

聚醚砜纳滤膜对水中硒酸钠的去除研究

王 哲 史宝利* 贾丽娜

(东北林业大学理学院高分子膜实验室, 哈尔滨 150040)

摘 要 以聚醚砜(PES)为原料,采用相转化法制得 PES 纳滤膜,考察 PES 纳滤膜对硒酸钠的分离性能,并测定膜的水接触角、表面电动电位(Zeta 电位)。结果表明,PES 纳滤膜的水接触角为 54.8° ,Zeta 电位为 -64.8mV ;在 PES 纳滤膜厚度为 $150\mu\text{m}$,致孔剂为 PVP K30,溶剂挥发时间为 5s 条件下,对硒酸钠的截留率和通量分别达到 79.6% 和 $86.4\text{kg}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$,具有较好的去除效果。

关键词 纳滤膜,Zeta 电位,硒酸钠

Removal of sodium selenate in water with polyethersulfone nanofiltration membrane

Wang Zhe Shi Baoli Jia Lina

(Polymer Membrane Laboratory, College of Science, Northeast Forestry University,
Harbin 150040)

Abstract The nanofiltration membrane was prepared by phase inversion method, polyethersulfone (PES) was used as raw material. The separation performance of sodium selenate by PES was investigated. The water contact angle and surface electrokinetic potential (Zeta potential) of the membrane were measured. The results showed that the water contact angle of PES was 54.8° . Zeta potential of PES was -64.8mV . Used PES with thickness of $150\mu\text{m}$, the porogen was PVP K30, and the solvent evaporation time was 5s, the rejection and flux of sodium selenate were 79.6% and $86.4\text{kg}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$, respectively. PES nanofiltration membrane had good effect on removing sodium selenate in water.

Key words nanofiltration membrane, Zeta potential, sodium selenate

硒(Se)是人体所必需的微量元素之一^[1]。补充硒元素具有防治近视、延缓衰老、防癌抗癌等效果,因此硒被称为“生命保护剂”^[2]。元素硒无法在人体内生成,人体所需的硒元素只能从饮食中获取。对富含硒的饮料、饮用水等产品的开发已成为我国富硒食品开发的重点领域之一^[3]。

自然界中岩石、矿物、大气和水中的硒以无机硒为主要存在形式^[4]。在土壤中有机硒与无机硒共同存在,但是含量分布不均匀,受地理环境的影响较大。有机硒与无机硒的生物活性和毒性方面存在较大的差异^[5]。有机硒生物活性高、安全易吸收。而无机硒生物活性低、毒性高^[6]。在富含硒的天然水源中,有机硒与无机硒同时存在。因此,如何去除水中的无机硒,以得到更安全的富含有机硒的饮用水

就成为一个值得研究的领域。

在涉及水溶液处理的各类领域中,高分子膜技术发挥着愈来愈重要的作用^[7]。高分子膜是以有机高分子聚合物为材料制成的具有分离功能的薄膜,主要包括超滤膜、纳滤膜和反渗透膜^[8]。相比超滤膜和反渗透膜,纳滤膜操作压力低,对高价离子有明显的截留效果^[9]。因此,纳滤膜对水中的无机硒(硒酸钠)具有较高的截留能力。常用制备纳滤膜的材料主要包括芳香族聚酰胺、聚醚酰亚胺和聚醚砜(PES)等。其中,PES 因具有抗酸、抗氧化和抗溶剂等优点而被广泛使用^[10]。

本研究以 PES 为原料,采用不同分子量的聚乙烯吡咯烷酮(PVP)作为致孔剂,通过调节刮膜厚度和溶剂挥发时间制备性能不同的 PES 纳滤膜,并将

基金项目:哈尔滨市应用技术与开发项目(2016RAQXJ011)

作者简介:王哲(1991-),女,硕士,主要研究方向为纳滤膜的制备和应用的研究。

联系人:史宝利(1975-),男,博士,教授,主要从事高分子分离膜研究。

此膜对硒酸钠的通量和截留率进行了探究。

1 实验部分

1.1 原料

PES、PVP(K10、K20、K30),德国巴斯夫有限公司;N,N-二甲基乙酰胺(DMAc)、氯化钾(KCl)、硒酸钠(Na_2SeO_4),均为分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司。

1.2 仪器

刮膜设备,实验室自制;扫描电子显微镜(SEM,S-4800型),日本日立公司;水接触角测试仪(FM4000型),德国KRÜSS GmbH公司;电动电位仪(ZetaCAD型),法国恺德仪器公司;蠕动泵(BT100-02型),保定齐力恒流泵有限公司;截留仪(FlowMem-0015型),厦门福美科技有限公司。

