

抗污染超滤膜表面改性策略及性能提升研究

杨 灵 苗张明

宁波市城市排水有限公司 浙江 宁波 315040

摘 要：超滤膜污染问题制约了其广泛应用，膜表面改性成为提高抗污染性能的关键。本研究探讨了亲水改性策略与亲水-疏水纳米域构建策略，通过引入亲水性官能团、构建特殊微纳结构等手段，显著增强了膜的润湿性和抗污染能力。改性膜展现出优异的水通量、截留率及长期运行稳定性，为生物分离、水处理等领域提供了高效、绿色的分离技术解决方案。

关键词：抗污染；超滤膜表面改性策略；性能提升

引言：随着水资源短缺和环境污染问题的日益严重，高效、抗污染的超滤膜技术在水处理领域展现出巨大潜力。然而，膜污染仍是制约其广泛应用的关键因素。本研究聚焦于超滤膜表面改性策略，旨在通过创新方法提升膜的抗污染性能。通过深入探索亲水改性和亲水-疏水纳米域构建等策略，以期实现膜性能的优化，为水处理和生物分离等领域提供更具竞争力的技术选项。

1 超滤膜污染的类型与成因

1.1 膜表面电性及吸附引起的污染

膜表面电性及吸附作用是导致膜污染的重要机制之一。在溶液环境中，膜表面会因离子吸附、偶极取向及氢键等作用带上电荷，进而影响附近溶液中离子的分布。这种电荷效应不仅增加了溶质与膜表面的相互作用力，还促进了溶质在膜表面的吸附与积聚。（1）范德华力与表面化学键的形成：范德华力是普遍存在于分子间的一种弱相互作用力。当溶质分子靠近膜表面时，范德华力会促使分子在膜表面吸附。此外，若溶质分子与膜表面存在可形成化学键的官能团，则会发生化学吸附，这种吸附通常更为牢固，难以去除。（2）溶质在膜表面的浓度梯度与不可逆污染：在超滤过程中，溶剂分子透过膜的同时，大分子溶质被截留并在膜表面不断积累，形成浓度梯度。这种浓差极化现象导致膜表面溶质浓度远高于本体溶液，加剧了溶质在膜表面的吸附与沉积。长期累积下，这些吸附物可能形成难以去除的凝胶层，造成膜孔的堵塞和透水通量的显著下降。

1.2 膜表面孔隙的机械堵塞

机械堵塞是另一种常见的膜污染类型，主要由悬浮颗粒与大分子胶体在膜表面的沉积引起。（1）悬浮颗粒与大分子胶体的沉积：在超滤过程中，悬浮颗粒与大分子胶体因粒径大于膜孔而被截留。这些物质在膜表面不断沉积，形成一层致密的滤饼层，阻碍了溶剂分子的透

过。（2）膜孔堵塞与透水通量的衰减：随着滤饼层的增厚，膜孔逐渐被堵塞，有效膜孔径数量和孔径减少，导致透水通量显著降低。此外，膜孔内的吸附作用也可能导致孔壁内表面的污染，进一步加剧透水通量的衰减^[1]。

1.3 浓差极化现象

浓差极化现象是超滤过程中不可避免的物理过程，也是导致膜污染的重要因素。（1）溶质在膜面的积聚与凝胶层的形成：在超滤初期，溶质在膜表面的积聚尚不明显。但随着时间的推移，溶质浓度在膜表面逐渐升高，形成浓差极化层。当浓差极化达到一定程度时，溶质开始在膜表面析出，形成凝胶层。（2）临界压力与透过通量的关系：凝胶层的形成对膜的透水通量具有显著影响。在临界压力以下，随着操作压力的增加，透水通量近似直线上升。但当压力超过临界值时，凝胶层的可压缩性导致膜通量不再增加，甚至可能因凝胶层的压实而降低。

2 超滤膜表面改性策略

2.1 亲水改性策略

亲水改性通过增加膜表面的亲水性官能团，降低与污染物的非特异性相互作用，从而提高膜的抗污染性能。

2.1.1 亲水性材料的选择与改性方法

（1）聚乙烯醇缩丁醛（PVB）膜的酸催化水解改性：PVB膜因其良好的成膜性和机械强度而被广泛应用。通过酸催化水解处理，PVB膜表面的酯键发生水解，生成羟基，从而提升膜的亲水性。该方法操作简便，且能有效增加膜表面的羟基含量，进而减小接触角，增强润湿性。然而，水解程度需严格控制，以避免过度水解导致的膜结构破坏。（2）聚醚砜（PES）膜的PVA吸附改性：聚乙烯醇（PVA）是一种高度亲水的聚合物，通过吸附或涂覆的方式将其引入PES膜表面，可以显著提升膜的亲水性。PVA分子链中的羟基与水分子形成氢

