

胶束强化超滤技术在重金属废水处理中的研究进展

姚青旭, 贾铭椿, 王晓伟

(解放军第二炮兵工程大学, 西安 710025)

[摘要] 胶束强化超滤技术(MEUF)作为一种新兴的水处理技术,在重金属废水净化方面有着较好的应用前景。本文通过总结前人的研究结果,综合讨论了影响金属离子截留效果的各个因素,为优化MEUF提出了一些建议。并就当前采用胶束强化超滤法处理金属离子技术的最新发展与表面活性剂的循环再利用作了简要的介绍。

[关键词] 胶束强化超滤;表面活性剂;临界浓度

[中图分类号] X703 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1009-1742(2014)07-0095-05

1 前言

重金属污染是水体重要污染源之一,如何有效处理这类工业废水已成为当前环境治理的一个重要问题。传统的金属离子废水处理技术有化学沉淀法、离子交换树脂法、溶剂萃取法以及吸收法等。这些技术大都存在操作条件严苛、出水水质差等问题,尤其是在低浓度金属离子废水处理方面,效果很不理想。

胶束强化超滤技术(the micellar enhanced ultra-filtration, MEUF)是当今重金属废水处理研究中的一个热点^[1-6],它将水中活性物质对重金属离子的静电吸附与超滤过程相结合,具有分离效果好、无相变、能耗低、操作简单等优点。笔者等在查阅大量文献的基础上,介绍了MEUF的基本原理,概述了最新研究进展,讨论了影响去除效果的因素,并就该技术存在的问题及应用前景进行了分析。

2 胶束强化超滤的机理

超滤技术是介于微滤与纳滤之间的一种膜过

程,它以机械筛分原理为基础,以膜两侧压差为驱动力,通过超滤膜上很小的微孔来实现物质的分离。通过微孔的筛分作用,溶液中大于微孔孔径的组分被超滤膜截留成为浓缩液,而水分子等分子直径小于微孔孔径的组分透过超滤膜成为净化水或超滤液。超滤对物质的截留效果主要受膜孔径尺寸的限制。超滤的截留分子质量一般为1 000~500 000 u,而重金属离子的分子量都在1 000 u以下,直接超滤效果较差,需要通过添加辅助剂的方式来强化超滤分离效果。

表面活性剂是一类含有亲油基和亲水基的双亲分子^[7]。它在低浓度时以单分子状或离子状处于分散状态,当达到临界浓度时(critical micellar concentration, CMC),会相互聚集,形成亲水基朝向水相,疏水基朝向内部的大尺寸缔合体——胶束。如果是阴离子表面活性剂形成的胶束,其表面带有大量负电荷,溶液中的金属离子可以通过静电作用吸附于表面,并在超滤过程中被截留下来,渗透水中含有极低浓度的自由金属离子和少量表面活性剂分子单体,达到了从废水中去除重金属离子的目

[收稿日期] 2014-05-13

[作者简介] 姚青旭,1984年出生,男,山东临青县人,助教,研究方向为放射性废水处理;E-mail: ahyao8755@163.com

的,同时得到体积小、重金属浓度高的浓缩液,这个过程称为胶束强化超滤过程。

3 胶束强化超滤技术去除金属离子研究概况

3.1 传统胶束强化超滤技术发展

1979年,Leung首次利用阴离子表面活性剂胶束与金属离子的吸附耦合,采用MEUF法去除溶液中少量的金属离子,取得了较好的效果。此后,Juang等^[8]用十二烷基磺酸钠(SDS)去除Cs⁺、Sr²⁺、Mn²⁺及Cu²⁺,其中Cu²⁺的去除率达到82.1%。在常规的MEUF中,虽然金属离子去除效果较好,但是还存在一些问题。大部分阴离子型表面活性剂的CMC值都比较高,若要达到较高的截留率,就必须使得溶液中表面活性剂含量超过其CMC,这样就增加了表面活性剂的用量,并且随着料液中表面活性剂浓度的增加,透过液中的表面活性剂也随之增加。这不仅增加了费用,而且有可能导致新的环境问题。开发低CMC的新型表面活性剂可以解决上述问题。Geminis是一种新型表面活性剂,其CMC比普通表面活性剂低1~2个数量级,在MEUF中有着广阔的应用前景^[9]。此外,还可以通过表面活性剂的复配来降低表面活性剂的CMC值。

