

膜蒸馏去除水中砷的研究

曲丹 王军* 侯得印 栾兆坤

(中国科学院生态环境研究中心环境水质学国家重点实验室, 北京 100085)

摘要 采用新型膜蒸馏技术对水中 $\text{As}(\text{III})$ 与 $\text{As}(\text{V})$ 的去除展开了研究。实验结果表明, 膜蒸馏对水中 $\text{As}(\text{III})$ 及 $\text{As}(\text{V})$ 具有较高的去除能力: 当产水中砷含量超过 $10 \mu\text{g/L}$ 时, 原水中 $\text{As}(\text{III})$ 与 $\text{As}(\text{V})$ 的浓度可分别高达 40mg/L 和 2000mg/L 。局部润湿现象的存在导致 $\text{As}(\text{III})$ 及 $\text{As}(\text{V})$ 跨膜至产水侧, PVDF 微孔膜在溶液中的负电性以及 $\text{As}(\text{III})$ 与 $\text{As}(\text{V})$ 在溶液中存在形式的不同导致膜蒸馏对两者去除能力的差异。360 h 连续运行过程中产水通量及电导率稳定, 且整个过程中 $\text{As}(\text{III})$ 均低于检测限, 说明 PVDF 微孔膜具有良好的疏水性和稳定的除砷性能。

关键词 膜蒸馏 砷 地下水

中图分类号 X505 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2009)01-0006-05

Study of arsenic removal by membrane distillation

Qu Dan Wang Jun Hou Deyin Luan Zhaokun

(State Key Laboratory of Environmental Aquatic Chemistry, Research Center of Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085)

Abstract Arsenite ($\text{As}(\text{III})$) and arsenate ($\text{As}(\text{V})$) removal by membrane distillation (MD) were investigated in the present work. The experimental results indicated that the permeate $\text{As}(\text{III})$ and $\text{As}(\text{V})$ were under the maximum contaminant limit ($10 \mu\text{g/L}$) until the feed $\text{As}(\text{III})$ and $\text{As}(\text{V})$ achieved 40mg/L and 2000mg/L , respectively. Partial wetting phenomenon was the main reason for the permeate arsenic. The PVDF membrane is negative in the solution, thus, compared with $\text{As}(\text{V})$, $\text{As}(\text{III})$ is more difficult to be removed from water due to the lack of electrostatic exclusion. A 360 h MD performance showed that the PVDF membrane had a stable arsenic removal efficiency, and the permeate $\text{As}(\text{III})$ was under the detection limit during the whole process.

Key words membrane distillation; arsenic; groundwater

砷 (As) 是一种剧毒物质, 广泛存在于空气、土壤和水环境中。天然水体中, As 主要以砷酸盐 ($\text{As}(\text{V})$) 和亚砷酸盐 ($\text{As}(\text{III})$) 的形式存在^[1]。世界卫生组织 (WHO) 规定饮用水中砷含量不得超过 $10 \mu\text{g/L}$ ^[2], 长期饮用砷含量超标的水容易引起黑变病、角化症, 甚至诱发癌变^[3]。因此, 如何解决地下水砷污染问题成为亟待解决的问题。

传统的除砷方法主要有絮凝沉淀、离子交换和吸附等方法。上述方法对 $\text{As}(\text{V})$ 有较好的去除效果, 但对 $\text{As}(\text{III})$ 的去除能力较差, 在水处理过程中大多通过将 $\text{As}(\text{III})$ 预氧化为 $\text{As}(\text{V})$ 得以去除; 离子交换树脂、吸附剂的除砷能力有限, 而且再生过程容易引起二次污染^[4]。随着膜技术的不断发展, 纳滤^[5-7]、反渗透^[8-9]等压力驱动分离膜过程已逐步应用于水中砷的去除。国内外研究结果表明, 反渗透、纳滤操作简便, 对 $\text{As}(\text{V})$ 的去除效率均高于

90%; 但对 $\text{As}(\text{III})$ 的去除效率, 反渗透低于 70%, 纳滤则低于 30%, 且去除效率受溶液性质和操作条件的影响较大^[5-9]。

膜蒸馏 (membrane distillation, MD) 是一种利用疏水性微孔膜两侧蒸气压力差为驱动力的新型膜分离过程, 在非挥发溶质的水溶液膜蒸馏过程中, 只有水蒸气能透过膜形成纯水。膜蒸馏过程在常压下进行, 操作简单, 且去除效率不受盐浓度的影响, 其在纯水制备、化学物质的浓缩及水处理领域均有广阔的发展前景^[10]。基于膜蒸馏的技术优势及传质

