



移动扫码阅读

王玉玲,宋亚朋,刘烈,等.聚砜膜制备及正渗透处理酸性矿井水试验研究,2020,34(1):30-36.
WANG Yuling, SONG Yapeng, LIU Lie, et al. Preparation of polysulfone membrane and treatment of acid mine drainage by forward osmosis [J]. Energy Environmental Protection, 2020, 34(1):30-36.

聚砜膜制备及正渗透处理酸性矿井水试验研究

王玉玲,宋亚朋,刘烈,王宇晨,王建兵

(中国矿业大学(北京) 化学与环境工程学院,北京 100083)

摘要:采用正渗透(FO)工艺处理酸性矿井水(AMD),以NaCl为原料液、MgCl₂为汲取液,研究了汲取液浓度、膜取向、流速等操作条件对正渗透水通量及反向溶质扩散的影响。结果表明:FO对AMD中的Al³⁺、Fe²⁺、Cu²⁺、Zn²⁺等金属离子的截留率分别达到99.8%、100%、98.9%和99.5%,硫酸盐的截留率达到97.5%;采用纳滤工艺回收正渗透汲取液,对于Mg²⁺的截留率达到73.3%。

关键词:正渗透;酸性矿井水;反向溶质通量

中图分类号:X703

文献标识码:A

文章编号:1006-8759(2020)01-0030-07

Preparation of polysulfone membrane and treatment of acid mine drainage by forward osmosis

WANG Yuling, SONG Yapeng, LIU Lie, WANG Yuchen, WANG Jianbing

(School of Chemical and Environmental Engineering, China University of Mining & Technology (Beijing), Beijing 100083, China)

Abstract: Forward penetration (FO) process was adopted to treat acid mine drainage (AMD), using NaCl as feed solution and MgCl₂ as draw solution. The influences of operating conditions, such as concentration of draw solution, membrane orientation and flow rate, on water flux and reverse solute flux were systematically studied. The results showed that the rejection rates of metal ions Al³⁺, Fe²⁺, Cu²⁺ and Zn²⁺ in acid mine drainage were 99.8%, 100%, 98.9% and 99.5% respectively, and the retention rates of sulfate were 97.5%. The draw solution was recovered by nanofiltration process and the interception rate of magnesium ion reached 73.3%.

Key Words: Forward osmosis; Acid mine drainage; Reverse solute flux

0 引言

我国煤矿开采每年会产生71亿t矿井水,在2015至2017年间,我国矿井水利用率在70%左右,根据《煤炭工业发展“十三五”规划》的绿色发展目标要求,至2020年矿井水利用率要达到80%^[1]。同时由于我国水资源紧缺,每年工业和生活缺水量达到100亿t^[2]。矿井水的直接排放不仅污染矿区环境,还严重浪费水资源。因此,回

收利用每年因煤炭开采损失的60亿t矿井水具有重大战略意义^[2]。

酸性矿井水(AMD)在煤矿矿井水中占有较高的比例,其复杂的物理化学性质加大了酸性矿井水处理的难度。AMD不仅pH低,还含有较高浓度的重金属^[3],对生态环境污染非常严重。目前,文献报道中酸性矿井水处理方法主要是石灰中和,重金属去除率能达到98%以上,但实际工程中污泥产量大,二次污染严重,需要开发新的酸性

矿井水处理方法^[4]。近年来,人工湿地处理酸性矿井水受到关注,即利用特定生物来降解重金属,停留时间在3~5天,存在占地面积大、处理效率低的问题^[4]。正向渗透(FO)技术是一种新兴的膜技术,该技术利用渗透压梯度来回收高质量的水,具有操作压力低、盐截留率高、膜污染轻、运行成本和设备投资较低^[5]的优点,近几年在海水淡化^[6]、废水处理^[7]等方面被大量的研究和应用。FO具有高截留率,且水回收率高达75%^[8],若用于酸性矿井水的处理,截留重金属的同时还能达到水的资源化利用。

