

水过滤中典型污染物对聚醚砜膜的污染性研究

徐 卿, 郑 义, 陆 茵*

(宁波大学 海洋学院, 浙江 宁波 315211)

摘要: 用液致相分离法制备聚醚砜膜(PES), 泡点—流速法测定孔径分布, 研究腐植酸、聚氯化铝和多种聚丙烯酰胺等典型污染物溶液对膜的过滤性能, 并依次用水、酸、碱对污染膜进行清洗, 测定膜阻力构成和变化, 进而研究各种物质对膜的污染程度和清洗效果. 研究结果表明: 相同质量浓度下, 腐植酸污堵程度最重, 聚丙烯酰胺次之, 聚氯化铝最轻. 对聚丙烯酰胺而言, 其对 PES 膜的污堵程度按阳离子型、阴离子型和非离子型顺序依次略有减弱. 同类絮凝剂之间, 高分子量物质的污堵程度与低分子量相差不大. 膜反复利用时, 采用碱对膜进行清洗的效果最好, 水洗和酸洗较差.

关键词: 聚醚砜膜; 过滤; 膜污染

中图分类号: TQ028

文献标志码: A

文章编号: 1001-5132 (2016) 03-0088-05

自来水的传统处理方法是絮凝沉淀后再进行氯气或臭氧消毒^[1-2]. 随着国家对饮用水卫生安全的重视, 以及饮用水新国标的出台, 传统的处理方法已难以满足人们对水质的要求. 如今, 通过膜技术对饮用水进行深度处理倍受青睐^[3-4]. 但水体中残留的物质会污染滤膜, 影响过滤过程中膜的通量和使用寿命^[5-6].

为更好地掌握污染物质对过滤膜的影响规律, 本文选用广泛存在于自然水体中的腐植酸^[7-8]和残留的絮凝剂等几种典型的污染物, 研究其对聚醚砜膜的污染情况, 以及水、酸、碱等不同清洗剂对污染膜的清洗效果, 以期开发抗污染性膜和选择合适的清洗方法提供依据.

1 实验部分

1.1 主要试剂及仪器

聚醚砜(PES SOLVAY P3500 LCD MB7); 聚乙烯吡咯烷酮(PVP), K30 型, 国药集团化学试剂有限公司; N,N-二甲基乙酰胺(DMAC), 上海金山经纬化工有限公司; 阳离子型聚丙烯酰胺(CPAM2000, 分子量 2 000 万); 阴离子型聚丙烯酰胺(APAM2000,

分子量 2 000 万); 阴离子型聚丙烯酰胺(APAM300, 分子量 300 万); 非离子型聚丙烯酰胺(NPAM1600, 分子量 1 600 万); 聚氯化铝(PAC), 国药集团化学试剂有限公司; 腐植酸(HA, 黄腐酸含量 $\geq 90\%$, 分子量 1 032), 阿拉丁试剂(上海)有限公司.

电子天平(JA5003N 型), 上海精密仪器有限公司; 集热式恒温加热磁力搅拌器(DF-101S), 金坛市白塔新宝仪器厂; 自制泡点—流速法^[9]孔径分布测定仪; 自制膜过滤装置; 扫描电子显微镜(SEM FEI SIRION 200), 美国 FEI 公司 & 英国 Oxford 公司.

1.2 PES 膜的制备及性能表征

通过液致相分离法制备聚醚砜平板膜. 采用泡点—流速法测定膜的孔径分布, 自制过滤装置对膜进行过滤, 扫描电子显微镜喷铂金后观察膜表面和截面结构.

1.3 PES 微滤膜过滤性能测试

1.3.1 膜过滤实验流程

选 6 种不同类型的典型污染物, 将 APAM300、APAM2000、CPAM2000、NPAM1600、PAC 和 HA 配制成体积浓度为百万分之一的水溶液, 采用死

收稿日期: 2015-12-10.

宁波大学学报(理工版)网址: <http://journal.g.nbu.edu.cn/>

基金项目: 国家自然科学基金(60874083); 浙江省教育厅科研项目(Y200907622); 宁波大学科技学院预研项目(003-21021003).

