

高盐有机废水超滤处理的膜污染机制和分离效果研究

王远远, 王 仪, 黄思怡, 蔡玮玮*

(北京理工大学 化学与化工学院, 北京 102488)

摘要: 高盐有机废水处理是目前行业重点、难点问题,超滤技术已广泛应用于去除高盐有机废水中的有机污染物,但高盐环境下超滤膜污染的形成机制尚不清晰.本研究以腐殖酸(HA)和牛血清蛋白(BSA)为代表污染物,探究了 NaCl、Na₂SO₄、Na₃PO₄ 高盐环境对超滤膜污染形成及有机物分离效果的影响.结果表明,由于 Na⁺ 的静电屏蔽效应,HA 和 BSA 表面电位和分子尺寸显著增大,而阴离子对于 Na⁺ 屏蔽具有削弱作用,且阴离子价态越高,削弱作用越强.3 种高盐环境均加剧了 HA 膜污染形成,而 NaCl 和 Na₂SO₄ 减弱了 BSA 膜污染形成.膜污染层表面出现了大量块状颗粒,且随着阴离子价态升高,颗粒形态更规整、大小更均一.高盐环境下膜对有机污染物截留率显著下降,对于高盐有机废水处理产生不利影响.

关键词: 高盐有机废水; 超滤; 膜污染; 阴离子; 有机污染物

中图分类号: TQ028.8 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-8924(2024)06-0026-11

doi: 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2024.06.004

纺织、石油化工、食品加工、制药等行业在生产过程中会产生大量的高盐有机废水^[1-4],高盐有机废水是指含盐量高(质量分数>1.0%)同时含有大量有机物的废水^[5].如果随意排放会对环境带来巨大危害.目前,常用于高盐有机废水处理方法有:厌氧降解、臭氧氧化、生物降解、膜处理法^[6-9]等.膜工艺由于具有节能环保、工艺简单可靠等优点已经被广泛用于高盐有机废水的处理.其中,超滤技术虽然不能去除盐分,却可以有效截留和去除废水中的有机污染物和微生物等,因而已被广泛应用于高盐有机废水处理,或作为反渗透、膜蒸馏等脱盐过程的预处理工艺.例如, Yang 等^[10]将聚四氟乙烯

(PTFE)超滤膜用于处理高盐碱纤维素废水中,其纤维素去除率最高可达 99.4%. Zhang 等^[11]采用聚偏氟乙烯(PVDF)混合基质超滤膜处理高盐染料废水,其对染料去除率最高可达 97.3%.

然而,膜污染问题仍然是限制超滤膜工艺应用的关键瓶颈.按照污染物性质的不同,超滤膜污染可分为无机污染、有机污染和生物污染^[12].高盐有机废水中盐含量较高,高盐环境对于膜污染的形成具有重要影响.然而,目前对于高盐环境下膜有机污染形成机理的研究较少,且大多数研究聚焦于水体中的阳离子对膜有机污染特征的影响.诸多研究学者发现,在普通水体环境中,Na⁺、K⁺、Mg²⁺、Ca²⁺、

收稿日期: 2024-05-15; 修改稿收到日期: 2024-06-28

基金项目: 国家重点研发计划项目(2021YFC2102203)

第一作者简介: 王远远(2001-),男,贵州毕节人,硕士研究生,研究方向为膜污染及其控制策略. * 通讯作者, E-mail: ww-cai@bit.edu.cn

引用本文: 王远远, 王 仪, 黄思怡, 等. 高盐有机废水超滤处理的膜污染机制和分离效果研究[J]. 膜科学与技术, 2024, 44(6): 26-36.

Citation: Wang Y Y, Wang Y, Huang S Y, *et al.* Study on membrane fouling mechanism and separation performance during high-saline organic wastewater treatment with ultrafiltration[J]. Membrane Science and Technology (Chinese), 2024, 44(6): 26-36.

Fe^{3+} 以及 Fe^{6+} 会通过电荷中和、电荷屏蔽、桥接作用等效应改变有机污染物之间以及有机污染物与膜之间的相互作用,影响有机污染物向膜表面的传输及其在膜表面的沉积,从而改变膜污染特征^[13-16]。例如,Wang 等^[17]发现正常水体环境中,与 NaCl 相比 CaCl_2 造成了更为严重的 BSA 膜污染,其主要原因是 Ca^{2+} 与 BSA 存在螯合作用。而在高盐环境下,阳离子对膜污染特征的影响将更为显著。近期有研究表明,当水体中 NaCl 质量分数达到 1.77% 时, Na^+ 对小尺寸污染物腐殖酸(HA)及黄腐酸(FA)展现出较强的静电屏蔽作用,形成了严重的不可逆膜污染;而对于大尺寸污染物葡聚糖, Na^+ 会使其直链结构增加,加剧了膜污染^[18]。

以上研究表明,高浓度阳离子对于膜有机污染形成有显著影响。然而,鲜少有研究关注高盐环境下阴离子对膜有机污染的特征影响。而在常规水体环境下,He 等^[19]研究表明, I^- 、 Cl^- 及 Br^- 均会减轻 BSA 膜污染形成,但 I^- 存在时 BSA 的膜污染形成速率相较于 Cl^- 及 Br^- 更低,推测原因可能是膜表面优先吸附极化率更高的 I^- ,导致 BSA 与膜的排斥力更大。上述研究证明不同阴离子环境对于膜有机污染形成具有较大影响。而在高盐有机废水处理中,高浓度阴离子的存在对于膜污染的影响可能更为显著。因此,探究高盐有机废水处理过程中,阴离子环境对膜有机污染形成的影响,并明确其机理机制,对于有效控制膜污染形成,提升高盐有机废水处理效果,促进膜法水处理技术发展具有重要意义。

制药、石油化工、纺织加工等行业产生的高盐废水中含有大量的腐殖类物质^[20-22],制药、食品加工等行业产生的高盐废水中含有大量蛋白类物质^[20, 23]。因此,本研究选取腐殖酸和牛血清白蛋白分别代表高盐有机废水中常见的腐殖类和蛋白类污染物。在相同的离子强度下,考察 NaCl 、 Na_2SO_4 、 Na_3PO_4 3 种高盐环境下膜污染的形成速率与形成特征,重点比较高盐环境下,阴离子种类对于有机污染物特性、膜污染形成速率、膜污染层形貌结构以及污染物截留率的影响,并基于研究结果提出高盐环境下膜污染形成的潜在机制。

1 实验部分

1.1 实验材料

以腐殖酸(HA)(Sigma-Aldrich,美国)和牛血清白蛋白(BSA)(上海麦克林生化)为代表性有机污

染物,配制质量浓度均为 50 mg/L 的 2 种溶液。平板超滤膜购自于北京中科瑞阳膜技术有限公司,材质为聚醚砜(PES),其截留分子量为 50 000。

选取 NaCl (北京通广精细化工)、 Na_2SO_4 (上海麦克林生化)、 Na_3PO_4 (上海麦克林生化)模拟高盐环境。将一定质量的 NaCl 、 Na_2SO_4 、 Na_3PO_4 固体分别溶于 1 L 质量浓度为 50 mg/L 的 HA 和 BSA 溶液中,使溶液中 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 浓度分别为 1 mol/L、0.5 mol/L、0.33 mol/L,即 3 种溶液中总离子强度保持一致,将溶液 pH 值调至 7.0 后使用。