因此,本研究以相转化法制备了聚砜膜,以氯化镁为汲取液开展正渗透处理酸性矿井水试验研究,优化试验条件,探讨了正渗透技术处理酸性矿井水的可行性。

1 材料与方法

1.1 实验材料

酸性矿井水取自陕西某煤矿,水质情况如表1所示。作为基膜制备材料的有聚砜(Psf, Sigma-Aldrich公司)、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)和N-甲基吡咯烷酮(NMP,质量分数99.5%,国药集团),进行界面聚合材料的均苯三甲酰氯(TMC,质量分数99%,Alfa Aesar公司)、间苯二胺(MPD,质量分数99%)以及相应的有机溶剂正己烷(分析纯),其他实验药剂均为分析纯,购自国药集团。试验中所使用的高纯水(18.2 MΩ·cm)由实验室Milli-Q

高纯水仪(Thermo,美国)制备。

表1 酸性矿井水水质情况 mg/L, pH 无量纲

指标	SO_4^{2-}	Fe^{2+}	Al^{3+}	Cu^{2+}	Zn^{2+}	pH	浊度
浓度	2 952	945	91.5	94.2	98.6	3.4~4.2	89

1.2 正渗透膜的制备

采用相转化法制备正渗透基膜。首先将聚砜溶解在N-甲基吡咯烷酮中,再依次加入聚乙烯吡咯烷酮和氯化锂,80℃下搅拌12 h,静置脱泡24 h。然后刮成厚度均匀的膜,再泡在去离子水中24 h以去除多余的有机物,即获得聚砜底膜。将聚砜底膜浸泡在1.5%的MPD水溶液中5 min后晾干,再与质量分数为0.1%的均苯三甲酰氯溶液(正己烷为溶剂)界面聚合60 s,待溶剂挥发完,依次采用乙醇和去离子水冲洗,制得了聚砜复合正渗透膜。

1.3 正渗透和纳滤实验

正渗透和纳滤试验在如图1的装置中进行。原料液通过蠕动泵(BT100-2J)泵入密封膜组件(长80 mm、宽40 mm),被薄膜截留的离子随溶液循环到原料液桶中,清水则由低渗透压侧透过膜向高渗透压的汲取液移动,使用流量计调节溶液流速,利用电子天平记录汲取液质量变化,电导率仪(DDS-11A)测量汲取液电导率。每组实验先运行0.5 h以稳定系统,然后记录电子天平的读数,在室温下运行时间为2 h。由式(1)、(2)、(3)分别计算水通量、反向溶质通量及截盐率。

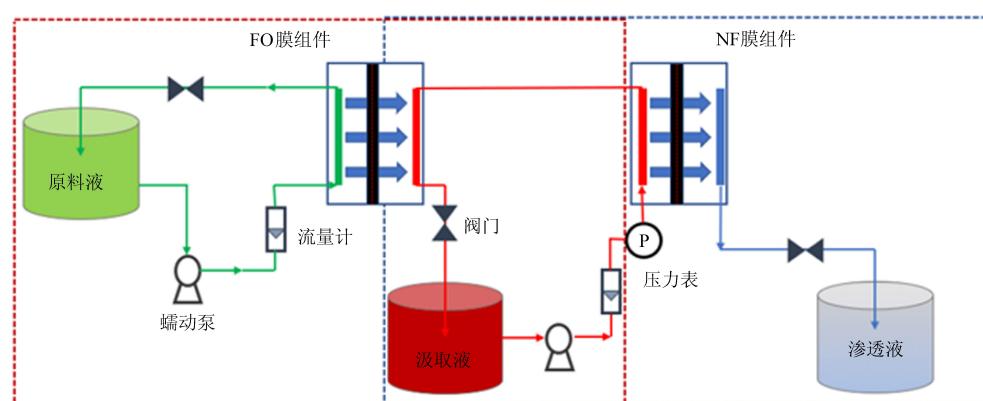


图1 正渗透-纳滤联合装置图

纳滤试验中,采用高压泵将稀释的汲取液泵入纳滤膜组件(NF270,Dow Chemical Company, Midland, MI),利用转子流量计调节汲取液流速,用压力表控制膜组件进口的压力,采用电子天平

