

聚乙烯醇微球预涂动态膜的制备及表征

王江伟, 张捍民*, 叶茂盛, 杨凤林

(大连理工大学环境与生命学院, 工业生态与环境工程教育部重点实验室, 大连 116024)

摘要: 为了提高微滤膜的抗污染性和降低膜组件的价格, 利用循环预涂工艺制备出新型聚乙烯醇微球预涂动态膜(PVA-MS/PCDMs)。对不同聚乙烯醇微球预涂量的动态膜进行了系统表征, 结果显示, PVA-MS/PCDMs 的清水过滤阻力介于 $0.64 \times 10^{10} \sim 3.84 \times 10^{10} \text{ m}^{-1}$, 渗透性良好; 当预涂量 $\geq 23.9 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$ 时, 可达到微滤分离水平; 亲水性随预涂量的增加而增强, 动态接触角由基膜的 118.2° 降低到预涂量为 $61.9 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$ 时的 61.5° ; 利用流动电位法在 20°C , pH 为 8.0 ± 0.2 , $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KCl 溶液的测试条件下, 测得当预涂量为 $15.7 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$ 时膜面相对 Zeta 电位值可达 -36.4 mV 。并且, 通过 PVA-MS/PCDMs 在 SMBR 中的短期通量衰减变化(恒压)和对 EPS 的扩散实验发现, 预涂量为 $23.9 \sim 61.9 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$ 时, 增加了对 EPS 的扩散渗透性能, 且膜通量衰减趋于稳定时仍为基膜的 $3.5 \sim 4.8$ 倍, 即提高了抗污染性。

关键词: 预涂动态膜; 清水过滤阻力; 亲水性; Zeta 电位; 抗污染性

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2009)07-1983-07

Preparation and Characterization of Polyvinyl Alcohol Microsphere Pre-coated Dynamic Membranes

WANG Jiang-wei, ZHANG Han-min, YE Mao-sheng, YANG Feng-lin

(Key Laboratory of Industrial Ecology and Environmental Engineering, Ministry of Education, School of Environmental & Biological Science & Technology, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: To alleviate membrane fouling and reduce the price of membrane module, polyvinyl alcohol microsphere pre-coated dynamic membranes (PVA-MS/PCDMs) were investigated detailedly. It was prepared when the polyvinyl alcohol microsphere of the pre-coated reagent deposited on the surface and entered the pores of porous substrate common filter cloth which was low-cost by means of circulatory filtration. The morphology and structure of PVA-MS/PCDMs were examined using scanning electron microscope (SEM), and approximate maximal separated aperture, water contact angle, pure water permeation resistance and relative Zeta potential of the membrane surface were also determined. The results showed that pure water permeation resistance of PVA-MS/PCDMs was between $0.64 \times 10^{10} \text{ m}^{-1}$ and $3.84 \times 10^{10} \text{ m}^{-1}$ and the approximate maximal separated aperture reached microfiltration level. The hydrophilicity of PVA-MS/PCDMs increased with increasing PVA-MS pre-coated mass. The relative Zeta potential of the PVA-MS/PCDMs, which were measured using $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KCl solution, pH 8.0 ± 0.2 and at 20°C , reached a peak value of -36.4 mV with pre-coated mass of $15.7 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$ PVA-MS on the membrane surface. In addition, evolutions of PVA-MS/PCDMs flux versus time were investigated using a 4 hours short-term filtration experiment at 9.5 kPa in an SMBR and the permeability coefficient of PVA-MS/PCDMs were measured by the extracellular polymeric substances (EPS) diffusion experiments. Results indicated that the PVA-MS/PCDMs presented dramatically high anti-fouling characteristics when the pre-coated mass of PVA-MS was $23.9 \sim 61.9 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$.

Key words: pre-coated dynamic membrane; pure water permeation resistance; hydrophilicity; Zeta potential; anti-fouling characteristics

膜生物反应器(membrane bioreactor, MBR)因其出水水质可靠、操作方式简便等特点引起了水处理界的广泛重视,但膜组件价格昂贵以及膜污染造成通量衰减严重阻碍了 MBR 的推广应用^[1]。为解决以上问题,近年来预涂动态膜作为一项新型廉价的膜分离技术,正越来越多地受到国内外学者的关注。利用高岭土、粉末活性炭(powder activated carbon, PAC)、 MnO_2 、 GO_2 和 ZrO_2 等制备的预涂动态膜^[2-6]虽然在废水处理试验中也达到了良好的分离效果,且提高了通量恢复能力以及膜组件的使用寿命,但抗污染性能还有待进一步加强。

研究表明,胞外聚合物(extracellular polymeric

substances, EPS)等疏水性溶质易在膜表面吸附和沉积,是引起膜孔堵塞,造成膜污染的主要物质^[7,8]。基于此的研究证实,增强膜的亲水性,能够减少膜表面与截留物质的接触及非定向结合,弱化膜和溶质之间的物理化学作用,从而减少对污染物质,尤其是生物污染物的吸附^[9]。同时,研究也显示由于 EPS 中含有大量的羧基、硫酸根、磷酸根等带负电的官能团,决定了活性污泥 Zeta 电位通常在 $-30 \sim -10 \text{ mV}$ 之

