

共存氯离子对饮用水纳滤除氟的影响研究

马伟芳, 刘文君

(清华大学环境科学与工程系, 北京 100084)

摘要: 采用深井地下水配水试验研究了高氟饮用水纳滤除氟的可行性、膜污染及共存氯离子浓度对纳滤除氟的影响。结果表明, 纳滤对原水中的所有共存阴离子均有截留效果, 原水 F^- 浓度低于 6 mg/L, 纳滤出水的 F^- 浓度低于 1.2 mg/L, 能满足农村地区的生活饮用水标准。随着 F^- 浓度的增加, 其截留率下降; 进水共存 Cl^- 浓度的增加, F^- 的截留率呈下降的趋势, F^- 的截留率降低的百分数在 Cl^- 每增加 1 个 mol 数和氟离子增加 0.1 个 mol 数时相当, 当 Cl^- 浓度 > 220 mg/L 时, F^- 的截留率有所上升, 但变化没有达到显著水平。环境扫描电子显微镜、能谱分析和 X-射线衍射 (XRD) 对膜污染成分分析表明, 膜污染主要是晶体颗粒形状规则的无机碳酸钙, 柠檬酸 + 氨水清洗可有效清除污染成分, 恢复膜通量。

关键词: 纳滤; 除氟; 饮用水; 共存氯离子

中图分类号: X52 **文献标识码:** A **文章编号:** 0250-3301 (2009) 03-0787-05

Influence of Co-existing Chloride on Fluoride Removal from Drinking Water by Nanofiltration Membrane

MA Wei-fang, LIU Wen-jun

(Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: The influence of co-existing chloride to defluoridation of groundwater using nanofiltration membrane and membrane fouling were studied. The results show that nanofiltration has retention effect to all co-existing anion. When influent fluoride concentration was less than 6 mg/L, the fluoride concentration in permeated water was less than 1.2 mg/L which could reach the drinking water standard in rural area. The fluoride retention rate decreases with the increase of influent fluoride concentration or co-existing chloride concentration. The decreasing percentage of fluoride retention rate is the same when Cl^- concentration increased 1 mol or F^- concentration increased 0.1 mol. The fluoride retention rate increased when influent chloride concentration exceeded 220 mg/L. But the variation had no significant change. Environmental scanning electron microscope (ESEM) and its energetic chart analysis apparatus, X-ray diffraction (XRD) analysis showed that the main fouling component was $CaCO_3$. The fouling membrane could be recovered flux using citric acid and ammonia cleaning method.

Key words: nanofiltration membrane; defluoridation; drinking water; co-existing chloride

氟是人体必需的微量元素之一, 适量的氟对牙齿和骨骼的形成具有促进作用, 可是摄入过量的氟会损害人体健康^[1,2]。饮用水是人体摄入氟的主要来源, 饮用高氟水严重影响着人体健康, 世界卫生组织建议饮用水最适宜的含氟量为 0.5 ~ 1.0 mg/L^[3], 我国的饮用水标准为 1.0 mg/L, 农村地区适当放宽为 1.2 mg/L^[4]。

饮用水除氟的主要方法有吸附法、离子交换法、反渗透法、絮凝沉淀法和电渗析法等^[5]。这些方法虽能降低饮用水的含氟量, 但普遍存在操作复杂、设备维护难、处理成本高等缺点。离子交换、反渗透及电渗析等方法, 在除氟的同时, 还将水中其他有益离子也一起除去^[6,7], 不利于人体健康。与反渗透等其它膜工艺相比, 纳滤是相对较新的膜处理工艺, 其能在较低的压力下产生同样的渗透通量, 并且纳滤只能部分除氟, 因此可以通过改变操作条件将出水氟控制在适宜的浓度范围内^[5]。而饮用水、特别是以地下水为水源的水中, 其中共存的阴离子对纳滤除氟有

