

纳滤膜分离水中低浓度全氟化合物的研究

陈霞明^{1,2}, 李莹^{1,2}

(1. 厦门大学嘉庚学院 环境科学与工程学院, 福建 漳州 363105; 2. 河口生态安全与环境健康福建省高校重点实验室, 福建 漳州 363105)

摘要: 利用纳滤膜对水中低浓度全氟化合物(PFCs)进行分离试验,探讨其分离性能及溶质疏水性的影响。结果显示:除盐率为92%的NTR-729HF膜,在不同的pH值条件下,均能有效去除相对分子质量 ≥ 364.06 的PFCs;除盐率为51%的NTR-7450膜,在pH值 > 5.0 时,对PFCs的去除率可达到95%以上;在pH值 $= 3.0$ 的条件下,两种膜对PFCs的去除率与溶质的膜/水分配系数均呈显著正相关。

关键词: 纳滤膜; 全氟化合物; 膜/水分配系数

中图分类号: TU991 **文献标识码:** C **文章编号:** 1000-4602(2018)13-0076-05

Separation of Low Concentration Perfluorinated Compounds by NF Membranes

CHEN Xia-ming^{1,2}, LI Ying^{1,2}

(1. School of Environmental Science and Engineering, Xiamen University Tan Kah Kee College, Zhangzhou 363105, China; 2. Key Laboratory of Estuarine Ecological Security and Environmental Health of Fujian Province University, Zhangzhou 363105, China)

Abstract: The research used nanofiltration (NF) membranes to separate low concentration perfluorinated compounds (PFCs) in water, and investigated the separation performance of NF and the effect of the solutes hydrophobicity on the separation. The results showed that NTR-729HF membrane, which had 92% of desalting rate, effectively removed the PFCs with a relative molecular weight higher than or equal to 364.06 under different pH. The removal rate of PFCs was over 95% under pH of higher than 5.0, when using the NTR-7450 membrane which had a desalting rate of 51%. Under pH 3.0, significant correlation was identified between the removal rate and the membrane-water distribution coefficient of solute for both membranes.

Key words: NF membrane; perfluorinated compounds; membrane-water distribution coefficient

全氟化合物(PFCs)是一类人为产生的新型有机污染物,具有优异的热稳定性、化学稳定性以及防水防油等特性,被广泛应用于工业与民用产品中。随着检测技术的发展,已经在河水、自来水以及污水处理厂出水中检测出微量的PFCs^[1~4]。近期的研究结

果^[5~7]表明,PFCs可以经口摄入或经皮肤吸收进入人体,并在人体内蓄积,对肝脏、免疫系统和生殖内分泌系统等有明显影响,且可在环境及生物体中持久性存在。在此背景下,2009年5月,全氟辛酸磺酸(PFOS)及其盐类被斯德哥尔摩公约纳入持久性

有机污染物(POPs)名单并禁止使用,欧美各国也已经颁布了相应的法律法规限制其生产和使用。

由于PFCs的全氟烷基链中的C—F键具有很高的键能,一般的水处理方法难以对其进行降解^[8]。纳滤膜(NF)以压力为推动力使溶液与溶质实现分离,被广泛用于饮用水和各种工业废水处理领域。与传统的反渗透(RO)相比,NF不仅可以在较低的操作压力下实现溶质与溶液的分离,还可以保持较高的水通量,故也可称为“低压反渗透膜(LPRO)”。在纳滤膜分离过程中,膜与溶质之间的相互作用对其分离性能有显著影响,在众多的研究中^[9~12],膜表面电位、溶质的分子形状以及正辛醇/水分配系数($\lg K_{ow}$)等作为表示二者之间相互作用的主要探讨参数。PFCs具有疏水基(全氟烷基)和亲水基(极性基团),疏水基的碳链越长其疏水性越强,同时亲水基又可使它比其他溶质更易溶解于水。在膜分离过程中疏水性溶质易在膜表面或膜孔内部产生吸附性膜污染,使膜通量下降的同时也降低了处理效率。因此,研究纳滤膜分离PFCs过程中膜与溶质的相互作用对分离效果的影响具有重要意义。基于此,笔者选用生化降解的终端产物全氟辛酸(PFOA)、PFOS及其4种类似物作为研究对象,用两种分离性能不同的纳滤膜对其进行分离和膜表面吸附试验,探讨其分离性能,研究膜分离过程中膜与溶质的相互作用对分离效果的影响。

1 试验部分

1.1 膜与溶质

试验所用纳滤膜是聚乙烯醇(PVA)复合膜NTR-729HF和磺化聚砜(PS)复合膜NTR-7450,这两种膜均为荷电膜,主要性能参数如下:NTR-729HF的除盐率为92%、运行pH值范围为2~8、等电点(ZPC)为3.74、截留相对分子质量为150~200;NTR-7450的除盐率为51%、运行pH值范围为2~11、等电点(ZPC)为3.27、截留相对分子质量为600~800。

