



# 陶瓷膜的膜污染机制与控制技术研究进展

杨 洁<sup>1</sup>, 李旋坤<sup>1</sup>, 李光辉<sup>1</sup>, 饶品华<sup>1</sup>, 郭 健<sup>2</sup>

(1. 上海工程技术大学化学化工学院, 上海松江 201620;

2. 山东赛利科膜科技有限公司, 山东潍坊 262500)

**[摘要]** 无机陶瓷膜具有通量高、耐化学腐蚀性强、使用寿命长等特点,目前在工业废水处理领域正得到越来越多的应用。然而,膜污染问题是影响陶瓷膜运行效率的重要因素之一,是限制其在实际工程中应用的关键。因此,研究陶瓷膜的膜污染机制,并开发针对陶瓷膜膜污染的控制技术可有效解决其工程应用中出现的问题。总结归纳了陶瓷膜膜污染的形成机制,重点梳理了近年来与膜污染控制技术相关的研究进展,可为解决陶瓷膜工程应用中出现的问题提供新思路。

**[关键词]** 陶瓷膜;膜污染;功能化

**[中图分类号]** X703 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-829X(2023)05-0009-07

## Research progress of ceramic membrane fouling mechanism and control technology

YANG Jie<sup>1</sup>, LI Xuankun<sup>1</sup>, LI Guanghui<sup>1</sup>, RAO Pinhua<sup>1</sup>, GUO Jian<sup>2</sup>

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Shanghai University of Engineering Science, Songjiang 201620, China; 2. Shandong Silicon Membrane Technology Co., Ltd., Weifang 262500, China)

**Abstract:** In recent years, application of inorganic ceramic membrane in the field of industrial wastewater treatment is growing rapidly due to its high flux, strong chemical corrosion resistance and long service life. However, the fouling of ceramic membrane is the main factors affecting the operation efficiency, which is the key restriction of membrane technology in actual project. Therefore, the exploration of membrane fouling mechanism and development of the corresponding fouling control strategies is necessary to for the engineering application of ceramic membrane. The general membrane fouling formation mechanism was summarized. Besides, recent research progresses of fouling control for ceramic membrane were also concluded. It is hoped to provide a new idea for solving the problems in the application of ceramic membrane engineering

**Key words:** ceramic membrane; membrane fouling; functionalization

膜分离技术可高效实现物质分子水平的分离,是目前水处理技术的重要发展方向<sup>[1]</sup>。相较于传统高分子膜,陶瓷膜具有亲水性佳、化学及热稳定性好、以及机械强度高优势,在复杂工况工业污水处理方面已得到广泛使用<sup>[2]</sup>。虽然商业化陶瓷膜初期成本比同类有机膜高,但陶瓷膜具有更长的使用寿命及更低的维护成本,因此在水处理领域越来越受到市场的青睐<sup>[3]</sup>。

由于水体中通常存在颗粒、胶体以及生物大分

子等物质,因此在膜分离过程中往往会产生浓差极化、滤饼层堵塞与膜孔堵塞等膜污染问题<sup>[4]</sup>,是导致膜法水处理效率下降的主要原因,严重的膜污染甚至会影响膜材料的使用寿命。传统膜污染控制方法主要包括水体预处理、水力反冲洗<sup>[5]</sup>以及化学清洗<sup>[6]</sup>等措施。近年来,越来越多的研究者通过陶瓷膜表面改性制备了催化陶瓷膜,实现了膜分离与高级氧化技术的耦合,通过强氧化性自由基降解膜污染物。亦或通过导电材料在膜层上的负载,利用电

**[基金项目]** 山东省自然科学基金青年项目(ZR2021QE223);地方院校能力建设项目(21010501400)

场力作用或电氧化技术实现膜污染物的去除<sup>[7]</sup>。笔者首先总结了陶瓷膜污染的形成机理,随后重点对膜污染控制技术相关的研究进展进行了梳理,可为解决陶瓷膜工程应用中的问题提供新思路。

## 1 陶瓷膜污染的形成机制

### 1.1 膜污染物及其污染机制

在利用陶瓷膜处理地表水及污水厂二级出水等工程的应用过程中,水体中的天然有机物(NOM)是造成不可逆污染的重要因素<sup>[8]</sup>。NOM是在自然条件下由生物残体分解所产生的一系列结构复杂的有机化合物,其主要成分可分为蛋白质、腐殖质与聚多糖<sup>[9]</sup>。近年来,上述三类NOM形成膜污染的机制及相关影响因素正得到越来越多的关注。