一定的影响, 尤其是氯、溴等氟的同主族元素, 其特性与氟相似, 对纳滤除氟的效率影响较大。而一般地区的饮用水氯离子含量从几 mg/L 到上百 mg/L, 沿海地区和某些地质构造特殊地区的地下水氯离子含量高达上千 mg/L, 而溴离子的含量一般低于几十 $\mu\text{g/L}$ ^[8], 我国饮用水标准规定氯化物的含量低于 250 mg/L, 而对溴化物没有规定。目前, 纳滤和反渗透除氟的研究和应用刚刚起步, 共存氯离子对纳滤除氟的影响方面的研究鲜见报道, 因此, 本试验研究了在不同氯离子浓度条件下对纳滤除氟效率的影响, 同时进行了膜污染分析, 以期对纳滤在高氟地区的饮用水除氟应用提供科学依据。

收稿日期: 2008-03-27; 修订日期: 2008-06-18

基金项目: 清华大学-美国铝业基金项目; 北京市科技计划项目 (200060650000714)

作者简介: 马伟芳 (1975 ~), 女, 博士后, 主要研究方向为饮用水水质安全, E-mail: mpeggy@163.com

1 材料与方法

1.1 试验用水及装置

试验采用北京某区深 300 m 的地下水为配水原水,在进水流量为 (40 ± 2) L/h,跨模压力为 (0.88 ± 0.02) MPa,水温为 (24.0 ± 0.5) ,回收率(淡水与浓水的比值)为 (35 ± 5) %的条件下,采用投加分析纯的 NaF 和 NaCl 配制一系列不同氟离子和氯离子浓度的溶液,模拟高氟水和氯离子浓度变化对纳滤除氟的影响,每个浓度 3 次重复。

纳滤膜采用荷负电的 GE 卷式芳香聚酰胺复合纳滤膜,型号:HL1812T,有效膜面积 0.4 m^2 ,单只膜组件,一级一段式连续配置,浓水直接排放。配水原水水质如表 1。

表 1 原水水质/ mg L^{-1}

Table 1 Water quality of raw water/ mg L^{-1}

TDS	EC/ $\mu\text{S cm}^{-1}$	F ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻
262	527	0.40	31.95	59.84	1.08	1.93
Ca ²⁺	Mg ²⁺	Fe	Mn	Cu	Zn	Na
33.30	16.66	0.062	0.008	0.001	1.08	1.93

1.2 工艺流程

试验的工艺流程见图 1。

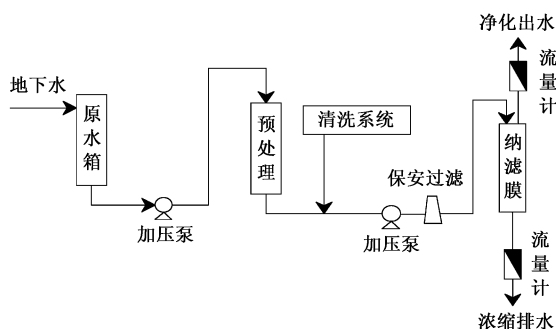


图 1 试验装置及工艺流程

Fig. 1 Schematic of the experimental system

1.3 分析方法

水中阴离子的测定采用离子色谱 (DIONEX-ICS2000);水中阳离子的测定采用原子吸收分光光度计 (TAS-990AFG,火焰、石墨炉和氢化物发生器);总溶解固体采用 HI9300 型 TDS 测定仪测定;pH 采用 HACH sensION3 台式 pH 计测定;膜表面形貌观测采用场发射环境扫描电子显微镜 (QUANTA 200 FEG),在环境条件下对未喷金、碳的非导电样品-膜表面进行自然形貌直接观察,操作电压 15.0 kV;膜污染成分采用相应的能谱分析仪和 X 射线衍射 (D8

ADVANCE) 进行分析。

2 结果与讨论

2.1 高氟饮用水纳滤除氟的可行性分析

图 2 为氟离子截留率随进水氟离子浓度的变化曲线。可以看出,当饮用水的原水氟浓度低于 6 mg/L,纳滤出水的氟离子浓度低于 1.2 mg/L,满足农村地区的生活饮用水标准,采用单级纳滤除氟是可行的。