3.2 表面活性剂复配体系应用于胶束强化超滤技术的发展

表面活性剂复配可以起到协同作用,得到比单一体系更好的效果。常见的复配方式有:离子型表面活性剂与非离子表面活性剂的复配、阴离子型表面活性剂与阳离子表面活性剂的复配以及表面活性剂与无机盐或聚电解质的复配等^[10]。在阴离子表面活性剂中加入少量的非离子表面活性剂,可以使阴离子表面活性剂的“离子头基”分离,降低其Stern层的电性斥力^[11],有利于胶束的形成,达到降低CMC的目的。Mohamed Aoudia采用十二烷基磺酸钠(SDS)与乙氧基化壬基苯酚(NPE)复配,复配比 $n(\text{SDS})/n(\text{NPE})$ 为0.8/0.2时,表面活性剂的CMC为3.1 mmol/L,远远低于SDS的CMC值(8 mmol/L左右),而且这个复配体系对Cr³⁺的截留率依然保持在较高水平。阴阳离子表面活性剂复配的混合体系中,CMC值远低于各自离子表面活性剂的CMC值,这在MEUF处理金属工业废水或含有机物废水中有可能获得重要应用。相关研究有Witek等^[12]采用阳离子表面活性剂十六烷基三甲基

溴化铵(CTAB)与阴离子表面活性剂SDS复配去除Cr³⁺。相关研究表明,在超滤过程中加入某些聚合物,也可起到增强重金属离子截留率的作用。如许振良等^[13]用聚电解质羧甲基纤维素钠(SCMC)和聚丙烯酸钠(PAA)去除Cd²⁺和Pb²⁺,其截留率均达到99.5%以上。因此,可以考虑利用表面活性剂和某些聚合物的复配来强化超滤处理效果。

3.3 添加配位体的胶束强化超滤技术的发展

MEUF是利用表面活性剂胶束对反离子的静电吸附而达到去除目的,大部分金属离子都可吸附在阴离子表面活性剂胶束上,包括K⁺、Ca²⁺、Na⁺、Mg²⁺等废水中无需处理的非目标核素。所以常规MEUF过程对某些重金属离子选择性并不好。为了解决这个问题,可以加入某些配位体(ligand),这些配位体可以和特定金属离子形成络合物或螯合物,通过胶束的增溶,从而实现特定金属离子的截留。Reiller等^[14]研究用加有乙二胺四乙酸(EDTA)的SDS作表面活性剂,从溶液中分离Cu²⁺; Akita等^[15]用2-乙基己基磷酸-2-乙基己基酯(EHPNA)作配位体,聚氧乙烯基壬基苯醚(PONPE)作表面活性剂,对Co²⁺与Ni²⁺进行分离,发现对Co²⁺的截留率较高。

4 MEUF的影响因素

4.1 表面活性剂

目前,MEUF中常用的表面活性剂有SDS、十二烷基苯磺酸钠(SDBS)、十六烷基三甲基氯化铵(CTACl)、牛黄胆酸(TCA)以及天然表面活性剂卵磷脂等^[16,17]。表面活性剂体系构成和用量直接影响胶束形成的数量,并对处理效果产生重要影响,因此表面活性剂对MEUF效果至关重要。

4.1.1 表面活性剂用量

表面活性剂浓度低于CMC值时,MEUF过程也往往对重金属离子具有较为明显的截留率。王晨等^[18]用SDBS处理含Ni²⁺废水,表面活性剂浓度为1.0 mmol/L,低于其CMC, Ni²⁺的截留率可以达到50%。这可能是因为表面活性剂在超滤膜表面形成浓差极化,导致其浓度高于主体溶液浓度,当膜表面表面活性剂达到临界浓度时便形成胶束,从而对金属离子产生截留效果。因此,MEUF工艺中不能单纯以临界浓度为表面活性剂用量指标。

