

# MBfR 中表面改性疏水性 PVDF 中空纤维膜污染特性研究

温 琦,郝春霞,王 暄,吕晓龙,张利娟,袁晓彤

(天津工业大学,生物化工研究所,省部共建分离膜与膜过程国家重点实验室,天津 300387)

**摘 要:**针对膜生物反应器(MBfR)研究中疏水性微孔膜供氧能力不足、耐污染性较差等问题,采用界面聚合法对自制疏水性聚偏氟乙烯(PVDF)中空纤维膜进行表面改性,研究制备适用于 MBfR 技术的中空纤维复合膜。选取典型有机污染物牛血清白蛋白(BSA)、腐殖酸(HA)、海藻酸钠(SA),考察原膜及表面改性膜的抗污染性能。结果表明,表面改性膜的 BSA、HA、SA 吸附量均低于原膜,分别为原膜的 58.6%、56.1%及 96.0%,进一步的氧传质实验结果表明 3 种有机物污染后,改性膜的氧总转移系数衰减率分别为 14.4%、15.5%及 21.1%,均低于原膜(分别为 23.8%、26.8%及 38.9%),显示表面改性膜具有良好的抗污染性能。

**关键词:**膜生物反应器 疏水微孔膜 表面改性 膜污染

**中图分类号:** TQ028.8 X703.1

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1000-3770(2015)11-0050-004

膜生物反应器(MBfR)是将高效的膜曝气与生物处理相结合的新型水污染控制技术<sup>[1-2]</sup>。MBfR 技术因其无泡曝气、氧利用率高、剩余污泥量较少、处理功能活性层化、便于运行管理等特点,在高含量有机及氨氮废水、挥发性有机废水、河流湖泊复氧、生物发酵和水产养殖等领域具有良好的研究与应用前景。在 MBfR 中,膜兼具氧传递介质及微生物附着载体双重作用,疏水性微孔膜以传质阻力小、膜通量大等优势被广泛应用于 MBfR 研究中。

目前常用的疏水性微孔膜主要有聚乙烯(PE)、聚偏氟乙烯(PVDF)、聚氯乙烯(PVC)和聚丙烯(PP)等,由于其疏水性,膜微孔始终充满气体,故传质阻力可以忽略不计,气体通过充气膜孔扩散的速率明显大于致密膜<sup>[3]</sup>。但疏水性微孔膜对氧的选择性较差,供氧能力不足,泡点压力低,微生物的细胞碎片和胞外聚合物(EPS)等会沉积在膜表面,堵塞膜孔,使膜表面亲水化,液体渗透到膜孔内,降低氧气传质系数,减小气通量,限制系统的长期运行<sup>[4-5]</sup>。

近年来,研究者们致力于膜表面改性技术的研究,以提高疏水性微孔膜的操作压力、抗污染能力和

生物亲和性等性能。Semmen 等在疏水膜表面涂覆约为 1.0  $\mu\text{m}$  的致密聚合物层,涂覆后膜的泡点压力达到 0.695 MPa,极大提高了供氧能力<sup>[6]</sup>;Voss 等将聚二甲硅氧烷层覆盖在 PP 膜表面,改性膜的泡点压力自原膜的 14 kPa 提高至 410 kPa,改性膜对铁离子和有机物具有优于原膜的抗污染能力<sup>[7]</sup>;Hibiya 等利用辐射接枝聚合法改性疏水 PE 膜,改性膜表面所带正电荷约是原膜的 26 倍,挂膜速度显著优于原膜<sup>[8]</sup>。

本研究针对疏水微孔膜氧气传质能力差、生物亲和性以及耐污染能力不足等问题,采用界面聚合法对实验室自制的疏水性 PVDF 中空纤维膜进行表面改性,选取典型有机污染物牛血清白蛋白(BSA)、腐殖酸(HA)、海藻酸钠(SA),评估改性前后 PVDF 膜的抗污染性能以及污染物对膜基本性能和氧气传质性能的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 材料和药品

疏水性 PVDF 中空纤维膜,实验室自制(最大孔径 0.16  $\mu\text{m}$ ;内径、外径分别为 0.80、1.1 mm);壳

收稿日期 2015-02-11

基金项目 国家自然科学基金(51408415,21176188);天津市科技兴海项目(KJXH2014-03)

