

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2025.21.010

类石墨烯负载铜铁活化PMS体系缓解陶瓷膜污染

陈千里^{1,2}, 钟玲玲^{1,2}, 宋姿^{1,2}, 王倩^{1,2}, 张新波^{1,2}

(1. 天津城建大学环境与市政工程学院 基础设施防护和环境绿色生物工艺联合研究中心, 天津 300384; 2. 天津城建大学 天津市水科学与技术重点实验室, 天津 300384)

摘要: 膜污染是影响陶瓷膜应用的瓶颈因素之一,尤其以腐殖酸(HA)为代表的有机污染物容易引起膜污染,而增加预处理被认为是提高膜处理效果、缓解膜污染的有效途径。合成了类石墨烯负载铜铁(CuFe@CP)材料,用于活化过一硫酸盐(PMS)并作为陶瓷膜过滤的预处理,研究了其催化氧化去除有机物和减缓膜污染的双重功效,同时通过污染模型拟合推断在单独膜过滤、PMS、CuFe@CP/PMS体系下的膜污染形式。结果表明,CuFe@CP/PMS体系作为预处理时,陶瓷膜进、出水HA浓度分别降低了89%、95%。通过膜污染模型拟合分析发现,膜污染以中间堵塞和滤饼层污染为主,完全堵塞和标准堵塞得到了有效缓解。与单独陶瓷膜过滤工艺对比,具备预处理的膜过滤工艺的跨膜压差整体降低了2.05 kPa,平均膜通量恢复率提高了44%,经过6次循环后,可逆污染和不可逆污染分别从11.48%和36.97%降低到6.41%和6.92%。综上,CuFe@CP/PMS-陶瓷膜组合工艺能够有效减轻HA引起的膜污染。

关键词: 陶瓷膜; 膜污染; 腐殖酸; 类石墨烯; 过一硫酸盐(PMS)

中图分类号: TU991 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2025)21-0068-09

Graphene-like Loading Copper-Iron Activated Peroxymonosulfate to Alleviate Ceramic Membrane Fouling

CHEN Qian-li^{1,2}, ZHONG Ling-ling^{1,2}, SONG Zi^{1,2}, WANG Qian^{1,2}, ZHANG Xin-bo^{1,2}

(1. Joint Research Center for Infrastructure Protection and Environmental Green Biotechnology, School of Environmental and Municipal Engineering, Tianjin Chengjian University, Tianjin 300384, China; 2. Tianjin Key Laboratory of Water Science and Technology, Tianjin Chengjian University, Tianjin 300384, China)

Abstract: Membrane fouling is one of the bottleneck factors affecting the application of ceramic membranes, especially organic pollutants represented by humic acid (HA), which can easily cause membrane fouling. To address the issue of membrane fouling, adding pretreatment is considered an effective way to improve the membrane treatment efficiency and alleviate membrane fouling. In this study, graphene-like loaded copper-iron (CuFe@CP) materials were synthesized for the activation of peroxydisulfate (PMS) as a pretreatment measure for ceramic membrane filtration. And the dual roles of catalytic oxidation for the removal of organics and mitigation of membrane fouling were investigated, as well as the form of membrane fouling under the individual membrane filtration, PMS, and CuFe@CP/PMS systems were inferred by fouling model fitting. The results showed that, when the CuFe@CP/PMS system was used as pretreatment, the HA concentration in the ceramic membrane influent and effluent was

通信作者: 张新波 E-mail: zxbcj2006@126.com

reduced by 89.0% and 95.6%, respectively. The model fitting analysis showed that the membrane fouling was dominated by intermediate clogging and filter cake layer contamination, and complete clogging and standard clogging were effectively mitigated. Compared to the independent ceramic membrane process, the transmembrane pressure in the membrane filtration process with pretreatment showed an overall reduction of 2.05 kPa, and the membrane flux recovery rate increased averagely by 44%. After six cycles, reversible and irreversible pollution was reduced from 11.48% and 36.97% to 6.41% and 6.92%, respectively. In conclusion, the combination of CuFe@CP/PMS and ceramic membrane can alleviate the membrane fouling caused by HA.

Key words: ceramic membrane; membrane fouling; humic acid; graphene-like; peroxymonosulfate

随着社会经济的快速发展,居民对饮用水品质的要求持续提升^[1]。陶瓷膜(CM)凭借其优异的机械性能、卓越的化学耐受性以及良好的热稳定性,在水处理领域展现出显著的技术优势^[2]。然而在实际应用中,与多数膜分离技术相似,陶瓷膜同样面临膜污染的关键性挑战。其中,水源中广泛存在的腐殖酸(HA)作为典型天然有机污染物,不仅显著影响水体色度与浊度,更会通过两种途径加剧膜污染:一方面与水中的微量污染物络合形成复合有机物,另一方面与Ca²⁺、Mg²⁺等二价金属离子结合生成稳定配合物。这些物质在膜分离过程中易吸附于膜表面或沉积于膜孔内部,导致渗透通量衰减和膜使用寿命缩短^[3]。因此,有效去除水体中的HA污染物,既是提升饮用水品质的关键环节,也是保障陶瓷膜长效稳定运行的重要技术前提。

近年来,高级氧化技术在有机污染物降解领域展现出巨大潜力^[4]。作为新型氧化剂的过一硫酸盐(PMS)^[5],因其相较于传统氧化剂(如臭氧和H₂O₂)兼具更高的环境稳定性与更优的经济性^[6-8],已成为该领域的研究热点。值得注意的是,PMS分子结构的对称性特征使其在自然条件下难以自发产生活性自由基,但可通过外界能量输入(如紫外辐射、超声波激发)实现高效活化,进而产生强氧化性自由基^[9]。研究还发现,碳质纳米材料(如类石墨烯、还原氧化石墨烯及碳纳米管等^[10])凭借其独特的pH普适性、优异的环境稳定性及可调控的电子结构特性,在水相体系中表现出显著的PMS活化效能^[11-12]。另外,碳质材料的比表面积高且表面官能团丰富,可协同过渡金属(Fe、Cu、Co等)及其氧化物形成复合催化体系,通过促进PMS分子中O—O键

