

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2024.03.011

镁离子与腐殖酸对纳滤去除布洛芬的影响

吕永涛^{1,2}, 杨雅馨^{1,2}, 何龙^{1,2}, 曹婕妤¹, 徐信琪¹, 王磊^{1,2}

(1. 西安建筑科技大学 环境与市政工程学院, 陕西 西安 710055; 2. 陕西省膜分离技术
研究院 陕西省膜分离重点实验室, 陕西 西安 710055)

摘要: 为探究复合污染物对聚酰胺纳滤膜去除布洛芬(ibu)的影响,研究了 Mg^{2+} 、腐殖酸(HA)及二者共存对ibu截留率、膜比通量及膜吸附量的影响,并结合膜表面Zeta电位与扫描电镜(SEM)表征,探索其影响机制。结果表明,当 Mg^{2+} 单独存在且浓度逐渐增加时,ibu截留率显著降低,膜比通量小幅下降,主要归因于静电排斥作用减弱。而当HA单独存在时,ibu截留率在筛分与静电排斥的协同作用下显著提高,在HA浓度为10 mg/L时可达83.7%,但HA污染层导致了膜比通量的下降。在 Mg^{2+} 与HA共存条件下,膜比通量大幅衰减,ibu截留率随 Mg^{2+} 浓度的增加而呈波动性下降趋势,当 Mg^{2+} 浓度为1 mmol/L时,因静电斥力减弱而导致ibu截留率明显降低;当 Mg^{2+} 浓度增至2 mmol/L时,因筛分作用增强而使得ibu截留率略有升高;当 Mg^{2+} 浓度继续升至8 mmol/L时,因膜表面污染严重,ibu反向扩散受阻,ibu截留率降至最低,由此可知, Mg^{2+} 是影响共存体系中ibu去除的关键因素,但其主要作用机制随其浓度变化而有所不同。

关键词: 纳滤膜; 布洛芬; 镁离子; 腐殖酸; 作用机制

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2024)03-0073-06

Effects of Magnesium Ion and Humic Acid on Nanofiltration for Removal of Ibuprofen

LÜ Yong-tao^{1,2}, YANG Ya-xin^{1,2}, HE Long^{1,2}, CAO Jie-yu¹, XU Xin-qi¹,
WANG Lei^{1,2}

(1. School of Environmental and Municipal Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China; 2. Key Laboratory of Membrane Separation of Shaanxi Province, Research Institute of Membrane Separation Technology of Shaanxi Province, Xi'an 710055, China)

Abstract: This paper investigated the effects of magnesium ion (Mg^{2+}), humic acid (HA) and their coexistence on ibuprofen (IBU) retention, membrane flux and membrane adsorption capacity, and revealed the mechanism combined with the characteristics of membrane surface Zeta potential and scanning electron microscopy (SEM), so as to explore the effect of complex pollutants on polyamide nanofiltration membrane for the removal of IBU. When Mg^{2+} was present alone and its concentration gradually increased, the retention rate of IBU decreased significantly and the membrane specific flux decreased slightly, mainly due to the weakening of electrostatic repulsion. When there was only HA, the retention rate of IBU

基金项目: 陕西省重点研发计划项目(2022ZDLSF06-05); 西安市科技计划项目(20191622515KYPT016JC018)

通信作者: 王磊 E-mail: wl0178@126.com

increased significantly under the synergistic effect of screening and electrostatic repulsion, and reached 83.7% when HA concentration was 10 mg/L. However, the HA layer also led to the decrease in membrane specific flux. Under the coexistence of Mg^{2+} and HA, the membrane specific flux decreased significantly, and the IBU retention rate showed a downward trend in volatility with the increase of Mg^{2+} concentration. When the Mg^{2+} concentration was 1 mmol/L, the IBU retention rate significantly decreased due to the weakening of electrostatic repulsion force. When the Mg^{2+} concentration increased to 2 mmol/L, the retention rate of IBU increased due to the enhanced screening effect. When the Mg^{2+} concentration further increased to 8 mmol/L, the reverse diffusion of IBU was inhibited due to serious membrane surface fouling, and the IBU retention rate was reduced to the minimum. The results indicated that Mg^{2+} was a key factor affecting the removal of IBU in the co-existing system, and its main impact mechanism varied with the concentration of Mg^{2+} .

