

# XDLVO 理论分析矿井水中 PES 超滤膜的耦合污染

文欣<sup>1</sup>, 海玉琰<sup>1</sup>, 何灿<sup>1</sup>, 马瑞<sup>1</sup>, 熊日华<sup>1\*</sup>, 刘淑琴<sup>2</sup>

(1. 北京低碳清洁能源研究院, 北京 102200; 2. 中国矿业大学(北京), 北京 100083)

**摘要:** 膜污染是限制膜技术应用的主要瓶颈之一. 为了阐明矿井水脱盐过程中有机物对膜系统的污染机制, 采用 XDLVO (Extended-Derjaguin-Landau-Verway-Overbeek) 理论, 评价膜与矿井水污染物之间的界面作用能, 解析矿井水中污染物(腐殖酸-无机盐)对膜的耦合污染行为. 研究发现, 膜的抗污染性能取决于其表面极性作用力, 证明了膜表面的抗污染性能取决于其亲水性能; 与此同时, 污染溶液中的无机盐离子可以加剧腐殖酸溶液与膜之间的污染行为, 随着离子浓度的增加, 污染物之间范德华力提供的吸引力逐渐上升, 极性作用力和双电层作用力提供的排斥力逐渐降低, 加剧了膜污染; 其中, 钙离子( $\text{Ca}^{2+}$ )的影响作用最大, 镁离子( $\text{Mg}^{2+}$ )次之, 钠离子( $\text{Na}^+$ )的影响作用最小.

**关键词:** 矿井水; 膜污染; 腐殖酸; 无机盐; XDLVO 理论

**中图分类号:** TQ028 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-8924(2024)04-0147-10

**doi:** 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2024.04.017

高矿化度矿井水脱盐是煤矿废水处置的难点, 超滤-反渗透双膜法由于占地面积小、无相变、脱盐效率高等优点, 被作为矿井水脱盐过程中的重要工艺<sup>[1-3]</sup>, 超滤膜作为超滤-反渗透工艺的核心技术之一, 能够实现水与大相对分子质量污染物的分离, 缩短了工艺流程, 降低了矿井水深度回用的运行成本<sup>[4]</sup>. 但是矿井水中含有的以腐殖酸为主的有机物以及高浓度的无机盐<sup>[5]</sup>, 会在运行过程中逐渐聚集在超滤膜表面, 形成污染层, 进而对超滤膜元件造成污染<sup>[6-9]</sup>. 膜表面污染层的形成包含很多因素, 例如污染物溶液的离子强度, 表面亲水性, Zeta 电位以及膜材料的亲疏水性等<sup>[10-15]</sup>. 因此, 需要从理论角度来解析复杂污染物对 PES 超滤膜的耦合污染机制.

XDLVO 理论 (Extended Derjaguin-Landau-

Verway-Overbeek Theory) 可通过定量计算路易斯酸碱(AB)相互作用能, 范德华(LW)相互作用能和静电双电层(EL)相互自由能解析膜表面的污染行为及过程, 阐明污染物对膜表面的污染机理<sup>[14-19]</sup>. Wu 等<sup>[20]</sup>采用 XDLVO 理论分析了 3 种疏水膜在真空膜蒸馏过程中的结垢行为, 发现膜表面粗糙度的增加能够降低膜与污染物之间的相互作用能垒, 加剧膜表面污染行为, 但是膜表面化学性质对膜结垢的影响比表面形态更为重要; Li 等<sup>[21]</sup>通过 XDLVO 理论和密度泛函理论研究了膜表面粗糙度对藻酸盐的结垢行为影响, 结果表明, 粗糙的膜表面能够降低藻酸盐的黏附力, 增大膜表面的抗污染性能; Zhang 等<sup>[22]</sup>基于 XDLVO 理论, 研究了 pH 值对膜与阴离子聚丙烯酰胺之间污染程度的影响, 发现 pH 值能够在短时间内极大地影响膜结垢行为, 当 pH 值低

收稿日期: 2024-01-16; 修改稿收到日期: 2024-04-24

基金项目: 国家能源集团项目(GJNY-21-90, CF9300200024)

第一作者简介: 文欣(1993-), 女, 陕西铜川人, 工程师, 博士, 研究方向为膜分离新技术. \* 通讯作者, E-mail: rihua.xiong@chnenergy.com.cn.

引用本文: 文欣, 海玉琰, 何灿, 等. XDLVO 理论分析矿井水中 PES 超滤膜的耦合污染[J]. 膜科学与技术, 2024, 44(4): 147-156.

Citation: Wen X, Hai Y Y, He C, et al. Coupled contamination of mine water on PES ultrafiltration membranes analyzed by XDLVO theory[J]. Membrane Science and Technology(Chinese), 2024, 44(4): 147-156.

于 3.5 临界值时,膜与污染物之间的能量垒消失,促进了聚丙烯酰胺的附着,并且膜污染程度与其总界面相互作用界面能具有明显的线性关系. 以上研究通过 XDLVO 理论阐明了在水处理过程中,膜与透过溶液之间的污染行为机制. 然而,现阶段针对矿井水中有机物和无机盐对 PES 超滤膜的耦合污染行为,以及膜表面亲疏水性对其污染行为的影响,尚未有学者对其进行深入研究.

一般认为,矿井水中的有机物是一类化学组成和结构十分复杂的有机混合物,含有如羟基、羧基、醇羟基、酚羟基、醌型羟基和酮型羟基等多种官能团,具有较高的反应活性. 于妍等<sup>[23]</sup>通过对矿井水中的有机物进行三维荧光光谱分析,发现其主要是分布在紫外区的类富里酸和可见区的类色氨酸;类富里酸主要受沉积环境和天然地下水条件的影响,类色氨酸主要受人类活动的影响;由于不同煤矿矿井水受人类活动影响的程度差异较大,故使用能够代表类富里酸的腐殖酸来模拟矿井水中的天然有机物;同样地,孙鹏等<sup>[24]</sup>针对含氟矿井水中有机物含量较高的问题,也使用腐殖酸模拟矿井水中的天然有机物进行研究. 基于此,为了探明矿井水中污染物对 PES 超滤膜的污染行为机制,本研究使用腐殖酸(HA)作为矿井水中的典型有机物,并在其中引入无机盐离子,利用 XDLVO 理论,分析腐殖酸与无机盐以及污染物与膜之间的界面作用能,对 PES 超滤膜的污染行为进行深层次的解析,通过对比其污染过程,为减轻矿井水处理过程中的膜污染问题提供理论指导,为抗污染超滤膜的设计制备提供理论依据.

## 1 实验部分

### 1.1 实验材料

腐殖酸(HA,>90%),氯化钠(NaCl,99.5%),

氯化镁( $\text{MgCl}_2$ ,99%)和氯化钙( $\text{CaCl}_2$ ,96%)购于麦克林;PES 原膜和 PES 抗污染膜通过非溶剂诱导相转换法自制;其中,PES 原膜的孔径为 6.24 nm,粗糙度  $R_a=6.58\text{nm}$ ,对腐殖酸的截留率为 89.4%;PES 抗污染膜的孔径为 11.98 nm,粗糙度  $R_a$  为 6.45 nm,对腐殖酸的截留率为 98%,PES 抗污染膜表面的抗污染基团为磺酸基团( $-\text{HSO}_3$ );实验采用某矿区矿井水,水质分析报告如表 1 所示.

