

# pH对海藻酸钠膜污染的影响及热力学分析

姚凌翔, 滕佳恒\*, 林红军\*

(浙江师范大学 地理与环境科学学院, 金华 321004)

**摘要:** 超滤膜技术以其操作简便和高效的分离能力,被认为是缓解全球水资源短缺问题的重要手段。然而,膜污染问题,尤其是由天然有机物(NOM)引起的膜污染,严重限制了该技术的广泛应用。为此,本研究选用海藻酸钠作为模型污染物,模拟了不同pH条件下的膜污染现象。死端过滤结果显示,当pH=3时,海藻酸钠的结垢现象最为严重,显著高于其他pH条件下的;随着pH升至7,膜污染显著减轻,比过滤阻力(SFR)下降了约77%。通过Zeta电位分析和接触角测定等方法表征了污染物的表面性质,并结合XDLVO理论进行界面热力学建模以深入探讨其潜在机制。结果发现,在不同pH环境下,污染物间的静电斥力以及污染物与膜之间的界面自由能变化是影响膜污染行为的关键。这些发现为深入理解膜污染问题提供了重要的理论支持,有望为膜污染控制策略的制定提供新的视角与思路。

**关键词:** 超滤; 膜污染; 海藻酸钠; pH; 热力学分析

**中图分类号:** TU991.24; X703 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-8924(2025)01-0030-10

**doi:** 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2025.01.004

膜分离技术凭借其低能耗、高处理效率及操作简便等优势,被认为是应对全球水资源短缺问题的重要手段之一<sup>[1-3]</sup>。其中,超滤(UF)膜技术以其卓越的分离性能,在污水处理等多个领域得到了广泛应用<sup>[4]</sup>。然而,膜污染问题依然是超滤膜技术应用中面临的一大挑战,也是制约其进一步推广的主要障碍之一<sup>[5-7]</sup>。膜污染不仅会导致膜通量下降,还会增加运行成本和维护难度。因此,深入理解膜污染的内在机制,被认为是控制膜污染和提升超滤膜运行效率的基础<sup>[8]</sup>。

在众多膜污染物中,天然有机物(NOM)更容易吸附在膜表面,造成膜孔堵塞和污染层形成,从而引发严重的膜污染,被认为是膜污染的主要贡献者<sup>[9-11]</sup>。其中,由多糖类物质形成的凝胶层,其过滤

阻力往往是滤饼层的数十倍甚至上百倍,是造成严重膜污染的关键因素之一<sup>[12]</sup>。多糖类物质如海藻酸钠(SA),由于其独特的黏附特性和结构复杂性在膜污染过程中容易发生交联,形成复杂的三维网络结构,在污染物黏附过程和凝胶层形成方面具有重要贡献<sup>[13]</sup>。这类污染物不仅严重影响膜的正常运行,还对膜的材料选择和清洗策略提出了更高要求。此外,多糖类污染物对pH变化具有较高的敏感性,pH的波动可以显著影响多糖的溶解性及凝胶形成特性,进而对膜污染行为产生显著影响。因此,研究多糖类物质在膜污染中的作用及其形成机制,是目前膜污染研究领域的热点之一<sup>[14]</sup>。

研究显示,进水pH对NOM膜污染行为的影响尤为显著。这是因为pH可以显著影响污染物的

收稿日期: 2024-08-09; 修改稿收到日期: 2024-09-18

基金项目: 浙江省自然科学基金项目(LQ24E080017)

第一作者简介: 姚凌翔(1997-),男,浙江台州人,硕士生,从事膜污染机理、污水处理及资源化研究等。\* 通讯作者,滕佳恒, E-mail: tengjiaheng@zjnu.edu.cn; 林红军, E-mail: linhonjun@163.com

引用本文: 姚凌翔,滕佳恒,林红军. pH对海藻酸钠膜污染的影响及热力学分析[J]. 膜科学与技术, 2025, 45(1): 30-39.

Citation: Yao L X, Teng J H, Lin H J. Effects of pH on sodium alginate membrane fouling and its thermodynamic analysis[J]. Membrane Science and Technology(Chinese), 2025, 45(1): 30-39.

电荷特性和溶解性,进而改变其在膜表面的黏附以及所形成的膜污染层的结构和性质<sup>[15]</sup>。例如, Jones 等<sup>[16-17]</sup>的研究表明,当 pH 从 3.0 升高到 10.0 时,由于静电相互作用的变化,膜对腐殖酸的吸附能力显著减弱。类似地, Lee 等<sup>[18]</sup>研究了蛋白质膜污染行为与 pH 的关系,结果显示在 pH 为 4.7 和 10.4 时,膜与蛋白质间的静电相互作用减弱,显著减少了污染物在膜表面的沉积,有效缓解了膜污染。然而,目前关于 pH 对多糖类污染物膜污染影响的研究仍相对较少,且这些研究的结果存在一定的矛盾与争议。Yu 等<sup>[15]</sup>研究表明,随着 pH 的升高,有机物与膜表面之间的静电排斥力增强,从而减轻了膜污染;相反, Ribau 等<sup>[19]</sup>的研究指出, pH 升高反而导致膜表面与 NOM 之间的静电排斥减弱,进而加剧了膜污染。在以往研究中,研究人员更多关注 pH 对膜污染的宏观影响,而对膜污染过程涉及的热力学变化探讨相对较少。特别是针对多糖类污染物引发的膜污染机制,尚缺乏系统、深入的研究。因此,从热力学角度深入研究 pH 对多糖类污染物膜污染行为的影响,不仅有助于揭示膜污染的内在机制,还能为高效膜污染控制策略的开发提供理论支持。

基于此,本研究旨在探究 pH 变化对多糖类污染物膜污染的影响及其潜在机制。选取海藻酸钠作为模型污染物,主要因为其与 NOM 在性质和污染行为上的相似性,同时其具有良好的溶解性和化学稳定性,便于实验条件的精确控制。在膜污染研究中,海藻酸钠已被广泛应用,常被用作揭示 NOM 对膜污染作用机制的代表物质<sup>[6, 20-22]</sup>。通过膜污染批次实验,系统考察了在不同 pH 条件下,海藻酸钠的膜污染现象。同时,利用扫描电子显微镜(SEM)、傅里叶变换红外光谱(FTIR)和 Zeta 电位分析等手段,表征了 pH 变化对凝胶层结构及污染物性质的具体影响。最后,结合表面性质数据与 XDLVO(扩展的 Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek)理论界面热力学建模,量化了 pH 变化对污染物与膜表面短程界面相互作用的影响。基于上述结果,本研究从热力学变化角度,深入阐明了进水 pH 变化对海藻酸钠膜污染行为的内在机制。