Key words: nanofiltration membrane; ibuprofen; magnesium ion; humic acid; impact mechanism

布洛芬(ibu)是全球第三大最常用的非甾体抗炎药,可通过医疗及制药废水、畜牧养殖废水和生物代谢等进入环境中,以致在地表水、地下水等多种水体中被频繁检出,甚至有浓度高达 mg/L 级别^[1]。因具有持久性、难降解及生物累积性,IBU 的高效去除日益引起人们的关注。

纳滤膜分离技术是去除药物活性化合物及其他小分子痕量有机物的重要方法^[2]。有学者研究了溶液性质、操作条件、无机离子及天然有机物(NOM)等单因素对 IBU 分离行为的影响^[3-4]。然而,实际水质较为复杂, Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 等无机离子及 NOM 普遍存在。其中,作为 NOM 主要成分的腐殖酸(HA)是造成膜污染的主要物质之一^[5],且其与 IBU 分子、膜表面及无机离子的相互作用,势必影响纳滤膜对 IBU 的去除效果。但目前有关无机离子与有机物共存条件下的 IBU 去除研究鲜见报道。为此,笔者考察了 Mg^{2+} 和 HA 对 IBU 的截留、吸附及膜通量的影响规律,并结合膜表面 Zeta 电位与扫描电子显微镜(SEM)观察等表征结果,探明相关作用机制,以期对纳滤膜去除水中 IBU 的实际应用提供参考。

1 材料与方法

1.1 实验试剂

主要试剂:布洛芬(纯度 $\geq 97\%$),腐殖酸(纯度为 99%),乙腈(色谱纯),氯化镁、氢氧化钠、盐酸均为分析纯。布洛芬分子式为 $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_2$,相对分子质量为 206.29,醇/水分配系数为 3.68, pK_a 为 4.4。

实验原液由 5 mg/L IBU 与不同浓度的 HA(5、

10 mg/L) 和 MgCl_2 (0.5、1、2、8、12 mmol/L) 添加到去离子水中配制而成,并调节溶液 pH 至 7 ± 0.1 ,所需溶液均为现用现配。

1.2 实验装置与方法

实验采用小型平板纳滤错流过滤装置,有效膜面积为 25 cm^2 。首先在 0.7 MPa 下将膜用去离子水预压 30 min;接着调整压力为 0.6 MPa 过滤 20 min 至膜通量稳定,记作初始膜通量(J_0);再换为目标溶液进行过滤实验,过滤时间为 24 h,计算机在线监测膜通量(J)的变化,并以膜比通量(J/J_0)作为纳滤膜通量的表征形式。每隔一段时间取原液及滤液样品进行检测。实验条件如下:溶液温度为 $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$,运行压力为 0.6 MPa,错流速度为 20 L/h。为确保准确性,所有实验至少进行 3 次以上。

纳滤膜为实验室自制,先制备聚砜(PSF)超滤基膜,再将 rGO/ZIF-8 复合纳米材料引入 PIP 水相溶液中,与 TMC 油相溶液界面聚合,置于烘箱中热处理制得纳滤膜^[6]。所制纳滤膜在 0.6 MPa 下的纯水通量为 $39.2 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$, Na_2SO_4 截留率为 85.6%。

