

# 超声时域反射技术对膜污染形成与演变规律的监测与研究

王建宇<sup>1</sup>, 王梓旭<sup>2</sup>, 崔振宇<sup>2\*</sup>

(1. 凯里学院 理学院, 凯里 556011; 2. 天津工业大学 材料科学与工程学院, 天津 300387)

**摘要:** 通过在聚偏氟乙烯/苯乙烯-马来酸酐(PVDF/SMA)平板膜表面引入聚乙烯亚胺(PEI)以及 $\epsilon$ -聚赖氨酸( $\epsilon$ -PL)制备了对腐殖酸(HA)具有高抗污染功效的亲水改性膜,利用超声时域反射技术(UTDR)对膜污染和清洗过程进行了实时无损监测,探究膜表面污染层的形成、演变规律以及可逆污染向不可逆污染的转化规律。结果表明,依据 UTDR 技术计算所得膜表面污染层厚度及致密度等数据与实测的结果有较好的吻合性,从而验证了该技术在表征滤饼层厚度、致密度等微结构参数的有效性,以及前期研究所提出的“吸附絮凝-疏松滤饼层保护”主动抗污染机制的正确性。此外,通过研究膜表面滤饼层的演化规律得出了过滤时间在 2 h 以内、清洗时间 30 min 的运行参数可有效减少不可逆污染的形成。本研究为 UTDR 技术研究膜污染层微结构、优化膜过程运行参数等方面提供了一定的借鉴。

**关键词:** 超滤; 超声监测; 污染层; 微结构; 运行参数

**中图分类号:** TQ028.8 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-8924(2025)05-0100-12

**doi:** 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2025.05.010

膜分离技术因其分离效率高、操作简单、占地面积小等优点,在水净化、脱盐、资源回收和能量收集等领域得到了广泛关注<sup>[1-2]</sup>。然而,膜污染是各种膜在应用过程中所面临的共性且亟待解决的问题,不仅会降低膜分离效率并增加能耗,而且还会增加清洗和更换膜的成本<sup>[3-4]</sup>。

污染物主要分为有机污染物、无机污染物和微生物污染物<sup>[5]</sup>。由于进料液中污染物与膜表面之间的物理与化学相互作用,使得膜污染过程复杂,且具有多种形成污染的机制。在膜分离过程中,污染物首先在压力驱动力下在膜表面富集出现浓差极化并

形成可逆污染层,经长时间运行后最终形成难以去除的不可逆污染<sup>[6-7]</sup>。所以,了解膜污染在不同阶段的演变规律、可逆污染与不可逆污染的转化过程和污染层的动态特征等信息至关重要,这有助于制定有效的膜污染缓解策略,以提升膜的过滤和长期稳定性。

为了全面了解污染层的形成和演变过程以及污染所形成滤饼层的微结构,合适的表征和监测方法就显得十分重要。常用于分析膜表面污染层微结构、分布及形貌、与膜表面的相互作用力等<sup>[8]</sup>传统的非动态表征技术,如扫描电子显微镜(SEM)、三维

收稿日期: 2025-04-11; 修改稿收到日期: 2025-05-25

基金项目: 凯里学院校级科研项目(2025ZD007); 国家自然科学基金面上项目(22178267)

第一作者简介: 王建宇(1974-),男,贵州望谟人,博士,主要从事膜材料与膜应用研究。\* 通讯作者, E-mail: cuizheyh@163.com

引用本文: 王建宇,王梓旭,崔振宇. 超声时域反射技术对膜污染形成与演变规律的监测与研究[J]. 膜科学与技术, 2025, 45(5):100-111.

Citation: Wang J Y, Wang Z X, Cui Z Y. Monitoring and Research on the formation and evolution of membrane fouling by ultrasonic time domain reflectance technique[J]. Membrane Science and Technology(Chinese), 2025, 45(5): 100-111.

荧光光谱(EEM)、共焦激光扫描显微镜(CLSM)、傅里叶变换红外光谱(FTIR)、原子力显微镜(AFM),因通常缺乏实时信息而限制了对污染层微结构的形成与演变规律的实时在线监测。此外,污染层在制样过程中可能会被破坏而影响表征结果。相比之下,实时监测膜污染行为的动态表征技术可以提供对污染过程的持续在线监测,获得更加直观且准确的有效信息。此外,动态表征可以最大限度地减少对污染层结构的干扰,准确评估膜污染行为,有助于实时优化操作参数。例如直接观察技术(DOTM)被应用于油水乳液在中空膜表面的滤饼层形貌的表征<sup>[9]</sup>。这种方法操作简便,可直观观察污染层微结构的演变过程,但对膜以及料液都具有一定的要求且无法量化污染层厚度、致密度等物理特性。磁共振成像(NMR)技术被应用于监测多纤维中空纤维膜组件的污染及清洗过程中污染层变化<sup>[10]</sup>,实现了对污染物清洗的高灵敏度监测和预警。但NMR技术具有操作复杂、成本较高、器件专用等局限。

超声时域反射技术(UTDR)凭借其微米级分辨率(约 $0.5\ \mu\text{m}$ )和非侵入特性,已发展为无损监测领域的重要工具<sup>[11-12]</sup>。该技术通过检测介质界面之间声阻抗差引发的超声信号的振幅变化实现实时无损表征,例如通过UTDR技术表征液体/孔隙-空气界面之间的反射信号,探究PTFE膜与离子液体的渗透阻力的演变规律以及离子液体对膜的润湿动力学<sup>[13]</sup>;表征凝固浴中铸膜液与非溶剂之间的界面反射信号,探究乙烯-乙醇共聚物(EVAL)膜成膜动力学<sup>[14]</sup>。目前UTDR已被证明可通过捕捉超滤膜表面污染层与进料液界面之间的反射信号,进而对污染层的厚度、致密度等物理特性进行实时分析。然而,膜污染检测中反射峰的重叠导致传统超声技术解析困难。而基于波叠加原理建立的差动信号分析方法为解决该难题提供了有效途径,通过测试实际检测波形与基准参考波形的差别,可获得表征污染层特征的特异性差动信号,差动信号代表膜表面污染层的反射峰<sup>[15]</sup>。差动信号的应用可以极大地提高超声测量的分辨率,可以将超声检测的污染层厚度提高近一个数量级,能更精准反映污染层致密度等关键参数<sup>[16]</sup>。目前多数研究工作将UTDR应用于膜组件的优化,但鲜见应用于改性膜抗污染机制的研究以及可逆污染与不可逆污染转化规律等方面的探究。

本研究在前期工作的基础上,选用未改性膜以及PEI-g-PVDF和PEI-g- $\epsilon$ -PL-PVDF两种改性膜作为样品<sup>[17]</sup>,对污染层超声反射信号进行分析,结合SEM、称重法等非动态表征以及差动信号等分析方式,对UTDR技术量化表征结果的有效性和可行性进行评价,并探求了污染层形成和微结构演变以及可逆污染向不可逆污染转变的规律,得出运行时间、清洗方式等优化的运行参数。本研究可为UTDR研究膜污染层微结构、优化膜过程运行参数等方面提供一定的借鉴。

## 1 实验部分

### 1.1 实验材料

聚偏氟乙烯(FR-904),内蒙古三爱富万豪氟化工有限公司;苯乙烯-马来酸酐共聚物(SMA700),嘉兴华变化工有限公司;三乙酸甘油酯(GTA)、盐酸、三乙胺、氢氧化钠,天津市光复精细化工研究所;腐殖酸(HA)、聚乙烯亚胺(PEI)、 $\epsilon$ -聚赖氨酸( $\epsilon$ -PL),上海麦克林生化科技有限公司;*N*-羟基丁二酰亚胺(NHS)、1-乙基-(3-二甲氨基丙基)碳酰二亚胺(EDC),上海阿拉丁生化科技股份有限公司;去离子水由实验室自制。

