

# 水处理过程中有机膜老化机理研究进展

陈逸琛<sup>1</sup>, 代丹阳<sup>1</sup>, 石磊<sup>1</sup>, 程荣<sup>1\*</sup>, 郑祥<sup>1, 2\*</sup>

1. 中国人民大学环境学院, 北京 100872

2. 中国人民大学膜技术创新与产业发展研究中心, 北京 100872

**摘要** 过去20年间,我国膜技术领域取得了长足进步,在水资源、新能源、传统工业技术改造等方面发挥了重要作用。现有水处理过程中膜老化增速快、再利用难,为准确评估膜的服役寿命以确定经济可行的更换周期和后处置计划,综述了影响膜老化的内在因素、外在因素、表征方法和性能参数,探讨了膜性能因素、膜的化学/物理特性、分析方法及其相互联系。实验室模拟与实际运行不一致的研究结果表明,膜老化过程的研究不仅需要考虑膜材料和化学清洗剂之间的相互作用,还必须考虑膜与其表面污染物的相互作用。由于膜老化过程的复杂性,将生命周期分析用于评估膜老化的影响是可行的方法之一。

**关键词** 水处理;膜分离;膜老化;膜清洗;膜表征

过去20年间,随着膜生产技术的不断提高,生产成本的逐步降低,膜分离技术广泛应用于工业水处理、污水再生利用、市政给水等领域。截至2020年底,反渗透膜(RO)在中国水处理领域的应用规模超过8000万 $\text{m}^3/\text{d}$ ;以超/微滤膜(UF/MF)为核心单元的万吨级膜生物反应器(MBR)污水处理工程(含在建)累计设计规模超过2000万 $\text{m}^3/\text{d}$ ;以UF/MF为核心单元的膜法市政给水工程(含在建)累计设计规模接近1000万 $\text{m}^3/\text{d}$ <sup>[1]</sup>。据不完全统计,

目前我国每年约有60万~80万支8英寸RO膜(膜面积约2200万~3000万 $\text{m}^2$ )因达到使用年限而退役;5000万~6000万 $\text{m}^2$ 的UF/MF因性能劣化被废弃<sup>[2-5]</sup>。针对现有水处理过程中膜老化增速快、再利用难的问题,系统性研究膜材料老化机理迫在眉睫。

膜在生产、运输、使用和储存过程中,会因阳光、温度、氧气等自然条件和污染物不可逆沉积、化学清洗、物理冲刷等人工操作的综合作用而发生老化现象<sup>[6-7]</sup>。膜老化会引起分离膜特别是有机膜物

收稿日期:2021-02-15;修回日期:2021-07-14

基金项目:国家自然科学基金项目(52070192, 51778618);中国人民大学2021年度拔尖创新人才培育资助计划项目

作者简介:陈逸琛,博士研究生,研究方向为膜分离技术,电子信箱:cyc2020@ruc.edu.cn;程荣(通信作者),副教授,研究方向为环境功能材料,电子信箱:chengrong@ruc.edu.cn;郑祥(共同通信作者),教授,研究方向为膜分离技术,电子信箱:zhengxiang@ruc.edu.cn

引用格式:陈逸琛,代丹阳,石磊,等. 水处理过程中有机膜老化机理研究进展[J]. 科技导报, 2022, 40(4): 23-34; doi: 10.3981/j.issn.1000-7857.2022.04.003

化性能或分离性能的不可逆劣化,从而致使抗污染能力弱化。同时,膜污染也是膜分离技术中持续存在的问题,并且有机膜的污染是由于进料溶液组分在膜表面或膜孔隙内积聚引起的,通常会导致渗透阻力增加。膜污染的控制方法包括物理清洗、水力清洗和化学清洗等技术。在实际应用中通常会同时使用多种清洗方法<sup>[8-9]</sup>。尽管膜污染控制对维持长期的膜性能很重要,但清洗剂可能会对膜材料产生负面影响。长期暴露于清洗剂、不可逆污染物的积累以及严苛的膜使用条件都会导致膜的老化<sup>[10]</sup>。膜污染与膜老化之间的关系是,膜老化一方面是由长期膜污染所造成的,另一方面是为了克服膜污染进行膜清洗时所造成的膜劣化。本文将膜老化定义为在长期使用中观察到的膜特性的变化(即不可逆变化)。这些性质可以表示为膜的物理和化学特性(例如化学组成、孔径大小等)或性能因素(例如纯水透过率、截留率等)。

现有的膜老化研究主要集中于水处理中的高分子有机膜,而高分子膜材料容易与化学清洗剂和进料液的成分发生化学反应,也易被外部的光、氧等环境降解,十分容易老化<sup>[10-12]</sup>。同时,有机高分子膜使用约占全球膜处理规模的80~90%<sup>[13]</sup>,因此本文选取有机膜材料老化研究进行系统综述。

近些年,大多数文献侧重于短期内膜清洗和膜污染对膜性能的影响,鲜有学者将膜老化视为膜清洗和膜污染的共生问题,没能深入研究老化机理并构建膜污染和膜老化之间的联系<sup>[14-16]</sup>。迄今少有研究对所有膜性能因素和膜特性进行综述性的概括。因此,本研究旨在对文献进行归纳总结,了解膜老化导致的化学和物理特性的变化,以及性能因素和膜特性之间联系,并确定有价值的研究方向以及策略性地减少膜老化的方法。

## 1 研究方法

基于Regula<sup>[10]</sup>和Robinson<sup>[11]</sup>等对水处理过程中的膜老化文献分析,使用ScienceDirect数据库检索1972年至今的膜分离性能相关研究的SCI文献进行文献计量分析,检索日为2021年1月20日。其

中膜老化研究的检索式调整为Topic=[“membrane ageing” OR “ageing membrane \$” OR “aged membrane \$” OR (“ageing of” NEAR/5 membrane \$ ) OR (ageing NEAR/5 “of membrane \$”)]。

图1列出了1972—2019年间膜老化、膜清洗和膜污染3种相关研究的SCI文献的检索结果。相比于数千篇关于膜污染的文献,膜老化研究的发文量要少得多,其起步较膜污染晚了整整20年,增长幅度不明显且与膜清洗的变化趋势较为一致,而膜清洗研究侧重于清洗剂的选择和清洗效果的评估<sup>[15]</sup>。30年来膜老化相关研究共有共324篇SCI文献。