的断裂显著提升自由基生成效率^[13]。

基于上述研究背景,笔者创新性地构建铜铁双金属修饰的类石墨烯复合材料(CuFe@CP)作为PMS高效活化剂,并将其与陶瓷膜技术联用形成协同处理工艺,旨在通过对HA的高效降解实现膜污染防控与水质提升的双重目标。研究重点包括:①系统评估CuFe@CP/PMS体系对HA污染物的降解效能与影响因素;②揭示CuFe@CP/PMS体系降解HA的机理;③考察CuFe@CP/PMS体系作为预处理对减轻HA引起的陶瓷膜污染的有效性。研究成果可为陶瓷膜-高级氧化耦合技术在水深度处理与资源化回用中的应用提供理论支撑与技术参考。

1 材料与amp;方法

1.1 CuFe@CP催化剂的制备

将废弃A4纸裁剪成均匀片状或碎屑,置于含有70 mL稀硫酸的水热反应釜中并在180 °C下保持12 h,冷却至室温后收集沉淀,用超纯水洗涤三次后烘干。将干燥样品与碳酸钾以质量比为1:1彻底研磨,然后在700 °C马福炉中高温炭化1 h,最后将样品洗涤成中性并在80 °C下干燥10 h,将获得的类石墨烯样品命名为CP。

采用高温热解法合成CuFe@CP催化剂,具体步骤如下:首先称1 g类石墨烯置于30 mL的超纯水中,超声处理30 min得到溶液A;将4 g Fe(NO₃)₃·6H₂O和1 g Cu(NO₃)₂·3H₂O溶于A溶液中,加入超纯水至70 mL,磁力搅拌至完全溶解得到溶液B;向溶液B中加5 g柠檬酸,搅拌8 h后得到溶液C;将溶液C放在105 °C的烘箱中加热18~24 h,将所得沉积物研磨至粉末,在900 °C马福炉中煅烧2.5 h得到CuFe@CP催化剂。用乙醇和纯净水交替冲洗样品

至pH=7,在60℃烘箱中干燥,所得样品用于后续的特征和实验。

1.2 材料表征方法

采用 Nicolet iS10 傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 分析 CuFe@CP 催化剂的表面官能团及化学键构型。通过 X 射线光电子能谱 (XPS) 测量 CuFe@CP 催化剂中元素的化学组成和价态变化,所有谱图经 C 1s 结合能 (284.8 eV) 进行电荷校正,使用 Avantage 软件进行分峰拟合。采用激光显微拉曼光谱仪检测碳基材料的石墨化程度与结构缺陷。利用 X 射线衍射仪 (XRD) 进行晶相结构分析,扫描范围为 20°~70°。借助电子顺磁共振波谱仪 (EPR) 检测反应体系中的活性氧物种,使用 DMPO 作为自由基捕获剂。

1.3 协同工艺效能

设置 PMS 单独处理组与 CuFe@CP/PMS 协同处理组进行对照实验,取 200 mL 水样于 250 mL 锥形瓶中,置于恒温摇床中进行动态反应,并定时取样。采取死端过滤模式,通过蠕动泵抽吸产生负压使水经平板陶瓷膜过滤,每次实验持续 120 min,记录跨膜压差 (TMP) 和膜通量来分析膜污染变化。用紫外-可见分光光度计 (Shimadzu, UV-2600) 在 254 nm 下分析 HA 浓度。使用岛津 TOC-LCPH 分析仪检测 DOC 浓度,所有水样经 0.45 μm 的 PES 膜过滤以消除无机颗粒干扰。

膜通量、纯水通量的测试:将陶瓷膜浸泡在纯水中 24 h 以排除膜孔气体,而后安装至膜池,向膜池加入 3 L 去离子水,在蠕动泵转速为 10 r/min 条件下抽吸纯水,待出水通道充满水流后,将计量出水质量的时间间隔设定为 1 min 并开始过滤,当跨膜压差升高到变化不大后选取通量稳定的 30 min 进行计算,计算方法见式(1)。

$$J = \frac{\Delta V}{A \times \Delta t} \quad (1)$$

式中:J 为膜通量, L/(m²·h); ΔV 为过滤溶液体积, L; A 为陶瓷膜有效过滤面积, m²; Δt 为数据采集时间间隔, h。

用膜通量恢复率 (FR)、膜污染指数和膜污染模型三种方法测定陶瓷膜污染。膜通量恢复率的计算公式如下:

$$FR = \frac{J_2}{J_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中:J₀和 J₂分别为初始及反冲洗后膜纯水通

量, L/(m²·h)。

膜污染指数^[14]包括可逆污染指数 (R_r)、不可逆污染指数 (R_{ir}),两者之和为总污染指数 (R_t),计算公式如下:

$$R_r = \frac{J_2 - J_1}{J_0} \times 100\% \quad (3)$$

$$R_{ir} = \frac{J_0 - J_2}{J_0} \times 100\% \quad (4)$$

式中:J₁为膜料液通量, L/(m²·h)。

由于污染物在膜表面和膜孔积累,膜通量降低、跨膜压差增大。当污染物粒径小于膜孔径时,颗粒进入孔隙导致中间堵塞;当污染物粒径大于孔径时,颗粒在膜表面堆积形成污染层。在恒压条件下,死端过滤通量下降可以采用包括完全堵塞、标准堵塞、中间堵塞和滤饼层污染等在内的不同污垢模型来解释^[15]。