测量渗透液的质量变化,计算水通量式(1)。

水通量(L/(m²·h))通过公式(1)计算^[9]:

$$J_w = \frac{\Delta W}{\rho St} \quad (1)$$

式中: J_w 为水通量($\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$); ΔW 为透过膜的水质量(kg); ρ 为水的密度(kg/m^3); S 是有效膜面积(m^2); t 是运行时间(h)。

反向溶质通量通过公式(2)来计算^[10]:

$$J_s = \frac{C_{\text{末}} V_{\text{末}} - C_{\text{初}} V_{\text{初}}}{S t} \quad (2)$$

式中: J_s 是反向溶质通量($\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$); $C_{\text{末}}$ 为结束时原料液中 NaCl 浓度(g/L); $V_{\text{末}}$ 为结束时原料液体积(L); $C_{\text{初}}$ 为初始原料液中 NaCl 浓度(g/L); $V_{\text{初}}$ 为初始原料液体积(L); S 是有效膜面积(m^2); t 是运行时间(h)。

截留率根据式(3)计算^[9]:

$$R = 1 - \frac{C_p}{C_f} \times 100\% \quad (3)$$

式中: C_p 为渗透侧离子浓度, C_f 为原料侧离子浓度。

1.4 正渗透膜的表征

膜的厚度使用测厚仪(BC-01, 上海九量五金工具有限公司)测量, 采用接触角测量仪(OCA-20, 德国 dataphysics 公司)测膜的接触角, 膜的表面和断面形貌结构由扫描电子显微镜(JSM-7001F, 日本电子厂家)表征, 用压汞仪(AutoPoreIV 9510, 麦克仪器公司)测定膜的孔隙率, 采用红外光谱(vector 22, Bruker 公司)检测官能团结构。

2 结果与讨论

2.1 膜的制备及表征

2.1.1 红外光谱

图 2 为聚砜聚酰胺复合膜的 ATR 红外光谱图, 可以看出在 $1400\text{~}1680\text{ cm}^{-1}$ 之间出现了聚酰胺的特征吸收峰, 其中 1407 cm^{-1} 和 1490 cm^{-1} 均为 C-N 伸缩振动, 1585 cm^{-1} 为 N-H 弯曲振动。这些吸收峰的存在, 说明在聚砜基膜的表面有聚酰胺功能层的形成。