表 1 矿井水水质分析

Table 1 Mine water quality analysis report	
检测项目	检测结果
悬浮物质量浓度/ $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	7.0
pH 值	7.5
石油类质量浓度/ $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	0.28
氯离子质量浓度/ $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$4.23 \times 10^3$
硫酸根质量浓度/ $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$3.63 \times 10^3$
钠离子质量浓度/ $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$2.47 \times 10^3$
镁离子质量浓度/ $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$0.63 \times 10^3$
钙离子质量浓度/ $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$0.55 \times 10^3$
化学需氧量质量浓度/ $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	27
5 日生化需氧量质量浓度/ $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	10.6
浊度/NTU	0.7
总有机碳质量浓度/ $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	10.1

### 1.2 实验过程及装备

采用死端过滤装置对超滤膜的通量进行测定,如图 1 所示,死端过滤过程采用氮气作为供压源,测试溶液经氮气压力作用进入超滤杯(UFSC400001, Millipore, 美国),经超滤膜过滤后,产水质量通过软件进行在线采集,并计算其通量. 其中,超滤杯的容积为 400 mL,过滤面积为  $38\text{ cm}^2$ ,最高承受压力 0.5 MPa.

在 0.15 MPa 下,使用 400 mL 去离子水对膜进行预压. 随后,将矿井水倒入超滤装置中,在 0.1 MPa 下,通过公式(1)计算膜的水通量 $[J, \text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})]$ :

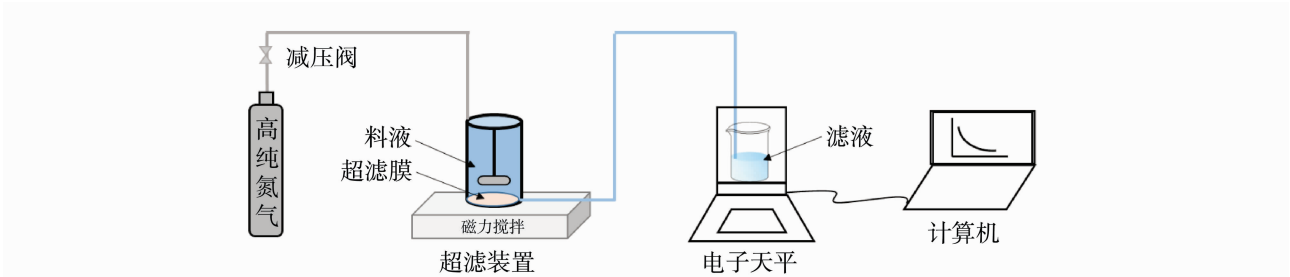


图 1 死端过滤实验装置

Fig. 1 Dead-end filtration experimental device

$$J=\frac{V}{A\times t}\tag{1}$$

式中:  $V$  表示过滤量, L;  $A$  是有效膜表面积,  $\text{m}^2$ ;  $t$  代表过滤时间, h.

$$SF=J/J_0\tag{2}$$

膜的比通量  $SF$  (specific flux) 通过公式 (2) 计算, 其中  $J$  表示测试溶液随体积变化的实时通量,  $J_0$  表示测试溶液的初始通量.

1.3 膜与污染物的理化性质表征

1.3.1 接触角

采用接触角仪 (Dataphysics OCA20) 来测量膜及污染物对 3 种探针液体 (超纯水、二碘甲烷和乙二醇) 的接触角. 采用静态悬滴法, 把裁剪好的膜片固定在载玻片上, 并放置于测量平台, 将  $10\text{ }\mu\text{L}$  的液滴滴在膜表面, 利用高速摄像机拍摄, 并使用与接触角测量仪匹配的分析软件计算接触角的大小, 对于不同样品分别在不同位置测试 3 次, 求得平均值作为最终结果. 污染物溶液接触角的测定方法, 即将不同条件下的污染物溶液过滤到 3 kDa 的醋酸纤维超滤膜上, 待膜表面形成一定量的滤饼层时停止过滤, 烘干, 并测量滤饼层表面的接触角.

1.3.2 Zeta 电位

采用流动电位分析仪 (Anton Paar GmbH, 奥地利) 测量膜表面的 Zeta 电位; 采用 Zeta 电位分析仪 (Zetasizer Nano ZS, Malvern, 英国) 测量不同离子条件下污染溶液的 Zeta 电位, 对于不同样品分别在不同位置测试 3 次, 求得平均值作为最终结果.

1.4 XDLVO 理论

由 XDLVO 理论可知, 水溶液中膜表面的总界面能 ( $\Delta G_{\text{TOT}}$  由路易斯酸碱自由能 ( $\Delta G_{\text{AB}}$ ,  $\text{mJ}/\text{m}^2$ )、范德华作用能 ( $\Delta G_{\text{LW}}$ ,  $\text{mJ}/\text{m}^2$ ) 和静电双电层自由能 ( $\Delta G_{\text{EL}}$ ,  $\text{mJ}/\text{m}^2$ ) 组成, 其数学表达式为:

$$\Delta G_{\text{mif}}^{\text{TOT}}=\Delta G_{\text{mif}}^{\text{AB}}+\Delta G_{\text{mif}}^{\text{LW}}+\Delta G_{\text{mif}}^{\text{EL}}\tag{2}$$

式 (2) 中, m、f、l 分别代表膜、污染物和水溶液. 总界面能 ( $\Delta G_{\text{TOT}}$ ) 为正值时, 代表物质之间为排斥作用力; 为负值时, 代表两物质之间为吸引作用力. 相互作用的 2 种物质在不同分离距离 ( $d$ , nm) 下的 3 种

界面自由能分量分别由式 (3)~(5) 计算:

$$\Delta G_{\text{mif},d_0}^{\text{AB}}=\Delta G_{\text{mif},d_0}^{\text{AB}}\exp(\frac{d_0-d}{\lambda})\tag{3}$$

$$\Delta G_{\text{mif},d_0}^{\text{LW}}=\Delta G_{\text{mif},d_0}^{\text{LW}}\frac{d_0^2}{d^2}\tag{4}$$

$$\Delta G_{\text{mif},d_0}^{\text{EL}}(d)=\kappa\xi_{\text{m}}\xi_{\text{f}}\epsilon_0\epsilon_{\text{r}}(\frac{\xi_{\text{m}}^2+\xi_{\text{f}}^2}{2\xi_{\text{m}}\xi_{\text{f}}}(1-\coth(\kappa d))+\frac{1}{\sinh(\kappa d)})\tag{5}$$