2 结果与讨论

2.1 CuFe@CP 催化剂的物化特征

CuFe@CP 的红外光谱显示,在波数为 570、532、482 cm⁻¹处分别出现 Cu—O、Fe—O 和 Fe(III)的特征峰,证实 CuFe@CP 中成功引入了 Fe 和 Cu。通过 XPS 图谱观察到 C、O、Fe 和 Cu 等元素的特征峰,进一步证实了 Fe 和 Cu 元素的存在^[16]。同时,在 CuFe@CP 的拉曼光谱中观察到 D 峰 (1 347 cm⁻¹) 和 G 峰 (1 596 cm⁻¹),分别属于无序碳原子和 sp²碳原子。两者的强度比为 1.75,表明材料内部存在丰富的边缘缺陷位点和纳米级孔隙结构,这有利于提升活性位点暴露度并增强对金属物种的锚定能力。CuFe@CP 的 XRD 图谱显示,在 2θ 为 36.8°、43.3°、56.9°、62.7°处分别出现对应于尖晶石结构铜铁氧化物 (CuFe₂O₄) 的 (311)、(400)、(511)、(440) 晶面,表明 CuFe@CP 含有铜铁尖晶石相^[17];27.8°处的衍射峰则归属于碳质中石墨结构 (002) 晶面,该导电碳基体可通过电子转移机制促进 PMS 活化过程。

2.2 反应条件对 HA 去除的影响

2.2.1 CuFe@CP 和 PMS 投加量的影响

CuFe@CP 投加量对 HA 去除率的影响见图 1。在 PMS 投加量为 10 mg/L 条件下,随着 CuFe@CP 投加量的增加,HA 去除率呈现先降低后平稳的趋势。当 CuFe@CP 投加量为 1 mg/L 时,该体系去除率最高为 29%,这归因于适宜催化剂投量下 PMS 的高效活化,促使生成更多的自由基^[18],从而实现对 HA 的有

效降解。当CuFe@CP投加量超过了10 mg/L后,HA去除率显著下降。这种现象可能由以下作用所致:①在固定PMS投量的体系中,过量催化剂无法突破氧化剂总量的限制,自由基生成量达到饱和;②催化剂颗粒的团聚效应导致比表面积降低,活性位点暴露不足;③过量CuFe@CP可能与自由基发生非目标反应,消耗体系中的有效活性物种;④反应过程中产生的中间产物可能占据催化剂表面活性位点,形成竞争吸附。当这些动力学限制因素达到动态平衡时,体系去除率呈现平台期特征。

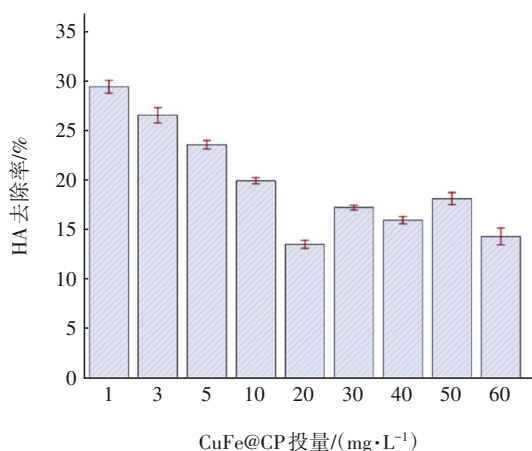


图1 CuFe@CP投加量对HA去除率的影响

Fig.1 Effect of CuFe@CP dosage on HA removal rate

当CuFe@CP投加量为10 mg/L时,随着PMS投加量增加,HA去除率总体呈上升趋势(见图2),且在PMS投加量为50 mg/L时HA去除率最高(56%),这主要归因于充足的氧化剂驱动自由基持续生成,同时,PMS分子与催化剂活性位点的有效接触几率增加^[19]。

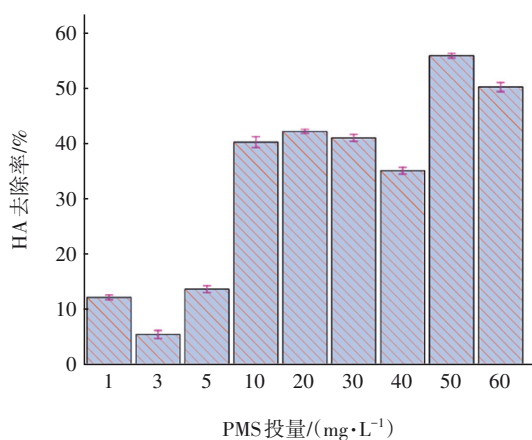


图2 PMS投加量对HA去除率的影响

Fig.2 Effect of PMS dosage on HA removal rate

然而,当PMS投加量超过50 mg/L后HA去除率降至50%,分析原因可能是发生了自由基自淬灭效应,生成氧化能力较弱的物质。另一方面,高浓度PMS引起的离子强度升高也可能抑制自由基迁移速率,并且降解过程中产生的中间体会与PMS竞争催化剂表面活性位点,导致HA去除率下降。对比图1和图2投加量为10 mg/L时的数据,先投加PMS的HA去除率显著高于后投加体系。这是因为先投加CuFe@CP时,其表面催化活性位点被HA吸附占据,导致活化效率降低,而先投加PMS时,预先活化的CuFe@CP有效抑制了HA吸附,最大程度释放催化活性位点,促使PMS高效活化产生自由基,从而显著提升HA去除率。综上所述,确定CuFe@CP和PMS的投加量分别为10和50 mg/L。