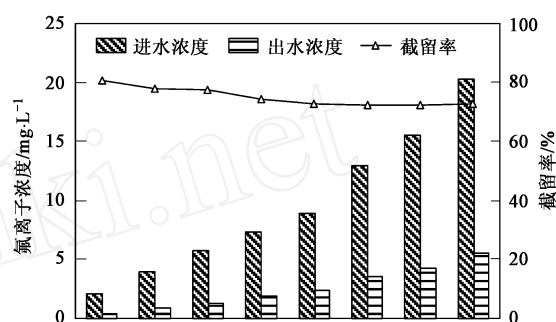


图 2 氟离子截留率随进水氟离子浓度的变化曲线

Fig. 2 Variation of fluoride rejection with influent fluoride concentration

在进水氟离子浓度低于 20 mg/L 的情况下,纳滤膜对不同浓度高氟饮用水的截流率有所不同,随着进水氟离子浓度的增加,截留率呈下降的趋势。当进水氟离子浓度 $> 9 \text{ mg/L}$ 时,纳滤膜对氟离子的截留率趋于稳定,不再随进水氟离子浓度的升高而降低,这可以由双电排斥道南-立体细孔模型 (Donnan steric pore model, DSPM) 来解释,纳滤膜对离子的运输和选择性主要与电荷的排斥作用和离子对膜孔径的相对大小有关^[9]。由于随着进水氟浓度的升高,电解质溶液浓度增加,膜表面的电荷密度也逐渐增大,使膜孔边界处的 Donnan 效应减弱,膜孔内的电解质溶液离子的浓度差减小,即电荷排斥效应减弱。当氟离子所占的摩尔分数由 5 % 左右提高到 40 % 左右,氟离子在膜表面所占的比例也有所提高,因此在压力的作用下导致氟离子的分离效果降低。但随着氟离子浓度继续增加,氟离子的扩散动力减弱,但 Born's 有效半径增大^[10],导致氟离子的截留率趋于稳定。但渗透净水的含氟量随进水氟离子浓度的升高而升高,当进水氟浓度 $> 6 \text{ mg/L}$ 时,渗透净水的氟离子浓度已经超出了生活饮用水卫生标准的规定 (GB 5749-2006),如果进水的含氟量继续增加,为了达到生活饮用水标准,需要考虑两级甚至多级串连。

2.2 纳滤对共存阴离子的截留效果

图3为纳滤膜对原水中其它共存阴离子的截留效果。结果表明,纳滤对不同价态离子截留效果不同,对 SO_4^{2-} 离子的截留率明显高于其它一价离子,这是由于荷负电的纳滤膜对荷负电的阴离子具有Donnan排斥作用,电荷越高排斥力越大。纳滤膜对价数相同离子的截留率也不相同,离子半径越小,膜对该离子的截留率越小,因此对 NO_3^- 的截留率明显高于 NO_2^- 。

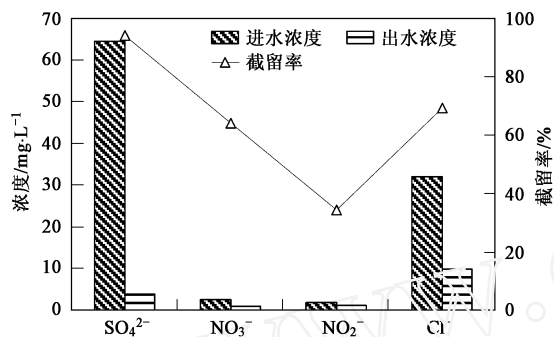


图3 纳滤对共存阴离子的截留效果
Fig.3 Rejection effect of co-existing anion

2.3 共存氯离子对纳滤除氟的影响

图4为原水中共存 Cl^- 对纳滤除氟效果的影响曲线。可以看出,在试验的 F^- 浓度下,随着进水共存 Cl^- 浓度的增加, F^- 的截留率呈下降的趋势,但 Cl^- 每增加1个mol数 F^- 的截留率降低的百分数和 F^- 增加0.1个mol数相当;当 Cl^- 浓度>220 mg/L时, F^- 的截留率有所上升,但变化没有达到显著性水平;但 F^- 浓度越高,截留率的变化幅度越小。这是因为随着 Cl^- 浓度的增加,Donnan效应减弱,静电排斥力减弱,导致在所有 F^- 浓度下,其截留率均降低。在没有共存 Cl^- 时,随着进水 F^- 浓度的增加,其截留率降低。在 F^- 浓度为10 mg/L左右时,其截留率已经低于65%;随着 Cl^- 浓度的增加,其截留率降低不明显,因为随着 Cl^- 浓度的增加, F^- 所占的摩尔分数大大降低,且 F^- 的水合能大于 Cl^- 的水合能,但由于 F^- 和 Cl^- 为同主族元素,同主族元素的性质为随核电荷数依次增加,电子层数依次增多,原子半径依次增大,离子半径大小和原子一致,但随着离子半径的增大,元素电负性值递减,元素的电负性愈大,吸引电子的倾向愈大,因此使得氟离子的截留率趋于恒定;随着氯离子浓度的进一步增加,电解质溶液浓度进一步升高,离子间的硬球斥力增大及离子Born's有效半径增大,使氟离子的截留率有所增大。

