



张彤, 郑雯佳, 王巧英, 等. 蛭石改性 PVDF 超滤膜的污染行为模型解析[J]. 环境工程学报, 2023, 17(11): 3611-3617. [ZHANG Tong, ZHENG Wenjia, WANG Qiaoying, et al. Exploration on fouling behavior of vermiculite modified PVDF ultrafiltration membrane by membrane fouling models[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2023, 17(11): 3611-3617.]

蛭石改性 PVDF 超滤膜的污染行为模型解析

张彤, 郑雯佳, 王巧英[✉], 吴志超

同济大学环境科学与工程学院, 污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海 200092

摘要 采用蛭石纳米颗粒 (Verm NPs)、盐酸多巴胺 (DA)、硅烷偶联剂 KH550 及三 (羟甲基) 氨基甲烷盐酸盐对聚偏氟乙烯 (PVDF) 超滤膜进行表面改性, 通过 5 种膜污染模型对 1 g L⁻¹ 的牛血清蛋白溶液 (BSA) 及含蛋白质的实际废水进行抗污染研究。结果表明: 改性体系在 pH=7.2~7.3 的条件下, 多巴胺与 KH550 的聚合交联及蛭石羟基化表面的配位作用可共同将蛭石纳米颗粒稳定黏附在膜表面, 蛭石在膜表面的冲刷恰好可以与聚多巴胺网状物形成最优配合, 形成克服渗透性和选择性的 Trade-off 效应的高渗透性高截留的表面改性层。改性膜的 BSA 污染减轻, 5 种膜污染模型拟合曲线的 R² 均从改性前的 0.90~0.94 降至 0.75~0.79, 且膜污染的形成主要发生在过滤初期。采用实际含蛋白质废水对膜进行抗污染测试, 发现改性后 5 种膜污染模型拟合曲线的 R² 均较改性前降低, 膜污染得到缓解。由于实际废水的复杂性, 污染物在孔内部的不断吸附、在膜表面的沉积及最终形成滤饼层仍然是膜污染形成的重要因素。

关键词 蛭石; 超滤膜; 表面改性; 膜污染; 膜污染模型

餐饮、食品加工等行业排放的废水具有成分复杂、有机物及悬浮物浓度高、环境污染等特点^[1-2]。以豆类为原料的食品行业, 含有较多蛋白质, 极大提高了废水的含氮浓度, 其属于可生化性较好的高浓度有机废水, 比一般食品废水更难实现脱氮处理^[3-4], 排放不当将导致水体富营养化或黑臭现象, 间接威胁人体健康^[5]。

超滤是压力差推动下的孔径筛分过程, 可以有效去除蛋白质、胶体等大分子物质^[6-7], 目前已广泛运用于食品废水处理^[8-9]。然而膜污染成为了阻碍膜发展的重要因素, 污染物对膜表面及孔道的堵塞使得通量下降, 能耗增加, 膜的使用寿命缩短^[10]。学者们通过膜污染模型拟合滤出水的通量变化, 从微观角度阐明污染机理, 发现膜孔堵塞及滤饼层是膜污染形成不可忽视的因素^[11-12]。

表面改性因操作简单, 可明显提高膜的亲水性和抗污染性而被广泛研究。贺等^[13] 在聚偏氟乙烯 (PVDF) 膜表面通过多巴胺/聚乙烯亚胺纳米颗粒进行亲水改性, 改性后膜的抗污染性提高, 对农村含油生活污水通量的恢复率达 99.4%; REN 等^[14] 采用 2-n-丙基碘化壳聚糖对 PVDF 膜进行表面改性以提高膜的抗污染性, 改性后膜的接触角下降至 39°, 不可逆污染最小可达 8.2%; SHEN 等^[15] 将金属有机框架 UiO-66-NH₂ 沉积在 PVDF 膜表面并与全氟烷基聚氧乙酸接枝, 发现膜对多种油水混合物的去除率均大于 95%, 在死端过滤条件下, 通量恢复率达 93%。然而用于表面改性的材料或纳米颗粒的制备步骤较为繁琐。天然矿物质蛭石方便易得、价格低廉, 且由于自身独特的结构具有大量羟基化表面, 可有效提高膜的亲水性和抗污染性。目前蛭石用于膜改性的报道较少, 污染机制等问题尚不明晰。本实验采用蛭石纳米颗粒对 PVDF 膜进行抗污染改性, 以减轻膜污染, 延长膜使用寿命。通过 5 种膜污染模型分析单一牛血清蛋白及含蛋白质废水对膜的污染类别及污染行为, 并对膜性能进行评估, 为实际废水的膜法处理提供理论基础和参考依据。

收稿日期: 2023-06-08; 录用日期: 2023-09-08

基金项目: 上海市青年科技启明星计划资助 (20QC1400300)