## 1 实验部分

### 1.1 模拟污染物溶液的配制

在进行膜污染实验之前,按照以下步骤制备样品:首先,将 0.04 g 的海藻酸钠粉末加入 200 mL 的

纯水中,持续搅拌 2 h,直至完全溶解,得到 0.2 g/L 的海藻酸钠溶液作为模型污染物。随后,使用稀盐酸或氢氧化钠调节溶液的 pH 至 3、4、5、6、7、8,调节后继续搅拌 1 h,以确保溶液均匀。本研究在设置膜法水处理中常见 pH 条件的基础上,还额外设置了极酸环境,旨在全面了解并对比 pH 变化对膜污染的影响。为了防止细菌生长,所有溶液配制过程均在室温下进行,并在 24 h 内使用完毕,确保样品的新鲜度和实验的准确性。实验中使用的所有化学试剂均为分析纯,购自国药集团化学试剂有限公司。需要说明的是,本研究重点在于揭示膜污染的内在机制,为了更清晰地展现膜污染的过程,采用了相对较高的污染物浓度,这一方法在膜污染领域已广泛应用并获得认可<sup>[23-25]</sup>。

### 1.2 过滤阻力测定

采用实验室规模的死端过滤装置测定样品的过滤阻力。该装置由氮气瓶、搅拌式超滤杯(MSC300, 上海 SINAP 有限公司)和数字天平组成。超滤杯的有效体积为 300 mL,有效过滤面积为 0.003 32 m<sup>2</sup>。所用膜为聚偏氟乙烯平板膜(PVDF, 上海 SINAP 有限公司),平均孔径为 0.1 μm。在测量之前,所有膜进行 30 min 预压,预压压力为 120 kPa,目的是使膜结构趋于稳定以保证通量不变,随后在恒压 60 kPa 下进行测试。死端过滤过程如下:将 200 mL 海藻酸钠溶液置于超滤杯中,通过氮气瓶提供的恒定工作压力(60 kPa)进行过滤操作,并使用数字天平每隔 30 s 记录 1 次渗透液的重量。根据式(1)计算比过滤阻力(SFR)<sup>[26]</sup>。

$$SFR = \frac{2\,000\,KA^2\Delta p}{\mu C_{SA}} \quad (1)$$

式中: A 为过滤膜面积, m<sup>2</sup>; Δp 为跨膜压力(TMP), kPa; μ 为动力黏度, Pa·s; C<sub>SA</sub> 为海藻酸钠溶液浓度, kg/m<sup>3</sup>; K 为过滤体积和过滤时间的比率,由绘制过滤时间与过滤体积之比(t/V)与过滤过程的过滤体积(V)的关系曲线斜率得出<sup>[27-28]</sup>。

### 1.3 表征与分析

真空冷冻干燥技术被广泛用于污染层的形貌表征,因为它能有效保持样品的结构和物理性质<sup>[29-30]</sup>。在进行表征分析之前,首先使用真空冷冻干燥机(FreeZone 2.5, 美国 Labconco 公司)对过滤实验所形成的污染层进行 12 h 的干燥处理。随后,将处理好的样品储存在干燥器中,以备后续表征使用。

### 1.3.1 微观形貌表征

借助扫描电子显微镜(S-4800,日本 Hitachi 公司)对污染层的形貌进行观察.在观察前,将污染层裁剪成  $2\text{ cm} \times 2\text{ cm}$  的大小,并进行喷金处理,以提高样品的导电性和成像质量<sup>[31-33]</sup>.

### 1.3.2 官能团组成分析

海藻酸钠的官能团组成通过傅里叶变换红外光谱仪(FTIR, NEXUS 670, 美国 Nicolet 公司)在波数  $4\ 000 \sim 500\text{ cm}^{-1}$  范围内进行测定.

### 1.3.3 表面性质测定

膜表面和污染物的接触角通过接触角测量仪(TFW000569, 瑞典 Biolin Scientific 公司)进行测量.空白膜表面性质测试方法如下:将膜裁剪成  $2\text{ cm} \times 4\text{ cm}$  的长条,使用胶带固定在载玻片上,并将其压平,随后在干燥器中干燥 24 h;待测污染物样品的制备是污染样品采用孔径为  $0.45\text{ }\mu\text{m}$  的水系微滤膜过滤,形成滤饼层,然后固定在载玻片上自然风干 6 h,后续测试步骤如空白膜.接触角测量采用停滴法,分别测量二碘甲烷、超纯水和甘油这 3 种典型探针液体的静态接触角<sup>[14]</sup>.为保证数据准确性,每个样品重复测试 3 次.

膜表面的 Zeta 电位通过电动固体表面分析仪(Surpass 3, 奥地利 Anton Paar 公司)进行测试.测试时,将两片尺寸为  $1\text{ cm} \times 2\text{ cm}$  的膜片正对固定在样品台上,并将膜片之间的距离调节为  $(100 \pm 5)\text{ }\mu\text{m}$ .污染物的 Zeta 电位通过 Zeta 电位及粒度分析仪(Zeta 90 Plus, 英国 Brookhaven 公司)进行测定.每个样品重复测试 5 次,以获得精确的 Zeta 电位数据<sup>[34]</sup>.

### 1.4 界面热力学建模

大量研究表明,污染物与膜表面之间的界面相互作用在膜污染过程中起着关键作用<sup>[35]</sup>.为了定量描述这些相互作用,采用 XDLVO 理论进行界面热力学建模.该理论认为热力学相互作用由 3 种不同的力组成,分别为范德华力(Lifshitz-van der Waals, LW)、酸碱相互作用力(Acid-Base, AB)和静电双层力(Electrostatic Double Layer, EL).通过测定污染物和膜的 Zeta 电位和接触角可以得到 XDLVO 理论的建模参数.总表面张力( $\gamma^{\text{Tot}}$ )可分为 3 部分:范德华表面张力( $\gamma^{\text{LW}}$ )、电子供体表面张力( $\gamma^-$ )和电子受体表面张力( $\gamma^+$ ).通过测定超纯水、甘油和二碘甲烷的接触角,并结合已知的液体表面张力值,可利用杨氏方程进行求解<sup>[36-37]</sup>:

$$\frac{(1+\cos\phi)}{2}\gamma^{\text{Tot}} = \sqrt{\gamma_1^{\text{LW}}}\sqrt{\gamma_s^{\text{LW}}} + \sqrt{\gamma_1^-}\sqrt{\gamma_s^+} + \sqrt{\gamma_1^+}\sqrt{\gamma_s^-} \quad (2)$$