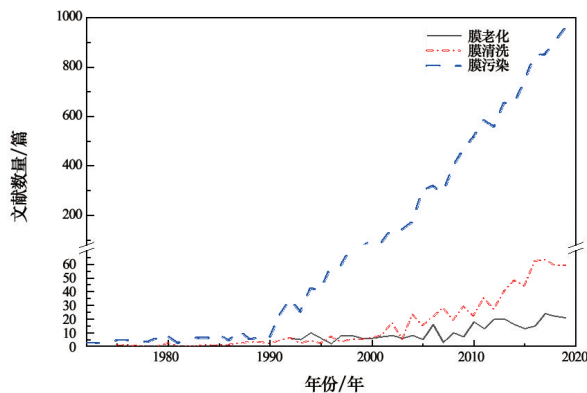


图1 膜老化与膜清洗、膜污染研究年发表SCI文献数量对比(1972—2020年)

在早先膜分离研究中,学者们研究了短时间里不同外界条件对膜性能的影响,这些性能的改变大多是可逆的,并没有人意识到膜老化对性能影响的重要性。在20世纪90年代膜污染机制研究快速增长,学者们发现膜在长期暴露于清洗剂、不可逆污染物的积累以及膜的严苛的使用条件下中发生了不可逆的性能变化,如此膜老化才逐步进入人们的视野。

与此同时,学者们对膜清洗进行了深入的研究,旨在降低操作运行成本并保持膜性能,在一定程度上促进了膜老化的发展。但膜老化过程过于复杂,须综合考虑膜性能因素、膜的化学/物理特性、分析方法以及它们之间的联系。在性能因素中,膜阻力和破裂被广泛讨论,但导致它们发生变化的膜特性还存在争议。膜污染速率的变化由较少的因素导致,且膜清洗频率与膜特性无关<sup>[16]</sup>。故

而即便到2020年已有320篇文献阐述了用于水处理过程中的膜老化,较上一年代前数量上有了较大的提升,但膜老化的研究发展相比于其他性能研究依旧比较缓慢。

## 2 膜老化因素

有机膜的物化性能与材料的化学结构和聚集态结构密不可分。调节有机膜的分子间作用力,其聚集态结构被损伤,随之膜的物化性能发生变化。致使该变化的因素良多,主要分为2类。一是内在因素,二是外部环境因素。从膜的角度来说,内在因素包括有机膜自身的分子结构和材料各组分的性质及比例。从膜工艺角度来说,膜组件的结构和工艺流程也十分重要。工程应用中发现灌封材料的降解是造成膜结构破坏的主要性能因素,但在实验室老化试验中还没有研究过,目前实验室的研究重点仍在膜本身,组件的劣化将是一个潜在的研究热点。而外部条件则主要包括光照、温度、湿度、氧含量、化学腐蚀和生物侵蚀等。

### 2.1 内在因素对膜老化的影响

1) 膜材料。在水处理工业中所应用的膜材料主要是用途广泛、成本低廉、效率高和可靠性强的有机材料。其中聚偏氟乙烯(PVDF)和聚醚砜(PES)膜由于其优异的物化稳定性受到青睐,广泛应用于MF和UF技术中,而纳滤(NF)和RO膜分离层的材质大多数是聚酰胺(PA),基底通常为PSF或PES。而聚氯乙烯(PVC)膜作为新兴的膜材料,对于其性能的研究处在起步阶段,它在老化中伴随着的现象仍然是国内外研究的空白。Gaudichet等率先提出了PES被次氯酸钠(NaClO)老化的降解机制<sup>[17]</sup>。膜与溶液接触后C-S键被破坏,Ph-S键形成,生成了高度不稳定的磺酸钠,并且断链的键对光降解尤其敏感进而链断裂,在红外光谱上检测到产生磺酸基团( $1034\text{ cm}^{-1}$ )和氯化苯基( $1205\text{ cm}^{-1}$ )。研究人员观察到PVDF膜对氢氧化钠(NaOH)相比NaClO的不稳定性。此外,表1中列出了已有研究中发现的不同材料的有机膜老化前后的变化。

表1 化学清洗剂对不同有机老化膜的影响<sup>[18-22]</sup>

膜材料	最高使用温度/°C	适宜pH	影响效果	文献
醋酸纤维(CA)	35	3~8	生成羧基、羰基、碳氧双键,膜孔扩大,截留性能降低	[18]
PVDF	110	2~11.5	去氟化氢,生成C=C键,通量增加,截留性能降低,高浓度氧化剂下膜丝柔性降低,刚性增强,结晶度降低	[19]
PA	50	3~11	表面粗糙度增加,酯键和酰胺键断裂,纯水通量增加,截留性能变化不大	[20]
聚砜(PSF)/PES	80	2~12	C-S键断裂,Cl-SO <sub>2</sub> -R基团生成,发生交联反应,纯水通量增加,截留性能变化不大	[21]、[22]

有机高分子的老化与材料的化学结构息息相关。其薄弱部位易受到外界影响发生断裂,继而产生自由基,恰恰是该种自由基会激发自由基反应。比如,纤维的老化与其自身组成分子特性有关。纤维中含有较为活泼的基团,这类基团会在多种因素的影响下而发生氧化反应,如辐射、臭氧、水气等,这些活泼基团发生氧化反应后,使低分子保持聚合状态的酞键就会断裂,使高分子聚合态的纤维化学

结构发生改变,纤维内部羧基逐步转化为氨基、二氧化碳等,纤维逐渐失去韧性和张力。同时酞键断裂后产生的二氧化碳在释放过程中会使纤维逐步变黄而老化<sup>[23]</sup>。其分子量大小几乎不影响老化,但分子量的分布一定程度上决定了膜的老化水平。分子量的分布越宽,代表该材料越易老化。故而在研究有机膜的老化时,单从某一种特点材料的角度阐述,并不能具备普适性,需要对水处理行业中典

型材料的老化机理进行分析总结。

2) 添加剂。有机膜作为一种非均相材质,由一种及以上聚合物共混聚合而成。但往往必须在铸膜液中加入添加剂和造孔剂以改善其性能。现有研究均在探讨单一原材料,缺少对多组分的有机膜材料的老化效应探讨及不同单一膜材料的对比分析。实际工艺中,聚乙烯吡咯烷酮(Polyvinylpyrrolidone, PVP, 两性化合物)是使用最多的制膜添加剂。该添加剂一侧是疏水的非极性亚甲基,另一侧的酰胺基的亲水性却极高。Wienk 等<sup>[24]</sup>指出 PVP 膜在不同 pH 的 NaClO 溶液中其发生的老化机理也有所不同:碱性环境中 PVP 会发生开环反应,而在酸性 NaClO 溶液中的羟基自由基致使 PVP 分子链裂解。膜制备时由于扩散作用 PVP 会富集在膜上,是以不管是处于酸性还是碱性介质,膜的表面形貌和孔状结构都将发生转变。聚乙二醇(PEG)也经常作为有机膜的造孔剂使用,由于羟基自由基的攻击其中醛式链的结构断链,分子量剧烈减少。当原始有机膜中存在添加剂时,一般制膜添加剂会先被降解。添加剂对老化膜的性能有着不容忽视的影响<sup>[25-26]</sup>。但是鲜有报道聚合物和添加剂视为一体的探索,阻拦了膜老化机理及其相关理论的进一步发展。