1.3 PES 纳滤膜的制备

在室温条件下以 DMAc 为溶剂,制备 PES 浓度为 23% 的铸膜液,加入 5% (wt, 质量分数,下同) 的 PVP 作为致孔剂。以无纺布为基底,采用自制的刮膜设备制备纳滤膜。调节刮刀高度分别为 100m 和 150m,将混合液倒入样品槽中。随着电机的转动,将溶液涂覆在无纺布上。调节电机转速,使已涂附溶液的无纺布暴露在空气中的时间(溶剂挥发时间)分别为 5s、10s、15s。之后将已涂层的无纺布进入水凝固浴中,铸膜液中的溶剂溶解在水中,膜片形成。将膜片放入蒸馏水中保存待用,即制得 PES 纳滤膜^[11]。根据不同的制备条件下制得的 PES 纳滤膜,分别记为 1 号 PES 纳滤膜、2 号 PES 纳滤膜和 3 号 PES 纳滤膜。

1.4 样品的测试

1.4.1 SEM 测试

采用扫描电子显微镜(SEM,S-4800型,日本日立公司)对样品的形貌进行观察,膜片进行喷金处理,5.0kV 电压。

1.4.2 接触角测试

采用水接触角测试仪(FM4000型,德国KRÜSS GmbH公司)对样品进行接触角测试,样品尺寸为 1cm×5cm×150m(或 100m),水平固定于长条台上,分别吸取 10L 蒸馏水滴在待测样品上,平行测定 5 次,取平均值。

1.4.3 电动电位(Zeta)的测试

采用电动电位仪(ZetaCAD型,法国恺德仪器公司)对样品的表面 Zeta 电位进行测试^[12],样品尺寸为 10cm×0.5cm×150m(或 100m),首先配制浓

度分别为 1、2、3、4、5mmol/L 的 KCl 溶液,采用蠕动泵(BT100-02型,保定齐力恒流泵有限公司)将溶液输送到样品测试池内,运行 30min 后采集样品两端的电位差(ΔU),根据 Helmholtz-Smoluchowski 公式,计算样品表面的 Zeta 电位(ξ),见式(1)。

$$\xi = \frac{\Delta U}{\Delta P} \frac{\kappa \times \eta}{\epsilon} \quad (1)$$

式中, ξ 为 Zeta 电位,mV; κ 为溶液的电导率,S/s; η 为溶液的黏度,Pa·s; ΔP 为溶液在膜的进出口的压力差,Pa; ϵ 为溶液的介电常数。

1.4.4 通量及截留率测试

配制 0.10g/L 的硒酸钠水溶液,采用错流过滤法在截留仪(FlowMem-0015型,厦门福美科技有限公司)上进行通量及截留率测定,每种样品平行测定 3 次取平均值,首先将膜在 0.3MPa 的压力下运行 30min,然后将压力调至 0.20MPa,在一定的时间内测量滤过液的体积,根据式(2)计算出通量(J)。

$$J = \frac{V}{S \Delta T} \quad (2)$$

式中, J 为通量,kg/(m²·h); V 为滤过液的体积,L; S 为膜面积,m²; ΔT 为滤过时间,h。根据公式(3)计算截留率(R)。

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

式中, R 为截留率,%; C_p 和 C_f 分别为滤过液和原液的浓度,g/L。

2 结果与讨论

2.1 SEM 分析

PES 纳滤膜的 SEM 图见图 1。从图可以看出,PES 纳滤膜的断面上有较大的纵向的孔,在纵向孔壁上充斥着椭圆形的小孔,具有较好的吸附性能。

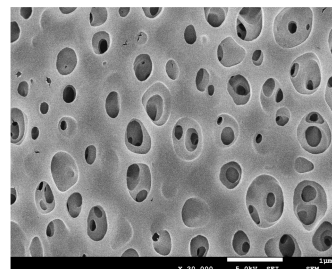


图 1 PES 纳滤膜的 SEM 图

2.2 Zeta 电位、水接触角分析

在不同浓度 KCl 溶液条件下,PES 纳滤膜的表面 Zeta 电位图见图 2。从图可以看出,PES 纳滤膜的表面 Zeta 电位值与 KCl 的浓度成线性关系,随着 KCl 溶液浓度的增加,PES 纳滤膜的 Zeta 电位值呈

增长态势,在纯水条件下 PES 纳滤膜的 Zeta 电位值为 -64.8mV ,这说明 PES 纳滤膜表面带有大量的负电荷。

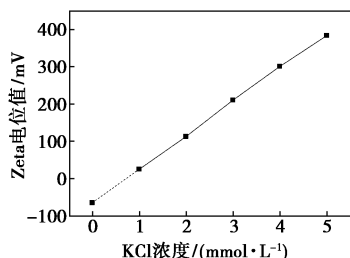


图 2 PES 纳滤膜的表面 Zeta 电位图

通过测定,PES 纳滤膜的接触角值为 54.8° , PES 纳滤膜具有较好的亲水性,这可能是因为 PES 纳滤膜中存在的亲水性 PVP。

2.3 PES 纳滤膜对硒酸钠的截留率和通量分析

不同条件下制得的 PES 纳滤膜对硒酸钠的截留率和通量见表 1。从表 1 可知,在膜厚度为 150m 、致孔剂为 PVP K30、溶剂挥发时间为 5s 条件下,制得的 PES 纳滤膜(3 号 PES 纳滤膜)对硒酸钠的截留率和通量分别为 79.6% 和 $86.4\text{kg}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ 。