2.1.2 膜厚度与孔隙度

表 2 给出了制备的聚砜膜与市售的三醋酸纤维素膜的特性参数, 从表中可以看出, 聚砜膜的孔隙率比市售的三醋酸纤维素膜的孔隙率较高, 因此, 更有利于提高水通量。

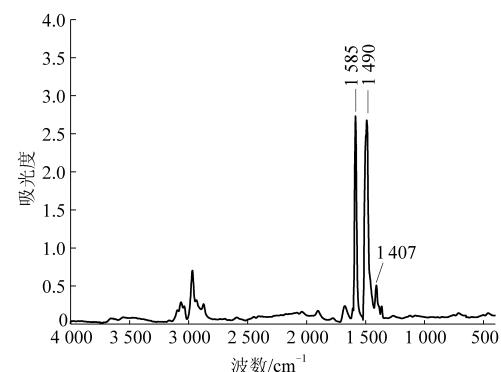


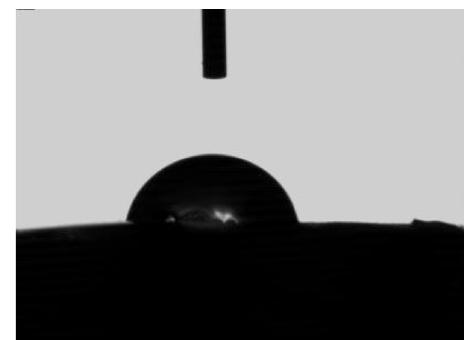
图 2 聚砜膜的红外光谱

表 2 膜的特性参数

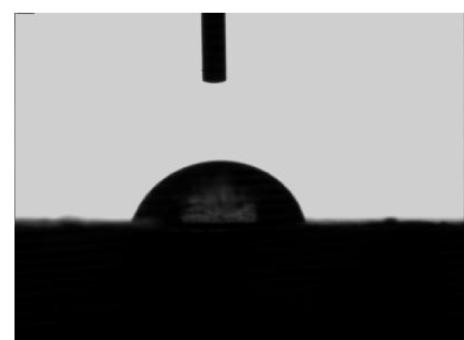
样品	膜厚度 (μm)	孔隙率 (%)	接触角 ($^\circ$)
聚砜膜	100	47.63	77.05
美国 HTI 公司三醋酸纤维素膜	95	40.25	81.17

2.1.3 接触角

从图 3 和表 2 中可以看出, 聚砜膜的接触角要小于美国 HTI 公司三醋酸纤维素膜, 即膜表面能大, 湿润性好, 亲水性强, 水通量高且膜污染倾向低^[11], 其性能优于美国 HTI 公司三醋酸纤维素膜。



(a) 为美国 HTI 公司三醋酸纤维素膜



(b) 为聚砜膜

图 3 膜的接触角(a 为美国 HTI 公司三醋酸纤维素膜;b 为聚砜膜)

2.1.4 膜表面面貌

图4为制备的聚砜膜的表面及断面的扫描电镜图,可以看出膜的支撑层部分呈现疏松的大孔状结构,表面是一层较薄且致密的海绵状孔。这是因为当铸膜液进入凝胶水浴后,聚合物先快速析出,形成致密的海绵状层,随着有机相溶剂N-甲基吡咯烷酮和非溶剂水之间的相互扩散,在海绵状层的下方形成大孔核,且膜的表面都呈现出了不同程度的脊骨。从断面结构的扫描电镜图可以看到,膜的支撑层比较整齐,是均匀的较长的指状孔,孔与孔之间也比较松散,有明显的规律,指状孔均一性很好。

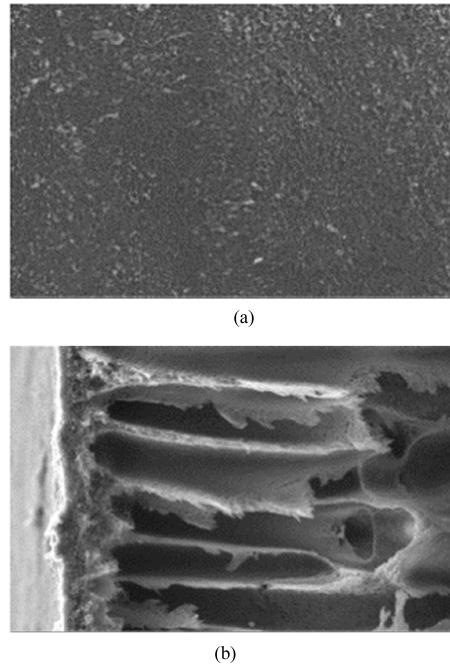


图4 聚砜膜表面(a)和断面(b)扫描电镜图

2.2 操作条件对水通量及反向溶质通量的影响

2.2.1 汲取液浓度的影响

如图5所示,考察了以不同浓度MgCl₂为汲取液时,膜的水通量及反向溶质通量的变化情况。可以看出,随着MgCl₂的浓度从1 mol/L增大至3 mol/L时,正渗透通量由9.21 L/(m²·h)增大到13.24 L/(m²·h)。这是由于正渗透分离过程的驱动力为膜两侧的渗透压差,汲取液电解质浓度越大,渗透压差则越大,因而水通量越高。但水通量与汲取液浓度并不成正比,这主要是由于膜两侧存在着浓差极化。如图6中所示,随着正渗透过程的进行,靠近进料液侧的膜表面溶质浓度不断升高,且汲取液侧的膜表面的溶质由于对流作用被冲回本体而减少,降低了汲取液与原料液之间的渗透压差,减弱了有效驱动力,造成了水通量的降低。