## 2.2 外部因素对膜老化的影响

### 1) 化学侵蚀效应

为了缓解膜污染速率、恢复膜的产水效率,必须定期对膜组件进行化学清洗。化学清洗凭借化学试剂与膜表面的污染物发生的化学反应,削减污染物之间的内聚力及其与膜表面之间的粘附力来达到去除污染物的目的。化学清洗剂虽然能减缓膜污染行为,但其本身或进水中残留的化学物质与膜材料的化学不相溶性将导致膜的各性能转变。如质量变轻、膜材料破损或断裂,而这些变化将危及产水效率和水质。有机膜的氧化破损导致的老化很大程度上是化学清洗剂导致的。

NaClO 溶液中的自由基导致了有机膜老化。已有研究表明,只有在溶液中次氯酸(HClO)与 ClO<sup>-</sup>共存时,NaClO 才会产生·OH,并进一步降解有机膜。PSF 膜长期暴露于 NaClO 溶液中,亚硫酸

基-会氧化为-HSO<sub>3</sub>。自由基与 PVDF 膜表面的 H 反应后,可以生成烯烃并且交联得到三维网状结构大分子。NaClO 溶液中·OH 的存在及浓度很大程度上取决于 pH 值。已有报道证实过渡金属离子与水中的氧化性物质反应后产生·OH。其中,Fe<sup>2+</sup>与过氧化氢(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)反应形成的芬顿反应已被广泛应用。基于以上,Causserand 等<sup>[27]</sup>探讨了不同的 pH 值和 Fe<sup>2+</sup>浓度对 NaClO 老化 PSF 膜的力学性能的影响,结果表明 PSF 膜老化降解的主要原因就是溶液中的·OH 和·ClO。

与之近似,NaOH 对膜的老化效应也是基于产生的自由基侵蚀有机膜。暴露时间和浓度的增加后,产生的自由基浓度增加。Delattre 等<sup>[28]</sup>发现 1 wt% 的 NaOH 浸泡的 PVDF 膜的伸长率变化并不大,但 10 wt% 的 NaOH 浸泡后伸长率下降 80 %。

清洁剂与有机膜之间的化学不相容性的一个例子是在存在铁元素的情况下膜出现意外的内部污染。在澳大利亚,在污水处理厂中添加铁盐的目的是帮助除磷和控制臭味。与次氯酸盐的氧化性质结合的铁盐的存在可以导致在中空纤维膜的内腔侧形成的积聚的无定形三氧化二铁(AFO),从而导致内部结垢和意外的纤维破损。Lu 等<sup>[29]</sup>将膜长期浸泡在氧化剂高锰酸钾(KMnO<sub>4</sub>)溶液发现膜孔变小,膜的机械性能和亲水性下降。

具有 PA 活性层的平板膜能够在高回收率和宽 pH 范围下操作。中空纤维膜却极易容易遭受氯的化学腐蚀。减轻生物污染,通常在反渗透膜系统之前通过上游计量加入氯消毒,并且通过加入硫酸氢钠(NaHSO<sub>4</sub>)除去过量的残余氯。但是,由于供水质量出现意外的变化,反渗透系统中存在高于标准的游离氯,因此通过化学侵蚀导致膜完整性受损<sup>[30]</sup>。Suzuki 等<sup>[31]</sup>发现长期暴露在 NaClO 溶液中的 PA-RO 膜的亲水性会提高,但 PA-RO 膜的分离性能会劣化,同时膜的完整性会受损。Verbeke 等<sup>[32]</sup>指出 PA-RO 膜在氯胺溶液中的氧化水平低于其在二氧化氯(ClO<sub>2</sub>)、氯液中的结果。

### 2) 光老化效应

在光的照射下,有机膜首先吸收与光波长相当的能量。一旦接收的光能强于分子链的离解能,材

料跃入激发态,分子链断裂。其反应按自由基的链引发—增长—支化—终止进行。光物理老化致使有机物的微观结晶度和熔点发生变化;光化学老化则改变宏观力学性能<sup>[27]</sup>。光老化进程中,聚合物同时发生着交联与降解作用,二者相互竞争。

在自然环境中,紫外线(Ultraviolet, UV, 10~400 nm)的能量较强,有机材料受到光老化的主要伤害来源为UV<sup>[33]</sup>。由表2可知,绝大多数有机材料主链的敏感吸收带都位于UV段。是以这些材料在太阳光中吸收的UV就可以破坏主链结构。即便其敏感波长不处在UV段,制膜时残余的催化剂和运输时产生的杂质一样可以吸收UV。例如,聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)对280 nm的UV格外敏感,其降解产物主要为CO和H<sub>2</sub>。但只含有C-C键的聚烯烃不会吸收UV<sup>[34]</sup>。张敏使用UVB-313型荧光紫外灯对高密度聚乙烯(HDPE)膜进行光老化,其机械性能和结晶度降低,老化过程中生成了羰基和乙烯基<sup>[35]</sup>。

表2 紫外线的光能量与化学键能的比较

紫外波长 /nm	光能 (kJ/E)	化学键	键能 (kJ/mol)
290	419	C—H	380~420
300	398	C—C	340~350
320	375	C—O	320~380
350	339	C—Cl	300~340
400	297	C—N	320~330

辐照分为电离辐照和非电离辐照,目前报道中使用的都是电离辐射。此中,具备极强的穿透力的 $\gamma$ 射线,其波长低于0.01埃。由于便利和成本低,广泛应用于医疗和包装行业的灭菌。辐射源<sup>60</sup>Co与<sup>137</sup>Cs都可以发出 $\gamma$ 射线,相较之下<sup>60</sup>Co源更为安全可靠无泄漏。辐射的能量比紫外更高,可以无创对材料产生伤害,同样材料在光激发下产生自由基发生老化现象。目前辐照对于膜性能影响主要选取了<sup>60</sup>Co源产生的 $\gamma$ 射线对材料进行处理,如Zhang等用<sup>60</sup>Co源在0~75 kGy低吸收剂量下研究辐照对PES-UF膜性能的影响。PES-UF膜经辐照后产生自由基,亲水性增强,膜的纯水通量随着辐

照剂量呈线性增加。Yu等使用<sup>60</sup>Co源发出的 $\gamma$ 射线(0~100 kGy)辐照PVDF-UF膜,发现PVDF的C-F键断裂,膜孔隙增多,但纯水通量降低。Yu等表示这是因为辐照后产生的碎片阻塞了膜的多孔层,并且膜表面的交联度和疏水性提高。不同膜材料的性能变化如表3。当下普遍认为PVDF是市场上最抗辐射的有机物之一。