不同剂量体系对HA的去除效果见图3。

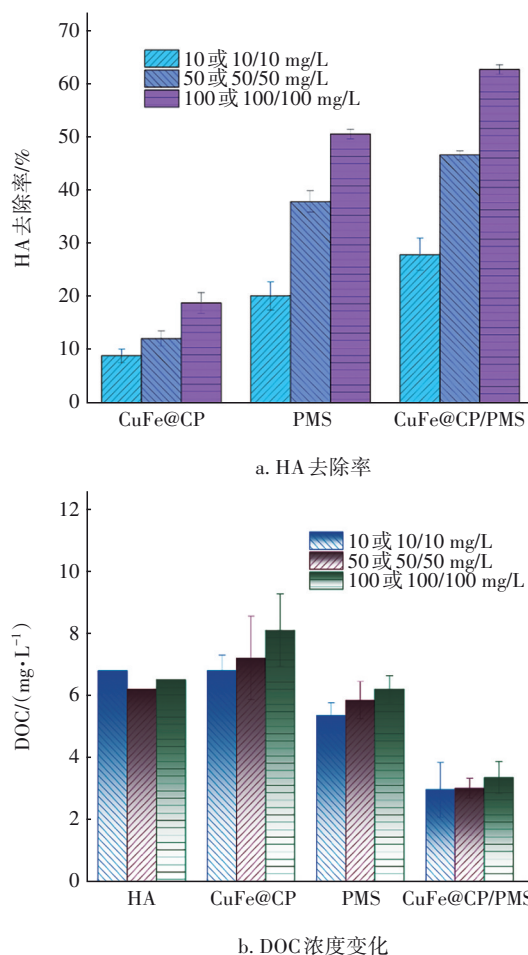


图3 不同体系对HA的去除率和DOC浓度变化

Fig.3 HA removal rate and change in DOC concentration in different systems

单独CuFe@CP对HA的去除率最高为19%,但

DOC浓度在增加,可能是CuFe@CP在搅拌时与HA反应生成了不饱和键和芳香结构,增加了其浓度,未实现矿化^[20]。单独PMS对HA的去除率最高达51%,且在一定程度上降低了DOC浓度。但随着PMS投量的增加,PMS的氧化作用对DOC浓度的降低效果有限。当CuFe@CP和PMS联用时,在不同配比条件下HA去除率均大于单独系统,且最高去除率超过60%。同时,该体系对DOC的去除效果也显著高于前两者,与原水DOC浓度相比分别降低了56%、51%、49%,说明CuFe@CP/PMS对有机物降解的高效性,以及作为膜前预处理的可行性。

2.2.2 初始浓度对HA去除的影响

CuFe@CP/PMS对不同浓度HA的去除效能如图4所示。

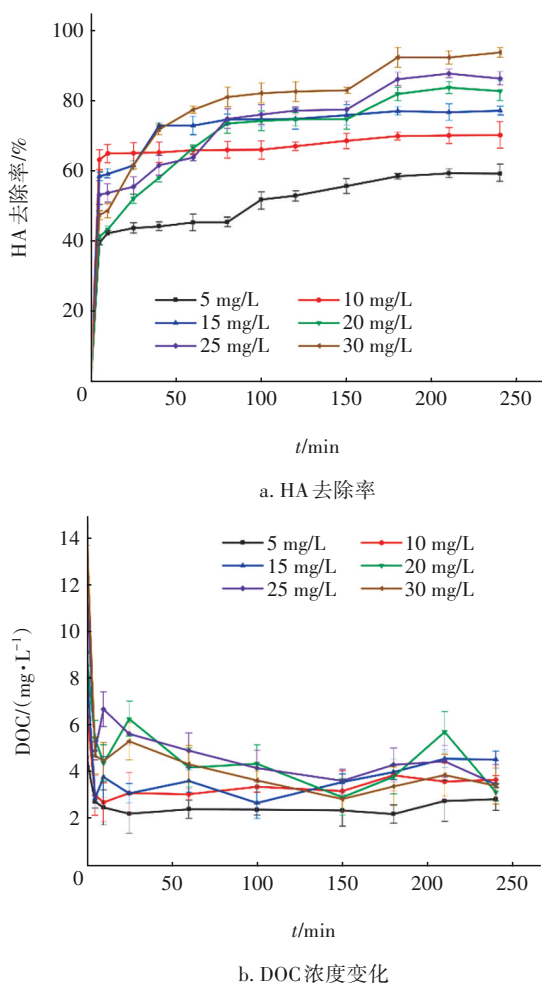


图4 不同初始HA浓度下HA去除率和DOC浓度变化

Fig.4 Changes in HA removal rate and DOC concentration at different initial HA concentrations

随着HA初始浓度增加,HA去除率和DOC浓度

变化显著。在前50 min内HA去除率快速提高,而后逐渐趋于稳定。反应240 min后,HA浓度为5 mg/L时去除率最低,约为60%,DOC浓度降低了2.5 mg/L;HA浓度为30 mg/L时去除率最高,约为93%,DOC浓度从14.47 mg/L降低到3.41 mg/L。HA浓度为10、15、20、25 mg/L时,去除率分别为70%、77%、82%、87%,DOC浓度分别从6.82、8.61、9.03、11.92 mg/L降低到3.67、4.53、3.13、3.47 mg/L。由于CuFe@CP活化PMS能力较强,产生自由基速度快,能够快速降解HA,使大分子HA转化为小分子物质,同时降低了DOC浓度,特别是在前10 min内,DOC浓度下降和HA去除效果显著,这是由于CuFe@CP在初始阶段迅速活化PMS产生高浓度自由基,使得水中有机物迅速被矿化。但随着时间增加,后中间产物会占据催化剂的活性位点,导致自由基生成速率下降。不同浓度HA的有机物矿化程度不同,浓度高时矿化程度和去除率也高^[21]。