为了确切找出表面活性剂浓度与金属离子截留率的关系,有人提出了一个量化参数:S/M,即表

面活性剂(S)与溶液中金属离子(M)的量浓度比值。Juang等^[19]用SDS去除溶液中的 Mn^{2+} 时发现,在S/M分别为3、5、10时, Mn^{2+} 的截留率分别为40%、78%、99%。可见,截留率随着表面活性剂浓度的增加而提高,在S/M达到10以后,溶液中的金属离子几乎全部被截留。因此,Huang等^[20]认为在满足以下两个条件时,金属离子几乎全部被截留:a.表面活性剂浓度超过CMC;b. S/M超过其临界值。

4.1.2 表面活性剂复配

表面活性剂复配可以有效地降低混合体系的CMC值,从而能在较低浓度下形成胶束,有利于减少表面活性剂用量。在MEUF处理重金属离子废水中,通常采用阴离子表面活性剂与非离子表面活性剂复配,复比对截留效果影响明显。Fillipi等^[21]用SDS复配NPE去除溶液中 Zn^{2+} , Zn^{2+} 浓度为0.13 mmol/L,在 $n(SDS)/n(NPE)$ 复配比达到0.8/0.2时,SDS浓度仅为3.4 mmol/L就可使 Zn^{2+} 的截留率达到99%以上。虽然加入非离子表面活性剂可以降低总表面活性剂的用量,但如果它在复配体系中比例过高,也会对截留率造成负面影响。Mohamed Aoudia等^[22]用SDS-NPE体系去除 Cr^{3+} ,在 $n(SDS)/n(NPE)$ 复配比低于0.8/0.2时,截留率急速下降。这可能是因为非离子表面活性剂在降低体系CMC的同时,也降低了胶束上可供金属离子结合的吸附位^[9]。所以,采用阴离子表面活性剂与非离子表面活性剂复配时,要选择一个适当的复配比。

4.2 超滤膜

超滤膜的选择对MEUF起着重要作用。膜孔径大小直接影响胶束的截留,进而影响金属离子去除率。Lyudmila Yurlova等^[23]采用3种膜去除溶液中 Ni^{2+} ,这3种膜按孔径大小顺序为OPMN-K < UPM-10 < UPM-20,其截留率大小顺序是OPMNK > UPM-10 > UPM-20。但相应的透水通量大小顺序是OPMN-K < UPM-10 < UPM-20。所以,采用小孔径的超滤膜可以获得较高的截留率,但透水通量因孔径太小而很低。膜的污染会使膜的透水通量降低,不利于含金属离子废水的处理,因此要尽量选择抗污染性好的膜材料。一般情况下,亲水性的膜容易与水形成氢键,抗污染性能好;而疏水性的膜表面无氢键形成,抗污染性能差。所以,利用MEUF处理含金属离子废水应尽量选用孔径适中的亲水性膜。

4.3 操作压力

操作压力对MEUF法金属离子去除率影响与所使用的表面活性剂的浓度有关。在表面活性剂浓度极低(低于其CMC)时,金属离子的截留率随着膜操作压力的增加而提高。Fillipi等^[21]用SDS复配NPE去除溶液中 Zn^{2+} ,在单一表面活性剂SDS浓度为4.7 mmol/L,低于其CMC(8 mmol/L左右)时,在压力分别为150 kPa、275 kPa、425 kPa的条件下, Zn^{2+} 的截留率分别为66%、76%、94%。这主要是因为表面活性剂在膜表面产生浓差极化,形成胶束,压力增加,表面活性剂截留率增加,胶束数目增多,导致金属离子截留率提高。当表面活性剂浓度较低,但高于其本身的CMC时,溶液中表面活性剂已形成胶束,此时金属离子的截留率已不再随压力增加而变化。继续向溶液中加入表面活性剂,达到一定浓度时,浓差极化现象严重,可能会使膜表面附近表面活性剂浓度达到“第二临界浓度”,此时胶束开始变形,并能通过膜孔径,压力增加可能致使金属截留率降低^[24]。此外,操作压力还影响膜通量大小,操作压力大,膜通量大。但由于浓差极化的影响,当压力增大到一定值时,通量不再变化。