作者简介 温 琦(1988-),女,硕士研究生,从事疏水性 PVDF 膜表面改性及 MBfR 应用研究

联系电话:18322710706,电子邮件:wenqi428@163.com

联系作者 王 暄,副研究员,硕士生导师,电子邮件:xuanwang@tjpu.edu.cn。吕晓龙,研究员,博士生导师,电子邮件:luxiaolong@263.net

聚糖、均苯三甲酰氯、十二烷基磺酸钠、冰醋酸、正己烷、BSA、HA、SA、硫酸、无水硫酸铜、氢氧化钠、无水碳酸钠、苯酚 均为分析纯。

### 1.2 膜表面改性方法

自制疏水性 PVDF 中空纤维膜为原膜 采用前期通过正交实验优化的界面聚合参数进行表面改性 具体表面改性过程为 将 PVDF 膜浸入质量分数 0.20% 的十二烷基磺酸钠中 120 min 再浸入壳聚糖、醋酸质量分数分别为 0.30% 和 4.0% 的水溶液中浸没 10 min 取出后排除膜表面多余水溶液 再将其浸入含有均苯三甲酰氯质量分数为 0.35% 的正己烷溶液 控制界面聚合时间 15 min 将膜取出用去离子水清洗干净 置于 70 °C 的真空干燥箱中热处理 10 min 得到表面改性 PVDF 膜<sup>[9]</sup>。

### 1.3 膜耐污染性实验

选取膜面积相同的原膜及表面改性膜(有效膜面积 45 cm<sup>2</sup>) 将膜丝两端系紧后分别浸入盛有不同种类有机污染物溶液(BSA、HA、SA 的质量浓度均为 20 mg/L pH 均调节为 7.0±0.10) 的密闭容器中 恒温 25 °C 静置 12 h 通过测定静态吸附过程中溶液有机物含量计算原膜及表面改性膜对不同有机污染物 BSA、HA 及 SA 的吸附量。

### 1.4 测试项目及方法

#### 1.4.1 氧总转移系数

氧总转移系数  $K_{La}$  是评价曝气装置供氧能力的重要指标 它是通过拟合水中溶解氧(DO)含量随时间的变化 从而得到的用来精确表征氧传质效果的参数。在 MBFR 中膜作为氧气传递介质 其极限操作压力(泡点压力)下的氧总转移系数是表征膜氧传质性能的重要综合性指标。首先向有效容积 1.0 L 的反应器注入去离子水 再向反应器中加入适量的消氧剂无水亚硫酸钠和催化剂氯化钴 用溶氧仪(JPB-607)监测水中的 DO 含量 直到 DO 为 0 时 向多根膜丝制成的小型膜组件(有效膜面积 300 cm<sup>2</sup>) 通入氧气 记录水中 DO 含量随时间变化 用下式计算得到  $K_{La}$ <sup>[10]</sup>。

$$d\rho/dt = K_{La}(\rho_s - \rho) \quad (1)$$

式中  $\rho_s$  和  $\rho$  分别为实验条件下饱和 DO 和  $t$  时刻水中 DO 的质量浓度。

#### 1.4.2 其他项目

膜的断裂强力和断裂伸长率 采用电子单纱强力仪(YG061F)测试 泡点、透气系数 采用标准测试方法测试<sup>[11]</sup> 接触角 采用接触角测定仪(HARKE-

SPAC) 测试; 膜外表  $\zeta$  电位 采用  $\zeta$  电位分析仪(PALS) 测试 膜外表面粗糙度 采用原子力显微镜(USA Agilent 5500AFM/SPM) 测试。以上膜基本性能测试结果均为 3 根以上膜丝测试结果的平均值。

BSA、HA 含量 采用 Folin- 酚法测试 SA 含量 采用苯酚 - 硫酸法测试 所用仪器为紫外可见分光光度计(TU-1810)<sup>[12]</sup>。

## 2 结果与讨论

### 2.1 静态吸附性能

表 1 所示为原膜及改性膜对 BSA、HA、SA 的静态吸附性能。

表 1 原膜和改性膜对 3 种有机物的静态吸附性能  
Tab.1 Performances of organic pollutants adsorption on original membrane and surface modified membrane

膜	$q/(mg \cdot m^{-2})$		
	BSA	HA	SA
原膜	432	417	427
改性膜	253	234	410

由表 1 可知 表面改性膜的 BSA、HA、SA 吸附量均低于原膜 分别为原膜的 58.6%、56.1% 及 96.0% 显示出优于原膜的抗污染性能。

### 2.2 3 种有机物对膜及氧气传质性能影响

表 2 为 3 种有机物对原膜及改性膜基本性能的影响。

表 2 3 种有机物对原膜和改性膜基本性能的影响  
Tab.2 Effect of organic pollutants on PVDF membrane basic performance before and after the modification