第一作者: 张彤 (1993—), 女, 博士研究生, 499832210@qq.com; ✉通信作者: 王巧英 (1986—), 女, 博士, 高级工程师, qywang@tongji.edu.cn

1 材料与方法

1.1 实验原料

PVDF 超滤膜 (SINAP-10, 100 kDa, 200 μm , 上海斯纳普膜分离科技有限公司); 硅烷偶联剂 (KH550, 99%)、盐酸多巴胺 (98%)、三(羟甲基)氨基甲烷盐酸盐 (Tris-HCl, $\geq 99\%$) 及过硫酸钾 ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, 99.99%) 均购于阿拉丁。牛血清蛋白 (BSA, 麦克林); 盐酸 (HCl, 国药化学试剂有限公司); 氢氧化钠 (NaOH, $\geq 98\%$, Sigma-Aldrich 公司); 蛭石粉 (200 目, 河北某矿产品加工厂); 含蛋白质实际废水 (上海某餐饮企业)。

1.2 实验装置

超滤杯 (8 400~400 mL, Millipore); 紫外分光光度计 (Purkinje, TU-1810DPC); 球磨机 (QM3SP2, 南京驰顺科技发展有限公司); 扫描电镜 (SEM) 及能谱 (EDS) 均为蔡司仪器测试 (Zeiss Gemini 300, 德国); 接触角测试仪 (POWERREACH, 上海中晨数字技术设备有限公司), 每次测试时至少选择 5 个不同位点以保证数据可靠。

实验采用带有实时计数的超滤装置, 天平 (卓精) 将烧杯中出水质量变化按照一定的时间间隔传输至电脑, 通过数据计算即可得到相应通量。超滤膜有效过滤面积为 40.7 cm^2 。

1.3 实验方法

蛭石粉末经过球磨机球磨后, 采用过硫酸钾法制备蛭石纳米颗粒 (Verm NPs), 并按照质量比 1:5:5 将蛭石纳米颗粒、盐酸多巴胺及 KH550 溶于 200 mL Tris 缓冲溶液中, 超声并调节 pH 至 7.2~7.3。将去离子水中浸泡至少 12 h 以上的 PVDF 超滤膜正面向上固定在自制的改性装置中 (有效改性面积 58.1 cm^2), 于 60 $^\circ\text{C}$ 烘箱将膜表面水分彻底烘干, 之后将超声 40~60 min 的改性溶液置于改性装置中, 在 300~350 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的转速下与膜表面充分接触 24 h, 之后将膜取出, 用去离子水冲洗并置于去离子水中保存, 待测。具体操作及 pH 条件参考我们之前的研究^[16]。

1.4 分析方法

1) 膜水通量及截留测试。采用 Millipore 超滤杯进行性能测试, 装置如图 1 所示。考虑低压操作, 采用死端过滤的方式, 并对溶液进行搅拌。装置与氮气瓶连接, 通过实时监控系统实现质量变化的实时记录。在测试前, 将膜在 0.15 MPa 下预压至少 30 min 直至通量稳定, 再测其通量。采用 $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 BSA 溶液进行分段截留测试, 根据实际运行情况, 观察不同时段出水及总时段出水的截留情况。根据电脑记录的质量变化及紫外分光光度计测得的 BSA 吸光度计算膜的水通量 (J_w) 及截留率 (R), 其分别根据式 (1) 和式 (2) 计算。

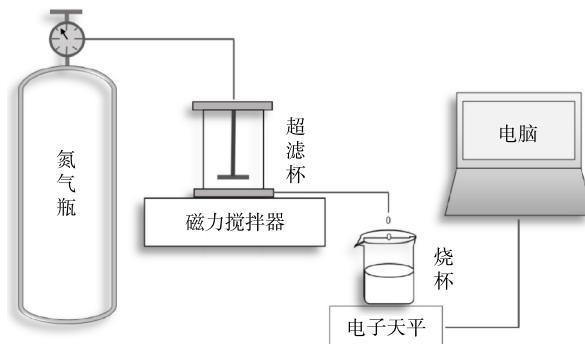


图 1 超滤测试装置

Fig. 1 Schematic diagram of ultrafiltration system

$$J_w = \frac{m}{\rho A_m t} \quad (1)$$

式中: J_w 为膜通量, $\text{L}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{h})^{-1}$; m 为出水质量, kg ; ρ 为密度, $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$, 水的密度约为 $10^3 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$; A_m 为膜的有效面积, m^2 ; t 为出水时间, h 。

$$R = (1 - \frac{C_p}{C_f}) \times 100\% \quad (2)$$

式中: C_p 、 C_f 为膜滤出水和原水的浓度, $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, R 表示 BSA 的截留率, %, 由吸光度数值计算。