### 1.2 实验仪器

仪器:加热板(自制);冷场发射扫描电子显微镜(Regulus 8100,日本Hitachi公司);衰减全反射傅里叶变换红外光谱(Nicolet iS50,美国赛默飞世尔科技有限公司);膜渗透性能测试装置(自制)。

超声监测系统由350 MHz的数字示波器(Agilent 54641A)、超声波发射/接收仪(Panametrics 5058PR)、四个10 MHz的超声波传感器(Panametrics V111)和计算机组成。超声波传感器被固定在平板膜池上方,示波器与超声波发射/接收仪相连接,用于显示和采集超声信号数据,采用MS Excel进一步分析超声信号数据。

### 1.3 膜制备

#### 1.3.1 PVDF/SMA 平板膜的制备

本研究采用热致相分离技术(TIPS)制备PVDF/SMA平板膜<sup>[18]</sup>。首先在100 mL三口烧瓶中加入称取好的聚合物,具体比例为PVDF质量分数20%、SMA质量分数4%以及稀释剂GTA质量分数76%,搅拌均匀并加热至160 °C使其形成铸膜液,脱泡后倒在相同温度的刮膜板上,使用刮膜刀使铸膜液刮制成型,并放入铸膜液中固化。制备得到

的平板膜经乙醇萃取,制备得到的膜命名为 H0。

### 1.3.2 PVDF/SMA-g-PEI 接枝膜的制备

取 5 cm × 5 cm H0 作为基膜,浸泡在含有 0.5%(质量分数)三乙胺的 PEI(4%,质量分数)溶液中,在密封的烧杯中 65℃下反应 4h 后取出,清洗,得到的膜记为 H1。SMA 与 PEI 的反应如图 1 所示。

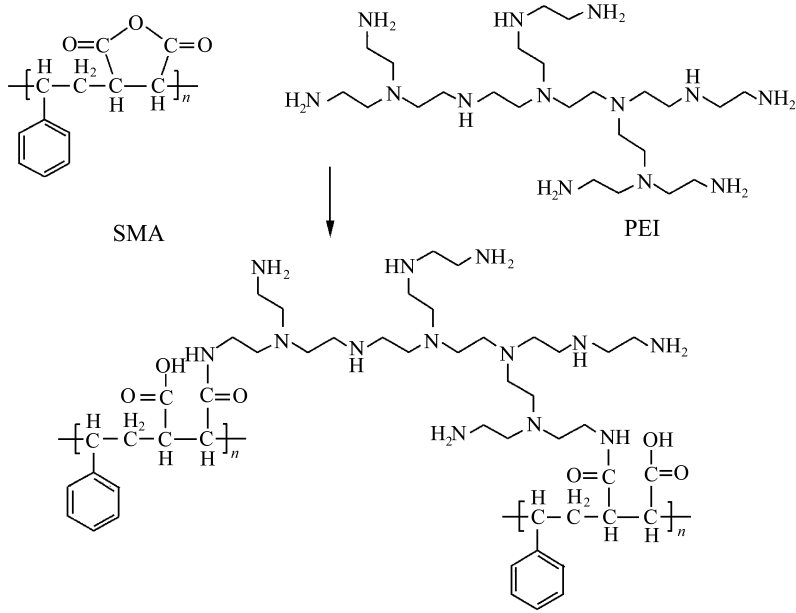


图 1 SMA 与 PEI 的反应

Fig. 1 The reaction between SMA and PEI

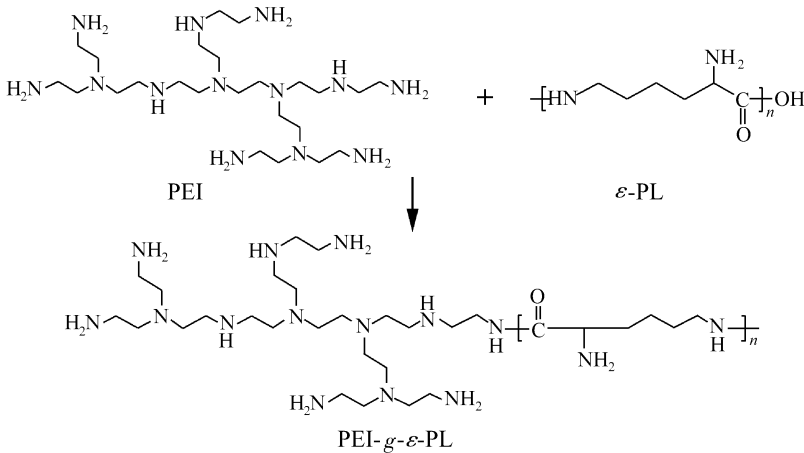


图 2 PEI 与 ε-PL 的反应

Fig. 2 The reaction between PEI and ε-PL

### 1.4 膜表征

以  $1 \times 10^{-2}$  mg/mL 的 HA 溶液作为进料液,使用自制平板膜组件在 25℃下以错流过滤模式进行过滤处理。首先将膜在 0.15 MPa 压力下预压

### 1.3.3 PVDF/SMA-g-PEI-g-ε-PL 接枝膜制备

首先配制 2%(质量分数)ε-PL 溶液,加入 0.2%(质量分数)EDC 作为催化剂,室温静置 0.5 h 后加入 0.15%(质量分数)催化剂 NHS,随后取 5 cm × 5 cm H1 膜浸入 ε-PL 溶液常温下反应 24 h,清洗后得到的膜记为 H2。PEI 与 ε-PL 的反应如图 2 所示。

30 min,然后在 0.1 MPa 的压力下进行测试。采集超声信号时,关闭循环泵,防止对超声信号造成影响。

当声波垂直入射到不同介质之间的界面时,能

量将被分割,从而形成一个新的反射信号,其声压反射系数以及声阻抗如式(1)、式(2)所示。

$$R_i = \frac{p_r}{p_i} = \frac{Z_2 - Z_1}{Z_2 + Z_1} \quad (1)$$

$$Z = \rho \cdot c \quad (2)$$

式中:  $p_i$  为入射波声压, Pa;  $p_r$  为反射波声压, Pa;  $Z$  为声阻抗,  $\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ , 其中下标 1、2 表示界面两侧的介质;  $\rho$  为介质密度,  $\text{kg}/\text{m}^3$ ;  $c$  为介质中的声速,  $\text{m}/\text{s}$ 。

由上述公式可以得出,当超声波进入不同界面时,由界面两侧声阻抗的差异会导致其反射声压的振幅不同,这种振幅变化可以通过超声接收装置与示波器转换为电信号进行测量并表征,因此可以表征污染层致密度的变化趋势。

超声测量原理如图 3 所示<sup>[19]</sup>。其中,膜被放置于膜池之间,传感器固定于组件外部。进料液从膜上侧流入,渗透液从膜的下侧流出。随着操作进行,污染物在膜表面沉积,在组件上表面与料液之间出现反射信号波 I,料液与膜上表面之间的界面出现反射信号波 II。当污染层在膜表面上形成后,进料液与膜之间界面的声阻抗会发生改变,从而导致反射波 II 波形发生变化,变为新的反射波 III。材料的厚度可以根据超声波穿过介质所需的时间以及超声波在介质中的传播速度计算,滤饼层厚度  $\Delta D(\text{m})$  可以根据式(3)计算:

$$\Delta D = \frac{1}{2} c \Delta T \quad (3)$$

式中:  $c$  为光在介质中的传播速度,  $\text{m}/\text{s}$ ;  $\Delta T$  为超声波 II 与 III 到达膜表面时间的差值,  $\text{s}$ 。