1.2 超滤膜污染实验

实验所用超滤装置如图 1 所示。实验前先将膜在去离子水中浸泡 24 h,使用去离子水预压后测得膜的纯水通量 J_0 为 197.4 kg/($\text{m}^2 \cdot \text{h}$)。将进料液经蠕动泵(Cole-Parmer,美国)输送至错流式膜池(Sterlitech,美国),在超滤膜两侧压差的推动下,一部分料液透过超滤膜流入置于电子天平上的烧杯中,天平连接电脑由 LabVIEW 软件每 1 min 记录 1 次数据并自动计算膜通量,借助 J/J_0 反映不同高盐环境下的膜污染程度,剩余浓缩液回流至进水中。进料液管路上设有压力调节阀,实验中维持恒定跨膜压差 0.15 MPa。过滤过程中,为了避免系统中 HA 和 BSA 的富集浓缩,每隔 5 min 将透过液集中回流至进水中。过滤 3 h 后停止,将装置中的残留料液排空后取下膜样品,放入冷冻干燥机(FD-1A-50,北京博医康)干燥 24 h 后进行后续表征。

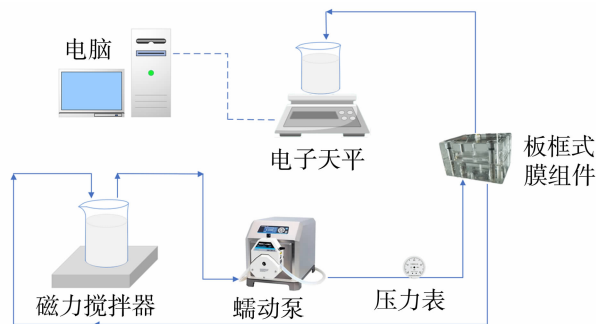


图1 错流式超滤装置简图

Fig.1 Schematic diagram of crossflow ultrafiltration system

1.3 膜截留率的测定

在上述超滤实验过程中,同时收集 0、10、30、180 min 时渗透液和进料液样品,采用总有机碳(TOC)分析仪(TOC-L,日本岛津)测定 HA 浓度,采用 Lowry 法^[24]测定 BSA 浓度,每个样品重复测

定3次取平均值。分别计算膜对HA和BSA的截留率,计算式如式(1)^[25]:

$$R = \frac{c_f - c_p}{c_f} \times 100\% \quad (1)$$

式中: R 为截留率,%; c_f 为进料液中有机的质量浓度,mg/L; c_p 为渗透液中有机的质量浓度,mg/L。

1.4 有机污染物与膜污染层表征

采用纳米粒度电位仪(Malvern, 英国)分别测定3种高盐环境下HA和BSA的Zeta电位和分子尺寸,每个样品至少重复测定3次取平均值。用傅里叶变换红外光谱(FTIR, Thermo Nicolet IS10, 美国)对膜污染层进行表征,检测波数范围为400~4 000 cm^{-1} ,每组至少重复测定3次。采用原子力显微镜(Dimension XR, Bruker, 美国)对膜污染层粗糙度进行表征,每个样品选取3个不同位置进行拍摄,并通过NanoScope Analysis 2.0软件计算样品的粗糙度(R_a)。采用扫描电子显微镜(Supra55, Zeiss, 德国)对污染层表面进行观测并利用能谱仪分析污染层表面元素分布,每个样品选取3个不同位置进行拍摄。

1.5 xDLVO理论分析

根据xDLVO理论,污染物与膜之间的界面相互作用能包括范德华相互作用能(ΔG^{LW})、酸碱相互作用能(ΔG^{AB})和静电相互作用能(ΔG^{EL})^[26],在平衡距离 $d_0=0.158 \text{ nm}$ 处3种相互作用能分量可用公式(2)~(4)^[27]表达。

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

$$\Delta G^{\text{AB}} = 2\left[\sqrt{\gamma_w^+}(\sqrt{\gamma_f^+} + \sqrt{\gamma_m^-} - \sqrt{\gamma_w^-}) + \sqrt{\gamma_w^-}(\sqrt{\gamma_f^-} + \sqrt{\gamma_m^+} - \sqrt{\gamma_w^+}) - \sqrt{\gamma_f^+ \gamma_m^-} - \sqrt{\gamma_f^- \gamma_m^+}\right] \quad (3)$$

$$\Delta G^{\text{EL}} = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r \kappa}{2} (\xi_f^2 + \xi_m^2) \left[1 - \coth(\kappa d_0)\right] + \frac{2\xi_f \xi_m}{\xi_f^2 + \xi_m^2} \text{csch}(\kappa d_0) \quad (4)$$

式中: γ^{LW} 、 γ^+ 、 γ^- 分别代表表面张力的路易斯范德华分量、电子受体分量、电子供体分量,下标m、f、w分别代表膜、污染物、水; $\epsilon_0 \epsilon_r$ 代表溶液的介电常数 $[6.95 \times 10^{-10} \text{ C}^2/(\text{J} \cdot \text{m})]$; ξ_f 、 ξ_m 分别代表污染物和膜的表面电位;污染物以及膜的 γ^{LW} 、 γ^+ 、 γ^- 可通过已知表面张力的3种液体(水、二碘甲烷、甘油)带入杨氏方程[公式(5)]^[28]解出; κ 代表德拜屏蔽常数的倒数,通过公式(6)^[28]计算。

$$(1 + \cos\theta) \gamma^{\text{TOT}} = 2(\sqrt{\gamma_s^{\text{LW}} \gamma_l^{\text{LW}}} + \sqrt{\gamma_s^+ \gamma_l^-} + \sqrt{\gamma_s^- \gamma_l^+}) \quad (5)$$

$$\kappa = \sqrt{\frac{e^2 \sum n_i z_i^2}{\epsilon_0 \epsilon_r K T}} \quad (6)$$

式中: θ 是接触角, $^\circ$; γ^{TOT} 是总表面张力, mJ/m^2 ;下标s代表膜或污染物,l代表水、二碘甲烷、甘油; e 是电子所带电荷数($1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$); n_i 是离子*i*的数量; z_i 是离子*i*所带电荷数; K 是玻尔兹曼常数($1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$); T 是热力学温度(293 K)。

2 结果与讨论

2.1 高盐环境对有机污染物特性的影响

在相同离子强度下,3种高盐环境对HA和BSA表面电位和分子尺寸的影响如图2所示。由图2可知,无盐环境下,原始HA和BSA分子表面均带负电荷,且HA分子所带负电荷量(-46.4 mV)大于BSA分子(-35.5 mV),表明初始HA和BSA分子之间均存在较强的排斥力且HA分子间的排斥力更大。而在高盐环境下,由于高浓度 Na^+ 中和了HA和BSA分子表面的负电荷,HA和BSA表面净电荷量减少,即产生静电屏蔽效应^[29],导致二者Zeta电位均显著升高。由于3种高盐环境下的 Na^+ 浓度都为1 mol/L,因此,各组Zeta电位的差异应归咎于不同阴离子的影响。对于HA,NaCl对其表面电荷的影响最大,其Zeta电位从 -46.4 mV 升至 -14.4 mV ;其次是 Na_3PO_4 ,其Zeta电位升至 -17.5 mV ;变化最小的是 Na_2SO_4 组,Zeta电位增至 -19.5 mV 。对于BSA,3种阴离子对其Zeta电位的影响也呈现出与HA相同的趋势,且BSA分子表面电位上升幅度较HA更为显著。NaCl、 Na_2SO_4 、 Na_3PO_4 分别使得BSA的Zeta电位从 -35.5 mV 增至 -5.5 、 -11.0 、 -9.0 mV 。与此同时,3种高盐环境下,HA分子平均粒径分别从250.5 nm增至460.9 nm(NaCl)、386.6 nm(Na_2SO_4)和401.5 nm(Na_3PO_4),而BSA的平均粒径则从555.6 nm增至713.8 nm(NaCl)、656.8 nm(Na_2SO_4)和676.4 nm(Na_3PO_4),即分子表面净电荷越少,分子尺寸越大,团聚现象越明显,这与本课题组之前的研究结果一致^[30]。这主要是由于分子间的排斥力减小,其在溶液中的分散性变差,易发生失稳形成分子团。此外,由图2(c)~(d)可知,无盐环境下HA粒径分布较广,而BSA粒径分布均在100 nm以上。