式中:下标 l 和 s 分别代表探针液体和固体.两个物体之间单位面积的界面相互作用  $\Delta G_{h_0}^{\text{LW}}$ ,  $\Delta G_{h_0}^{\text{AB}}$  和  $\Delta G_{h_0}^{\text{EL}}$  可以用以下方程计算:

$$\Delta G_{h_0}^{\text{EL}} = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r \kappa}{2} (\xi_f^2 + \xi_m^2) \left[ 1 - \coth(\kappa h_0) + \operatorname{csch}(\kappa h_0) \frac{2\xi_f \xi_m}{\xi_f^2 + \xi_m^2} \right] \quad (3)$$

$$\Delta G_{h_0}^{\text{LW}} = -2(\sqrt{\gamma_m^{\text{LW}}} - \sqrt{\gamma_w^{\text{LW}}})(\sqrt{\gamma_f^{\text{LW}}} - \sqrt{\gamma_w^{\text{LW}}}) \quad (4)$$

$$\Delta G_{h_0}^{\text{AB}} = 2 \left[ \sqrt{\gamma_w^+}(\sqrt{\gamma_f^-} + \sqrt{\gamma_m^-} - \sqrt{\gamma_w^-}) + \sqrt{\gamma_w^-}(\sqrt{\gamma_f^+} + \sqrt{\gamma_m^+} - \sqrt{\gamma_w^+}) - \sqrt{\gamma_f^- \gamma_m^+} - \sqrt{\gamma_f^+ \gamma_m^-} \right] \quad (5)$$

通常,  $h_0$  被认为是两平面之间的最短距离(一般指定为  $0.158\text{ nm}$ )<sup>[38]</sup>;  $\epsilon_r$  和  $\epsilon_0$  代表溶液介电常数,  $\text{C}/(\text{V} \cdot \text{m})$ ;  $\kappa$  为 Debye 长度的倒数,  $\text{nm}^{-1}$ ;  $\xi$  为 Zeta 电位,  $\text{mV}$ ; 下标 w, f 和 m 分别代表水, 污染物分子和膜表面. Derjaguin 近似 (DA) 方法被进一步用于量化表示污染物和膜之间界面相互作用能, 如式(6)~式(8)所示.

$$U_{\text{fwm}}^{\text{EL}}(h_0) = \epsilon_r \epsilon_0 \kappa \xi_f \xi_m \left[ (1 - \coth \kappa h) \frac{\xi_f^2 + \xi_m^2}{2\xi_f \xi_m} + \frac{1}{\sinh \kappa h} \right] \quad (6)$$

$$U_{\text{fwm}}^{\text{LW}}(h_0) = \Delta G_{h_0}^{\text{LW}} \frac{h_0^2}{h^2} \quad (7)$$

$$U_{\text{fwm}}^{\text{AB}}(h_0) = \Delta G_{h_0}^{\text{AB}} \exp \left[ \frac{h_0 - h}{\lambda} \right] \quad (8)$$

式中:  $\lambda$  为 AB 相互作用的衰减长度(通常指定为  $0.6$ ).通过上述 XDLVO 理论模型的界面热力学建模,可以深入理解膜污染过程中复杂的相互作用,有助于揭示膜污染的本质.

## 2 结果与讨论

### 2.1 pH 变化对海藻酸钠溶液膜污染的影响

图 1 显示了不同 pH 条件下海藻酸钠溶液的 SFR 变化情况.可以观察到,不同 pH 条件下海藻酸钠溶液的 SFR 存在巨大差异.海藻酸钠溶液的 SFR 在  $\text{pH}=3$  时达到最大值,为  $2.73 \times 10^{15}\text{ m/kg}$ ,明显高于其他 pH 条件下的,这表明此时膜污染最为严重.随着 pH 从 3 升至 5, SFR 急剧下降至  $0.62 \times 10^{15}\text{ m/kg}$ ,约为  $\text{pH}=3$  时的  $1/5$ ,表明此时膜污染得到了明显缓解.而当 pH 进一步升至 8 时,

海藻酸钠溶液的  $SFR$  趋于稳定. 虽然在  $pH=8$  时略回升至  $0.59 \times 10^{15} \text{ m/kg}$ , 但仍远低于  $pH=3$  的水平. 上述结果表明, 进水的  $pH$  变化对多糖类污染物所引起的膜污染具有重要影响. 尽管已有文献探讨了  $pH$  对蛋白质和腐殖酸等有机污染物膜污染行为的影响, 但目前关于  $pH$  变化对多糖类污染物膜污染影响的研究仍比较有限, 其深层机制亟需进一步探索. 因此, 本研究开展了一系列工作旨在探究  $pH$  变化对多糖类污染物膜污染行为的影响机制.

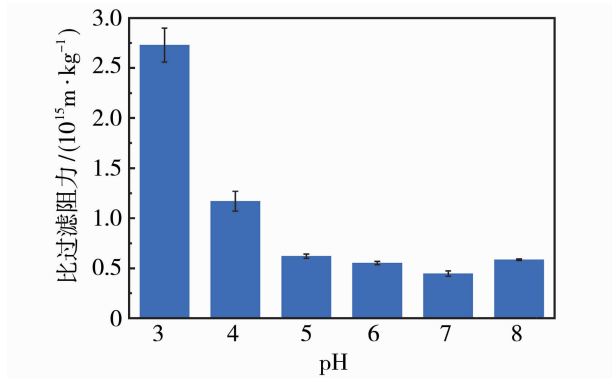


图 1 pH 变化对海藻酸钠溶液  $SFR$  的影响  
Fig. 1 Effect of pH variation on  $SFR$  of sodium alginate solution

2.2 FTIR 光谱分析

研究表明,  $pH$  的变化很可能会影响官能团的电荷状态, 从而改变海藻酸钠与膜之间的相互作用. 图 2 显示了  $pH$  在 3~8 范围内, 污染物在波数  $4\,000 \sim 500 \text{ cm}^{-1}$  区间内的 FTIR 光谱图. 如图 2 所示, 在  $\sim 3\,290 \text{ cm}^{-1}$  处存在 1 个吸收峰, 这通常归因于羟基 (OH) 基团中 O—H 键的伸缩振动; 而  $\sim 1\,120 \text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰则与某些有机官能团 (如醚键或碳水化合物结构) 中 C—O—C 键的弯曲振动相关<sup>[39-40]</sup>. 此外,  $\sim 1\,720 \text{ cm}^{-1}$  处出现的吸收峰, 可以归因于  $-\text{COCH}_3$  和  $-\text{COO}$  在多糖分子中的不对称拉伸<sup>[41-42]</sup>. 可以看出, 虽然  $pH$  在不断变化, 但污染物的 FTIR 光谱却非常相似. 这表明  $pH$  的变化并不会造成污染物的化学组成的明显变化. 因此, 不同  $pH$  条件下海藻酸钠溶液  $SFR$  的巨大差异很可能是受到其他因素的影响.