4.4 pH值的影响

pH值对MEUF存在两方面的影响。a.金属截留率随pH值的增加而提高。这主要是因为,在偏酸性条件下,溶液中的 H^+ 与表面活性剂胶束也发生吸附,从而与金属阳离子产生竞争,使得金属离子的截留率偏低。b.膜通量随pH值的增加而增大,在某个pH值(一般在 $pH > 7$)附近达到最大,随后随pH值增高而降低。王晨用SDBS去除 Ni^{2+} ,在 $pH=9.56$ 时,膜通量达到最大,之后开始下降。这是因为在强碱性条件下,金属阳离子会形成沉淀,与表面活性剂一起沉积在膜表面,导致通量下降。

4.5 无机盐的影响

无机盐对MEUF影响很大。一方面,无机盐的加入会降低表面活性剂的CMC;另一方面,无机盐的加入会导致金属离子截留率的降低。向离子型表面活性剂中加入无机盐,会使胶束中表面活性剂亲水性离子基之间的电性斥力降低,导致CMC的降低;而无机盐对非离子表面活性剂的影响程度较离子型表面活性剂较小,它对表面活性剂的作用主要是憎水基在水溶液中的“盐溶”和“盐析”^[25]。对离子型表面活性剂与非离子型表面活性剂复配体系来说,这两种影响共同存在。表面活性剂CMC的

降低有利于减少其用量,但是无机盐电解产生的阳离子会与金属阳离子产生竞争,直接导致金属离子截留率的降低。Mohamed Aoudia 等^[22]用 SDS/NPE 复配体系去除 Cr^{3+} , 当溶液中 NaCl 含量为 0.05 mmol/L 时,复配体系 CMC 由 3.0 mmol/L 降低至 2.5 mmol/L,但同时 Cr^{3+} 的截留率由 99.65% 降低至 92.21%。所以,应根据水质标准和经济要求,综合考虑无机盐的加入量。

5 胶束强化超滤技术存在的问题及应用

前景

胶束强化超滤技术在金属工业废水中具有较好的应用前景,目前该技术正处于实验室研究阶段,还未见付诸于工业实践的报道。亟待解决的问题有:a.表面活性剂的回收利用;b.膜污染的控制;c.表面活性剂一般具有低毒性(天然表面活性剂除外),而 MEUF 透过液中一般含有部分表面活性剂单体(一般约为其 CMC 浓度),可能会造成“二次污染”,因此应尽量降低透过液中表面活性剂浓度。表面活性剂的用量是制约 MEUF 广泛应用的关键因素,如果能将浓缩液中的表面活性剂再生,则可以极大地促进 MEUF 的发展。现阶段,主要用于回收表面活性剂的方法有泡沫浮选法、化学沉淀法等。泡沫浮选法是将浓缩液注入分馏塔,然后从塔底鼓入空气,表面活性剂吸附在气泡表面随气泡上升到浓缩液顶部的气液界面,从而从溶液中分离出来^[26]。

化学沉淀法是在浓缩液中加入化学试剂使金属离子或表面活性剂沉淀,然后再通过后处理回收表面活性剂。通常加入碱可以使金属离子沉淀,再通过过滤操作可以回收表面活性剂^[19]。表面活性剂与某些离子产生沉淀,然后再向沉淀中加入化学试剂置换出表面活性剂也可以达到回收目的^[27]。这些方法对表面活性剂有一定的回收率,但是却存在着操作复杂或处理费用高等问题。设计研究更经济、更便捷的表面活性剂回收方法有着很好的应用前景。

目前,研究解决膜污染问题的方法主要有膜面改性和流体动力学法。对膜的改性主要有 3 种方法:a.用表面活性剂对滤膜进行预处理,提高抗污染性;b.将表面活性剂加入铸膜液中;c.利用荷电的电解质来修饰膜表面并移植亲水基团,增强膜材质的亲水性和带电性^[28]。流体动力学法主要是在膜组件