2.2.3 pH和共存离子的影响

pH影响自由基产生及其氧化能力,因此探究了CuFe@CP/PMS体系在不同初始pH条件下对HA的去除性能。当初始pH为5、6、7、8、9、10时,对HA的去除率分别为53.74%、56.21%、56.69%、53.68%、55.59%、57.33%。HA去除率较为接近,这可能是因为PMS在产生自由基或降解有机物过程中,会产生碳酸等弱酸^[22],起到缓冲溶液作用。地表水中广泛存在的无机阴离子通常会与有机污染物争夺体系中的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 等强氧化性自由基,进而影响有机物去除效果。当水中不存在其他阴离子时,HA去除率为48%;当向体系中投加5 mmol/L的 Cl^- 、 CO_3^{2-} 、 H_2PO_4^- 、 HCO_3^- 、 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 时,HA去除率分别为53.23%、44.01%、41.42%、21.63%、44.53%、53.46%;当体系中上述阴离子浓度为10 mmol/L时,HA去除率分别为55.28%、36.89%、43.47%、19.39%、50.91%、54.83%。可见,在两种浓度条件下,6种阴离子对预处理体系产生了不同效果。其中, Cl^- 、 SO_4^{2-} 的存在提高了对HA的去除效果,这是因为尽管 Cl^- 可以通过一系列的链式反应与 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 等反应生成低氧化活性的含氯自由基^[23],但这两类自由基之间的转化是可逆的,当体系中存在一定浓度的 Cl^- 、 SO_4^{2-} 时,由于离子强度增强,CuFe@CP表面与PMS的电子传递加快,反而促进了自由基的产生,因此HA的降解效率得到提高。然而与 Cl^- 、

SO_4^{2-} 不同, HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 、 NO_3^- 和 H_2PO_4^- 的存在对HA的去除大都表现出抑制作用,其中 HCO_3^- 体系最为严重。这主要是因为这4种离子与自由基发生了不可逆反应,生成低氧化能力或没有氧化能力的物种,从而抑制了有机物的降解^[24]。

2.2.4 自由基淬灭和EPR分析

为了确定反应体系的自由基种类,在不同CuFe@CP/PMS组合条件下进行自由基淬灭实验,结果见图5。当采用PMS单独预处理时,随着PMS投量增加,HA去除率分别为40%和52%,这意味着PMS作为一种强氧化剂可以通过非自由基途径降解有机物。加入叔丁醇(淬灭 $\cdot\text{OH}$)后,4种反应体系对HA的去除均受到抑制,分别下降了17%、29%、44%、56%;加入甲醇(同时淬灭 $\cdot\text{OH}$ 、 $\text{SO}_4^{\cdot-}$)后HA去除率分别降低了14%、23%、28%、32%,表明在CuFe@CP/PMS体系中同时存在 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$,且 $\cdot\text{OH}$ 在反应中占据主导地位。此外,在EPR测试中观测到典型三重峰信号,峰强度比为1:1:1,说明在降解HA过程中还存在 $^1\text{O}_2$ 自由基。综上所述, $\cdot\text{OH}$ 、 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $^1\text{O}_2$ 是CuFe@CP/PMS反应体系中的主要活性物质,说明CuFe@CP活化PMS降解有机污染物时涉及自由基和非自由基两种氧化途径,二者共同作用将有机物降解且矿化^[25]。

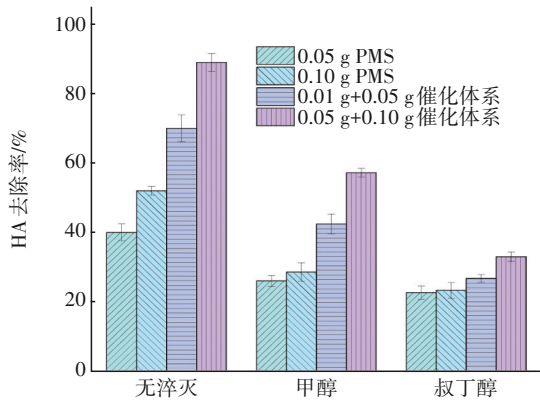


图5 自由基淬灭实验

Fig.5 Free radical quenching assay

2.3 CuFe@CP/PMS对陶瓷膜污染的影响

2.3.1 对膜通量和跨膜压差的影响

膜污染程度可通过监测膜通量与跨膜压差(TMP)来评估^[26]。经计算,陶瓷膜的纯水通量约为 $2.75 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。随着运行时间的增加,膜比通量(J/J_0)大幅下降,而TMP呈线性增长,指示膜污染加剧,且未经预处理的HA溶液导致最严重的膜污染(见图

6)。相比之下,CuFe@CP/PMS预处理显著减缓了膜污染进程,膜比通量下降放缓,TMP增速减慢。这证明了预处理策略在控制膜污染、维系陶瓷膜性能稳定性中的重要作用。当直接过滤原水时TMP上升快,5 min后就达到了4.25 kPa;之后缓慢提高,周期结束(2 h)时升至4.85 kPa。单独PMS氧化后跨膜压差增长速率也较快,50 min内达到了4.10 kPa,最终为4.21 kPa。单独PMS氧化缓解膜污染的效果有限,原因是PMS降解HA不完全,大分子HA被分解为中等分子质量的有机物,依然会造成严重的膜孔堵塞。而CuFe@CP/PMS预处理显著降低了TMP的增长速率,最终的TMP仅为3.05 kPa,比未采用预处理的低1.82 kPa。