第一作者: 徐卿(1992-), 男, 安徽马鞍山人, 在读硕士研究生, 主要研究方向: 聚醚砜膜抗污染性研究. E-mail: xuqingzhehen@126.com

*通信作者: 陆茵(1965-), 女, 江苏南京人, 教授, 主要研究方向: 分离膜技术. E-mail: luyin@nbu.edu.cn

端过滤方式依次对 PES 膜进行过滤性能测试。选取膜孔径分布在 $(0.15 \pm 0.04) \mu\text{m}$, 有效过滤面积为 9.6 cm^2 , 在 0.1 MPa 跨膜压差下进行过滤。每次过滤4个循环, 在1~3个循环结束后分别用水、酸、碱溶液清洗。过滤流程为: (1)用清水过滤, 得出干净膜的纯水通量 J_i , $\text{L} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$ 。(2)将膜浸泡在污染液中静态吸附30 min 后清水过滤, 得出静态吸附污染物后膜的纯水通量 J_a , $\text{L} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$ 。(3)过滤污染物溶液至平衡, 得出过滤污染物溶液至平衡后的通量 J_v , $\text{L} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$ 。(4)用清水过滤, 得出过滤污染物溶液至通量平衡后受污染膜的纯水通量 J_f , $\text{L} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$ 。(5)将污染膜浸泡在纯水、体积浓度为1%的 HCl 水溶液或 NaOH 水溶液中, 搅拌清洗30 min。重复上述步骤。

1.3.2 膜阻力分析模型

过滤过程中阻力分布采用 Darcy-Poiseuille 定律计算, 其公式为:

$$J = \Delta P / \mu R,$$

其中: J 为膜通量, $\text{L} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$; ΔP 为跨膜压差, Pa; μ 为过滤液粘度, $\text{Pa} \cdot \text{s}$; R 为过滤阻力, m^{-1} 。根据上述模型可以分别测定膜自身阻力 R_m 、静态吸附阻力 R_e 、达到过滤平衡状态后的堵孔阻力 R_i 以及过滤过程中的浓差极化阻力 R_c 。各部分过滤阻力计算公式为:

$$R_m = \Delta P / \mu J_i,$$

$$R_e = \Delta P / \mu J_e - R_m,$$

$$R_i = \Delta P / \mu J_f - R_m - R_e,$$

$$R_c = \Delta P / \mu J_v - R_m - R_e - R_i.$$

1.3.3 膜污染与膜清洗评价指标

(1)用通量衰减率 S 表示不同污染物对膜过滤的污堵程度, 其定义为:

$$S = (1 - J_v / J_{i1}) \times 100\%,$$

其中: J_v 为每次过滤污染物溶液至平衡后的通量; J_{i1} 为干净膜的初始纯水通量。 S 越大表示膜通量衰减程度越大, 污堵程度越高。

(2)用膜的相对残留阻力 D 表征膜清洗效果, 其定义为:

$$D = R_m / R_{m1},$$

其中: R_m 为每次清洗过后膜上残留的阻力。将其与干净膜初次过滤时自身阻力 R_{m1} 做比值, 比值 D 越大表示清洗后阻力增加程度越大, 清洗效果越差。

(3)用阻力百分比 $R\%$ 表征各阻力对总过滤阻力的贡献度, 其定义为:

$$FR_e = R_e / R_t \times 100\%,$$

$$FR_c = R_c / R_t \times 100\%,$$

$$FR_m = R_m / R_t \times 100\%,$$

$$FR_i = (R_m - R_{m1} + R_i) / R_t \times 100\%,$$

式中: FR_m 、 FR_e 、 FR_i 、 FR_c 分别为膜自身阻力、静态吸附阻力、堵孔阻力、浓差极化阻力占每次过滤总阻力的比值, 数值越大, 对总阻力的影响越大。