式中:  $\Delta G_{\text{mif},d_0}^{\text{AB}}$ 、 $\Delta G_{\text{mif},d_0}^{\text{LW}}$  和  $\Delta G_{\text{mif},d_0}^{\text{EL}}$  分别是在最小分离距离  $d_0$  处 2 种相互作用的物质的路易斯酸碱 (AB) 自由能、范德华力 (LW) 自由能和静电双电层 (EL) 自由能, 单位均为  $\text{mJ}/\text{m}^2$ , 计算方法如式 (6)~(8) 所示:

$$\Delta G_{\text{mif},d_0}^{\text{AB}}=2[\sqrt{\gamma_{\text{w}}^+}\sqrt{\gamma_{\text{f}}^-}+\sqrt{\gamma_{\text{m}}^-}-\sqrt{\gamma_{\text{w}}^-}]+\sqrt{\gamma_{\text{w}}^-}[(\sqrt{\gamma_{\text{f}}^+}+\sqrt{\gamma_{\text{m}}^+}-\sqrt{\gamma_{\text{w}}^+})-\sqrt{\gamma_{\text{f}}^+}\gamma_{\text{m}}^+-\sqrt{\gamma_{\text{f}}^+\gamma_{\text{m}}^+}]\tag{6}$$

$$\Delta G_{\text{mif},d_0}^{\text{LW}}=-2(\sqrt{\gamma_{\text{m}}^{\text{LW}}}-\sqrt{\gamma_{\text{w}}^{\text{LW}}})(\sqrt{\gamma_{\text{f}}^{\text{LW}}}-\sqrt{\gamma_{\text{w}}^{\text{LW}}})\tag{7}$$

$$\Delta G_{\text{mif},d_0}^{\text{EL}}=\frac{\epsilon_0\epsilon_{\text{r}}\kappa}{2}(\xi_{\text{f}}^2+\xi_{\text{m}}^2)[1-\coth(\kappa d_0)+2\cdot\frac{\xi_{\text{f}}\xi_{\text{m}}}{\xi_{\text{f}}^2+\xi_{\text{m}}^2}]\text{csch}(\kappa d_0)\tag{8}$$

式 (6) 和 (7) 中: 膜表面张力分量 ( $\gamma_{\text{m}}^{\text{LW}}$ 、 $\gamma_{\text{m}}^-$ 、 $\gamma_{\text{m}}^+$ ) 和污染物表面张力分量 ( $\gamma_{\text{f}}^{\text{LW}}$ 、 $\gamma_{\text{f}}^-$ 、 $\gamma_{\text{f}}^+$ ) 可根据杨氏方程 (9) 计算得到, 膜表面张力分量  $\gamma$  的单位为  $\text{mJ}/\text{m}^2$ .

$$\frac{1+\cos\theta_0}{2}\gamma_{\text{l}}^{\text{TOT}}=\sqrt{\gamma_{\text{l}}^{\text{LW}}\gamma_{\text{s}}^{\text{LW}}}+\sqrt{\gamma_{\text{l}}^-\gamma_{\text{s}}^+}+\sqrt{\gamma_{\text{l}}^+\gamma_{\text{s}}^-}\tag{9}$$

式 (9) 中:  $\theta_0$  代表已知表面张力的液体在固体表面的接触角 ( $^\circ$ ), s 代表膜 (m) 或污染物 (f), l 代表已知表面张力的液体.

总表面张力 ( $\gamma^{\text{TOT}}$ ) 是由表面张力 AB 分量 ( $\gamma^{\text{AB}}$ ) 和 LW 分量 ( $\gamma^{\text{LW}}$ ) 两部分构成:

$$\gamma^{\text{TOT}}=\gamma^{\text{AB}}+\gamma^{\text{LW}}=2\sqrt{\gamma^+\gamma^-}+\gamma^{\text{LW}}\tag{10}$$

固体表面接触角  $\theta_0$  所用的测试液体包括一种非极性液体 (二碘甲烷) 和 2 种极性液体 (乙二醇, 去离子水). 3 种液体的表面张力参数如表 2 所示.

表 2 测试液体的表面张力参数

Table 2 Surface tension parameters of the tested liquids (mJ • m<sup>-2</sup>)

液体	总表面张力 $\gamma^{\text{TOT}}$	非极性表面张力 $\gamma^{\text{LW}}$	电子供体表面张力 $\gamma^-$	电子受体表面张力 $\gamma^+$
去离子水	72.8	21.8	25.5	25.5
乙二醇	48.0	29.0	47.0	1.9
二碘甲烷	50.8	50.8	0	0

XDLVO 理论仅适用于固体表面之间的界面自由能评估,Derjaguin(DA)法可以进一步描述光滑球形颗粒与光滑平面表面之间的总界面能( $U_{\text{mlf}}^{\text{TOT}}$ , kT),由路易斯酸碱自由能( $U_{\text{mlf}}^{\text{AB}}$ , kT)、范德华作用能( $U_{\text{mlf}}^{\text{vdw}}$ , kT)和静电双电层自由能( $U_{\text{mlf}}^{\text{EL}}$ , kT)组成,计算方法如式(11)~(14)所示<sup>[23]</sup>:

$$U_{\text{mlf}}^{\text{TOT}}=U_{\text{mlf}}^{\text{LW}}+U_{\text{mlf}}^{\text{AB}}+U_{\text{mlf}}^{\text{EL}} \tag{11}$$

$$U_{\text{mlf}}^{\text{LW}}(d)=2\pi\Delta G_{d_0}^{\text{TM}}\frac{d_0^2a_f}{d} \tag{12}$$

$$U_{\text{mlf}}^{\text{AB}}(d)=2\pi a_f\lambda\Delta G_{d_0}^{\text{AB}}\exp(\frac{d_0-d}{\lambda}) \tag{13}$$

$$U_{\text{mlf}}^{\text{EL}}(d)=\pi\epsilon_0\epsilon_r a_f(2\xi_f\xi_m\ln(\frac{1+e^{-kd}}{1-e^{-kd}})-(\xi_f^2+\xi_m^2)\ln(1-e^{-2kd})) \tag{14}$$

式中: $a_f$  代表污染物颗粒的水力学半径(nm), $d$  代表污染物颗粒与膜表面的不同分离距离(nm), $d_0$  为污染物与膜表面的最小分离距离(0.158 nm), $\lambda$  代表极性作用力在水中的特征衰减长度(0.6 nm), $\epsilon_0$  为真空介电常数( $8.85\times10^{-12}$  F/m), $\epsilon_r$  为水溶液相对介电常数(取值 81), $\xi_f$  和  $\xi_m$  分别为污染物和膜表面 Zeta 电位(mV), $\kappa$  为德拜屏蔽常数的倒数(常温下取  $0.104\text{ nm}^{-1}$ ).

2 结果与讨论

2.1 PES 超滤膜的测试与表征

使用 PES 原膜和 PES 抗污染膜对某矿区矿井水进行过滤实验,并通过公式(2)计算其随过滤体积变化的比通量,测试结果如图 2 所示.由图 2 可知,经过 3 次矿井水污染-清洗循环,PES 原膜的比通量下降最严重,比通量下降至 0.35,PES 抗污染膜的比通量下降至 0.69,说明了 PES 抗污染膜能有效

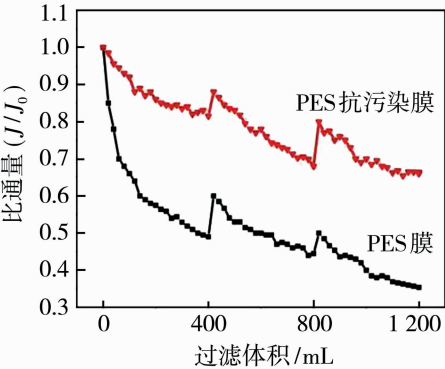


图 2 PES 超滤膜过滤矿井水的比通量  
Fig. 2 Specific flux of mine water filtered by PES ultrafiltration membrane

缓解了矿井水有机物的污染.