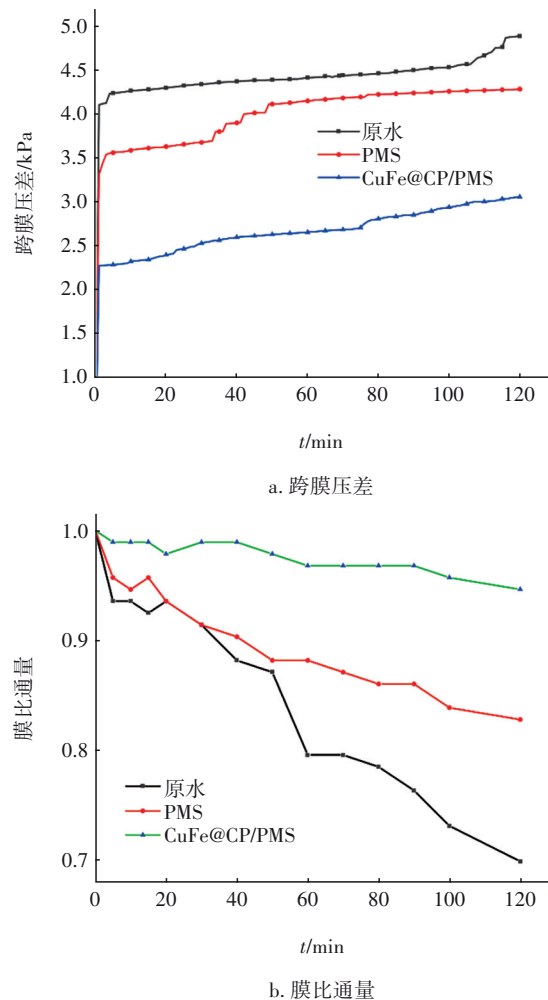


图6 不同处理方式的跨膜压差和膜比通量比较

Fig.6 TMP and membrane specific flux with different treatments

2.3.2 对DOC和 UV_{254} 的去除

在相同实验条件下,考察了PMS氧化和

CuFe@CP/PMS联合预处理对膜进出水有机物浓度的影响,结果如表1所示。单独PMS氧化降低了进水HA浓度,DOC去除率约为46%。而CuFe@CP/PMS预处理在此基础上使DOC去除率提高了近23%。对于膜滤后出水DOC去除率,HA原水、PMS和CuFe@CP/PMS预处理后分别约为33%、41%和30%,显然耦合CuFe@CP/PMS预处理的膜滤出水DOC浓度最低。这是因为HA经过PMS氧化后大分子有机物被降解为小分子物质^[27],增强了膜对小分子的吸附能力,进一步降低了DOC浓度。相对于DOC的去除,PMS和CuFe@CP/PMS两种氧化工艺对UV₂₅₄的去除效果不同,去除率分别达到了53%和89%,这要归因于PMS对不饱和有机物的强氧化作用,破坏了有机物中的芳香环和不饱和键。经过PMS和CuFe@CP/PMS预处理后,膜过滤单元对UV₂₅₄的去除率分别为63%和53%,即CuFe@CP/PMS预处理后的膜出水UV₂₅₄值更低。CuFe@CP/PMS耦合膜系统对DOC和UV₂₅₄的去除率分别达到78%和95%,均优于直接膜过滤和采用PMS预处理的,这表明CuFe@CP/PMS预处理可以缓解膜污染,提升出水水质。

表1 不同预处理对膜进出水DOC和UV₂₅₄的影响

Tab.1 Effect of pretreatments on DOC and UV₂₅₄ concentrations in influent and effluent of membrane

项目	DOC/(mg·L ⁻¹)		UV ₂₅₄ /cm ⁻¹	
	进水	出水	进水	出水
HA	8.606	5.734	16.445	4.119
PMS	4.637	2.738	7.754	2.825
CuFe@CP/PMS	2.679	1.867	1.678	0.827

2.3.3 对膜污染的影响

多循环过滤实验能够进一步反映预处理减轻膜污染的效果。当未进行预处理时,在前三个周期中TMP增长相对较慢,但随着过滤进行,后续TMP几乎线性增加,在6次循环后达到6.62 kPa。这是由于大分子物质在陶瓷膜表面快速积累,导致严重滤饼层污染和膜孔堵塞。采用单独PMS预处理时,6次循环后的最终TMP为4.25 kPa,较未处理的低2.37 kPa。采用CuFe@CP/PMS预处理时TMP曲线最稳定,循环6次后TMP仅为2.70 kPa,相比未预处理的降低约3.92 kPa。

图7反映了6次循环实验中陶瓷膜污染指数的变化。其中原水循环6次后可逆污染和不可逆污染

指数分别为11.48%和36.97%,可逆污染逐渐向不可逆污染转变。两种预处理方式在6次循环中的可逆和不可逆膜污染指数均显著低于直接过滤原水的,尤其是CuFe@CP/PMS预处理,其可逆污染和不可逆膜污染指数分别降低至2.44%、3.60%、3.94%、4.25%、5.33%、6.41%和2.09%、3.45%、3.81%、4.18%、5.55%、6.92%。同时,PMS预处理略微增加了可逆膜污染,这是因为致密水化层有截留能力,会降低过流能力。尽管如此,CuFe@CP/PMS预处理后膜通量恢复率基本稳定在88%,而PMS预处理和直接过滤HA溶液时,循环6次后的平均膜通量恢复率分别只有57%和44%。可见,CuFe@CP/PMS预处理能有效缓解膜污染,是降低膜阻力、延长陶瓷膜寿命的有效措施。

