

Study on the Treatment of Ammonia-Nitrogen Wastewater of Layer-by-Layer Self-Assembly Nanofiltration Membrane

Shun Zhou, Linnan Zhang*, Zice Zhang

¹School of Science, Shenyang University of Technology, Shenyang Liaoning

²School of Environment Sciences and Engineering, Peking University, Beijing

Email: *zhanglinnan@iee.pku.edu.cn

Received: Nov. 22nd, 2015; accepted: Dec. 8th, 2015; published: Dec. 11th, 2015

Copyright © 2015 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

Abstract

The source and detriment of the ammonia-nitrogen wastewater and nanofiltration separation technology system are summarized. Polyelectrolyte multilayer nanofiltration membranes were made by static layer-by-layer self-assembly preparation process on polysulphone (PS) ultrafiltration base membrane. The results showed that the rejection of 2 g/L Na₂SO₄ was 89.6% and membrane flux was 60.2 L/m²·h, and the rejection of 2 g/L NaCl was about 10%, while the flux could reach 63.5 L/m²·h for the best case. The FE-SEM and AFM of the static MPFs indicated that the prepared NF membrane surface was relatively uniform and with no defect, and the roughness was about 36.934 nm. SDS, a surface-active agent, is added to the ammonia wastewater. This method implements the interception of ammonia nitrogen; the rejection rate can reach more than 30% under 0.4 MPa.

Keywords

Ammonia-Nitrogen Wastewater, Nanofiltration Membrane, Polyelectrolytes, Rejection Rate

层层自组装纳滤膜处理氨氮废水的研究

周 顺, 张林楠*, 张子策

¹沈阳工业大学理学院, 辽宁 沈阳

²北京大学环境工程系, 北京

*通讯作者。

Email: *zhanglinnan@iee.pku.edu.cn

收稿日期: 2015年11月22日; 录用日期: 2015年12月8日; 发布日期: 2015年12月11日

摘要

概述氨氮废水的来源及危害和纳滤分离技术体系,以聚砜超滤膜为基膜,聚苯乙烯磺酸钠(PSS)和聚二甲基二烯丙基氯化铵(PDADMAC)为阴、阳离子聚电解质,采用静态层层自组装制备技术制备出纳滤膜。实验结果表明,所制备的(PDADMAC/PSS)₆纳滤膜在0.4 MPa下对2 g/L Na₂SO₄的截留率可达89.6%,溶液通量达60.2 L/m²·h左右,对2 g/L NaCl的截留率为10%左右,溶液通量达63.5 L/m²·h。FE-SEM和AFM表明,所制备的自组装纳滤膜膜面光滑,粗糙度较小仅为36.934 nm。向料液中添加表面活性剂SDS的,实现了对氨氮的截留,0.40 Mpa下载留率均可达到30%以上。

关键词

氨氮废水, 纳滤膜, 聚电解质, 截留率

1. 引言

水中氨氮的来源主要为生活污水中含氮有机物受微生物作用的分解产物、某些工业废水,如焦化废水和合成氨、化肥厂废水、农田排水、养殖水中过剩饲料及过度施肥等[1]。直接排放会导致水体富营养化,不仅造成水质带有异味,增加自来水厂运行压力,严重时还会导致水中溶解氧大幅度下降,造成鱼虾类的大量死亡,甚至有湖泊因此灭亡,面对如此严峻形势,加强控制氨氮废水污染已经成为水污染治理的严峻课题,所以全国都致力于降低其排放浓度[2] [3]。纳滤是一种性能介于超滤和反渗透之间的、同属于压力驱动的新型薄膜,其截留分子量在200~1000 Da [4]。已广泛用于废水处理、食品加工、纺织印染、生物制药、石油化工等领域。层层自组装膜是采用在基膜上交替沉积带相反电荷的聚电解质制备纳滤膜的一种方法,该方法的研究自上世纪90年代初兴起以来,经过20多年的飞速发展,由于其制备方法简单,制备出的膜表面均匀致密,已广泛的被接纳采用。