2) 膜污染测试及模型拟合。传统的膜污染模型主要有: 完全堵塞、标准堵塞、中间堵塞及滤饼层模型。完全堵塞模型假设污染物为不重叠的单层堵塞, 单位面积膜孔数量减少; 标准堵塞模型指污染物对膜孔内部的不断附着, 使孔内体积减少; 中间堵塞模型假设污染可以完全堵塞膜孔; 滤饼层模型描述污染物不断附着、沉积形成滤饼层。最新的膜污染模型对标准堵塞进行了更加细致的分类, 传统标准堵塞主要描述快速吸

附, 关注短时间内的膜污染情况, 延伸的标准堵塞模型在快速吸附的基础上, 描述了污染物的慢速吸附污染情况^[17]。膜污染模型的表达式见式(3)。

$$\frac{d^2t}{dV^2} = K \left(\frac{dt}{dV} \right)^n \quad (3)$$

式中: V 为出水体积, cm^3 ; K 为模型系数; n 为特征指数。进一步积分整合式(3), 将 5 种类型的膜污染模型简化后如表 1 所示。

采用 BSA 作为目标污染物对改性前后的膜进行抗污染研究。配置 $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 BSA 溶液, 在持续搅拌的超滤装置中进行测试。控制压力至 $0.13\sim0.15 \text{ MPa}$ 使膜初始通量相同, 电脑记录出水质量随时间的变化情况。根据膜污染模型拟合

BSA 对改性前后 PVDF 膜的污染行为, 评估膜性能。

采用富含蛋白质的实际食品废水对膜进行抗污染测试, 废水 pH 为 6.38, COD 为 $295\sim349 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, TOC 为 $51.77\sim57.48 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 氨氮 $2.57\sim3.52 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。由于水样在测试阶段放置时间不同, 其中一些有机成分如油脂会进一步聚集, 一些未知成分可能变质, 导致 COD 等发生变化。超滤膜在测试前先用定量滤纸 ($\Phi=15 \text{ cm}$) 对废水中的菜叶、可见浮油及其他大颗粒物质进行预处理, 再将至少 500 mL 的滤出水加入超滤装置中进行测试。调节压力至 $0.12\sim0.15 \text{ MPa}$ 使膜初始通量相同, 根据电脑记录的出水质量变化进行膜污染模型拟合, 评估膜的抗污染性能。

2 结果与讨论

2.1 膜性能测试结果分析

在 $\text{pH}=7.2\sim7.3$ 的条件下, 采用蛭石、多巴胺和 KH550 改性 PVDF 超滤膜。在碱性条件下, 多巴胺中的邻苯二酚结构被氧化为醌, 之后分子内环化进一步形成吲哚结构和多种衍生物, 通过奎宁与酚或与胺通过歧化作用和迈克尔加成发生氧化和重排。同时, 中间产物的醌基及多巴胺和 KH550 中的氨基共同反应形成聚多巴胺(PDA)网状物, KH550 可促进聚合和交联, 将蛭石纳米颗粒黏附在膜表面^[18]。此外, 由于蛭石结构存在类质同像置换、原子损耗及边缘断键等使得蛭石存在大量活性位点, 从而吸附 H_3O^+ 和 H^+ , 在表面形成大量—OH^[19-20]。因此, 蛭石多余的活性位点与 PDA 的酚羟基及 KH550 中的硅羟基之间发生配位作用, 进一步提高了蛭石在膜表面的稳定附着。

对改性前后的膜进行纯水通量及 BSA 截留测试, 为了探究改性层的截留作用, 在评估膜的分离性能时, 每隔 50 mL BSA 滤出水测一次吸光度并计算其截留率(至 250 mL , 共测 5 次), 并对 300 mL 出水($0\sim300 \text{ mL}$)进行总截留率测定, 结果如图 2 所示。改性后 Verm-PVDF 膜的水通量由 $1556.37 \text{ L}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{h})^{-1}$ 上升至 $1608.01 \text{ L}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{h})^{-1}$, 较原始膜提高了约 $51.64 \text{ L}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{h})^{-1}$ 。随着出水体积增加, 原始膜对 BSA 的截留率先迅速上升后缓慢上升, 改性膜对不同阶段滤出水中 BSA 的截留率均高达 97% 以上(图 2(a)), 出水总截留率高达 99.08%, 高于原始膜的 83.72%。此外, 改性膜对前 50 mL 出水中 BSA 的截留率高达 97.66%, 说明致密的改性层对 BSA 产生较大的截留作用。之后 2 种膜的 BSA 的截留率随着出水体积增长而逐渐上升, 因 BSA 不断沉积逐渐堵塞膜孔, 形成滤饼层, 进而阻碍了 BSA 的通过, 因此, 截留率有所提高^[21]。此外, 改性后膜接触角由 69.59° 下降至 45.01° , 膜的亲水性大大增强(图 2(b))。