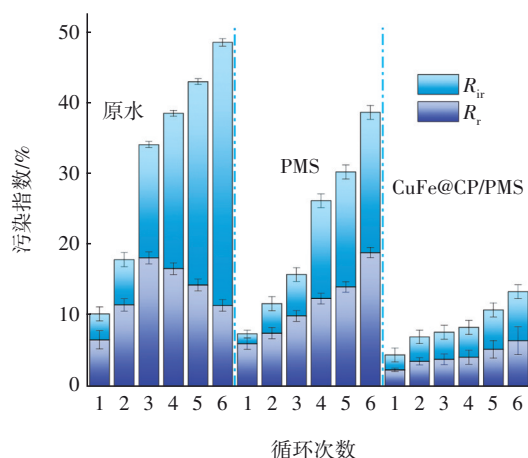


图7 循环6次的污染占比

Fig.7 The proportion of fouling during six cycles

2.4 膜污染模型分析

各体系过滤阶段的膜污染模型拟合结果见表2。针对完全堵塞、滤饼层污染和中间堵塞等模型,CuFe@CP/PMS体系的拟合参数和R²值表明该污染模型拟合效果好,因为CuFe@CP吸附一些小分子有机物,缓解了膜孔堵塞;同时氧化产生的·OH、SO₄⁻和¹O₂进一步去除了有机物。产生完全堵塞和滤饼层污染可能与死端过滤有关,HA原水中有机物分子质量多样,在过滤时没有平行于膜面的切向流来冲刷膜表面,导致较小分子HA堆积于膜表面并形成滤饼层及水化层,大分子则堆积在膜孔道造成完全堵塞;通过反冲洗能够去除膜表面积聚的污染物,从而实现了膜的高效利用和延长使用寿命^[28]。原水过滤和PMS预处理后的拟合参数和R²相对较差,是因为随着过滤时间延长,大量小分子的HA填

充了陶瓷膜膜孔,加大了膜表面通透压力,大量有机物附着导致膜污染趋于严重化。

表2 膜污染模型参数

Tab.2 Membrane fouling model parameters

污染模型	原水		PMS		CuFe@CP/PMS	
	拟合参数	R ²	拟合参数	R ²	拟合参数	R ²
完全堵塞	30.00	0.999 8	4.73	0.999 9	300.00	0.999 0
标准堵塞	10.80	0.160 7	107.00	0.007 8	105.18	0.073 6
中间堵塞	10.74	0.999 8	111.17	0.998 6	2.75	0.999 9
滤饼层污染	-3.85	0.999 2	-41.30	0.994 2	-36.93	0.999 5

从整体来看,CuFe@CP/PMS体系在大多数污染模型下表现出最好的处理效果,尤其是在完全堵塞、中间堵塞和滤饼层污染模型中,拟合参数和R²均有优势。虽然在标准堵塞模型中其R²值不理想,但相比其他两种体系其仍具有一定的优势。因此,可以认为CuFe@CP/PMS是一种较为有效的膜前预处理手段。

3 结论

① 成功制备了具有较高活化PMS性能的CuFe@CP材料,通过活化PMS降解HA作为陶瓷膜的预处理措施,成功实现了显著抑制膜污染并大幅提升产水水质的目标。该体系具备适用pH范围宽和耐离子干扰特性,确保了陶瓷膜在复杂水环境中仍能维持高效运行。

② HA的有效去除得益于SO₄²⁻、·OH和及¹O₂等活性物种的协同作用,CuFe@CP/PMS预处理显著降低了HA和DOC浓度,反冲洗之后的膜通量恢复率达到80%以上;多轮循环过滤进一步证实CuFe@CP/PMS能够有效减缓跨膜压差的增长速率。总之,CuFe@CP/PMS预处理体系可有效缓解可逆与不可逆膜污染,为优化陶瓷膜过滤过程提供了有力支撑。

参考文献:

[1] 程志强,彭秀华,陈志伟,等. 新国标背景下高品质饮用水建设路径探索[J]. 中国给水排水, 2024, 40(18): 8-14.
CHENG Zhiqiang, PENG Xiuhua, CHEN Zhiwei, *et al.* Exploration of construction path for high-quality drinking water under the background of the new national standard [J]. China Water & Wastewater, 2024, 40(18): 8-14 (in Chinese).

[2] LI C, SUN W J, LU Z D, *et al.* Ceramic nanocomposite membranes and membrane fouling: a review [J]. Water Research, 2020, 175: 11674.
[3] SAMAEI S M, GATO-TRINIDAD S, ALTAEE A, *et al.* The application of pressure-driven ceramic membrane technology for the treatment of industrial wastewaters—a review [J]. Separation and Purification Technology, 2018, 200: 198-220.
[4] LI D H, ZHANG S X, LI S N, *et al.* Mechanism of the application of single-atom catalyst-activated PMS/PDS to the degradation of organic pollutants in water environment: a review [J]. Journal of Cleaner Production, 2023, 397: 136468.
[5] SONG J, ZHANG Z, TANG S, *et al.* Does pre-ozonation or in-situ ozonation really mitigate the protein-based ceramic membrane fouling in the integrated process of ozonation coupled with ceramic membrane filtration? [J] Journal of Membrane Science, 2018, 548: 254-262.
[6] 侯琮语, 李佳宾, 付宛宜, 等. 臭氧/陶瓷膜-活性炭组合工艺处理农村饮用水中试[J]. 中国给水排水, 2022, 38(8): 38-45.
HOU Congyu, LI Jiabin, FU Wanyi, *et al.* A combined ozone/ceramic membrane and activated carbon process for rural drinking water treatment: a pilot study [J]. China Water & Wastewater, 2022, 38(8): 38-45 (in Chinese).
[7] SHRIVASTAVA P R, MATEGAONKAR M. Wastewater remediation using advanced oxidation processes (AOPs) [J]. Water Quality Research Journal, 2024, 59(4): 223-231.
[8] XIA S, ZHANG X, ZHAO Y, *et al.* Effect of pre-oxidation on coagulation/ceramic membrane treatment of Yangtze River water [J]. Membranes, 2021, 11(5): 369.
[9] CHENG X, LIANG H, DING A, *et al.* Ferrous iron/peroxymonosulfate oxidation as a pretreatment for ceramic ultrafiltration membrane: control of natural organic matter fouling and degradation of atrazine [J]. Water Research, 2017, 113: 32-41.
[10] SHAO B, XU Y, LIU Z, *et al.* Application of carbon aerogel-based materials in persulfate activation for water treatment: a review [J]. Journal of Cleaner Production, 2023, 384: 135518.
[11] FU H, MA S, ZHAO P, *et al.* Activation of peroxymonosulfate by graphitized hierarchical porous biochar and MnFe₂O₄ magnetic nanoarchitecture for