目前,层层自组装技术是制备均匀、超薄多层膜的最有效方法之一[5] [6]。最早提出制备聚电解质多层膜的是德国Mainz大学的Dexher [7]。这种方法制备的膜比较均匀,致密,排列组装比较整齐,最大的优点就是能将单层膜厚控制在纳米级。这种方法还可以在分子水平上控制膜的组成、结构。Tieke等[8]主要基于聚丙烯腈/聚对苯二甲酸乙二醇酯(PAN/PET)基膜和聚乙烯胺(PVA)与磺化聚乙烯(PVS),所制备的纳滤膜对二价离子的截留率能达到90%以上。

纳滤膜分离技术是一种高效的截留手段,其对二价离子及其二价以上的离子截留效果较好,可达到80%以上,而像氨氮这种一价离子截留效果并不好,事实证明,在不添加任何添加剂的情况下,采用层层自组装方式制备的(PDADMAC/PSS)₆纳滤膜对水体中NH₄⁺的截留率为0。基于此,理论上通过改变废水中NH₄⁺的存在状态,继而通过纳滤膜法以达到去除目的就变得很有意义了。如,二沉池出水氨氮不达标,而COD等指标已经达标,传统的物化法虽去除效果好,然操作复杂,可选择通过添加少量SDS的方式达到去除目的。因此,本研究的重点在于寻求通过向氨氮废水中添加一种表面活性剂的方式,通过传统的纳滤膜截留达到净化水的目的。

2. 材料和方法

2.1. 仪器与试剂

实验所用主要仪器有电导率仪, DDB-303A (上海精密科学仪器有限公司); 场发射扫描电镜, SU-8020 (Hitachi); 原子力显微镜, NanoIIIa MultiMode (美国 DI 公司); KDN-660D 凯氏定氮仪(北京通润源机电技术公司); 膜性能评价仪(赛普膜科技公司)。

实验所用试剂主要有聚苯乙烯磺酸钠(PSS), 聚二甲基二烯丙基氯化铵(PDADMAC), 氯化镁, 氯化钠, 氯化铵, 盐酸, 硼酸, 95%酒精, 甲基红 - 溴百里酚蓝定氮混合指示剂, 十二烷基磺酸钠(SDS), 氢氧化钠, 试验中如无特殊说明, 所用化学试剂均为分析纯, 且采用去离子水配制溶液。

2.2. 纳滤膜的制备

本实验以聚砜(PS)超滤膜为基膜, 分别选用聚苯乙烯磺酸钠(PSS)和聚二甲基二烯丙基氯化铵(PDADMAC)为阴、阳离子聚电解质, 采用在基膜上交替沉积不同聚电解质来实现多层纳滤膜的制备。聚电解质溶液的配制: 室温下配制 0.4% 的 PSS 溶液(4 g/L), 其中加入 0.5 mol/L 的 $MgCl_2$ (47.5 g)作支撑电解质; 配制 0.4% 的 PDADMAC 溶液(10 g/L), 加入 0.5 mol/L 的 NaCl (29.25 g)作支撑电解质。

制备步骤:

- 1) 将聚砜超滤膜浸入 PDADMAC 溶液中 15 min;
- 2) 取出, 用去离子水冲洗约 3 min;
- 3) 在 PSS 溶液中浸泡 15 min;
- 4) 取出, 用去离子水冲洗 3 min;