收稿日期: 2008-08-08; 修订日期: 2008-11-13

基金项目: 教育部新世纪优秀人才支持计划项目(NCFE-07-0141)

作者简介: 王江伟(1983~),男,硕士研究生,主要研究方向为水污染控制, E-mail: wangjw3108@sina.com

* 通讯联系人, E-mail: zhanghm@dl.cn

间^[10,11],因此可通过增强膜的荷负电性增加其对活性污泥颗粒的静电排斥作用,从而提高膜的抗污染性.Song等^[12]和Kang等^[13]也研究证实,渗透压力和双电层静电斥力控制着电荷的小颗粒物质在膜面上的沉积.因此,通过选择强亲水性和荷负电性的预涂剂形成动态膜,有望达到提高膜抗污染性的目的.

本研究以自行研制的强亲水性和高荷负电性的聚乙烯醇微球(polyvinyl alcohol microsphere, PVA-MS)^[14,15]为预涂剂,在廉价工业滤布基膜上制备形成了聚乙烯醇微球预涂动态膜(polyvinyl alcohol microsphere pre-coated dynamic membranes, PVA-MS/PCDMs),详述了其制备过程,且通过SEM、近似最大分离孔径、清水过滤阻力、动态接触角、膜面电位及在SMBR中的短期通量衰减变化和对EPS的扩散系数的测定,对不同预涂量的PVA-MS/PCDMs的物理化学性质进行了系统表征,以期为后续在SMBR中的实际运行创造条件.

1 材料与方法

1.1 材料

动态膜基膜为价格低廉的621型工业滤布,它由表面光滑横截面为圆形的聚对苯二甲酸乙二酯纤维长丝织成,每2根纤维丝之间间距平均为5.6 μm,厚0.65 mm;耐酸稍耐碱;吸湿性差.预涂剂PVA-MS是利用乳液聚合法交联聚乙烯醇制备而成,其粒径分布为500~2300 nm,平均粒径约为1850 nm,表面富含羟基,Zeta电位为-44~-41 mV(pH=7)^[14].

1.2 PVA-MS/PCDMs的制备

表1 PVA-MS/PCDMs的预涂量

Table 1 PVA-MS mass of PVA-MS/PCDMs

| 项目 | PVA-MS/PCDMs | | | | | | |
|-----------------------------------|--------------|-----|-----|------|------|------|-------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| PVA-MS 质量/mg | 0 | 2.1 | 4.4 | 13.4 | 30.8 | 47.0 | 121.5 |
| 单位膜面积的PVA-MS 质量/g·m ⁻² | 0 | 1.1 | 2.2 | 6.8 | 15.7 | 23.9 | 61.9 |

1.3.1 扫描电镜表征

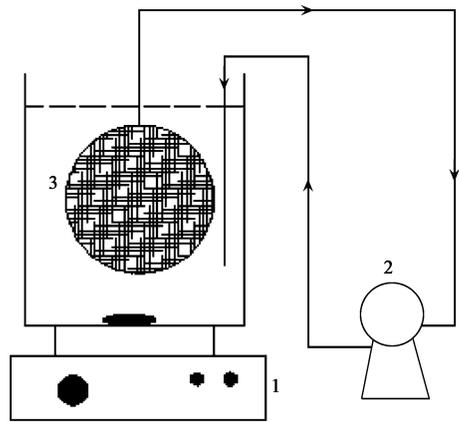
膜样表面用金粉喷洒处理后,用扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscope, KYKY-2800B型,北京中科科仪)对其表面形态进行观察.

1.3.2 近似最大分离孔径的测定

膜的孔径分布是膜分离性能参数的重要指标,由于本研究所制备的PVA-MS/PCDMs主要致力于SMBR中的应用,所以通过过滤SMBR中污泥上清液来考察近似最大分离孔径,实验装置同图1.所用上清液取自污泥浓度(mixed liquid suspend solid, MLSS)

实验前将清洗干净的基膜(其直径为50 mm)在室温下用去离子水浸泡12 h使其完全润湿,然后取一定体积浓度为400 mg·L⁻¹的PVA-MS溶液置于图1预涂池中,磁力搅拌使其混合均匀,在25 L·(m²·h)⁻¹的通量下循环抽吸.在剪切力和抽吸力的作用下,PVA-MS逐渐被过滤吸附截留到基膜膜孔内和表面,当PVA-MS溶液浊度几乎不再发生变化时停止预涂.由于在实际SMBR中基膜表面形成的PVA-MS预涂层如果过厚,超过膜表面层流厚度,将很容易因曝气产生紊流使其脱落^[16],所以本实验将在基膜表面刚形成预涂层时的预涂量作为最大预涂量,并与其它6种不同预涂量的PVA-MS/PCDMs一起进行对比试验研究,其具体参数见表1.