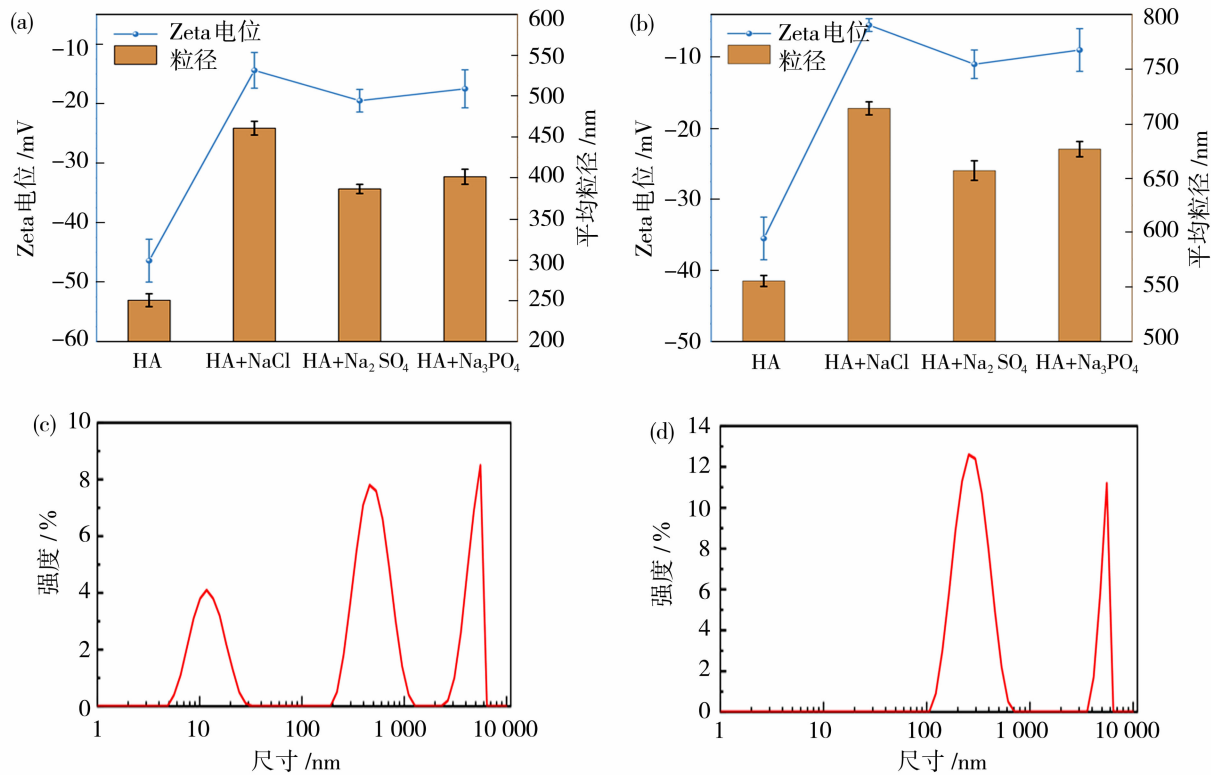


图 2 不同高盐环境对(a)HA 和(b)BSA 表面 Zeta 电位与分子尺寸的影响;无盐环境下(c)HA 和(d)BSA 分子粒径分布
Fig. 2 Effects of different high-saline environments on the zeta potential and molecular sizes of (a) HA and (b) BSA;
(c) HA and (d) BSA molecular size distribution without NaCl

由上述结果可知,HA 和 BSA 分子表面带负电,高浓度 Na^+ 对于 HA 和 BSA 分子均具有较强的静电屏蔽作用^[31],但由于电荷吸引,推测阴离子将进一步附着于有机物表面,由此削弱了内层 Na^+ 的静电屏蔽效应.图 2 结果表明,不同阴离子环境下有机物表面 Zeta 电位差异显著,表明不同种类阴离子对于静电屏蔽作用的削弱能力不同.根据 Zeta 电位结果推测,价态越高的阴离子(所带电量越多)对于 Na^+ 屏蔽效应的削弱能力越强,因此 NaCl 组总体静电屏蔽作用最强,Zeta 电位最高.而在中性溶液环境中($\text{pH} = 7.0$), PO_4^{3-} 存在形式主要为 H_2PO_4^- 和 HPO_4^{2-} ^[32],即为一价和二价阴离子形式存在,因此 Na_3PO_4 组整体静电屏蔽能力介于 NaCl 组和 Na_2SO_4 组之间,这也与三者 Zeta 电位数据一致.

2.2 高盐环境对膜污染形成的影响

2.2.1 膜污染形成速率

图 3 是 HA 和 BSA 在 3 种不同高盐环境下的归一化通量下降曲线.从图 3 可知,前 20 min 内,HA 和 BSA 组膜通量均发生了大幅下降,随后下降

幅度逐步减小,在 180 min 左右膜通量基本稳定不变.在无盐情况下,BSA 组膜通量最终下降了 69%,HA 组膜通量最终下降了 60%,表明初始时 BSA 造成了更为严重的膜污染.高盐环境下,HA 和 BSA 膜污染形成速率均发生了显著变化.对于 HA 组,3 种高盐环境均加重了膜污染形成,且 3 种盐环境归一化通量差异很小,NaCl 组膜污染相对严重,膜通量最终下降了 91%;其次是 Na_2SO_4 组,膜通量最终下降了 89%;而 Na_3PO_4 组最弱,膜通量最终下降了 86%.但对于 BSA 组,NaCl 和 Na_2SO_4 存在时,膜污染形成速率较初始无盐环境均有所降低,膜通量最终分别下降了 60%和 65%,表明这两类盐环境缓解了膜污染形成.然而, Na_3PO_4 却加速了 BSA 膜污染的形成,使得膜通量最终下降了 75%,造成了更为严重的膜污染.

从图 2 结果可知,高盐环境使得 HA 表面所带负电荷有所减少,而本研究选取的 PES 膜表面荷负电,因此,高盐环境下 HA 分子与膜表面的静电排斥作用减弱,有利于其在膜表面的附着沉积^[33],这可能是高盐环境下 HA 膜污染程度增强的主要原

因. 但对于 BSA 组, NaCl 和 Na_2SO_4 盐环境下, BSA 表面 Zeta 电位大幅上升($-11.0\text{ mV}\sim-5.5\text{ mV}$), 发生了严重的分子团聚, 在这 2 种环境中 BSA 平均粒径约为 713.8 nm (NaCl)、 656.8 nm (Na_2SO_4), 远大于 HA, 这可能使得其在后续过滤过程中产生较强的空间位阻效应, 从而减弱了 BSA 分子向膜表面的迁移速率和紧密堆积, 因而膜污染形成速率反而下降, 这也与本课题组之前的研究结果一致^[30].