2.3 Zeta 电位分析

图 3 显示了  $pH$  在 3~8 范围内, 海藻酸钠溶液的 Zeta 电位的变化情况. 如图 3 所示, 随着  $pH$  从 3 升至 7, 海藻酸钠溶液的 Zeta 电位逐渐降低, 且在

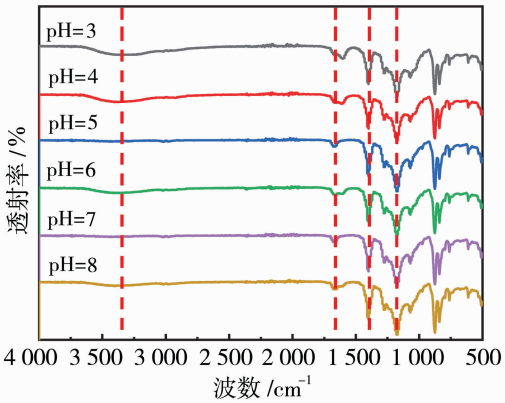


图 2 不同 pH 下海藻酸钠的 FTIR 光谱  
Fig. 2 FTIR spectra of sodium alginate at different pH values

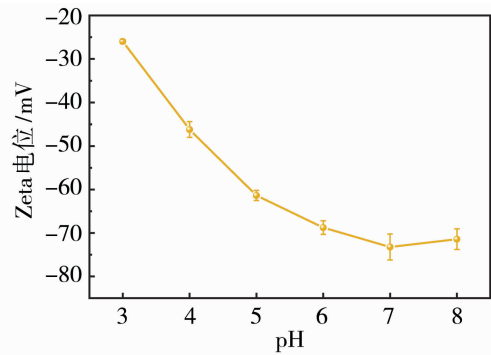


图 3 不同 pH 下海藻酸钠溶液的 Zeta 电位  
Fig. 3 Zeta potential of sodium alginate solution at different pH values

$pH=7$  时达到最低值 ( $-73.23 \text{ mV}$ ) 并趋于稳定; 当  $pH$  升至 8 时, Zeta 电位略微上升至  $-71.43 \text{ mV}$  ( $p>0.05$ ). Zeta 电位随  $pH$  上升逐步减低的主要原因是海藻酸钠分子链上的羧基 ( $-\text{COOH}$ ) 逐渐失去质子 ( $\text{H}^+$ ), 转化为羧酸根 ( $-\text{COO}^-$ ), 从而导致分子链负电荷增加, 增强了分子间的静电斥力, 进而增强了分子链之间的排斥作用. 然而, 当  $pH$  继续升高至一定水平时, 负电荷密度的进一步增加会降低分子间的有效相互作用, 因同种电荷的排斥力占据主导地位, 减少了分子链的聚集和交联, 导致 Zeta 电位在  $pH=8$  时略有回升. 当  $pH$  从 3 升至 7 时, 静电斥力显著增强, 使污染物难以聚集, 海藻酸钠分子倾向于形成较为松散的污染层<sup>[43]</sup>. 当  $pH$  由 7 升至 8 时, 静电斥力略有减弱, 促使海藻酸钠分子更易发生聚集, 倾向于形成相对较为紧密的污染层. 总之, 随着 Zeta 电位的下降, 海藻酸钠链表面的负电荷大幅增加, 这很可能增强海藻酸钠与膜面之间的

排斥作用,从而进一步缓解海藻酸钠在膜表面的黏附<sup>[44]</sup>. 总之,Zeta 电位的变化极可能是影响海藻酸钠溶液膜污染的关键. 但是,由于膜污染过程涉及非常复杂的相互作用,仅仅根据 Zeta 电位的变化来判断膜污染状况可能还存在一定局限性,还应进一步深入探讨其他因素的影响.

2.4 粒径分析

污染物粒径是分析膜污染情况的关键指标之一. pH 在 3~8 范围内,海藻酸钠溶液中污染物的粒径分布情况如图 4 所示. 从图 4 中可以看出,随着 pH 的升高,污染物的平均粒径呈现出增大的趋势,直至 pH 达到 7 时达到峰值. 而当 pH 进一步升至 8 时,污染物的粒径有所减小. 这种粒径变化趋势与 SFR 的变化趋势基本一致. 结合图 3 和图 4 的结果,可以推测,当溶液 pH 小于 7 时,随着 pH 的升高,污染物分子间的静电排斥增强,导致污染物分子间的分散程度增加,这些分子同时在范德华力、氢键作用力和疏水相互作用等影响下逐渐聚集,从而形成粒径较大的污染物<sup>[45]</sup>;这一现象在 pH=7 时达到极致,此时污染物颗粒之间强大的静电排斥力促进了更多孔隙的形成,形成了具有较高孔隙率的凝胶层,对应最低的 SFR 值. 当 pH 升至 8 时,污染物的粒径减小,形成孔隙相对小的凝胶层,导致了 SFR 出现小幅的上升. 因此,本研究进一步探究了不同 pH 条件下污染层微观结构的变化情况以验证上述猜想.