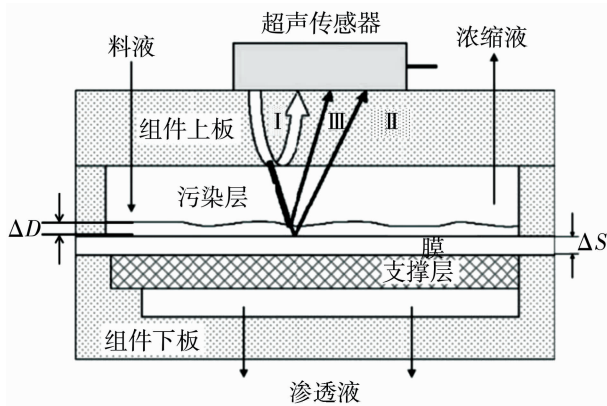


图3 超声测量原理示意图

Fig. 3 Schematic diagram of ultrasonic measurement principle

通过 SEM(Hitachi S4800, Japan)对膜污染前和污染后样品靠近上表面的截面污染情况进行表

征。膜的截面测试样品在经过液氮淬断后制得,所有待测样品均经过喷金后进行测试。利用 FTIR (Nicolet iS50, 美国)表征膜外表面反应前后官能团变化情况。测量范围为  $1\,200 \sim 3\,500 \text{ cm}^{-1}$ ,分辨率为  $\text{cm}^{-1}$ 。

将膜真空干燥后裁剪成形状大小相同的膜片,称出污染前、后的膜质量,进而计算出膜单位面积上沉积污染层的质量  $M_p(\text{g})$ 。使用 SEM 表征断面形貌,获得膜上表面污染层厚度  $H_p(\text{cm})$ ,根据式(4)计算出污染层的致密度  $\rho(\text{g}/\text{cm}^3)$ 。

$$\rho = \frac{M_p}{H_p} \quad (4)$$

膜的渗透性能通过测量膜的纯水通量表征。纯水通量( $J_0$ )由实验室组装的错流过滤装置进行测量。本研究采用外压法测试,在室温条件下,首先将样品膜在  $0.15 \text{ MPa}$  压力下预压  $10 \text{ min}$ ,之后在  $0.1 \text{ MPa}$  压力下进行测试,每个样品测试 4 次,取平均值,由式(5)计算得到膜的纯水通量:

$$J_0 = \frac{V}{A \times \Delta T} \quad (5)$$

式中:  $J_0$  为通量,  $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ;  $V$  是渗透纯水的体积,  $\text{L}$ ;  $A$  是膜的有效面积,  $\text{m}^2$ ;  $\Delta T$  是测试时间,  $\text{h}$ 。

膜的抗污染性能通过测试 HA 污染后的通量恢复率(FRR)来表征,HA 污染后的通量为  $J_1$ , FRR 为污染清洗后的水通量( $J_2$ )与纯水通量( $J_0$ )之比,测试方法与纯水通量相同。HA 溶液的质量浓度为  $1 \times 10^{-2} \text{ mg}/\text{mL}$ ,采用由内而外的压力进行清洗。由式(6)计算得到膜的通量恢复率。

$$\text{FRR} = \frac{J_2}{J_0} \times 100\% \quad (6)$$

膜的长期稳定性能通过测量在 HA 污染过程中 6 h 的通量衰减变化表征,测试方法与纯水通量测试方法相同。

根据达西公式计算膜过滤阻力,阻力包含膜本身的阻力  $R_m(\text{1}/\text{m})$ 、HA 分子堵塞超滤膜孔形成的不可逆阻力  $R_{ir}(\text{1}/\text{m})$ ,以及 HA 分子在超滤膜表面的形成的滤饼层所导致的阻力  $R_r(\text{1}/\text{m})$ ,计算公式如下:

$$R_m = \frac{\Delta p}{\mu J_0} \quad (7)$$

$$R_{ir} = \frac{\Delta p}{\mu J_2} - R_m \quad (8)$$

$$R_r = \frac{\Delta p}{\mu J_1} - R_m - R_{ir} \quad (9)$$

式中:  $\Delta p$  为跨膜压差, Pa;  $\mu$  为溶液的黏度, Pa · s。

## 2 结果与讨论

### 2.1 膜表面化学组成

FTIR 用来表征膜表面发生的化学反应, 如图 4 所示。可以看出,  $1\ 780\ \text{cm}^{-1}$  和  $1\ 860\ \text{cm}^{-1}$  处为 H0 的酸酐基团特征峰。H1 的酸酐特征峰消失, 并且在  $1\ 560\ \text{cm}^{-1}$ 、 $1\ 650\ \text{cm}^{-1}$  处出现酰胺 - II ( $\text{C}=\text{O}$ )、酰胺 - I ( $\text{C}-\text{N}$ ) 以及在  $3\ 350\ \text{cm}^{-1}$  处出现氨基 ( $-\text{NH}_2$ ) 的特征峰。在 H1 的基础上接枝  $\epsilon$ -PL,  $1\ 560\ \text{cm}^{-1}$ 、 $1\ 650\ \text{cm}^{-1}$  的酰胺键特征峰增强, 这是通过未完全反应的  $-\text{NH}_2$  与  $\epsilon$ -PL 上的羧基发生缩合反应生成酰胺键。并且由于  $\epsilon$ -PL 携带大量  $-\text{NH}_2$ ,  $3\ 350\ \text{cm}^{-1}$  处  $-\text{NH}_2$  特征峰也进一步增强, 这证明  $\epsilon$ -PL 成功接枝到 H2 膜表面。