内形成紊流来缓解膜的污染,主要有高频反冲洗法、压力脉动法、间歇喷嘴法、引入气体强化法以及 Dean 涡流法等^[29]。透过液中表面活性剂的含量虽然可以通过复配技术来改善,但是这样一来,溶液中胶束的含量同时也被降低了,这不利于金属离子的去除。美国有科学家向表面活性剂中加入一种名为 Pluronic 的嵌段共聚物^[30],发现胶束的增溶性明显增强,而且透过液中基本不含表面活性剂。该项技术在金属离子去除领域应该有较好的应用前景。

MEUF 处理金属工业废水虽然存在着处理效果好、操作方便等优点,但也存在表面活性剂再生及金属离子回收等问题。为了弥补这种不足,通常将膜分离技术与其他技术集成起来^[31]。Liu Chuan kun 等^[32]将 MEUF 和电解法结合起来处理 Cu^{2+} 废水,实现了金属离子和表面活性剂的回收利用。所以,集成化将是膜分离法处理金属离子的主要发展方向。

参考文献

- [1] 吴俊,韩分女,丁建飞,等. 胶团强化超滤处理含镍废水[J]. 环境科学与技术, 2012, 35(12): 215-218.
- [2] 薛罡,龚清杰,梁小菲. 胶束强化超滤处理含锰废水[J]. 膜科学与技术, 2010, 30(4): 78-83.
- [3] 孔劲松,王晓伟,姚青旭. 含活化产物放射性废水的胶束强化超滤处理研究[J]. 核动力工程, 2012, 33(4): 127-130.
- [4] 韩分女,祁刚,郁桂云,等. 表面活性剂在胶团强化超滤中的应用[J]. 环境科学与技术, 2012, 34(12): 141-146.
- [5] Li Xue, Zeng Guangming, Huang Jinhui. Recovery and reuse of surfactant SDS from retentate containing $\text{Cd}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ of MEUF by ultrafiltration[J]. Journal of Membrane Science, 2009, 337: 92-97.
- [6] 方瑶瑶,曾光明,黄瑾辉,等. 胶团强化超滤去除水溶液中 Cd^{2+} , Cu^{2+} 和 Ni^{2+} 的研究[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2011, 42(1): 265-271.
- [7] 彭跃进,纪树兰,姚仕仲,等. 废水处理新技术——胶团强化超滤[J]. 膜科学与技术, 2001, 21(1): 39-58.
- [8] Juang R S, Xu Y Y, Chen C L. Separation and removal of metal ions from dilute solutions using micellar enhanced ultrafiltration [J]. Journal of Membrane Science, 2003, 218: 257-260.
- [9] 蒋庆哲,宋昭峥,赵密福,等. 表面活性剂科学与应用[M]. 北京:中国石化出版社, 2006: 170-171.
- [10] 陆明. 表面活性剂及其应用技术[M]. 北京:兵器工业出版社, 2007: 106-110.
- [11] Scamehorn J F, Christian S D, Ellington R T. Use of micellar enhanced ultrafiltration to remove multivalent metal ions from aqueous streams[M]//Scamehorn J F, Harwell J H. Surfactant Based Separation Process. New York: Marcel Dekker, 1989: 29-51.
- [12] Witek A, Kotuniewicz A, Kurezewski B, et al. Simultaneous removal of phenol-5 and Cr^{3+} using micellar-enhanced ultrafiltration process[J]. Desalination, 2006, 191: 111-116.
- [13] 许振良,徐惠敏,翟晓东. 胶束强化超滤处理含铜和铅离子废