1.3 分析项目方法

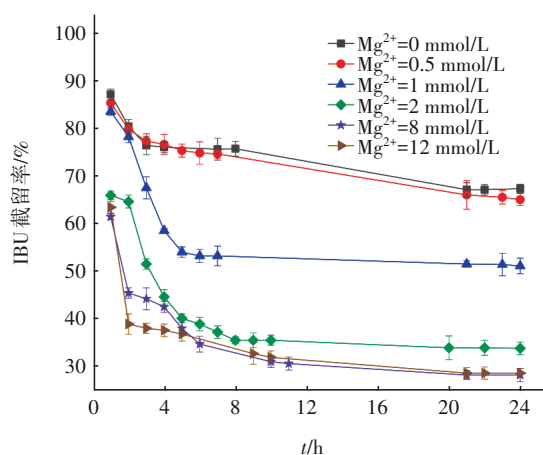
采用紫外分光光度计测定 IBU 浓度^[3];采用 Zeta 电位分析仪测定膜表面电位;采用接触角测量仪测定膜亲疏水性;采用 SEM 观测膜表面形貌。

将污染后的纳滤膜置于 50%(体积比)乙腈水溶液中,置于恒温摇床(25°C)12 h 以上,使 IBU 从污染膜上脱落下来^[3],测定解吸溶液中的 IBU 浓度,计算污染膜上 IBU 的吸附量。

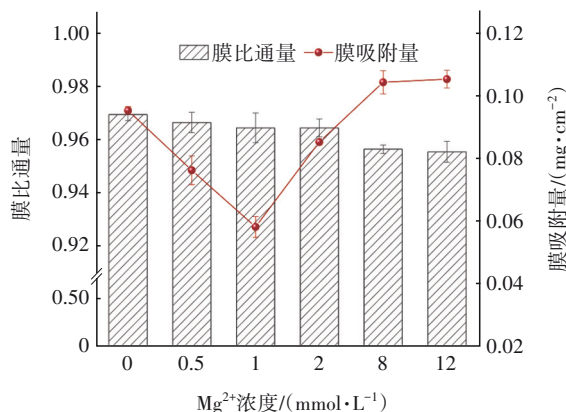
2 结果与分析

2.1 Mg^{2+} 对纳滤膜去除IBU的影响

Mg^{2+} 对纳滤膜去除IBU的影响见图1。由图1(a)可知,IBU的截留率随 Mg^{2+} 浓度的增加而明显降低,从67.5%降至28.8%。这与Xu等^[7]的研究结果相似,分析原因可能是,中性条件下所制纳滤膜与解离后的IBU均带负电荷,二者具有较强的静电斥力,但随着 Mg^{2+} 的添加,膜表面负电荷逐渐被中和(当 Mg^{2+} 浓度分别为0、0.5、1、2、8、12 mmol/L时,膜表面的Zeta电位分别为-27.5、-25.4、-23.1、-19.2、-15.6、-14.2 mV),对IBU的静电斥力减弱,进而导致对IBU的截留率下降。



a. IBU 截留率



b. 膜比通量和膜吸附量

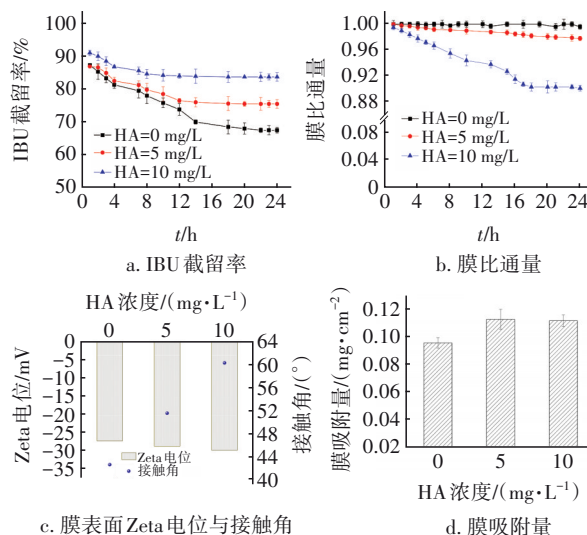
图1 Mg^{2+} 浓度对纳滤膜去除IBU的影响Fig.1 Effect of Mg^{2+} concentration on removal of IBU by nanofiltration membrane