研究者通过对膜进行表面改性, 发现超滤膜水通量均有所下降, 由于表面涂覆会在一定程度上堵塞膜孔, 增加膜阻, 使通量下降^[22-24]。有研究^[25-27]表明, 多巴胺自聚合的最佳 pH=8.5, 此条件下可获得致密的表层。而本实验中 Verm-PVDF 在弱碱性条件下制备, 通过调控 pH 可减慢多巴胺的自聚合速率。同时, 蛭石纳米颗粒在改性体系中对膜表面不断冲刷会使膜表面孔径变大, 并阻碍多巴胺的黏附, 两者在 $\text{pH}=7.2\sim7.3$ 时协调最佳, 形成克服 trade-off 效应的高渗透性高截留改性层, 此现象在之前的研究中已得到证实^[16]。由图 3 可见, 改性后膜表面孔隙清晰可见, 孔径分布均匀, 因此, 水可顺利通过膜孔。通过对改性

表 1 常压死端过滤下的膜污染模型

Table 1 Membrane fouling models under constant dead-end filtration

膜污染类型	模型公式	n
完全堵塞	$J_0-J=AV(4)$	2
经典标准堵塞	$\sqrt{J_0}-\sqrt{J}=\frac{BV\sqrt{J_0}}{2} \quad (5)$	1.5
延伸标准堵塞	$J_0^{\frac{3}{2}}-J^{\frac{3}{2}}=CV(6)$	2.5
中间堵塞	$\ln J_0-\ln J=DV(7)$	1
滤饼层	$1/J-1/J_0=EV(8)$	0

注: J 和 J_0 为瞬时及初始通量, $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$; A、B、C、D、E 为常数。