腐殖质主要存在于天然地表水与城市污水中,其芳香环上存在大量羟基与酚羟基,因此在中性条件下腐殖质分子因解离而带负电荷<sup>[10]</sup>。S. J. LEE等<sup>[4]</sup>分别对比了腐殖酸(HA)在陶瓷膜与高分子膜表面的污染特性,研究发现HA可吸附在亲水性的陶瓷膜表面,从而造成膜的亲水性下降。同时,相较于高分子膜,HA更容易在陶瓷膜表面形成滤饼层污染,使得膜通量快速降低。L. DE ANGELIS等<sup>[11]</sup>研究了水中有机物浓度对氧化铁陶瓷膜分离性能的影响,研究发现HA在陶瓷膜表面的聚集造成了膜孔的完全堵塞。当pH为7时,氧化铁陶瓷膜表面与HA均带负电荷因而产生排斥,HA的累积使得过滤液与陶瓷膜之间形成疏水性界面,进而降低了膜的分离效率。

水中蛋白质的来源主要由水中微生物代谢所产生以及人类活动所排放<sup>[9]</sup>。蛋白质在水中往往呈现出胶体的特性,粒径介于1~100 nm之间,并可通过静电力与水合作用力吸附于膜孔中,是造成陶瓷膜不可逆膜污染的重要物质。S. FAKHFAKH等<sup>[12]</sup>研究了牛血清蛋白对膜污染的影响,发现蛋白质在等电点( $\text{pH}_{\text{zpc}}=4.7$ )时具有较强的疏水性,因此当过滤液pH接近4.7时,膜污染显著加剧。其次,研究发现由离子强度增加所带来的胶体双电层压缩也会显著降低蛋白质分子之间的排斥力,使蛋白质分子团聚从而加剧在陶瓷膜孔道内的沉积。Yining WANG等<sup>[13]</sup>将不同种蛋白质进行混合,并评价了其对 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷膜的膜污染效应。研究发现,当滤液pH处于2种蛋白质的等电点之间时,2种蛋白质因带不同电

荷而发生静电吸引,此时相对于单蛋白质体系膜污染情况显著加剧。

天然水体中的多糖主要来源于生物的分泌物或残片,其次现代社会的生产与生活废水也正成为水体中多糖的重要来源。多糖类物质在天然水体pH条件下通常带负电荷<sup>[9]</sup>,在实验研究中常用海藻酸钠作为多糖类物质的代表物来研究其造成的膜污染效应。Dong CHEN等<sup>[14]</sup>分别研究了海藻酸钠对 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 超滤和微滤陶瓷膜的污染行为,研究发现在中性水环境中海藻酸钠显著加剧了陶瓷膜的污堵。经过分析,研究选用的陶瓷膜在中性水环境中表面带正电荷,与带负电荷的海藻酸钠发生静电吸引从而造成了严重的膜污染现象。F. ARNDT等<sup>[15]</sup>利用核磁共振(MRI)技术进一步揭示了以海藻酸钠为代表的多糖类物质在陶瓷膜表面形成污染的机制。研究发现海藻酸盐通过静电作用吸附在膜表面后,水体中的 $\text{Ca}^{2+}$ 会进一步通过架桥作用促进海藻酸盐在膜表面形成致密的凝胶层,从而加剧膜的水力不可逆污染。但P. VAN DEN BRINK等<sup>[16]</sup>的研究发现 $\text{Ca}^{2+}$ 与海藻酸钠的络合会减轻其在膜表面的静电吸附从而缓解膜污染。因此,以海藻酸钠为代表的多糖类物质其具体膜污染机理还需深入研究。

### 1.2 影响陶瓷膜污染效应的其他因素

膜材料的理化性质及膜分离工艺条件等因素对膜污染的影响也十分显著。陶瓷膜的理化特性如表面粗糙度、孔径与孔径分布、表面电性等能直接影响膜污染物分子与膜表面的相互作用。董亚帅等<sup>[17]</sup>发现随着膜表面粗糙度的增加,污染物的吸附虽然也会增强,但同时增强的膜表面扰动有效阻碍了污染物在膜表面的沉积,从而减少了膜孔对污染物的机械截留,减轻了膜孔堵塞。根据达西定律,膜通量通常随着膜孔径的增加而增大。但是在微滤膜的的实际应用中,微滤膜孔径的增大有利于膜污染物的吸附,从而造成膜孔窄化及通量的快速下降。而对于超滤与纳滤过程,由于膜孔径相对较小,污染物难以直接进入膜孔,因而膜污染更多地以浓差极化与滤饼层污染的形式出现<sup>[18]</sup>。此外,由于材料的差异,不同种类膜在同等pH和离子强度等条件下的进料液中呈现不同的表面电荷,进而影响膜污染物分子与膜表面的静电作用,从而加剧或减缓膜污染的程度<sup>[18]</sup>。

陶瓷膜运行过程中的工艺条件如过滤方式(死端或错流过滤)、料液温度以及操作压力等会对膜的污染情况产生重要影响。死端过滤过程中,溶剂和溶质的运动方向均与膜面垂直,随着过滤体积的增加,膜污染的累积造成膜分离性能下降,需要周期性清洗来恢复膜通量。错流过滤过程中,被截留溶质的运动方向与膜表面相切,水力剪切力可缓和污染物在膜表面的沉积,从而减缓滤饼层的形成。温度的增加可降低进料液的黏度从而提高膜的通量,并有利于污染物的扩散,从而减轻由浓差极化现象造成的膜污染。增大操作压力可在过滤初期提升水的通量,但同时也会加速浓差极化及滤饼层污染的形成,不利于膜组件的长期稳定运行。