从图1(b)可以看出,膜吸附量以 Mg^{2+} 浓度为1 mmol/L为拐点,呈现先减小后增大的趋势。因为当 Mg^{2+} 浓度较小时,会优先与荷负电的膜表面通过静

电吸引相结合,减弱静电排斥作用的同时占据部分吸附点位,导致纳滤膜对IBU的吸附量减少。随着 Mg^{2+} 浓度的增加,部分 Mg^{2+} 与IBU络合或在膜表面与IBU形成桥联,使膜表面负电位持续降低,则IBU与膜表面之间的静电斥力进一步减小,利于IBU在膜表面的吸附^[8],在一定程度上也将提高纳滤膜对IBU的截留效果,这可以解释图1(a)中 Mg^{2+} 为12 mmol/L时的IBU截留率略大于 Mg^{2+} 为8 mmol/L时的原因。此外,由图1(b)可知,膜通量仅在 Mg^{2+} 浓度较高时略有下降,膜比通量降至0.95左右。推测是由于 Mg^{2+} 浓度升高使膜面渗透压差增大,抵消了部分传质驱动力,进而使膜通量降低^[4]。可见,在IBU- Mg^{2+} 体系中,纳滤膜对IBU的截留率随 Mg^{2+} 浓度的增加而呈下降趋势,这与膜表面Zeta电位减小,即膜对IBU的静电排斥作用减弱一致,说明静电排斥作用在纳滤膜去除IBU过程中占主导。

2.2 HA对纳滤膜去除IBU的影响

HA对纳滤膜去除IBU的影响如图2所示。



c. 膜表面Zeta电位与接触角

d. 膜吸附量

图2 HA对纳滤膜去除IBU的影响

Fig.2 Effect of HA on removal of IBU by nanofiltration membrane

当HA为5 mg/L时,过滤24 h后纳滤膜对IBU的截留率为75.5%,比不含HA时的截留率约高出8%,膜比通量为0.97;当HA为10 mg/L时,过滤结束时IBU截留率达到83.7%,膜比通量降至0.90,且衰减速率及程度更大。结合图3所示的膜污染特征,分析原因可能是:随着过滤的持续进行,HA会逐渐堵塞纳滤膜膜孔,并在膜表面形成有机污染层,且HA浓度越高,污染层越厚实致密,导致过流

阻力增大,膜通量下降,同时也将增强纳滤膜的筛分作用,使IBU截留率升高。其次,IBU和HA结合形成较大的络合物,更易于被截留^[9]。由HA预污染实验可知[见图2(c)],随着HA的加入,膜表面负电位和接触角均增大,说明HA不仅增强了IBU与膜表面的静电斥力,也增加了膜面的疏水性,使部分IBU分子吸附在膜表面以及HA污染层上^[10],利于IBU截留率的提高。然而,由于膜表面吸附效应只有在有效吸附点位被完全占据之前才能体现,当达到平衡后不再发生吸附,因此膜吸附量并未随HA浓度的增大而持续增加[见图2(d)]。

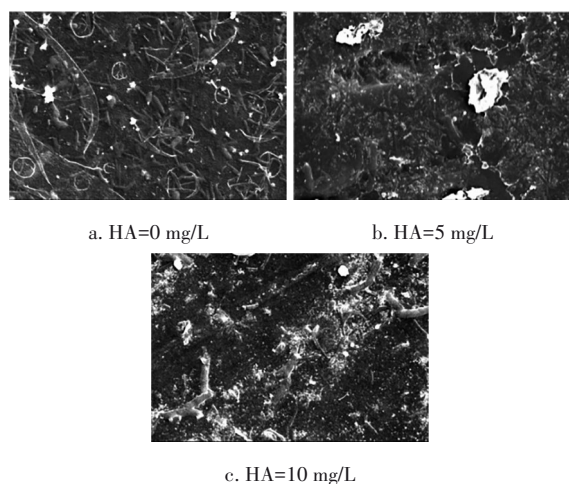


图3 不同IBU-HA体系过滤结束后膜表面的SEM图像
Fig.3 SEM images of membrane surface after filtration in different IBU-HA system