键,形成一层致密的亲水层,有效阻挡污染物的吸附。该方法成本相对较低,且易于实施,但需注意PVA层的长期稳定性和耐化学性^[2]。(3)含有聚乙二醇(PEG)链段的梳状共聚物改性:PEG链段具有优异的亲水性和生物相容性,将其作为侧链引入梳状共聚物中,再通过化学键合或物理吸附的方式将其固定于膜表面,可以形成持久稳定的亲水层。PEG链段在膜表面形成水合层,有效排斥污染物,同时保持较高的透水通量。该方法改性效果显著,但合成梳状共聚物的过程相对复杂,成本较高。

2.1.2 亲水性增强对膜污染的影响

(1)膜表面羟基含量与接触角的变化:亲水改性后,膜表面的羟基含量显著增加,接触角相应减小,膜表面更加亲水。这种变化有利于减少溶质与膜表面的相互作用力,降低污染物的吸附倾向。(2)机械强度与孔隙率的保持:在亲水改性过程中,需确保膜的机械强度和孔隙率不受影响。合理的改性方法可以在增强亲水性的同时,保持膜的原有结构,从而确保透水通量和机械强度的稳定。(3)抗污染性能的提升:亲水改性后,膜表面的亲水性增强,有效减少了污染物的吸附和积聚。实验结果表明,改性膜的透水通量恢复率和抗污染性能均显著提高,延长了膜的使用寿命,降低了清洗频率和运行成本。

2.2 亲水-疏水纳米域构建策略

亲水-疏水纳米域构建策略通过在膜表面引入亲水和疏水区域,形成特殊的微纳结构,以实现了对污染物的有效排斥和释放。

2.2.1 原位生长亲水-疏水纳米域的原理与方法

(1)有机自由基引发的界面聚合技术:该技术利用有机自由基引发剂在膜表面引发单体聚合,通过精确控制单体种类和聚合条件,可以在膜表面原位生长出具有亲水或疏水性的纳米域。这种方法可以灵活调控纳米域的大小、形状和分布,从而实现对膜性能的精细调控。(2)交联剂与亲水、疏水单体的选择:交联剂的选择对于纳米域的形成和稳定性至关重要。通过选择合适的交联剂和亲水、疏水单体,可以确保纳米域在膜表面的牢固固定,同时保持其特殊的微纳结构。此外,单体的选择还需考虑其对膜性能的影响,如透水通量、机械强度和抗污染性能等。(3)UV照射下的聚合反应:UV照射可以提供足够的能量激发自由基引发剂,加速聚合反应进程。在UV照射下,单体分子在膜表面迅速聚合形成纳米域,同时交联剂的作用使纳米域更加稳定。这种方法具有操作简便、反应快速和易于控制等优点,适用于大规模工业化生产^[3]。

2.2.2 亲水-疏水纳米域对膜性能的影响

(1)膜表面微观结构与光滑度的变化:亲水-疏水纳米域的构建改变了膜表面的微观结构,使其更加粗糙和复杂。这种变化增加了膜表面的比表面积和润湿性,有利于减少污染物的吸附点。同时,纳米域的形成还能在一定程度上增加膜表面的光滑度,降低摩擦阻力,有利于透水通量的保持。(2)化学交联与官能团的鉴定:通过化学交联作用,亲水-疏水纳米域能够牢固地固定于膜表面。利用红外光谱、X射线光电子能谱等先进分析手段,可以对纳米域中的官能团和化学键进行精确鉴定。这些分析结果有助于深入理解纳米域与膜性能之间的关系,为后续的膜性能优化提供理论支持。(3)抗污染性与污染物释放能力的增强:亲水-疏水纳米域的引入显著提升了膜的抗污染性能。由于纳米域的亲水性和疏水性差异,它们能够在膜表面形成一层特殊的微环境,有效排斥和分散污染物。当污染物试图在膜表面沉积时,亲水纳米域会提供强大的排斥力,阻止污染物的吸附;而疏水纳米域则能减少污染物与膜表面的接触面积,进一步降低污染程度。此外,纳米域之间的微小间隙允许部分污染物在膜表面滚动而非停留,这有助于减少污染物的积聚和膜孔堵塞。实验结果表明,改性后的超滤膜在处理含油废水、蛋白质溶液等体系时,表现出更高的抗污染性能和更强的污染物释放能力。

3 改性超滤膜的性能提升研究

3.1 改性超滤膜的分离性能

(1)改性前后膜的水通量与截留率。改性超滤膜的核心优势之一在于其能够显著提高水通量与截留率,这是衡量膜分离性能的关键指标。在改性过程中,通过引入亲水性官能团、构建纳米级通道或调整膜孔径分布等手段,可以有效降低膜的水阻力,增加水分子的透过速率,从而提升水通量。同时,改性还能增强膜对特定目标物质的截留能力,如对蛋白质、细菌或病毒的拦截效率,确保出水水质的安全与纯净。实验数据表明,经过亲水性改性的超滤膜,其水通量相比未改性膜可提高20%-50%,而特定污染物的截留率则可达95%以上。这一提升不仅提高了膜的使用效率,还降低了运行能耗,为实现绿色、高效的分离过程提供了可能。(2)不同操作条件下的性能稳定性。在实际应用中,超滤膜的性能往往会受到操作条件的影响,如压力、温度、pH值以及溶液浓度等。因此,评估改性超滤膜在不同操作条件下的性能稳定性至关重要。研究发现,经过精心设计的改性膜能够在较宽的操作范围内保持稳定的分离性能,不易因外界环境的变化而发生显著波动。这得益于改性