2 结果和讨论

2.1 聚醚砜膜的过滤性能分析

2.1.1 膜过滤通量和过滤阻力

以聚醚砜膜对不同的污染物溶液进行过滤, 污染膜分别经水洗、酸洗、碱洗后再继续过滤, 共4次循环实验, N 表示不同的循环过滤阶段, 编号1, 2, 3, 4 分别表示初始干净膜过滤、水洗后过滤、酸洗后过滤和碱洗后过滤阶段; C 表示污染物质量浓度。聚醚砜膜过滤通量和过滤阻力结果见表1。

2.1.2 不同污染物对膜过滤污堵程度的影响

图1是过滤不同污染物溶液时4个过滤循环阶段的通量衰减率结果。从图1可知, 虽然腐植酸分子量远低于有机絮凝剂聚丙烯酰胺, 但相同质量浓度的水溶液过滤时, 腐植酸污堵造成的通量衰减程度最重, 甚至高于有机絮凝剂聚丙烯酰胺, 而其他文献未见相似研究结果。这可能是由于腐植酸的特殊化学结构造成, 腐植酸中包含较多的脂环和芳环, 在过滤时可能会导致更加严重的污堵情况。同时可知, 无机絮凝剂聚氯化铝对膜的污染程度最轻。这可能是因为聚氯化铝的水溶性相对聚丙烯酰胺要好。对于聚丙烯酰胺造成的通量衰减, 阳离子型略高于阴离子型, 非离子型聚丙烯酰胺污堵造成的通量衰减程度相对最小。这可能是因为聚醚砜材料本身具有一定的介电性, 带有一定的电荷, 造成不同离子型的聚丙烯酰胺的污染程度不同。同类型聚丙烯酰胺之间, 不同分子量产生的差别不大。

2.1.3 不同清洗方式对污染膜的清洗效果

图2是6种污染物在3种不同清洗方式下膜的相对残留阻力的变化。从图2可知, 对于聚丙烯酰胺, 采用碱洗的效果最好, 水洗较差, 酸洗最差。

表 1 不同污染物对膜的过滤通量与过滤阻力

污染物	C	N	$J_f/(L \cdot (m^2 \cdot h)^{-1})$	$J_d/(L \cdot (m^2 \cdot h)^{-1})$	$J_v/(L \cdot (m^2 \cdot h)^{-1})$	$J_p/(L \cdot (m^2 \cdot h)^{-1})$	$R_m/(10^{11} \cdot m^{-1})$	$R_e/(10^{11} \cdot m^{-1})$	$R_f/(10^{11} \cdot m^{-1})$	$R_c/(10^{11} \cdot m^{-1})$
CPAM2000	10^{-6}	1	1 175.0	912.5	275.0	287.5	3.06	0.88	8.58	0.57
		2	350.0	337.5	231.3	237.5	10.29	0.38	4.49	0.41
		3	287.5	275.0	212.5	218.8	12.52	0.57	3.37	0.48
		4	475.0	462.5	237.5	250.0	7.58	0.20	6.62	0.76
APAM300	10^{-6}	1	1 175.0	825.0	287.5	375.0	3.06	1.30	5.24	2.92
		2	437.5	400.0	262.5	275.0	8.23	0.77	4.09	0.62
		3	312.5	300.0	225.0	275.0	11.52	0.48	1.09	2.91
		4	500.0	462.5	275.0	312.5	7.20	0.58	3.74	1.57
APAM2000	10^{-6}	1	1 500.0	1 225.0	293.8	387.5	2.40	0.54	6.35	2.96
		2	512.5	500.0	300.0	350.0	7.02	0.18	3.09	1.71
		3	450.0	437.5	325.0	362.5	8.00	0.23	1.70	1.15
		4	950.0	887.5	368.8	387.5	3.79	0.27	5.23	0.47
NPAM1600	10^{-6}	1	1 475.0	1 237.5	425.0	475.0	2.44	0.47	4.67	0.89
		2	687.5	675.0	362.5	425.0	5.24	0.10	3.14	1.46
		3	575.0	562.5	325.0	387.5	6.26	0.14	2.89	1.79
		4	1 000.0	912.5	350.0	425.0	3.60	4.53	1.82	10.29
PAC	10^{-6}	1	1 125.0	850.0	712.5	787.5	3.20	1.04	0.34	0.48
		2	837.5	825.0	675.0	687.5	4.30	0.07	0.87	0.10
		3	625.0	600.0	543.8	662.5	5.76	0.24	-0.57	1.19
		4	825.0	700.0	662.5	675.0	4.36	0.78	0.19	0.10
HA	10^{-6}	1	1 500.0	1 175.0	275.0	287.5	2.40	0.66	9.46	0.57
		2	425.0	412.5	200.0	237.5	8.47	0.26	6.43	2.84
		3	437.5	425.0	193.8	225.0	8.23	0.24	7.53	2.58
		4	1 075.0	912.5	212.5	250.0	3.35	0.60	10.45	2.54