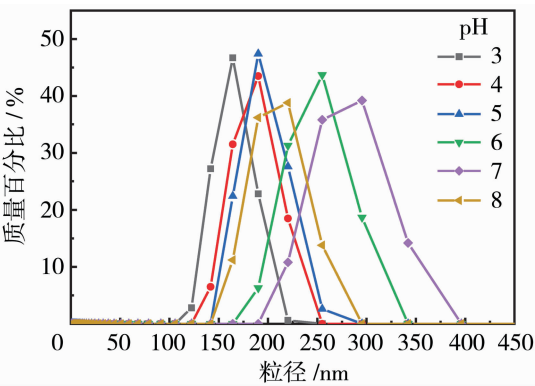


图 4 不同 pH 下海藻酸钠溶液的平均粒径  
Fig. 4 Average particle size of sodium alginate solution at different pH values

2.5 扫描电镜观察

图 5 显示了不同 pH 下形成的海藻酸钠污染层的 SEM 图像. 如图 5 所示,污染层随着 pH 的升高而逐渐变得松散,结构变得更加多孔. pH 在 3~5 时,海藻酸钠污染层呈现的膜孔较小且相对致密,这与此时 SFR 较高的现象相对应. 不难看出,当 pH 升至 7 时,污染层结构非常松散,出现大块状结构或大孔隙,这对应更好的过滤性能和更低的 SFR. 当 pH=8 时,污染层孔隙有所缩小,但仍保持良好的多孔结构,这对应小幅升高的 SFR. 总之,污染层微观结构的变化趋势与 SFR 变化趋势基本一致,验证了上述推测,这充分表明了 pH 变化导致的污染层结构变化是其 SFR 存在显著差异的关键因素.

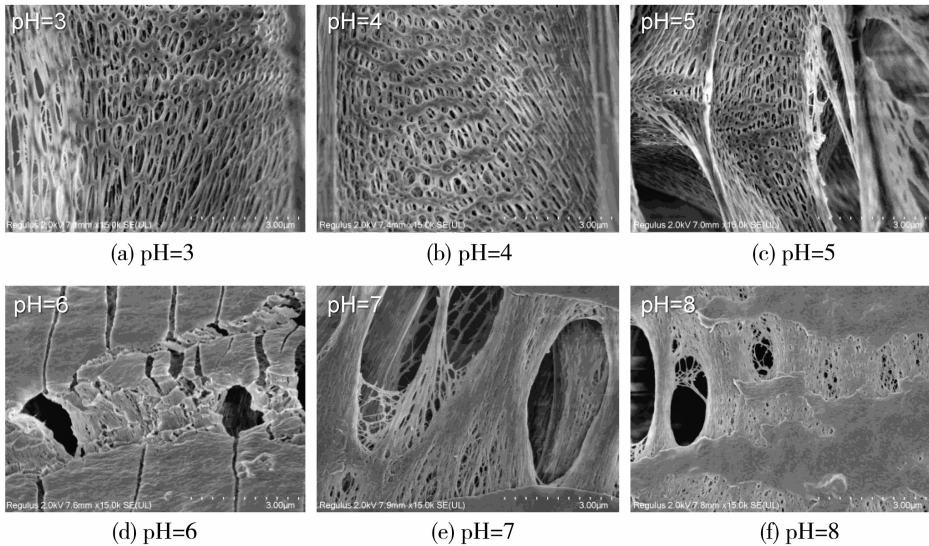


图 5 不同 pH 下形成的海藻酸钠凝胶层的 SEM 图像  
Fig. 5 SEM images of sodium alginate gel layer formed at different pH values



2.6 界面热力学分析

表 1 显示了不同 pH 条件下海藻酸钠污染层的表面性质. 基于这些数据, 通过 XDLVO 理论建模得到了不同 pH 下污染物与膜间的界面相互作用能变化, 如图 6 所示. 普遍认为, 最小分离距离  $h_0$  (0.158 nm) 处的界面相互作用能可以直接体现污染物黏附能力的强弱<sup>[46]</sup>.

从表 1 和图 6 可以看出, 当 pH 从 3 增加到 7 时, 污染物在  $h_0$  处的总界面相互作用能分别为  $-37.12$ 、 $-31.37$ 、 $-25.05$ 、 $-21.61$  和  $-18.58$

$\text{mJ}/\text{m}^2$ . 这表明在此范围内, 污染物的黏附能力随着 pH 的升高而减弱. 而在  $\text{pH}=8$  时, 总热力学能变化回升至  $-23.66 \text{ mJ}/\text{m}^2$ , 表明此时污染物具有更高的黏附能力. 这些结果表明, 当  $\text{pH}=7$  时, 总界面相互作用能达到最小值, 对应的黏附能力也最弱, 这与图 1 所示的 SFR 变化相吻合. 总之, pH 通过改变海藻酸钠的表面性质, 显著影响了其与膜之间的黏附能力, 从而导致膜污染行为的显著差异. 因此, 可以认为热力学能量变化是解释不同 pH 条件下膜污染差异的另一重要机制.