2.3 Mg^{2+} 与HA共存对纳滤膜去除IBU的影响

Mg^{2+} 与HA共存对纳滤膜去除IBU的影响见图4。由图4(a)可知,两种HA浓度下IBU截留率的变化趋势基本一致,均随 Mg^{2+} 浓度的增加而呈波动性下降趋势,但总体来看,IBU- Mg^{2+} -HA体系的IBU截留率介于IBU- Mg^{2+} 与IBU-HA体系之间。

当 Mg^{2+} 浓度为1 mmol/L时,膜表面尚未被污染层完全覆盖, Mg^{2+} 因电荷屏蔽降低了IBU与膜表面的静电斥力,IBU截留率下降。Xu等^[7]研究含无机离子与有机物的混合进水基质对DF30纳滤膜去除带负电荷的双氯芬酸钠和吡罗美辛的影响时也发现,纳滤膜对污染物的截留率有所降低。同时,由于 Mg^{2+} 的架桥作用,HA争夺膜表面吸附点位,导致纳滤膜对IBU的吸附量有所下降[见图4(b)]^[10]。当 Mg^{2+} 浓度为2 mmol/L时,IBU截留率有所上升,其原因可能是 Mg^{2+} 与IBU、HA发生络合反应,该过程

伴随着质子活性酚基和羧基中的质子置换及其他离子相互作用,使污染物体积增大^[11];此外, Mg^{2+} 也可在HA与纳滤膜表面之间架桥,有助于HA在膜表面吸附,使膜污染更加严重^[12],筛分作用增强。当 Mg^{2+} 浓度增至8 mmol/L时,IBU截留率降至最低,分析原因是此时发生了滤饼增强浓差极化现象,即膜表面致密污染层阻碍了IBU从膜表面向原料液的扩散,使其跨膜浓度梯度增加而更易透过膜,进而导致IBU截留率降低^[13]。继续增大 Mg^{2+} 浓度至12 mmol/L时,膜污染情况减缓,进而减弱了滤饼增强浓差极化效应,故IBU截留率有所提升。

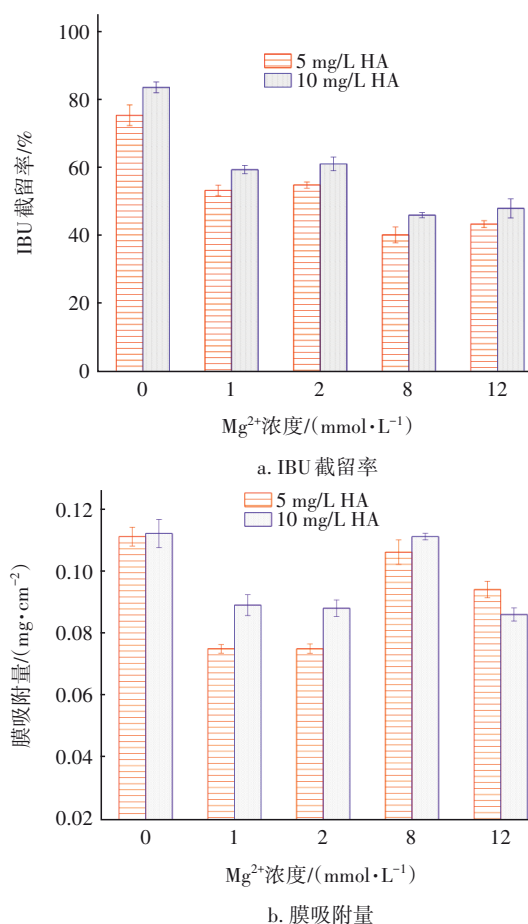


图4 HA和 Mg^{2+} 共存对纳滤膜去除IBU的影响
Fig.4 Effect of HA and Mg^{2+} coexistence on removal of IBU by nanofiltration membrane