表3 辐照对不同膜材料的影响<sup>[36-44]</sup>

膜材质	影响效果	文献
PVDF	主链断裂,生成不饱和键,纯水通量增大,截留性能下降;柔性变弱,结晶度降低	[36]、[38]
	酯键和酰胺键断裂,粗糙度增大,纯水通量增大,截留性能变化不大	
PA	-SO <sub>2</sub> -基团断裂,生成C-S-C键,发生交联,纯水通量增大,截留性能变化不大	[39]、[40]
PSF	氢键断裂,亲水性增强,纯水通量增大	[41]、[42]
PES	纯水通量减小,截留性能增强	[43]
陶瓷膜		[44]

### 3) 氧老化效应

氧分子会攻击有机材料的主链上的薄弱环节(如羟基上的氢原子),形成不稳定的自由基或过氧化物。此后该区域主链断裂,分子量变小,材料的玻璃化温度降低,发生老化现象。氧的渗透性使得结晶型有机物相比无定型聚合物要更耐氧化。实际上,只凭借太阳光引发的光老化的老化速率很低。大气中氧能大幅加速光老化过程,在这个过程中,光照主要起活化引发作用,氧则起到催化作用<sup>[45]</sup>。

### 4) 热老化效应

升高外界温度会致使膜材料中的分子运动变得加倍猛烈。一旦分子动能强于其化学键的离解能,分子链就会热降解。随着材料达到临界温度,其结构就会发生变化,物理性能也相继发生转变,尤其是机械性能劣化更为显著<sup>[46]</sup>。同时,材料的力学性能与临界温度点也息息相关,最终使材料变

脆、变硬且易折断<sup>[47]</sup>。

### 5) 湿老化效应

湿度对有机物的老化效应源于水可以使得材料发生溶胀或溶解,这会使得分子间作用力转变,而无法保证其初始聚集态结构<sup>[48]</sup>。湿度的影响对非交联的非晶聚合物尤为明显。水将使材料发生溶胀乃至聚集态解体,材料的性能受到严重的损坏。而因为存在水分渗透的限制,湿度对于结晶态材料的影响不是很显著<sup>[23]</sup>。

表4 常用的有机膜老化的特性描述技术

技术	通量测试	平均孔径	气泡孔径	水接触角	断裂拉伸力	屈服强度	断裂伸长率	热重分析法	红外光谱
中空纤维膜	√	×	√	×	×	×	√	√	√
平板膜	√	×	×	√	√	×	√	×	√

PVDF膜的类型和膜材料、孔径等性质决定了某一技术作为膜老化水平预测工具的适用性。例如,研究者们广泛认为对于中空纤维UF膜和平板RO膜的老化水平检测应当分别采用通分离实验测试通量和检测接触角。即便这样,往往由于仪器的工作范围和精度的局限性,它们并不是适用于所有样品。例如气孔测量法只适用分析孔径大于0.1 μm的膜。

总的来说,膜老化的性能变化归纳起来可分为物理、化学和分离性能。由于膜材料不同,使用条件各异,在老化过程中会表现出不同的现象和特征,如肉眼可见的如颜色变黄、材料变脆、出现刮痕、表面穿孔和结垢等(图2)。此外,更有微观尺度的变化,故而需要掌握其变化规律以在有机膜的



图2 老化膜常见现象

## 3 膜老化:性能参数和表征方法

21世纪初期就有研究者尝试根据不同的试验条件来选择最适合的特性描述技术,来评估化学清洗导致的PVDF膜性能变化<sup>[50]</sup>,并严格测试了这些技术的实验可靠性,以此对比分析后初步建立了一套评价体系。表4列出了推荐的常用的有机膜老化的特性描述技术。

使用过程中更好地预防和减缓膜老化。由于膜老化过程过于复杂,需要通过现代分析技术监控性能变化来监测和定性评估膜老化的影响。

### 3.1 物化性能

由于膜老化后其主链同时发生交联或降解作用,材料的分子结构与分子量均会发生改变,这对膜的宏观和微观层面都有所影响,膜老化物化性能的监测将有助于揭示膜老化试验的本质。表5列出了膜老化后材料的物理性能和化学性能的总体变化趋势及可用以评估的工具及技术。

#### 1) 表观形貌

老化后,膜的色度和色泽将发现肉眼可见的变化,一般为黄化和变暗。有机膜接收光照后不管是发生断链还是交联反应,材料的吸收光谱都会改变。辐照强度和时间不同,膜的变色程度不一<sup>[51]</sup>。色度仪可用于测试色差或黄度指数,表征其颜色保持率。

电子显微镜可以提供有机膜的精确、高分辨率的图像,可观察老化膜的表面形貌变化。SEM和场发射扫描电子显微镜(FESEM)可以表征膜表面发生的膜的孔径、厚度、对称性变化和物理损伤程度,监测材料表面的老化降解过程。同时可通过孔径分析仪确定膜的孔径和分布情况,有助于理解阻力和膜强度。Abdullah等<sup>[52]</sup>对老化PVDF膜进行SEM

表5 膜老化的物化性能检测方法

类别	性能	变化	工具及技术
物理	外观形貌	颜色变黄出现褶皱,孔径和孔隙率增加	色度仪扫描电镜(SEM),孔径测量仪
	力学性能	最大伸长率/拉伸强度下降或下降后再上升	万能电子试验机
化学	化学成分	添加剂成分减少	红外光谱(FTIR)/光电子能谱(XPS)
	亲水性	接触角变大、表面电荷增加	接触角测量仪、Zeta电位测定仪
	分子量	分子链交联或降解	热重量分析法(TGA)
	结晶度	熔化焓降低	差示扫描量热法(DSC)

成像,NaClO 导致老化膜孔径和孔隙率增加,过滤阻力减小但膜强度减弱,导致更多的断裂。

### 2) 化学组成及结构

使用 FTIR 和 XPS 评估膜的化学组成。前者识别官能团,吸收峰的偏移和峰强的增减表明膜的化学结构发生改变。后者表征元素构成和化学键。新膜和老化膜的结果的比较将提供膜材料是否缺失某些官能团或膜表面存在化学沉积的确定性结论。FTIR 是定性的变化量度,而 XPS 是量化的,因此这两种技术是相辅相成的。Ross 等<sup>[53]</sup>观察到 NaOH 老化后的膜的 FTIR 光谱中出现羧基峰,这是氢氧化物通过脱氟化氢机理引起的结果,而 XPS 结果观察到 PVDF 膜中的亲水添加剂的氧的去除。