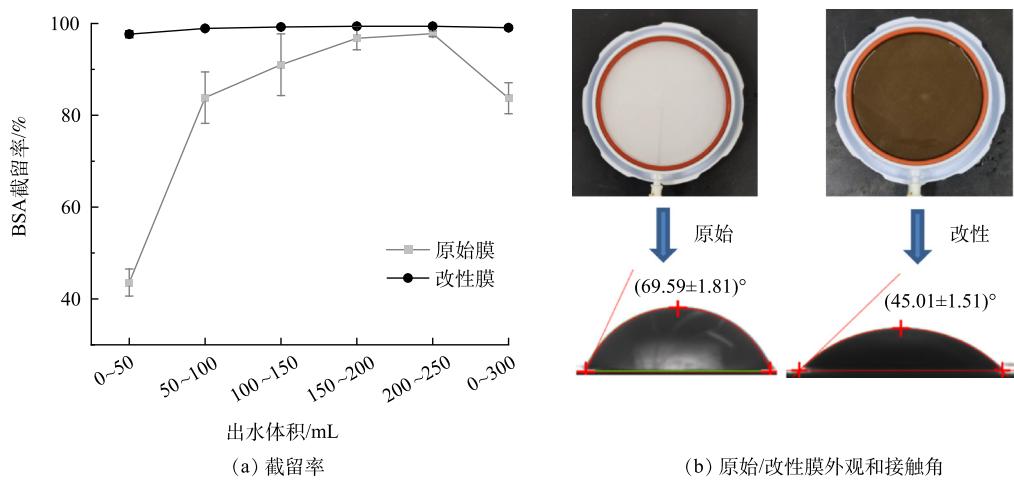


图 2 PVDF 膜性能

Fig. 2 Membrane performance

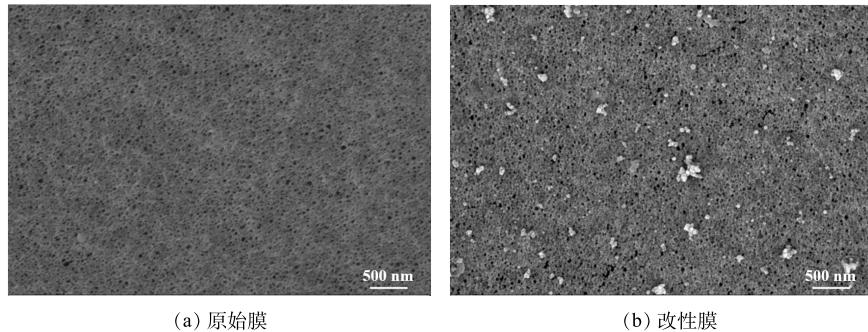


图 3 PVDF 膜 SEM

Fig. 3 SEM images of PVDF membranes

膜 SEM 中的白色凸起进行 EDS 测试，发现大量 Si、Fe、Al 及 Mg 的元素峰，进一步说明蛭石纳米颗粒已稳定黏附在膜表面。

2.2 PVDF 超滤膜对 BSA 的污染模型拟合

采用改性前后的 PVDF 膜分别对 $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 BSA 溶液进行抗污染测试，实验中发现原始膜出水在 20 mL 之后通量变缓，因此，以 20 mL 为界分析污染行为，膜污染模型拟合结果见图 4。原始膜对 5 种污染模型的拟合度较高，对于前 20 mL 出水，改性膜的完全堵塞模型 R^2 从原始膜的 0.926 1 下降至 0.789 7，说明 BSA 对膜孔的单层堵塞污染明显减轻。标准堵塞(快速及慢速) R^2 分别从 0.945 8 和 0.926 2 降至 0.784 2 和 0.793 8，改性后污染物进入膜孔内部对内壁的吸附堵塞现象明显得到改善。对于中间堵塞，改性前后 PVDF 膜的污染曲线 R^2 分别为 0.917 0 和 0.776 9，改性有效缓解 BSA 主导的多层吸附污染。对滤饼层进行拟合，改性后拟合曲线 R^2 由 0.904 9 降至 0.756 9，说明改性明显减缓了膜的滤饼层污染^[16,28]。此外，无论膜是否改性，滤饼层的拟合曲线 R^2 相对其他几种污染曲线拟合度均较低，说明膜孔堵塞和内壁吸附仍旧是主导形成膜污染的重要因素。随着出水体积的增加 ($>20 \text{ mL}$)，改性前后膜污染模型的 R^2 均降低至 0.6 左右，说明此前 BSA 对膜孔的堵塞直至形成滤饼层已基本形成。虽然膜污染不可避免，但由于 Verm-PDA 改性层的存在，污染物对膜孔及孔内部的吸附堵塞、污染物叠加堵塞及形成滤饼层等污染明显减缓，稳定通量更高，膜污染得到明显改善。

由于蛭石的类质同像、原子重建及水解，蛭石中的活性位点易吸引极性水分子并形成 $-\text{OH}^{[19,27]}$ ，Verm NPs 中硅氧烷表面的氧原子和羟基化表面易与水分子形成氢键。由于膜亲水性的提高，较小的水分子更容易吸附在膜表面，分子结构较大的 BSA 受到水分子的竞争阻碍而相对较难吸附。此外， $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ BSA 的 Zeta 电位为 -12.25 mV ($\text{pH}=6.3\sim6.4$)，改性膜在此条件下的 Zeta 电位 (-33.64 mV) 低于原始膜 (-21.46 mV)，