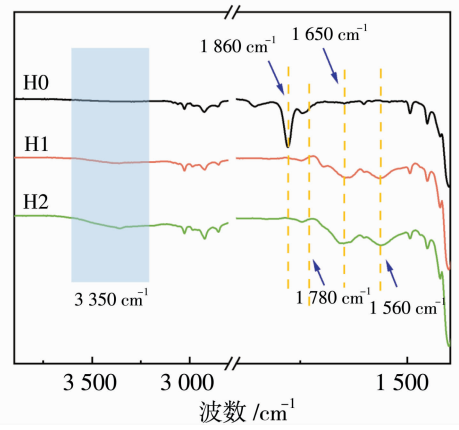


图 4 膜的红外图谱

Fig. 4 FTIR spectra of membranes

### 2.2 超声监测膜污染过程

H0 的超声反射图谱随污染时间的变化如图 5 所示, 每个峰值对应于膜组件中各界面的反射声波。

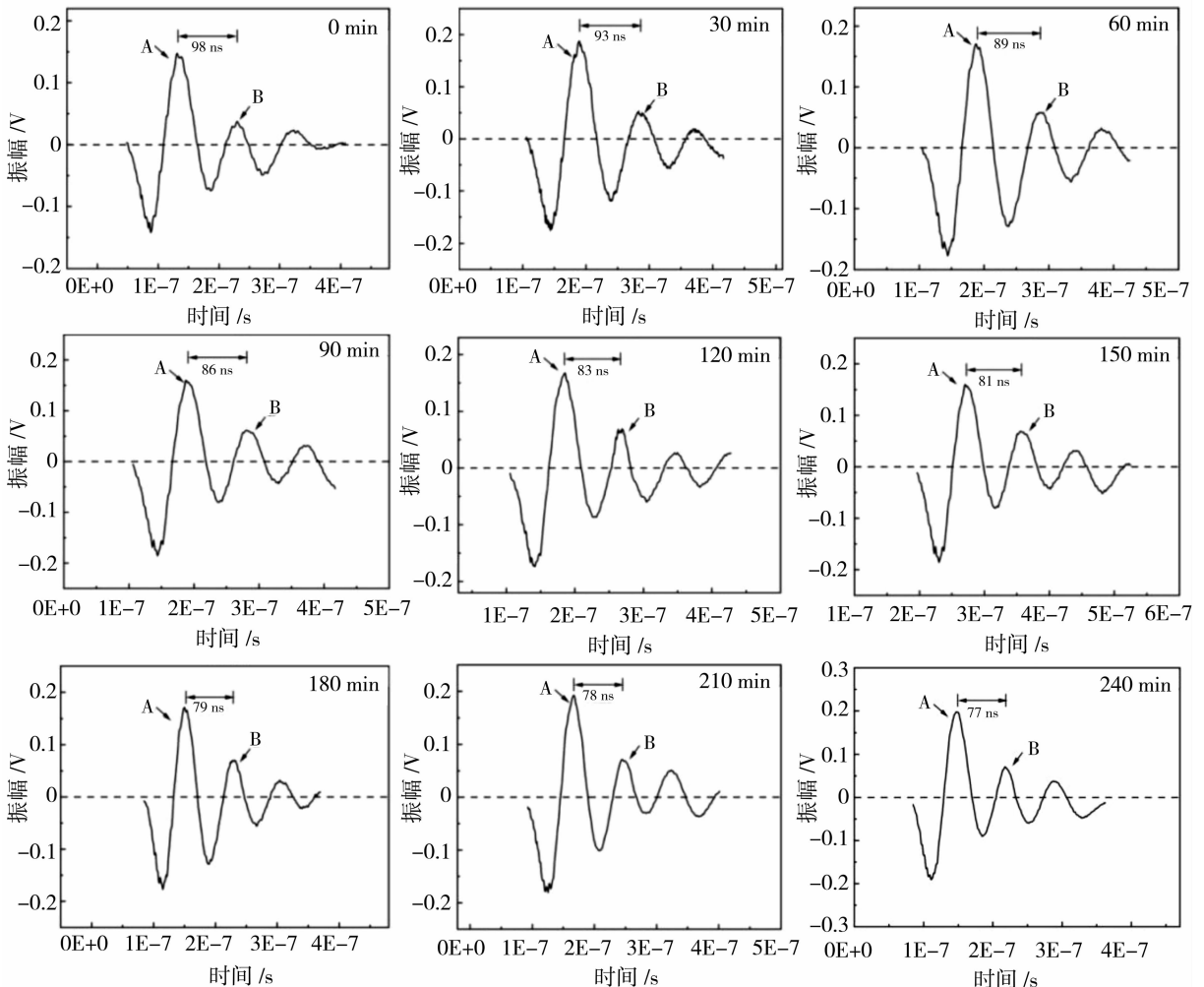


图 5 H0 的超声反射信号响应随污染时间的变化

Fig. 5 The variation of ultrasonic signal of H0 with fouling time

其中峰 A 代表组件上表面与料液之间的界面反射信号,峰 B 代表料液与膜表面之间的界面反射信号。可以看出,随着过滤时间的进行,峰 B 逐步向左偏移,这表明超声波信号到达膜与料液之间界面的时间变短(从初始 98 ns 降到 4 h 的 77 ns),间接反映出污染层在膜表面发生沉积。反射信号峰 B 向左偏移的时间为 21 ns,根据式(3)计算出膜表面污染层的厚度在 4 h 内增长至 14.49  $\mu\text{m}$ 。此外,峰 B 的超声信号振幅增强,由 0.047 2 V 增长至 0.072 8 V,这是由污染层的沉积和生长使声阻抗差产生了变化所致,这同样表明,在 H0 膜表面形成了污染层。

图 6 展示了 H1 的超声反射图谱随污染时间的变化。结果表明,与 H0 相比,随着过滤时间的增加峰 B 同样向左偏移,时间差为 14 ns,通过计算得到 4 h 后污染层的厚度增长至 9.7  $\mu\text{m}$ ,与 H0 相比污染

层厚度明显降低,而超声信号的振幅由 0.043 8 V 增强至 0.066 1 V,比 H0 的增长幅度同样有所减弱。这表明与 H0 相比,接枝 PEI 后,H1 膜表面在 4h 内所受污染程度显著降低,污染层的致密程度也得到了-定的缓解而变得疏松。在 30 min 后的超声反射图谱上可以明显观察到出现了新的峰 B',这是由于膜表面形成的污染层与膜表面之间的声阻抗差不同而形成了新的界面所致。而在 60 min 以及后续的超声反射图谱上,并没有出现峰 B',这可能是由于在跨膜压差的影响下疏松的污染层被压实,从而导致界面消失。上述数据表明,PEI 的引入使 H1 所受到的污染减弱,污染层结构得到了一-定的改善,然而疏松的滤饼层只能在 30 min 内维持,超过 60 min 后滤饼层仍然会在跨膜压差的影响下被压实。