为了探究矿井水对 PES 原膜和 PES 抗污染膜的污染行为差异,对 2 种膜的 Zeta 电位以及与 3 种溶剂(纯水,乙二醇,二碘甲烷)之间的接触角  $\theta_w$ 、 $\theta_g$  和  $\theta_d$  进行测试,结果如表 3 所示.

表 3 膜的接触角和 Zeta 电位测试结果

Table 3 Contact angle and Zeta potential test results of membranes

膜种类	$\theta_w/(^\circ)$	$\theta_g/(^\circ)$	$\theta_d/(^\circ)$	Zeta 电位/mV
PES 原膜	71.9	52.6	34.9	-48.0
PES 抗污染膜	48.5	36.8	23.6	-73.6

由表 3 可以看出,PES 原膜和 PES 抗污染膜的 Zeta 电位均为负值,且 PES 抗污染膜的 Zeta 电位绝对值大于 PES 原膜,说明 PES 抗污染膜比 PES 原膜表面所带电荷量多,其表面与水分子形成氢键的能力更高,即抗污染性能也更强.

根据式(9)和(10)计算膜的表面张力参数( $\gamma_m^{\text{LW}}$ 、 $\gamma_m^{\text{AB}}$ 、 $\gamma_m^-$ 、 $\gamma_m^+$ 、 $\gamma_m^{\text{TOT}}$ ),根据式(6)和(7)计算黏聚自由能  $\Delta G_{\text{sls}}$ ,黏聚自由能表示材料相同的两表面在特定液体环境下接触时单位面积上的界面自由能,是范德华作用力( $\Delta G_{\text{sls}}^{\text{LW}}$ )与极性作用力界面自由能( $\Delta G_{\text{sls}}^{\text{AB}}$ )之和.结果如表 4 所示.由表 4 可以看出,PES 原膜表面电子供体张力分量( $\gamma_m^-$ )小于电子受体张力分量( $\gamma_m^+$ ),电子受体性质占主导地位,PES 抗污染膜表面  $\gamma_m^-$  大于  $\gamma_m^+$ ,电子供体性质占主导地位,表明 PES 抗污染膜的抗污染性能是源于其表面较强的电子供体性质;与 PES 原膜相比,PES 抗污染膜的  $\gamma_m^{\text{AB}}$  升高较大,为  $10.51\text{ mJ/m}^2$ ,说明 PES 抗污染膜表面具有更高的极性,与水分子的结合能力更强.相对于 PES 抗污染膜,PES 原膜的  $\Delta G_{\text{sls}}$  负值较大,表明水分子在其表面的附着能力较弱,也说明了 PES 污染膜的抗污染特性是由于提升了水分子在其表面的附着能力.

2.2 污染物溶液的制备与表征

使用  $10\text{ mg/L}$  的腐殖酸(HA)和不同种类不同质量浓度的无机盐离子配置污染物溶液,模拟矿井水中的高含盐有机物溶液,对不同污染物溶液的 Zeta 电位及其与 3 种溶剂(纯水、乙二醇、二碘甲烷)之间的接触角  $\theta_w$ 、 $\theta_g$  和  $\theta_d$  进行测试,结果如表 5 所示.

由表 5 可以看出,不同浓度的  $\text{HA-Na}^+$ 、 $\text{HA-Mg}^{2+}$  和  $\text{HA-Ca}^{2+}$  污染物溶液在表观上均带有负电位,且溶液的 Zeta 电位绝对值随着  $\text{Na}^+/\text{Mg}^{2+}/$

Ca<sup>2+</sup> 离子浓度的增大而降低,说明离子浓度的增大会降低 HA 溶液的负电荷密度,这是因为溶液中无机盐离子的存在会对 HA 表面的负电荷产生屏蔽和中和作用,且这种作用会随着 Na<sup>+</sup>/Mg<sup>2+</sup>/Ca<sup>2+</sup>

离子浓度的升高而加强;与此同时,随着污染溶液中无机盐离子浓度的增大,HA 表面负电荷密度减小,使得其表面的电子供体能力更弱,与水分子形成氢键的能力也越低,故其水溶液接触角相对升高。

表 4 超滤膜的表面张力参数及黏聚自由能

Table 4 Surface tension parameters and cohesive free energy of the membranes (mJ · m<sup>-2</sup>)

样品	$\gamma_m^{LW}$	$\gamma_m^-$	$\gamma_m^+$	$\gamma_m^{AB}$	$\gamma_m^{TOT}$	$\Delta G_{sls}$
PES 原膜	42.07	0.18	2.82	1.42	43.49	-49.72
PES 抗污染膜	46.64	20.28	1.36	10.51	57.15	-19.82

表 5 污染物溶液的接触角和 Zeta 电位测试结果

Table 5 Contact angle and Zeta potential test results of pollutant solutions

污染物离子	质量浓度/(mg · L <sup>-1</sup> )	$\theta_w/(^\circ)$	$\theta_g/(^\circ)$	$\theta_d/(^\circ)$	Zeta 电位/mV
HA	—	34.2	39.7	53.2	-39.3
	500	38.0	43.0	50.0	-26.7
	1 000	41.2	45.0	46.0	-24.7
HA-Na <sup>+</sup>	2 000	45.0	48.8	42.5	-22.8
	500	40.8	44.9	48.6	-25.1
	1 000	43.2	46.7	45.6	-18.7
HA-Mg <sup>2+</sup>	2 000	47.2	49.6	42.0	-16.8
	500	42.7	46.3	47.6	-24.5
	1 000	45.8	48.5	44.6	-19.8
HA-Ca <sup>2+</sup>	2 000	48.9	51.2	41.8	-12.9

表 6 污染物溶液的表面张力参数及黏聚自由能

Table 6 Surface tension parameters and cohesive free energy of pollutant solutions

污染物离子	质量浓度/(mg · L <sup>-1</sup> )	$\gamma_i^{LW}/$ (mJ · m <sup>-2</sup> )	$\gamma_i^+ /$ (mJ · m <sup>-2</sup> )	$\gamma_i^- /$ (mJ · m <sup>-2</sup> )	$\gamma_i^{AB} /$ (mJ · m <sup>-2</sup> )	$\gamma_i^{TOT} /$ (mJ · m <sup>-2</sup> )	$\Delta G_{sls} /$ (mJ · m <sup>-2</sup> )
HA	—	32.47	1.90	42.54	17.98	50.45	19.5
	500	34.27	1.32	40.01	14.54	48.81	17.10
HA-Na <sup>+</sup>	1 000	36.47	0.94	36.95	11.78	48.25	13.03
	2 000	38.33	0.49	34.59	8.23	46.56	9.84
HA-Mg <sup>2+</sup>	500	35.05	1.10	37.71	12.89	47.94	14.33
	1 000	36.69	0.80	35.61	10.68	47.37	11.40
	2 000	38.59	0.48	32.12	7.87	46.46	6.00
HA-Ca <sup>2+</sup>	500	35.60	0.95	36.19	11.71	47.31	12.39
	1 000	37.22	0.66	33.42	9.38	46.6	8.29
	2 000	38.69	0.39	31.06	6.93	45.62	4.46