此为一个双层。重复上述步骤至所需的层数。

2.3. 膜性能评价

分别采用 2 g/L 的 Na_2SO_4 溶液和 2 g/L 的 NaCl 溶液进行截留实验, 测定所制纳滤膜的截留率和通量, 由如下公式计算:

$$R = (C_F - C_P) / C_F \quad (1)$$

其中 R 为截留率; C_F 为料液浓度; C_P 为渗透液浓度。

$$J = V / (At) \quad (2)$$

其中 J 为溶液通量; V 为透过液体积, A 为有效膜面积, t 为测试时间。

研究拟分析理论上纳滤膜对氨氮的截留效果, 因此, 本实验所用水样是自己人工配置的单一已知浓度的纯溶液。通过图 1 的装置在不同操作压力下分别接取适量的透析液, 待测。

本实验使用蒸馏 - 中和滴定法。调节水样的 pH 值在 6.0~7.4 之间, 加入轻质氧化镁使呈微碱性, 蒸馏释出的氨用硼酸溶液吸收。以甲基红 - 溴百里酚蓝为指示剂, 用盐酸标准溶液滴定馏出液中的氨氮(以 N 计)。

3. 结果与分析

3.1. 膜表面形貌分析

用 FE-SEM 表征制备的(PDADMAC/PSS)₆ 膜的表面形貌。FE-SEM 电镜照片见图 2(a)和图 2(b), 其

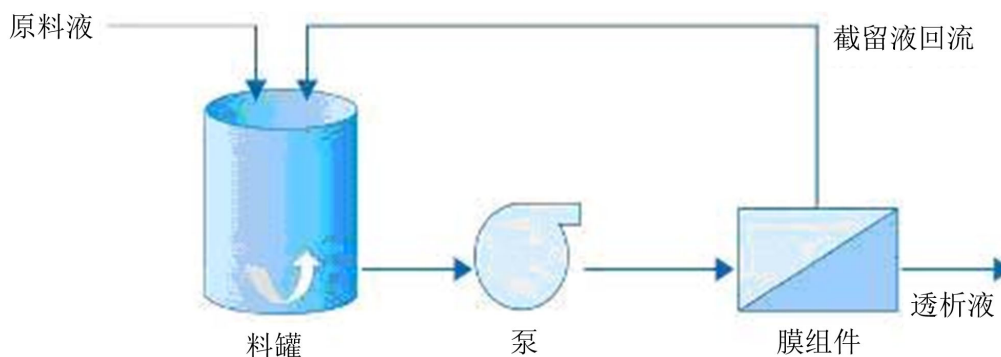


Figure 1. Flow chart of the membrane separation process

图 1. 膜分离流程图

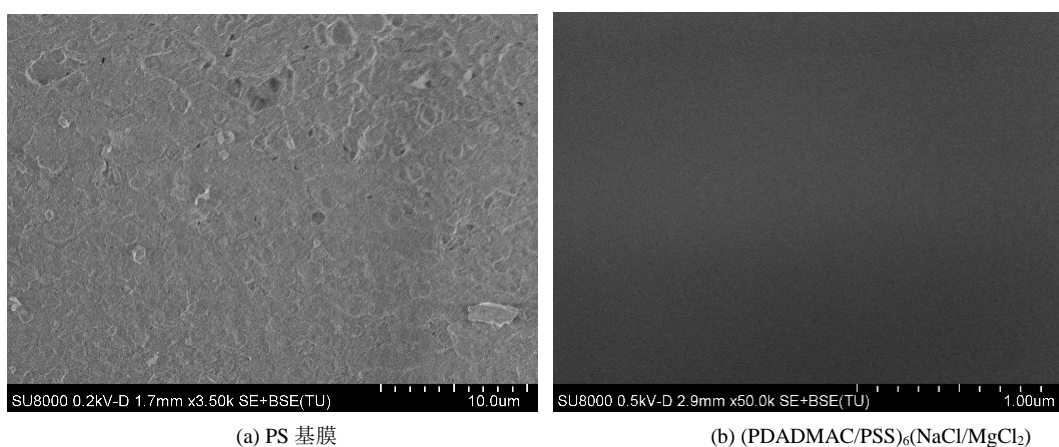


Figure 2. FE-SEM (50,000 \times) of PS basilar membrane and LBL (PDADMAC/PSS)₆ membrane