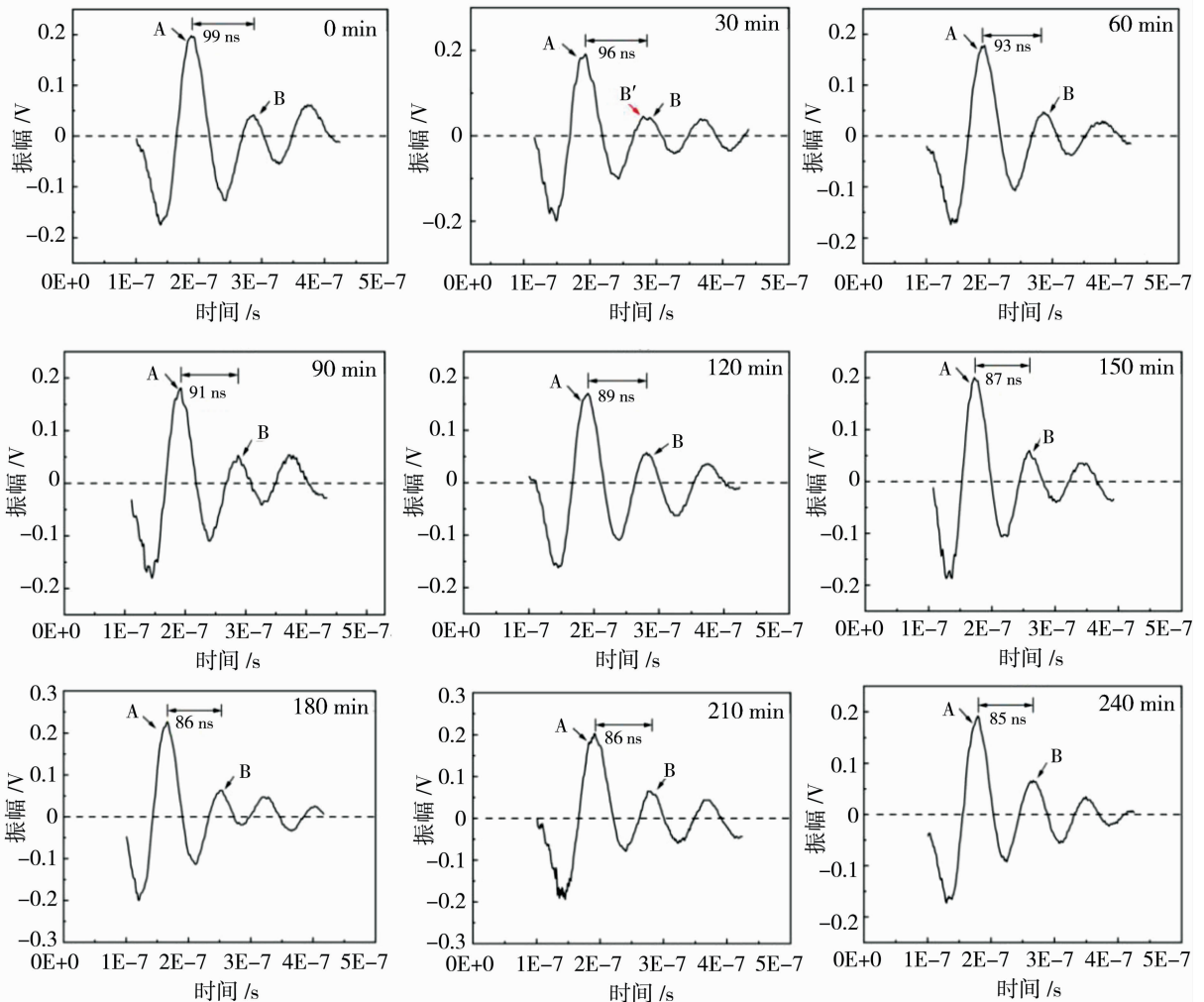


图 6 H1 的超声反射信号响应随污染时间的变化

Fig. 6 The variation of ultrasonic signal of H1 with fouling time

H2 的超声信号谱图如图 7 所示,可以看出,峰 B 同样随过滤时间的延长而向左偏移,时间差为 8 ns,计算后得到 4 h 后污染层的厚度为 5.52  $\mu\text{m}$ ,超声信号的振幅由 0.072 2 V 增强至 0.079 5 V。与 H0 和 H1 相比,H2 污染层的厚度最小且振幅变化幅度最小,这表明在三种膜中 H2 受污染程度最低,且污染层致密度最低。同样,在 30 min 后 H2 超声反射谱图上可以观察到新的峰 B',但是峰 B'并不明显,这是由于沉积在膜表面的污染物厚度较小,接收装置并不能完全监测到新的界面信号。但在 60 min 至 180 min 的超声反射图谱中峰 B'并没有直接消失,而是逐渐向左移动并且振幅逐渐降低,在 180 min 后则观察不到峰 B'。这表明

污染层与膜之间新的界面在 180 min 内并没有消失,也就是说在 180 min 的污染过程中虽然污染层厚度有所增加但并没有完全被跨膜压差所压实,依然保持着相对疏松的结构,这进一步证明了  $\epsilon\text{-PL}$  的引入延缓了污染层由疏松向致密转变的过程。

污染 4 h 内膜的差动信号如图 8 所示。可以看出,4 h 后,H0 和 H1 的差动信号均有较高的振幅,分别为 0.077 0 V 和 0.065 4 V,这表明在 2 h 内膜表面的污染层比较致密,受到的污染更加严重,而 H2 的差动信号仅为 0.029 5 V,这说明 H2 膜表面的污染层致密度得到了较大的缓解,这与从超声反射谱图所得出的结果一致。