TGA 用于检测老化导致的膜材料损失。TGA 检测膜样品质量随温度和时间变化。基于每种聚合物材料具有独特降解温度的原理,并且在特定温度下聚合物峰的消失将指示膜的机械性能的改变。Hajibabania 等<sup>[54]</sup>用 TGA 分析了 PVDF 膜的次氯酸盐老化的影响,研究人员观察到降解温度有所增加,这归因于老化时聚合物网络的交联。尽管 TGA 可以揭示聚合物结构的信息,但来自添加剂的干扰可以引起聚合物降解特征的变化。而且,聚合物分子量(断裂/交联)与降解温度之间的关系不一定是直接的,化学或构象变化的聚合物也可以影响降解温度<sup>[55]</sup>。

### 3) 亲水性

膜材料表面亲疏水性和表面电荷都是影响膜通量及污染行为的重要指标。二者分别经由水接触角和 zeta 电位进行表征。正电污染物因为静电引力更容易沉积在带负电的膜表面,继而加重膜污染。当下还没有关于老化后 PVDF 膜表面电荷变

化的文献。Simon 等<sup>[56]</sup>则发现暴露于氯的 PA 膜由于聚合物添加剂的浸出而变得更亲水,导致形成更大的孔。膜丝断链后,膜表面 zeta 电位改变,致使膜更亲水。一种解释是膜表面局部电离后生成的  $\text{PhSO}_3^-$  比未带电的膜更亲水<sup>[57]</sup>;另一种解释是老化降解后膜的孔径变大,致使水接触膜表面后由于毛细作用而展开。两种解释尚无定论,需要借助其他方法深入探讨。

### 4) 力学性能

有机物的力学性能包括多种参数。如膜的最大伸长率、拉伸强度、杨氏模量、屈服强度等。监测时需要考虑实际工艺中材料实受力情况选定监测参数来诠释力学性能的损伤。Wang 等<sup>[58]</sup>发现有机膜的物理老化会导致屈服应力和杨氏模量的增加以及拉伸强度和断裂力的降低,膜丝变得更硬、更脆、机械性更弱。在关于膜的机械完整性可以得出合理的结论之前,不同机械性能的结果必须综合考虑。

膜老化性能监测工具的当前最新技术局限于通过各种原位和非原位技术和工具来监测膜的降解。尽管对膜失效机理及其产生的效应进行了广泛的研究,但是这些研究通常基于非原位分析技术,并且只能在检测到严重的膜完整性缺陷时提供信息。因此,这突出了开发非破坏性计算机辅助建模技术,以预测和量化在膜操作的不同阶段的膜老化直到膜的寿命结束的需求。

## 3.2 分离性能

膜的分离性能主要包括渗透性、膜阻力和溶质排斥,可提供关于膜的过滤特性的有用的信息<sup>[59]</sup>。这些方法也是非破坏性的,通常是用于监测膜老化的首选工具。尽管这些过滤特性评估工具存在局限性,但它们仍能实时提供关于膜老化和降解的最

明显和最根本的信息。

#### 1) 纯水通量

在水处理过程中,单位时间的产水量一直是备受关注,这关乎生产是否满足用户需求以及运行成本能否更低<sup>[60]</sup>。在膜分离过程中,用的纯水膜通量来表征膜的渗透性或产水效率。它指的是在单位时间内单位面积的膜产出的水量。膜的渗透性和阻力通常直接通过实验室规模的纯水通量实验进行测定,此外还可以测量清洁循环后的膜通量恢复率。如果恢复的通量大于最初的膜通量,则认为膜已经经历了降解过程。尽管膜的渗透性检测膜降解是一种明确且独特的方式,但通常通量的大幅度增长只发生在膜降解之后,因此不是实时监测膜老化的可靠工具。

#### 2) 截留性能

膜的分离性能的另一个重要指标是其溶质排斥能力。在实际工艺中高效的截留性能是至关重要的运行参数,决定了产水水质是否达标及后续处理工艺的难度和成本。在实验室范围内为探究UF膜的截留性能,往往选取一定范围的分子量污染物,测试其截留率。膜的孔径与其对污染物的截留率具有一定程度的相关性。故而,可将膜的截留性能视为膜的平均孔径的一个间接指标。当膜的截留性能下降时代表膜的平均孔径变大。多数研究都选取了天然有机物中的牛血清蛋白(BSA)作为亲水性化合物的代表,腐殖酸作为疏水性化合物的代表进行截留实验<sup>[61]</sup>。

NF/RO膜在苦咸水和海水淡化中则更为注重对盐的去除和产水能力。根据RO膜的应用场合选取合适浓度的NaCl溶液进行截留,而对一价和二价离子具有选择特异性的NF膜则需要截留NaCl和MgSO<sub>4</sub>溶液。对于蛋白质、腐殖酸和盐溶液,可采用紫外可见分光光度计和总有机碳分析仪(TOC)、电导率仪实时监测进、出水浓度<sup>[62]</sup>。Levitsky等<sup>[63]</sup>用NaOCl老化的PVDF膜截留天然有机物(NOM),发现截留率随浸泡时间的增加而降低。排斥反应的降低一般是因为孔径和孔隙率的增加,而亲水性的降低可能让NOM截留率增加或减少。因而区分筛选对亲水性相互作用的影响是困难的。

虽然截留测试可能有启发性的意义,但它们易受膜表面性质的变化影响。

在生物安全性方面,长期实践表明,病毒微生物的控制是保障饮用水安全保障的首要问题<sup>[64]</sup>。病毒作为病原微生物中的一种,具有个体小、结构特殊、难以彻底去除等特点<sup>[65]</sup>。受肠道病毒污染的饮用水可以导致大规模的腹泻、呕吐等疫病事件。在我国的《生活饮用水卫生标准》(GB5749-2006)中,并未对病毒指定出具体的限值规定,这给饮用水处理技术的生物安全性带来了不稳定因素<sup>[66]</sup>。但美国和加拿大已将病毒纳入饮用水水质标准,明确规定对病毒的灭活(去除率)不低于99.99%<sup>[67-69]</sup>。此外,城市生活污水进行中水回用后用于景观用水,其中的病原微生物若没有有效去除,在人体暴露频繁场所将对公共卫生安全造成隐患。医院、养殖场等分散点源的污水中病原微生物更为复杂,直接排放后易导致其扩散<sup>[70]</sup>。自非典型肺炎(SARS)和禽流感爆发以来,高效控制病毒在水体中的传播导致的疾病再传播已经成为广受关注的公共卫生安全问题<sup>[70]</sup>。2019年12月以来,新型冠状病毒SARS-CoV-2感染的急性肺炎快速侵袭全球。该病毒主要通过飞沫和接触传播,但目前已可在确诊患者的粪便中检测到病毒RNA并分离出活的病毒<sup>[71]</sup>。SARS-CoV-2可通过粪-口传播引发各界关注。而粪便被认为是饮用水微生物污染的主要途径<sup>[72]</sup>。