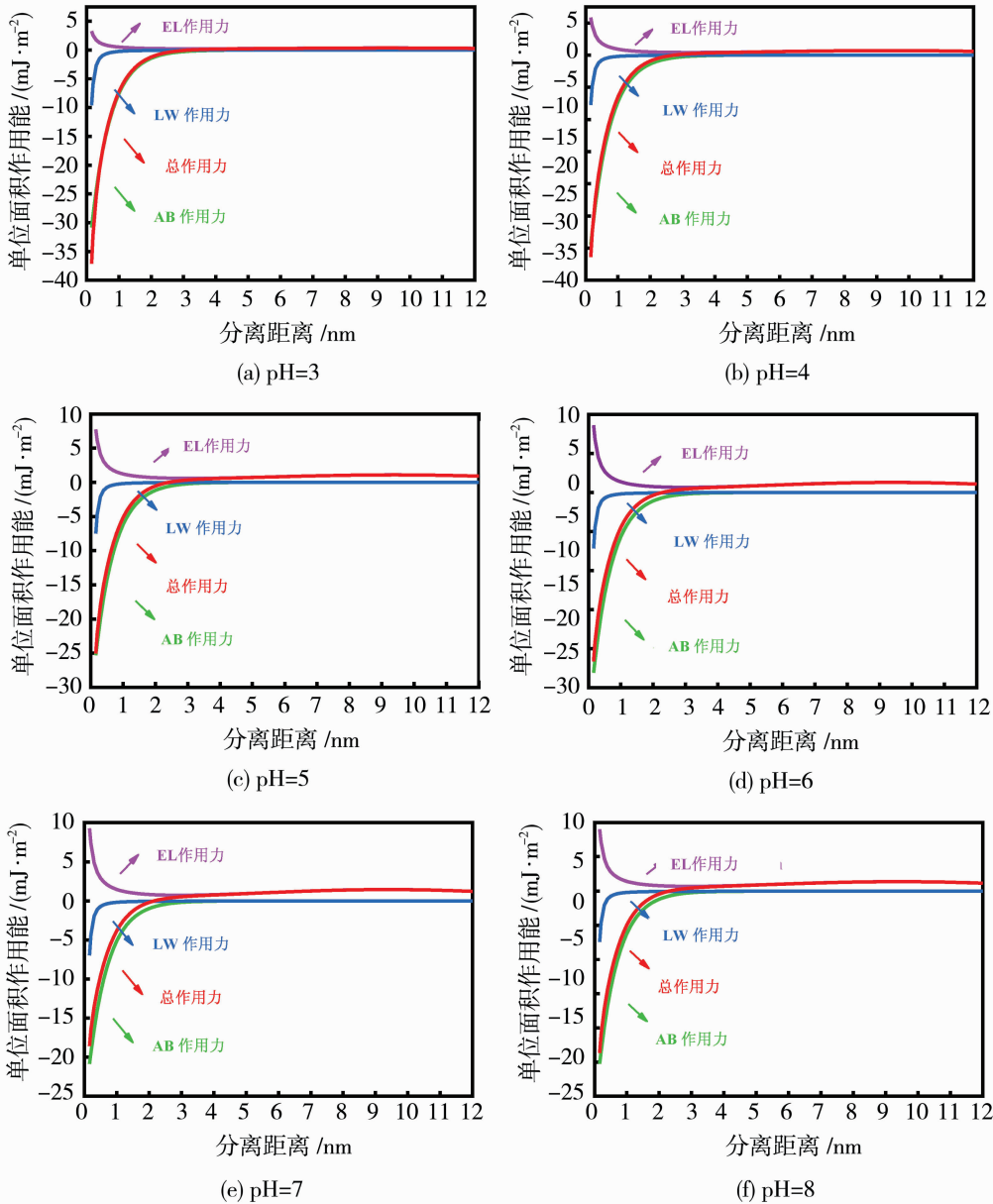


图 6 不同 pH 下 PVDF 膜与海藻酸钠之间的界面相互作用能

Fig. 6 Interfacial interaction energy between membrane and sodium alginate at different pH values.

表 1 不同 pH 下海藻酸钠形成的污垢层的表面特性

| pH | 接触角/(°) |       |       | $h_0$ 处界面相互作用能/( $\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2}$ ) |
|----|---------|-------|-------|--|
|    | 水       | 甘油    | 二碘甲烷  |  |
| 3  | 66.75   | 56.34 | 23.52 | -37.12   |
| 4  | 66.1    | 53.99 | 36.83 | -31.37   |
| 5  | 69.2    | 68.38 | 38.32 | -25.05   |
| 6  | 67.23   | 69.31 | 40.25 | -21.61   |
| 7  | 67.44   | 70.86 | 41.27 | -18.58   |
| 8  | 66.60   | 62.32 | 38.65 | -23.66   |

2.7 内在机制解析

膜污染的形成过程十分复杂,通常包括污染物的迁移、在膜表面的附着等环节. pH 通过影响这些过程,进而显著改变膜污染行为<sup>[47]</sup>. 本研究通过 Zeta 电位、粒径、扫描电镜分析以及 XDLVO 理论建模等多种手段,探讨了潜在的作用机制,如图 7 所示. 一方面,pH 对污染物间的静电斥力有显著影响. pH 升高导致海藻酸钠分子链上的羧基(—COOH)解离程度增加,生成的羧酸根(—COO<sup>-</sup>)使得污染物之间的静电斥力逐步增强,从而形成结构较为松散的凝胶层,这与 SFR 的急剧下降相对应. 另一方面,pH 对污染物与膜之间的黏附力也有重要影响. 随着 pH 的升高,污染物与膜之间的界面相互作用力不断减弱,从而减少了污染物在膜表面的黏附. 两种机制的共同作用下,膜污染在高 pH 条件下得到了显著缓解.

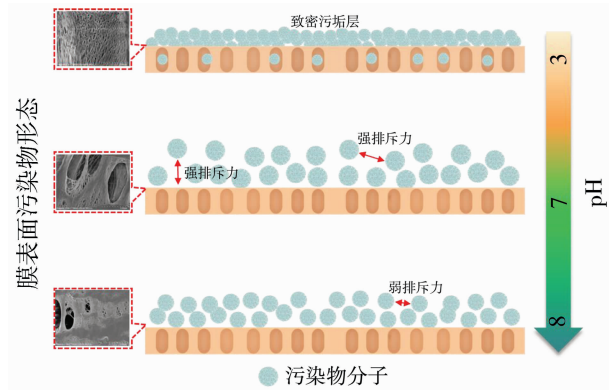


图 7 不同 pH 下海藻酸钠的膜污染机理

Fig. 7 Schematic diagram of the underlying mechanisms of sodium alginate at different pH values

3 结论

以海藻酸钠作为天然有机物的模型污染物,系

统地探讨了 pH 变化对膜污染的影响及其作用机制. 过滤实验结果表明,随着 pH 的升高,膜污染程度显著减轻,并且存在一个最佳 pH 区间可以将膜污染程度降至最低. 结合一系列的表征分析,发现 pH 的变化通过两种主要机制影响膜污染. 首先,不同 pH 会影响污染物颗粒间的静电斥力,从而改变污染物的稳定性和凝胶层的结构特性. 同时,pH 的变化还通过影响界面自由能来改变污染物的黏附能力. 在这两种机制的共同作用下,膜污染行为发生显著变化. 因此,本研究不仅揭示了不同 pH 对膜污染影响的具体机制,也为缓解多糖膜污染问题提供了新的方案.

参考文献:

[1] Lu Z, Wei Y, Deng J, *et al.* Self-crosslinked MXene ( $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ ) membranes with good antistwelling property for monovalent metal ion exclusion[J]. ACS Nano, 2019, 13(9): 10535—10544.

[2] Huang Z, Shen L, Lin H, *et al.* Fabrication of fibrous MXene nanoribbons (MNRs) membrane with efficient performance for oil-water separation[J]. J Membr Sci, 2022, 661: 120949.

[3] Meng B, Liu G, Mao Y, *et al.* Fabrication of surface-charged MXene membrane and its application for water desalination[J]. J Membr Sci, 2021, 623: 119076.

[4] Lin H, Gao W, Meng F, *et al.* Membrane bioreactors for industrial wastewater treatment: A critical review [J]. Crit Rev Env Sci Technol, 2012, 42(7): 677—740.