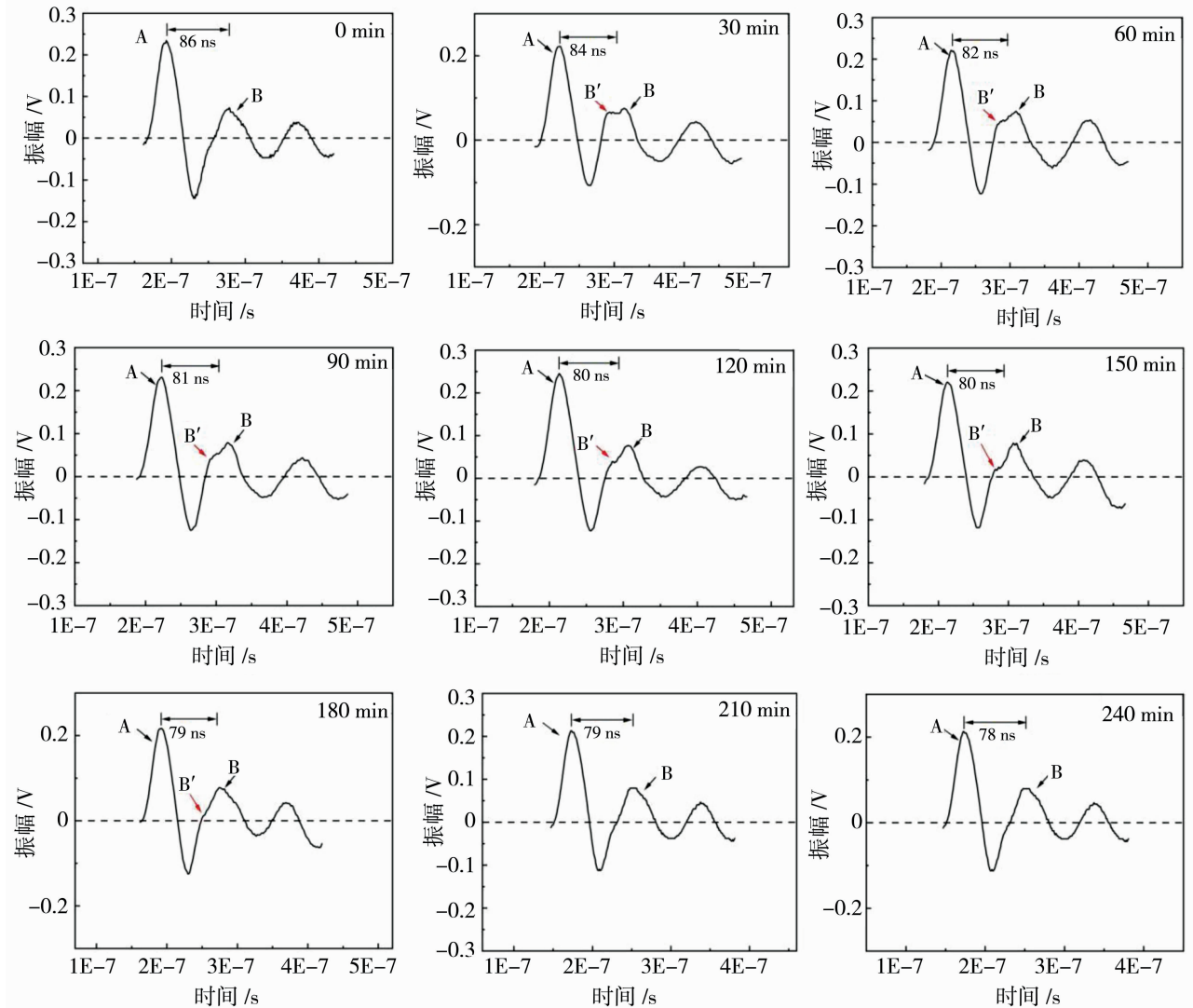


图 7 H2 的超声反射信号响应随污染时间的变化

Fig. 7 The variation of ultrasonic signal of H2 with fouling time

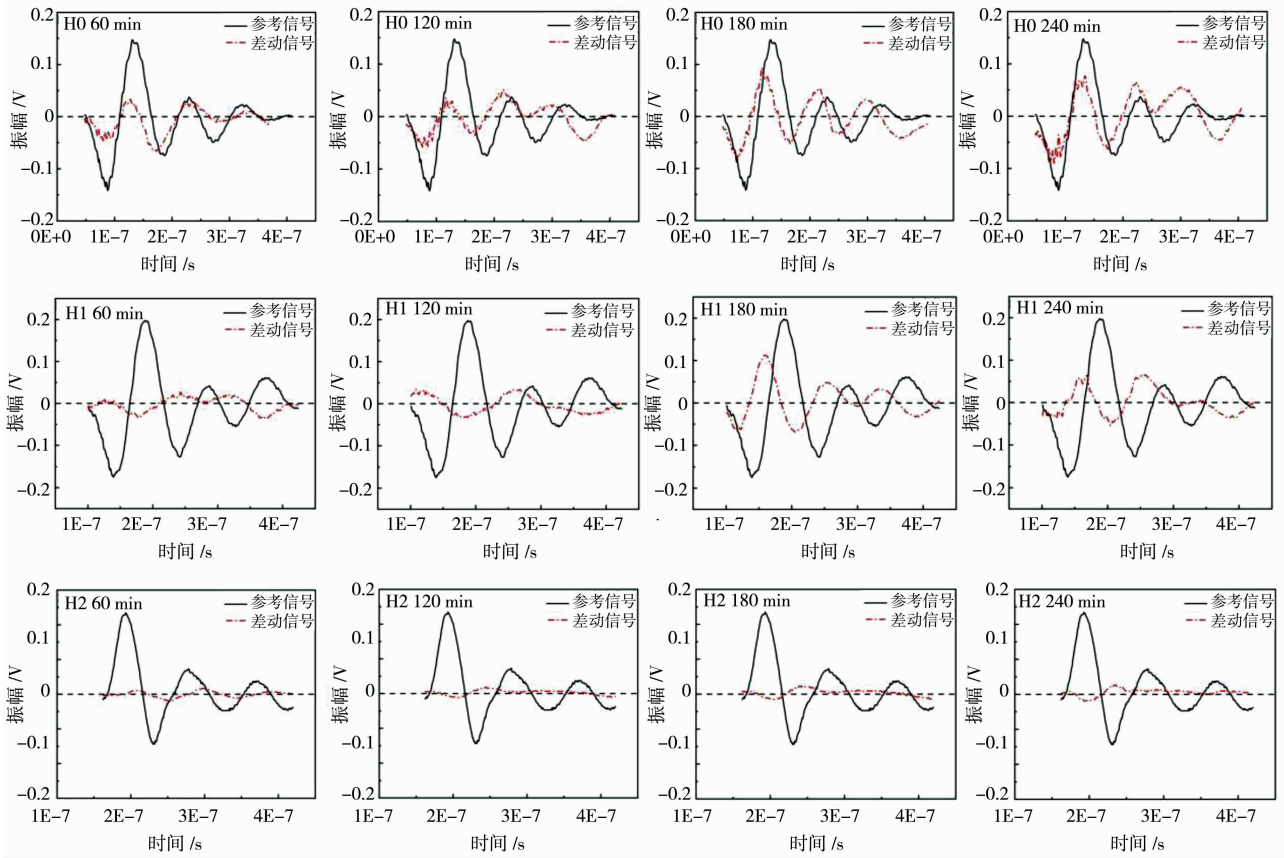


图8 膜的参考信号和污染4 h 内的差动信号

Fig. 8 The reference signal and the differential signal of the membrane after 4 h of filtration

图 9(a)为污染层厚度随时间的变化趋势,可以看出,在 0~180 min 之间,H0 膜表面污染层厚度迅速增加,180 min 后开始缓慢增长,这表明污染层并不会随着时间增长而无限增长,污染 240 min 后厚度基本不再增加。相较于 H0,H1 与 H2 污染层厚度增长幅度明显降低,其中 H1 的污染层厚度主要在 120 min 内迅速增长,120 min 后增长幅度大幅降低,H2 的污染层厚度则是在 60 min 后就不再迅速增加,这验证了污染前期 H1 与 H2 膜表面的污染层对膜起到了一定的保护作用,延缓了更多污染物的附着。此外,在恒压过滤过程中由于浓差极化污染物在膜表面附近堆积,在长时间过滤过程中污染层会在压力作用下不可避免地被压实,通过振幅的变化可以很好地表征出污染层致密度的变化。如图 9(b)所示,膜的差动信号振幅在污染前期迅速增长,污染后期增长速度开始趋于缓慢,其中 H2 膜差动信号的振幅最低且增长最为缓慢。也就是说在 4 h 内污染物在膜表面持续沉积并在压力驱

动下持续被压实,因此使滤饼层结构变致密,可逆污染持续向不可逆污染转变。与 H0、H1 相比,H2 的差动信号振幅最低,变化最小,可以间接证明 H2 膜表面的微结构可以使滤饼层结构变得疏松多孔,从而缓解膜污染。

### 2.3 膜的抗污染性能

为验证经 UTDR 测试计算得到的污染层厚度以及致密度的可靠性,依据污染后三种膜的截面 SEM 图像所显示的污染层厚度(图 10),并根据质量差和膜面积计算得到的污染层的致密度(表 1)进行分析。可以看出,污染 120 min 后,H0、H1、H2 膜表面污染层的厚度分别为 10.67 μm、6.79 μm 和 4.12 μm,这与通过超声信号所计算得到的数据基本一致(H0 为 10.35 μm,H1 为 6.67 μm,H2 为 4.14 μm)。此外,通过计算得到 H0、H1 和 H2 表面污染层致密度分别为 1.82 g/cm<sup>3</sup>、1.11 g/cm<sup>3</sup>、0.48 g/cm<sup>3</sup>,这同样与经超声信号所测试的结果相符合。这表明 UTDR 对污染层微结构物理性质表征的可靠性。

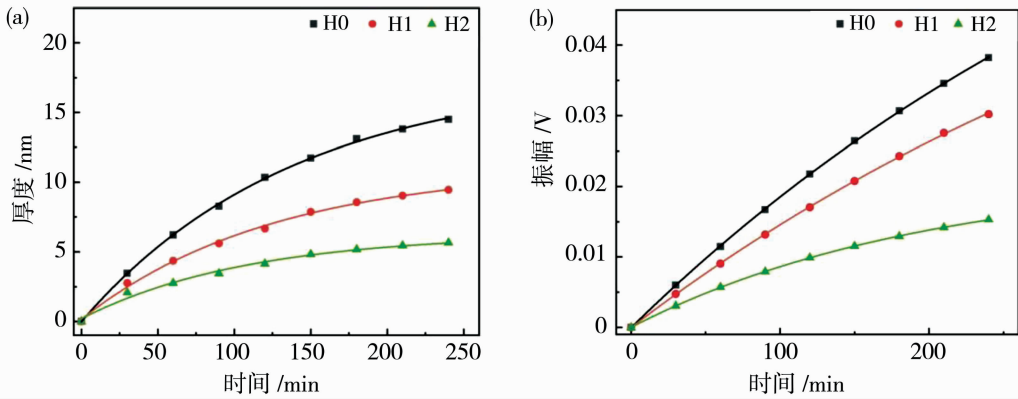


图 9 膜表面污染层厚度(a)与差动信号振幅(b)随污染时间的变化

Fig. 9 The changes of thickness (a) and amplitude of the differential signal (b) of contaminated layer on membrane surface with fouling time

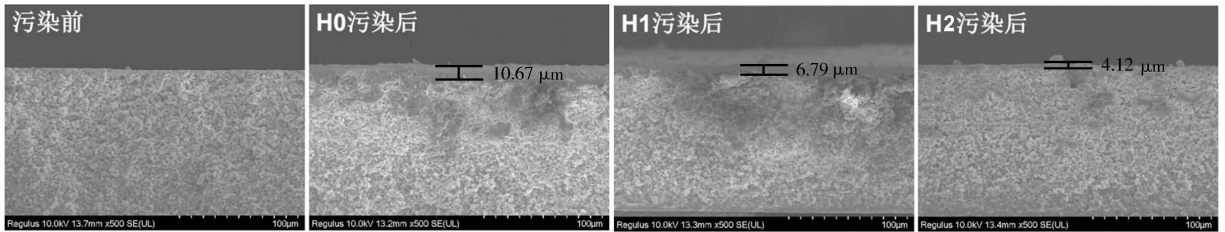


图 10 污染 120 min 后膜的截面 SEM 图像

Fig. 10 SEM image of cross section of the membrane after 120 min of fouling

表 1 膜表面滤饼层厚度以及致密度

Table 1 Thickness and packing density of cake layer

膜	质量/mg	实际厚度/ $\mu\text{m}$	计算厚度/ $\mu\text{m}$	致密度/ $(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$
H0	9.41	10.67	10.35	1.82
H1	3.98	6.79	6.67	1.11
H2	1.71	4.12	4.14	0.48