由表 6 可以看出,在不同离子条件下,腐殖酸-无机盐污染物溶液的电子供体张力分量( $\gamma_i^+$ )大于电子受体张力分量( $\gamma_i^-$ ),电子供体性质占主导地位.与此同时,腐殖酸-无机盐污染溶液的  $\gamma_i^{LW}$  随离子浓度的增加而增加, $\gamma_i^-$ ,  $\gamma_i^+$  和  $\gamma_i^{AB}$  随着离子浓度的增大而减小,这也说明了随着离子浓度的增加,腐殖酸溶液的非极性特征依次增强,电子供体表面张力、电子受体表面张力和极性特征都依次减弱;并且随着腐殖酸溶液中无机盐离子浓度的增加,其溶液

的  $\Delta G_{sls}$  均有所减小,但始终为正,也都说明了随着无机盐浓度的增大,其亲水性能减弱。

### 2.3 XDLVO 理论计算界面自由能

#### 2.3.1 膜与腐殖酸-无机盐污染溶液之间的界面自由能

根据公式(6)~(8)计算膜与污染物之间最小平衡距离的范德华力( $\Delta G_{d_0}^{LW}$ ),双电层作用力( $\Delta G_{d_0}^{EL}$ )和极性作用力( $\Delta G_{d_0}^{AB}$ )的界面自由能,结果如表 7 所示。

表 7 膜与污染物的最小平衡距离界面自由能

Table 7 Interfacial free energy for minimum equilibrium distance between membrane and contaminant

膜	污染物离子	质量浓度/ (mg · L <sup>-1</sup> )	$\Delta G_{d_0}^{LW}$ / (mJ · m <sup>-2</sup> )	$\Delta G_{d_0}^{AB}$ / (mJ · m <sup>-2</sup> )	$\Delta G_{d_0}^{EL}$ / (mJ · m <sup>-2</sup> )	$\Delta G_{d_0}^{TOT}$ / (mJ · m <sup>-2</sup> )
PES 原膜	HA	—	-3.74	-9.25	0.00	-12.99
	HA-Na <sup>+</sup>	500	-4.31	-12.04	-0.10	-16.44
		1 000	-4.98	-14.96	-0.11	-20.05
		2 000	-5.53	-17.99	-0.13	-23.65
	HA-Mg <sup>2+</sup>	500	-4.54	-14.02	-0.11	-18.68
		1 000	-5.05	-16.23	-0.18	-21.45
		2 000	-5.61	-19.66	-0.21	-25.48
	HA-Ca <sup>2+</sup>	500	-4.72	-15.42	-0.11	-20.25
		1 000	-5.21	-18.13	-0.17	-23.50
		2 000	-5.64	-20.79	-0.27	-26.69
PES 抗污染膜	HA	—	-4.45	7.43	-0.24	2.74
	HA-Na <sup>+</sup>	500	-5.12	5.65	-0.47	0.06
		1 000	-5.92	3.53	-0.51	-2.90
		2 000	-6.58	1.70	-0.56	-5.43
	HA-Mg <sup>2+</sup>	500	-5.41	4.10	-0.51	-1.81
		1 000	-6.00	2.59	-0.65	-4.06
		2 000	-6.67	0.04	-0.70	-7.33
	HA-Ca <sup>2+</sup>	500	-5.61	3.05	-0.52	-3.08
		1 000	-6.19	1.05	-0.61	-5.77
		2 000	-6.70	-0.77	-0.81	-8.28

污染过程中,膜的污染行为主要受膜与污染溶液之间的界面作用力控制.由表 7 可知,从极性作用力角度来看,PES 原膜与污染溶液的极性作用力黏附自由能  $\Delta G_{d_0}^{AB}$  为负值,而 PES 抗污染膜与污染溶液的极性作用力黏附自由能  $\Delta G_{d_0}^{AB}$  为正值,这说明在污染初始阶段,PES 原膜与腐殖酸-无机盐之间的极性作用力为吸引力,加速了膜的污染,而 PES 抗污染膜与腐殖酸-无机盐之间的极性作用力为排斥力,减缓了污染的发生.可以看出,PES 抗污染膜的抗污染性能与其表面的极性作用力有关,极性作用力大小与膜表面的亲水性基团有关,也能够说明膜的抗污染性能与其表面的亲水性基团有关.

从范德华力的角度来看,PES 原膜和 PES 抗污染膜与腐殖酸的范德华力黏附自由能  $\Delta G_{d_0}^{LW}$  均为负值,说明膜与污染物溶液之间的范德华力为吸引力,促进了膜的污染,也说明了抗污染膜被污染的原因主要是与污染物之间范德华力的吸引. PES 抗污染膜与污染物溶液的黏附自由能  $\Delta G_{d_0}^{TOT}$  始终小于 PES 原膜,说明其与污染物溶液间的吸引力始终小于 PES 原膜,说明其对污染物的抵抗能力始终高于 PES 原膜.

由表 7 还可以看出,PES 超滤膜与污染物之间的界面自由能  $\Delta G_{d_0}^{AB}$  的绝对值最大,  $\Delta G_{d_0}^{LW}$  次之,  $\Delta G_{d_0}^{EL}$  最小.由此说明极性作用力对膜的污染起了决定性作用,范德华力次之,而双电层作用力由于是长距作用力,在膜与污染物溶液接触的微距离范围内,对其污染的作用很小.随着无机盐离子浓度的增加,PES 原膜的  $\Delta G_{d_0}^{AB}$  和  $\Delta G_{d_0}^{LW}$  绝对值逐渐增加,由于其  $\Delta G_{d_0}^{AB}$  和  $\Delta G_{d_0}^{LW}$  均为负值,故说明离子浓度的增加,使得 PES 原膜与污染溶液之间的范德华吸引力和极性吸引力增强,加剧了膜的污染;与此同时,PES 抗污染膜的  $\Delta G_{d_0}^{AB}$  和  $\Delta G_{d_0}^{LW}$  的数值逐渐减小,由于其  $\Delta G_{d_0}^{AB}$  为正值,  $\Delta G_{d_0}^{LW}$  为负值,说明随着离子浓度的增加,改性膜与污染溶液之间的范德华吸引力增强,极性排斥力减弱,同样加剧了膜的污染.

2.3.2 界面作用能随距离的变化

根据公式(3)~(5)计算膜与污染物在不同分离距离下的 3 种界面自由能分量,根据公式(11)~(14)计算膜与污染物之间的总界面自由能,得到膜与污染溶液的总界面作用能随距离的变化,如图 3 和图 4 所示.