[5] Chen J, Shen L, Zhang M, *et al.* Thermodynamic analysis of effects of contact angle on interfacial interactions and its implications for membrane fouling control[J]. Bioresource Technol, 2016, 201: 245—252.

[6] Zhang M, Lin H, Shen L, *et al.* Effect of calcium ions on fouling properties of alginate solution and its mechanisms[J]. J Membr Sci, 2017, 525: 320—329.

[7] Zhou Z, Meng F, Lu H, *et al.* Simultaneous alkali supplementation and fouling mitigation in membrane bioreactors by on-line NaOH backwashing [J]. J Membr Sci, 2014, 457: 120—127.

[8] Zou H, Huang J, Zhang M, *et al.* Mitigation of protein fouling by magnesium ions and the related mechanisms in ultrafiltration process [J]. Chemosphere, 2023, 310: 136817.

[9] Yao M, Ladewig B, Zhang K. Identification of the change of soluble microbial products on membrane foul-

- ing in membrane bioreactor (MBR)[J]. *Desalination*, 2011, 278(1): 126—131.
- [10] Kimura K, Kakuda T, Iwasaki H. Membrane fouling caused by lipopolysaccharides: A suggestion for alternative model polysaccharides for MBR fouling research [J]. *Sep Purif Technol*, 2019, 223: 224—233.
- [11] Kimura K, Naruse T, Watanabe Y. Changes in characteristics of soluble microbial products in membrane bioreactors associated with different solid retention times: Relation to membrane fouling[J]. *Water Res*, 2009, 43(4): 1033—1039.
- [12] Meng X, Luosang D, Meng S, *et al.* The structural and functional properties of polysaccharide foulants in membrane fouling [J]. *Chemosphere*, 2021, 268: 129364.
- [13] Jiang J K, Mu Y, Yu H Q. Differences in the colloid properties of sodium alginate and polysaccharides in extracellular polymeric substances with regard to membrane fouling[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2019, 535: 318—324.
- [14] Zeng B, Pan Z, Shen L, *et al.* Effects of polysaccharides' molecular structure on membrane fouling and the related mechanisms[J]. *Sci Total Environ*, 2022, 836: 155579.
- [15] Yu W, Liu T, Crawshaw J, *et al.* Ultrafiltration and nanofiltration membrane fouling by natural organic matter: Mechanisms and mitigation by pre-ozonation and pH[J]. *Water Res*, 2018, 139: 353—362.
- [16] Jones K L, O'melia C R. Protein and humic acid adsorption onto hydrophilic membrane surfaces: Effects of pH and ionic strength [J]. *J Membr Sci*, 2000, 165(1): 31—46.
- [17] Day G M, Hart B T, Mckelvie I D, *et al.* Adsorption of natural organic matter onto goethite[J]. *Colloid Surf A*, 1994, 89(1): 1—13.
- [18] Lee J, Jeong S, Ye Y, *et al.* Protein fouling in carbon nanotubes enhanced ultrafiltration membrane: Fouling mechanism as a function of pH and ionic strength[J]. *Sep Purif Technol*, 2017, 176: 323—334.
- [19] Ribau T M, Rosa M J. pH adjustment for seasonal control of UF fouling by natural waters[J]. *Desalination*, 2003, 151(2): 165—175.
- [20] Katsoufidou K, Yiantsios S G, Karabelas A J. Experimental study of ultrafiltration membrane fouling by sodium alginate and flux recovery by backwashing [J]. *J Membr Sci*, 2007, 300(1/2): 137—146.
- [21] Lee S, Elimelech M. Relating organic fouling of reverse osmosis membranes to intermolecular adhesion forces[J]. *Environ Sci Technol*, 2006, 40(3): 980—987.
- [22] Van D B P, Zwijnenburg A, Smith G, *et al.* Effect of free calcium concentration and ionic strength on alginate fouling in crossflow membrane filtration[J]. *J Membr Sci*, 2009, 345(1/2): 207—216.
- [23] Meng F, Zhang S, Oh Y, *et al.* Fouling in membrane bioreactors: An updated review[J]. *Water Res*, 2017, 114: 151—180.
- [24] Motsa M M, Mamba B B, D'haese A, *et al.* Organic fouling in forward osmosis membranes: the role of feed solution chemistry and membrane structural properties [J]. *J Membr Sci*, 2014, 460: 99—109.
- [25] Zhang M, Hong H, Lin H, *et al.* Mechanistic insights into alginate fouling caused by calcium ions based on terahertz time-domain spectra analyses and DFT calculations[J]. *Water Res*, 2018, 129: 337—346.
- [26] Pan Z, Zeng B, Yu G, *et al.* Molecular insights into impacts of EDTMPA on membrane fouling caused by transparent exopolymer particles (TEP)[J]. *Sci Total Environ*, 2022, 853: 158650.
- [27] Wisniewski C, Grasmick A. Floc size distribution in a membrane bioreactor and consequences for membrane fouling [J]. *Colloid Surf A*, 1998, 138(2): 403—411.
- [28] Chen J, Zhang M, Li F, *et al.* Membrane fouling in a membrane bioreactor: High filtration resistance of gel layer and its underlying mechanism[J]. *Water Res*, 2016, 102: 82—89.
- [29] Pan Z, Zeng B, Yu G, *et al.* Mechanistic insights into Ca-alginate gel-associated membrane fouling affected by ethylene diamine tetraacetic acid (EDTA)[J]. *Sci Total Environ*, 2022, 842: 156912.
- [30] Long Y, Yu G, Dong L, *et al.* Synergistic fouling behaviors and mechanisms of calcium ions and polyaluminum chloride associated with alginate solution in coagulation-ultrafiltration (UF) process[J]. *Water Res*, 2021, 189: 116665.
- [31] You X, Teng J, Chen Y, *et al.* New insights into membrane fouling by alginate: Impacts of ionic strength in presence of calcium ions[J]. *Chemosphere*, 2020, 246: 125801.
- [32] Xu Y, Zhang W, Li Z, *et al.* Enhanced water permeability in nanofiltration membranes using 3D accordion-like MXene particles with random orientation of 2D nanochannels[J]. *J Mater Chem A*, 2022, 10(31):