2.2.2 膜污染层结构

进一步对过滤后的污染层进行表征. 从图 4(a) 中可看出, HA 组污染层在 $1\ 008$ 、 $1\ 386$ 、 $1\ 576$ 及

$2\ 927\text{ cm}^{-1}$ 处出现了明显的特征峰, 分别代表 $\text{C}-\text{O}$ 、 COO^- 、 CH_2 的振动, 经与文献对比, 这些均是 HA 的特征峰^[34-35]. 同时, 高盐环境下 HA 特征峰强度较无盐环境显著增加, 3 种高盐环境下特征峰强度大致顺序为: $\text{NaCl}>\text{Na}_2\text{SO}_4>\text{Na}_3\text{PO}_4$, 这与图 3(a) 中 HA 膜污染形成速率一致. 图 4(b) 是 BSA 组污染层的红外光谱图, 其在 $1\ 653\text{ cm}^{-1}$ 处出现蛋白质酰胺一带的振动峰, 在 $3\ 295\text{ cm}^{-1}$ 处出现 $\text{N}-\text{H}$ 键振动峰, 两者均为 BSA 特征峰^[36]. 3 种高盐环境下, $1\ 653\text{ cm}^{-1}$ 处的酰胺一带特征峰强度大小顺序为: $\text{Na}_3\text{PO}_4>\text{Na}_2\text{SO}_4>\text{NaCl}$, 与膜污染形成趋势[图 3(b)]一致.

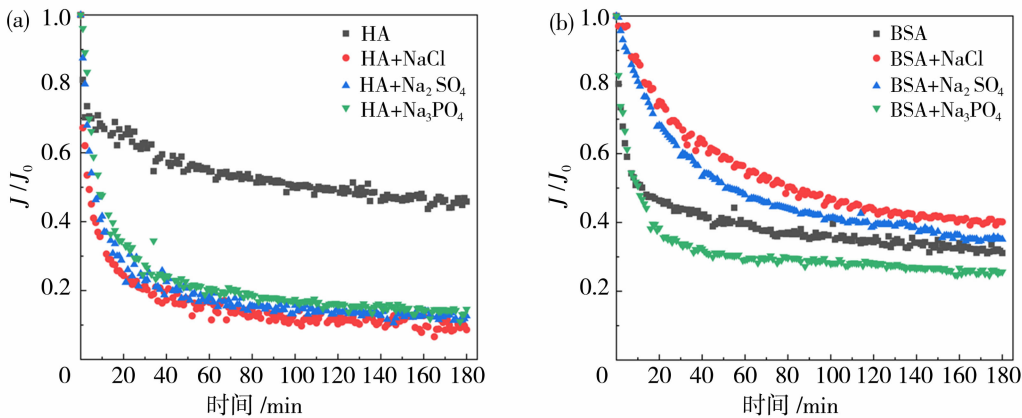


图 3 不同高盐环境对(a)HA 和(b)BSA 归一化通量的影响

Fig. 3 Effects of different high-saline environments on the normalized fluxes of (a) HA and (b) BSA

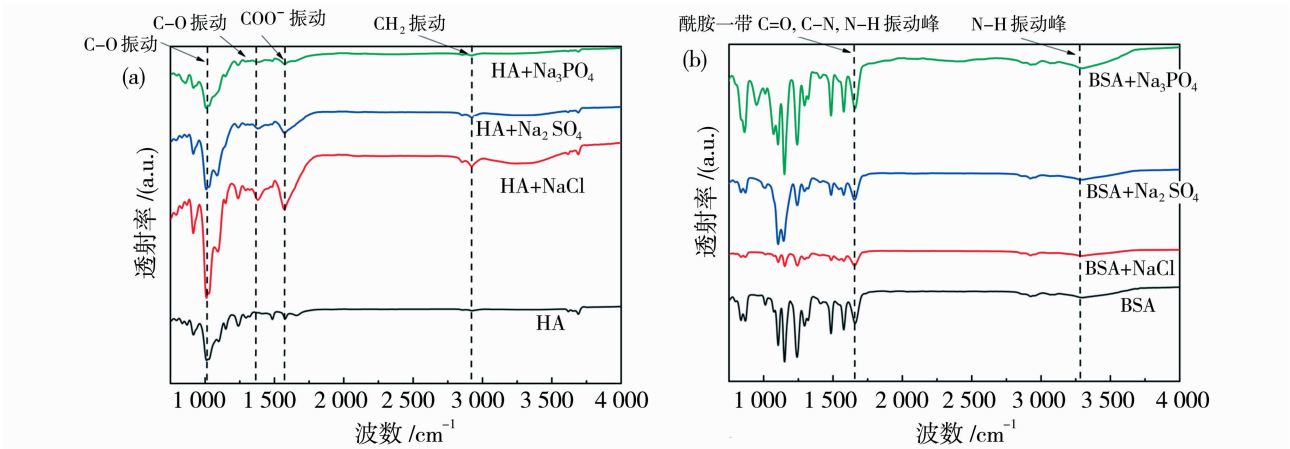


图 4 不同高盐环境下(a)HA 和(b)BSA 膜污染层的 FTIR 光谱图

Fig. 4 FTIR spectra of (a) HA and (b) BSA membrane fouling layers under different high-saline environments

借助 SEM 观测膜污染层形貌, 由图 5 可知, 无盐情况下 HA 形成的污染层较为粗糙, 而 BSA 污染层较为光滑. 在 3 种高盐环境中, HA 和 BSA 污染层表面均形成了一些微小的块状结构颗粒, 但颗粒

的大小、数量与分布存在较大差异. 具体来说, NaCl 高盐环境下, HA 组形成的颗粒较 BSA 组更小且更为致密, 分布更为均匀, BSA 组可观测到的颗粒数量很少且大小不均一. 对比而言, Na_2SO_4 环境下,

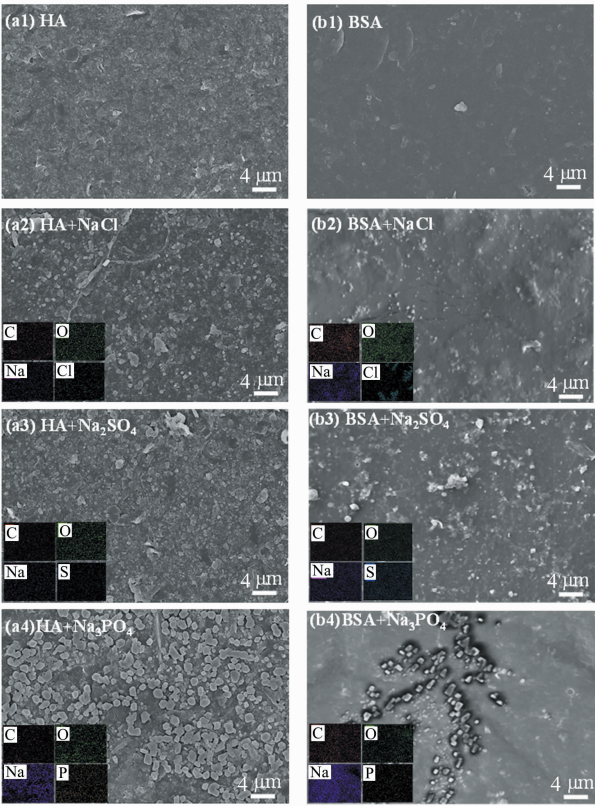


图 5 不同高盐环境下(a)HA 和(b)BSA 膜污染层的 SEM 图

Fig. 5 SEM images of (a) HA and (b) BSA membrane fouling layers under different high-saline environments

HA 和 BSA 膜污染层表面均出现了更多的块状颗粒. 但 Na₃PO₄ 高盐环境中, HA 污染层表面则出现大量形态规整的颗粒, 应为盐结晶体, 其大小约为 0.4~1.8 μm. Na₃PO₄ 环境中 BSA 污染层中也观

测到一些形态规整的颗粒, 但数量较少且大小均在 1 μm 以内. 进一步通过 EDS 对污染层表面元素进行分析. 由图 5 可知, 高盐环境下, HA 和 BSA 膜污染层都出现了对应的元素分布, 说明污染层表面的颗粒很可能是盐结晶. 污染层表面出现盐结晶可能由以下两方面原因引起: 首先, 本研究处理对象为高盐有机废水, 其中 NaCl、Na₂SO₄、Na₃PO₄ 3 种盐质量分数分别为 5%~7% 之间, 其盐含量较高, 并不是常规水体体系; 其次, 尽管理论上超滤膜并不能截留盐离子, 但在过滤过程中形成了密度较高的 HA 或 BSA 膜污染层(图 5), 该有机污染层的形成可能吸附并截留高盐水中的盐离子, 并在浓差极化作用驱动下逐步生成盐结晶. 该现象也与之前的一些文献报道一致^[30,37]. 此外, 如图 5 所示, 相同有机物浓度下, HA 和 BSA 组形成盐结晶的数量和形态均有所不同, 表明有机污染物种类可能对盐结晶的成核和形成过程有着一定的影响, 这可能与有机物的自身性质、分子量和形成膜污染层粗糙度等因素相关.