试验所用6种PFCs分别是PFOA及其类似物全氟庚酸(PFHpA)、全氟乙酸(PFHxA)、全氟戊酸(PFPeA)、PFOS及其类似物全氟丁磺酸(PFBS)。其中,PFCs的解离常数(pKa)和 $\lg K_{ow}$ 值均由ACD/Labs 2012软件计算得到。PFOA、PFHpA、PFHxA、PFPeA、PFOS、PFBS的相对分子质量分别为414.07、364.06、314.05、264.04、500.13、300.09,pKa分别

为0.5、0.5、0.4、0.4、-3.3、-3.6, $\lg K_{ow}$ 值分别为4.46、3.85、3.25、2.65、5.14、2.72。

1.2 试验装置及方法

① 膜分离试验

膜分离试验装置如图1所示。

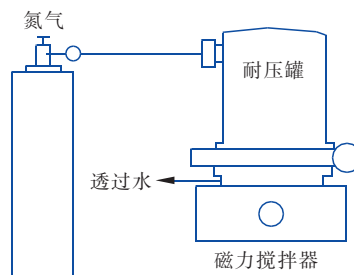


图1 间歇式平膜试验装置

Fig.1 Schematic diagram of membrane efficiency test setup

耐压罐为不锈钢材质,有效容积为350 mL,膜有效面积为32.0 cm²。为了防止试验装置内原水发生浓差极化现象,在试验过程中使用磁力搅拌器对其进行搅拌,搅拌速度为500 r/min。试验将上述PFCs分别用甲醇溶解配制成浓度为1.0 g/L的储备液,然后再用超纯水稀释至1.0 mg/L制成单一试验原水。用NaOH溶液(0.01 mol/L)和HCl溶液(0.01 mol/L)将原水初期pH值分别调节为3.0、5.0、7.0、9.0。取调制好的300 mL原水放入耐压罐内,并由氮气进行加压,操作压力为0.3 MPa。待出水稳定后,取透过水进行分析测定。原水和透过水中的PFCs浓度均采用超高效液相色谱-串联质谱(UPLC-MS/MS)进行测定。PFCs去除率 R 采用下式计算:

$$R = [1 - 2C_p / (C_{F0} + C_F)] \times 100\% \quad (1)$$

式中: C_p 为透过水的PFCs浓度,mg/L; C_{F0} 和 C_F 分别为原水和浓水的PFCs浓度,mg/L。

② 膜表面吸附试验

将上述PFCs单一试验原水(浓度为1.0 mg/L)的pH值分别调节为3.0和7.0,然后取300 mL放入耐压罐内,无需加压,用磁力搅拌器对其进行搅拌。根据24 h后试验原水中PFCs浓度变化计算溶质的吸附量,溶质的膜/水分配系数(K_{mw})采用下式计算:

$$K_{mw} = Q / C \quad (2)$$

式中: Q 为单位膜面积的溶质吸附量, $\mu\text{g}/\text{cm}^2$; C 为24 h后耐压罐内PFCs浓度,mg/L。

2 结果与讨论

2.1 原水pH值对膜分离性能的影响

原水 pH 值的变化不仅会影响有机化合物在溶液中的存在状态,还会使膜的带电性质发生变化^[12]。因此,研究了不同 pH 值条件下纳滤膜的 PFCs 分离性能,结果见图 2。