- 16430—16438.
- [33] Zeng Y, Wang Z, Pan Z, *et al.* Novel thermodynamic mechanisms of co-conditioning with polymeric aluminum chloride and polyacrylamide for improved sludge dewatering: A paradigm shift in the field[J]. *Environ Res*, 2023, 234: 116420.
- [34] Pan Z, Zeng B, Lin H, *et al.* Fundamental thermodynamic mechanisms of membrane fouling caused by transparent exopolymer particles (TEP) in water treatment[J]. *Sci Total Environ*, 2022, 820: 153252.
- [35] Van O C J. Acid-base interfacial interactions in aqueous media[J]. *Colloid Surf A*, 1993, 78: 1—49.
- [36] Brant J A, Childress A E. Colloidal adhesion to hydrophilic membrane surfaces[J]. *J Membr Sci*, 2004, 241 (2): 235—248.
- [37] Adam N K. Use of the term ‘Young’s equation’ for contact angles[J]. *Nature*, 1957, 180: 809.
- [38] Meinders J M, Van D M H C, Busscher H J. Deposition efficiency and reversibility of bacterial adhesion under flow [J]. *J Colloid Interface Sci*, 1995, 176(2): 329—341.
- [39] Dong Y, Dong W, Cao Y, *et al.* Preparation and catalytic activity of Fe alginate gel beads for oxidative degradation of azo dyes under visible light irradiation[J]. *Catal Today*, 2011, 175(1): 346—355.
- [40] Hong T, Yin J Y, Nie S P, *et al.* Applications of infrared spectroscopy in polysaccharide structural analysis: Progress, challenge and perspective [J]. *Food Chem X*, 2021, 12: 100168.
- [41] Sankalia M G, Mashru R C, Sankalia J M, *et al.* Reversed chitosan-alginate polyelectrolyte complex for stability improvement of alpha-amylase: optimization and physicochemical characterization[J]. *Eur J Pharm Biopharm*, 2007, 65(2): 215—232.
- [42] Yang B, Cheng X, Zhang Y, *et al.* Probing the roles of pH and ionic strength on electrostatic binding of tetracycline by dissolved organic matters: reevaluation of modified fitting model [J]. *Environ Sci Ecotechnol*, 2021, 8: 100133.
- [43] Zou H, Chen S, Zhang M, *et al.* Molecular-level insights into the mitigation of magnesium-natural organic matter induced ultrafiltration membrane fouling by high-dose calcium based on DFT calculation [J]. *Chemosphere*, 2022, 309: 136734.
- [44] Wang Z, Wan Y, Xie P, *et al.* Ultraviolet/persulfate (UV/PS) pretreatment of typical natural organic matter (NOM): Variation of characteristics and control of membrane fouling[J]. *Chemosphere*, 2019, 214: 136—147.
- [45] Li C W, Chen Y S. Fouling of UF membrane by humic substance: Effects of molecular weight and powder-activated carbon (PAC) pre-treatment[J]. *Desalination*, 2004, 170(1): 59—67.
- [46] Wu M, Zhang M, Shen L, *et al.* High propensity of membrane fouling and the underlying mechanisms in a membrane bioreactor during occurrence of sludge bulking[J]. *Water Res*, 2023, 229: 119456.
- [47] Manciu M, Ruckenstein E. Role of the hydration force in the stability of colloids at high ionic strengths[J]. *Langmuir*, 2001, 17(22): 7061—7070.

## Effects of pH on sodium alginate membrane fouling and its thermodynamic analysis

YAO Lingxiang, TENG Jiaheng, LIN Hongjun

(College of Geography and Environmental Sciences, Zhejiang Normal University, Jinhua 321004, China)

**Abstract:** Ultrafiltration (UF) membranes are widely recognized for their ease of operation and efficient separation capabilities, positioning them as a crucial tool in addressing global water scarcity. However, membrane fouling, particularly that caused by natural organic matter (NOM), has significantly hampered the widespread application of this technology. For this purpose, in this study, sodium alginate was taken as the model pollutant to simulate the membrane fouling phenomenon under different pH conditions. The dead-end filtration results indicated that the sodium alginate solution had severe scaling at pH=3, which was significantly higher than that under other pH conditions. As the pH rose to 7, the membrane fouling was significantly mitigated, and the specific filtration resistance (SFR) decreased by approximately 77%.

The surface properties of the foulants were characterized using Zeta potential analysis and contact angle measurement, and interfacial thermodynamic modeling was conducted with the extended Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek (XDLVO) theory to investigate the underlying mechanisms thoroughly. Results indicated that under different pH environments, electrostatic repulsion between foulants and changes in interfacial free energy between the foulants and the membrane were critical factors influencing fouling behavior. These findings provide important theoretical support for understanding membrane fouling phenomena and offer new perspectives and strategies for developing effective fouling control measures.

**Key words:** ultrafiltration; membrane fouling; sodium alginate; pH; thermodynamic analysis

(上接第 29 页)

**Preparation of high-flux composite nanofiltration membranes based on interfacial polymerization of cellulose nanocrystals for resistance to organic contamination**

*FENG Guizhen, ZHANG Huomei, CHEN Jun, MO Kailin, CUI Zhicheng*  
(School of Civil Engineering and Architecture, East China Jiaotong University, Nanchang 330013, China)

**Abstract:** To enhance the permeation separation and antifouling properties of traditional polyamide nanofiltration membranes, hydrophilic cellulose nanocrystals (CNCs) were introduced into the polyamide layer of the nanofiltration membrane through interfacial polymerization, resulting in the preparation of antifouling cellulose nanocrystal composite nanofiltration membranes (TFN-25 membranes). The TFN-25 membranes were characterized using techniques such as scanning electron microscopy (SEM) and Zeta potential measurements. The impact of CNCs on the surface morphology, structure, permeation separation, and antifouling properties of the nanofiltration membranes was investigated. The results demonstrated that the surface of the TFN-25 membrane developed a spherical structure, increased roughness, enhanced hydrophilicity, and a more negative electrical charge. Under an operating pressure of 0.4 MPa, the TFN-25 membrane exhibited a pure water flux of 37.73 L/(m<sup>2</sup> · h) and a Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> rejection rate of 96.67%. It maintained good stability during a 21 hours desalination test. The flux recovery rates of the TFN-25 membrane for humic acid, bovine serum albumin, and sodium alginate were 97.80%, 85.05%, and 91.45%, respectively, indicating improved antifouling performance.

**Key words:** cellulose nanocrystals; interfacial polymerization; composite nanofiltration membranes; anti-contamination.

欢迎投稿 欢迎订阅 欢迎刊登广告