通过 AFM 进一步观测膜污染层表面粗糙度. 如图 6 所示, 无盐环境下 HA 污染层 R_a 值为 27.9 nm, 较 BSA 污染层($R_a=9.7$ nm)更为粗糙, 这也与 SEM 观测结果一致. 在高盐环境下, HA 和 BSA 污染层的粗糙度均高于无盐环境, 这可能是由于高盐环境下污染层表面出现的块状颗粒和结晶(图 5)使得污染层出现起伏所导致. 而在 Na₃PO₄ 高盐环境下的 AFM 图与其他组有所差异, 其出现了明显块状聚集体且粗糙度也显著增加, 这应与 Na₃PO₄ 组膜表

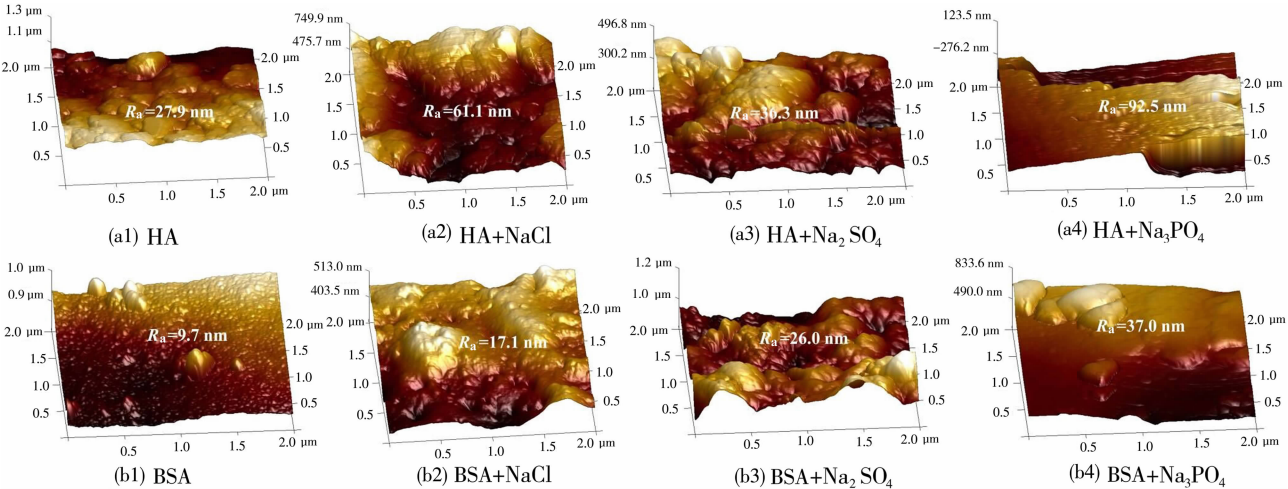


图 6 不同高盐环境下(a)HA 和(b)BSA 膜污染层的 AFM 图

Fig. 6 AFM images of the fouling layers of (a) HA and (b) BSA under different high-saline environments

面出现明显的盐结晶有关. 而 Na_3PO_4 组 BSA 膜表面粗糙度相对 NaCl 、 Na_2SO_4 和无盐环境下更高, 这也可能是 Na_3PO_4 促进 BSA 膜污染形成的主要原因之一.

进一步基于 xDLVO 理论, 计算量化了 HA 与 BSA 在 3 种高盐环境下与膜间的相互作用能, 计算结果如表 1 所示. 可以看出, 污染物与膜之间的相互作用能均为负值, 其中 ΔG^{AB} 占据主导, 在膜污染形成过程中发挥着主要作用, 而 ΔG^{EL} 相对较小. 高盐

环境下, HA 与膜间的相互作用能从 -23.83 mJ/m^2 增加至 -109.24 mJ/m^2 (NaCl)、 -98.23 mJ/m^2 (Na_2SO_4)、 -82.59 mJ/m^2 (Na_3PO_4); 而 BSA 与膜间的相互作用能从 -111.06 mJ/m^2 降低至 -85.37 mJ/m^2 (NaCl)、 -102.35 mJ/m^2 (Na_2SO_4), 但在 Na_3PO_4 环境下增加至 -116.85 mJ/m^2 (Na_3PO_4), 与膜污染形成速率趋势(图 3)一致. 由此表明, 高盐环境显著改变了有机污染物与膜之间的相互作用, 从而影响了膜污染形成.

表 1 不同高盐环境下污染物与膜的表面张力及相互作用能

污染物	表面张力与界面自由能/($\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2}$)						
	γ^{LW}	γ^+	γ^-	ΔG^{LW}	ΔG^{AB}	ΔG^{EL}	ΔG^{TOT}
HA	45.81	15.02	9.80	-9.14	-13.75	-0.94	-23.83
HA+NaCl	44.55	0.18	3.02	-8.72	-100.43	-0.089	-109.24
HA+Na ₂ SO ₄	46.35	7.21	47.38	-9.30	-88.70	-0.23	-98.23
HA+Na ₃ PO ₄	46.64	21.67	27.78	-9.40	-73.16	-0.031	-82.59
BSA	49.99	0.82	12.72	-10.45	-98.61	-2.0	-111.06
BSA+NaCl	46.08	24.20	108.54	-9.22	-75.73	-0.42	-85.37
BSA+Na ₂ SO ₄	42.89	1.73	1.52	-8.18	-93.62	-0.55	-102.35
BSA+Na ₃ PO ₄	50.41	0.047	33.09	-10.57	-105.43	-0.85	-116.85

2.3 高盐环境对有机物截留率的影响

图 7 是膜对 HA 和 BSA 分子截留率随过滤时间的变化图. 在未添加盐时, 过滤 180 min 内, HA 和 BSA 截留率均随着时间而增大. 具体来说, HA 的膜截留率从 38.3%(10 min)增至 44.2%(180 min), 而 BSA 截留率则从 36.8%(10 min)增至 90.8%(180 min). 由此可知, 在无盐条件下, 超滤膜对 BSA 具有较高的去除率, 而对于 HA 截留效果较差, 低于 50%. 由图 2(c)~(d)可知, 无盐环境下部分 HA 分子的粒径较小, 尺寸约为 10 nm, 因此小尺寸 HA 在过滤时将通过超滤膜, 导致整体 HA 截留率较低, 而 BSA 粒径分布均在 100 nm 以上, 因此膜对 BSA 截留率较高. 然而, 在高盐环境下, HA 和 BSA 的膜截留率均大幅下降. 过滤 180 min 时, HA 组膜截留率由初始 44.2%下降至 41.2%(NaCl)、36.8%(Na_2SO_4)、30.5%(Na_3PO_4), BSA 组膜截留率由初始 90.8%降至 87.2%(Na_3PO_4)、84.5%(Na_2SO_4)、62.7%(NaCl). 由此表明, 高盐环境降低了膜对有机污染物截留, 恶化了出水水质, 这与 Saravia 等^[38]的研究结果一致. 通常来讲, 膜污染程度越高, 污染物的截留率也相应提高^[39-40], 但所测得结果却与这一规律相反, 即高盐环境下 HA 和 BSA 的截留率低于无盐环境, 推测可能的原因如

下: 高盐环境下 2 种污染物的表面电位升高(图 2), 削弱了污染物分子与荷负电膜之间的排斥力, 促进了污染物向膜表面的迁移, 这使得污染物更易通过超滤膜孔(截留分子量 50 000), 最终使得高盐环境下膜截留率降低.