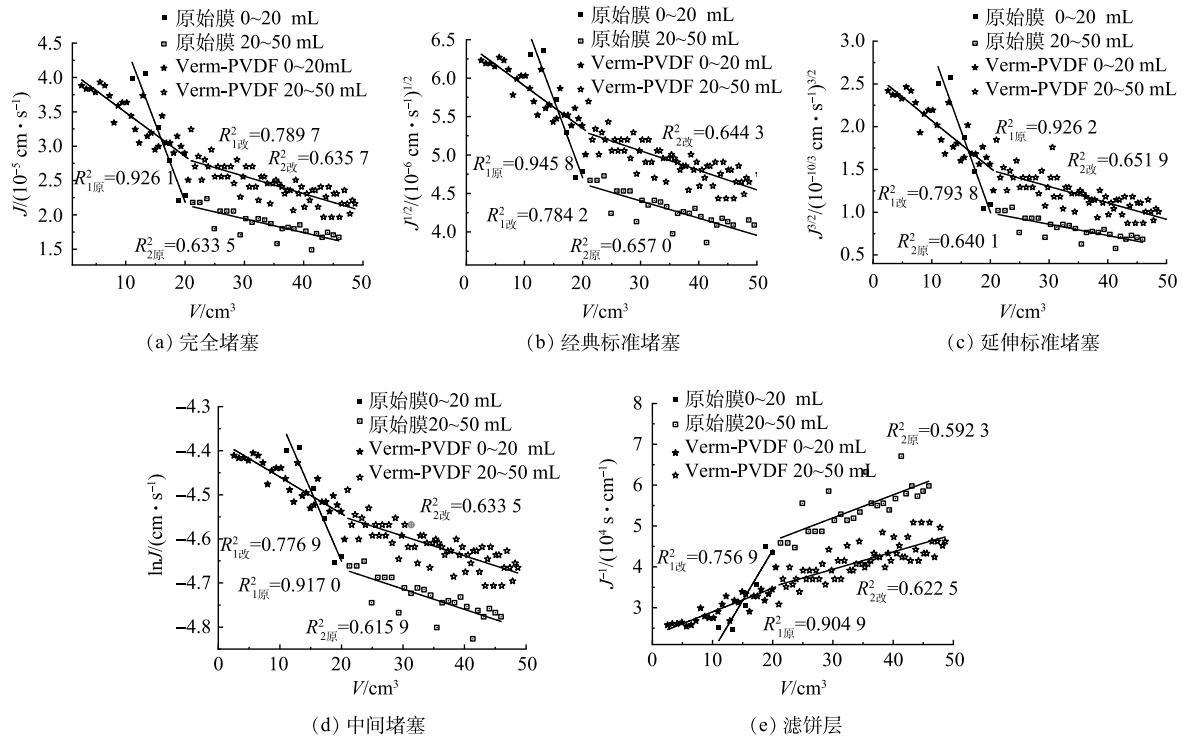


图4 BSA的膜污染模型拟合
Fig. 4 Membrane fouling models of BSA

因此,荷负电改性膜与BSA之间的静电排斥增加,膜污染减轻。

2.3 PVDF膜对含蛋白质废水的污染模型拟合

基于牛血清蛋白单一的膜污染拟合研究,采用实际废水对膜进行综合的污染评估。如图5所示,因蛋白

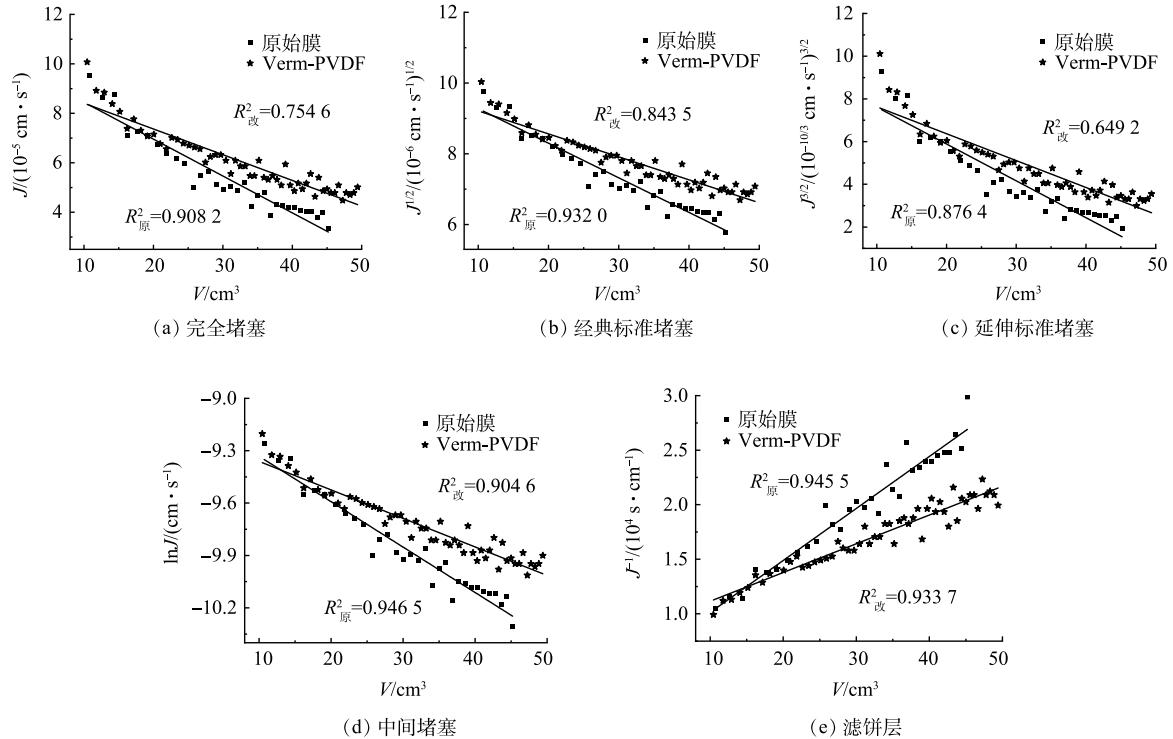


图5 含蛋白质废水的膜污染模型拟合

Fig. 5 Membrane fouling models of protein-containing wastewater

质废水成分复杂，与单一污染物的污染现象并非完全相同，出水在前 50 mL 膜通量骤降，因此，对前 50 mL 膜污染情况进行拟合分析。可以看出，原始膜对废水的抗污染性能较差，对于 5 种污染类型均有较高的 R^2 ，说明在短时间内，膜孔很快被堵塞，孔内部被吸附，最终导致污染物大量沉积形成滤饼层。改性后，膜的污染拟合曲线 R^2 均有所减小，尤其是完全堵塞和标准堵塞，说明改性可以缓解污染物对膜孔及孔内的吸附堵塞。对于标准堵塞，改性前后膜的快速吸附堵塞 R^2 均高于慢速，说明对于这 2 种膜，膜孔内壁和孔道均在短时间内迅速被污染物吸附，形成膜污染。此外，膜表面的多层沉积及滤饼层仍旧是膜污染形成的重要原因。虽然改性后膜的中间堵塞和滤饼层模型 R^2 较高，但相比原始膜， R^2 均有所降低，在一定程度上减缓了膜污染。由于改性后膜表面更加亲水，易吸引水分子，而其他亲水污染物由于分子过大而不易与水分子竞争吸附。此外，亲水的膜表面易与水结合形成氢键，进而形成一层薄水膜，而废水中含有一些疏水污染物，如油脂等，被亲水层隔绝在外，因此，膜污染减轻^[18]。此外，根据膜表面电性可知，改性后膜表面的 Zeta 电位负值增加，膜的负电性增强，而污染物大多为负电荷物质，因此，静电排斥增大，膜污染得到减缓。