## 2 陶瓷膜污染控制技术

### 2.1 膜前预处理

对进料液进行膜前预处理,可有效减轻过滤过程中的膜污染,常见的膜前预处理方法有吸附、混凝以及预氧化等。对进料液进行吸附预处理的主要方式是利用粉末活性炭(PAC)吸附水体中的溶解性有机物,同时PAC在膜表面形成的滤饼层可减少不可逆膜污染物与膜表面及膜孔内的接触。但是对于PAC能否有效降低膜的不可逆污染目前还存在争议,有研究表明PAC对分子质量小于300 u的膜污染物吸附效率较低,而此类膜污染物堵塞膜孔后往往形成水力不可逆的膜污染。其次,PAC与水体溶解性微生物产物(SMP)结合后,通过金属离子的架桥作用在膜表面形成复合滤饼层,反而加重了膜污染。最后,由于回收利用较为困难,PAC吸附作为膜前预处理手段尚未得到广泛应用<sup>[19]</sup>。

混凝法膜前预处理技术通过混凝剂的加入,使进料液中的胶体和悬浮物形成较大絮体,从而达到缓解膜污染和提升出水水质的目的。在一项超滤膜应用于污水厂二级出水回用的研究中,J. CITULSKI等<sup>[20]</sup>利用明矾与氯化铁对污水进行了膜前混凝预处理。研究发现混凝过程有效降低了水体的总悬浮固体(TSS),可有效降低运行期间跨膜压差(TMP)来缓解膜污染。但混凝药剂投加量随原水波动较大,投加量过大会导致残余混凝剂加重膜污染。

膜前预氧化是利用液氯、臭氧、高锰酸钾等强氧化剂对进料液进行氧化处理,该过程可有效降低水体有机负荷并抑制微生物的生长,从而延缓膜污染

的产生。Zilong SONG等<sup>[21]</sup>利用膜前臭氧预氧化对污水二级出水有机物(EfOM)进行降解,研究发现臭氧预氧化相较于原位臭氧氧化对膜污染的缓解效果更佳。但由于臭氧预氧化无法完全矿化污染物,有机大分子分解产生的小分子有机物更容易进入膜的孔道内,从而加剧膜的不可逆污染和后续膜清洗难度。Xiaoxiang CHENG等<sup>[22]</sup>利用 $\text{Fe}^{2+}$ /过一硫酸盐(PMS)工艺对进料液进行了膜前预处理。研究发现,PMS活化后产生的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 可以有效降解水中的有机物,降低水体的DOC与 $\text{UV}_{254}$ 。对于水体中以阿特拉津(ATZ)和磺胺二甲基嘧啶(SMT)为代表的有机污染物,膜前预处理后降解率可以达到76%和82%。除此之外, $\text{Fe}(\text{II})$ 在反应过程中转化为 $\text{Fe}(\text{III})$ ,进而形成的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体通过电性中和和网捕卷扫作用进一步降低了水体中的有机负荷及颗粒物含量。相较于臭氧预氧化, $\text{Fe}^{2+}$ /PMS工艺能够显著降低膜的不可逆污染及出水中的有机质含量,但该方法对于微量有机物的去除效果还有待提高,残留的 $\text{SO}_4^{2-}$ 也可能影响出水的水质。

### 2.2 陶瓷膜表面改性

膜表面的粗糙度、亲疏水性、荷电以及官能团均能影响膜污染物与膜表面的相互作用。膜改性是通过表面接枝、表面涂覆与溶胶凝胶法等手段,实现对膜的表面粗糙度、亲疏水性、荷电及官能团种类进行调控,从而减弱污染物在膜表面的沉积,实现控制膜污染的目的<sup>[23]</sup>。笔者归纳整理了一些常见的陶瓷膜表面改性方法,并对其效果进行了概述,结果如表1所示。

S. YEU等<sup>[24]</sup>通过表面接枝聚乙二醇的手段提高了 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜的亲水性,显著改善了疏水性有机物造成的膜污染。Qilin GU等<sup>[27]</sup>通过在 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷膜表面沉积超薄 $\text{SiO}_2$ 层,改善了陶瓷膜的亲水性及表面粗糙度,从而降低了污染物在膜表面的吸附,改善了 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷膜运行过程中的膜污染问题。Fei WANG等<sup>[29]</sup>通过溶胶凝胶法对 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷膜进行表面负载,形成的 $\text{SiO}_2$ 层通过静电排斥作用显著缓解了腐殖酸引起的膜污染现象,膜改性后通量损失率从66%减少到26%。