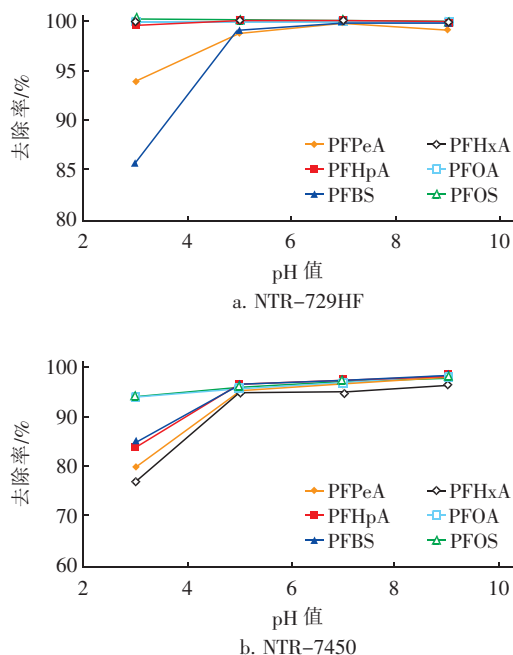


图2 原水 pH 值对膜分离性能的影响

Fig. 2 Effect of raw water pH on membrane separation performance

从图 2(a)可以看出,NTR-729HF 膜对相对分子质量 ≥ 364.06 的 3 种 PFCs 的去除率均能够达到 99.2% 以上;在 pH 值=3.0 条件下,对相对分子质量 ≤ 314.05 的 3 种 PFCs 的去除率有所下降,为 85%~94%,但这些 PFCs 的相对分子质量均大于膜的截留相对分子质量。纳滤膜的溶质透过性主要与溶质的分子形状、离子电荷以及膜表面电位等有关^[11,12]。PFCs 分子呈长链状,且在膜等电点附近的 pH 值=3.0 条件下,膜静电排斥作用相对较弱。因此,部分溶质不能被有效截留而透过膜孔到达膜下游。在其他 pH 值条件下,对 PFCs 的去除率均达到 98% 以上。由于 pH 值越高,膜的静电排斥作用越强,而且 PFCs 的解离常数较低,在本试验的 pH 值范围内,6 种 PFCs 均处于解离状态。因此,在膜与溶质之间的静电排斥作用下,解离状态的 PFCs 难以接近膜表面,从而其去除率也相应得到提高。

从图 2(b)可以看出,截留相对分子质量为 600~800 的 NTR-7450 膜对 PFCs 的分离性能整体上稍低于 NTR-729HF 膜。在 pH 值=3.0 条件下,对 6 种 PFCs 的去除率为 75%~94%。随着原水 pH 值的升高,PFCs 去除率也逐渐上升,均达到 95% 以上。6 种 PFCs 的相对分子质量在 300~500 之间,均低于膜的截留相对分子质量,膜的筛分作用难以对其有效截留。因此,同为荷电膜的 NTR-7450 对 PFCs 的分离性能主要受到膜与溶质之间静电排斥作用的影响,特别是在膜的等电点附近时,溶质更容易透过膜孔而到达膜下游,使其去除率下降。

综上可以看出,在实际工程应用中,为提高荷电纳滤膜对 PFCs 的分离性能,需避开膜的等电点,同时还应尽量在偏碱性的环境中操作。

2.2 膜表面吸附试验

溶质的吸附性对膜分离性能有重要影响^[11]。由于 PFCs 具有高表面活性,难以测定其正辛醇/水分配系数($\lg K_{ow}$)。因此,试验分别在 pH 值=3.0 和 pH 值=7.0 条件下,对 6 种 PFCs 进行了膜表面吸附试验,结果见图 3。

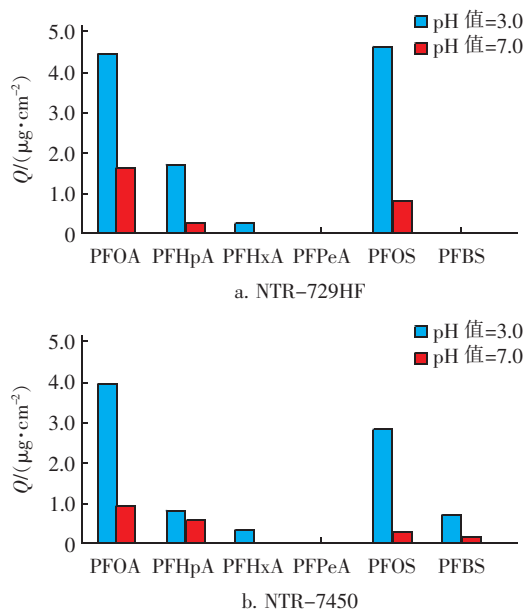


图3 膜单位面积上的 PFCs 吸附量

Fig. 3 Adsorption quantity of PFCs of membranes

由图 3 可以看出,在 pH 值为 3.0 和 7.0 的条件下,PFPeA 在 2 种纳滤膜上均未发生吸附现象。PFBS 在 NTR-729HF 膜上并未发生吸附,但在 NTR-7450 膜上有少量吸附。PFHxA 在 pH 值为 3.0 条件下有少量吸附,但在 pH 值为 7.0 条件下未

发生吸附;其他 PFCs 都是在 pH 值 = 3.0 条件下吸附量较大、在 pH 值 = 7.0 条件下吸附量有所减少。在 pH 值 = 3.0 条件下, PFOA/PFOS 及其类似物的疏水基碳链越长,其在膜单位面积上的吸附量也越大;而在 pH 值 = 7.0 条件下,膜表面吸附量减少。这些 PFCs 的 pKa 值均低于 0.5,呈解离状态。另外试验用膜都是荷电纳滤膜。因此,膜表面吸附量减少主要受到溶质与膜之间静电排斥作用的影响。