2.4 高盐环境下膜污染形成机理解析

基于以上研究结果综合分析, 提出了 NaCl 、 Na_2SO_4 、 Na_3PO_4 高盐环境下膜污染形成的潜在机理. 如图 8 所示, 首先, 在高盐环境下由于静电吸引作用, Na^+ 将优先附着于带负电的 HA 和 BSA 分子表面, 形成静电屏蔽效应. 随后, 溶液中 3 种阴离子在静电吸引驱动下进一步附着于 Na^+ 外层, 对其电荷屏蔽起到削弱作用, 而这种削弱作用随着阴离子所带电荷量的增加而增强, 亦即高价阴离子对 Na^+ 的屏蔽作用的削弱能力更强(图 2). 在本研究中由于 Cl^- 为一价阴离子, 其对静电屏蔽的削弱能力最弱, 总体表现为 Zeta 电位最高, 负电荷量最少; SO_4^{2-} 为二价阴离子, 削弱作用大于 Cl^- , 表面 Zeta 电位最低, 负电荷量最多; 而 PO_4^{3-} 由于以 H_2PO_4^- 和 HPO_4^{2-} 存在(溶液为中性, $\text{pH}=7.0$), 因此其对 Na^+ 屏蔽作用的削弱能力介于 SO_4^{2-} 和 Cl^- 之间. 在高盐环境中, 由于 HA 和 BSA 分子表面整体带负电量相对无盐环境减少, 因此削弱了分子间的排斥力,

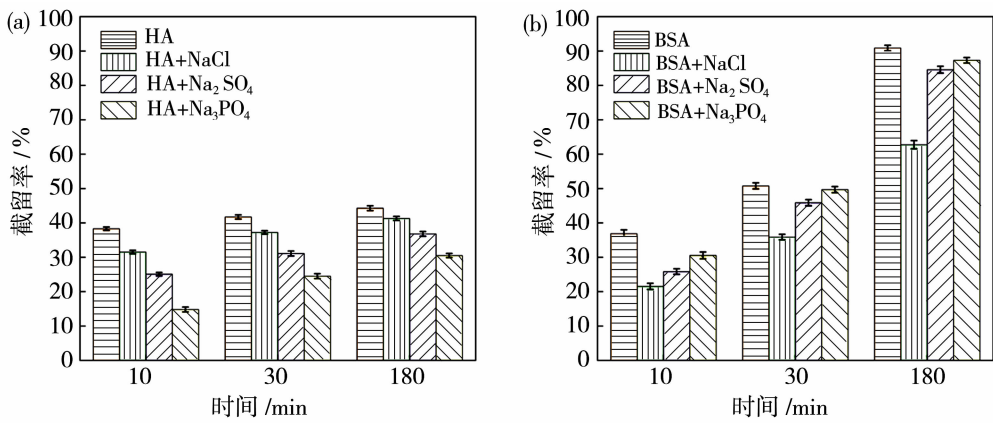


图 7 不同高盐环境影响下(a)HA 和(b)BSA 膜截留率随时间的变化

Fig. 7 Changes in membrane rejection rates versus time for (a) HA (b) BSA under different high-saline environments

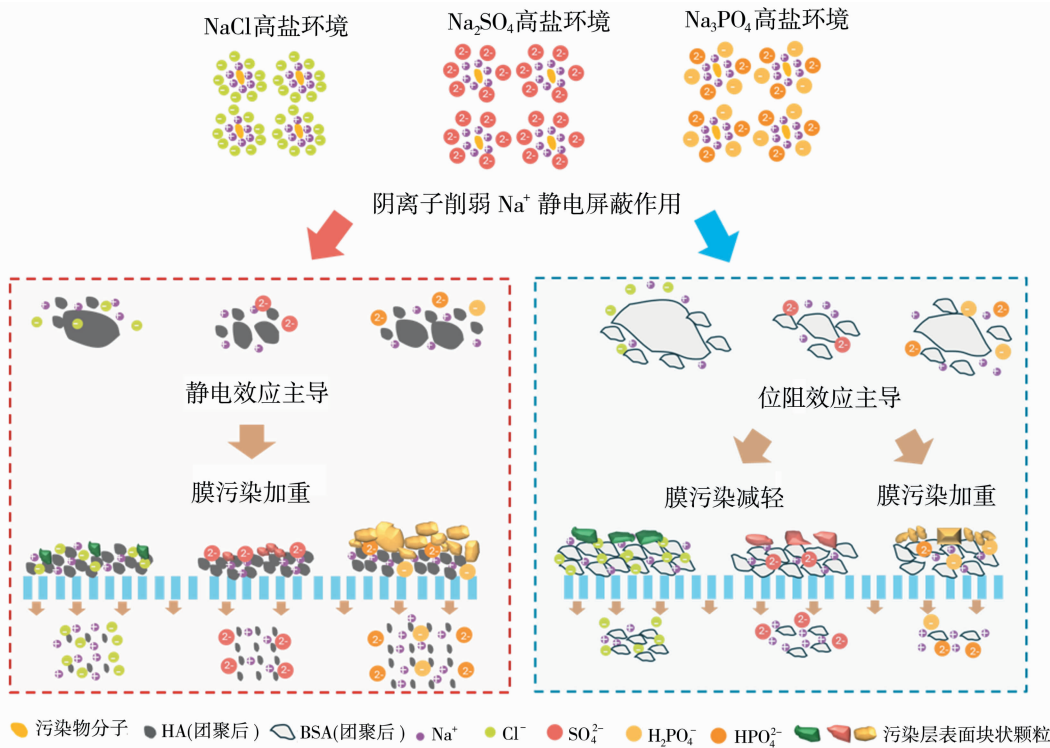


图 8 高盐环境下 HA 与 BSA 膜污染形成的潜在机理

Fig. 8 Potential mechanisms of membrane fouling formation for HA and BSA under high-saline environments

产生了分子团聚,特别是 BSA 组分子团聚现象更为明显[图 2(b)].

在后续膜过滤过程中,由于在高盐环境下,有机物分子大小和表面电荷发生了显著变化,导致 3 种高盐环境均显著加剧了 HA 膜污染的形成[图 3(a)],这一现象可能是由于 HA 分子表面负电荷减少,削弱了 HA 分子与带负电 PES 膜之间的排斥力,有利于 HA 在膜表面的附着沉积,因而静电作用可能在 HA 膜污染形成过程中占据主导.然而,在高盐环境下,由于 BSA 发生了严重的分子团聚

(约 700 nm),其在过滤过程中可能产生了较强的位阻效应,阻碍了 BSA 分子团向膜表面的转移和紧密附着,最终减弱了 BSA 膜污染[图 3(b)],从而位阻效应可能在 BSA 的膜污染形成过程占据主导.对于 Na₃PO₄ 加重了 BSA 膜污染形成这一现象,可能是由于 Na₃PO₄ 作用下膜表面形成一些规整盐结晶,导致膜污染层的粗糙度显著增大($R_a = 37.0\text{ nm}$) [图 6(b4)],促进了后续污染层形成.