由图 3 可以看出,PES 原膜与污染溶液体系的



界面作用能在分离距离趋近于零时为负值,说明其与污染物之间的作用能为吸引力;并且随着无机盐离子浓度的增加,其界面作用能零点位置对应的分离距离依次向右移动,说明其与污染物溶液之间作用能由负到正(由吸引到排斥)的变化,需要更大的分离距离才能实现,即膜的污染行为更加严重;对比

图 3(a), 3(b) 和 3(c), 相同浓度条件下不同无机盐离子种类污染物体系的界面作用能, 可以看出, 当其界面作用能为零时, 其分离距离由大到小的排序:  $\text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+$ , 说明在污染物溶液体系中,  $\text{Ca}^{2+}$  的存在, 使得腐殖酸溶液与膜之间的污染程度加剧,  $\text{Mg}^{2+}$  次之,  $\text{Na}^+$  的影响作用最小。

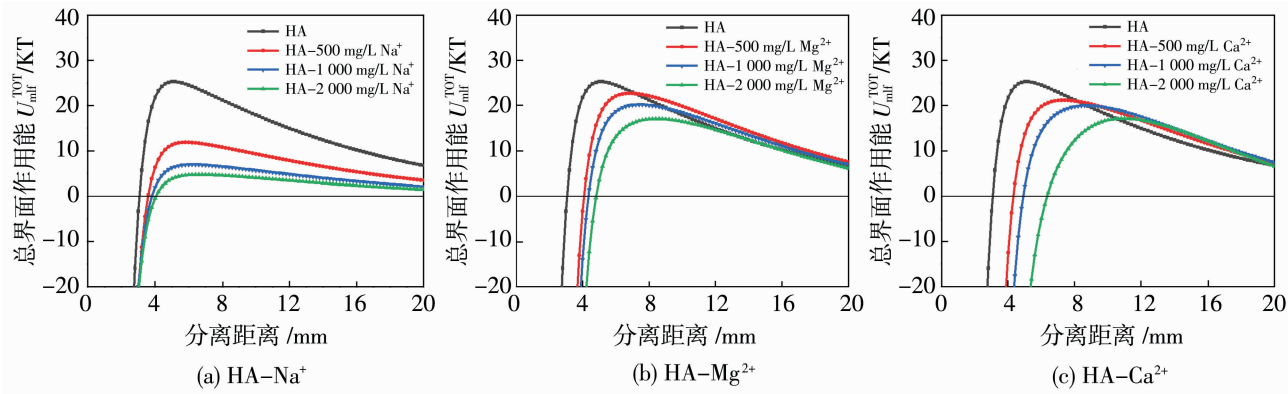


图 3 PES 原膜与污染溶液的界面作用能随距离的变化

Fig. 3 Variation of interfacial interaction energy between PES membrane and contaminate with distance

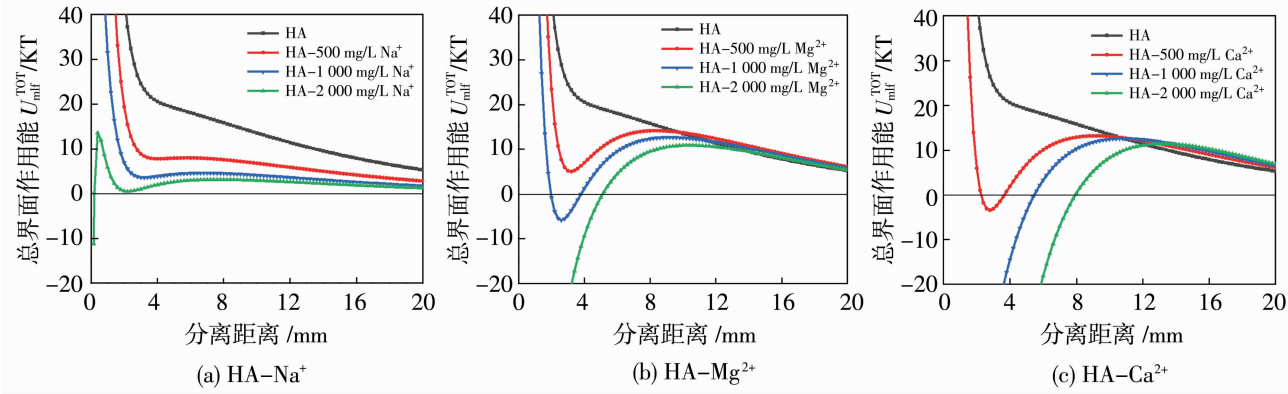


图 4 PES 抗污染膜与污染溶液的界面作用能随距离的变化

Fig. 4 Variation of interfacial interaction energy between PES anti-pollution membrane and contaminate with distance

由图 4 可以看出,随着分离距离的变化,不同腐殖酸-无机盐污染溶液的界面作用能变化并不同。由 4(a)可以看出,当污染溶液体系中  $\text{Na}^+$  的质量浓度为 0~1 000 mg/L 时,其界面作用能始终为正值,说明 PES 抗污染膜与此体系之间的作用力始终为排斥作用能,证明了亲水膜的抗污染性;当  $\text{Na}^+$  的质量浓度为 2 000 mg/L 时,其界面作用能在分离距离趋近于零处为负值,说明此时膜与污染物溶液之间为吸引作用,即说明了随着  $\text{Na}^+$  浓度的增大, PES 抗污染膜对污染物溶液的排斥作用能减小,污染程度加剧;对于图 4(b),当污染溶液体系中  $\text{Mg}^{2+}$  的质量浓度为 0~1 000 mg/L 时,其与改性膜在分离距离趋近于零时的界面作用能为正值,说明改性膜与

此体系之间的作用力为排斥作用能,证明了亲水膜的抗污染性;当  $\text{Mg}^{2+}$  的质量浓度为 2 000 mg/L 时,其界面作用能在分离距离趋近于零处为负值,说明此时膜与污染物溶液之间为吸引作用能,证明了  $\text{Mg}^{2+}$  对于污染行为的加剧;对于图 4(c),当污染溶液体系中  $\text{Ca}^{2+}$  的质量浓度为 0~500 mg/L 时,其与改性膜在分离距离趋近于零时的界面作用能始终为正值,说明改性膜与此体系之间的作用力为排斥作用能;当  $\text{Ca}^{2+}$  的质量浓度为 1 000~2 000 mg/L 时,其界面作用能在分离距离趋近于零处为负值,说明此时膜与污染物溶液之间为吸引作用能,污染加剧。

对比图 4(a)~4(c), 当其无机盐离子质量浓度为 2 000 mg/L 时, PES 抗污染膜与 HA- $\text{Na}^+$ 、HA

-Mg<sup>2+</sup> 和 HA-Ca<sup>2+</sup> 污染体系的界面作用能零点的分离距离依次增大,也说明了无机盐离子可以加剧腐殖酸溶液与亲水膜之间的污染行为;其中,Ca<sup>2+</sup> 影响作用最大,Mg<sup>2+</sup> 次之,Na<sup>+</sup> 的影响作用最小. 这也说明了在矿井水处理过程中,超滤膜有机污染不仅与有机污染物种类有关,也与无机盐的条件有关,无机盐的种类和浓度是预判矿井水用超滤膜污染行为不可或缺的指标之一.