表 1 不同条件下制备的 PES 纳滤膜^①对硒酸钠的截留率和通量

膜厚 度/ mm	溶剂 挥发 时间/s	1 号 PES 膜		2 号 PES 膜		3 号 PES 膜	
		截留 率/%	通量/ $[\text{kg}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{h})^{-1}]$	截留 率/%	通量/ $[\text{kg}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{h})^{-1}]$	截留 率/%	通量/ $[\text{kg}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{h})^{-1}]$
150	5	73.9	71.6	73.9	85.1	79.6	86.4
	10	77.2	88.8	73.9	76.1	81.8	76.3
	15	83.0	77.1	79.6	67.9	76.1	94.3
100	5	78.4	100.1	75.0	82.6	72.7	115.1
	10	76.1	109.6	76.1	82.5	76.1	87.6
	15	72.7	105.6	76.1	67.5	83.0	65.6

注:①1 号、2 号、3 号 PES 纳滤膜的致孔剂分别为 PVP K10、PVP K20 和 PVP K30。

2.4 硒酸钠的分子量、溶液电导率和 pH 对截留率的影响

硒酸钠的分子量、溶液电导率和 pH 见表 3。从表 3 可以看出,硒酸钠的阴离子分子量为 142.96 ,溶液电导率为 $125\mu\text{S}/\text{cm}$,pH 为 6.39 。研究表明,PES 纳滤膜对硒酸钠的截留率与溶液的电导率有关,这可能是因为 PES 纳滤膜表面带有大量的负电荷,会对溶液中的阴离子产生排斥作用,从而影响 PES 纳滤膜对硒酸钠的截留效果。

表 3 硒酸钠的分子量、溶液电导率和 pH

名称	分子量	阴离子分子量	溶液电导率/ $(\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1})$	pH
硒酸钠	188.94	142.96	125	6.39

3 结论

以 PES 为原料,采用相转化法成功制得 PES 纳滤膜,在 PES 纳滤膜厚度为 150m 、致孔剂为 PVP K30、溶剂挥发时间为 5s 条件下,制得的 PES 纳滤膜的水接触角值为 54.8° ,具有较好的亲水性,表面 Zeta 电位值为 -64.8mV ,对硒酸钠的截留率和通量分别达到 79.6% 和 $86.4\text{kg}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$,PES 纳滤膜对水中的硒酸钠具有较好的去除效果。

参考文献

- [1] 王磊,杜菲,孙卉,等.人体硒代谢与硒营养研究进展[J].生物技术进展,2015,5(4):285-290.
- [2] 陈宝泉,史艳萍,李彩文,等.基于硒元素的抗癌药物研究进展[J].化学通报,2011,74(8):709-714.
- [3] 宁婵娟,吴国良.微量元素硒与人体健康及我国富硒食品的开发状况[J].山西农业科学,2009,37(5):88-90.
- [4] 周越,吴文良,孟凡乔,等.土壤中硒含量、形态及有效性分析[J].农业资源与环境学报,2014,31(6):527-532.
- [5] Moreda-Pineiro J, Moreda-Pineiro A, Romaris-Hortas V, et al. In vitro bioavailability of total selenium and selenium species from seafood[J]. Food Chemistry, 2013, 139(1/4): 872-877.
- [6] Hsieh Y J, Jiang S J. Determination of selenium compounds in food supplements using reversed-phase liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Microchemical Journal, 2013, 110(9): 1-7.
- [7] 李兆魁,周勇,朱家民,等.纳滤膜功能材料研究进展[J].水处理技术,2009,35(12):1-6.
- [8] Padaki M, Murali R S, Abdullah M S, et al. Membrane technology enhancement in oil-water separation, a review[J]. Desalination, 2015, 357: 197-207.
- [9] Yin J, Deng B. Polymer-matrix nanocomposite membranes for water treatment[J]. Journal of Membrane Science, 2015, 479: 256-275.
- [10] Zhang Q R, S B L. Effect of isomeric propanols on the performances of polyethersulfone nanofiltration membranes[J]. Separation Science and Technology, 2009, 44(16): 3876-3887.
- [11] 张倩茹.聚醚砜/聚酰亚胺合金纳滤膜的制备研究[D].哈尔滨:东北林业大学,2009.
- [12] 马戎.流动电流法测量表征平面膜表面 Zeta 电位[J].北京:中国膜工业协会,2007.

收稿日期:2017-07-20

修稿日期:2018-08-18