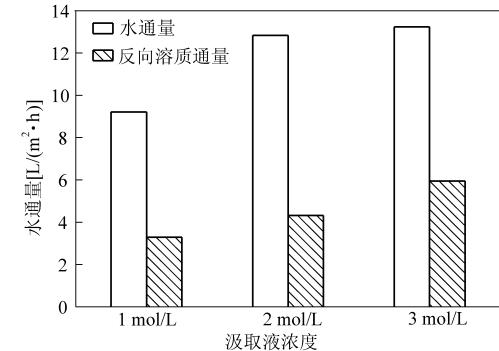


图5 不同汲取液浓度时的水通量及反向溶质通量

如图5,当汲取液浓度提高至3 mol/L时,反向溶质通量也达到最大,即5.95 L/(m²·h)。FO中反向溶质通量的驱动力是膜活性层上的溶质浓度差(如图6)^[12],一般来说汲取液的浓度越高,浓度差越大,有效驱动力越强,则反向溶质通量会越

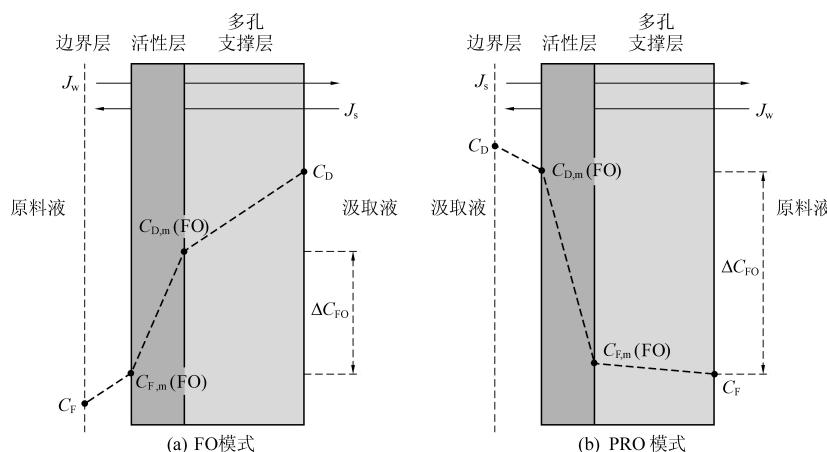


图6 随水压变化的浓度分布示意图(a为FO模式;b为PRO模式)

高,但由于反向溶质通量受扩散动力学的控制之外,同样受内浓度极化的影响,内部浓度极化通过降低膜的支撑层和活性层之间的界面溶质浓度差来降低水通量和反向溶质扩散^[13]。汲取液浓度过低时,驱动力较弱,从而反向溶质通量最低,而浓度过高时,驱动力增强,但由于发生内浓度极化,同样造成反向溶质通量的降低。

2.2.2 流速的影响

如图 7 所示,以 2 mol/L MgCl₂溶液为汲取液,当流速从 0.2 L/min 增加到 0.4 L/min 时,初始通量由 9.8 L/(m² · h)增加到 12.3 L/(m² · h)。随着流速的提高,溶质在膜表面的沉积减少,边界层浓度梯度降低,缓解了 FO 过程中的浓度极化效应,增大了有效渗透压差,进而提高水通量。此外,随着运行时间的增加,膜表面污染物逐渐累积,而高流速溶液可以冲刷膜表面进而缓解膜污染。从图 7 可以观察到,随着溶液流速从 0.2 L/min 增大到 0.3 L/min,反向溶质通量也增大,但流速从 0.3 L/min 增加到 0.4 L/min 时,反向溶质通量的增量并不明显。这是由于流速的增加使得边界层的厚度减小(如图 6),进而降低了外浓差极化效应,同时膜两侧溶液的交换速度增加使得传质速率上升,故反向溶质通量增大。有研究表明,当膜表面溶液的错流速度较大时,流速对膜两侧的质量传递以及膜结构参数影响较小^[14]。因此,当溶液的流速增大到 0.4 L/min 时,受边界层以及外浓差极化效应的影响,增加膜两侧溶液流速对反向溶质通量已经没有明显的影响。