超滤膜基本可完全截留过滤液中所有的细菌和病毒,多应用于微生物去除,故而各种应用尤其是饮用水生产中,除了对于生产环境和管路的灭菌管理以外,也应重视膜老化过程中膜材料的生物安全性。由于病毒的致病性和传染性,且水生致病病毒难以检测,研究中多使用对人体无害的模型病毒进行病毒挑战实验。即通过过滤培养好的一定浓度的模型病毒,检测进水和出水病毒数据,从而间接评估膜的完整性。尤其是MS2噬菌体的结构与脊髓灰质炎病毒相当相近,检测方法较肠道病毒更为操作快速、简洁、安全、不需要庞大复杂的设备,并且可以高含量接种。然而,当下关于老化膜的生物安全性,尚未有UF膜研究见刊,仅有2篇老化PA-RO膜的报道。Pype等<sup>[73]</sup>评估了NaClO老化RO

膜对 MS2 噬菌体和盐, 溶解性有机物(DOM)和罗丹明 WT 截留效果的影响。发现 NaClO 攻击 PA 的酰胺键, 膜的渗透性增强, 各指标截留率下降。Antony 等<sup>[74]</sup>通过病毒 MS2 截留率鉴定 RO 老化膜的完整性。结果表明虽然通量、脱盐率有所受损, 但病毒截留依旧能保持在 4 lg 以上。

## 4 结论

目前对于膜老化外在因素的研究主要集中在化学清洗对膜老化的影响, 即清洗效率以及对常用清洁剂(酸、碱和氧化剂)的性能评估。近年来, 由于膜的大规模应用导致废旧膜的处理处置问题日益突出, 由清洗/消毒过程所引起的膜老化问题逐渐引起重视。相关研究文献主要集中于氧化剂使用引起的膜老化, 尤其是次氯酸钠引起的有机膜老化。随着环境标准的提高, 对氯、磷酸盐和乙二胺四乙酸(EDTA)的使用要求越来越严格。膜化学清洗的不仅要维持更高的清洁效率, 同时还要满足更加严苛的环保要求, 膜市场呼唤新型洗涤剂(无磷酸盐或无 EDTA 的制剂)以提高清洁化合物的生物降解能力。基于酶的清洗剂研究有望满足这些期待, 但尚不清楚其清洁效率以及涉及的膜老化损害, 需要进一步的研究以更好地理解所涉及的机制。

通常而言, 膜老化过程中的分离性能参数与其物化性质存在一定的联系。大多数研究都集中于探究延长膜的使用时间及其相应的化学/物理特征变化情况。对于有机膜表面物化性质和孔隙几何形状是受到最多关注的研究领域, 目前研究主要使用 FTIR、XPS 和接触角测量来表征有机膜表面化学性质。脱盐率、截留性能、纯水通量和生物安全性等分离性能也与表面物化性质有关。有研究将膜浸泡在高浓度清洗溶液中以便加速老化, 研究结果表明随着膜使用时间的延长其截留率降低。然而, 在实际运行过程, 也有研究发现膜的分离性能随着使用时间延长相应上升。实验室模拟与实际运行相矛盾的结果表明, 除了膜材料和化学清洗剂之间的相互作用之外, 还必须考虑膜与其表面污染

物的相互作用。

随着膜清洗剂和材料的发展, 以及环境和成本压力推动行业进行进一步升级优化, 需要研究清洗机制并将其纳入定性和定量清洗模型。在模拟工业过程中, 具有足够长的运行时间和重复周期是进行该类研究必不可少的必要条件。从实际角度出发, 不仅应考虑性能因素会影响膜系统的各个环节, 还应考虑膜老化所产生的经济与环境影响。因此将生命周期分析用于评估操作变化对膜老化的影响, 是未来研究的一个热点方向。

## 参考文献(References)

- [1] Chen W, Gu Z, Ran G, et al. Application of membrane separation technology in the treatment of leachate in China: A review[J]. *Waste Management*, 2020, 121: 127-140.
- [2] Juan-Manuel R, Martin M. Breaking separation limits in membrane technology[J]. *Journal of Membrane Science*, 2018, 566: 301-306.
- [3] Padaki M, Murali R S, Abdullah M S, et al. Membrane technology enhancement in oil-water separation: A review [J]. *Desalination*, 2015, 357: 197-207.
- [4] 郑祥, 魏源送, 王志伟, 等. 中国水处理行业可持续发展战略研究报告(膜工业卷 III)[M]. 北京: 中国人民大学出版社, 2019: 1-12.
- [5] Tang C Y, Yang Z, Guo H, et al. Potable water reuse through advanced membrane technology[J]. *Environmental Science and Technology*, 2018, 52(18): 10215-10223.
- [6] Alihemati Z, Hashemifard S A, Matsuura T, et al. Current status and challenges of fabricating thin film composite forward osmosis membrane: A comprehensive roadmap[J]. *Desalination*, 2020, 491: 114557.
- [7] Kang G D, Cao Y M. Application and modification of poly(vinylidene fluoride) (PVDF) membranes—A review [J]. *Journal of Membrane Science*, 2014, 463(1): 145-165.
- [8] Zhang J, Xiao K, Huang X. Full-scale MBR applications for leachate treatment in China: Practical, technical, and economic features[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 389: 122-138.
- [9] Liao Y, Alnour B, Esmat M, et al. A review of membrane fouling and its control in algal-related membrane processes[J]. *Bioresource Technology*, 2018, 364: 343-358.
- [10] Regula C, Carretier E, Wyart Y, et al. Chemical cleaning/disinfection and ageing of organic UF membranes: A review[J]. *Water Research*, 2014, 56: 325-365.
- [11] Robinson S, Abdullah S Z, Bérubé P, et al. Ageing of

