [8] DAER S, GOODWILL J E, IKUMA K. Effect of ferrate and monochloramine disinfection on the physiological and transcriptomic response of *Escherichia coli* at late stationary phase[J]. Water Research, 2021, 189: 116580.
- [9] LIU J, ZHANG Z, LIU Z, *et al.* Integration of ferrate(VI) pretreatment and ceramic membrane reactor for membrane fouling mitigation in reclaimed water treatment [J]. Journal of Membrane Science, 2018, 552: 315-325.
- [10] HE H Y, QIU W, LIU Y L, *et al.* Effect of ferrate pre-oxidation on algae-laden water ultrafiltration: attenuating membrane fouling and decreasing formation potential of disinfection byproducts [J]. Water Research, 2021, 190: 116690.
- [11] LIU W, ZHAO C, ZHOU S, *et al.* Effects of UV/Fe(II)/sulfite pre-treatment on NOM-enhanced Ca^{2+} scaling during nanofiltration treatment: fouling mitigation, mechanisms, and correlation analysis of membrane resistance [J]. Water Research, 2022, 223: 119025.
- [12] HE H, LIU Y, WANG L, *et al.* Improvements of ferrate(VI) pretreatment on membrane flux and membrane rejection using cheap NaClO reagent [J]. Water Research, 2023, 229: 119520.
- [13] LIU Y, WANG L, MA J, *et al.* Improvement of settleability and dewaterability of sludge by newly prepared alkaline ferrate solution [J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 287: 11-18.
- [14] ZHAO Y, LU D, XU C, *et al.* Synergistic oxidation-filtration process analysis of catalytic CuFe_2O_4 -tailored ceramic membrane filtration via peroxymonosulfate activation for humic acid treatment [J]. Water Research, 2020, 171: 115387.
- [15] 余健鑫, 钟绮芸, 龙志宏, 等. 基于XDLVO理论的亲疏水组分对超滤膜污染的影响[J]. 中国给水排水, 2023, 39(7): 35-42.
YU Jianxin, ZHONG Qiyun, LONG Zhihong, *et al.* Effect of hydrophobic/hydrophilic components on ultrafiltration membrane fouling based on XDLVO theory [J]. China Water & Wastewater, 2023, 39(7): 35-42(in Chinese).

作者简介: 许承彪(1994-), 男, 安徽淮北人, 博士研究生, 主要研究方向为高铁酸盐水处理技术的研究与应用。

E-mail: xueb0616@163.com

收稿日期: 2025-08-15

修回日期: 2025-08-28

(编辑: 李德强)