膜	污染物	断裂强力 / cN	断裂伸长率 / %	泡点 / kPa	接触角 / (°)
原膜		135	146.7	15	69.8
原膜	BSA	138	145.6	22	49.7
原膜	HA	134	145.7	20	54.5
原膜	SA	132	160.1	22	51.3
改性膜		142	153.7	83	39.9
改性膜	BSA	140	146.8	89	34.0
改性膜	HA	136	151.0	90	33.7
改性膜	SA	140	179.8	92	32.6

由表 2 可知 改性膜与原膜具有相似的机械强度 泡点压力提高 表面亲水性提高(接触角降低) 其氧传质特性显著优于原膜。

吸附 BSA、HA、SA 后 原 PVDF 膜和表面改性膜的机械强度没有太大变化 但 2 种膜吸附污染物后 减小了膜孔径 使泡点升高 并由于吸附量的差异致使变化的程度不同 污染物在膜表面吸附后 会使 2 种膜的亲水性显著增强 接触角均有不同程度的降低。

图 1~图 3 为 BSA、HA、SA 对原膜和改性膜氧

气传质性能的影响。操作压力、原膜、改性膜分别为10、48 kPa, 污染原膜、污染改性膜分别为19、52 kPa。

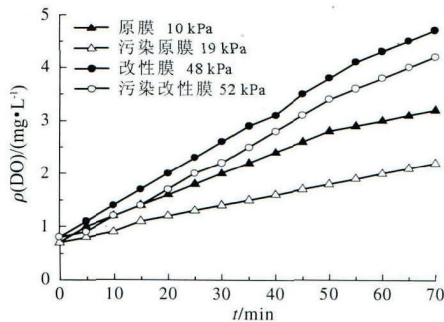


图1 BSA对原膜和改性膜氧气传质性能的影响

Fig.1 Effect of BSA on membrane oxygen transfer performance before and after the modification

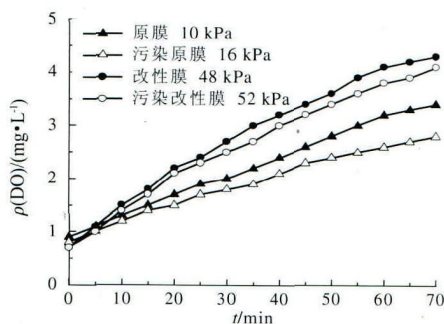


图2 HA对原膜和改性膜氧气传质性能的影响

Fig.2 Effect of HA on membrane oxygen transfer performance before and after the modification

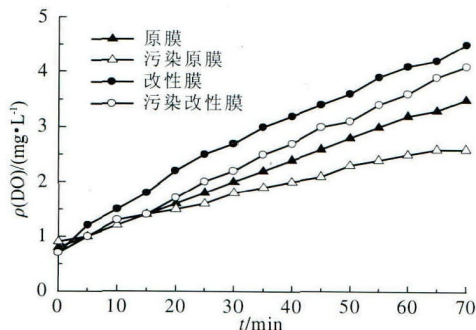


图3 SA对原膜和改性膜氧气传质性能的影响

Fig.3 Effect of SA on membrane oxygen transfer performance before and after the modification

3种污染物在膜表面吸附后,堵塞膜孔,使膜孔径减小,气通量下降,氧气传质性能降低。根据(1)式,由图1可知,吸附BSA后,原膜的 $K_{La}$ 从 $6.140 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ 降至 $4.680 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ,改性膜的 $K_{La}$ 从 $10.76 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ 降至 $9.250 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ,原膜和改性膜 $K_{La}$ 的衰减率分别为23.8%和14.4%;由图2可知,吸附HA后,原膜的 $K_{La}$ 从 $6.120 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ 降至 $4.480 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ,改性膜的 $K_{La}$ 从 $10.03 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ 降至 $8.510 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ,原膜和改性膜 $K_{La}$ 的衰减率分别为26.8%和15.2%;由图3可知,吸附SA后,原膜的 $K_{La}$ 从 $6.500 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ 降至 $3.970 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ,改性膜的 $K_{La}$

从 $10.69 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ 降至 $8.430 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ,原膜和改性膜 $K_{La}$ 的衰减率分别为38.9%和21.1%。