虽然膜表面改性对膜污染的缓解效果显著,但膜表面的接枝与涂覆会造成膜孔径一定程度上的窄化,从而降低膜的渗透通量。因此,在今后的膜表面



表1 陶瓷膜表面改性

Table 1 Surface modification of ceramic membrane

改性方法	改性材料	污染物	陶瓷膜种类	性能	参考文献
表面接枝	聚乙二醇(PEG)	牛血清蛋白(BSA)	Anopore膜, MF	亲水性提高, 膜污染下降25%	[24]
	格式试剂 甲基接枝	合成有机废水	TiO <sub>2</sub> 膜, NF/UF	亲水性提高, 膜污染下降90%, 膜通量为初始膜的1/2	[25]
	中性有机硅烷	蒸汽辅助重力泄油排水(SAGD)	TiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 膜, MF	降低改性膜表面电势, 水通量提高了1倍	[26]
表面涂覆	SiO <sub>2</sub> , ID-CD	HA	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 膜, MF	亲水性改善, 膜面带负电, 通量恢复率为93.7%	[27]
	FeO <sub>x</sub> , $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NOM	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 膜, UF	在SUVA的过滤水体下, 具有良好的抗污染能力	[28]
溶胶凝胶	SiO <sub>2</sub>	HA	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 膜, MF	膜孔径窄化, 膜通量下滑; 表面带负电荷, 抗污性能提高	[29]
	TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub>	HA	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 膜, MF	优异的抗污染性能, 具备光催化能力	[30]

改性研究中,在改善膜污染的同时,如何维持膜的高通量运行也需要重点考虑<sup>[23]</sup>。

### 2.3 陶瓷膜功能化

近年来,为了解决陶瓷膜应用过程中的膜污染问题,越来越多的研究者开始关注陶瓷膜的功能化<sup>[31]</sup>。通过将催化剂掺杂或负载于陶瓷膜表面或膜层内部,耦合高级氧化技术对膜孔道内的污染物进行在线降解,是当前陶瓷膜功能化领域的研究重点。近年来,将导电材料负载于陶瓷膜表面或膜层内部,通过电迁移作用抑制膜污染物在膜层上的沉积,或通过电化学氧化作用降解膜污染物的相关研究正逐渐成为热点。

#### 2.3.1 基于高级氧化技术的膜污染控制

高级氧化技术可以产生具有强氧化能力的羟基自由基( $\cdot\text{OH}$ ),在高温高压、电、声、光辐照、催化剂等反应条件下,使大分子难降解有机物发生氧化降解。主要的高级氧化技术可分为光化学氧化、臭氧氧化、电化学氧化、Fenton氧化、过硫酸盐氧化等,近年来上述高级氧化工艺也被广泛应用于膜污染的控制研究中。作为当前市场上最成熟的光催化剂,纳米TiO<sub>2</sub>也已被应用于陶瓷膜的功能化研究<sup>[32]</sup>。1992年, J. SABATE等<sup>[33]</sup>率先开始研究TiO<sub>2</sub>陶瓷膜的光催化效果,并实现了陶瓷膜对Cr(VI)的光还原。但与TiO<sub>2</sub>悬浊液相比,膜催化Cr(VI)转化为Cr(III)的效率较弱。R. GOEI等<sup>[34]</sup>研究了具有光催化性能的多孔TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>复合陶瓷膜的抗污染性能,研究发现在有无紫外光照条件下,等体积过滤后该复合陶瓷膜的通量下降率分别为16.5%和42%,表明该陶瓷膜在紫外光照下可有效缓解膜污染。K. SZYMANSKI等<sup>[10]</sup>也通过溶胶凝胶法将TiO<sub>2</sub>负载在陶瓷膜表面,并利用UV-C(1.54 W/m<sup>2</sup>)为光源研

究了该催化膜对腐殖酸类膜污染物的控制效果。研究发现,当陶瓷膜上TiO<sub>2</sub>负载量为1.5 kg/m<sup>3</sup>时,经过2 h光照对腐殖酸的去除率和矿化率分别达到95%和70%。且在连续300 h的运行过程中,膜通量的下降速率得到显著缓和。虽然光催化具有绿色环保、不使用额外氧化剂的优点,但基于光催化的膜污染控制技术仍受到污水水质、光利用效率以及催化剂活性等多方面的限制,因此该技术目前尚多停留在实验室研究层面。