图5与图6分别显示了5、10 mg/L HA与不同浓度 Mg^{2+} 共存时,过滤结束后的膜表面污染情况及膜比通量变化。可以看出,当 Mg^{2+} 由1 mmol/L逐渐增加至8 mmol/L时,膜表面污染层逐渐变致密,膜比通量下降。结合图1(b)、图2(b)和图6可知,3种不

同过滤体系中,通量衰减程度遵循 $\text{IBU-Mg}^{2+}\text{-HA}>\text{IBU-HA}>\text{IBU-Mg}^{2+}$ 。这是由于 Mg^{2+} 中和了HA与膜表面的部分负电荷,使二者之间的静电斥力减弱,且能与HA、纳滤膜表面发生络合/架桥作用,促进HA在膜表面吸附沉积;另一方面,HA分子间的静电斥力随 Mg^{2+} 浓度增加而降低,污染层将更加致密^[14]。在上述作用的共同影响下,膜污染程度加剧,膜比通量降低更显著。另外,由图6可知,HA浓度为10 mg/L时比5 mg/L时的膜比通量衰减更明显,这与IBU-HA体系中的通量影响结果相对应。

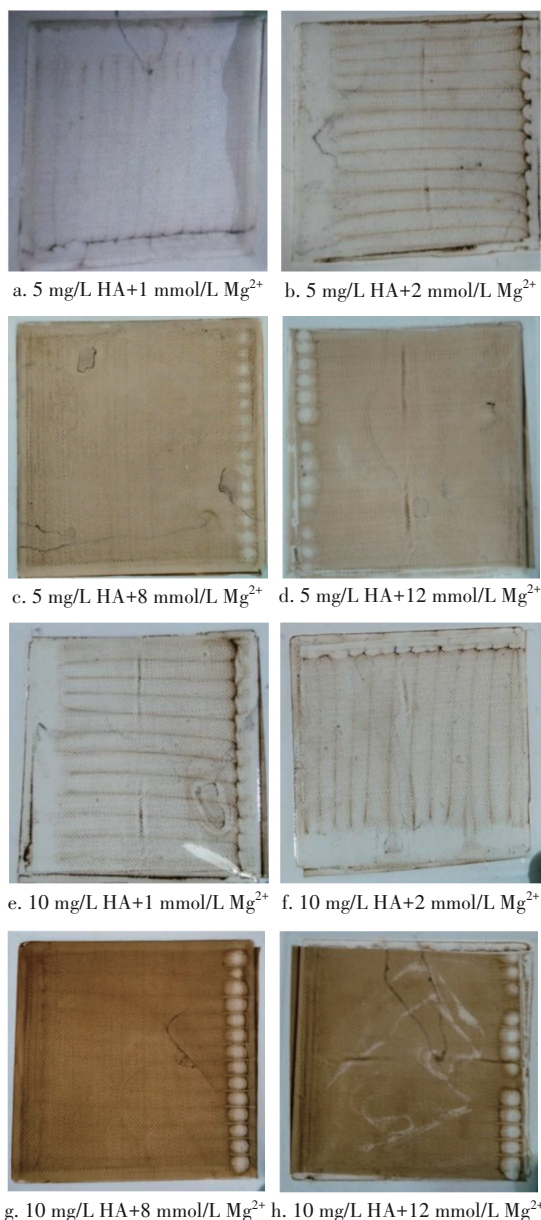


图5 不同IBU- Mg^{2+} -HA体系过滤结束后膜表面污染图像

Fig.5 Images of membrane surface after filtration in different IBU- Mg^{2+} -HA system