### 2.3 原膜及改性膜对不同有机物抗污染性能比较

由图1可以看出,表面改性膜的BSA和HA吸附量远远小于原膜,表现出优于原膜的抗BSA和HA污染能力。这是因为在实验pH为7.0的条件下,BSA和HA溶液带有负电,在制备表面改性膜的过程中,均苯三甲酰氯中的酰基会发生水解反应(生成羧酸基团),从而使表面改性膜的膜表面带有负电荷<sup>[13-14]</sup>。此时测得表面改性膜和原膜的电位分别为-15.86 mV和-25.23 mV,显然表面改性膜的荷负电量要高于原膜,从而增大了改性膜表面和污染物分子间的静电排斥,减轻了BSA和HA在膜表面的吸附和沉淀,因此表面改性膜的BSA和HA吸附量均要低于原膜。另一方面BSA和HA为典型的疏水性有机物,而改性膜表面具有一定的亲水性(见表1,改性膜静态接触角自原膜 $69.8^\circ$ 降为 $39.9^\circ$ )。能与水分子相互作用形成氢键,在膜表面形成一层水化层,阻止疏水性污染物的吸附污染,降低BSA和HA分子与膜表面的接触几率,从而减少表面改性膜表面的BSA和HA吸附量,增强膜的耐污染能力<sup>[15-16]</sup>。BSA污染后,原膜和改性膜 $K_{La}$ 的衰减率分别为23.8%和14.4%;HA污染后,原膜和改性膜 $K_{La}$ 的衰减率分别为26.8%和15.2%,这与表1所得到的改性膜的BSA和HA吸附量小于原膜的结果是相符合的。

由表1还可以看出,表面改性膜的SA吸附量略小于原膜,二者相差不大。一方面,在实验pH为7.0条件下,SA溶液带有负电,表面改性膜的荷负电量要高于原膜,从而增大改性膜表面和SA的静电排斥,减轻SA在膜表面的吸附和沉淀<sup>[17]</sup>;但另一方面,SA是典型的亲水性物质,更容易在亲水性强的膜表面吸附<sup>[15]</sup>,二者综合作用下,使原膜和改性膜的SA吸附量差异不大。经SA污染后,原膜和改性膜 $K_{La}$ 的衰减率分别为38.9%和21.1%,虽然SA吸附量差异不大,但 $K_{La}$ 的衰减率却差异较大。原子力显微镜测试得到表面改性膜的均方根粗糙度由原膜的69.2 nm提高至79.5 nm,其粗糙度增加。有研究表明,膜表面粗糙度对污染物的形态有一定的影响,表面粗糙度大的膜形成的污染层比光滑膜要疏松,氧气通过疏松污染层的扩散相对容易,因此改性膜的 $K_{La}$ 衰减率要小于原膜<sup>[18]</sup>。

## 3 结论

采用界面聚合法对实验室自制的疏水性PVDF



中空纤维膜表面改性,选取典型有机污染物 BSA、HA、SA,考察改性前后 PVDF 膜的抗污染性能以及污染物对膜基本性能和氧气传质性能的影响。结果表明,静态吸附污染物后,原膜和表面改性膜的机械强度变化不大、泡点升高、表面亲水性增强,但表面改性膜的污染物吸附量和污染后的氧总转移系数衰减率均低于原膜,显示表面改性膜具有良好的抗污染性能。