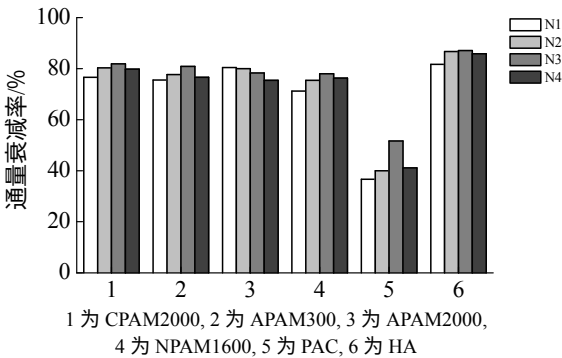


图 1 不同污染物对膜通量衰减率的影响

对于聚氯化铝，碱洗和水洗效果较好，酸洗效果较差。对于腐植酸，碱洗效果最好，酸洗和水洗效果较差。因此，在膜反复利用过程中对上述几种物质而言采用碱洗对膜的清洗效果最好，水洗和酸洗相对差些。

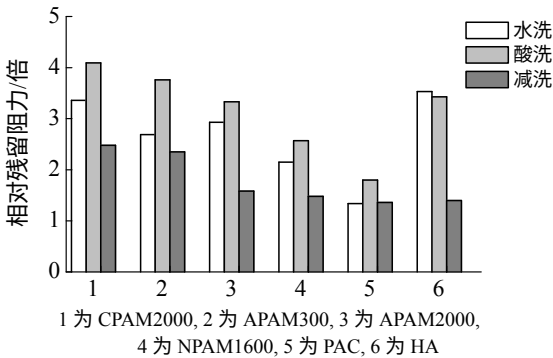


图 2 不同清洗方式对膜阻力的影响

2.1.4 不同阻力对过滤总阻力的贡献度分析

图 3 表示 CPAM2000 在 4 次过滤循环中各阻力占总阻力的比值。从图 3 可知，堵孔阻力占总阻力比值最大，自身阻力次之，静态吸附阻力和浓差极化阻力最小。在多次循环后，堵孔阻力比值继续

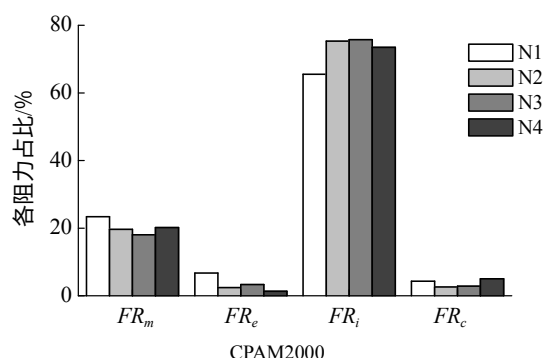


图3 CPAM2000 过滤时不同阻力占总阻力比值

增大,其他阻力比值相应减少。因此,在膜过滤过程中堵孔阻力对总阻力影响最大,自身阻力次之,静态吸附阻力和浓差极化阻力影响较小。

其他几种污染物溶液在4次循环过滤、清洗过程中具有与上述CPAM2000溶液过滤阻力相同的规律,堵孔污染造成的膜阻力增加是主要原因。为数据清晰起见,图4仅采用不同污染物在第4次循环中各阻力的比值分布情况。从图4可知,聚丙烯酰胺与腐植酸过滤时,污染物的堵孔阻力为主要影响因素;而聚氯化铝过滤时,膜自身阻力所占比例最大,这是因为聚氯化铝对膜的污堵程度最轻,故膜自身阻力是过滤时主要影响因素。