- 水的研究[J]. 膜科学与技术, 2002, 22(3): 15-20.
- [14] Reiller P, Lemordant D, Hafiane A, et al. Extraction and release of metal ions by micellar enhanced ultrafiltration: Influence of complexation and Ph[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1996, 177: 519-527.
- [15] Akita S, Castillo L P, Nil S, et al. Separation of Co(II) / Ni(II) via micellar-enhanced ultrafiltration using organophosphorus acid extractant solubilized by nonionic surfactant[J]. Journal of Membrane Science, 1999, 162: 111-117.
- [16] 罗希权. 基于表面活性剂的膜分离技术[J]. 日用化学工业, 1999(3): 23-26.
- [17] 许振良, 张永锋. 络合-超滤-电解集成技术处理重金属废水的研究进展[J]. 膜科学与技术, 2003, 23(4): 141-144.
- [18] 王晨, 孙余凭, 霍彦强, 等. 十二烷基磺酸钠胶束在含 Ni²⁺水溶液中超滤特性研究[J]. 精细石油化工, 2006, 23(1): 39-42.
- [19] Juang Ruey Shin, Xu Yongyan, Chen Chingliang. Separation and removal of metal ions from dilute solutions using micellar-enhanced ultrafiltration[J]. Journal of Membrane Science, 2003, 218: 257-267.
- [20] Huang Y C, Batcherlor B, Koseoglu S S. Crossflow surfactant-based ultrafiltration of heavy metals from waste streams[J]. Separation of Science Technology, 1994, 29: 1979-1998.
- [21] Fillipi Bitar R, Brant Lori W, Scamehorn John F. Use of micellar-enhanced ultrafiltration at low surfactant concentrations and with anionic - nonionic surfactant mixtures[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1999, 213: 68-80.
- [22] Mohamed Aoudia, Nora Allal, Ahcene Djennet, et al. Dynamic micellar enhanced ultrafiltration: Use of anionic(SDS) - nonionic(NPE) system to remove Cr³⁺ at low surfactant concentration [J]. Journal of Membrane Science, 2003, 217: 181-192.
- [23] Lyudmila Yurlova, Antonina Kryvoruchko, Boris Kornilovich. Removal of Ni(II) ions from wastewater by micellar-enhanced ultrafiltration[J]. Desalination, 2002, 144: 255-260.
- [24] 方瑶瑶, 曾光明, 黄瑾辉, 等. MEUF 去除废水中的金属离子和溶解性有机物[J]. 环境科学, 2006, 27(4): 641-646.
- [25] Garrett H E. Surface Active Chemicals[M]. Oxford: Pergamon, 1975: 77-101.
- [26] Savanit Boonyasuwat, Sumaeth Chavadjie, Pomthong Malakul, et al. Anionic and cationic surfactant recovery from water using a multistage foam fractionator[J]. Chemical Engineering Journal, 2003, 93: 241-252.
- [27] Brant L L, Stellner K L, Scamehorn J F. Recovery of surfactant from surfactant-based separations using a precipitation process [C]// Scamehorn J F, Harwell J H. Surfactant-Based Separation Processes. New York: Marcel Dekker, 1989: 323-338.
- [28] 翁晓姚, 周仰原. 关于超滤膜的几个问题[J]. 工业水处理, 1997, 17(1): 15-17.
- [29] 陈虎, 刘进荣, 马青山. 超滤膜分离过程强化方法综述[J]. 水处理技术, 2003, 29(2): 70-72.
- [30] Hurter P N, Hatton T A. Solubilization of polycyclic aromatic hydrocarbons by poly (ethylene oxide-propylene oxide) block copolymer micelles: Effects of polymer structure[J]. Langmuir, 1992, 8: 1291-1299.
- [31] 郑领英, 袁权. 展望 21 世纪的膜分离技术[J]. 水处理技术, 1995, 21(3): 125-130.
- [32] Liu Chuankun, Li Chiwang. Simultaneous recovery of copper and surfactant by an electrolytic process from synthetic solution prepared to simulate a concentrate waste stream of a micellar-enhanced ultrafiltration process[J]. Desalination, 2004, 168: 185-192.

Research progress of micellar enhanced ultrafiltration for treatment of wastewater containing heavy metal ions

Yao Qingxu, Jia Mingchun, Wang Xiaowei

(The Second Artillery Engineering University, Xi'an 710025, China)

[Abstract] As a novel method of separation, micellar enhanced ultrafiltration is applicable to purifying wastewater, especially in dealing with the effluents containing low levels of metal ions. The main factors of the micellar enhanced ultrafiltration (MEUF) are introduced in detail by summarizing prior research, and the limitation and the direction of optimizing the process are also discussed. The recent development of MEUF as well as the research on surfactants recovery is also introduced.

[Key words] micellar enhanced ultrafiltration; surfactant; critical micellar concentration