2.3.3 PES 原膜与 PES 抗污染膜界面作用能的对比

对比 PES 原膜和 PES 抗污染膜与污染物体系之间范德华作用力、极性作用力和双电层作用力的变化,更具体的解析膜与污染物体系之间的抗污机制. 如图 5 所示,其中,P 代表 PES 原膜,S 代表 PES 抗污染膜,LW-P 代表 PES 原膜与污染物之间的范德华作用力,AB-P 代表 PES 原膜与污染物之间的极性作用力,EL-P 代表 PES 原膜与污染物之间的双电层作用力,TOT-P 代表 PES 原膜与污染物之间的总界面能,以此类推.

PES 原膜与 PES 抗污染膜的界面作用能对比如图 5 所示. 由图 5 可以看出,2 种膜与 4 种污染物溶液体系之间的范德华作用力(LW)的变化十分微小,说明范德华作用力不是提升膜抗污染能力的主导因素. 图 5(a)中可以看出,PES 抗污染膜与污染物体系之间的静电双电层作用力大于 PES 原膜与污染物体系之间的静电双电层作用力,这是由于 PES 抗污染膜表面的亲水基团,提高了膜表面的电负性,使其在与污染物体系作用时,产生静电排斥,从而提高了膜的抗污染能力. 但由图 5(b)~5(d)可以看出,当污染物溶液中加入无机盐离子后,PES 抗污染膜对于膜表面双电层作用力的提升不大,其原因是由于无机盐离子的加入中和了腐殖酸溶液中的部分负电荷,故也可以说明在矿井水处理过程中,双电层作用力不是提升膜抗污染能力的主导因素.

与此同时,PES 抗污染膜与污染物体系之间的极性作用力为正,呈排斥状态;而 PES 原膜与污染物体系之间的极性作用力为负,呈吸引状态. 说明

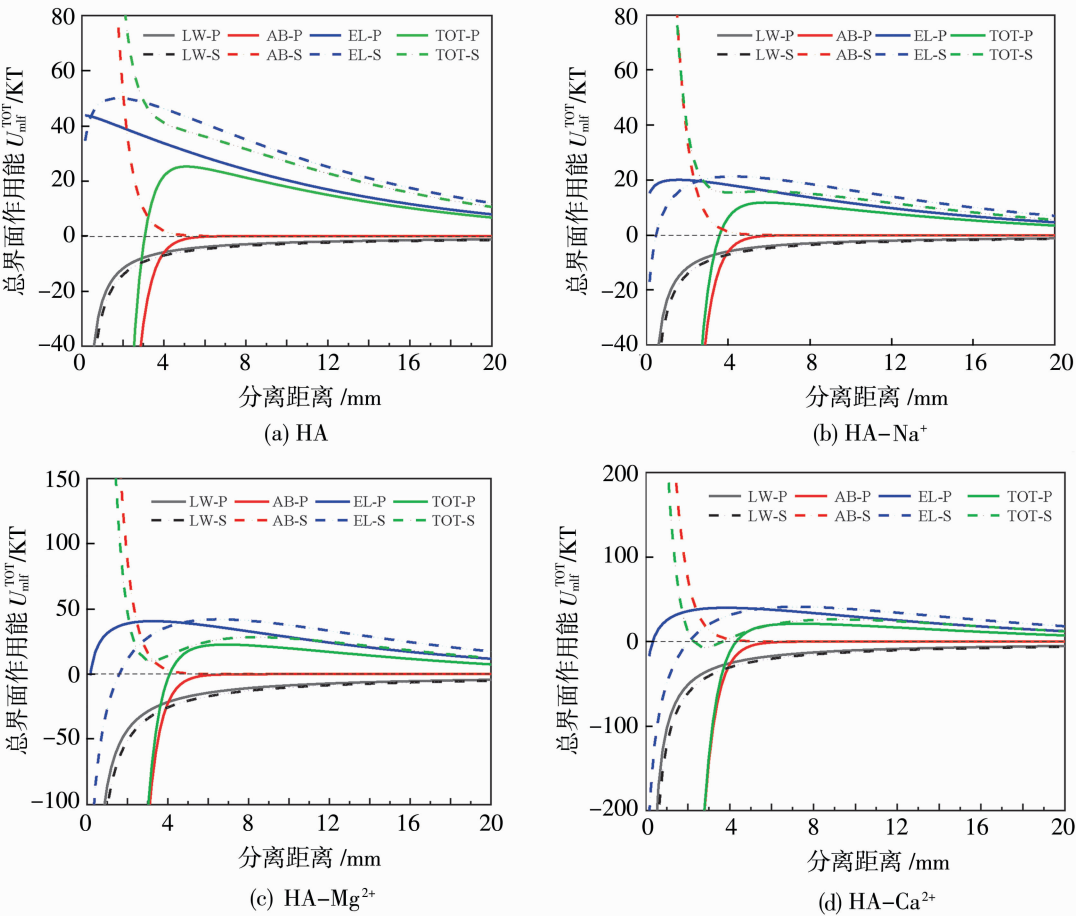


图 5 PES 原膜与 PES 亲水超滤膜界面作用能的对比

Fig. 5 Comparison of interfacial interaction energy between PES membrane and PES anti-pollution membrane



PES 抗污染膜使得膜与污染物体系间的极性作用力由负变正,即与污染物之间也由吸引状态变为排斥状态,从而增大了膜表面的抗污染性能,膜表面极性作用力的增大是由于其通过氢键等作用与水分子的结合能力增强,也说明了膜表面亲水性的提高能够增加其表面极性作用力,增大了膜的界面作用能,提高了抗污染性能。综上可知,在矿井水超滤膜改性过程中,膜表面的亲水性的增强是提高膜抗污染能力的关键因素。

### 3 结论

1) 矿井水中无机盐离子的存在会加剧污染物对超滤膜的污染。随着离子浓度的增加,污染溶液体系的黏聚自由能减小,亲水性减弱,PES 超滤膜与污染物之间的范德华作用力和极性作用力增强,膜污染加剧。

2) 相同浓度条件下污染物溶液体系中, $\text{Ca}^{2+}$ 能够对带有负电荷的污染溶液产生屏蔽和中和作用,弱化其电子供体能力,降低其体系的黏聚自由能,使得其与膜之间污染程度加剧; $\text{Mg}^{2+}$ 的影响次之; $\text{Na}^+$ 的影响作用最小。

3) 污染体系对膜的污染行为主要依靠其相互之间的界面作用能。极性作用力在膜与污染物界面作用能中起主要作用。超滤膜可以通过提升表面亲水性来增强其表面极性作用力,进而提高膜表面的抗污染性能。

### 参考文献:

[1] 顾大钊,李 庭,李井峰,等. 我国煤矿矿井水处理技术现状与展望[J]. 煤炭科学技术, 2021, 49(1): 11—18.

[2] 武 强. 废弃矿井水资源开发利用战略研究[M]//北京:科学出版社,2020.

[3] 龙 涛,王 珍,杨 玮,等. 高矿化度矿井水脱盐技术应用现状及研究进展[J]. 水处理技术, 2023, 49(5): 11—16.

[4] 郑利祥,郭中权,毛维东,等. 矿井水处理聚合氯化铝残留物对超滤膜污染的影响[J]. 中国给水排水, 2021, 37(1): 51—56.

[5] 张宏乐,骆祥波,赵子通,等. 华北煤田不同矿井水中溶解性有机物荧光特征对比研究——以东滩煤矿为例[J]. 煤炭加工与综合利用, 2023, (11): 79—84.