- membranes for water treatment: Linking changes to performance[J]. *Journal of Membrane Science*, 2016, 503: 177–187.
- [12] Muller N, Handge U A, Abetz V. Physical ageing and lifetime prediction of polymer membranes for gas separation processes[J]. *Journal of Membrane Science*, 2016, 516: 33–46.
- [13] Zhai L, Pan Y, Guo Y, et al. International comparative study on nanofiltration membrane technology based on relevant publications and patents[J]. *Scientometrics*, 2014, 101(2): 1361–1374.
- [14] Mohan S M, Nagalakshmi S. A review on aerobic self-forming dynamic membrane bioreactor: Formation, performance, fouling and cleaning[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2020, 37: 101541.
- [15] Wang Z W, Ma J X, Tang C Y, et al. Membrane cleaning in membrane bioreactors: A review[J]. *Journal of Membrane Science*, 2014, 468: 276–307.
- [16] Bagheri M, Mirbagheri S A. Critical review of fouling mitigation strategies in membrane bioreactors treating water and wastewater[J]. *Bioresource Technology*, 2018, 258: 318–334.
- [17] Gaudichet-maurin E, Thominet F. Ageing of polysulfone ultrafiltration membranes in contact with bleach solutions[J]. *Journal of Membrane Science*, 2006, 282(1): 198–204.
- [18] Vitaly G, Roy H, Robert C, et al. Application of nanoscale probes for the evaluation of the integrity of ultrafiltration membranes[J]. *Journal of Membrane Science*, 2006, 276(1): 185–192.
- [19] Zhang Y, Wang J, Gao F, et al. A comparison study: The different impacts of sodium hypochlorite on PVDF and PSF ultrafiltration (UF) membranes[J]. *Water Research*, 2017, 109: 227–236.
- [20] Christopher G, Frankin J, Gerringer F, et al. Enhanced oxidation of polyamide membranes using monochloramine and ferrous iron[J]. *Journal of Membrane Science*, 2005, 258(1): 64–70.
- [21] Bégoïn L, Rabiller-baudry M, Chaufer B, et al. Methodology of analysis of a spiral-wound module. Application to pes membrane for ultrafiltration of skimmed milk[J]. *Desalination*, 2006, 192(1): 40–53.
- [22] Bégoïn L, Rabiller-baudry M, Chaufer B, et al. Ageing of PES industrial spiral-wound membranes in acid whey ultrafiltration[J]. *Desalination*, 2005, 192(1): 25–39.
- [23] Hsissou R, Seghiri R, Benzekri Z, et al. Polymer composite materials: A comprehensive review[J]. *Composite Structures*, 2021: 113640.
- [24] Wienk M, Meuleman E, Borneman Z, et al. Chemical treatment of membranes of a polymer blend: Mechanism of the reaction of hypochlorite with poly(vinyl pyrrolidone)[J]. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, 1995, 33(1): 49–54.
- [25] Landaburu J, Garcia R, Molina S, et al. Fouling prevention, preparing for reuse and membrane recycling. Towards circular economy in RO desalination[J]. *Desalination*, 2016, 393: 16–30.
- [26] Costa R, Alkmin R, Amaral M, et al. Ageing effect on chlorinated polyethylene membrane of an MBR caused by chemical cleaning procedures[J]. *Desalination Water Treatment*, 2015, 53: 1460–1470.
- [27] Causserand C, Rouaix S, Lafaille J, et al. Ageing of polysulfone membranes in contact with bleach solution: Role of radical oxidation and of some dissolved metal ions[J]. *Chemical Engineering and Processing*, 2008, 47(1): 48–56.
- [28] Delattre J, Rabaud B, Bréhant A, et al. Ageing of hollow fiber membranes in polyvinylidene fluoride (PVDF) used in water treatment[J]. *Procedia Engineering*, 2012, 44: 764–767.
- [29] Pellegrin B, Gaudichet-maurin E, Causserand C. Mechano-chemical ageing of PES/PVP ultrafiltration membranes used in drinking water production[J]. *Water Science & Technology Water Supply*, 2013, 13(2): 541–551.
- [30] Etori A, Gaudichet-maurin E, Schrotter J, et al. Permeability and chemical analysis of aromatic polyamide based membranes exposed to sodium hypochlorite[J]. *Journal of Membrane Science*, 2011, 375(1): 220–230.
- [31] Suzuki T, Tanaka R, Tahara M, et al. Relationship between performance deterioration of a polyamide reverse osmosis membrane used in a seawater desalination plant and changes in its physicochemical properties[J]. *Water Research*, 2016, 100: 326–336.
- [32] Verbeke R, Gómez V, Vankelecom I F. Chlorine-resistance of reverse osmosis (RO) polyamide membranes[J]. *Progress in Polymer Science*, 2017, 72: 1–15.
- [33] Hedir A, Moudoud M, Lamrous O, et al. Ultraviolet radiation aging impact on physicochemical properties of crosslinked polyethylene cable insulation[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2020, 137: 48575.
- [34] Zhang F, Zhao Y, Wang D, et al. Current technologies for plastic waste treatment: A review[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 282: 124523.
- [35] Simon A, McDonald J A, Khan S J, et al. Effects of caustic cleaning on pore size of nanofiltration membranes and their rejection of trace organic chemicals[J]. *Journal of Membrane Science*, 2013, 447: 153–162.
- [36] Celina M, Linde E, Brunson D, et al. Overview of accelerated aging and polymer degradation kinetics for combined radiation-thermal environments[J]. *Polymer Degradation*