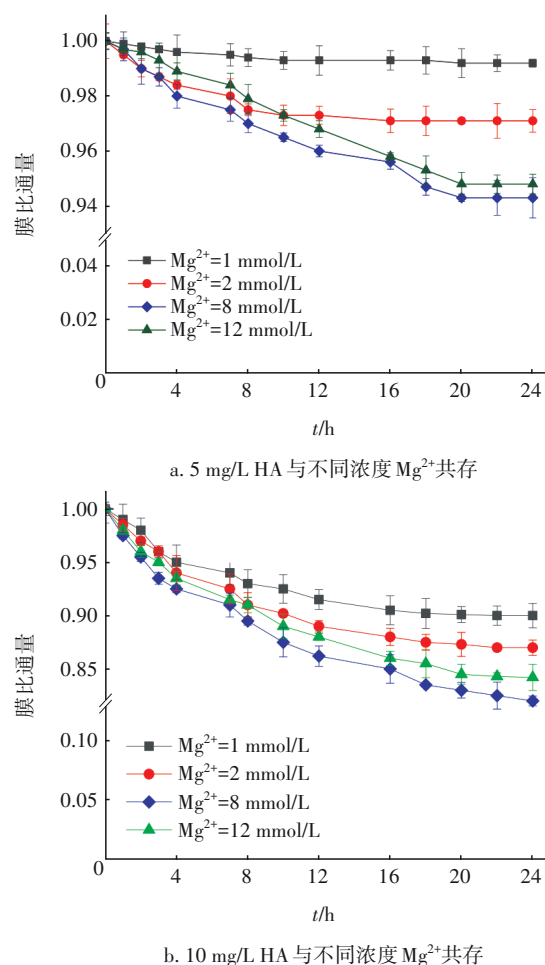


图6 HA和 Mg^{2+} 共存对纳滤膜比通量的影响

Fig.6 Effect of HA and Mg^{2+} coexistence on nanofiltration membrane specific flux

当 Mg^{2+} 浓度增至12 mmol/L时,膜比通量反而大于8 mmol/L时的,可能是由于该浓度下HA分子周围及膜表面因捕获大量水合镁离子而形成特定水分子层结构,导致膜表面与HA分子及HA分子间产生较强的水合排斥力,掩盖了静电斥力的变化,使HA在膜表面沉积速率减缓,膜污染减轻^[15],膜比通量升高,这与Miao等人^[16]的研究结果类似。

3 结论

① 随着 Mg^{2+} 浓度的增加,纳滤膜对IBU的截留率下降,但对膜比通量的影响相对较小,表明在IBU- Mg^{2+} 体系中,静电排斥对纳滤膜去除IBU发挥了主导作用。

② 在IBU-HA体系中,纳滤膜对IBU的截留率随着HA浓度的升高而明显提升,但膜比通量衰减严重,主要是由于HA膜污染引起纳滤膜筛分作用增强所致。

③ 在IBU-Mg²⁺-HA体系中,当Mg²⁺浓度较低时,静电排斥作用的减弱使纳滤膜对IBU的截留率显著降低;增加Mg²⁺浓度后,纳滤膜污染加剧,使得IBU截留率略有提升;当Mg²⁺浓度较高时,膜表面致密污染层使IBU反向扩散受阻而促进其跨膜运输,导致其截留率降至最低。

参考文献:

- [1] CHOPRA S, KUMAR D. Ibuprofen as an emerging organic contaminant in environment, distribution and remediation [J]. *Heliyon*, 2020, 6(6): e04087.
- [2] SONG Y F, LI X F, WANG Y X, *et al.* Adsorption and fouling behaviors of customized nanocomposite membrane to trace pharmaceutically active compounds under multiple influent matrices [J]. *Water Research*, 2021, 206: 117762.
- [3] REN T X, HAN L, LIU R, *et al.* Influence of inorganic salt on retention of ibuprofen by nanofiltration [J]. *Separation and Purification Technology*, 2017, 189: 382-388.
- [4] CUHORKA J, WALLACE E, MIKULASEK P. Removal of micropollutants from water by commercially available nanofiltration membranes [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 720: 137474.
- [5] ZHAO C W, TANG C Y, LI P, *et al.* Perfluorooctane sulfonate removal by nanofiltration membrane—the effect and interaction of magnesium ion/humic acid [J]. *Journal of Membrane Science*, 2016, 503: 31-41.
- [6] 吕永涛, 吴浩伟, 文剑平, 等. rGO/ZIF-8改性聚酰胺纳滤膜的制备及分盐性能 [J]. *中国给水排水*, 2021, 37(5): 31-36.
- LÜ Yongtao, WU Haowei, WEN Jianping, *et al.* Preparation and salt separation performance of rGO/ZIF-8 modified polyamide nanofiltration membrane [J]. *China Water & Wastewater*, 2021, 37(5): 31-36 (in Chinese).
- [7] XU R, ZHANG P, WANG Q, *et al.* Influences of multi influent matrices on the retention of PPCPs by nanofiltration membranes [J]. *Separation and Purification Technology*, 2019, 212: 299-306.
- [8] BUI T X, CHOI H. Influence of ionic strength, anions, cations, and natural organic matter on the adsorption of pharmaceuticals to silica [J]. *Chemosphere*, 2010, 80(7): 681-686.
- [9] AZAIS A, MENDRET J, PETIT E, *et al.* Evidence of solute-solute interactions and cake enhanced concentration polarization during removal of pharmaceuticals from urban wastewater by nanofiltration [J]. *Water Research*, 2016, 104: 156-167.
- [10] WANG S C, LI L, YU S L, *et al.* A review of advances in EDCs and PhACs removal by nanofiltration: mechanisms, impact factors and the influence of organic matter [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 406: 126722.
- [11] ADUSEI-GYAMFI J, OUDDANE B, RIETVELD L, *et al.* Natural organic matter-cations complexation and its impact on water treatment: a critical review [J]. *Water Research*, 2019, 160: 130-147.
- [12] MUSTAFA G, WYNS K, VANDEZANDE P, *et al.* Novel grafting method efficiently decreases irreversible fouling of ceramic nanofiltration membranes [J]. *Journal of Membrane Science*, 2014, 470: 369-377.
- [13] YANGALI-QUINTANILLA V, SADMANI A, MCCONVILLE M, *et al.* Rejection of pharmaceutically active compounds and endocrine disrupting compounds by clean and fouled nanofiltration membranes [J]. *Water Research*, 2009, 43(9): 2349-2362.
- [14] SHI X F, TAL G, HANKINS N P, *et al.* Fouling and cleaning of ultrafiltration membranes: a review [J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2014, 1: 121-138.
- [15] 王磊, 李松山, 苗瑞, 等. Mg²⁺对腐殖酸在EVOH膜面微观作用过程的影响 [J]. *中国环境科学*, 2017, 37(4): 1380-1385.
- WANG Lei, LI Songshan, MIAO Rui, *et al.* The influence mechanism of Mg²⁺ to the microcosmic process of humic acid on EVOH membrane surface [J]. *China Environmental Science*, 2017, 37(4): 1380-1385 (in Chinese).
- [16] MIAO R, LI Y F, WU Y, *et al.* A comparison of the roles of Ca²⁺ and Mg²⁺ on membrane fouling with humic acid: are there any differences or similarities? [J]. *Journal of Membrane Science*, 2018, 545: 81-87.

作者简介:吕永涛(1980-),男,山东莱州人,博士,副教授,主要研究方向为污水处理与资源化。

E-mail:hybos2000@126.com

收稿日期:2022-02-09

修回日期:2022-05-13

(编辑:刘贵春)