图 2. PS 基膜和(PDADMAC/PSS)₆ 纳滤膜的 FE-SEM 图(放大 50,000 倍)

中(a)为超滤基膜的 FE-SEM 图片, (b)为聚阴离子电解质的支撑电解质为 $MgCl_2$ 的(PDADMAC/PSS)₆ 的 FE-SEM 图片。通过对比发现超滤基膜膜面存在较均匀的孔, 表面平整, 适合聚电解质膜的生长需求。经过静态 6 个双层的沉积, 超滤基膜表面的孔已经被覆盖, 而且制备的纳滤膜膜面非常均匀。也就是说静态沉积聚电解质的方式在膜表面并没有出现聚电解质抱团的现象。

3.2. 聚电解质多层膜粗糙度分析

采用原子力显微镜测定超滤基膜和静态制备的多层膜, 结果见图 3。超滤膜表面平均粗糙度为 219.74 nm, 静态制备的(PDADMAC/PSS)₆ 纳滤膜表面平均粗糙度为 36.934 nm。说明超滤膜表面较为粗糙, 经过 6 个双层的聚电解质沉积, 膜面已经变得较为光滑。

3.3. 氨氮的截留效果

实验所用水样是人工配置的单一纯溶液, 所以水样中几乎没有干扰离子, 故可以不对水样做预处理, 而直接通过膜组件测定截留率和溶液通量。

图 4 是不同压力下, 向 2 g/L 的氨氮废水中分别添加不同浓度的 SDS 得到的截留率变化曲线和误差线, 以及溶液通量变化曲线和误差线。通过分析, 加入 SDS (十二烷基磺酸钠)能够达到去除废水中氨氮的目的, SDS 的加入与 NH_4^+ 结合成更大粒径的原子团从而更容易被截留, SDS 的加入也使得溶液通量变小, 由图 4 来看, SDS 添加量越多通量越小, 截留率就越高。0.4 MPa 下载留率在 35%以上。误

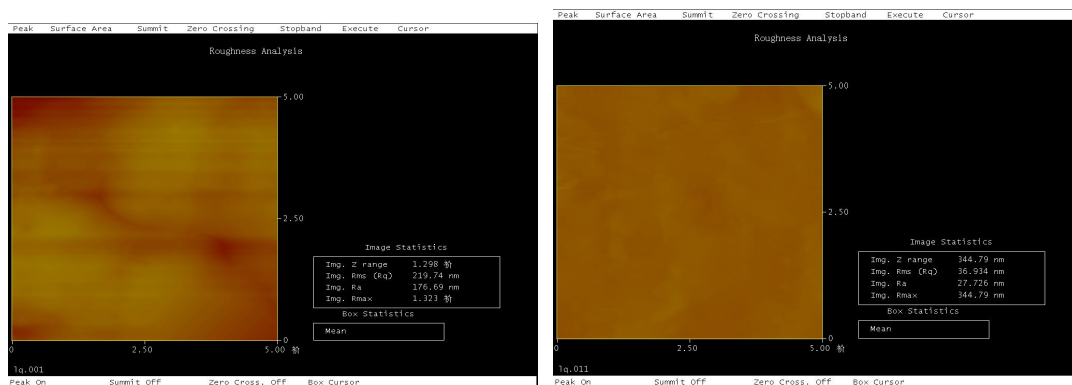


Figure 3. AFM images of Ufmembrane and (PDADMAC/PSS)₆ membrane by static preparation
图 3. 超滤基膜和静态制备的(PDADMAC/PSS)₆纳滤膜的 AFM 照片