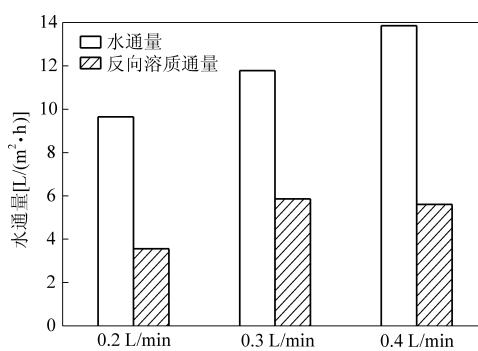


图 7 不同流速时水通量和反向溶质通量

2.2.3 膜取向的影响

如图 8 所示,当以 2 mol/L MgCl₂为汲取液的情况下,活性层靠近汲取液(PRO 模式)的水通量 14 L/(m² · h)要高于活性层靠近原料液时(FO 模式)的水通量 10.64 L/(m² · h),同时,反向溶质通量也高于后者。这是由于汲取液的渗透压比进料

液大,FO 模式下的稀释浓度极化比 PRO 模式下浓缩式浓度极化更显著^[15]。如图 6(a)在 FO 模式下,汲取液中溶质穿透支撑层到达活性层内表面,被从原料液侧渗透的水所稀释,导致活性层内表面溶质浓度低于汲取液本体浓度,缩小了渗透压差,降低有效驱动力,从而降低水通量^[16]。然而,如图 6(b)在 PRO 模式下,原料液中的溶质被水流输送到多孔支撑层,不易渗入活性层,因此在支撑层内表面堆积,其浓度高于原料液本体,因此缩小了活性层两侧的渗透压差,降低有效驱动力,从而降低水通量^[17]。在 FO 模式时,稀释后的内浓差极化现象对水通量的影响要大于 PRO 模式下浓缩的浓度极化现象,所以水通量较低^[18]。在相对较低的浓度下,由于不结垢和低浓度极化,水通量和反向溶质通量几乎随汲取液浓度的增加而线性增加。由于在 PRO 模式下,膜界面有效汲取液浓度要高于 FO 模式,从而导致更高的反向溶质通量^[19]。

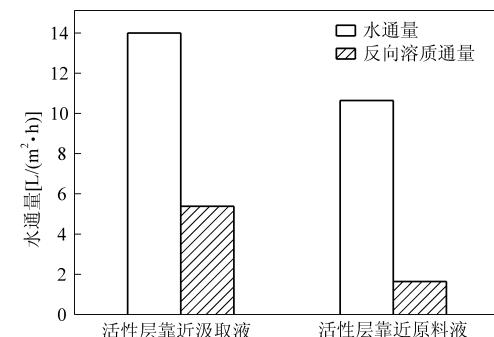


图 8 不同膜取向时水通量和反向溶质通量

2.3 正渗透对酸性矿井水处理及汲取液的回收实验

以 2 mol/L 的 MgCl₂为汲取液,溶液流速控制在 0.4 L/min,FO 膜活性层接触汲取液的情况下,进行浓缩酸性矿井水实验。可观察到正渗透对于酸性矿井水中各种污染物去除效果好,对金属离子 Al³⁺、Fe²⁺、Cu²⁺、Zn²⁺等截留率分别达到 99.8%、100%、98.9% 和 99.5%,硫酸盐的截留率为 97.5%,并且实验表明平均水通量接近 12 L/(m² · h)。FO 能够回收酸性矿井水中重金属,但离子从汲取溶液到原料液的反向扩散可能会影响 FO 在 AMD 处理中的潜在应用。