与此同时,3 种高盐环境下,HA 和 BSA 污染层表面都出现了块状结构的颗粒.随着阴离子价态

增高,颗粒形态更趋向规整,大小也更为均一,特别是 Na_3PO_4 环境下 HA 污染层表面形成了明显的盐结晶。此外,膜对 HA 和 BSA 的截留率在高盐环境下均低于无盐环境(图 7),表明高盐环境下膜对有机污染物处理效果明显下降,恶化了出水水质,对于高盐有机废水处理效果产生不利影响。此外,本研究重点关注高盐环境下阴离子种类对于膜污染的影响,因此采用了固定浓度的有机物和盐离子,有机物与盐含量相对比例对于膜污染也有一定的影响。例如,有研究发现对于腐殖酸类污染物,盐含量增加会加重膜污染形成,但对于蛋白类污染物,盐含量的上升则减弱了膜污染形成^[30],后续工作中也将对该问题进行系统研究。

3 结论

本研究以 HA 和 BSA 作为代表性有机污染物,考察了 NaCl 、 Na_2SO_4 、 Na_3PO_4 高盐环境对 HA 和 BSA 膜有机污染形成特征和分离效果的影响,并提出了膜污染形成的潜在机理,得到了主要结论如下:

1) 由于 Na^+ 的静电屏蔽效应,3 种高盐环境使两类有机物表面电位上升,分子尺寸增大,阴离子可能对 Na^+ 的屏蔽效应具有削弱作用,且价态越高的阴离子削弱能力越强。

2) 3 种高盐环境均加剧了 HA 膜污染, NaCl 和 Na_2SO_4 环境减轻了 BSA 的膜污染。高盐环境下 HA 和 BSA 膜污染层均出现了块状颗粒,特别是 Na_3PO_4 环境下 HA 污染层表面形成了明显盐结晶。

3) 高盐环境下,膜对有机污染物的截留效果明显下降,恶化了出水水质,对于高盐有机废水处理效果产生了不利影响。

参考文献:

- [1] Lefebvre O, Moletta R. Treatment of organic pollution in industrial saline wastewater: a literature review[J]. *Water Res*, 2006, 40(20): 3671—3682.
- [2] Song Q, Chen X, Zhou W, *et al.* Application of a spiral symmetric stream anaerobic bioreactor for treating saline heparin sodium pharmaceutical wastewater: Reactor operating characteristics, organics degradation pathway and salt tolerance mechanism[J]. *Water Res*, 2021, 205:117611.
- [3] 胡景泽,王庆吉,谢加才,等. 石油石化含盐有机废水脱盐处理技术及资源化研究进展[J]. *工业水处理*, 2024,44(1): 32—43.
- [4] 李子未,封丽,许林季,等. 酱腌菜加工废水处理技术综述[J]. *三峡生态环境监测*, 2019, 4(4): 57—64.
- [5] Song Q, Chen X, Hua Y, *et al.* Biological treatment processes for saline organic wastewater and related inhibition mechanisms and facilitation techniques: A comprehensive review[J]. *Environ Res*, 2023, 239:117404.
- [6] Li J, Jiang C, Shi W, *et al.* Polytetrafluoroethylene (PTFE) hollow fiber an MBR performance in the treatment of organic wastewater with varying salinity and membrane cleaning behavior[J]. *Bioresource Technol*, 2018, 267: 363—370.
- [7] Liu F, Tu Y, Chen J, *et al.* Treatment of saline organic wastewater by heterogeneous catalytic ozonation with Al_2O_3 -PEC- Ca_xO_y as catalysts [J]. *Chem Eng J Adv*, 2023, 14:100447.
- [8] Qu Y, Guan Q, Du Y, *et al.* Insight into the effect of rice-straw ash on enhancing the anaerobic digestion performance of high salinity organic wastewater [J]. *Chemosphere*, 2023, 340:139920.
- [9] Tang W, Wu M, Lou W, *et al.* Role of extracellular polymeric substances and enhanced performance for biological removal of carbonaceous organic matters and ammonia from wastewater with high salinity and low nutrient concentrations [J]. *Bioresource Technol*, 2021, 326:124764.
- [10] Yang K, Wang C, Chen Y, *et al.* Separation and recovery of alkali cellulose wastewater with high concentration of salts by cross-linked poly(vinyl alcohol)/polytetrafluoroethylene ultrafiltration membrane[J]. *J Water Process Eng*, 2021, 43:102238.
- [11] Zhang X Y, Wang T, Wu L G, *et al.* Construction of Ag@ZIF-8/PVDF mixed-matrix ultrafiltration membranes with high separation performance for dye from high-salinity wastewater by microemulsion coupling with blending[J]. *J Membr Sci*, 2023, 670:121373.
- [12] Shi X, Tal G, Hankins N P, *et al.* Fouling and cleaning of ultrafiltration membranes: A review[J]. *J Water Process Eng*, 2014, 1: 121—138.
- [13] Ahn W Y, Kalinichev A G, Clark M M. Effects of background cations on the fouling of polyethersulfone membranes by natural organic matter: Experimental and molecular modeling study[J]. *J Membr Sci*, 2008, 309(1/2): 128—140.
- [14] Ding A, Ren Z, Hu L, *et al.* Oxidation and coagulation/adsorption dual effects of ferrate (VI) pretreatment on organics removal and membrane fouling alleviation in UF process during secondary effluent treat-