图 11(a)为在错流过滤模式下超滤膜的 FRR。从图中可以看出,经过第一次 HA 污染并清洗(80 min)后,通量分别恢复至 67.45% (H0)、79.28%(H1)和 92.2%(H2)。经过第二次 HA 污染并清洗后,H0 的 FRR 仅有 60.05%,H1 的 FRR 也下降至 71.43%,而 H2 的 FRR 仍然达到 87.85%,相较于 H0 提升了 27.8 个百分点。这说明 H0、H1、H2 抗 HA 污染性能依次增强,H2 通量恢复率最高,进一步证明 HA 在其表面难以附着,并且很容易清洗干净。超滤膜在运行过程中,由于浓差极化使得 HA 不可避免在膜表面聚集形成滤饼层污染,从而导致超滤膜通量下降。为表征超滤膜在长期过滤过程中的稳定性能,图 11(b)为 HA 溶液污染 6 h 内膜的通量衰减变化。可以看出,未经改性的 H0 通量快速衰减至 39.78%,这说明 HA

快速附着在膜表面并造成严重的污染。H1 运行 6 h 后,通量提升至 53.85%。H2 在过滤 6 h 后的通量仍可以维持在 79.89%以上,在膜过程中通量稳定、衰减量小。清洗后 H2 的 FRR 达到 89%,与污染 40 min 后的 FRR(92.2%)相差较小。这进一步反映出膜表面污染物黏附量少且与膜表面相互作用力最弱,造成的不可逆污染最少。

### 2.4 超声监测平板膜清洗过程

在运行压力 0.1 MPa 下测试了膜的差动信号振幅随清洗时间的变化,结果如图 12 所示。可以看出,在 0~20 min 内,三种膜的差动信号振幅均有明显的下降,在这期间与膜表面结合较弱的可逆污染被迅速清洗掉。20 min 后差动信号振幅下降幅度趋于平缓,在 30 min 以后振幅几乎不再下降,这是由于膜表面依然有少部分难以去除的不可逆污染残留,仍然出现了声阻抗差的变化。由于前期清洗效率较高,而清洗 30 min 后难以去除剩余的不可逆污染物,所以将清洗时间维持在 30 min 左右比较适中。此外,在三种膜中 H2 的振幅降低速度最快、幅度最大,由 0.013 V 降低至 0.0014 V,H0 的振幅由 0.0325 V 降低至 0.0086 V,H1 的振幅由

0.026 3 V 降低至 0.005 6 V,这也可以侧面证明 H2 的膜污染可逆污染占比最高,不可逆污染占比最低。结合膜的抗污染性能表征以及膜污染和清洗过程的超声信号,可以验证“吸附絮凝-疏松滤饼

层保护”的主动抗污染机制,即聚合物链  $\epsilon$ -PL 通过与污染物的相互作用使滤饼层疏松多孔,减少了不可逆污染占比,使污染物更容易被清洗掉,从而改善膜的长期稳定性能<sup>[17]</sup>。

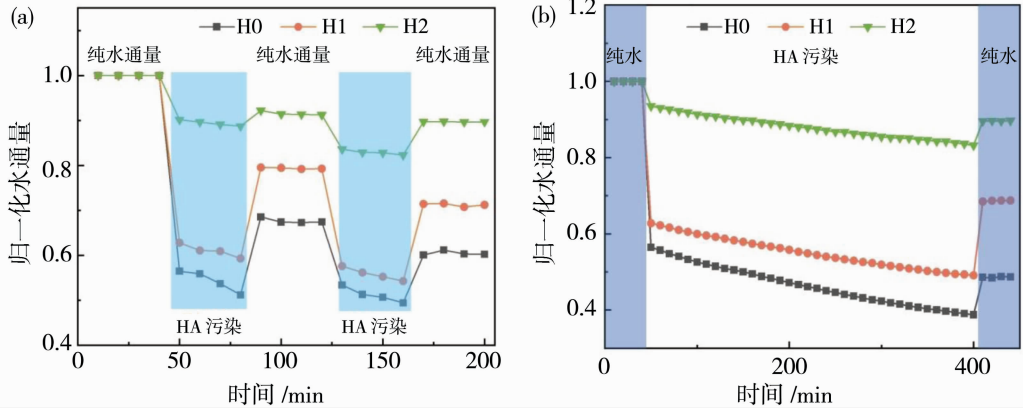


图 11 膜在 HA 溶液中不同过滤阶段的通量恢复率(a)及 HA 污染 6 h 内膜的通量衰减(b)

Fig. 11 The FRR (a) and flux decay (b) of the membrane by filtrating HA solution

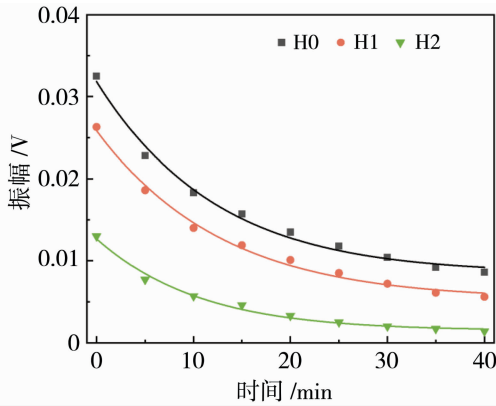


图 12 膜的差动信号振幅随清洗时间的变化

Fig. 12 The variation of membrane differential signal amplitude with cleaning time

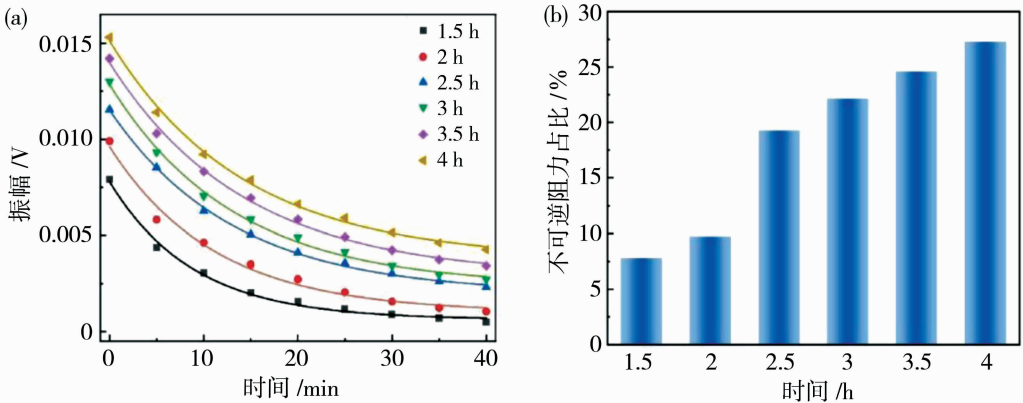


图 13 污染不同时间后 H2 膜清洗过程差动信号振幅变化(a)以及不可逆阻力占比(b)

Fig. 13 The differential signal amplitude variation (a) and irreversible resistance percentage (b) during cleaning of H2 after different times of fouling

降低至 0.002 32 V。污染时间更长的 H2 膜清洗时的差动信号振幅降低幅度更低。这表明污染 2.5 h 后膜表面不可逆污染显著增加,可逆污染逐渐向不可逆污染演变。图 13(b)为污染不同时间膜的不可逆阻力占比,可以观察到在 2~2.5 h 之间不可逆污染占比有明显的增长。这与差动信号振幅变化所得到的结果保持一致,可以证明对于 H2 膜,2 h 后可逆污染将向不可逆污染转化。将过滤时间控制在 2 h 以内,并对膜进行 30 min 的清洗,是使膜分离效率最高、运行最稳定的运行方式。此外,可以通过超声监测技术实时监测,对膜污染行为进行准确评估,对组件运行参数进行实时调整。