在相同的进水氟离子浓度下, F^- 的截留率与

Cl^- 浓度的关系为:

$$R(\text{F}^-) = -k \ln c(\text{Cl}^-) + b$$

式中, k 、 b 因不同的进水 F^- 浓度而不同,但对于相同的进水 F^- 浓度是常数; $R(\text{F}^-)$ 为氟离子的截留率; $c(\text{Cl}^-)$ 为进水氯离子浓度。

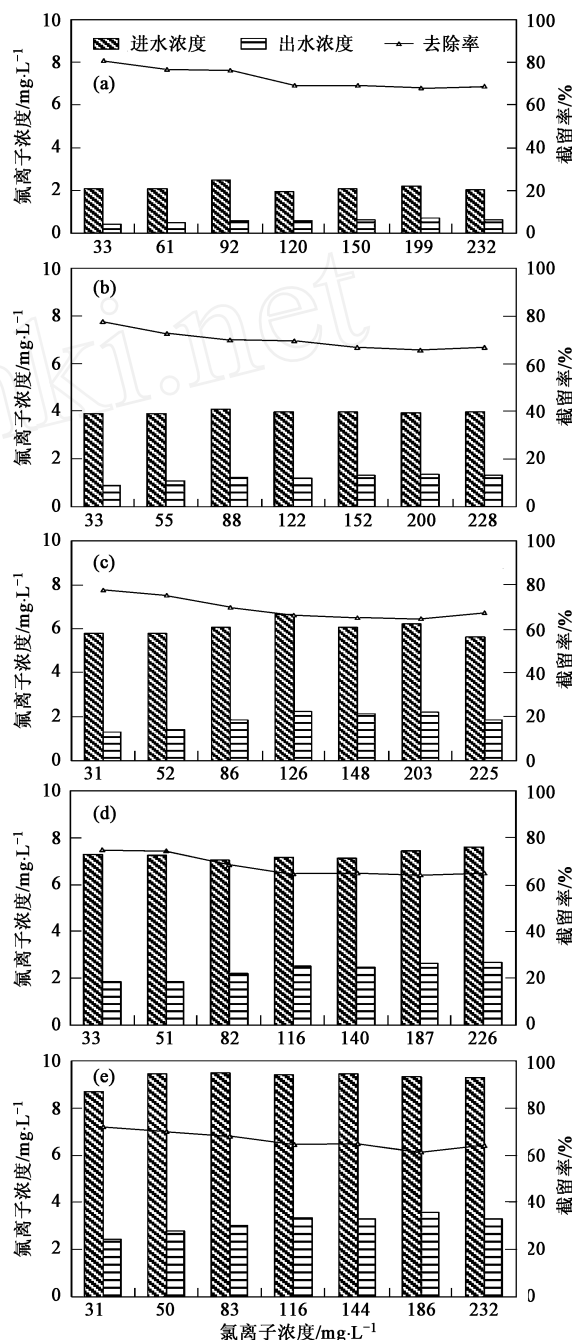


图4 共存 Cl^- 对纳滤除氟效果的影响
Fig.4 Influence of co-existing chloride on fluoride removal by nanofiltration