- organic pollutants degradation: structure dependence and mechanism [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 360: 150–170.
- [12] YE S, YAN M, TAN X, *et al.* Facile assembled biochar-based nanocomposite with improved graphitization for efficient photocatalytic activity driven by visible light [J]. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2019, 250: 78–88.
- [13] LEI X M, YOU M H, PAN F, *et al.* CuFe₂O₄@GO nanocomposite as an effective and recoverable catalyst of peroxymonosulfate activation for degradation of aqueous dye pollutants [J]. *Chinese Chemical Letters*, 2019, 30 (12): 2216–2220.
- [14] LIN C F, LIN Y C, CHANDANA P S, *et al.* Effects of mass retention of dissolved organic matter and membrane pore size on membrane fouling and flux decline [J]. *Water Research*, 2009, 43(2): 389–394.
- [15] CHENG X, LIANG H, DING A, *et al.* Effects of pre-ozonation on the ultrafiltration of different natural organic matter (NOM) fractions: membrane fouling mitigation, prediction and mechanism [J]. *Journal of Membrane Science*, 2016, 505: 15–25.
- [16] XIONGY H, PEI D S. A review on efficient removal of phthalic acid esters via biochars and transition metals-activated persulfate systems [J]. *Chemosphere*, 2021, 277: 130256.
- [17] WAHBA M A. Unveiling significant changes in optical, magnetic, and visible-light photocatalytic performance of CuFe₂O₄ nanocompositions through chelating agent modulation [J]. *Ceramics International*, 2025, 51 (4): 4329–4342.
- [18] WANG B, LI Y N, WANG L, *et al.* Metal-free activation of persulfates by corn stalk biochar for the degradation of antibiotic norfloxacin: activation factors and degradation mechanism [J]. *Chemosphere*, 2019, 237: 124454.
- [19] MATTA R, YOUNES H, HANNA R, *et al.* Sulfate radicals mediated oxidation of amoxicillin: optimization of key parameters [J]. *Journal of Environmental Management*, 2019, 245: 375–383.
- [20] WANG W, KONG F, WU H, *et al.* Enhanced removal of dissolved effluent organic matter in wastewater using lignin-based biochar supported Fe-Cu bimetallic oxide catalyst [J]. *Journal of Marine Science and Engineering*, 2024, 12 (1): 183.
- [21] LIU X, CHEN R, WANG Z, *et al.* Effect of Fe(II)-activated peroxymonosulfate (PMS) on the performance of ultrafiltration (UF) process for secondary effluent treatment and reuse [J]. *Water*, 2022, 14 (11): 1726–1744.
- [22] LIANG C, SU H W. Identification of sulfate and hydroxyl radicals in thermally activated persulfate [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2009, 48 (11): 5558–5562.
- [23] RAO Y F, QU L, YANG H S, *et al.* Degradation of carbamazepine by Fe(II)-activated persulfate process [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, 268: 23–32.
- [24] XIAO S, CHENG M, ZHONG H, *et al.* Iron-mediated activation of persulfate and peroxymonosulfate in both homogeneous and heterogeneous ways: a review [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 384: 163265.
- [25] LIU Z, REN X, DUAN X, *et al.* Remediation of environmentally persistent organic pollutants (POPs) by persulfates oxidation system (PS): a review [J]. *Science of the Total Environment*, 2023, 863: 160818.
- [26] 田家宇, 郭智洁, 黄睿, 等. 骨料粒径对中空平板陶瓷膜 MBR 膜污染特性的影响 [J]. *中国给水排水*, 2024, 40 (9): 8–13.
- TIAN Jiayu, GUO Zhijie, HUANG Rui, *et al.* Effect of aggregate size on membrane fouling of hollow flat ceramic membrane in MBR [J]. *China Water & Wastewater*, 2024, 40 (9): 8–13 (in Chinese).
- [27] 宋亚丽, 王贺, 朱文芳, 等. 臭氧对陶瓷膜去除地表水中有机物的影响研究 [J]. *中国给水排水*, 2019, 35 (11): 45–49.
- SONG Yali, WANG He, ZHU Wenfang, *et al.* Effect of ozone on organic matter removal in surface water using ceramic membrane [J]. *China Water & Wastewater*, 2019, 35 (11): 45–49 (in Chinese).
- [28] 田家宇, 司文艳, 耿明月, 等. NaOH/PMS 对 MBR 中空平板陶瓷膜的化学清洗特性 [J]. *中国给水排水*, 2024, 40 (15): 16–22.
- TIAN Jiayu, SI Wenyan, GENG Mingyue, *et al.* Chemical cleaning characteristics of flat-sheet ceramic membrane in MBR with NaOH/PMS [J]. *China Water & Wastewater*, 2024, 40 (15): 16–22 (in Chinese).

作者简介:陈千里(1997–),男,贵州遵义人,硕士研究生,主要研究方向为膜污染控制。

E-mail: 2399027250@qq.com

收稿日期:2025-01-23

修回日期:2025-02-26

(编辑:李德强)