与单一 BSA 污染初期模型相比，Verm-PVDF 膜对实际废水的模型拟合 R^2 较高，更加符合传统标准堵塞(快)、中间堵塞和滤饼层模型。由于 BSA 的相对分子质量为 60~70 kDa，而实际废水中污染物分子大小不一，小分子物质更容易通过膜孔，造成孔内吸附堵塞，因此，与 BSA 相比，实际污水的标准堵塞模型拟合度较高。此外，由于实际污水成分复杂，更易通过多层堵塞最终形成滤饼层，因此，2 种膜的实际污水中间堵塞和滤饼层模型拟合度均较 BSA 高。

由图 4 和图 5 分析得出，蛭石-多巴胺致密层可在一定程度上改善膜孔及孔内部的吸附、堵塞及表面沉积最终形成滤饼层，从而减轻膜污染。

3 结论

- 1) 在 pH=7.2~7.3 的条件下，蛭石纳米颗粒的冲刷作用及多巴胺自聚合速率可达到最佳配合，形成克服 trade-off 效应的高渗透性、高截留 Verm-PVDF 超滤膜。
- 2) 对于单一牛血清蛋白，膜污染模型拟合结果说明改性层可以明显减缓膜污染，蛭石-多巴胺网状层可以减缓 BSA 分子对膜孔及孔道的堵塞、吸附及滤饼层的形成。
- 3) 对于实际含蛋白质废水，膜污染模型拟合结果说明改性能够在一定程度上减缓膜污染，由于实际废水成分复杂，小分子污染物对孔内的吸附及污染物在膜表面的多层沉积和滤饼层是膜污染形成的主要原因。

参考文献

- [1] BOGUNIEWICZ-ZABLOCKA J, KLOSOK-BAZAN I, CALLEGARI A, et al. Snack-food industry effluent pre-treatment for annatto dye and yeast removal: Process improvement for effectiveness and sustainability[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 277: 124117.
- [2] ASGHARNEJAD H, NAZLOO E K, LARIJANI M M, et al. Comprehensive review of water management and wastewater treatment in food processing industries in the framework of water-food-environment nexus[J]. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 2021, 20(5): 4779-4815.
- [3] LEE S Y, STUCKEY D C. Separation and biosynthesis of value-added compounds from food-processing wastewater: Towards sustainable wastewater resource recovery[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2022, 357: 131975.
- [4] VETHATHIRI R S, SANTILLAN E, WUERTZ S. Microbial community-based protein production from wastewater for animal feed applications[J]. *Bioresource Technology*, 2021, 341: 125723.
- [5] VAN KESSEL M A H J, STULTIENS K, SLEGERS M F W, et al. Current perspectives on the application of N-damo and anammox in wastewater treatment[J]. *Current Opinion in Biotechnology*, 2018, 50: 222-227.
- [6] ARAKAWA T, EJIMA D, AKUTA T. Protein aggregation under high concentration/density state during chromatographic and ultrafiltration processes[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2017, 95: 1153-1158.
- [7] BUKUSOGLU E, KOKU H, CULFAZ-EMECEN P Z. Addressing challenges in the ultrafiltration of biomolecules from complex aqueous environments[J]. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 2020, 46: 52-64.
- [8] WANG Y F, SERVENTI L. Sustainability of dairy and soy processing: A review on wastewater recycling[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019, 237: 117821.
- [9] REN D, REN S P, LIN Y K, et al. Recent developments of organic solvent resistant materials for membrane separations[J]. *Chemosphere*, 2020, 271: 129425.
- [10] NIU C X, LI X S, DAI R B, et al. Artificial intelligence-incorporated membrane fouling prediction for membrane-based processes in the past 20 years: A critical review[J]. *Water Research*, 2022, 216: 118299.
- [11] KHAN I A, LEE Y S, KIM J O. A comparison of variations in blocking mechanisms of membrane-fouling models for estimating flux during water treatment[J]. *Chemosphere*, 2020, 259: 127328.
- [12] LIU B, WANG M, YANG K H, et al. Alleviation of ultrafiltration membrane fouling by ClO₂ pre-oxidation: Fouling mechanism and interface