正渗透工艺中汲取液在从废水中提取纯水而稀释时,需要对其进行再生或浓缩,以便重复使用。MgCl₂是小分子二价盐,离子半径较大,通常不容易透过膜,并且由于唐南排斥的存在,使得其

相应的静电排斥力较大,但正渗透实验中 $MgCl_2$ 被透过膜的水所稀释,降低有效驱动力。纳滤膜对 $MgCl_2$ 有较好的截留性,因此采用纳滤技术,对正渗透汲取液进行回收利用。如图 9 以氯化镁、葡萄糖、氯化镁-葡萄糖混合液进行纳滤回收实验。我们可以观察到纳滤的水通量随反应时间逐渐降低,最终趋于平稳。这是由于与 FO 相似,纳滤过程中发生的浓度极化现象和膜污染的存在降低了水通量。纳滤回收 $MgCl_2$ 水通量最高,葡萄糖则最低,这可能是因为,葡萄糖是小分子有机物,在水中溶液的粘度较大,相互粘连的现象可能导致水分子很难通过而造成的。随着操作压力的升高,纳滤膜对汲取液中 $MgCl_2$ 的截留率也将增加,在压力为 10 bar 时,对于镁离子的截留率达到 73.3%。综上可知,纳滤对于 FO 汲取液的回收有一定的效果。

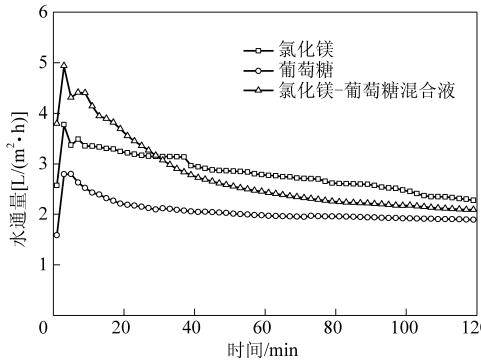


图 9 纳滤回收三种不同汲取液的水通量

3 结论

FO 过程中水通量和反向溶质通量与操作条件(汲取液浓度、流速、膜取向)的关系并不是线性的,这是由于膜的浓度极化现象所致。

当汲取液 $MgCl_2$ 浓度从 1 mol/L 增加到 3 mol/L 时,水通量由 $9.21 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 增大到 $13.24 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,然而以 2 mol $MgCl_2$ 为汲取液的反向溶质通量要高于 1 mol $MgCl_2$ 。这是由于作为传质驱动力的活性层两边的浓度差随着汲取液浓度的增加而变大,进而产生更高的水通量和反向溶质通量,但浓度极化的影响导致其变化并非线性。

在流速为 0.2~0.4 L/min 时,其溶质水通量随流速的提高而增加,在 0.4 L/min 时达到最大 $13.84 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,但反向溶质通量是在流速为 0.3 L/min 时达到最大为 $6.9 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,这是由于流速的增加能够降低边界层浓度差,缓解浓度

极化效应,进而提高水的传质。

正渗透膜为 PRO 模式时的最高通量($13.99 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$)要大于 FO 模式($11.64 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$),然而其反向溶质通量也大于 FO 模式最高达到 $5.3 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,而导致这一现象的原因是 FO 模式的稀释浓度极化影响大于 PRO 模式,造成水通量的降低;而 PRO 的膜界面有效汲取液浓度要高于 FO 模式,从而导致更高的反向溶质通量。

正渗透对酸性矿井水中的截留率均达到 97% 以上,表明 FO 可以有效的回收 AMD 中重金属,然而,离子从汲取溶液到原料液的反向扩散可能会影响到 FO 在 AMD 处理中的应用。纳滤膜对 $MgCl_2$ 有良好的截留性能,截留率达到 73.3%,因此纳滤技术可以作为高效回收正渗透汲取液的工艺。