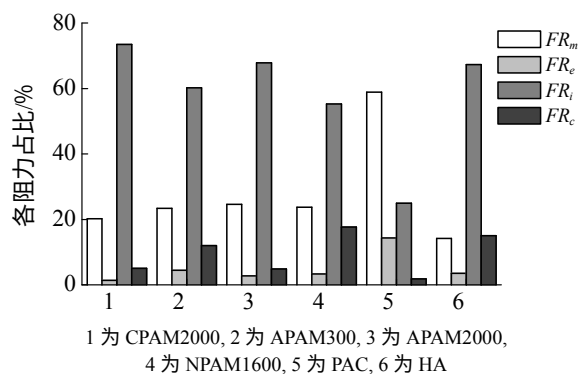


图4 碱洗后不同阻力占总阻力比值

2.2 过滤完后 PES 膜的形貌

扫描电镜观察 PES 膜结构,如图5所示。从图5可知,PES 膜主要由网状孔组成,具有一定的贯通性。与干净膜相比,过滤CPAM2000膜的上表面被许多点状、块状物质所覆盖且堵孔严重。2种膜的下表面和截面都没有明显堵孔现象。由此可以得知,污染物对膜的污染主要集中在膜的上表面。

其他被污染的膜经扫描电镜观察,具有同样的结论。图6是被污染膜的上表面,从图6可知,

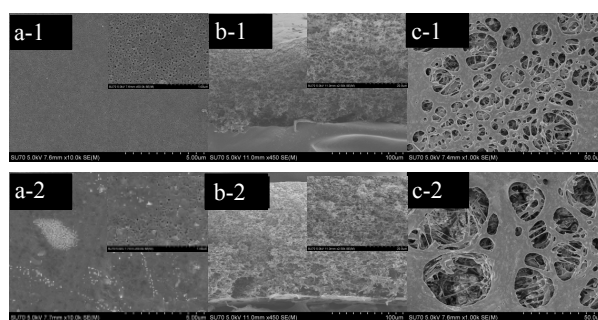


图5 干净膜与被污染 PES 膜的电镜照片

腐植酸污染膜的污堵程度最重,聚氯化铝污染膜的污堵程度最轻。聚丙烯酰胺类有机絮凝剂污堵程度居中。与各自污染膜相比,碱洗后膜的孔径恢复均较好,由此可知,腐植酸对膜的污染程度最重,聚丙烯酰胺次之,聚氯化铝最轻。采用碱对污染膜进行清洗后的恢复效果显著,这与前面实验结果相吻合。