3 膜污染分析

环境扫描电子显微镜(ESEM)、K系能谱分析和XRD分析结果如图5~图7所示。由图5可见,新纳

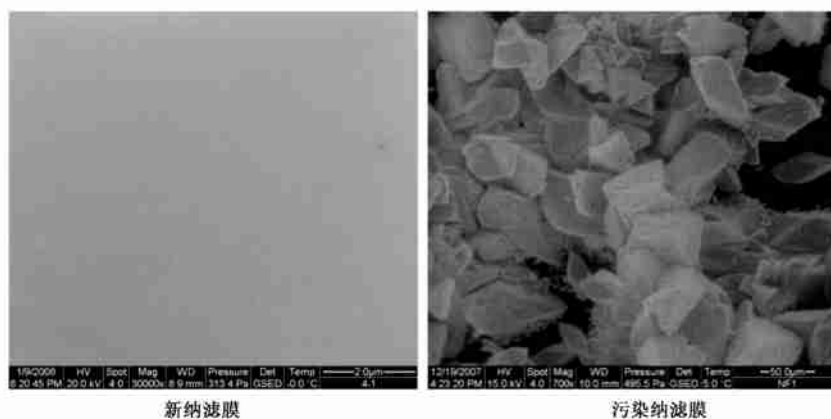


图5 初始及污染纳滤膜表面

Fig. 5 New and fouling nanofiltration membrane surface

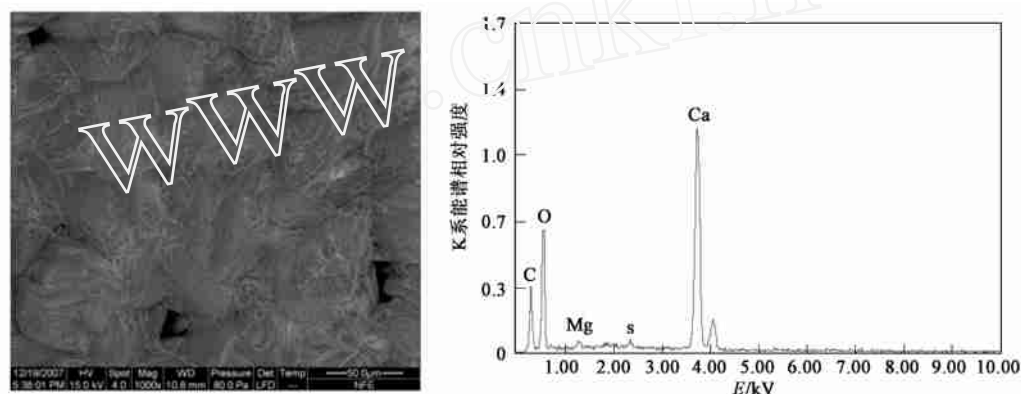


图6 纳滤膜污染成分的能谱分析

Fig. 6 ESEM photo and energy spectrum of fouling components

滤膜表面很光滑,而污染的纳滤膜表面有很多晶体物质,这些晶体颗粒形状规则,初步认定是某些盐类物质.通过图6的K系能谱分析和图7的X射线衍射(XRD)结果分析可见,污染成分主要是无机的碳酸钙(CaCO_3),还有部分硫酸钙、镁盐、铁盐以及二氧化硅,但没有发现微生物在膜面形成污染.这是因为原水为深层地下水,有机物含量很低,其在压力驱动下,溶剂可以自由通过膜,而溶质则被部分截留,在膜的表面处造成溶质积累,因而膜表面附近溶液的浓度升高,呈过饱和状态的盐首先到达膜面的层流层中,在膜的孔穴表面沉积^[11],经过成核和长大2个阶段形成以 CaCO_3 为主的垢体.

图8为2%的柠檬酸+氨水(pH为3~4)清洗后的纳滤膜表面的环境扫描电镜照片.清洗后纳滤膜的通量可恢复到原来的99%左右,因为膜污染是由无机污染造成的,采用循环酸洗法能有效清除碳酸钙等无机组分,但膜的表面外观没有恢复到新膜

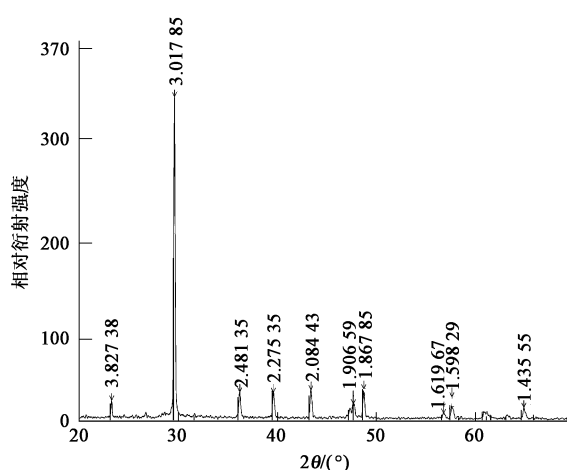


图7 纳滤膜污染成分的XRD分析

Fig. 7 X-ray diffractograms of fouling components

表面一样平滑,可能是有痕量的二氧化硅等无机成分不能通过该方法清洗除去,需要根据需要选择其它的清洗方案.