1.3 PVA-MS/PCDMs的表征方法



1. 磁力搅拌器; 2. 蠕动泵; 3. 膜组件

图1 动态膜的涂膜过滤装置

Fig.1 Schematic diagram of circulatory filtration device

为10 g·L⁻¹的SMBR中,在25 L·(m²·h)⁻¹的通量下对其稳定过滤5 min,取过滤出水,用ZETA电位分析仪(ZETASIZER Nano-series Nano-ZS90型,英国Malvern仪器公司)测定其所含颗粒物粒径,即可分析得出PVA-MS/PCDMs近似最大分离孔径.

1.3.3 亲水性表征

采用Wilhelmy片法,通过DCA-322动态接触角分析仪(美国Cahn公司)测定PVA-MS/PCDMs的动态接触角,对膜的亲水性进行评价.浸渍时间100 s,浸渍深度4.0 mm.每个样品分别测定10次,取其平

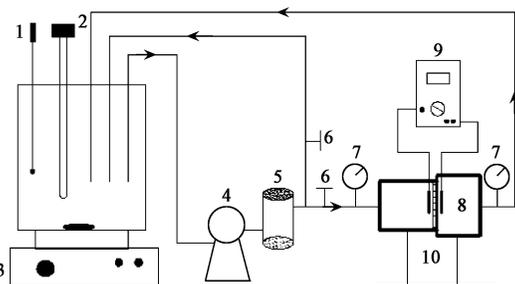
均值, 标准方差在 $\pm 5\%$ 以内. 样品在测试前于真空干燥箱中 75°C 下干燥 24 h.

1.3.4 清水过滤阻力的测定

清水通量的测试装置是一个有机玻璃过滤器, 如图 2 中 10 所示, 其中膜的有效直径为 40 mm, 实验用水为去离子水. 实验前, 膜在去离子水中浸泡 12 h 确保使其完全润湿. 测定清水通量前将压力在最大测定压力处稳定运行 1 min, 测定的压力范围为 0.025~0.13 MPa. 利用 Darcy 方程, 可计算求得 PVA-MS/PCDMs 的清水过滤阻力.

$$R = \Delta P / \eta_w J \quad (1)$$

式中, R 为过滤阻力, m^{-1} ; ΔP 为跨膜压差, Pa; η_w 为水的动力学粘度 (20°C , $\eta_w = 10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{s}$); J 为膜通量, $\text{L}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{h})^{-1}$.



1. 电导仪; 2. 恒温加热器; 3. 磁力搅拌器; 4. 涡轮泵; 5. 缓冲器; 6. 阀门; 7. 精密压力表; 8. Ag/AgCl 电极; 9. 万用表; 10. 固定膜装置

图 2 流动电位测试装置

Fig. 2 Schematic presentation of the streaming potential measurement unit

1.3.5 膜面 Zeta 电位的测定

根据经典的 GCSG 模型, 常用膜面 Zeta 电位作为动电性能评价指标来描述表面荷电性和对对比材料性质. 为了测定 PVA-MS/PCDMs 的膜面 Zeta 电位, 根据流动电位原理和文献[17], 自制了一套流动电位测试装置, 如图 2 所示. 测试条件: 20°C , pH 为 8 ± 0.2 , 所用的电解质溶液为 $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KCl 溶液, 测试压力范围为 0.025~0.13 MPa. 利用 Helmholtz-Smoluchowski 方程将流动电位转换为 Zeta 电位.

$$\zeta = \frac{\Delta E}{\Delta P} \cdot \frac{\eta \kappa}{\varepsilon_r \varepsilon_0} \quad (2)$$

式中, ζ 表示膜面 Zeta 电位, mV; ΔE 表示流动电位, mV; ΔP 表示跨膜压差, Pa; η 表示电解质溶液粘度 (由于其浓度很低, 故可近似为去离子水的粘度); κ 表示溶液电导率; ε_r 表示溶液介电常数; ε_0 表示真空介电常数. 20°C , $\kappa = 12.78 \times 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ($0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KCl), $\eta \approx \eta_w = 10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{s}$, $\varepsilon_r = 79.8 \text{ C}\cdot(\text{V}\cdot\text{m})^{-1}$ 和 $\varepsilon_0 = 8.85419 \times 10^{-12} \text{ C}\cdot(\text{V}\cdot\text{m})^{-1}$.

随着 PVA-MS 预涂量的增加, 除膜自身荷电性能的变化而引起所测定的流动电位不同以外, 根据流动电位理论, 具有不同膜阻力的测试膜在同一跨膜压差下将产生不同的渗透速率, 从而形成不同的流动电流, 并最终导致形成不同的流动电位. 因而膜阻力是造成 PVA-MS/PCDMs 膜面流动电位差异的另一重要原因. 所以, 只有在同一膜阻力条件下测定膜面流动电位才具有膜面荷电性能的可比性, 故引入 Darcy 方程 (1), 将方程 (2) 进行变换如方程 (3), 再引入相对 Zeta 电位 $\zeta_{\text{相对}}$ 进行比较, 公式推导为:

$$\zeta = \frac{\Delta E}{RJ} \cdot \frac{\eta \kappa}{\eta_w \varepsilon_r \varepsilon_0} \quad (3)$$

$$\begin{aligned} \zeta_{\text{相对}} &= \frac{\Delta E}{R_{\text{参比}} J} \cdot \frac{\eta \kappa}{\eta_w \varepsilon_r \varepsilon_0} \\ &= \frac{R}{R_{\text{参比}}} \cdot \frac{\Delta E}{RJ} \cdot \frac{\eta \kappa}{\eta_w \varepsilon_r \varepsilon_0} = \frac{R}{R_{\text{参比}}} \cdot \zeta \quad (4) \end{aligned}$$

式中, $R_{\text{参比}}$ 表示性质稳定的参比膜的清水阻力; $\zeta_{\text{相对}}$ 表示当膜阻力为 $R_{\text{参比}}$ 时膜面的 Zeta 电位.