臭氧具有很强的氧化性,标准氧化还原电位为2.07 V,然而臭氧对有机物的直接氧化反应较慢并且具有选择性。在催化剂的作用下,臭氧在水中容易被分解并通过链反应产生 $\cdot\text{OH}$ (氧化还原电位为2.80 V)。近年来陶瓷膜分离和催化臭氧化技术的联用正得到越来越多的研究。Wenjie LEE等<sup>[35]</sup>利用溶胶-凝胶法制备了CeO<sub>x</sub>和MnO<sub>x</sub>共负载的陶瓷膜,实现了陶瓷膜分离和催化臭氧化技术的联用。研究发现,金属氧化物催化位点增强了膜表面O<sub>3</sub>的分解,促进了 $\cdot\text{OH}$ 的生成,对水中的双酚A(BPA)、苯并三唑(BTZ)与氯贝酸(CA)等微污染物起到了降解作用。Yang GUO等<sup>[36]</sup>利用柠檬酸溶胶-凝胶法制备的CuMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>陶瓷膜被证实可有效催化臭氧分解并产生大量的 $\cdot\text{OH}$ 、 $\cdot\text{O}_2^-$ 和H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>等活性氧物种。该陶瓷膜与臭氧的耦合工艺对紫外吸收剂BP-3的降解率达到34%,同时对水中EfOM造成的膜污染具有良好的降解效果,臭氧曝气30 min后膜的通量恢复率可达99%。T. FUJIOKA等<sup>[37]</sup>利用臭氧水溶液直接对污染后的催化改性陶瓷膜进行反冲洗,发现反冲洗2 min即可去除膜污染物,恢复97%的膜通量。

Fenton氧化技术是利用Fe<sup>2+</sup>活化H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>产生强氧化性的 $\cdot\text{OH}$ ,从而实现污染物高效降解的一种高级

氧化工艺。Shengyin TANG等<sup>[38]</sup>通过利用Fenton法对被EfOM污染的超滤膜进行清洗,研究发现含1.5% $\text{H}_2\text{O}_2$ 和124 mg/L  $\text{Fe}^{2+}$ 的Fenton清洗液对水力可逆污染与不可逆污染都具有良好的去除效果。L. DE ANGELIS等<sup>[39]</sup>制备了负载 $\text{FeO}_x$ 的陶瓷膜,经过NOM污染后,分别对膜片进行水力清洗、酸洗、碱洗以及 $\text{H}_2\text{O}_2$ 清洗。研究发现, $\text{H}_2\text{O}_2$ 清洗对膜通量的恢复率达到97%,是酸洗及碱洗的2倍以上,是水力清洗的4倍以上。经过4次过滤/清洗循环后,膜通量仍可维持在原膜通量的97%以上。虽然很多研究证实了Fenton清洗液对膜的通量恢复起到了良好效果,但Fenton反应产生的铁泥需要后续处理。其次,铁泥及膜污染物降解产生的二次产物有加重膜污染的可能性,因此基于Fenton法的膜污染控制技术在实际应用过程中并未被推广。

过硫酸盐经过活化可以产生 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 自由基,与 $\cdot\text{OH}$ 相比, $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 具有受pH影响范围小、选择性强、半衰期长等优点,是近年来备受关注的高级氧化工艺之一。Suona ZHANG等<sup>[7]</sup>通过先抽滤后煅烧的方法将 $\text{MnO}_2$ - $\text{Co}_3\text{O}_4$ 纳米粒子负载于 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷膜上,并研究了过硫酸盐高级氧化工艺对膜上NOM的处理效率。研究发现,陶瓷膜在10 mmol/L的PMS溶液中浸泡清洗2 h后,膜通量恢复率达到100%,多次重复后膜通量的恢复率仍可保持稳定。Qi ZHAO等<sup>[40]</sup>将 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{Mn}_3\text{O}_4$ 、 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 、 $\text{CuO}$ 与 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 等金属氧化物负载于超滤陶瓷膜表面膜层并用来过滤阿尔新蓝染料废水,当膜通量下降一定程度后研究了上述功能化陶瓷膜活化PMS去除膜污染物的性能。研究表明负载 $\text{MnO}_2$ 的陶瓷膜对PMS具有最佳的活化效果,清洗后膜通量恢复率达75.3%。该研究还指出,在污染物降解及膜通量恢复过程中自由基途径及非自由基途径均存在,其中 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 转化为 $\cdot\text{O}_2^-$ 从而降解污染物是膜污染缓解的主要机制。虽然研究证明利用膜层负载催化剂活化过硫酸盐在膜污染的去除上取得了良好效果,然而活化过程通常依靠过渡金属氧化物,膜层上重金属不同程度的浸出不仅仅造成催化性能的下降,随之而来的生态毒性问题也无法忽视。为克服催化剂在膜层上的稳定性问题,Hong WU等<sup>[41]</sup>通过一步球磨烧结法将 $\text{MnO}_2$ 直接烧结在 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷膜基体中。其中的球磨工艺使 $\text{MnO}_2$ 均匀地分散于 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 基体中,因此在低负载量(1.67%)下

也可在2 h内使4-羟基苯甲酸(HBA)的降解率达到100%,且经过6次循环利用膜的催化性能维持稳定,未检测出 $\text{Mn}^{2+}$ 浸出。综上所述,在保持功能化膜对过硫酸盐高效活化的同时,如何维持催化性能的稳定,控制重金属的溶出以及提升膜的重复利用性将成为未来研究的重点。