- characteristics[J]. *Membranes*, 2022, 12(1): 78.
- [13] 贺斌, 马宇, 高芳, 等. 制备高通量、抗污染PDA/PEI纳米颗粒膜用于农村含油生活污水处理[J]. *环境科学研究*, 2022, 35(7): 1547-1555.
- [14] REN J, XIA W W, FENG X, et al. Surface modification of PVDF membrane by sulfonated chitosan for enhanced anti-fouling property via PDA coating layer[J]. *Materials Letters*, 2022, 307: 130981.
- [15] SHEN S S, SHEN Y, WU Y, et al. Surface modification of PVDF membrane via deposition-grafting of UiO-66-NH₂ and their application in oily water separations[J]. *Chemical Engineering Science*, 2022, 260: 117934.
- [16] ZHANG T, ZHANG J, WANG Q Y, et al. Evaluating of the performance of natural mineral vermiculite modified PVDF membrane for oil/water separation by membrane fouling model and XDLVO theory[J]. *Journal of Membrane Science*, 2022, 641: 119886.
- [17] XIAO K, MO Y H, SUN J Y, et al. An extended standard blocking filtration law for exploring membrane pore internal fouling due to rate-determining adsorption[J]. *Separation and Purification Technology*, 2019, 212: 974-979.
- [18] ZHANG T, KONG F X, LI X C, et al. Comparison of the performance of prepared pristine and TiO₂ coated UF/NF membranes for two types of oil-in-water emulsion separation[J]. *Chemosphere*, 2020, 244: 125386.
- [19] HUSSIN F, AROUA M K, DAUD W M A W. Textural characteristics, surface chemistry and activation of bleaching earth: A review[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 170(1): 90-106.
- [20] SPOSITO G, SKIPPER N T, SUTTON R, et al. Surface geochemistry of the clay minerals[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 1999, 96(7): 3358-3364.
- [21] 樊华, 方凡, 刘强, 等. 基于平行因子分析的藻菌共生膜污染机制研究[J]. *膜科学与技术*, 2020(40): 17-24.
- [22] KASEMSET S, WANG L, HE Z W, et al. Influence of polydopamine deposition conditions on hydraulic permeability, sieving coefficients, pore size and pore size distribution for a polysulfone ultrafiltration membrane[J]. *Journal of Membrane Science*, 2017, 522: 100-115.
- [23] XIA L C, HAO Z R, VEMURI B, et al. Improving antifouling properties of poly (ether sulfone) UF membranes with hydrophilic coatings of dopamine and poly (2-dimethylamino) ethyl methacrylate salt to enable water reuse[J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 285: 120300.
- [24] WANG J C, TIAN J Y, GAO S S, et al. Dopamine triggered one step polymerization and codeposition of reactive surfactant on PES membrane surface for antifouling modification[J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 249: 117148.
- [25] MUCHTAR S, WAHAB M Y, MULYATI S, et al. Superior fouling resistant PVDF membrane with enhanced filtration performance fabricated by combined blending and the self-polymerization approach of dopamine[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2019, 28: 293-299.
- [26] MULYATI S, MUCHTAR S, ARAHMAN N, et al. Two-step dopamine-to-polydopamine modification of polyethersulfone ultrafiltration membrane for enhancing anti-fouling and ultraviolet resistant properties[J]. *Polymers*, 2020, 12(9): 2051.
- [27] LAGALY G. Layer charge heterogeneity in vermiculites[J]. *Clays and Clay Minerals*, 1982, 30(3): 215-222.
- [28] 成小翔. 基于氧化的预处理方法对超滤膜污染及净水效能的影响[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2017.

(责任编辑: 曲娜)

Exploration on fouling behavior of vermiculite modified PVDF ultrafiltration membrane by membrane fouling models

ZHANG Tong, ZHENG Wenjia, WANG Qiaoying*, WU Zhichao

School of Environmental Science and Engineering, Shanghai Institute of Pollution Control and Ecological Safety, State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, Tongji University, Shanghai 200092, China

*Corresponding author, E-mail: qywang@tongji.edu.cn

Abstract In this investigation, commercial polyvinylidene fluoride ultrafiltration membrane was modified by vermiculite nanoparticles, dopamine and KH550. The anti-fouling performance had been further explored according to 5 kinds of membrane fouling models by using 1 g·L⁻¹ bovine serum albumin (BSA) solution and actual protein-containing wastewater. At pH 7.2~7.3, the polymerization and cross-linking of dopamine and KH550 and the coordination of vermiculite hydroxylated surface jointly stabilized the adhesion of Verm NPs to the membrane surface. Under this condition, the scouring effect of vermiculite on membrane surface exactly coordinated with the formation of polydopamine network, which led to an excellent modified layer with high permeability and rejection rate without trade-off effect. For fouling model fitting, the corresponding R^2 of pristine and modified membrane for BSA was decreased from 0.90~0.94 to 0.75~0.79, indicating the obvious fouling alleviation after modification, and membrane fouling mainly occurred at the early stage of filtration. Additionally, the R^2 of actual wastewater all decreased to a certain extent after modification, showing the significant effect on fouling mitigation. Notably, the unavoidable adsorption and blockage on membrane pores and inner channels by foulants as well as the formation of cake layer became the main factor of membrane fouling due to the complexity of actual wastewater.

Keywords vermiculite; ultrafiltration membrane; surface modification; membrane fouling; fouling models