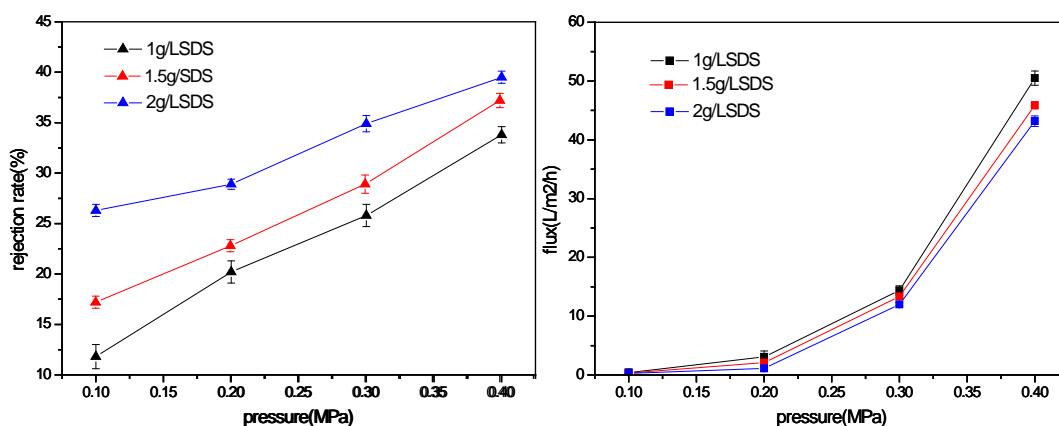


Figure 4. Error graph of the rejection and flux of NH₃-N under the different pressure
图 4. 氨氮截留率与通量随压力变化的误差图

差仅为 0.5% 左右。

4. 结论

最优条件下制备的以聚砜(PS)超滤膜为基膜, 采用静态层层自组装制备技术制备的(PDADMAC/PSS)₆纳滤膜对 2 g/LNa₂SO₄的截留率可达到 89.6%, 而溶液通量在 0.4 MPa 下能达到 60.2 L/(m²·h)。对 NaCl 的截留率为 10% 左右, 通量达 63.5 L/(m²·h)。(PDADMAC/PSS)₆的 FE-SEM 图片和原子力显微镜显示纳滤膜表面非常均匀、光滑。(PDADMAC/PSS)₆纳滤膜对添加 SDS 后的氨氮废水具有很好地截留效果, 0.4 MPa 下可达到 30% 以上。

参考文献 (References)

- [1] 奚旦立, 孙裕生, 刘秀英. 环境监测(修订版)[M]. 北京: 高等教育出版社, 1995: 103.
- [2] 罗仙平, 李健昌, 严群, 刘俊, 封丹, 黄俊文. 处理低浓度氨氮废水吸附材料的筛选[J]. 化工学报, 2010(1): 216.
- [3] 赵银芝, 俞斌, 程光伟. 高浓度氨氮废水的处理技术及研究进展[J]. 能源与节能, 2015(1): 116.
- [4] 时钧, 袁权, 高从堦. 膜技术手册. 北京: 化学工业出版社, 2001: 247.
- [5] 冯绪胜, 刘洪国, 等. 有序分子膜技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2009.
- [6] Hammond, P.T. (2004) Form and Function in Multilayer Assembly: New Applications at the Nanoscale. *Advanced Materials*, **16**, 1271-1293. <http://dx.doi.org/10.1002/adma.200400760>

- [7] Decher, G., Hong, J.D., *et al.* (1991) Buildup of Ultrathin Multilayer Films by a Self-Assembly Process: Consecutive Adsorption of Anionic and Cationic Bipolar Amphiphiles on Charged Surfaces. *Makromolekulare Chemie-Macromolecular Symposia*, **46**, 321-327. <http://dx.doi.org/10.1002/masy.19910460145>
- [8] Jin, W.Q., Toutianoush, A. and Tieke, B. (2003) Use of Polyelec-Trolyte Layer-by-Layer Assmblies as Nanofiltration and Reverse Osmosis Membranes. *Langmuir*, **19**, 2550-2553. <http://dx.doi.org/10.1021/la020926f>