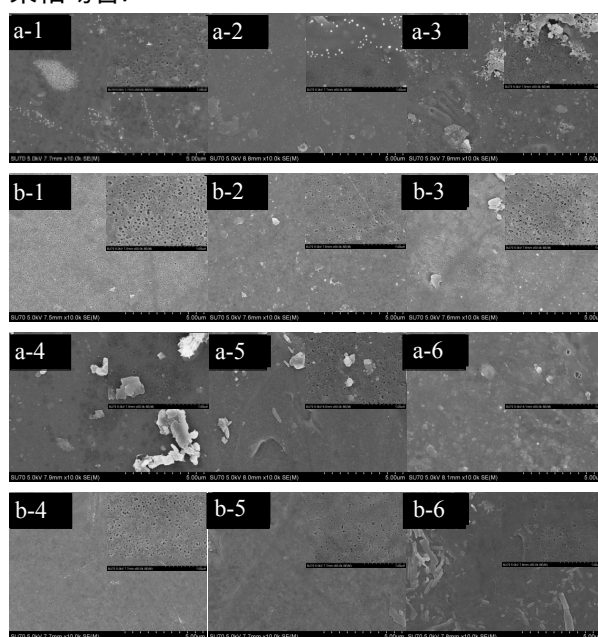


图6 被污染和碱洗后 PES 膜的电镜照片

3 结论

(1)相同浓度下,不同污染物之间,腐植酸污堵程度最重,有机絮凝剂聚丙烯酰胺次之,无机絮凝剂聚氯化铝最轻。同种污染物之间,聚丙烯酰胺非离子型污堵程度略低于阴离子型和阳离子型。不同分子量对污堵程度影响不大。

(2)膜过滤时总阻力大小主要受膜自身阻力和堵孔阻力影响,其中腐植酸和有机絮凝剂因其污堵程度较重,所以其堵孔阻力为主要影响因素。无机絮凝剂聚氯化铝污堵程度较轻,过滤时总阻力大小主要受膜自身阻力影响。

(3)污染物对膜的污染主要集中在膜的上表面。膜反复利用时,采用碱对膜进行清洗的效果最好,水洗和酸洗次之。

参考文献:

- [1] 宋力. 絮凝剂在水处理中的应用与展望[J]. 工业水处理, 2010, 30(6):4-7.
- [2] 杜凤岭, 徐敏, 王刚, 等. 絮凝剂处理重金属废水的研究进展[J]. 工业水处理, 2014, 34(12):12-16.
- [3] 曹阳, 李遵龙. 膜技术在工业用水处理及废水处理的应用[J]. 化工进展, 2013, 32(Sup1):222-224.
- [4] 李薇, 李继定, 展侠, 等. 膜技术处理丙烯腈工业废水的研究与应用[J]. 工业水处理, 2012, 32(3):6-9.
- [5] WANG W D, YANG H W, WANG X C, et al. Effects of fulvic acid and humic acid on aluminum speciation in drinking water[J]. Applied & Environmental Microbiology, 2010, 22(2):211-217.
- [6] WANG B, ZHANG Y L, MIAO C B, et al. Preparation of cationic chitosan-polyacrylamide flocculant and its properties in wastewater treatment[J]. Journal of Ocean University of China, 2011, 10(1):42-46.
- [7] 张彩凤. 腐植酸吸附性能的研究及其在污水处理中的应用[J]. 腐植酸, 2010(1):30.
- [8] 童毅, 陈坤, 杨睿彬, 等. 腐植酸在环境生态领域中的应用进展[J]. 腐植酸, 2014(1):9-13.
- [9] MULDER M. Basic Principles of Membrane Technology [M]. Netherlands: Springer, 1998:165-430.

Fouling Effect of Typical Pollutants on Water Filtration with Polyethersulfone Membrane

XU Qing, ZHENG Yi, LU Yin *

(School of Marine Sciences, Ningbo University, Ningbo 315211, China)

Abstract: Polyethersulfone (PES) membrane is prepared using the liquid induced phase separation method. The membrane pore size distribution is measured using the Bubble point-mean flow method. The humic acid, poly aluminum chloride and different ionic polyacrylamide solution are filtrated with PES membrane to characterize the membrane fouling property. The polluted membranes are washed by water, acid and alkali. The membrane resistance constitution is measured. The different materials effect on membrane fouling degree and cleaning effect are investigated further. The results show that, under the same concentration level, the fouling degree of humic acid is found to be worse than that of polyacrylamide, and poly aluminum chloride is identified to be the best. For the polyacrylamide, the fouling degree decreases along with the priority of cationic, anionic and nonionic polymer. Among the flocculants of the same kind, the fouling degree of high molecular weight material is similar to that of low molecular weight. When the membrane is used repeatedly, the cleaning effect of alkali is the best, while acid and water are not as well by comparison.

Key words: polyethersulfone membrane; filtration; membrane fouling

(责任编辑 史小丽)