[6] 申 渝,毛 鑫,申 静,等. 改性微生物絮凝剂在污水处理过程中的应用及膜污染缓解机制[J]. 中国环境科学, 2023, 43(3): 1142—1151.

[7] 唐玉兰,孙先源,周东锐,等. 聚偏氟乙烯超滤膜抗污染改性材料研究进展[J]. 环境污染与防治, 2023, 45(11): 1574—1582.

[8] 刘淑永,王 丹,王庆吉,等. 膜蒸馏处理炼油化工高含盐废水的膜污染及控制研究进展[J]. 现代化工, 2023, 43(10): 79—83.

[9] 张 彤,郑雯佳,王巧英,等. 蛭石改性 PVDF 超滤膜的污染行为模型解析[J]. 环境工程学报, 2023, 17(11): 3611—3617.

[10] 丁梓尧,方 凡,辛佳期,等. 藻菌体系胞外聚合物对超滤膜污染影响机制研究[J]. 膜科学与技术, 2022, 42(3): 51—59.

[11] 袁梓屹,李芸妃,李天玉,等. 天然水背景下残余铝组分分析及其对纳滤膜污染的贡献 [J]. 膜科学与技术, 2021, 41(6): 10—17.

[12] Li C, Sun W J, Lu Z D, *et al.* Ceramic nanocomposite membranes and membrane fouling: A review[J]. Water Res, 2020, 175: 115674.

[13] Guo S J, Li J F, Ren J, *et al.* Membrane fouling of raw coking wastewater in membrane distillation: Identification of fouling potential of hydrophilic and hydrophobic components[J]. Desalination, 2022, 539:115936.

[14] 苗 瑞,葛瑞飞,王宇鹏,等. 臭氧预处理蛋白质对聚醚砜超滤膜污染行为的影响研究[J]. 膜科学与技术, 2022, 42(1): 121—128.

[15] Tan Y Z, Krantz W B. Effect of humic-acid fouling on membrane distillation[J]. J Membr Sci, 2016, 504: 263—273.

[16] 王 可,樊 华,侯得印,等. XDLVO 理论解析有机物在膜蒸馏过程中的膜污染行为机制[J]. 膜科学与技术, 2022, 42(2): 25—33.

[17] 朱 亮,丁 颖,姜龙杰,等. XDLVO 理论在膜蒸馏有机污染机理研究中的进展[J]. 水处理技术, 2022, 48(2): 23—28.

[18] 王 蝶,王小洋,陈 曦,等. 碳纳米管界面改性超滤膜的抗污机理解析[J]. 中国环境科学, 2022, 42(4): 1618—1624.

[19] 寇朝卫,张干伟,沈舒苏,等. 基于 XDLVO 理论解析膜法水处理过程中膜污染问题的研究 [J]. 膜科学与技术, 2017, 37(1): 8—15.

[20] Wu H H, Shen F, Wang J F, Wan Y H, *et al.* Membrane fouling in vacuum membrane distillation for ionic liquid recycling: Interaction energy analysis with the XDLVO approach[J]. J Membr Sci, 2018, 3(550): 436—447.

[21] Li R J, Lou Y, Xu Y C, *et al.* Effects of surface morphology on alginate adhesion: Molecular insights into membrane fouling based on XDLVO and DFT analysis

- [J]. Chemosphere, 2019, 10(233): 373—380.
- [22] Zhang B, Tang H L, Huang D M, *et al.* Effect of pH on anionic polyacrylamide adhesion: New insights into membrane fouling based on XDLVO analysis[J]. J Mol Liq, 2020, 320:114463.
- [23] Zhao Z Y, Koenraad Muylaert, Anthony Szymczyk, *et al.* Harvesting microalgal biomass using negatively charged polysulfone patterned membranes: Influence of pattern shapes and mechanism of fouling mitigation [J]. Water Res, 2021,188:116530.
- [24] 孙 鹏,童 庆,象 豫,等. 水中腐殖酸对  $\text{Al}_3$  混凝除氟的影响[J]. 环境工程学报,2022,16(1):143—153.

**Coupled contamination of mine water on PES ultrafiltration membranes analyzed by XDLVO theory**

WEN Xin<sup>1</sup>, HAI Yuyan<sup>1</sup>, HE Can<sup>1</sup>, MA Rui<sup>1</sup>,  
XIONG Rihua<sup>1</sup>, LIU Shuqin<sup>2</sup>

(1. National Institute of Clean-and-Low-Carbon Energy, Beijing 102200, China;  
2. China University of Mining & Technology (Beijing), Beijing 100083, China)

**Abstract:** Membrane fouling is the main problem that limits the development of membrane technology. The coupled organic (humic acid)-inorganic salt contamination behavior of PES ultrafiltration membranes in the treatment of mine water was investigated using the XDLVO (Extended-Derjaguin-Landau-Verway-Overbeek) theory, it was found that inorganic salt ions could exacerbate the contamination behavior between humic acid solutions and membranes, with increasing salt ionic concentrations, the attractive force provided by van der Waals forces between contaminants gradually rising and the repulsive force provided by polar and bilayer forces gradually decreasing, exacerbating membrane contamination; Among them,  $\text{Ca}^{2+}$  had the greatest effect of influence,  $\text{Mg}^{2+}$  is the second, and  $\text{Na}^{+}$  had the least effect. At the same time, two different hydrophilic PES ultrafiltration membranes were selected to analyze the contamination behavior from multiple perspectives by evaluating the interfacial interaction energy between the membranes and mine water contaminants, it is found that the forces that change their interfacial interaction energy are mainly polar forces, with van der Waals and double layer forces playing a very minor role. It indicates that the polar force plays a decisive role in the membrane's anti-pollution property, and the magnitude of the polar force is related to the hydrophilic groups on the membrane surface, proving that the hydrophilicity of the membrane surface affects the anti-pollution property of ultrafiltration membranes by influencing the polar force and then the anti-pollution property of the membranes.

**Key words:** mine water; membrane fouling; humic acid; inorganic salt; XDLVO theory

**哈工大科研团队创新成果助力锂资源高效提取**

哈尔滨工业大学 7 月 17 日讯:近日,哈尔滨工业大学化工与化学学院教授、城市水资源与水环境国家重点实验室成员邵路提出运用多孔中间层调控单价选择性阳离子交换膜选择层结构和荷电特性来同步调节离子跨膜传输熵垒和焓垒的新方法. 相关研究以《同步调控分离膜熵垒和焓垒实现高效离子分离》为题发表在《德国应用化学》上. 该工作为锂资源的高效提取和运用提供技术支撑.

离子分离在能源、化工等领域具有广泛应用. 针对传统聚合物膜高离子通量与渗透选择性难以兼顾的难题,邵路教授团队提出在基材与荷正电选择层间引入多孔中间层吸附功能性小分子交联剂(咖啡酸分子)以提升基材与选择层间的结合性,提高荷正电选择层交联度并增加膜表面功能基团含量,实现对离子跨膜传输的熵垒和焓垒同步调控,维持锂离子跨膜传质阻力,同时有效提升高价离子跨膜传质阻力,最终所得膜展现出极为优异的锂/镁分离性能.