基金项目: “十一五”国家科技支撑计划项目 (2006BAD01B02-02, 2006BAJ08B00); 国家自然科学基金资助项目 (50678169, 50708109)

收稿日期: 2008-05-15 修订日期: 2008-11-15

作者简介: 曲丹 (1982-), 女, 博士研究生, 主要从事膜蒸馏技术的相关研究工作。E-mail: qudan@163.com

* 通讯联系人, E-mail: junwang@reec.ac.cn

特点, 作者将其应用到含砷水的处理以解决 As(III) 去除效率低的难题。以模拟含砷水为研究对象, 对直接接触式膜蒸馏 (direct contact membrane distillation, DCMD) 去除水中 As(III) 和 As(V) 展开了初步研究, 为利用膜蒸馏技术治理水体砷污染提供必要的科学依据。

1 实验部分

1.1 膜材料及膜组件

实验用膜为聚偏氟乙烯 (polyvinylidene fluoride, PVDF) 中空纤维膜, 性能参数为: 内径 0.8 mm, 外径 1 mm, 壁厚 0.1 mm, 平均膜孔径 0.15 μm , 孔隙率 76%, 液体进入膜孔最低压力 (LEPw) 250 kPa。

1.2 实验装置

实验装置如图 1 所示。原水通过恒温水浴加热, 泵入中空纤维膜的内侧, 产水于膜外侧输出并以自来水进行冷却, 通过磁力循环泵 (MP-15R, 上海西山泵业有限公司) 实现膜蒸馏热侧和冷侧的循环。膜组件热侧和冷侧进出口装有温度计纪录组件进出口温度变化。热侧和冷侧流速测定采用转子流量计 (余姚市银环流量仪表有限公司) 并用量筒校正。实验通过测量产水收集装置的溢流量来计算膜蒸馏产水量。产水电导率的变化采用电导率测控仪在线监测 (CM-230 型, 石家庄科达仪器仪表有限公司)。

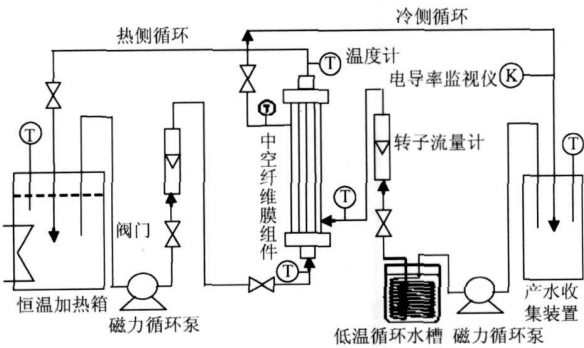


图 1 膜蒸馏实验装置
Fig. 1 Membrane distillation setup

通过前期对 PVDF 中空纤维膜基本性能的探讨, 考虑到实验的可操控性, 实验过程中膜蒸馏的操作参数为: 热侧温度: 50 $^{\circ}\text{C}$ ($\pm 1^{\circ}\text{C}$), 热侧循环流速: 0.60 m/s; 冷侧温度: 24 $^{\circ}\text{C}$ ($\pm 1^{\circ}\text{C}$), 冷侧流速: 0.18 m/s。

1.3 实验试剂

实验过程中所用试剂均为分析纯。实验 As

(III) 与 As(V) 溶液由北京市自来水 (pH 7.9, Ca^{2+} 376 mg/L, Mg^{2+} 200 mg/L, Cl^{-} 56.75 mg/L, SO_4^{2-} 134.8 mg/L, 总碱度 9.60 mmol) 配置, 后调节 pH 为 5。其他溶液均由去离子水配置。

1.4 实验过程

为了考察膜蒸馏对 As(III) 与 As(V) 的去除效果, 分别配置 0.5 mg/L 的 As(III) 与 As(V) 溶液, 采用膜蒸馏技术不断浓缩, 在浓缩过程中不断监测产水 As(III) 与 As(V) 的浓度, 当产水 As 超过 10 $\mu\text{g/L}$ 时终止实验。为了考察 PVDF 膜连续运行中的稳定性, 模拟实际地下水中的砷污染 (As(III) 为 0.5 mg/L) 开展膜蒸馏实验, 实验过程中通过不断排水补水使得原水中 As(III) 维持不变, 装置稳定运行 360 h 实验过程定期监测产水通量、电导率及 As (III) 的含量。