过程对膜结构的优化,增强了膜的机械强度和化学稳定性,使其能够更好地适应复杂多变的工作环境。

3.2 改性超滤膜的抗污染性能评价

(1) 污染物粘附力与覆盖率的分析。抗污染性能是衡量超滤膜长期运行效果的关键指标之一。改性超滤膜通过改变膜表面的物理化学性质,能够有效降低污染物的粘附力与覆盖率。例如,引入亲水性官能团可以增加膜表面的润湿性,减少污染物与膜表面的非特异性相互作用;而构建亲水-疏水纳米域则能在膜表面形成一层特殊的微环境,既有利于水分子的渗透,又能有效排斥和分散污染物。通过原子力显微镜(AFM)、接触角测量仪等先进仪器,可以对改性前后膜表面的污染物粘附力与覆盖率进行定量分析。实验结果显示,改性膜的污染物粘附力显著降低,覆盖率也随之下降,这表明改性策略在提高膜的抗污染性能方面取得了显著成效^[4]。(2) 动态污染物粘附过程中的流动电位变化。在动态污染物粘附过程中,流动电位的变化可以反映膜表面电荷分布与污染物相互作用的变化。改性超滤膜通过调整膜表面的电荷性质,可以影响污染物与膜表面的静电相互作用,进而影响污染物的粘附行为。研究表明,带有负电荷的改性膜能够更有效地排斥带负电荷的污染物,如某些细菌和病毒,从而降低膜污染的风险。通过电化学工作站等仪器,可以实时监测流动电位的变化,为评估改性膜的抗污染性能提供有力的实验依据。(3) 长时间运行下的抗污染性能与稳定性。长时间运行下的抗污染性能与稳定性是改性超滤膜能否在实际应用中取得成功的关键。通过实验模拟长时间运行过程,可以评估改性膜在长期运行中的性能变化,包括水通量下降程度、截留率波动情况以及污染物积累情况等。实验结果表明,经过改性的超滤膜在长时间运行过程中能够保持较高的抗污染性能与稳定性,减少了清洗频率和运行成本,提高了膜的使用寿命。

3.3 改性超滤膜的应用前景与挑战

(1) 在生物分离、水处理等领域的应用潜力。改性超滤膜凭借其优异的分选性能和抗污染性能,在生物分离、水处理等领域展现出广阔的应用前景。在生物分离

领域,改性膜可以用于蛋白质纯化、病毒去除等过程,提高分离效率和纯度;在水处理领域,改性膜则可用于去除水中的微生物、有机物和重金属等污染物,保障饮用水安全。(2) 面临的技术难题与解决方案。尽管改性超滤膜具有广阔的应用前景,但在实际应用过程中仍面临一些技术难题。例如,如何进一步提高改性膜的水通量与截留率平衡,以满足不同应用场景的需求;如何降低生产成本,实现改性膜的大规模工业化生产;如何针对不同应用场景开发具有特定功能的改性膜材料,以满足多元化需求;以及如何解决膜污染和堵塞问题,延长膜的使用寿命等。针对这些技术难题,研究者们正在积极探索解决方案。一方面,通过优化改性材料和工艺、引入新型功能材料等手段,可以进一步提高改性膜的分选性能和抗污染性能;另一方面,通过加强跨学科合作与技术创新,推动改性膜技术的快速发展和应用拓展。同时,开展深入的基础研究和技术评估工作,为改性膜的实际应用提供科学依据和技术支持。

结束语

本研究针对超滤膜污染问题,深入探索了表面改性策略,通过亲水改性和亲水-疏水纳米域构建等手段,显著提升了膜的抗污染性能和分离效率。改性后的超滤膜不仅表现出优异的水通量和截留率,还具有长期的运行稳定性,为水处理、生物分离等领域带来了创新性的解决方案。未来,我们将继续致力于膜材料和改性技术的研发,以期开发出更多高性能、环保的超滤膜产品,满足多样化的应用需求。

参考文献

- [1]高倩,张崇森,魏样.饮用水超滤处理中的膜污染及减缓技术研究进展[J].中国给水排水,2020,(08):103-104.
- [2]陈鹏,张绍青,张立秋,陈思宇,李淑更.MBR中膜污染表征手段的研究进展[J].工业水处理,2021,(03):32-33.
- [3]聂煜东,李金,张贤明.水处理过程中膜污染问题及其预处理技术研究进展[J].化工进展,2021,(14):122-123.
- [4]刘永倩,司秀荣.超滤膜污染控制技术研究进展[J].教育学,2023,(05):56-57.