### 2.3.2 电驱膜污染控制

传统上膜污染的清除主要依靠水力反冲及化学清洗,虽然近年来高级氧化法在膜污染控制过程中技术日趋成熟,但依然无法完全实现膜污染控制过程中的膜组件连续运行。为提升膜组件的运行效率,近年来利用电化学反应或电泳效应等手段控制膜污染的研究正逐步增多。Shuo WEI等<sup>[42]</sup>通过交联涂覆碳纳米管分散体(CNT)的方式制备了 $\text{CNTs}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷膜。在过滤10 mg/L腐殖酸溶液和天然水库水时,施加-2.0 V电压后膜的渗透通量分别为未通电时的1.8倍和1.78倍。Xinfei FAN等<sup>[43]</sup>通过交联涂覆CNT分散体得到了 $\text{CNTs}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷膜,随后将其应用于天然水的过滤。在+1.0 V和-1.0 V的交流电下,膜的渗透通量较未通电时高出1.5倍,膜通量的提升被归因于导电膜层对水中NOM的静电排斥、电化学氧化与电迁移三方作用协同。Ping GENG等<sup>[44-45]</sup>首先将 $\text{TiO}_2$ 负载于 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷膜表面,经过 $\text{H}_2$ (30%)/ $\text{N}_2$ 气氛下还原煅烧后制备出了具有较高电导率(>200 S/cm)及亲水性的Magneli相 $\text{Ti}_4\text{O}_7$ 电极修饰陶瓷膜。随后分别以油脂、腐殖酸与牛血清蛋白作为代表性膜污染物,研究了错流过滤下导电陶瓷膜的膜污染情况。研究发现,外加40 V电压下连续运行1 h后,Magneli相 $\text{Ti}_4\text{O}_7$ 电极修饰陶瓷膜膜通量下降率小于10%,相较于未修饰膜通量提高了40%,对油脂、腐殖酸和牛血清蛋白的截留率分别达到97.9%、96.2%和76.1%。电极化修饰后的陶瓷膜对腐殖酸与牛血清蛋白的截留率提升尤为显著,原始膜对两者的截留率仅为2.0%和18.1%。电极化修饰陶瓷膜抗污能力的提升主要是因为反向电迁移作用阻碍了带电荷膜污染物在膜上的沉积,其次通电条件下电化学氧化降解腐殖酸,降解率达到97%,促使截留率提高,但同时发现不通电情况下由蛋白质造成的不可逆膜污染难以在施加外加电压后恢复,错流电修饰膜对于不可逆膜污染缓解效果不佳。综上所述,在保持陶瓷膜原有功能的同时,将导

电材料负载于陶瓷膜表面或膜层内部,通过电迁移与电化学氧化作用抑制膜污染物在膜层上的沉积,将会成为未来研究的重点。

### 3 总结

陶瓷膜污染的类型与机制形式多样,但在膜实际应用过程中以蛋白质、腐殖质及多糖类为代表的天然有机物对陶瓷膜的不可逆污染起到了重要作用。对进料液进行吸附、混凝以及预氧化等膜预处理可有效减轻过滤过程中的膜污染。静电吸附作用是膜污染物分子在陶瓷膜及其孔道内附着的重要机制,通过表面接枝、表面涂覆与溶胶凝胶法等膜改性手段对膜的表面粗糙度、亲疏水性、荷电及官能团进行调控是减弱污染物在膜表面沉积的有效手段。此外,通过将催化剂掺杂或负载于陶瓷膜表面或膜层内部,结合高级氧化技术可实现对膜孔道内不可逆污染物的降解。近年来,将导电材料负载于陶瓷膜表面或膜层内部,通过电迁移作用抑制膜污染物在膜层上的沉积,或通过电化学氧化作用降解膜污染物的相关研究也为陶瓷膜的膜污染控制提供了新思路。