1.5 分析方法

溶液 pH 采用便携式 pH 计 (EC10 HACH, 美国) 进行测定。实验过程中 As(III) 与 As(V) 均采用原子光谱仪 (AF-610 北京瑞利分析仪器公司) 进行测定。采用扫描电子显微镜 (3000N, HITACHI 日本) 对中空纤维膜表面及断面形态进行分析。

2 结果与讨论

2.1 膜蒸馏对 As(III) 的去除

起始浓度为 0.5 mg/L 的 As(III) 水样, 调节其 pH 至 5 后进行膜蒸馏浓缩实验。实验过程监测产水通量及电导率随运行时间的变化, 如图 2 所示。前期对于自来水的膜蒸馏实验结果表明, CaCO_3 的形成是引起膜通量降低的主要因素, 可通过控制溶液的 pH 得到有效的解决, 故溶液的 pH 调至 5。由图 2 所示, 实验开始阶段, 膜通量由 7.63 $\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 小幅升至 7.95 $\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 后下降并维持在 7.4

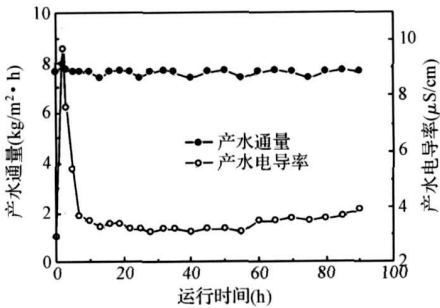


图 2 产水通量及电导率随运行时间的变化

Fig. 2 Variation of permeate flux and conductivity

as a function of run time

~ 7.6 kg/(m²·h)。Gryta^[11]采用聚丙烯(PP)微孔膜进行膜蒸馏实验时也发现了起始膜通量升高这一现象,分析原因是由于PP膜表面微孔大于中间海绵状孔,溶液容易进入表面大孔压缩微孔膜,缩短了蒸气扩散的路径,进而引起了膜通量的升高。另一种解释是PP微孔膜在与水接触后膜孔径变大,导致膜通量升高。Baabe等^[12]认为膜孔增大归因于水的弯月面非润湿性进入表面大孔,导致大孔增大,但会导致邻近小孔变小甚至关闭。图3为未使用的PVDF微孔膜与实验后PVDF微孔膜的SEM图。由图可以看出,与PP膜不同,PVDF微孔膜内表面的

膜孔远远小于中间海绵孔,溶液进入表面大孔的几率大大缩小,因而蒸气扩散路径的缩短不是此实验过程起始膜通量升高的主要原因。实验后发现膜内表面膜孔数目减少,但膜孔径没有显著的增大。由于PP膜与PVDF膜的材料性质和成膜机理不尽相同,因此膜形态也存在一定差别。但膜孔微小的肉眼察觉不到的变化都可能导致膜通量的升高。此外,中国科学院生态环境研究中心水质分离与纯化工程技术组初步研究表明,水溶液中溶解微气泡的存在可能会引起膜通量一定幅度的升高。

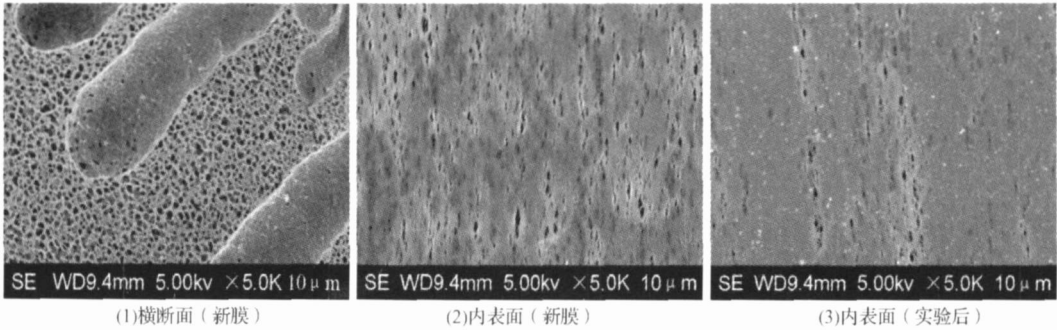


图 3 PVDF的扫描电镜图

Fig 3 SEM micrographs of PVDF membranes

实验开始时产水电导率迅速升高至 9.8 μS/cm,是由于料液调节 pH 后 CO₂ 未脱除完全导致溶液中残留的 CO₂ 跨膜至产水侧,致使产水侧电导率迅速升高。随着实验的进行,产水电导率逐渐降低,并维持在 3~3.5 μS/cm。实验后期,产水电导率略微升高至 4 μS/cm。