#### 参考文献:

- [1] Maitin K J, Nerenberg R. The membrane biofilm reactor (MBR) for water and wastewater treatment: Principles, applications, and recent developments[J]. *Bioresource Technology*, 2012, 122(3): 83-94.
- [2] 张杨,李庭刚,强志民,等.膜曝气生物膜反应器研究进展[J]. *环境科学学报*, 2011, 31(6): 1133-1143.
- [3] Reij M W, Keurentjes J T F, Hartmans S. Membrane bioreactors for waste gas treatment[J]. *Journal of Biotechnology*, 1998, 59(3): 155-167.
- [4] Kreulen H, Smolders C A, Versteeg G F, et al. Determination of mass transfer rates in wetted and non-wetted microporous membranes[J]. *Chemical Engineering Science*, 1993, 48(11): 2093-2102.
- [5] Casey E, Glennon B, Hamer G. Review of membrane aerated biofilm reactors[J]. *Resources, Conservation and Recycling*, 1999, 27(2): 203-215.
- [6] Semmens M J, Dahm K, Shanahan J, et al. COD and nitrogen removal by biofilms growing on gas permeable membranes[J]. *Water Research*, 2003, 37(18): 4343-4350.
- [7] Voss M A, Ahmed T, Semmens M J. Long-term performance of parallel-flow, bubbleless, hollow-fiber-membrane aerators[J]. *Water Environment Research*, 1999, 71(1): 23-30.
- [8] Hibiya K, Tsuneda S, Hirata A. Formation and characteristics of nitrifying biofilm on a membrane modified with positively-charged polymer chains[J]. *Colloid and Surfaces B: Biointerfaces*, 2000, 18(2): 105-112.
- [9] 环国兰,张宇峰,杜启航,等.正交试验优化复合纳滤膜复合条件[J]. *膜科学与技术*, 2004, 24(5): 77-79.
- [10] Ahmed T, Michael J. Use of sealed hollow fibers for bubble less membrane aeration: experimental studies[J]. *Journal of Membrane Science*, 1992, 69(1-2): 1-10.
- [11] 吕晓龙.中空纤维多孔膜性能评价方法探讨[J]. *膜科学与技术*, 2011, 31(2): 1-6.
- [12] 刘美,王湛蓝.胞外聚合物对膜污染的影响[J]. *水处理技术*, 2007, 33(10): 7-13.
- [13] Lee S, Ang W S, Elimelech M. Fouling of reverse osmosis membranes by hydrophilic organic matter: implications for water reuse[J]. *Desalination*, 2011, 187(1/3): 313-321.
- [14] 王铎,娄红瑞,汪锰.聚酯酰胺反渗透膜的耐污染性和耐氯性[J]. *膜科学与技术*, 2009, 29(5): 58-61.
- [15] 高伟,梁恒,李圭白.三种有机物对超滤膜的界面作用研究[J]. *中国给水排水*, 2013, 29(9): 66-69.
- [16] 张万友,刘扬扬,张海丰,等.腐殖酸对超滤膜污染的研究进展[J]. *东北电力大学学报*, 2013, 33(4): 11-14.
- [17] 李亚娟.反渗透膜有机污染的研究[D].上海:上海交通大学,2010.
- [18] Influence of membrane structure on fouling layer morphology during apple juice clarification [J]. *Journal of Membrane Science*, 1998, 139(2): 155-166.

## MEMBRANE FOULING CHARACTERISTICS OF SURFACE MODIFIED HYDROPHOBIC PVDF HOLLOW FIBER MEMBRANE FOR MBfR

Wen Qi, Hao Chunxia, Wang Xuan, Lu Xiaolong, Zhang Lijuan, Yuan Xiaotong

(Tianjin Polytechnic University, Institution of Biological and Chemical Engineering,

State Key Laboratory of Separation Membranes and Membrane Processes, Tianjin 300387, China)

**Abstract:** In order to recover some disadvantages of hydrophobic hollow fiber membrane used in the MBfR, such as insufficient oxygen supply capacity and poor antifouling properties, surface of self-made hydrophobic polyvinylidene fluoride (PVDF) hollow fiber membrane was modified for MBfR technology by the method of interfacial polymerization. Bovine serum albumin (BSA), humic acid (HA) and sodium alginate (SA) were used as typical organic pollutants in order to investigate the anti-pollution ability of the original and the modified membrane. The results showed that, BSA, HA and SA adsorption amount of modified membrane were less than that of the original membrane, and the adsorption quantity were 58.6%, 56.1% and 96.0% respectively compared with the original. The further oxygen mass transfer experiments showed that, after being polluted, the total oxygen transfer coefficient of the modified membrane attenuation rates were 14.4%, 15.5% and 21.1%, respectively, lower than that of the original membrane (23.8%, 26.8% and 38.9%, respectively), which indicated that anti-fouling capability of modified membrane was better than that of the original membrane.

**Keywords:** membrane biofilm reactor; hydrophobic microporous membrane; surface modification; membrane fouling

### 简讯

#### 中环膜荣获膜行业“典范企业”称号

2015年10月14日,在国家会议中心举办的膜界20周年颁奖盛会上,中环膜凭借着在热法超滤膜领域的领先技术及数百次国内外知名企业项目服务经验,最终荣获“典范企业”品牌荣誉称号。此次盛会是由中国膜工业协会主办,膜界前辈、数百家行业精英汇集,活动表彰了对中国膜工业发展作出重大贡献的个人及企业。

(肖青)