1.3.6 恒压过滤实验

为了考察 PVA-MS/PCDMs 在 SMBR 中的抗污染特性, 通过短期恒压过滤实验对膜通量的衰减变化进行了研究. SMBR 中 MLSS 约为 $10 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, SVI 约为 $80 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$, 膜组件底部曝气强度为 $0.18 \text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$. 膜组件在 9.5 kPa 下重力自流连续出水 4 h.

1.3.7 EPS 扩散实验^[18]

为了进一步研究 PVA-MS/PCDMs 的抗污染机制, 从 SMBR 中提取造成膜污染的主要物质 EPS 进行扩散实验, 则其扩散系数反映了 PVA-MS/PCDMs 对 EPS 的吸附扩散性能. 图 3 为扩散系数的测定

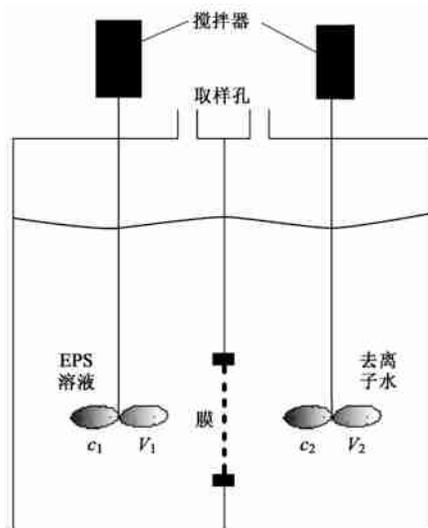


图 3 EPS 扩散实验装置

Fig. 3 Schematic diagram of EPS diffusion experiment device

装置, 扩散侧为 1 L 一定浓度的 EPS 溶液, 而扩散接受侧为 1 L 去离子水. 实验所用 EPS 利用阳离子交换树脂法^[19] 从 MLSS 为 $10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的活性污泥中提取获得. 因为 EPS 在扩散接受侧的浓度很低, 为了减少测定误差, 用 TOC (TOG-V_{CH}, SHIMADZU) 浓度来表示 EPS 浓度. 扩散系数根据方程(5)^[18] 进行计算:

$$\ln \left[\frac{c_{10}}{c_1 - c_2} \right] = \frac{2[DH]At}{\delta V} \quad (5)$$

式中, H 是分配系数; D 是有效扩散系数; A 表示膜的有效面积, m^2 ; δ 表示膜的厚度, m ; V 表示两侧的溶液体积, L ; t 表示时间, min ; c_1 和 c_2 分别为原料液和接受液的 EPS 浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

2 结果与分析

2.1 表观形态结构分析

图4为2~7号PVA-MS/PCDMs的扫描电镜照片. 对比分析发现, 预涂过程开始后, PVA-MS首先

附着于基膜纤维丝上, 随着预涂剂 PVA-MS 量的增加产生了孔道堵塞, 并在7号膜面形成了滤饼层(因在SEM前处理中需要干燥膜片, 致使其膜面预涂层出现裂痕).

图5为污泥上清液及1、2、6、7号PVA-MS/PCDMs过滤污泥上清液后出水的颗粒物粒径体积分布. 由于颗粒物会在膜表面及孔壁上产生吸附, 可能会造成测得的过滤出水中的最大颗粒物粒径减小, 但这符合SMBR的实际运行环境, 尤其又是在过滤初期5min内测定的, 因此, 本研究中将过滤出水中的最大颗粒物粒径作为该PVA-MS/PCDMs的近似最大分离孔径, 1、2、6、7号PVA-MS/PCDMs的近似最大分离孔径分别约为2.4、2.7、0.75、0.40 μm . 2号膜可能由于PVA-MS的荷负电性, 对污泥上清液颗粒物产生抗吸附性, 因而使其最大分离孔径略大于产生吸附作用的1号膜. 而6号和7号膜均达到了微滤分离水平.