实验过程中监测出水 As(III) 的浓度,其随进水 As(III) 浓度的变化如图 4 所示。由图中可以看出,当进水 As(III) 的浓度 < 1 mg/L 时,产水 As(III) 未被检测出。当进水 As(III) > 1 mg/L 时,产水开始出现 As(III),并随着进水浓度的升高而升高,直至进水 As(III) 浓度升高至 40 mg/L 时,产水 As(III) 超过 10 μg/L (此时产水 As(III) 为 10.19 μg/L)。

2.2 膜蒸馏对 As(V) 的去除

起始浓度为 0.5 mg/L 的 As(V) 水样,调节其 pH 至 5 后进行膜蒸馏浓缩实验。实验过程中产水通量维持在 7.75 kg/(m²·h),产水电导率在开始阶段升高后(2.4~11.2 μS/cm),降低并维持在 3~3.5 μS/cm。由表 1 可知,当进水 As(V) 浓

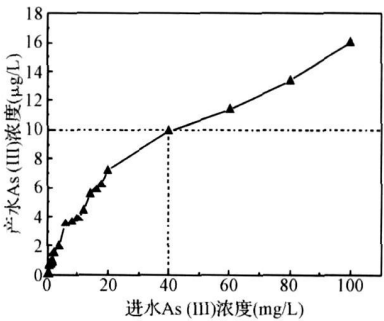


图 4 产水 As(III) 随进水 As(III) 浓度的变化

Fig 4 Variation of permeate As(III) as a function of different feed As(III)

度 < 1 000 mg/L 时,产水中 As(V) 均低于检测限;当进水 As(V) 浓度 > 1 000 mg/L 后,产水中才开始出现 As(V),并随着进水 As(V) 浓度的升高而升高,当进水 As(V) 浓度超过 2 000 mg/L 时,产水 As(V) 浓度超过 10 μg/L (此时产水 As(V) 为 10.92 μg/L)。

表 1 产水 As (V)随进水 As (V)浓度的变化
Table 1 Variation of permeate As (III) as a function of different feed As (III)

进水 As (V)浓度 (mg/L)	< 1 000	1 200	1 500	1 800	2 000
产水 As (V)浓度 (μg/L)	-	2 92	4 39	6 39	10 92

2 3 膜蒸馏除砷机制探讨

膜蒸馏是一种疏水膜分离过程, 通常情况下膜蒸馏的操作压力不能超过 LEP_w , LEP_w 定义如下:

$$LEP_w = \frac{2\gamma_L \cos\theta}{R}$$

其中 γ_L 为液体的表面张力; θ 是液体与膜的接触角; R 为膜孔径; 当操作压力低于 LEP_w 时, 疏水膜分离过程正常运行; 当操作压高于 LEP_w 时, 在压力的作用下液体进入膜孔, 疏水膜分离过程被破坏。微孔膜表面的孔径不均, 导致膜表面各微孔处的 LEP_w 也不尽相同。大孔处的 LEP_w 低, 在相同的操作压力下, 大孔处的溶液容易在压力的作用下进入膜孔, 跨膜到产水侧导致产水电导率升高, 即局部湿润现象。在实际的膜蒸馏过程中, 局部润湿现象不可避免, 但同时存在着大量的水蒸气跨膜传质, 在两者共同的作用下, 膜蒸馏产水的电导率维持在一个较低的范围。但随着膜蒸馏过程不断进行, 原溶液盐度的升高, 局部湿润的影响也逐渐加大。在本次实验中局部润湿表现为产水侧 As (III) 和 As (V) 在原溶液浓缩到一定程度后才开始出现并随着原水浓缩倍数的升高而升高。

实验过程中发现膜蒸馏去除 As (III) 与 As (V) 的能力存在差异: 当产水砷含量超过 $10\text{ }\mu\text{g/L}$ 时终止实验, 此时原水中 As (III) 的浓度为 40 mg/L , 而 As (V) 的浓度则高达 $2\text{ }000\text{ mg/L}$ 。这是由于 PVDF 微孔膜在溶液中具有负电性, 而 As (V) 多以荷负电的 H_2AsO_4^- 与 HASO_4^{2-} 的离子形式存在, PVDF 微孔膜在一定程度上抑制了 As (V) 靠近膜表面, 其跨膜进入产水侧的几率大大减小 (局部润湿); 相反, As (III) 在水中常以不荷电的分子形式存在, 因此 As (III) 更容易跨膜进入产水侧 (局部润湿)。