- ment [J]. *Sci Total Environ*, 2022, 850:157986.
- [15] Miao R, Wang L, Deng D, *et al.* Evaluating the effects of sodium and magnesium on the interaction processes of humic acid and ultrafiltration membrane surfaces[J]. *J Membr Sci*, 2017, 526: 131—137.
- [16] Wang Y, Zheng X, Li D, *et al.* Effect of sodium and potassium on polysaccharide fouling on PVDF and graphene oxide modified PVDF membrane surfaces[J]. *Process Safety Environ Protect*, 2022, 165: 387—395.
- [17] Wang Y, Zheng X, Li D, *et al.* Comparison of membrane fouling induced by protein, polysaccharide and humic acid under sodium and calcium ionic conditions [J]. *Desalination*, 2023, 548:116236.
- [18] Zhai Y, Bai D, Wang Y, *et al.* Effect of Na^+ on organic fouling depends on Na^+ concentration and the property of the foulants[J]. *Desalination*, 2022, 531: 115709.
- [19] He X, Meng F, Lin A, *et al.* Monovalent ion-mediated fouling propensity of model proteins during low-pressure membrane filtration[J]. *Sep Purif Technol*, 2015, 152: 200—206.
- [20] 崔凤国, 杨 鹏, 张伟军, 等. 混凝和活性炭吸附深度处理制药废水中有机物去除特征[J]. *环境工程学报*, 2015, 9(9): 4359—4364.
- [21] 王燕翔, 郑利兵, 钟 慧, 等. 煤化工废水高效反渗透工艺运行效果及膜污染特征[J]. *环境工程学报*, 2024, 18(1): 101—109.
- [22] 范春辉, 张颖超, 杜波, 等. 制革废水处理过程溶解性有机物的光谱特性研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2015, 35(6): 1587—1591.
- [23] Lee S Y, Stuckey D C. Separation and biosynthesis of value-added compounds from food-processing wastewater: Towards sustainable wastewater resource recovery[J]. *J Cleaner Product*, 2022, 357:131975.
- [24] Lowry O, Rosebrough N, Farr A L, *et al.* Protein measurement with the folin phenol reagent[J]. *J Biol Chem*, 1951, 193(1): 265—275.
- [25] Fujioka T, Khan S J, Mcdonald J A, *et al.* Rejection of trace organic chemicals by a hollow fibre cellulose triacetate reverse osmosis membrane[J]. *Desalination*, 2015, 368: 69—75.
- [26] Zhang T, Wang Q, Yang Y, *et al.* Revealing the contradiction between DLVO/XDLVO theory and membrane fouling propensity for oil-in-water emulsion separation [J]. *J Hazard Mater*, 2024, 466:13594.
- [27] Tong C Y, Derek C J C. Marine microalgal biofilm development and its adhesion propensities on commercial membrane via XDLVO approach [J]. *J Biotechnol*, 2022, 360: 37—44.
- [28] Liu J, Fan Y, Sun Y, *et al.* Modelling the critical roles of zeta potential and contact angle on colloidal fouling with a coupled XDLVO-collision attachment approach[J]. *J Membr Sci*, 2021, 623:119048.
- [29] 刘紫文, 王 磊, 苗 瑞, 等. 用微观作用力解析无机离子对腐殖酸的膜污染行为影响[J]. *环境工程学报*, 2015, 9(2): 531—536.
- [30] Cai W, Gao Z, Yu S, *et al.* New insights into membrane fouling formation during ultrafiltration of organic wastewater with high salinity[J]. *J Membr Sci*, 2021, 635:106153.
- [31] Pan M K, Zhou F F, Liu Y, *et al.* Na^+ -induced gelation of a low-methoxyl pectin extracted from *Premna microphylla* Turcz [J]. *Food Hydrocolloids*, 2021, 110:106153.
- [32] Maruthamuthu P, Neta P. Phosphate radicals-spectra, acid-base equilibria, and reactions with inorganic-compounds[J]. *J Phys Chem*, 1978, 82(6): 710—713.
- [33] Zularisam A W, Ahmad A, Sakinah M, *et al.* Role of natural organic matter (NOM), colloidal particles, and solution chemistry on ultrafiltration performance [J]. *Sep Purif Technol*, 2011, 78(2): 189—200.
- [34] Arroyave J M, Waiman C C, Zanini G P, *et al.* Effect of humic acid on the adsorption/desorption behavior of glyphosate on goethite. Isotherms and kinetics [J]. *Chemosphere*, 2016, 145: 34—41.
- [35] Zhang J, Chen L, Yin H, *et al.* Mechanism study of humic acid functional groups for Cr(VI) retention: Two-dimensional FTIR and ^{13}C CP/MAS NMR correlation spectroscopic analysis [J]. *Environ Pollut*, 2017, 225: 86—92.
- [36] Givens B E, Xu Z, Fiegel J, *et al.* Bovine serum albumin adsorption on SiO_2 and TiO_2 nanoparticle surfaces at circumneutral and acidic pH: A tale of two nano-bio surface interactions[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2017, 493: 334—341.
- [37] Cai W, Zhang J, Li Y, *et al.* Characterizing membrane fouling formation during ultrafiltration of high-salinity organic wastewater[J]. *Chemosphere*, 2022, 287: 132057.
- [38] Saravia F, Zwiener C, Frimmel F H. Interactions between membrane surface, dissolved organic substances and ions in submerged membrane filtration[J]. *Desalination*, 2006, 192(1/2/3): 280—287.

[39] Kang Y, Jiao S, Zhao Y, *et al.* High-flux and high rejection TiO_2 nanofibers ultrafiltration membrane with porous titanium as supporter[J]. Sep Purif Technol, 2020, 248:117000.

[40] Jiang J, Ni N, Xiao W, *et al.* Robust ceramic nanofibrous membranes with ultra-high water flux and nanoparticle rejection for self-standing ultrafiltration[J]. J Eur Ceram Soc, 2021, 41(7): 4264–4272.

Study on membrane fouling mechanism and separation performance during high-saline organic wastewater treatment with ultrafiltration

WANG Yuanyuan, WANG Yi, HUANG Siyi, CAI Weiwei

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 102488, China)

Abstract: The treatment of high-saline organic wastewater is currently a major and challenging issue in the industry. Ultrafiltration technology has been prevalently employed to remove organic pollutants from high-saline organic wastewater, while the mechanism of ultrafiltration membrane fouling formation under high salinity is not clarified. Humic acid (HA) and bovine serum albumin (BSA) were used as representative organic pollutants to investigate the influences of high-saline conditions of NaCl , Na_2SO_4 , and Na_3PO_4 on the formation of membrane fouling and separation effectiveness of organic substances. The results showed that the zeta potential and molecular sizes of HA and BSA were increased significantly due to the Na^+ electrostatic shielding effect. However, the anions weakened the shielding effect of Na^+ , with the stronger action exerted by the anions with higher valence state. All of the three high-saline conditions aggravated the formation of HA membrane fouling, while NaCl and Na_2SO_4 environments alleviated the membrane fouling formed by BSA. Substantial block-like particles appeared on the surface of membrane fouling layer, and the particle morphology tended to be more regular and uniform in size with the increased anion valence. The membrane rejection rates for organic pollutants decreased remarkably under high-saline environments, which indeed posed adverse impacts on the treatment of high-saline organic wastewater.

Key words: high-saline organic wastewater; ultrafiltration; membrane fouling; anions; organic pollutants

哈尔滨工业大学邵路教授团队突破高效共价有机框架 分离膜堆叠和形貌调控难题

哈尔滨工业大学(以下简称哈工大)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团队提出以单宁酸异相成核的策略制备具有图灵结构的共价有机框架纳滤膜。研究成果以《异相成核法制备图灵共价有机骨架复合膜合成用于有机溶剂纳滤》(Turing covalent organic framework membranes via heterogeneous nucleation synthesis for organic solvent nanofiltration)为题发表在《科学进展》(Science Advances)上。该成果实现了共价有机框架材料的可控堆叠和形貌设计,所制备的纳滤膜可实现以多种有机溶剂进行高效分离。

共价有机骨架膜由于其精准的拓扑结构和有序的纳米孔道,展现出高效的溶剂渗透能力和低能耗优势,被视为突破传统分离膜局限的理想材料,在资源回收和环境修复等领域具有重要应用潜力。然而,2D共价有机骨架膜材料在成膜过程中易出现不规则的堆叠及晶界缺陷,阻碍无缺陷共价有机骨架膜的形成。尽管通过调节反应条件或引入特殊官能团可一定程度优化纳米尺度的结构和层间堆叠,但宏观上共价有机骨架膜材料的时空排列和形貌控制仍未实现。为此,基于反应扩散动力学的图灵模式设计被认为是具有前景的策略,可实现共价有机骨架膜的空间精准调控,从而进一步优化其性能并推动其实际应用。

邵路教授团队提出运用单宁酸作为异质成核位点,通过调控反应-扩散动力学,在均相溶液中原位合成具有图灵结构的共价有机骨架膜。单宁酸通过西夫碱反应生成定义的反应前驱体,增加反应速率并减小扩散速率,在满足图灵结构设计条件的同时,通过空间位阻和电荷排斥,将共价有机骨架膜晶体转变为均匀分散的球体,最终形成孔径均匀的薄膜。团队制备出的共价有机骨架膜成功实现了超快速、低能耗的有机溶剂纳滤。

哈工大为论文第一通讯单位。哈工大化工与化学学院博士研究生杨帆为论文第一作者。哈工大化工与化学学院邵路教授、张艳秋副教授及南京工业大学孙世鹏教授为论文共同通讯作者。

该研究获国家重点研发计划、国家自然科学基金、中央高校基本科研业务费等项目资助。

论文链接:<https://www.science.org/doi/10.1126/sciadv.adr9260>