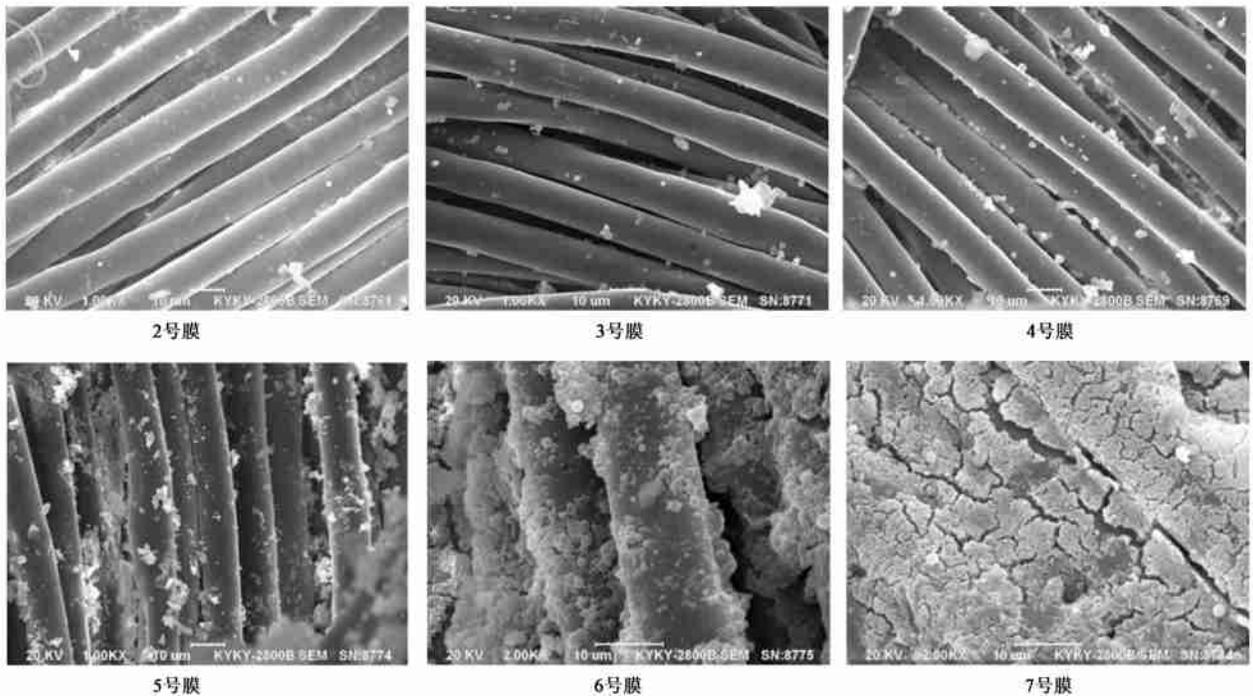


图4 PVA-MS/PCDMs的SEM照片

Fig. 4 SEM images of PVA-MS/PCDMs surface

2.2 亲水性分析

从图6中动态接触角的变化趋势可以看出, PVA-MS/PCDMs亲水性随PVA-MS量的增加而增强, 1号基膜动态接触角最大为 118.25° , 呈疏水性, 随着PVA-MS量的增加而降低到7号膜的 61.52° , 亲水性增加显著. 因此, 利用亲水性预涂剂 PVA-MS 形成

预涂层的方法, 达到了对膜亲水改性的目的, 且在6号和7号膜的预涂量下亲水性能良好.

2.3 清水过滤阻力分析

根据方程(1)计算求得PVA-MS/PCDMs清水过滤阻力, 如图7所示. PVA-MS/PCDMs的清水过滤阻力为 $0.64 \times 10^{10} \sim 3.84 \times 10^{10} \text{ m}^{-1}$, 随预涂量增加, 除

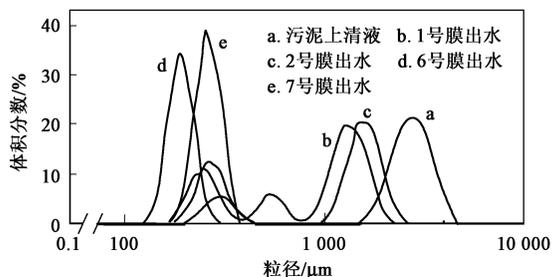


图5 污泥上清液及经 PVA-MS/PCDMs 过滤后出水的颗粒物粒径体积分布

Fig. 5 Size distribution of the particulates in the supernatant liquid of activated sludge and the effluent through PVA-MS/PCDMs by volume