由于 pH 值 = 7.0 条件下溶质与膜之间存在静电排斥作用,因此,试验只研究了 pH 值 = 3.0 条件下 $\lg K_{mw}$ 与 PFCs 去除率之间的关系,结果见图 4。可以看出,对于试验所用 NTR-729HF 膜和 NTR-7450 膜, PFCs 去除率与 $\lg K_{mw}$ 呈显著正相关,相关系数分别为 0.947 3 和 0.950 5。因此,在膜等电点附近, PFCs 的疏水性对其去除效果有着重要影响。

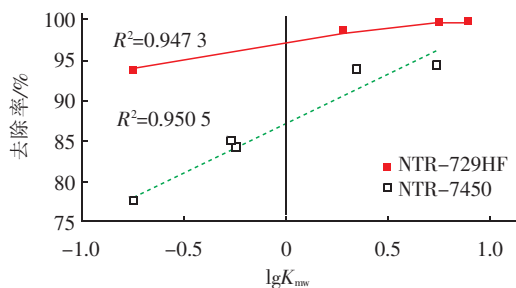


图4 $\lg K_{mw}$ 与 PFCs 去除率的关系 (pH 值 = 3.0)

Fig. 4 Correlation between $\lg K_{mw}$ and PFCs removal rate (pH = 3.0)

3 结论

① 除盐率为 92% 的 NTR-729HF 膜,对相对分子质量 ≥ 364.06 的 3 种 PFCs 的去除率均达到 99.2% 以上;但在 pH 值 = 3.0 条件下,对相对分子质量 ≤ 314.05 的 3 种 PFCs 的去除率有所下降,为 85% ~ 94%。当 pH 值 > 5.0 时, PFCs 去除率均能达到 98% 以上。

② 除盐率为 51% 的 NTR-7450 膜,在 pH 值 = 3.0 条件下,对 6 种 PFCs 的去除率为 75% ~ 94%;之后,随着原水 pH 值的升高, PFCs 去除率也逐渐提高,均能达到 95% 以上。

③ 在膜等电点附近的 pH 值 = 3.0 条件下, PFOA/PFOS 及其类似物的疏水基碳链越长,其在膜单位面积上的吸附量也越大;而在 pH 值 = 7.0 条件下,由于受到溶质与膜之间静电排斥作用的影响,膜

表面吸附量有所减少。

④ 在 pH 值 = 3.0 条件下,对于 NTR-729HF 膜和 NTR-7450 膜, PFCs 去除率与 $\lg K_{mw}$ 之间呈显著的正相关,溶质的疏水性对 PFCs 去除效果有重要影响。

参考文献:

- [1] 陈春丽,王铁宇,吕永龙,等. 河流及污水处理厂全氟化合物排放估算[J]. 环境科学,2011,32(4):1073-1080.
Chen Chunli, Wang Tieyu, Lü Yonglong, et al. Estimation of perfluorinated compounds emissions from major rivers and wastewater treatment plants in China[J]. Environmental Science, 2011, 32(4):1073-1080 (in Chinese).
- [2] 杨兰琴,冯雷雨,陈银广. 中国水环境中全氟化合物的污染水平及控制策略[J]. 化工进展,2012,31(10):2304-2312.
Yang Lanqin, Feng Lei, Chen Yinguang. Pollution status and control strategies of perfluorinated compounds in water environments over China: A review[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2012, 31(10):2304-2312 (in Chinese).
- [3] Zhao Z, Xie Z, Tang J, et al. Seasonal variations and spatial distributions of perfluoroalkyl substances in the rivers Elbe and lower Weser and the North Sea[J]. Chemosphere, 2015, 129(S1):118-125.
- [4] Lindim C, van Gils J, Cousins I T. Europe-wide estuarine export and surface water concentrations of PFOS and PFOA[J]. Water Res, 2016, 103:124-132.
- [5] 夏慧,敖俊杰,袁涛. 室内灰尘中全氟化合物的污染状况与人体暴露水平评估[J]. 生态毒理学报,2016,11(2):223-230.
Xia Hui, Ao Junjie, Yuan Tao. Occurrences, characteristics and human exposure assessment of perfluorinated compounds in indoor dust[J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2016, 11(2):223-230 (in Chinese).
- [6] 韦荣国,张银凤,秦占芬. 全氟化合物发育神经毒性研究进展[J]. 生态毒理学报,2012,7(5):483-490.
Wei Rongguo, Zhang Yinfeng, Qin Zhanfen. Research progress in developmental neurotoxicity of perfluorinated compounds[J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2012, 7(5):483-490 (in Chinese).
- [7] 曹莹,张亚辉,闫振广,等. 典型全氟化合物PFOS/

(下转第 85 页)