参考文献

- [1] 斯德武,葛光荣,张全,等.高矿化度矿井水节能脱盐新技术[J].煤炭科学技术,2018,46(9):12-18.
- [2] 张楠,何宏谋,李舒,等.我国矿井水排放水质标准研究初探[J].中国水利,2019(3):4-7.
- [3] Simate Geoffrey S., Ndlovu Sehliselo. Acid mine drainage: Challenges and opportunities [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2014, 2 (3): 1785-1803.
- [4] Kefeni Kebede K., Msagati Titus A. M., Mamba Bhekie B. Acid mine drainage: Prevention, treatment options, and resource recovery: A review [J]. Journal of Cleaner Production, 2017, 151: 475-493.
- [5] Nasr Peter, Sewilam Hani. Forward osmosis: an alternative sustainable technology and potential applications in water industry [J]. Clean Technologies and Environmental Policy, 2015, 17 (7): 2079-2090.
- [6] Zhao Shuaifei, Zou Linda, Tang Chuyang Y., et al. Recent developments in forward osmosis: Opportunities and challenges [J]. Journal of Membrane Science, 2012, 396: 1-21.
- [7] Ge Qingchun, Wang Peng, Wan Chunfeng, et al. Polyelectrolyte-promoted forward osmosis-membrane distillation (FO-MD) hybrid process for dye wastewater treatment [J]. Environmental Science & Technology, 2012, 46 (11): 6236-6243.
- [8] 王波,文湘华,申博,等.正渗透技术研究现状及进展[J].环境科学学报,2016,36(9):3118-3126.
- [9] Zhao Shuaifei, Zou Linda, Mulcahy Dennis. Brackish water desalination by a hybrid forward osmosis-nanofiltration system using divalent draw solute [J]. Desalination, 2012, 284: 175-181.
- [10] 李洁,王军,白羽,等.温度对正渗透工艺性能的影响[J].环境工程学报,2014,8(10):4168-4174.
- [11] 陶杰,何平,夏敏玲,等.芳香聚酰胺反渗透复合膜的抗氧化性能研究[J].水处理技术,2010,36(3):42-

45.

- [12] Oh Yoontaek, Lee Sangho, Elimelech Menachem, et al. Effect of hydraulic pressure and membrane orientation on water flux and reverse solute flux in pressure assisted osmosis [J]. *Journal of Membrane Science*, 2014, 465: 159–166.
- [13] Achilli Andrea, Cath Tzahi Y., Childress Amy E. Selection of inorganic-based draw solutions for forward osmosis applications [J]. *Journal of Membrane Science*, 2010, 364 (1–2): 233–241.
- [14] Wong Mavis C. Y., Martinez Kristina, Ramon Guy Z., et al. Impacts of operating conditions and solution chemistry on osmotic membrane structure and performance [J]. *Desalination*, 2012, 287: 340–349.
- [15] Pramanik Biplob Kumar, Shu Li, Jegatheesan Jega, et al. Rejection of rare earth elements from a simulated acid mine drainage using forward osmosis: The role of membrane orientation, solution pH, and temperature variation [J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2019, 126: 53–59.
- [16] Gray Gordon T., McCutcheon Jeffrey R., Elimelech Menachem. Internal concentration polarization in forward osmosis: role of membrane orientation [J]. *Desalination*, 2006, 197 (1–3): 1–8.
- [17] McCutcheon Jeffrey R., Elimelech Menachem. Influence of concentrative and dilutive internal concentration polarization on flux behavior in forward osmosis [J]. *Journal of Membrane Science*, 2006, 284 (1–2): 237–247.
- [18] Xue Wenchao, Tobino Tomohiro, Nakajima Fumiuki, et al. Seawater–driven forward osmosis for enriching nitrogen and phosphorous in treated municipal wastewater: Effect of membrane properties and feed solution chemistry [J]. *Water Research*, 2015, 69: 120–130.
- [19] Chekli Laura, Pathak Niren Kumar, Kim Youngjin, et al. Combining high performance fertiliser with surfactants to reduce the reverse solute flux in the fertiliser drawn forward osmosis process [J]. *Journal of Environmental Management*, 2018, 226: 217–225.