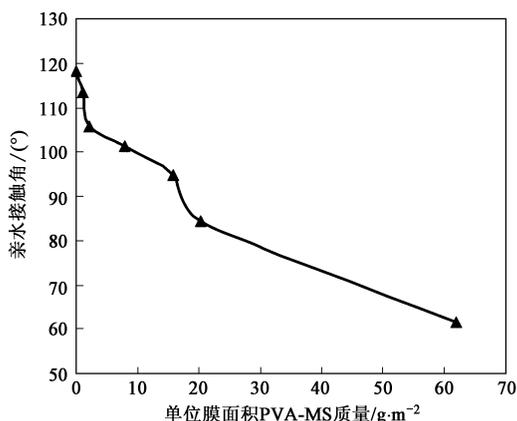


图6 PVA-MS/PCDMs 亲水接触角变化

Fig. 6 Dependence of water contact angle on PVA-MS mass

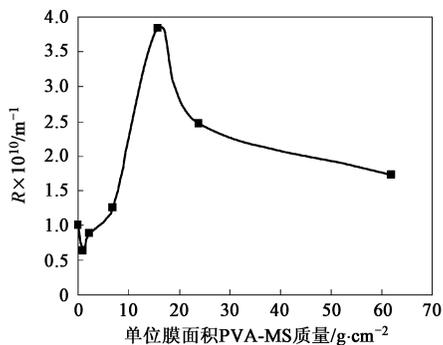


图7 PVA-MS/PCDMs 的清水过滤阻力变化

Fig. 7 Dependence of pure water permeation resistance R on PVA-MS mass

2号和3号膜略有减小外,其它膜均不同程度的有所增加,但其清水过滤阻力仍相对于 0.4 μm 的聚乙烯中空纤维膜(其清水过滤阻力为 $3.83 \times 10^{11} \text{ m}^{-1}$)^[3]小 1~2 个数量级,渗透性良好。

2号和3号膜的过滤阻力比1号基膜有所减小,这可能是由于预涂初期,PVA-MS 预涂量很少,

对膜孔径变化产生的影响很小,同时,其亲水性增加致使其清水过滤阻力减小.但随着预涂量的增加,由于 PVA-MS 在膜孔道的吸附阻塞作用急剧增强,强于了其亲水性引起的阻力减弱作用,使阻力持续增加.但从第5号膜后,清水过滤阻力开始较大幅度的减小.笔者认为这是由于 PVA-MS 的不可压缩性使其对膜孔道的阻塞作用不再发生显著变化,而此时的孔道内壁紧密地附着了大量 PVA-MS,使孔道内壁的亲水性极大增加,从而使其对清水过滤阻力的减弱作用强于了 PVA-MS 减小流道半径而引起的阻力增大作用。

2.4 膜面荷电性能分析

图8为以1号基膜的清水过滤阻力为参比阻力修正后的膜面相对 Zeta 电位.可以发现,PVA-MS/PCDMs 为荷负电膜.1号基膜表面尽管几乎没有可解离基团,但是由于在电解质溶液中,阳离子较易水合使其自身体积相对庞大,故较难吸附于膜表面;相反,阴离子的水合能力较弱,相对较小的空间体积使其更容易接近膜表面,所以通常使得膜表面呈现出一定的负电性。

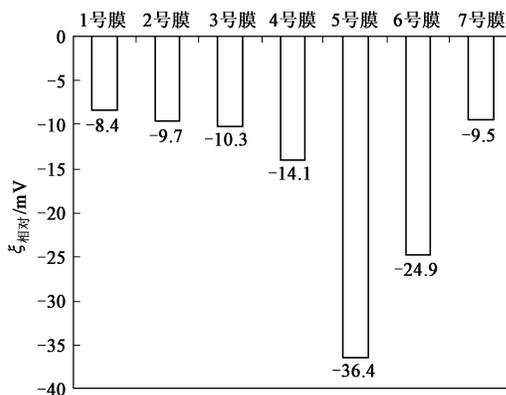


图8 PVA-MS/PCDMs 的相对 Zeta 电位

Fig. 8 Relative Zeta potential of PVA-MS/PCDMs

随着 PVA-MS 量的增加,膜面相对 Zeta 电位值的绝对值由1号膜的 8.4 依次增大到5号膜的 36.4,电负性显著增强;但6号和7号膜却又依次减小,这与随 PVA-MS 量增加,膜表面羟基增多,荷负电性增强,也即膜面相对 Zeta 电位值的绝对值将增大似乎完全相悖.笔者认为主要由3方面原因引起,一是随着表面亲水基团羟基的增多,6号和7号膜的亲水性增强,使得膜表面溶胀趋势愈来愈明显,从而导致产生 Zeta 电位的滑动面向主体溶液中延伸;二是由于随着 PVA-MS 量的增加,在6号和7号膜的膜丝壁上吸附堆积的 PVA-MS,造成双电层的重

叠;三是6号和7号膜孔道内羟基增多引起表面电导增大,在双电层内层的膜面羟基层中产生了反向电流,导致最终测定的膜面相对 Zeta 电位值的绝对值偏低^[20-23].

综合以上各项表征参数显示,当 PVA-MS 预涂量为 23.9~61.9 g·m⁻² 时,PVA-MS/PCDMs 达到了微滤分离水平,且渗透性能和亲水性能良好,同时也具有较强的荷负电性能.

2.5 PVA-MS/PCDMs 的抗污染特性分析

图 9 显示了 1、4、6、7 号 PVA-MS/PCDMs 在 SMBR 中的通量衰减变化.从整体变化趋势看,它们的衰减趋势一致,在过滤开始的前 20 min 膜通量急剧下降,30 min 后,基本趋于稳定.通量的减小主要是由 SMBR 中的活性污泥颗粒、EPS 和 SMP 等污染物在膜面及膜孔中沉积导致跨膜阻力增大而引起的.但是当通量趋于稳定后,通量 7 号膜> 6 号膜> 4 号膜> 1 号膜,且 7 号和 6 号膜的通量分别是 1 号基膜的 4.8 和 3.5 倍.所以,预涂量为 23.9~61.9 g·m⁻² 的 PVA-MS/PCDMs 提高了抗污染性,达到了抗污染改性的目的.