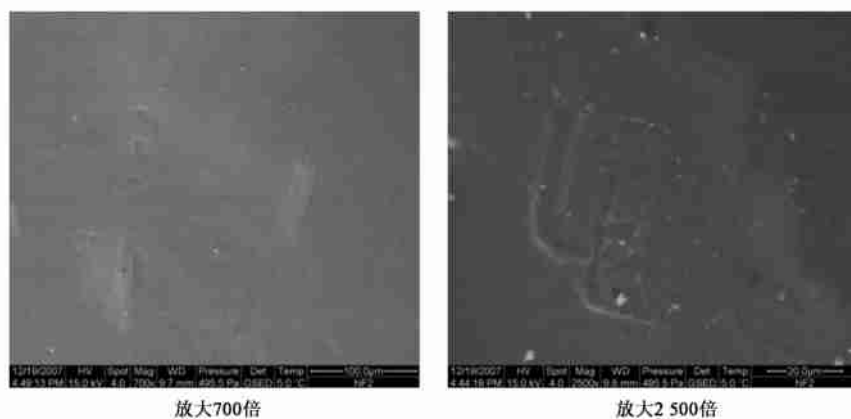


图8 清洗后纳滤膜表面

Fig. 8 Cleaned nanofiltration membrane surface

4 结论

(1) 高氟地下饮用水采用单级商用纳滤膜除氟时,原水氟离子浓度不能高于 6 mg/L,否则需要考虑多级串连。

(2) 原水共存氯离子浓度增加,氟离子的截留率呈下降的趋势,但 F^- 浓度越高,截留率的变化幅度越小,当 Cl^- 浓度 > 220 mg/L 以上时,氟离子的截留率有所上升,但变化没有达到显著性水平。

(3) 膜污染分析表明污染成分主要为晶体颗粒形状规则的无机碳酸钙,柠檬酸 + 氨水清洗可有效清除污染成分,恢复膜通量。

参考文献:

- [1] 李静波,赵璇,李福志.电絮凝-微滤去除饮用水中氟[J].清华大学学报(自然科学版),2007,47(9):1497-1497.
- [2] Wang B B,Zheng B S,Zhai C, *et al.* Relationship between fluorine in drinking water and dental health of residents in some large cities in China[J]. *Environment International*,2004,30:1067-1073.
- [3] Kang H,Dickson J M. Nanofiltration membrane performance on fluoride removal from water[J]. *Journal of Membrane Science*, 2006, 279: 529-538.
- [4] GB 5749-2006,生活饮用水卫生标准[S].
- [5] Sarkar M, Banerjee A, Pramanick P P, *et al.* Use of laterite for the removal of fluoride from contaminated drinking water[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2006,128: 432-441.
- [6] Meenakshi,Maheshwari R C. Fluoride in drinking water and its removal[J].*Journal of Hazardous Materials*,2006,137:456-463.
- [7] Zakia A,Bernard B,Nabil M, *et al.* Fluoride removal from brackish water by electrodialysis [J]. *Desalination*,2001,133:215-223.
- [8] 曾昭华,曾雪萍. 地下水中氯的形成及其与人群健康的关系[J]. 地下水,2001,23(1):43-44.
- [9] Hussain A A,Abashar M E E,Al-Mutaz I S. Influence of ion size on the prediction of nanofiltration membrane systems[J]. *Desalination*, 2007,214:150-166.
- [10] Hussain A A,Abashar M E E,Al-Mutaz I S. Prediction of Charge Density for Desal-HL Nanofiltration Membrane from Simulation and Experiment using Different Ion Radii [J]. *Separation Science and Technology*, 2007,42: 43-57.
- [11] Tahai M, Habbani R E I, Haddou A A, *et al.* Fluoride removal from groundwater by nanofiltration[J]. *Desalination*,2007,212:46-53.