2 4 连续运行实验

起始浓度为 0.5 mg/L 的 As (III) 溶液, 控制 pH 为 5 后进行膜蒸馏实验, 在实验过程中通过不断排水补水以维持原水侧 As (III) 的浓度, 连续运行 360 h。实验过程中产水通量及电导率的变化如图 5

所示。实验过程中产水通量维持在 $7.4\sim 7.8\text{ kg}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$, 产水电导率在经历了起始的升高后稳定在 $3\sim 4\text{ }\mu\text{S}/\text{cm}$, 整个实验过程中产水 As (III) 均低于监测限, 说明 PVDF 微孔膜具有良好的疏水性及稳定的除砷性能。

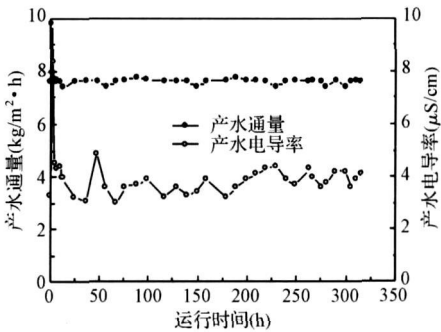


图 5 长周期运行过程中产水通量及电导率随运行时间的变化

Fig 5 Variation of permeate flux and conductivity as a function of run time during long-term MD performance

3 结论与展望

(1) 实验结果表明, 膜蒸馏对水中 As (III) 及 As (V) 的去除能力存在差异: 当产水砷含量超过 $10\text{ }\mu\text{g/L}$ 时, 原水中 As (III) 浓度为 40 mg/L , 而此时原水 As (V) 可高达 $2\text{ }000\text{ mg/L}$ 。

(2) 局部润湿现象的存在导致 As (III) 及 As (V) 跨膜至产水侧。膜蒸馏对于 As (III) 及 As (V) 的去除能力差异归因于 PVDF 微孔膜在溶液中的负电性以及 As (III) 及 As (V) 在溶液中不同的存在形式。

(3) 360 h 连续运行过程中产水通量及电导率稳定, 且整个过程中 As (III) 均低于检测限, 说明 PVDF 微孔膜具有良好的疏水性和稳定的除砷性能。

膜蒸馏技术可用于含砷水的处理, 有望应用于偏远山区饮用水的供给、地热含砷水的处理及化工高浓度含砷水的处理等领域。对于该技术的深入研究应包括:

- (1) 提高膜孔的均匀性以降低局部湿润的影响;
- (2) 通过膜改性等手段提高疏水膜对 As (III) 的去除能力;
- (3) 膜蒸馏含砷浓水的安全处置研究。

参 考 文 献

[1] National Research Council. Arsenic in Drinking Water 2001 Update. Washington DC: National Academy Press, **2001**

[2] Snedley P. L., Kinniburgh D. G. A review of the source behavior and distribution of arsenic in natural waters. *Appl Geochem.*, **2002**, 17: 517~ 568

[3] World Health Organization. World Health Organization Guidelines for Drinking Water Quality. Health Criteria and other supporting information. Geneva, Switzerland WHO, **1996**

[4] 陈静军, 蒋伯泉, 王伟. 除砷技术现状与现状. *江西化工*, **2004** (2): 1~ 4

[5] Yuko Satō, Mee a Kang, Tasuku Kamei, *et al*. Performance of nanofiltration for arsenic removal. *Water Res.*, **2002**, 36: 3371~ 3377

[6] Kosutic K., Furac L., Sipos L., *et al*. Removal of arsenic and pesticide from drinking water by nanofiltration membranes. *Sep Puri Technol*, **2005**, 42: 137~ 144

[7] Shengji Xia, Bingzhi Dong, Qiaoli Zhang, *et al*. Study of arsenic removal by nanofiltration and its application in China. *Desal.*, **2007**, 204: 374~ 379

[8] Mee a Kang, Mutsuo Kawasaki, Sinya Emada, *et al*. Effect of pH on the removal of arsenic and antimony using reverse osmosis membranes. *Desal.*, **2000**, 131: 293~ 298

[9] Robert Y. Ning. Arsenic removal by reverse osmosis. *Desal.*, **2002**, 143: 237~ 241

[10] 吴庸烈. 膜蒸馏技术及其应用进展. *膜科学与技术*, **2003**, 23(4): 67~ 79

[11] Gryta M. Long-term performance of membrane distillation process. *J Membr Sci*, **2005**, 265: 153~ 159

[12] Barbe A. M., Hogan P. A., Johnson R. A. Surface morphology changes during initial usages of hydrophobic microporous polypropylene membranes. *J Membr Sci*, **2000**, 172: 149~ 156