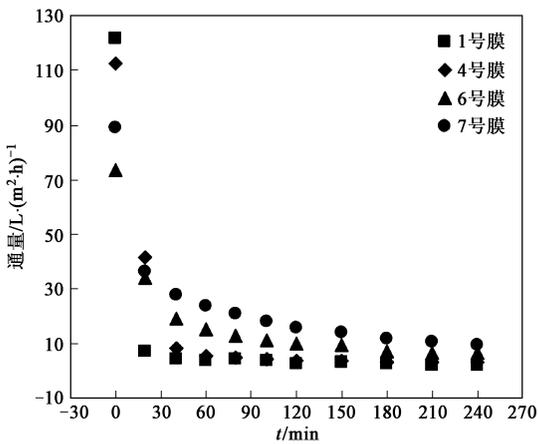


图 9 PVA-MS/PCDMs 在 SMBR 中的通量变化

Fig. 9 Evolution of PVA-MS/PCDMs flux versus time in the SMBR

EPS 扩散实验对 PVA-MS/PCDMs 的抗污染机制进行了更为深入的研究.图 10 为根据方程(5)拟合的 EPS 透过 PVA-MS/PCDMs 的线性扩散特性,利用其斜率求得 EPS 渗透性[DH],如图 11 所示.可以看出,4 号膜对 EPS 的渗透性最小,而 6 号和 7 号膜相对于 1 号基膜近似最大分离孔径减小了 70%~80%,但是对 EPS 的渗透性却分别提高了 48.6% 和 36.5%.这是由于 4 号膜孔道产生堵塞减小了分离孔径,但孔道纤维丝壁上绝大部分面积却没有吸附 PVA-MS,导致 EPS 极易在其纤维丝壁上产生吸附和

沉积,不利于扩散渗透.而 6 号和 7 号膜则由于在其孔道壁上吸附了大量的 PVA-MS,对 EPS 产生较强的静电排斥作用,减弱了对 EPS 的吸附,从而提高了对 EPS 的扩散渗透性能.即 PVA-MS/PCDMs 抗污染性的提高,认为主要是由于对 EPS 抗吸附性的增强.

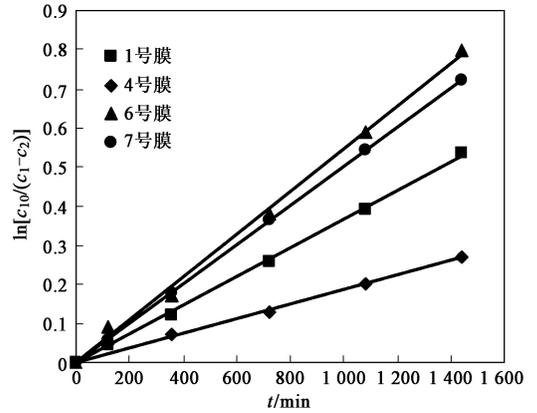


图 10 EPS 透过 PVA-MS/PCDMs 的扩散特性

Fig. 10 Diffusion properties of EPS through PVA-MS/PCDMs

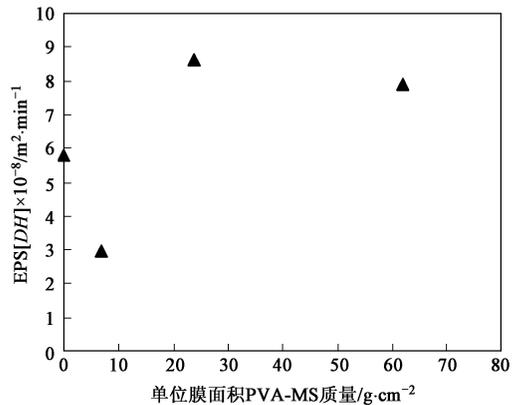


图 11 PVA-MS/PCDMs 对 EPS 的渗透性能

Fig. 11 Permeabilities of EPS through PVA-MS/PCDMs

3 结论

(1) 利用循环预涂工艺,以具有强亲水性和荷负电性的 PVA-MS 为预涂剂,廉价工业滤布为基膜,制备出了 PVA-MS/PCDMs,其清水过滤阻力介于 0.64 × 10¹⁰ ~ 3.84 × 10¹⁰ m⁻¹,具有良好的渗透性;当 PVA-MS 预涂量 ≥ 23.9 g·m⁻² 时,可达到微滤分离水平.