### 参考文献

- [1] 徐南平,高从堦,金万勤.中国膜科学技术的创新进展[J].中国工程科学,2014,16(12):4-9.  
XU Nanping, GAO Congjie, JIN Wanqin. Innovations of membrane science and technology in China[J]. Engineering Sciences, 2014, 16(12):4-9.
- [2] SAMAEI S M, GATO-TRINIDAD S, ALTAEE A. The application of pressure-driven ceramic membrane technology for the treatment of industrial wastewaters-A review[J]. Separation and Purification Technology, 2018, 200:198-220.
- [3] SUN Huifang, LIU Hang, WANG Siyu, et al. Ceramic membrane fouling by dissolved organic matter generated during on-line chemical cleaning with ozone in MBR[J]. Water Research, 2018, 146:328-336.
- [4] LEE S J, DILAVER M, PARK P K, et al. Comparative analysis of fouling characteristics of ceramic and polymeric microfiltration membranes using filtration models[J]. Journal of Membrane Science, 2013, 432:97-105.
- [5] VROMAN T, BEAUME F, ARMANGES V, et al. Critical backwash flux for high backwash efficiency: Case of ultrafiltration of bentonite suspensions[J]. Journal of Membrane Science, 2021, 620:118836.
- [6] PARK S, KANG J S, LEE J J, et al. Application of physical and chemical enhanced backwashing to reduce membrane fouling in the water treatment process using ceramic membranes[J]. Membranes, 2018, 8(4):110.
- [7] ZHAN UTIERREZ L, QI Fei, et al.  $\text{SO}_4^{2-}$ -based catalytic ceramic UF membrane for organics removal and flux restoration[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 398:125600.
- [8] ZHAO Yumeng, LU Dongwei, XU Chengbiao, et al. Synergistic oxidation-filtration process analysis of catalytic  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ -Tailored ceramic membrane filtration via peroxymonosulfate activation for humic acid treatment[J]. Water Research, 2020, 171:115387.
- [9] 刘艳静. 原水有机物组分(腐殖酸、蛋白质)对混凝及出水余铝影响的研究[D]. 西安:西安建筑科技大学, 2015.  
LIU Yanjing. Studies on effects of different organic matters in source water on coagulation process and residual aluminum [D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2015.
- [10] SZYMAŃSKI K, MORAWSKI A W, MOZIA S. Humic acids removal in a photocatalytic membrane reactor with a ceramic UF membrane[J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 305:19-27.
- [11] DE ANGELIS L, DE CORTALEZZI M M F. Ceramic membrane filtration of organic compounds: Effect of concentration, pH, and mixtures interactions on fouling [J]. Separation and Purification Technology, 2013, 118:762-775.
- [12] FAKHFAKH S, BAKLOUTI S, BAKLOUTI S, et al. Preparation, characterization and application in BSA solution of silica ceramic membranes[J]. Desalination, 2010, 262(1/2/3):188-195.
- [13] WANG Yining, TANG C Y. Fouling of nanofiltration, reverse osmosis, and ultrafiltration membranes by protein mixtures: The role of inter-foulant-species interaction [J]. Environmental Science & Technology, 2011, 45(15):6373-6379.
- [14] CHEN Dong, COLUMBIA M. Enzymatic control of alginate fouling of dead-end MF and UF ceramic membranes[J]. Journal of Membrane Science, 2011, 381(1/2):118-125.
- [15] ARNDT F, ROTH U, NIRSCHL H, et al. New insights into sodium alginate fouling of ceramic hollow fiber membranes by NMR imaging[J]. AIChE Journal, 2016, 62(7):2459-2467.
- [16] VAN DEN BRINK P, ZWIJNENBURG A, SMITH G, et al. Effect of free calcium concentration and ionic strength on alginate fouling in cross-flow membrane filtration[J]. Journal of Membrane Science, 2009, 345(1/2):207-216.
- [17] 董亚帅. 膜污染及再生机理研究[J]. 化工管理, 2020(4):80-81.  
DONG Yashuai. Study on membrane fouling and regeneration mechanism[J]. Chemical Enterprise Management, 2020(4):80-81.
- [18] ALRESHEEDI M T, BARBEAU B, BASU O D. Comparisons of NOM fouling and cleaning of ceramic and polymeric membranes during water treatment [J]. Separation and Purification Technology, 2019, 209:452-460.
- [19] 鄢忠森, 瞿芳术, 梁恒, 等. 超滤膜污染以及膜前预处理技术研究进展[J]. 膜科学与技术, 2014, 34(4):108-114.  
YAN Zhongsen, QU Fangshu, LIANG Heng, et al. A review on the ultrafiltration membrane pollution and pretreatment technology[J]. Membrane Science and Technology, 2014, 34(4):108-114.