### 3 结论

通过在 PVDF/SMA 平板膜表面接枝 PEI 和  $\epsilon$ -PL 对膜表面进行改性,显著提升了膜的抗污染性能,并利用 UTDR 实现了膜污染过程与清洗过程的实时无损监测。结果表明,改性膜表现出更优异的抗污染性能:H2 膜的污染层厚度在 2 h 内仅增长至 4.12  $\mu\text{m}$ ,且污染层致密度最低(0.48  $\text{g}/\text{cm}^3$ ),与超声监测计算结果几乎一致,证明 UTDR 技术可精准量化污染层的厚度和致密度,验证了前期研究所提出的“吸附絮凝-疏松滤饼层保护”主动抗污染机制的正确性,为动态表征膜污染提供了可靠手段。通过分析超声信号动态变化,揭示了可逆污染向不可逆污染的转化规律。H2 膜在运行 2 h 后不可逆阻力显著增加。结合 UTDR,能够得到动态优化运行参数(过滤时间 $\leq 2$  h,清洗 30 min)。本研究为膜组件设计与运行参数优化提供了精准评估方法,同时为超声技术在膜污染监测领域的应用拓展了新的研究方向。

### 参考文献:

- [1] Kammakakam I, Lai Z. Next-generation ultrafiltration membranes: A review of material design, properties, recent progress, and challenges [J]. *Chemosphere*, 2023, 316: 137669.
- [2] Alspach B, Adham S, Cooke T, *et al.* Microfiltration and ultrafiltration membranes for drinking water[J]. *Am Water Works Assoc J*, 2008, 100(12): 84-97.
- [3] Tian J Y, Ernst M, Cui F, *et al.*  $\text{KMnO}_4$  pre-oxidation combined with  $\text{FeCl}_3$  coagulation for UF membrane fouling control[J]. *Desalination*, 2013, 320: 40-48.
- [4] 林红军,陆晓峰,段伟,等.膜生物反应器中膜过滤特征及膜污染机理的研究[J]. *环境科学*, 2006, 27(12): 2511-2517.
- [5] Zularisam A W, Ismail A F, Salim R. Behaviours of natural organic matter in membrane filtration for surface water treatment — A review[J]. *Desalination*, 2006, 194(1/2/3): 211-231.
- [6] Li C Q, Liang K. The research of applying multi-scale calculation to simulate concentration difference polarization appeared during MBR membrane separation process [C]. *Proceedings of the 15th IEEE/ACIS International Conference on Computer and Information Science (ICIS)*, 2016: 1327-1332.
- [7] Iritani E. A review on modeling of pore-blocking behaviors of membranes during pressurized membrane filtration[J]. *Dry Technol*, 2013, 31(2): 146-162.
- [8] Liang S, Fu K, Li X, *et al.* Unveiling the spatiotemporal dynamics of membrane fouling: A focused review on dynamic fouling characterization techniques and future perspectives [J]. *Adv Colloid Interface Sci*, 2024, 328: 103179.
- [9] Li H, Fane A G, Coster H G L, *et al.* Direct observation of particle deposition on the membrane surface during crossflow microfiltration[J]. *J Membr Sci*, 1998, 149: 83-97.
- [10] Yan B, Vogt S J, Blankert B, *et al.* Rapid monitoring of cleaning efficiency of fouled hollow fiber membrane module via non-invasive NMR diffraction technique [J]. *Chem Eng Sci*, 2023, 278: 118925.
- [11] Mairal A P, Greenberg A R, Krants W B, *et al.* Real-time measurement of inorganic fouling of RO desalination membranes using ultrasonic time-domain reflectometry[J]. *J Membr Sci*, 1999, 159: 185-196.
- [12] 柴国墉, Greenberg A R, Krantz W B. 超声检测技术在膜分离过程中的应用研究[J]. *膜科学与技术*, 2003, 23(4): 134-140.
- [13] Huang T Y, Seo J, Chong T H. Characterization of membrane wetting phenomenon by ionic liquid via ultrasonic time-domain reflectometry (UTDR) [J]. *J Membr Sci*, 2022, 641.
- [14] Cai Y, Li J X, Guo Y G, *et al.* In-situ monitoring of asymmetric poly(ethylene-co-vinyl alcohol) membrane formation via a phase inversion process by an ultrasonic through-transmission technique [J]. *Desalination*, 2011, 283: 25-30.
- [15] Kujundzic E, Fonseca A C, Evans E A, *et al.* Ultrasonic monitoring of early-stage biofilm growth on

- polymeric surfaces[J]. *J Microbiol Methods*, 2007, 68: 458-467.
- [16] Sanderson R D, Li J X, Hallbauer D K, *et al.* Fourier wavelets from ultrasonic spectra: A new approach for detecting the onset of fouling during microfiltration of paper mill effluent[J]. *Environ Sci Technol*, 2005, 39: 7299-7305.
- [17] Wang Z X, Liu Q Y, Yan P W, *et al.* Regulation of the microstructure for hollow fiber ultrafiltration membrane with “flocculation” effect and study on the mechanism of “adsorption flocculation-loose cake layer protection” against humic acid fouling[J]. *J Water Process Eng*, 2025, 69: 106697.
- [18] 武成远, 崔振宇. 具有“刚性-柔性”双重协同抗污染功效 PVDF 膜表面微结构的设计及抗污染性能[J]. *膜科学与技术*, 2024, 44(2): 140-149.
- [19] Sanderson R, Li J X, Koen L J, *et al.* Ultrasonic time-domain reflectometry as a non-destructive instrumental visualization technique to monitor inorganic fouling and cleaning on reverse osmosis membranes[J]. *J Membr Sci*, 2002, 207(1): 105-117.

## Monitoring and Research on the formation and evolution of membrane fouling by ultrasonic time domain reflectance technique

WANG Jianyu<sup>1</sup>, WANG Zixu<sup>2</sup>, CUI Zhenyu<sup>2</sup>

(1. School of Science, Kaili University, Kaili 556011, China;

2. School of Material Science and Engineering, Tiangong University, Tianjin 300387, China)

**Abstract:** Polyvinylidene fluoride/styrene-maleic anhydride (PVDF/SMA) flat membrane was modified with polyethyleneimine (PEI) and  $\epsilon$ -polylysine ( $\epsilon$ -PL) to prepare a modified membrane with high anti fouling effect on humic acid (HA). The membrane fouling and cleaning process were monitored in real time and non destructively by ultrasonic time domain reflectance technique (UTDR) to explore the formation and evolution of the fouling layer on the membrane surface and the transformation from reversible pollution to irreversible pollution. The results showed that the thickness and density of the fouling layer on the membrane surface calculated by UTDR were in good agreement with the observed results, which verified the effectiveness of UTDR in characterizing the microstructure parameters such as the thickness and density of the filter cake layer and the correctness of the active anti fouling mechanism of “adsorption flocculation loose filter cake layer protection” proposed in the previous research. In addition, by studying the evolution law of the cake layer on the membrane surface, the optimal operation parameters were obtained, which could effectively reduce the formation of irreversible pollution when the filtration time was less than 2 h and the cleaning time was 30 min. This study provides a reference for UTDR to study the microstructure of membrane fouling layer and optimize the operation parameters of membrane process.

**Key words:** ultrafiltration; ultrasonic monitoring; fouling layer; microstructure; operating parameters

欢迎投稿 欢迎订阅 欢迎刊登广告