(2) PVA-MS/PCDMs 的亲水性随预涂量的增加而增强,动态接触角由基膜的 118.25° 降低到预涂量为 61.9 g·m⁻² 时的 61.52°;预涂量为 15.7 g·m⁻² 的 PVA-MS/PCDMs 的膜面相对 Zeta 电位值,在 20 °C, pH

为 $8 \pm 0.2, 0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KCl 溶液的测试条件下利用流动电位法测定可达 -36.4 mV 。

(3) PVA-MS/PCDMs 在 SMBR 中的通量衰减变化和其对 EPS 的扩散渗透性[DH]显示, 当 PVA-MS 预涂量在 $23.9 \sim 61.9 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$ 时, 提高了其抗污染性。为 PVA-MS/PCDMs 在 SMBR 中的实际应用奠定了基础。

参考文献:

- [1] Owen G, Bandi M, Howell J A, *et al.* Economic assessment of membrane processes for water and wastewater treatment [J]. *J Memb Sci*, 1995, **102**: 77-91.
- [2] Noor M J M M, Ahmadun F R, Mohamed T A, *et al.* Performance of flexible membrane using kaolin dynamic membrane in treating domestic wastewater [J]. *Desalination*, 2002, **147**(1-3): 263-268.
- [3] 张捍民, 乔森, 叶茂盛, 等. 预涂动态膜生物反应器处理生活污水试验研究[J]. *环境科学学报*, 2005, **25**(2): 249-253.
- [4] Cai B, Ye H, Yu L. Preparation and separation performance of a dynamically formed MnO_2 membrane [J]. *Desalination*, 2000, **128**(3): 247-256.
- [5] Altman M, Semiat R, Hasson D. Removal of organic foulants from feed waters by dynamic membranes [J]. *Desalination*, 1999, **125**(1-3): 65-75.
- [6] 徐寅汇, 武小鹰, 吕少虹, 等. 动态陶瓷膜的制备及应用研究[J]. *水处理技术*, 2003, **29**(3): 134-136.
- [7] Hernandez Rojas M E, Van Kaam R, Schetrite S, *et al.* Role and variations of supernatant compounds in submerged membrane bioreactor fouling [J]. *Desalination*, 2005, **179**(1-3): 95-107.
- [8] Lee W, Kang S, Shin H. Sludge characteristics and their contribution to microfiltration in submerged membrane bioreactors [J]. *J Memb Sci*, 2003, **216**(1-2): 217-227.
- [9] 李娜, 刘忠洲, 续曙光. 耐污染膜——聚乙烯醇膜的研究进展[J]. *膜科学与技术*, 1999, **19**(3): 1-7.
- [10] Wil n B M, Jin B, Lant P. The influence of key chemical constituents in activated sludge on surface and flocculating properties [J]. *Wat Res*, 2003, **37**(9): 2127-2139.
- [11] Sutherland I W. Exopolysaccharides in biofilms, flocs and related structures [J]. *Wat Sci Technol*, 2001, **43**(6): 77-86.
- [12] Song L, Elimelech M. Particle deposition onto a permeable surface in laminar flow [J]. *J Colloid Interf Sci*, 1995, **173**(1): 165-180.
- [13] Karg S T, Subramani A, Hoek E M V, *et al.* Direct observation of biofouling in cross-flow microfiltration: mechanisms of deposition and release [J]. *J Memb Sci*, 2005, **244**(1-2): 151-165.
- [14] 崔霞, 张捍民, 叶茂盛, 等. 新型动态膜预涂剂交联聚乙烯醇微球的制备及表征[J]. *环境科学*, 2008, **29**(4): 960-965.
- [15] 叶茂盛, 张捍民, 杨凤林, 等. 动态膜生物反应器中新型预涂剂的抗污染特性研究[J]. *环境科学*, 2007, **28**(11): 2494-2499.
- [16] 叶茂盛, 张捍民, 魏奇峰, 等. 利用边界层理论确定预涂动态膜生物反应器稳定曝气量的试验研究[J]. *环境科学*, 2006, **27**(10): 2003-2008.
- [17] Rodemann K, Staude E. Electrokinetic characterization of porous membranes made from epoxidized polysulfone [J]. *J Memb Sci*, 1995, **104**(1-2): 147-155.
- [18] Yang M C, Liu T Y. The permeation performance of polyacrylonitrile/polyvinylidene fluoride blend membranes [J]. *J Memb Sci*, 2003, **226**(1-2): 119-130.
- [19] Frolund B, Palmgren R, Keiding K, *et al.* Extraction of extracellular polymers from activated sludge using a cation exchange resin [J]. *Wat Res*, 1996, **30**(8): 1749-1758.
- [20] M^Lckel D, Staude E, Da^Lcin M, *et al.* Tangential flow streaming potential measurements: Hydrodynamic cell characterization and zeta potentials of carboxylated polysulfone membranes [J]. *J Memb Sci*, 1998, **145**(2): 211-222.
- [21] 汪猛, 吴礼光, 莫剑雄, 等. 平流式流动电位测试系统的研制[J]. *分析化学*, 2006, **34**(10): 1507-1510.
- [22] Lettmann C, M^Lckel D, Staude E. Permeation and tangential flow streaming potential measurements for electrokinetic characterization of track-etched microfiltration membranes [J]. *J Memb Sci*, 1999, **159**(1-2): 243-251.
- [23] Szymczyk A, Fievet P, Aoubiza B, *et al.* An application of the space charge model to the electrolyte conductivity inside a charged microporous membrane [J]. *J Memb Sci*, 1999, **161**(1-2): 275-285.