- ation and Stability, 2019, 166: 353–378.
- [37] 胡保安, 成琼, 张东, 等. 聚偏氟乙烯中空纤维膜的耐辐射性能研究[J]. 化学工程, 2007(10): 34–38.
- [38] Yu S, Zhang X, Li F, et al. Influence of low dose gamma-ray irradiation on the performance and degradation of PVDF ultrafiltration membrane[J]. Radiation Physics and Chemistry, 2017, 136: 38–43.
- [39] Kong Z, Wei J, Yang L, et al. Stability of acrylic acid grafted poly (vinylidene fluoride) hollow fiber membrane prepared by high energy electron beam[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2014, 131(23): 205–212.
- [40] Chennamsetty R, Escobar I. Effect of ion beam irradiation on two nanofiltration water treatment membranes[J]. Separation Science and Technology, 2008, 43(16): 4009–4029.
- [41] Comberoux N, Schrive L, Labele V, et al. Study of polyamide composite reverse osmosis membrane degradation in water under gamma rays[J]. Journal of Membrane Science, 2015, 480: 64–73.
- [42] Ariza M, Pradanos P, Rico R, et al. X-ray action on polymeric membrane surfaces: A chemical and morphological characterization[J]. Surface and Interface Analysis, 2003, 35(4): 360–368.
- [43] Rama C, Isabel E. Evolution of a polysulfone nanofiltration membrane following ion beam irradiation[J]. Langmuir, 2008, 24(10): 5569–5579.
- [44] Zhang X, Niu L, Li F, et al. Effect of gamma-ray irradiation at low doses on the performance of PES ultrafiltration membrane[J]. Radiation Physics and Chemistry, 2016, 127: 127–132.
- [45] Lara R, Benavente J. Effect of ionizing radiation on a ceramic microporous membrane[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2007, 27(13): 4251–4255.
- [46] 杨慧. 热塑性聚氨酯弹性体的老化与防老化研究[D]. 厦门: 厦门大学, 2017.
- [47] Qin J X, Jiang J Q, Tao Y J, et al. Sunlight tracking and concentrating accelerated weathering test applied in weatherability evaluation and service life prediction of polymeric materials: A review[J]. Polymer Testing, 2021, 93: 106940.
- [48] Liu L P, Cao X F. Research and development on the antiaging polymer coatings[J]. Advanced Materials Research, 2014, 941: 1589–1592.
- [49] Causserand C, Rouaix S, Lafaille J, et al. Degradation of polysulfone membranes due to contact with bleaching solution[J]. Desalination, 2006, 199(1): 70–72.
- [50] Feng C.Y, Khulbe K C, Matsuura T, et al. Recent progresses in polymeric hollow fiber membrane preparation, characterization and applications[J]. Separation and Purification Technology, 2013(111): 43–71.
- [51] Palencia M, Lerma T, Víctor P. Description of fouling, surface changes and heterogeneity of membranes by color-based digital image analysis[J]. Journal of Membrane Science, 2016, 510: 229–237.
- [52] Abdullah S, Berube P, Horne D. SEM imaging of membranes: Importance of sample preparation and imaging parameters[J]. Journal of Membrane Science, 2014, 463: 113–125.
- [53] Ross G, Watts J, Hill M, et al. Surface modification of poly (vinylidene Fluoride) by alkaline treatment part 2. Process modification by the use of phase transfer catalysts[J]. Polymer, 2001, 42(2): 403–413.
- [54] Hajibabania S, Antony A, Leslie G, et al. Relative impact of fouling and cleaning on PVDF membrane hydraulic performances[J]. Separation and Purification Technology, 2012, 90: 204–212.
- [55] Hashim A, Liu Y, Li K. Stability of PVDF hollow fibre membranes in sodium hydroxide aqueous solution[J]. Chemical Engineering Science, 2011, 66(8): 1565–1575.
- [56] Simon A, Nghiem L. Effects of hypochlorite exposure on morphology and trace organic contaminant rejection by NF/RO membranes[J]. Membrane Water Treatment, 2014, 5(4): 235–250.
- [57] Arkhangelsky E, Kuzmenko D, Gitis V, et al. Impact of chemical cleaning on properties and functioning of polyethersulfone membranes[J]. Journal of Membrane Science, 2007, 305(1): 176–184.
- [58] Wang P, Wang Z, Wu Z, et al. Effect of hypochlorite cleaning on the physicochemical characteristics of polyvinylidene fluoride membranes[J]. Chemical Engineering Journal, 2010, 165(2): 1050–1056.
- [59] Jung B, Yoon J, Kim B, et al. Effect of molecular weight of polymeric additives on formation, permeation properties and hypochlorite treatment of asymmetric polyacrylonitrile membranes[J]. Journal of Membrane Science, 2004, 243(1): 45–57.
- [60] 刘珂. 次氯酸钠化学清洗对超滤膜性能影响的研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2019.
- [61] Wolff S, Zydney A. Effect of bleach on the transport characteristics of polysulfone hemodialyzers[J]. Journal of Membrane Science, 2004, 243(1): 389–399.
- [62] Simon A, McDonald J A, Khan S J, et al. Effects of caustic cleaning on pore size of nanofiltration membranes and their rejection of trace organic chemicals[J]. Journal of Membrane Science, 2013, 447: 153–162.
- [63] Levitsky I, Duek A, Naim R, et al. Cleaning UF membranes with simple and formulated solutions[J]. Chemical Engineering Science, 2012, 69(1): 679–683.
- [64] 高圣华, 张晓, 张岚. 饮用水中病毒的健康危害与控制[J]. 净水技术, 2020(3): 1–8.

- [65] Goswami K P, Pugazhenth G. Credibility of polymeric and ceramic membrane filtration in the removal of bacteria and virus from water: A review[J]. *Journal of Environmental Management*, 2020, 268: 110583.
- [66] 中华人民共和国卫生部. 生活饮用水卫生标准: GB 5749-2006[S]. 北京: 中国标准出版社, 2006.
- [67] USEPA. Technologies and costs document for the final long term 2 enhanced surface water treatment rule and final stage 2 disinfectants and disinfection byproducts rule: EPA 815-R-05-013[S]. Washington DC: US Environmental Protection Agency, 2005.
- [68] USEPA. 2018 Edition of the drinking water standards and health advisories tables: EPA 822-S-12-001[S]. Washington DC: US Environmental Protection Agency, 2018.
- [69] FPT Committee on Drinking Water. Guidelines for Canadian drinking water quality summary table[S]. Ottawa: Health Canada, 2019.
- [70] 郑祥, 刘俊新. MBR对污水中肠道模型病毒的去除效应[J]. *中国科学(B辑: 化学)*, 2007, 37(4): 390-396.
- [71] Clinical characteristics of 2019 novel coronavirus infection in China [EB/OL]. (2020-02-09) [2020-02-22]. <https://doi.org/10.1101/2020.02.06.20020974>.
- [72] Mohan A, Masaaki K, Thanh N, et al. Bacteriophage removal efficiency as a validation and operational monitoring tool for virus reduction in wastewater reclamation: review[J]. *Water Research*, 2017, 121: 258-269.
- [73] Pype M, Donose B, Martí L, et al. Virus removal and integrity in aged RO membranes[J]. *Water Research*, 2016, 90: 167-175.
- [74] Antony A, Branch A, Leslie G, et al. Impact of membrane ageing on reverse osmosis performance—implications on validation protocol[J]. *Journal of Membrane Science*, 2016, 520: 37-44.

## Mechanism of organic membrane aging during water treatment: Current status and progress

CHEN Yichen<sup>1</sup>, DAI Danyang<sup>1</sup>, SHI Lei<sup>1</sup>, CHENG Rong<sup>1\*</sup>, ZHENG Xiang<sup>1,2\*</sup>

1. School of Environment and Natural Resource, Renmin University of China, Beijing 100872, China
2. Collaborative innovation and industrial development research center for Membrane technology, Renmin University of China, Beijing 100872, China

**Abstract** In the past 20 years, China has made a great progress in the field of the membrane, which plays an important role in the water resources, the new energy, the traditional industrial technology transformation and other related fields. In order to accurately evaluate the service life of the membranes to determine the economical and feasible replacement cycle and the post-disposal plan, this paper systematically reviews the internal and external factors, the characterization methods and the performance parameters that affect the membrane aging, and also discusses the membrane performance factors, the chemical/physical properties, the analysis methods and their interrelationships. The inconsistent research results between the laboratory simulation and the actual operation show that in the study of the membrane aging process it is necessary to consider not only the interaction between the membrane material and the chemical cleaning agent, but also the interaction between the membrane and its surface contaminants. Due to the complexity of the membrane aging process, the life cycle analysis is one of the feasible methods to assess the impact of the membrane aging.

**Keywords** water treatment; membrane separation; membrane ageing; membrane cleaning; membrane characterization ●



(责任编辑 祝叶华)