- [20] CITULSKI J, FARAHBAKHS K, KENT F, et al. The impact of in-line coagulant addition on fouling potential of secondary effluent at a pilot-scale immersed ultrafiltration plant[J]. *Journal of Membrane Science*, 2008, 325(1): 311-318.
- [21] SONG Zilong, LI Yanning, WANG Zheng, et al. Effect of the coupling modes on EfOM degradation and fouling mitigation in ozonation-ceramic membrane filtration[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 394: 124935.
- [22] CHENG Xiaoxiang, LIANG Heng, DING An, et al. Application of Fe(II)/peroxymonosulfate for improving ultrafiltration membrane performance in surface water treatment: Comparison with coagulation and ozonation[J]. *Water Research*, 2017, 124: 298-307.
- [23] WU Siqu, HUA Xin, MA Baiwen, et al. Three-dimensional analysis of the natural-organic-matter distribution in the cake layer to precisely reveal ultrafiltration fouling mechanisms[J]. *Environmental Science & Technology*, 2021, 55(8): 5442-5452.
- [24] YE S, LUNN J D, RANGEL H M, et al. The effect of surface modifications on protein microfiltration properties of Anopore™ membranes[J]. *Journal of Membrane Science*, 2009, 327(1/2): 108-117.
- [25] MUSTAFA G, WYNS K, BUEKENHOUDT A, et al. Antifouling grafting of ceramic membranes validated in a variety of challenging wastewaters[J]. *Water Research*, 2016, 104: 242-253.
- [26] ATALLAH C, TREMBLAY A Y, MORTAZAVI S. Silane surface modified ceramic membranes for the treatment and recycling of SAGD produced water[J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2017, 157: 349-358.
- [27] GU Qilin, NG T C A, ZHANG Lei, et al. Interfacial diffusion assisted chemical deposition (ID-CD) for confined surface modification of alumina microfiltration membranes toward high-flux and anti-fouling[J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 235: 116177.
- [28] HARMAN B I, KOSEOGLU H, YIGIT N O, et al. The use of iron oxide-coated ceramic membranes in removing natural organic matter and phenol from waters[J]. *Desalination*, 2010, 261(1/2): 27-33.
- [29] WANG Fei, LEE J, HA J H, et al. Surface modification of alumina membranes via a Sol-gel process for antifouling properties[J]. *Materials Letters*, 2017, 191: 200-202.
- [30] LEE J, HA J H, SONG I H, et al. Facile surface modification of ceramic membranes using binary TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> for achieving fouling resistance and photocatalytic degradation[J]. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2019, 91(1): 198-207.
- [31] QU Xiaolei, ALVAREZ P J J, LI Qilin. Applications of nanotechnology in water and wastewater treatment[J]. *Water Research*, 2013, 47(12): 3931-3946.
- [32] RIAZ S, PARK S J. An overview of TiO<sub>2</sub>-based photocatalytic membrane reactors for water and wastewater treatments[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2020, 84: 23-41.
- [33] SABATE J, ANDERSON M A, AGUADO M A, et al. Comparison of TiO<sub>2</sub> powder suspensions and TiO<sub>2</sub> ceramic membranes supported on glass as photocatalytic systems in the reduction of chromium(VI)[J]. *Journal of Molecular Catalysis*, 1992, 71(1): 57-68.
- [34] GOEI R, DONG Zhili, LIM T T. High-permeability pluronic-based TiO<sub>2</sub> hybrid photocatalytic membrane with hierarchical porosity: Fabrication, characterizations and performances[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 228: 1030-1039.
- [35] LEE Wenjie, BAO Yueping, HU Xiao, et al. Hybrid catalytic ozonation-membrane filtration process with CeO<sub>x</sub> and MnO<sub>x</sub> impregnated catalytic ceramic membranes for micropollutants degradation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 378: 121670.
- [36] GUO Yang, SONG Zilong, XU Bingbing, et al. A novel catalytic ceramic membrane fabricated with CuMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> particles for emerging UV absorbers degradation from aqueous and membrane fouling elimination[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, 344: 1229-1239.
- [37] FUJIOKA T, NGHIEM L D. Fouling control of a ceramic microfiltration membrane for direct sewer mining by backwashing with ozonated water[J]. *Separation and Purification Technology*, 2015, 142: 268-273.
- [38] TANG Shengyin, ZHANG Lixun, PENG Yi, et al. Fenton cleaning strategy for ceramic membrane fouling in wastewater treatment[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2019, 85: 189-199.
- [39] DE ANGELIS L, DE CORTALEZZI M M F. Improved membrane flux recovery by Fenton-type reactions[J]. *Journal of Membrane Science*, 2016, 500: 255-264.
- [40] ZHAO Qi, LU Dongwei, JIANG Haicheng, et al. Peroxymonosulfate-based cleaning technology for metal oxide-coated ceramic ultrafiltration membrane polluted by Alcian Blue 8GX dye: Radical and non-radical oxidation cleaning mechanism[J]. *Journal of Membrane Science*, 2019, 573: 210-217.
- [41] WU Hong, XU Xinyuan, SHI Lei, et al. Manganese oxide integrated catalytic ceramic membrane for degradation of organic pollutants using sulfate radicals[J]. *Water Research*, 2019, 167: 115110.
- [42] WEI Shuo, DU Lei, CHEN Shuo, et al. Electro-assisted CNTs/ceramic flat sheet ultrafiltration membrane for enhanced antifouling and separation performance[J]. *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, 2021, 15(1): 11.
- [43] FAN Xinfei, ZHAO Huimin, QUAN Xie, et al. Nanocarbon-based membrane filtration integrated with electric field driving for effective membrane fouling mitigation[J]. *Water Research*, 2016, 88: 285-292.
- [44] GENG Ping, CHEN Guohua. Antifouling ceramic membrane electrode modified by Magnéli Ti<sub>4</sub>O<sub>7</sub> for electro-microfiltration of humic acid[J]. *Separation and Purification Technology*, 2017, 185: 61-71.
- [45] GENG Ping, CHEN Guohua. Magnéli Ti<sub>4</sub>O<sub>7</sub> modified ceramic membrane for electrically-assisted filtration with antifouling property[J]. *Journal of Membrane Science*, 2016, 498: 302-314.
- 【作者简介】 杨洁(1997—), 硕士研究生。电话: 13661960192, E-mail: petrayj@163.com。
- 【收稿日期】 2023-03-28(修改稿)